

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN KARBOKSİLİK ASİT VE
AMİTLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Banu AYCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN KARBOKSİLİK ASİT VE
AMİTLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Banu AYGAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Banu AYCAN'ın hazırladığı “Hekzaklorosiklotrifosfazenin Karboksilik Asit ve Amitlerle Reaksiyonlarının İncelenmesi” konulu çalışma 10 / 02 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 637

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Halkalı Fosfazenler.....	4
2.1.1. Halkalı fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
2.2. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	7
2.2.1. Fosfazenlerin karboksilik asitlerle reaksiyonu.....	8
2.2.2. Fosfazenlerin amidlerle reaksiyonu.....	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	15
3.2. Yöntem.....	16
3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzoik asitle oda sıcaklığında reaksiyonu....	16
3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzoik asitle sıcakta reaksiyonu	16
3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin asetik asitle sıcakta reaksiyonu.....	16
3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzamidle sıcakta reaksiyonu.....	17
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazenin asetamidle sıcakta reaksiyonu.....	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	18
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(I).....	18
4.2. 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen(19)	19
4.3. 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(20).....	25
4.3. 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(22).....	29
4.4. 4'ün Benzamid ve asetamidle reaksiyonu.....	33
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	38
ÖZET.....	39
SUMMARY.....	40

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN KARBOKSİLİK ASİT VE AMİTLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Banu AYCAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2006, Sayfa: 40

Hekzaklorosiklotrifosfazen [(NPCl₂)₃] (**4**) ile benzoik asit, asetik asit, benzamid ve asetamid bileşiklerinin reaksiyonları THF de argon atmosferinde gerçekleştirildi. (NPCl₂)₃ ile benzoik asidin oda sıcaklığında reaksiyonunda mono süstitüe 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen (**19**) sentezlendi. Aynı reaktiflerin çözücünün kaynama sıcaklığındaki reaksiyonunda geminal disüstitüe 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**20**) sentezlendi. **4** ile asetik asidin oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığındaki reaksiyonlarında geminal disüstitüe 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**22**) bileşiği sentezlendi. **4**'in benzamid ve asetamid bileşikleriyle reaksiyonlarında süstitüe siklotrifosfazen bileşiği elde edilemedi. **19**, **20** ve **21** yapılarının karakterizasyonu IR, (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR ve elementel analiz ile yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazenler, siklotrifosfazen, benzoik asit, asetik asit

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF REACTIONS HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH CARBOXYLIC ACID AND AMIDE

Banu AYCAN

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih ASLAN

Year: 2006, Page: 40

The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene $[(\text{NPCl}_2)_3]$ (**4**) with benzoic acid, acetic acid, benzamide and acetamide reagents were performed in THF solvent at refluxed of solvent and at room temperature under argon atmosphere. Mono substituted 2-(benzoyloxy)-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazene (**19**) was synthesized by the reactions of **4** with benzoic acid at room temperature. Geminal disubstituted 2,2-di(benzoyloxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene (**20**) was synthesized by the reactions of **4** with benzoic acid at refluxed of solvent. Geminal disubstituted 2,2-di(acetyloxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene (**21**) was synthesized by the reactions of **4** with acetic acid at refluxed of solvent. Organosubstituted cyclotriphosphazene compounds were not isolated in the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene $[(\text{NPCl}_2)_3]$ (**4**) with benzamide and acetamide reagents at refluxed of solvent. The characterization of structures of **19**, **20** and **22** was carried out by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis.

KEY WORDS: Phosphazenes, cyclotriphosphazenes, benzoic acid, acetic acid.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın gerçekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN' a teşekkür ederim. Bilgilerinden yararlandığım kimya bölümü öğretim üyelerine de teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları.....	5
Çizelge 2.2. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzlarıyla reaksiyonuna primer ve sekonder amin ilavesiyle hazırlanmış amidler.....	11
Çizelge 2.3. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzlarıyla reaksiyonuna hidrazin ilavesiyle hazırlanmış hidrazidler.....	12
Çizelge 5.1. Sentezlenen fosfazen bileşiklerin % olarak verimi.....	34
Çizelge 5.2. Bileşiklerin ^{31}P NMR spektrum değerleri.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

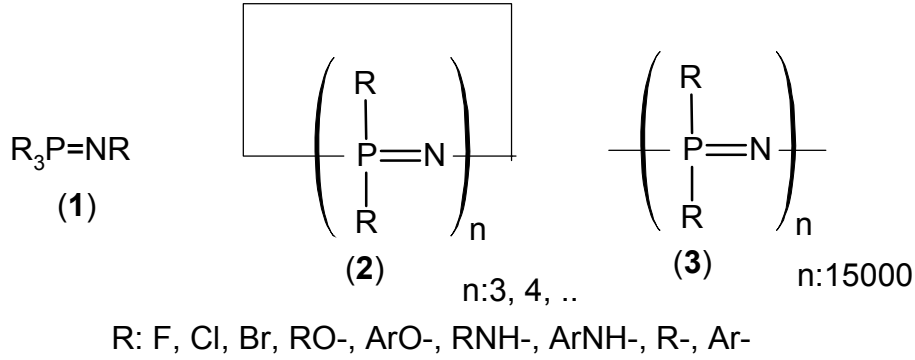
	Sayfa No
Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı.....	1
Şekil 2.1. Bazı halkalı fosfazen bileşikler.....	4
Şekil 2.2. Halkalı fosfazen bileşikler.....	5
Şekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri.....	6
Şekil 2.4. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirme izomer bileşikler (X:giren grup).....	7
Şekil 2.5. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit tuzları arasındaki reaksiyon.....	9
Şekil 2.6. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzları ile reaksiyonda oluşan ürün.....	10
Şekil 2.7. $N_3P_3Cl_6$ ile salisilamidin arasında reaksiyonda oluşabilecek ürün yapıları.....	13
Şekil 2.8. $N_3P_3Cl_6$ ile salisilamidin arasında reaksiyonda elde edilen ürün yapısı.....	13
Şekil 2.9. $N_3P_3Cl_6$ ile aşırı salisilamidin arasında reaksiyonda elde edilen ürün yapısı.....	14
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin 4 açık yapısı.....	18
Şekil 4.2. 4 bileşiğinin IR spektrumu.....	18
Şekil 4.3. 4 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	19
Şekil 4.4. 4 ile benzoik asidin reaksiyon denklemi.....	20
Şekil 4.5. 19 bileşiğinin IR spektrumu.....	20
Şekil 4.6. 18 bileşiğinin IR spektrumu.....	21
Şekil 4.7. 19 bileşiğinin 1H NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.8. 19 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	23
Şekil 4.9. 19 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.10. 4 ile benzoik asidin sıcağıdaki reaksiyon denklemi.....	25
Şekil 4.11. 20 bileşiğinin IR spektrumu.....	25
Şekil 4.12. 20 bileşiğinin 1H NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.13. 20 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.14. 20 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.15. 4 ile asetik asidin sıcağıdaki reaksiyon denklemi.....	29
Şekil 4.16. 22 bileşiğinin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.17. 22 bileşiğinin 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.18. 22 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.19. 22 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	31

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
Hz.	Hertz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
<i>J</i>	eşleşme sabiti
mL.	mililitre

1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) formundaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenlerin lineer(1), halkalı(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır (Şekil1). Lineer fosfazenlerde uç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve polifosfazenlerde 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 fosfazenlerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan üç ve dört olduğu trimer ve tetramer yapılardır. 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 $[(NCl_2)_3]$ ve tetramer $[(NCl_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı elastomerik ve termoplastik yapılardır (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 bileşiğinin formülünün $(\text{NPCl}_3)_2$ 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 gerçekleştirilmiştir. 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 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 teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküller biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanları, enzimleri veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcılar olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapmasıdır (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 (Cil ve ark., 2003), fenoller (Begec ve Kilic, 2005) aminler (primer veya sekonder) (Selen ve ark., 2004), 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 bileşikleri 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.

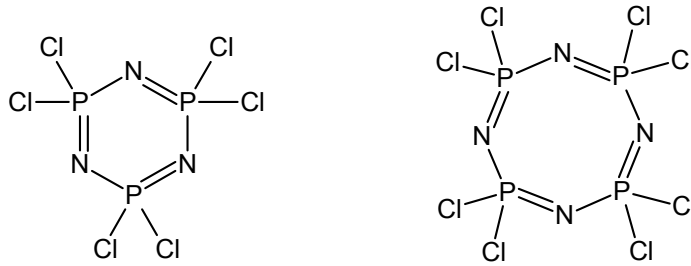
Bu çalışmanın amacı benzoiloksi, asetoksi, benzoilamido ve asetilamido süstitüe siklotrifosfazen elde etmektir. Çalışmalar sonunda mono süstitüe 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen(IV), geminal disüstitüe 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(V) ve geminal disüstitüe 2,2-di(asetoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(VI) bileşikleri elde edildi. Amidlerle fosfazenin reaksiyonundan süstitüe fosfazen elde edilemedi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Halkalı Fosfazener

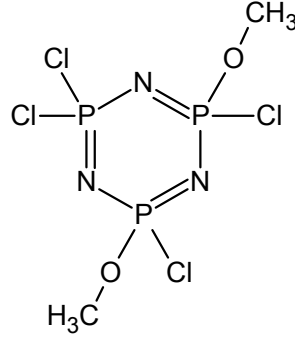
Anorganik halkalı sistemlerden biri olan halkalı fosfazener $(NPX_2)_n$ genel kapalı formülü ile gösterilir ve $(X)_3P=N-$ formundaki fosfor azot bileşiklere verilen addır. Formüldeki X halojenler, alkoksi, amino, alkil, aril ve tiyol gibi gruplar olabilir. n ise halkada tekrar eden P=N sayısını göstermektedir. Bu sayı 2 ile 40 arasında olabilmektedir.

Bu bileşikler için fosfazen, fosfonitrilik ve azafosfirin adlandırma sistemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan fosfazen sistemi olmasına rağmen IUPAC adlandırma sisteminde azafosforin adlandırması kullanılmaktadır. Adlandırmalarda halkadaki fosfazen sayısı tri-, tetra-, penta-, ön ekleriyle belirtilir. Fosfora bağlı grupların yerlerinin belirlenmesinde kullanılan halka numaralandırması azot atomundan başlar. Geometrik izomerler ise adlandırmanın başında yer alır. Halkalı fosfazenerlere ait örnek bileşikler ve adları aşağıda verilmiştir (Allcock, 1972).



2,2,4,4,6,6,-heksaklorosiklotrifosfazen 2,2,4,4,6,6,8,8-oktaklorosiklotetrafosfazen

Şekil 2.1. Bazı halkalı fosfazen bileşikler



cis-(trans-)2,4-dimetoksi-2,4,6,6,-tetraklorosiklo trifosfazen

Şekil 2.2. Halkalı fosfazen bileşikler

2.1.1. Halkalı fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Halkalı halofosfazenler genel olarak açık havada beyaz katı ve kararlı bileşiklerdir (Emsley ve Hall, 1976). Alkoksi, amino ve alkil gibi organik grup bağlı bileşiklerine organofosfazen genel adı verilir. Fosfazen bileşikler organik çözücülerde çözünmektedir. Aşağıdaki çizelgede bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

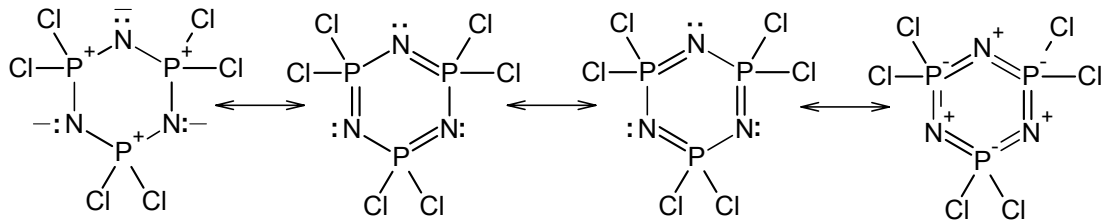
Çizelge 2.1. Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C)

Halkalı fosfazen	Erime noktası(°C)	Kaynama noktası (°C)
(N ₂ PCl ₂) ₃	113	256
(N ₂ PCl ₂) ₄	123.5	328
(N ₂ PF ₂) ₃	28	50
(N ₂ PF ₂) ₄	30.4	89.7
(NP(C ₆ H ₅) ₂) ₃	235	-
(NP(C ₆ H ₅) ₂) ₄	319.5	-
(NP(C ₄ H ₉ O) ₂) ₃	-	170

Halkalı fosfazenlerin farklı halka büyüklüğü ve konformasyona sahip bileşikleri bulunmaktadır. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer(n=3) ve

tetramerdir ($n=4$). Pentamer de kolay elde edilir. $(NPF_2)_n$ serileri $n=17$ ye kadar kromatogarik olarak ayrılmış ve daha yüksek halkalar ($n=40$) oluştuğuna inanılmaktadır. Trimer yapılarında fosfor-azot mesafesinin 157 pm aralığında olduğu düzlemsel yapıdadır. Elektronegatif substitüentlerin artmasıyla bağ uzunluğunun da az miktarda azaldığı görülmüştür. Örneğin $(NPF_2)_3$ 'te P=N bağ uzunluğu 157 pm, $(NP(CH_3)_2)_3$ de ise aynı bağ 160 pm dir (Allen, 1994).

Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor beş bağ yaparak valans elektronlarının tamamını, azot ise bir çift bağ yapmamış elektronu vardır. Fosfor ile azot atomları arasında bir σ bağı ve bir π bulunmaktadır. π bağı oluşumunda azotun p_z orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır. π bağı için en uygun d orbitalleri d_{xz} ve $d_{x^2-y^2}$ dir. P ile N arasındaki π bağına $d_{x^2-y^2}$ halka dışı π bağına d_{xz} orbitali kullanılır. Fosfazen halkası aromatik benzene benzemekte ve elektron hareketiyle meydana gelen rezonans formülleri aşağıdaki gibidir (Allen, 1994).

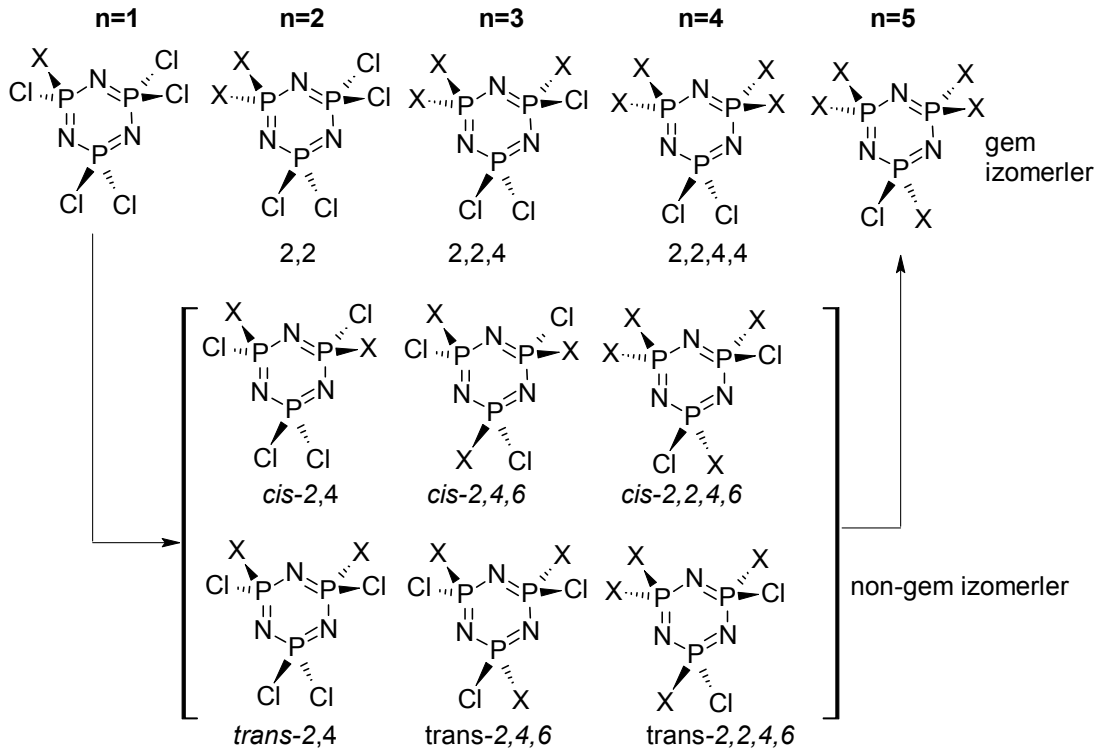


Şekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri

$(NPF_2)_3$, $(NPCl_2)_3$, $(NPBr_2)_3$ bileşikler bilinen halofosfazenlerdir. Bu bileşiklerde fosfor-halojen arasındaki bağı kuvvetine bağlı olarak yer değiştirme reaksiyon hızları $(NPF_2)_3 < (NPCl_2)_3 < (NPBr_2)_3$ sırasına göre artmaktadır (Allcock, 1972). Fosfazenler azot üzerindeki bağ yapmayan bir çift elektron bulundurdıklarından zayıf bazik özellik göstermektedirler. Bazlığın gücü yan gruplara bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektron çekici grupların bağlı olduğu fosfazenler, elektron salıcı grupların bağlı olduğu fosfazenlere göre daha az baziktir (Allcock, 1972).

2.2. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen kolay hazırlandığı için yer değiştirme reaksiyonları diğer halofosfazenlere göre daha fazla çalışılmıştır. Klor atomlarının tamamı veya bir kısmı organik gruplarla yer değiştirir. Kısmen yer değiştirmeler sonunda *geminal(gem)* ve *non-geminal(non-gem)* izomer ürünler oluşur. Geminal izomer sübstitüentler aynı fosfora bağlı olduğunda, non-geminal izomer ise sübstitüentler farklı fosfora bağlı olması durumunda meydana gelir. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ genel formundaki bileşik için sübstitüentlerin bağlanma konumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Allen, 1994).

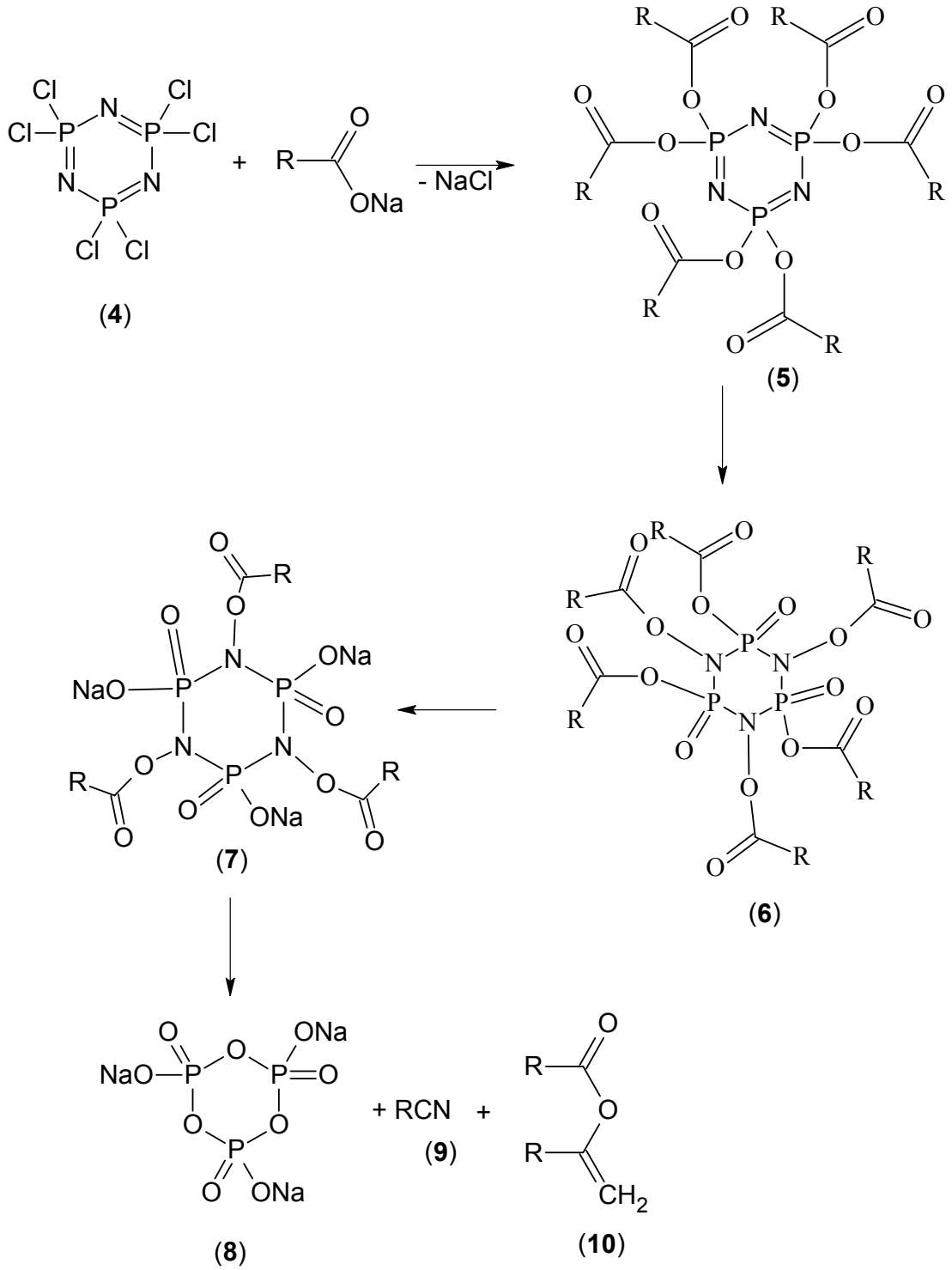


Şekil 2.4. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirme izomer bileşikler (X:giren grup)

Halojen atomu alkol, fenol, primer veya sekonder amin ve organometalik bileşikler gibi bir çok organik nükleofillerle yer değiştirir. Dolayısıyla çok sayıda organofosfazen sentezlenir. Bütün bu reaksiyonlar sübstitüentlere bağlı olarak S_N1 ve S_N2 reaksiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Tez konusuyla ilgili olan karboksilik asit ve amidlerle reaksiyonlar ayrı ayrı incelenecektir.

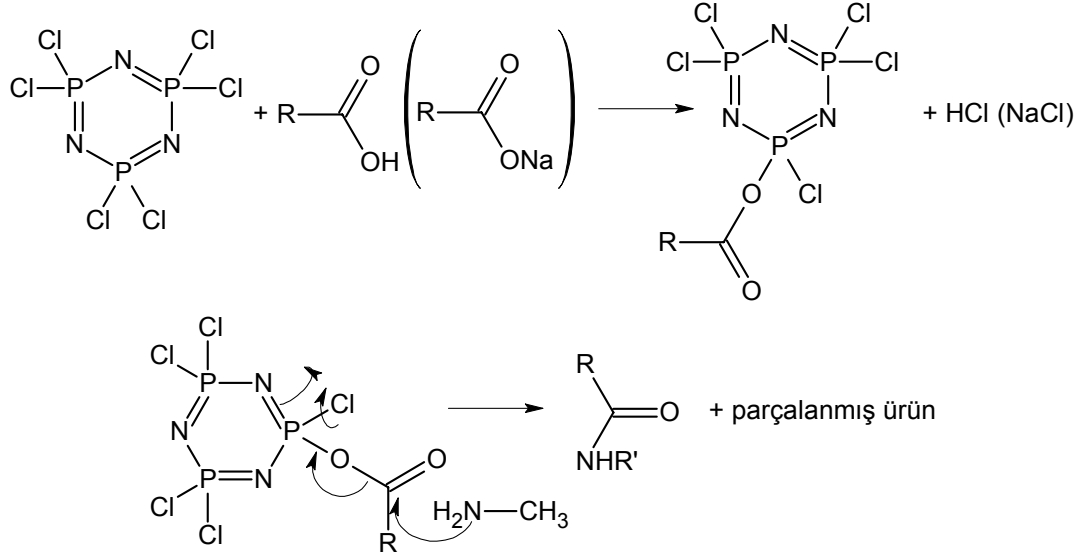
2.2.1. Fosfazenlerin karboksilik asitlerle reaksiyonu

Fosfazenlerin karboksilik asit ve tuzlarıyla ilk reaksiyon 1960 yılında Bezman ve Reed tarafından çalışılmıştır (Bezman, ve ark., 1959). Halofosfazenlerin P-Cl bağları çok aktif olduğu için nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları çok iyi gerçekleştirmesi nedeniyle bu reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda organofosfazen bileşiği izole edileceği düşünülürken fosfor ve azot bulundurmayan organik bileşikler elde etmişlerdir. Bezman ve Reed heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ile benzoik, p-klorobenzoik, p-metoksibenzoik, laurik ve asetik asitlerin tuzlarıyla çözücüsüz ortamda ısıtarak reaksiyonları gerçekleştirmişler. Bu reaksiyon sonunda sodyum benzoattan oluşan karboksilik asidin nitrili(9), karboksilik asit anhidriti(10) ve trisodyum trimetafosfat(8) olduğuna inanılan bir fosfor bileşiğini elde etmişler. Benzer reaksiyonları Burg, Yokoyama, Cho ve Aida gibi araştırmacılar çalışmışlar. Fakat sonuçta istenilen organofosfazen bileşiğini izole edememişlerdir. Bu çalışmalar neticesinde $N_3P_3Cl_6$ bileşiğini karboksilik asitlerden nitril ve anhidrit oluşmasını sağlayan katalizör olarak tanımlamışlardır (Allcock, 1972). Bu reaksiyon için önerilen reaksiyon akış mekanizması aşağıdaki gibidir.

