

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**1-FORMİL-2-NAFTOLDAN YENİ ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

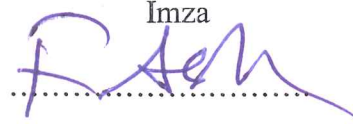
**Emre Çağatay KELEŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

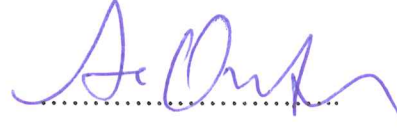
**ŞANLIURFA  
2020**

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Emre Çağatay KELEŞ'In hazırladığı "1-formil-2-naftoldan Yeni Organosiklotrifosfazenlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu" konulu bu çalışma 14/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

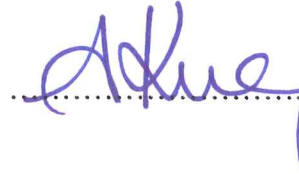
Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

İmza  


Üye : Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK



Üye : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ



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

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

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
Proje No: 19170

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Formil taşıyan organosiklotrifosfazen.....	3
2.2. İmin taşıyan organosiklotrifosfazen.....	6
2.1.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	6
2.1.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	7
2.1.3. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	14
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	14
3.2. Yöntem.....	14
3.2.1. Hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi.....	14
3.2.2. Bileşik 2 ile bazı anilin türevlerinin tepkimesi.....	15
3.2.1.1. Bileşik 2 ile anilinin tepkimesi.....	15
3.2.1.2. Bileşik 2 ile 1-naftilaminin tepkimesi.....	16
3.2.1.3. Bileşik 2 ile 3,4-dikloro-anilinin tepkimesi.....	16
3.2.1.4. Bileşik 2 ile 2-hidroksi-anilinin tepkimesi.....	17
3.2.1.5. Bileşik 2 ile 4-hidroksi-anilinin tepkimesi.....	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	19
4.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) analiz sonuçları.....	19
4.2. Bileşik 2 ile anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları.....	21
4.3. Bileşik 2 ile 1-naftilaminin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları.....	24
4.4. Bileşik 2 ile 3,4-dikloro-anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları.....	27
4.5. Bileşik 2 ile 2-hidroksi-anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları.....	30
4.6. Bileşik 2 ile 4-hidroksi-anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları.....	33
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	40

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 1-FORMİL-2-NAFTOLDAN YENİ ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Emre Çağatay KELEŞ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN  
YIL: 2020, Sayfa: 40

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen ile 1-formil-2-naftoksi tepkimesinden altı formil taşıyan hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazen %50 verimle elde edildi. Saf olarak ve iyi verimde elde edilen hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazenden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazen ile anilin, 1-naftil amin, 3,4-dikloro-anilin, 2-hidroksi-anilin ve 4-hidroksi-anilin tepkimeleri gerçekleştirildi. Tepkimede altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi. Bileşiklerin yapıları FTIR ve NMR( <sup>1</sup>H ve <sup>31</sup>P) ile karakterize edildi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Heksaklorosiklotrifosfazen, organosiklotrifosfazen, Schiff bazı

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENES FROM 1-FORMYL-2-NAPHTHOL

Emre Çağatay KELEŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN  
Year: 2020, Page: 40

In this study, hexa(2-formyl-naphthoxy)cyclotriphosphazene bearing six formyl was obtained from the 1-formyl-2-naphthoxy reaction with hexachlorocyclotriphosphazene with 50% yield. Later, reactions between hexa(2-formyl-naphthoxy)cyclotriphosphazene and aniline, 1-naphthyl amine, 3,4-dichloro-aniline, 2-hydroxy-aniline and 4-hydroxy-aniline were realized. It was determined that six imin-bearing organocyclotriphosphazene was formed in the reaction. The structures of the compounds were characterized by FTIR and NMR(  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$ ).

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

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Carriedo ve arkadaşlarının sentezlediği hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen	3
Şekil 2.2. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin sodyum tuzundan hazırlanması.....	4
Şekil 2.3. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi.....	4
Şekil 2.4. Hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazenin sentezi.....	5
Şekil 2.5. Hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-formil-4-kloro-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi.....	5
Şekil 2.6. Nitro taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organofosfazen sentezi....	7
Şekil 2.7. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	8
Şekil 2.8. Aldehit taşıyan organofosfazenlerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	9
Şekil 2.9. Salisilaldehitten altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	9
Şekil 2.10. 5-bromo-salisilaldehitten ve 5-kloro-salisilaldehitten altı imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	10
Şekil 2.11. 4-formil-fenolden ve vanilinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	11
Şekil 2.12. 4-formil-fenolden ve vanilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfazen sentezi.....	12
Şekil 2.13. 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten türetilen altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	13
Şekil 3.1. Bileşik 2'nin sentez tepkimesi.....	14
Şekil 3.2. Bileşik 2a'nın sentezi.....	15
Şekil 3.3. Bileşik 2b'nin sentezi.....	16
Şekil 3.4. Bileşik 2c'nin sentezi.....	17
Şekil 3.5. Bileşik 2d'nin sentezi.....	17
Şekil 3.6. Bileşik 2e'nin sentezi.....	18
Şekil 4.1. Bileşik 2'nin açık yapısı.....	19
Şekil 4.2. Bileşik 2'nin IR spektrumu.....	20
Şekil 4.3. Bileşik 2'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	20
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.5. Bileşik 2a'nın açık yapısı.....	22
Şekil 4.6. Bileşik 2a'nın IR spektrumu.....	23
Şekil 4.7. Bileşik 2a'nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	23
Şekil 4.8. Bileşik 2a'nın <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.9. Bileşik 2b'nin açık yapısı.....	25
Şekil 4.10. Bileşik 2b'nin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.11. Bileşik 2b'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.12. Bileşik 2b'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.13. Bileşik 2c'nin açık yapısı.....	28
Şekil 4.14. Bileşik 2c'nin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.15. Bileşik 2c'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.16. Bileşik 2c'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.17. Bileşik 2d'nin açık yapısı.....	31
Şekil 4.18. Bileşik 2d'nin IR spektrumu.....	32
Şekil 4.19. Bileşik 2d'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.20. Bileşik 2d'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.21. Bileşik 2e'nin açık yapısı.....	34
Şekil 4.22. Bileşik 2e'nin IR spektrumu.....	35
Şekil 4.23. Bileşik 2e'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.23. Bileşik 2e'nin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	36

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 4.1. Bileşik <b>2</b> 'nin IR ve NMR analiz değerleri.....	19
Çizelge 4.2. Bileşik <b>2a</b> 'nın IR ve NMR analiz sonuçları.....	22
Çizelge 4.3. Bileşik <b>2b</b> 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	25
Çizelge 4.4. Bileşik <b>2c</b> 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	28
Çizelge 4.5. Bileşik <b>2d</b> 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	31
Çizelge 4.6. Bileşik <b>2e</b> 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	34



## SİMGELER DİZİNİ

NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
g	: Gram
mL	:Mililitre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi
mmol	:Milimol





## 1. GİRİŞ

Organofosfazenler, halofosfazenler ile organik nükleofillerin tepkimesinden elde edilmektedir. 1960 den beri çok sayıda organofosfazen elde edilmiştir. Bu sentezlerde organik nükleofil olarak alkol, fenol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum kullanılmıştır. En çok organofosfazenin elde edildiği organik nükleofiller fenoller ve aminlerdir. Organik gruba bağlı birçok fonksiyonel grup taşıyan organofosfazen elde edilmiştir. Bu fonksiyonel gruplardan bazıları halojen, karboksilik asit, keton, aldehit, imin, oksim, tiyol ve heterosiklik halkalardır.

Tez konumuz, aldehit ve imin taşıyan fenoksi grupların bağlı olduğu organosiklotrifosfazen olduğu için tezde bu konu hakkında literatürdeki yapılan çalışmalar ile ilgili bilgi verilecektir. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenler aldehit taşıyan fenol türevleri ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesinden elde edilmiştir. Literatürde, bu konuda yapılmış çalışmaların sayısı aldehit taşıyan fenol türevlerin sayısı ile karşılaştırıldığında oldukça azdır. Yani, bazı formil taşıyan fenol türevlerinin organosiklotrifosfazen türevleri bugün itibariyle çalışılmamıştır. Formil gruplarının indirgenme, yükseltgenme ve kondenzasyon tepkimeler verdiği bilinmektedir. Formil gruplarının bu tür tepkimelerinin gerçekleştirilmesiyle birçok yeni organosiklotrifosfazen elde etmek mümkündür. Dolayısıyla, formil taşıyan organosiklotrifosfazenler önemli bileşiklerdir. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenlerin aminlerle kondenzasyon tepkimesinden imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde edilmektedir. Literatürde imin taşıyan organosiklotrifosfazenler ile ilgili son on yılda birçok çalışma yapılmış ve 100 den fazla yeni organosiklotrifosfazen elde edilmiştir. Bilindiği gibi imin bileşikleri en fazla çalışma yapılan bileşik grubundan biridir. Çünkü, bu bileşiğin birçok kullanım alanı bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalarda yer almayan hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazen (2) 1-formil-2-naftol bileşiğinden elde edildi. Bileşik 2 ile

anilin, 1-naftilamin, 3,4-dikloro-anilin, 2-hidroksi-anilin ve 4-hidroksi-anilin tepkimesinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenler elde edildi.

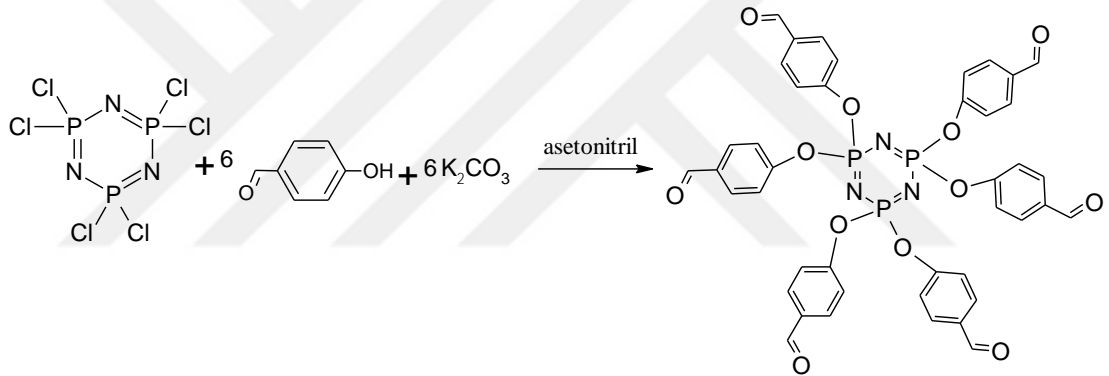


## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının konusu formil ve imin taşıyan organosiklotrifosfazenler olduğundan dolayı aşağıda literatürdeki bu konuyla alakalı çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

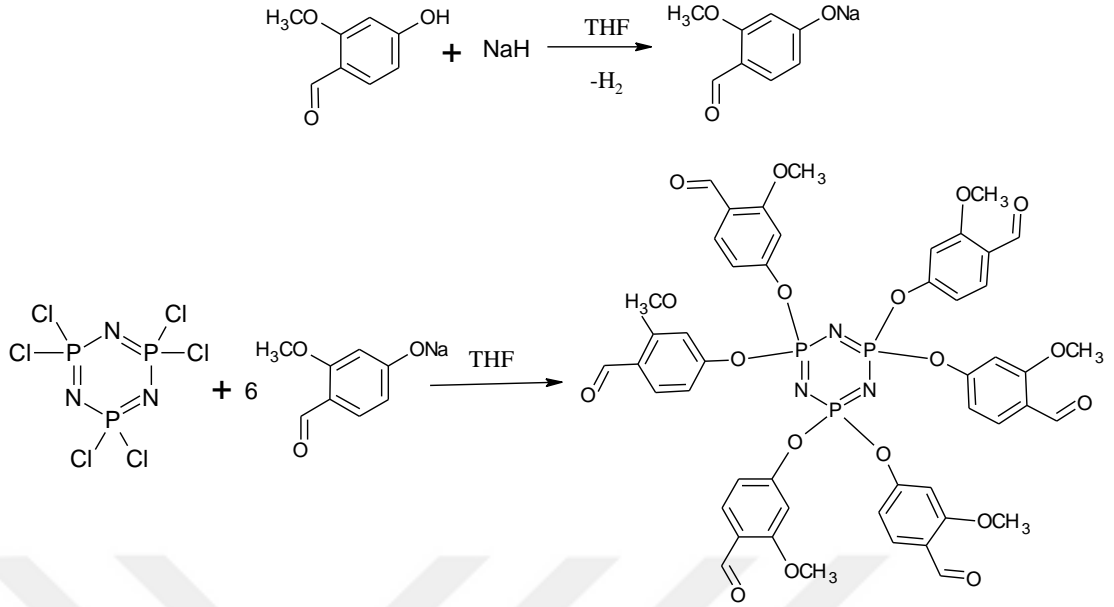
### 2.1. Formil taşıyan organosiklotrifosfaenler

İlk formil taşıyan organosiklotrifosfazen, 1996 yılında Carriedo ve arkadaşları tarafından heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde edilmiştir.



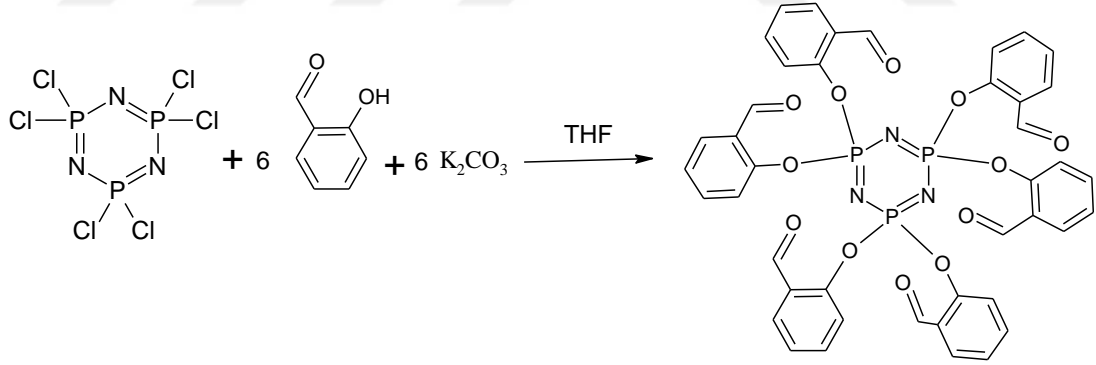
Şekil 2.1. Carriedo ve arkadaşlarının sentezlediği hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen

Fantin ve arkadaşları 1996 yılındaki çalışmalarında, 4-hidroksi-2-metoksi-benzaldehidin soyum tuzu hazırlandıktan sonra heksaklorosiklotrifosfazen ile tepkimesinden hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.2) (Fantin ve ark., 1996).



