T. C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALİSİLALDEHİTTEN YENİ İMİN TAŞIYAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

İsa GÜMÜŞBAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında İsa GÜMÜŞBAŞ'ın hazırladığı "**Salisilaldehitten Yeni İmin Taşıyan Organosiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Floresans Özelliklerin Belirlenmesi**" konulu bu çalışma 30/04/2015 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. Cumhur 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

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
2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması	2
2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri	3
2.3. İmin Taşıyan Organofosfazenler	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM	8
3.1.Materyal	8
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler	8
3.1.2. Kullanılan cihazlar	8
3.2.Yöntem	8
3.2.1. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi	8
3.2.2. Bileşik 2'den imin taşıyan organofosfazen türetilmesine ait genel yöntem	9
3.2.2.1. Hekza[2-{(2-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2a)	9
3.2.2.2. Hekza[2-{(4-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2b)	9
3.2.2.3. 4-karboksi-anilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfaze	9
3.2.2.4. Hekza[2-{(2-mercapto-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(2d)	9
3.2.2.5. Hekza[2-{(indazol-6-ilimino}metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2e)	10
3.2.2.6. Hekza[4-{(4-hidroksifenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2f)	10
3.2.2.7. Hekza[4-{(5-kloro-4-hidroksifenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2g)	10
3.2.2.8. Hekza[2-{(fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2h)	10
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	11
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)	11
4.2. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2)	12
4.2.1. Hekza[2-{(2-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen(2a)	15
4.2.2. Hekza[2-{(4-merkaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin (2b)	18
4.2.3. Hem imin hem formil taşıyan organosiklotrifosfazen (2c)	20
4.2.4. Hekza[2-{(2-mercapto-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazen (2d)	22
4.2.5. Hekza[2-{(1H-indazol-6-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin(2e)	26
4.2.6. Hekza(2-(4-hidrosi-fenilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2f)	29
4.2.7. Hekza(2-(5-kloro-2-hidrosi-fenilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2g)	32
4.2.8. Hekza(2-(fluoren-2-ilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2h)	36
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SALİSİLALDEHİTTEN YENİ İMİN TAŞIYAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

İsa GÜMÜŞBAŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2015, Sayfa: 43

Hekzaklorosiklotrifosfazen[$(NPCl_2)_3$](**1**) ile 2-hidroksibnezaldehit tepkimesi K_2CO_3 varlığında oda şartlarında asetonitril çözücüsünde gerçekleştirildi. Bu tepkimeden hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(**2**) %81 verimde elde edildi. Bu bileşik ile bazı anilin türevlerinin tepkimelerinden imin taşıyan organofosfazenler türetildi Bileşiklerin yapıları NMR(^1H, ^{31}P) ve IR analiz yöntemleri ile belirlendi. $(NPCl_2)_3$ bileşiği ve sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bütün bileşikler floresans emisyon piki verdi. Bu nedenle bütün bileşikler floresans özellik göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrtifosfazen, organofosfazen, Schiff bazı, floresans

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATIN OF THE FLUORESCENCE PROPERTIES AND SYNTHESIS OF NEW ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENES BEARING IMINE GROUPS FROM SALICYALDEHYDE

Isa GÜMÜŞBAŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN
Year: 2015, Page: 43

Hexachlorocyclotriphosphazene[$(NPCl_2)_3$](**I**) were reacted with 2-hydroxybenzaldehyde in presence of K_2CO_3 in room conditions.in acetonitrile solvent. In these reaction, hexa(2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene was obtained in 81% yield. The organophosphazene bearing imine were derived from the reactions of hexa(2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene with some aniline derivatives. The structures of the compounds were determined by IR and NMR spectroscopy. Photophysical properties of synthesized compounds and hexachlorocyclotriphosphazene were evaluated in a THF solution. All the compounds showed fluorescence emission peak.

KEY WORDS: Phosphazene, Cyclotriphosphazenes, Organophosphazene, Schiff base, fluorescence.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkime denklemi……..... 2
Şekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi..... 3
Şekil 2.3. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi……..... 4
Şekil 2.4. Hekza(2-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkime denklemi.. 4
Şekil 2.5. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sodyum fenolattan sentez tepkime denklemi……... 5
Şekil 2.6. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkime denklemi…… 5
Şekil 2.7. Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi ve yapısı……... 6
Şekil 2.8. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi ve yapısı…….. 6
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı……..... 11
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu……..... 11
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu……..... 12
Şekil 4.4. 2'nin sentez tepkime denklemi…….. 13
Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu……..... 13
Şekil 4.6. 2'nin ^{1}H NMR spektrumu…….. 14
Şekil 4.7. 2'nin ^{31}P NMR spektrumu…… 15
Şekil 4.8. 2a'nın sentez tepkime denklemi……..... 16
Şekil 4.9. 2a'nın IR spektrumu…….. 16
Şekil 4.10. 2a'nın ^{1}H NMR spektrumu…….. 17
Şekil 4.11. 2a' nın ^{31}P NMR spektrumu……... 18
Şekil 4.12. 2b' nin sentez tepkime denklemi……..... 19
Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu……..... 19
Şekil 4.14. 2c' nin IR spektrumu…… 20
Şekil 4.15. 2c'nin ^{1}H NMR spektrumu…….. 21
Şekil 4.16. 2c'nin ^{31}P NMR spektrumu…… 22
Şekil 4.17. 2d'nin sentez tepkime denklemi……..… 23
Şekil 4.18. 2d'nin IR spektrumu……. 24
Şekil 4.19. 2d'nin ^{1}H NMR spektrumu……..… 25
Şekil 4.20. 2d'nin ^{31}P NMR spektrumu……..... 25
Şekil 4.21. 2e'nin sentez tepkime denklemi……... 26
Şekil 4.22. 2e'nin IR spektrumu……..... 27
Şekil 4.23. 2e'nin ^{1}H NMR spektrumu…….. 28
Şekil 4.24. 2e'nin ^{31}P NMR spektrumu……..... 28
Şekil 4.25. 2f'nin sentez tepkime denklemi……... 29
Şekil 4.26. 2f'nin IR spektrumu……..... 30
Şekil 4.27. 2f'nin ^{1}H NMR spektrumu ……..... 31
Şekil 4.28. 2f'nin ^{31}P NMR spektrumu ……..... 32
Şekil 4.29. 2g'nin sentez tepkime denklemi……..... 33
Şekil 4.30. 2g'nin IR spektrumu……..... 34
Şekil 4.31. 2g'nin ^{1}H NMR spektrumu…….. 35
Şekil 4.32. 2g'nin ^{31}P NMR spektrumu…… 36
Şekil 4.33. 2h'nin sentez tepkime denklemi……..……. 37
Şekil 4.34. 2h'nin IR spektrumu……. 38
Şekil 4.35. 2h'nin ^{1}H NMR spektrumu ……. 39
Şekil 4.36. 2h'nin ^{31}P NMR spektrumu ……. 40

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. 2'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları……	13
Çizelge 4.2. 2a'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları.....	16
Çizelge 4.3. 2b'nın IR analiz sonuçları…….…….**.....**	19
Çizelge 4.4. 2c'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..	20
Çizelge 4.5. 2d'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..	23
Çizelge 4.6. 2e'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..	27
Çizelge 4.7. 2f'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..**..**	30
Çizelge 4.8. 2g'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..	33
Çizelge 4.9. 2h'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları…..	37

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfirared
mL.	Mililitre

1.GİRİŞ

Halkalı fosfazen türünden olan hekzaklorosiklotrifosfazen oda şartlarında kararlı olduğundan ve nükleofillerle çok kolay yer değiştirme tepkimesi verdiğinden 1960'lından beri çok sayıda organosiklotrifosfazen elde edilmiştir (Allcock, 1972). Son yıllarda bu çalışmalar artmıştır. Organik nükleofilik grupların bağlı olduğu organosiklofosfazenler alkol, fenol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum bileşiklerden oluşturulmuştur (Aslan ve ark., 2003). Bu nükleofillerden en çok çalışılanı fenol ve amin türü bileşiklerdir.

Halojen bağlı halosiklotrifosfazenler ile birçok fenol bileşiklerinden organofosfazenler elde edilmiştir. Karbonil bağlı fenoller çok sayıda olmasına rağmen bu tür bileşiklerden çok az organosiklotrifosfazenler oluşturulmuştur. Organofosfazeni oluşturulan fomril taşıya fenol bileşikleri, 4-formil-fenol, 2-formil-fenol, 4-formil-2-metoksi-fenol, 5-kloro-2-formil-fenol, 5-bromo-2-formil-fenol ve 4-formil-3-metoksi-fenoldür. Bu çalışmalarda tepkime şartları ve tepkimeye giren maddelerin miktarları farklıdır. Bunlardan oluşan organofosfazenlerin yapısında altı formil grubu bulunmaktadır. Formil gruplarının indirgenme, yükseltgenem ve kondenzasyon tepkimelerinden yeni birçok organosiklotrifosfazen meydana getirmek mümkündür. Bu bakımdan formil taşıyan organosiklotrifosfazenler önemlidir. Bu konuda, tezin önceki çalışmalar kısmında daha geniş bilgi verilmiştir.

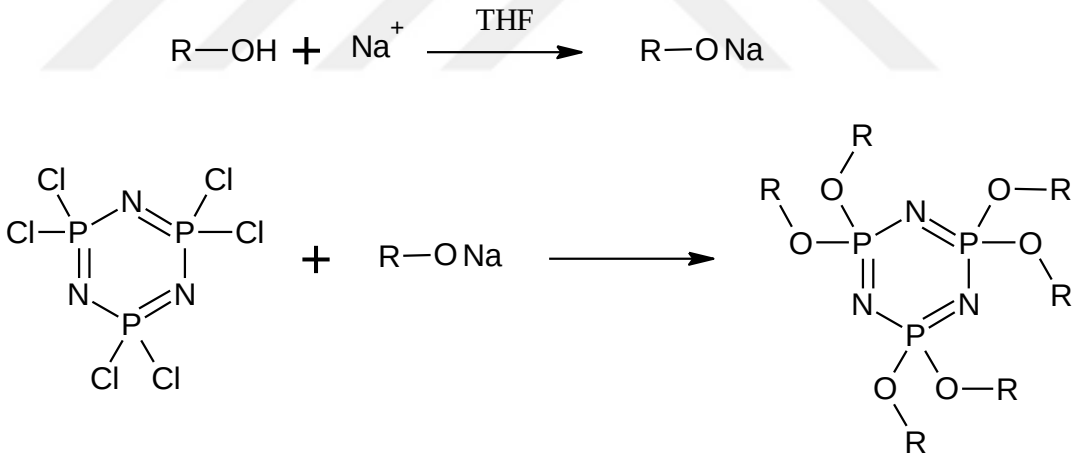
Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-hidroksibenzaldehit tepkimesini oda şartlarında Ar veya N_2 atmosferi kullanılmadan yeniden gerçekleştirildi. Hekza(2-formil-fenoski)siklotrifsofazen literatürdeki verimden daha yüksek miktarda elde edildi. İmin taşıyan organofosfazen türetmek için hekza(2-formil-fenoski)siklotrifsofazen ile 2-tiyolilanilin, 5-amino-2-mercapto-1H-benzimidazol, 4-karboksi-anilin, 6-amino-1H-indazol, 4-tiyoanilinin, 4-hidroksi-anilin, 5-kloro-2-hidroksi-anilin ve 2-aminofluorenin tepkimeleri gerçekleştirildi. Tepkimelerin tamamı oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Halofosfazenler ile organik nükleofillerin tepkimelerinden organofosfazenler sentezlenmektedir. Bugüne kadar 10.000 üzerinde halkalı ve lineer farklı organofosfazen sentezlendiği tahmin edilmektedir. Bu organofosfazenler içerisinde formil, imin ve oksim gibi gruplar taşıyan organofosfazenlerin sayısı oldukça azdır.

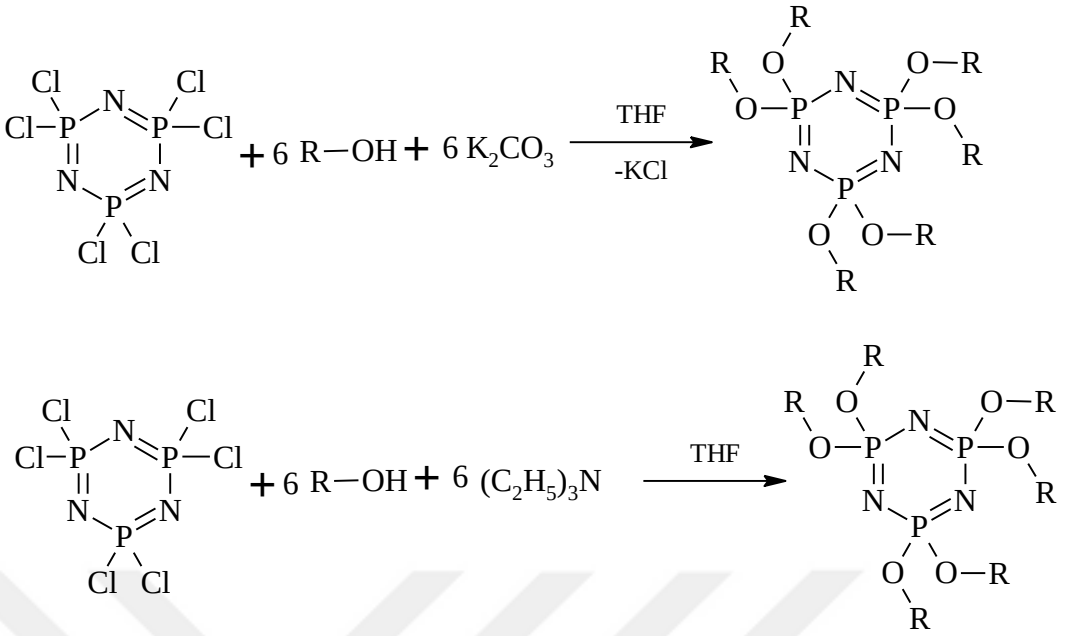
2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması

Halofosfazenler ile fenollerin tepkimesi iki metottan biriyle gerçekleştirilmektedir. Birinci metotta, önce fenolün metalik sodyumla tuzu hazırlanır daha sonra halofosfazenle tepkimesi gerçekleştirilir. Bu tepkime neticesinde organofosfazen ve NaCl oluşmaktadır. Yer değiştirmede fenolat nükleofilik olarak davranmaktadır.



Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkimesi

İkinci metotta, halofosfazen ile fenolün 1A grubunun karbonatları veya trietilamin gibi bazlardan birinin varlığında gerçekleştirilen tepkimedir. Bu tepkime halofosfazen, fenol bileşiği ve baz aynı ortamdaki karışımından oluşur. Diğer tepkime metoduna göre daha kolay ve ekonomiktir.



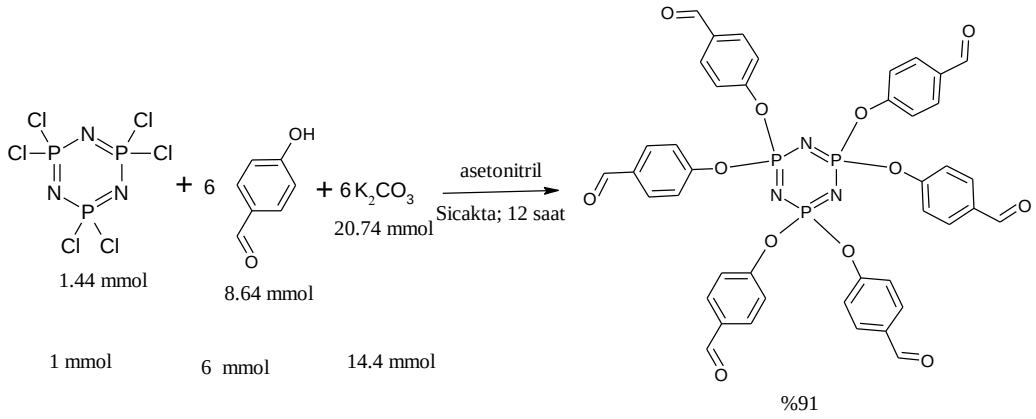
Şekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi

2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri

Formil taşıyan organofosfazenler hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, sodyum 4-formil-3-metoksifenolat, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 5-bromo-2-formilbenzaldehit ve 5-klor-2-formilbenzaldehidin tepkimelerinden formil taşıyan orgnofosfazenler türetilmiştir. Bu çalışmalarda her iki metot da kullanılmıştır. Fakat daha fazla ikinci metot kullanılmıştır. Bu çalışmaların tamamı havasız ortamda gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenen hekza(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-metoksi-4-formilfenoksi)siklotrifosfazen daha önce başka araştırmacılar tarafından da sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezi ve tepkime şartları aşağıda verildi.

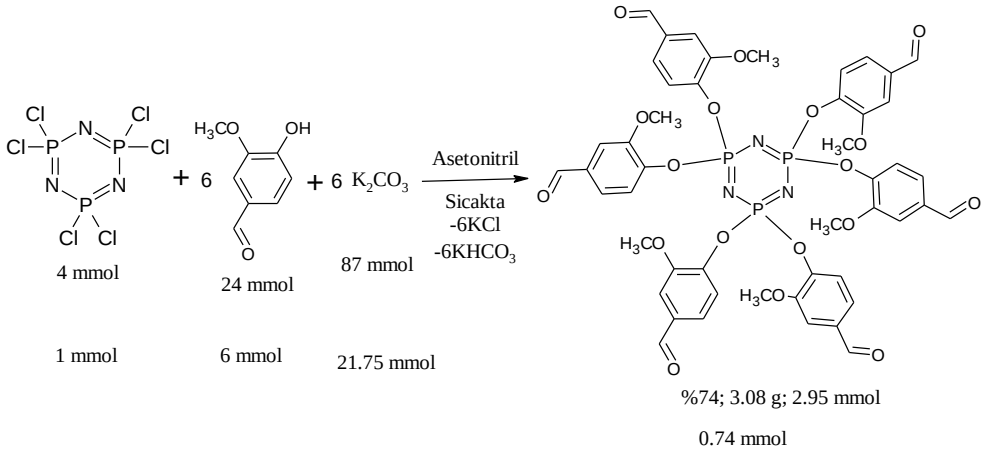
Carriedo ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığında sıcaktaki tepkimeden %91 verimle hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.3.). Bu tepkimede 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ ın 6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ ın 14,4 mol katı kullanılmıştır (Carriedo ve ark., 1996). Çil ve arkadaşları aynı bileşiği 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ ın 6,07 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ ın 12,16 mol katı

kullandıklarında oda sıcaklığında %92 verimle elde etmişlerdir (Çil ve ark., 2006). Her iki çalışmada tepkime havasız ortamda 48 saat devam ettirilmiştir.



Şekil 2.3. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi

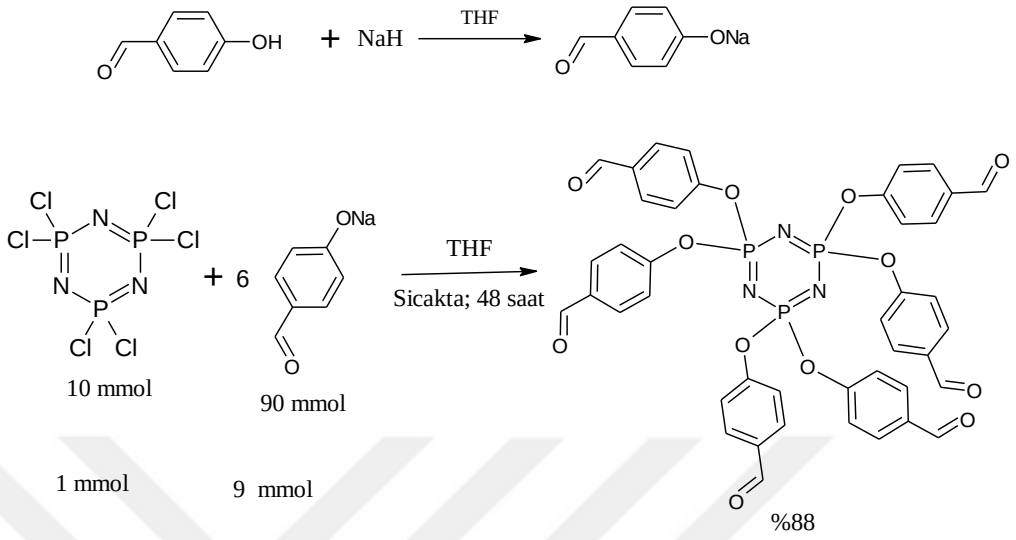
Tümer ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin asetonitril çözücüsünde K_2CO_3 varlığında 48 saatlik sıcaktaki tepkimeden %74 verimle hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir(Tümer ve ark., 2008). Bu tepkimede 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ ın 6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ ın 21,75 mol katı kullanılmıştır. Tepkime havasız ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4. Hekza(2-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkime denklemi

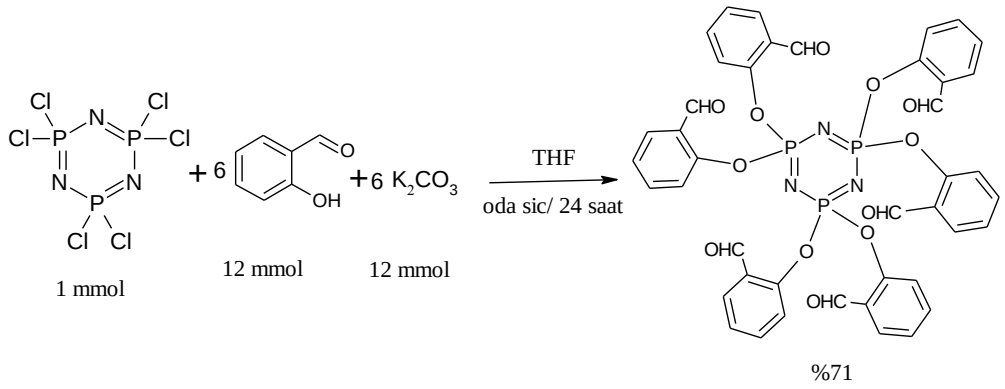
Yuan ve arkadaşları, hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğini hezaklorosiklotrifosfazen ile sodyum 4-formilfenolatın THF de sıcakta 48 saat süren

tepkimesinden %88 verimle elde etmişlerdir(Yuan ve ark., 2005). Bu tepkimede havasız ortamda gerçekleştirilmiştir.



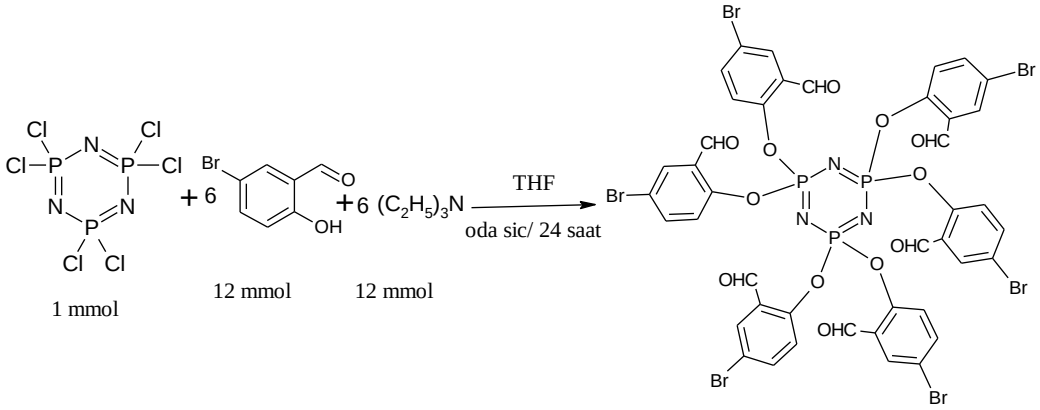
Şekil 2.5. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sodyum fenolattan sentez tepkime denklemi

Aslan ve arkadaşları hekzaklososiklotrifosfazen ile 2-formil-fenolün tepkimesinden altı formil taşıyan hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Aslan ve ark., 2008).

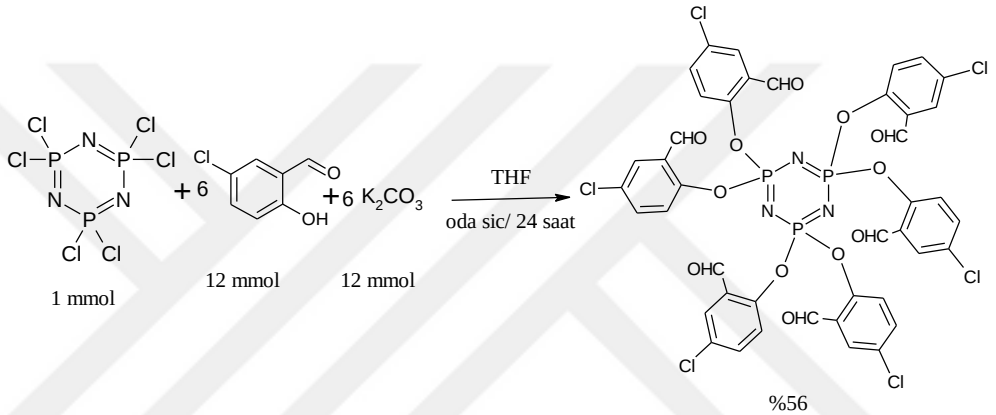


Şekil 2.6. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkime denklemi

Öztürk ve arkadaşları hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen hekzaklorosiklotrifosfazen ile 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehidin trietilamin ve K_2CO_3 varlığındaki tepkimelerinden sentezlendi. Tepkimelerde formil fenol türevlerinin ve bazın 12 eşdeğeri kullanılmıştır (Öztürk ve ark., 2013).



Şekil 2.7. Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi ve yapısı



Şekil 2.8. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi ve yapısı

2.3. İmin Taşıyan Organofosfazenler

Aminler ile aldehit ve ketonların asit katalizörlüğündeki tepkimesinden C=N grubu içeren bir bileşik olan imin bileşikleri türetilir. Bu tür bileşiklere Schiff bazıda denir. Aromatik aldehit ve aromatik aminlerden türetilen imin bileşikleri daha kararlıdır.

Formil taşıyan organofosfazen ile primer aminlerin tepkimelerinden imin taşıyan organofosfazenlerin sentezi ile ilgili az sayıda olsa da çalışma vardır. Bu çalışmalarda, formil taşıyan organofosfazen olarak hekza(4-foril-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-amino-3-metil-fenoksi)siklotrifosfazen, 1-{2-[1,3-di(oksitetratehilenoxy)-

3,5,5-tri(2-formil-feniloksi)siklotrifosfazen]oksietilamino}antraquinon ve 1,3-oksitetraetiloksi)-1,3,5,5-tetra(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen kullanılmıştır (Aslan ve ark., 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Bileşiklerin sentezinde ve saflaştırılmasında THF, asetonitril, etil alkol, diklorometan, aseton ve dietil eter çözücüleri kullanıldı. Bütün tepkimeler oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

Formil ve imin taşıyan organosiklotrifosfazenin sentezinde kullanılan $(NPCl_2)_3$, 2-hidroksibenzaldehit, 2-tiyolilanilin, 5-amino-2-mercapto-1H-benzimidazol, 4-karboksi-anilin, 6-amino-1H-indazol, 4-tiyoanilinin, 4-hidroksi-anilin, 5-kloro-2-hidroksi-anilin ve 2-aminofluoren satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimelerde elde ettiğimiz bileşiklerin saflaştırılmasında çöktürme yöntemi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının analizi ve fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için VNMRS-400 NMR, Perkin Elmer FTIR-ATR, Shimadzu Mini 1240 UV-vis. Spektrometre ve Shimadzu RF-1501 Spektrofluoremetre cihazları kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) sentezi

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (5 g; 14.38 mmol) ve K_2CO_3'ın (23.85 g; 172.56 mmol) asetonitirildeki (150 ml) karışımına 2-hidroksibenzadehit(21.07 g; 172.56 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda çözücü uzaklaştırıldı. Karışıma diklorometan (300 ml) ilave edildi ve karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü 5 ml kalıncıya kadar

uzaklaştırıldı. Bu çözelti 200 ml etil alkole yavaş yavaş ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Bu çöktürme işleminde beyaz bir katı çöktü. Katı kısım süzülerek ayrıldı. Beyaz katı n-hekzanda yıkandı ve kurutuldu. Bileşik **2** 4.05 g (%81) elde edildi.

3.2.2. Bileşik 2'den imin taşıyan organofosfazen türetilmesine ait genel yöntem

2'nin (0.5 g; 0.58 mmol) THF (30 ml) çözeltisine 3 damla formik asit ilave edildikten sonra amin ilave edildi. Karışım oda şartlarında 2 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Daha sonra etil alkolde çöktürme yöntemiyle organofosfazen saflaştırıldı.