Şekil 2.5. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit tuzları arasındaki reaksiyon

I. Calgioti, M. Poloni ve G. Rosini bu reaksiyonla ilgili yaptıkları çalışmada $N_3P_3Cl_6$ bileşiğini karboksilik asitlerin amidlere ve hidrazine dönüşmesinde katalizör olduğu sonucuna varmışlardır. Çalışmada $N_3P_3Cl_6$ ile asit veya asit tuzlarının muamelesinden sonra karışıma primer veya sekonder amin ilave edildiğinde amidler,

hidrazin ilavesinde hidrazidlerin oluştuğu görülmüştür. Bu reaksiyonla birçok amid ve hidrazid elde edilmiştir (Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3) (Caglioti ve ark., 1968). Bu reaksiyona ait akış şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.6 $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzları ile reaksiyonda oluşan ürün

Çizelge 2.2. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzlarıyla reaksiyonuna primer ve sekonder amin ilavesiyle hazırlanmış amidler

Asitler ^a	Aminler	mol	($NPCL_2$) ₃	çözücü	Ürün	% miktar ^b
α-naftilasetik asit	Anilin	6	0.3	THF, benzen, aseton	α-naftilasetanilid	73
α-naftilasetik asit	Sikloheksil amin	5	1	THF, benzen, aseton	N-sikloheksil-α-naftilasetanilid	82
Palmitik asit	Sikloheksil amin	5	1	THF, benzen, THF-su(80:20)	N-sikloheksilpalmitamid	80
Benzoik asit	Anilin	6	1	THF, benzen, THF-su(80:20)	benzanilid	83
Salisilik asit	NH₃	12	1	THF, benzen	salisilamid	60
<i>p</i>-nitrosinamik asit	Sikloheksil amin	7	0.5	THF, benzen, dietilen dioksit	N-sikloheksil-<i>p</i>-nitrosinamid	70
12-ketostearik asit	Sikloheksil amin	6	0.5	THF, benzen	N-sikloheksil-12-ketostearamid	65
Tiyofen-2-karboksilik asit	anilin	8	1	THF, benzen, dietilen dioksit	N-feniltiyofen-2-karboksiamid	75
^a : bir mol ^b : kullanılmış asitten hesaplanmış verim						

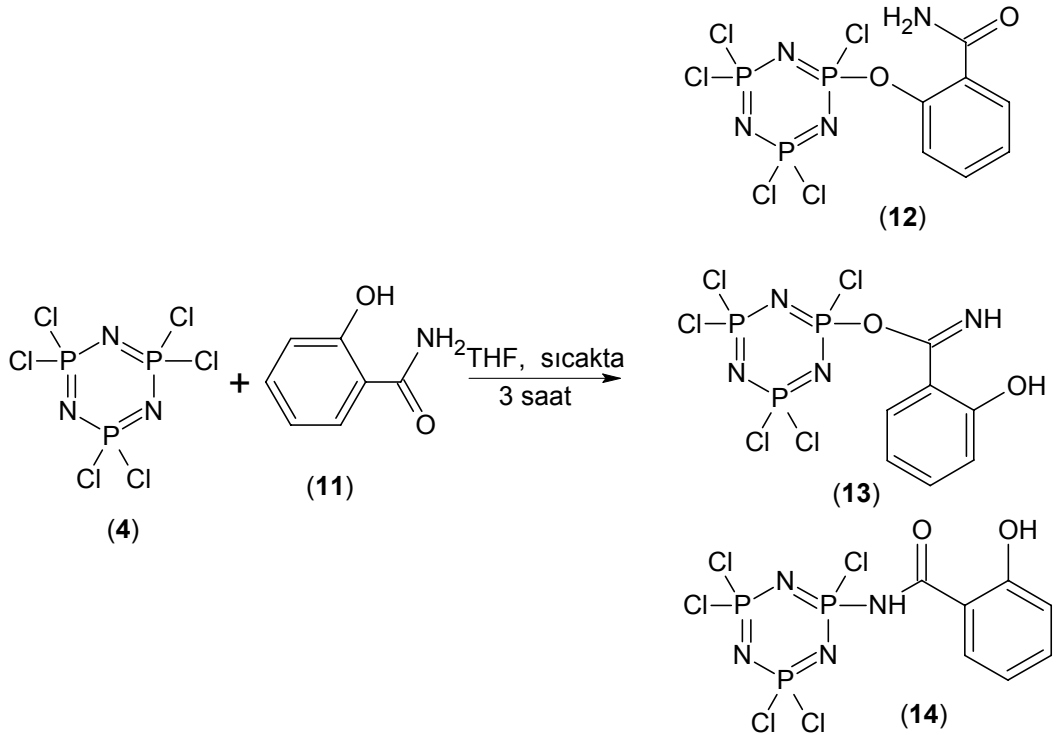
Çizelge 2.3. $N_3P_3Cl_6$ ile karboksilik asit ve tuzlarıyla reaksiyonuna hidrazin ilavesiyle hazırlanmış hidrazidler

Asitler ^a	Aminler	mol	(NPCl ₂) ₃	çözücü	Ürün	% miktar ^b
Palmitik asit	Hidrazin	6	1	THF, benzen	Palmitoilhidrazin	75
Benzoik asit	Hidrazin	10	1	THF, benzen, sikloheksan	Benzoilhidrazin	65
Fenilasetik asit	fenilhidrazin	6	1	THF	Fenilasetofenilhidrazin	65
α-fenilsinamik asit	fenilhidrazin	6	1	THF	α-fenilsinamilfenilhidrazin	60
Salisilik asit	fenilhidrazin	10	0.5	THF, benzen	Salisilfenilhidrazin	67
α-naftilasetik asit	p-toluensulfonilhidrazin	8	0.5	THF, benzen	N-p-toluensulfonil-N'-α-naftilasetilhidrazin	73
^a: bir mol ^b: kullanılmış asitten hesaplanmış verim						

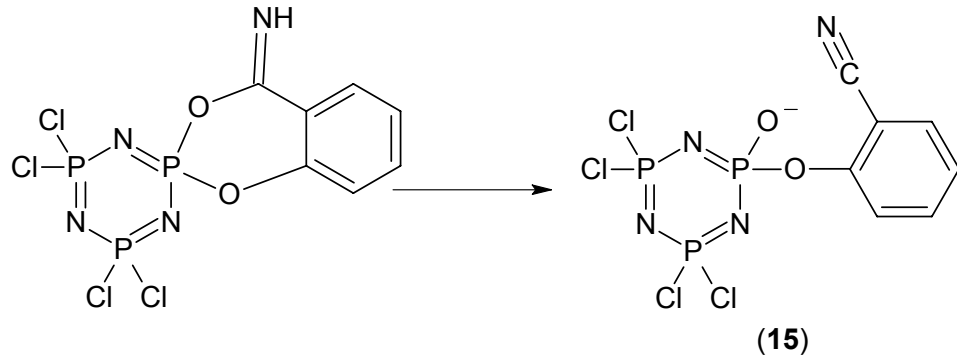
2.2.2. Fosfazenlerin amitlerle reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazen(N₃P₃Cl₆) organik asit tuzlarıyla ısıtıldığında nitrillerin oluşması için bir aktivatör olarak davrandığı bilindiği bir önceki konuda belirtilmişti. N₃P₃Cl₆ organik asitlerle aminler arasındaki reaksiyonda amidlerin oluşumunda bir katalizör olarak görev yaptığı da görülmüştür. Bu reaksiyonlarda ilk basamakta kararsız fosfazen-karboksilat formu oluştuğu ve daha sonra nitril formuna döndüğü veya amid oluşturmak üzere aminle yer değiştirdiğine inanılmaktadır (Walsh ve Smegal, 1976).

Çaglioti ve arkadaşları salisilik asit, amonyak ve $N_3P_3Cl_6$ arasındaki reaksiyondan yüksek verimde salisilamid sentezlendiğini belirtmiştir. Reaksiyon zamanı 5-10 dakikadır ve nitril elde edilmemiştir. $N_3P_3Cl_6$ ile salisilamidin reaksiyonunda ilk basamakta olabilecek üç ürün (**12**, **13**, **14**) vardır ve aşağıda gösterilmiştir. Bu bileşiklerden hiçbiri izole edilememiş veya reaksiyon karışımında tayin edilememiş. Bununla beraber izole edilebilen birinci ürün **15** bileşiktir.

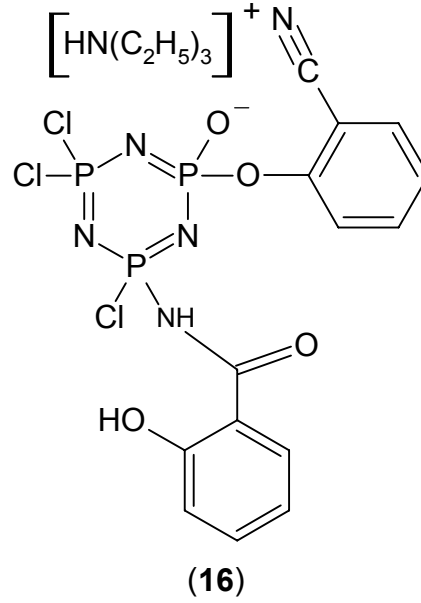


Şekil 2.7. $N_3P_3Cl_6$ ile salisilamidin arasında reaksiyonda oluşabilecek ürün yapıları



Şekil 2.8. $N_3P_3Cl_6$ ile salisilamidin arasında reaksiyonda elde edilen ürün yapısı

IV bileşiğinin yapısı ^{31}P NMR spektroskopisiyle de doğrulanmıştır. AB_2 tipi spektrumunda +18.55 ppm de triplet ve -6.90 ppm de dublet olmak üzere iki farklı pik görülmüş. İr spektrumunda karbonil piki gözükmezken 2215 cm^{-1} de nitril grubuna ait pik gözlemlenmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında salisilamidin miktarı artırıldığında aşağıdaki **16** ürünü elde edilmiştir.



Şekil 2.9. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile aşırı salisilamidin arasında reaksiyonda elde edilen ürün yapısı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan aseton, n-hekzan ve diklorometan çözücüleri adi destilasyon işlemi ile saflaştırılmıştır. Reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) (Merck) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında destillenmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan reaktifler heksaklorosiklotrifosfazen[(NPCl₂)₃] (Aldrich), benzoik asit , asetik asit, benzamid ve asetamid hazır olarak alınmıştır. Ürünlerin saflaştırılma aşamasında ince tabaka olarak Silica gel F₂₅₄ (Merck) ve kolon kromatografisi dolgu maddesi olarak Silica gel 60 (0.063-0.200 mm) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR ile elementel analiz tekniğinden yararlanılmıştır. ¹H, ¹³C ve ³¹P spektrumları BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla, IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresiyle ve elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla yapılmıştır. Maddelerin erime noktalarının bulunması için Gallenkamp erime noktası cihazı kullanıldı.

Bileşiklerin IR spektrumları KBr disk ve NaCl penceresi teknikleri uygulanarak alınmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılmıştır. ³¹P-NMR spektrumlarının alımında % 85'lik H₃PO₄ dış standart maddesi kullanılmıştır.

3.2.Yöntem

3.2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzoik asitle oda sıcaklığında reaksiyonu

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL THF de $N_3P_3Cl_6$ (1.00 g, 2.88 mmol), C_6H_5COOH (2.108 g, 17.28 mmol) ve $N(C_2H_5)_3$ (2.40 mL) karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 72 saat (3 gün) oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışım önce n-hekzan daha sonra dietil eter ile yıkandı. Bu çözücülerde çözünen ve her iki çözücüde de çözünmeyen bir katı olmak üzere üç farklı bileşik elde edildi (**17**, **18**, **19**). **18** bileşiği %4.7 verimle 0.147 g (e.n.=42 °C) ve **19** bileşiği %15.9 verimle 0.495 g (e.n.=110°C) elde edildi.

3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzoik asitle sıcakta reaksiyonu

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL THF de $N_3P_3Cl_6$ (1.00 g, 2.88 mmol), C_6H_5COOH (2.108 g, 17.28 mmol) ve $N(C_2H_5)_3$ (2.40 mL) karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 72 saat (3 gün) geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışım önce n-hekzan daha sonrada dietil eter ile yıkandı. Bu çözücülerde çözünen ve her iki çözücüde de çözünmeyen bir katı olmak üzere üç farklı bileşik elde edildi (**17**, **18**, **20**). **18** bileşiği %15.3 verimle 0.475 g (e.n.=42 °C), **20** bileşiği %15.5 verimle 0.480 g (e.n.=86 °C) elde edildi.

3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin asetik asitle sıcakta reaksiyonu

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL THF de $N_3P_3Cl_6$ (1.00 g, 2.88 mmol), CH_3COOH (1.00 mL., 17.28 mmol) ve $N(C_2H_5)_3$ (2.40 mL) karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 72 saat (3 gün) geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışım önce n-hekzan daha sonrada dietil eter ile yıkandı. Bu çözücülerde çözünmeyen bir katı bileşik elde edildi (**22**). **22** bileşiği %46.1 verimle 0.940 g (e.n.=120 °C) elde edildi.

3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin benzamidle sıcakta reaksiyonu

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL THF de $N_3P_3Cl_6$ (1.00 g, 2.88 mmol), $C_6H_5CONH_2$ (2.09 g, 17.28 mmol) ve $N(C_2H_5)_3$ (2.40 mL) karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 72 saat (3 gün) geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışım önce n-hekzan daha sonra dietil eter ile yıkandı. Bu çözücülerde çözünmeyen bir katı bileşik elde edildi (**23**). **23** bileşiği 0.140 g (e.n.=150 °C) elde edildi.

