

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE FENİLMAGNEZYUM  
BROMÜRÜN TEPKİMESİNDEN İYİ VERİMDE  
ORGANOSİKLOTRİFOSFAZEN ELDE ETMEK İÇİN TEPKİME  
ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**Mehmet KOÇ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2016**

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Mehmet KOÇ'un hazırladığı “**Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Fenilmagnezyum Bromürün Tepkimesinden İyi Verimde Organosiklotrifosfazen Elde Etmek İçin Tepkime Şartlarının Belirlenmesi**” konulu bu çalışma 12/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

.....

Üye : Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ

.....

Üye : Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

.....

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

**Prof. Dr. Recep GÜNDOĞAN**  
Enstitü Müdürü

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

**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.....	2
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	6
3.1. Materyal.....	6
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	6
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	6
3.2. Yöntem.....	6
3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 6,6 eşdeğerinin tepkimesi.....	6
3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 12 eşdeğerinin tepkimesi.....	7
3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 20 eşdeğerinin tepkimesi.....	7
3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün 6,6 eşdeğerinin tepkimesi.....	8
3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün 12 eşdeğerinin tepkimesi.....	8
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	9
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	9
4.2. Hekzafenilsiklotrifosfazenin Sentezi .....	10
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	14
KAYNAKLAR.....	15
ÖZGEÇMİŞ.....	16

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE FENİLMAGNEZYUM BROMÜRÜN TEPKİMESİNDEN İYİ VERİMDE ORGANOSİKLOTRİFOSFAZEN ELDE ETMEK İÇİN TEPKİME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet KOÇ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN  
Yıl: 2016, Sayfa: 16

Bu çalışmamızda, hegzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki ve 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün tepkimesinden yüksek verimde hegzafenilsiklotrifosfazen sentezlemek için en iyi tepkime şartları belirlendi. Tepkimeler toluen çözücünde oda şartlarında Ar atmosferinde gerçekleştirildi. Grignard bileşikleri 6.6, 12 ve 24 eşdeğere karşılık hacimde kullanıldı. tepkimelerin hepsi beş gün devam ettirildi. En yüksek verimde hegzafenilsiklotrifosfazen dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürden elde edildi. Elde edilen bileşiğin yapısı IR, NMR ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edildi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, Grignard, organometalik

## ABSTRACT

MSc Thesis

### THE DETERMINATION OF REACTION CONDITIONS FOR ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENES IN HIGH YIELD FROM REACTION OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH PHENYLMAGNESIUM BROMIDE

Mehmet KOÇ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN  
Year: 2016, Page: 16

This our study, the best reaction conditions were determined for hexaphenylcyclotriposphazene in high yield from the reaction of hexachlorocyclotriposphazene[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](I) with phenylmagnesiumbromide in 3 M diethyl ether and 1M THF solution. All reactions were carried out in toluene solvent under Ar atmosphere at room conditions. The Grignard reagent were used in a volume corresponding 6.6, 12 and 24 equivalent. Each reaction was continued for five days. The highest yield hexaphenylcyclotriposphazene was obtained form phenylmagnesiumbromide in diethylethere solution. The structure of the compound was determined by IR and NMR spectroscopy.

**KEY WORDS:** Phosphazene, cyclotriposphazenes, organophosphazene, Grignard, organometallic

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın bŸyŸk kısmını gerçekleőtiren danışman hocam sayın Doç. Dr. Fatih ASLAN'a teőekkŸr ederim. Ayrıca, bilgilerinden istifade ettiğim Kimya BŸlŸmŸ ōėretim Ÿyelerine teőekkŸr ederim.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2.1. Shaw ve ark. halofosfazen ile Grignard bileşiklerin tepkime mekanizması.....	3
Şekil 2.2. Allcock ve ark. halofosfazen ile Grignard bileşiklerin tepkime mekanizması.....	4
Şekil 2.3. Hezafenilsiklotrifosfazen sentezi.....	5
Şekil 2.4. Alkil ve aril substitüe monofosfazen sentezi.....	5
Şekil 4.1. Hezaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....	9
Şekil 4.2. <b>1</b> bileşiğinin IR spektrumu.....	9
Şekil 4.3. <b>1</b> bileşiğinin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	10
Şekil 4.4. Bileşik <b>2</b> 'nin sentez tepkimesi .....	11
Şekil 4.5. Hezafenilsiklotrifosfazen bileşiğinin FTIR spektrumu.....	11
Şekil 4.6. Bileşik <b>2</b> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	12
Şekil 4.7. Bileşik <b>2</b> 'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	12



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Hekzafenilsiklotrifosfazenin miktarına tepkime şartlarının etkisi.....	4
Çizelge 4.1. Tepkimede kullanılan maddelerin ve oluşan bileşik 2'nin miktarları.....	13





## SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
mL.	Mililitre



## 1.GİRİŞ

Fosfor ve azotun oluşturduğu P=N yapısındaki fosfazen bileşikler ilk olarak 1890 yıllarında çalışılmaya başlanmış ve 1970 den beri de çok sayıda çalışma yapılmıştır. Halojen bağlı olan halofosfazenler organik nükleofiller ile yer değiştirme tepkimesi verdiği için çok sayıda farklı organofosfazen üretmek mümkündür. Bugüne kadar en çok kullanılan organik nükleofiller alkol, fenol ve aminlerdir.

