

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HEKZA(4-FORMİL-FENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN VE HEKZA(4-FORMİL-2-METOKSİ-FENOKSİ) SİKLOTRİFOSFAZENDEN İMİN TAŞIYAN YENİ ORGANOFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bayram SÖYLEMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2014**

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Bayram SÖYLEMEZ'İN hazırladığı “**Hekza(4-Formil-Fenoksi)Siklotrifosfazen ve Hekza(4-Formil-2-Metoksi-Fenoksi) Siklotrifosfazenden İmin Taşıyan Yeni Organofosfazen Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi**” konulu çalışma 14/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye : Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

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

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 13125

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

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması.....	4
2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimleri.....	5
2.3. İmin Taşıyan Organofosfazenler.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal.....	9
3.1.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler.....	9
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	9
3.2. Yöntem.....	9
3.2.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi.....	9
3.2.1.1. Bileşik 2'den imin taşıyan organofosfazen türetilmesi ait genel yöntem	10
3.2.1.1.1. Hekza[4-(fenilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2a).....	10
3.2.1.1.2. Hekza[4-(1-naftilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2b)..	10
3.2.1.1.3. Hekza[4-(3,4- bisklorofenilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin	10
sentezi (2c).....	10
3.2.1.1.4. Hekza[4-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin	10
sentezi(2d).....	10
3.2.1.1.5. Hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]	11
siklotrifosfazenin sentezi(2e).....	11
3.2.1.1.6. Hekza[4-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]	11
Siklotrifosfazenin sentezi(2f).....	11
3.2.1.1.7. Hekza[4-(izoquinolin-5il-imino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin	11
sentezi (2g).....	11
3.2.1.1.8. Hekza[4-(fluoren-2ilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi	11
(2h).....	11
3.2.2. Hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin (3) sentezi.....	11
3.2.2.1. Bileşik 3'ten imin taşıyan organofosfazen türetilmesi ait genel yöntem...	12
3.2.2.1.1. Hekza[2-metoksi-4-{(fenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin	12
sentezi(3a).....	12
3.2.2.1.2. Hekza[2-metoksi-4-{(1-naftilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin	12
sentezi(3b).....	12
3.2.2.1.3. Hekza[2-metoksi-4-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]	12
siklotrifosfazenin sentezi(3c).....	12
3.2.2.1.4. Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]	12
siklotrifosfazenin sentezi(3d).....	12
3.2.2.1.5. Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}	13
fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(3e).....	13
3.2.2.1.6. Hekza[2-metoksi-4-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]	13
siklotrifosfazenin sentezi(3f).....	13
3.2.2.1.7. Hekza[2-metoksi-4-{(izoquinolin-5ilimino)metil}fenoksi]	13
siklotrifosfazenin sentezi(3g).....	13
3.2.2.1.8. Hekza[2-metoksi-4-{(fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]	13
siklotrifosfazenin sentezi (3h).....	13

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	14
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	14
4.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2).....	15
4.2.1 Hekza[4-(fenilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazen (2a).....	19
4.2.2. Hekza[4-(1-naftilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazen(2b).....	23
4.2.3. Hekza[4-(3,4- bisklorofenilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazen (2c)	26
4.2.4. Hekza[4-{(2-tiyolfenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2d).....	28
4.2.5. Hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] Siklotrifosfazen (2e).....	31
4.2.6. Hekza[4-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] Siklotrifosfazenin sentezi(2f).....	35
4.2.7. Hekza[4-(izoquinolin-5il-imino-metil)fenoksi]siklotrifosfazen (2g)	37
4.2.8.Hekza[4-(fluoren-2ilimino-metil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2h).....	40
4.3. Hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen (3).....	42
4.3.1. Hekza[2-metoksi-4-{(fenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3a).....	45
4.3.2. Hekza[2-metoksi-4-{(1-naftilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3b)	49
4.3.3. Hekza[2-metoksi-4-{(3,4-bisklorofenilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen(3c).....	52
4.3.4. Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyolfenilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen (3d)	55
4.3.5.Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen(3e).....	58
4.3.6.Hekza[2-metoksi-4-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen(3f).....	61
4.3.7. 2,2,4-tri[2-metoksi-4-{(izoquonil-5-ilimino)metil} fenoksi]-4,6,6-tri[2- metoksi-4-formil-fenoksi]siklotrifosfazen (3g).....	63
4.3.8.Hekza[2-metoksi-4-{(fluoren-2-ilimino}metil)fenoksi] siklotrifosfazen(3h)	66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HEKZA(4-FORMİL-FENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN VE HEKZA(4-FORMİL-2-METOKSİ-FENOKSİ) SİKLOTRİFOSFAZENDEN İMİN TAŞIYAN YENİ ORGANOFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bayram SÖYLEMEZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2014, Sayfa: 73

Hekzaklorosiklotrifosfazen[(NPCl₂)₃](1) ile 4-hidroksibnezaldehit ve 4-hidroksi-3-metoksibnezaldehidin tepkimesi K₂CO₃ varlığında oda şartlarında asetonitrilde gerçekleştirildi. Bu tepkimelerden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2) ve hekza(4-formil-2-metoksi)siklotrifosfazenin(3) bileşikleri %81 ve %75 verimde elde edildi. Bu bileşikler ile anilin, 1-naftilamin, 3,4-dikloroanilin, 2-tiyolilanilin, 5-amino-2-mercapto-1H-benzimidazol, 5-amino-1H-benzimidazol, 5-amino-izoquinolin ve 2-aminofluoren tepkimelerinden imin taşıyan organofosfazenler türetildi. Bazı aminlerden kısmen bazılarında da tam substitüe organofosfazenler türetildi. Bileşiklerin yapıları NMR(¹H, ³¹P), IR ve elementel analiz yöntemleri ile belirlendi. (NPCl₂)₃ bileşiği ve sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde incelendi. Bütün bileşiklerin sentezinde ilk kullanılan (NPCl₂)₃ bileşiği görünür bölgede floresan özellik gösterdi. Sentezlenen organofosfazenlerden bazıları floresan özellik göstermez iken bazıları da floresan özellik gösterdiği belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, hekzaklorosiklotrifosfazen, imin, Schiff baz, floresan

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES DETERMINATION OF NEW ORGANOPHOSPHAZENES BEARING IMINE FROM HEKZA(4-FORMYL-PHENOXY)CYCLOTRIPHOSPHAZENE AND HEKZA(4-FORMYL-2- METHOXY-PHENOXY)CYCLOTRIPHOSPHAZENE

Bayram SÖYLEMEZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN

Year: 2014, Page: 73

Hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl₂)₃](I) were reacted with 4-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde in presence of K₂CO₃ in room conditions.in acetonitrile solvent. In these reaction, hexa(4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(3-metoxy-4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene were obtained in 81% and 75% yield, respectively. The organophosphazene bearing imine were derived from the reactions of hexa(4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(3-metoxy-4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene with aniline, 1-naphthylamine, 3,4-Dichloroaniline, aniline 2-thiol, 5-amino-2-mercapto-1H-benzimidazole, 5-amino-1H-benzimidazole, 5-amino-isoquinoline and 2-aminofluorene. The structures of the compounds were determined by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. Photophysical properties of synthesized compounds and hexachlorocyclotriphosphazene were evaluated in a THF solution. Hexachlorocyclotriphosphazene showed fluorescence in the visible region. While some synthesized organophosphazenes show fluorescent, some of them did not show fluorescence.

KEY WORDS: Phosphazene, Cyclotriphosphazenes, Organophosphazene,
Hexachlorocyclotriphosphazene

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın gerekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Do. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı.....	1
Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkime denklemi.....	4
Şekil 2.2. halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi.....	5
Şekil 2.3. Carriedo ve arkadaşların yaptığı çalışmada hekza(4-formil- fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi.....	6
Şekil 2.4. Tümer ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi.....	7
Şekil 2.5. Yuan ve arkadaşlarının çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime Denklemi.....	7
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....	14
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu.....	14
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin 31P NMR spektrumu.....	15
Şekil 4.4. 2'nin sentez tepkime denklemi.....	16
Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu.....	17
Şekil 4.6. 2'nin 1H NMR spektrumu.....	18
Şekil 4.7. 2'nin 31P NMR spektrumu.....	18
Şekil 4.8. 2a'nın sentez tepkime denklemi.....	20
Şekil 4.9. 2a'nın IR spektrumu.....	21
Şekil 4.10. 2a'nın 1H NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.11. 2a'nın 31P NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.12. 2b'nin sentez tepkime denklemi.....	23
Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu.....	24
Şekil 4.14. 2b'nin 1H NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.15. 2b'nin 31P NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.16. 2c'nin sentez tepkimesi.....	26
Şekil 4.17. 2c'nin IR spektrumu.....	27
Şekil 4.18. 2d'nin sentez tepkime denklemi.....	28
Şekil 4.19. 2d'nin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.20. 2d'nin 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.21. 2d'nin 31P NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.22. 2e'nin sentez tepkime denklemi.....	32
Şekil 4.23. 2e'nin IR spektrumu.....	33
Şekil 4.24. 2e'nin 1H NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.25. 2e'nin 31P NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.26. 2f'nin sentez tepkime denklemi.....	35
Şekil 4.27. 2f'nin IR spektrumu.....	36
Şekil 4.28. 2g'nin sentez tepkime denklemi.....	37
Şekil 4.29. 2g'nin IR spektrumu.....	38
Şekil 4.30. 2g'nin 1H NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.31. 2g'nin 31P NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.32. 2h'nin sentez tepkime denklemi.....	41
Şekil 4.33. 2h'nin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.34. 3'nin sentez tepkime denklemi.....	43
Şekil 4.35. 3'nin IR spektrumu.....	44
Şekil 4.36. 3'nin 1H NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.37. 3'nin 31P NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.38. 3a'nın sentez tepkime denklemi.....	46
Şekil 4.39. 3a'nın IR spektrumu.....	46
Şekil 4.40. 3a'nın 1H NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.41. 3a'nın 31P NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.42. 3b'nin sentez tepkime denklemi.....	49
Şekil 4.43. 3b'nin IR spektrumu.....	50
Şekil 4.44. 3b'nin 1H NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.45. 3b'nin 31P NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.46. 3c'nin sentez tepkimesi.....	52

Şekil 4.47. 3c' nin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.48. 3c'nin 1H NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.49. 3c'nin 31P NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.50. 3d'nin sentez tepkime denklemi.....	55
Şekil 4.51. 3d'nin IR spektrumu.....	56
Şekil 4.52. 3d'nin 1H NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.53. 3d'nin 31P NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.54. 3e' nin sentez tepkime denklemi.....	58
Şekil 4.55. 3e' nin IR spektrumu.....	59
Şekil 4.56. 3e' nin 1H NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.57. 3e' nin 31P NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.58. 3f' nin sentez tepkime denklemi.....	61
Şekil 4.59. 3f' nin IR spektrumu.....	62
Şekil 4.60. 3g' nin sentez tepkime denklemi.....	63
Şekil 4.61. 3g' nin IR spektrumu.....	64
Şekil 4.62. 3g' nin 1H NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.63. 3g' nin 31P NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.64. 3h' nin sentez tepkime denklemi.....	66
Şekil 4.65. 3h' nin IR spektrumu.....	67
Şekil 4.66. 3h' nin 1H NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.67. 3h' nin 31P NMR spektrumu.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

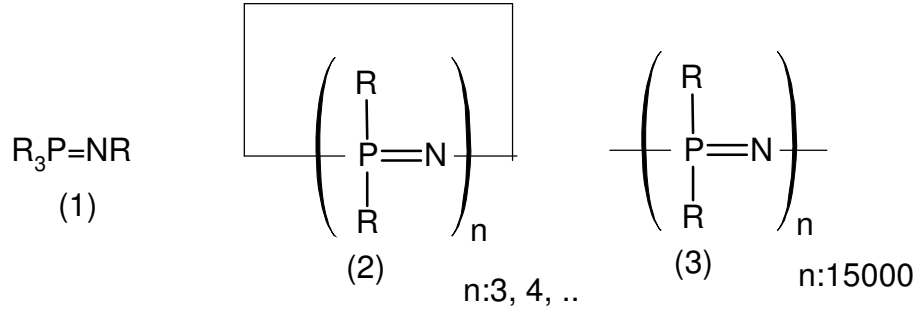
	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1. 2'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları..	17
Çizelge 4.2. 2a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	20
Çizelge 4.3. 2b'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	23
Çizelge 4.4. 2c'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	26
Çizelge 4.5. 2d'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	29
Çizelge 4.6. 2e'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	32
Çizelge 4.7. 2f'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	36
Çizelge 4.8. 2g'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.9. 2h'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.10. 3'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları...	43
Çizelge 4.11. 3a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.12. 3b'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	49
Çizelge 4.13. 3c'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.14. 3d'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	55
Çizelge 4.15. 3e'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.16. 3f'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.17. 3g'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	63
Çizelge 4.18. 3h'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	67
Çizelge 5.1. Bileşik 1 ve sentezlenen bileşiklere ait floresan değerleri	71

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
Hz.	Hertz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
<i>J</i>	Etkileşme Sabiti
mL.	Mililitre

1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $R_3P=N-R$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Lineer(1), halkalı(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı fosfazen bileşik grubu vardır(Şekil 1.1). Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken, halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



R: F, Cl, Br, RO-, ArO-, RNH-, ArNH-, R-, Ar-

Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı

Fosfazen türlerinde $-[N=PR_2]-$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineerlerde tekrarlayan birim sayının bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenlerdir. Lineer fosfazenler açık ortamda hemen bozunan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Aslan ve ark., 2003; Öztürk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(NPCI_2)_3]$ ve tetramer $[(NPCI_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).

Fosfazen kimyasına giriş, Liebnig ve Wöhler NH_4Cl ile PCl_5 arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğinin $(\text{NPCl}_3)_2$ formülünde olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır (Allcock ve ark., 1987). 1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmaların çoğu $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelemesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelenmesi yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir (Allcock ve ark., 1987).

Yan grupta halojenlerin (F, Cl, Br) olduğu halofosfazenlerin fosfor halojen bağı aktif olduğundan organik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla ($\text{S}_{\text{N}}1$ veya $\text{S}_{\text{N}}2$) organofosfazenler sentezlenmektedir. Alkoller, fenoller, aminler (primer veya sekonder), tiyoller, organometalikler, karboksilikasitler ve amidler gibi organik gruplarla fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan en fazla çalışma yapılan organik gruplar alkoller, fenoller ve aminlerdir. Karboksilik asitlerle ve amidlerle reaksiyonlarda istenilen süstitüe fosfazen bileşikler elde edilememiştir.

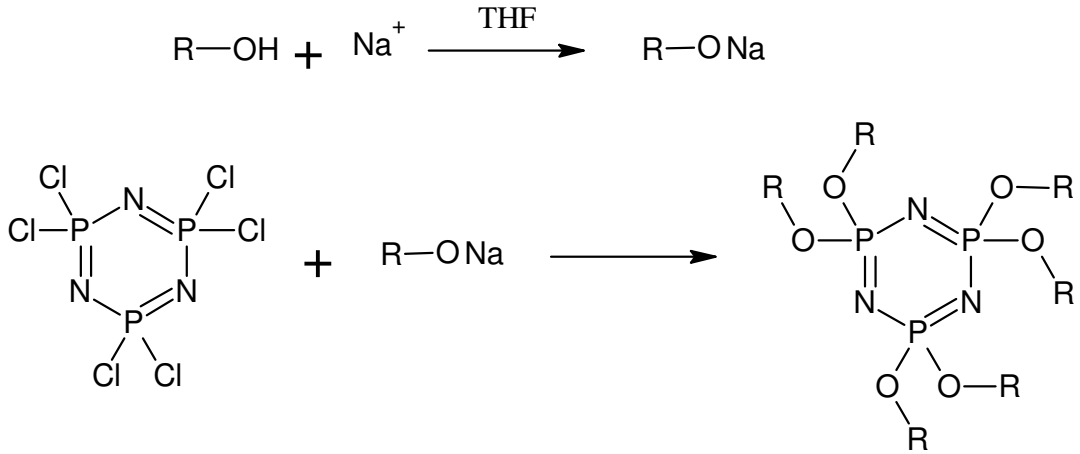
Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin tepkimeleri oda şartlarında gerçekleştirildi ve literatürdeki verime yakın verimde hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen elde edildi. Bu bileşikler ile anilin, 1-naftilamin, 3,4-dikloroanilin, 2-tiyolanilin, 5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol, 5-amino-1H-benzimidazol, 5-amino-izoquinolin ve 2-aminofluoren tepkimelerinden imin taşıyan yeni organofosfazenler türetildi. Tepkimelerin tamamı oda sıcaklığında ve atmosferinde gerçekleştirildi. Heksaklorosiklotrifosfazen ve sentezlenen bileşiklerin THF çözeltilisinde oda sıcaklığında floresan ölçümleri yapıldı. Bu bileşiklerden bazıları floresan özellik gösterirken bazılarının ise floresan özellik göstermediği spektrofotometre ile belirlendi.

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. Çalışma konumuz olan formil ve imin taşıyan yeni organofosfazen türevleri oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması

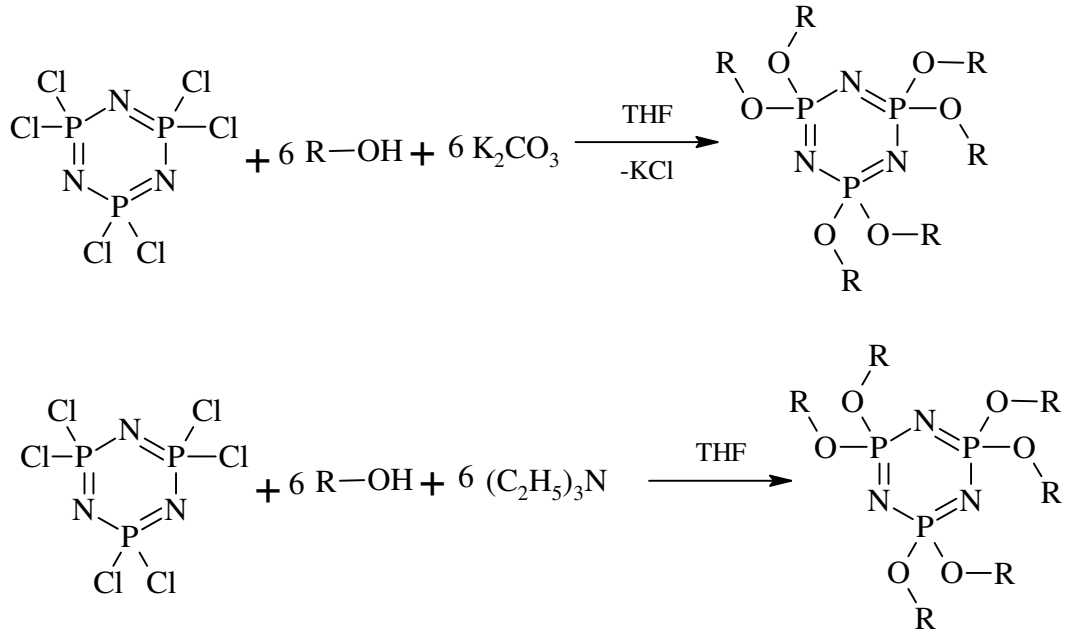
Halofosfazenler ile fenollerin tepkimesi iki metotta biriyle gerçekleştirilmektedir. Birinci metotta, önce fenolün metalik sodyumla tuzu hazırlanır daha sonra halofosfazenle tepkimesi gerçekleştirilir. Bu tepkime neticesinde organofosfazen ve NaCl oluşmaktadır. Yer değiştirmede fenolat nükleofilik olarak 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 tepkimede birinci gibi önce fenolat tuzları oluşumu daha sonra yer değiştirme gerçekleşmektedir. Bu tepkimede kullanılan bazın HCl tutucu görevi yaptığı bazı

araştırmacılar tarafından iddia edilmektedir. Bu görüşe göre nükleofil fenol olmaktadır. Bu halde tepkimede oluşan organofosfazenin verimine bazın etkisinin olmaması gerekir. Eğer tepkime fenolle halofosfazenin tepkimesinden HCl oluşumu ve oluşan HCl baz ile tutulması şeklinde olsa idi birinci metotta fenolün tuzunun hazırlanmasına ve ikinci metotta baz ilave edilmesine gerek kalmazdı. Gerçekte tepkime fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir. Zaten nükleofil fenol değil fenolat anyonudur. Her iki tepkimede de yer değiştirme fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

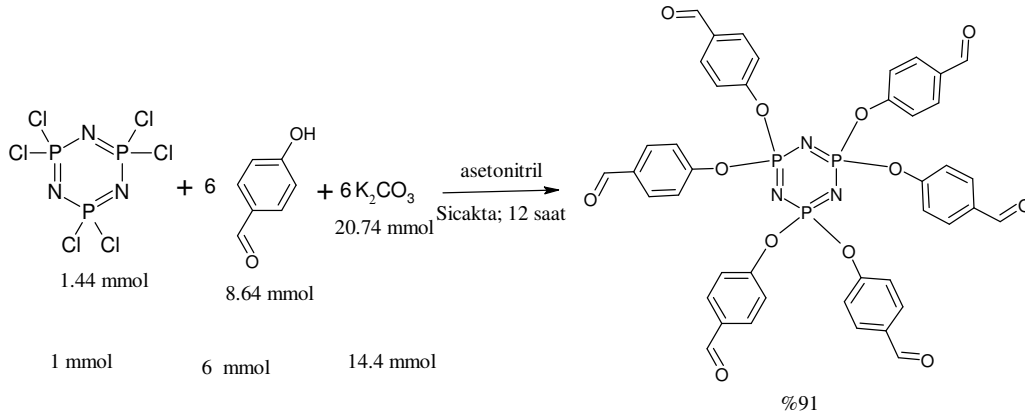


Şekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi

2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri

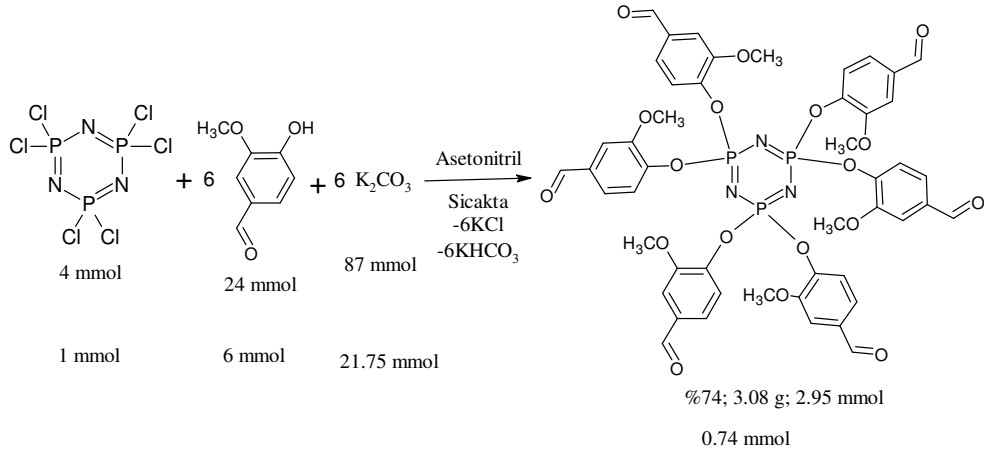
Formil taşıyan organofosfazenler heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, sodyum 4-formil-3-metoksifenolat, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 5-bromo-2-formilbenzaldehyt ve 5-klor-2-formilbenzaldehydin tepkimelerinden formil taşıyan organofosfazenler 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 heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığında sıcağıdaki tepkimeden %91 verimle hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.3). Bu tepkimede 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 14,4 mol katı kullanılmıştır (Carriedo ve ark., 1996). Çil ve arkadaşları aynı bileşiği 4-hidroksibenzaldehit $N_3P_3Cl_6$ in 6,07 mol katı, K_2CO_3 $N_3P_3Cl_6$ in 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.