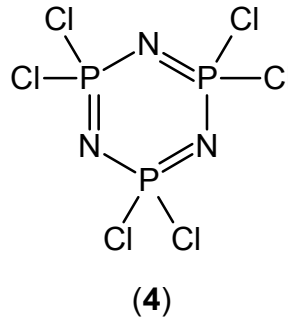
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazenin asetamidle sıcakta reaksiyonu

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL THF de $N_3P_3Cl_6$ (1.00 g, 2.88 mmol), CH_3CONH_2 (1.019 g, 17.28 mmol) ve $N(C_2H_5)_3$ (2.40 mL) karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 72 saat (3 gün) geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü düşük basınçta dönerli buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Ürün karışım önce n-hekzan daha sonra dietil eter ile yıkandı. Bu çözücülerde çözünmeyen yağimsı bir bileşik elde edildi (**24**). **24** bileşiği 0.110 g elde edildi.

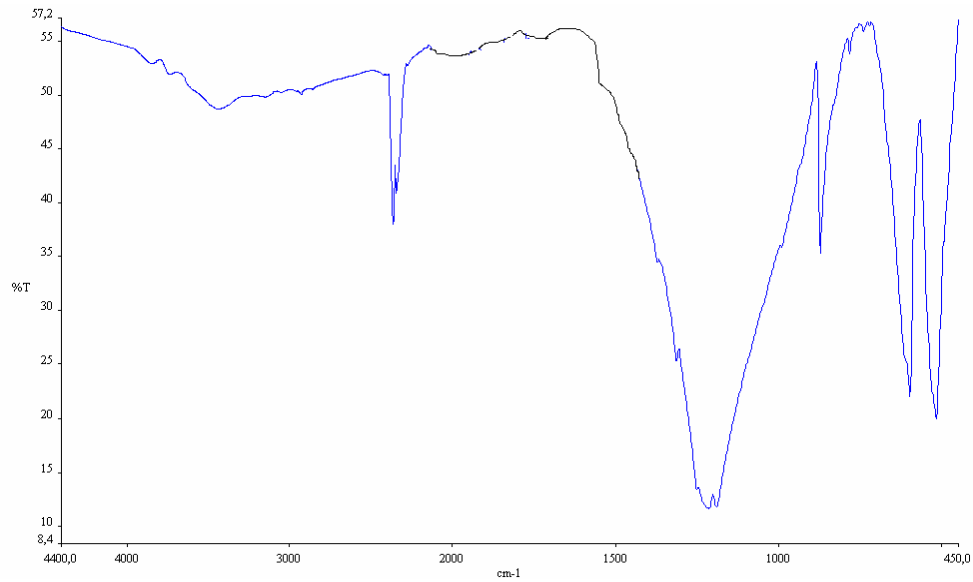
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(4)

Reaksiyonu incelenen $(\text{NCl}_2)_3$ **4** 113 °C'de eriyen beyaz katı bir bileşiktir. Hazır olarak alınan **4**'ün IR ve ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

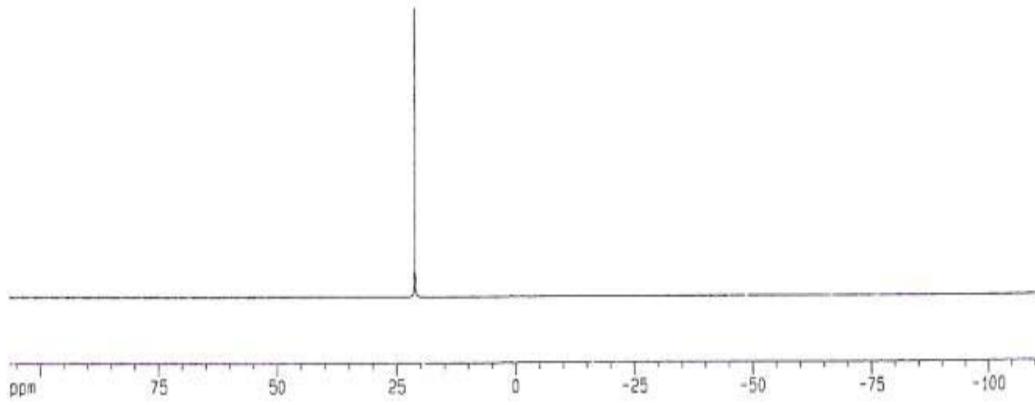


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**4**) açık yapısı



Şekil 4.2. **4** bileşiğinin IR spektrumu

4 bileşiğinin IR spektrumunda, 1215 cm^{-1} 'de P=N, 873 cm^{-1} 'de P-N-P, 600 cm^{-1} 'de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler görülmektedir.

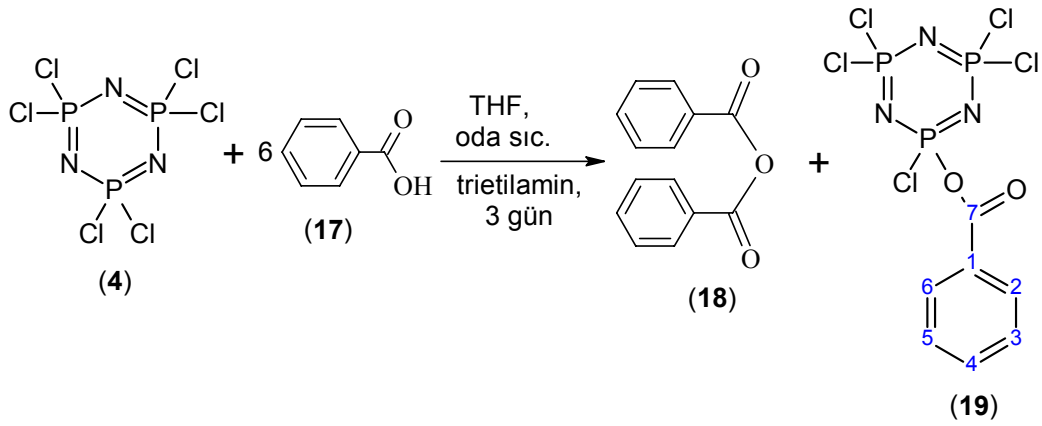


Şekil 4.3. 4 bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu

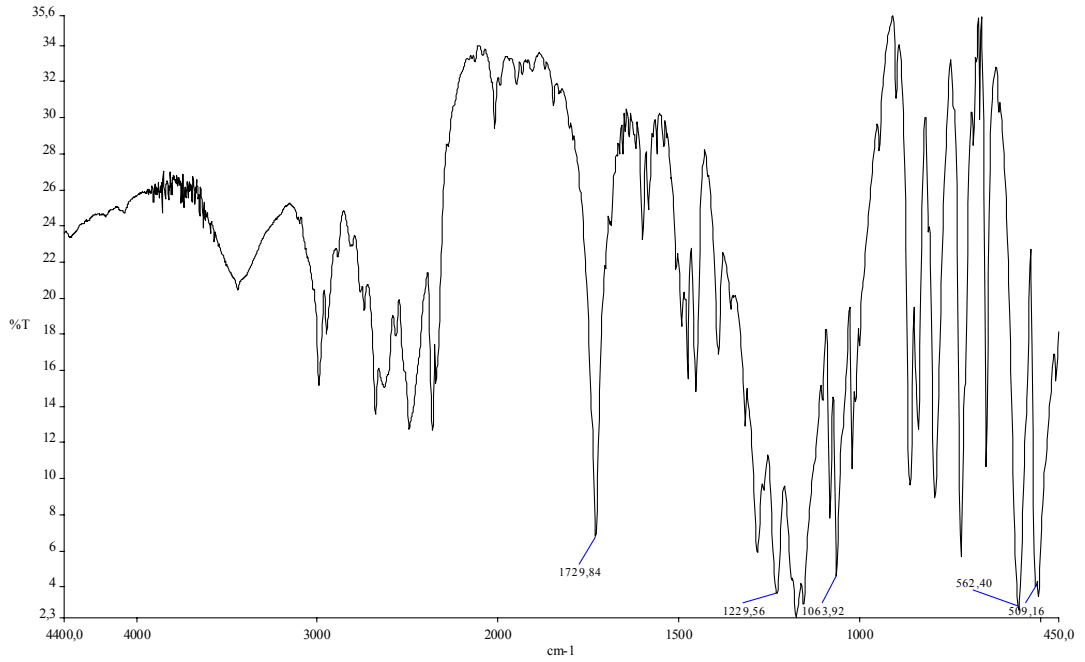
4'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan A₃ yapıya uygun ³¹P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tek pik vardır. Bu pikte yarıma yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen(19)

4'ün benzoik asit ile reaksiyonundan tam substitüe ürün elde etmek üzere reaktiflerin miktarları 1:6 mol oranında alındı. Fakat reaksiyon sonunda elde edilen ürün mono süsbtitüe 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen(19) olduğu anlaşıldı. Reaksiyonda literatürde belirtildiği gibi benzoik asit anhidrit (18) ve reaksiyona girmeyen benzoik (17) asit elde edildi.



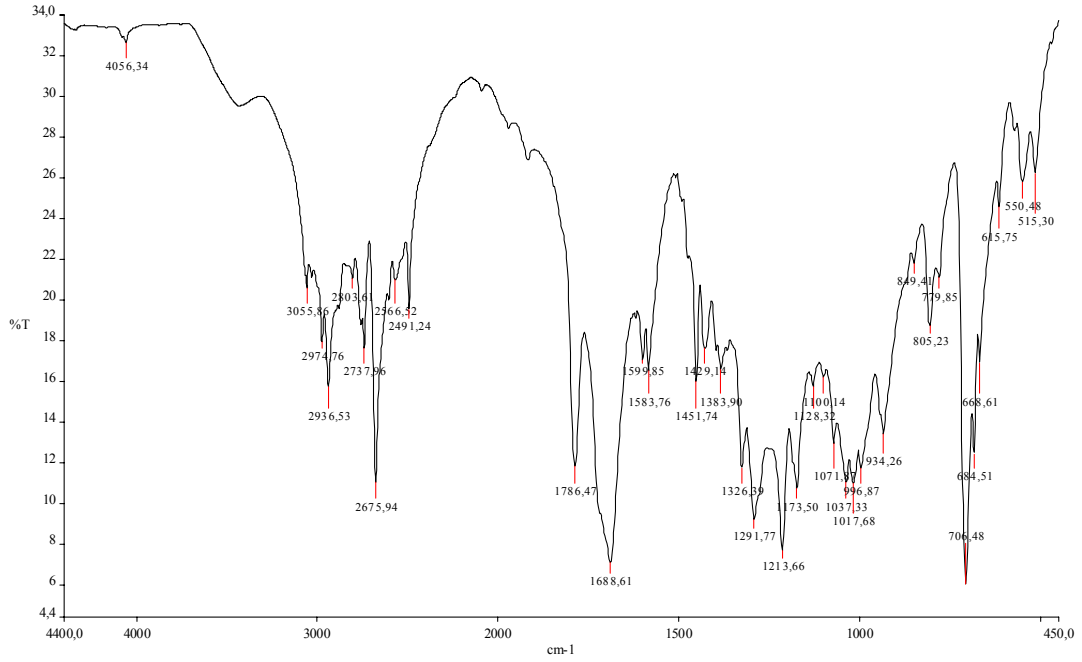
Şekil 4.4. 4 ile benzoik asidin reaksiyon denklemi



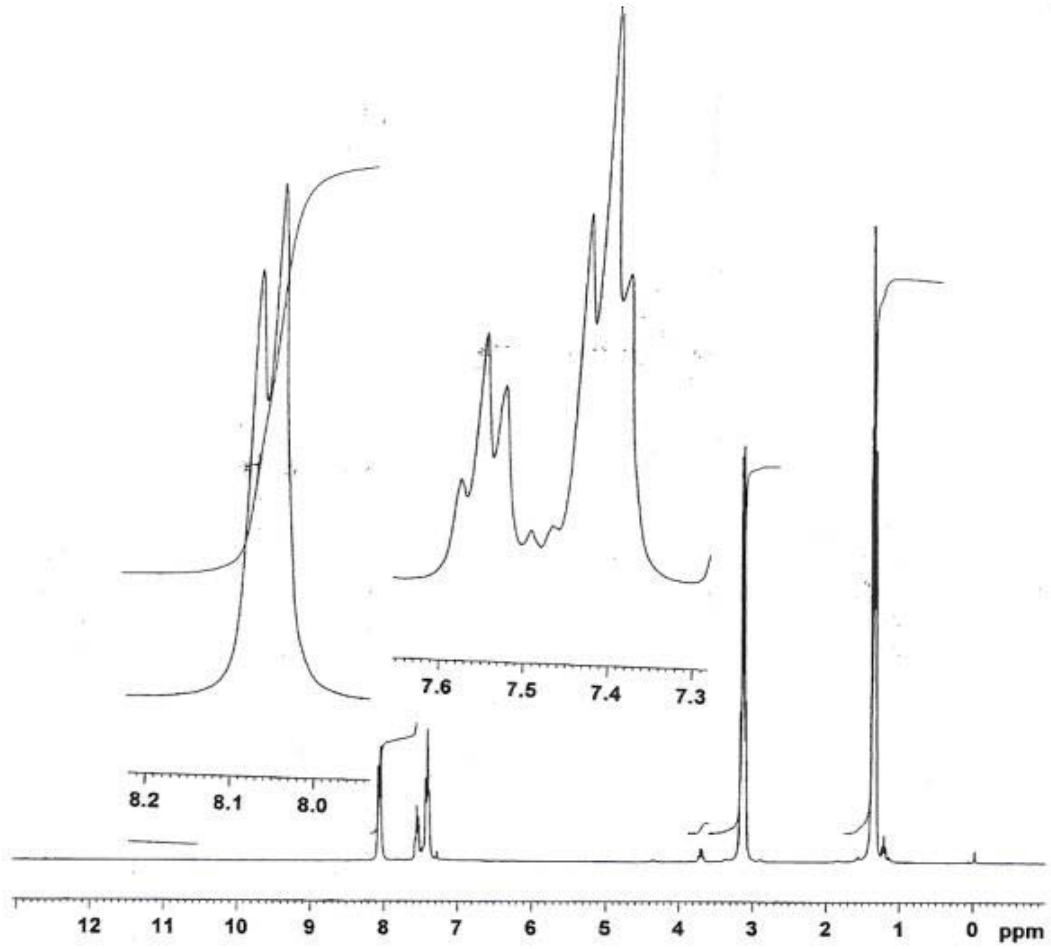
Şekil 4.5. 19 bileşiğinin IR spektrumu

19 bileşiğinin IR spektrumunda; 3440 cm^{-1} de safsızlık olarak bulunan benzoik asit O-H, 3060 cm^{-1} de aromatik C-H, 1729 cm^{-1} de C=O, 1230 cm^{-1} de P=N, 1060 cm^{-1} de P-O-C ve 560 ve 500 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler ve yapıya ait diğer pikler de görülmektedir. Benzoik asit C=O piki 1686 cm^{-1} de çıkarken elde edilen fosfazen bileşiğindeki karbonil piki yüksek dalga sayısında çıkmıştır.

