

HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ  
AKADEMİK BİLİM DERGİSİ

**HARRAN  
ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK DERGİSİ**

HARRAN UNIVERSITY  
JOURNAL OF ENGINEERING

e-ISSN: 2528-8733



# HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ

*HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING*

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

## **Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Belirli Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazen Üretimi ve Kimyasal Özellikleri**

*Chemical Properties and Production of Organocyclotriphosphazene from Certain Carboxylic Acids by Chemical Precipitation Method*

**Yazar(lar) (Author(s)):** Sultan GÖKTAŞ<sup>1</sup>, Fatih ASLAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ORCID ID: 0000-0002-8415-2073

<sup>2</sup> ORCID ID: 0000-0003-1667-3106

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** GÖKTAŞ S., ASLAN F., “Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Belirli Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazen Üretimi ve Kimyasal Özellikleri”, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 4(3): 19-28, (2019).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>



# Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Belirli Karboksilik Asitlerden Organosiklotrifosfazen Üretimi ve Kimyasal Özellikleri

Sultan GÖKTAŞ<sup>1,\*</sup>, Fatih ASLAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Harran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 63300, Haliliye/ŞANLIURFA

## Öz

Belirli karboksilik asitlerden organosiklotrifosfazen üretimi için THF çözücüsünde ve trietilamin varlığında oda koşullarında heksaklorosiklotrifosfazen ile bazı karboksilik asitlerin tepkimeleri kimyasal çöktürme yöntemiyle yapıldı. Belirli karboksilik asitler olarak 4-kloro-benzoik asit, 2-kloro-benzoik asit ve 2-bromo-benzoik asit kullanıldı. Fosfazen halkasına iki karboksilik asit grubunun bağlandığı bütün tepkimelerde gözlemlendi. Reaksiyonda elde edilen trietilamonyum klorür tuzunun ağırlığı iki tane karboksilik asidin bağlandığını kanıtlamaktadır. Reaksiyonlarda karboksilik asidin anhidridin oluştuğu gözlemlenmesine rağmen karboksilik asidin nitrili ve amidinin oluştuğu gözlemlenmedi. NMR ve FTIR spektroskopileriyle üretilen bileşiklerin yapıları incelendi. Sonuçların endüstriyel, biyomedikal ve kimya mühendisliği uygulamaları için ilgi çekebileceği düşünülmektedir.

## Makale Bilgisi

Başvuru: 22/12/2018

Düzeltilme: 29/12/2018

Kabul: 25/01/2019

## Anahtar Kelimeler

Fosfazen  
Organofosfazen  
Karboksilik Asit  
2-kloro-benzoik asit  
4-kloro-benzoik asit  
2-bromo-benzoik asit

## Keywords

Phosphazene  
Organophosphazene  
Carboxylic Acid  
2-Chloro-Benzoic Acid  
4-Chloro-Benzoic Acid  
2-bromo-benzoic acid

## Chemical Properties and Production of Organocyclotriphosphazene from Certain Carboxylic Acids by Chemical Precipitation Method

## Abstract

For production of organocyclotriphosphazene from the certain carboxylic acids, the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with some carboxylic acids were carried out in THF solvent and the presence of triethylamine at room conditions by chemical precipitation method. 4-chloro-benzoic acid, 2-chloro-benzoic acid and 2-bromo-benzoic acid were used as the certain carboxylic acids. It is observed that two carboxylic acid groups were linked to the phosphazene ring for all the reactions. The obtained weight of triethylamide chloride salt from the reaction was provided the binding of two carboxylic acids. In all the reactions, occurring of the anhydrides of the carboxylic acids were observed whereas, the nitrile and amide of the carboxylic acid were not occurred. By the NMR and FTIR spectroscopy, the structure of the produced compounds was investigated. It has been considered that the results can be attractive for the industrial, biomedical and chemical engineering applications.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nükleofilik davranış betimleyen bileşikler ile nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu verebilen Hekzaklorosiklotrifosfazen oldukça çok çalışılmaktadır. Organosiklotrifosfazenler Bu yöntemle üretilmektedir. Bu tür fosfazenlerin literatürde şimdiye kadar 10.000 den daha çok değişik türde üretilebildiği rapor edilmiştir [1]. Bunların çoğunluğunun değişik amin[2], alkol[3] organolityum[4], fenol[5] ve Grignard[6] gibi bileşiklerden elde edildiği kanıtlanmıştır. Karboksilik asitlerle Hekzaklorosiklotrifosfazen reaksiyonlarına çok çalışılmasına rağmen, literatürden bildiğimiz kadarıyla karboksilik asitlerden Hekzaklorosiklotrifosfazen üretimine çok nadir veya hiç rastlanılmamaktadır [7].

