

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE FORMİL TAŞIYAN
FENOLLERİN TEPKİMESİNDEN TAM SUBSTİTÜE FORMİL TAŞIYAN
FENOKSİ SİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ İÇİN EN İYİ TEPKİME
ŞARTLARIN BELİRLENMESİ**

Bülent HEPSAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması.....	4
2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri.....	5
2.3. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimelerinde X ₂ CO ₃ (X:Li, Na, K ve Cs) Tuzların Ve Fenolün Asitlik Gücünün Etkisi.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
3.1. Materyal.....	10
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	10
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	10
3.2. Yöntem.....	10
3.2.1. N ₃ P ₃ Cl ₆ ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen eldesi (2).....	11
3.2.2. N ₃ P ₃ Cl ₆ ile 2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen eldesi (3).....	12
3.2.3. N ₃ P ₃ Cl ₆ ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen eldesi (4).....	12
3.2.4. N ₃ P ₃ Cl ₆ ile 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen eldesi (5).....	12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	14
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	14
4.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2).....	15
4.3. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (3).....	18
4.4. Hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (4).....	20
4.5. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (5).....	22
4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Fenol, 5-Bromo-2-Hidroksibenzaldehit ve 5-Kloro-2-Hidroksibenzaldehidin Tepkimesi.....	24
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	26
KAYNAKLAR.....	28
ÖZGEÇMİŞ.....	30
ÖZET.....	31
SUMMARY.....	32

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE FORMİL TAŞIYAN FENOLLERİN TEPKİMESİNDEN TAM SUBSTİTÜE FORMİL TAŞIYAN FENOKSİ SİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ İÇİN EN İYİ TEPKİME ŞARTLARIN BELİRLENMESİ

Bülent HEPSAĞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

Yıl: 2013, Sayfa: 32

Hekzaklorosiklotrifosfazen[(NPCl₂)₃](I) ile 4-hidroksibnezaldehit, 2-hidroksibnezaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibnezaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibnezaldehit, 5-bromo-2-hidroksibnezaldehit, 5-kloro-2-hidroksibnezaldehit ve fenolün oda sıcaklığında X₂CO₃(X:Li, Na ve K) ve trietilamin gibi bazlardan birinin varlığında tepkimeleri THF çözücüsünde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bu tepkimelerin hepsinde tam substitüe organofosfazen oluşmadı. Yalnız, hekzaklorosiklotrifosfazen[(NPCl₂)₃](I) ile 4-hidroksibnezaldehit, 2-hidroksibnezaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibnezaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksibnezaldehidin K₂CO₃ olduğunda tepkimelerinden tam ariloksi substitüe siklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi. Bu tepkimelerin tamamında Li₂CO₃, Na₂CO₃ ve trietilamin kullanıldığında oda sıcaklığında tam substitüe organofosfazen oluşmadığı belirlendi. Ayrıca formil taşıyan fenol ve K₂CO₃ kullanılan miktarlarına göre organofosfazenin verimi incelendi. Formil taşıyan fenol ve K₂CO₃ ın miktarları (NPCl₂)₃ ün 12 mol katı kullanıldığında en yüksek verimde organofosfazen oluştu görüldü. Bu türe tepkimelerde organofosfazenin veriminin substitüe fenolün asitlik gücüne ve X₂CO₃(X:Li, Na, K) örgü enerjisine bağlı olduğu kararına varıldı. Halofosfazen ile formil taşıyan fenolün tepkimesinden en iyi verimde organofosfazen elde edilmesinin formil taşıyan fenolün asitliğine, kullanılan bazın gücüne ve formil taşıyan fenol ve K₂CO₃ ın miktarlarına bağlı olduğu anlaşıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, hekzaklorosiklotrifosfazen

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF THE BEST REACTION CONDITIONS FOR THE SYNTHESIS OF FULLY SUBSTITUE PHENOXY CYCLOTRIPHOSPHAZENES BEARING FORMYL FROM THE REACTIONS OF HEKZAKLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH PHENOLS BEARING FORMYL

Bülent HEPSAĞ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN

Year: 2013, Page: 32

Hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl₂)₃](I) were reacted with 4-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 4-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde, 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and phenol in THF solvent ambient temperature in presence of one of X₂CO₃(X:Li, Na, K) or triethylamine. The fully substituted organophosphazene was not occurred from all of the reactions. But, fully substituted organophosphazene occurred from the reactions of [(NPCl₂)₃](I) with 4-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 4-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde in presence of K₂CO₃ in THF solvent ambient temperature. In addition to, the organophosphazene yield were evaluated according to the amount of phenol and K₂CO₃. When substituted phenols bearing formyl and K₂CO₃ were used 12 mol times of (NPCl₂)₃, the organofosfazen was obtained the highest yield. It was determined that the organophosphazene yield is connected to strength of the acidity of substituted phenol, strength of the alkalinity of used base and the amount of substituted phenols bearing formyl and K₂CO₃.

KEY WORDS: Phosphazene, Cyclotriphosphazenes, Organophosphazene, Hexachlorocyclotriphosphazene

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın gerekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı.....	1
Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkime denklemi.....	4
Şekil 2.2. halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi.....	5
Şekil 2.3. Carriedo ve arkadaşların yaptığı çalışmada hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez Tepkimesi.....	6
Şekil 2.4. Fantin ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğin tepkime denklemi.....	6
Şekil 2.5. Aslan ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi.....	7
Şekil 2.6. Tümer ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi.....	7
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin I açık yapısı.....	14
Şekil 4.2. I bileşiğinin IR spektrumu.....	14
Şekil 4.3. I bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	15
Şekil 4.4. 2' nin sentez reaksiyon denklemi.....	16
Şekil 4.5. 2' nin IR spektrumu.....	16
Şekil 4.6. 3' ün sentez reaksiyon denklemi.....	18
Şekil 4.7. 3' ün IR spektrumu.....	19
Şekil 4.8. 4' ün sentez reaksiyon denklemi.....	20
Şekil 4.9. 4' ün IR spektrumu.....	21
Şekil 4.10. 5' in sentez reaksiyon denklemi.....	22
Şekil 4.11. 5' in IR spektrumu.....	23
Şekil 4.12. 1 ile bazı fenolik bileşiklerin tepkime denklemi.....	24

ÇİZELGELER DİZİNİ

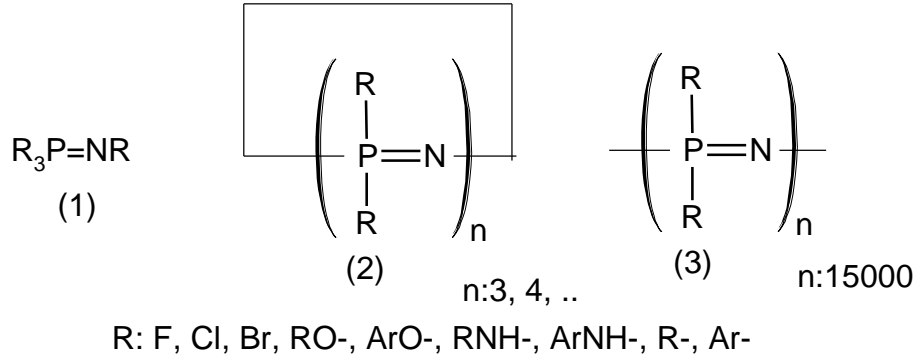
	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Bazı fenol bileşiklerinin pKa değerleri.....	9
Çizelge 4.1. Reaktiflerin miktarlarına göre 2 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi..	17
Çizelge 4.2. Reaktiflerin miktarlarına göre 3 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi..	19
Çizelge 4.3. Reaktiflerin miktarlarına göre 4 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi	21
Çizelge 4.4. Reaktiflerin miktarlarına göre 5 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi	23

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
IR	İnfrared
mL.	Mililitre

1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $R_3P=N-R$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenlerin lineer (1), halkalı (2) ve poli (3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır (Şekil 1.1). Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı

Üç tür fosfazende $[-N=PR_2-]$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan fosfazenelerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan halkalı fosfazenler üç ve dört fosfazen yapılarıdır. Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenlerdir. Lineer fosfazenler açık ortamda hemen bozunan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Aslan ve ark, 2003; Ozturk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(NPCI_2)_3]$ ve tetramer $[(NPCI_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılarıdır (Allcock, 1972).

Fosfazen kimyasına giriş, Liebnig ve Wöhler NH_4Cl ile PCl_5 arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin $(\text{NPCl}_3)_2$ formülünde olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır (Allcock ve ark., 1987). 1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmaların çoğu $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelemesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelemesi yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojide yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir (Allcock ve ark., 1987).

Yan grupta halojenlerin (F, Cl, Br) olduğu halofosfazenlerin fosfor halojen bağı aktif olduğundan organik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla ($\text{S}_{\text{N}}1$ veya $\text{S}_{\text{N}}2$) organofosfazenler sentezlenmektedir. Alkoller, fenoller, aminler (primer veya sekonder), tiyoller, organometalikler, karboksilikasitler ve amidler gibi organik gruplarla fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan en fazla çalışma yapılan organik gruplar alkoller, fenoller ve aminlerdir. Karboksilik asitlerle ve amidlerle reaksiyonlarda istenilen süstitüe fosfazen bileşikler elde edilememiştir. Bu reaksiyonlarda sentezlenen organofosfazenler poliorganofosfazen

sentezi için birer monomerdirler.

