

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

**Mustafa BİNİCİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2014**



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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

**Mustafa BİNİCİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2014**

Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK danışmanlığında Mustafa BİNİCİ'nin hazırladığı “**Hekza(4-Bromo-2-Formil-Fenoksi)Siklotrifosfazen Ve Hekza(4-Kloro-2-Formil-Fenoksi) Siklotrifosfazenden İmin Taşıyan Yeni Organofosfazen Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi**”konulu çalışma 14/02/214 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye : Doç. Dr. Fatih ASLAN

**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: 13123**

**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</u>
	<u>No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
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.....	8
3.1. Materyal.....	8
3.1.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler.....	8
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	8
3.2. Yöntem.....	8
3.2.1. Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi.....	8
3.2.1.1. Bileşik 2'den imin taşıyan organofosfazen türetilmesi.....	9
3.2.1.1.1. Hekza[4-bromo-2-{(fenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2a).....	9
3.2.1.1.2. Hekza[4-bromo-2-{(1-naftilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2b).....	9
3.2.1.1.3. Hekza[4-bromo-2-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2c).....	9
3.2.1.1.4. Hekza[4-bromo-2-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2d).....	9
3.2.1.1.5. Hekza[4-bromo-2-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2e).....	10
3.2.1.1.6. Hekza[4-bromo-2-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2f).....	10
3.2.1.1.7. 2,2,4,4,6-penta[4-bromo-2-{(izoquinol-5ilimino)metil}fenoksi]-6-[4-bromo-2-formil-fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2g).....	10
3.2.1.1.8. Hekza[4-bromo-2-{(fluoren-2-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (2h).....	10
3.2.2. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (3) sentezi.....	10
3.2.2.1. Bileşik 3'ten imin taşıyan organofosfazen türetilmesi.....	11
3.2.2.1.1. Hekza[4-kloro-2-{(fenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3a).....	11
3.2.2.1.2. Hekza[4-kloro-2-{(1-naftilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3b).....	11
3.2.2.1.3. Hekza[4-kloro-2-{(3,4-bisklorofenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3c).....	11
3.2.2.1.4. Hekza[4-kloro-2-{(2-tiyolfenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3d).....	11
3.2.2.1.5. Hekza[4-kloro-2-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3e).....	12
3.2.2.1.6. Hekza[4-kloro-2-{(1H-benzimidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3f).....	12
3.2.2.1.7. Hekza[4-kloro-2-{(izoquinolin-5il-imino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3g).....	12
3.2.2.1.8. Hekza[4-kloro-2-{(fluoren-2ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3h).....	12

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	13
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	13
4.2.Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2).....	14
4.2.1. Hekza[4-bromo-2-{(fenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2a).....	17
4.2.2.Hekza[4-bromo-2-{(1-naftalenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2b).....	21
4.2.3. Hekza[4-bromo-2-{(3,4-bisklorofenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2c)	23
4.2.4.Hekza[4-bromo-2-{(2-tiyolfenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2d).....	26
4.2.5.Hekza[4-bromo-2-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen (2e).....	30
4.2.6. Hekza[4-bromo-2-{(1H-imidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen (2f)	33
4.2.7. Hekza[4-bromo-2-{(izoquinol-5-ilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2g).....	35
4.2.8. Hekza[4-bromo-2-{(9H-fluoren-2-ilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (2h)	38
4.3. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (3)).....	40
4.3.1. Hekza[4-kloro-2-{(fenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3a).....	43
4.3.2.Hekza[4-kloro-2-{(1-naftalenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3b).....	47
4.3.3. Hekza [4-kloro-2-{(3,4-bisklorofenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen(3c)	50
4.3.4.Hekza[4-kloro-2-{(2-tiyolfenilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3d).....	53
4.3.5.Hekza[4-bromo-2-{(2-tiyol-1H-benzimidazol-5-ilimino)metil} fenoksi] siklotrifosfazen (3e).....	56
4.3.6. Hekza [4-kloro-2-{(1H-imidazol-5-ilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3f) ..	59
4.3.7. Hekza[4-kloro-2-{(izoquinol-5-ilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3g).....	61
4.3.8. Hekza[4-kloro-2-{(9H-fluoren-2-ilimino)metil} fenoksi]siklotrifosfazen (3h)....	64
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Mustafa BİNİCİ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK  
Yıl: 2014, Sayfa: 69

Hekzaklorosiklotrifosfazen[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](1) ile 4-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında tepkimesi oda şartlarında asetonitrilde gerçekleştirildi. Bu tepkimelerden hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2) ve hekza(4-formil-2-metoksi)siklotrifosfazenin(3) bileşikleri %81 ve %75 verimle 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(<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P), IR ve elementel analiz yöntemleri ile belirlendi. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiği ve sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde incelendi. Bütün bileşiklerin sentezinde ilk kullanılan (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiği görünür bölgede floresan özellik gösterdi. Sentezlenen organofosfazenlerden bazıları floresan özellik göstermez iken bazıları da floresan özellik gösterdiği belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, heksaklorosiklotrifosfazen, imin, Schiff baz, floresan

## ABSTRACT

MSc Thesis

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

Mustafa BİNİCİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK  
Year: 2014, Page: 69

Hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](I) were reacted with 5-bromosalicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde in presence of triethylamine in room conditions in THF solvent. In these reactions, hexa(4-bromo-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(4-chloro-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene were obtained in 78% yield in two. The organophosphazene bearing imine were derived from the reactions of hexa(4-bromo-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(4-chloro-2-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, Schiff base, fluorescence



## TEŐEKKÖR

Tez çalıőmamın gerçekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın danıőmanım Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÖRK'e, bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve yardımlarını esirgemeyen enstitü çalıőanlarına teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
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 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....	13
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu.....	13
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin 31P NMR spektrumu.....	14
Şekil 4.4. 2'nin sentez tepkime denklemi.....	14
Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu.....	15
Şekil 4.6. 2'nin 1H NMR spektrumu.....	16
Şekil 4.7. 2'nin 31P NMR spektrumu.....	16
Şekil 4.8. 2a'nın sentez tepkime denklemi.....	17
Şekil 4.9. 2a'nın IR spektrumu.....	18
Şekil 4.10. 2a'nın 1H NMR spektrumu.....	19
Şekil 4.11. 2a'nın 31P NMR spektrumu.....	19
Şekil 4.12. 2b'nin sentez tepkime denklemi.....	20
Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu.....	21
Şekil 4.14. 2b'nin 1H NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.15. 2b'nin 31P NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.16. 2c'nin sentez tepkimesi.....	24
Şekil 4.17. 2c'nin IR spektrumu.....	24
Şekil 4.18. 2c'nin 1H NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.19. 2c'nin 31P NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.20. 2d'nin sentez tepkime denklemi.....	27
Şekil 4.21. 2d'nin IR spektrumu.....	28
Şekil 4.22. 2d'nin 1H NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.23. 2d'nin 31P NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.24. 2e'nin sentez tepkime denklemi.....	30
Şekil 4.25. 2e'nin IR spektrumu.....	31
Şekil 4.26. 2e'nin 1H NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.27. 2e'nin 31P NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.28. 2f'nin sentez tepkime denklemi.....	33
Şekil 4.29. 2f'nin IR spektrumu.....	34
Şekil 4.30. 2g'nin sentez tepkime denklemi.....	35
Şekil 4.31. 2g'nin IR spektrumu.....	36
Şekil 4.32. 2g'nin 1H NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.33. 2g'nin 31P NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.34. 2h'nin sentez tepkime denklemi.....	39
Şekil 4.35. 2h'nin IR spektrumu.....	39
Şekil 4.36. 3'nin sentez tepkime denklemi.....	41
Şekil 4.37. 3'nin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.38. 3'nin 1H NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.39. 3'nin 31P NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.40. 3a'nın sentez tepkime denklemi.....	44
Şekil 4.41. 3a'nın IR spektrumu.....	45
Şekil 4.42. 3a'nın 1H NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.43. 3a'nın 31P NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.44. 3b'nin sentez tepkime denklemi.....	47
Şekil 4.45. 3b'nin IR spektrumu.....	48
Şekil 4.46. 3b'nin 1H NMR spektrumu.....	48

Şekil 4.47. 3b'nin 31P NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.48. 3c' nin sentez tepkimesi.....	50
Şekil 4.49. 3c' nin IR spektrumu.....	51
Şekil 4.50. 3c'nin 1H NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.51. 3c'nin 31P NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.52. 3d'nin sentez tepkime denklemi.....	53
Şekil 4.53. 3d'nin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.54. 3d'nin 1H NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.55. 3d'nin 31P NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.56. 3e'nin sentez tepkime denklemi.....	56
Şekil 4.57. 3e'nin IR spektrumu.....	57
Şekil 4.58. 3e'nin 1H NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.59. 3e'nin 31P NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.60. 3f'nin sentez tepkime denklemi.....	59
Şekil 4.61. 3f'nin IR spektrumu.....	60
Şekil 4.62. 3g'nin sentez tepkime denklemi.....	61
Şekil 4.63. 3g'nin IR spektrumu.....	62
Şekil 4.64. 3g'nin 1H NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.65. 3g'nin 31P NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.66. 3h'nin sentez tepkime denklemi.....	64
Şekil 4.67. 3h'nin IR spektrumu.....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

