

# Trietilamin varlığında bazı alifatik karboksilik asitlerden disüstitüe organosiklotrifosfazenlerin sentezi ve karakterizasyonu

Orhan PAMUKÇU, Fatih ASLAN\*

Harran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa

Geliş Tarihi (Received Date): 30.01.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 01.05.2020

## Öz

Organosiklotrifosfazen elde etmek için bazı alifatik karboksilik asitler ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesi trietilamin varlığında THF çözücüsünde gerçekleştirildi. Asetik asit, bütirik asit, 4-kloro-sinamik asit ve 4-kloro-fenil-asetik asit tepkimelerde alifatik karboksilik asit olarak kullanıldı. Bütün tepkimelerde oluşan trietilamonyum klorür miktarı, yer değiştiren iki mol klora karşılık geldiği belirlendi. Ayrıca, 18 ppm civarında ikili ve -12 ppm civarında üçlü iki pik bütün bileşiklerin (2-5)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumlarında görüldü. Elde edilen bu iki sonuca göre, sentezlenen organosiklotrifosfazenlerin gem-disüstitüe yapısında olduğu belirlendi. Bütün bileşiklerin yapıları gravimetrik ve spektroskopik yöntemlerle belirlendi. IR ve NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) spektroskopileri bileşiklerin spektroskopik analizinde kullanıldı.

**Anahtar kelimeler:** Fosfazen, organofosfazen, karboksilik asit.

## Synthesis and characterization of disubstituted organocyclotriphosphazenes from some aliphatic carboxylic acids in the presence of triethylamine

### Abstract

The reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with some aliphatic carboxylic acids was performed in THF solvent in the presence of triethylamine to obtain organocyclotriphosphazene. Acetic acid, butyric acid, 4-chloro-sinamic acid and 4-chloro-phenyl-acetic acid were used as aliphatic carboxylic acid in the reactions. It was

Orhan PAMUKÇU, orhan\_pamukci@mynet.com, <https://orcid.org/0000-0001-9314-7113>

\* Fatih ASLAN, faslan33@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-9009-399X>

determined that the amount of triethylammonium chloride generated in all reactions corresponds to two equivalent of chlorine displaced. Additionally, two peaks were seen at around 18 ppm as doublet and around -12 ppm as triplet in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the compounds (2-5). According to these two results, the synthesized organocyclotriphosphazene derivatives were determined to be in the gem-disubstituted structure. The structures of all compounds were determined by gravimetric and spectroscopic methods. FTIR and NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$ ) spectroscopies were used in spectroscopic analysis of the compounds.

**Keywords:** Phosphazene, organophosphazene, carboxylic acid.

## 1.Giriş

Fosfazen kimyasında en fazla çalışma yapılan iki fosfazen bileşiğinden birisi de oda şartlarında kararlı olan ve çok iyi yer değiştirme tepkimesi veren heksaklorosiklotrifosfazendir. Çok sayıda organosiklotrifosfazen, bu fosfazen ile nükleofilik özellik gösteren alkol, fenol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum bileşiklerin tepkimelerinden türetilmiştir [1-3]. Fakat, bugüne kadar heksaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tepkimelerine ait birkaç çalışma yapılmasına rağmen, bu çalışmalarda karboksilik asitlerin bağlandığı organosiklotrifosfazenler oluştuğu belirlenememiştir [4]. Dolayısıyla, şuan karboksilik asitlerden elde edilmiş organosiklotrifosfazenler hakkında spektroskopik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik hiçbir bilgi mevcut değildir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, heksaklorosiklotrifosfazen ile karboksilik asitlerin tepkimelerine ait çalışmalar 1960 ile 1975 yılları arasında gerçekleştirilmiştir [5-7]. Bu çalışmaların tamamında bu tür tepkimelerde karboksilik asitlerin fosfazen halkasına bağlanmasıyla oluşan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu tepkimelerde karboksilik asidin nitrili ve anhidridinin ve trisodyummetafosfat olduğu düşünülen bir fosfor bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Hatta, bu tür tepkimeler, fosfazen halkasını kıran tepkime olarak bilinmektedir. Bu yıllardan sonra da başkaca bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bazı araştırmacılar karboksilik asitlerin tuzlarını bazı araştırmacılar da trietilamin baz varlığında karboksilik asitleri bu çalışmalarda kullanmıştır. Dolayısıyla, fenollerden organosiklotrifosfazen sentez yöntemindeki gibi iki farklı yöntem bu tür tepkimelerde de kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda, biri karboksilik asit olan iki fonksiyonel grup taşıyan organik yapılar ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimelerinden organosiklotrifosfazen sentezinde, organik yapıdaki karboksilik asit ilk önce estere dönüştürüldükten sonra tepkime gerçekleştirilmiştir [8].