Reaksiyonda izole edilen **18** bileşiminin IR spektrumunda 1786 ve 1720 cm^{-1} deki C=O ait iki pik ve 1050 cm^{-1} deki C-O-C ait çoklu pik yapının benzoik asit anhidrit olduğunu göstermektedir. İçerisinde **4** bileşiminin de olduğu özlenmiştir. Çünkü her ikisi de n-hekzan çözücüsünde çözünmektedir.

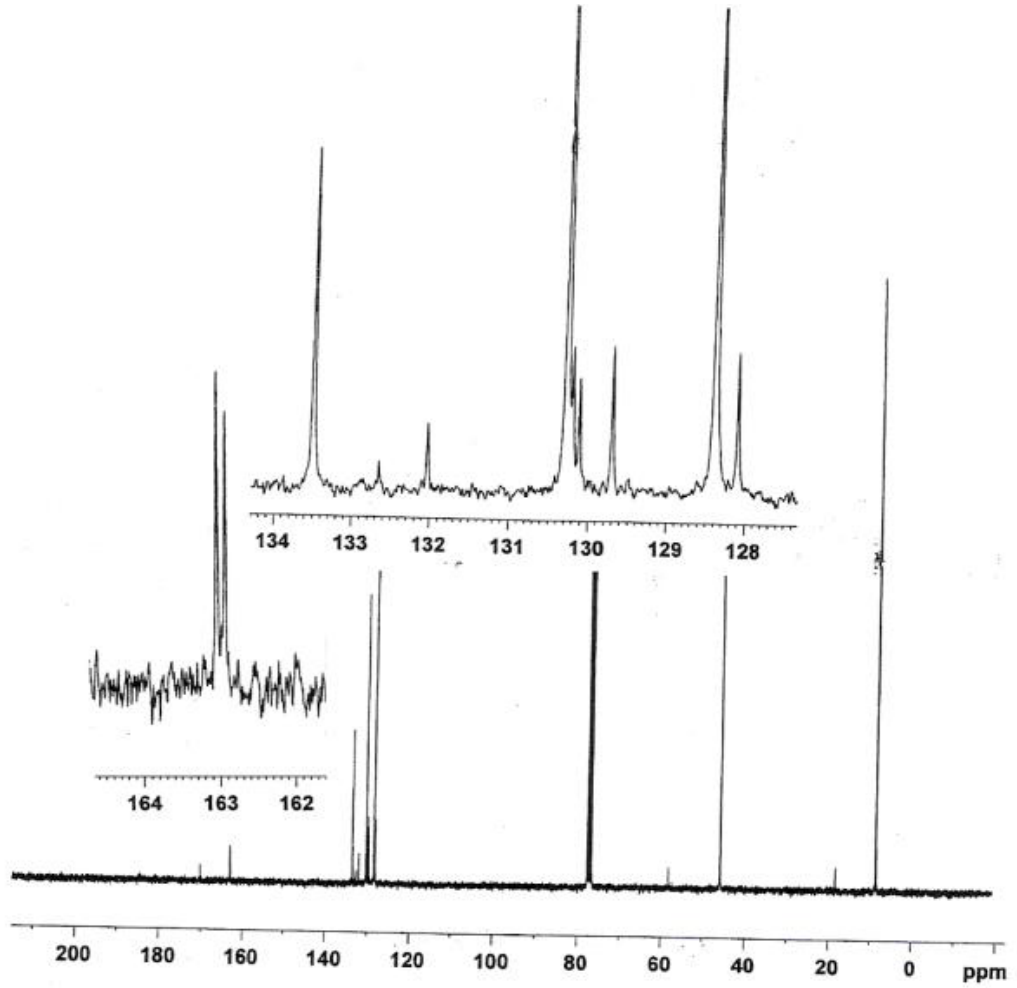


Şekil 4.6. 18 bileşiminin IR spektrumu



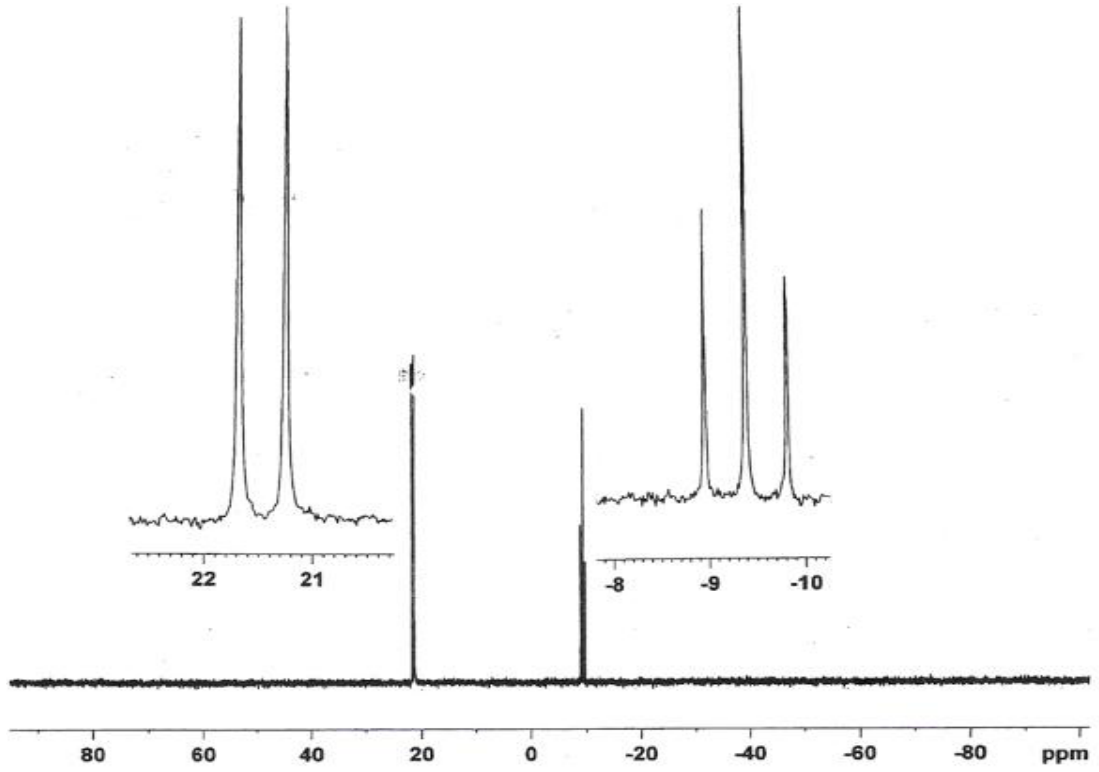
Şekil 4.7. 19 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

19 bileşiğinde kimyasal çevre bakımından farklı 3 proton türü ^1H -NMR spektrumunda görünmektedir. H_2 ve H_6 protonları dublete H_3 , H_4 ve H_5 protonları triplete ayrılmış ve üç farklı pik olarak görülmektedir. Bu piklerin hangi H ait olduğu teorik olarak hesaplanan değerlerle yakınlık göstermektedir (Erdik, 1993). 7.41 ppm'deki triplet pik aynı kimyasal çevresi olan H_3 ve H_5 protonuna (J_{POCCCCCH} :7.55 Hz.), 7.55 ppm'deki triplet pik H_4 protonuna (J_{POCCCCCH} :7.40 Hz) ve 8.06 ppm'deki dublet pik aynı kimyasal çevresi olan H_2 ve H_6 (J_{POCCCH} :7.20 Hz) aittir. Spektrumdaki piklerle yapıdaki protonlar için beklenen pikler uygunluk göstermektedir. 7 Hz. civarındaki yarıma fosfor-hidrojen etkileşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8. **19** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

19 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 120 ile 163 ppm aralığında benzoiloksi süstitüe aromatik gruba ait pikler görülmektedir. 128.39 ppm'de C_3 ve C_5 , 130.28 ppm'de C_2 ve C_6 , 132.03 ppm'de C_1 , 133.50 ppm'de C_4 ve 163.00 ppm'de C_7 ait piklerdir. Fosfazen fosforuna en yakın olan karbonil karbonu 163 ppm'de ikiye yarılmış olarak görülmüştür ($J_{\text{POC}}=8.10$ Hz.). Bu da fosfazen halkasına karboksil grubunun bağlandığını açık olarak göstermektedir.



Şekil 4.9. **19** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

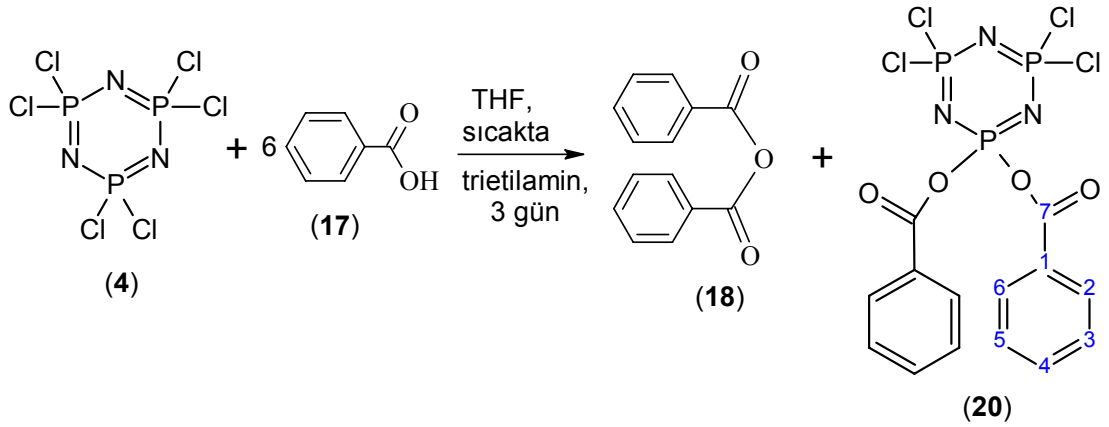
19 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda 21.48 ppm de ikiye ve -9.39 ppm de üçe yarılmış iki farklı fosfor piki görülmektedir. Bu piklerden yapıda kimyasal çevresi farklı iki fosfor bulunduğu anlaşılmaktadır. 21.48 ppm deki duplet PCl_2 fosforuna, -9.39 ppm deki triplet pik ise benzoiloksi grubunun bağlı olduğu fosfora aittir. Fosfazen bileşiklerinde yapıyı karakterize etmede en önemli olan ^{31}P -NMR spektrumdan literatürde belirtildiği gibi fosfazen halkasının bozulmadan benzoiloksi grubunun bağlandığı anlaşılmaktadır (Allcock, 1972).

Elementel analiz ölçümünde **19** bileşiği için %23.57 C (%19.39 C), %2.05 H (%1.16 H) ve %10.09 N (%9.70 N) değerleri elde edildi. Analiz değerleri ile teorik değerler arasında önemli farklar bulunmaktadır. Elde edilen bileşik içinde reaksiyonda kullanılan asit-trietilamin tuzu ve çözücü bulunabileceği düşünülmektedir. NMR spektrumunda bunlara ait pikler görülmektedir.