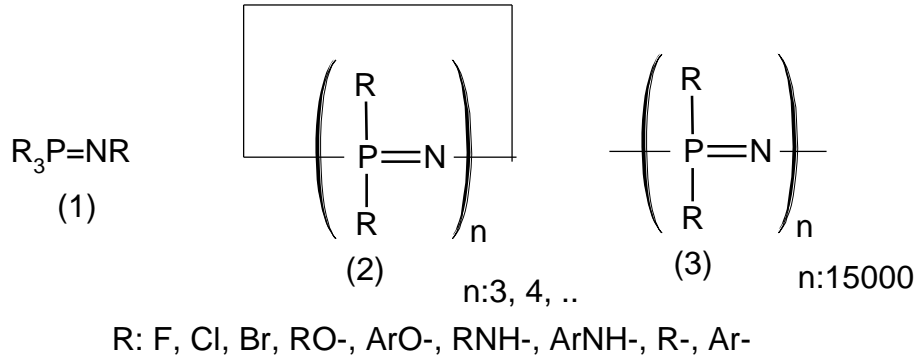
	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1. 2'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları..	15
Çizelge 4.2. 2a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	18
Çizelge 4.3. 2b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	21
Çizelge 4.4. 2c'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	24
Çizelge 4.5. 2d'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	27
Çizelge 4.6. 2e'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	30
Çizelge 4.7. 2g'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	33
Çizelge 4.8. 2f'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	35
Çizelge 4.9. 2h'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	39
Çizelge 4.10. 3'nin IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları...	41
Çizelge 4.11. 3a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.12. 3b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.13. 3c'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.14. 3d'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.15. 3e'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.16. 3g'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	59
Çizelge 4.17. 3f'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	61
Çizelge 4.18. 3h'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları.....	64
Çizelge 5.1. Bileşik 1 ve sentezlenen bileşiklere ait floresan değerleri .....	67

## 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 polifosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



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 çözünebilir 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile  $\text{PCl}_5$  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 incelemesi 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 sübstitüe fosfazen bileşikler elde

edilememiştir.

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin tepkimelerinden elde edilen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ile anilin, 1-naftilamin, 3,4-dikloroanilin, 2-tiyolanilin, 5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol, 5-amino-1H-benzimidazol, 5-amino-izoquinolin ve 2-aminofluorenin tepkimelerinden imin taşıyan organofosfazenler türetildi. Tepkimelerin tamamı oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi. Bu organofosfazenlerden bazıları floresan özellik gösterdiği halde bazıları da floresan özellik göstermedi.

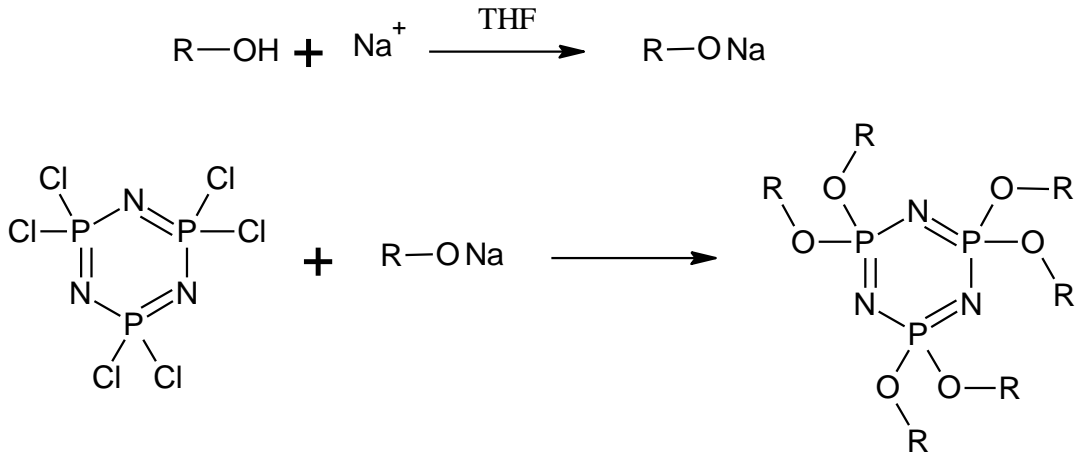


## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

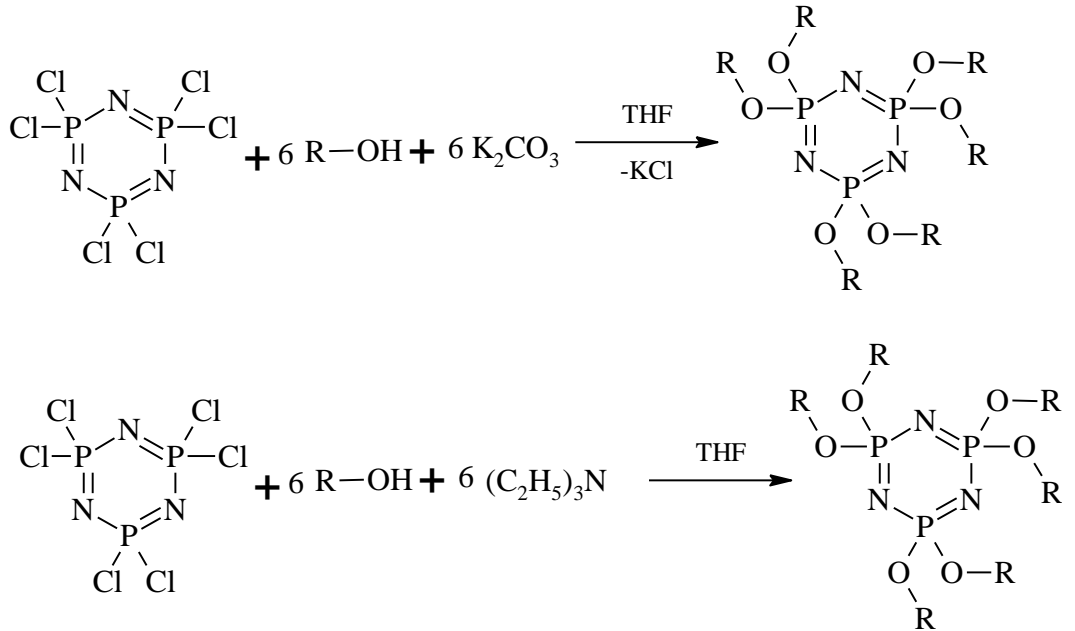
Halofosfazenler ile fenollerin tepkimesi iki metotta biriyle gerçekleştirilmektedir. Birinci metotta, önce fenolün metalik sodyumla tuzu hazırlanır daha sonra halofosfazenle tepkimesi gerçekleştirilir. Bu tepkime neticesinde organofosfazen ve NaCl oluşmaktadır. Yer değiştirmede fenolat nükleofilik olarak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



Şekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkimesi

İkinci metotta, halofosfazen ile fenol 1A grubunun karbonatları veya trietilamin gibi bazlardan birinin ilave edilmesiyle 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.



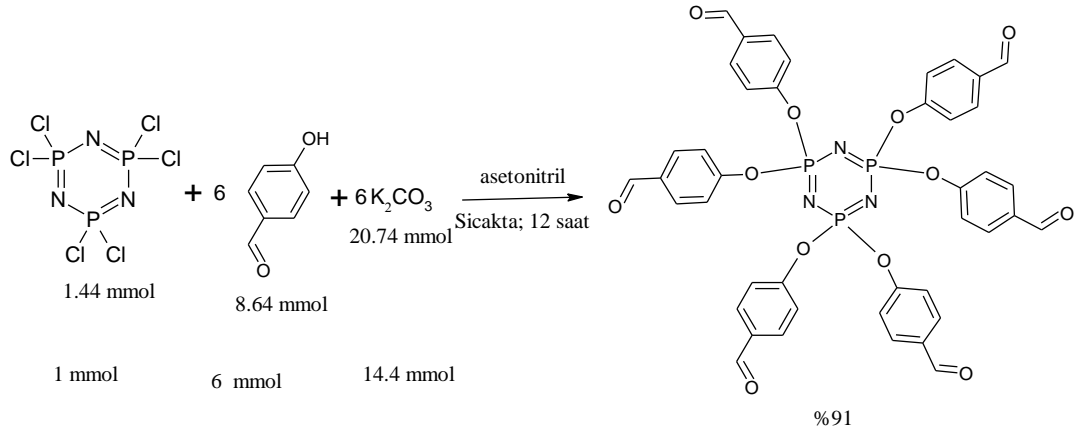
Şekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi

## 2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri

Formil taşıyan organofosfazenler heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, sodyum4-formil-3-metoksifenolat, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin tepkimelerinden formil taşıyan organofosfazenler türetilmiştir. Bu çalışmalarda her iki metodu 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-

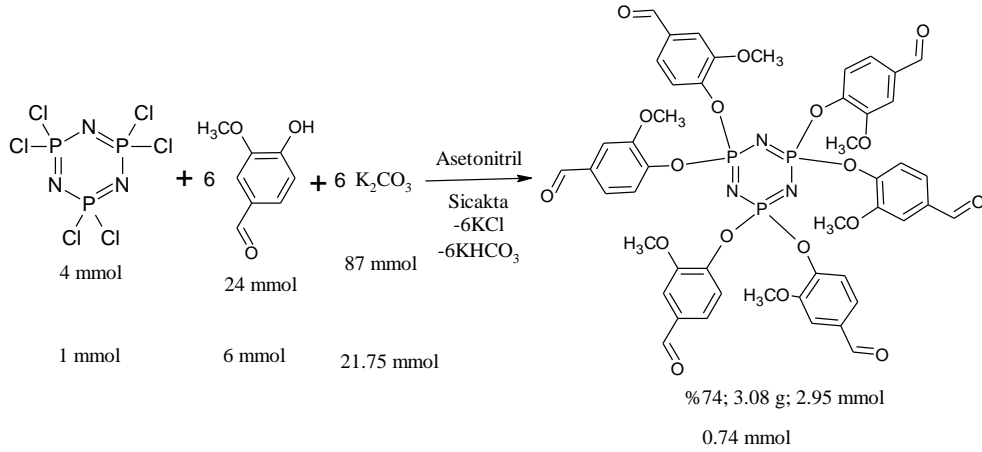
formilfenoksi)siklotrifosfazen daha önce başka araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir. Aşağıda bu bileşiklerin sentezi ve tepkime şartları verildi.