\*İletişim yazarı, e-mail: sultanabbasoglu@mynet.com

1960 ile 1975 yıllarında, Hekzaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitler arasındaki reaksiyonlarla ilgili olarak yoğun çalışmaların yapıldığı rapor edilmiştir [8-10]. Bu çalışmalarda, ortamda hem trietilamin hemde karboksilik asidin sodyum tuzunun olduğu durumlarda karboksilik asit kullanılmıştır. Sözü edilen çalışmalarda, heksaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asidin sodyum tuzuyla reaksiyonlarında bir fosfor bileşiği olduğuna inanılan karboksilik asidin nitrili ve trisodyummetafosfatın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Buna rağmen aynı çalışmalarda, organosiklotrifosfazenin oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu çalışmalardan ziyade yapılan diğer araştırmalarda, trietilamin varlığında karboksilik asit ile heksaklorosiklotrifosfazen reaksiyonundan sadece karboksilik asidin amidinin oluştuğu rapor edilmiş olup organosiklotrifosfazenin yapısının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Yukarıda belirtilen tarihler arasında literatürde konu ile ilgili hiç bir araştırma bulunmamaktadır. Bilindiği gibi, karboksilik asidin fosfazen halkasını bozması gerekeğinden dolayı, nükleofilik yapıda karboksilik asit varlığı mevcut ise nükleofiller ile halofosfazenlerin reaksiyonunda karboksilik asit estere çevrildikten sonra reaksiyonlar oluşabilmektedir [11-18]. 2010 yılında, Uslu ve arkadaşlarının yaptığı bir incelemede, karboksilik asit estere dönüştürülmeden bir amin ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir [19]. Aynı araştırmada, organosiklotrifosfazenin karboksilik asit yapısının varlığına rağmen oluştuğu ve fosfazen halkasına organik grubun amin grubundan bağlandığını rapor edilmiştir. Diğer taraftan, aynı araştırma grubunun 2017'de yaptıkları başka bir araştırmada karboksilik asit içeren aminler ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu neticesinde karboksilik asit estere çevrilmiştir [20].

Bu çalışma, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-klorobenzoik asit ve 2-klorobenzoik asitle reaksiyonlarından, 2,2-di-(4-klorobenzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-klorosiklotrifosfazen, 2,2-di-(2-klorobenzoiloksi)-4,4,6,6-tetra klorosiklotrifosfazenin meydana geldiği spektroskopik inceleme teknikleriyle saptandı. Elde edilen bileşiklerin yapıları reaksiyonda ortaya çıkan trietil amonyum klorürün miktarıyla da orantılıdır. Reaksiyonlarda karboksilik asitlerin anhidritlerin oluştuğu tespit edilirken karboksilik asitlerin nitrilinin veya amidinin meydana çıkmadığı teyit edildi.

## 2. MOLİBDENİN ÇÖZÜMLENDİRME REAKSİYONUNUN TEMELİ (FUNDAMENTAL OF DISSOLUTION REACTION OF MOLYBDENUM)

Molibdenin doğada bulunan tüm formları arasında en düşük enerjili formları oksitli ve sülfürlüdür ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  gibi). Bu nedenle, molibden herhangi bir kimyasal yapıdan başka bir yapıya dönüştürülmeye çalışıldığı sırada (eğer ortamda daha aktif yapılardan klor ve flor yoksa) ortamda bulunabilecek oksijen ve sülfür kaynaklarından yararlanarak en düşük enerjili formlarından birisine dönüşmek istemektedir [2,6]. Bu bilgi bize molibdenin sülfürik asit veya nitrik asitle çözülendirilmesi sırasında molibden en kararlı formu olan oksitli bir yapıya dönüşeceğini bildirmektedir. Bu dönüşüm sırasında molibdenin yükseltgenerek bünyesinde kristal su barındırabilmesi çözültide askıda durmasını sağlamak ve çözünme işlemi gerçekleşmektedir.

Aşağıda verilen reaksiyonlardan da görüleceği üzere saf molibden metali nitrik asit, sülfürik asit ve nitrik+sülfürik asit karışımlarında oda sıcaklığında çözülebileceği termodinamik verilerden (Gibbs enerji değişimi) anlaşılabilir. Fakat bu bilgi reaksiyonun kinetiği veya reaksiyon süresi hakkında herhangi bir bilgi sağlamamaktadır. Birinci denklemdeki reaksiyon bize molibden metalinin sülfürik asit içerisinde çözülebileceği göstermektedir, ancak sülfürik asidin kükürt dioksit, su ve oksijene parçalanması için 4 nolu reaksiyon sıcaklığın  $625^\circ\text{C}$  ve üstünde gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bilgi ışığında molibden metalini sülfürik asit içerisinde yüksek sıcaklıkta kavurarak veya eritiş yapılarak çözülebileceği anlaşılmıştır [2,9].

## 2. MATERYAL, METOT VE BULGULAR (MATERIAL, METHOD AND FINDINGS)

### 2.1. MATERYAL (MATERIALS)

Aldrich firmasından temin edilen Hekzaklorosiklotrifosfazen, 4-klorobenzoik asit ve 2-kloro-benzoik asit ve trietilaminlere herhangi bir ön saflaştırma işlemi yapılmadan, tepkimelerde kullanıldı. Reaksiyonlarda ve elde edilen ürün bileşiklerin saflaştırılmasında diklorometan, aseton, THF ve n-hekzan kimyasal çözücülerini kullanıldı. Ayrıca, silica jel F254 ince tabaka ve silica jel sırasıyla saflaştırma işlemi için ve

kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Bu bileşiklerin çözeltileri geleneksel kimyasal çözelti çöktürme yöntemiyle gerçekleştirildi.

Elde edilen ürün bileşiklerin kimyasal yapısı geleneksel NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ve FTIR spektroskopi analizleriyle incelendi. Ürün maddelerin NMR'leri aseton-D çözücüsünde gerçekleştirildi. FTIR spektroskopi analizleri ATR li Shimadzu mini ölçüm cihazı ile yapıldı.

## 2.2. METOT VE BULGULAR (METHOD AND FINDINGS)

### 2.2.1. HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE 4-KLORO-BENZOİK ASİDİN TEPKİMESİ

Oda koşullarında 0,25 gr (0,730 mmol) Hekzaklorosiklotrifosfazenin ve 1,25 mL (8,755 mmol) trietilaminin 30 mL THF deki çözeltisine, 1,88 gr (8,755 mmol) 4-klorobenzoik asidin 10 mL THF çözeltisi damla damla eklendi. Söz edilen reaksiyon oda koşullarında 72 saat sürdürüldü. Bu süreç nihayetinde meydana gelen tuz süzülerek ortamdaki alındı. Toplam solüsyonun çözücüsü de ortamdaki uzaklaştırıldı. Saflaştırma işlemi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}(5/1)$  çözücülerini karışımında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle gerçekleştirildi. 4-kloro-benzoik asidin anhidridin kolona ilk gelen madde olduğu gözlemlendi. Sonra sırasıyla kolona gelen maddelerin tepkimeye girmeyen 4-kloro-benzoik asit, 2,2-di-(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen (bileşik 4) olduğu yapılan analizlerden gözlemlendi.