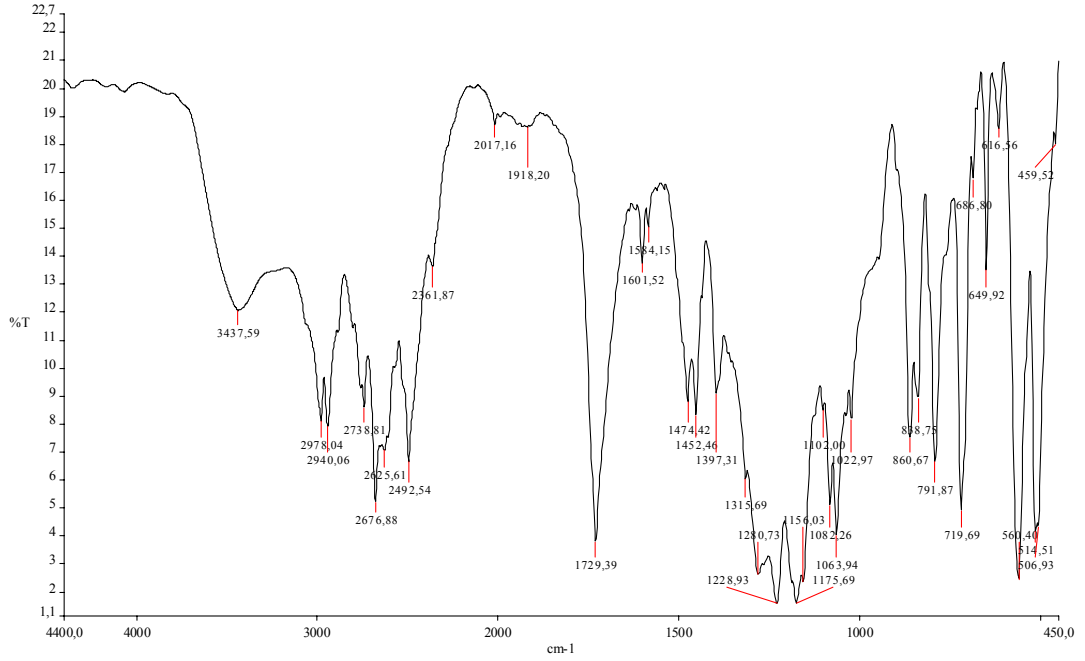
NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde, reaksiyon sonunda elde edilen bileşiğin mono süstitüe 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen olduğu sonucuna varıldı.

4.3. 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(20)

4'ün benzoik asit ile sıcağıdaki reaksiyonundan tam süstitüe ürün elde etmek üzere reaktiflerin miktarları 1:6 mol oranında alındı. Fakat reaksiyon sonunda elde edilen ürün geminal disüstitüe 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (20) olduğu anlaşıldı. Reaksiyonda literatür de belirtildiği gibi benzoik asit anhidrit (18) ve reaksiyona girmeyen benzoik (17) asit elde edildi.

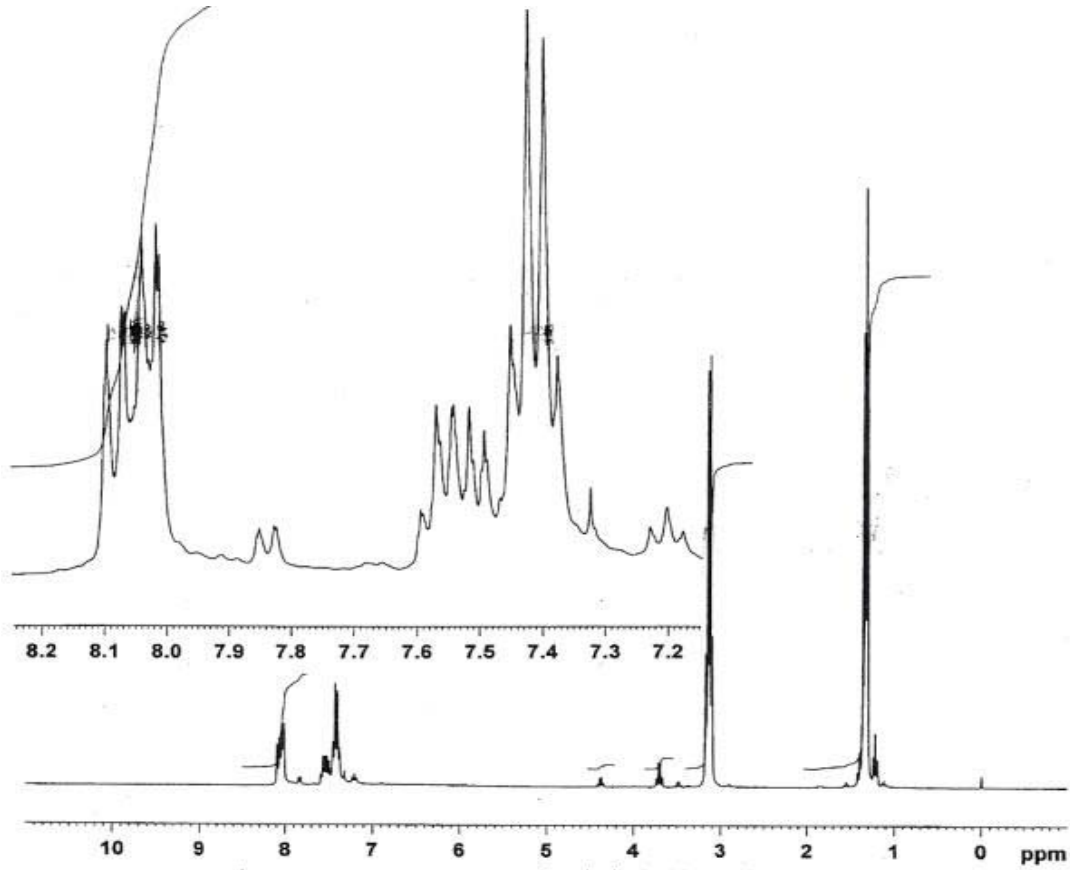


Şekil 4.10. 4 ile benzoik asidin sıcağıdaki reaksiyon denklemi



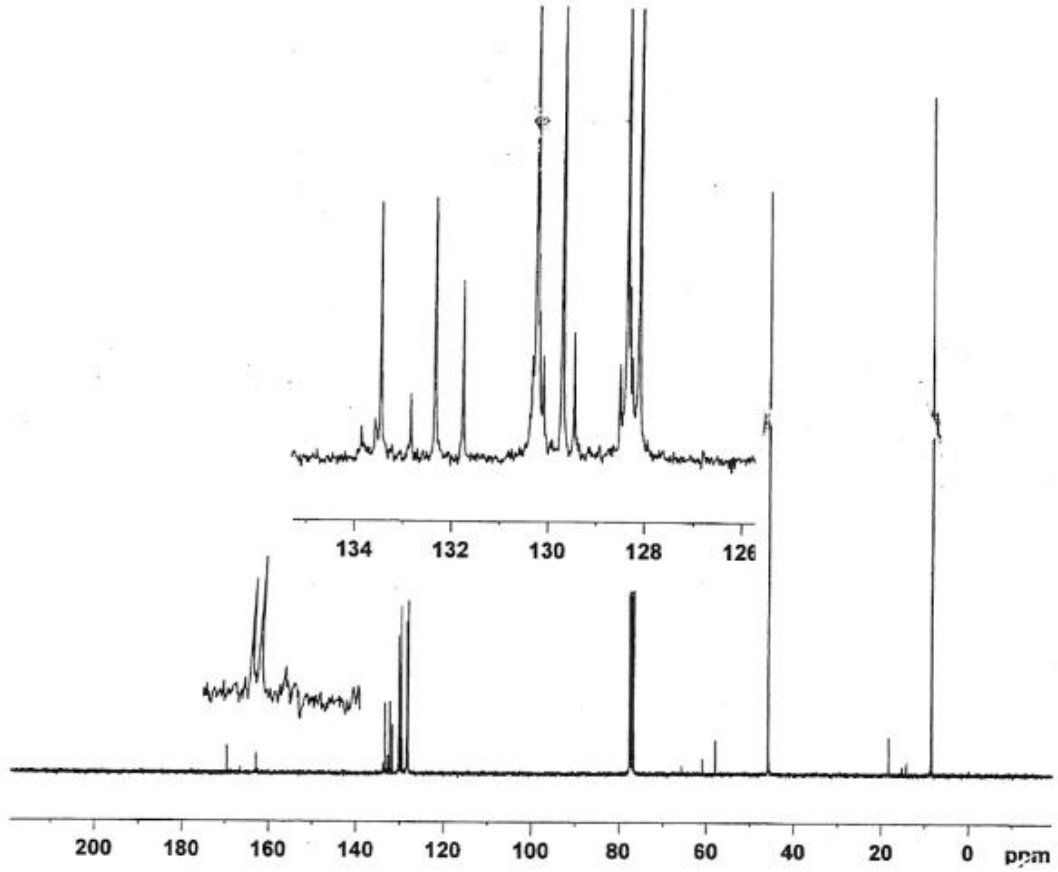
Şekil 4.11. 20 bileşiğinin IR spektrumu

20 bileşiğinin IR spektrumunda; 3440 cm^{-1} de safsızlık olarak bulunan benzoik asit O-H, 3060 cm^{-1} de aromatik C-H, 1729 cm^{-1} de C=O, 1230 cm^{-1} de P=N, 160 cm^{-1} de P-O-C ve 560 ve 500 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler ve yapıya ait diğer pikler de görülmektedir. Benzoik asit C=O piki 1686 cm^{-1} de çıkarken elde edilen fosfazen bileşiğindeki karbonil piki yüksek dalga sayısında çıkmıştır.



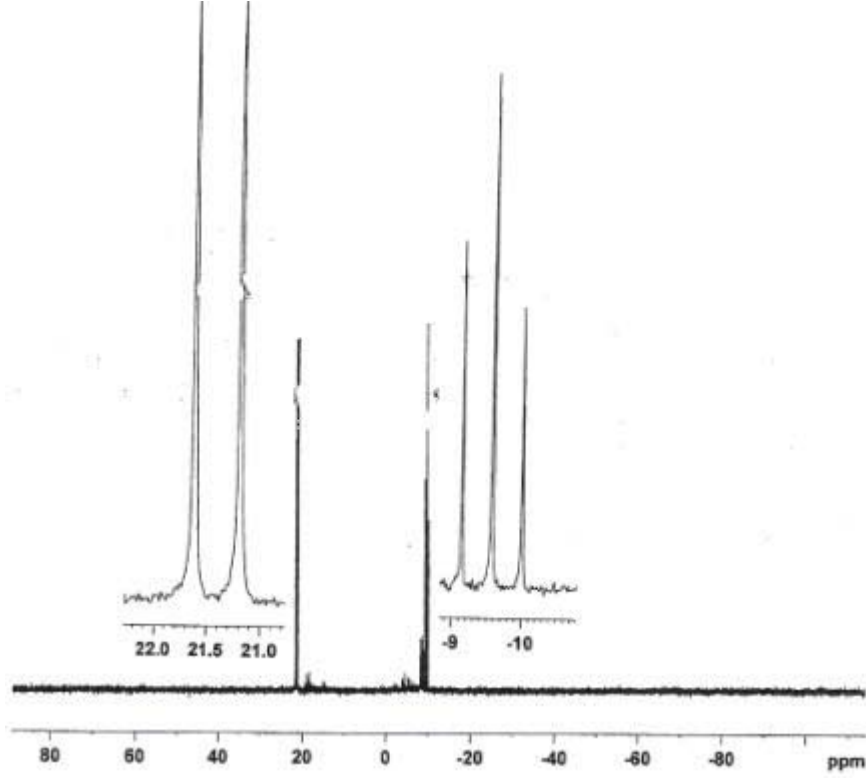
Şekil 4.12. 20 bileşiminin ¹H NMR spektrumu

20 bileşiminde kimyasal çevre bakımından farklı 3 proton türü ¹H-NMR spektrumunda görünmektedir. H₂ ve H₆ protonları dublete H₃, H₄ ve H₅ protonları üçe yarılmış olarak çıkması gerekirken böyle görünmemektedir. Sentezlenen madde içinde safsızlık olarak mono süstitüe fosfazen ve benzoik asite ait pikler olduğu anlaşılmıştır. 19 bileşiminin spektrumu ile karşılaştırılarak spektrum değerlendirilmeye çalışılmıştır. 7.42 ppm'deki üçe yarılmış pik olması gerekirken dörde yarılmış pik aynı kimyasal çevresi olan H₃ ve H₅ protonuna, 7.50 ppm'deki üçlü pik olması gerekirken çoklu pik H₄ protonuna ve 8.00-8.10 ppm'deki iki dublet pik aynı kimyasal çevresi olan H₂ ve H₆ (J_{POCCCH} :7.80 Hz) aittir. Fosfora yakın olan H₂ ve H₆ pikleri ayrı ayrı gözükmemektedir (Arslan, 2003).



Şekil 4.13. **20** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

20 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 120 ile 163 ppm aralığında benzoiloksi sübstitüe aromatik gruba ait pikler görülmektedir. 128.13 ppm'de C_3 ve C_5 , 129.72 ppm'de C_2 ve C_6 , 131.77 ppm'de C_1 , 132.34 ppm'de C_4 ve 163.00 ppm'de C_7 ait piklerdir. Fosfazen fosforuna en yakın olan karbonil karbonu 163 ppm'de ikiye yarılmış olarak görülmüştür ($J_{\text{POC}}=8.13$ Hz.). Bu da fosfazen halkasına karboksil grubunun bağlandığını açık olarak göstermektedir.