Carriedo ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin asetonitril çözücüsünde  $K_2CO_3$  varlığında sıcaktaki tepkimeden %91 verimle hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir (Şekil 2.3). Bu tepkimede 4-hidroksibenzaldehit  $N_3P_3Cl_6$  'ın 6 mol katı,  $K_2CO_3$   $N_3P_3Cl_6$  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).



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 sıcaktaki tepkimeden %74 verimle hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen elde etmişlerdir(Şekil 2.4). 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.



Şekil 2.4. Tümer ve ark. 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(oksitetrahehilenoxi)-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).

Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiklerinden bazı imin taşıyan organofosfazen türevleri türetilmiştir (Öztürk ve ark., 2013). Bu çalışmada organofosfazenlerden bazılarının floresan özellik gösterdiği de belirlenmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Bileşiklerin sentezinde THF, asetonitril, etil alkol ve dietil eter çözücülerini kullanıldı. Bütün tepkimeler oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-kloro-2-formilfenoksi)siklotrifosfazen literatürde belirtildiği yöntemle sentezledi. Reaksiyonlarda kullanılan  $(\text{NPCl}_2)_3$ , 4-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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 yapıların analizi için Agilent VNMRS-400 NMR, Perkin Emler FTIR-ATR, CHNS-932 (LECO) elementel analiz, Shimadzu Mini 1240 UV ve Shimadzu RF-1501 spektroflore metre cihazları kullanıldı.

#### 3.2. Yöntem

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

Bileşik 2 literatürdeki gibi sentezlendi (Öztürk ve ark., 2013)

**3.2.1.1. Bileşik 2'den imin taşıyan organofosfazen türetilmesi**

2'nin (0,5 g; 0,58 mmol) THF (30 ml) çözeltisine 3 damla formik asit ilave edildikten sonra amin ilave edildi. Karışım 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Daha sonra etil alkolde çöktürme yöntemiyle organofosfazen saflaştırıldı.

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

Anilin (0,4 ml; 6,96 mmol) ilave edildi. 2a bileşiği 0,52 g elde edildi.

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

1-naftilamin (0,75 g; 6,96 mmol) ilave edildi. 2b bileşiği 0,80 g elde edildi.

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

3,4-dikloroanilin ( 1,13 g; 6,96 mmol) ilave edildi. 2c bileşiği 0,85 g elde edildi.

**3.2.1.1.4. Hekza[4-bromo-2-{{(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-bromo-2-{{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-bromo-2-{{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. 2,2,4,4,6-penta[4-bromo-2-{{izoquinol-5ilimino)metil}fenoksi]-6-[4-bromo-2-formil-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-bromo-2-{{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(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (3) sentezi**

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (5 g; mmol) ve  $(C_2H_5)_3N$ 'in (20g; mmol) THF (150 ml) karışımına 5-kloro-2-hidroksibenzadehit( 6 g; mmol) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda süzüldü ve süzüntünün çözücü uzaklaştırıldı. Az miktarda çözücü bırakıldı. Etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı ve beyaz katı oluştu. Katı kısım süzülerek

ayrıldı. Beyaz katı n-hekzanda yıkandı ve kurutuldu. Bileşik **3** %78 verimle elde edildi( e.n.):

### 3.2.2.1. Bileşik 3'ten imin taşıyan organofosfazen türetilmesi

3'ün (0,4 g; 0,39 mmol) THF (30 ml) çözeltisine 3 damla formik asit ilave edildikten sonra amin ilave edildi. Karışım 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Daha sonra çöktürme yöntemiyle organofosfazen saflaştırıldı.

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

Anilin ( 0,44 ml; 4,68 mmol) ilave edildi. **3a** bileşiği 0,60 g elde edildi.

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

1-naftilamin (0,65 g; 4,68 mmol) ilave edildi. **3b** bileşiği 0,65 g elde edildi.

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

3,4-dikloroanilin ( 0,73 g; 4,68 mmol) ilave edildi. **3c** bileşiği 0,20 g elde edildi.

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

2-tiyolanilin ( 0,5 ml; 4,68 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3d** bileşiği 0,63 g elde edildi.



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

5-amino-2-mercapto-benzimidazol( 0,75 g; 4,68 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3e** bileşiği 0,30 g elde edildi.

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

5-amino-1H-benzimidazol( 0,60 g; 4,68 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3f** bileşiği 0,42 g elde edildi.

**3.2.2.1.7. Hekza[4-kloro-2-{(izoquinolin-5il-imino)metil}fenoksi] siklotrifosfazenin sentezi (3g)**

5-amino-izoquinolin(0,82 g; 4,68 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3g** bileşiği 0,75 g elde edildi.

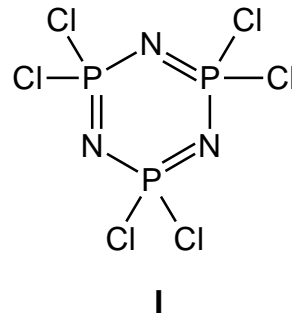
**3.2.2.1.8. Hekza[4-kloro-2-{(fluoren-2ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi (3h)**

2-aminofluoren( 0,65 g; 4,68 mmol) ilave edildi. Karışım etil alkolde çöktürme işlemi uygulandı. **3h** bileşiği 0,17 g elde edildi.

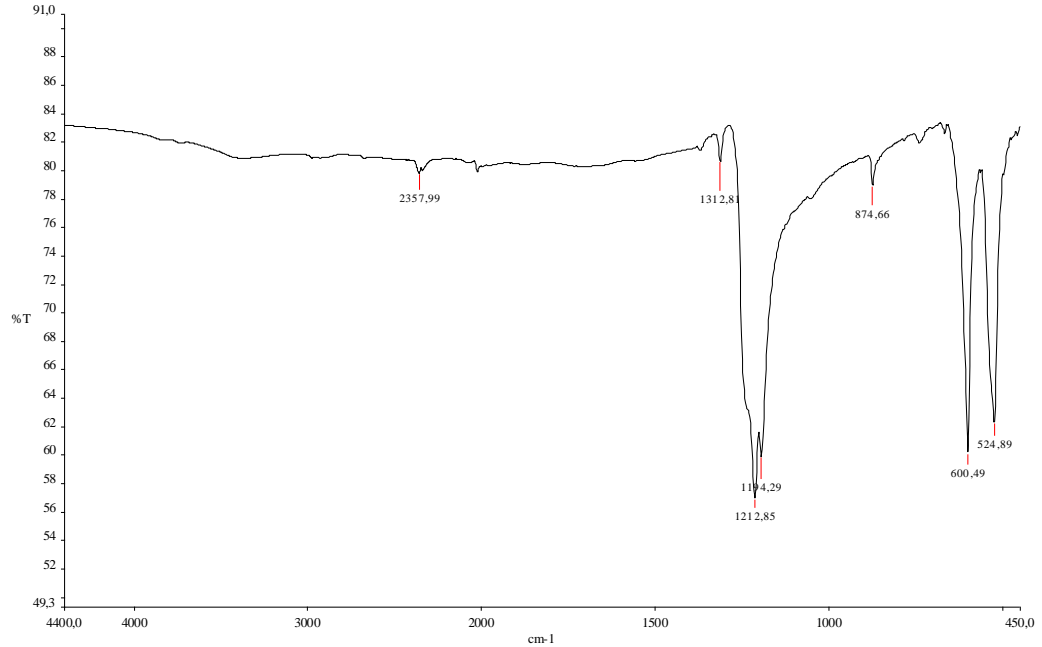
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

Reaksiyonu incelenen  $(\text{NPCl}_2)_3$  (1) 113 °C’de eriyen, beyaz, katı bir bileşiktir. Hazır olarak alınan 1’in IR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

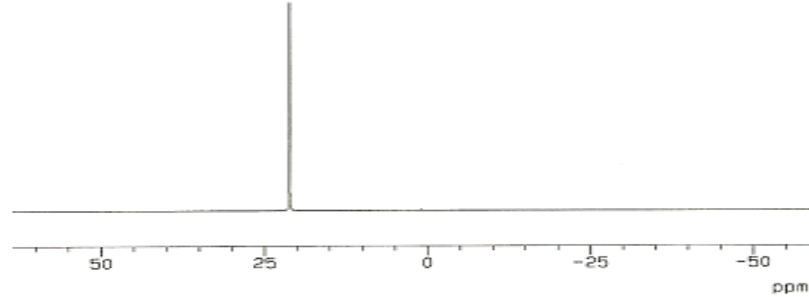


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı



Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu

**1** bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1194  $\text{cm}^{-1}$  de P=N, 873  $\text{cm}^{-1}$  de P-N-P, 600 ve 524  $\text{cm}^{-1}$  de P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir.