3.2.2.1. Hekza[2-{(2-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2a)

Bileşik 2a 2-mercaptoanilinden (0.75 ml; 6.96 mmol) ilave edildi. **2a** bileşiği 1,0 g elde edildi.

3.2.2.2. Hekza[2-{(4-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2b)

Bileşik 2b 4-mercaptoanilinden (0,87 g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2b** bileşiği 1,1 g elde edildi.

3.2.2.3. 4-karboksi-anilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfazen sentezi (2c)

Bileşik 2c 4-karboski-anilinden (0,95 g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2c** bileşiği 1,3 g elde edildi.

3.2.2.4. Hekza[2-{(2-mercapto-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazeninsentezi(2d)

Bileşik 2d 5-amino-2-mercapto-benzimidazolden (1,20 g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2d** bileşiği 1,4 g elde edildi.

3.2.2.5. Hekza[2-{(indazol-6-ilimino}metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2e)

Bileşik 2e 6-amino-indazol (0,93g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2e** bileşiği 0,70 g elde edildi.

3.2.2.6. Hekza[4-{(4-hidroksifenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2f)

Bileşik 2f 4-hidroksi-anilinden (0,76g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2f** bileşiği 1,2 g elde edildi.

3.2.2.7. Hekza[4-{(5-kloro-4-hidroksifenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2g)

Bileşik 2g 5-kloro-4-hidroksi-anilinden (0,85g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2g** bileşiği 1,0 g elde edildi.

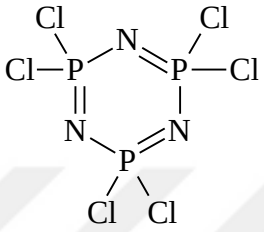
3.2.2.8. Hekza[2-{(fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2h)

Bileşik 2h 2-aminofluorenden (1,3; 6.96 mmol) ilave edildi. **2h** bileşiği 1,1 g elde edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

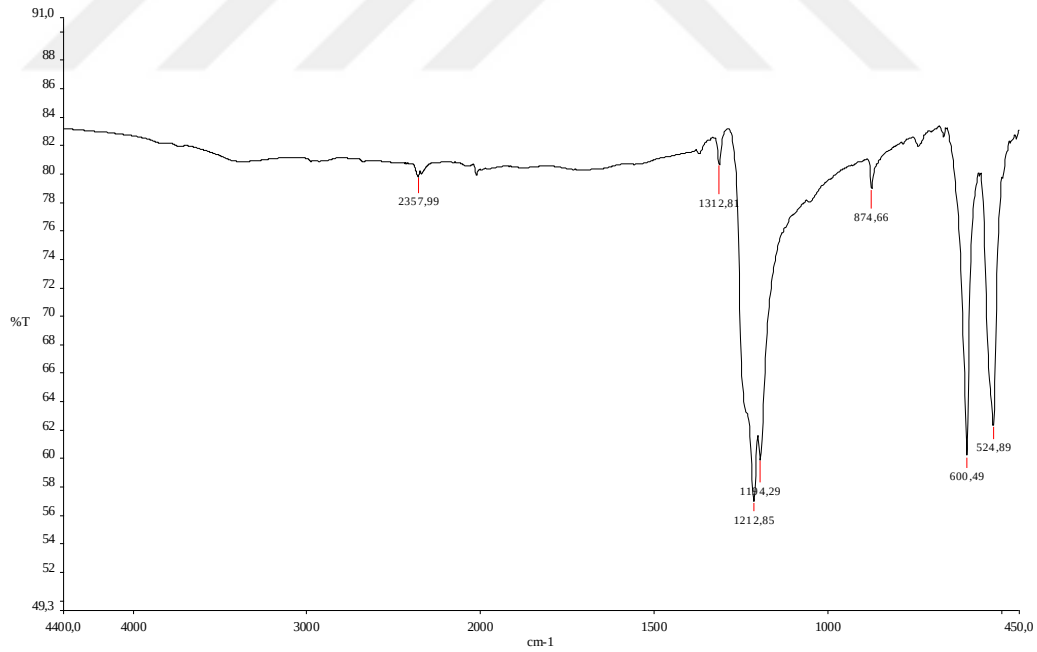
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Reaksiyonu incelenen $(NPCl_2)_3$ (**1**) beyaz bir katı bileşiktir. Hazır olarak satın alınan bileşik **1**'in IR ve ^{31}P-NMR spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görülmektedir.



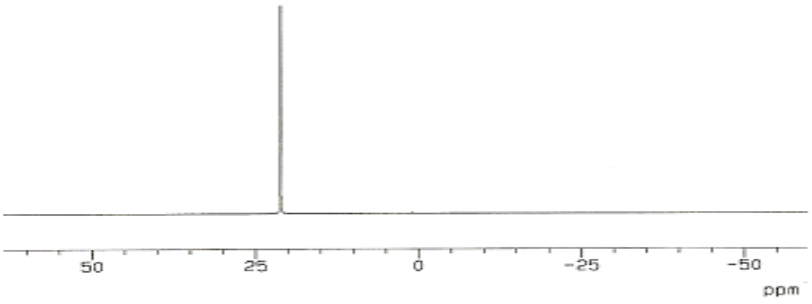
1

Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı



Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1194 cm^{-1}de P=N, 873 cm^{-1}de P-N-P, 600 ve 524 cm^{-1} de P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir (Allcock, 1972).



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

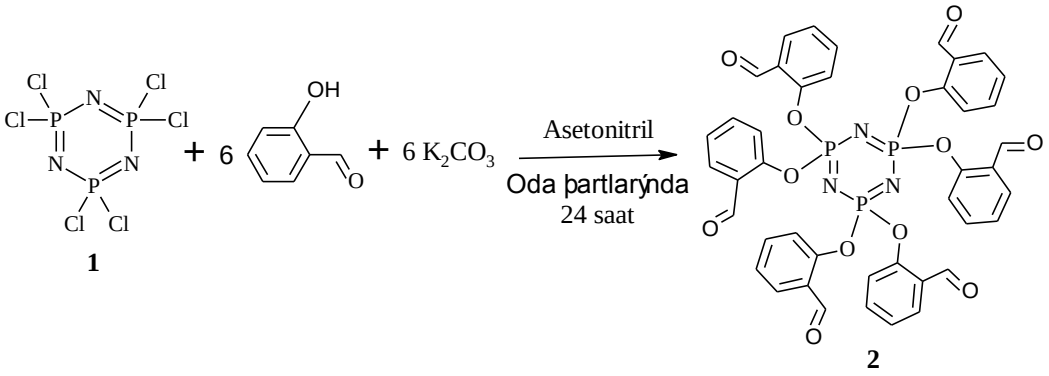
1'in ^{31}P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tekli bir pik görüldü. Bu spektrumdan bileşik **1**'de kimyasal çevresi bakımından tek bir fosfor bulunduğu anlaşıldı.

1'in ultraviyole ve görünür alan spektrumunda 271 nm de 573.5 molar absorpsiyona sahip tek pik görüldü. Bileşiğe ait spektroflorometredeki analizde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldü. 268 nm deki(logε:7) uyarılma ait emisyon piki 608 nm de (logε:6) görüldü. Bu sonuca göre, **1** bileşiği görünür bölgede floresan özellik göstermektedir.

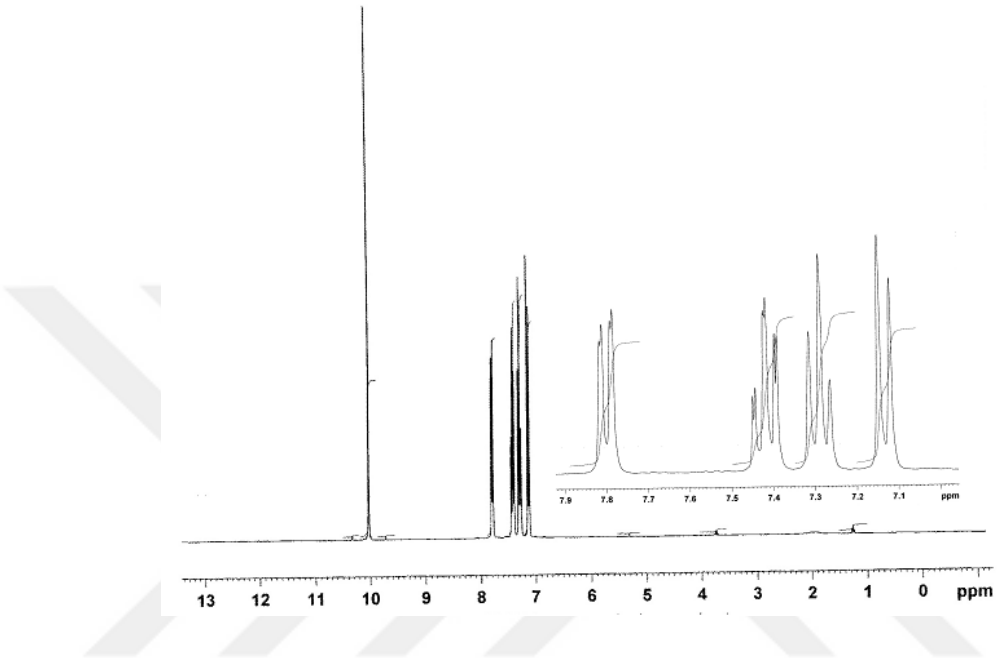
4.2. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2)

Bileşik **2** daha önceki çalışmamızda $N_3P_3Cl_6$ ile 2-hidroksibenzaldehidin K_2CO_3 varlığındaki THF çözücüsündeki tepkimede Ar atmosferinde %71 verimle elde ettik. Bileşik **2** bu çalışmamızda aynı tepkime yöntemiyle asetonitril çözücüsünde %81 verimle oda şartlarında elde edildi.

Bileşik **2**'nin sentez tepkime denklemi Şekil 4.4 de verildi. Bileşik **2**'nin yapısı IR, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopileri ile belirlendi ve analiz sonuçlarına ait değerler Çizelge 4.1.'de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.5., Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de görülmektedir. Bileşik **2**'nin Ultraviyole ve görünür alan spektrumundaki elektronik geçişlere ait değerler ve spektroflorometre spektrumundaki uyarılma ve emisyon değerleri de Çizelge 4.1.'de verildi.

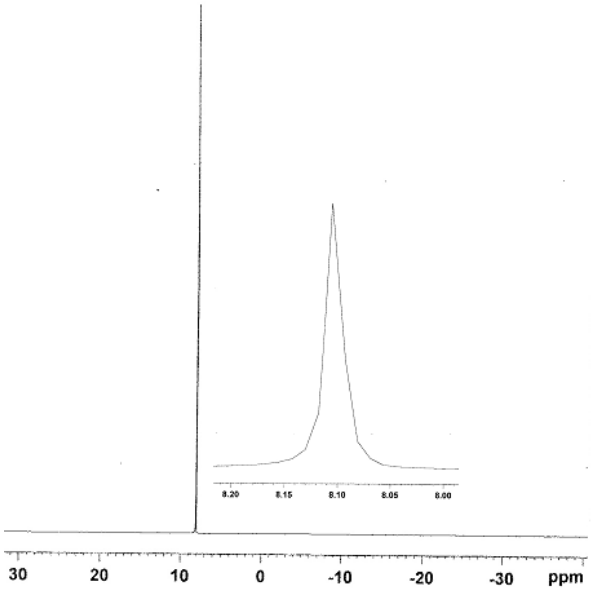

Cl
Cl
N
Cl
P
P
Cl
Cl
N
N
P
Cl
Cl
1
+ 6
OH
O
+ 6 K2CO3
Asetonitril
Oda þartlarýnda
24 saat
O
O
O

Bileşik **2**'nin IR spektrumunda HC=O, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görülmekte ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.1.'de verildi. IR spektrumundaki önemli olan piklerden bileşiğin yapısında formil gruplarının olduğu, fosfazen yapısının mevcut olduğu ve fosfazen halkasına fenol grubunun bağlandığı anlaşıldı.



Şekil 4.6. 2'nin ^{1}H NMR spektrumu

2'nin ^{1}H NMR spektrumunda formil ve aromatik proton pikleri görülmekte ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.1.'de verildi. Bu analiz sonucuna göre, bileşiğin yapısında para konumunda formil bağlı disubstitüe aromatik yapının mevcut olduğu anlaşıldı.



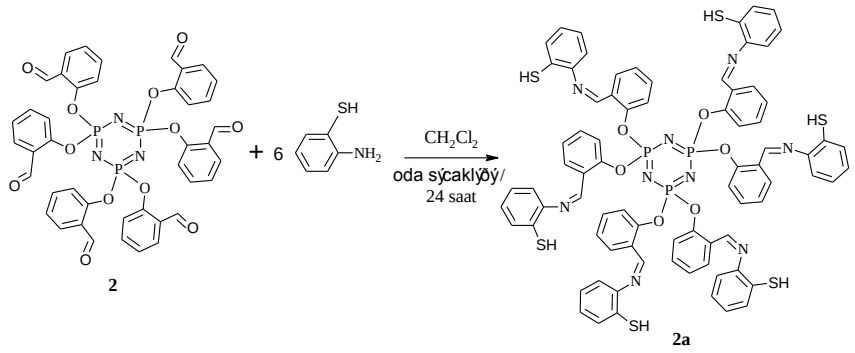
Şekil 4.7. 2'nin ^{31}P NMR spektrumu

2'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu piki ait değer Çizelge 4.1.'de verildi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında kimyasal çevresi aynı olan tek bir fosfor olduğu anlaşıldı.