Diğer taraftan bileşik 1 solüsyonuna ait çözücü ortamdaki ayrıştırıldı ve oda koşullarında kurutuldu. En son oluşan beyaz katı ürünün %15 verimle elde edildiği teyit edildi (e. n.: 167 °C). Elde edilen ürünün FTIR analiz sonuçları  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden şöyle sıralanabilir: 1733 ve 1705  $\text{cm}^{-1}$  (sim. ve asim C=O), 1243, 1208, 1185, 1170  $\text{cm}^{-1}$  (P=N), 1027  $\text{cm}^{-1}$  (P-OCO), 859  $\text{cm}^{-1}$  (P=N-P), 578 ve 513  $\text{cm}^{-1}$  (P-Cl).

Söz konusu sonuç ürününün NMR spektroskopisiyle alınan sonuçları ise şöyle sıralanabilir:  $^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):8.03 (ikili), 7.57 (ikili), 2.90 ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) içinde  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.05 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):205.42 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 162.37 ( $\text{C}_7$ ), 139.29 ( $\text{C}_4$ ), 131.58 ( $\text{C}_3, \text{C}_5$ ), 129.47 ( $\text{C}_1$ ), 128.85 ( $\text{C}_2, \text{C}_6$ ), 29.0 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi):19.45 (ikili,  $\text{PCl}_2$ ), -12.32 (üçlü,  $\text{P}(\text{OCC}_6\text{H}_5)_2$ ).

### 2.2.2. HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE 2-KLORO-BENZOİK ASİDİN TEPKİMESİ

Oda koşullarında 0,25 gr (0,730 mmol) Hekzaklorosiklotrifosfazenin ve 1,25 mL (8,755 mmol) trietilaminin 30 mL THF deki çözeltisine, 1,88 gr (8,755 mmol) 2-klorobenzoik asidin 10 mL THF çözeltisi damla damla eklendi. Söz edilen reaksiyon oda koşullarında 72 saat sürdürüldü. Bu süreç tamamlandıktan sonra ortaya çıkan tuzlar süzülerek ortamdaki alındı. Çözücülerde solüsyondaki uzaklaştırıldı. Saflaştırma süreci  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}(5/1)$  çözücülerini karışımı varlığında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle yapıldı. İlk olarak kolonda, 2-kloro-benzoik asidin anhidridini, ikinci olarak tepkimeye girmeyen 4-kloro-benzoik asit ve son olarak 2,2-di-(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen (Bileşik 5) maddelerinin geldiği analiz sonuçlarından tespit edildi.

Bileşik 5 solüsyonuna ait çözücü ortamdaki uzaklaştırıldı. Kalan madde oda şartlarında kurutuldu. Son olarak elde kalan beyaz katı %15 verimle sentezlenmiştir (e. n.: 147 °C). Katı beyaz renkli ürünün FTIR analiz sonuçları  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden şöyle sıralanabilir: 1730 ve 1703  $\text{cm}^{-1}$  (sim. ve asim C=O), 1235, 1215, 1195, 1165  $\text{cm}^{-1}$  (P=N), 1025  $\text{cm}^{-1}$  (P-OCO), 855  $\text{cm}^{-1}$  (P=N-P), 575 ve 513  $\text{cm}^{-1}$  (P-Cl).

Benzer biçimde  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisiyle alınan sonuçlarda şöyle sıralanabilir:  $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):8.00 (ikili),7.55 (üçlü), 7,51 (ikili ), 7,45 (üçlü), 3,22 ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) içinde  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,08 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):205.42 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 161.57 (ikili, C=O), 133,79, 133,51, 132,34, 131,17, 129,60, 127,11, 29.0 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi):20,05 (ikili,  $\text{PCl}_2$ ), -12.43 (üçlü,  $\text{P}(\text{OCC}_6\text{H}_5)_2$ ).