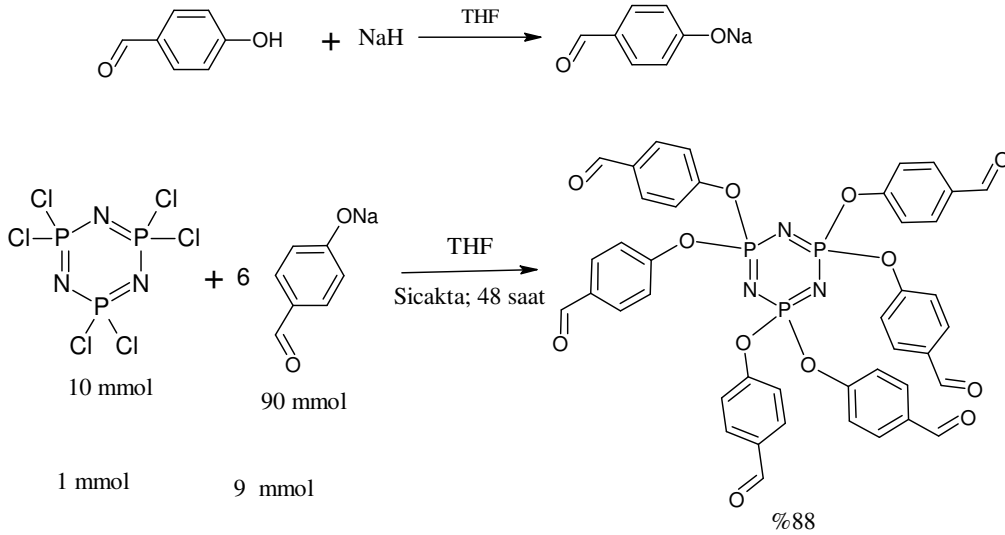
Şekil 2.3. Carriedo ve arkadaşların yaptığı çalışmada hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi

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



Şekil 2.4. Tümer ve ark. Çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait 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. Yuan ve arkadaşlarının çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime denklemi

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-formil-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(oksitetraetilenoksi)-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 çözücülerini kullanıldı. Bütün tepkimeler oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen literatürde belirtildiği yöntemle sentezledi. Reaksiyonlarda kullanılan $(\text{NPCI}_2)_3$, 4-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, K_2CO_3 , anilin, 1-naftilamin, 3,4-dikloroanilin, 2- sülfanilanilin, 5-amino-2-mercapto-1H-benzimidazol, 5-amino-1H-benzimidazol, 5-amino-izoquinolin 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, CHNS-932 (LECO) elementel analiz, Shimadzu Mini 1240 UV-Vis. ve Shimadzu RF-1501 spektrofluoremetre cihazları kullanıldı.

3.2.Yöntem

3.2.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) sentezi

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (5 g; 14.38 mmol) ve K_2CO_3 'ün (23.85 g; 172.56 mmol) asetonitrildeki (150 ml) karışımına 4-hidroksibenzaldehit(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.

3.2.1.1. 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.

3.2.1.1.1. Hekza[4-{(fenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2a)

Anilin (0.65 ml; 6.96 mmol) ilave edildi. **2a** bileşiği 0.52 g elde edildi.

3.2.1.1.2. Hekza[4-{(1-naftilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2b)

1-naftilamin (1.0 g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2b** bileşiği 0.80 g elde edildi.

3.2.1.1.3. Hekza[4-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2c)

3,4-dikloroanilin (1.03 g; 6.96 mmol) ilave edildi. **2c** bileşiği 0.80 g elde edildi.

3.2.1.1.4. Hekza[4-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2d)

2-tiyolanilin (0.87 ml; 6.96 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **2d** bileşiği 0.6 g elde edildi.

3.2.1.1.5. Hekza[4-{{2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino}}metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(2e)

5-amino-2-tiyol-benzimidazol(1.15 g; 6.96 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **2e** bileşiği 0.55 g elde edildi.

3.2.1.1.6. Hekza[4-{{1H-benzimidazol-5-ilimino}}metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(2f)

5-amino-1H-benzimidazol(0.93g; 6.96 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **2f** bileşiği 0.78 g elde edildi.

3.2.1.1.7. Hekza[4-{{izoquinolin-5-ilimino}}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(2g)

5-amino-izoquinolin (1.27 g; 6.96 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **2g** bileşiği 1.0 g elde edildi.

3.2.1.1.8. Hekza[4-{{fluoren-2-ilimino}}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2h)

2-aminofluoren(1.0 g; 6.96 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **2h** bileşiği 0.77 g elde edildi.

3.2.2. Hekza(2-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(3) sentezi

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (5 g; 14.38 mmol) ve K₂CO₃'ın (23.85 g; 172.56 mmol) asetonitirildeki (150 mL) karışımına 4-hidroksi-3-metoksibenzadehit(26.26 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 süzöldü. Süzöntünün çözücüsü 5 ml kalıncaya kadar uzaklaştırıldı. Bu çözeltili 200 ml etil alkole yavaş yavaş ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Bu çöktürme işleminde beyaz bir katı çöktü. Katı kısım süzölerek

ayrıldı. Beyaz katı n-hekzanda yıkandı ve kurutuldu. Bileşik **3** 4.50 g (%75) verimle elde edildi.

3.2.2.1. Bileşik 3'ten imin taşıyan organofosfazen türetilmesine ait genel yöntem

3'ün (0.5 g; 0.480 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.

3.2.2.1.1. Hekza[2-metoksi-4-{{fenilimino}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(3a)

Anilin (0.54 mL; 5.76 mmol) ilave edildi. **3a** bileşiği 0.37 g elde edildi.

3.2.2.1.2. Hekza[2-metoksi-4-{{1-naftilimino}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(3b)

1-naftilamin (0.83 g; 5.76 mmol) ilave edildi. **3b** bileşiği 0.81 g elde edildi.

3.2.2.1.3. Hekza[2-metoksi-4-{{3,4-bisklorofenilimino}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(3c)

3,4-dikloroanilin (0.94 g; 5.76 mmol) ilave edildi. **3c** bileşiği 0.76 g elde edildi.

3.2.2.1.4. Hekza[2-metoksi-4-{{2-tiyolfenilimino}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi(3d)

2-tiyolanilin (0.62 ml; 5.76 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3d** bileşiği 0.36 g elde edildi.

3.2.2.1.5. Hekza[2-metoksi-4-{{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(3e)

5-amino-2-tiyol-benzimidazol (0.95 g; 5.76 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3e** bileşiği 1.0 g elde edildi.

3.2.2.1.6.Hekza[2-metoksi-4-{{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(3f)

5-amino-1H-benzimidazol(0.72g; 5.76 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3f** bileşiği 0.72 g elde edildi.

3.2.2.1.7.Hekza[2-metoksi-4-{{(izoquinolin-5ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi(3g)

5-amino-izoquinolin(0.78 g; 5.76 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3g** bileşiği 1.2 g elde edildi.

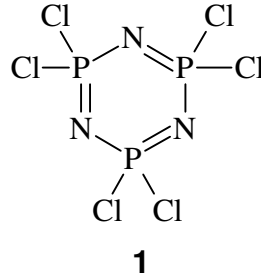
3.2.2.1.8. Hekza[2-metoksi-4-{{(fluoren-2-ilimino}metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3h)

2-aminofluoren(0.70 g; 5.76 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3h** bileşiği 0.60 g elde edildi.

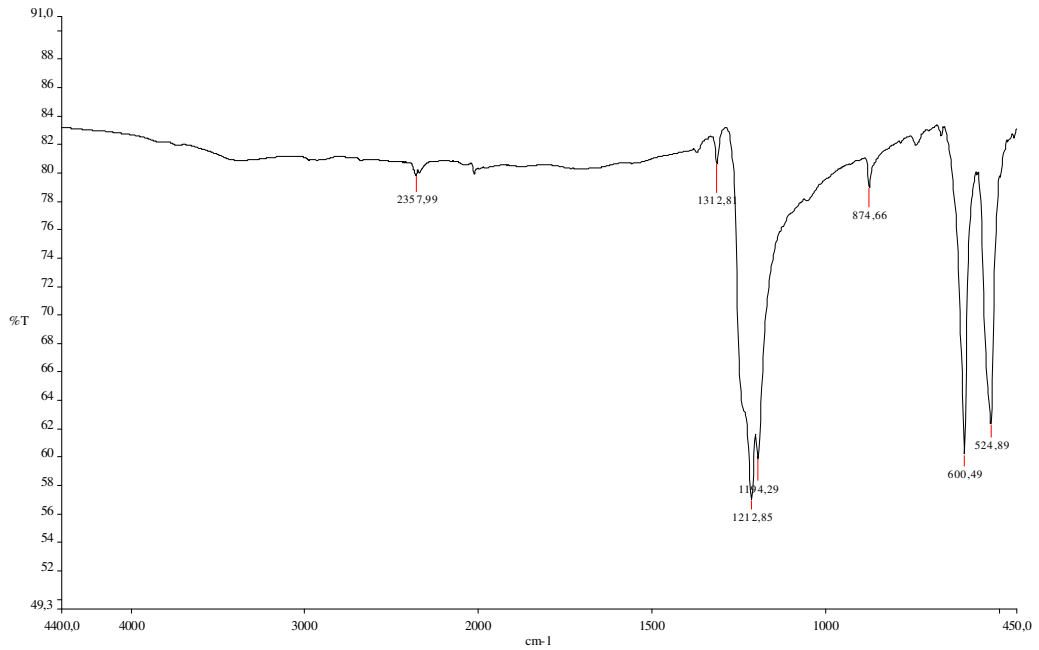
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekzaklorosiklotrifofazen(1)

Reaksiyonu incelenen $(\text{NPCl}_2)_3$ (**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.

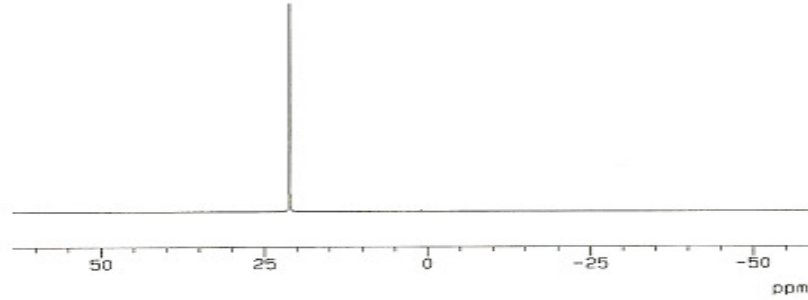


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifofazenin (1) açık yapısı



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 spektrofloreometredeki analizde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldü. 268 nm deki(log ϵ :7) uyarılma ait emisyon piki 608 nm de (log ϵ :6) görüldü. Bu sonuca göre, **1** bileşiği görünür bölgede floresan özellik göstermektedir.

4.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2)

Bileşik **2** literatürde iki farklı tepkime metotlarıyla sentezlenmiştir(Carriedo, 1996; Cui, 2004). Birincisinde, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile 4-hidroksibenzaldehidin K_2CO_3 varlığındaki tepkimesinden, ikincisinde 4-hidroksibenzaldehidin NaH den hazırlanan sodyum 4-formilfenolat ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ nin tepkimesinden. Her iki tepkime metodu da havasız ortam sağlanmış ve tepkime çözücüsü havasız ortamda saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

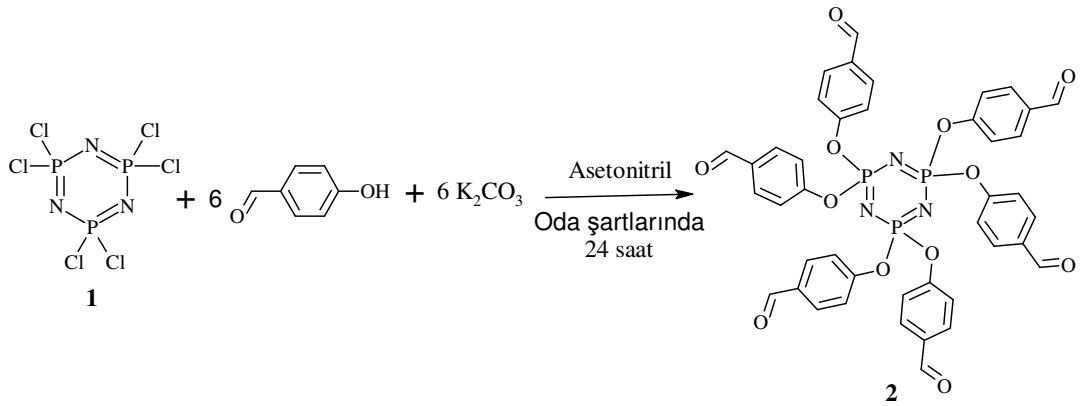
Bu çalışmamızda, bileşik **2** birinci metotla yani $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile 4-hidroksibenzaldehidin K_2CO_3 varlığındaki tepkime neticesinde elde edildi. Literatürdekilerden farklı olarak bu tepkime oda şartlarında gerçekleştirildi ve tepkimede kullanılan bütün maddeler çözücü dahil saflaştırma işlemi uygulanmadan

satın alındığı gibi kullanıldı. Ayrıca, tepkime oda şartlarında 24 saat devam ettirildi. Literatürdeki çalışmalarda bu tepkime metodunda tepkime süresi 48 saattir.

Bileşik **2** Carriedo ve arkadaşları THF çözücüsünde sıcaaktaki tepkimededen %91 verimle elde etmişlerdir (Carriedo ve ark.,1996). Bu bileşiği Çil ve arkadaşları THF çözücüsünde oda sıcaklığında %92 verimle sentezlemişlerdir (Çil ve ark., 2006). Bu çalışmada, bileşik **2** asetonitril çözücüsünde oda sıcaklığında %81 verimle elde edildi.

Bu çalışmamızda bileşik **2** literatürdeki çalışmalara göre, daha kısa tepkime süresinde, havasız ortam yerine oda şartlarında ve çözücüler dahil bütün maddeler saflaştırılmadan kullanmak suretiyle kolaylıkla literatürdeki verime yakın bir verimde elde edildi.

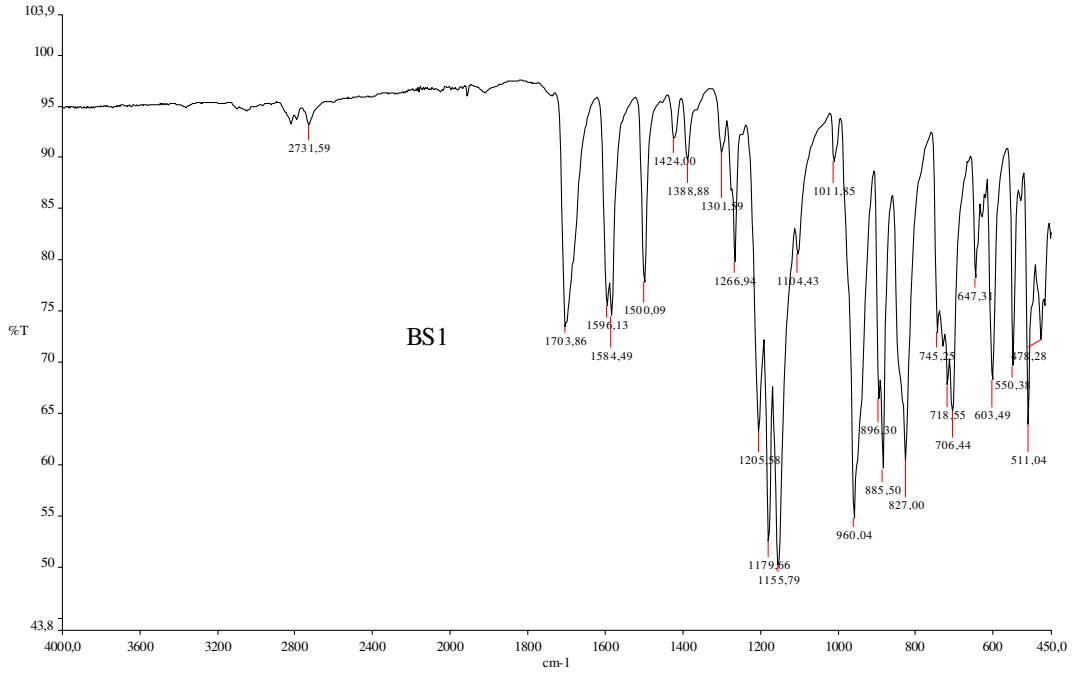
Bileşik **2**'nin sentez tepkime denklemi Şekil 4.4 de verildi. Bileşik **2**'nin yapısı IR, ¹H ve ³¹P NMR spektroskopileri ile belirlendi ve analiz sonuçlarına ait değerler Çizelge 4.1 de verildi. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de görülmektedir. Bileşik **2**'nin Ultraviyole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



Şekil 4.4. 2'nin sentez tepkime denklemi

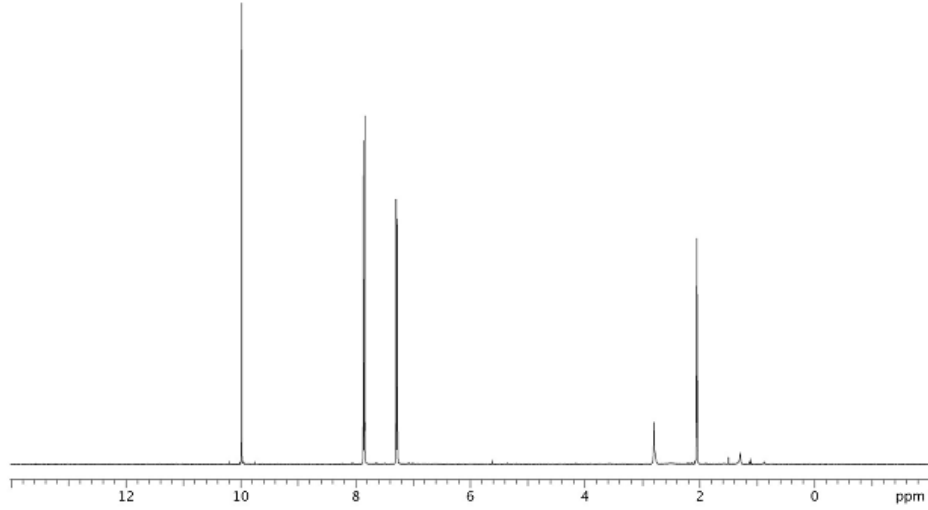
Çizelge 4.1. 2'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri Dalga boyu(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P	
1704 cm^{-1} (-HC=O) 1206, 1180, 1156 cm^{-1} (P=N) 960 cm^{-1} (P-O-Aril)	10.0 ppm (H-C=O) 8.0 ile 7.0 ppm (Ar H, iki dublet)	7.95 ppm (tekli bir pik)	249(5.95), 284(5.22)
			Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
			296(8.57)
			Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
			320(8.52)

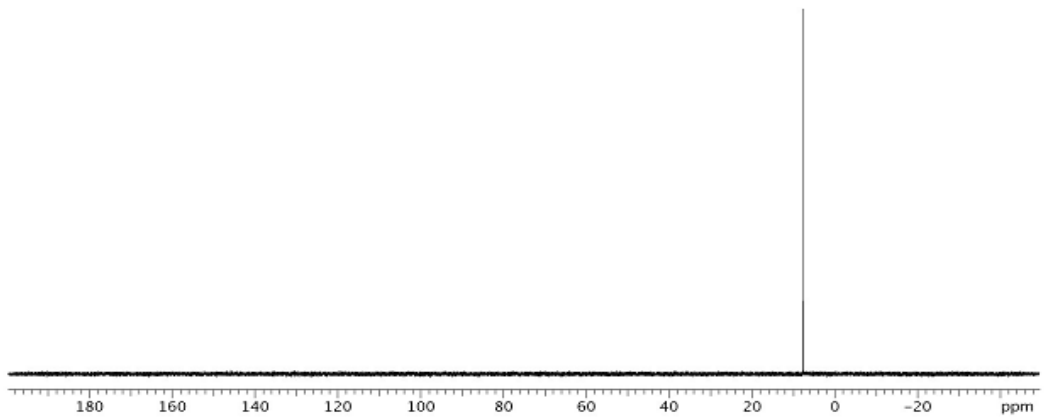


Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu

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 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 ¹H NMR spektrumu

2'nin ¹H 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 ³¹P NMR spektrumu

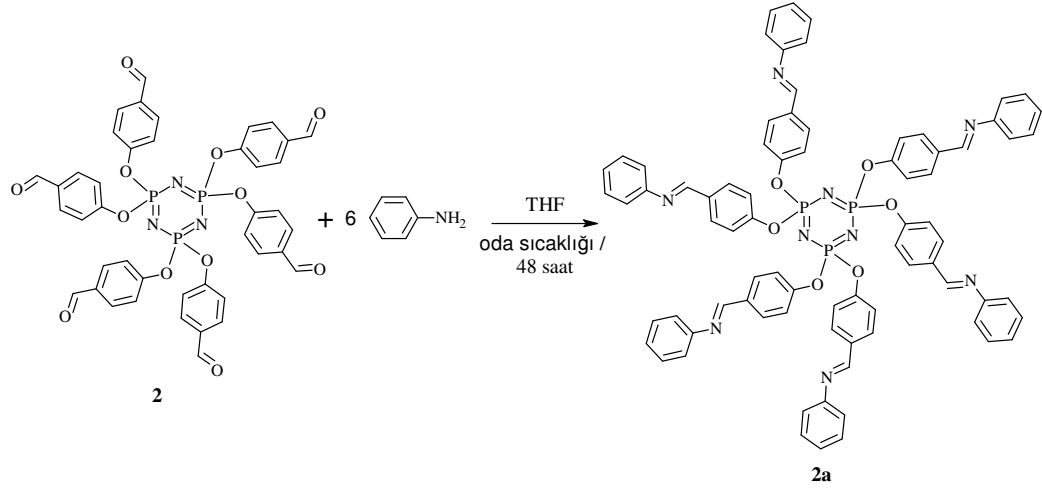
2'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu piki ait değer Çizelge 4.1 de verildi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında kimyasal çevresi aynı olan tek bir fosfor olduğu anlaşıldı.

Bileşik 2'nin yapısının belirlenmesine ait analiz spektrumlarından fosfazen halkasının mevcut olduğu ve halkaya 4-formilfenoksi gruplarının bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, bileşik 2'nin erime noktası literatürdeki değerle aynı olduğu bulundu. Bu sonuçlara göre, bileşik 2 için önerilen yapıdan başka bir yapının düşünülemeyeceği ve önerilemeyeceği anlaşıldı.

Bileşik 2'nin fotofiziksel analiz değerleri Çizelge 4.1 de verildi. Bileşiğin ultraviyole ve görünür alan spektrumunda iki pik görüldü ve bu piklerin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu molar absorpsiyon katsayısının 1000 üzerinden olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloretrade elde edilen uyarılma(Ex) ve emisyon(Em) spektrumlarındaki pikler ultraviyole bölgesinde görüldü. Bileşik 2'nin ultraviyole bölgesinde floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

4.2.1. Hekza[4-{(fenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen(2a)

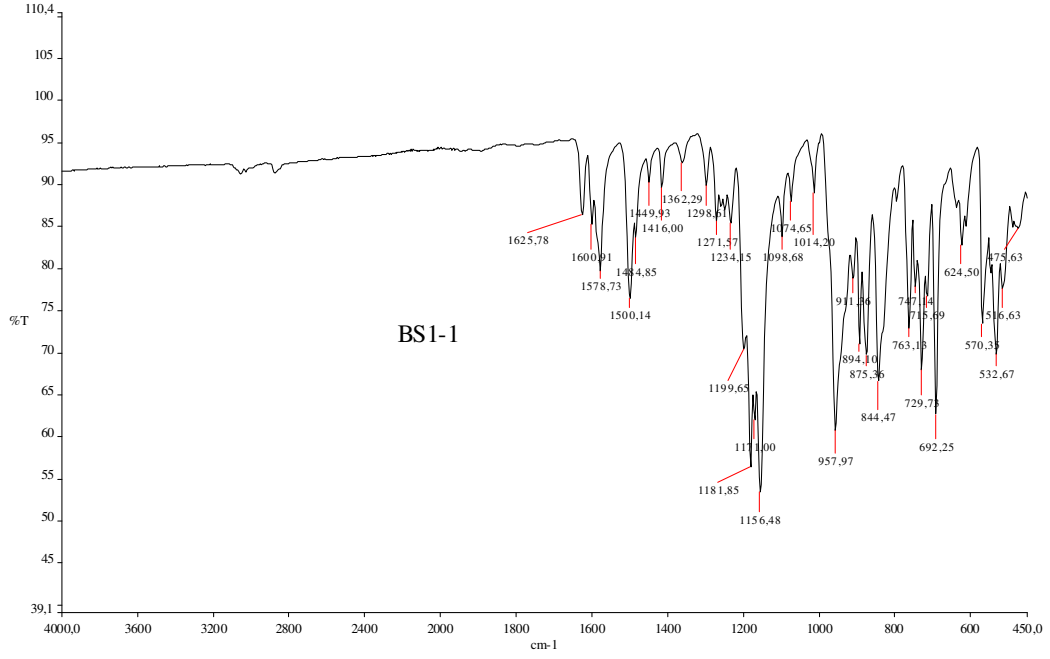
Bileşik 2 ile anilin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.8). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 2 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için anilin bileşik 2'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden 2a yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik için yapılan analizlere ait spektrumları Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de verildi. Bu spektrumlara ait değerler ise toplu olarak Çizelge 4.2 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliği THF çözeltisindeki analizle belirlendi.