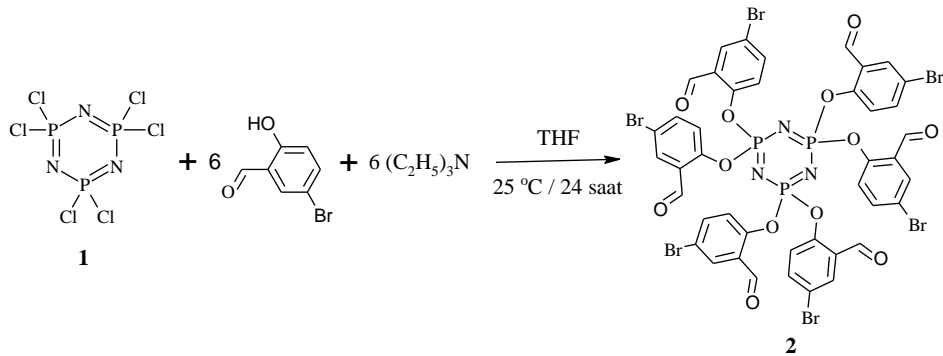
Şekil 4.3. **1** bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**1**'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan  $\text{A}_3$  yapısına uygun olarak  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 21,2 ppm de tekli bir pik vardır. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

**1**'in ultraviyole ve görünür alan spektrumunda 271 nm de 573,5 molar absorpsiyona sahip tek pik görüldü. Spektrofluorometre spektrumunda 268 nm deki ( $\log\epsilon:7$ ) uyarılma ait emisyon piki 608 nm de ( $\log\epsilon:6$ ) görüldü. **1** görünür bölgede floresan özellik göstermektedir.

#### 4.2. Hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (**2**)

Bileşik **2** literatürdeki yöntemle sentezlendi(Öztürk ve ark., 2013). Bileşiğin sentez tepkime denklemi Şekil 4.4 de görülmektedir. Bileşiğe ait analiz spektrumları Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 görülmektedir. Analiz değerleri Çizelge 4.1 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.

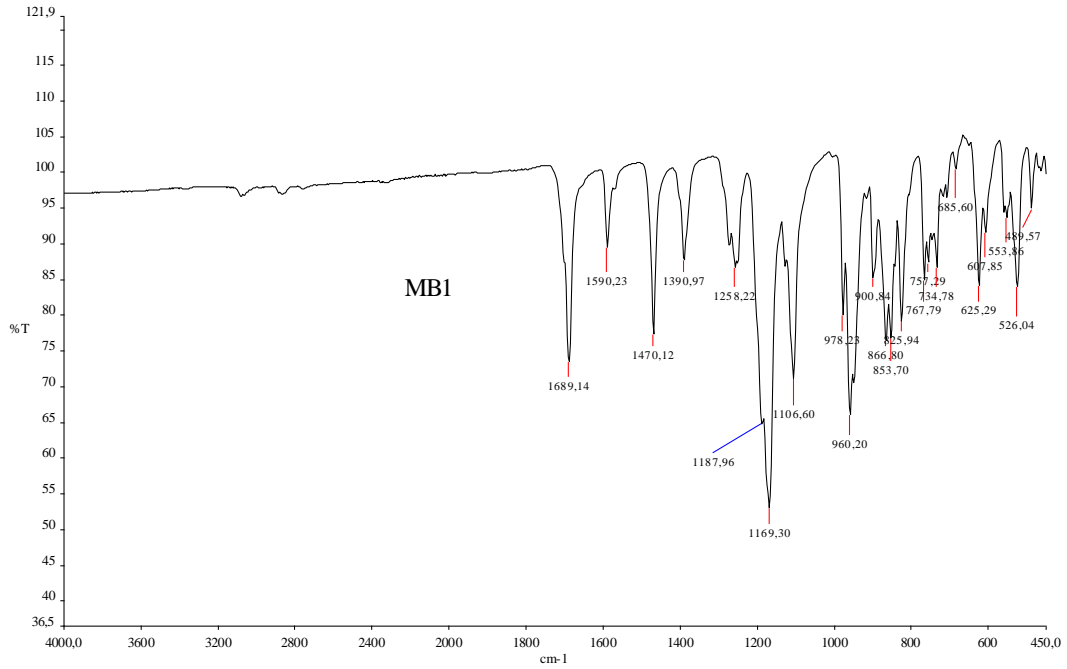


Şekil 4.4. **2**'nin sentez tepkime denklemi

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

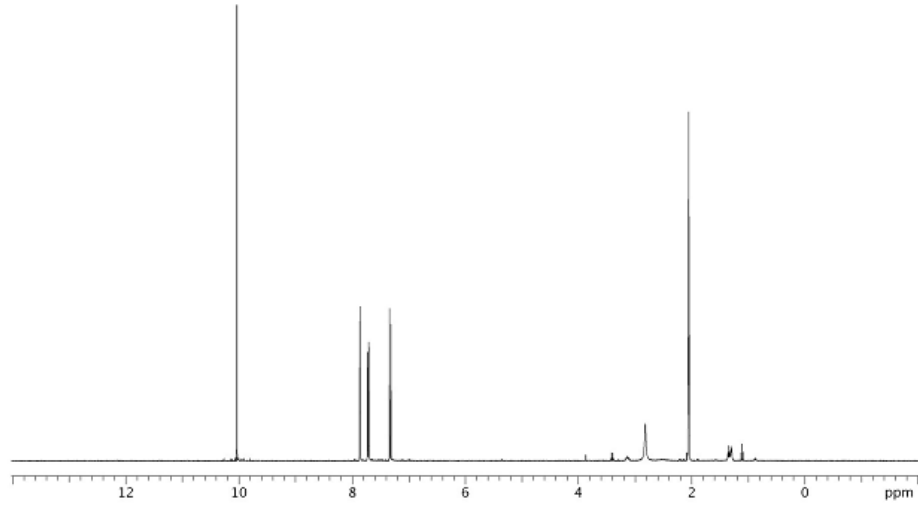
IR Değerleri	NMR Değerleri		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri Dalga boyu(nm) $\lambda(\log\epsilon)^*$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	
1689 $\text{cm}^{-1}$ (HC=O ) 1188, 1169 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 960 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	10,0 ppm (H-CO) 8,0 ile 7,0 ppm (Ar H)	7,95 ppm (Tekli bir pik)	228, 304
			Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)^*$
			292
			Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)^*$
			322

\*(Öztürk ve ark., 2013)

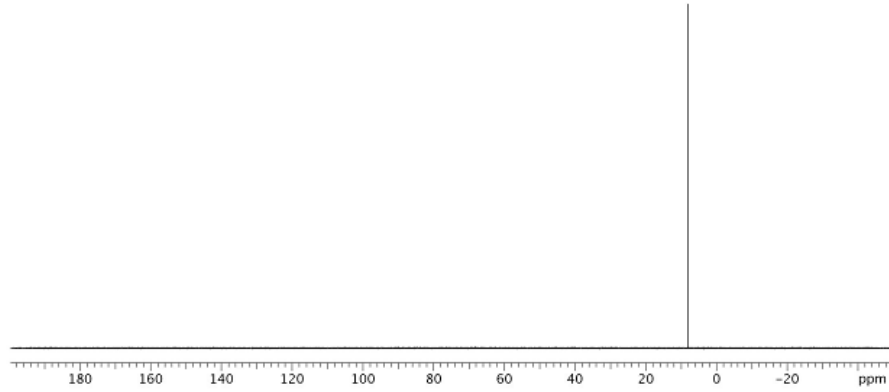


Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu

Bileşik 2'nin IR spektrumunda HC=O, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.1 de verildi. Spektrumundan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olduğu ve fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.6. 2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda formil ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.1 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında formil ve aromatik grubun olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.7. 2'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

2'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.1 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısındaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğu anlaşıldı.