### 2.2.3. HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE 2-BROMO-BENZOİK ASİDİN TEPKİMESİ

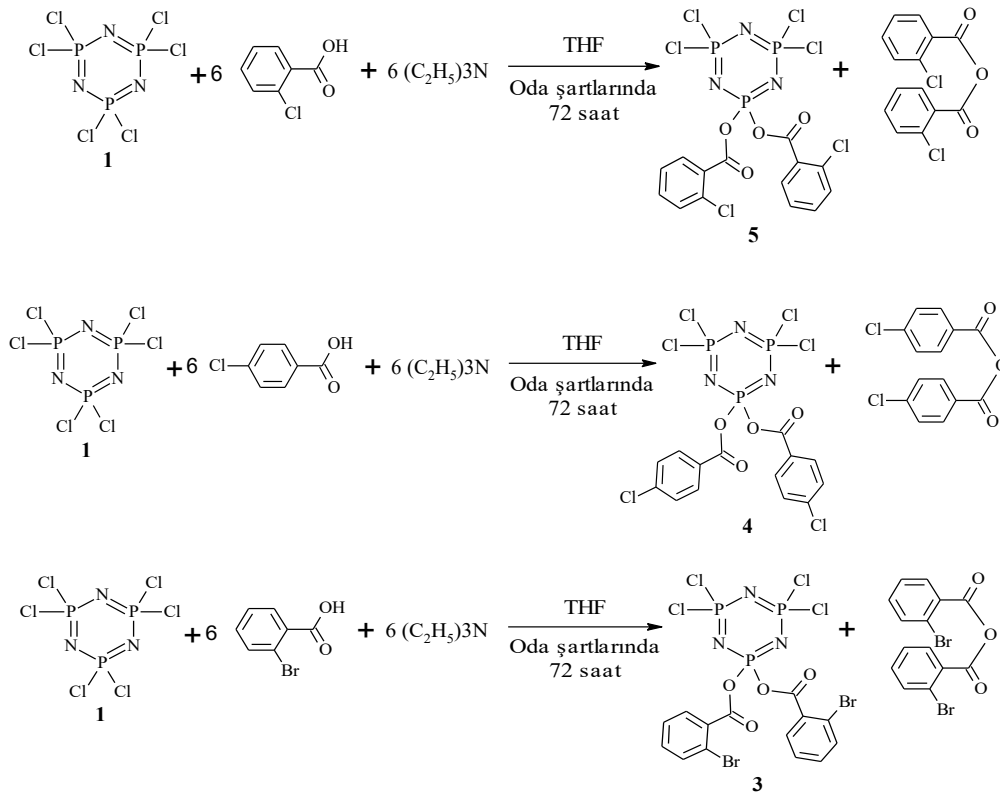
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-bromo-benzoik asidin reaksiyonu yukarıdaki detayları verilen Hekzaklorosiklotrifosfazenin 2-kloro-benzoik asidin ve 2-kloro-benzoik asidin tepkimeleriyle aynı deneysel şartlarda oluşturuldu.

Son olarak üretilen katı beyaz renkli maddenin FTIR analiz sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir: 1725 ve 1697  $\text{cm}^{-1}$  (sim. ve asim C=O), 1237, 1221 ve 1184  $\text{cm}^{-1}$  (P=N), 1029  $\text{cm}^{-1}$  (P-OCO), 846  $\text{cm}^{-1}$  (P=N-P), 588 ve 521  $\text{cm}^{-1}$  (P-Cl).

NMR spektroskopisinde ise  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  için şu sonuçlar sıralanabilir:  $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):7,95 (ikili),7,78 (ikili), 7,5-7,4 (üçlü pikler) 2,90 ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) içinde  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,05 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):205,42 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 162,00 ( $\text{C}_7$ ), 134,56 ( $\text{C}_4$ ), 133,48 ( $\text{C}_3, \text{C}_5$ ), 132,26 ( $\text{C}_1$ ), 131,60, 128,85 ( $\text{C}_2, \text{C}_6$ ), 29,0 ( $\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi):20,10 (ikili,  $\text{PCl}_2$ ), -12,06 (üçlü,  $\text{P}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ).

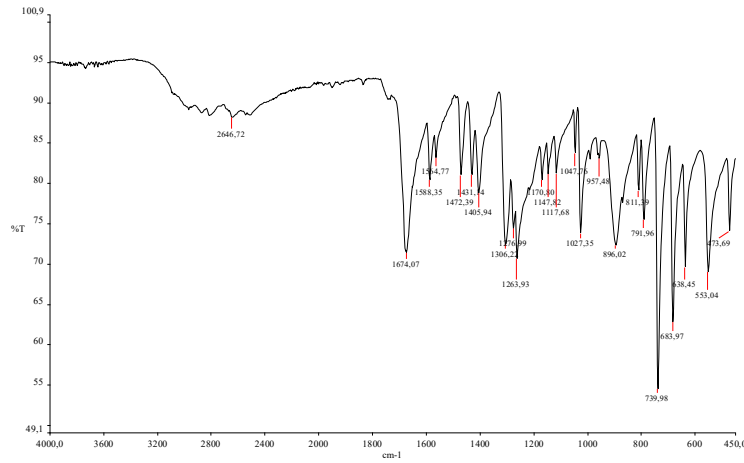
### 3. SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Geleneksel çözelti tabanlı kimyasal çöktürme metodu ile karboksilik asitlerden organosiklotrifosfazen elde etmek amacıyla heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-kloro-benzoik asit, 2-kloro-benzoik asit reaksiyonları oda şartlarında THF çözücüsünde yapıldı. Bu reaksiyonlar için önerilen kimyasal denklemler Şekil 1 de verilmiştir. Zayıf bir baz olan trietilamin reaksiyonda ortaya çıkan HCl' yi tutmak amacıyla kullanılmıştır. 72 saat süren reaksiyon sonucunda oluşan tuzlar süzülerek ortamdan alındı ve oda koşullarında kurutuldu. Tüm reaksiyonlarda 0,196 g tuz oluştu (teorik anlamda iki mol klora karşılık trietilamonyum klorür miktarı:0,198 gr). Bu sonuç reaksiyonlarda iki klorün yer değiştirdiğini teyit etmektedir. Reaksiyonlarda meydana gelen organosiklotrifosfazen ince tabaka ve kolon kromatografileri tekniğiyle saflaştırılmıştır. Elde edilen kimyasal bileşiklerin yapıları FTIR ve NMR spektroskopisi analiz yöntemleriyle saptandı. Bu yöntemlerin analiz sonuçları aşağıda ispatlandığı gibi elde edilen kimyasal bileşikler için önerilen yapıları güçlü bir şekilde desteklemektedir.