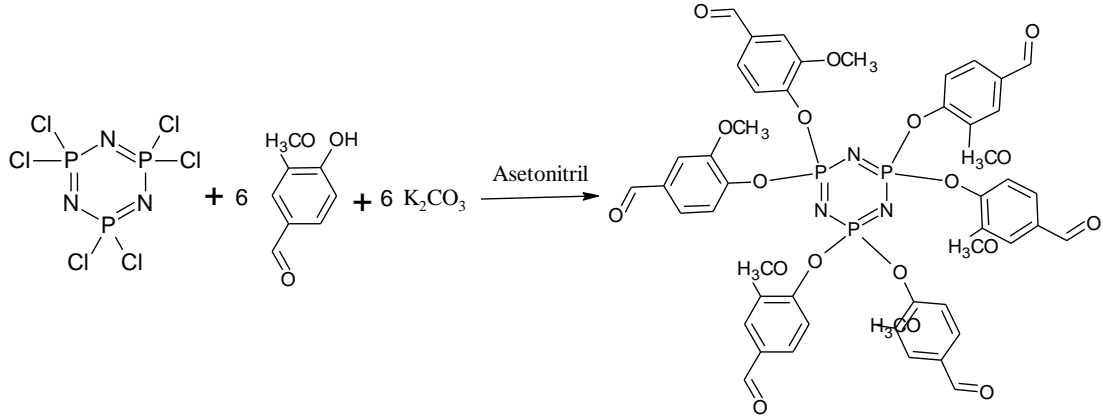
Şekil 2.2. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin sodyum tuzundan hazırlanması

Aslan ve arkadaşları 2008 yılında, heksaklorosiklotrifosfazen ile 2-hidroksi-benzaldehydin tepkimesinden hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.3) (Aslan ve ark., 2008).



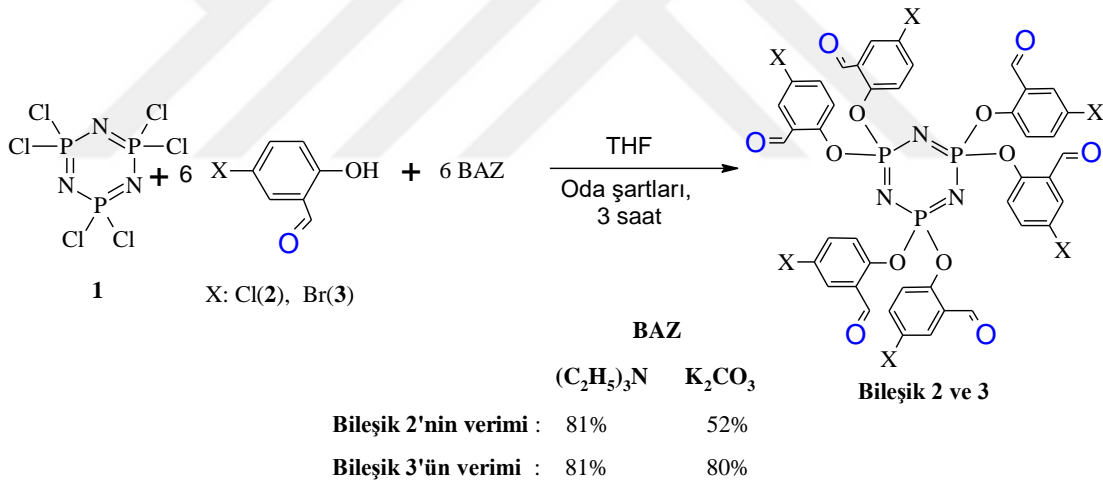
Şekil 2.3. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

Tümer ve arkadaşları 2010 yılında, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehydin tepkimesinde hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.4) (Tümer ve ark., 2010).



Şekil 2.4. Hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

Öztürk ve arkadaşları 2013 yılında, 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazene ve hekza(2-formil-4-kloro-fenoksi)siklotrifosfazene bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.5.) (Öztürk ve ark., 2013).



Şekil 2.5. Hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazene ve hekza(2-formil-4-kloro-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

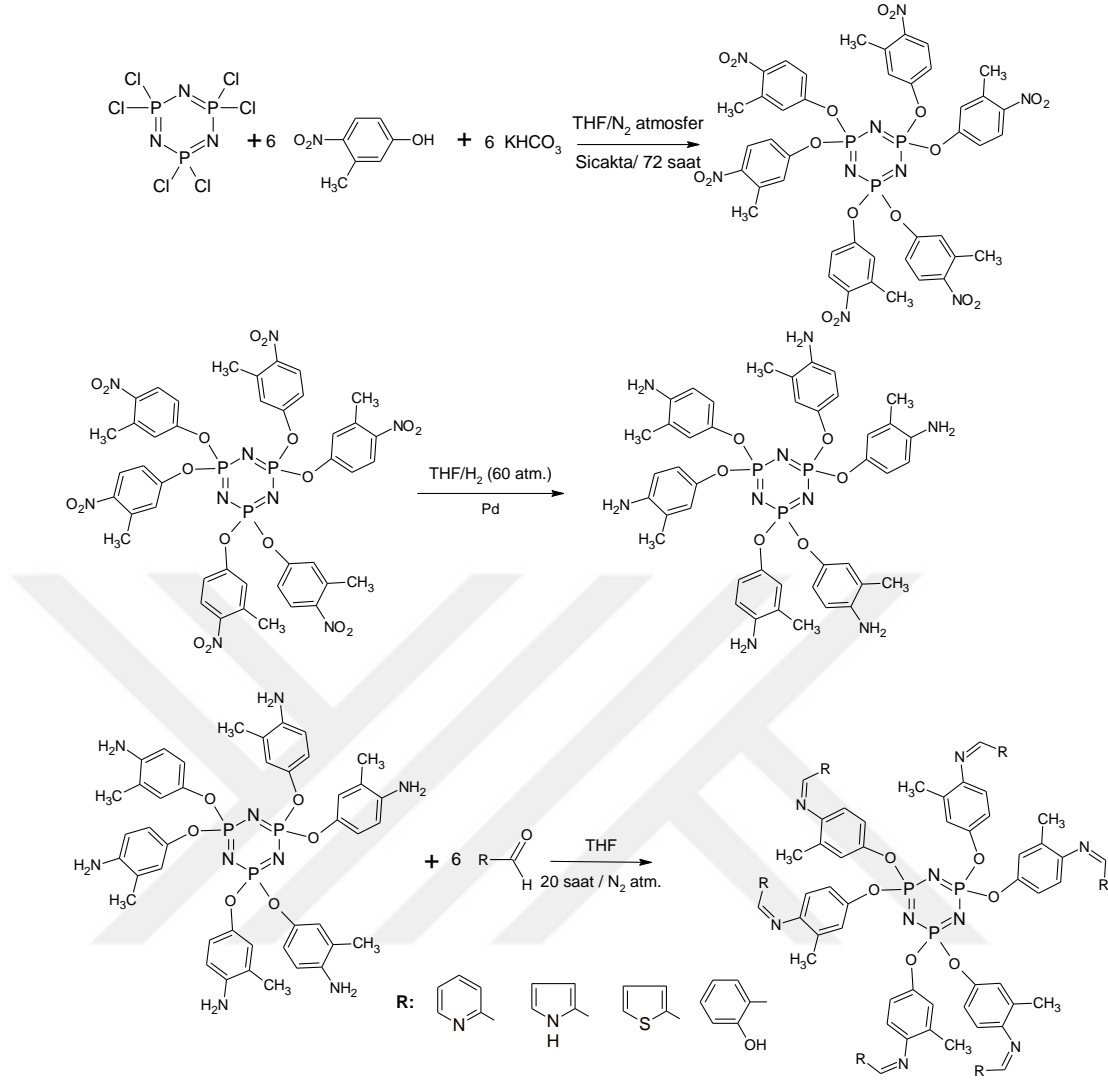
Yukarıdaki çalışmalar dışında farklı formil taşıyan organosiklotrifosfazene sentezi ile ilgili başka bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Fakat, yukarıdaki çalışmalarda kullanılan formil taşıyan fenol türevleri dışında çok sayıda formil taşıyan fenol türevleri bulunmaktadır. Bu konuda yeni ve farklı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

## 2.2. İmin taşıyan organosiklotrifosfazener

İmin taşıyan organosiklotrifosfazener sentezi ile ilgili literatürde çok az çalışma vardır. Bu çalışmalarda imin taşıyan organosiklotrifosfazenerler üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemler aşağıda ayrı başlıklar altında verilmiştir.

### 2.2.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazener sentezi

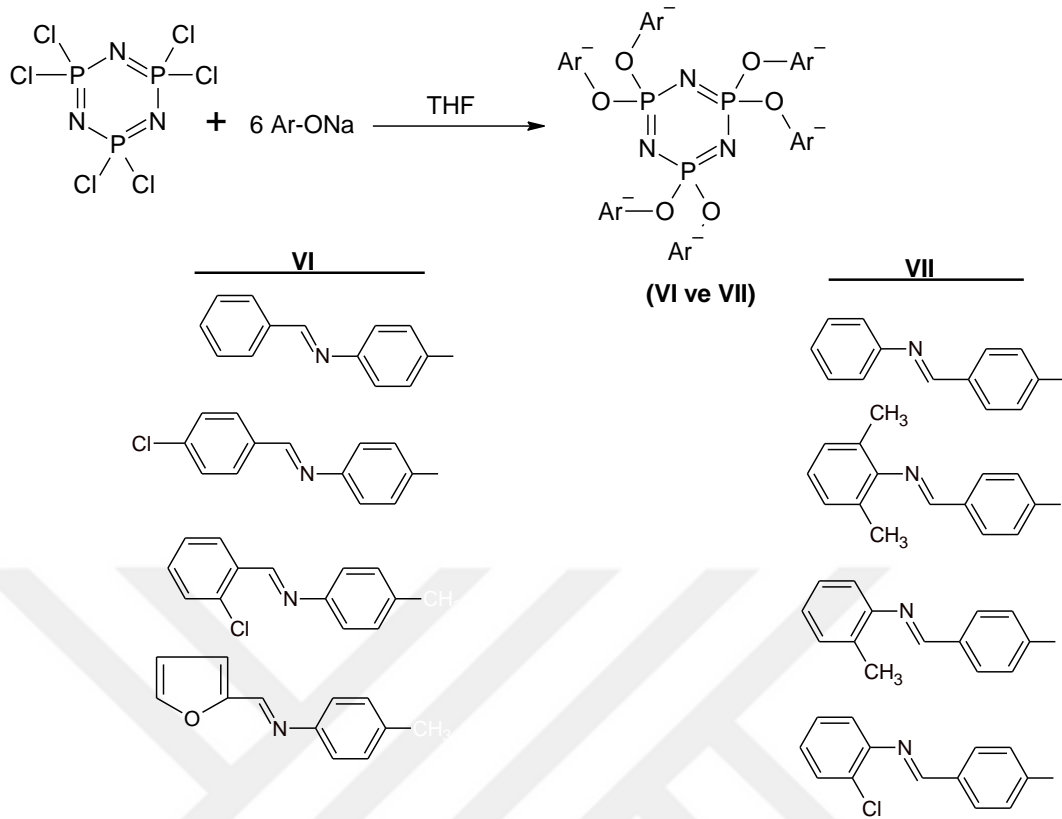
Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazener sentezi 1989 yılındaki Beratni ve Facchin'in çalışmasında ilk olarak gerçekleştirilmiştir (Bertani and Facchin, 1989). Bu çalışmada, nitrofenol bağlı organosiklotrifosfazenden amino organosiklotrifosfazener elde edilmiş ve bu organofosfazenerin aldehitle tepkimesinden atı imin taşıyan organosiklotrifosfazener elde edilmiştir (Şekil 2.6). Bu yöntem, bu çalışmadan başka bir çalışmada kullanılarak imin taşıyan organosiklotrifosfazener sentezi gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 2.6. Nitro taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organofosfazen sentezi

### 2.1.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

1999 yılında Odabaşoğlu ve arkadaşları tarafından, imin taşıyan fenol ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesinden imin taşıyan organofosfazen sentezlenmişlerdir (Şekil 2.7) (Odabaşoğlu ve ark., 1999). Literatürde, bu yöntemle imin taşıyan organofosfazen sentezi ile ilgili başkada bir çalışma yapılmamıştır.

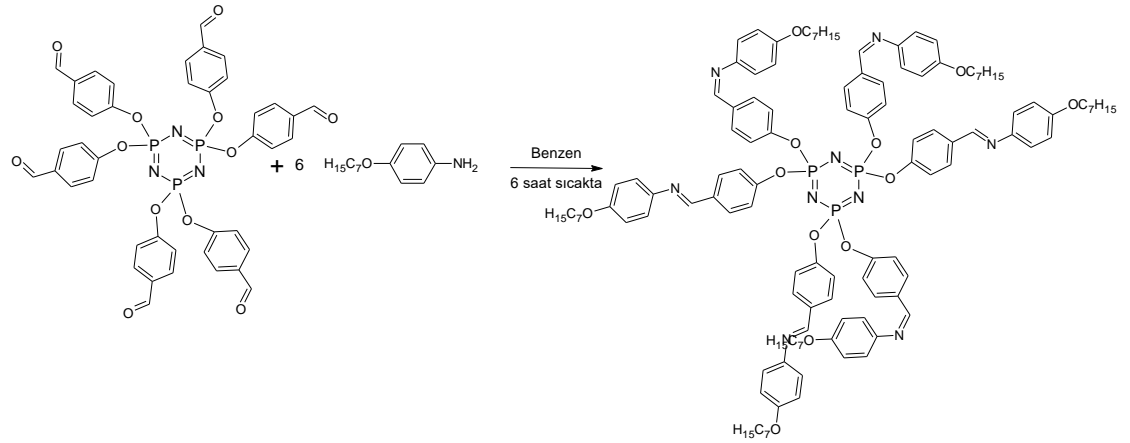


Şekil 2.7. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazene sentezi

### 2.1.3. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazene sentezi

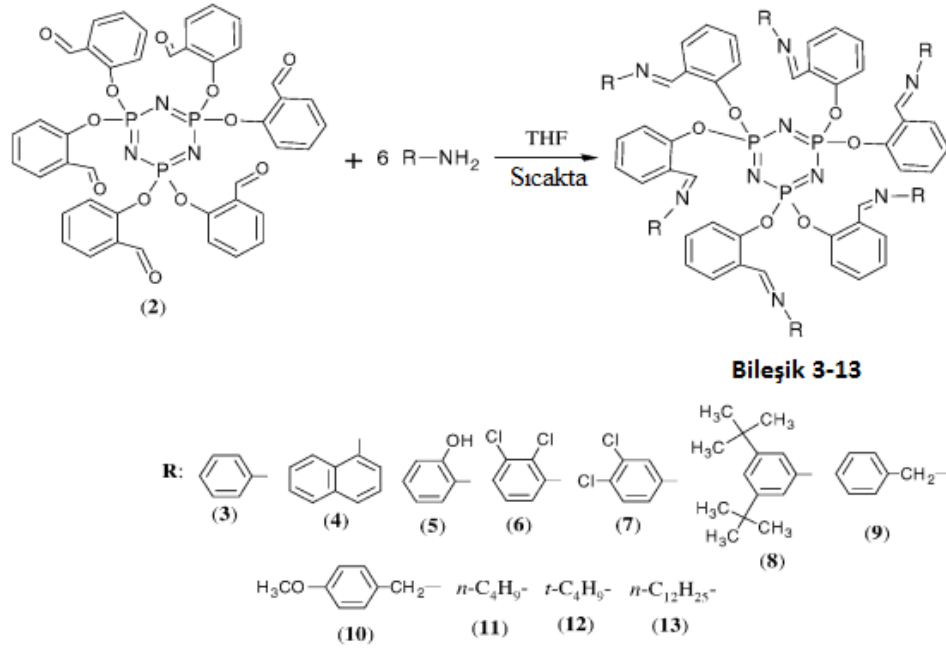
Moriya ve arkadaşları tarafından 1998 ve 2000 yıllarında, aldehit taşıyan organosiklotrifosfazene ile primer aminlerin tepkimesinden imin taşıyan organosiklotrifosfazene bileşikler ilk olarak sentezlenmiştir (Şekil 2.8) (Moriya ve ark., 1998; Moriya ve ark., 2000).