Fosfazenler yapılarına göre üç farklı türü vardır. Bunlar lineer, halkalı ve polimerik yapılardır. Literatürde en çok çalışma yapılan fosfazen türleri halkalı bir fosfazen olan heksaklorosiklotrifosfazen ve polifosfazendir. Bu fosfazen türleri oda şartlarında bozunmazlar.

Tez çalışmamızın konusu olan Grignard bileşikleri ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesinden organofosfazen sentezi birçok araştırmacı tarafından 1960 ile 1985 yılları arasında çalışılmıştır. Bu çalışmalarda beklenen bileşikler oldukça düşük verimde elde edilmiştir. Ayrıca, bu tür tepkimeler için farklı tepkime mekanizmaları ve farklı bileşikler önerilmiştir. Bu yüzden, bu konudaki çalışmalar 1985 yılından sonra çalışılmamıştır. 2000 den sonraki yıllarda birkaç çalışmada farklı Grignard bileşiklerinden lineer ve halkalı organofosfazenler üretilmiştir. Fakat, bu çalışmalardan sonra da yeni çalışmalar yapılmamıştır.

Bu tez çalışmamızda, heksaklorosiklotrifosfazen ile dietil eter ve THF deki fenilmagnezyum bromür çözeltilerinin tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu tepkimeler neticesinde fenilmagnezyumbromürün eterdeki çözeltisinde heksafenilsiklotrifosfazenin oldukça yüksek verimde oluştuğu belirlendi. Fenilmagnezyumbromürün THF çözeltisinden ise heksafenilsiklotrifosfazen oluşmadı.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

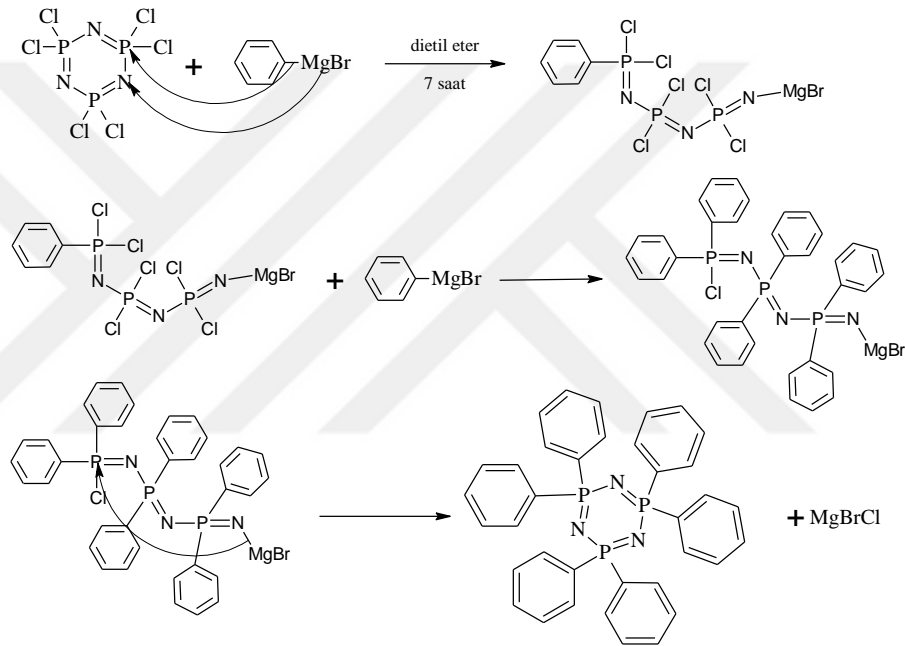
Alkil veya aril bağlı organofosfazen türetmek için halofosfazenfosfazenler ile çok çeşitli organometalik bileşiklerin tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerde yer değiştirme, halka kırılması, metal-halojen değişimi, eter kırılması ve halka birleşmesi işlemlerinin tespit edildiği literatürdeki yayınlarda belirtilmektedir.. Bu tür tepkimelerde organometalik bileşiğin türü, fosfazen halkasının büyüklüğü ve tepkimede kullanılan çözücü etkili olduğu görülmüştür. Bu tepkime ile ilgili farklı fikirlerin ortaya çıkmasının şaşırtıcı olmayacağı bu konuda çalışma yapanlar tarafından belirtilmektedir. Maalesef, bu tür tepkimeler hakkında kesin ve yeterli bilgi ortaya halen çıkartılmamıştır.

Daha önceki araştırmacılar hekzafenilsiklotrifosfazen elde etmek için heksaklorosiklotrifosfazen ile fenilmagnezyum bromürün tepkimesini gerçekleştirdiler. Daha sonra aynı çalışma Biddlestone ve Shaw tarafından yeniden çalışıldı. Bu çalışmalar neticesinde, çözücü olarak dietileter kullanıldığında hekzafenilsiklotrifosfazen yalnız eser miktarda(%1-5) oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tepkimenin mekanizması ilk önce fosfazen halkasının kırıldığı, lineer bileşikteki klorların fenille yer değiştirdiği ve daha sonra az miktarda yeniden halkalaşma olduğu şeklinde önerilmiştir. Fenilmagnezyum bromür yerine dioksanda difenilmagnezyum kullanılır ise lineer fosfazenler, eser miktarda hekzafenilsiklotrifosfazen ve bisiklofosfazenden meydana gelen kompleks karışım oluştuğu belirlenmiştir. Allcock ve arkadaşları benzer tepkimeyi THF çözücüsünde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada halka kırılma ürünün oluşmadığı, temel ürün olarak monosubstitüe organofosfazen ve bisiklofosfazen oluştuğu belirlenmiştir (Allcock, 1987).