Şekil 4.14. **20** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

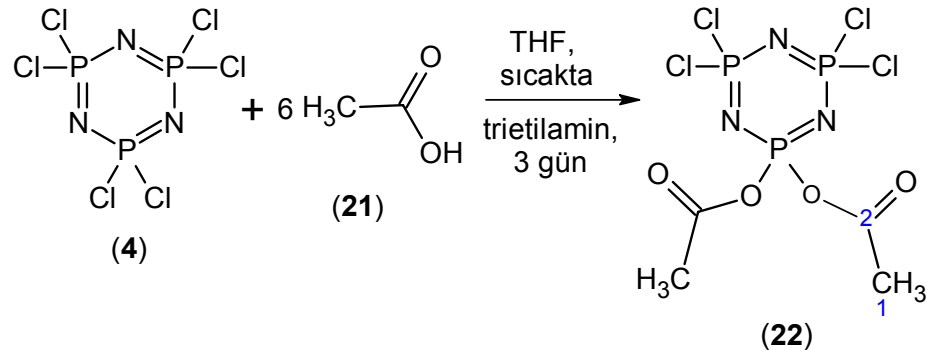
20 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda 21.41 ppm de ikiye ve -9.57 ppm de üçe yarılmış iki farklı fosfor piki görülmektedir. Bu piklerden yapıda kimyasal çevresi farklı iki fosfor bulunduğu anlaşılmaktadır. 21.41 ppm deki dublet PCl_2 fosforuna, -9.57 ppm deki triplet pik ise benzoiloksi grubunun bağlı olduğu fosfora aittir. **19** bileşiğinin spektrumu ile karşılaştırıldığında piklerin farklı yerlerde çıktığı görülmektedir. Fosfazen bileşiklerinde yapıyı karakterize etmede en önemli olan ^{31}P -NMR spektrumdan literatürde belirtildiği gibi fosfazen halkasının bozulmadan benzoiloksi grubunun bağlandığı anlaşılmaktadır.

Elementel analiz ölçümünde **20** bileşiği için %35.59 C (%32.40 C), %2.35 H (%1.94 H) ve %8.85 N (%8.09 N) değerleri elde edildi. Analiz değerleri ile teorik değerler arasında önemli fark bulunmaktadır. Elde edilen bileşik içinde reaksiyonda kullanılan asit-trietilamin tuzu ve çözücü bulunabileceği düşünülmektedir. NMR spektrumunda bunlara ait pikler görülmektedir.

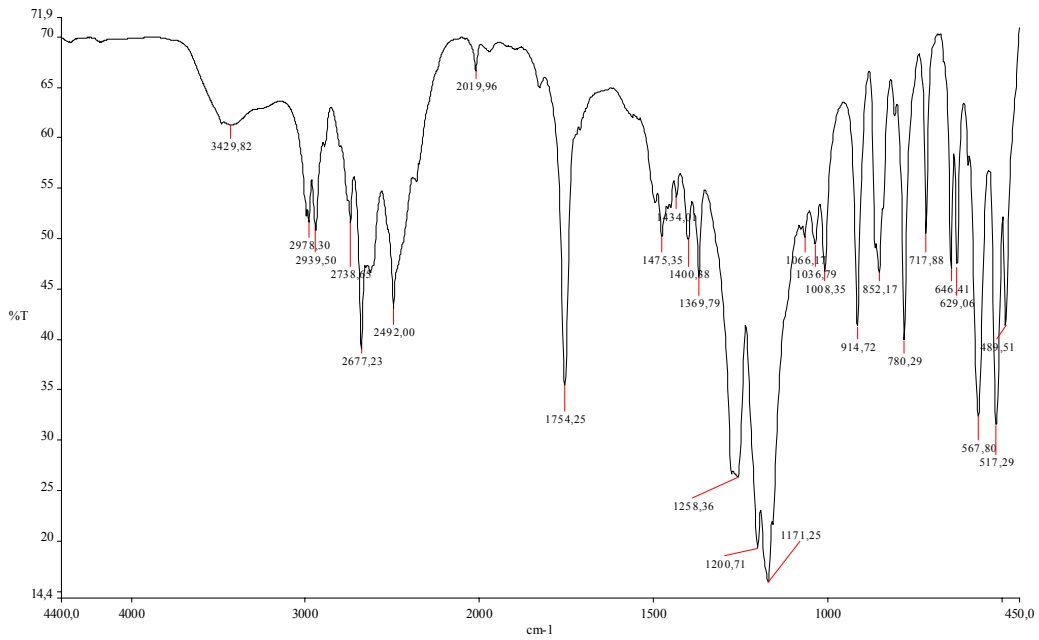
NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde, reaksiyon sonunda elde edilen bileşimin disüstitüe 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen olduğu sonucuna varıldı.

4.3. 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen(22)

4' ün asetik asit ile sıcakta reaksiyonundan tam substitüe ürün elde etmek için reaktiflerin miktarları reaksiyon denkleminde uygun miktarlarda (1:6 mol) alındı. Reaksiyon sonunda saflaştırılan bileşik geminal disüstitüe 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (22) olduğu anlaşıldı.

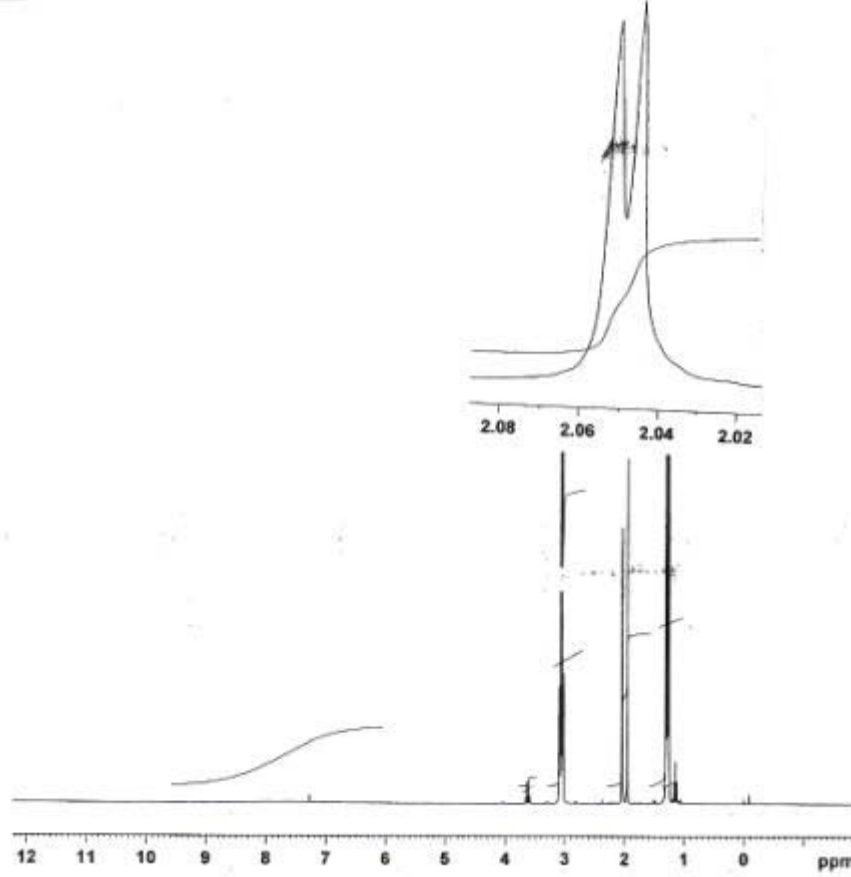


Şekil 4.15. 4 ile asetik asitle reaksiyon denklemi



Şekil 4.16. 22 bileşiminin IR spektrumu

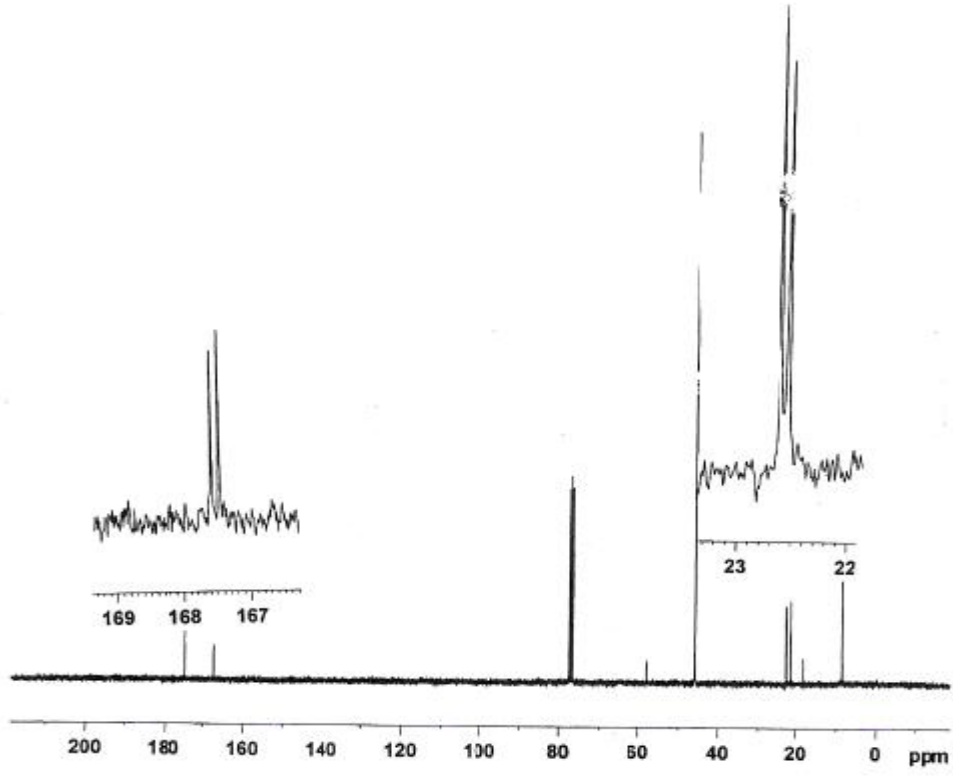
22 bileşiminin IR spektrumunda; 3440 cm^{-1} de safsızlık olarak bulunan benzoik asit O-H, 2978 cm^{-1} de alifatik C-H, 1755 cm^{-1} de C=O, 1200 cm^{-1} de P=N, 1060 cm^{-1} de P-O-C ve 560 ve 500 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler ve yapıya ait diğer pikler de görülmektedir.



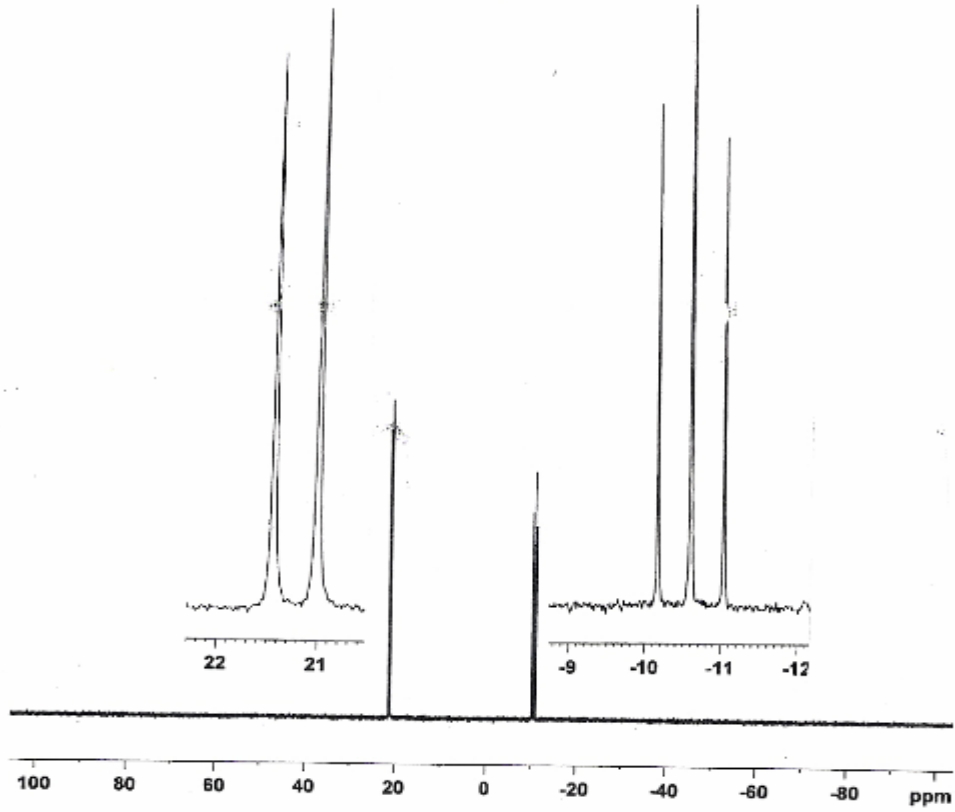
Şekil 4.17. 22 bileşiminin ^1H NMR spektrumu

22 bileşiminin ^1H -NMR spektrumunda yalnız CH_3 protonlarına ait tek pik görünmektedir. 2.05 ppm' de ($J_{\text{POCCH}}=1.76$ Hz.) CH_3 protonları fosfor-hidrojen etkileşmesinden dolayı dublet olarak görülmektedir. Diğer pikler safsızlıklara aittir.

22 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumunda 22.57 ve 167.50 ppm de iki pik vardır. 22.57 ppm' deki C_1 ($J_{\text{POCC}}=5.73$ Hz.), 167.50 ppm' deki C_2 ($J_{\text{POC}}=8.86$ Hz.) aittir. Bu değerlerden fosfazen halkasına asetiloksi grubunun bağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. 22 bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.19. 22 bileşiminin ^{31}P NMR spektrumu

22 bileşiminin ^{31}P -NMR spektrumunda 21.23 ppm de dublet ve -10.60 ppm de triplet olmak üzere iki farklı fosfor piki görülmektedir. Bu piklerden yapıda kimyasal çevresi farklı iki fosfor bulunduğu anlaşılmaktadır. 21.23 ppm' deki dublet PCl_2 fosforuna, -10.60 ppm' deki triplet pik ise asetiloksi grubunun bağlı olduğu fosfora aittir. Fosfazen halkasının bozulmadan asetiloksi grubunun bağlandığı anlaşılmaktadır.