2'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.2.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.1. Hekza[2-{(2-mercaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen(2a)

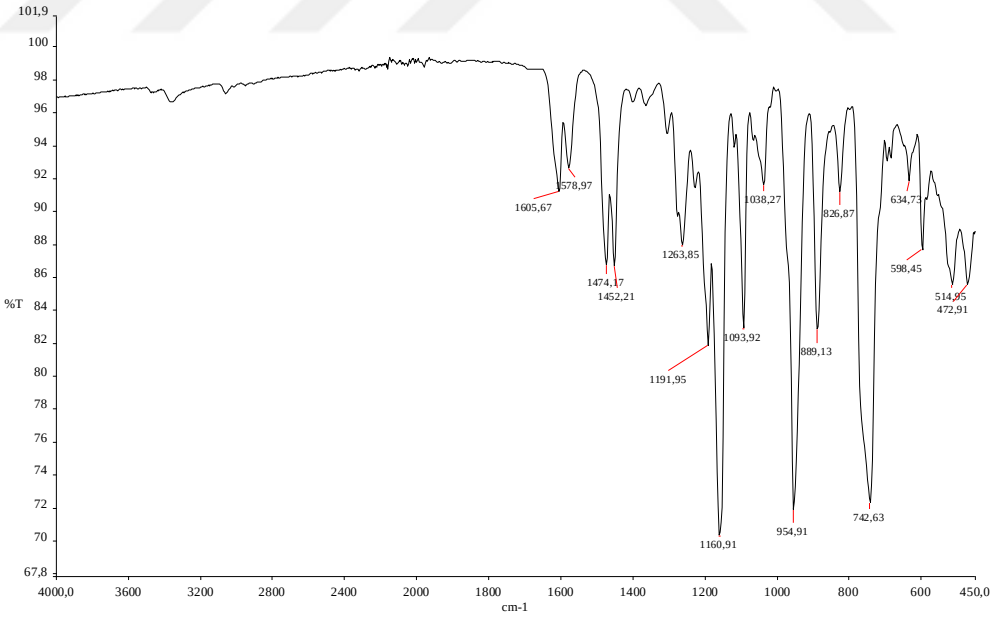
Bileşik **2** ile 2-mercaptoanilinin tepkimesinden 1504.68 molekül ağırlığındaki bileşik **2a** oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.8). Analiz spektrumlar Şekil 4.9., Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de görülmektedir. Bu spektrumlara ait değerler Çizelge 4.2.'de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.8. **2a**'nın sentez tepkime denklemi

Çizelge 4.2. **2a**'nın IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

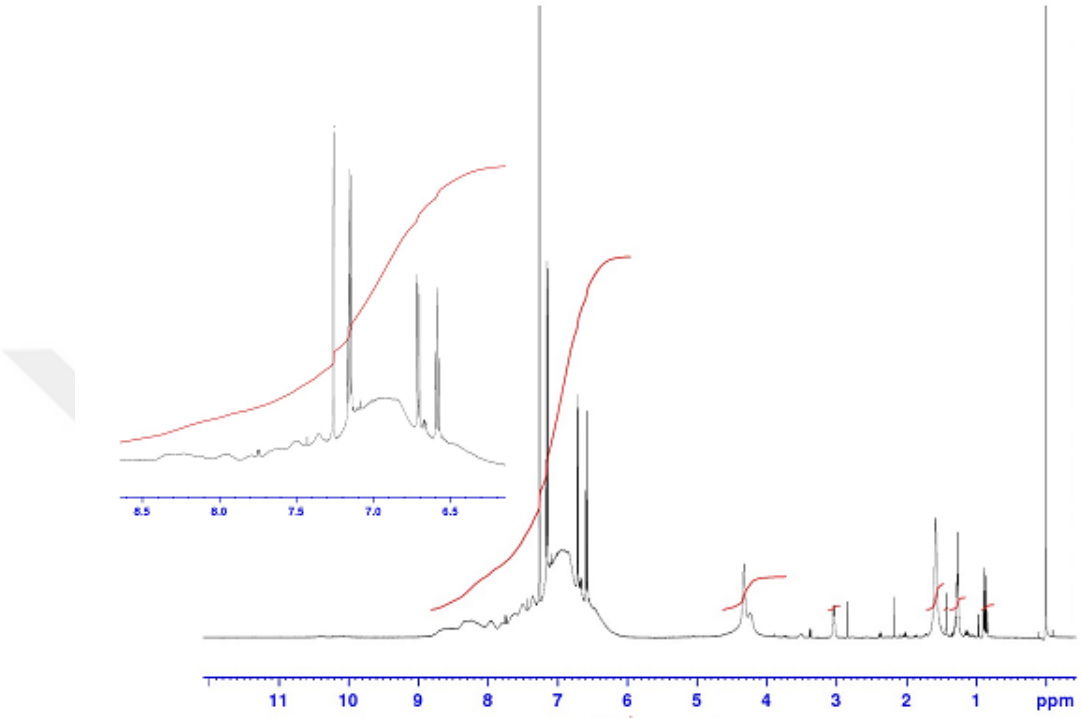
IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri(ppm)**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1606 (HC=N) 1192, 1161 (P=N) 955 (P-O-Aril)	8,00-6,5 (HC=N, Ar H ve -SH)	8,08	241, 307, 360	
			Floresans değerleri (nm)	
			Ex	**Em**
			246	345



Şekil 4.9.**2a**'nın IR spektrumu

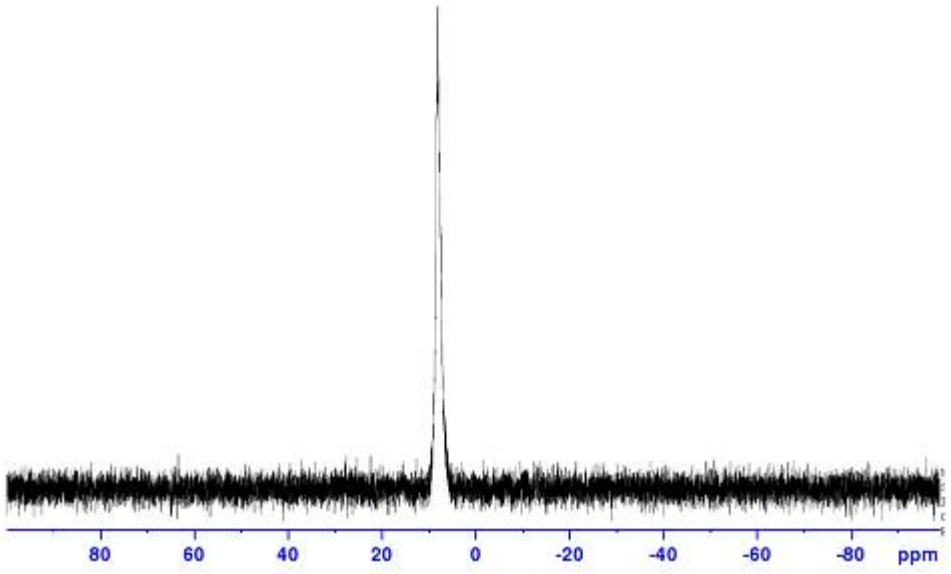
2a'nın IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.2.'de verildi. Bu spektrumda formil(HC=O) ve

primer amine ait NH_2 pikleri görülmedi. Bileşiğin yapısında formil yapısının olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozunmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu spektrumdan anlaşıldı.



Şekil 4.10. 2a'nın ^1H NMR spektrumu

Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda pikler 8.00 ile 6.50 ppm aralığında görülmektedir. bu piklerden hangisinin imine, aromatik ve merkapto protonuna ait olduğu belirlenemedi.



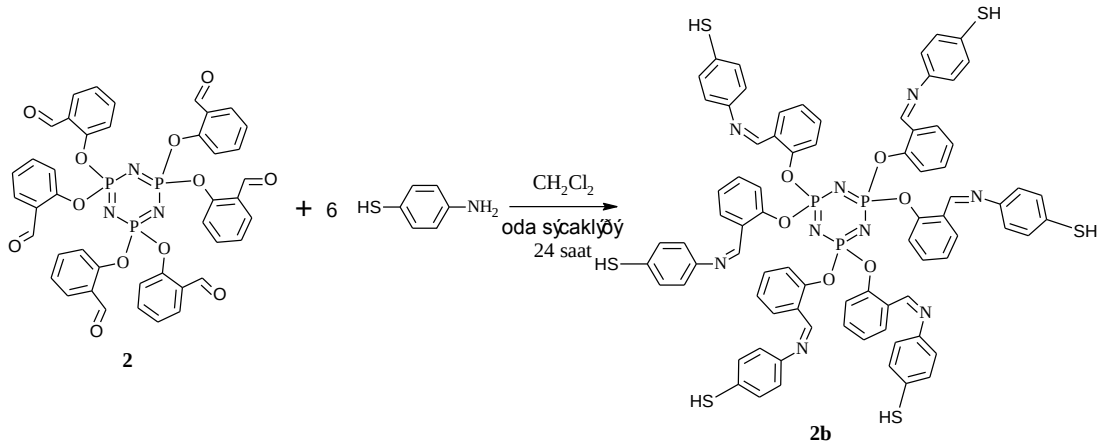
Şekil 4.11. **2a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda 808 ppm de pik görüldü. bu şekilde pikin çıkmasından fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşıldı.

2a'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.2.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2a**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2a**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.2. Hekza[2-{(4-merkaptofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin (2b)

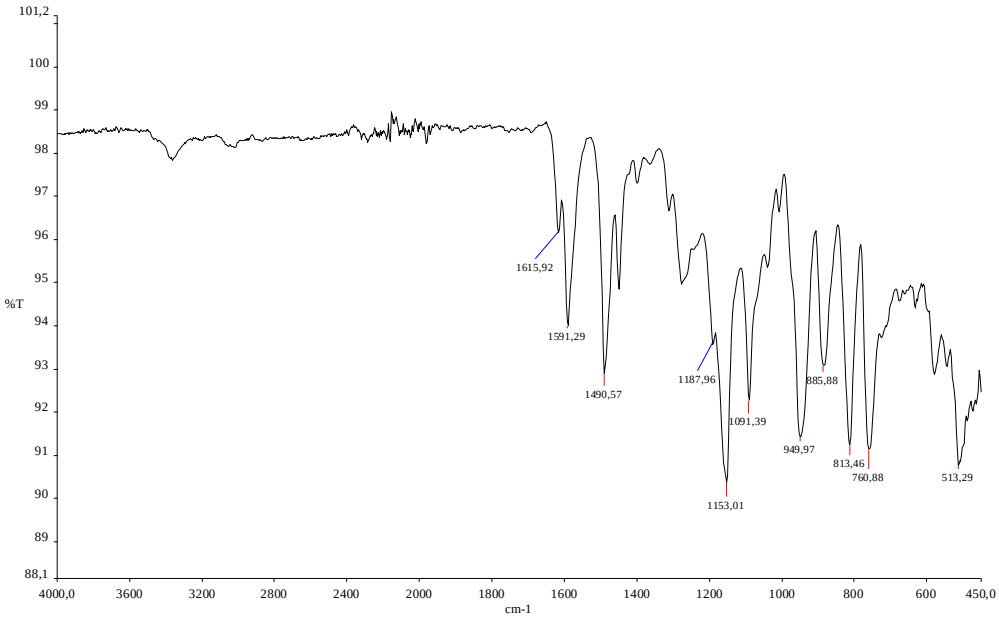
Bileşik **2** ile 4-mercaptoanilinin tepkimesinden 1504.68 molekül ağırlığındaki bileşik **2b** oluştuğu ve saf olduğu FTIR analizinden anlaşıldı (Şekil 4.12.). Analiz spektrumu Şekil 4.13.'de görülmektedir. Bu spektruma ait değerler Çizelge 4.3.'de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.12. **2b**'nin sentez tepkime denklemi

Çizelge 4.3. **2b**'nin IR analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan ve Floresans Değerleri(nm)**
	^{1}H	**^{31}P**	
1616 (HC=N) 1188, 1153 (P=N) 950 (P-O-Aril)	Çözünmediğinden dolayı analizleri yapılamadı.		



Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu

2b'nın IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.3.'de verildi. Bu spektrumda formil(HC=O) ve

primer amine ait NH_2 pikleri görülmedi. Bileşiğin yapısında formil yapısının olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozunmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu spektrumdan anlaşıldı.

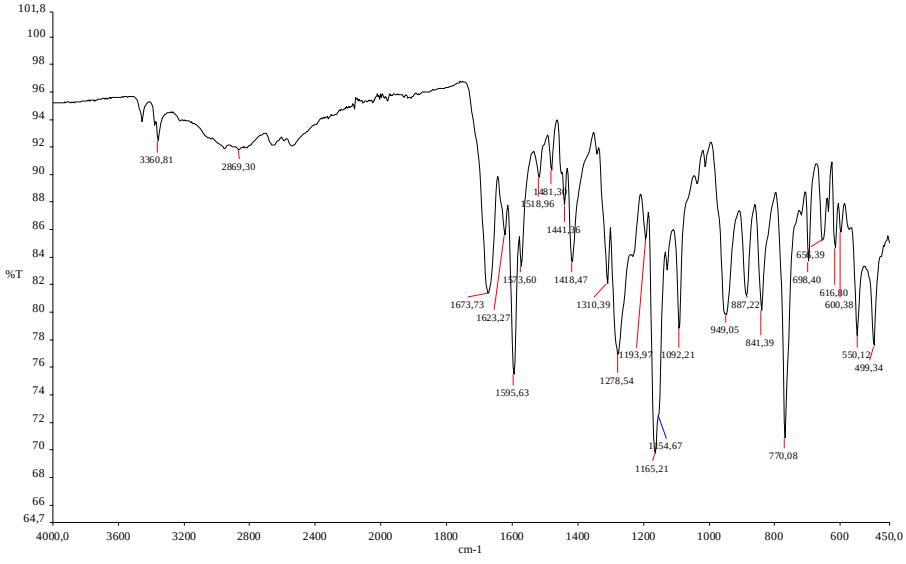
2b'nın fotofiziksel özellikleri çözünmediğinden dolayı belirlenemedi.

4.2.3. Hem imin hem formil taşıyan organosiklotrifosfazen (2c)

Bileşik **2** ile 4-karboksianilinin tepkimesinden elde edilen bileşik 2c nin yapısında hem formil hem imin olduğu FTIR ve NMR analizleri neticesinde anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.14., Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da görülmektedir. Analizlere ait değerler Çizelge 4.4.'de verildi.