Bu çalışmamızda, heksaklorosiklotrifosfazen ile asetik asit, bütrik asit, 4-kloro-sinnamik asit ve 4-klor-fenil-asetik asidin tepkimeleri THF çözücüsünde baz olarak trietilamin varlığında gerçekleştirildi. Tepkimelerin tamamında gem-disubstieü olan 2,2-di(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifsofazen, 2,2-di(bütiroiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifsofazen, 2,2-di(4-kloro-sinnamoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifsofazen ve 2,2-di(4-kloro-fenil-asetoiloksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifsofazen bileşiklerin oluştuğu gravimetrik ve spektroskopik yöntemlerle belirlendi.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Malzemeler ve kullanılan cihazlar

Tepkimelerde kullanılan heksaklorosiklotrifosfazen, asetik asit, bütirik asit, 4-kloro-sinnamik asit, 4-kloro-fenil-asetik asit ve trietilamin satın alındı ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. THF, aseton, diklorometan ve n-hekzan çözücüleri alındığı gibi kullanıldı. Silica jel F254 ince tabaka ve silica jel kolon dolgu maddesi saflaştırma işleminde kullanıldı.

Bileşiklerin yapısının belirlenmesinde gravmetrik ve spektroskopik yöntemler kullanıldı. Gravmetrik yöntem tepkimede oluşan trietilamonyum klorür tuzunun miktarının belirlenmesinde kullanıldı. Spektroskopik yöntemde NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ve FTIR spektroskopisleri kullanıldı. Bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-D çözücüsünde gerçekleştirildi. FTIR spektrumu ATR li Shimadzu mini cihazı kullanıldı.

### 2.2. Yöntem

#### 2.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile asetik asidin tepkimesi

Hekzaklorosiklotrifosfazenin (0,25 g; 0,730 mmol) ve trietilaminin (1,25 mL; 8,755 mmol) THF(30 mL) deki çözeltisine asetik asidin (1,88 g; 8,755 mmol) 5 mL THF çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Tepkime oda şartlarında 72 saat devam ettirildikten sonra oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Oluşan tuz oda şartlarında kurutuldu ve bu tuzun 1,95 g (teorik olarak iki mol klora karşılık trietilamonyum klorür miktarı:0,198 g) olduğu belirlendi. Çözeltideki karışım  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}(7/1)$  çözücü karışımında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen beyaz katı bileşiğin 2,2-di-(asetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen(2) olduğu analiz sonuçlarında anlaşıldı (%10, e.n.: 85 °C). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1760 ve 1724 (sim. ve asim. C=O), 1240, 1210, 1163, 1136(P=N), 1012(P-OCO), 864(P=N-P), 571 ve 517 (P-Cl).  $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm):1,98 (ikil,  $-\text{CH}_3$ ), 3,40 (DMSO içinde  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,50 (DMSO  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ );  $\delta$  (ppm): 167,4 (sim. ve asim. C=O), 22,85 (ikili,  $\text{CH}_3$ ), 40 (DMSO).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi):1,7 (ikili,  $\text{PCl}_2$ ), -16,50 (üçlü,  $\text{P}(\text{OOCCH}_3)_2$ ).