Elementel analiz ölçümünde **22** bileşiği için %17.08 C (%12.17 C), %1.95 H (%1.53 H) ve %10.95 N (%10.64 N) değerleri elde edildi. Analiz değerleri ile teorik değerler arasında önemli fark bulunmaktadır. Elde edilen bileşik içinde reaksiyonda kullanılan asit-trietilamin tuzu ve çözücü bulunabileceği düşünülmektedir. NMR spektrumunda bunlara ait pikler görülmektedir.

NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde, reaksiyon sonunda elde edilen bileşimin disüstitüe 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen olduğu sonucuna varıldı.

4.4. 4'ün Benzamid ve asetamidle reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda elde edilen bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumlarında hiçbir pik gözükmemektedir. Bu da bileşikte fosfor olmadığını göstermektedir. Çalışmada süstitüe fosfazen bileşiği sentezlemek olduğu için diğer analiz sonuçları incelemeye alınmamıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

(NPCl₂)₃ (**4**) ile benzoik asit, asetik asit, benzamid ve asetamidin reaksiyonları THF kaynama sıcaklığında gerçekleştirildi. Benzoik asit ve asetik asidin reaksiyonlarında süsbtitüe siklotrifosfazen bileşikleri snetezlenirken benzamid ve asetamidin reaksiyonlarında süsbtitüe siklotrifosfazen bileşiği elde edilememiştir.

4' ün benzoik asit ve asetik asit ile reaksiyonları THF de hem oda sıcaklığında hem de çözücünün kaynama sıcaklığında üç gün (72 saat) devam ettirildi. Reaksiyonda oluşan HCl trietilamin bazı ile karışım ortamında tutuldu. Oda sıcaklığında, 4'ün benzoik asit ve asetik asitle reaksiyonlarında sırasıyla mono süsbtitüe 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen (**19**), geminal disüsbtitüe 2,2-(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**22**) elde edilmiştir. Çözücünün kaynama sıcaklığında, 4'ün benzoik asit ve asetik asitle reaksiyonlarında sırasıyla geminal disüsbtitüe 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**20**), geminal disüsbtitüe 2,2-(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**22**) elde edilmiştir. Benzoik asidin oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında farklı ürünler elde edilirken, asetik asidin reaksiyonunda değişiklik olmamıştır. Bu reaksiyonlarda bağlanan süsbtitüenlerin sayısını arttırmak için sıcakta ve reaksiyon süresinin uzun tutulması sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerde dikkat çeken diğer bir özellikte erime noktalarıdır. **19** ve **20** bileşiklerinde süsbtitüent sayısı arttıkça erime noktasının düştüğü gözlenmiştir. Eğer böyle bir eğilim olacak olursa tam süsbtitüe benzoiloksi siklotrifosfazen bileşiğinin erime noktası oldukça düşük olacak demektir.

Sentezlenen ürünler ve % verimleri reaksiyon ısısına ve asidin yapısına göre farklılık gösterdiği anlaşılmıştır (Çizelge 5.1.). Benzoik asitle N₃P₃Cl₆ nın reaksiyonu sıcakta gerçekleştirildiğinde geminal disüsbtitüe fosfazen oluşurken oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde mono süsbtitüe fosfazen oluşmuştur. Sıcakta ve aynı reaksiyon süresinde benzoik asit ve asetik asidin **4** ile reaksiyonlarında geminal di süsbtitüe **20**

ve **22** ürünleri elde edilmiştir. Ürünlerin verimleri arasında yaklaşık iki katlık bir fark göze çarpmaktadır. Buda bileşiklerin asitlik gücüyle açıklanabilir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen fosfazen bileşiklerin % olarak verimi

Reaktifler	Sentezlenen Bileşik	Reaksiyon Sıcaklığı	Ürünlerin Miktarı (%)
$N_3P_3Cl_6 + 6C_6H_5COOH$	19	Oda sıcaklığı	15.9
$N_3P_3Cl_6 + 6C_6H_5COOH$	20	Sıcakta	15.5
$N_3P_3Cl_6 + 6CH_3COOH$	22	Oda sıcaklığı	47
$N_3P_3Cl_6 + 6CH_3COOH$	22	Sıcakta	46.1

Elde edilen bileşiklerin yapısını aydınlatmada çok önemli olan ^{31}P NMR spektrumlarının değerleri çizelge 5.2. verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde RCOO grubu bağlı fosfora ait piklerin yüksek alan olan -10 ppm civarında çıktığı görülmektedir. Elektron verici grupların bağlı olduğu fosfor pikleri daha yüksek alanda pik verirken elektron çekici grupların bağlı olduğu fosfor pikleri de daha düşük alan yani yüksek kimyasal kayma aralığında çıkmaktadır (Allcock, 1972). RCOO daki R grupları incelendiğinde CH_3 grubu olduğunda fosfor piki -10.60 ppm de çıkarken C_6H_5 olduğunda ise -9.57 ppm de çıkmıştır. Aynı fosfora bir ve iki benzoiloksi grubu bağlı olduğu bileşiklerin fosfor pikleri incelendiğinde, iki benzoiloksi grubun bağlı olduğu bileşikte kimyasal kayma – bölgeye doğru kaymıştır. Böylece bir ve iki grup bağlı olduğu da anlaşılmaktadır. Etkileşme sabitlerinde çok önemli bir fark yoktur.

Çizelge 5.2. Bileşiklerin ³¹P NMR spektrum değerleri

Bileşik No	Süstitüent (R)	³¹ P NMR	
		δP-Cl ₂ (ppm) (J _{PNP} , Hz.)	δP-OOCR (ppm) (J _{PNP})
4	-	21.20 -	-
19	C ₆ H ₅ COO (mono)	21.48 52.41	-9.39 52.02
20	C ₆ H ₅ COO (di)	21.41 52.11	-9.57 52.17
22	CH ₃ COO (di)	21.23 52.53	-10.60 52.98

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre daha önceki yapılan araştırmalarda gerçekleştirilmeyen benzoiloksi ve asetiloksi süstitüe siklotrifosfazen bileşiklerin sentezlenebileceği anlaşılmıştır. Bu çalışmadan sonra bu konuda daha detaylı çalışma yapıldığında yeni ve daha bilinmeyen sonuçlar elde edileceği düşünmekteyiz. Fosfazen kimyasında yeni bileşikler ve yeni bilgiler üretilmiştir.

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.
- ALLCOCK, H. R., NGO, D. C., PARVEZ, M., and VISSCHER, K. B., 1994. Synthesis and Structures of (p-halogenophenoxy)phosphazenes: Comparison of the Structures of Cyclic and Linear Short-Chain Species. *Inorganic Chemistry*, 33:2090-2102.
- ALLCOCK, H. R., and FULLER, T. J., 1981. Synthesis and Hydrolysis of Hexakis (imidazoly) cyclotriphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:2250-2256.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and HARRIS, P. J., 1983. Mechanism of the Reaction between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene: An Explanation of Bi(cyclophosphazene) Formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:2814-2819.
- ALLEN, C. W., 1994. Linear, Cyclic and Polymeric Phosphazenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 130:137-173.
- ASLAN, F., OZTURK, A. I., and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. *Heteroatom Chemistry*, 14(5):413-416.
- BEZMAN, I. I., and REED, W., R. May 5. Nitrile Formation by Reaction of Triphosponitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts. *T. Am. Chem. Soc.*, 2167-2168.
- BEGEC, S. and KILIC, A., 2005. Phenolysis of Hexachlorocyclotriphosphazatriene. *Heteroatom Chemistry*, 16 (4): 308-310.
- CAGLIOTI, L., POLONI, M., and ROSINI, G., 1968. Phosphonitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids. Formation of Amides and Hydrazides. *The Journal of Organic Chemistry*, 33(7): 2979-2981.
- CIL, E., ARSLAN, M., ASLAN, F., and OZTURK, A. I., 2003. The Synthesis and Characterization of Cycloalkoxy-linear Phosphazenes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 178:1037-1046.
- EMSLEY, J., and HALL, D. 1976. *The Chemistry of Phosphorus*. Harper & Row Publishers, London, 412p.
- OZTURK, A. I., ASLAN, F., CIL, E., ARSLAN, M., and KILIC, A., 2003. The Synthesis and Characterization of Cycloalkoxy-linear Phosphazenes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 178:2097-2105.
- SELEN, B.A., KILIC, Z., CAYLAK, N. 2004. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel Spiro-Crypta-Phosphazenes. Structure Of {Pentane-3-Oxa-N,N' Bis (1,5-Oxybenzyl)-Spiro(Propane-1', 3'-Diamino)- 4,4,6,6 - tetrachlorocyclo - 2 Lambda(5), 4 Lambda(5),6 Lambda(5)-Triphosphazatriene}. Part IX. *Journal Of Molecular Structure*, 707 (1-3): 139-146.
- WALSH, E., J. and SMEGAL, J., 1976. Reaction of Hexachlorocyclotriphosphazene with Amides to Form Nitriles. *Inorg. Chem.*, 15(10): 2565-2566.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ş.Urfa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ş.Urfa' da tamamladı. 1998 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında Harran Üniversitesi'nde yüksek lisansı kazandı.

ÖZET

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazenle benzoik asit, asetik asit, benzamid ve asetamid ile reaksiyonları THF sıcakta gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlarda $N_3P_3Cl_6$ (**4**) ile benzamid ve asetamidin reaksiyonlarında organosübstitüefosfazen bileşikler elde edilemedi.

4 ile benzoik asidin reaksiyonunda sıcakta ve oda sıcaklığında farklı organofosfazenler elde edildi. Oda sıcaklığında 2-(benzoiloksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen (**19**) bileşiği, sıcakta ise 2,2-di(benzoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**20**) bileşiği sentezlendi. Asetik asitle reaksiyonunda sıcakta ve oda sıcaklığında aynı bileşik olan 2,2-di(asetiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**22**) izole edildi.

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler infrared, 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spektroskopisi ve elemental analizle karakterize edildi. **19**, **20** ve **22** bileşiklerinin analizlerinde yapıya uygun değerler görüldü. Fosfazen bileşiklerin yapısını karakterizasyonunda en önemli olan ^{31}P NMR spektrumlarında; **19** bileşiğinde PCl_2 fosforu 21.48 ppm de dublet (J_{PNP} : 52.41 Hz.), $PClOOCCH_5C_6$ fosforu -9.39 ppm de triplet (52.02 Hz.), **20** bileşiğinde PCl_2 fosforu 21.41 ppm de dublet (J_{PNP} : 52.11 Hz.), $P(OOCH_5C_6)_2$ fosforu -9.57 ppm de triplet (52.17 Hz.), **22** bileşiğinde PCl_2 fosforu 21.23 ppm de dublet (J_{PNP} : 52.53 Hz.), $P(OOCH_3C)_2$ fosforu -10.60 ppm de triplet (52.98 Hz.) olarak görüldü.

Bu tez çalışmasının sonunda, daha önce bazı araştırmacılar tarafından incelenen fakat süsbtitüe siklotrifosfazen elde edilemeyen bu reaksiyonlarda asetiloksi ve benzoiloksi süsbtitüe siklotrifofazen bileşikleri sentezlenmiştir.

SUMMARY

In this study, the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl₂)₃](4) with benzoic acid, acetic acid, benzamide and acetamide reagents were performed in THF solvent at temperature boiling of solvent and room temperature under argon atmosphere. Although benzoyloxy and acetyloxy substituted cyclotriphosphazene compounds were obtained in the reactions of 4 with benzoic acid and acetic acid, substituted cyclotriphosphazene compounds were not obtained in the reactions of 4 with benzamide and acetamide.

Different organophosphazene was obtained by the reaction of benzoic acid with I in hot and room temperature. At room temperature, 2-(benzoyloxy)-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazene (19) compound, at hot, 2,2-di(benzoyloxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene (20) compound were synthesized. The 2,2-di(acetyloxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene (22) compound isolated by the reaction with acetic acid in both hot and room temperature.

The characterization of structures of 19, 20 and 22 was carried out by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis. The appropriate values with the structure of the compounds were observed. The important parameter in the characterization of phosphazene compounds in ³¹P NMR spectra, a doublet at 21.48 ppm (*J*_{PNP}:52.41 Hz.) for the PCl₂ phosphorus and a triplet at -9.39 ppm (*J*_{PNP}:52.02 Hz.) for the PClOOCCH₅C₆ phosphorus in compound 19, a doublet at 21.41 ppm (*J*_{PNP}:52.11 Hz.) for the PCl₂ phosphorus and a triplet at -9.57 ppm (*J*_{PNP}:52.17 Hz.) for the P(OOCH₅C₆)₂ phosphorus in compound 20, a doublet at 21.23 ppm (*J*_{PNP}:52.53 Hz.) for the PCl₂ phosphorus and a triplet at -10.60 ppm (*J*_{PNP}:52.98 Hz.) for the P(OOCH₃C)₂ phosphorus in compound 22 were observed.

At the end of this thesis, some benzoyloxy and acetyloxy substituted compounds were synthesized which have been examined by several authors with the lack of their synthesis