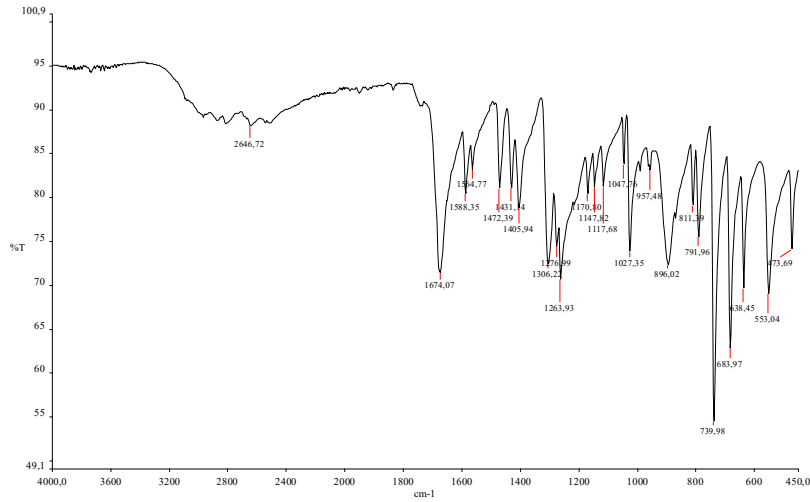


**Şekil 1.** Sırasıyla 2,2-di(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin (5), 2,2-di(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin (4) ve 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen (3) ait kimyasal reaksiyon denklemleri

Maddelerdeki fonksiyonel gruplar, moleküler geometri, moleküller arası ve moleküler içi etkileşimler hakkında bilgi sahibi olmak ve detaylarını anlamak için genellikle FTIR spektroskopisi analiz metodu kullanılır. Bu çalışmada, FTIR ölçümleri 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında ve oda sıcaklığında yapıldı. Maddenin soğurma pikleri ve bantlarının pozisyonu kimyasal bileşenleri ve morfoljik yapısına göre değişebilir. Şekil-2 ve 3 'te bileşik 5 ve 3'e ait FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlardan görüldüğü gibi, organosiklotrifosazenlerin FTIR analizlerinde karakteristik olan simetrik ve asimetrik C=O, P=N, P-OCO ve P-Cl bağlarına ait piklerin varlığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, tüm bileşiklerde karbonil pikleri 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında simetrik ve asimetrik karbonil nedeniyle ikili pik olarak ortaya çıktığı bulunmuştur. FTIR spektrumlarından fosfazen bileşiklerine ait karakteristik soğurma pikleri olan P=N bağlarının 1250  $\text{cm}^{-1}$  ile 1130  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki dalga sayılarında pikleri mevcuttur. Gözlemlenen pikler P=N yapısının bozulmadığını yansıtmaktadır. Spektrumlarda 1050-1020  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında gözlemlenen piklerin karboksilik asit grubunun fosfazen halkasına bağlandığını (P-OCO) teyit eden en önemli bir kanıttır. Bu piklerden ziyade spektrumlarda 580  $\text{cm}^{-1}$  ile 510  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasındaki pikler bileşik yapılarında P-Cl bağlarının bulunduğunu da kanıtlamaktadır.



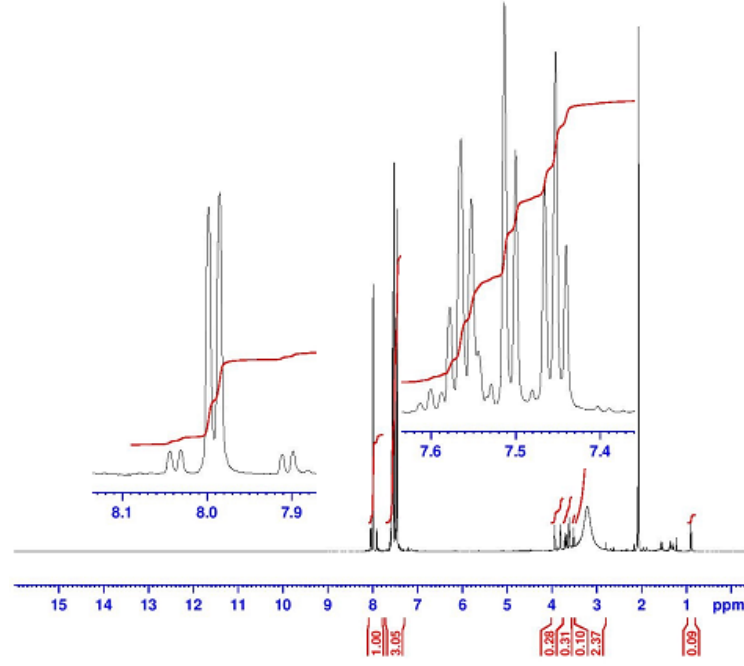
Şekil 2. 2,2-di-(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin FTIR spektrumu



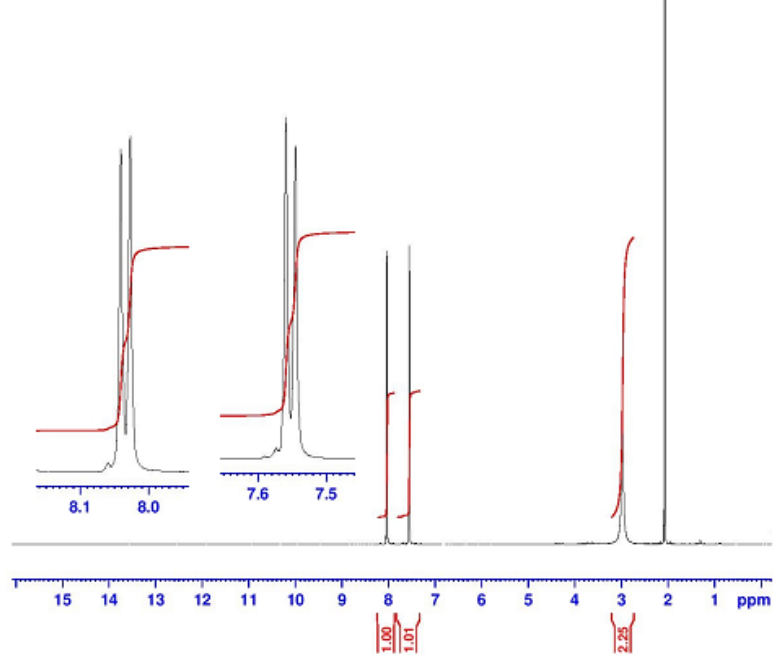
Şekil 3. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin FTIR spektrumu