#### 2.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile bütirik asidin tepkimesi

Hekzaklorosiklotrifosfazenin (0,25 g; 0,730 mmol) ve trietilaminin (1,25 mL; 8,755 mmol) THF(30 mL) deki çözeltisine bütirik asidin (1,88 g; 8,755 mmol) 5 mL THF çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Tepkime oda şartlarında 72 saat devam ettirildikten sonra oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Oluşan tuz oda şartlarında kurutuldu ve bu tuzun 1,96 g (teorik olarak iki mol klora karşılık trietilamonyum klorür miktarı:0,198 g) olduğu belirlendi. Çözeltideki karışım  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}(7/1)$  çözücü karışımında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen beyaz katı bileşiğin 2,2-di-(bütiroiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen(3) olduğu analiz sonuçlarında anlaşıldı (%10, e.n.: 117 °C). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1753 ve 1705 (sim. ve asim. C=O), 1232, 1175, 1125(P=N), 1037(P-OCO), 857(P=N-P), 579 ve 518 (P-Cl).  $^1\text{H}$  NMR(DMSO;  $\delta$  (ppm):2,28 (üçlü,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,58 (dörtlü,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,92 (üçlü,  $-\text{CH}_3$ ), 2,86 (DMSO içinde  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,05 (DMSO  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR(DMSO;  $\delta$  (ppm): 170,69 (ikili, sim. ve asim. C=O), 37,04, 1783, 12,80, 29,10 (DMSO).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi):18,80 (ikili,  $\text{PCl}_2$ ), -13,50(üçlü,  $\text{P}(\text{OOCCH}_3)_2$ ).

### 2.2.3. *Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-kloro-sinnamik asidin tepkimesi*

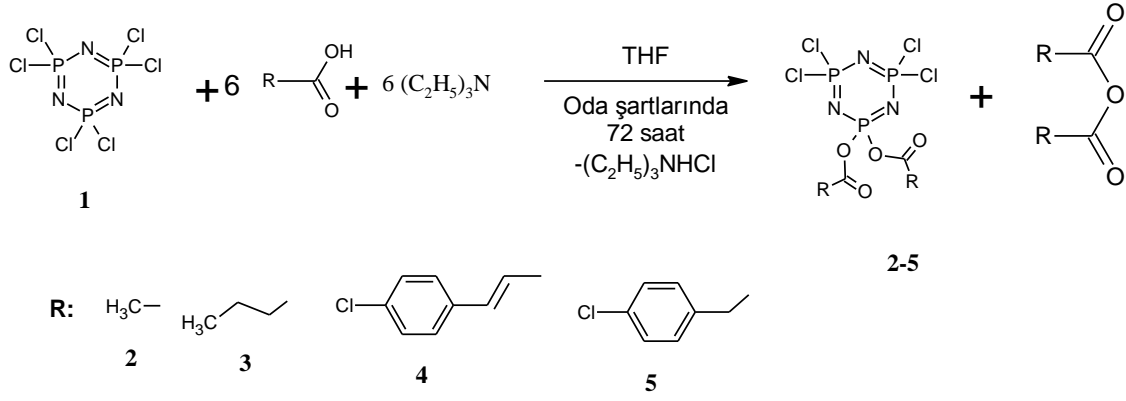
Hekzaklorosiklotrifosfazenin (0,25 g; 0,730 mmol) ve trietilaminin (1,25 mL; 8,755 mmol) THF(30 mL) deki çözeltisine 4-kloro-sinnamik asidin (1,88 g; 8,755 mmol) 5 mL THF çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Tepkime oda şartlarında 72 saat devam ettirildikten sonra oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Oluşan tuz oda şartlarında kurutuldu bu tuzun 1,99 g (teorik olarak iki mol klora karşılık trietiamonyum klorür miktarı:0,198 g) olduğu belirlendi. Çözeltideki karışım CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-hekzan(7/1) çözücü karışımında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen beyaz katı bileşiğin 2,2-di-(4-kloro-sinnamoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen(4) olduğu analiz sonuçlarında anlaşıldı (%10, e.n.: 147 °C). FTIR (cm<sup>-1</sup>): 1754, 1728, 1704 ve 1684 (sim. ve asim C=O), 1247, 1221, 1176, 1134(P=N), 1012(P-OCO), 855(P=N-P), 577 ve 514 (P-Cl). <sup>1</sup>H NMR(DMSO-D); 8,25 ve 8,15 (ikili, Aril H), 7,93 ve 7,87 (ikili, Aril H), 7,19 ve 6,93 (ikili, Alken H), 3,25 (DMSO içinde H<sub>2</sub>O), 2,40 (DMSO -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO); δ (ppm): 168 (C=O), 144,5 (Aril C), 135,0 (Aril C), 133,80 (aril C), 132,5 (aril C), 131,5 (alken C), 129,5 (aleken C), 122 (Aril C), 40 (DMSO). <sup>31</sup>P NMR (DMSO, A<sub>2</sub>X spin sistemi):19.0 (ikili, PCl<sub>2</sub>), -12.04 (üçlü, P(OOCCHCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>).