Şekil 4.8. 2a'nın sentez tepkime denklemi

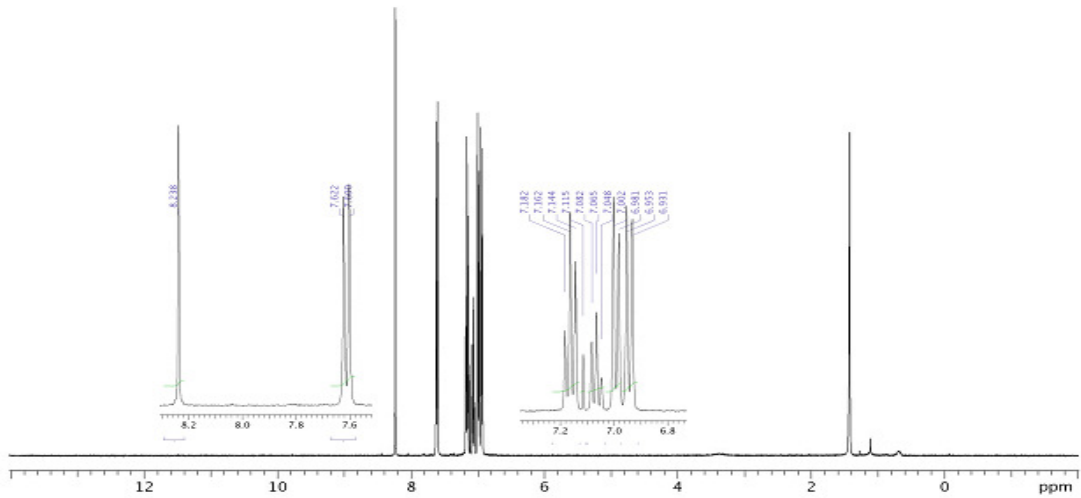
Çizelge 4.2. 2a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1626 cm^{-1} (HC=N) 1199, 1181, 1171, 1156 cm^{-1} (P=N) 958 cm^{-1} (P-O-Aril)	8.24 ppm (H-C=N) 7.62-6.93 ppm (Ar H)	7.93 ppm (bir tekli pik)	%Elem.	Teor.	Bul.	287(5.27), 265(5.38)
			%C	71.39	71.51	
			%H	4.61	4.505	Floresan değerleri Ex (nm, log ϵ)
			%N	9.61	9.485	
						Floresan değerleri Em (nm, log ϵ)
						-

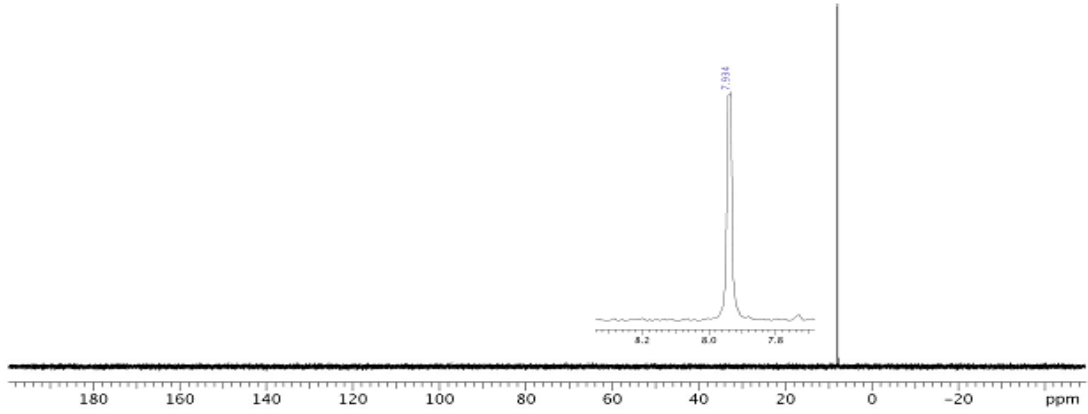


Şekil 4.9.2a'nın IR spektrumu

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 1710 ile 1680 cm^{-1} de pik görülmemesinden bileşik **2a**'nın yapısında formil(HC=O) olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ ait iki pikler görülmemesinden bileşik **2a** içerisinde anilinin olmadığı sonucuna varıldı. Bu spektrumdan, bileşiğin yapısında formil olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozulmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu belirlendi.

Şekil 4.10. 2a'nın ^1H NMR spektrumu

2a''nin ^1H NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.2 de verildi. 1,5 ppm deki bileşiğin çektiği suyun CDCl_3 deki protonlarına aittir. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında formil protonu ve 5 ile 4 ppm arasında anilin $-\text{NH}_2$ protonu pikleri görülmedi. Bu spektrumdan bileşik **2a'**'nin yapısında formil grubunun olmadığı, imin yapısının olduğu ve aromatik yapının olduğu anlaşıldı.



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

2a''nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu pike ait değer Çizelge 4.2 de verildi. Bu spektrumdan, bileşiğin yapısında kimyasal çevresi aynı tek bir fosfor olduğu anlaşıldı.

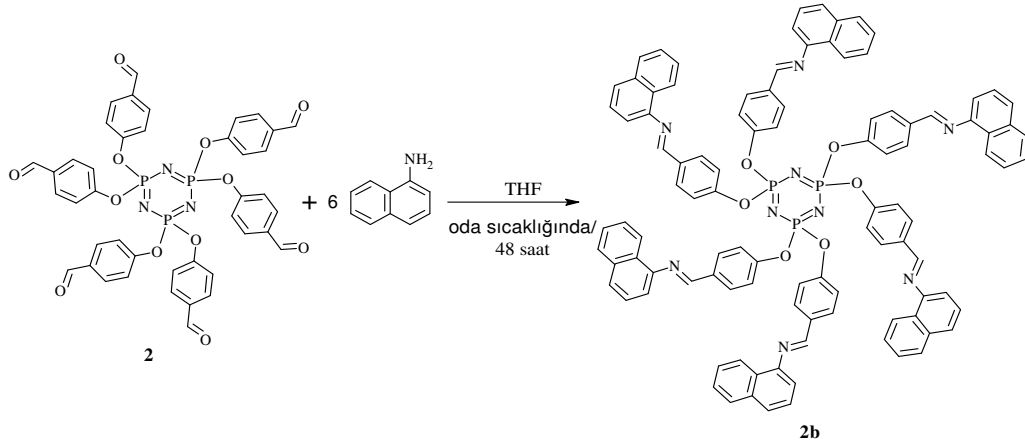
Bileşik **2a'**'nin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler kabul edilebilir derecede uyumlu olduğu görüldü.

Analiz sonuçlarından, bileşik **2a'**'nin önerilen yapıda olduğu sonucuna varıldı..

Bileşik **2a'**'nin THF deki çözeltisindeki fotofiziksel analizlerine ait değerler Çizelge 4.2 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan analizinde görülen piklerin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloremetredeki analizinde uyarılma ait floresan emisyon piki görülmemesinden, bu bileşiğin floresan özelliğe sahip olmadığı anlaşıldı.

4.2.2. Hekza[4-{(1-naftalenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (2b)

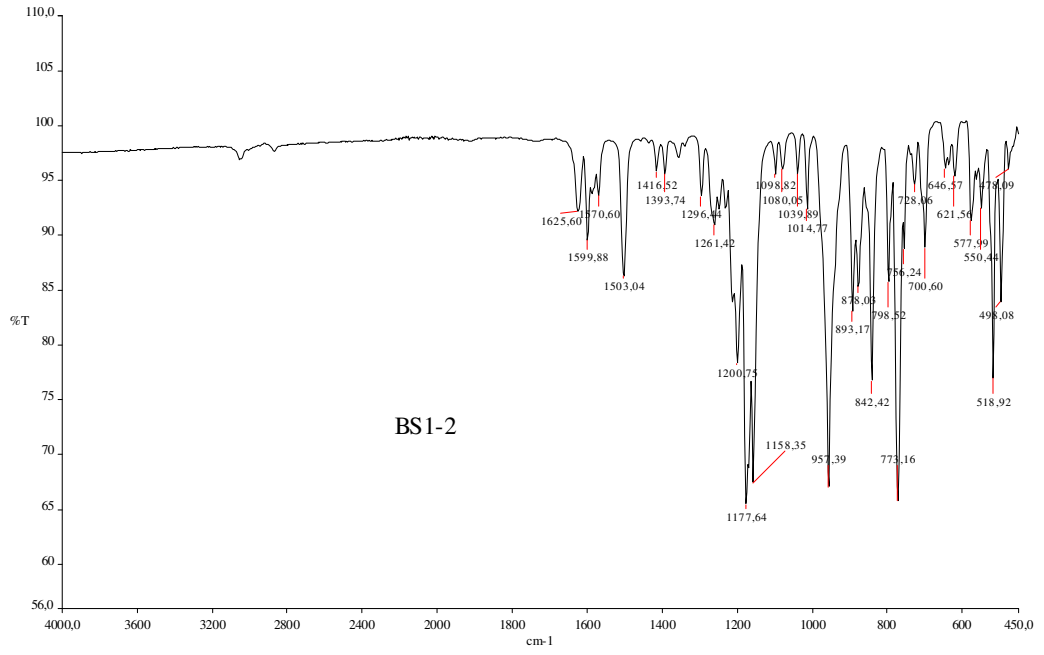
Bileşik 2 ile 1-naftilaminin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.12). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 2 deki bütün formil gruplarının imine dönüşmesi için 1-naftilamin bileşik 2'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden 2b yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik için yapılan analizlere ait spektrumlar Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 te görülmektedir. Spektrumlara ait değerler toplu olarak Çizelge 4.3 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri bileşiğin THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.12. 2b'nin sentez tepkime denklemi

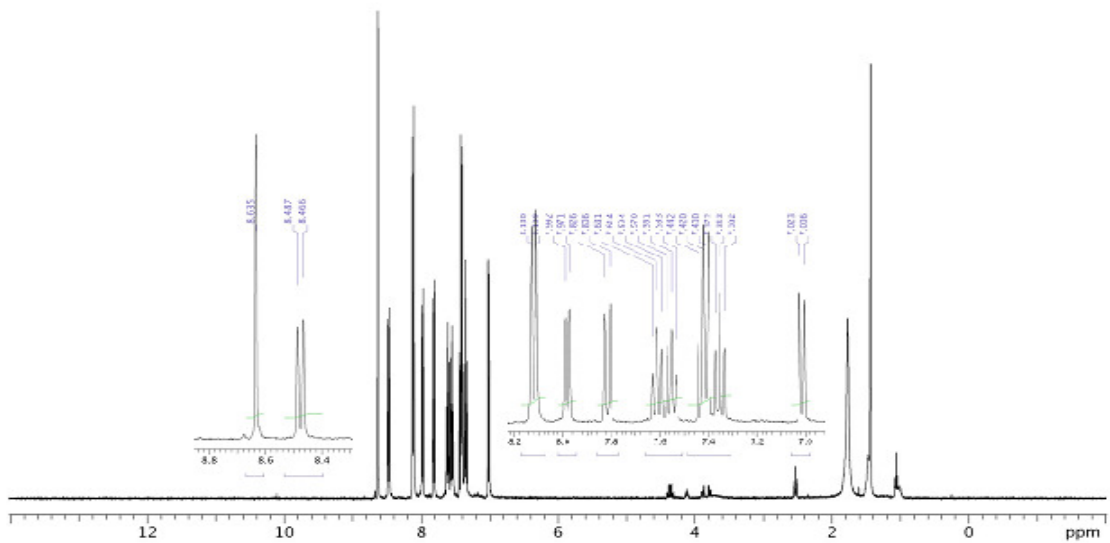
Çizelge 4.3. 2b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1626 cm^{-1} (HC=N) 1201, 1181, 1177, 1156 cm^{-1} (P=N) 957 cm^{-1} (P-O-Aril)	8.64 ppm (H-C=N) 8.45-7.00 ppm (Ar H)	8.70 ppm	%Elem.	Teor.	Bul.	235(5.11), 264(5.24), 287(5.12), 349(4.64)
			%C	75.97	70.40	Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$
			%H	4.50	4.32	
			%N	7.82	7.41	
					261(7.81)	
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$	
					615(7.80)	

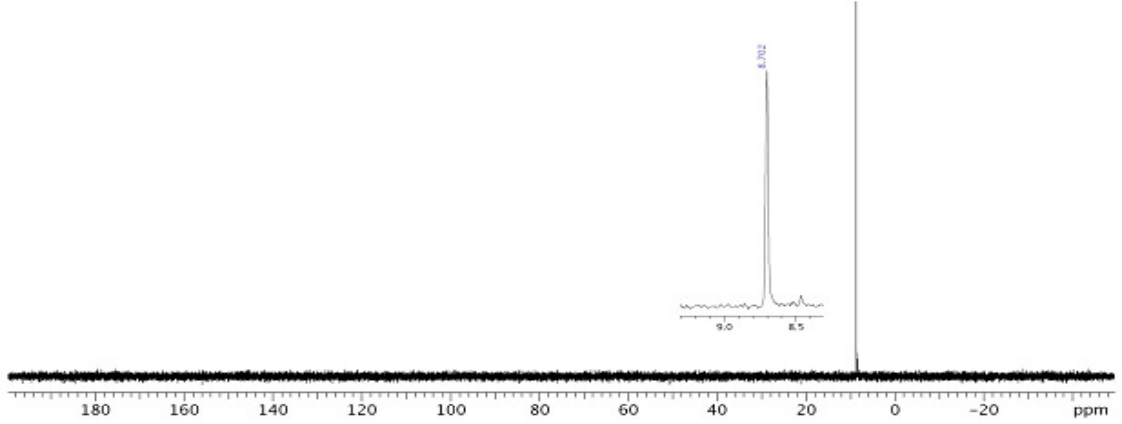


Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu

2b'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.3 te verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} de pik görülmemesinden bileşik **2**'nin yapısındaki formil(HC=O) olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ ait iki pik çıkmamasından bileşik **2b** içerisinde 1-naftilaminin olmadığı sonucuna varıldı. Bu spektrumdan, bileşiğin yapısında formil yapısının olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozulmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu belirlendi.

Şekil 4.14. 2b'nin ^1H NMR spektrumu

2b'nin ^1H NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.3 te verildi. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında formil protonu ve 5-6 ppm arasında 1-naftilaminin $-\text{NH}_2$ protonu pikleri görülmedi. Bu spektrumdan bileşik **2b**'nin yapısında formil grubunun olmadığı, imin yapısının ve aromatik yapının olduğu belirlendi.



Şekil 4.15. **2b**'nin ^{31}P NMR spektrumu

2b'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu pike ait değer Çizelge 4.3 te verildi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında kimyasal çevresi bakımında tek bir fosfor olduğu anlaşıldı.

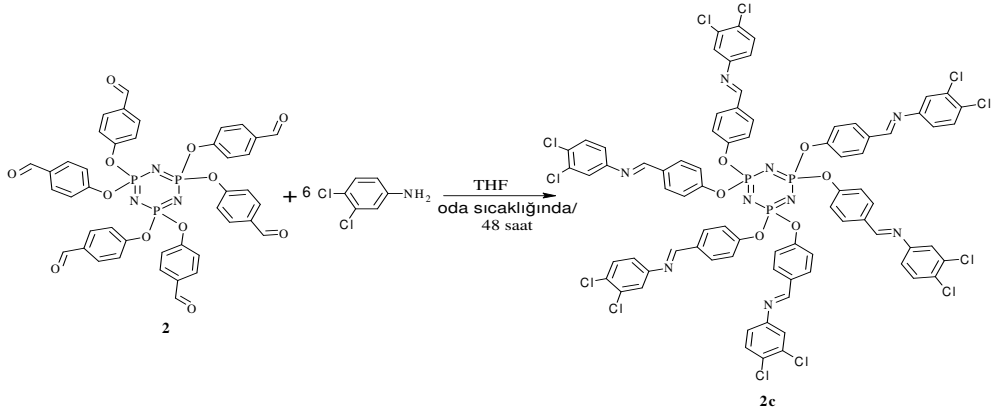
Bileşik **2b**'nin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında fark olduğu görüldü. Özellikle %C değerleri arasında %5.57 fark bulunmaktadır. Bu farkın ^1H NMR spektrumunda da görüldüğü gibi bileşiğin havadaki nemi çekmesinden kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Analizlerin sonuçlarından, bileşik **2b**'nin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Bileşik **2b**'nin THF deki çözeltisindeki fotofiziksel analiz sonuçları Çizelge 4.3 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen dört pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloremetredeki analizde uyarılmaya (Ex) ait floresan emisyon (Em) piki oluştuğundan dolayı bileşik **2b** floresan özellik göstermektedir.

4.2.3. Hekza[4-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazene (2c)

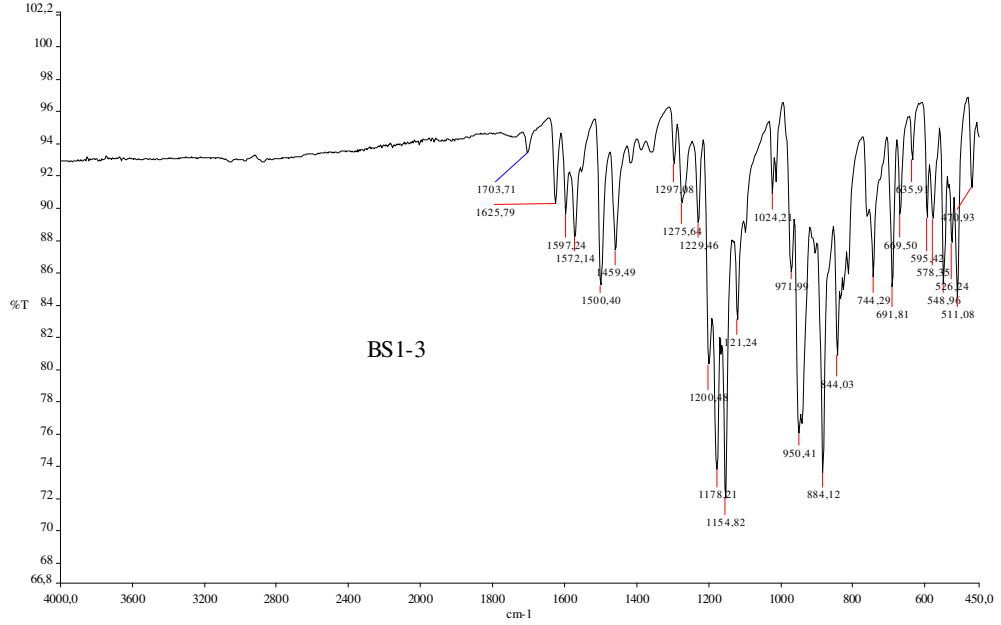
Bileşik 2 ile 3,4-dikloroanilin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.16). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 2 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 3,4-dikloroanilin bileşik 2'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerinden 2c yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik 2c yalnız THF de çözüldüğünden NMR analizleri yapılamadı. Bileşik için IR ve elementel analizleri yapıldı. Bileşiğin IR ait spektrumu Şekil 4.17 görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.4 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.16. 2c'nin sentez tepkimesi

Çizelge 4.4. 2c'nin IR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1626 cm^{-1} (HC=N) 1201, 1178, 1155 cm^{-1} (P=N) 950 cm^{-1} (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi		% Elm.	Teor.	Bul.	267(5.29), 287(5.23)
			% C	54.29	49.20	Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$
			% H	2.80	2.791	
			% N	7.31	7.201	
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$	
					-	



Şekil 4.17. 2c'nin IR spektrumu

2c'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.4 te verildi. Bu spektrumda 1705 ile 1680 cm^{-1} görülmemesinden bileşik 2'nin yapısında formil(HC=O) olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ ait iki pik çıkmamasından bileşik 2c içerisinde 3,4-dikloroanilin olmadığı belirlendi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında formil yapısının olmadığı, imin yapısının var olduğu, fosfazen yapısının bozulmadığı ve fosfazen halkasına fenoksi grubunun bağlı olduğu sonucuna varıldı.

2c döteryumlu NMR çözücülerinin hiç birinde çözünmediğinden NMR analizleri yapılmadı.

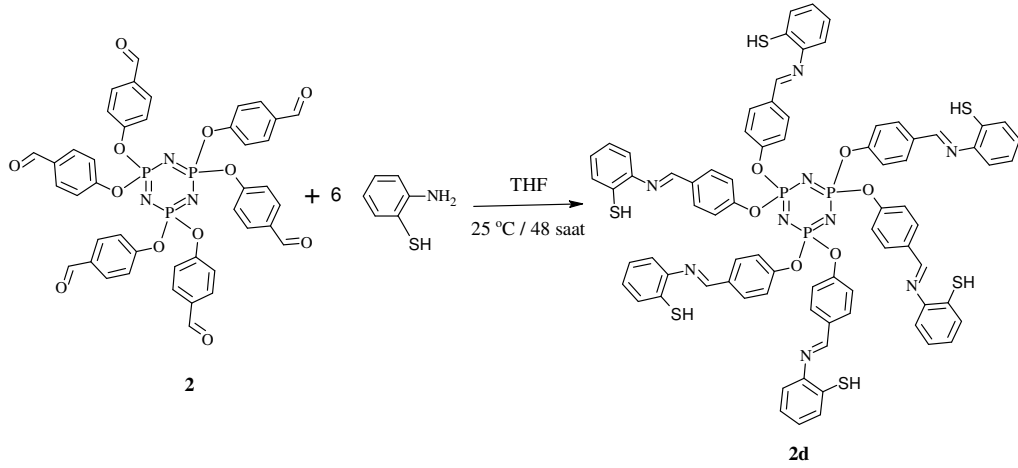
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerleri arasında %C dışındaki elementler için uyumlu olduğu görüldü. Ölçülen %C değeri teorik değerde %5 lik bir oranda az çıkmıştır. Diğer elementlerinde ölçülen değeri teorik değerden az miktarda düşük çıkmıştır. Bu farkın bileşiğin havadan çektiği nemden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bileşiğin IR spektrumu önerilen yapıyı göstermektedir. Bu spektrumdan bileşik içerisinde amin veya formil grubu bulunmadığı anlaşıldı.

2c'nin fotofiziksel analizlerine ait değerler Çizelge 4.4 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen iki pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait

olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloremetredeki analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görülmediğinden dolayı **2c** floresan özelliğine sahip olmadığı sonucuna varıldı.