Çeşitli çekirdeklerin çalışılmasında ve organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan NMR spektroskopisi güçlü bir analiz metodudur. Bu çalışmada sentezlenen kimyasal bileşiklere ait analiz spektrumları oda koşullarında 0-16 ppm aralığında yapıldı. Metot ve bulgular bölümünde, üretilen maddelerin  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR analiz sonuçları açıkça belirtilmiştir. Bileşik 2 ve 1'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumları Şekil-4 ve 5'te gösterilmiştir. Şekillerde verilen spektrumlardan bileşik 2 ve 1'in 6 ile 8 ppm'de keskin piklerin olduğu gözlemlenmiştir. 12 ile 14 ppm arasındaki karakteristik asit proton

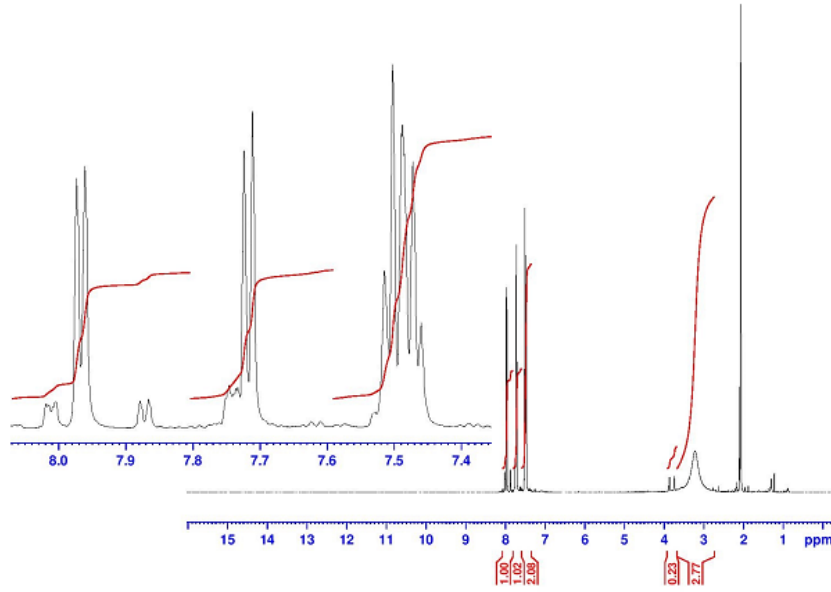
piklerin (karboksilik asit ve tuzlarına özgü) olmaması sentezlenen bileşiklerde karboksilik asit ve asit-baz tuzu olmadığını açıkça yansıtmaktadır.



Şekil 4. 2,2-di-(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



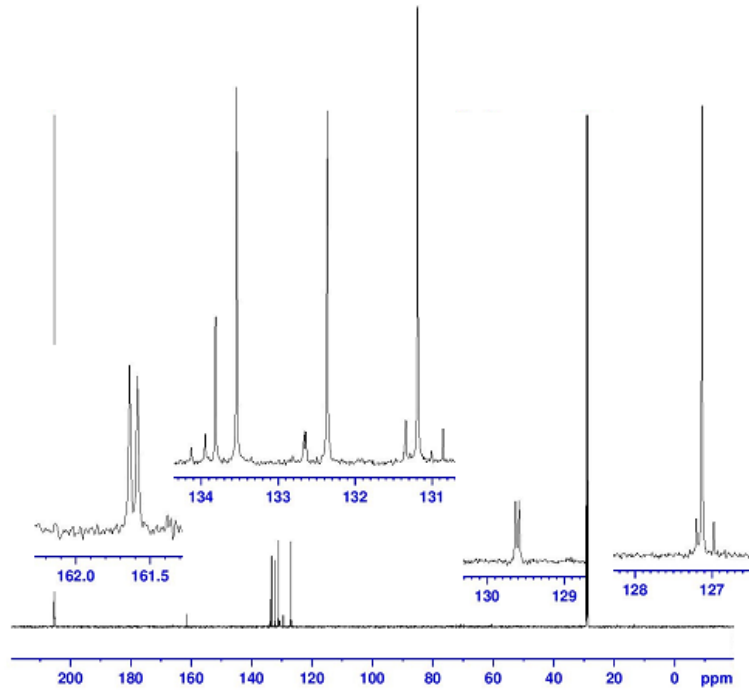
Şekil 5. 2,2-di-(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 6. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