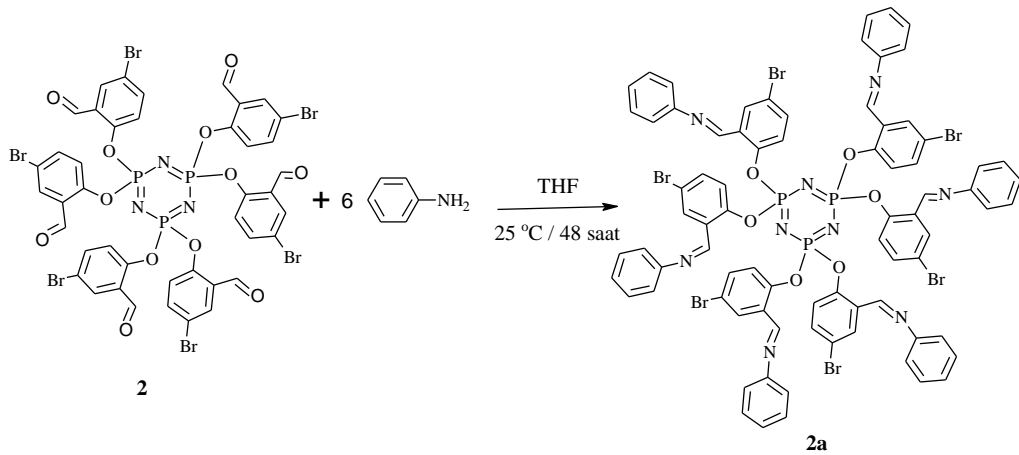
Bileşik 2'nin erime noktasının literatürdeki erime noktası ile aynı olduğu görüldü.

Bileşik 2 için yapılan analizlerden bileşiğin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Bileşik 2'nin fotofiziksel özelliği bileşiğin THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.1 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen iki pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayısının 1000 üzerinden olmasından anlaşıldı. bileşiğin floresan özellik gösterdiği yapılan çalışmada belirtilmiştir (Öztürk ve ark., 2013).

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

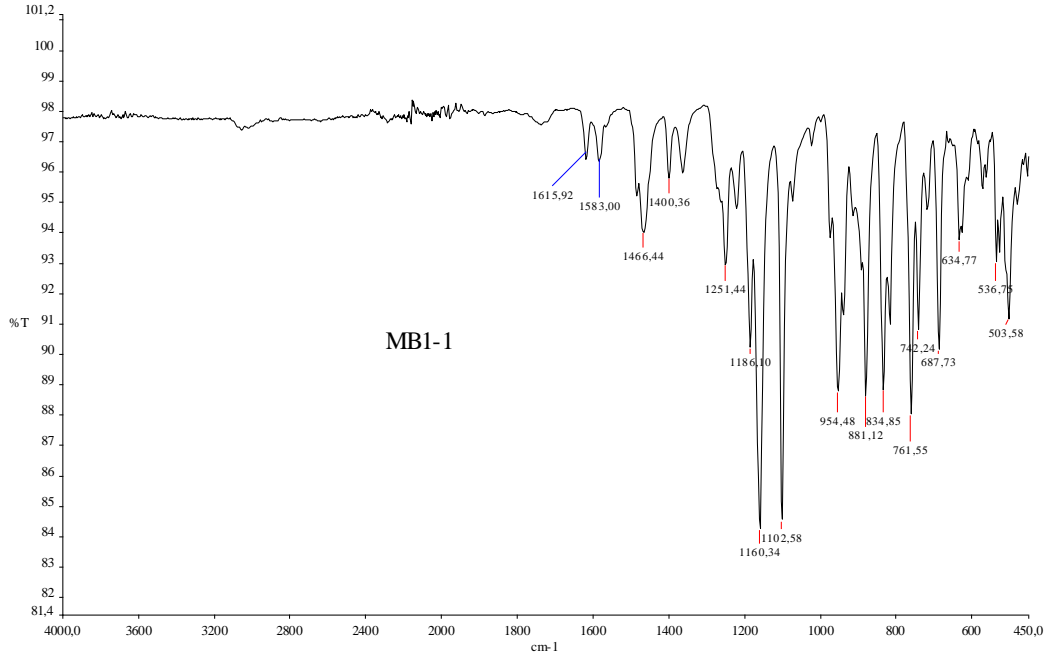
Bileşik 2 ile anilinın tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.8). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 2 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için anilin bileşik 2'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden 2a yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik için yapılan analizlere ait spektrumlar 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

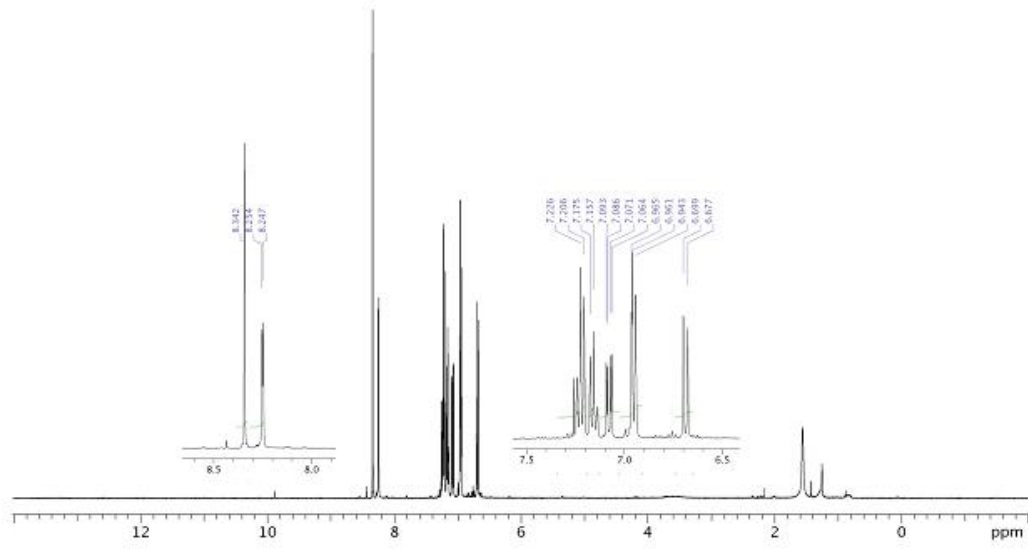
Çizelge 4.2. 2a'nın IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1616 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1186, 1160 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 955 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,34 ppm (H-C=N) 8,25-6,70 ppm (Ar H)	7,90 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	237(5,27), 266(5,38)
			%C	52,46	52,75	<b>Floresan Değerleri</b> Ex (nm, log $\epsilon$ )
			%H	3,05	3,44	
			%N	7,06	7,27	
						263()
						<b>Floresan Değerleri</b> Em (nm, log $\epsilon$ )
						617()

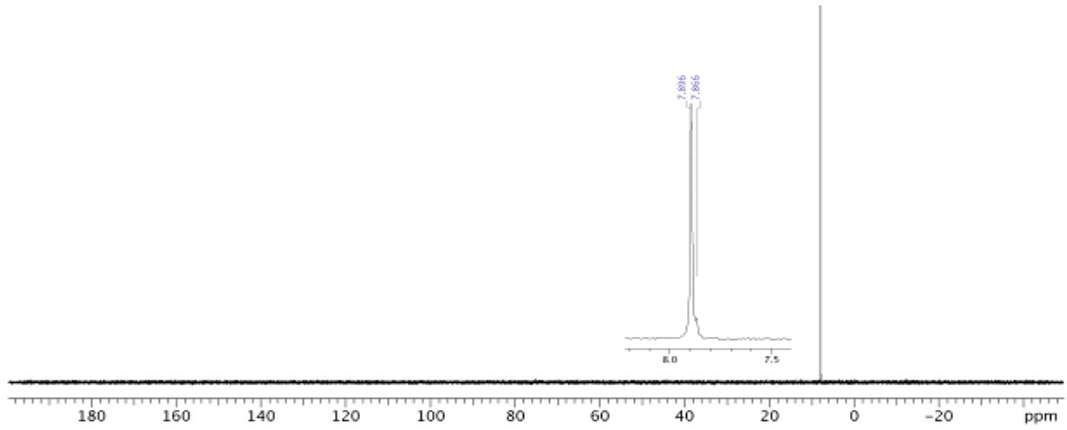


Şekil 4.9. 2a'nın IR spektrumu

Bileşik **2a**'nın IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve değerler Çizelge 4.2 de verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmediğinden bileşiğin yapısında HC=O olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından da **2a** içerisinde anilinin olmadığı anlaşıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı belirlendi.

Şekil 4.10. 2a'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumu

2a'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumunda imin ve aromatik protonlarına ait pikler görüldü ve değerler Çizelge 4.2 de verildi. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında formil proton piki görülmedi.

Şekil 4.11. 2a'nın <sup>31</sup>P NMR spektrumu

2a'nın <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.2 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosforlara aynı organik grupların bağlı olduğu belirlendi.

Bileşiğin elementel analiz sonuçlar ile teorik değerlerin uyumlu olması elde ettiğimiz bileşiğin 2a yapısında olduğunu gösterdi.