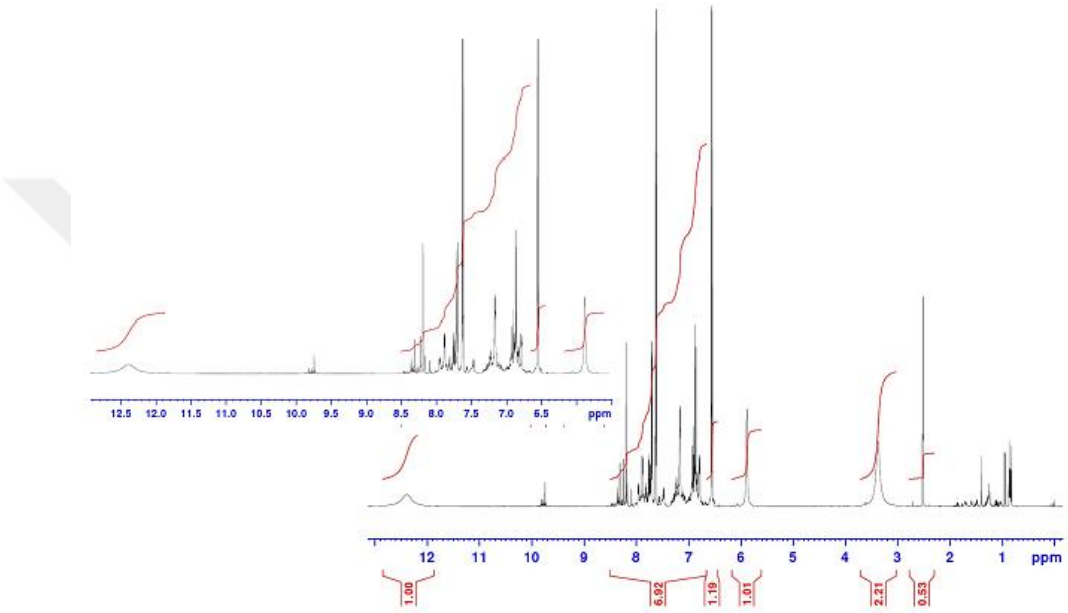
Çizelge 4.4. **2c**'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ(*logε*)**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1674 cm^{-1} (-COOH) 1623 cm^{-1} (HC=N) 1194, 1165, 1155 (P=N) 949 (P-O-Aril)	12,4 (-COOH) 9,74 (HC=O) 8,20 (HC=N) 8,00-6,40 (Ar H)	8.18-7.76	236, 260, 293, 322	
			Floresans Değerleri λ(nm)(*logε*)	
			Ex	**Em**
			296	631



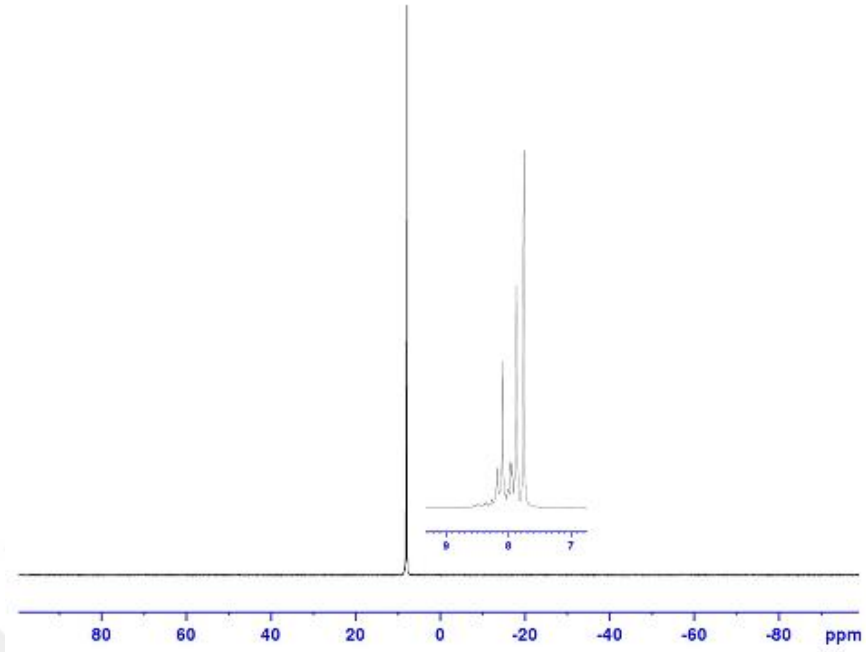
Şekil 4.14. 2c'nin IR spektrumu

2c'nin IR spektrumunda COH, HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.4.'de verildi. Bu spektrumda, formil(HC=O) olup olmadığı karboksilik karbonili ile üst üste geldiğinden belirlenemedi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında karboksilik asit yapınsın olduğu, formil yapısının olduğu, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozunmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.15. **2c**'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda -COOH, HC=O, HC=N ve aromatik proton pikleri görüldü. Fakat, bu spektrumdaki piklerin integral alanlarından bileşiğin yapısı belirlenemedi.



Şekil 4.16. 2c'nin ^{31}P NMR spektrumu

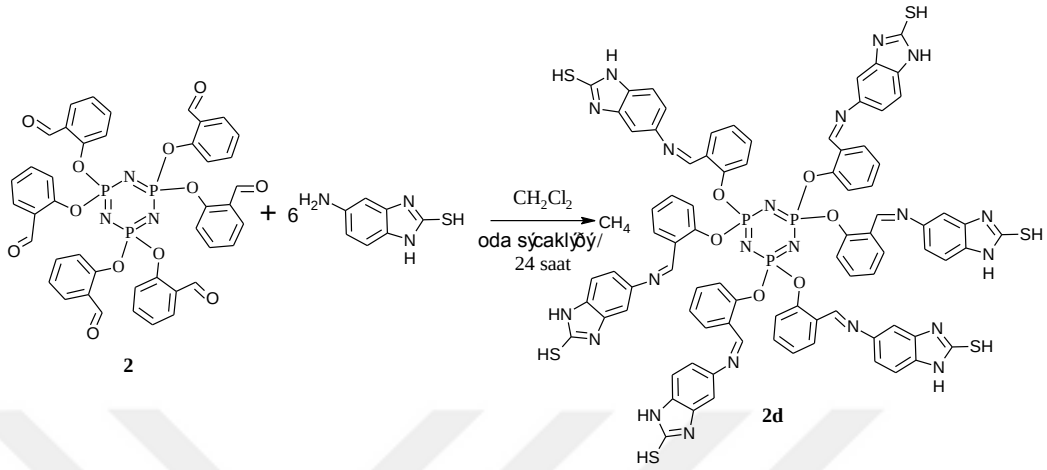
Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda 8.18-7.76 ppm arasında çoklu pikler görüldü. bu piklerden fosfora bağlı grupların farklı olduğu anlaşıldı.

2c'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.4.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2c**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2c**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.4. Hekza[2-{(2-mercapto-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazen (2d)

Bileşik **2** ile 2-mercapto-5-amino-benzimidazolun tepkimesinden 1744.83 molekül ağırlığındaki bileşik 2d oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.17.). Analiz spektrumlar Şekil 4.18., Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de görülmektedir. Bu spektrumlara ait değerler Çizelge 4.5.'de verildi. Bileşiğin

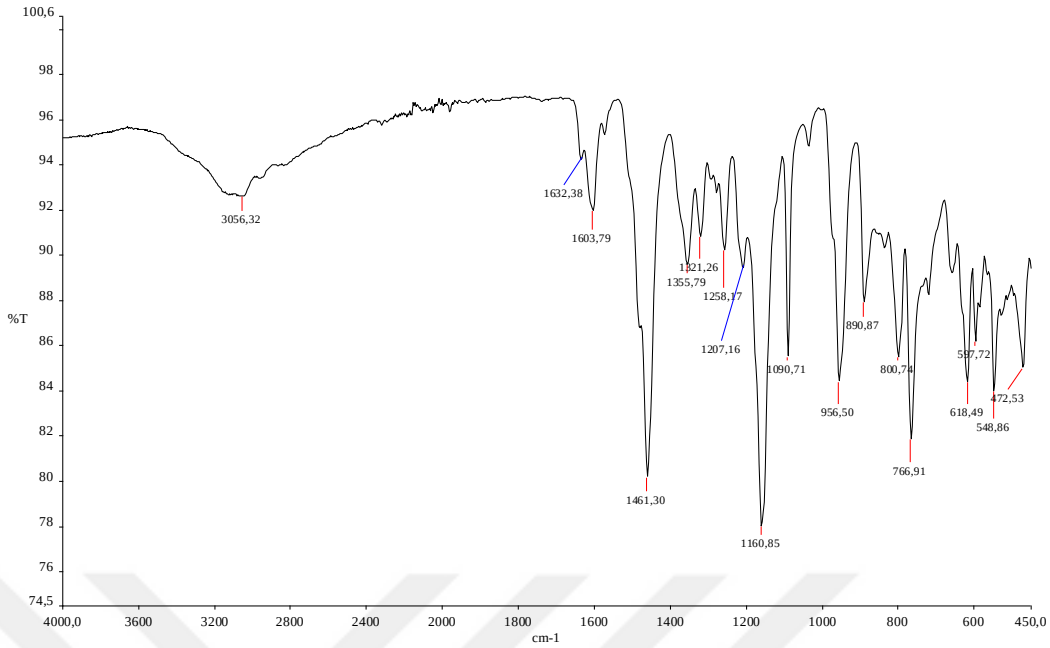
fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.17. 2d'nin sentez tepkime denklemi

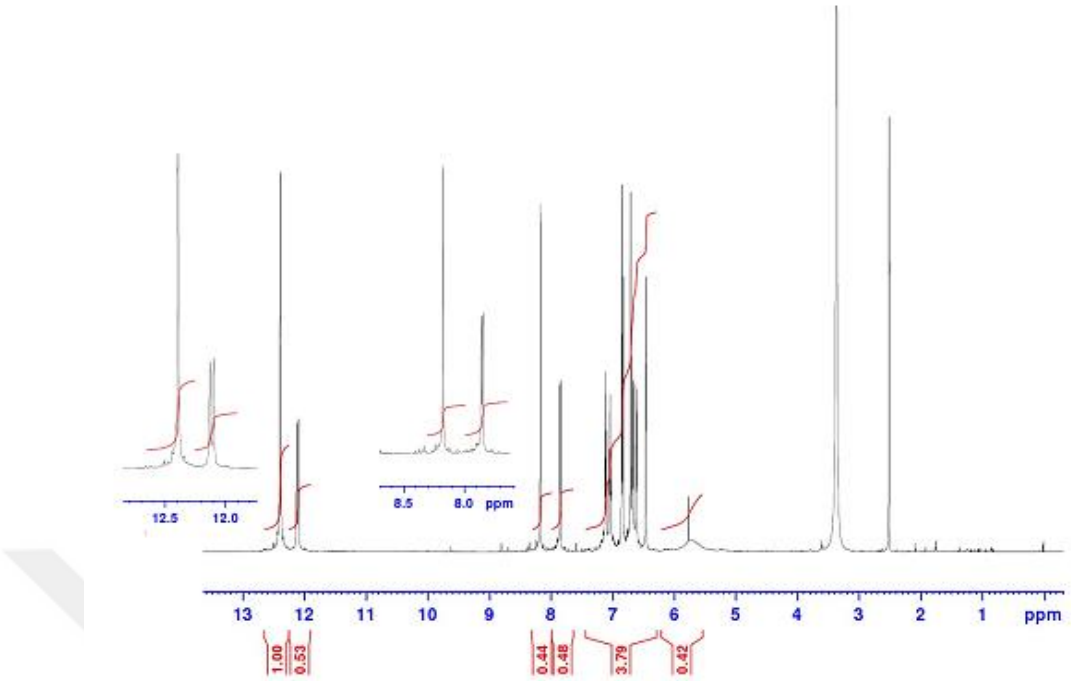
Çizelge 4.5. 2d'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1632 ve 1604 (HC=N) 1207, 1161 (P=N) 957 (P-O-Aril)	12.40 ve 12.11 (-NH ve -SH) 8.17 (HC=N) 7.85 -6.40 (Ar H)	7.81	248, 259, 293, 331, 365	
			Floresasn değerleri (nm)	
			Ex	**Em**
			285	310



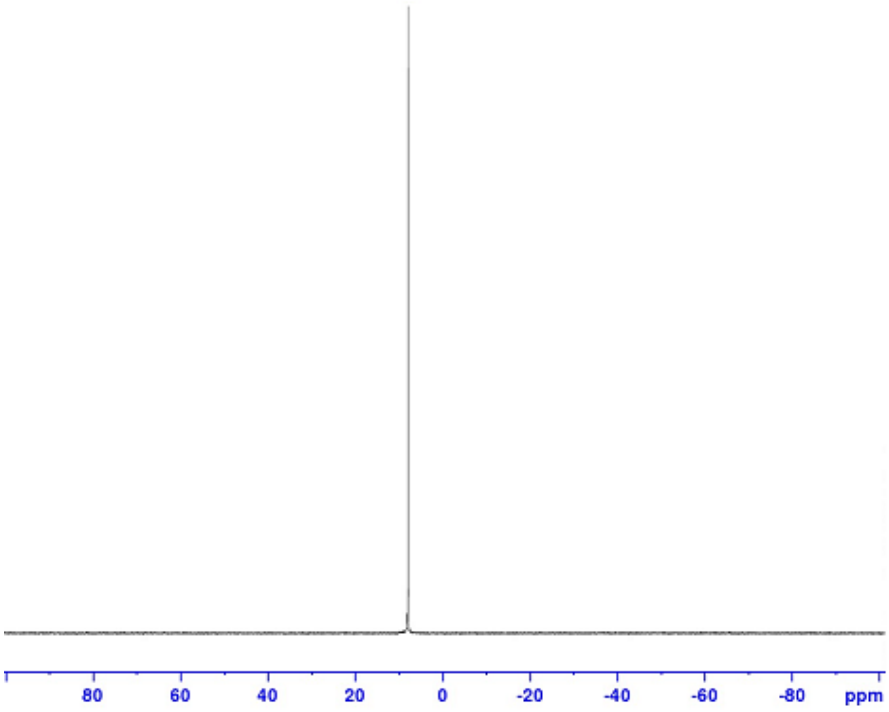
Şekil 4.18. 2d'nin IR spektrumu

2d'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} arasından pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil(HC=O) olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 ait iki pik çıkmamasından bileşik **2d** içerisinde primer amin olmadığı belirlendi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında formil yapısının olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozulmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.19. 2d'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda -NH, -SH, HC=N, ve aromatik proton pikleri görüldü. Spektrumdan formil ve amin pikleri görülmedi.



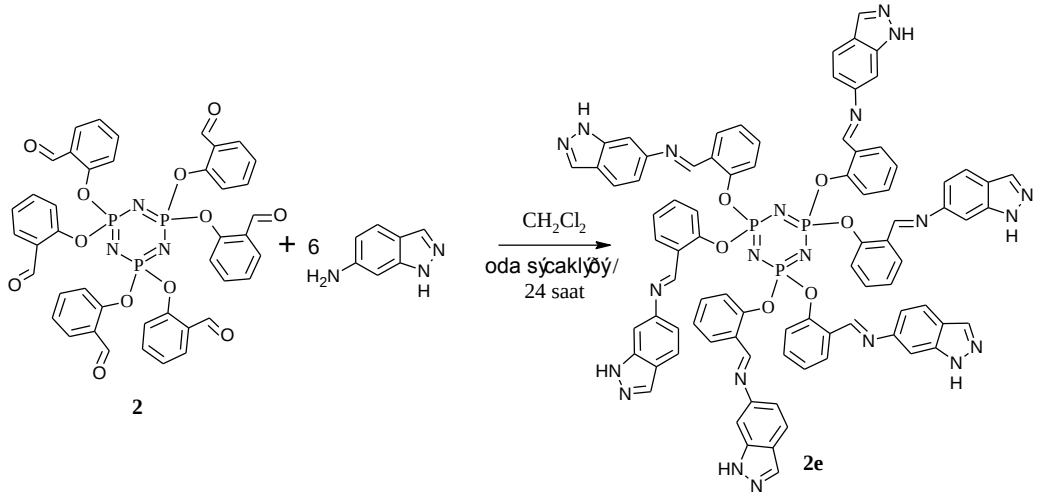
Şekil 4.20. 2d'nin ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumnda tekli bir pik görüldü. Bu pikten bileşiğin yapısındaki fosforlara aynı organik grupların bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

2d'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.5.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2d**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2d**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.5. Hekza[2-{(1H-indazol-6-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin(2e)

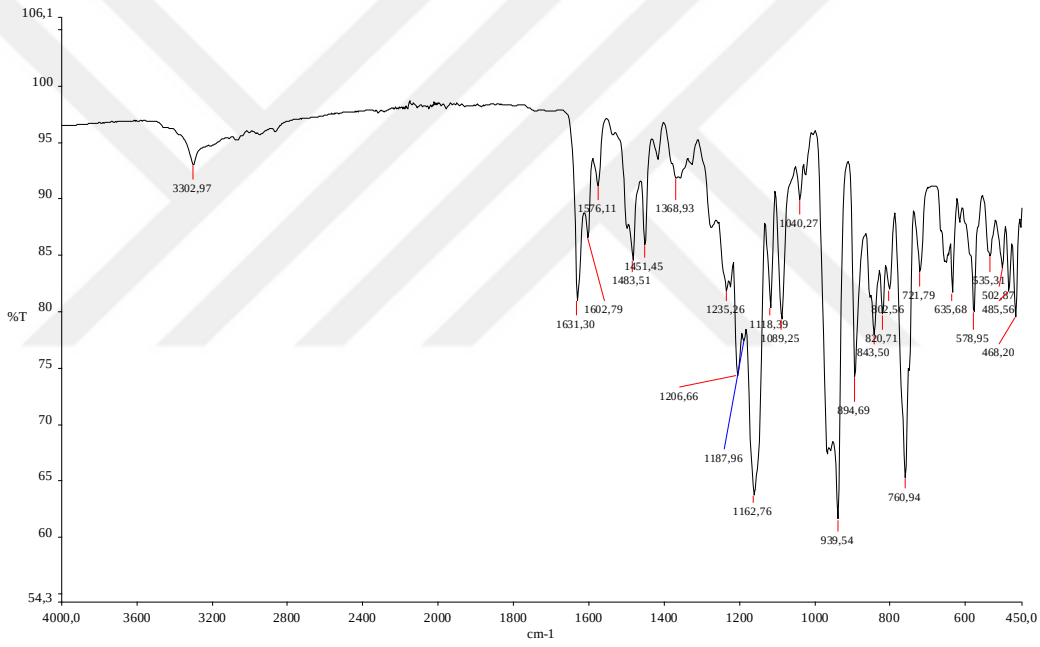
Bileşik **2** ile 6-amino-1H-indazolün tepkimesinden 1552.44 molekül ağırlığındaki bileşik 2e oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.21.). Analiz spektrumlar Şekil 4.22., Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'de görülmektedir. Bu spektruma ait değerler Çizelge 4.6.'da verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.21. 2e'nin sentez tepkime denklemi

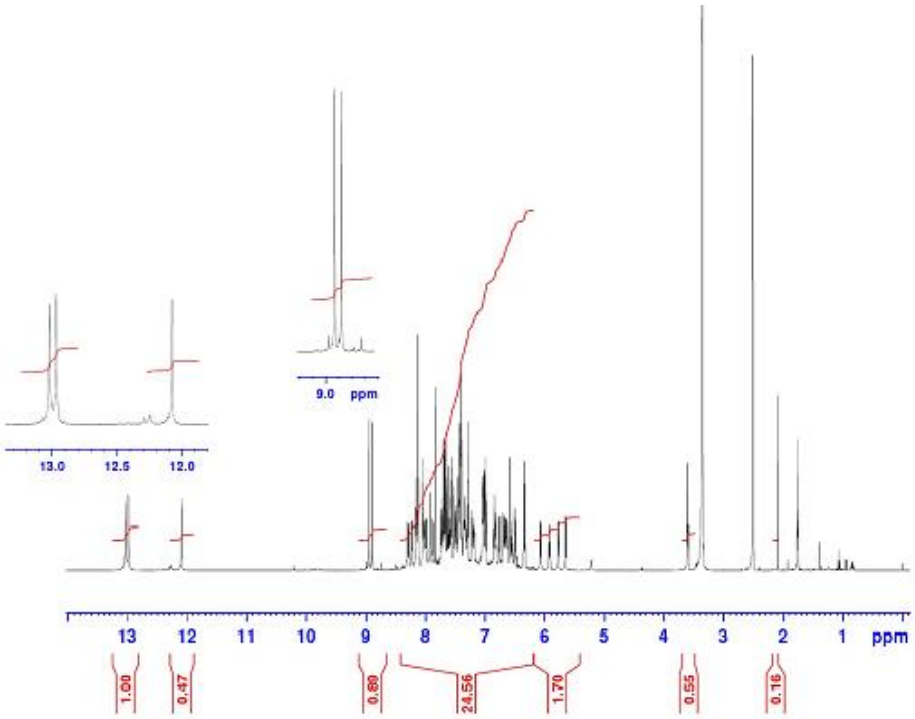
Çizelge 4.6. **2e** IR, ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) *λ(logε)***
	^{1}H	**^{31}P**	
3303 (N-H) 1631 (C=N) 1603 (HC=N) 1207, 1188, 1163 (P=N) 950 (P-O-Aril)	13.03, 12.98, 12.09 (-NH) 8.94, 8.89, 8.12 (HC=N) 8.0-6.40 (Ar H)	11.41 (üçlü) 7.66 8üçlü9 4.00 (üçlü)	- **Floresans Değerleri Ex (nm, logε)** - **Floresans Değerleri Em λ(nm)(*logε*)** -



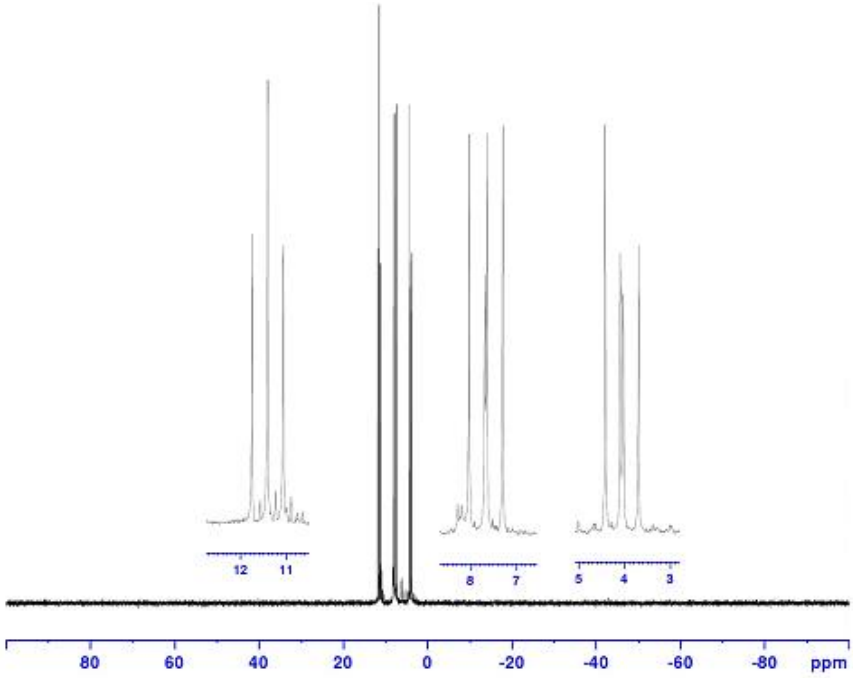
Şekil 4.22. 2e'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.6.'da verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil(HC=O) olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **2e** içerisinde primer amin olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazenin olduğu, iminin ve fenoksi grubunun olduğu ve formil grubunun olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.23. 2e'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin spektrumunda -NH protonuna ait üç pik, HC=N protonuna ait üç pik ve aromatik proton pikleri görüldü. Spektrumda formil proton piki görülmedi.



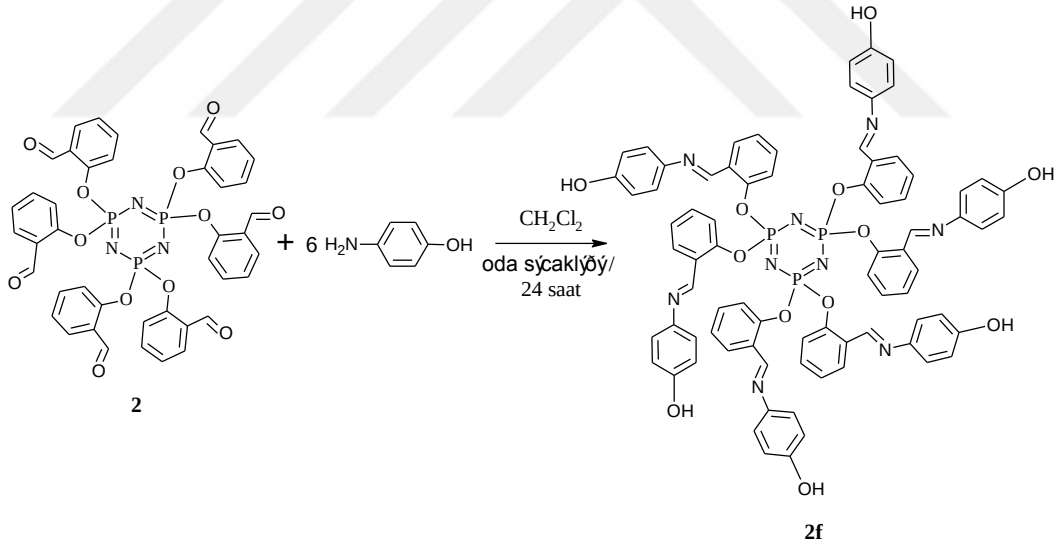
Şekil 4.24. 2e'nin ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda üçlü üç pik görüldü. bu piklerden bileşiğin yapısındaki üç fosfora farklı grupların bağlı olduğu ilk olarak akla gelmektedir. Fakat diğer analizler bunu desteklememektedir. Bu pikler fosforlara bağlı aynı grupların konumlarından kaynaklanmaktadır.

2e THF de çözünmediğinden dolayı fotofiziksel özellikleri belirlenmedi.

4.2.6. Hekza(2-(4-hidrosi-fenilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2f)

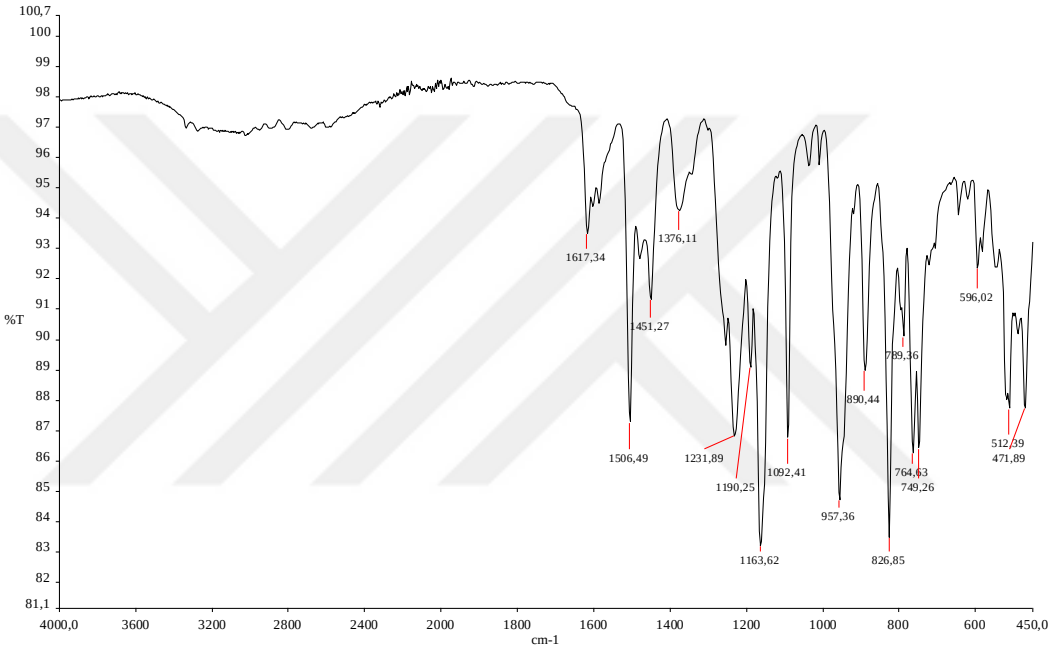
Bileşik **2** ile 4-hidroksi-anilinin tepkimesinden 1408.29 molekül ağırlığındaki bileşik **2f** oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.25.). Analiz spektrumlar Şekil 4.26., Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de görülmektedir. Bu spektruma ait değerler Çizelge 4.7.'de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.25. 2e'nin sentez tepkime denklemi