### 2.2.4. *Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-kloro-fenil-asetik asidin tepkimesi*

Hekzaklorosiklotrifosfazenin (0,25 g; 0,730 mmol) ve trietilaminin (1,25 mL; 8,755 mmol) THF(30 mL) deki çözeltisine 4-kloro-fenil-asetik asidin (1,88 g; 8,755 mmol) 5 mL THF çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Tepkime oda şartlarında 72 saat devam ettirildikten sonra oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Oluşan tuz oda şartlarında kurutuldu ve bu tuzun 1,96 g (teorik olarak iki mol klora karşılık trietiamonyum klorür miktarı:0,198 g) olduğu belirlendi. Çözeltideki karışım CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-hekzan(7/1) çözücü karışımında ince tabaka ve kolon kromatografileriyle saflaştırıldı. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen beyaz katı bileşiğin 2,2-di-(4-kloro-feni-asetoiloksi)-4,4,6,6-tetra-kloro-siklotrifosfazen(5) olduğu analiz sonuçlarında anlaşıldı (%10, e.n.: 132 °C). FTIR (cm<sup>-1</sup>): 1728 ve 1721 (sim. ve asim C=O), 1238, 1223, 1188, 1172(P=N), 1016(P-OCO), 853(P=N-P), 584 ve 513 (P-Cl). <sup>1</sup>H NMR(DMSO-D); δ (ppm):7,30 (ikili), 7.20 (ikili), 2,45 (-CH<sub>2</sub>-), 3,50 (DMSO içinde H<sub>2</sub>O), 2,40 (DMSO -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR(DMSO-D; δ (ppm): 173,37 (C=O), 128,90, 128,66, 128,45, 128,36, 41,71 (-CH<sub>2</sub>-), 40,0 (DMSO-D). <sup>31</sup>P NMR (DMSO-D; A<sub>2</sub>X spin sistemi):17,90 (ikili, PCl<sub>2</sub>), -16,10 (üçlü, P(OOCCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>).

## 3.Sonuçlar ve tartışma

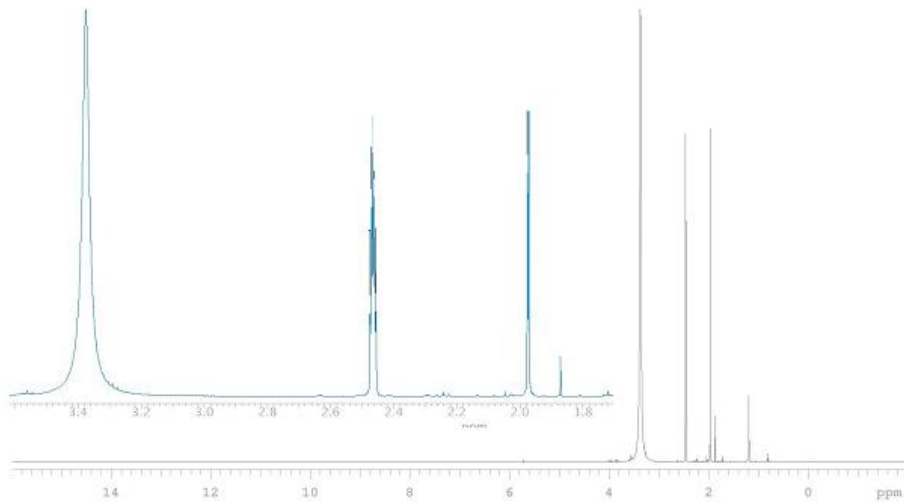
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile alifatik karboksilik asitler arasındaki tepkimenin oluştuğunu tepkime esnasında oluşan trietilamonyum klorürden [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHCl] ilk olarak anlaşıldı (Şekil 1). Bütün tepkimelerde oluşan bu tuzun miktarı 1,94 ile 1,99 g arasında olduğu belirlendi. Bu miktar, teorik olarak hesaplanan 2 mol klorün yer değiştirmesinde oluşan tuza karşılık geldiği belirlendi. Dolayısıyla, oluşan organosiklotrifosfazenin disubstitüe organosiklotrifosfazen olduğu gravimetrik tayin neticesinde anlaşıldı. IR ve NMR spektroskopileri, elde edilen organosiklotrifosfazenlerin yapısının tayininde kullanıldı. Spektroskopik ve gravimetrik analizlere ait değerler deneysel bölümde her madde için ayrı ayrı verildi.