Halofosfazenler ile Grignard tepkimesine ait ilk çalışma 1925 ve 1942 yıllarında yapılmış ve bu çalışmada hekzafenilsiklotrifosfazen türetmek için heksaklorosiklotrifosfazen ile fenilmagnezyum bromürün tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra aynı çalışma 1960 ile 1985 yılları arasında iki

çalışma grubu tarafından çalışılmıştır. Bu çalışma grupları iki farklı sonuca ulaşmıştır. Bu tepkimede edilen sonuçlar bakımından ikiye ayrıldı (Allcock, 1987).

Birincisi, Shaw ve Biddlestone tarafından 1969 yılında yapılan çalışmada çözücü olarak dietil eter kullanıldığı zaman hekzafenilsiklotrifosfazen %1-5 arasında elde etmişlerdir. Bu tepkimenin fosfazen halkasının kırılması, lineer yapıdaki fosfazen bileşiğinde yer değişiminin olduğu ve yeniden halkalaşma olması şeklinde gerçekleştiği belirtilmiştir (Allcock, 1987).



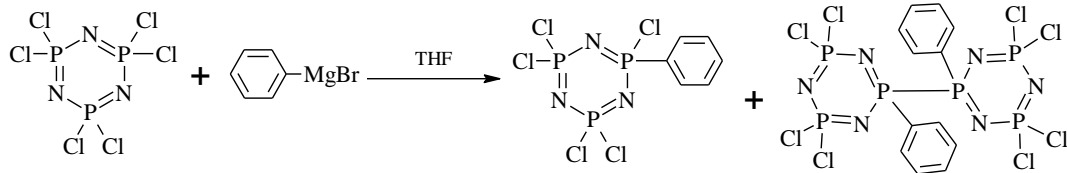
Şekil 2. 1. Shaw ve ark. halofosfazen ile Grignard bileşiklerin tepkime mekanizması

Hekzafenilsiklotrifosfazen kullanılan Grignardın miktarına ve çözücüye göre farklı yüzdelerde elde etmişlerdir. Bu sonuçlara ait değerler Tablo 2.1 de görülmektedir (Shaw, 1969).

Çizelge 2.1. Hekzafenilsiklotrifosfazenin miktarına tepkime şartlarının etkisi

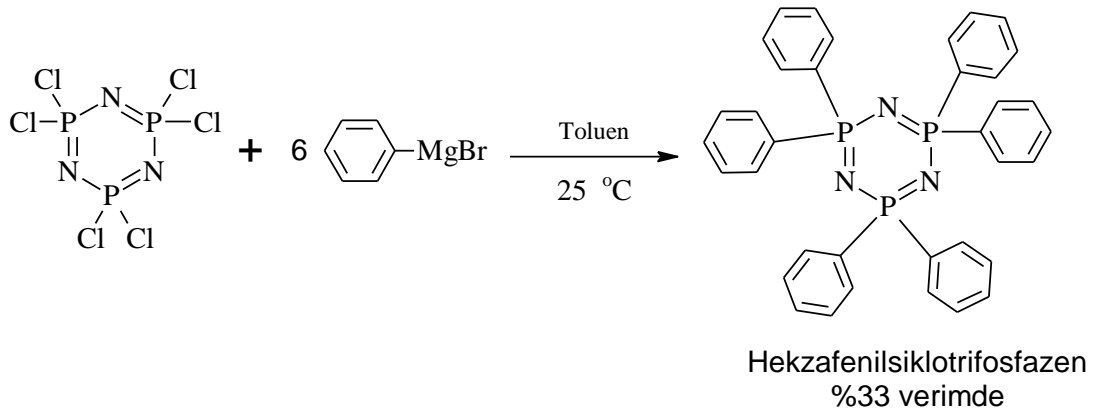
$N_3P_3Cl_6$ nin 0,01 mol karşı $C_6H_5MgBr$ mol	Sıcaklık (°C)	Tepkime zamanı (saat)	Değişmemiş $N_3P_3Cl_6$	% $N_3P_3(C_6H_5)_6$
0,02	36	4	+	2,5
0,03	36	5	+	1,8
0,04	36	5,5	+	2,4
0,05	36	6	+	1,8
0,06	36	7	Eser miktarda	1,8
0,07	36	7,5	-	2,1
0,08	36	-	-	2,0
0,03	80	-	+	1,0
0,03	100	-	+	2,5
0,03	120	-	+	2,4
0,03	150	-	+	2,7

Aynı tepkime Allcock, Desorcie, Harris tarafından detaylı olarak çalışılmıştır. Bu çalışmada çözücü olarak THF kullanılmıştır. Tepkimede halka kırılma ürünü oluşmadığı halde ana ürün olarak monosubstitü trimer ve bisiklofosfazen olduğu tespit edilmiştir (Allcock, 1987).