4.2.4. Hekza[4-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2d**)

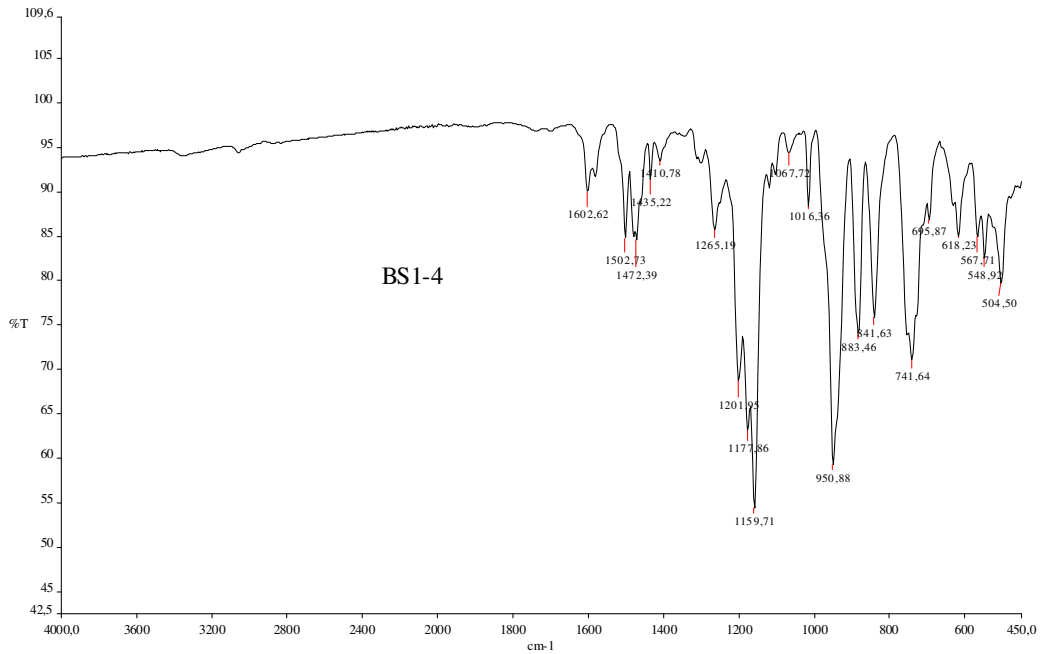
Bileşik **2** ile 2-tiyolanilin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.18). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-tiyolanilin bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizden **2d** yapısında olduğu anlaşıldı. Analiz spektrumları Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.5 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.18. **2d**'nin sentez tepkime denklemi

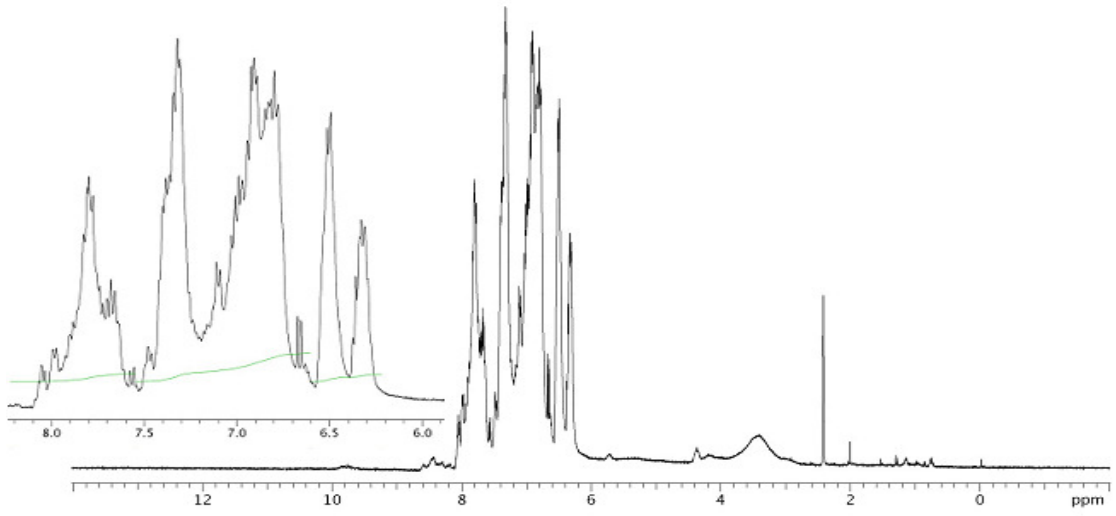
Çizelge 4.5. 2d'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P		Teor.	Bul.	
1602 cm^{-1} (HC=N) 1202, 1178, 1160 cm^{-1} (P=N) 951 cm^{-1} (P-O-Aril)	8.00-6.00 ppm (bil. bütün protonlar)	8.96-8.48 ppm (çok. pik)				236(5.12), 268(5.20), 289(5.22)
			%C	62.26	61.31	
			%H	4.02	3.636	Floresan değerleri Ex (nm, log ϵ)
			%N	8.38	8.227	
			%S	12.79	12.57	
					261(7.93)	
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$	
					616(7.92)	

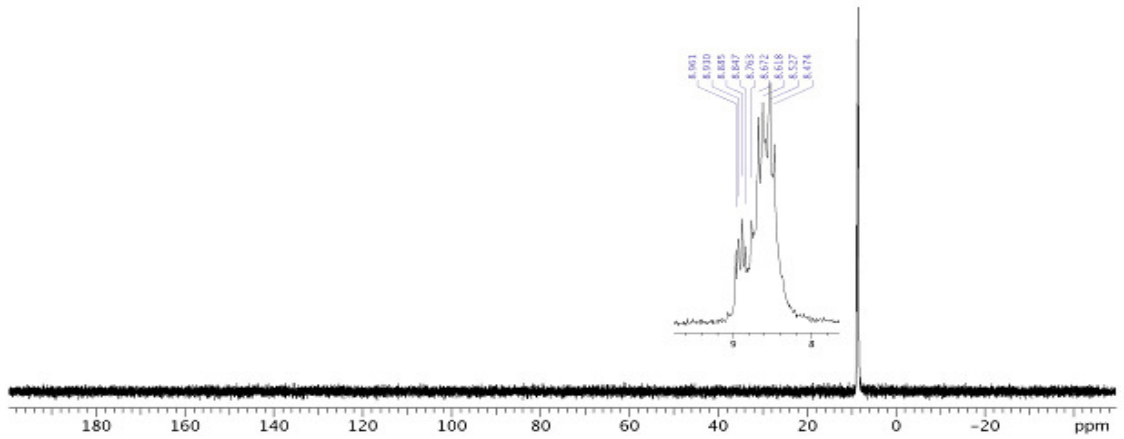


Şekil 4.19. 2d'nin IR spektrumu

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 $-\text{NH}_2$ ait iki pik çıkmamasından bileşik 2d içerisinde 2-tiyolanilinin 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 4.20. 2d'nin ¹H NMR spektrumu

2d'nin ¹H NMR spektrumunda 8.00 ile 6.00 ppm arasındaki piklerden başka yapıya ait proton pikleri görülmedi ve piklere ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Bu pikler içerisinde imin, aromatik ve tiyol protonlarına aittir. Spektrumda NMR analizi DMSO çözücüsünde alındığından çözücüye ait proton piki 2.4 ppm de ve bileşiğin çektiği suya ait proton piki (DMSO çözücünde) 3 ppm de görüldü. Spektrumda ne formil ne de amin porton pikleri tespit edilmedi. Bileşiğin IR spektrumuna göre, imin proton pikin 8,00 ile 6,00 arasındaki proton piklerinden biri olduğu sonucuna varıldı.

Şekil 4.21. 2d'nin ³¹P NMR spektrumu

2d'nin ^{31}P NMR spektrumunda 8.96-8.48 ppm arasında çoklu pik görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Bu çoklu piklerin kimyasal çevresi farklı fosforlardan kaynaklanmadığı IR ve ^1H NMR spektrumlarından anlaşıldı. Bu çoklu pikin fosfazene bağlı imin yapısı bulduran organik bileşiğin birbirlerine göre simetrisinden kaynaklandığı düşünüldü.

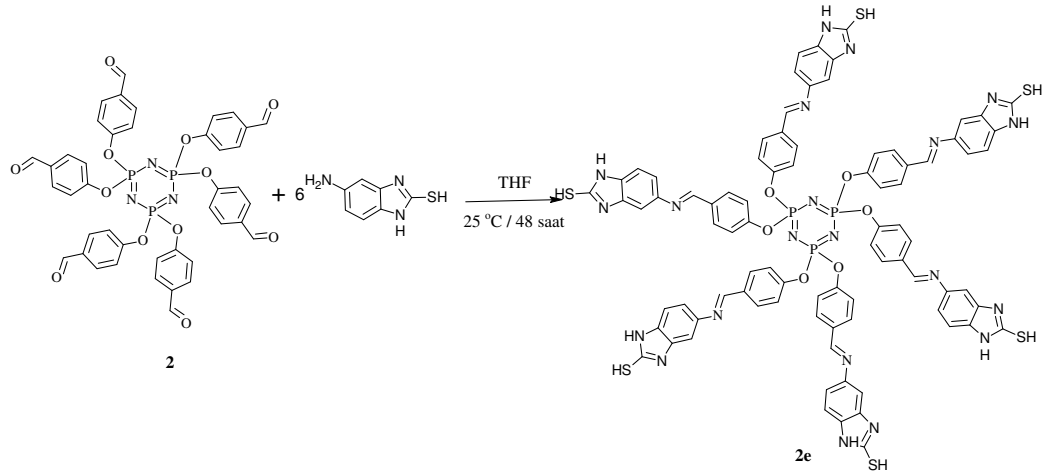
Bileşik **2d**'nin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerinde çok büyük fark yoktur. Bu sonuca göre de **2d** bileşiği için önerilen yapının uygun olduğu anlaşıldı.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2d** için önerilen yapıda olduğu ve saf olduğu anlaşıldı.

2d'nin THF deki çözeltisindeki fotofiziksel analizlerine ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflorete analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden dolayı **2d**'nin floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

4.2.5. Hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazo-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (2e)

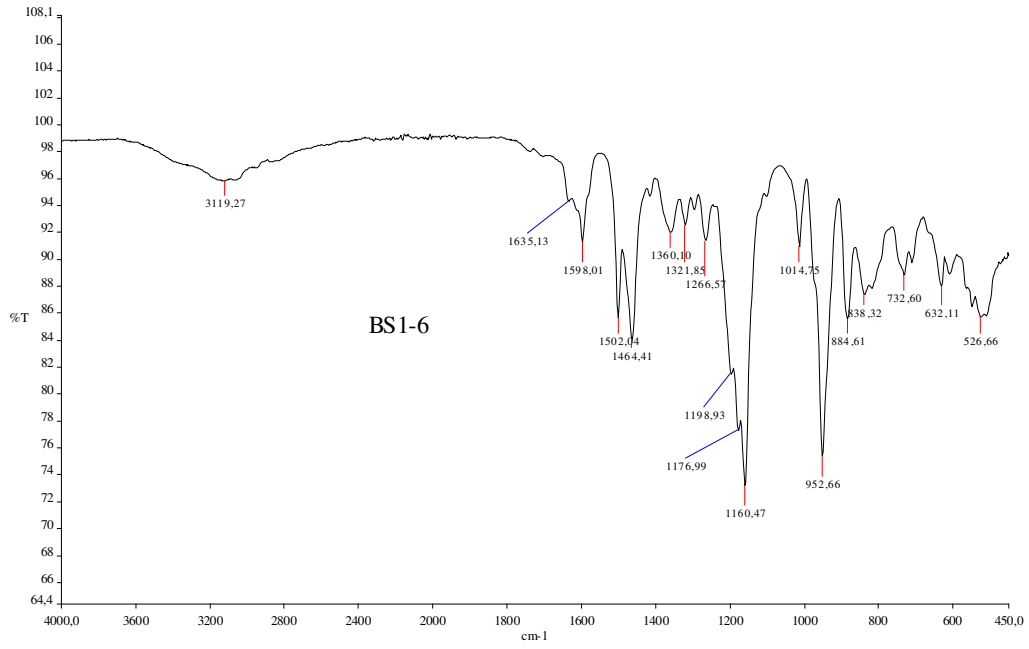
Bileşik **2** ile 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.22). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-2-tiyol-1H-imidazol bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden **2e**'nin yapısı belirlendi. Analiz spektrumlar Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.6 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellik analizleri bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.22. 2e'nin sentez tepkime denklemi

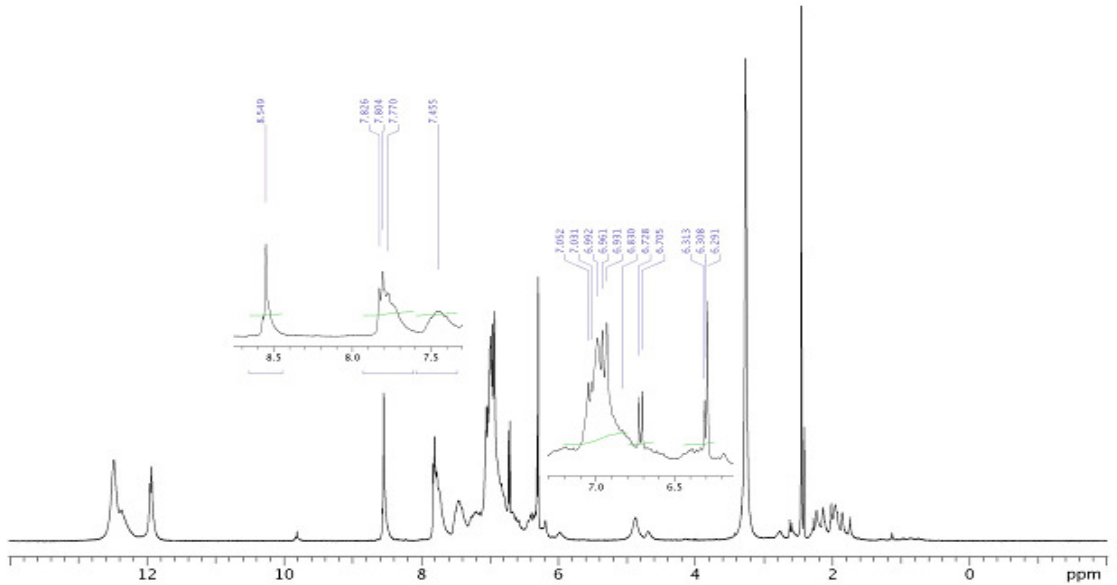
Çizelge 4.6. 2e IR, NMR, elemental analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	^1H	^{31}P				
3119 cm^{-1} (OH)	12.6 ve 12.0 ppm (N-H ve S-H) 8.55 ppm (H-C=N) 7.8-6.3 ppm (Ar H)	8.3-8.1 ppm		Teor	Bul.	266(5.10), 288(5.03), 325(4.87)
1635 cm^{-1} (C=N)			%C	57.82	57.35	
1626 cm^{-1} (HC=N)			%H	3.47	4.140	
1199, 1177, 1161 cm^{-1} (P=N)			%N	16.86	12.01	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)
953 cm^{-1} (P-O-Aril)			%S	11.03	8.746	
					283(4.95)	
					Floresan Değerleri Em λ(nm)(logϵ)	
					307(4.95)	

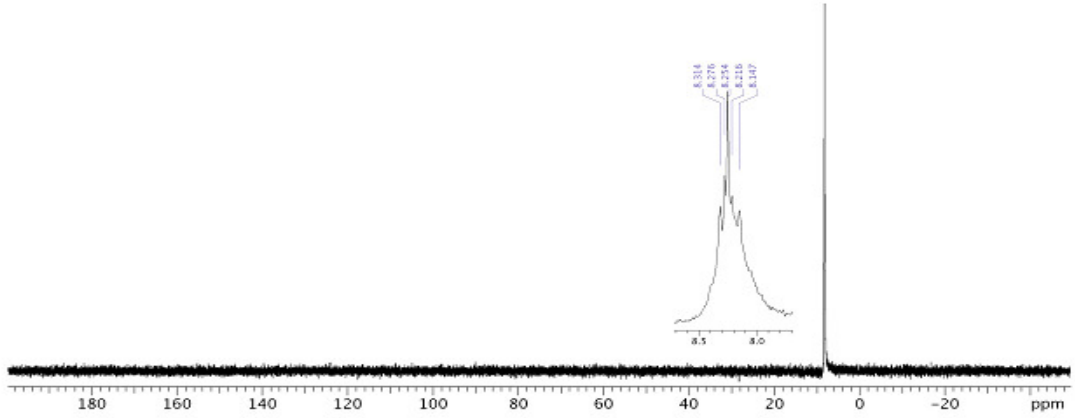


Şekil 4.23. 2e'nin IR spektrumu

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 $-\text{NH}_2$ pik çıkmamasından **2e** içerisinde 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazenin olduğu, iminin ve fenoksi grubunun olduğu ve formil grubunun olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.24. 2e'nin ^1H NMR spektrumu

2e'nin ^1H NMR spektrumunda NH, SH, formil ve aromatik proton pikleri görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Spektrumda formile ve amine ait pik görülmedi. Bileşiğin NMR spektrumunda DMSO çözücüsünde çekildiğinden 2.4 ppm de DMSO protonları piki ve 3.4 ppm de bu çözücüde suya ait proton piki görüldü. Bu spektrumdan bileşikte -SH, -NH, imin ve aromatik yapılarının olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.25. **2e**'nin ^{31}P NMR spektrumu

2e'nin ^{31}P NMR spektrumunda 8.1 ile 8.3 ppm aralığında pikler görüldü. Bu piklerden bileşiğin yapısında kimyasal çevresi bakımından çok sayıda fosfor

olmadığı IR ve NMR spektrumlarından anlaşıldı. Bu çoklu pikler kimyasal çevresi aynı fosforlardaki bileşikteki organik grupların birbirlerine göre simetrilerinden kaynaklandığı belirlendi.

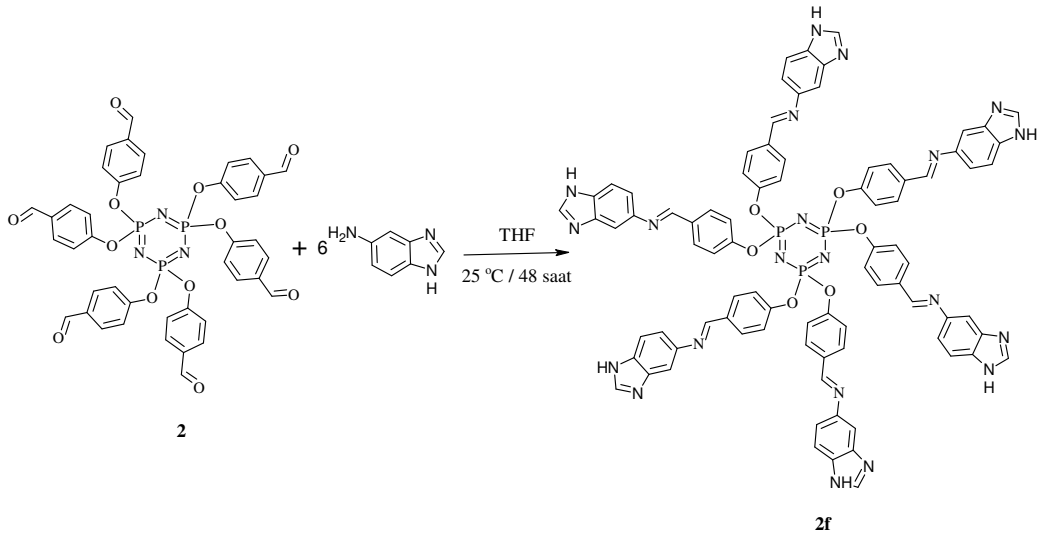
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olmadığı anlaşıldı. Analiz değerleri teorik değerlerden düşük çıkmıştır. Yalnız %H değeri teorikten yüksek çıkmıştır. Bunun nedenin IR ve ^1H NMR spektrumundan da anlaşıldığı gibi bileşiğin çektiği nemden kaynaklandığı düşünüldü.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2e** için önerilen yapıda olduğu fakat bileşiğin su çekme özelliği olduğu anlaşılmaktadır.

2e'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisini belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloremetredeki analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **2e**'nin floresan özellik gösterdiği sonucuna varıldı.

4.2.6. Hekza[4-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2f**)

Bileşik **2** ile 5-amino-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.26). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-1H-imidazol bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden yapı analizi için IR ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. Bu iki analiz sonucuna göre bileşik **2f**'nin önerilen yapısında olduğu anlaşıldı ve IR ait spektrum Şekil 4.27 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.7 de verildi. Bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özelliği belirlenemedi.



Şekil 4.26. **2f** nin sentez tepkime denklemi

Çizelge 4.7. 2f bileşiğine ait IR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$	
	^1H	^{31}P				
3231 cm^{-1} (OH) 1629 cm^{-1} (HC=N) 1200, 1178, 1157 cm^{-1} (P=N) 943 cm^{-1} (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi			Teor.	Bul.	-
			%C	64.99	60.18	Floresan Değerleri Ex (nm, $\log\epsilon$)
			%H	3.90	4.335	
			%N	18.95	15.86	-
						Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
						-



Şekil 4.27. 2f'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda yapıya ait önemli olan O-H, HC=N, P=N ve P-O-Ar pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.7 de verildi. Spektrumda yapıda olmamasına rağmen O-H piki görünmesi bileşiğin nem çekici özelliği olduğu anlaşıldı. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} de HC=O piki görülmemesinden tepkimede bileşik **2**'nin yapısındaki bütün formillerin imine dönüştüğü anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ pik çıkmamasından **2f** içerisinde 5-amino-1H-imidazolün olmadığı sonucuna varıldı.

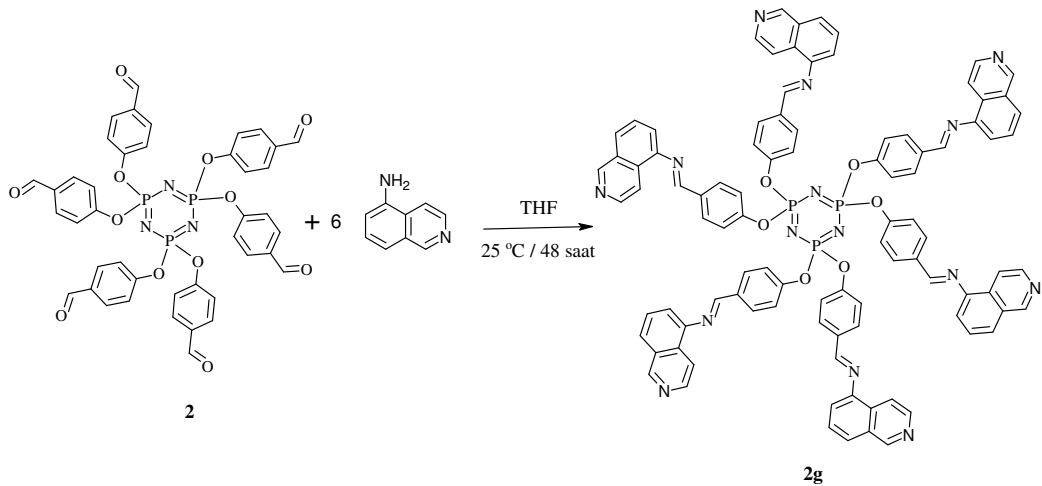
Bileşğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olmadığı anlaşıldı. %H hariç diğer elementlerin analiz değerleri teorik değerden düşük çıkmıştır. Bu farklılığın maddenin havadaki suyu çektiğinden kaynaklandığı IR spektrumundan anlaşıldı.

Yapılan iki analiz sonucuna göre, elde edilen bileşğin **2f** yapısında olduğu ve su çekme özelliği olduğu anlaşılmaktadır.

2f hiçbir çözücünde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenmedi.