Şekil 2.8. aldehit taşıyan organofosfazenlerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

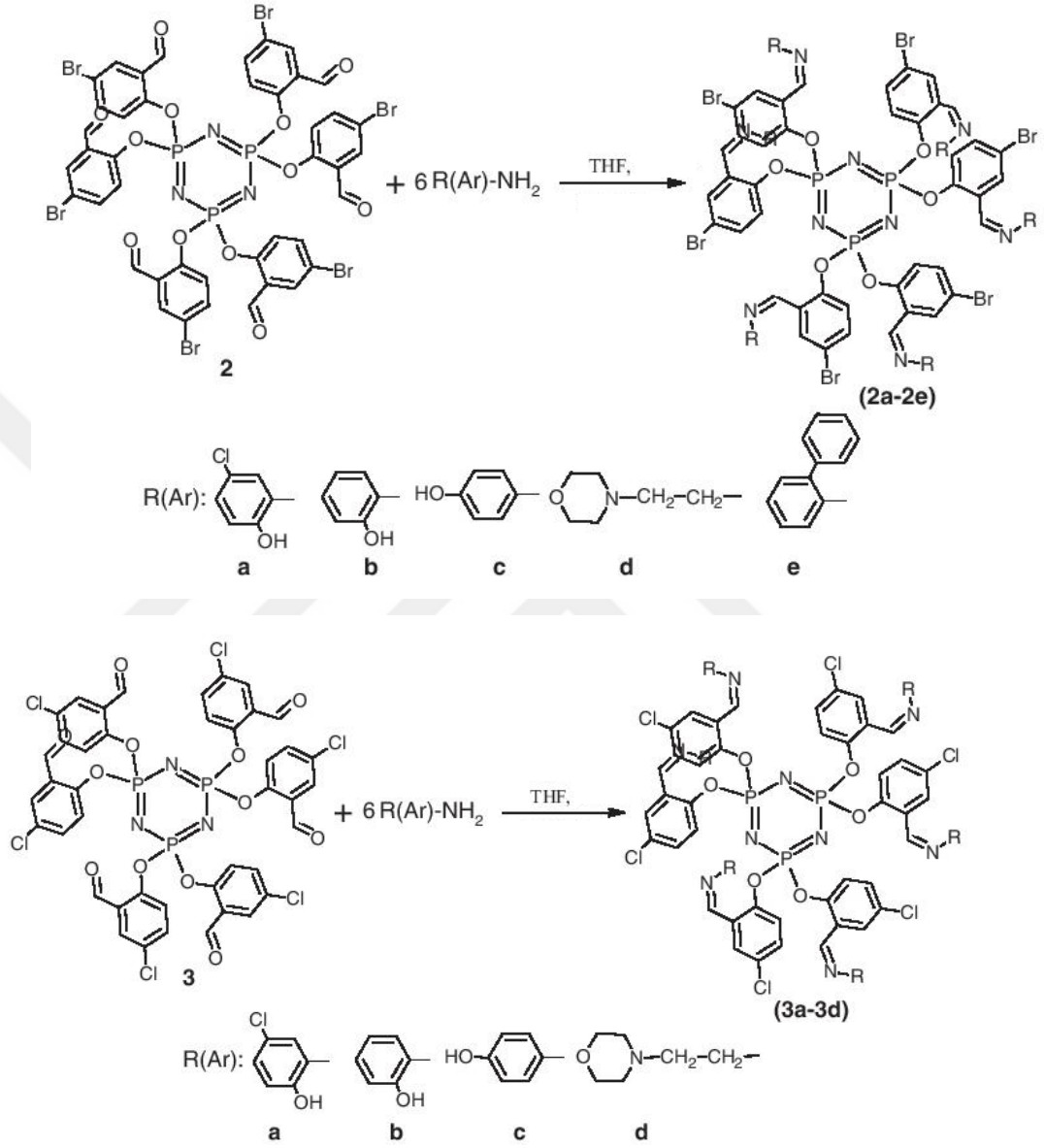
Aslan ve arkadaşları 2008 yılında, salisilaldehitten türetilen hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ile anilin, bazı anilin türevleri ve bazı alifatik primer aminlerden birçok altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezlemiştir (Şekil 2.9) (Aslan ve ark., 2008).



Şekil 2.9. Salisilaldehitten altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

Öztürk ve arkadaşları 2013 yılında, 5-bromsalisilaldehit ve 5-klorosalisilaldehitten türettikleri formil taşıyan organosiklotrifosfazenlerin bazı

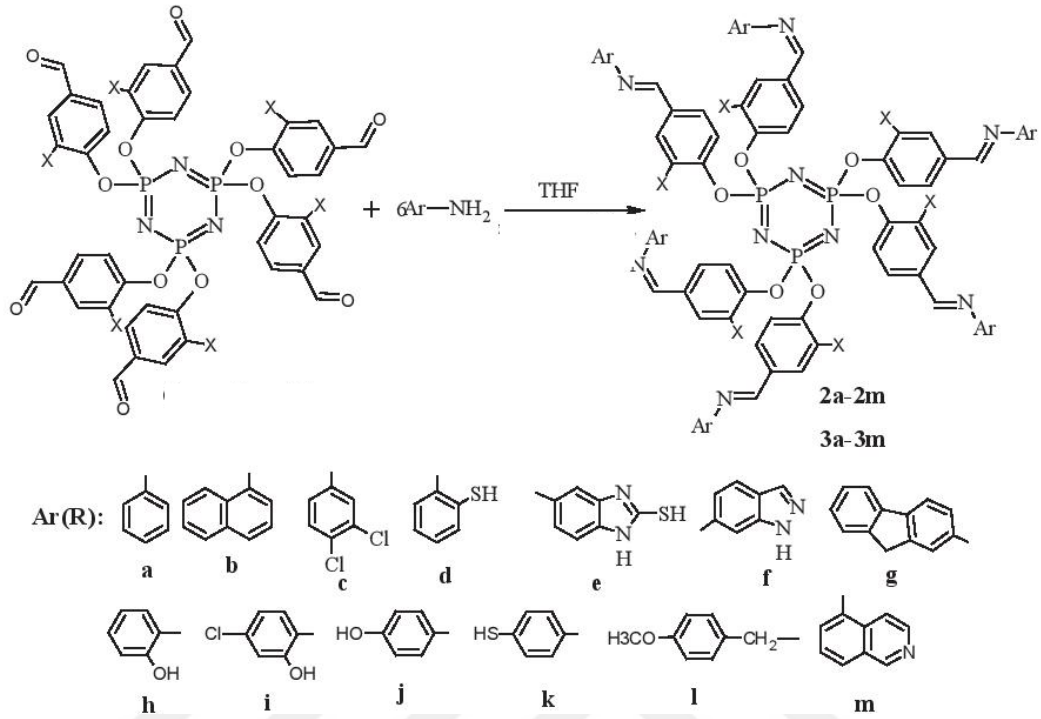
anilin türevleriyle tepkimelerinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenler sentezlemişlerdir (Öztürk ve ark., 2013).



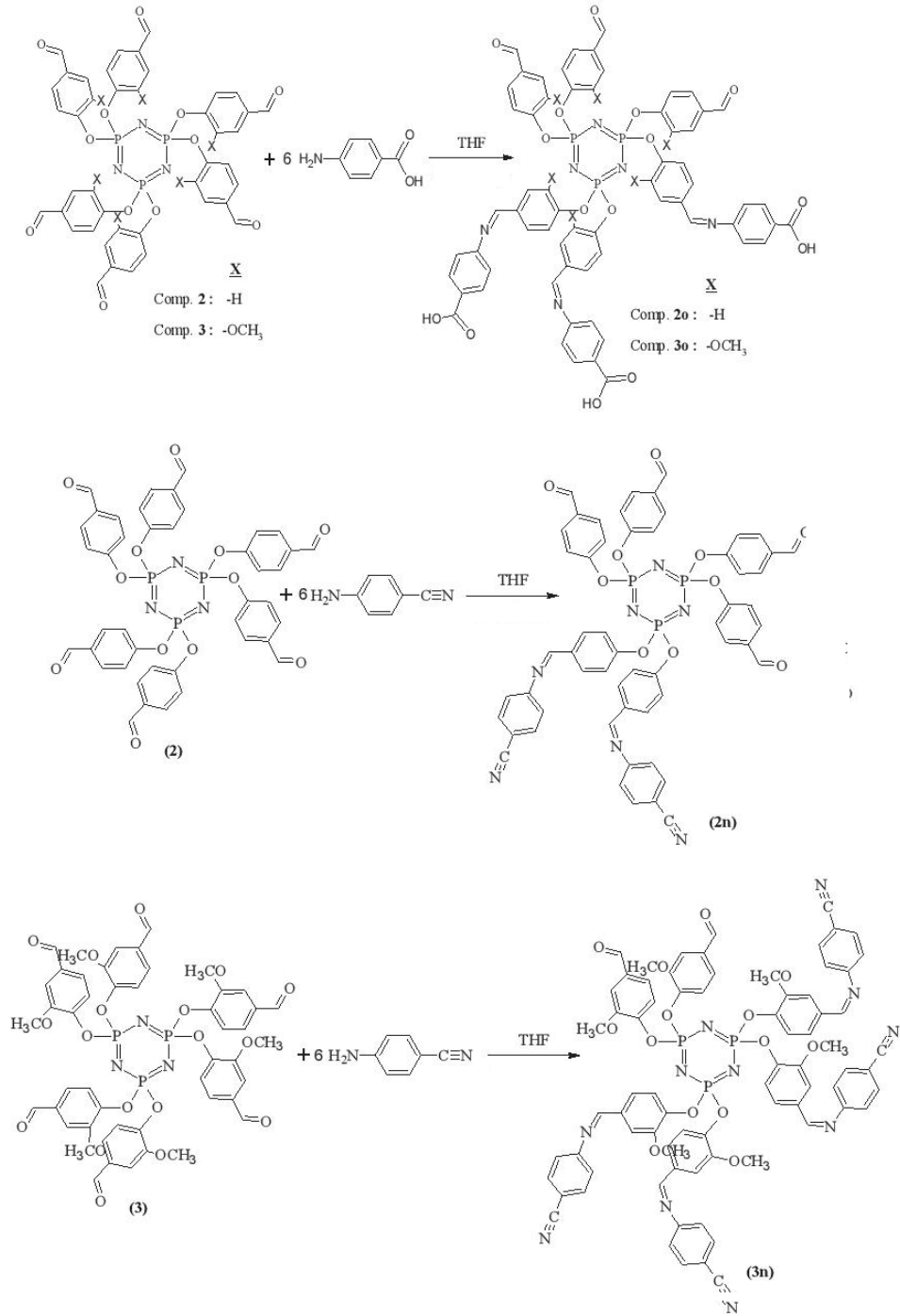
Şekil 2.10. 5-bromo-salisiladehitten ve 5-kloro-salisiladehitten altı imin taşıyan organofosfazen sentezi

Aslan ve arkadaşları 2017 yılındaki bir çalışmasında hekza(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(3-metoksi-4-formilfenoksi)siklotrifosfazenler ile anilin ve bazı anilin türevlerinin tepkimelerinden birçok organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.11 ve Şekil 2.12) (Aslan ve

ark., 2017). Ayrıca, bu çalışmada hem formil hem imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğunu tespit etmişlerdir.

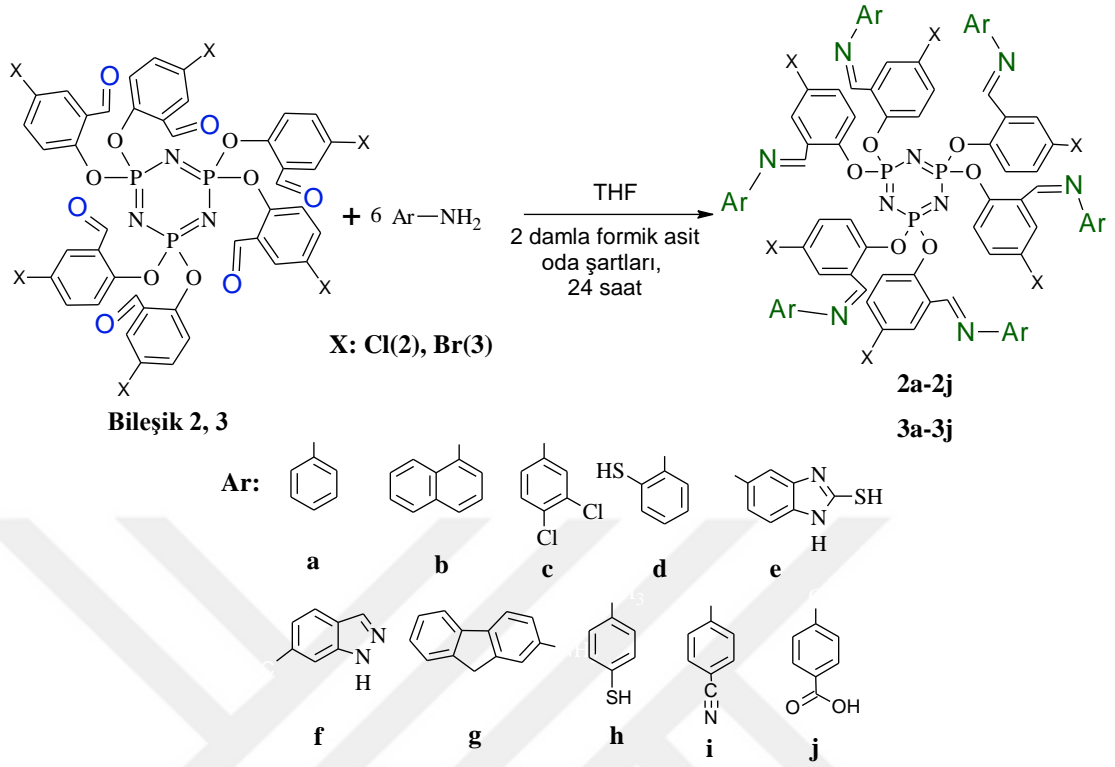


Şekil 2.11. 4-formil-fenolden ve vanilinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi



Şekil 2.12. 4-formil-fenolden ve vanilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfazen sentezi

Aslan ve ark. 2020 yılındaki çalışmasında, 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten türettikleri organosiklotrifosfazenlerden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.13) (Aslan ve ark., 2020).