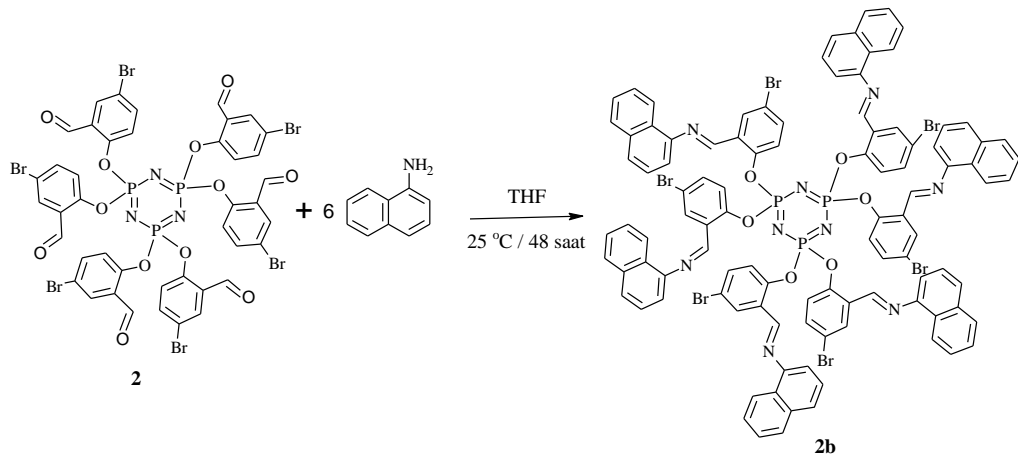


Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşik **2a**'nın önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Bileşik **2a**'nın fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.2 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen iki pikin  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **2a** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

#### 4.2.2. Hekza[4-bromo-2- $\{(1$ -naftalenilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2b**)

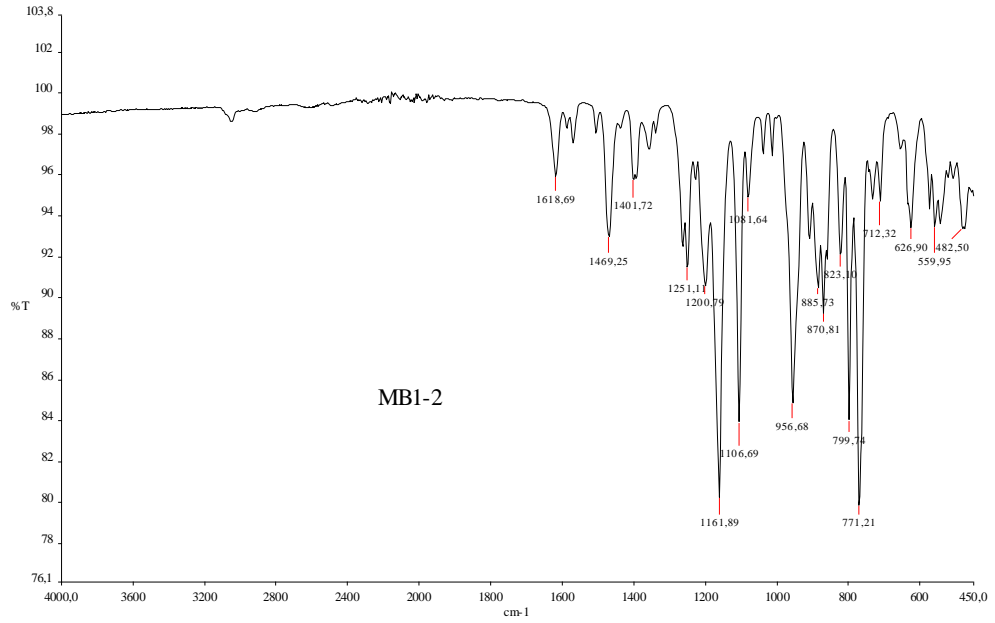
Bileşik **2** ile 1-naftilaminin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.12). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 1-naftilamin bileşik **2**'nin 6 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

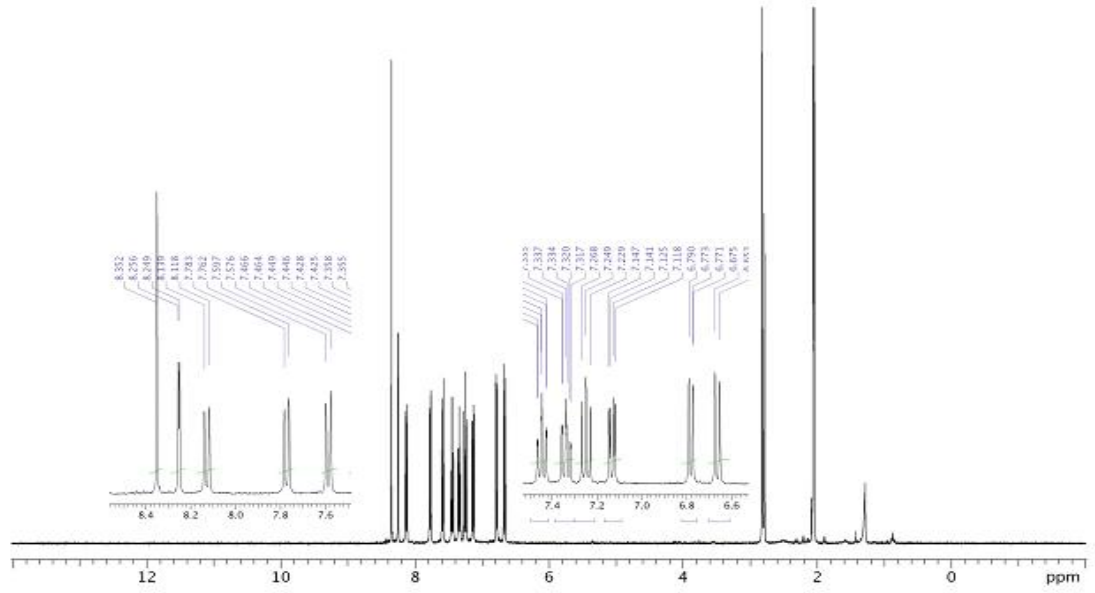
Çizelge 4.3. 2b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$		Teor.	Bul.	
1619 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1201, 1162 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 957 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,35 ppm (H-C=N) 8,25-6,60 ppm (Aromatik H)	8,75 ppm				236(5,11), 259(5,24), 287(5,12), 330(4,64)
			%C	58,73	58,76	
			%H	3,19	3,44	Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$ 283(7,81)
			%N	6,04	6,19	

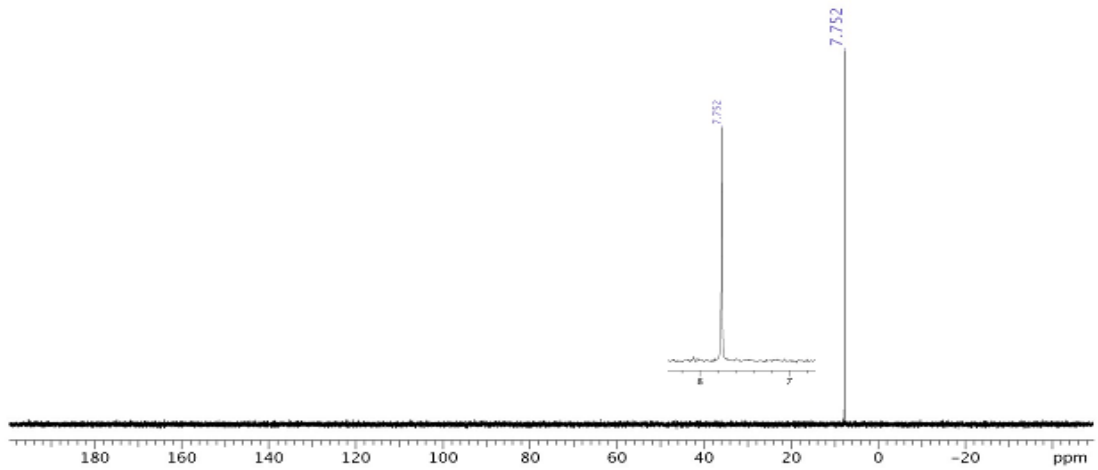


Şekil 4.13. 2b'nin IR spektrumu

Bileşik **2b**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.3 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  de pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  piki çıkmaması **2b** içerisinde 1-naftil aminin olmadığını gösterdi.

Şekil 4.14. 2b'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik **2b**'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.3 te verildi. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında da formil protonuna ait pik görülmemesinde bileşik **2b**'nin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.15. 2b'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **2b**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.3 te verildi. Spektrumdan bileşik **2** deki bütün fosforlara aynı organik grubun bağlı olduğu belirlendi.

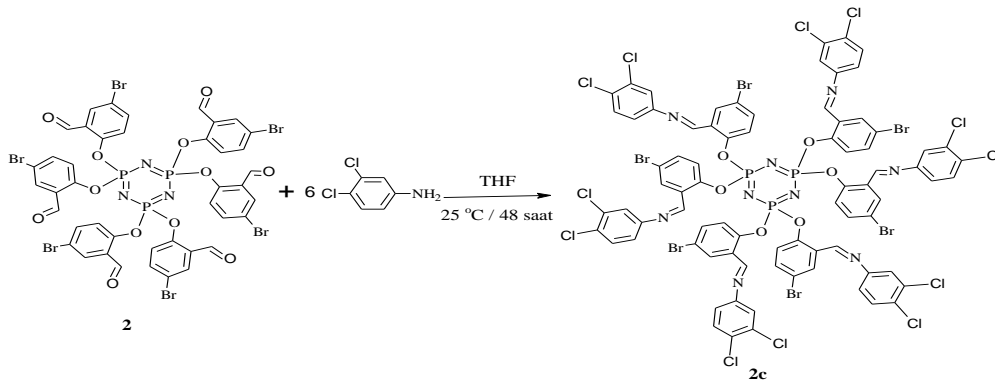
Bileşğin elementel analiz sonuçlar ile teorik değerler uyumlu olmasından elde ettiğimiz bileşğin **2b** için önerilen yapıda olduğunu gösterdi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşğin **2b** olduğunu gösterdi.

Bileşik **2b**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.3 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen dört pikin  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **2b** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

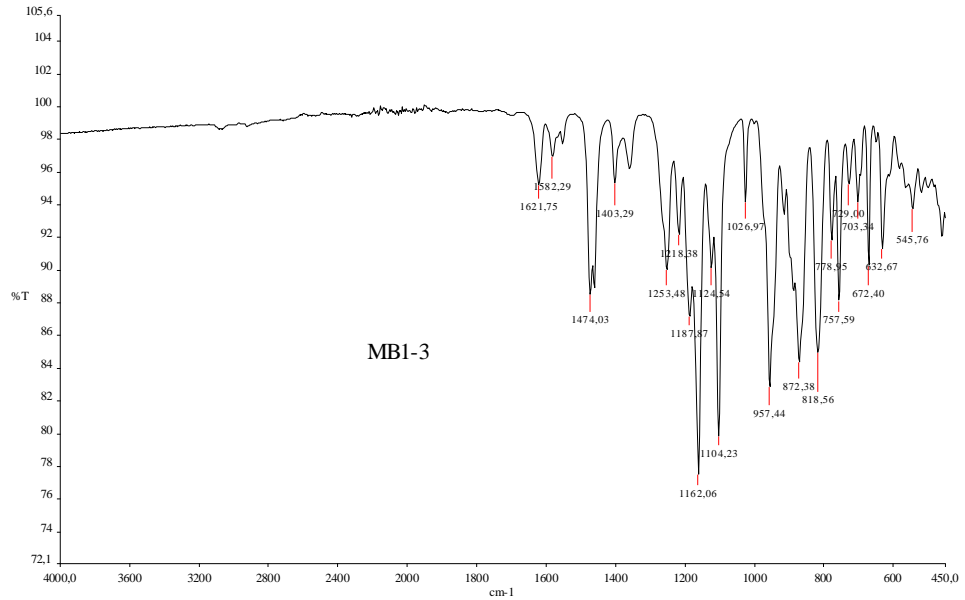
Bileşik **2** ile 3,4-dikloroanilin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.16). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 3,4-dikloroanilin bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşğin spektroskopik analizlerinden **2c** yapısında olduğu anlaşıldı. Analiz spektrumları Şekil 4.17, Şekil 4.18 v Şekil 4.19 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.4 te verildi. Bileşğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşğin THF çözeltilisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.16. 2c'nin sentez tepkimesi

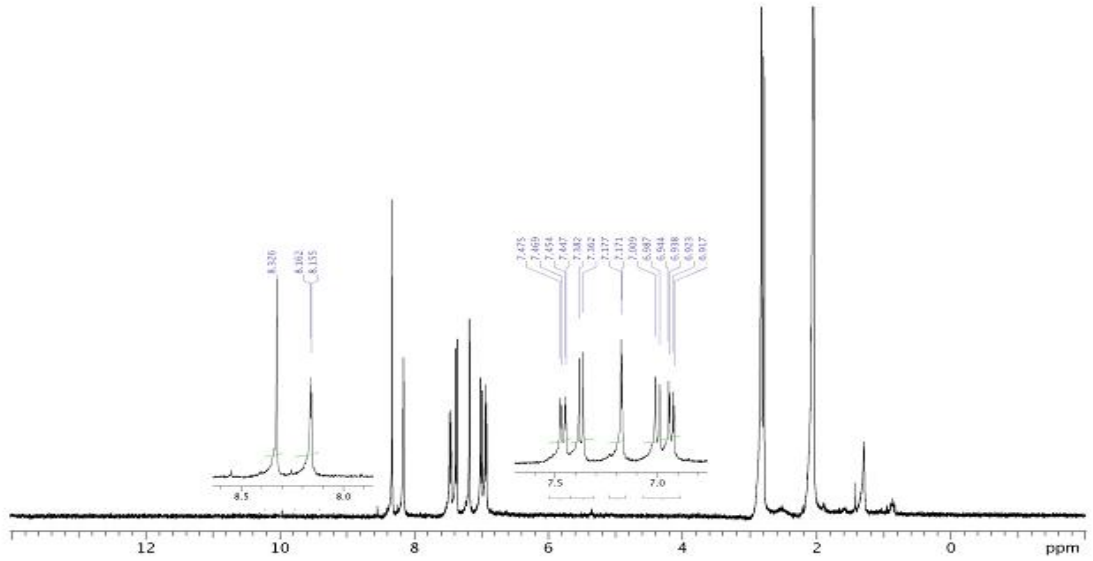
Çizelge 4.4. 2c'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1622 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1188, 1162 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 957 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,33 ppm (H-C=N)	7,64 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	235(5,29), 264(), 287(5,23), 330()
	8,15-6,9 ppm (Aromatik H)		%C	42,60	43,00	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
			%H	1,93	2,23	
			%N	5,73	5,83	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
					613()	

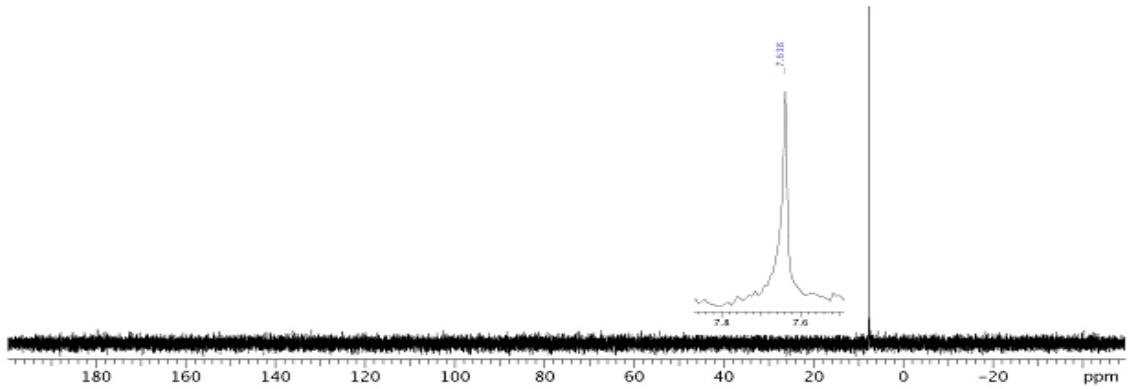


Şekil 4.17. 2c'nin IR spektrumu

Bileşik 2c'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.4 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  ait pik çıkmaması, 2c içerisinde 3,4-dikloroanilin olmadığı sonucuna varıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı belirlendi.

Şekil 4.18. 2c'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2c**'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.4 te verildi. Spektrumda formil proton piki görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.19. 2c'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

Bileşik **2c**'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.4 te verildi. Spektrumdan bileşik yapısındaki fosforlara aynı organik grupların bağlı olduğu anlaşıldı.

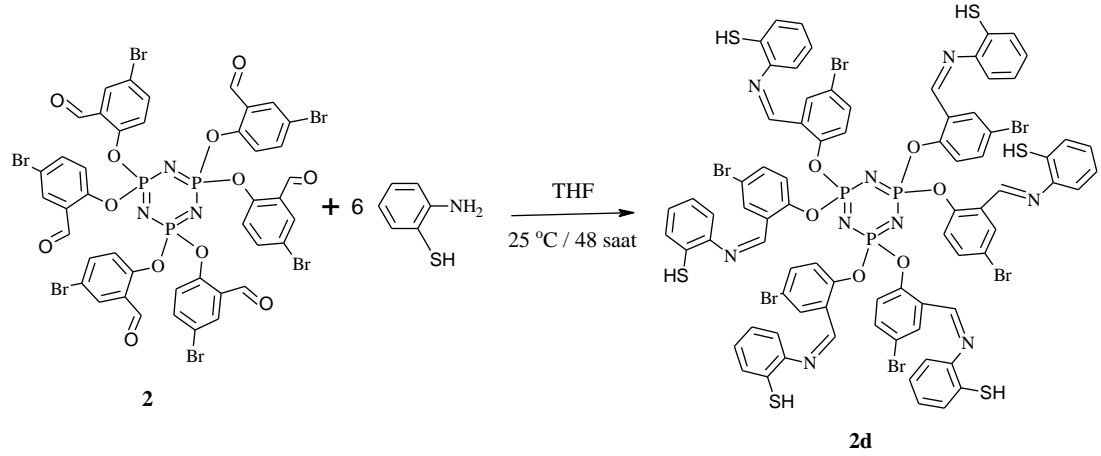
Bileşiğin elementel analiz sonuçlar ile teorik değerlerin uyumlu olmasından elde ettiğimiz bileşiğin **2c** için önerilen yapı olduğunu gösterdi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2c** olduğu belirlendi.

Bileşik **2c**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.4 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen dört pikin  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **2c** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

Bileşik **2** ile 2-tiyolanilinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.20). 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 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.5 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.