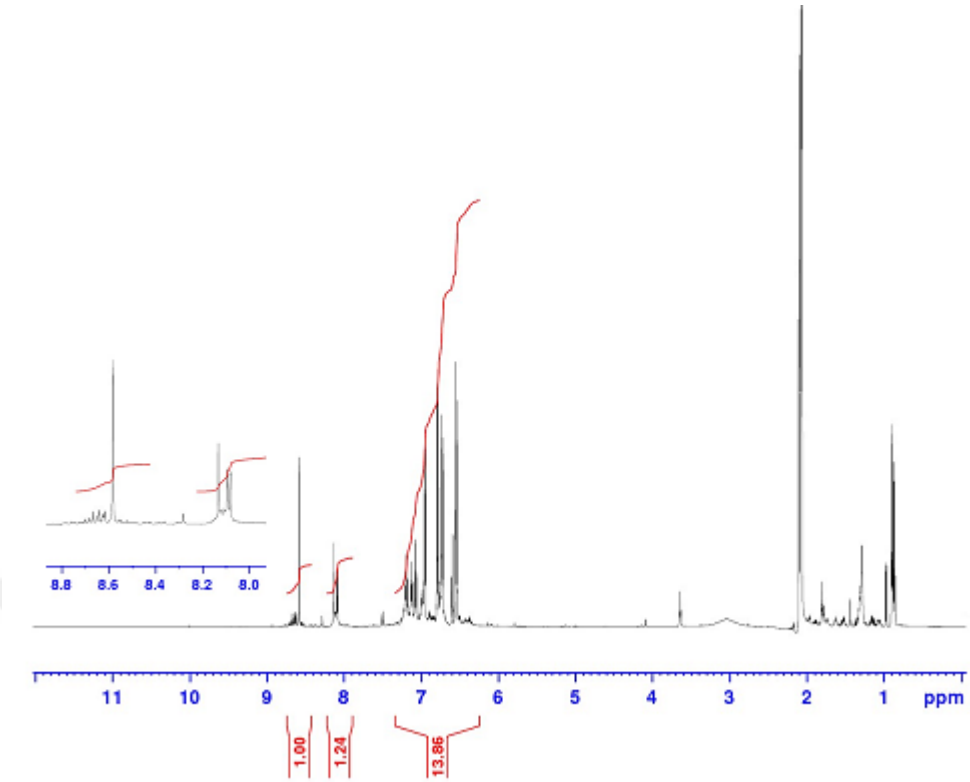
Çizelge 4.7. **2f** IR, NMR ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1617 (HC=N) 1190, 1164 (P=N) 957 (P-O-Aril)	8,58 (HC=N) 7,0-6,40 (Ar H)	8,42)	240, 344	
			Floresans Değerleri (nm,)	
			Ex	**Em**
			261	609



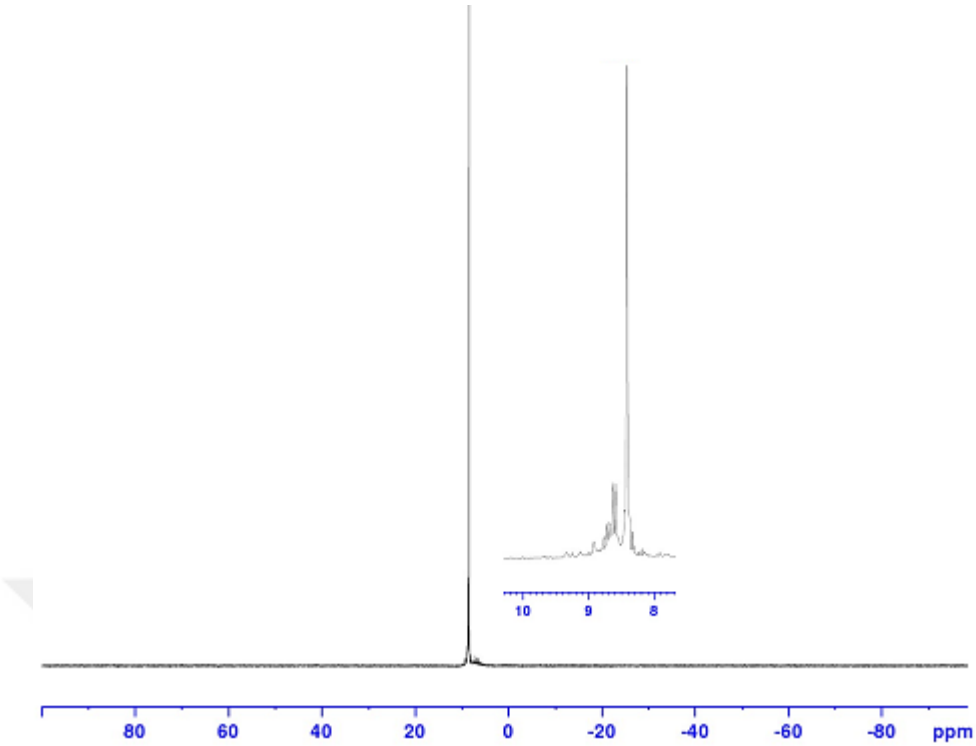
Şekil 4.26. 2f'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.7.'de verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil(HC=O) olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **2e** içerisinde primer amin olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazenin olduğu, iminin ve fenoksi grubunun olduğu ve formil grubunun olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.27. 2f'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü. spektrumda formil proton piki görülmedi.



Şekil 4.28. 2f'nin ^{31}P NMR spektrumu

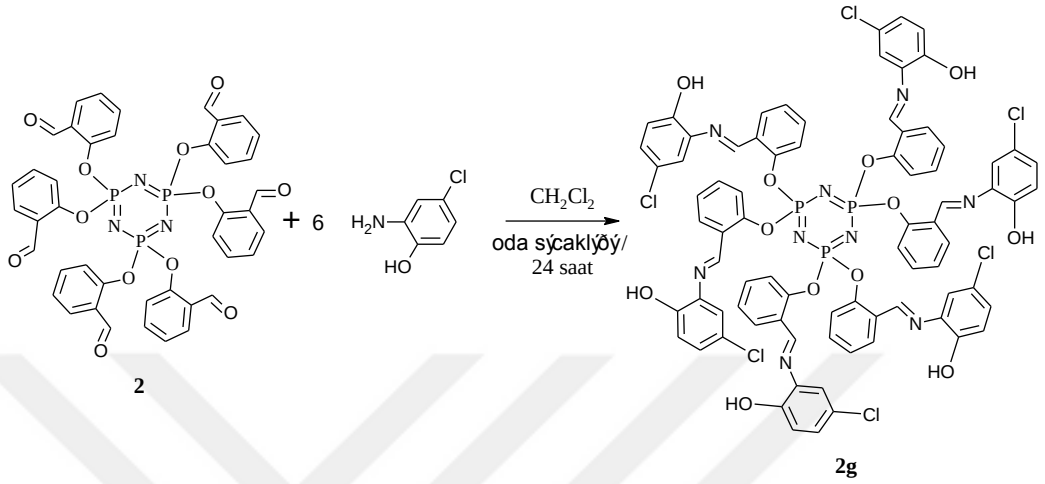
Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda çok şiddetli tekli bir pik ile birlikte çok zayıf şiddette iki daha görülmektedir. Bu piklerden bileşiğin önerilen yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

2f'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.7.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2f**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2f**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.7. Hekza(2-(5-kloro-2-hidrosi-fenilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2g)

Bileşik **2** ile 5-kloro-2-hidroksi-anilinin tepkimesinden 1614.96 molekül ağırlığındaki bileşik 2g oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.29.). Analiz spektrumlar Şekil 4.30., Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de

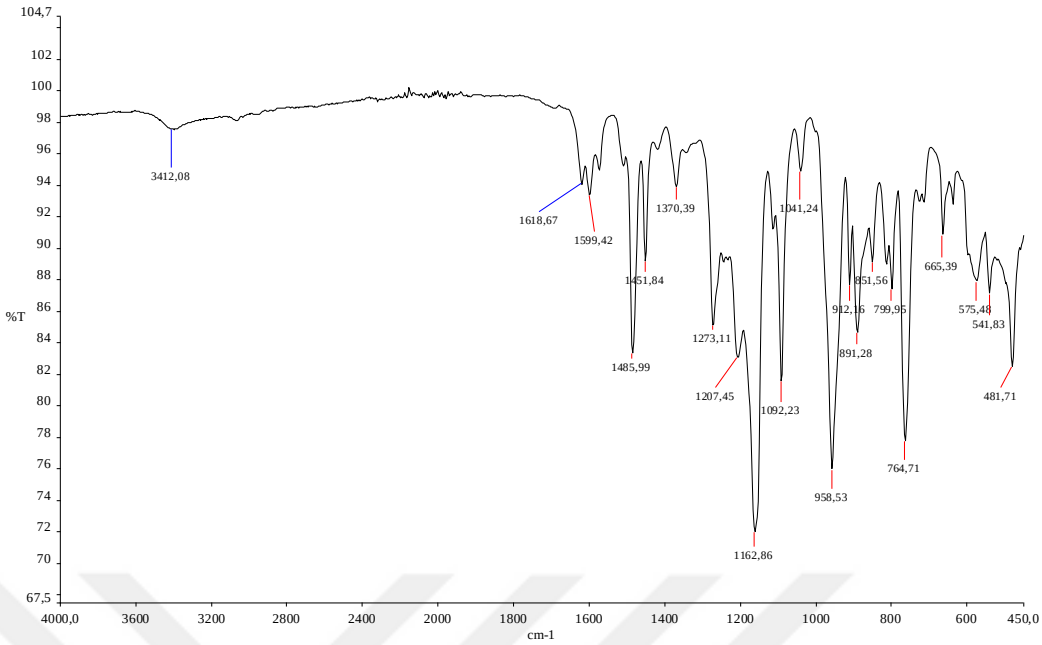
görülmektedir. Bu spektruma ait değerler Çizelge 4.8.'de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.29. 2g'nin sentez tepkime denklemi

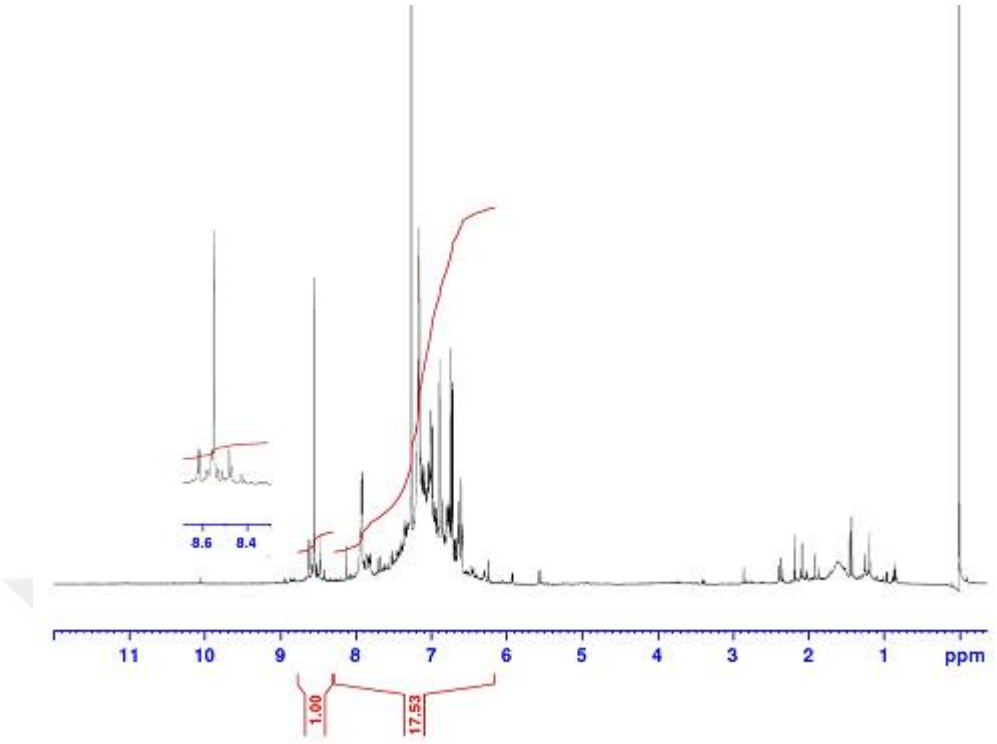
Çizelge 4.8. 2g IR, NMR ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ(*logε*)**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1618 (HC=N) 1207, 1163 (P=N) 959 (P-O-Aril)	8.55 (HC=N) 8.0-6.50 (Ar H)	7.27	237, 290, 362	
			Floresan Değerleri **(nm, logε)**	
			Ex	**Em**
			261	611



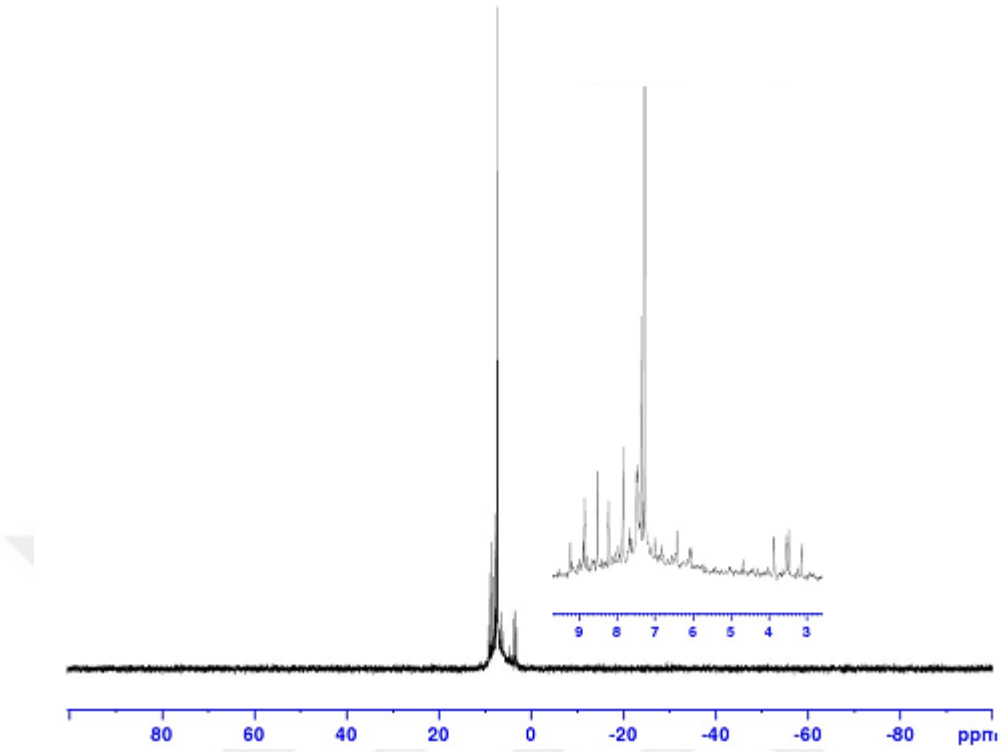
Şekil 4.30. 2g'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.8.'de verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil(HC=O) olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **2g** içerisinde primer amin olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazenin olduğu, iminin ve fenoksi grubunun olduğu ve formil grubunun olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.31. 2g'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda imin ve aromatik protonlara ait pikler görüldü. Spektrumunda formil proton piki görülmedi.