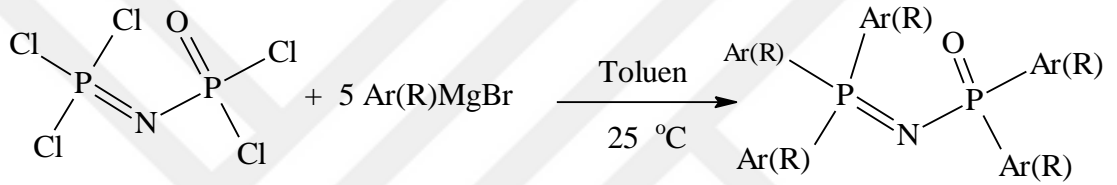


Şekil 2.2. Allcock ve ark. halo fosfazen ile Grignard bileşiklerin tepkime mekanizması

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenilmagnezyum bromürün eterdeki çözeltisinin tepkimesi toluen çözücüsünde oda sıcaklığında Aslan ve Arslan tarafından 2008 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimede tek bir ürün olarak hekzafenilsiklotrifosfazen %33 verimle elde edilmiştir. Bu çalışmadan sonra bu konuda başka bir çalışma yapılmamıştır. Ayrıca, mono fosfazen bileşik olan N-dikloro-P-trikloromonofosfazen ile birçok Grignard bileşiklerin tepkimlerinden alkil ve aril substitüe organomonofosfazen türetilmiştir( Aslan, 2008; Arslan, 2003).



Şekil 2.3. Hezafenilsiklotrifosfazen sentezi



Şekil 2.4. Alkil ve aril substitüe monofosfazen sentezi

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1.Materyal**

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

Bileşiklerin sentezinde ve saflaştırılmasında toluen, diklorometan, dietileter ve n-hekzan çözücülerini kullanıldı. Tepkime için kullanılan toluen argon atmosferinde saflaştırıldıktan sonra kullanılırken diğer çözücüler oda şartlarında saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $\text{NPCI}_2$ )<sub>3</sub>(Aldrich, %99) satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. 3 M'lık eter ve 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün çözeltileri Aldrich firmasından satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı.

##### **3.1.2. Kullanılan cihazlar**

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının analizi için Perkin Elmer FTIR-ATR, Bruker 300 MHz NMR ve Leco elementel analiz cihazları kullanıldı.

#### **3.2.Yöntem**

##### **3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 6,6 eşdeğerinin tepkimesi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g; 1.44 mmol) toluendeki çözeltisine fenilmagnezyum bromür eterdeki çözeltisi (3.2 mL; 8.64 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım diklorometanda çözüldü ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı alındı ve susuz  $\text{CaCl}_2$  kurutulduktan sonra diklorometan uzaklaştırıldı. Karışıma dietil eter ilave edildi. Çöken beyaz katı madde süzülerek saflaştırıldı. Daha sonra oda şartlarında kurutuldu. Elde edilen 0.282 g'lık beyaz bileşiğin 596,66 molekül

ağırlığına sahip olan hekzafenilsiklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz yöntemleriyle belirlendi (erime sıcaklığı: 232 °C, teorik miktar:0.858 g; verim: % 32.9).

### **3.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 12 eşdeğerinin tepkimesi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g; 1.44 mmol) toluendeki çözeltisine fenilmagnezyum bromür eterdeki çözeltisi (5.8 mL; 17.28 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım diklorometanda çözüldü ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı alındı ve susuz CaCl<sub>2</sub> kurutulduktan sonra diklorometan uzaklaştırıldı. Karışıma dietil eter ilave edildi. Çöken beyaz katı madde süzülerek saflaştırıldı. Daha sonra oda şartlarında kurutuldu. Elde edilen 0.355 g'lık beyaz bileşiğin 596,66 molekül ağırlığına sahip olan hekzafenilsiklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz yöntemleriyle belirlendi (erime sıcaklığı: 232 °C, teorik miktar:0.858 g; verim: %41.4).

### **3.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3 M'lık dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün 20 eşdeğerinin tepkimesi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g; 1.44 mmol) toluendeki çözeltisine fenilmagnezyum bromür eterdeki çözeltisi (11.6 mL; 35.6 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım diklorometanda çözüldü ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı alındı ve susuz CaCl<sub>2</sub> kurutulduktan sonra diklorometan uzaklaştırıldı. Karışıma dietil eter ilave edildi. Çöken beyaz katı madde süzülerek saflaştırıldı. Daha sonra oda şartlarında kurutuldu. Elde edilen 0.29 g'lık beyaz bileşiğin 596,66 molekül ağırlığına sahip olan hekzafenilsiklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz



yöntemleriyle belirlendi (erime sıcaklığı: 232 °C, teorik miktar:0.86 g; verim: %33.8).

#### **3.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün 6,6 eşdeğerinin tepkimesi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g; 1.44 mmol) toluendeki çözeltisine fenilmagnezyum bromür (9.6 mL; 8.64 mmol) THF çözeltisi ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım diklorometanda çözüldü ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı alındı ve susuz CaCl<sub>2</sub> kurutulduktan sonra diklorometan uzaklaştırıldı. Karışıma dietil eter ilave edildi. Çökme gerçekleşmedi. Dolayısıyla hekzafenilsiklotrifosfazen bileşiğinin oluşmadığına karar verildi.