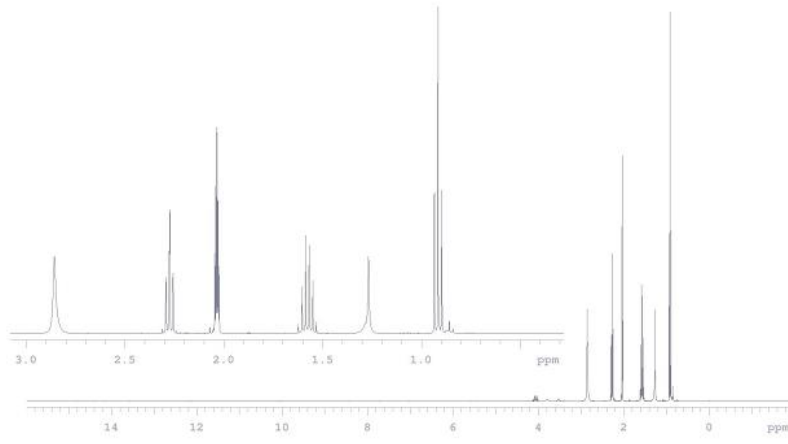
Şekil 1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile alifatik karboksilik asitlerin tepkimesi.

Bileşiklerin IR spektrumunda, bileşiklerin yapısında karakteristik olan C=O (sim ve Asim.), P=N, P-OOCAr ve P-Cl bağlarına ait pikler görüldü. Bu bağlara ait pikler sırasıyla 1740-1690, 1240-1150, 1040-1010 ve 580-510  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki dalga sayısında olduğu belirlendi. Bütün bileşiklerin IR spektrumunda P-Cl bağına ait piklerin görülmesinden, heksaklorosiklotrifosfazendeki bütün klorların yer değiştirmedeği anlaşıldı. Ayrıca, tepkime esnasında fosfazen yapısının da bozunmadığı bu spektrumdan belirlendi.

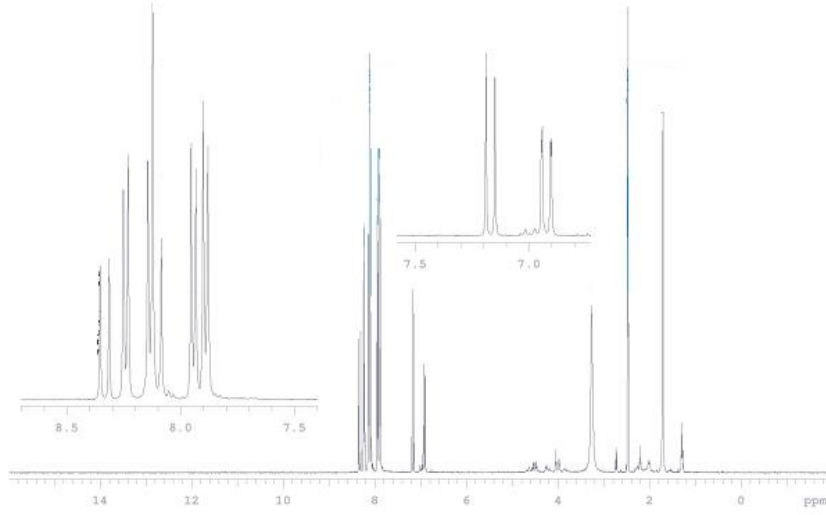
Bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundaki piklerin ve kimyasal kayma değerlerinin bileşiklerin için önerilen yapıya uygun olduğu anlaşıldı. Bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, proton pikleri fosfazen halkasına bağlanan organik yapıya uyum olarak görüldü (Şekil 1-5). Bileşik 2 ve 3 nin yapısında aromatik yapı olmadığı için alifatik proton pikleri 3 ile 1 ppm arasında görülürken bileşik 4 ve 5'in spektrumunda hem alifatik hem aromatik proton pikleri görüldü. Fakat, fosfazen halkasına bağlı olan organik grup sayısını belirlemek bu spektrumlardan mümkün olmadı. Bileşiklerin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundaki pikler de organik yapıya uyumlu olduğu anlaşıldı. Bileşiklerdeki karbonile ait pikin 165 ppm civarında çıktığı spektrumda görüldü. Bu spektrumdan da fosfazen halkasına bağlanan alifatik karboksilik asit sayısını belirlemek mümkün olmadı.



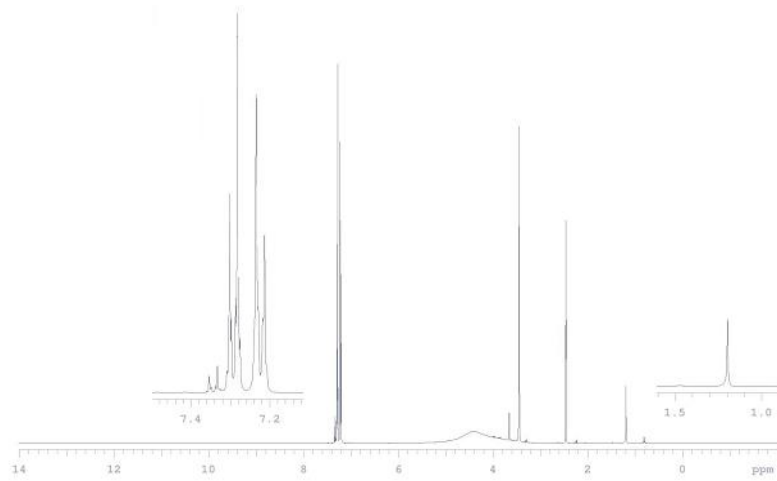
Şekil 2. Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil 3. Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