4.2.7. Hekza[4-{(izoquinol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2g**)

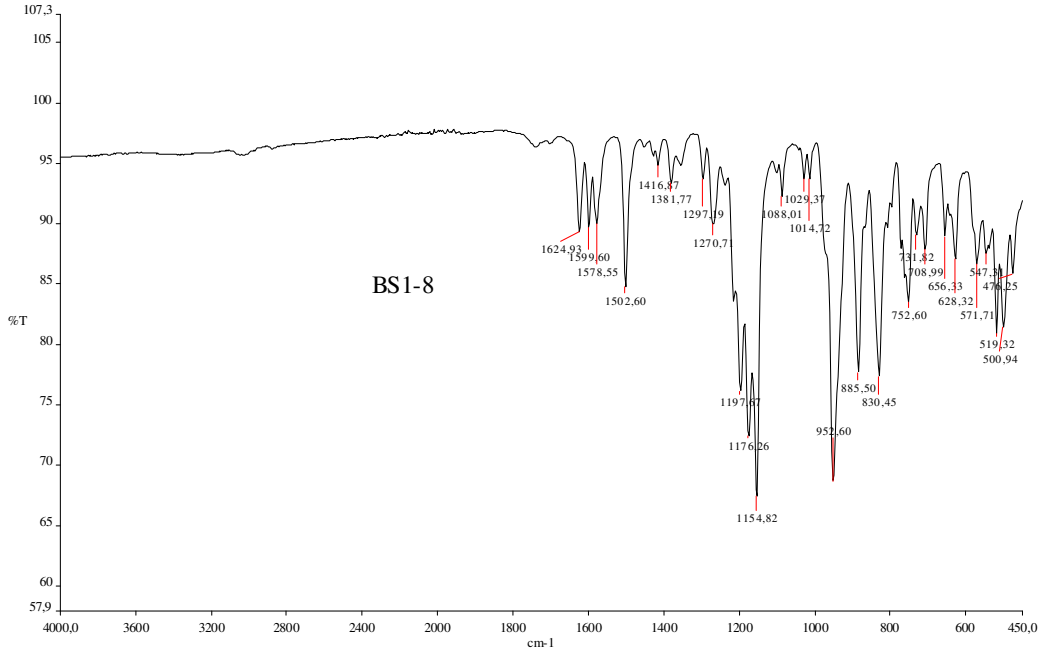
Bileşik **2** ile 5-aminoizoquinolinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.28). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-aminoizoquinolinin bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşğin **2g** yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.8 da görülmektedir. Bileşğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.28. **2g**'in sentez tepkime denklemi

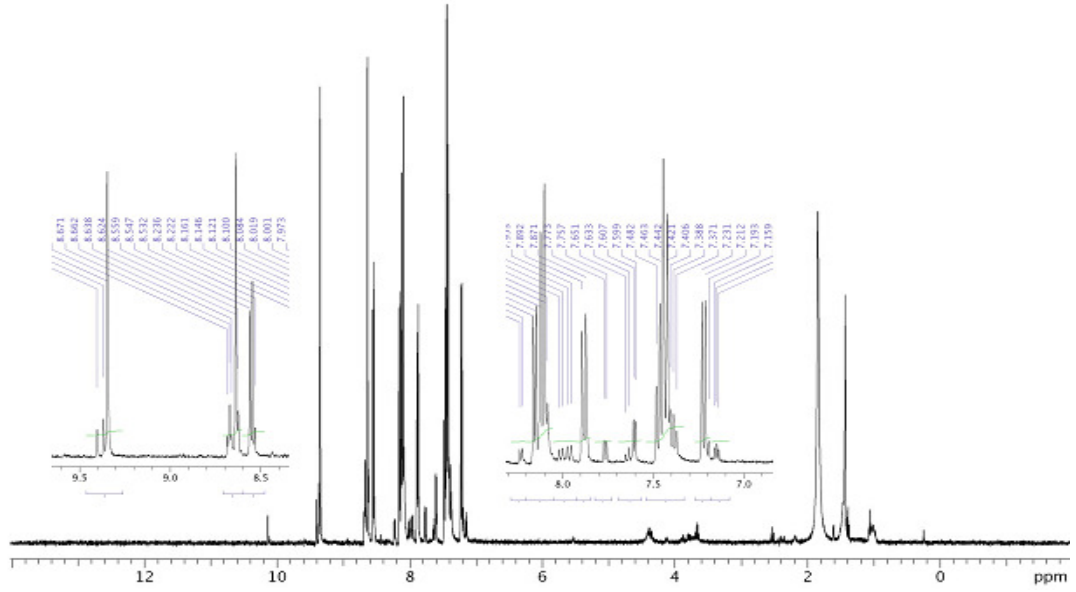
Çizelge 4.8. 2g IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1625 cm^{-1} (HC=N) 1198, 1176, 1155 cm^{-1} (P=N) 953 cm^{-1} (P-O-Aril)	9.3 ppm (H-C=N)	8.62 ppm (şid.)		Teor	Bul.	236(4.92), 264(4.95), 287(4.88), 342(4.65),
	8.67 ppm (H-C=N)	8.42 ppm (zay)	%C	71.24	70.45	
	8.53-7.20 (Ar H)		%H	4.11	4.195	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)
			%N	12.98	12.40	
						-
						Floresan Değerleri Em λ(nm)(logϵ)
						-

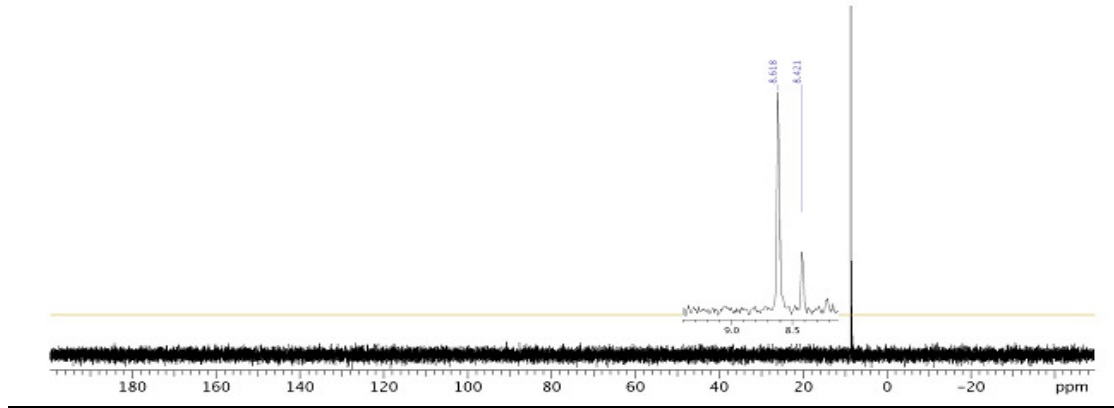


Şekil 4.29. 2g'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda yapıya ait önemli olan HC=N, P=N ve P-O-Ar pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.8 de verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} arasında pik görülmemesi bileşik **2g** yapısında formil grubu olmadığını göstermektedir. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ pik çıkmamasından **2g** içerisinde izoquinolinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu spektruma göre, **2g**'nin yapısında fosfazenin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu, formil grubunun olmadığı ve imin grubunun bulunduğu anlaşıldı.

Şekil 4.30. 2g'nin ¹H NMR spektrumu

2g'nin ¹H NMR spektrumunda amin grubundaki imin protonu, yeni oluşan imin protonu ve organik gruptaki aromatik proton pikleri görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.8 de verildi. NMR çekildiği aseton-D çözücüsüne ait pik 1.90 ppm de ve bu çözücüde suyun proton piki 1.7 ppm de görüldü. 10.1 ppm deki çok zayıf pik formil protonu aittir. Bu spektrumdan, bileşiğin yapısında imin taşıyan organik grup olduğu ve içerisinde amin olmadığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.31. 2g'nin ³¹P NMR spektrumu

2g'nin ³¹P NMR spektrumunda şiddetli tekli ve çok zayıf tekli olmak üzere iki pik görülmektedir. Diğer analiz sonuçları da dikkate alınarak bu iki pikin fosfazen halkasına bağlı grupların simetrisi ile ilgili olduğu sonucuna varıldı.

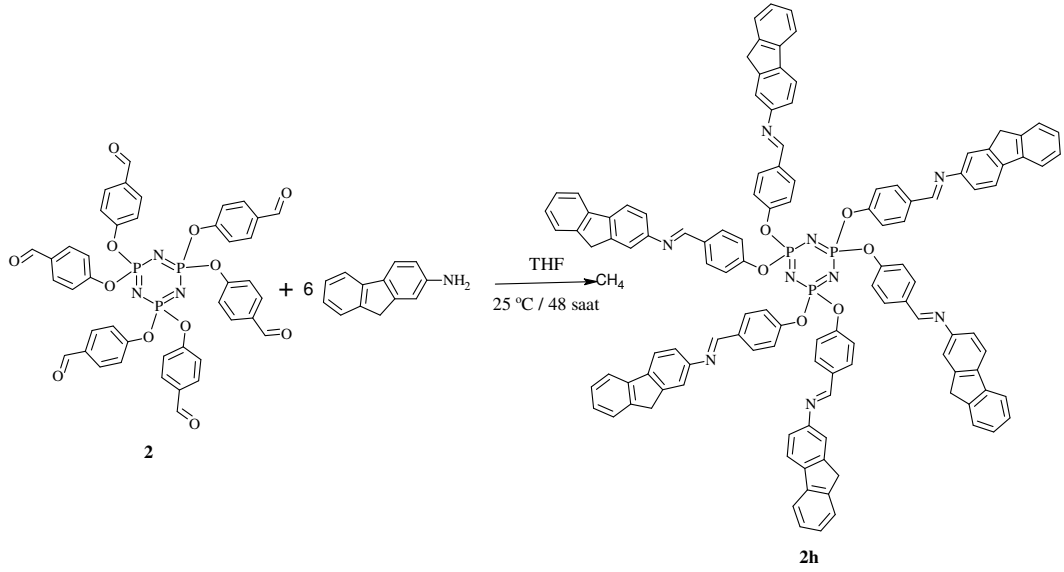
Bileşğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olması, elde ettiğimiz bileşğin **2g** bileşğinin önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşğın **2g** ve önerilen yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

2g'nin fotofiziksel özelliğı THF deki çözeltisinde belirlendi ve analizlere ait değerler Çizelge 4.8 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen dört pikin π - π^* elektronik geçişlerine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşğın spektrofloremetredeki analizinde floresan emisyon piki görünmediğinden **2g** floresan özellik göstermediğı sonucuna varıldı.

4.2.8. Hekza[4-{(9H-fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2h**)

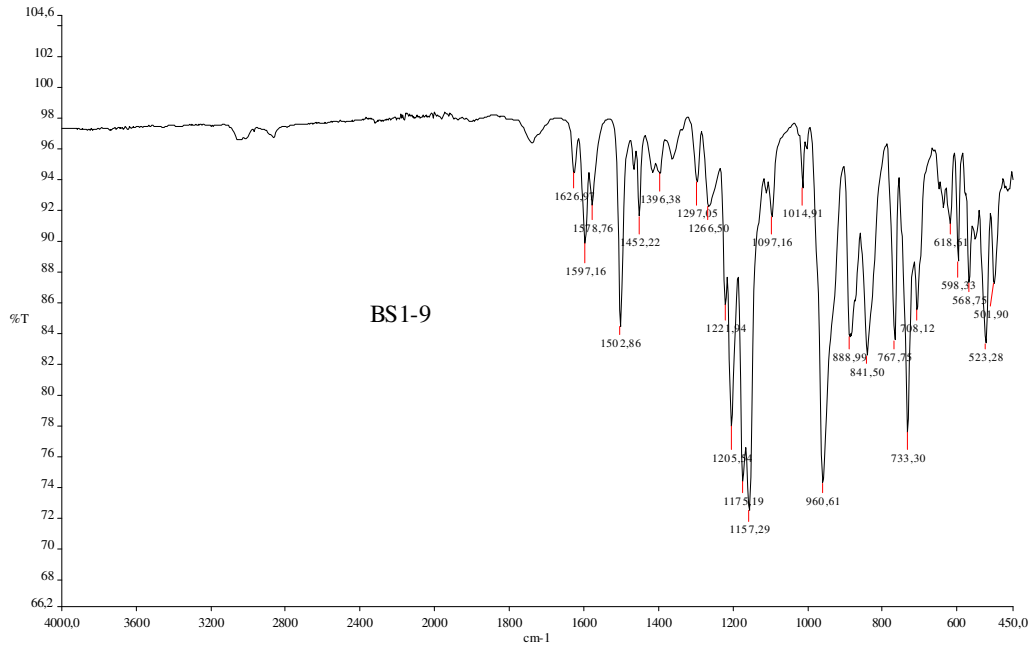
Bileşik **2** ile 2-aminofluorenin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.32). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-aminofluoren bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı yalnız IR ve elementel analizi yapıldı. Bu analiz sonuçlarına göre bileşik **2h**'nin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı. Analize ait spektrumu Şekil 4.33 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.9 da verildi. Bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenemedi.



Şekil 4.32. 2h'nin sentez tepkimesi

Çizelge 4.9. 2h bileşiğine ait IR ve elemental analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$	
	^1H	^{31}P				
1627 cm^{-1} (HC=N) 1205, 1175, 1157 cm^{-1} (P=N) 961 cm^{-1} (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi			Teor.	Bul.	-
			%C	78.29	78.15	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)
			%H	4.60	4.386	
			%N	6.85	5.895	
					-	Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
					-	



Şekil 4.33. 2h'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda yapıya ait önemli olan HC=N, P=N ve P-O-Ar pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.9 da verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} pik görülmediğinden dolayı bileşik **2h**'nin yapısında HC=O yapısının olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH₂ ait pikler çıkmamasından **2h** içerisinde 2-aminofluorenin olmadığı sonucuna varıldı. Bu spektrumdan bileşikte fosfazen yapısının olduğu, imin yapısının olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil yapısının olmadığı anlaşıldı.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olması, elde ettiğimiz bileşiğin önerilen yapıdaki **2h** olduğunu göstermektedir.

Yapılan iki analiz sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2h**'nin önerilen yapıda olduğu ve içerisinde amin olmadığı anlaşıldı.

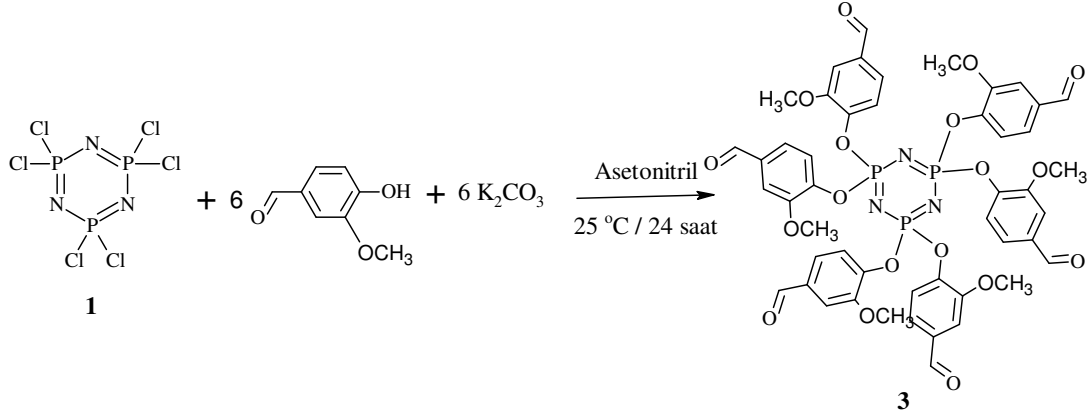
2h hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenemedi.

4.3. Hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen (3)

Bileşik **3** N₃P₃Cl₆ ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin K₂CO₃ tepkimesinden sentezi daha önce çalışılmıştır (Tümer ve ark, 2008). Bu çalışmada, tepkime sıcakta ve havasız ortamda 48 saat sürede gerçekleştirilmiş ve bileşik **3** %74

verimle elde edilmiştir. Bu tez çalışmamızda bileşik 3 aynı tepkime yöntemiyle fakat oda şartlarında %75 verimle elde edildi (Şekil 4.34). Bu çalışmamızda bileşik 3'ün sentezi literatürdeki tepkime metodunun aksine oda şartlarında, tepkimede kullanılan bütün maddeler saflaştırma işlemi uygulanmadan satın alındığı gibi kullanarak ve 24 saatlik tepkime süresinde gerçekleştirildi.

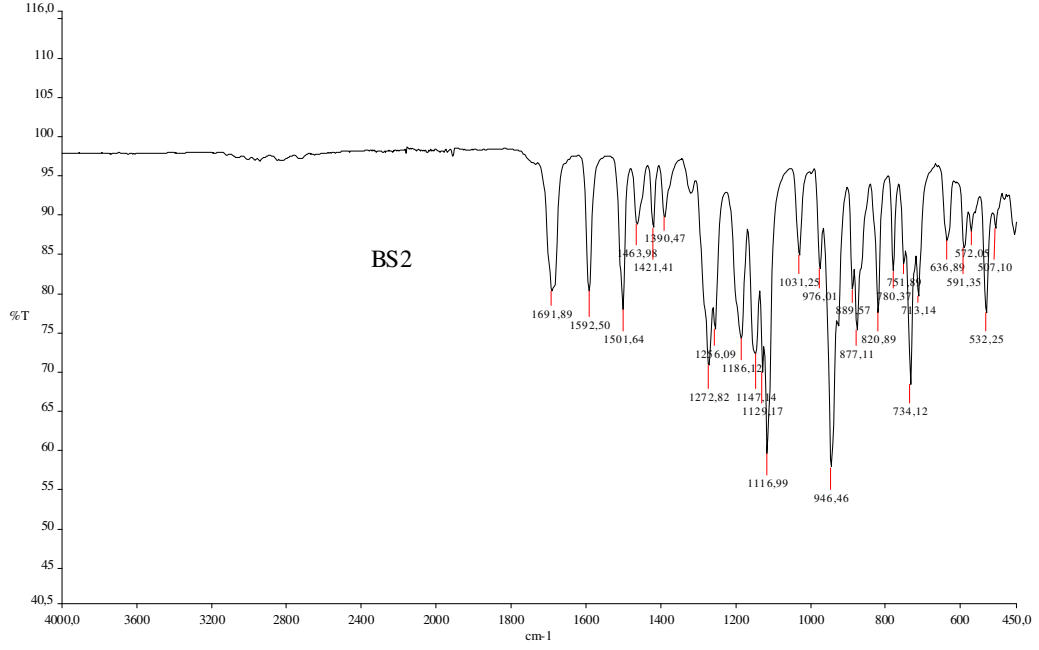
Bileşik 3'ün yapısı IR, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopileri ile yapısı belirlendi ve analiz sonuçlarına ait değerler Çizelge 4.10 de verildi. Bu analizlere ait spektrumlar Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37 de görülmektedir. Bileşik 3'ün fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve sonuçlara ait değerler Çizelge 4.10 da verildi.



Şekil 4.34. 3'ün sentez reaksiyon denklemi

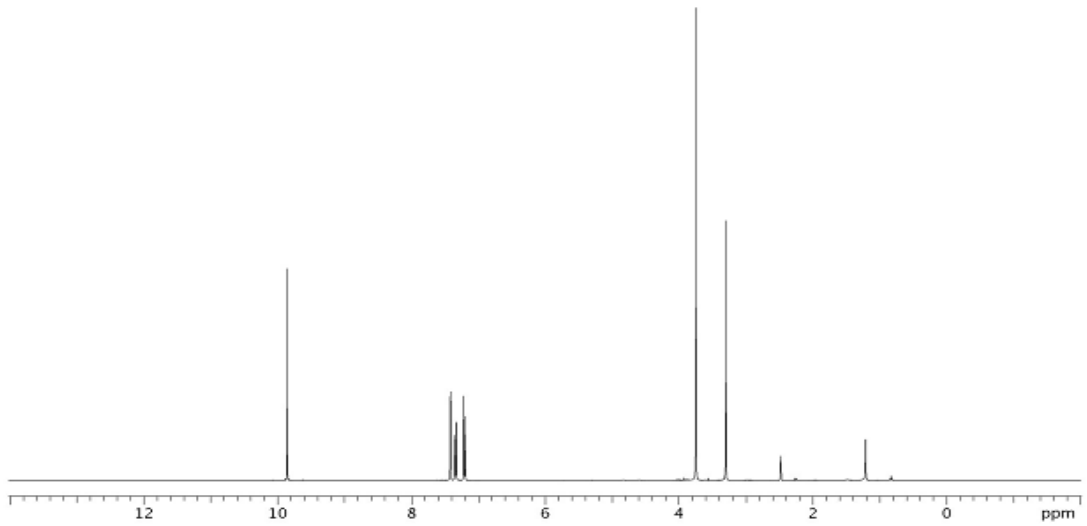
Çizelge 4.10. 3'ün IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri Dalga boyu(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P	
1692 cm^{-1} (HC=O) 1186, 1147, 1116 cm^{-1} (P=N) 947 cm^{-1} (P-O-Aril)	9.40 ppm (H-C=N) 7.20-7.60 ppm (Aromatik H) 3.80 ppm (H ₃ CO)	8.0 ppm	259(4.86), 302(4.53)
			Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
			-
			Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
			-

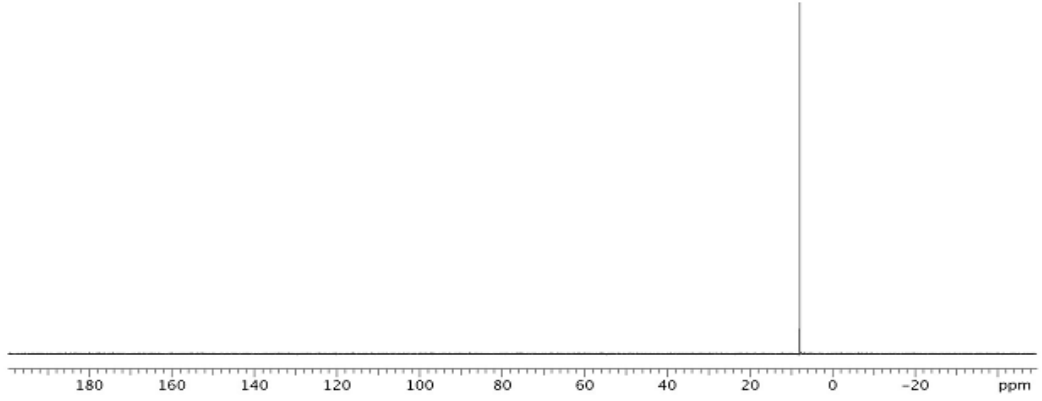


Şekil 4.35. 3'ün IR spektrumu

3'ün IR spektrumunda HC=O, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.10 da verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olduğu ve fosfazene fenoksi grup bağlı olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.36. 3'ün ¹H NMR spektrumu

3'ün ¹H NMR spektrumunda formil, aromatik ve metoksi proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.10 da verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında formil ve metoksi grup içeren aromatik yapının olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.37. **3**'ün ³¹P NMR spektrumu

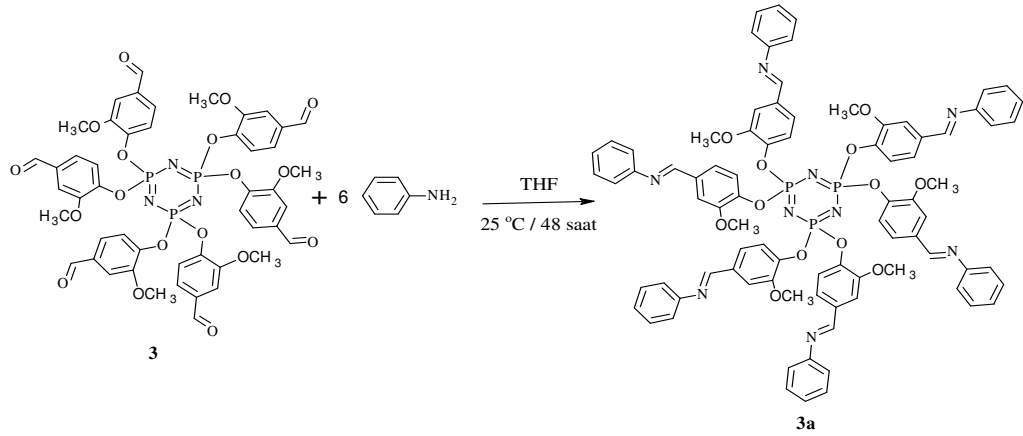
3'ün ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu pike ait değer Çizelge 4.10 da verildi. Bu analiz sonucundan bileşikte kimyasal çevresi aynı tek bir fosfor olduğu anlaşıldı.

Bileşik **3**'ün analizlerinden, bileşik **3** için önerilen yapının olduğu anlaşıldı.

3'ün fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.10 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen iki pikin π - π^* elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayısının 1000 üzerinden olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloremetredeki analizinde floresan emisyon piki görülmediğinden bileşik **3**'ün floresan özellik göstermediği anlaşıldı.