Şekil 2.13. 5-bromo-salisilaldehit ve 5-kloro-salisilaldehitten türetilen altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

Literatürde, altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen ile ilgili başka bir çalışma bulunmamaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

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

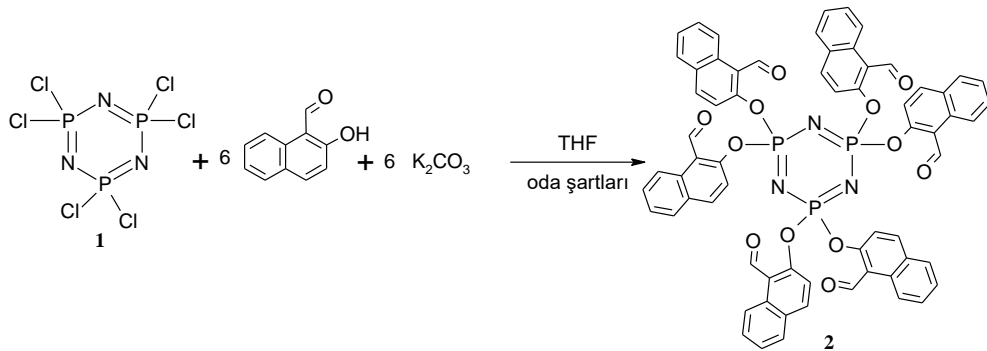
Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ ), 1-formil-2-naftol, anilin, 1-naftil amin, 3,4-dikloro-anilin, 2-hidroksi-anilin ve 4-hidroksi-anilin hazır olarak satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan tepkimelerde kullanıldı. Tepkime tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde gerçekleştirildi. Oluşan organosiklotrifosfazenin saflaştırılmasında diklorometan ( $CH_2Cl_2$ ), aseton ( $(CH_3)_2CO$ ) ve n-hekzan çözücülerini kullanıldı. Tepkimelerin tamamı oda şartlarında gerçekleştirildi. Ne çözücülerin saflaştırılması ne de tepkimeler havasız ortamda gerçekleştirildi.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elde edilen organosiklotrifosfazenlerin yapılarını belirlemek için kullanılan  $^1H$  ve  $^{31}P$  NMR spektrumları Agilent NMR-400 marka ve model spektrometresi kullanıldı. Bileşiklerin FTIR spektrumları için Perkin Elmer two ATR li spektrometreden kullanıldı.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi



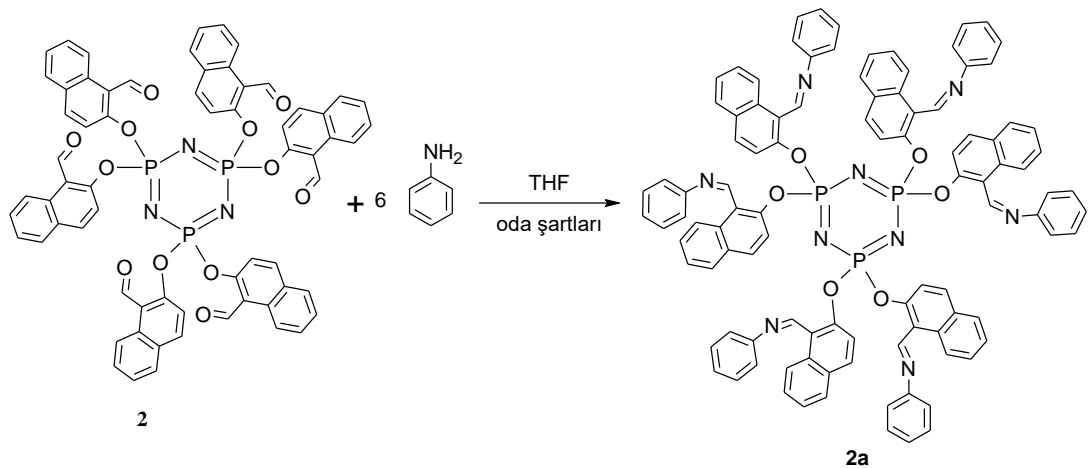
Şekil 3.1. Bileşik 2'nin sentez tepkimesi

100 ml balonda heksaklorosiklotrifosfazenin (1 g; 2,877 mmol) ve  $K_2CO_3$  (4,770 g; 34,520 mmol) THF (75 mL) karışımına 1-formil-2-naftol (5,943 g; 34,520 mmol) ilave edildi. Tepkime oda şartlarında 24 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü. Çözelti kısmının çözücüsü 5 mL kalıncaya kadar dönerli buharlaştırıcıda düşük basınçta uzaklaştırıldı. Oluşan organosiklotrifosfazenin saflaştırılması için ince tabaka ve kolon kromatografisi yöntemi kullanıldı. Bu ayırma işleminde diklorometan/n-hekzan:5/1 oranında çözücülerin karışımı kullanıldı. Oluşan hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazen (**2**) %50 verimle saf olarak elde edildi.

### 3.2.2. Bileşik 2 ile bazı anilin türevlerinin tepkimesi

Bileşik **2** (0,1 g; 0,086 mmol) THF deki çözeltisine 2 damla formik asit ilave edildikten sonra bazı anilin türevleri (1,033 mmol) karışıma ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcıyla karıştırarak devam ettirildi. Tepkime sonrasında oluşan ürünlerin yapılarını belirlemek için FTIR ve NMR ( $^1H$  ve  $^{31}P$ ) spektrumları alındı.

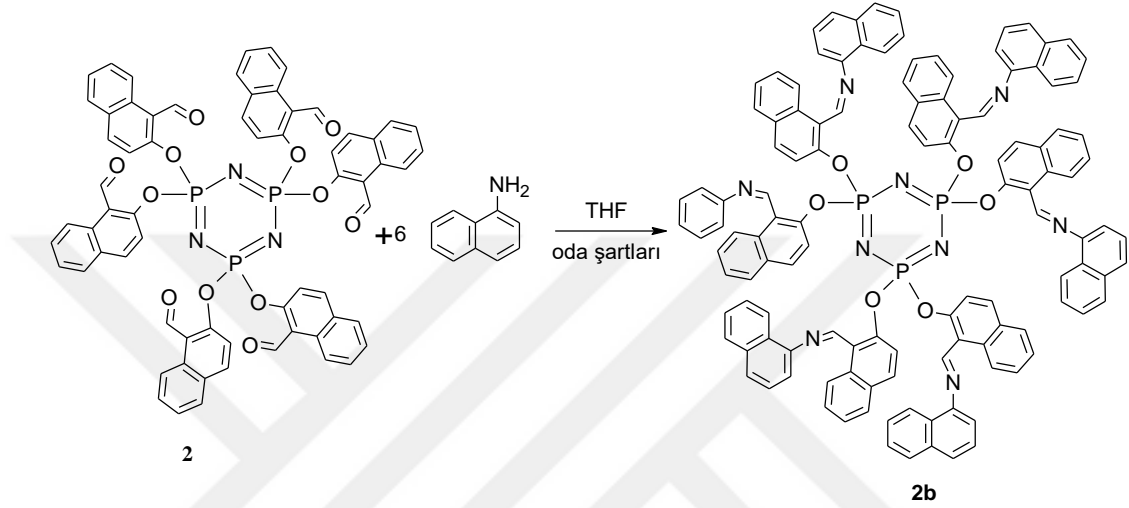
#### 3.2.1.1. Bileşik 2 ile anilin tepkimesi



Şekil 3.2. Bileşik **2a**'nın sentezi

Bileşik **2**'nin THF (25 mL) çözeltisine ile anilin (0,1 mL; 1,033 mmol) ilave edildi. Tepkimeden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen (**2a**) oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

### 3.2.1.2. Bileşik 2 ile 1-naftilaminin tepkimesi

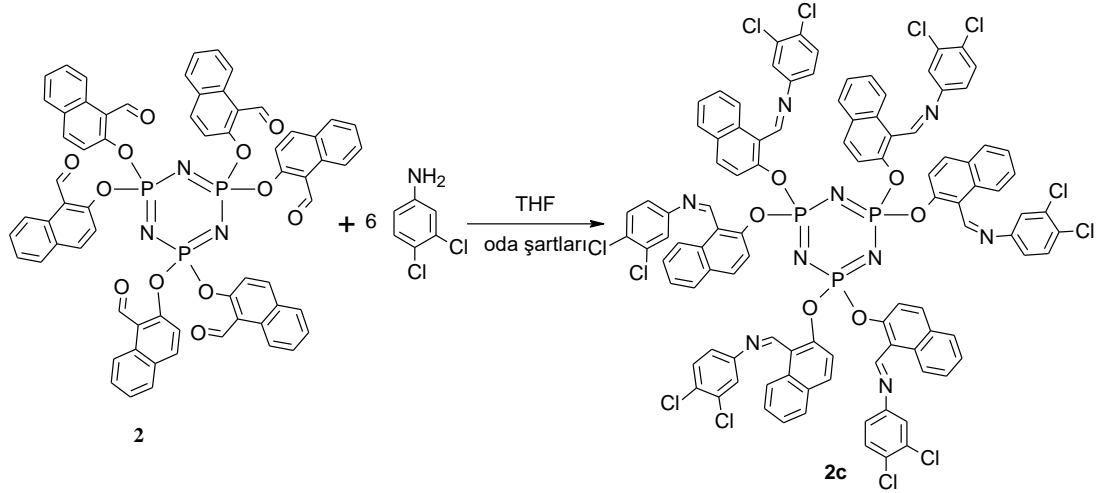


Şekil 3.3. Bileşik **2b**'nin sentezi

Bileşik **2**'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 1-naftilamin (0,15 g, 1,033 mmol) ilave edildi. Tepkimeden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen (**2b**) oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

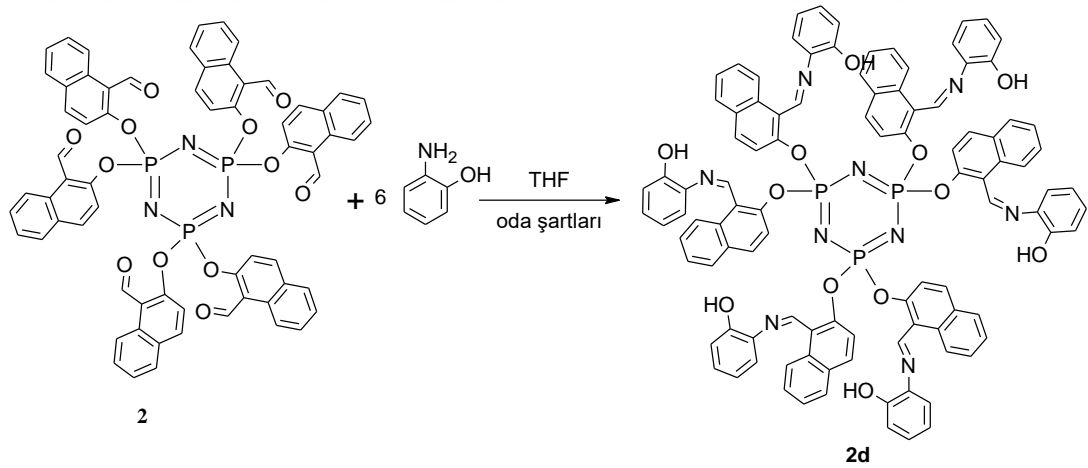
### 3.2.1.3. Bileşik 2 ile 3,4-dikloro-anilinin tepkimesi



Şekil 3.4. Bileşik **2c**'nin sentezi

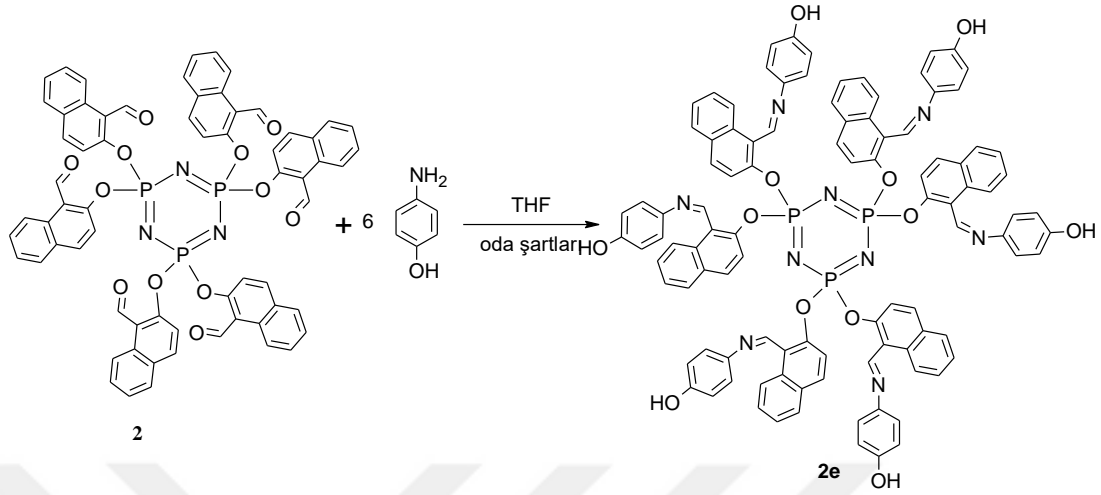
Bileşik **2**'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 3,4-dikloro-anilin (0,17 g, 1,033 mmol) ilave edildi. Tepkimeden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazan (**2c**) oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

#### 3.2.1.4. Bileşik **2** ile 2-hidroksi-anilin tepkimesi

Şekil 3.5. Bileşik **2d**'nin sentezi

Bileşik **2**'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 2-hidroksi-anilin (0,12 g, 1,033 mmol) ilave edildi. Tepkimeden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazan (**2d**) oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

## 3.2.1.5. Bileşik 2 ile 4-hidroksi-anilin tepkimesi



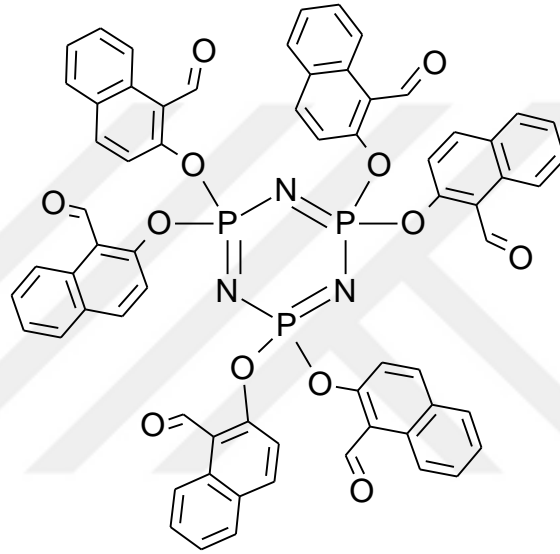
Şekil 3.6. Bileşik 2e'nin sentezi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 4-hidroksi-anilin (0,12 g, 1,033 mmol) lave edildi. Tepkimeden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen (2e) oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) analiz sonuçları

Bileşik 2'nin, yapısına ait analiz değerleri Çizelge 4.1'de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.5'te verildi. Spektrumlar ve analiz değerleri bileşik 2 için önerilen Şekil 4.1'deki yapıyla uyumludur.

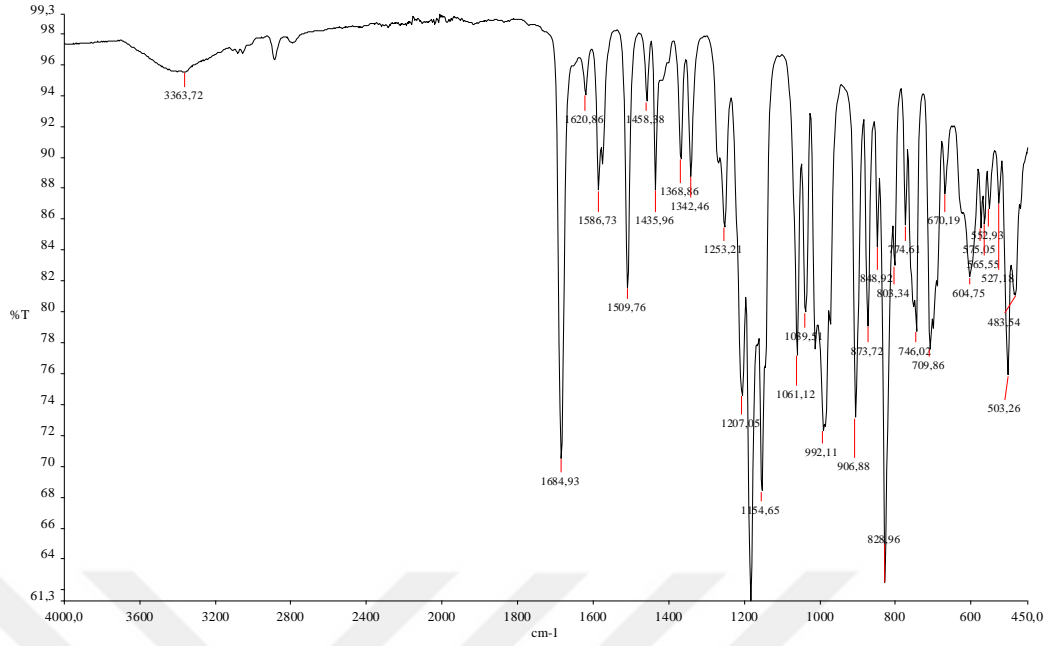


Bileşik 2

Şekil 4.1. Bileşik 2'nin açık yapısı

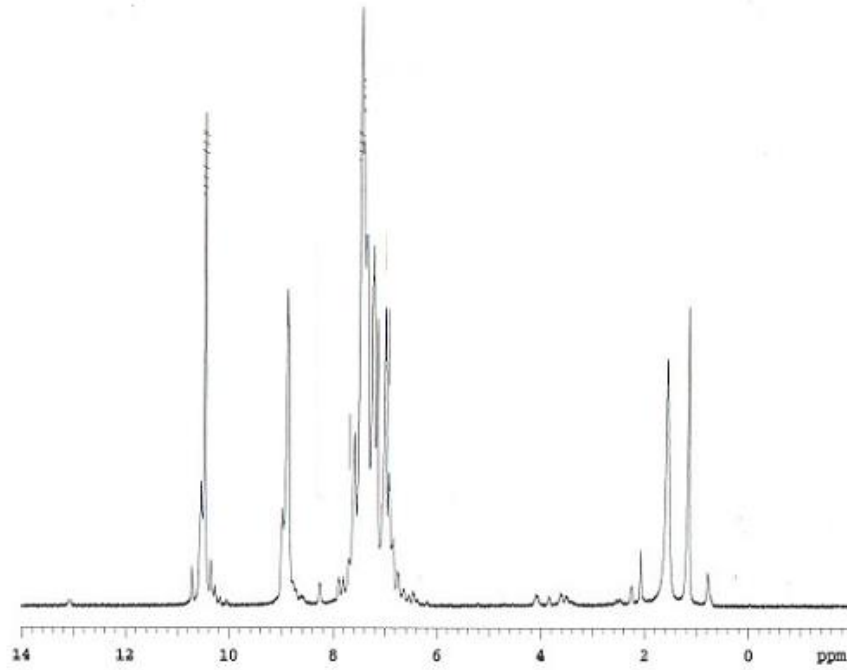
Çizelge 4.1. Bileşik 2'nin IR ve NMR analiz değerleri

IR Değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR Değerleri (ppm)	
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$
1685 (HC=O) 1206, 1184(P=N) 990 (P-O-Aril)	10.40 ppm (tekli şiddetli, - HCO) 8.90-6,50 ppm (Aril H)	7,80 ppm (tekli pik, şiddetli)

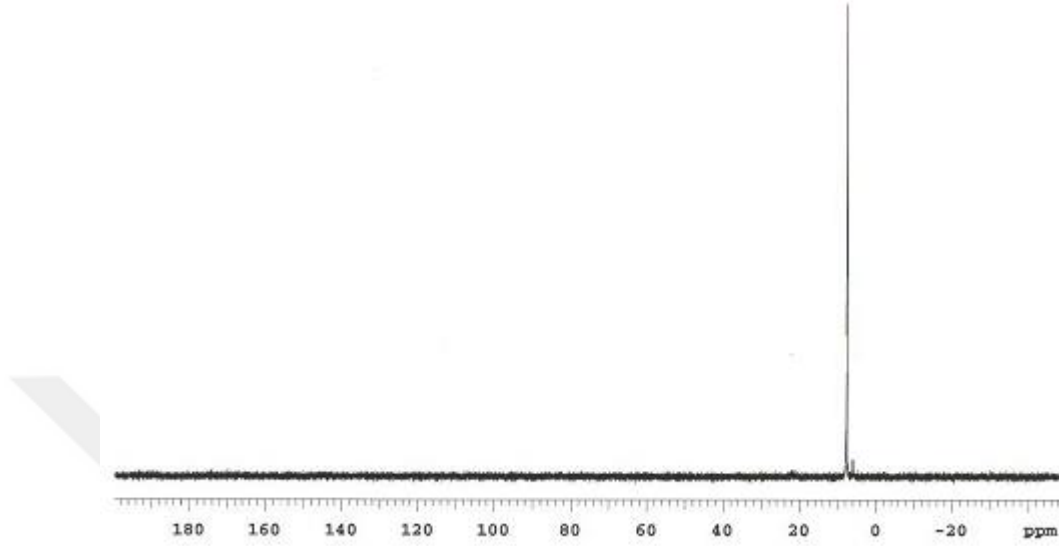


Şekil 4.2. Bileşik 2'nin IR spektrumu

Bileşik 2'nin karakteristik olan bağlar HC=O, P=N ve P-O-Aril dir. Bu bağlara ait FTIR spektrumundaki pikler 1685, 1207,1190 ve 1155 ve 992 cm<sup>-1</sup> de görüldü. 3400 cm<sup>-1</sup> de naftol O-H ait geniş pik görülmedi.

Şekil 4.3. Bileşik 2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 10,2 ppm de formil proton piki, 8 ile 6 ppm arasında aromatik protonların pikleri görüldü.

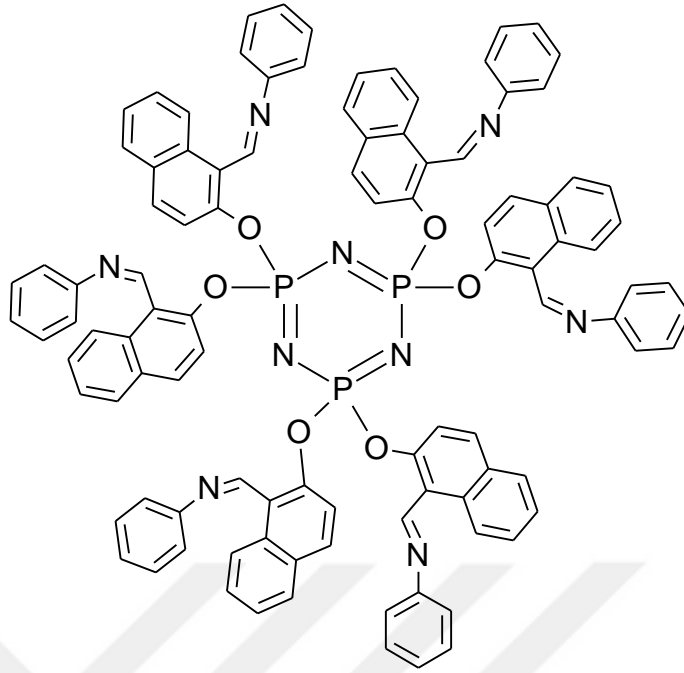


Şekil 4.4. Bileşik 2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik 2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 7,50 ppm de tekli bir pik görüldü. Bu pikin görülmesinden fosfazen halkasındaki fosfor gruplarının aynı olduğu anlaşıldı.

#### 4.2. Bileşik 2 ile anilin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları

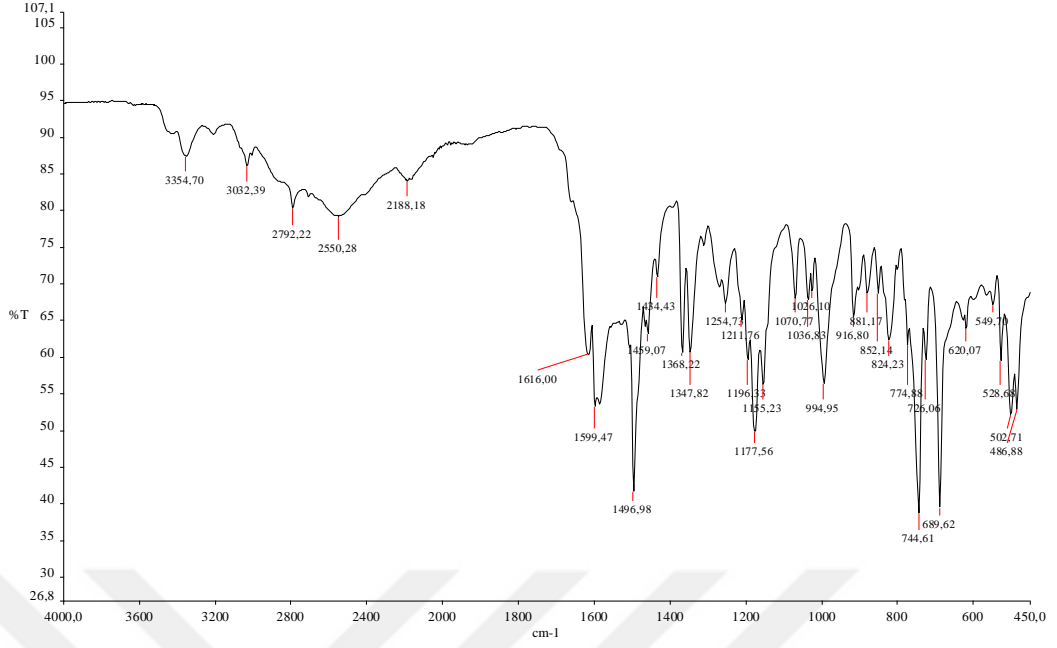
Bileşik 2 ile anilin tepkimesinden bileşik 2a'nın oluştuğu FTIR ve NMR analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bu analizlerin değerleri Çizelge 4.2 de verildi. Analiz spektrumları da Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 görülmektedir. Bu tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

**Bileşik 2a**

Şekil 4.5. Bileşik 2a'nın açık yapısı

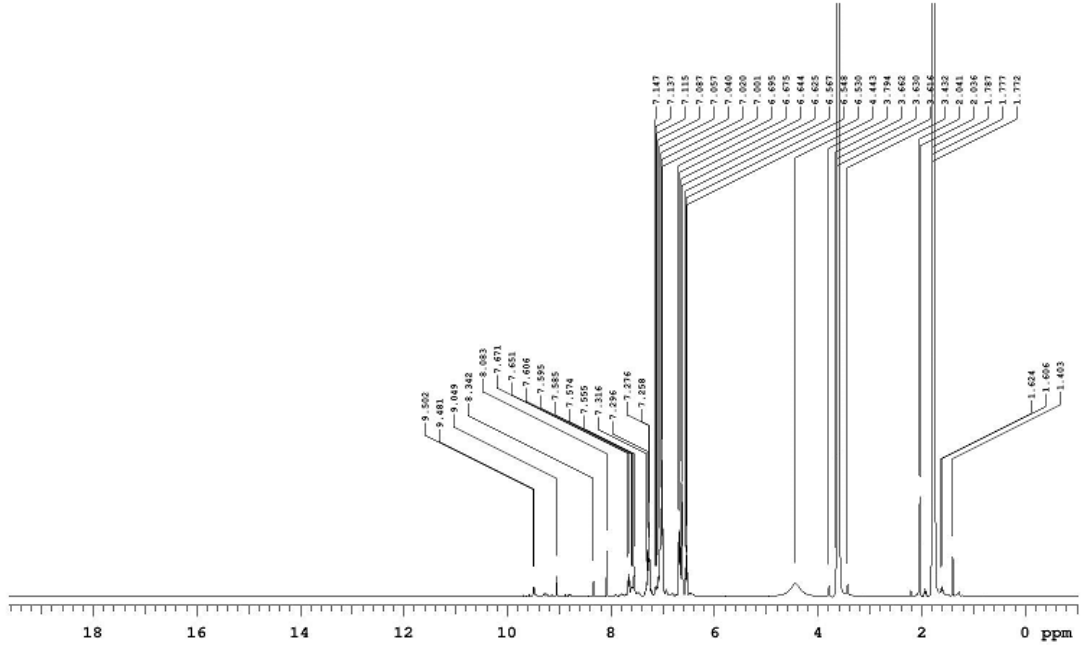
Çizelge 4.2. Bileşik 2a'nın IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
1616 (HC=N) 1196, 1178, 1155 cm <sup>-1</sup> (P=N) 995 cm <sup>-1</sup> (P-O-Aril)	8,08 (HC=N) 7,7 ile 6,5 ppm (Aromatik protonların pikleri)	8,19 ppm (tekli bir pik)

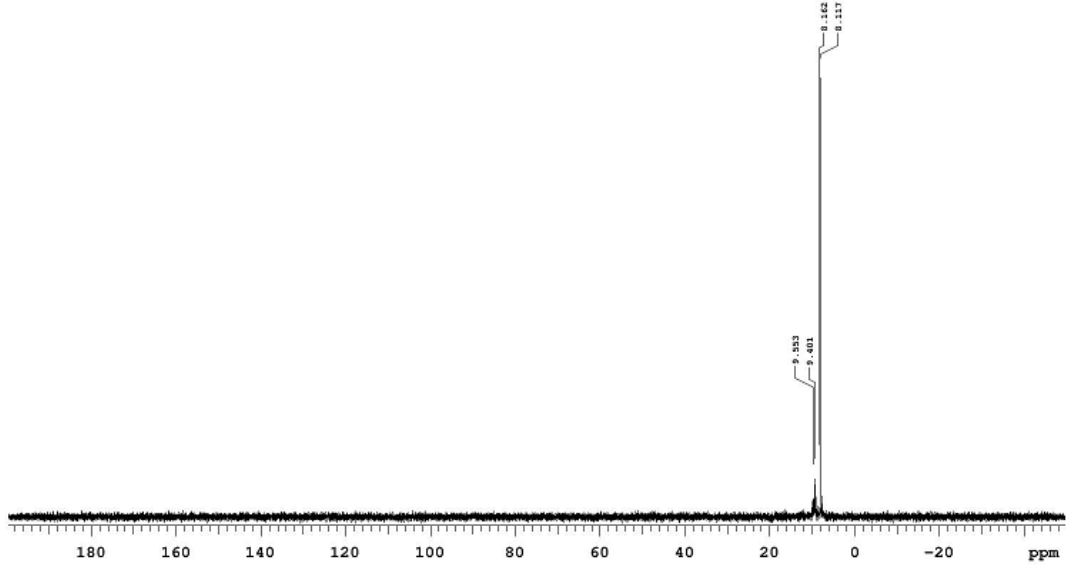


Şekil 4.6. Bileşik 2a'nın IR spektrumu

Bileşik 2a'nın FTIR spektrumunda bileşik için karakteristik olan HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü. Spektrumda aldehit bağına ait pik görülmemesinden bileşik 2a'nın yapısında aldehit grubunun olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.7. Bileşik 2a'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2a**'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda bileşik için karakteristik olan protonlar imin ve aromatik protonlara ait piklerdir.  $\text{HC}=\text{N}$  proton piki 8,08 ppm de görülür iken aromatik protonların piki 7,7 ile 6,5 ppm arasında görüldü. Spektrumda aldehit protonuna ait 10,0 ppm civarında pik görülmemiştir. Bu spektrumdan bileşik **2**'deki bütün aldehitlerin imine dönüştüğü anlaşılmaktadır.



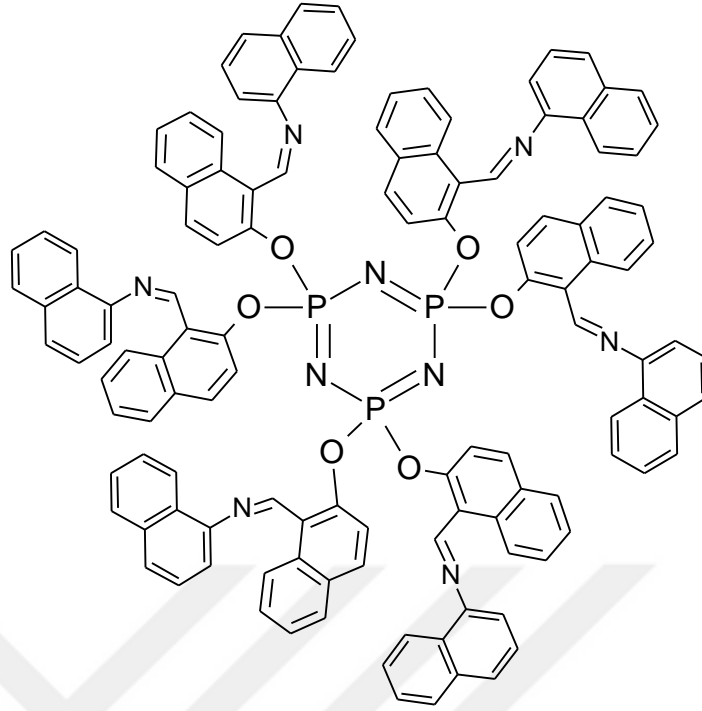
Şekil 4.8. Bileşik **2a**'nın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2a**'nın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görülmesinden fosfazen halkasına bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır. Bu analiz de bileşik **2a** için önerilen yapıyla uyumludur.

#### 4.3. Bileşik **2** ile 1-naftilaminin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları

Bileşik **2** ile 1-naftilaminin tepkimesinden bileşik **2b**'nin oluştuğu FTIR ve NMR analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bu analizlerin değerleri Çizelge 4.3 de verildi. Analiz spektrumları da Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 görülmektedir. Bu tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

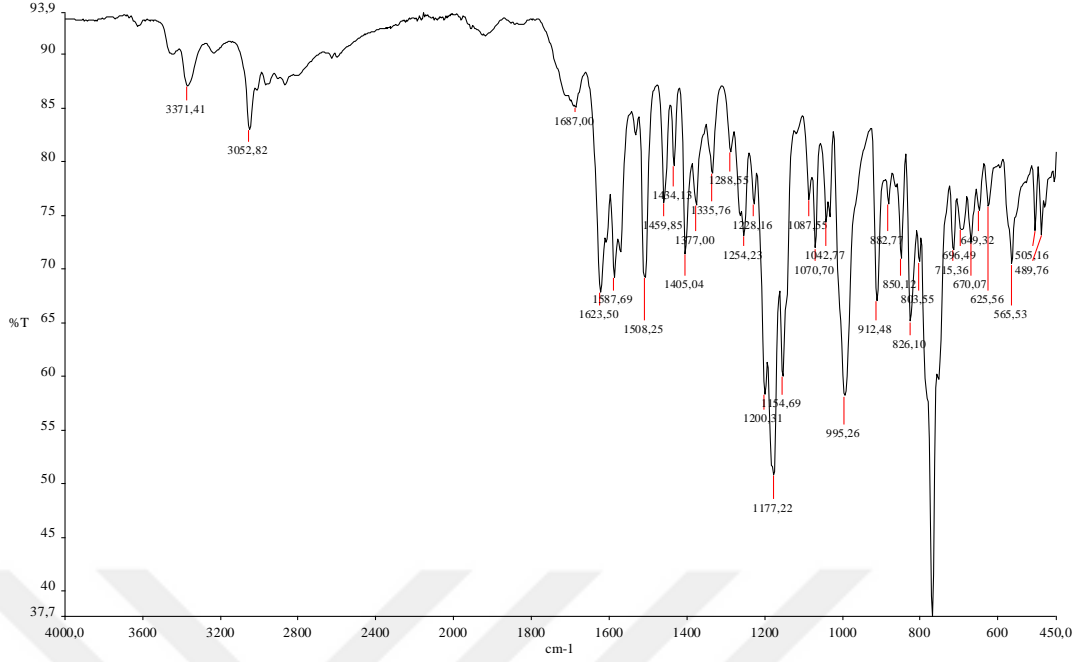


**Bileşik 2b**

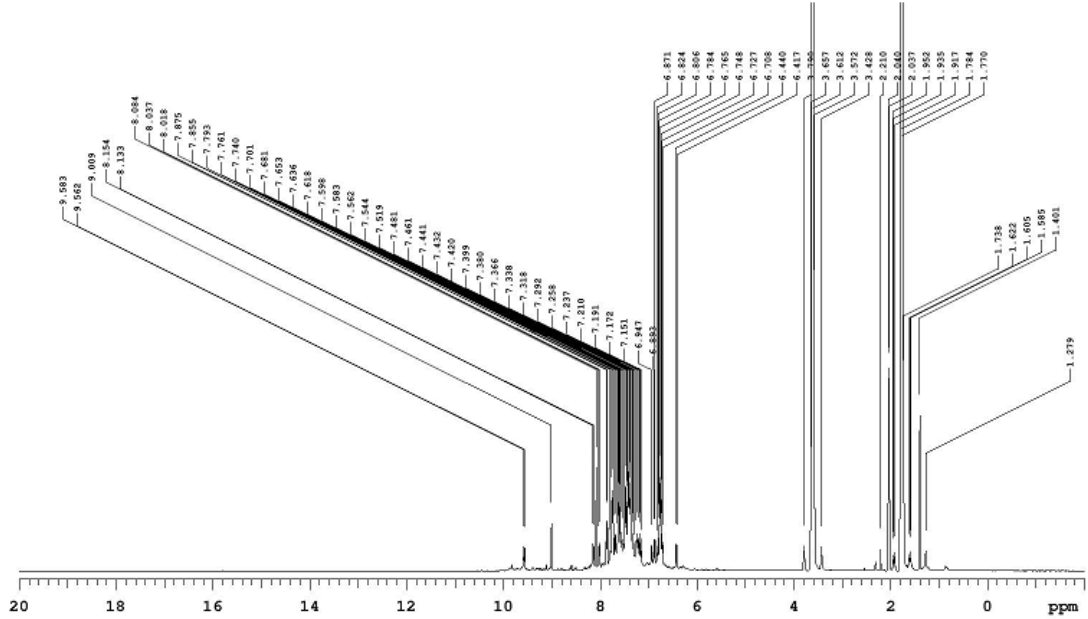
Şekil 4.9. Bileşik 2b'nin açık yapısı

Çizelge 4.3. Bileşik 2b'nin IR ve NMR analiz sonuçları

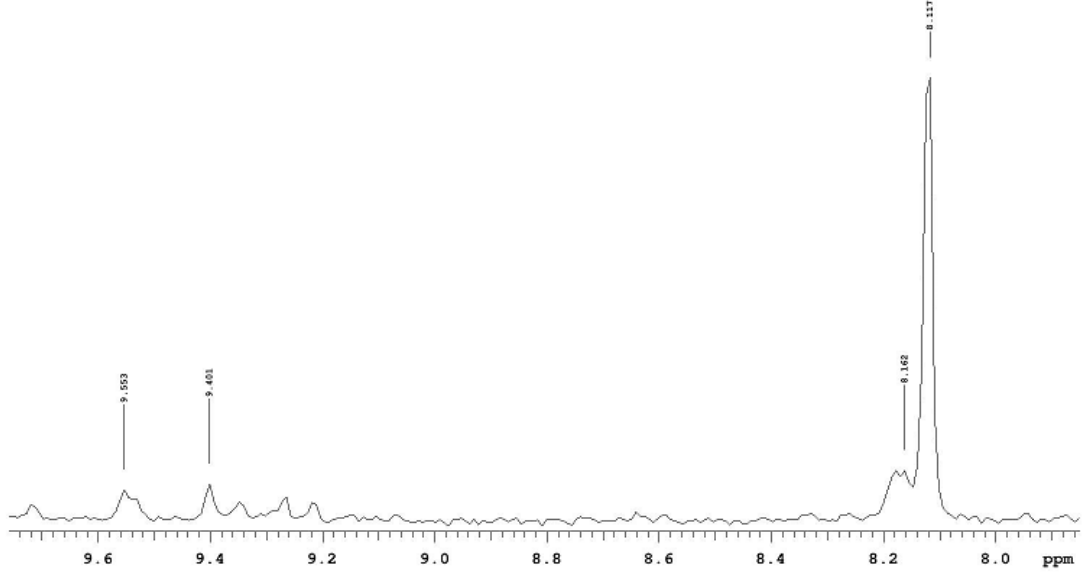
IR Değerleri (cm <sup>-1</sup> )	NMR Değerleri (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
1623 (HC=N) 1200, 1177, 1155 (P=N) 995 (P-O-Aril)	8,08 (HC=N) 7,7 ile 6,5 (Aromatik protonların pikleri)	8,12 (tekli bir pik)

Şekil 4.10. Bileşik **2b**'nin IR spektrumu

Bileşik **2b**'nin FTIR spektrumunda bileşik karakteristik olan HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü. Spektrumda aldehite ait pik görülmemesinden bileşik **2b**'nin yapısında aldehit grubunun olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.11. Bileşik **2b**'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2b**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8,08 ppm de imin proton piki ve 7,5 ile 6,5 ppm arasında aromatik protonların piki görülmektedir. Spektrumda 10 ppm civarında aldehit protonuna ait pik görülmedi. Dolayısıyla, bileşik 2b nin yapısında aldehit yapısının olmadığı anlaşıldı.

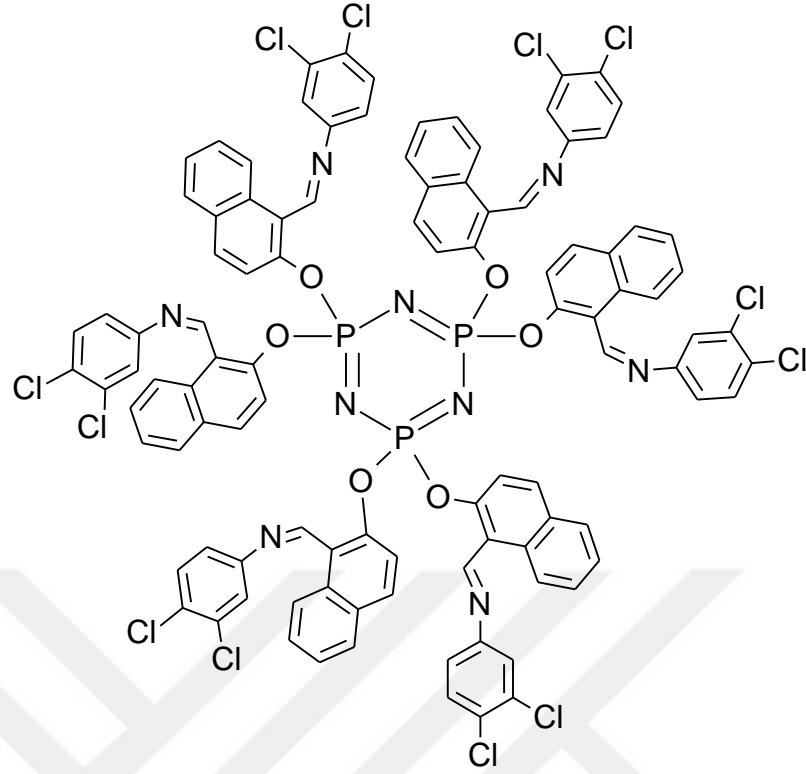


Şekil 4.12. Bileşik **2b**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2b**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 8,12 ppm de tekli bir pik görüldü. fosfazen halkasına bağlı grupların aynı olduğu bu spektrumdan anlaşıldı.

#### 4.4. Bileşik 2 ile 3,4-dikloro-anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları

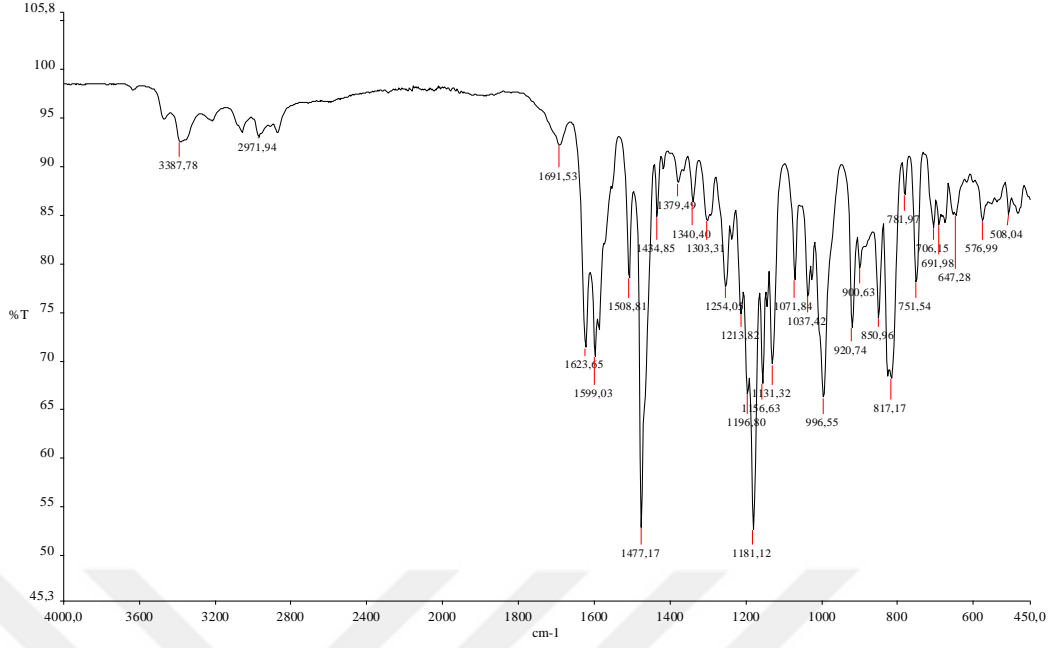
Bileşik 2 ile 3,4-dikloro-anilinin tepkimesinden bileşik **2c**'nin oluştuğu FTIR ve NMR analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bu analizlerin değerleri Çizelge 4.4'de verildi. Analiz spektrumları da Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 görülmektedir. Bu tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

**Bileşik 2c**

Şekil 4.13. Bileşik 2c'nin açık yapısı

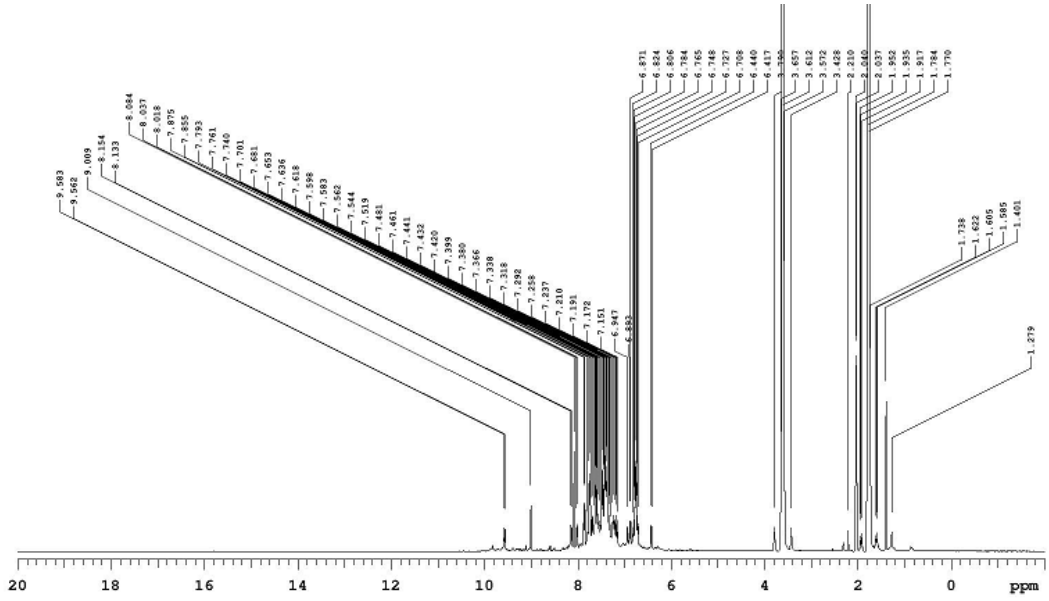
Çizelge 4.4. Bileşik 2c'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri (cm <sup>-1</sup> )	NMR Değerleri (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
1624 (HC=N) 1196, 1181, 1131 (P=N) 997 (P-O-Aril)	8.06 (tekli, HC=N), 7.50-6,50 (Aril H)	8,07 (tekli bir pik)

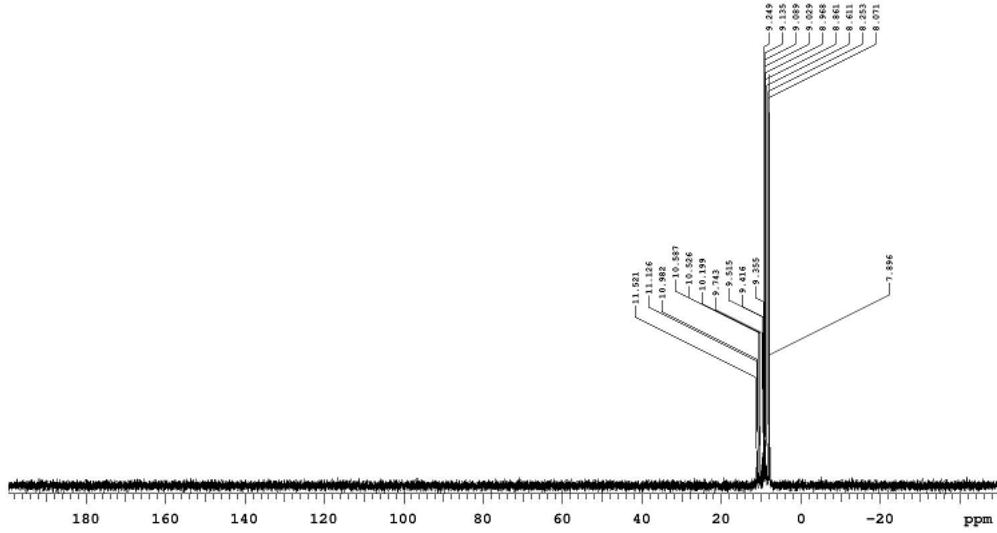


Şekil 4.14. Bileşik 2c'nin IR spektrumu

Bileşik 2c'nin FTIR spektrumunda bileşik için karakteristik olan HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü. Spektrumda aldehit grubuna ait pik görülmemesinden bileşik 2c'nin yapısında aldehit olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.15. Bileşik 2c'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2c**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8,06 ppm de HC=N proton piki görülürken aromatik protonların piki 7,5 ile 6,5 ppm arasında görüldü. Spektrumda 10 ppm civarında aldehit protonuna ait pik görülmedi.

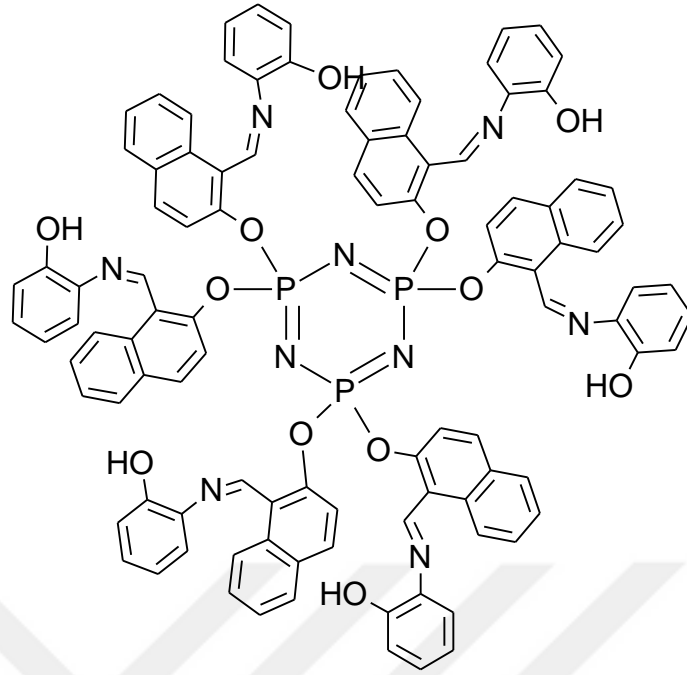


Şekil 4.16. Bileşik **2c**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2c**'nin  $^{31}\text{P}$ NMR spektrumunda 8,07 ppm de şiddetli tekli bir pik görülmesinden fofazen halkasına bağlı grupların aynı olduğu anlaşıldı. Bu sonuç bileşik **2c** için önerilen yapıyı desteklemektedir.

#### 4.5. Bileşik **2** ile 2-hidroksi-anilin tepkimesinden oluşan organosiklotrifofazenin analiz sonuçları

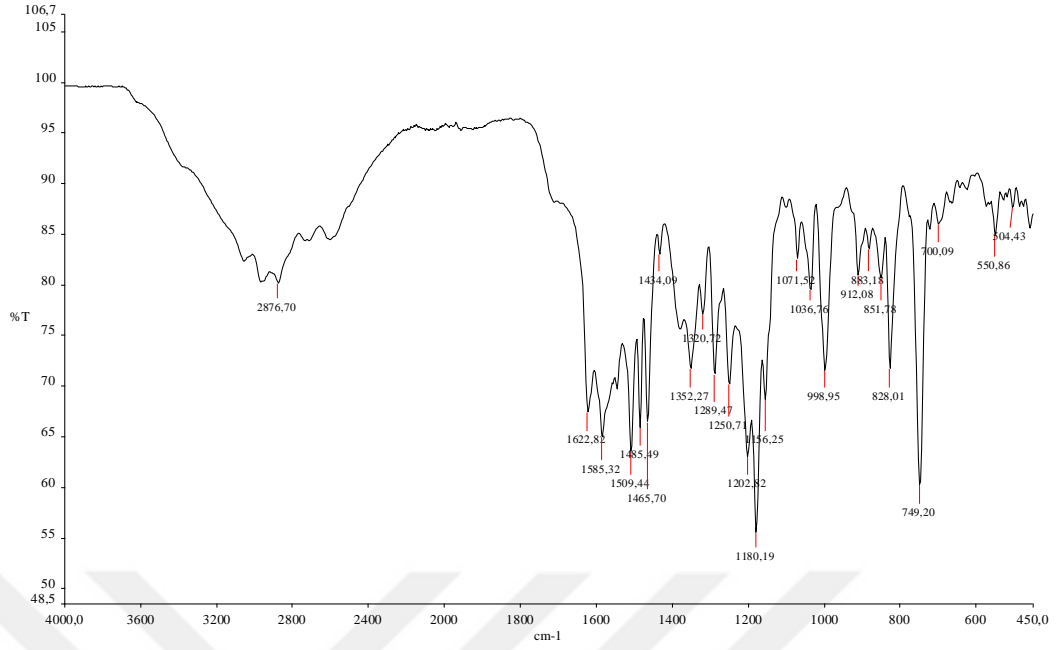
Bileşik **2** ile 2-hidroksi-anilin tepkimesinden bileşik **2d**'nin oluştuğu FTIR ve NMR analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bu analizlerin değerleri Çizelge 4.5'te verildi. Analiz spektrumları da Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 görülmektedir. Bu tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifofazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

**Bileşik 2d**

Şekil 4.17. Bileşik 2d'nin açık yapısı

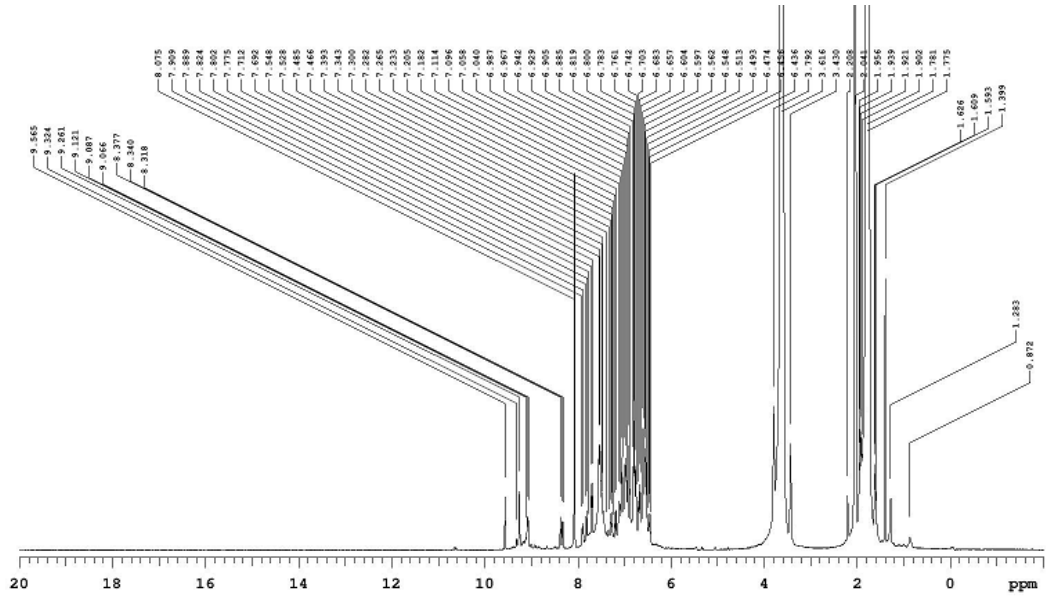
Çizelge 4.5. Bileşik 2d'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri (cm <sup>-1</sup> )	NMR Değerleri (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
1623 (HC=N) 1203, 1180, 1156 (P=N) 999 (P-O-Aril)	8.07 (HC=N) 7,50-6,50 (Aril H)	8,08 (tekli şiddetli pik)



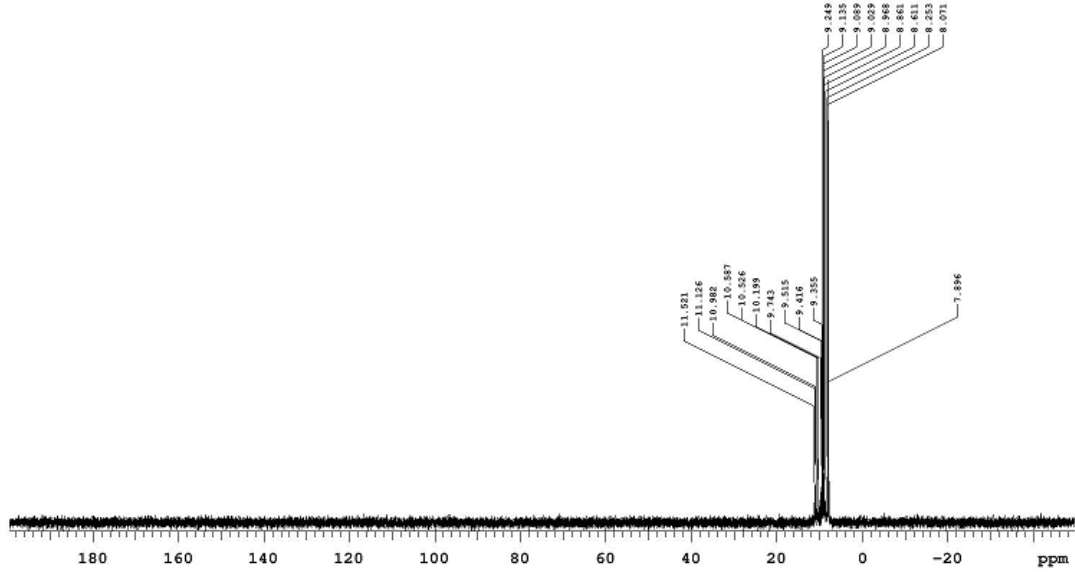
Şekil 4.18. Bileşik 2d'nin IR spektrumu

Bileşik 2d'nin FTIR spektrumunda bileşik için karakteristik olan HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü. Spektrumda aldehit bağına ait pik görülmemesinden bileşik 2d nin yapısında aldehit olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.19. Bileşik 2d'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Bileşik **2d**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8,08 ppm de HC=N protonuna ait pik ve 7,5 ile 6,5 ppm arasında aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Spektrumda 10 ppm civarında aldehit proton pik görülmemektedir.

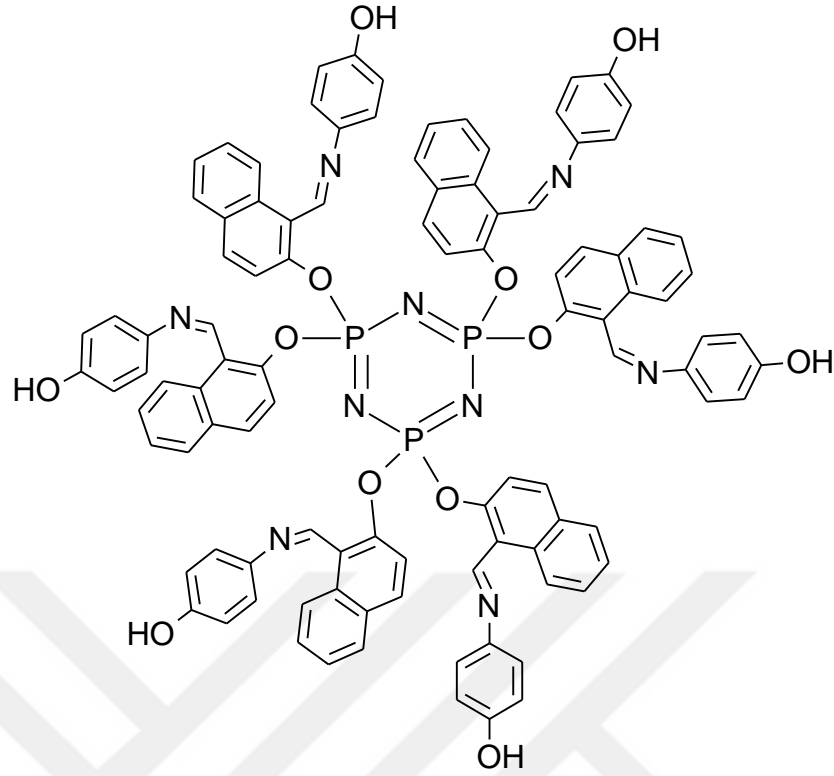


Şekil 4.20. Bileşik **2d**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2d**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 8,08 ppm de tekli iki pik görüldü. Bu pikten fosfazen halkasına bağlı olan grupların aynı olduğu anlaşıldı.

#### 4.6. Bileşik 2 ile 4-hidroksi-anilinin tepkimesinden oluşan organosiklotrifosfazenin analiz sonuçları

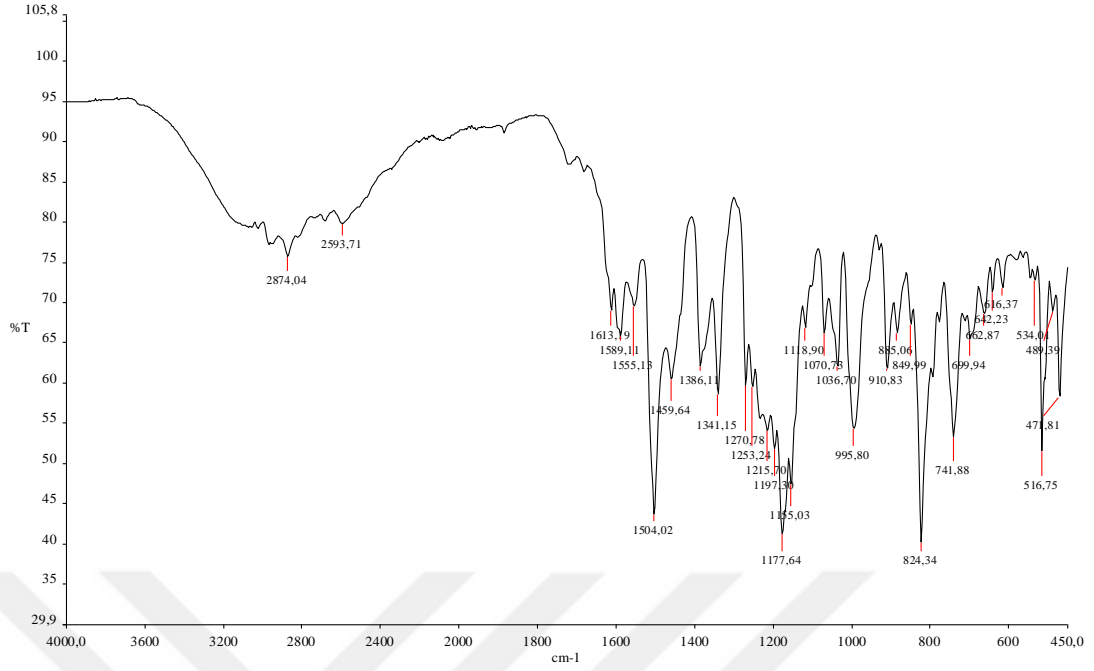
Bileşik **2** ile 4-hidroksi-anilinin tepkimesinden bileşik **2e**'nin oluştuğu FTIR ve NMR analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bu analizlerin değerleri Çizelge 4.6'da verildi. Analiz spektrumları da Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 görülmektedir. Bu tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

**Bileşik 2e**

Şekil 4.21. Bileşik 2e'nin açık yapısı

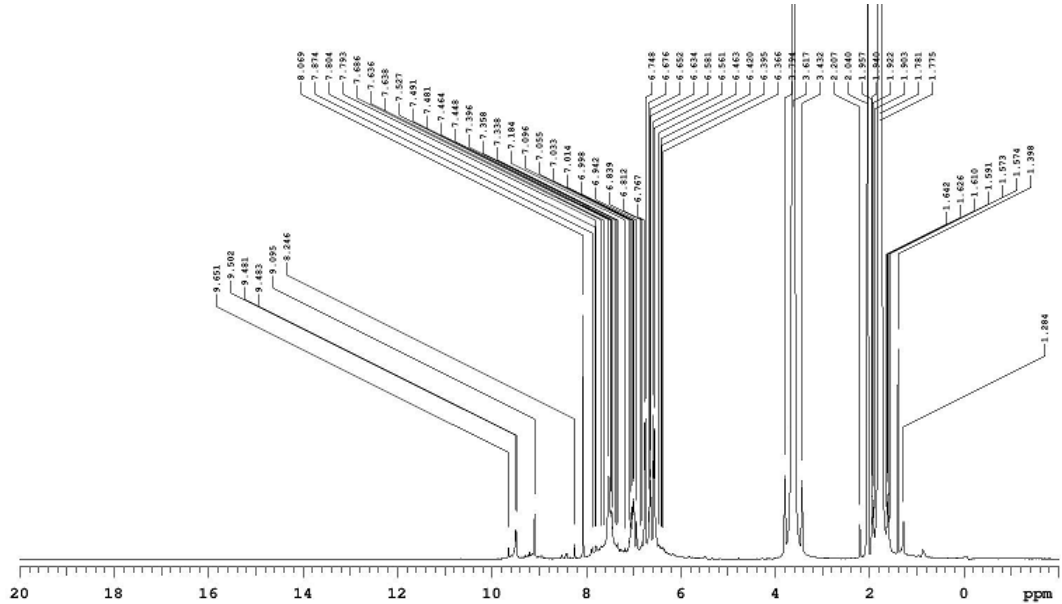
Çizelge 4.6. Bileşik 2e'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri (cm <sup>-1</sup> )	NMR Değerleri (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
1614 (HC=N) 1215, 1197, 1178, 1155 (P=N) 996 (P-O-Aril)	8.07 (HC=N) 7.50-6,50 (Aril H)	8,14 (tekli bir pik)

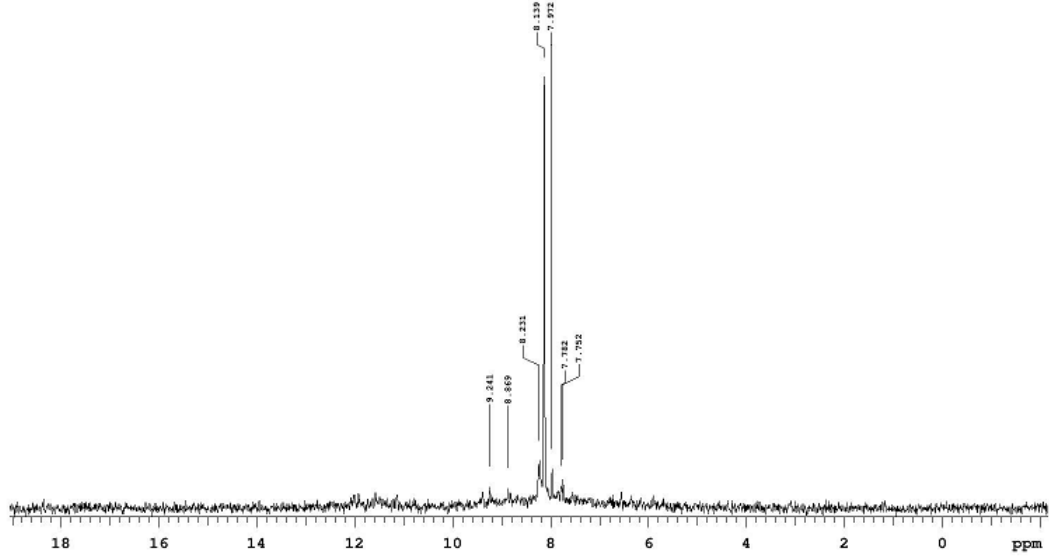


Şekil 4.22. Bileşik 2e'nin IR spektrumu

Bileşik 2e'nin FTIR spektrumunda bileşik için karakteristik olan HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü. Spektrumda aldehit bağına ait pik görülmemesinden bileşik 2e'nin yapısında aldehit olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.23. Bileşik 2e'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2e**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8,07 ppm HC=N proton piki, 7,5 ile 6,5 ppm arasında aromatik protonların pikleri görüldü. Spektrumda 10 ppm civarında aldehit proton piki görülmedi.



Şekil 4.23. Bileşik **2e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 8,14 ppm de tekli bir pik görüldü. Bu pikten fosfazen halkasına bağlı olan grupların aynı olduğu anlaşıldı.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-formil-2-naftol bileşiğinin THF deki tepkimesinden iyi verimde altı formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen türevi olan hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu belirlendi.

Hekza(2-formil-naftoksi)siklotrifosfazenden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için anilin ve bazı anilin türevlerinin aşırı miktarda kullanmak suretiyle tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu tepkimelerin hepsinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen türevlerinin oluştuğu FTIR ve NMR spektroskopileriyle belirlendi.

## KAYNAKLAR

- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., ÖZTURK, A.İ., ARSLAN, M. 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base, *Z Anorg Allg Chem.*, 634:1140-1144.
- ASLAN, F.; ÖZTÜRK, A. İ.; SÖYLEMEZ, B., 2017. Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N<sub>2</sub> atmosphere. *Journal of Molecular Structure*, ,1137:387-395.
- ASLAN, F.; ÖZTÜRK, A. İ.; BİNİCİ, M., 2020. Organocyclotriphosphazenes with poly Schiff bases and aldehydes from hexachlorocyclotriphosphazene, 5-chloro-salicylaldehyde and 5-bromo-salicylaldehyde under the room conditions without using Ar or N<sub>2</sub> atmosphere. *Inorganica Chimica Acta*, 502:1050-1065.
- BERTANI, R.; FACCHIN, g., 1989. Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes. *Inorganica Chimca Acta*, 165:73-82.
- MORİYA, K.; YAMANE, T.; SUZUKİ, T.; MASUDA, T.; MİZUSAKİ, H.; YANO, S.; KAJIWAR, M., 2002. Mesomorphic Phase Transition of A Cyclotetraphosphazene Containing schiff Base Moieties: Comparison with The Corresponding Cyclotriphosphazene. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 177:1427-1432.
- MORİYA, K.; I, Y.; YANO, S.; KAJIWARA, M. 2000. Mesomorphic phase transition of a cyclotetraphosphazene containing Schiff base moieties: comparison with the corresponding cyclotriphosphazene. *Chem. Commun.*, 1111-1112.
- MORİYA, K.; SUZUKI, T.; KAWANİSHİ, Y.; MASUDA, T.; MİZUSAKİ, H.; NAKAGAWA, S.; IKEMATSU, H.; MİZUNO, K.; YANO, S.; KAJIWARA, M. 1998. Liquid-Crystalline Phase Transition in Organophosphazenes *Appl. Organometal. Chem. Applied Organometallic Chemistry*, 12:771–779.
- ODABASIOGLU, M.; TURGUT, G.; KARAER, H., 1999. Preparation and

Characterization of Chromophor Grou Containing Cyclotriphosphazenes:1  
Imino Chromophor Carrying Some Cyclotriphosphazenes. Phosphorus Sulfur  
Silicon Relat. Elem.,152:9-25.

OZTURK, A. İ. , ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALĞIN M., ARSLAN, M., MUTLU,  
H. I., 2013. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of  
Hexa(4-Bromo-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Hexa(4-Chloro-  
2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Fully Substituted  
Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room  
Temperature, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements,  
188(5):585-595.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Emre Çağatay KELEŞ  
**Uyruğu** : T. C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** :  
**Telefon** :  
**e-Mail** :

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	
Üniversite	:	
Yüksek Lisans	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

### UZMANLIK ALANI

Eczacılık