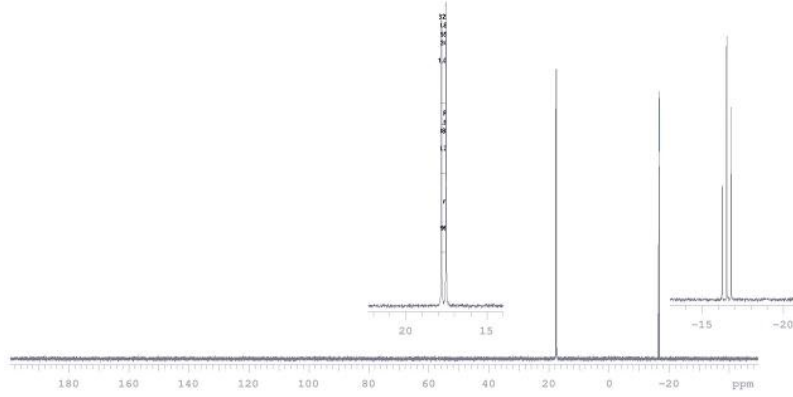


Şekil 4. Bileşik 4'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

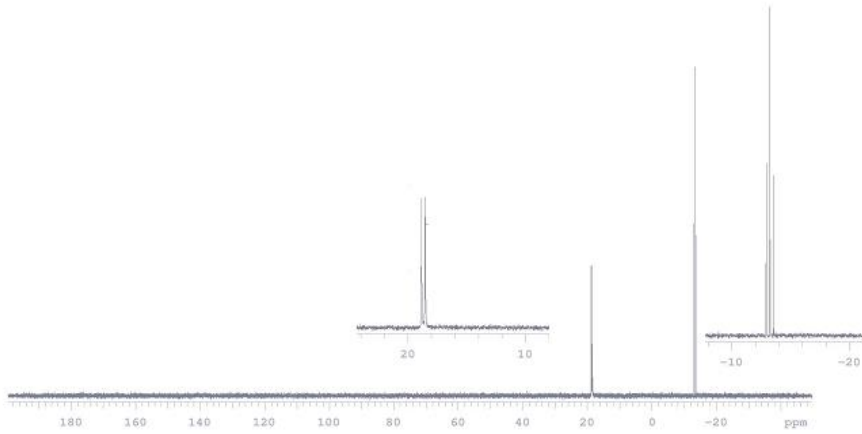


Şekil 5. Bileşik 5'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

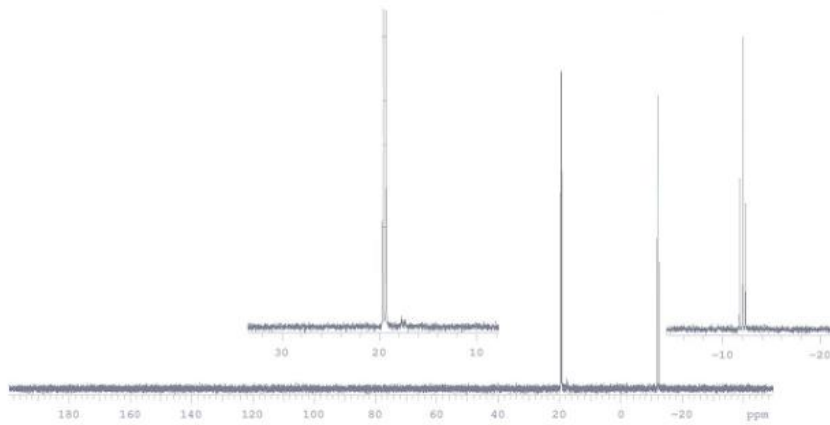
Halkalı fosfazen bileşiklerin yapısının belirlenmesinde önemli analizlerden birisi de  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumudur. Bütün bileşiklerin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 20-15 ppm arasında ikili ve -10 ile -20 ppm arasında üçlü iki farklı pik görüldü (Şekil 6-9). Bu piklerden organofosfazenin mono substitüe veya geminal disubstitüe olduğu anlaşılmaktadır. Bu spektrum gravimetrik analiz sonucu ile birlikte değerlendirildiğinde, elde edilen bütün bileşiklerin (2-5) geminal disubstitüe olduğu anlaşıldı.



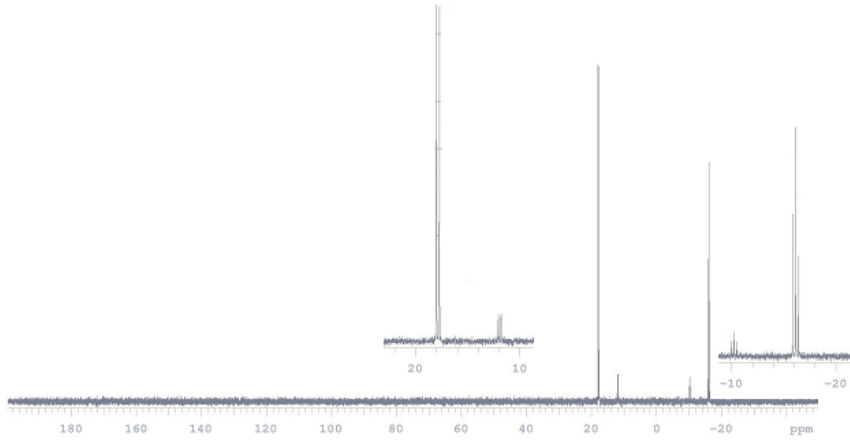
Şekil 6. Bileşik 2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.



Şekil 7. Bileşik 3'ün  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.



Şekil 8. Bileşik 4'ün  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Şekil 9. Bileşik 5'in  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

### Teşekkür

Bu çalışmamız HÜBAK tarafından 14173 nolu proje ile desteklenmiştir.

### Kaynaklar

- [1] Aslan, F., Ozturk, A.I., Soylemez, B., Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N-2 atmosphere, **Journal of Molecular Structure**, 1137, 387-395, (2017).
- [2] Hanife, İ., Güzel, A., Yüksel, F., The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with p-aminophenol, **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, 192, 92-97, (2017).
- [3] Arslan, M., Aslan, F., Öztürk, A.I, Arylation reaction of N-dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene, **Heteroatom Chemistry**, 14, 138-143, (2003).
- [4] Allcock, H. R. Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press (New York and London), 279- 281, (1972).
- [5] Bezman, I. I., Reed, W. R., Nitrile Formation by Reaction of Triphosponitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts, **Journal of the American Chemical Society**, 82, 2167-2168, (1960).
- [6] Caglioti, L., Poloni, M., Rosini, G., Phosponitrilic Chloride as Activator of Carboxylic Acids. Formation of Amides and Hydrazides, **The Journal of Organic Chemistry**, 99, 2979-2981, (1968).
- [7] Yokoyama, M., Cho, Y., Aida, R., Reactions of triphosponitrilic chloride with carboxylic acids, **Kogyo Kagaku Zasshi**, 66, 609-613, (1963).
- [8] Uslu, A., Balci, C., Yüksel, F., Özcan, E., Dural, S., Beşli, S., The investigation of thermosensitive properties of phosphazene derivatives bearing amino acid ester groups, **Journal of Molecular Structure**, 1136, 90-99, (2017).