4.3.1. Hekza[2-metoksi-4-{(fenilimino)metil}-fenoksi]siklotrifosfazen (**3a**)

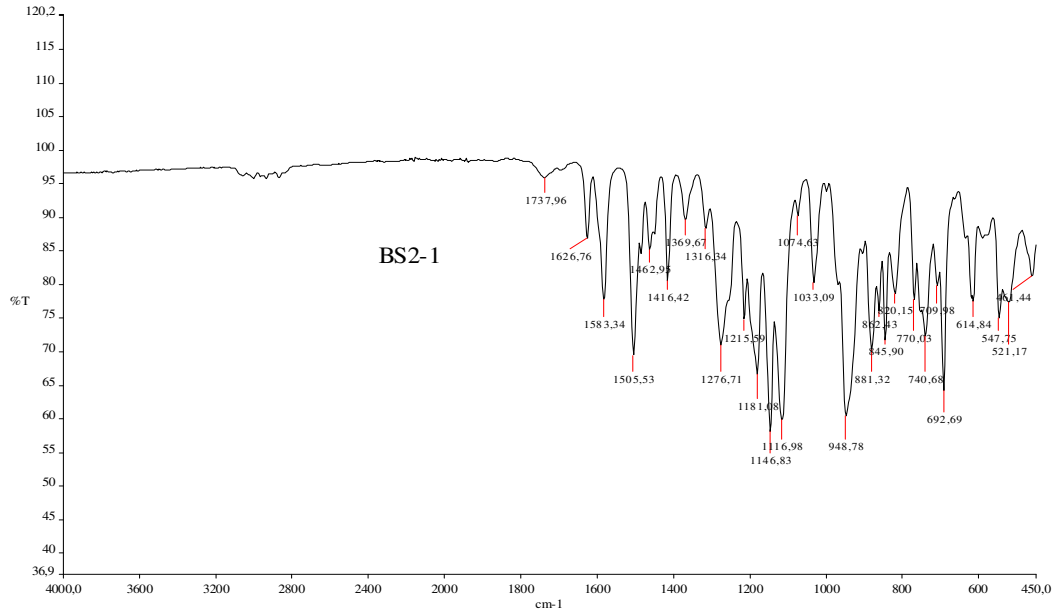
Bileşik **3** ile anilinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.38). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için anilin bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin **3a** yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.11 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde belirlendi.



Şekil 4.38. 3a'nın sentez tepkimesi

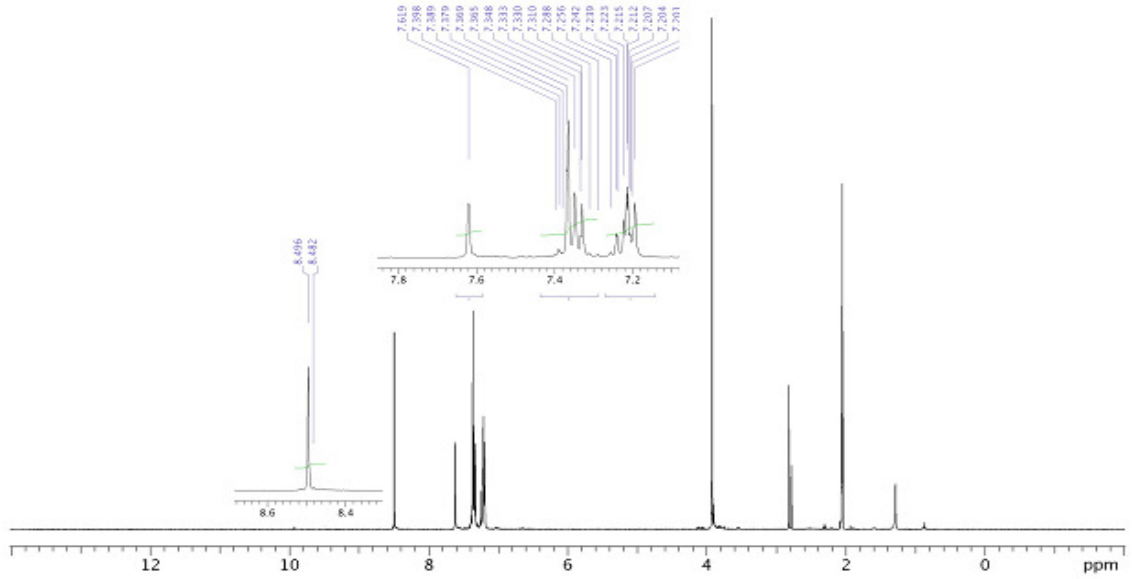
Çizelge 4.11. 3a IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$	
	^1H	^{31}P				
1627 cm^{-1} (HC=N) 1215, 1181, 1147 cm^{-1} (P=N) 949 cm^{-1} (P-O-Aril)	8.49 ppm (H-C=N) 7.60-7.20 ppm (Ar H) 3.98 ppm (H_3CO -)	9.14 ppm			236(4.87), 268(5.10)	
			Teor.	Bul.	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)	
			%C	67.60		64.12
			%H	4.86		4.88
			%N	8.45	8.264	260(7.66)
					Floresan Değerleri Em (nm, logϵ)	
					607(7.64)	



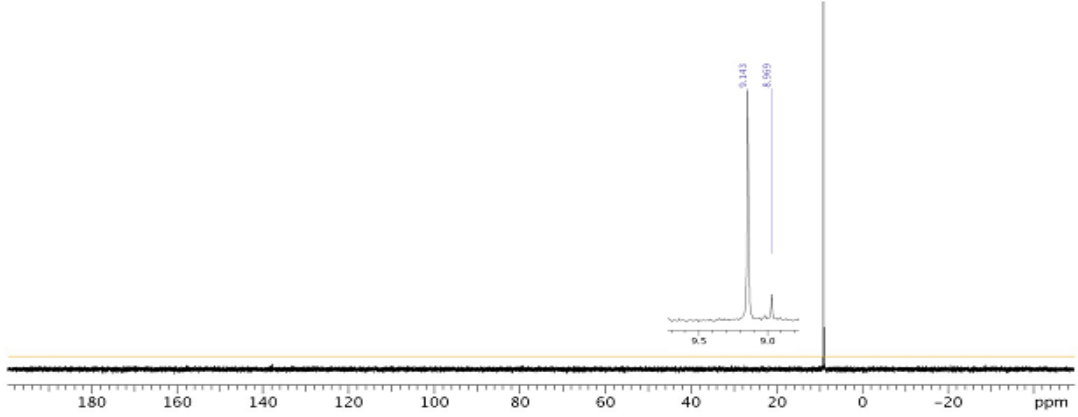
Şekil 4.39. 3a'nın IR spektrumu

3a'nın IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.11 de verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} arasında pik çıkmamasından bileşiğin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ pik çıkmamasından da **3a** içerisinde anilinin olmadığı anlaşıldı. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olmadığı, imin olduğu ve fenoksi grubunun olduğu belirlendi.



Şekil 4.40. **3a**'nın ^1H NMR spektrumu

3a'nın ^1H NMR spektrumunda imin, aromatik ve metoksi proton pikleri görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.11 de verildi. NMR analizi DMSO dalındığından 2 ppm de DMSO protonları ve 3 ppm de DMSO da suya ait proton pikleri görüldü. Spektrumda formil proton piki görülmemesinden bileşik **3a**'nın yapısında formil olmadığı anlaşıldı. spektrumda 3 ppm de suya ait proton piki görünmesi bileşiğin su çekici özelliğinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41. 3a'nın ³¹P NMR spektrumu

3a'nın ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu pike ait değer Çizelge 4.11 de verildi. Bu pikten fosfazen halkasındaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu belirlendi.

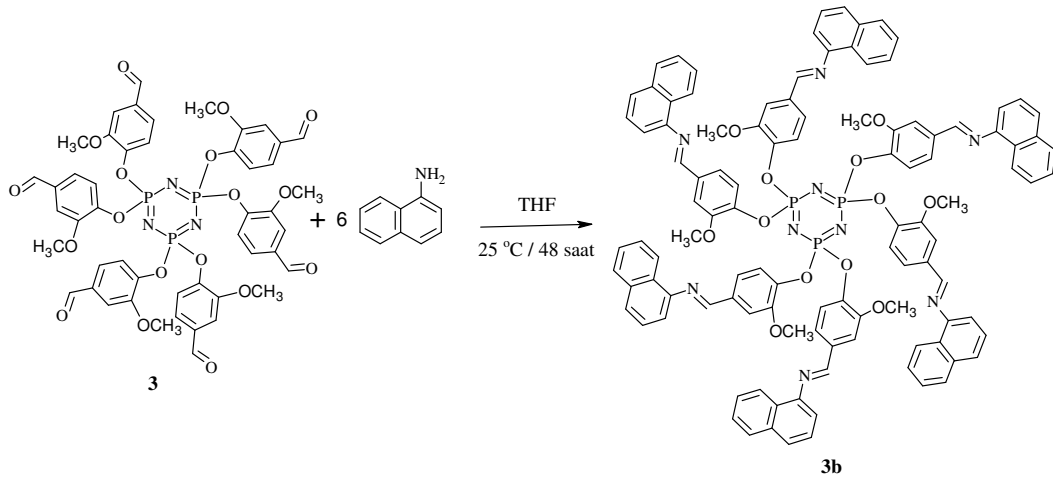
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerleri %C hariç diğer elementler uyumlu olduğu görüldü. Analiz değerlerinin %H hariç diğerleri teorik değerden küçüktür. Bu farklılığın bileşiğin su çekme özelliği olduğu NMR spektrumundan anlaşıldı.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3a** yapısında olduğu belirlendi.

3a'nın fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.11 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen iki pikin π - π^* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşik **3a**'nın spektroflore metre analizinde uyarılmaya karşılık floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **3a** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.3.2. Hekza[2-metoksi-4-{(1-naftililimino)metil}sifenoksi]siklotrifosfazen (3b)

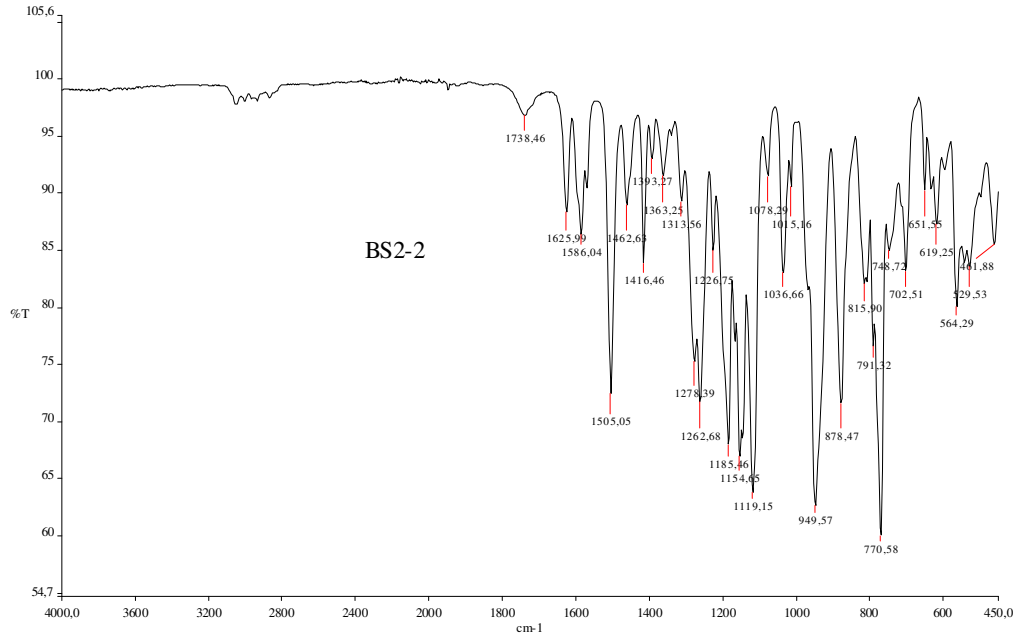
Bileşik 3 ile 1-naftilaminin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.42). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 teki bütün formil gruplarının imine dönüşmesi için 1-naftilamin bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin 3b yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.12 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.42. 3b'nin sentez tepkime denklemi

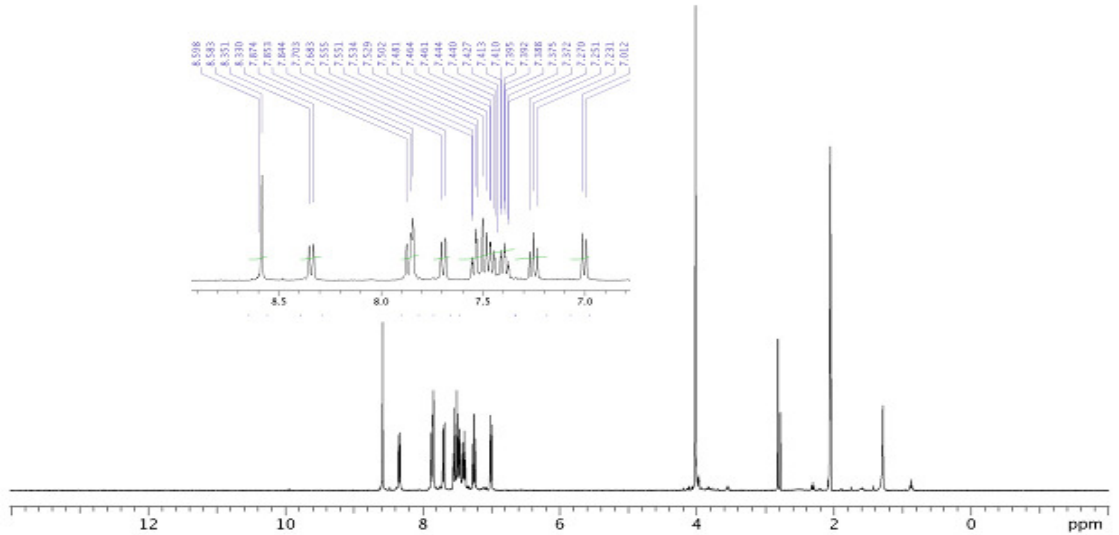
Çizelge 4.12. 3b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz Sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1625 cm^{-1} (HC=N)	8.60 ppm (H-C=N)	9.14 ppm		Teor.	Bul.	236(5.31), 266(5.30), 288(5.24), 343(4.93)
1185, 1155 cm^{-1} (P=N)	8.35-7.00 (Ar H)		%C	72.35	66.39	
950 cm^{-1} (P-O-Aril)	3.98 ppm (H ₃ CO-)		%H	4.72	4.576	
			%N	7.03	6.739	Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
						287(8.26)
						Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
						311(8.26)

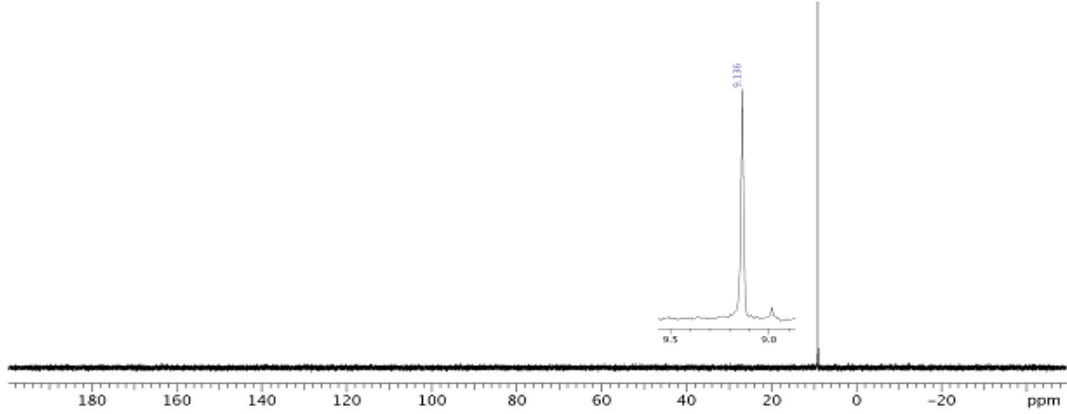


Şekil 4.43. 3b'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.12 de verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} pik görülmediğinden bileşik **3b**'nin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ piki çıkmaması, **3b** içerisinde 1-naftilaminin olmadığını gösterdi. Bu spektrumdan bileşik **3b**'nin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.44. 3b'nin ^1H NMR spektrumu

3b'nin ^1H NMR spektrumunda imin, aromatik ve metoksi proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.12 de verildi. Bileşiğin NMR analizi DMSO da alındığından 2 ppm de DMSO proton piki ve 3 ppm de DMSO da su proton piki görüldü. Spektrumda formil proton piki görülmedi. Bu spektrumdan bileşiğin yapısında formil olmadığı ve imin ve metoksi grup taşıyan aromatik grubun olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.45. **3b**'nin ^{31}P NMR spektrumu

3b'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.12 de verildi. Bu pik fosfazen halkasındaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu gösterdi.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin farklı olduğu görüldü. Bu farkın bileşiğin su çekme özelliğinden kaynaklandığı NMR analiz spektrumundan anlaşıldı.

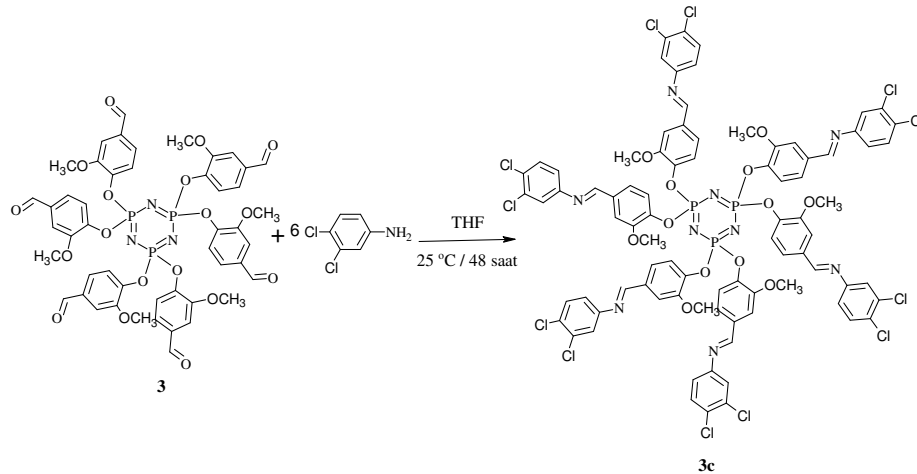
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3b** yapısında olduğu anlaşıldı.

3b'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analizlere ait değerler Çizelge 4.12 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen dört pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore

analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3b** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.3.3. Hekza[2-metoksi-4-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (3c)

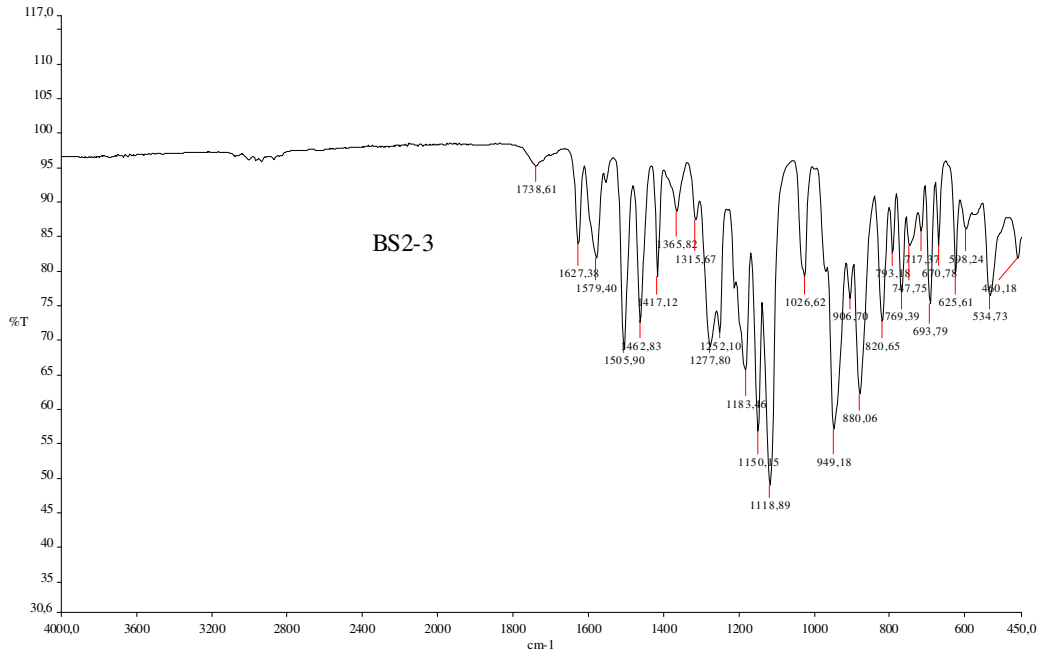
Bileşik **3** ile 3,4-dikloroanilin'in tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.46). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 3,4-dikloroanilin bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin **3c** yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.13 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.46. 3c'nin sentez tepkime denklemi

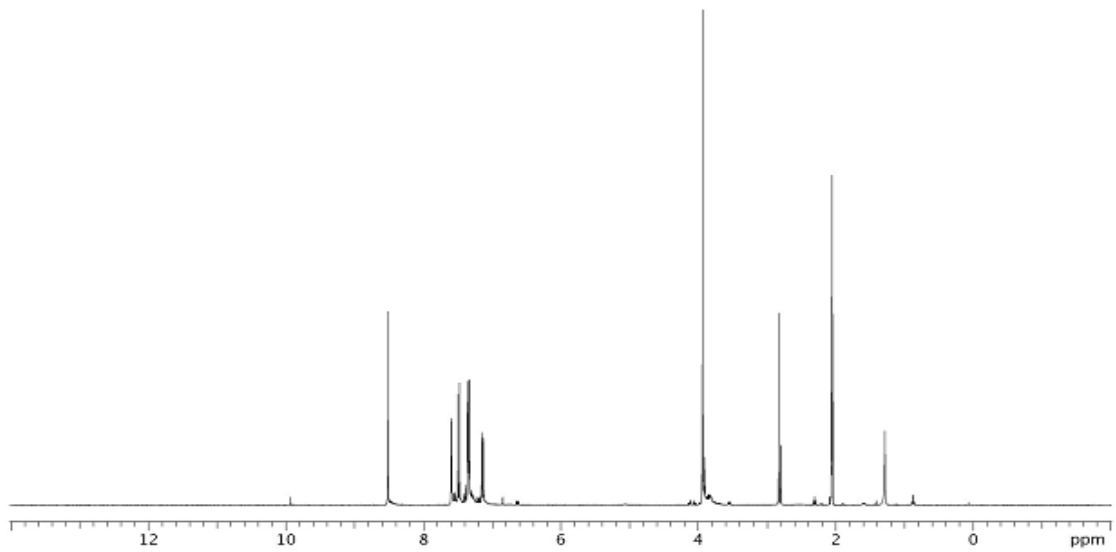
Çizelge 4.13. 3c'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1627 cm^{-1} (HC=N)	8.28 ppm (H-C=N)	9.00 ppm		Teor.	Bul.	237(5.10), 270(5.14), 286(5.14), 323(5.13)
1184, 1150 cm^{-1} (P=N)	7.60-7.20 ppm (Ar H)		%C	52.94	53.24	
949 cm^{-1} (P-O-Aril)	3.97 ppm (H ₃ CO-)		%H	3.17	3.142	
			%N	6.61	6.545	
						258(8.10)
						Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
						309(8.10)

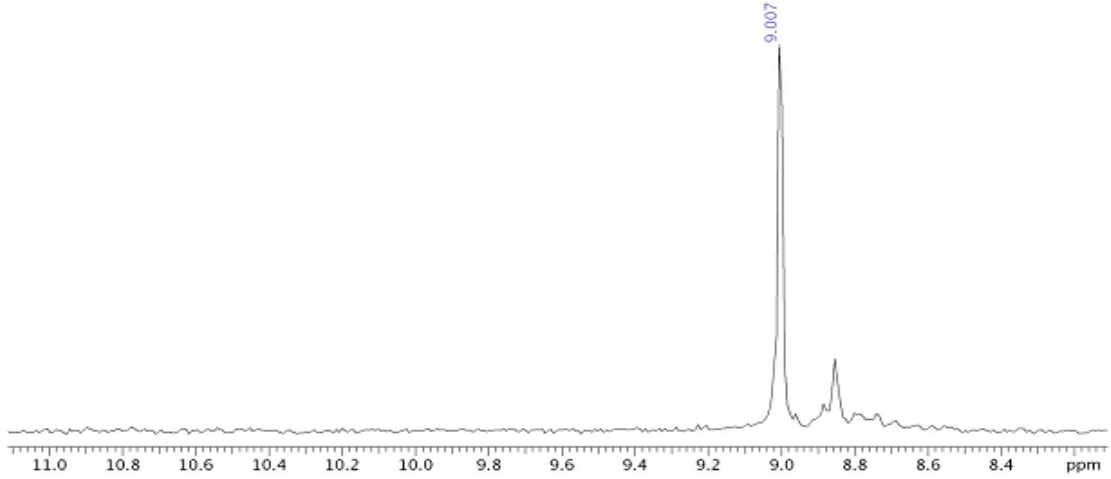


Şekil 4.47. 3c'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.13 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} de pik görülmemesinden bileşik **3c**'nin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ ait pik çıkmaması, **3c** içerisinde 3,4-dikloroanilin olmadığı sonucuna varıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene bağlı fenoksi grubunun olduğu fakat formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.48. 3c'nin ^1H NMR spektrumu

3c'nin ^1H NMR spektrumunda imin, aromatik ve metoksi proton pikleri görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.13 te verildi. Bileşiğin NMR analizi DMSO çözücüsünde alındığından 2 ve 3 ppm deki pikler DMSO ve DMSO daki su protonlarına ait piklerdir. Spektrumda formil proton piki görülemedi. Spektrumdan bileşiğin yapısında formil olmadığı ve imin ve metoksi taşıyan aromatik yapının olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.49. **3c**'nin ^{31}P NMR spektrumu

3c'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.13 te verildi. Bu pik fosfazen halkasındaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu gösterdi.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında kabul edilebilir uyumluk olduğu görüldü. Değerler arasındaki çok küçük farklılığın bileşiğin çektiği su kaynaklandığı NMR spektrumundan anlaşıldı.