Fosfazenlerin amidler ve karboksilik asit ve tuzlarıyla reaksiyonları üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu reaksiyonlarda nitril, anhidrit, amit ve fosfor içeren trimetafosfat bileşiklerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Allcock, 1972). 1960 ile 1976 yılları arasındaki yapılan çalışmalarda bu reaksiyonun fosfazen yapısını bozan reaksiyonlar olarak görüldüğünden bu yıllardan sonra da çalışma yapılmamıştır.

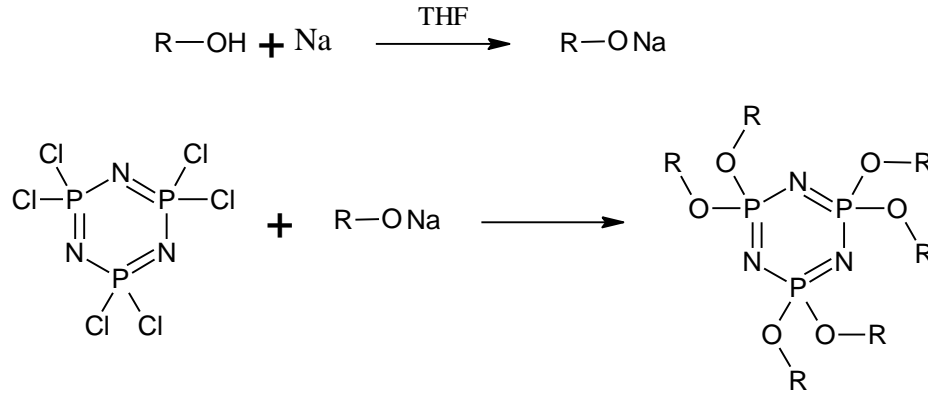
Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit tepkimlerinden en yüksek verimde organofosfazen sentezlemek için ideal tepkime şartları belirlendi. Organofosfazen oda sıcaklığında, K_2CO_3 olduğunda ve formil taşıyan fenol ve K_2CO_3 heksaklorosiklotrifosfazenin 12 mol katı miktarda kullanıldığında en yüksek verimle elde edildiği tespit edildi. Bu tepkimelerde oda sıcaklığında Li_2CO_3 , Na_2CO_3 veya trietilaminden biri kullanıldığında tam substitüe organofosfazen oluşmadığı belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Halofosfazenler ile organik nükleofillerin tepkimelerinden organofosfazenler sentezlenmektedir. Bugüne kadar 10.000 üzerinde halkalı ve lineer farklı organofosfazen sentezlendiği tahmin edilmektedir (Gleria ve ark., 2001). Bu organofosfazenler içerisinde formil, imin ve oksim gibi gruplar taşıyan organofosfazenlerin sayısı oldukça azdır. Çalışma konumuz olan formil taşıyan organofosfazenler ve sentez yöntemleri incelenecektir.

2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması

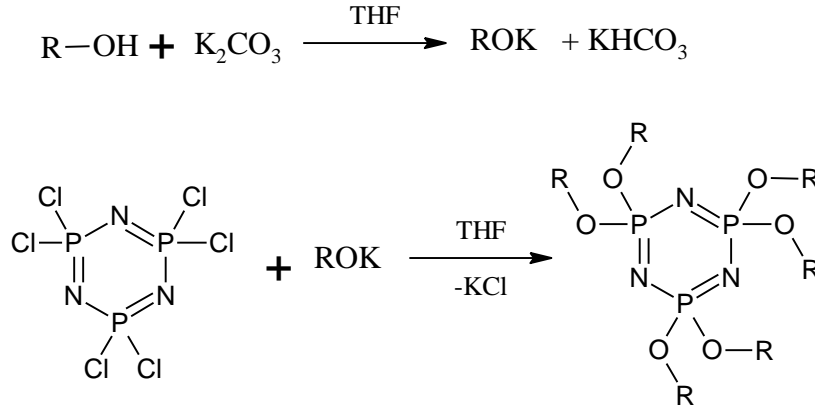
Halofosfazenler ile fenollerin tepkimesi iki metotta biriyle gerçekleştirilmektedir. Birinci metotta, önce fenolün metalik sodyumla tuzu hazırlanır daha sonra halofosfazenle tepkimesi gerçekleştirilir. Bu tepkime neticesinde organofosfazen ve NaCl oluşmaktadır. Yer değiştirmede fenolat nükleofilif olarak davranmaktadır.



Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkime denklemi

İkinci metotta, halofosfazen ile fenol 1A grubunun karbonatları veya trietilamin gibi bazlardan birinin ilave edilmesiyle gerçekleştirilen tepkimedir. Bu tepkimede birinci gibi önce fenolat tuzları oluşumu daha sonra yer değiştirme gerçekleşmektedir. Bu tepkimede kullanılan bazın HCl tutucu görevi yaptığı bazı araştırmacılar tarafından iddia edilmektedir. Bu görüşe göre nükleofil fenol olmaktadır. Bu halde tepkimede oluşan organofosfazenin verimine bazın etkisinin olmaması gerekir. Eğer tepkime

fenolle halofosfazenin tepkimesinden HCl oluşumu ve oluşan HCl baz ile tutulması şeklinde olsa idi birinci metotta fenolün tuzunun hazırlanmasına ve ikinci metotta baz ilave edilmesine gerek kalmazdı. Gerçekte tepkime fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir. Zaten nükleofil fenol değil fenolat anyonudur. Her iki tepkimede yer değiştirme fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

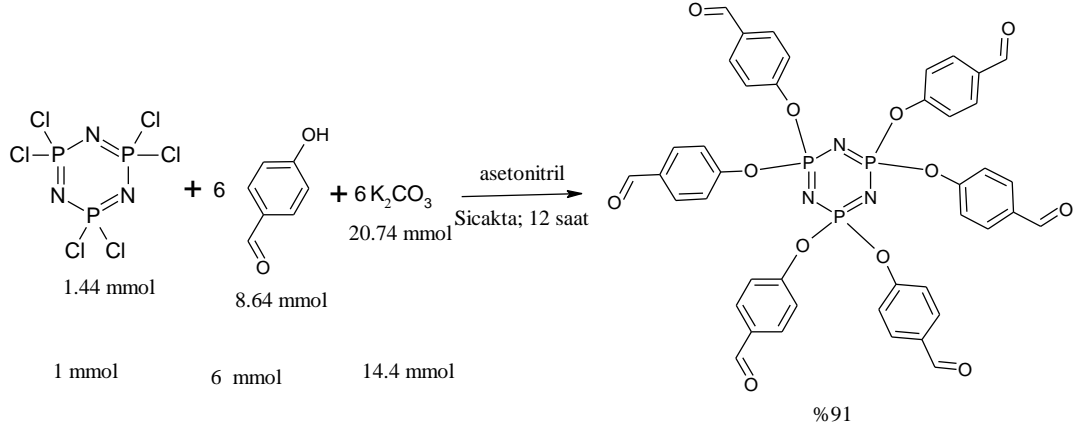


Şekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkimesi

2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazelerin Tepkimeleri

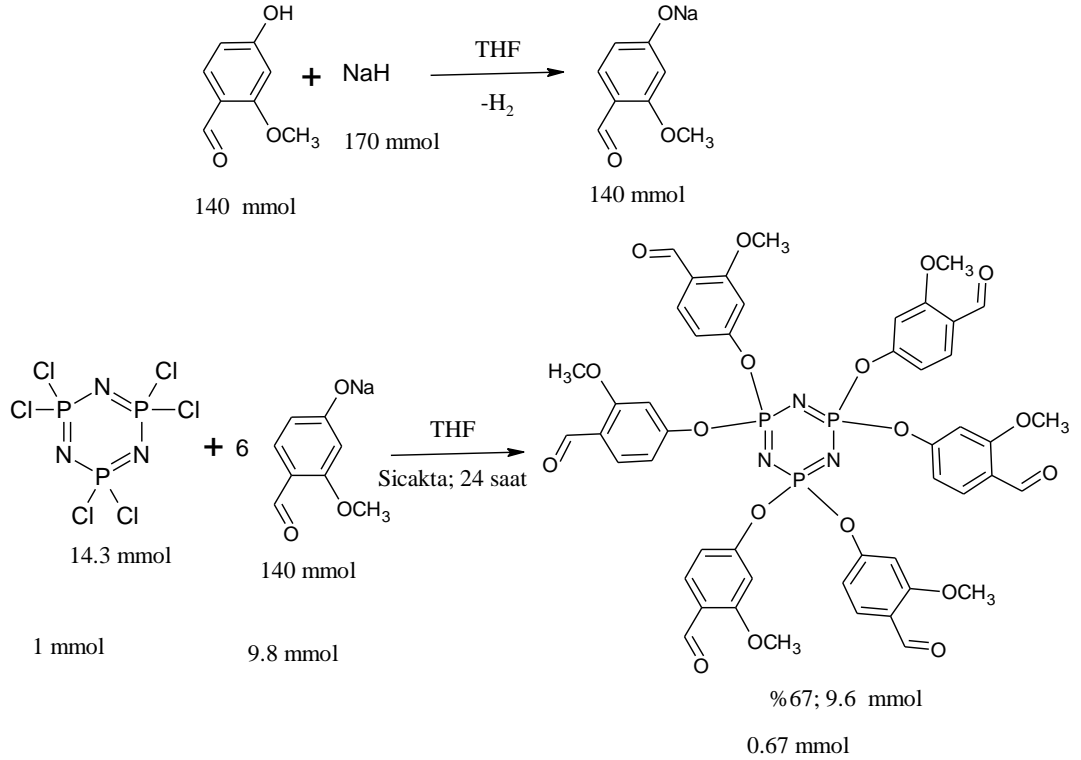
Formil taşıyan organofosfazener hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, sodyum4-formil-3-metoksifenolat, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin tepkimelerinden formil taşıyan organofosfazener türetilmiştir. Bu çalışmalarda her iki kime metodu da kullanılmıştır. Fakat daha fazla ikinci metot kullanılmıştır.