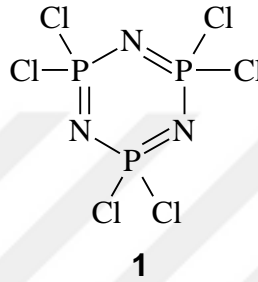
#### **3.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1 M'lık THF'deki fenilmagnezyum bromürün 12 eşdeğerinin tepkimesi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g; 1.44 mmol) toluendeki çözeltisine fenilmagnezyum bromür (17.5 mL; 15.7 mmol) THF çözeltisi ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım diklorometanda çözüldü ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı alındı ve susuz CaCl<sub>2</sub> kurutulduktan sonra diklorometan uzaklaştırıldı. Karışıma dietil eter ilave edildi. Çökme gerçekleşmedi. Dolayısıyla hekzafenilsiklotrifosfazen bileşiğinin oluşmadığına karar verildi.

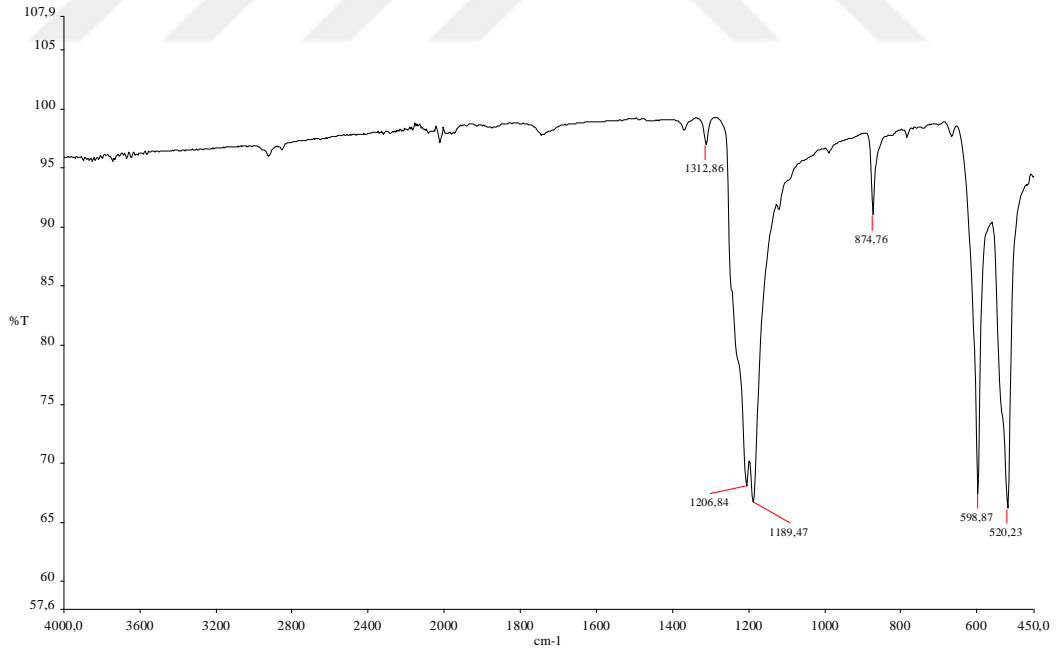
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

1960 yılından beri çok sayıda organosiklotrifosfazen sentezi gerçekleştirilen heksaklorosiklotrifosfazen ( $\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ ) (1) oda şartlarında kararlı ve beyaz bir katı bileşiktir. Hazır olarak satın alınan bileşik 1'in IR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görülmektedir.



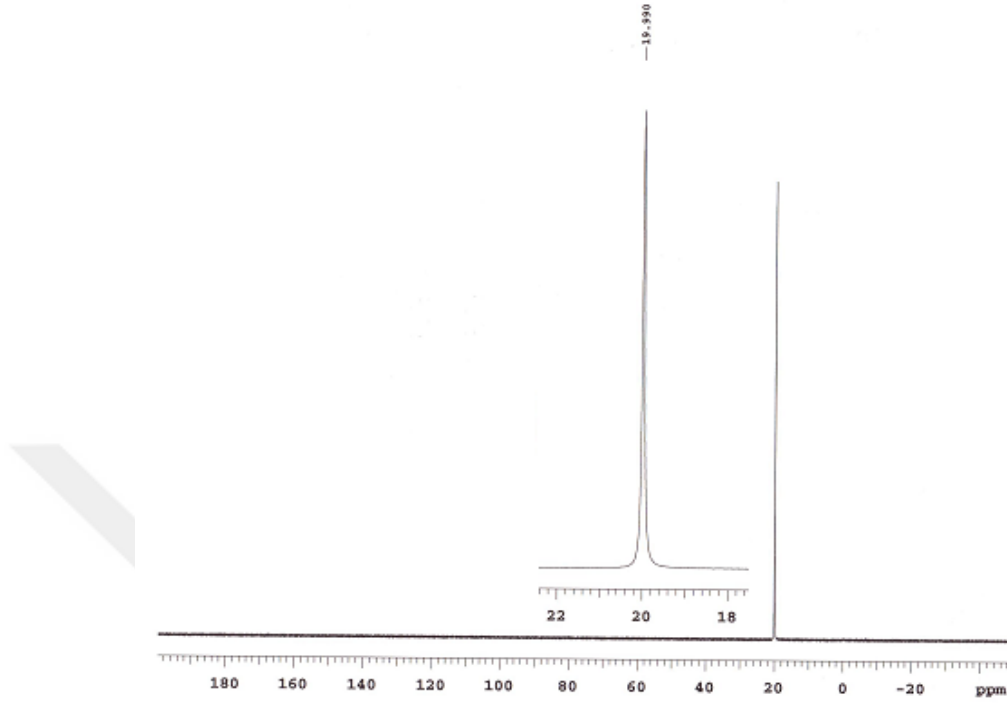
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı



Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin çekilen FTIR spektrumunda  $1207$  ve  $1190\text{ cm}^{-1}$ de  $\text{P}=\text{N}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$ de  $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ ,  $600$  ve  $520\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{P}-\text{Cl}$  bağlarına ait pikler görülmektedir. Bileşiğe ait

pikler ile Allcock tarafından yazılan fosfor-azot bileşikleri kitabında verilen değerler birbirine yakındır (Allcock, 1972).

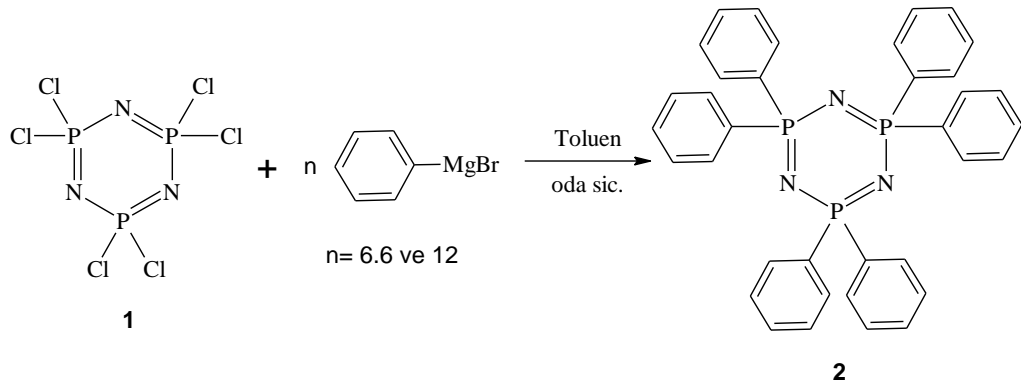


Şekil 4.3. 1 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

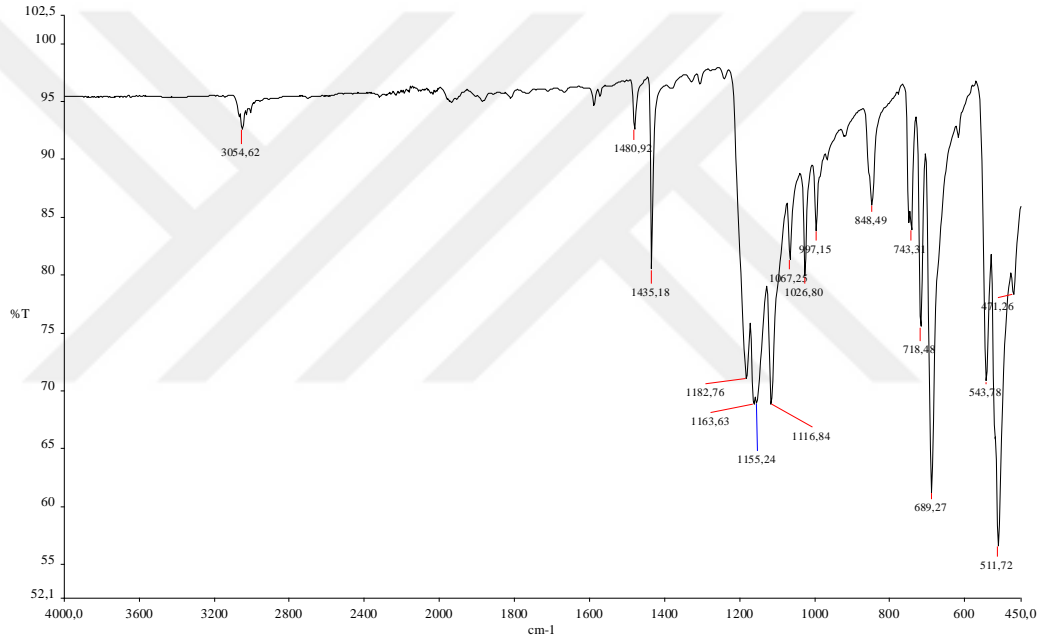
1'in çekilen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 19,90 ppm de tekli bir pik görüldü. Bu spektrumdan bileşik 1'deki fosforların hepsine aynı grubun bağlı olduğu diğer bir ifade ile fosforlar aynı kimyasal çevreye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.2. Hekzafenilsiklotrifosfazenin Sentezi

Hekzafenilsiklotrifosfazenin sentezi için heksaklorosiklotrifosfazen ile 3M'lık eterdeki ve 1M'lık THF deki fenilmagnezyum bromürün çözeltileri kullanıldı. Tepkimler oda sıcaklığında Ar atmosferi altında 5 gün devam ettirildi. Eterdeki fenilmagnezyum bromürün tepkimesinde tuz oluşumu gözlenirken THF deki fenilmagnezyum bromürün tepkimesinde tuz oluşumu gözlenmedi. Elde edilen bileşiğin saf hekzafenilsiklotrifosfazen(2) olup olmadıkları FTIR ve ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi. Bu kontrollerde bileşiklerin saf ve hekzafenilsiklotrifosfazen olduğu anlaşıldı. Bu bileşiğe ait FTIR, NMR ve elementel analiz spektrumları ve sonuçları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.

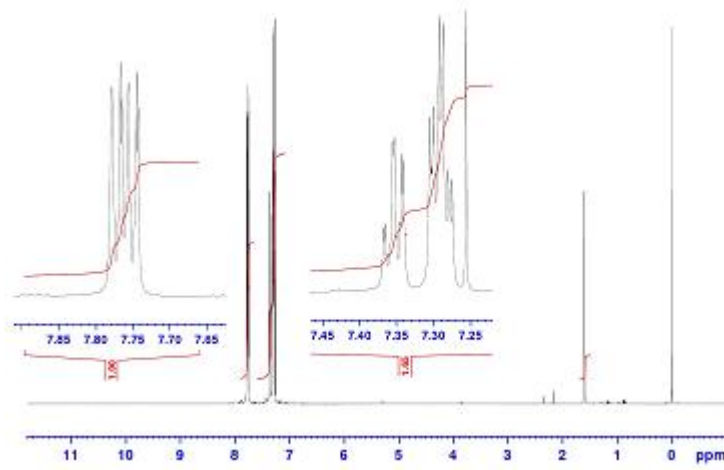


Şekil 4.4. Bileşik 2'nin sentez tepkimesi



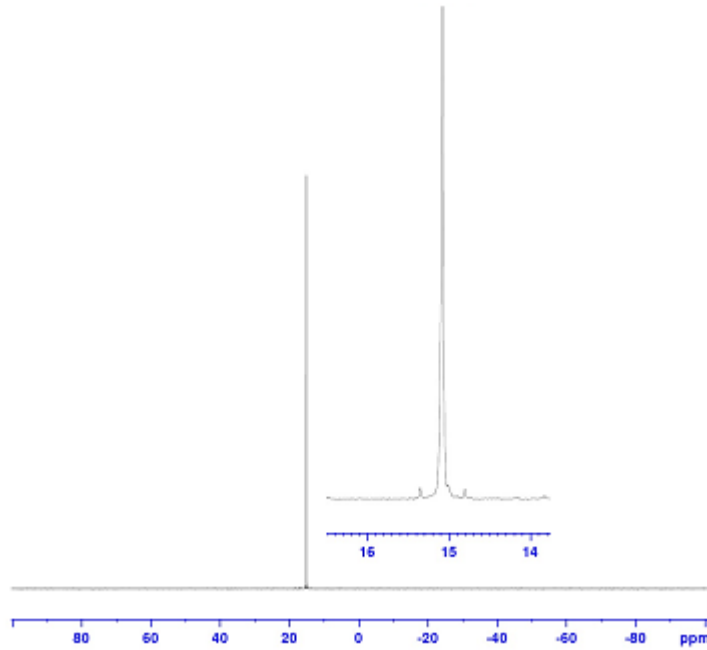
Şekil 4.5. Hekzafenilsiklotrifosfazene bileşiğinin FTIR spektrumu

Bileşik 2'nin FTIR spektrumunda önemli bağlara ait pikler görüldü (Şekil 4.5.). Aromatik C-H piki  $3055 \text{ cm}^{-1}$  de, P-C(aril) piki  $1435 \text{ cm}^{-1}$  de, fosfazene yapısının ait P=N piki  $1183, 1164, 1155$  ve  $1117 \text{ cm}^{-1}$  de ve P=N-P yapısına ait pik  $849 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Mono substitüe benzene ait şiddetli pik  $689 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.  $543, 511$  ve  $471 \text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli ve orta şiddetteki piklerin ne olduğu belirlenemedi. Bu piklerin P-Cl bağına ait olmadığı  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumundan ve elementel analizden anlaşıldı.



Şekil 4.6. Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8 ile 7 ppm arasında aromatik proton pikleri görüldü. Bu pikler 7.78 ile 7.4 ppm arasında ikiye yarılmış dörtlü pik, ikiye yarılmış üçlü pik, 7.31 ile 7.28 ppm arasında ikiye yarılmış üçlü pik ve bileşiğin çözüldüğü  $\text{CDCl}_3$ 'den kaynaklanan 7.26 ppm de tekli bir pik görüldü. Çözücü içerisindeki suyun protonlarına ait pik tekli olarak 1.60 ppm de görülmektedir. Bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.7. Bileşik 2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşğin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda şiddetli tekli bir pik 15.1 ppm de görülmektedir. Bu bileşğin sentezinde kullandığımız heksaklorosiklotrifosfazene ait fosfor piki tekli bir pik 19.90 ppm de görüldü. Böyle tekli pik görülmesinden bileşğin yapısındaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır. Bu spektrum da önerilen bileşiği desteklemektedir.

Bileşğin deneysel elementel analizinde %C 71.90, %H 5.142 ve %N 6.887 olarak bulunmuştur. Bileşiğe ait teorik elementel değerleri %C 72.40, %H 5.028 ve %N7.039 dir. Teorik ve deneysel elementel analiz değerleri kabul edilebilir sınırlar içerisinde birbirlerine yakındır. Bu analiz sonucu da önerilen yapıyı desteklemektedir.

Tepkimelerde elde edilen bileşik 2'nin miktarı, yüzde verimi ve tepkimede kullanılan maddelerin miktarları Tablo 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tepkimede kullanılan maddelerin ve oluşan bileşik 2'nin miktarları

Deneysel No	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ miktarı (g; mmol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ miktarı (mmol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ miktarı (mL)		$\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ miktarı (g) (Teorik miktar: 0.858 g)	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ 'nin yüzde verimi
			3 M Dietil eter	1 M THF		
1	0.5; 1.44	9.50	3.2	-	0.282	%32.9
2	0.5; 1.44	17.30	5.8	-	0.355	%41.4
3	0.5; 1.44	34.54	11.6	-	0.290	%33.8
4	0.5; 1.44	9.50		9.5	-	-
5	0.5; 1.44	17.30		17.5	-	-

Bu sonuçlara göre heksaklorosiklotrifosfazenin dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürün tepkimesinden heksafenilsiklotrifosfazen oluştuğu görülürken THF'deki fenilmagnezyumbromürün tepkimesinden heksafenilsiklotrifosfazen elde edilemedi. Dietileterdeki fenilmagnezyumbromürün 12 eşdeğer miktarda kullanıldığı zaman en yüksek verimde heksafenilsiklotrifosfazen oluştuğu anlaşıldı. Literatürdeki sonuçlara göre bu bileşik %1-5 arasındaki bir verimde elde edilmiştir. bizim elde ettiğimiz sonuç oldukça çok iyidir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Halofosfazenler ile Victor Grignard tarafından 1900 yılında ilk olarak sentezlenen organomagnezyum halojen bileşiklerinin tepkimeleri 1985 yılına kadar yoğun olarak çalışılan bir konu olmuştur. Bu tarihten sonra 2000 li yıllarda Aslan ve ark. yaptığı üç çalışma bulunmaktadır. Çünkü, bu tür tepkimelerden istenilen verimde organofosfazen elde edilememekte ve bu tepkimeler hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. Ama, bu çalışmamızda bu tür tepkimelerden organofosfazenler %40 civarında saf olarak elde edileceği ve en iyi tepkime metodu geliştirmek suretiyle bu konuda yeni bilgi elde edilmiştir. Yani bu çalışma ışığında halofosfazenler ile Grignard bileşiklerinin tepkimelerinden iyi verimde yeni organofosfazenler türetilmesi çok açık görülmektedir.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile dietil eterdeki ve THF deki fenilmagnezyum bromürün tepkimesinden yüksek verimde hekzafenilsiklotrifosfazen elde etmek için Grignard bileşiği 6.6, 12 ve 24 eşdeğere karşılık gelen miktarda mL olarak alındı. Tepkimeler oda sıcaklığında toluen çözücüsünde ve Ar atmosferinde gerçekleştirildi. Bu çalışmanın sonucunda dietil eterdeki fenilmagnezyum bromürden hekzafenil siklotrifosfazen oluştuğu tespit edildiği halde THF deki fenilmagnezyum bromürden aynı bileşiğin oluşmadığı anlaşıldı. Dietil eterdeki Grignard bileşiği 12 eşdeğere karşılık gelecek hacimde kullanıldığı zaman da hekzafenilsiklotrifosfazen yüksek verimde oluştuğu görüldü.

Sonuç olarak, bu çalışmada ortaya konulan tepkime şartlarında hekzaklorosiklotrifosfazen ile Grignard bileşiklerinin tepkimesi ile alakalı yeni çalışmalar çok kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu tarihten itibaren son bulan bu yeniden çalışılmaya başlanacaktır.

## KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen 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.
- ASLAN, F., ÖZTURK , A. İ., ARSLAN, M., 2003. The Reaction of *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents, Heteroatom Chemistry 14:138-143.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., OZTURK, A.I., 2003. Arylation reaction of *N*-dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene. Heteroatom Chemistry, 14(2), 138-143.
- ASLAN, F., ARSLAN, M., 2008. The Synthesis of Hexaphenylcyclotriphosphazene in Improved Yield. Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements, 183(11):2875-2881.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Mehmet KOÇ  
**Uyruğu** : T. C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Gaziantep 26.10.1982  
**Telefon** : 5056645682  
**e-Mail** : [kimya.banker@gmail.com](mailto:kimya.banker@gmail.com)

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cumhuriyet Lisesi, Gaziantep	2001
Üniversite	: Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir	2006
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2016

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011	Milli Eğitim Bakanlığı/Gaziantep	Kimya Öğretmenliği

### UZMANLIK ALANI