Şekil 4.32. 2g'nin ^{31}P NMR spektrumu

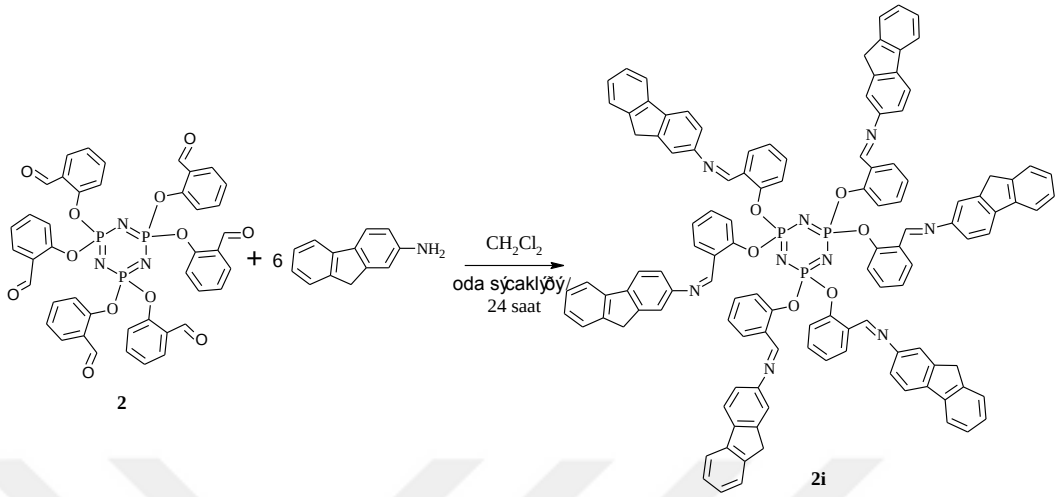
Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda çok şiddetli tekli pik ve zayıf pikler görüldü. bu spektrum, diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde bileşik yapısında fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşıdı.

2g'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.8.'de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2g**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2g**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.2.8. Hekza(2-(fluoren-2-ilimino)metil)fenoksi)siklotrifosfazen (2h)

Bileşik **2** ile 2-aminfluorenin tepkimesinden 1840.93 molekül ağırlığındaki bileşik **2h** oluştuğu ve saf olduğu FTIR ve NMR analizlerinden anlaşıldı (Şekil 4.33.). Analiz spektrumlar Şekil 4.34., Şekil 4.35. ve Şekil 4.36.'da görülmektedir.

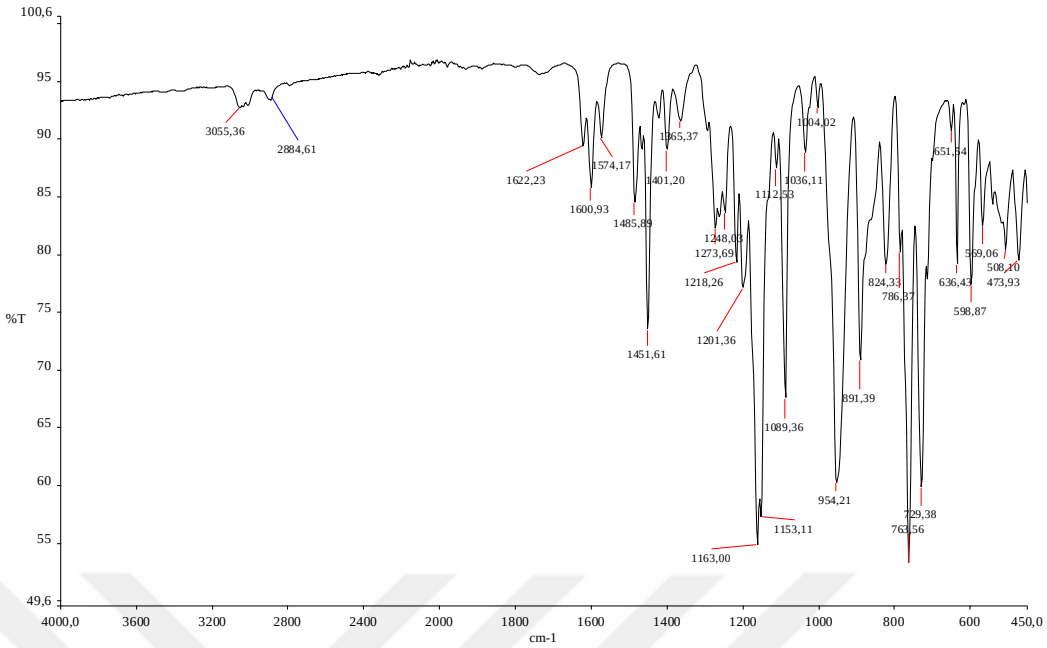
Bu spektruma ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.33. 2h'nin sentez tepkime denklemi

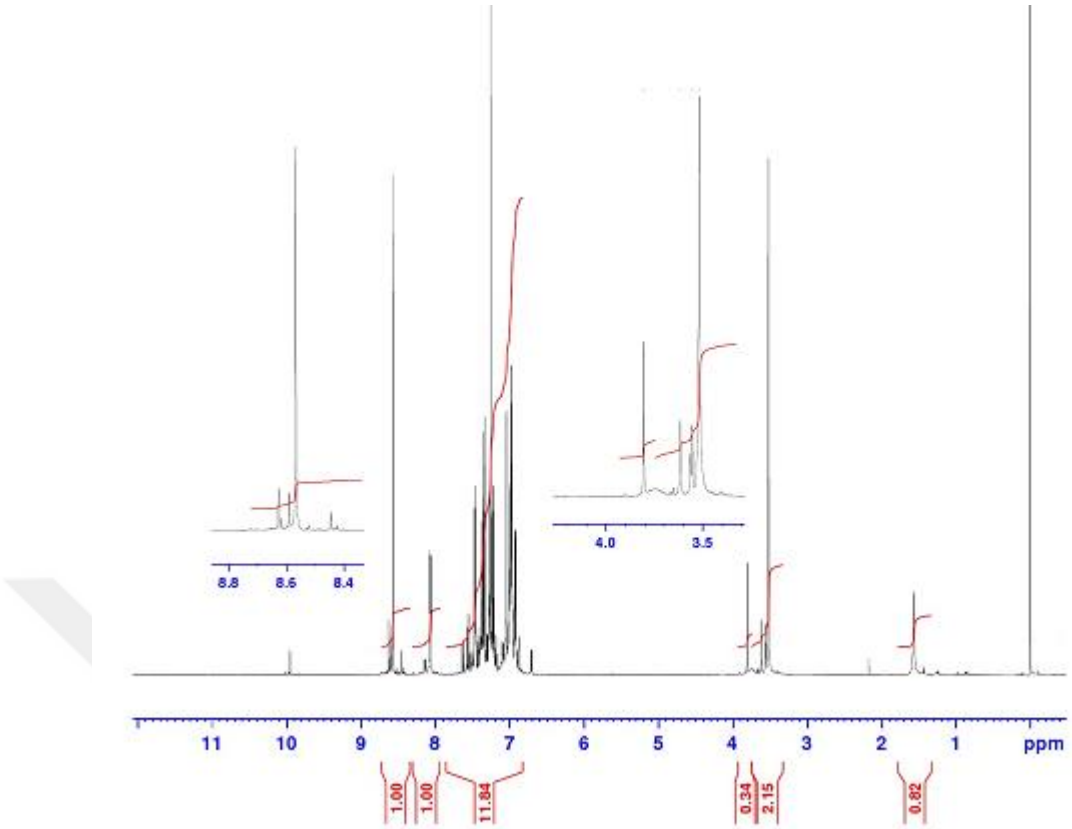
Çizelge 4.9. **2h** IR, NMR ultraviyole ve görünür alan ve floresans analiz sonuçları

IR Değerleri (cm^{-1})	**NMR Değerleri**		**Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) λ**	
	^{1}H	**^{31}P**		
1622 (HC=N) 1201, 1163, 1153 (P=N) 954 (P-O-Aril)	8.57 (HC=N) 8.0-6.50 (Ar H) 3.8-3.5 ($-CH_2-$)	8.25	239, 266, 289, 351	
			Floresans Değerleri (nm)	
			Ex	**Em**
			257	625



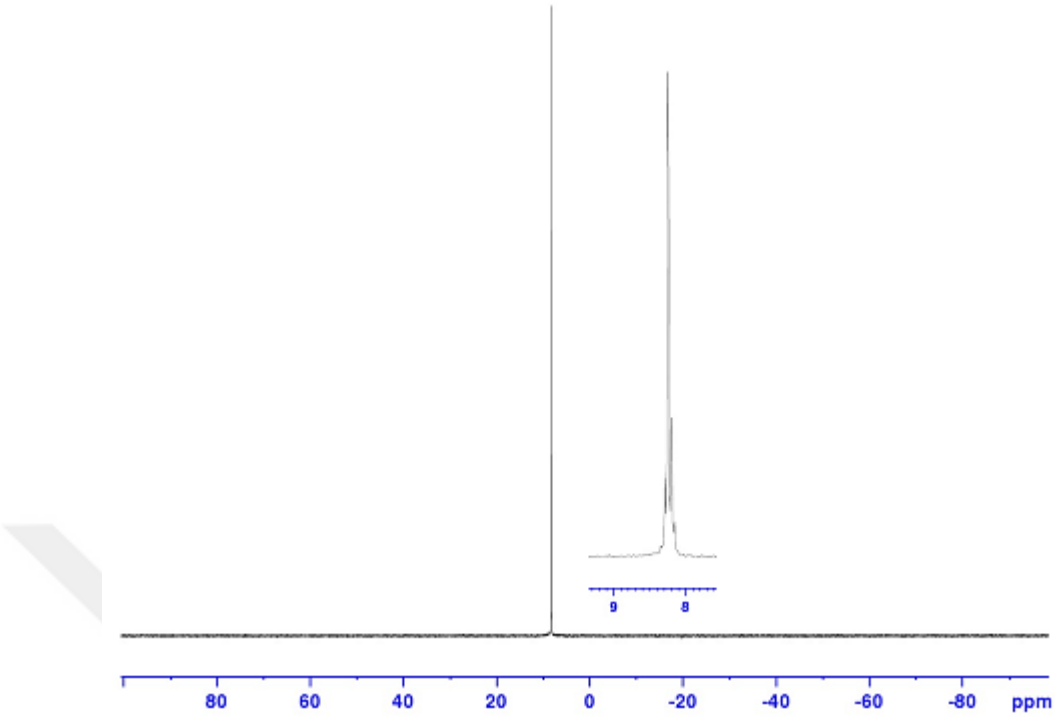
Şekil 4.34. 2h'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.9.'da verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil(HC=O) olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **2h** içerisinde primer amin olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazenin olduğu, iminin ve fenoksi grubunun olduğu ve formil grubunun olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.35. 2h'nin ^{1}H NMR spektrumu

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda imin, aromatik ve metilen proton pikleri görüldü. Formil proton piki çok zayıf olarak görüldü.



Şekil 4.36. 2h'nin ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda çok şiddetli tekli pik ve çok zayıf şiddette tekli pikler görüldü. bu pikten bileşiğin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

2h'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.9.'da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen piklerin π-π* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **2h**'nın floresans analizinde ultraviyole bölgesinde emisyon piki verdiği ve bu yüzden de bileşik **2h**'nın floresans özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-hidrokibenzaldehidin tepkimesi K_2CO_3 varlığında oda şartlarında Ar veya N_2 atmosferi kullanılmadan hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen %81 verimle elde edildi. Daha önceki çalışmalarımızda hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen aynı yöntemle THF çözcüsünde Ar atmosferinde %71 verimle elde etmiştik. Ar atmosferi kullanılmadan da daha yüksek verimde organofosfazen türetilebileceği anlaşıldı. Bu iki çalışmadaki verim farkının kullanılan çözücülerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Formil taşıyan fenoksi subtitüe siklotrifosfazenlerin primer aminlerle tepkimelerinden imin taşıyan organofosfazen türetmek mümkün olduğu görüldü. Tepkimelerde kullandığımız bütün anilin türevlerinden altı imin taşıyan organofosfazenlerin oluştuğu belirlendi. Fosfazen içermeyen imin bileşiklerin yapısında genelde bir veya iki imin yapısı olduğu yapılan çalışmalar incelendiğinde görülmektedir. Bu çalışmada elde ettiğimiz bileşiklerdeki imin grupları birbirleriyle pi bağı ile konjugasyon durumu da mevcut değildir.

Organofosfazenlerin floresans özellikleri THF çözeltisinde incelendi. Bütün bileşikler floresans emisyon piki verdiğinden dolayı floresans özellik gösterdikleri anlaşıldı. Bazı bileşiklerin görünür bölgede emisyon pikine sahip olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.

ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., OZTURK, A. I. and 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., OZTURK , A. I. and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. Heteroatom Chemistry, 14: 138-143.

CARRIEDO, G.A., CATUXO, L.F., ALONSO, F.J.G., ELİPE, P.G., GONZALEZ, P.A., SANCHEZ, G. J., 1996. On The Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes From Phenols. Appl. Polym. Sci., 59: 1879-1885.

CIL, E., ARSLAN, M. and GORGULU, A.O., 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazene. Polyhedron, 25: 3526-3532.

OZTURK, A. I. , ASLAN, F., YILMAZ, O., ALGIN M., ARSLAN and M., MUTLU, H. I., 2013. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Propertiesof 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: 585-595.

TUMER, Y., BATI, H., ÇALIŞKAN, N., YÜKSEKTEPE, Ç. and BUYUKGUNGOR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-metoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene. Z. Anorg Allg Chem., 634: 597-599.

YUAN, W., ZHU, L., HUANG, X., ZHENG, S., TANG, X., 2005. Synthesis, Characterization and Degradation of Hexa-Armed Star-Shaped Poly(L-lactide)s and Poly(D,L-Lactide)s Initiated With Hydroxyl-terminated Cyclotriphosphazene. Polymer Degradation and Stability, 87: 503-509.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsa GÜMÜŞBAŞ

Uyruğu : T. C.

Doğum Yeri ve Tarihi :Kahramanmaraş-1986

Telefon : 05444503978

e-Mail : isagumusbas@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kahramanmaraş Lisesi, Kahramanmaraş	2003
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2011
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013	Adalet Bakanlığı	Şanlıurfa

UZMANLIK ALANI