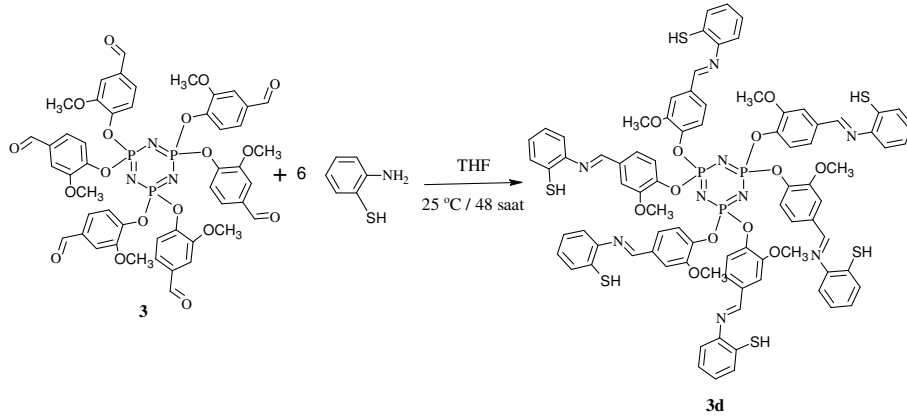
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3c** yapısında olduğu sonucuna varıldı.

3c'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analizlere ait değerler Çizelge 4.13 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen dört pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayıların 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore

analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3c** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.3.4. Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**3d**)

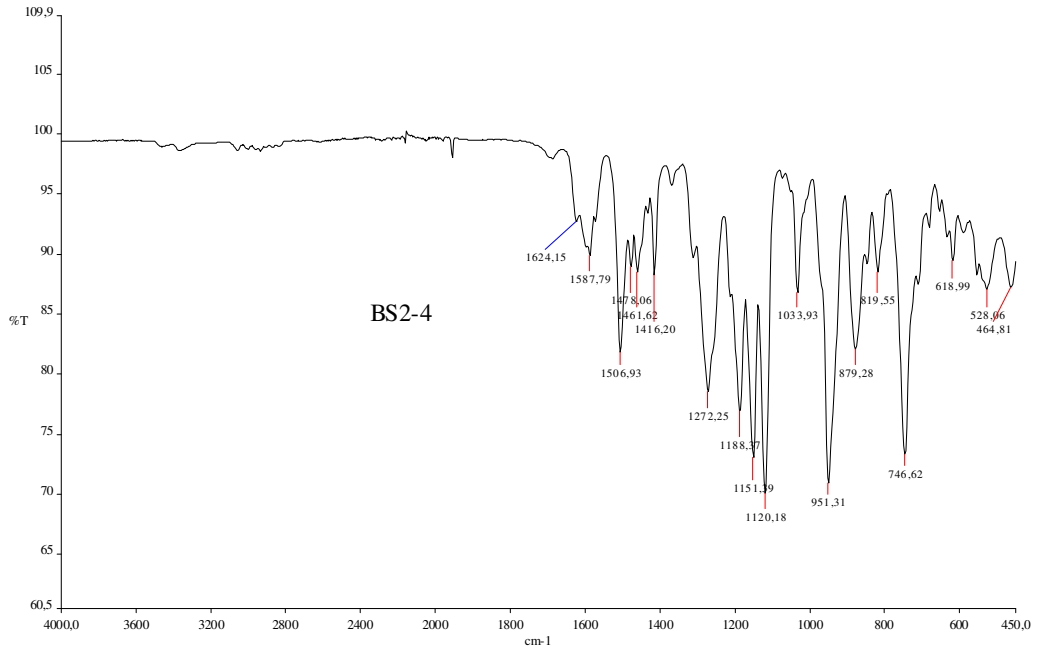
Bileşik **3** ile 2-tiyoanilin'in tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.50). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-tiyoanilin bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin **3d** yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.51, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.14 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.50. 3d'nin sentez tepkimesi

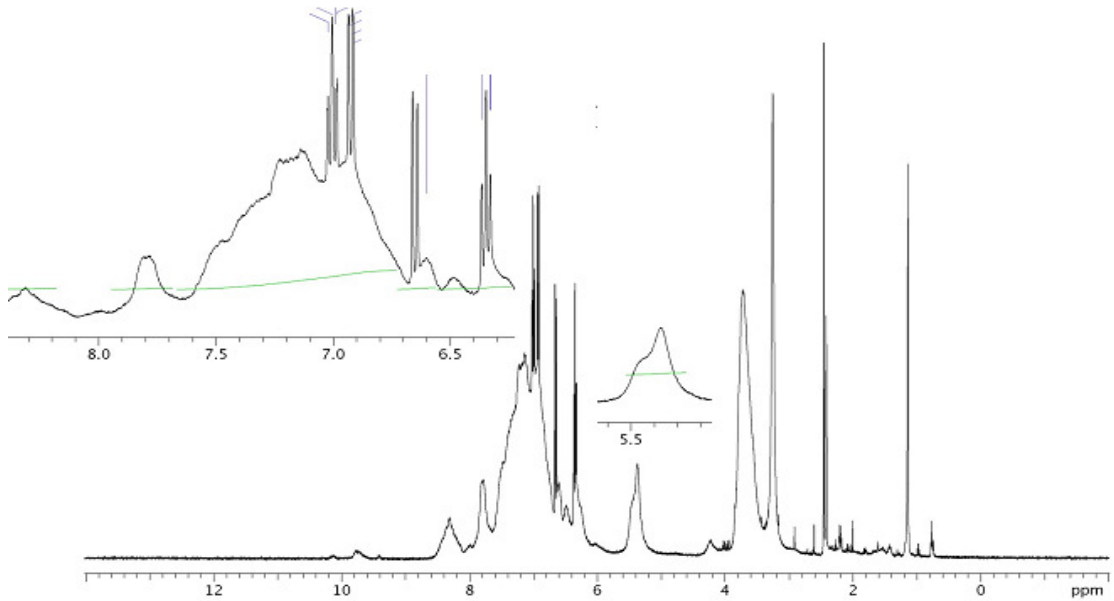
Çizelge 4.14. 3d'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$		
	^1H	^{31}P						
1624 cm^{-1} (HC=N)	8.40 ppm (HC=N)	8.50 ppm	Teor.	Bul.	238(5.19), 268(5.10), 288(5.10)			
1199, 1181, 1171, 1156 cm^{-1} (P=N)	7.78-6.30 ppm (Ar H)					%C	59.88	59.26
957 cm^{-1} (P-O-Aril)	5.37 ppm (H-S-)					%H	4.31	4.073
	3.98 ppm (H ₃ CO-)					%N	7.48	7.753
			%S	11.42	13.02			
					260(8.95)			
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$			
					314(7.94)			

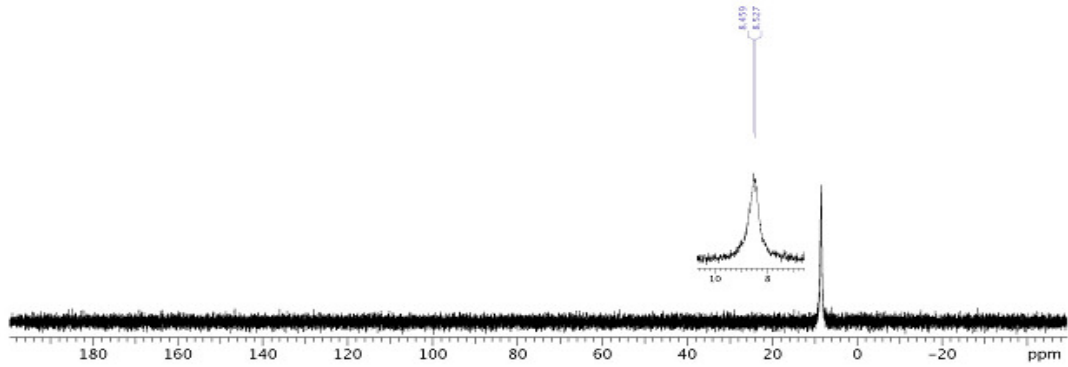


Şekil 4.51. 3d'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.14 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} de pik görülmemesinden bileşik **3d** yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH₂ pik çıkmamasından **3d** içerisinde 2-tiyoanilin olmadığı anlaşıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu fakat formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.52. 3d'nin ¹H NMR spektrumu

3-d'nin ^1H NMR spektrumunda imin, aromatik, tiyol ve metoksi proton pikleri görülmekte ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.14 te verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında formil olmadığı ve imin, metoksi ve tiyol taşıyan aromatik yapının olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.53. **3d**'nin ^{31}P NMR spektrumu

3d'nin ^{31}P NMR spektrumunda geniş bir pik görülmektedir. Bu pikin geniş çıkması yapıda farklı kimyasal çevreye sahip fosfor olduğundan kaynaklanmadığı IR ve NMR spektrumundan anlaşıldı. Bu pikin geniş çıkmasının nedenin fosfora bağlı organik gruplarının simetrisi ile ilgili olduğu düşünüldü.

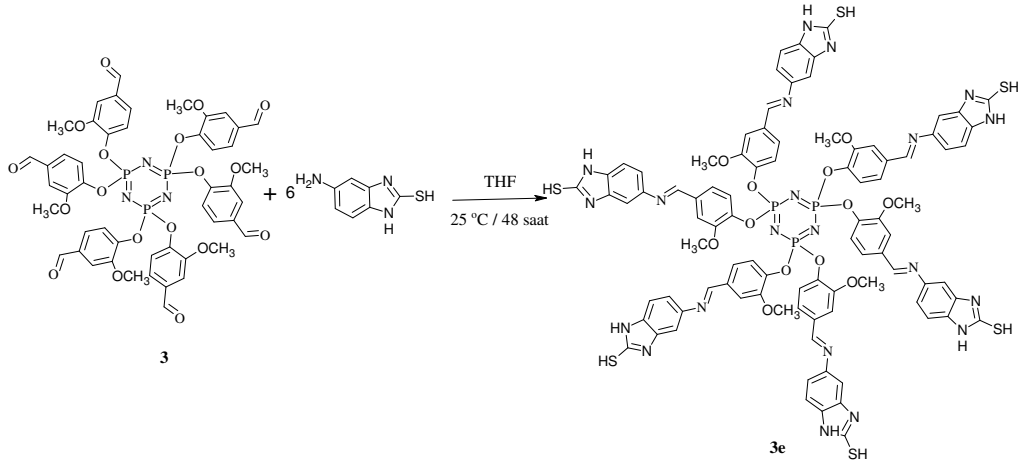
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler %S hariç diğerlerinin uyumlu olduğu görüldü. Bu elementin ölçülen değerinin %2 teorik değerden büyük çıkmasının nedeni cihazdan kaynaklandığı düşünüldü.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3d** yapısında olduğu anlaşıldı.

3d'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.14 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflorete analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3d** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.3.5. Hekza[2-metoksi-4-{(2-tiyol-1H-imidazol-5-ilimino)metil}fenoksi] siklotrifosfazen (3e)

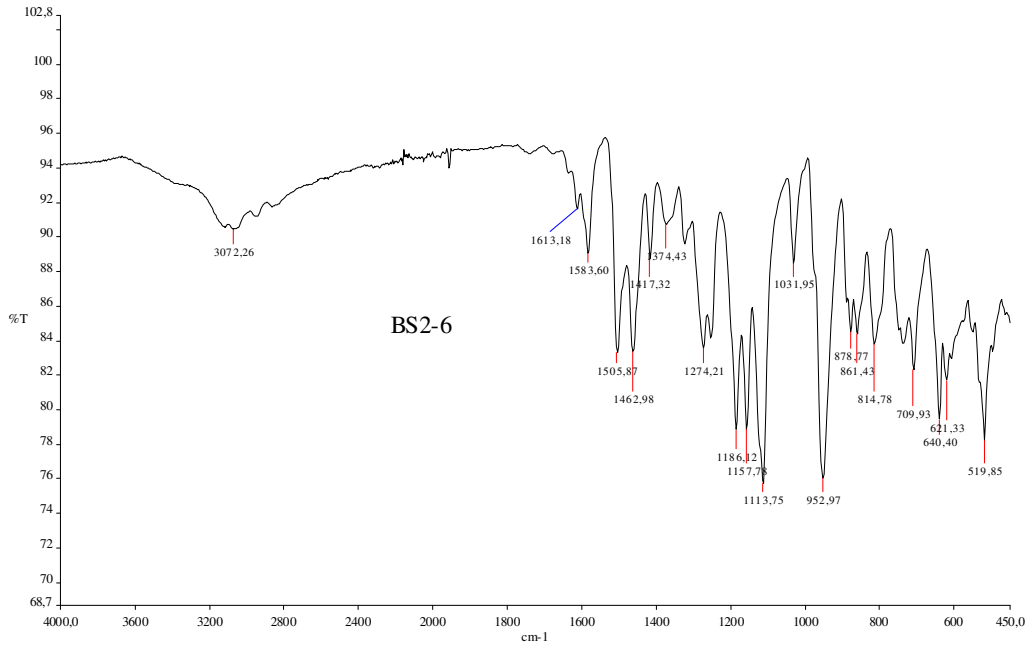
Bileşik 3 ile 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.54). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-2-tiyol-1H-imidazol bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin 3e yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.55, Şekil 4.56 ve Şekil 4.57 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.15 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.54. 3e'nin sentez tepkime denklemi

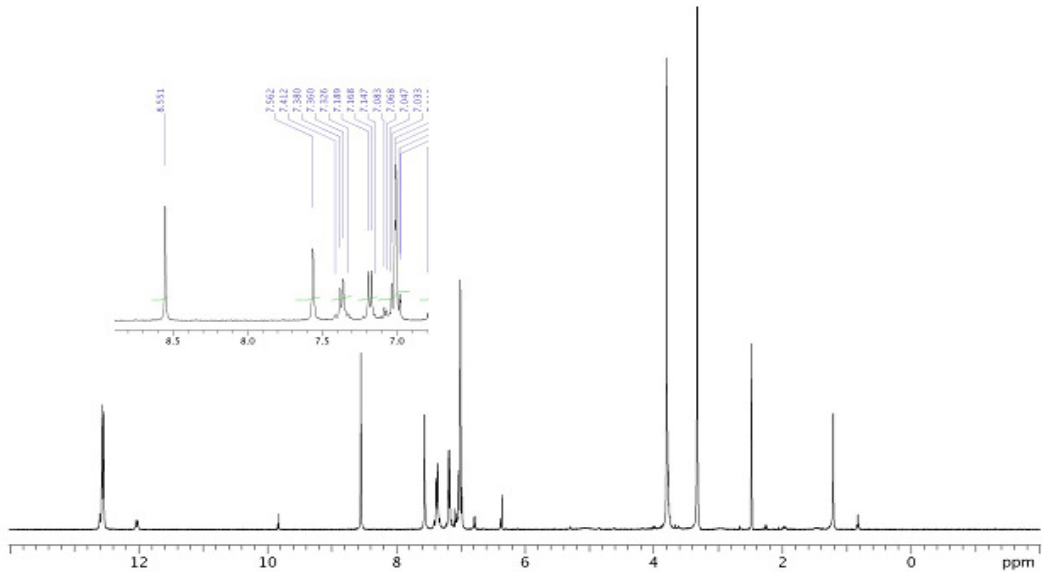
Çizelge 4.15. 3e IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P				
3200 cm^{-1} (OH)	12.5 ppm (N-H ve SH)	8.54 ppm		Teor.	Bul.	266(5.24), 288(5.18), 323(5.13), 361(5.18)
1636 cm^{-1} (C=N)	8.55 ppm (H-C=N)		%C	56.15	53.10	
1613 cm^{-1} (HC=N)	7.5-7.0 ppm (Ar H)		%H	3.77	4.201	
1186, 1158, 1114 cm^{-1} (P=N)	3.80 ppm (H ₃ CO-)		%N	15.28	13.77	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)
953 cm^{-1} (P-O-Aril)			%S	9.99	9.119	
					283(7.66)	
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$	
					306(7.76)	

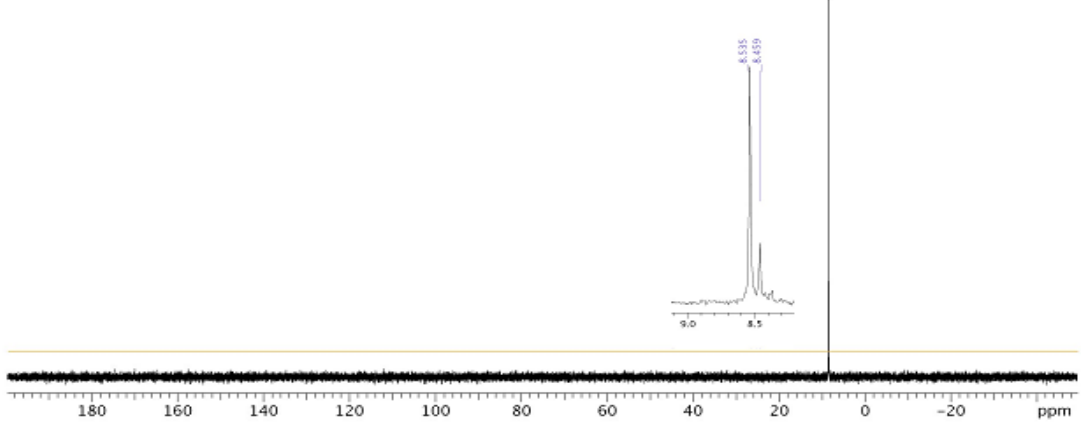


Şekil 4.55. 3e'nin IR spektrumu

Bileşğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.15 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} de pik görünmemesinden bileşik **3e**'nin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH₂ pik çıkmamasından **3e** içerisinde 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün olmadığı sonucuna varıldı. Spektrumdan bileşğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubun bağlı olduğu ve formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.56. 3e'nin ¹H NMR spektrumu

3e'nin ^1H NMR spektrumunda imidazol NH, tiyol, imin, aromatik ve metoksi proton pikleri görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.15 te verildi. Spektrumda formil proton piki görülmedi. Bileşiğin NMR analizi DMSO çözücüsünde alındı. Bileşiğin çektiği suya ait pik 3.00 ppm de görünmektedir(DMSO çözücüsünde).



Şekil 4.57. **3e**'nin ^{31}P NMR spektrumu

3e'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.15 te verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında kimyasal çevresi aynı olan tek fosfor olduğu anlaşıldı.

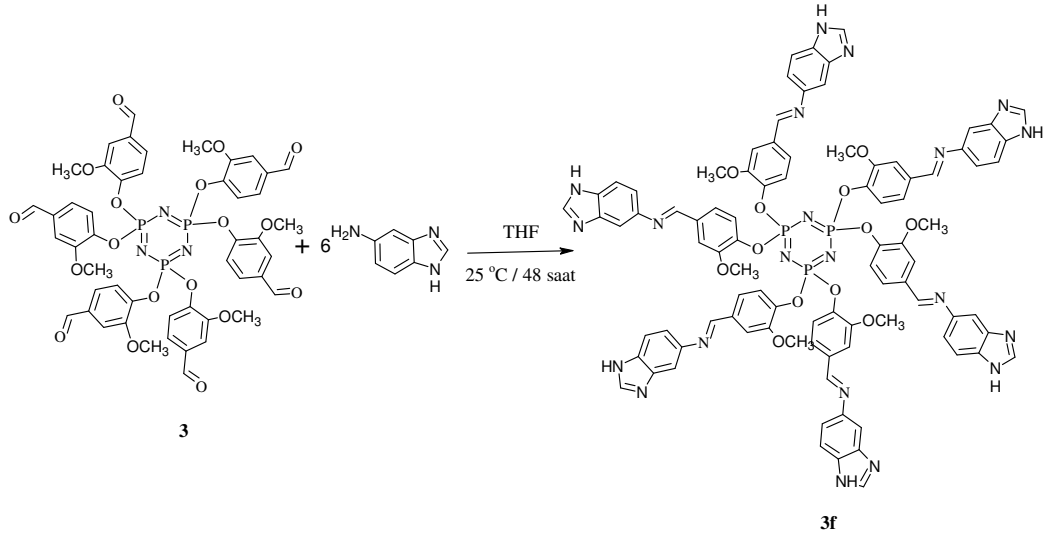
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında çok büyük fark bulunmamaktadır. %H değeri teorik değerden büyük iken diğer elementlere ait analiz değerleri teorik değerden küçüktür. Bu sonuçtan ve NMR spektrumundan bileşiğin su çekme özelliği olduğu belirlendi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3e** önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

3e'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analizlere ait değerler Çizelge 4.15 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen dört pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloreometre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3e** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

4.3.6. Hekza[2-metoksi-4-{{(1H-imazol-5-ilimino)metil}fenoksi}siklotrifosfazen (3f)

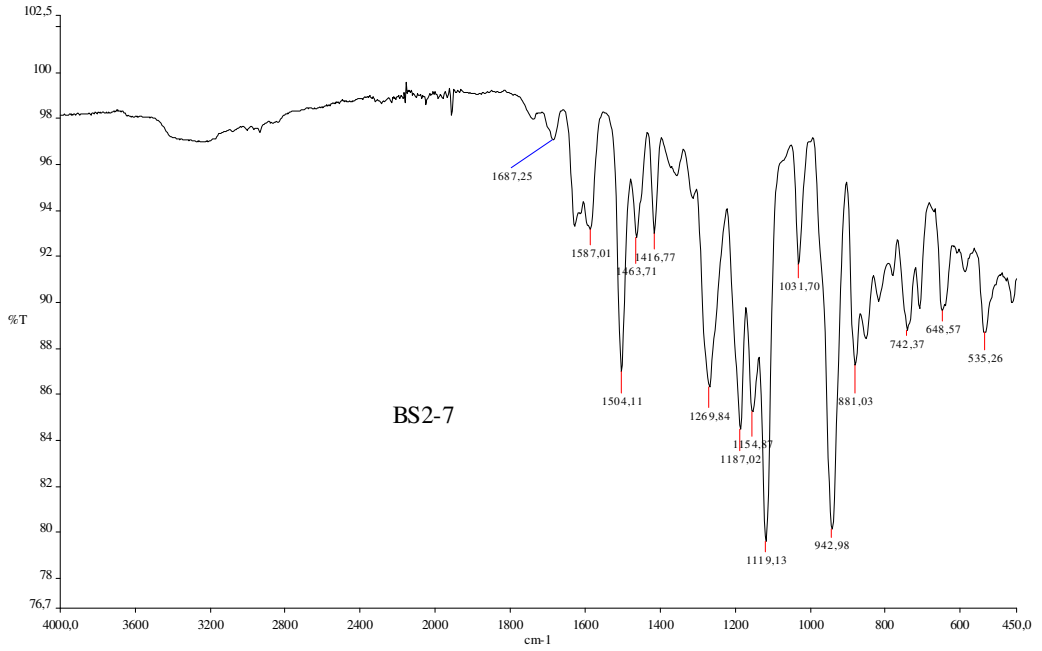
Bileşik 3 ile 5-amino-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.58). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-1H-imidazol bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden 3f yapısının yapısını belirlemede IR ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. Analize ait spektrum Şekil 4.59 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.16 da verildi. Bileşik çözünmediğinden dolayı fotofiziksel özellikleri de belirlenemedi.