Carriedo ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığında sıcağıdaki tepkimeden %91 verimle hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Carriedo ve ark., 1996) (Şekil 2.3). Bu tepkimede 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 14,4 mol katı kullanılmıştır (Carriedo ve ark., 1996). Çil ve arkadaşları aynı bileşiği 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6,07 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 12,16 mol katı kullandıklarında oda sıcaklığında %92 verimle elde etmişlerdir (Çil ve ark., 2006).



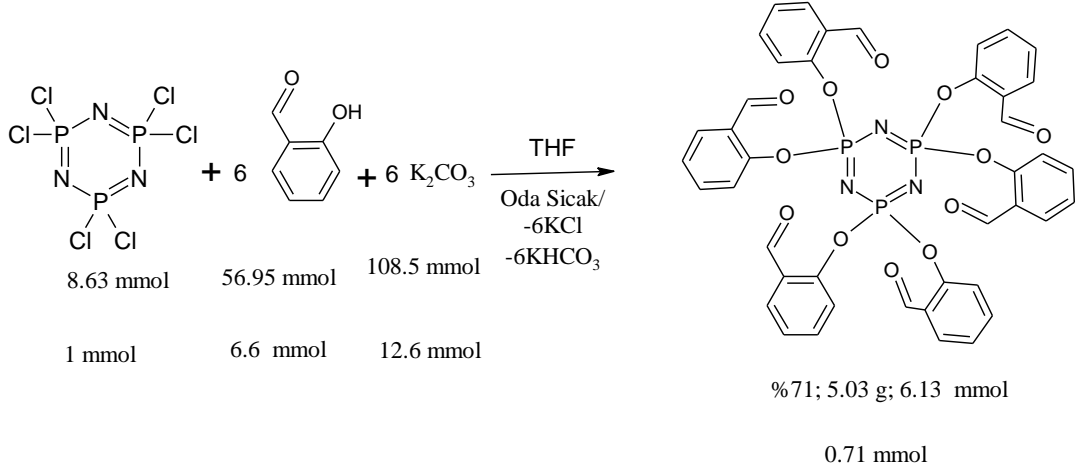
Şekil 2.3. Carriedo ve arkadaşların yaptığı çalışmada hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez

Fantin ve arkadaşları önce 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehidin soym tuzu hazırlandıktan sonra heksaklorosiklotrifosfazen ile THF deki tepkimesinden hekza(4-formil-3-metoksifenoksi)siklotrifosfazen sıcakta %67 verimle elde etmişlerdir(Şekil 2.4). Bu tepkimede sodyum 4-formil-3-metoksifenolat $N_3P_3Cl_6$ ın 9,8 mol katı kullanılmıştır(Fantin ve ark., 1996).



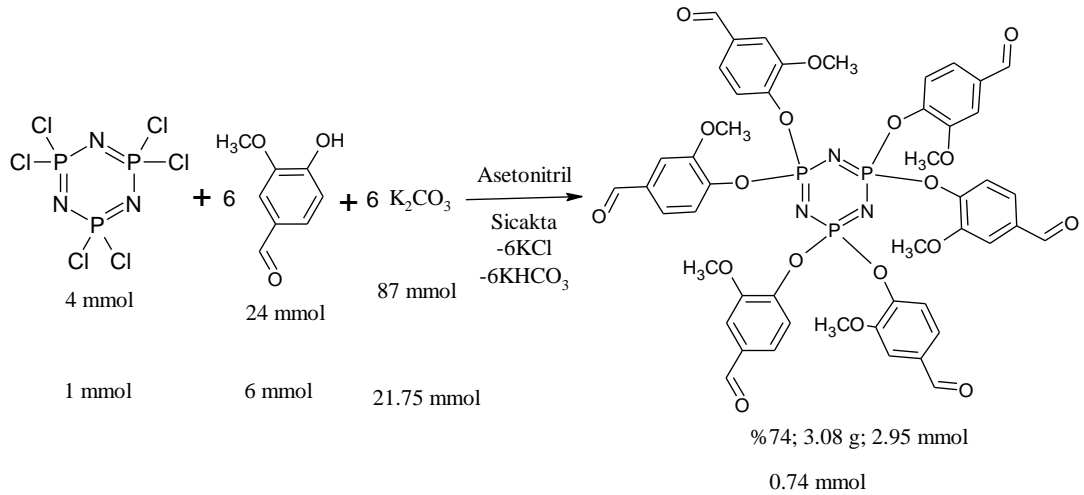
Şekil 2.4. Fantin ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğin tepkime denklemi

Aslan ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazen ile 2-hidroksibenzaldehidin THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki tepkimeden %71 verimle hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir(Şekil 2.5). Bu tepkimede 2-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6,6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 12,6 mol katı kullanılmıştır(Aslan ve ark., 2008).



Şekil 2.5. Aslan ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi

Tümer ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin asetnitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığında sıcağıdaki tepkimeden %74 verimle hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir(Şekil 2.6). Bu tepkimede 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 21,75 mol katı kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Tümer ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi

Hekzalkorsiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenollerin K_2CO_3 varlığındaki tepkimelerinde kullanılan reaktiflerin hekzalkorsiklotrifosfazenin miktarına göre farklı mol oranlarında kullanılmıştır. Elde edilen organofosfazenlerin verimleri ile fenolün yapısı arasında bir ilişkide kurulmamıştır. Bir tepkimede elde edilecek madde tepkimede kullanılan maddelerin yapısına, madde miktarlarına ve sıcaklığa bağlı olarak farklılık gösterir. Örneğin aynı tepkimeden farklı madde miktarları kullanılarak Carriedo ve Çil araştırmacılar hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini farklı verimde elde etmişlerdir. Carriedo çalışmasında K_2CO_3 Çil'in çalışmasından daha fazla kullanmasına rağmen aynı bileşiği daha düşük verimde elde etmişlerdir. Buda, bu konu ile genel bilgiler arasında paralel bir sonucun oluşmadığı görülmektedir.

2.3. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimelerinde $X_2CO_3(X:Li, Na, K ve Cs)$ Tuzların ve Fenolün Asitlik Gücünün Etkisi

Halofosfazenler ile fenollerinin $X_2CO_3(X:Li, Na, K ve Cs)$ tipi baz varlığında tepkimesi daha önce belirtildiği gibi fenolat oluşumu ve bu fenolatın klorla yer değiştirmesi neticesinde organofosfazen oluşmaktadır. Bu durumda organofosfazenin verimi kullanılan fenole ve $X_2CO_3(X:Li, Na, K ve Cs)$ bağlıdır. Bu tepkimelerde önce fenol ile $X_2CO_3(X:Li, Na, K ve Cs)$ tepkimesinden fenolatlar oluşmaktadır. Bu fenolatın miktarı fenolün asitlik gücüne ve X_2CO_3 örgü enerjisine bağlıdır. Fenolün asitliği ne kadar fazla ise o kadar fazla fenolat oluşur. Buda bağlanan fenolatın miktarını dolayısıyla oluşan organofosfazenin yapısını ve verimini etkilemektedir. Aşağıdaki Çizelgede fenol ve bazı süstitüe fenol bileşiklerinin pKa değerleri verilmektedir. Bu değere göre hangi fenoldan ne tür organofosfazen ve verimi hakkında karşılaştırma imkanı bulunmaktadır. Fenola bağlı olan grupların elektron verici ve alıcı olmasına göre asitlik farklılık göstermektedir. Ayrıca bağlı olan grupların konumları asitlik gücünü değiştirmektedir. Genel olarak elektron verici gruplar fenolün asitliğini azaltırken elektron çekici gruplar asitliği arttırmaktadır.

Çizelge 2.1. Bazı fenol bileşiklerinin pKa değerleri

Bileşik Adı	pKa (25°C de H ₂ O içerisinde)
Fenol	9,89
2-metilfenol	10,20
4-metilfenol	10,17
2-klorofenol	8,11
4-klorofenol	9,20
2-nitrofenol	7,17
4-nitrofenol	7,15
2-formilfenol	8,37
4-formilfenol	7,61
4-formil-2-metoksifenol	7,78
2-formil-4-bromofenol	8,43

Tepkimelerde baz olarak kullanılan X_2CO_3 (X:Li, Na, K) ve trietilamin bileşiğinden fenolat oluşumu bazın bazlık gücüne de bağlıdır. Bazlık gücü arttıkça fenolün tuzunun oluşumu daha kolay şartlarda olacaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan diklorometan çözücüsü adi destilasyon işlemi ile saflaştırıldı. Reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) (Merck) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında salıştırıldı.

Reaksiyonlarda kullanılan $(\text{NPCI}_2)_3$, 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve trietilamin satın alındı ve saflştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Deneysel işlemler esnasında ince tabaka olarak Silica gel F₂₅₄ (Merck) kullanıldı. Bileşiklerin saflştırılmasında kullanılan çözünlük yönteminde etil alkol kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşikler daha önce sentezlenip karakterize edildiğinden dolayı bileşiklerin oluşup oluşmadığı ince tabaka kromatografisi ve FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Yeniden yapı karakterizasyonu yapılmadı. Bileşiklerin IR spektrumları KBr tekniği uygulanarak alındı.

3.2. Yöntem

Formil taşıyan orgnosiklotrifosfazeni en iyi verimde elde etmek için formil taşıyan fenol ve bazın miktarları ve farklı bazlar kullanıldı. Yapılan tepkimelere ait deneylerin yapıları aşağıda verildi. Kullanılan madde miktarları ve elde edilen tam substitüe oronasiklotrifosfazeni miktarları araştırma bulguları ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.2.1. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen eldesi (2)

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 4-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışıma 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemi uyulandı. Çökelek süzölerek ayrıldı. Elde edilen beyaz katı bileşigi (2) kurutulup tartıldı. Daha önce sentezlenen maddenin olduğunu ve saf olduğunu kontrol etmek için CH_2Cl_2 :n-hekzan çözücülerin karışımında ince tabaka işlemi uygulandı. Maddenin saf ve Rf değerin daha önce sentezlenen 2 bileşikle aynı olduğu belirlendi.

3.2.2. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen eldesi (3)

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışıma 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemi uyulandı. Çökelek süzölerek ayrıldı. Elde edilen beyaz katı bileşigi (3) kurutulup tartıldı. Daha önce sentezlenen maddenin olduğunu ve saf olduğunu kontrol etmek için CH_2Cl_2 :n-hekzan çözücülerin karışımında ince tabaka işlemi uygulandı. Maddenin saf ve Rf değerin daha önce sentezlenen 3 bileşikle aynı olduğu belirlendi.

3.2.3. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen eldesi (4)

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışama 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemi uyulandı. Çökelek süzölerək ayrıldı. Elde edilen beyaz katı bileşigi (4) kurutulup tartıldı. Daha önce sentezlenen maddenin olduğunu ve saf olduğunu kontrol etmek için CH_2Cl_2 :n-hekzan çözücülerin karışımında ince tabaka işlemi uygulandı. Maddenin saf ve Rf değerin daha önce sentezlenen 2 bileşikle aynı olduğu belirlendi.

3.2.4. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen eldesi (5)

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışama 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemi uyulandı. Çökelek süzölerək ayrıldı. Elde edilen beyaz katı bileşigi (5) kurutulup tartıldı. Daha önce sentezlenen maddenin olduğunu ve saf olduğunu kontrol etmek için CH_2Cl_2 :n-hekzan çözücülerin karışımında ince tabaka işlemi uygulandı. Maddenin saf ve Rf değerin daha önce sentezlenen 5 bileşikle aynı olduğu belirlendi.

3.2.5. $N_3P_3Cl_6$ ile 5-bromo-2-hidroksibenzaldehidin tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışama 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemleri uyulandı. Çökme olmadı. IR analiz sonucundan organofosfazenin oluşmadığı anlaşıldı.

3.2.6. $N_3P_3Cl_6$ ile 5-kloro-2-hidroksibenzaldehidin tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışama 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemleri uyulandı. Çökme olmadı. IR analiz sonucundan organofosfazenin oluşmadığı anlaşıldı.

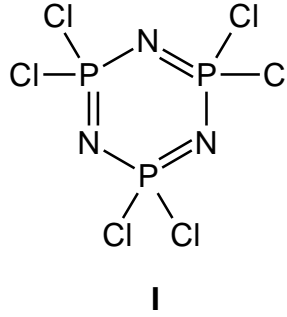
3.2.7. $N_3P_3Cl_6$ ile fenolün tepkimesi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonundaki $N_3P_3Cl_6$ (0,5 g, 1,44 mmol) ve bazın THF(60 mL) deki karışımına fenol ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımın THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Katı karışama 60 mL diklorometan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Karışım az miktarda diklorometanda çözüldükten sonra etil alkolde çöktürme işlemleri uyulandı. Çökme olmadı. IR analiz sonucundan organofosfazenin oluşmadığı anlaşıldı.

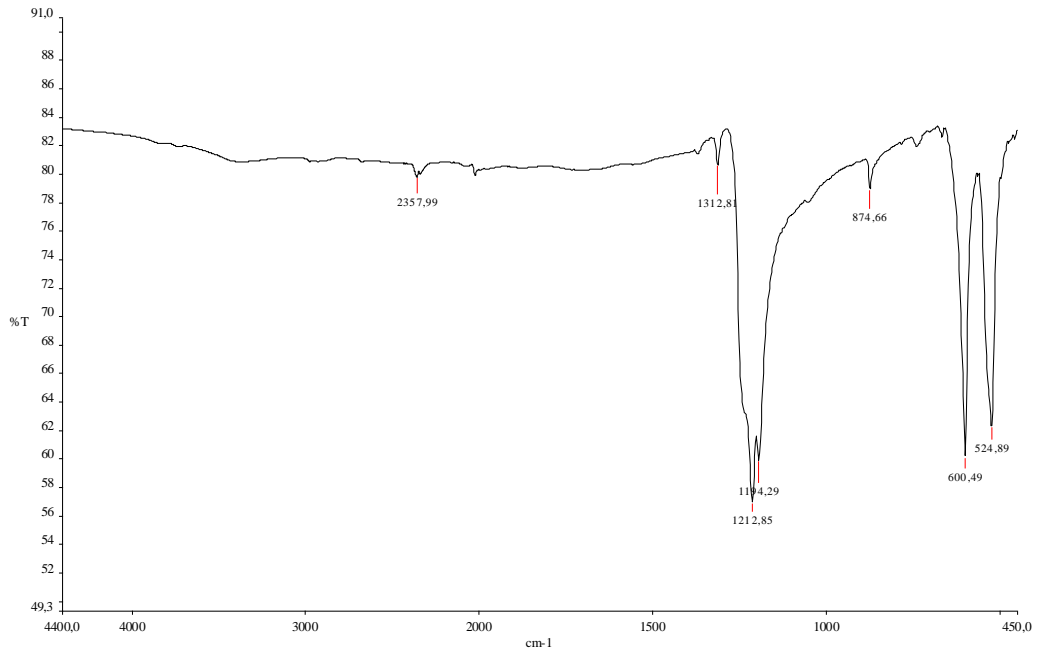
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Reaksiyonu incelenen $(NPCl_2)_3$ (**1**) $113\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen, beyaz, katı bir bileşiktir. Hazır olarak alınan **1**'in IR ve ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

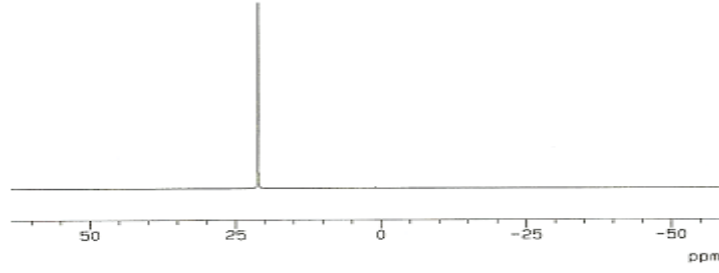


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**1**) açık yapısı



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1194 cm^{-1} de $\text{P}=\text{N}$, 873 cm^{-1} de $\text{P}-\text{N}-\text{P}$, 600 ve 524 cm^{-1} de $\text{P}-\text{Cl}$ bağlarına ait pikler görülmektedir.



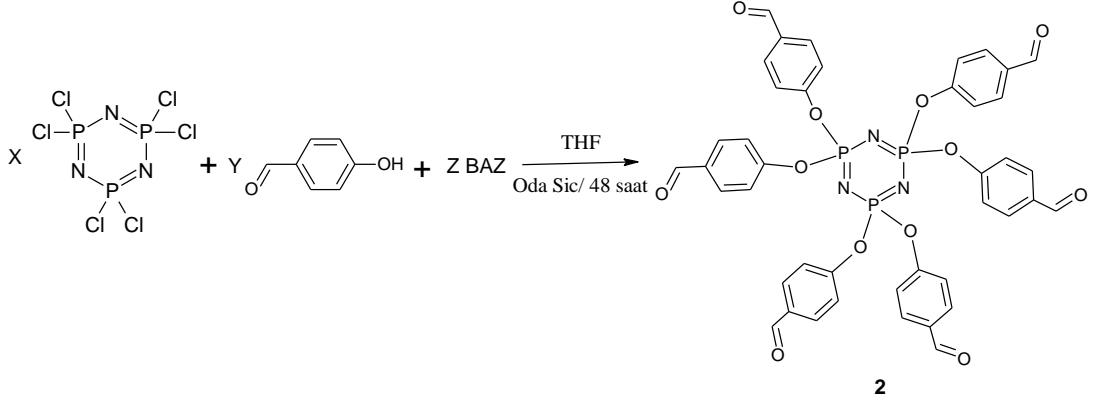
Şekil 4.3. **1** bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu

1'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan A₃ yapısına uygun ³¹P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tek pik vardır. Bu pikte yarılmaya yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

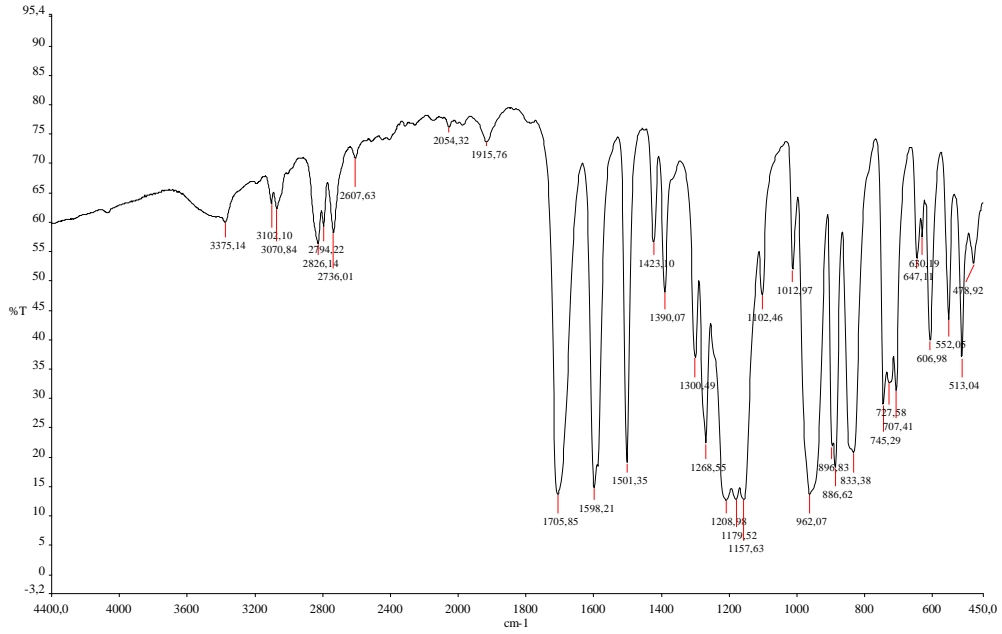
4.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (**2**)

N₃P₃Cl₆ ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden en yüksek verimde **2** bileşiği elde etmek için reaktiflerin miktarları ve baz değiştirildi. Bu tepkimeye ait ilk denemelerde baz olarak daha önceki çalışmalarda da kullanılan K₂CO₃ kullanıldı. Bu çalışma neticesinde en yüksek verimin alındığı reaktif oranları için Na₂CO₃, Li₂CO₃ ve trietilamin baz olarak kullanılmak suretiyle aynı tepkime gerçekleştirildi. Fakat bu tepkimelerden **2** bileşiğinin oluşmadığı FT-IR analiz spektrumundan ve ince tabaka kromatografiinden anlaşıldı. Ayrıca bu tepkime oda sıcaklığında en yüksek verimin alındığı şartlarda çözücünün kaynama sıcaklığında da gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında ve sıcakta gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda elde edilen **2** bileşiğinin miktarlarında farklılık olmadığından sıcakta tek deney yapıldı. Bu deneylerde elde edilen **2** bileşiğinin miktarları g ve yüzde olarak verildi. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.1 de verildi.

Bileşiğin IR spektrumunda C=O, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler 1706 cm⁻¹ de, 1208, 1179 ve 1157 cm⁻¹ ve 962 cm⁻¹ de görüldü. Elde ettiğimiz bileşiğin **2** olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.4. 2'nin sentez reaksiyon denklemi



Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu

Çizelge 4.1. Reaktiflerin miktarlarına göre 2 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi

Deney No	Y	Z (K ₂ CO ₃ *)	Y / X	Z / X	Bileşik 2'nin miktarı (g)	Bileşik 2'nin %verim
1	1,16 g 9,50 mmol	1,31 g 9,50 mmol	6,6	6,6	0,60	48,43
2	1,58 g 12,96 mmol	1,79 g 12,96 mmol	9	9	0,88	71,03
3	2,11 g 17,28 mmol	2,39 g 17,28 mmol	12	12	1,00	80,71
4	1,16 g 9,50 mmol	2,39 g 17,28 mmol	6,6	12	0,94	75,87
5	1,16 g 9,50 mmol	3,58 g 25,92 mmol	6,6	18	1,00	80,71
6	4,22 g 34,56 mmol	4,77 g 34,56 mmol	24	24	0,47	37,93
7	2,11 g 17,28 mmol	1,31 g 9,50 mmol	12	6,6	0,58	46,81
8	3,2 g 25,92 mmol	1,31 g 9,50 mmol	18	6,6	0,79	63,76

*Baz olarak Na₂CO₃, Li₂CO₃ ve trietilamin kullanıldığında 2 bileşiği oluşmadı.

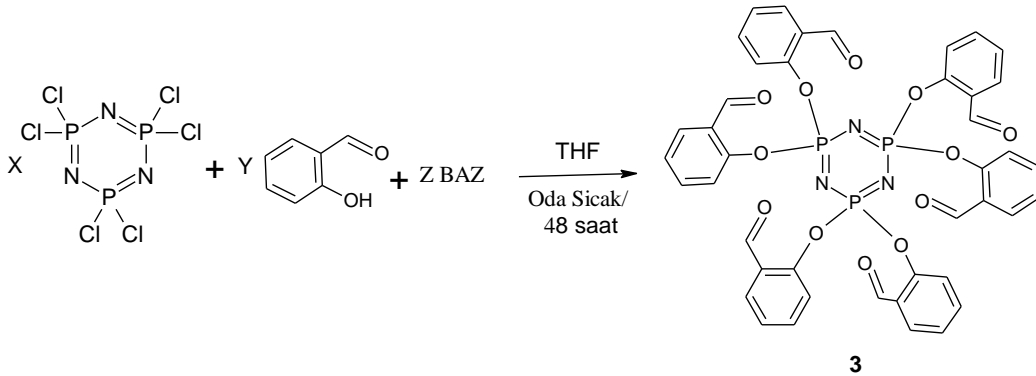
Deneylerde kullanılan maddelerden 4-hidroksibenzaldehit ve K₂CO₃ eşit mol ve biri diğerinden fazla mol kullanıldığında 2 bileşiği farklı miktarlarda oluştu. En yüksek verimde 2 bileşiği 4-hidroksibenzaldehit ve K₂CO₃ in N₃P₃Cl₆ nın 12 mol katları ve 4-hidroksibenzaldehidin N₃P₃Cl₆ nın 6,6, K₂CO₃ in N₃P₃Cl₆ nın 18 mol katlarında kullanıldığında elde edildi. 4-hidroksibenzaldehidin N₃P₃Cl₆ nın 6,6 ve K₂CO₃ in N₃P₃Cl₆ nın 24 mol kullanıldığı deney yapılmadı. Çünkü, deney 4 ve deney 5 te kullanılan K₂CO₃ oranı 1,5 iken elde edilen ürünün oranı 1,07 dir. Bu sonuçtan her iki deney sonucunda çok miktarda reaktif kullanılırken aynı ölçüde ürün elde edilmediği görüldü. 2 bileşiği 4-hidroksibenzaldehit ve K₂CO₃ in N₃P₃Cl₆ nın 24 mol katlarında kullanıldığında en düşük verimde elde edildi. Çok aşırı miktarda madde kullanıldığında çok yüksek verimde madde oluşmayacağı sonucu anlaşıldı. Bu tepkime en yüksek verimde 2 bileşiğinin elde edildiği reaktif oranlarında sıcakta gerçekleştirildi. 2 bileşiği 0,96 g olarak elde edildi.

Bu çalışmanın sonucunda, **2** bileşiğinin en yüksek verimde oda sıcaklığında 4-hidroksibenzaldehidin $N_3P_3Cl_6$ nın 6,6 mol ve K_2CO_3 ın $N_3P_3Cl_6$ nın 18 mol katlarında kullanıldığında az miktarda madde harcayarak elde edileceği tespit edildi. Bu tepkimede kullanılan $N_3P_3Cl_6$ miktarına göre teorik olarak 1,24 g **2** bileşiği elde edilmesi gerekirdi.

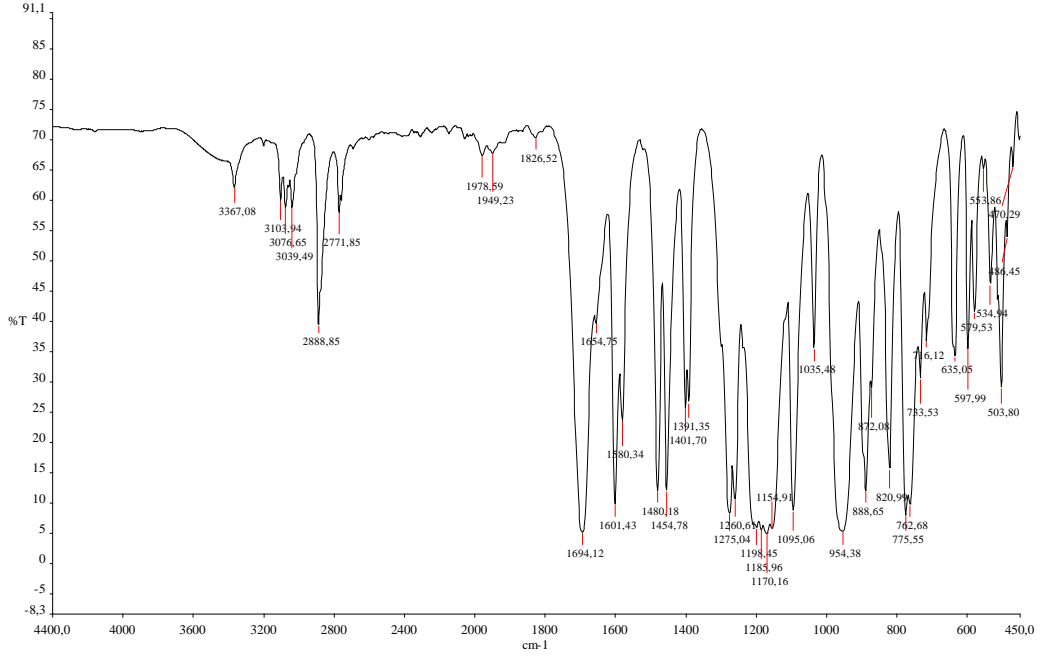
4.3. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (3)

$N_3P_3Cl_6$ ile 2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden en yüksek verimde **3** bileşiği elde etmek için reaktiflerin miktarları ve baz değiştirildi. Bu tepkimeye ait ilk denemelerde baz olarak daha önceki çalışmalarda da kullanılan K_2CO_3 kullanıldı. Bu çalışma neticesinde en yüksek verimin alındığı reaktif oranları için Na_2CO_3 , Li_2CO_3 ve trietilamin baz olarak kullanılmak suretiyle aynı tepkime gerçekleştirildi. Ayrıca bu tepkime oda sıcaklığında en yüksek verimin alındığı şartlarda çözücünün kaynama sıcaklığında da gerçekleştirildi. Bu tepkime sıcakta gerçekleştirildiğinde **2** bileşiğinin miktarında artış olmayacağı belirlendiğinden başka deneme yapılmadı. Bu deneylerde elde edilen **3** bileşiğinin miktarları g ve yüzde sonuçları Çizelge 4.2 de verildi.

Elde ettiğimiz beyaz katı bileşiğin IR spektrumundan daha önce karakterize edilen bileşiğin olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.6. **3**'ün sentez reaksiyon denklemi



Şekil 4.7. 3'ün IR spektrumu

Çizelge 4.2. Reaktiflerin miktarlarına göre 3 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi

Deney No	Y	Z (K ₂ CO ₃ *)	Y / X	Z / X	Bileşik 3'ün miktarı (g)	Bileşik 3'ün %verim
1	1,16 g(1 mL) 9,50 mmol	1,31 g 9,50 mmol	6,6	6,6	-	-
2	1,58 g (1,4 mL) 12,96 mmol	1,79 g 12,96 mmol	9	9	-	-
3	2,11 g(1,8mL) 17,28 mmol	2,39 g 17,28 mmol	12	12	0,87	70,22
4	1,16 g(1 mL) 9,50 mmol	2,39 g 17,28 mmol	6,6	12	0,80	64,57
5	1,16 g(1 mL) 9,50 mmol	3,58 g 25,92 mmol	6,6	18	0,81	65,38
6	4,22 g(3,6 mL) 34,56 mmol	4,77 g 34,56 mmol	24	24	0,50	40,36
7	2,11 g(1,8mL) 17,28 mmol	1,31 g 9,50 mmol	12	6,6	-	-
8	3,2 g(2,7 mL) 25,92 mmol	1,31 g 9,50 mmol	18	6,6	-	-

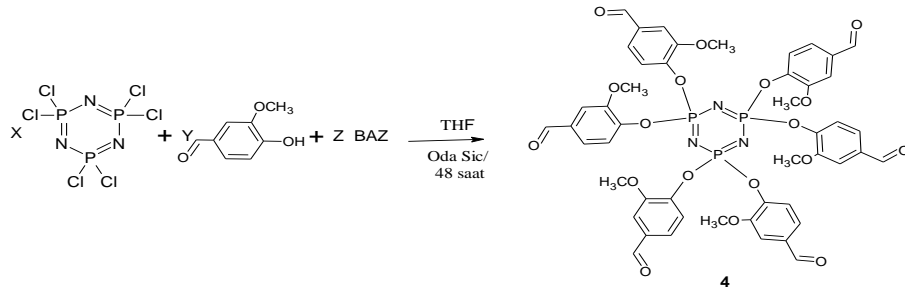
*Baz olarak Na₂CO₃, Li₂CO₃ ve trietilamin kullanıldığında 3 bileşiği oluşmadı.

Deneylerin sonucunda, **3** bileşiği yalnız K_2CO_3 kullanıldığında oda sıcaklığında oluştuğu belirlendi. **3** bileşiği 2-hidroksibenzaldehit ve K_2CO_3 her orandaki karışından oluşmadığı görüldü. En yüksek verimde **3** bileşiği 2-hidroksibenzaldehit ve K_2CO_3 in $N_3P_3Cl_6$ nın 12 mol katı kullanıldıklarında elde edileceği anlaşıldı. 2-hidroksibenzaldehit ve K_2CO_3 in çok aşırı miktarda kullanıldığında daha yüksek verim yerine daha düşük verimde **3** bileşiğinin oluşacağı tespit edildi. En yüksek verimin alındığı bileşiği 2-hidroksibenzaldehit ve K_2CO_3 in $N_3P_3Cl_6$ nın 12 mol katı kullanılan tepkime sıcakta da gerçekleştirildi. Bu deney sonucunda **3** bileşiği 0,57 g (%46) olarak elde edildi.

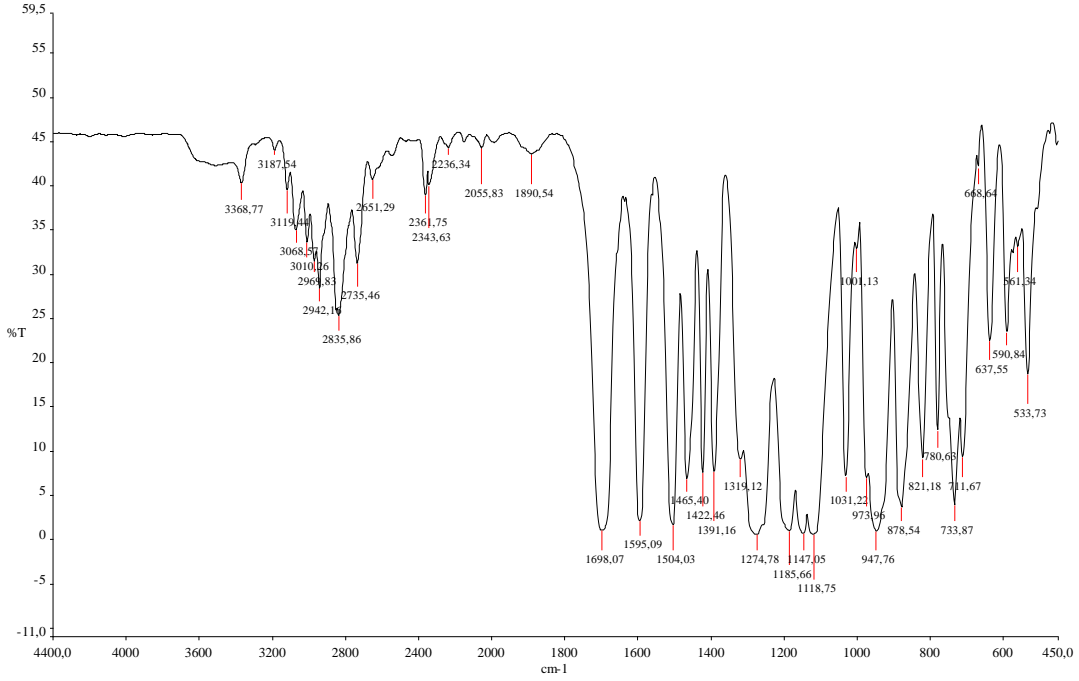
Bu tepkimede kullanılan $N_3P_3Cl_6$ nın miktarına göre(0,5 g) teorik olarak 1,24 g **3** bileşiği oluşması gerekirdi.

4.4. Hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (4)

$N_3P_3Cl_6$ ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin tepkimesinden en yüksek verimde **4** bileşiği elde etmek için reaktiflerin miktarları ve baz değiştirildi. Bu tepkimeye ait ilk denemelerde baz olarak daha önceki çalışmalarda da kullanılan K_2CO_3 kullanıldı. Bu çalışma neticesinde en yüksek verimin alındığı reaktif oranları için Na_2CO_3 , Li_2CO_3 ve trietilamin baz olarak kullanılmak suretiyle aynı tepkime gerçekleştirildi. Ayrıca bu tepkime oda sıcaklığında en yüksek verimin alındığı şartlarda çözücünün kaynama sıcaklığında da gerçekleştirildi. Bu tepkime sıcakta gerçekleştirildiğinde **4** bileşiğinin miktarında artış olmayacağı belirlendiğinden başka deneme yapılmadı. Bu deneylerde elde edilen **4** bileşiğinin miktarları g ve yüzde sonuçları Çizelge 4.3 te verildi.



Şekil 4.8. **4**'ün sentez reaksiyon denklemi



Şekil 4.9. 4'ün IR spektrumu

Çizelge 4.3. Reaktiflerin miktarlarına göre 4 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi

Deney No	Y	Z (K ₂ CO ₃ *)	Y / X	Z / X	Bileşik 3'ün miktarı (g)	Bileşik 3'ün % verim
1	1,45 g 9,50 mmol	1,31 g 9,50 mmol	6,6	6,6	0,88	58,67
2	1,97 g 12,96 mmol	1,79 g 12,96 mmol	9	9	0,89	59,33
3	2,63 g 17,28 mmol	2,39 g 17,28 mmol	12	12	0,93	62,00
4	1,45 g 9,50 mmol	2,39 g 17,28 mmol	6,6	12	0,78	52,00
5	1,45 g 9,50 mmol	3,58 g 25,92 mmol	6,6	18	0,65	43,33
6	5,26 g 34,56 mmol	4,77 g 34,56 mmol	24	24	0,77	51,33
7	2,63 g 17,28 mmol	1,31 g 9,50 mmol	12	6,6	0,62	41,33
8	3,94 g 25,92 mmol	1,31 g 9,50 mmol	18	6,6	0,20	13,33

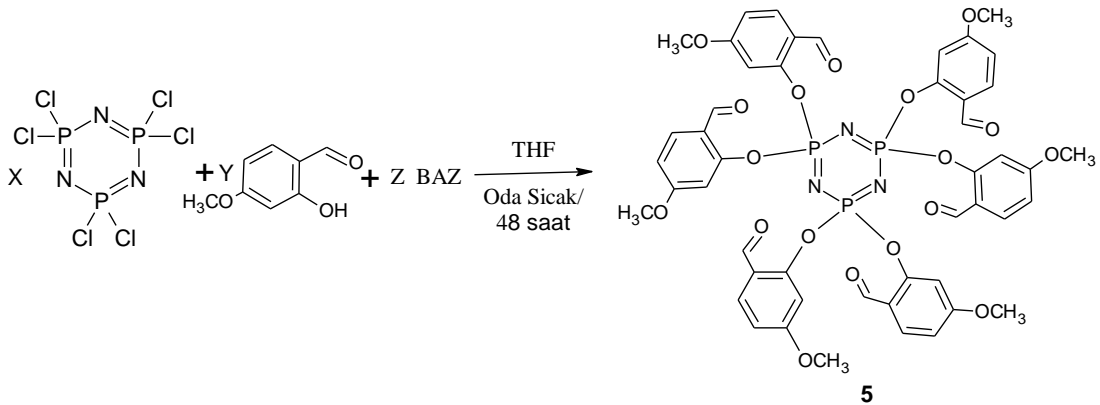
*Baz olarak Na₂CO₃, Li₂CO₃ ve trietilamin kullanıldığında 4 bileşiği oluşmadı.

Deneylerin sonucunda, **4** bileşiği 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve K_2CO_3 her oradaki karışımlarında oluştuğu görüldü. **4** bileşiği 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve K_2CO_3 in $N_3P_3Cl_6$ nın 12 mol katlarında kullanıldığında %62 ile en yüksek verimde elde edildi. çok aşırı miktarda 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve K_2CO_3 kullanıldığında verimin artmadığı aksine azaldığı belirlendi. En yüksek verimin elde edildiği deney sıcakta gerçekleştirildiğinde **4** bileşiği 0,94 g elde edildi. tepkimenin sıcakta veya oda sıcaklığında gerçekleştirilmesinde **4** bileşiğinin verimini arttırmadığı görüldü.

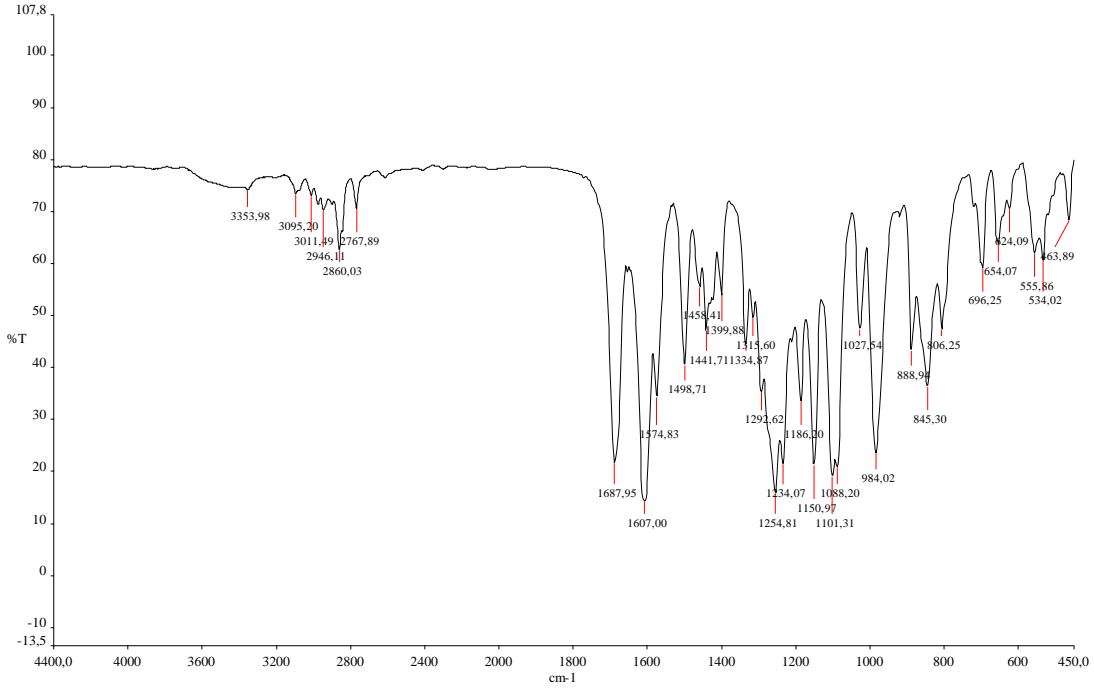
4 bileşiği kullanılan $N_3P_3Cl_6$ nın miktarına göre(0,5 g) teorik olarak 1,50 g elde edilmesi gerekirdi.

4.5. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**5**)

$N_3P_3Cl_6$ ile 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin tepkimesinden en yüksek verimde **5** bileşiği elde etmek için reaktiflerin miktarları ve baz değiştirildi. Bu tepkimeye ait ilk denemelerde baz olarak daha önceki çalışmalarda da kullanılan K_2CO_3 kullanıldı. Bu çalışma neticesinde en yüksek verimin alındığı reaktif oranları için Na_2CO_3 , Li_2CO_3 ve trietilamin baz olarak kullanılmak suretiyle aynı tepkime gerçekleştirildi. Bu deneylerde elde edilen **5** bileşiğinin miktarları g ve yüzde sonuçları Çizelge 4.3 te verildi.



Şekil 4.10. **5**'in sentez reaksiyon denklemi



Şekil 4.11. 5'in IR spektrumu

Çizelge 4.4. Reaktiflerin miktarlarına göre 5 bileşiğinin elde edilen miktarı ve % verimi

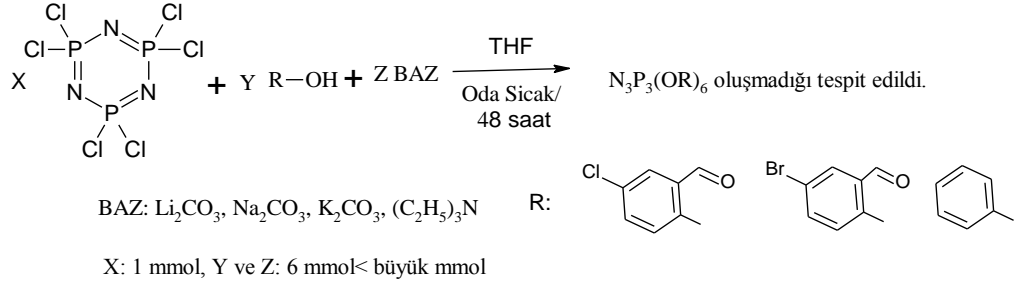
Deney No	Y	Z (K ₂ CO ₃ *)	Y / X	Z / X	Bileşik 3'ün miktarı (g)	Bileşik 3'ün %verim
1	1,45 g 9,50 mmol	1,31 g 9,50 mmol	6,6	6,6	0,86	57,33
2	1,97 g 12,96 mmol	1,79 g 12,96 mmol	9	9	0,93	62,00
3	2,63 g 17,28 mmol	2,39 g 17,28 mmol	12	12	1,17	78,00
4	1,45 g 9,50 mmol	2,39 g 17,28mmol	6,6	12	0,85	56,67
5	1,45 g 9,50 mmol	3,58 g 25,92mmol	6,6	18	0,91	60,67
6	5,26 g 34,56 mmol	4,77 g 34,56 mmol	24	24	1,1	73,33
7	2,63 g 17,28 mmol	1,31 g 9,50 mmol	12	6,6	0,76	50,7
8	3,94 g 25,92 mmol	1,31 g 9,50 mmol	18	6,6	1,05	70,00

*Baz olarak Na₂CO₃, Li₂CO₃ ve trietilamin kullanıldığında 5 bileşiği oluşmadı.

Deneylerin sonucunda, **5** bileşiği 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ve K_2CO_3 bütün miktarlarında oluştuğu görüldü. En yüksek verimde **5** bileşiği 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ve K_2CO_3 in $N_3P_3Cl_6$ nin 12 mol katlarında kullanıldıklarında elde edileceği belirlendi. Bunun dışındaki miktarlarda daha yüksek verimde **5** bileşiğinin oluşmayacağı anlaşıldı. Diğer tepkimeler sıcakta gerçekleştirildiğinde verimde artış olmadığından bu tepkime sıcakta gerçekleştirilmedi. **5** bileşiği kullanılan $N_3P_3Cl_6$ nin miktarına göre(0,5 g) teorik olarak 1,50 g elde edilmesi gerekirdi.

4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Fenol, 5-Bromo-2-Hidroksibenzaldehit ve 5-Kloro-2-Hidroksibenzaldehidin Tepkimesi

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında tepkimeleri gerçekleştirildi. Tepkime 48 saat devam ettirildikten sonra karışımın IR spektrumunda fenol bağlı organofosfazenler için karakteristik olan P-OAr bağına ait $950-970\text{ cm}^{-1}$ arasında pik görülmedi. Ayrıca genelde tam substitüe ariloksisiklotrifosfazenler etil alkolde çöktüğü halde bu tepkimelerde elde edilen karışım etil alkolde çökmemiştir. Bu üç bileşiğin oda sıcaklığında organofosfazen oluşturmayacağı kararına varıldı. Bu üç bileşiğin asitlik sabitleri de organofosfazen oluşturan diğer fenolik bileşiklerin pKa değerinden büyük olduğundan tepkime vermediği anlaşıldı. Fenolün pKa değeri 9,95 dir. 2-hidroksibenzaldehidin pKa değeri 8,37 iken 5-bromo-2-hidroksibenzaldehidin pKa değeri 8,43 tür. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden reaktiflerin bütün oranlarındaki karışımlarından da organofosfazen oluşmadığı tespit edildi. Bu halde halofosfazen ile substitüe fenollerin tepkimesinin bu şartlarda gerçekleşmesi için substitüe fenolün pKa değerinin 8,40 altında olması gerekmektedir.



Şekil 4.12. 1 ile bazı fenolik bileşiklerin tepkime denklemi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

(NPCI_2)₃(**1**) ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit ve fenolün bazın bulunduğu tepkimelerinden en yüksek verimde organofosfazen sentezlemek için rekatiflerin miktarlarını ve bazı değiştirilmek sureti ile birçok deney yapıldı. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar araştırma sonuçları ve tartışma bölümünde verildi. Bu sonuçlardan elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda belirtildi.

1 ile formil taşıyan fenollerin tepkimesi oda sıcaklığında Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ve trietilamin gibi bazlardan biri kullanıldığında tam substitüe organofosfazen bileşiğinin oluşmayacağı fakat K_2CO_3 kullanıldığında hemen hemen bütün formil taşıyan fenollerin tepkimesinden tam substitüe organofosfazen oluşacağı görüldü. Kullanılan bazın bazlık gücünün tam substitüe organofosfazen oluşumunda etkili olmaktadır. Tepkime fenol üzerinde değil fenolat üzerinden gerçekleşmektedir. Kullanılan fenoller de zayıf asitlerdir.

Tepkimelerin K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında(25-30 °C) veya çözücünün kaynama sıcaklığında gerçekleştirildiğinde organofosfazenin veriminde artışın olmayacağı bütün formil taşıyan fenoller için geçerlidir. Bu yüzden genel olarak halofosfazenler ile formil taşıyan fenollerin tepkimelerin oda sıcaklığında yapılması yeterli olacaktır. Bu sonuç fenolün pKa değerinin 8,4 altında olanlar için geçerlidir. Bu değer üzerinde olanların tepkimesi sıcakta yapılması gereklidir.

Halofosfazenler ile bütün formil taşıyan fenollerin tepkimelerinden aynı verimde organofosfazen oluşmayacağı görüldü. Organofosfazenin verimi formil taşıyan fenolün asitlik gücüne bağlıdır. Yapılan çalışmada en yüksek verimde organofosfazen **1** ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden %81 verimle elde edileceği belirlendi. Kullanılan substitüe fenoller içerisinde en büyük asitlik gücüne sahip bileşik 4-hidroksibenzaldehittir (pKa:7,78). Genel olarak fenolün asidik özelliği ve sterik etki arttıkça organofosfazenin verimi azalmaktadır.

Organofosfazenin verimine formil taşıyan fenol ve K_2CO_3 miktarları etki etmektedir. Bütün tepkimelerde formil taşıyan fenol ve K_2CO_3 in miktarının **1**'in 12 mol katı alındığında en yüksek verimde organofosfazen sentezlenecektir. Bileşik **3** 2-hidroksisalisilaldehit ve K_2CO_3 in bütün mol oralarında oluşmaz iken bileşik **2**, **4** ve **5** fenolün ve K_2CO_3 in bütün mol oranlarında oluştuğu görüldü.

Bu çalışmanın neticesinde **1** ile formil taşıyan fenollerin K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında en yüksek verimde tam substitüe orgaofosfazenin sentezi için en iyi tepkime şartları belirlendi. Bu tepkimelerde kullanılan fenollerden başka fenoller ile ilgili çalışmalarda tepkime şartlarının belirlenmesinde yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and RIDING, G. H., 1987. The organometallic Chemistry of Phosphazenes. *Polyhedron*, 2:119-157.
- ALLEN, C. W., 1994. Linear, Cyclic and Polymeric Phosphazenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 130:137-173.
- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., OZTURK, A.I. and ARSLAN, M. 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base. *Z Anorg Allg Chem.*, 634:1140-1144.
- ARSLAN, M., ASLAN, F. and OZTURK, A.I., 2003. Arylation Reaction of N-dichloro-P-trichlorophosphazene. *Heteroatom Chemistry*, 14(2):138-143.
- OZTURK, A.I., ASLAN, F., CIL, E., ARSLAN, M., and KILIÇ, A., 2003. The Synthesis and Characterization of Cycloalkoxy-linear Phosphazenes. *Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements*, 178(10):2097-2105.
- ÇIL, E., ARSLAN, M. And GORGULU, A.O., 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazenes. *Polyhedron*, 25:3526-3532.
- CARRIEDO, G.A., CATUXO, L.F., ALONSO, F.J.G., ELIPE, P.G., GONZALEZ, P.A. and SANCHEZ, G. J., 1996. On the Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes from Phenols. *Appl. Polym. Sci.*, 59:1879-1885.
- FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., GLERIA, M., MEDICI, A., MINTO, F. and PEDRINI, P., 1996. Cyclophosphazenes Containing Acetyl Salicylic (aspirin) Substituents. *Tetrahedron*, 52:9535-9540.
- GLERIA, M. and JEAGER, R., 2001. Aspects of Phosphazene Research, *J. Inorganic and Organometallic Polymers*, 11(1):1-45.

TÜMER, Y., BATI, H., ÇALIŞKAN, N., YUKSEKTEPE, Ç. and BUYUKGUNGOR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene. *Z Anorg Allg Chem.*, 634:597-599.

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Adana'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladıktan sonra 1990 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde eğitime başladı. 1997 yılında aynı bölümden mezun oldu. 1998 yılında Milli eğitim bakanlığına bağlı okullarda Sınıf ve Kimya Öğretmenliği yaptı 2011 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Başladı. Şuan Ceyhan Bahattin-Sevinç Erdiç Fen Lisesinde Kimya Öğretmenliği yapmaktadır.

ÖZET

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazenle ile fenol ve formil substitüe fenollerin tepkimeleri THF çözücüsünde baz varlığında gerçekleştirildi. Ayrıca fenol ve bazın miktarları değiştirilerek elde edilen organofosfazenin miktarları tayin edildi. Yapılan deneylerde, heksaklorosiklotrifosfazen ile bütün fenollerin X_2CO_3 (X:Li, Na, K) ve trietilamin gibi bazlardan biri kullanıldığında oda sıcaklığındaki tepkimelerden tam substitüe organofosfazenin oluşmayacağı anlaşıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit ve fenolün oda sıcaklığındaki baz varlığındaki tepkimelerin hepsinden tam substitüe organofosfazen elde edilemedi. 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit bileşiklerin tepkimelerinden tam substitüe organofosfazen elde edildi. Bu tepkimelerde X_2CO_3 (X:Li, Na, K) ve trietilamin gibi bazlar biri kullanıldığından da tam substitüe organofosfazen oluşmadı. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında reaktiflerin tepkime denkleminde göre bütün oranlarında tam substitüe organofosfazen elde edilirken, 2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden bütün miktarlarında tam substitüe organofosfazen oluşmadı. Halofosfazen ile formil taşıyan fenollerin oda sıcaklığında K_2CO_3 varlığındaki tepkimelerde fenol ve K_2CO_3 1 in 12 mol katlarında kullanıldığında en yüksek verimde organofosfazen oluşacaktır.

Bu çalışma neticesinde, halofosfazenle ile fenollerin oda sıcaklığında X_2CO_3 (X:Li, Na, K) veya trietilamin varlığındaki tepkimelerde tam substitüe organofosfazen oluşması fenolün asitliğine ve bazın bazlığına bağlı olduğu düşünülmektedir.

SUMMARY

This study, the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with phenol and formyl substituted phenols were performed in THF solvent in presence of base. Additionally, the amount obtained organophosphazenes were determined changing the quantities of phenols and base. The outcome of the experiments was realized that fully substituted organophosphazenes are not occur from the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with all phenols in presence of one of X_2CO_3 (X:Li, Na, K) or triethylamine bases at room temperature.

The fully substituted organophosphazene are not occur from all reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with 4-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, 4-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde, 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and phenol in the presence of base. But, the compound occurs from all reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with 4-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde and 4-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde. The fully substituted organophosphazene are not occur, when the reactions are also used one of X_2CO_3 (X:Li, Na, K) or triethylamine. While fully substituted organophosphazenes consist all ratios of reagents in the reactions hexachlorocyclotriphosphazene with 4-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde and 4-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde in presence of K_2CO_3 , the compound is not consist in the reactions hexachlorocyclotriphosphazene with 2-hydroxybenzaldehyde. The highest yield of organophosphazene was obtained, when phenol bearing formyl and K_2CO_3 were used 12 mol times of hexachlorocyclotriphosphazene in the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with phenol bearing formyl in presence of K_2CO_3 .

As a result, we think to be related acidity of substituted phenols and power base of the formation and the amount of organophosphazene in the reactions of this kind.