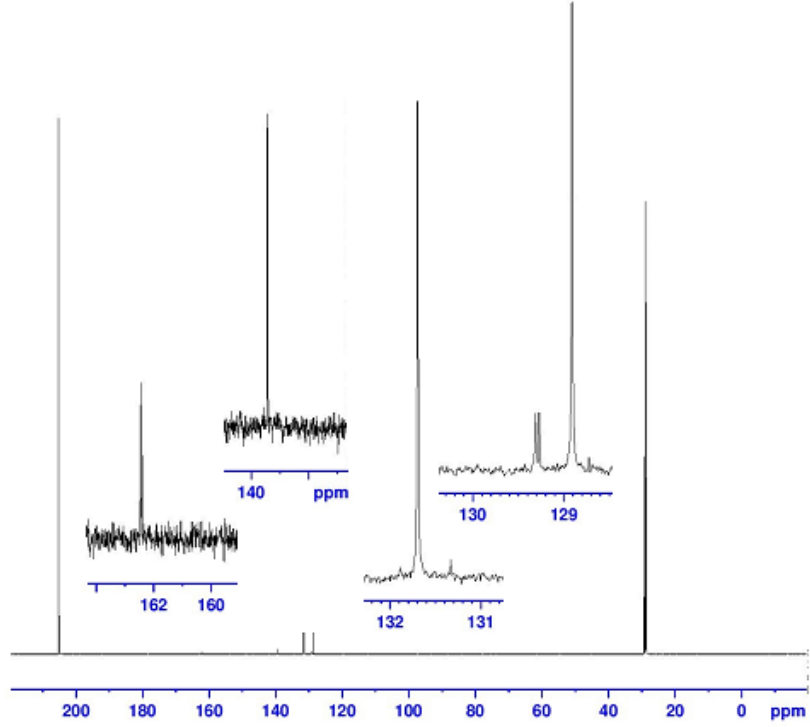
Bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında Şekil 7, 8 ve 9 'da görülmektedir. Bu spektrumlarda 160 ile 170 ppm arasında görülen pikler muhtemelen karbonil piklerin simetrik ve asimetricliklerinden kaynaklandığı gözlemlendi. Aromatik yapıdan meydana gelen 2,2-di-(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen ve 2,2-di-(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin karakteristik pikleri 120 ile 140 ppm arasında bulundu.

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR analizlerinden aromatik yapıdan oluşan bileşik 1 ve 2 için olması gereken yapıları güçlü bir şekilde desteklediği ve söz konusu bileşiklerde karboksilik asit veya tuzu gibi safsızlıkların olmadığını kesinlikle anlaşılmış ve teyit edilmiştir.

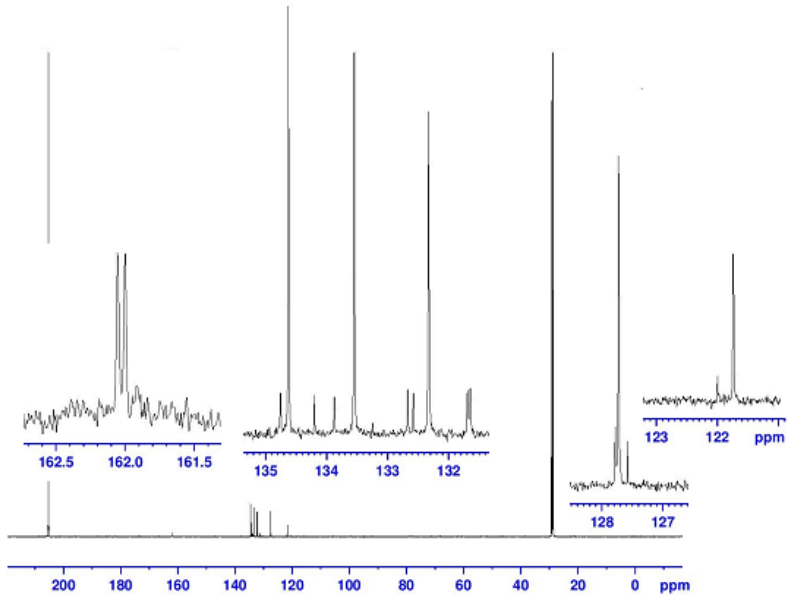


Şekil 7. 2,2-di-(2-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu





Şekil 8. 2,2-di-(4-kloro-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazenin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 9. 2,2-di(2-bromo-benzoiloksi)-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazenin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

<sup>31</sup>P NMR spektroskopisinde fosfazen yapılarının belirlenmesinde en önemli analiz yöntemlerinden biridir. <sup>31</sup>P NMR analiz sonuçlarından, tüm bileşiklerin 17-20 ppm ve -9 ile -16 ppm aralıklarında sırasıyla P(OCOAr(R)) ait ikili ve üçlü pik sinyallerinin bulunduğu gözlemlendi. Gözlemlenen pikler, sentezlenen kimyasal bileşik yapılarının iki farklı fosfora sahip olduğu kanıtlandı. Söz konusu bileşiklerin NMR spektrumlarından iki karboksilik asidin tüm bileşiklerdeki fosfozen grubunun aynı fosforuna bağlandığı teyit edildi.

Bu sonuca göre, iki karboksilik asit farklı fosforlara bağlansaydı spektrum analizindeki pik sinyalleri PClOCOAr(R) için ikili ve PCl<sub>2</sub> için üçlü olarak elde edilecekti. Dolayısıyla elde edilen bütün bulgu ve analiz sonuçları istenilen yapının elde edildiğini güçlü bir şekilde desteklemektedir.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, kimyasal çöktürme metoduyla karboksilik asit ve fosfazenerin reaksiyonu sonucu güncel literatürde şimdiye kadar hiç gözlemlenmemiş yeni sonuçlar bulundu. Bu sonuçlar şöyle sıralanabilir: Karboksilik asitlerle heksaklorosiklotrifosfazenin yerdeğiştirme reaksiyonu verdiği (1); sözü edilen yerdeğiştirme reaksiyonu sonucunda organosiklotrifosfazenin elde edildiği (2); aromatik karboksilik asitlerden üç grup organosiklotrifosfazen oluştuğu (3); reaksiyonlarda fosfozen halkasıyla iki karboksilik asidin bağ kurduğu (4); reaksiyonlarda literatürden farklı olarak karboksilik asitlerin anhidritlerinin meydana geldiği ve karboksilik asitlerin nitrillerinin veya amidlerinin oluşmadığı (5); reaksiyon boyunca oluşan trietilamonyum klorürün yerdeğişen iki mol klora denk geldiği (6); ve oluşan organosiklotrifosfazenerin oda koşullarında kararlı olduğu gözlemlendi. Bulunan sonuçlar, kimyadaki fosfozenler konusunda yeni bir çalışma alanı açabilecek potansiyele sahiptir; çünkü bu çalışmada sentezlenen organosiklotrifosfazenerin birçok fiziksel, kimyasal, biyolojik ve spektroskopik özellikleri henüz araştırılmamıştır. Bu nedenlerden dolayı bu tür organosiklotrifosfazenerler endüstriyel, biyomedikal ve kimya mühendisliği uygulamaları için çok güçlü bir potansiyele sahiptir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmamız HÜBAK tarafından 13099 numaralı projesi kapsamında desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. Gleria, R. D., Jaeger, "Aspects of phosphazene research" J. Inorg. Org. Polym., 2001, 11, pp.1-45.
- [2] S. B. Kocak, S. A., Z. A. Ozturk, T. Hokelek, Y. Oner, L. Acik, "Syntheses, spectroscopic properties, crystal structures, biological activities, and DNA interactions of heterocyclic amine substituted spiro-ansa-spiro- and spiro-bino-spiro-phosphazenes" Inorganica Chimica Acta , 2015, 406 , pp. 160-170.
- [3] C. J. Orme, M. K. Harrup, J. D. McCoy, D. H. Weinkauf, F. F. Stewart, "Pervaporation of water-dye, alcohol-dye, and water-alcohol mixtures using a polyphosphazene membrane" Journal Of Membrane Science, 2013, 197, 1-2, pp. 89-101.
- [4] H. R. Allcock, J. L. Desorcie, and G. H. Riding, "The organometallic chemistry of phosphazenes" Polyhedron, 1987, 6, pp. 119-157.
- [5] F. Aslan, A. I. Oztürk, B. Soylemez, "Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N<sub>2</sub> atmosphere" Journal of Molecular Structure, 2017, 1137, pp.387-395.
- [6] F. Aslan, A. I. Ozturk, M. Arslan, "The Reaction of *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents" Heteroatom Chemistry, 2003, 14, 5, pp. 413-416.
- [7] H. R. Allcock, "Phosphorue-Nitrogen Compounds," Academic Press (New York and London), 1972, pp. 279- 281.
- [8] I. I. Bezman, W. R. Reed, "Nitrile Formation by Reaction of Triphosponitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts," J. Am. Chem Soc. 1960, Vol. 82 (May 5), pp. 2167-2168.
- [9] L. Cagliotti, M. Poloni, G. Rosini, "Phosponitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids. Formation of Amides and Hydrazides," The Journal of Organic Chemistry, 1968, Vol. 99(No. 7), pp. 2979-2981.
- [10] M. Yokoyama, Y. Cho, R. Aida, "Reactions of Triphosponitrilic Chloride with Carboxylic Acids," Kgyo Kagaku Zasshi, 1963, 66, pp. 609-613.

- [11] A. Kılıç, S. Begeç, Z. Kılıç, T. Hökelek, “Phosphorus–nitrogen compounds: Part V. Phenolysis of p-trichloro-n-dichlorophosphorylmonophosphazene and the crystal structure of 1-(dichlorophosphinyl)-2-chloro-2,2-bis(2,4,6-tri-tertbutylphenoxy) phosphazene”, *Journal of Molecular Structure*, 2000, 516, pp. 255-262.
- [12] H. R. Allcock, R. Prange, “Poly(phosphazene-ethylene oxide) Di- and Triblock Copolymers as Solid Polymer Electrolytes”, *Macromolecules*, 2001, 34, pp. 4563-4570.
- [13] W. C. Allen, “The chemistry of phosphazenes”, *Journal of Chemical Society, Chemical Communication* 1870, 32 pp. 152-157.
- [14] G. Bulloch, R. Keat, “Aminolysis reactions of 1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene,  $Cl_2P(O) \cdot N_xPCl_3$ ” *Inorganica Chimica Acta*, 1979, 33, pp. 245-248.
- [15] D. E. Brown, K. Ramachandran, K. R. Carter C. W. Allen, “Poly[(vinylxy)cyclophosphazenes],” *Macromolecules*, 2001, 34, pp. 2870–2875.
- [16] M. Gümüşdereliolu, A. Gür, “Synthesis, characterization, in vitro degradation and cytotoxicity of poly[bis(ethyl 4-aminobutyro) phosphazene]” *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 52, pp. 71–80.
- [17] Y. Zhu, J. Fu, L. Zhu, X. Tang, X. Huang, “Preparation of novel hybrid inorganic–organic hollow microspheres via a self-template approach” *Polymers International*, 57, pp. 449–453, 2008.
- [18] B. Baroli, G. Delogu, A.M. Fadda, G. Podda C. Sinico, “Vesicle formation from hexasubstituted cyclophosphazenic derivatives,” *International Journal of Pharmacy*, 183, pp. 101–107, 1999.
- [19] A. Uslu, Ş. Güvenaltın, “The Investigation of Structural and Thermosensitive Properties of New Phosphazene Derivatives Bearing Glycol and Amino Acid,” *Dalton Trans.* 2010, 39, pp.10685-10691.
- [20] A. Uslu, C. M. Balcı, F. Yuksel, E. Ozcan, S. Dural, S. Besli, “The investigation of thermosensitive properties of phosphazenederivatives bearing amino acid ester groups,” *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1136, pp. 90-99.