Şekil 4.58. 3f'nin sentez tepkime denklemi

Çizelge 4.16. 3f bileşiğine ait IR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole Görünür Alan Değerleri nm, logε		
	¹ H	³¹ P					
1636 cm ⁻¹ (HC=N) 1625 cm ⁻¹ (HC=N) 1187, 1154, 1119 cm ⁻¹ (P=N) 943 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	Çözünmediğinden çekilmedi			Teor.	Bul.	Çözünmediğinden çekilmedi	
			%C	62.39	60.41		Floresan değerleri Ex (nm, logε)
			%H	4.19	4.214		
			%N	16.98	15.04	Çözünmediğinden çekilmedi	
						Floresan Değerleri Em (nm, logε)	
						Çözünmediğinden çekilmedi	



Şekil 4.59. 3f'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.16 da verildi. Bu spektrumda formil piki görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **3f** içerisinde 5-amino-1H-imidazolün olmadığı anlaşılmaktadır.

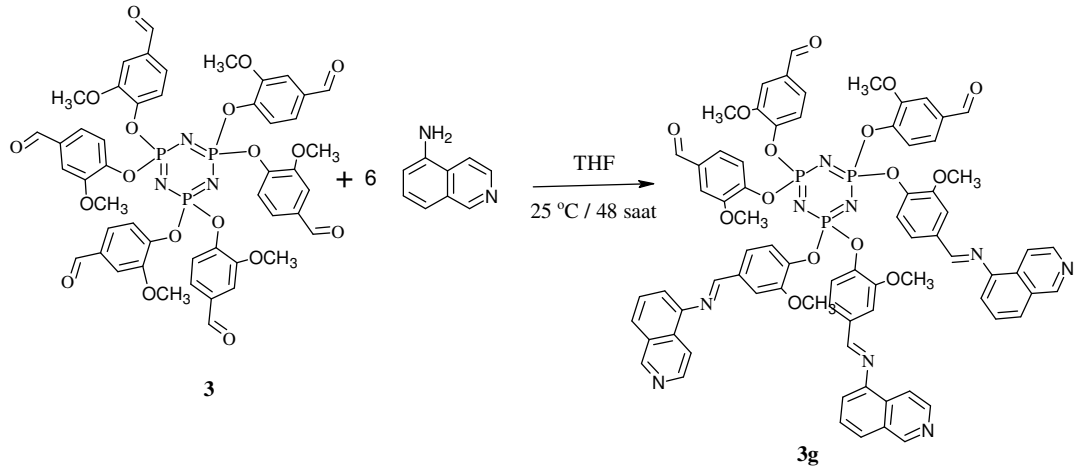
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında büyük fark görünmemektedir. %H değeri teorik değerden büyük çıkarken diğer elementlere ait değerler teorik değerden küçüktür. Bu sonuç bileşiğin su çekme özelliğinden kaynaklandığı düşüldü.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3f** yapısında olduğu anlaşıldı.

3f hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenmedi.

4.3.7. 2,2,4-tri[2-metoksi-4-{{(izoquinonil-5-ilimino)metil}}fenoksi]-4,6,6-tri[2-metoksi-4-formil-fenoksi]siklotrifosfazen (3g)

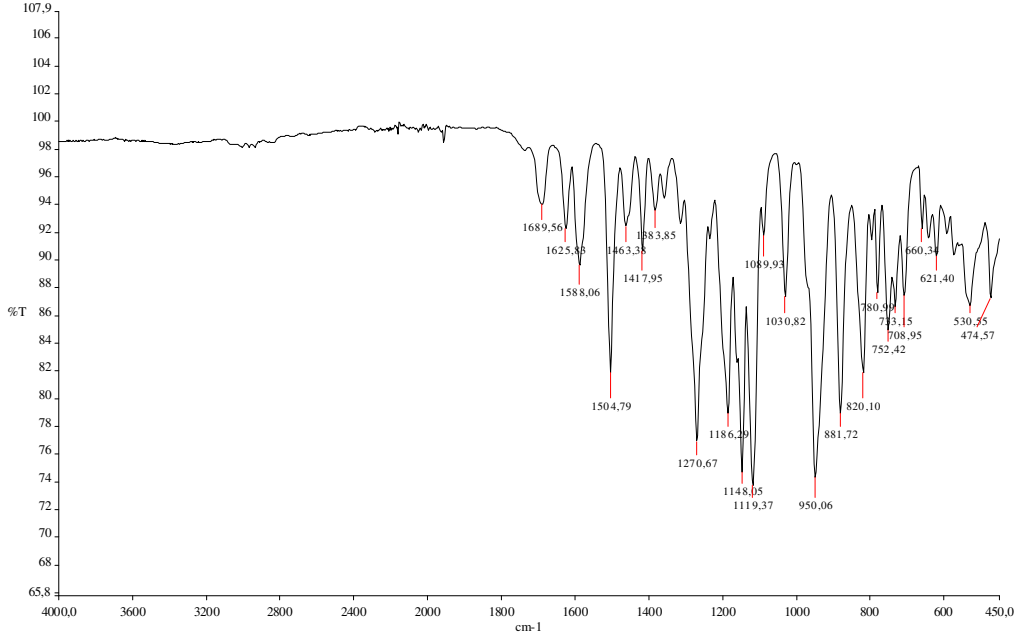
Bileşik **3** ile 5-amino-izoquinolinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.60). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-izoquinolin bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Safılaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin analizinden **3g** yapısında olduğu belirlendi. Analize ait spektrumlar Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve Şekil 4.63 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.17 de görülmektedir. Bileşik fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.60. 3g'nin sentez tepkimesi

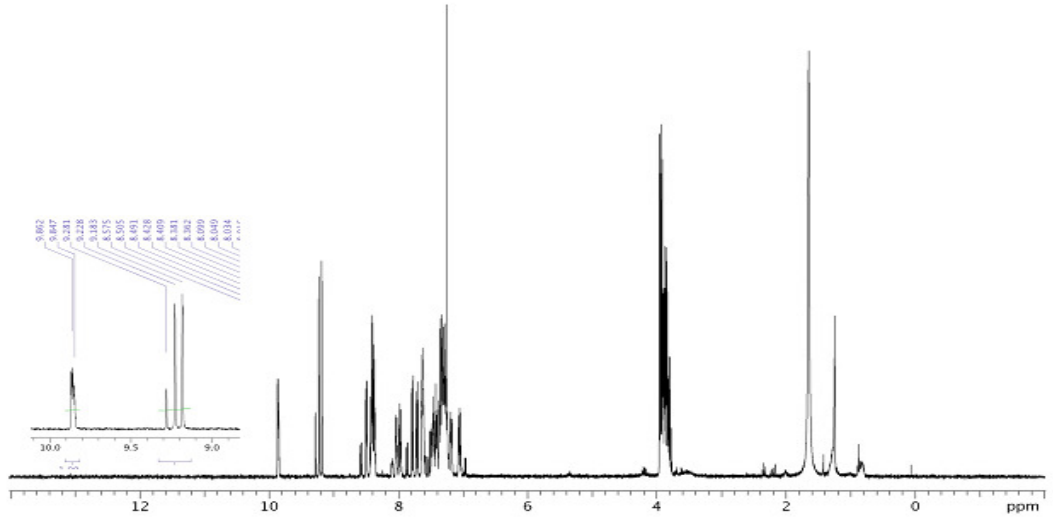
Çizelge 4.17. 3g IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1689 cm^{-1} (HC=O)	9.85 ppm (H-C=O)	8.6-8.1 ppm Üçlü ve ikili pikler		Teor.	Bul.	336, 264, 311
1625 cm^{-1} (HC=N)	9.22 ppm (HC=N)		%C	63.43	64.88	
1186, 1148 cm^{-1} (P=N)	8.50 ppm (HC=N)		%H	4.26	4.183	
950 cm^{-1} (P-O-Ar)	8.0-7.0 ppm 8Ar H)		%N	8.88	7.782	Floresan Değerleri Ex (nm, log ϵ)
	3.94 ppm (H ₃ CO-)					
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$	607



Şekil 4.61. 3g'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda yapıya ait önemli olan HC=O, iki HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.17 de verildi. Spektrumda 1689 cm^{-1} de HC=O bağın ait pik görüldüğünden dolayı bileşik **3g**'nin yapısında formil olduğu anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında -NH_2 pik çıkmamasından **3g** içerisinde 5-amino-izoquinolinin olmadığı anlaşıldı. spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olduğu anlaşıldı.



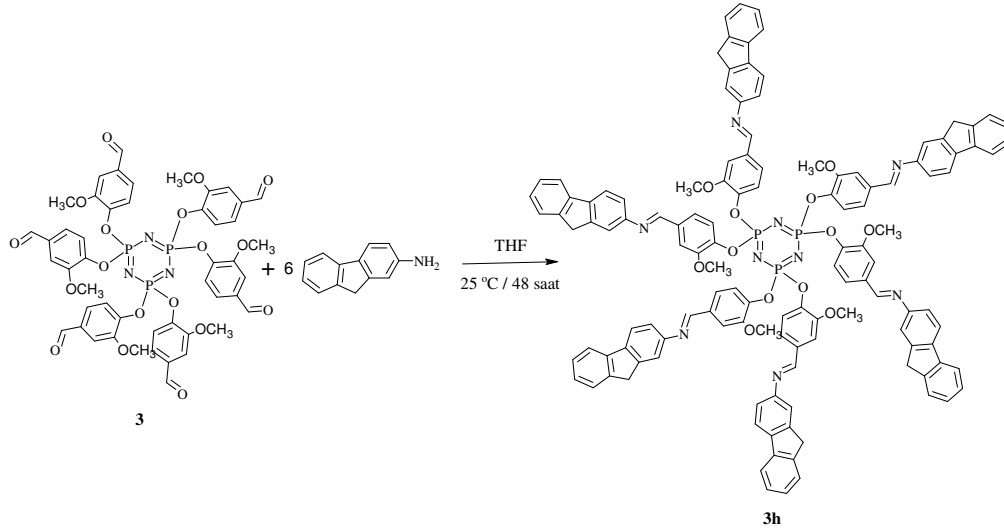
Bileşğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında çok büyük farklar olmadığı görüldü. Bu sonuca göre de **3g** için önerilen yapının uygun olduğu anlaşıldı.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşğin önerilen **3g** yapısında olduğu sonucuna varıldı.

3g'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.17 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin π - π^* elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşğin spektroflorete analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görülmesinden **3g** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

4.3.8. Hekza[2-metoksi-4-{(9H-fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (3h)

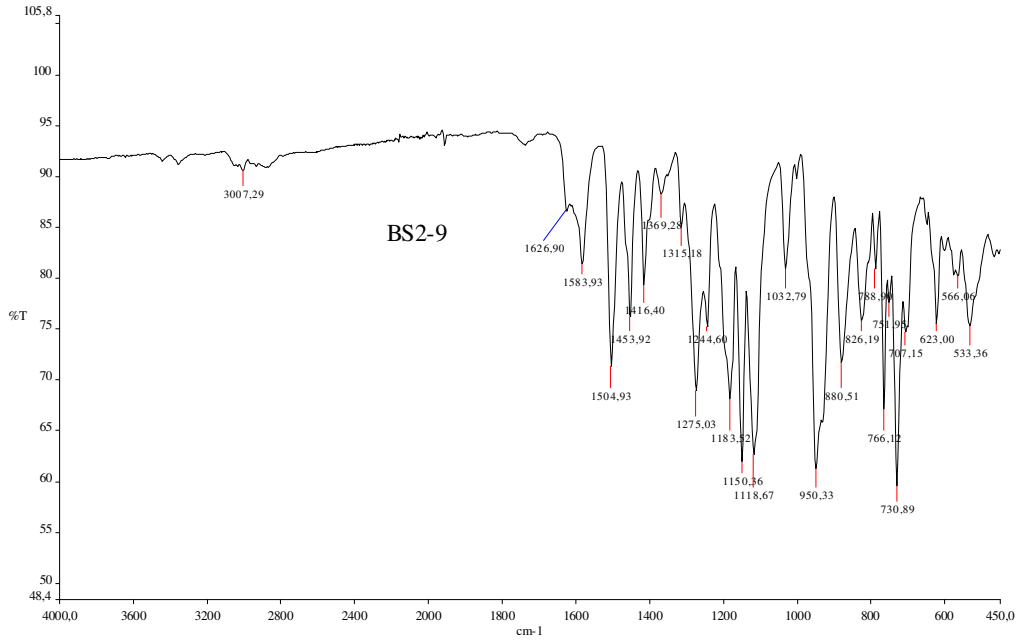
Bileşik **3** ile 2-aminofluorenin tepkimesi THF çözücüsünde 3 damla formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.64). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** teki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-aminofluoren bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşğin analizinden **3h** yapısında olduğu belirlendi. Analize ait spektrumları Şekil 4.65, Şekil 4.66 ve Şekil 4.67 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.18 de verildi. Bileşğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.64. 3h'nin sentez tepkimesi

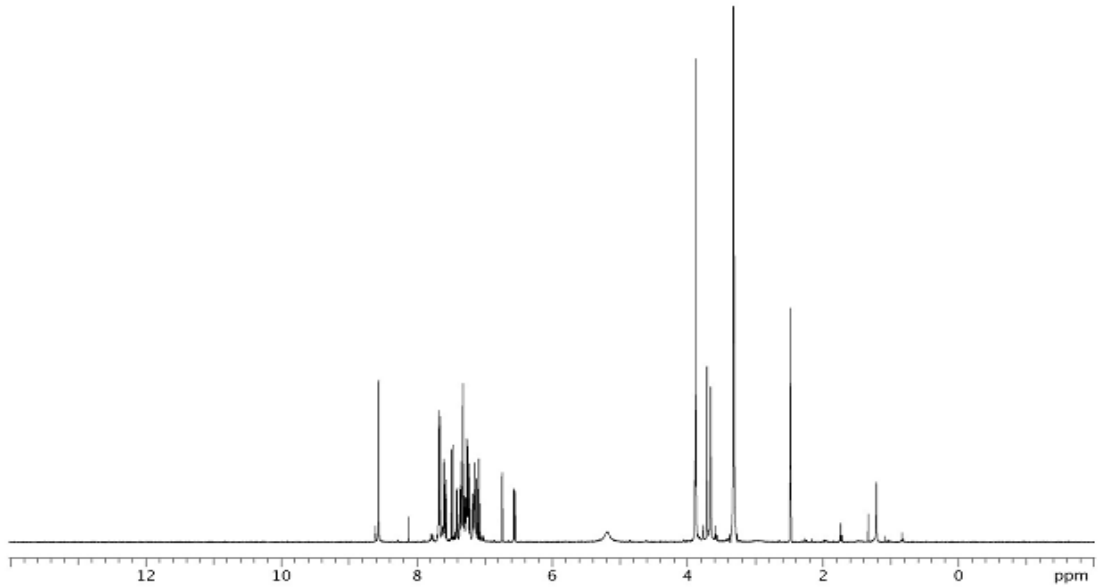
Çizelge 4.18. 3h IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	^1H	^{31}P				
1626 cm^{-1} (HC=N)	8.56 ppm (HC=N)	8.99 ppm		Teor.	Bul.	236(), 289(), 343()
1183, 1150 cm^{-1} (P=N)	7.7-7.0 ppm (Ar H)		%C	74.88	75.16	Floresan Değerleri Ex (nm, logϵ)
950 cm^{-1} (P-O-Aril)	3.97 ppm (H ₃ CO-)		%H	4.79	4.72	
	3.6 ppm (-H ₂ C-)		%N	6.24	6.16	283()
					Floresans Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$	
					307()	

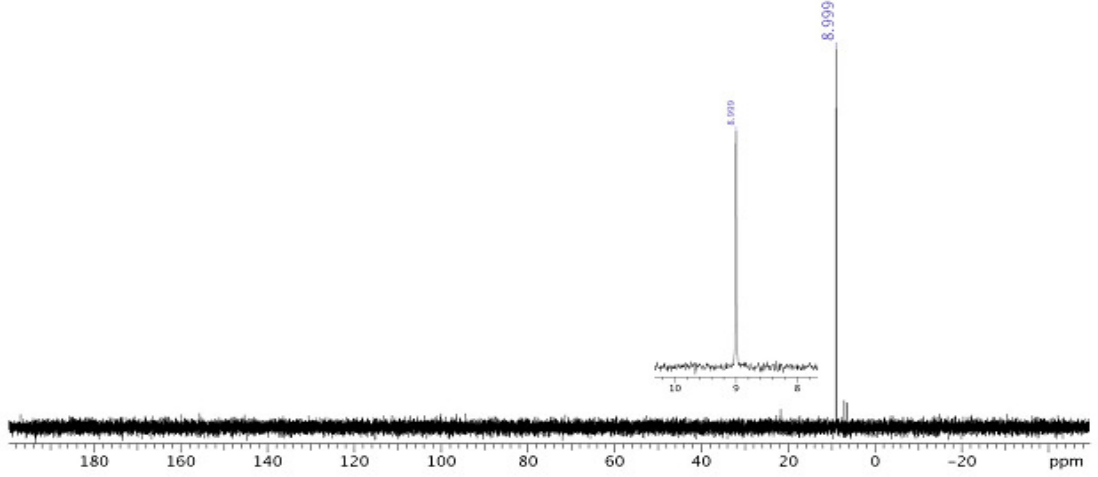


Şekil 4.65. 3h'nin IR spektrumu

Bileşiğin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.18 de verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680 cm^{-1} pik görünmemesinden bileşiğin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300 cm^{-1} civarında $-\text{NH}_2$ pik çıkmamasından **3h** içerisinde 2-aminofluorenin olmadığı anlaşıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.66. 3h'nin ^1H NMR spektrumu

3h'nin ^1H NMR spektrumunda imin, aromatik, metoksi ve $-\text{CH}_2-$ proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.18 de verildi. NMR analizi DMSO da alındığından, spektrumda DMSO proton piki 2.4 ppm de ve DMSO da su proton piki 3.0 ppm de görüldü. Bileşiğin su çekme özelliği olduğu anlaşıldı



Şekil 4.67. **3h**'nin ^{31}P NMR spektrumu

3h'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli bir pik görülmesinden bileşiğin yapısındaki fosforlara aynı grupların bağlı olduğu anlaşıldı. Bu spektrumda önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler arasında çok büyük farklar olmadığı görüldü. Bu analiz sonucuna göre, bileşiğin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin önerilen **3h** yapısında anlaşılmaktadır.

3h'nin fotofiziksel özellikleri THF deki çözeltisinde belirlendi ve analizlere ait değerler Çizelge 4.18 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlere ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görülmesinden **3h** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit ve 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehitin tepkimeleri K_2CO_3 varlığında oda şartlarında gerçekleştirildiğinde de iyi verimde hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen türetileceği anlaşıldı. Yani bu tür tepkimeler için havasız ortam şartlarının sağlanmasına ihtiyaç olmadığı ve tepkimede kullanılan bütün maddelerin saflaştırılmadan kullanılabilmesi anlaşıldı. Aynı şekilde formil taşıyan organofosfazenlerden imin taşıyan organofosfazenlerin türetilmesinde de oda şartlarının yeterli olduğu görüldü.

Formil taşıyan fenoksi substitüe siklotrifosfazenlerin primer aminlerle tepkimelerin imin taşıyan organofosfazen türetmek mümkün olduğu görüldü. Fakat bazı aminlerden formil taşıyan organofosfazendeki formillerin tamamının imine dönüşmediği belirlendi. Organofosfazendeki formillerin tamamının imine dönüşmemesi formil taşıyan organofosfazenin ve aminin yapılarına bağlı olduğu sonucuna varıldı.

İmin veya formil taşıyan organofosfazenlerden bazıları floresan özellik gösterirken bazıları da floresan özellik göstermediği belirlendi. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği görünür bölgede floresan özellik gösterdi belirlendi. Organofosfazenlerin floresan özellik göstermesi aminin yapısına bağlı olmadığı anlaşıldı. Örneğin, aynı aminin kullanıldığı **2a** ve **3a** bileşiklerinden **2a** floresan özellik göstermez iken **3a** bileşiği görünür bölgede floresan özellik göstermektedir. Dolayısıyla bir organofosfazenin floresan özellik gösterip göstermeyeceği yapıya bakılarak önceden tahmin edilemeyeceği sonucuna varıldı. Sentezlenen bileşiklere ait floresan değerleri ve kullanılan amin Çizelge 5.1 de verildi. Çizelgede de görüldüğü gibi emisyonlara ait uyarılmaların tamamı ultraviyole bölgesindedir. Floresan ölçüm esansında uyarılma için emisyon, emisyon için uyarılma analizleri yapıldı. Bu analizlerde aynı pikler elde edildi.

Çizelge 5.1. Bileşik 1 ve sentezlenen bileşiklere ait floresan değerleri

Bileşik	Kullanılan amin	Floresan dalga boyları (nm)	
		Uyarılma(Ex)	Yayılan(Em)
1	-	268	608
2	-	296	320
2a	Anilin	-	-
2b	1-naftilamin	261	615
2c	3,4-dikloroanilin	-	-
2d	2-tiyolanilin	261	616
2e	5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol	283	307
2f	5-amino-1H-benzimidazol	Çözünmedi	Çözünmedi
2g	5-aminoizoquinolin	-	-
2h	2-aminofluoren	Çözünmedi	Çözünmedi
3	-	-	-
3a	Anilin	260	607
3b	1-naftilamin	287	311
3c	3,4-dikloroanilin	258	309
3d	2-tiyolanilin	260	314
3e	5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol	283	306
3f	5-amino-1H-benzimidazol	Çözünmedi	Çözünmedi
3g	5-aminoizoquinolin	262	607
3h	2-aminofluoren	283	307

KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and RIDING, G. H., 1987. The organometallic Chemistry of Phosphazenes. Polyhedron, 2:119-157.
- ALLEN, C. W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes, Coordination Chemistry Reviews, 130:137-173.
- 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., ÖZTURK, A. İ., ARSLAN, M., 2003. The Reaction of *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents, Heteroatom Chemistry Volume 14, Number 2, 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., GORGULU, A.O., 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazene, Polyhedron, 25, 3526-3532.
- FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., GLERIA, M., MEDICI, A., MINTO, F., PEDRINI, P., 1996. Cylophosphazene Containing Acetyl(Aspirin) Substituents, Tetrahedron, 52, 9535-9540.
- GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V., NUDELMAN, A., 1997. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvent as Trace Impurities, J. Org. Chem., 62, 7512-7515.
- OZTURK, A. İ., ASLAN, F., CIL, E., ARSLAN, M., KILIC, A., 2003. The Synthesis And Characterization Of Cycloalkoxy-Linear Phosphazenes, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 178:2097–2105.
- OZTURK, A. İ. , ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALĞIN M., ARSLAN, M., MUTLU, H. I., 2013. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of Hexa(4-Bromo-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Hexa(4-Chloro-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Fully Substituted Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room Temperature, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 188:5, 585-595,
- TÜMER, Y., BATI, H., ÇALIŞKAN, N., YÜKSEKTEPE, Ç., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-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 : Bayram SÖYLEMEZ
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi :Gölsihar- 18.02.1985
Telefon :0555 983 81 62
e-Mail :bayram_soylemez@mynet.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:Denizli Lisesi, Merkez, Denizli	2002
Üniversite	:Pamukkale Üniversitesi, Merkez, Denizli	2007
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008	Özel Ege Hastanesi	Laborant
2009	Emniyet Müdürlüğü	Polis Memuru

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya