

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TRİETİL AMİN BAZ VARLIĞINDA HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN  
İLE BAZI FORMİL FENOL TÜREVLERİNİN TEPKİMESİNDEN OLUŞAN  
ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN YAPISI**

**Sercan CANKATAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2020**

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Sercan CANKATAR'ın hazırladığı "Trietil Amin Baz Varlığında Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Bazı Formil Fenol Türevlerinin Tepkimesinden Oluşan Organosiklotrifosfazenlerin Yapısı" konulu bu çalışma 14/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

İmza  


Üye : Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK



Üye : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ



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

**Doç. Dr. İsmail HİLALİ**  
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
Proje No: 19171

**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
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenler.....	2
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. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-fenolün tepkimesi.....	7
3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 2-formil-fenolün tepkimesi.....	8
3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesi.....	8
3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesi....	9
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesi.....	10
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	13
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı.....	11
4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı.....	13
4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı.....	14
4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı.....	15
4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı.....	17
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	18
KAYNAKLAR.....	20
ÖZGEÇMİŞ.....	22

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TRİETİL AMİN BAZ VARLIĞINDA HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE BAZI FORMİL FENOL TÜREVLERİNİN TEPKİMESİNDEN OLUŞAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN YAPISI

Sercan CANKATAR

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN  
YIL: 2020, Sayfa: 23

Bu çalışmada, ile bazı formil taşıyan fenol türevlerinin tepkimeleri trietilamin varlığında hekza substitüe organosiklotrifosfazen elde etmek için gerçekleştirildi. Formil fenol türevi olarak 4-formil-fenol, 2-formil-fenol, 4-formil-3-metoksi-fenol, 4-formil-2-nitro-fenol ve 2-formil-6-metoksi-fenol bileşikleri kullanıldı. Yalnız, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesinden hekza substitüe organosiklotrifosfazen oluştu. Formil gruptan başka grup taşıyan 4-formil-fenol ve 2-formil-fenolden hem hekza substitüe hem de tetra substitüe organosiklotrifosfazenler oluştuğu belirlendi. Metoksi grup taşıyan formil-fenol türevleri olan 4-formil-3-metoksi-fenol ve 2-formil-6-metoksi-fenollerden çok sayıda organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi. Bileşiklerin yapıları <sup>31</sup>P NMR spektroskopisiyle ve oluşan trietilamonyum klorür tuzunun miktarının belirlenmesinden ibaret olan gravimetrik analizlerle belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen.

## ABSTRACT

MSc Thesis

### STRUCTURE OF ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENES FORMED FROM THE REACTION OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE AND SOME FORMYL PHENOL DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF TRIETHYL AMINE BASE

Sercan CANKATAR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN  
Year: 2020, Page: 23

In this study, the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with some formyl-phenol derivatives were performed to obtain hexa substituted organocyclotriphosphazene in the presence of triethylamine. 4-formyl-phenol, 2-formyl-phenol, 4-formyl-3-methoxy-phenol, 4-formyl-2-nitro-phenol and 2-formyl-6-methoxy-phenol were used as the derivatives of formyl phenol. The formation of hexa substituted organocyclotriphosphazene derivative was determined only in the reaction between hexachlorocyclotriphosphazene and 4-formyl-2-nitro-phenol. The formation of hexa and tetra substituted organocyclotriphosphazene derivatives were found to consist of 4-formyl-phenol and 2-formyl-phenol, which carry no other group except the formyl group. A large number of organocyclotriphosphazene derivatives were determined to consist of 4-formyl-3-methoxy-phenol and 2-formyl-6-methoxy-phenol. The structures of the compounds were determined by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and gravimetric analyses, which consisted of determining the amount of triethylammonium chloride salt formed.

**KEY WORDS:** Phosphazene, cyclotriphosphazenes, organophosphazene.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Sodyum 3-metoksi-4-formil-fenolattan organosiklotrifosfazen sentezi.....	2
Şekil 2.2. Sodyum 4-formil-fenolattan organosiklotrifosfazen sentezi.....	3
Şekil 2.3. 4-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi.....	4
Şekil 2.4. 2-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi.....	4
Şekil 2.5. 2-metoksi-4-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi.....	5
Şekil 2.6. 4-metilensiyanür-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi.....	5
Şekil 2.7. 5-bromsalisilaldehit ve 5-klor-salisilaldehitten baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi.....	6
Şekil 2.8. 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten hem $K_2CO_3$ hem de trietilamin organofosfazen sentezi.....	6
Şekil 3.1. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi.....	7
Şekil 3.2. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi.....	8
Şekil 3.3. $N_3P_3Cl_6$ ile 3-metoksi-4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi.....	8
Şekil 3.4. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-nitro-4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi.....	9
Şekil 3.2. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-6-metoksi-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi.....	10
Şekil 4.1. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenlerin açık yapıları.....	12
Şekil 4.2. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın $^{31}P$ NMR spektrumu.....	12
Şekil 4.3. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenlerin açık yapıları.....	13
Şekil 4.4. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın $^{31}P$ NMR spektrumu.....	14
Şekil 4.5. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesi.....	15
Şekil 4.6. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesine ait karışımın $^{31}P$ NMR spektrumu.....	15
Şekil 4.7. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenin açık yapı.....	16
Şekil 4.8. $N_3P_3Cl_6$ ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesine ait karışımın $^{31}P$ NMR Spektrumu.....	16
Şekil 4.9. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesi.....	17
Şekil 4.10. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın $^{31}P$ NMR spektrumu...	17

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. $N_3P_3Cl_6$ yer değiştiren klor sayısına karşılık oluşan tuz miktarları ve oluşan organofosfazenin genel formülü.....	11



## SİMGELER DİZİNİ

NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
g	: Gram
mL	:Mililitre
mmol	:Milimol



## 1. GİRİŞ

(-)<sub>3</sub>P=N- yapısında olan fosfazenler birçok organik bileşikler ile tepkimesinden organofosfazenler sentezlenmektedir. Nükleofilik yer değiştirme tepkimesi şeklinde gerçekleşen tepkimelerde açığa çıkan asidi tutmak için baz kullanılmaktadır. Fosfazen halkasına bağlı grupların bazılarında fonksiyonel gruplar da taşımaktadır. Bu fonksiyonel gruplardan biriside aldehitlerdir. Aldehitlerin indirgenme, yükseltgenme ve kondensasyon tepkimeleri olması nedeniyle aldehit taşıyan organofosfazenlerden yeni bileşikler türetmek mümkündür.

Bu tez çalışması, heksaklorosiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenollerin tepkimelerini kapsamaktadır. Yapılan çalışmalarda bu iki bileşiğin tepkimelerinden az sayıda organosiklotrifosfazen türevleri elde edilmiştir. Bunun için iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden heksaklorosiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenollerin baz varlığındaki tepkimesi daha çok kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğunda baz olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Diğer yöntemde fenolün tuzu oluşturulduğu için bu yöntemin havasız ortamda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bilinen formil taşıyan fenol türevleri çok olmasına rağmen az sayıda formil taşıyan organosiklotrifosfazen elde edilmiştir.

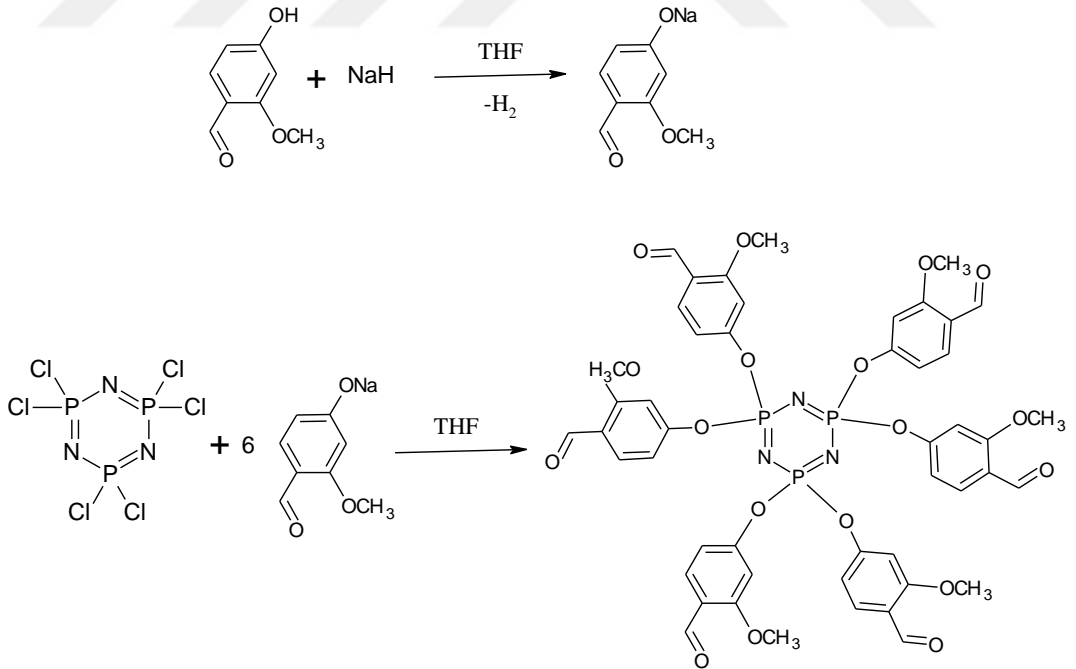
Bu tez çalışmasında, heksaklorosiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenol türevleri olan 4-formil-fenol, 2-formil-fenol, 4-formil-2-metoksi-fenol, 4-formil-3-nitro-fenol ve 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimeleri trietil amin baz varlığında gerçekleştirildi. 24 saat sonunda elde edilen organosiklotrifosfazenler içerisinde yalnız 4-formil-3-nitro-fenolden altı formil taşıyan organosiklotrifosfazenin meydana geldiği tespit edildi. Diğer fenol türevlerinden kısmen substituteü organosiklotrifosfazenlerin oluştuğu anlaşıldı.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenler

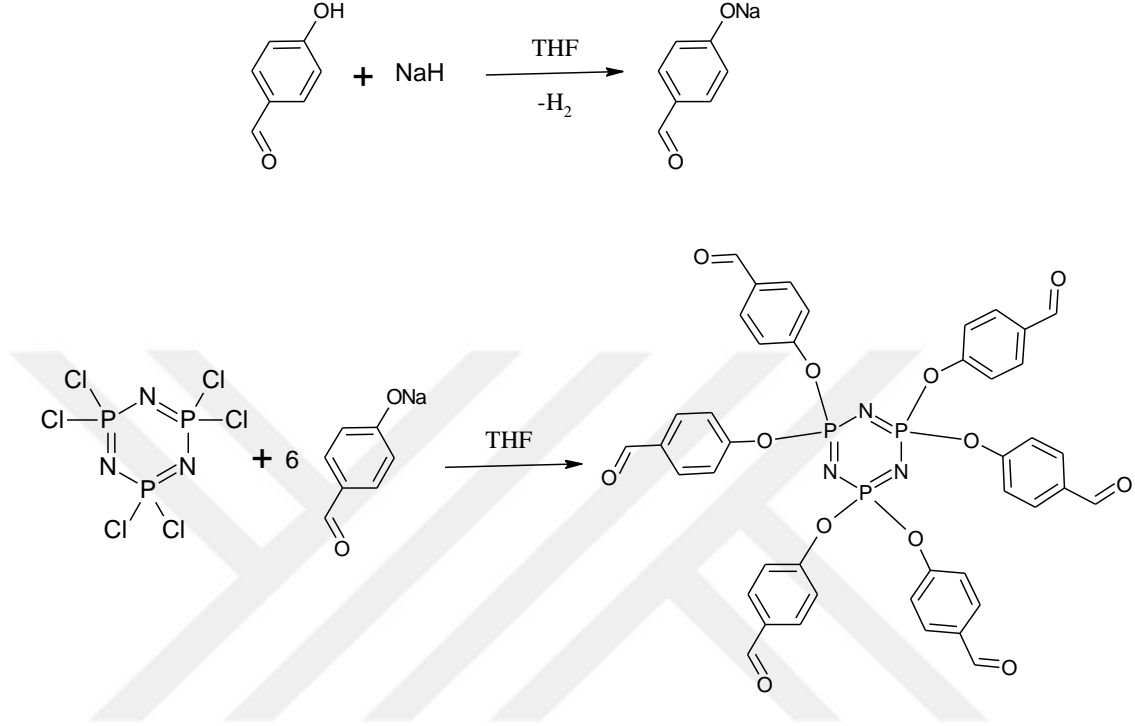
Formil taşıyan organosiklotrifosfazenler, halosiklotrifosfazen ile formil fenollerin tepkimelerinden gerçekleştirilmektedir. Literatürdeki çalışmalarda iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan birisi, formil fenollerin tuzları ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesidir. Bu tepkime, formil fenollerin tuzları oda şartlarında bozduğu için bu tür tepkimelerin havasız ortamda yani argon veya azot atmosferinde gerçekleştirilmelidir. Bu tür yöntem literatürdeki çalışmalarda az kullanılmıştır.

Fantin ve arkadaşları bu yöntemle hekza(3-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini sentezlemişlerdir (Fantin ve ark., 1996). Bu çalışmada önce 3-metoksi-4-formil-fenol bileşiğinin NaH ile tepkimesinden sodyum 3-metoksi-4-formil-fenolat bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Sodyum 3-metoksi-4-formil-fenolattan organosiklotrifosfazen sentezi

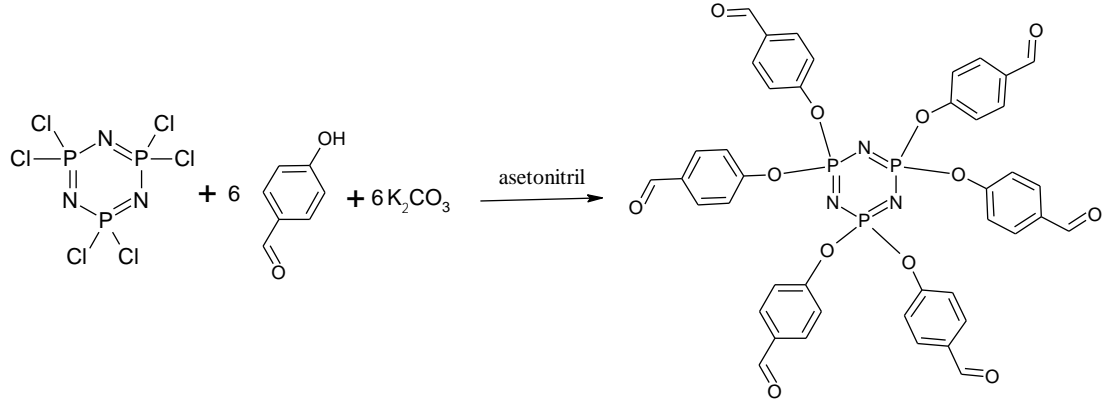
Cui ve arkadaşları 2004 yılındaki çalışmalarında, hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini 4-formil-fenolün tuzundan hazırlamışlardır (Cui ve ark., 2004) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sodyum 4-formil-fenolattan organosiklotrifosfazen sentezi

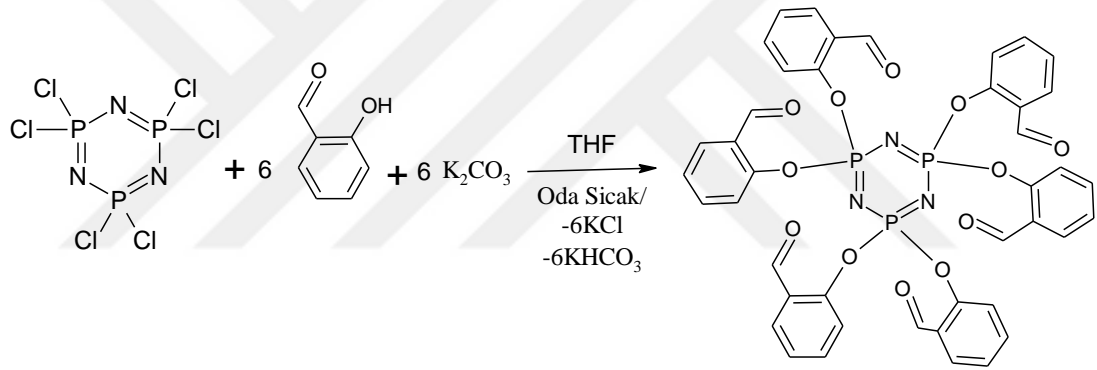
İkinci yöntem, hezaklorosiklotrifosfazen ile formil fenol türevlerinin baz varlığında tepkimesidir. Bu tepkimenin havasız ortamda gerçekleştirilmesine gerek yoktur. Bu tür tepkimelerde yaygın olarak kullanılan baz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tür. Çok az trietilamin kullanılmıştır. Bu yöntem literatürdeki çalışmalarda birinci yönteme göre daha çok kullanılmaktadır. Çünkü, bu tepkime tek adımda gerçekleştirilmektedir.

Carriedo ve arkadaşları, hekza substitüe organosiklotrifosfazeni hezaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin baz olan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında gerçekleştirmişlerdir (Carriedo ve ark., 1996) (Şekil 2.3).



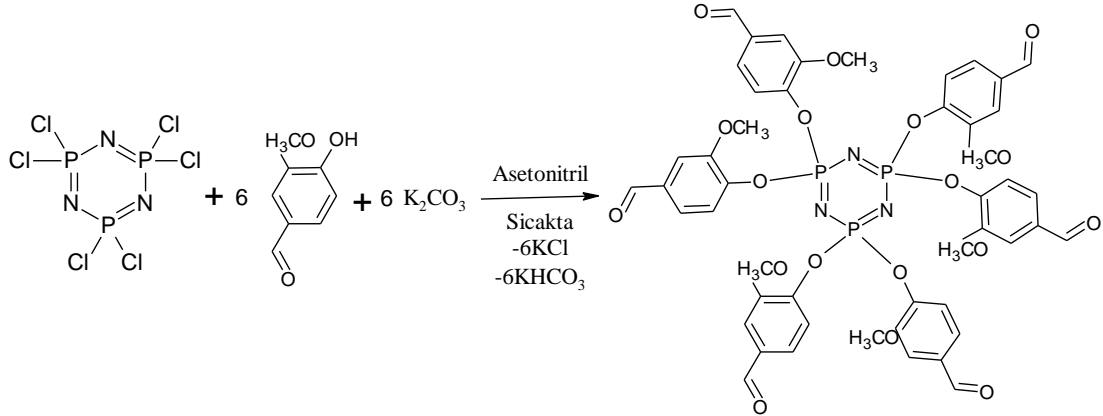
Şekil 2.3. 4-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi

Aslan ve arkadaşları, salisilaldehitten baz olan  $K_2CO_3$  varlığında organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Aslan ve ark., 2008) (Şekil 2.4).



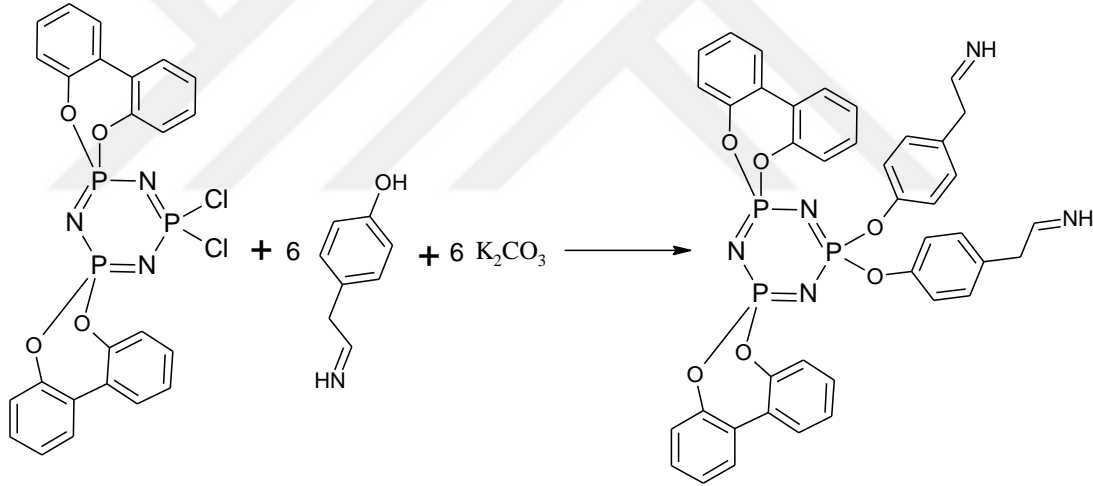
Şekil 2.4. 2-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi

Tümer ve arkadaşları, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehitden  $K_2CO_3$  varlığında organosiklotrifosfazen sentezlemişlerdir (Tümer ve ark., 2010) (Şekil 2.5).



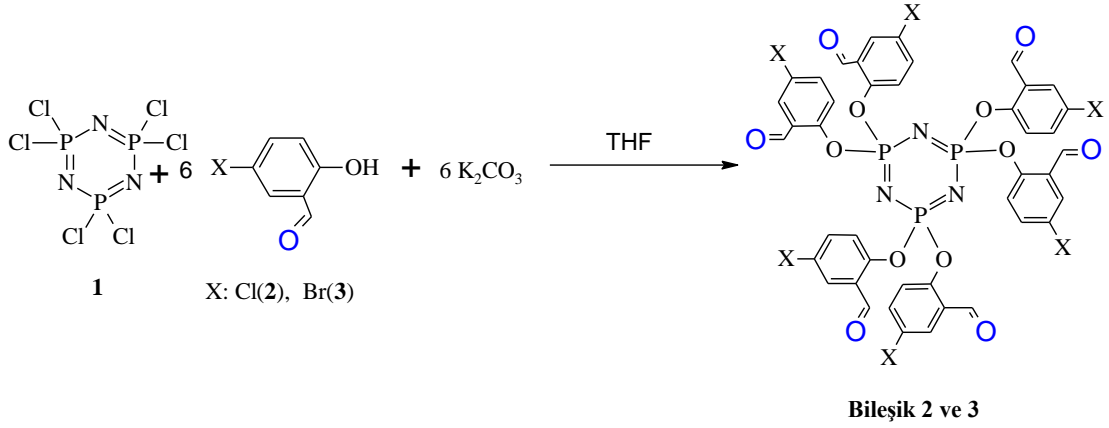
Şekil 2.5. 2-metoksi-4-formil-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi

Diaz ve arkadaşları, 4-metilensiyanür-fenol den  $K_2CO_3$  varlığında organosiklotrifosfazen sentezlemişlerdir (Diaz ve ark., 1999) (Şekil 2.6).



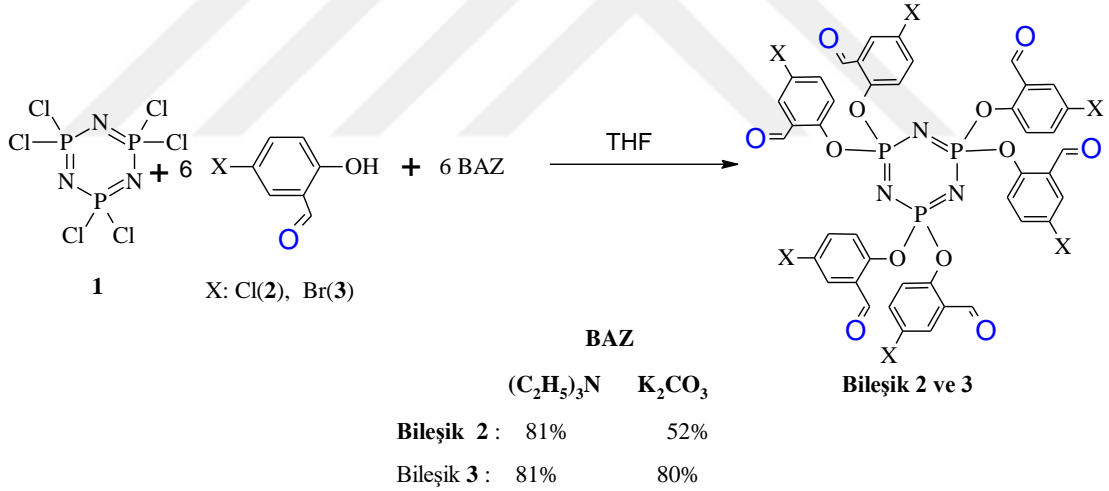
Şekil 2.6. 4-metilensiyanür-fenolden baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi

Öztürk ve arkadaşları 2013 yılında, 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten  $K_2CO_3$  varlığında hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-formil-4-kloro-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiklerini sentezlemişlerdir (Öztürk ve ark., 2013) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. 5-bromsalisilaldehit ve 5-klor-salisilaldehitten baz varlığında organosiklotrifosfazen sentezi

Aslan ve arkadaşları, 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten hem  $K_2CO_3$  hem de trietilamin varlığında organosiklotrifosfazen bileşikleri sentezlemişlerdir (Aslan ve ark., 2020) (Şekil 2.8). Bu çalışmada, hem  $K_2CO_3$  hem de trietilamin varlığında aynı organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 2.8. 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten hem  $K_2CO_3$  hem de trietilamin organosiklotrifosfazen sentezi

Yukarıdaki çalışmalar dışında farklı formil taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi ile ilgili başka bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Fakat, yukarıdaki çalışmalarda kullanılan formil taşıyan fenol türevleri dışında çok sayıda formil taşıyan fenol türevleri bulunmaktadır. Bu konuda yeni ve farklı organosiklotrifosfazen sentezlemek mümkündür.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

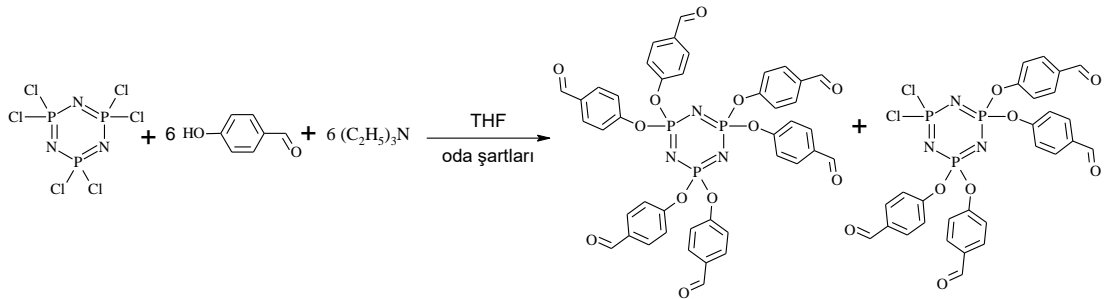
Kullandığımız heksaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ), 4-formil-fenol, 2-formil-fenol, 4-formil-3-metoksi-fenol, 4-formil-2-nitro-fenol, 2-formil-6-metoksi-fenol ve trietilamin hazır olarak satın alındı. Bu maddeler saflaştırma işlemi uygulanmadan alındığı gibi tepkimelerde kullanıldı. Tepkimeler THF çözücüsünde ve oda şartlarında gerçekleştirildi.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapısını belirlemek için kullanılan  $^{31}P$  NMR spektrumları Agilent NMR-400 marka ve model spektrometresinden alındı.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Heksaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-fenolün tepkimesi

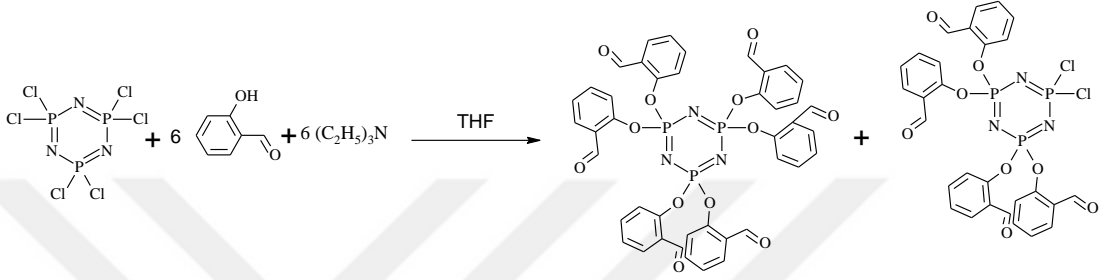


Şekil 3.1.  $N_3P_3Cl_6$  ile 4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi

Hezaklorosiklotrifosfazen (0,15 g; 0,432 mmol) ve trietil aminin (1 mL; 5,177 mmol) THF (25 mL) çözeltilisine 4-fomril-fenol (0,632 g; 5,177 mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Ayrılan tretilamonyum klorür tuzu oda şartlarında

kurtuldu ve tartıldı. 0,243 g tuz oluştuğu belirlendi. Ayrılan çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışımdaki organofosfazenlerin yapılarını belirlemek için karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizi gerçekleştirildi.

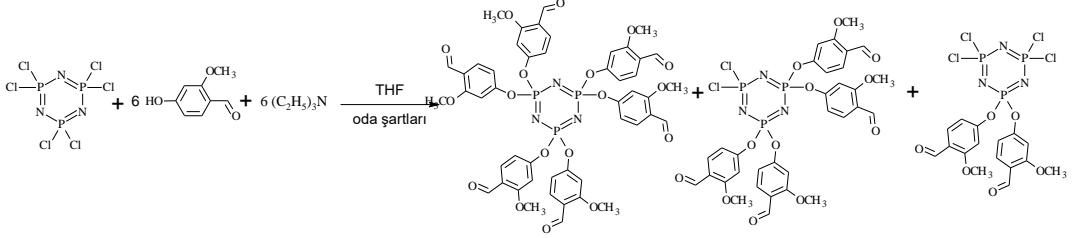
### 3.2.2. Hezaklorosiklotrifosfazen ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ) ile 2-formil-fenolün tepkimesi



Şekil 3.2.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 2-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi

Hezaklorosiklotrifosfazen (0,15 g; 0,432 mmol) ve trietil aminin (1 mL; 5,177 mmol) THF (25 mL) çözeltisine 2-fomril-fenol (0,50 mL; 5,177 mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Ayrılan tretilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurtuldu ve tartıldı. 0,246 g tuz oluştuğu belirlendi. Ayrılan çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışımdaki organofosfazenlerin yapılarını belirlemek için karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizi gerçekleştirildi.

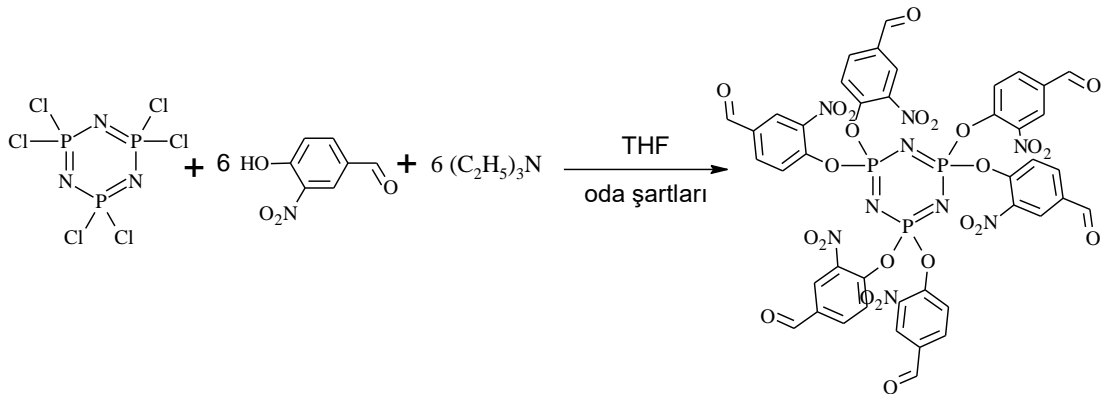
### 3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesi



Şekil 3.3.  $N_3P_3Cl_6$  ile 3-metoksi-4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi

Hekzaklorosiklotrifosfazen (0,15 g; 0,432 mmol) ve trietil aminin (1 mL; 5,177 mmol) THF (25 mL) çözeltilisine 4-fomril-3-metoksi-fenol (0,790 g; 5,177 mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Ayrılan tretilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurtuldu ve tartıldı. 0,168 g tuz oluştuğu belirlendi. Ayrılan çözeltilinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışımdaki organofosfazenlerin yapılarını belirlemek için karışımın  $^{31}P$  NMR analizi gerçekleştirildi.

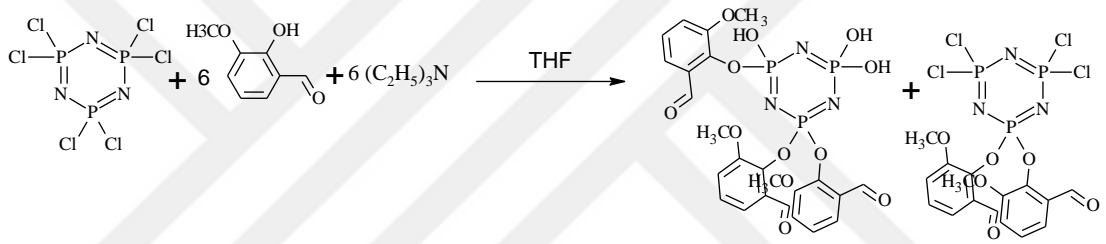
### 3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ) ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesi



Şekil 3.4.  $N_3P_3Cl_6$  ile 2-nitro-4-formil-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi

Hezaklorosiklotrifosfazen (0,15 g; 0,432 mmol) ve trietil aminin (1 mL; 5,177 mmol) THF (25 mL) çözeltilisine 4-fomril-2-nitro-fenol (0,870 g; 5,177 mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Ayrılan tretilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurtuldu ve tartıldı. 0,358 g tuz oluştuğu belirlendi. Ayrılan çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışımdaki organofosfazenlerin yapılarını belirlemek için karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizi gerçekleştirildi.

### 3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ) ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesi



Şekil 3.2.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 2-formil-6-metoksi-fenolün trietilamin varlığındaki tepkimesi

Hezaklorosiklotrifosfazen (0,15 g; 0,432 mmol) ve trietil aminin (1 mL; 5,177 mmol) THF (25 mL) çözeltilisine 2-fomril-6-metoksi-fenol (0,790 g; 5,177 mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Ayrılan tretilamonyum klorür tuzu oda şartlarında kurtuldu ve tartıldı. 0,122 g tuz oluştuğu belirlendi. Ayrılan çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışımdaki organofosfazenlerin yapılarını belirlemek için karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizi gerçekleştirildi.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile nükleofillerin trietilamin baz varlığında yer değiştirme tepkimesinde trietilamonyum klorür tuzu oluşmaktadır. Oluşan bu tuzun miktarının belirlenmesinden de hekzaklorosiklotrifosfazendeki klorlardan kaç tanesinin yer değiştirdiğini belirlemek mümkündür. Aşağıdaki Çizelge 4.1’de yer değiştiren klor ve bu klora eşdeğer miktardaki oluşan tuz miktarı teorik olarak verilmiştir. Gerçekleştirilen tepkimelerde oluşan tuz miktarlarına göre kaç klorun yer değiştirdiğinin belirlemekte Çizelgedeki değerler kullanılmıştır.

Çizelge 4.1.  $N_3P_3Cl_6$  yer değiştiren klor sayısına karşılık oluşan tuz miktarları ve oluşan organofosfazenin genel formülü

$N_3P_3Cl_6$ 0,15 g da Yer Değiştiren Klorün Mol Sayısı	Oluşan tuzun miktarı (g) [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N.HCl]	Oluşan organofosfazenin genel formülü
1	0,0593	$N_3P_3Cl_5X$
2	0,1187	$N_3P_3Cl_4X_2$
3	0,1780	$N_3P_3Cl_3X_3$
4	0,2374	$N_3P_3Cl_2X_4$
5	0,2967	$N_3P_3ClX_5$
6	0,3561	$N_3P_3X_6$

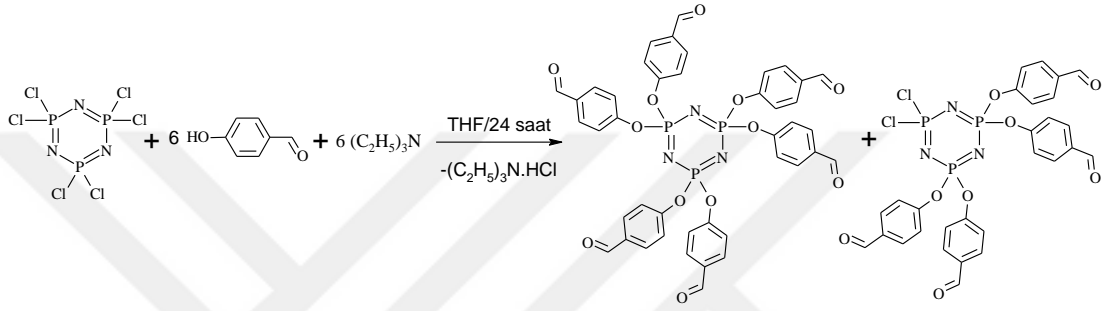
#### 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil fenolün trietil amin varlığındaki tepkimede 0,243 g trietilamonyumklorür oluştuğu belirlendi. Bu elde edilen tuz miktarı ile Çizelge 4.1 deki verilerle karşılaştırıldığında tepkimede 4 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmaktadır. Literatürdeki çalışmada bu tepkime  $K_2CO_3$  baz varlığında gerçekleştirildiğinde hekzaklorosiklotrifosfazendeki altı kloründe 4-formil-fenolle yer değiştirdiği hekza substitü eorganosiklotrifosfazen oluştuğu belirtilmektedir.

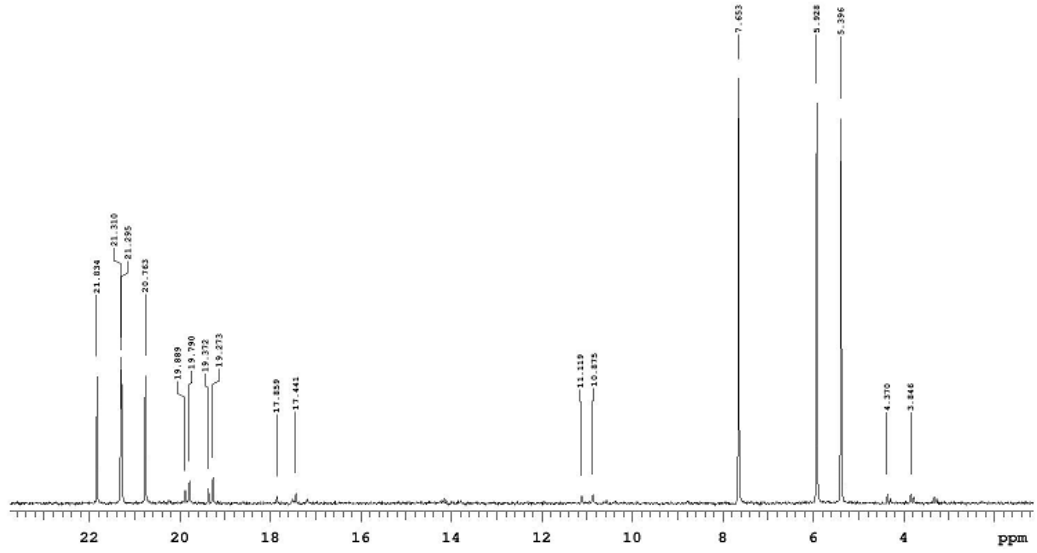
Karışımın  $^{31}P$  NMR analizinde elde edilen spektrumda 21,30 ppm civarında üçlü, 7,65 ppm de tekli ve 5,50 ppm de ikili pikler görülmektedir. Bu piklerden

tepkimede hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve 2,2,4,4-tetra(4-formil)-6,6-dikloro-fenoksisiklotrifosfazen olmak üzere iki farklı organofosfazen oluştuğu anlaşılmaktadır.

Tepkimede oluşan 0,243 g tuz miktarından ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundaki piklerden, tepkimede Şekil 4.1 de açık yapıları verilen bileşiklerin oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.1.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenlerin açık yapıları



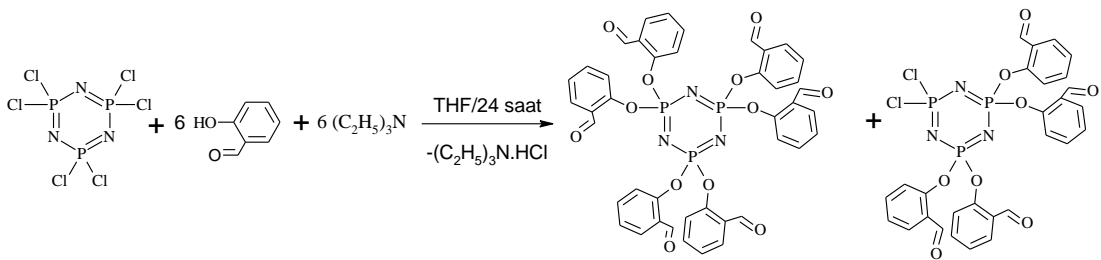
Şekil 4.2.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

## 4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı

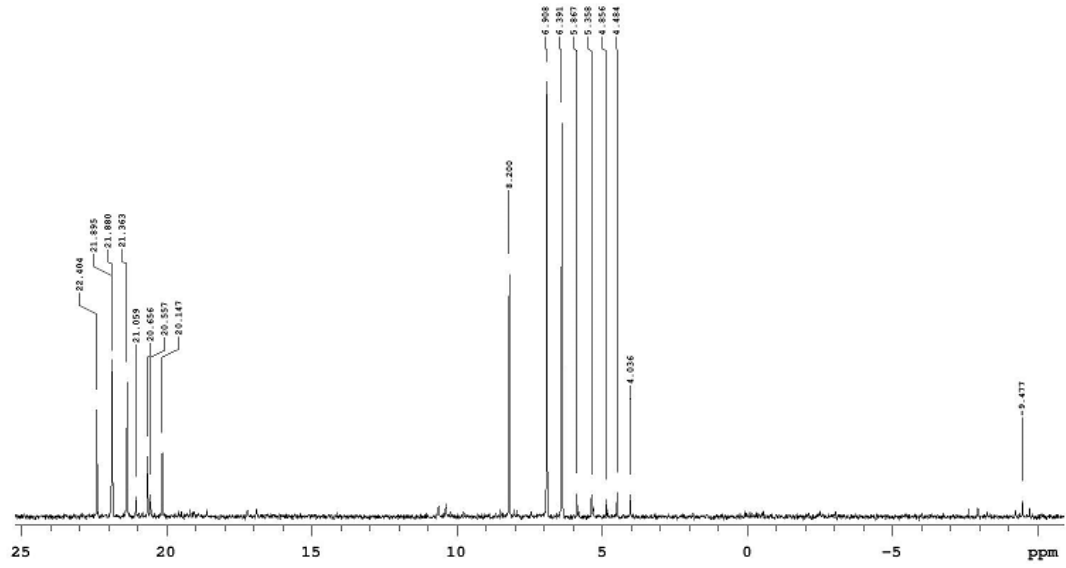
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil fenolün trietil amin varlığındaki tepkime 0,246 g trietilamonyumklorür oluştuğu belirlendi. Bu elde edilen tuz miktarı ile Çizelge 4.1'deki veriler karşılaştırıldığında tepkime 4 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmaktadır. Literatürdeki çalışmada bu tepkime  $K_2CO_3$  baz varlığında gerçekleştirildiğinde heksaklorosiklotrifosfazendeki altı kloründe 4-formil-fenolle yer değiştirdiği hekza substitü eorganosiklotrifosfazen oluştuğu belirtilmektedir.

Karışımın  $^{31}P$  NMR analizinde elde edilen spektrumda 21,90 ppm civarında üçlü, 8,00 ppm de tekli ve 6,60 ppm de ikili pikler görülmektedir. Bu piklerden tepkime 2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve 2,2,4,4-tetra(2-formil-fenoksi)-6,6-dikloro-siklotrifosfazen olan iki farklı organofosfazenin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Tepkime 0,246 g tuz miktarından ve  $^{31}P$  NMR spektrumundaki piklerden, tepkime Şekil 4.3'de açık yapıları verilen bileşiklerin oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.3.  $N_3P_3Cl_6$  ile 2-formil-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenlerin açık yapıları



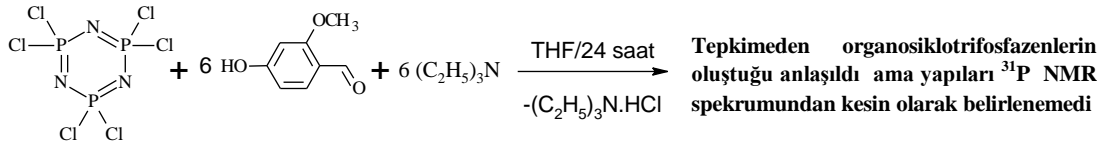
Şekil 4.4.  $N_3P_3Cl_6$  ile 2-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın  $^{31}P$  NMR spektrumu

### 4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı

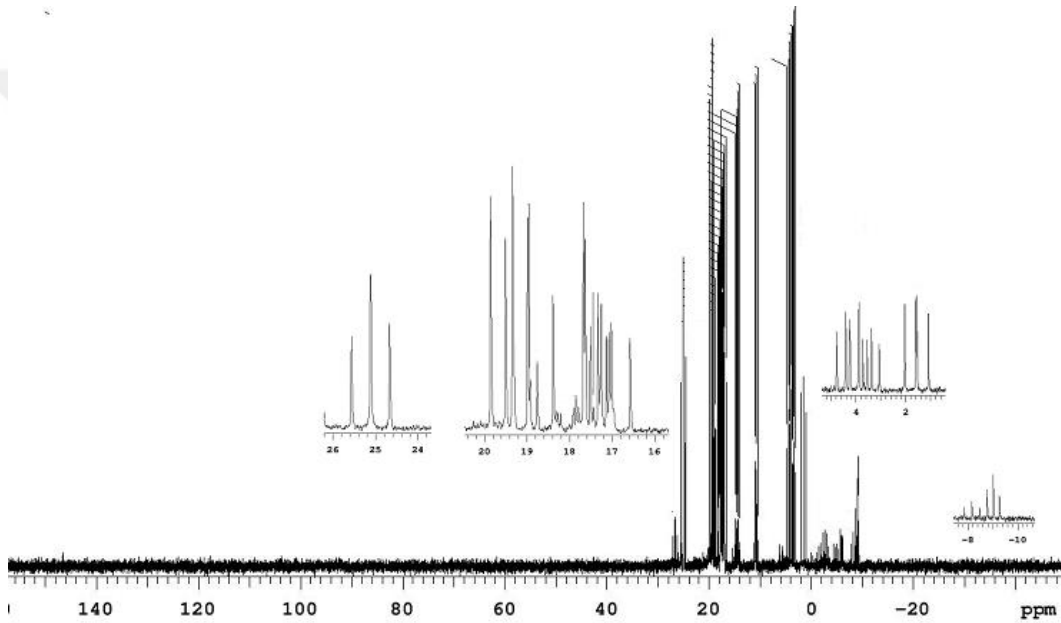
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-3-metoksi-fenolün trietil amin varlığındaki tepkimede 0,168 g trietilamonklorür oluştuğu belirlendi. Bu elde edilen tuz miktarı ile Çizelge 4.1 deki veriler karşılaştırıldığında tepkimede 3 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmaktadır. Literatürdeki çalışmada bu tepkime  $K_2CO_3$  baz varlığında gerçekleştirildiğinde heksaklorosiklotrifosfazendeki altı kloründe 4-formil-3-metoksi-fenolle yer değiştirdiği hekza substitü eorganosiklotrifosfazen oluştuğu belirtilmektedir.

Karışımın  $^{31}P$  NMR analizinde elde edilen spektrumda 25 ppm civarında üçlü pik, 20 ile 15 ppm arasında çoklu pik ve 5 ile 0 ppm arasında çoklu pik görülmektedir. Bu spektrumdaki piklerden çok sayıda farklı yapıya sahip organofosfazenin oluştuğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, oluşan organofosfazenlerin yapısını bu spektrumdan belirlemek mümkün olmadı.

Tepkimede oluşan 0,168 g tuz miktarından 3 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmasına rağmen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundaki çok sayıdaki piklerden oluşan organofosfazenlerin kesin yapısı yazılamadı.



Şekil 4.5.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesi



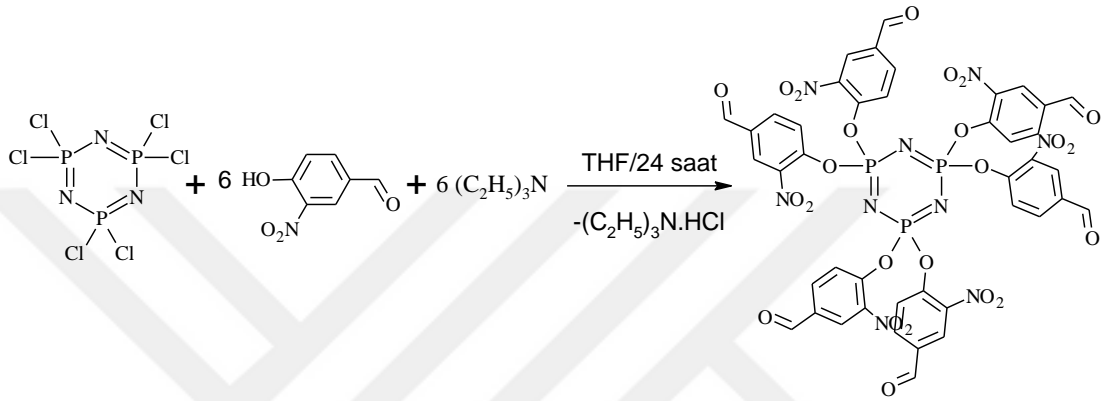
Şekil 4.6.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-3-metoksi-fenolün tepkimesine ait karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

#### 4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı

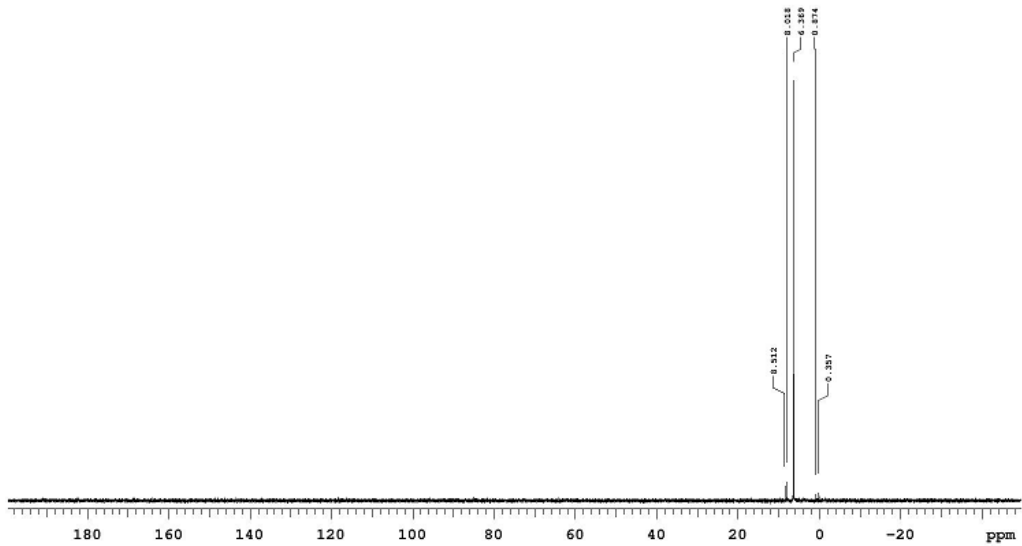
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-formil-2-nitro-fenolün trietil amin varlığındaki tepkimede 0,358 g trietilamonyumklorür oluştuğu belirlendi. Bu elde edilen tuz miktarı ile Çizelge 4.1 deki veriler karşılaştırıldığında tepkimede 6 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmaktadır.

Karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizinde elde edilen spektrumda 6,37 ppm civarında tekli bir pik görülmektedir. Bu spektrumdan oluşan organosiklotrifosfazenin hekza(4-formil-2-nitro-fenoksi)siklotrifosfazen olduğu anlaşılmaktadır.

Tepkimedeki oluşan 0,358 g tuz miktarından ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundaki pikden, tepkimedeki Şekil 4.1 de açık yapısı verilen bileşiğin oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.7.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesi ve oluşan organosiklotrifosfazenin açık yapısı



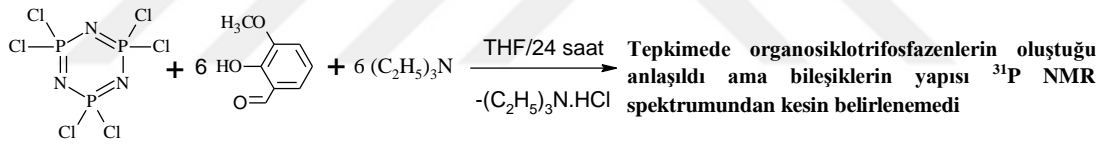
Şekil 4.8.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 4-formil-2-nitro-fenolün tepkimesine ait karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

#### 4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesinde oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı

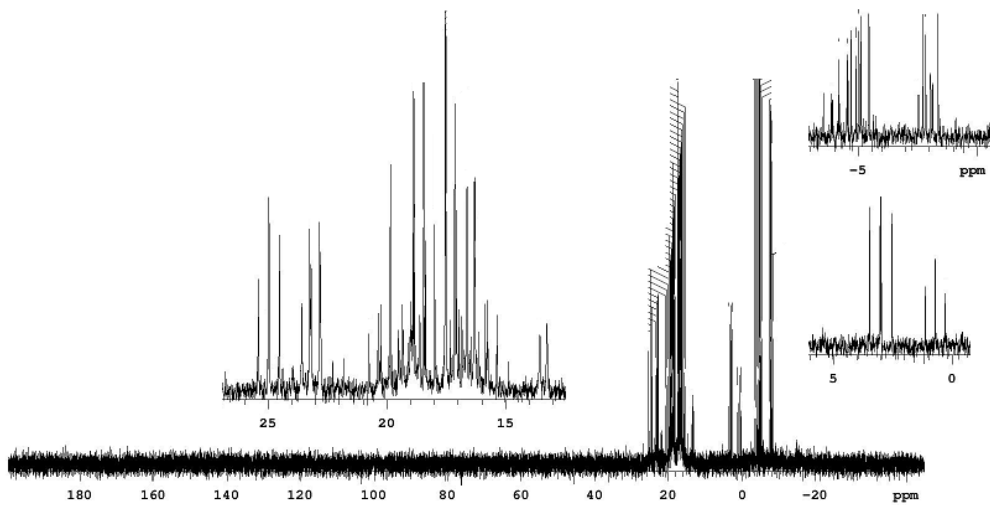
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-formil-6-metoksi-fenolün trietil amin varlığındaki tepkimede 0,122 g trietilamonklorür oluştuğu belirlendi. Bu elde edilen tuz miktarı ile Çizelge 4.1 deki veriler karşılaştırıldığında tepkimede 2 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmaktadır.

Karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR analizinde 25 ile 15 ppm arasında ve 5 ile -10 ppm arasında çok sayıda pikler görülmektedir. Bu spektrumdaki piklerden oluşan organofosfazenin açık yapısını belirlemek mümkün olmadı.

Tepkimede oluşan 0,122 g tuz miktarından 2 mol klorün yer değiştirdiği anlaşılmasına rağmen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundaki piklerden organofosfazenlerin kesin yapısı belirlenemedi.



Şekil 4.9.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 2-formil-6-metoksi-fenolün tepkimesi



Şekil 4.10.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile 2-formil-fenolün tepkimesine ait karışımın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenol türevlerinin baz varlığındaki tepkimeleri hekza substituteü organosiklotrifosfazen elde etmek için gerçekleştirildi. Seçilen formil fenol türevlerinin tepkimeleriyle ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile formil fenol türevleri olan 4-formil-fenol, 2-formil-fenol, 4-formil-3-metoksi-fenol, 4-formil-2-nitro-fenol ve 2-formil-6-metoksi-fenol türevlerinin trietil amin baz varlığındaki tepkimelerin hepsinde yer değiştirme tepkimesi gerçekleştirildi. Tepkimede hekzaklorosiklotrifosfazenin 1 mol karşılık fenol türevleri ve baz 12 mol kullanıldı. Yani tepkimelerde fenol ve bazı aşırı miktarda kullanıldı.
2. Tepkimelerin tamamında trietilamonyum klorür tuzunun oluştuğu görüldü. Oluşan tuzlar kurutulduktan sonra tartıldı ve yer değiştiren klor sayısına göre oluşan tuzun teorik değeri ile karşılaştırıldı. Bu şekilde de oluşan organosiklotrifosfazenin yapısı hakkında bilgi sahibi olundu.
3. Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisiyle analizi gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumlardaki piklerden oluşan organosiklotrifosfazenlerin yapıları belirlendi. Bileşiklerin yapısının belirlenmesinde hem  $^{31}\text{P}$  NMR analizi hem de oluşan tuzun gravimetrik analizinden yararlandı.
4. 1. madde isimleri verilen beş farklı fenol türevlerinden yalnız 4-formil-2-nitro-fenolden hekza substitüe olan hekza(2-nitro-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen oluştuğu hem  $^{31}\text{P}$  NMR analizi hem de oluşan tuzun gravimetrik analizinden belirlendi.
5. 4-formil-fenol ve 2-formil-fenol türevlerinden iki farklı organosiklotrifosfazenlerin oluştuğu belirlendi. Bu bileşikler 4-formil-fenolden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-dikloro-siklotrifosfazen, 2-formil-fenolden hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve 2,2,4,4-tetra(2-formil-fenoksi)-6,6-dikloro-siklotrifosfazen bileşikleri oluştuğu anlaşıldı.
6. Metoksi grup taşıyan 4-formil-3-metoksi-fenol ve 2-formil-6-metoksi-fenol türevlerinden çok sayıda organosiklotrifosfazen oluştuğu  $^{31}\text{P}$  NMR analiz

spektrumlarından anlaşıldı. Fakat, oluşan organofosfazenlerin kesin yapısı belirlenemedi.

7.  $-\text{NO}_2$ , halojen,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{C}=\text{N}$  gibi elektron çekici grup taşıyan formil fenol türevlerinden hekza substitüe organosiklotrifosfazen oluşacağı anlaşıldı. Eğer fenol türevinde formilden başka grup yok ise o zaman tepkime süresi uzun tutulduğunda oda şartlarında trietilamin baz varlığında hekza substieü orgnaosiklotrifosfazen oluşacaktır. Eğer formil fenol türevlerinde metoksi gibi elektron verici gruplar var ise hekza susbstiüe organosiklotrifosfazen oluşması tez çalışmasındaki şartlarda mümkün değildir.

## KAYNAKLAR

- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., ÖZTURK, A.İ., ARSLAN, M. 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base, *Z Anorg Allg Chem.*, 634, 1140-1144.
- ASLAN, F.; ÖZTÜRK, A. İ.; SÖYLEMEZ, B., 2017. 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* ,1137, 387-395.
- ASLAN, F.; ÖZTÜRK, A. İ.; BİNİCİ, M., 2020. Organocyclotriphosphazenes with poly Schiff bases and aldehydes from hexachlorocyclotriphosphazene, 5-chloro-salicylaldehyde and 5-bromo-salicylaldehyde under the room conditions without using Ar or N<sub>2</sub> atmosphere. *Inorganica Chimica Acta*, 502, 1050-1065.
- BERTANI, R.; FACCHIN, g., 1989. Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes PART I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes. *Inorganica Chimca Acta*, 165, 73-82.
- CUÍ, Y., MA, X., TANG, X., LUO, Y., 2004. Synthesis, Caharacterization and Thermal Stability of Star-Shaped Poly(caprolactone) with Phosphazene Core. *Eu. Poly. J.* 40, 299-305.
- DÍAZ, C., IZQUIREDO, I., MENDIZABAL, F., YUTRONIC, N., 1999. Iron and Ruthenium Organometallic Derivatives of Spiro-susbtuted Cyclotriphosphazenes Bearing Nitrile Sacer: Synthesis and Electronic Structure. *Inorganica Chimica Acta*, 294, 20-27.
- OZTURK, A. İ. , ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALĞIN M., ARSLAN, M., MUTLU, H. I., 2013. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of Hexa(4-Bromo-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Hexa(4-Chloro-2-Formyl-Phenoxy)cyclotriphosphazene and Fully Substituted Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room Temperature. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 188:5, 585-595.

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

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Sercan CANKATAR  
**Uyruğu** : T. C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Özalp/Van-11.03.1991  
**Telefon** : 0545 286 41 42  
**e-Mail** : eczscankatar@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gaziantep Anadolu Lisesi Şehitkamil/G.Antep	2009
Üniversite	: Marmara Üniversitesi Eczacılık fakültesi Kadıköy/ İstanbul	2015
Yüksek Lisans	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016-2017	Bab-1 Şifa Eczanesi	Mesul Müdür Eczacı
2017-2019	Şanlıurfa Eğitim ve Araştırma Hastanesi	Eczacı
2019-	Cankatar Eczanesi	Eczacı

### UZMANLIK ALANI

Eczacılık