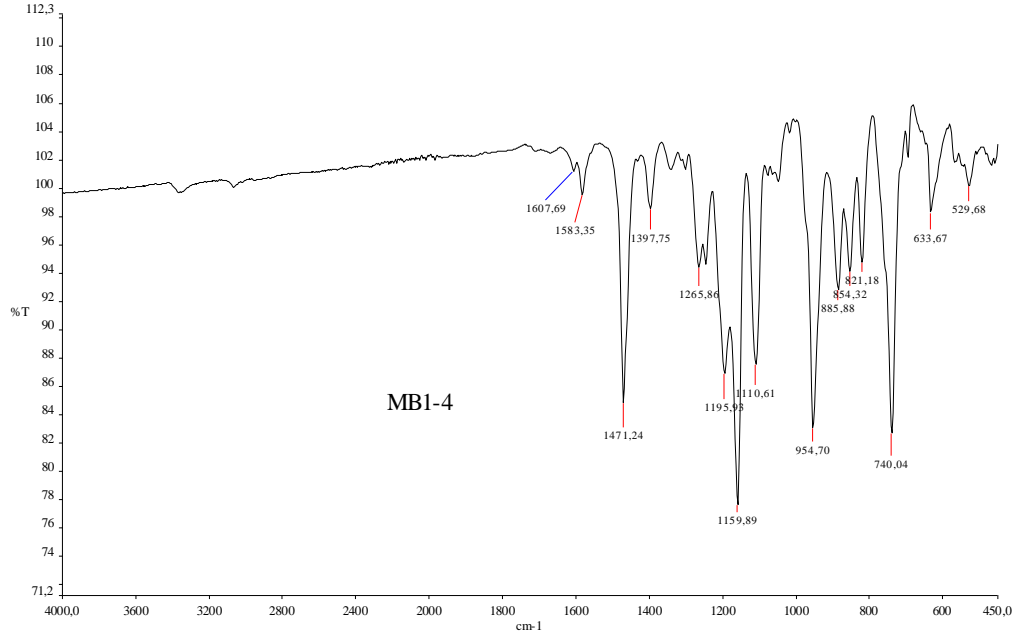


Şekil 4.20. 2d'nin sentez tepkime denklemi

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

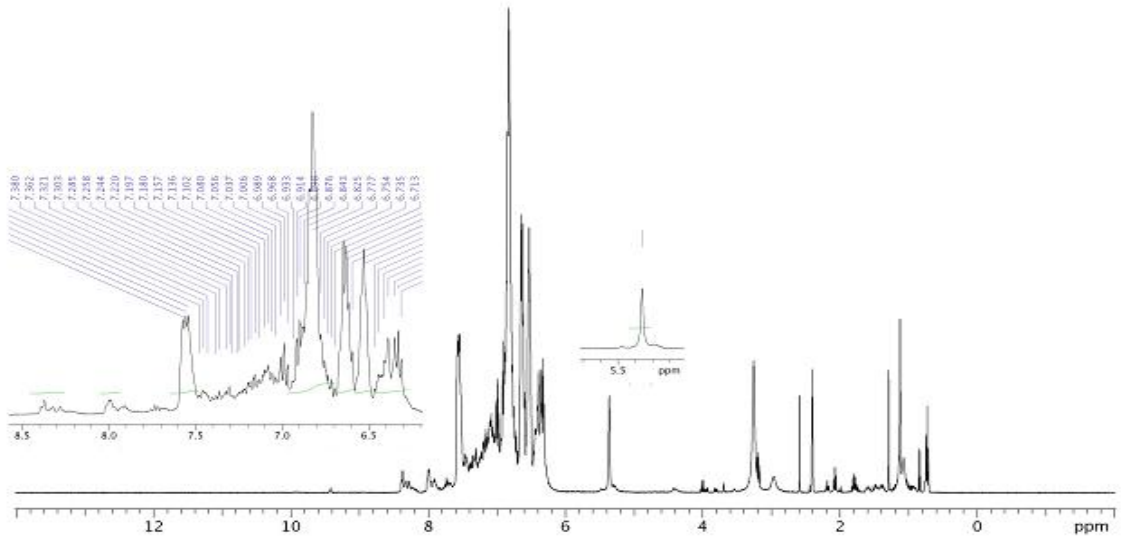
IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1608 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N)	7,57 ppm (H-C=N)	8,96-8,48 ppm (çok. pik)		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	236(5,12),
1196, 1160 $\text{cm}^{-1}$ (P=N)	7,00-6,30 ppm (Aromatik H)		<b>%C</b>	47,36	48,68	308(5,20),
956 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	5,36 ppm (zayıf, -S-H)		<b>%H</b>	2,75	3,28	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
			<b>%N</b>	6,37	6,68	
			<b>%S</b>	9,73	9,81	
					264(7,93)	
					<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>	
					607(7,92)	



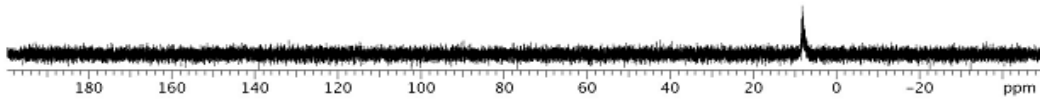


Şekil 4.21. 2d'nin IR spektrumu

Bileşik **2d**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından **2d** içerisinde 4-tiyoanilin olmadığı belirlendi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.22. 2d'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik **2d**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imin, aromatik ve tiyol proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Spektrumda formil proton piki görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.



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

Bileşik **2d**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 8,96-8,48 ppm arasında çoklu pik görüldü. Bu çoklu piklerden fosforlara farklı grupların bağlı olduğu anlaşılabilir. Fakat, bu çoklu pikin fosfazene bağlı organik grubun simetrisinden kaynaklandığı IR ve NMR spektrumlarından anlaşıldı.

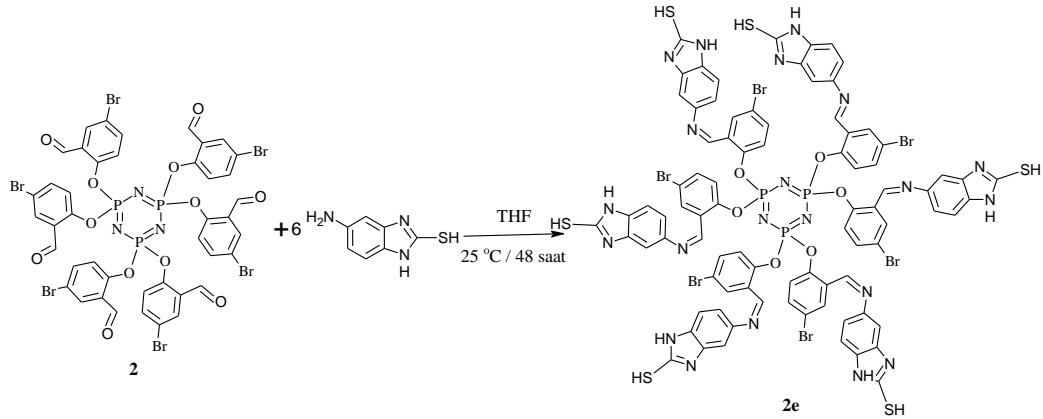
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olması, elde ettiğimiz bileşiğin **2d** için önerilen yapıda olduğunu gösterdi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2d** yapısında olduğu belirlendi.

Bileşik **2d**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.5 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen üç pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **2d** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

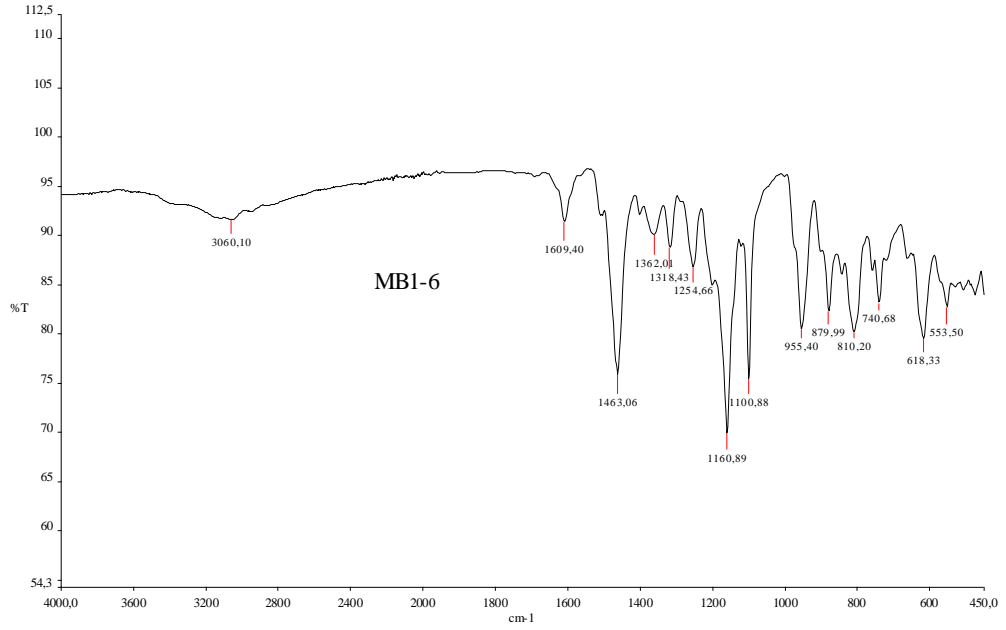
Bileşik 2 ile 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.24). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 2 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-2-tiyol-1H-imidazol bileşik 2'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden 2e'nin yapısı belirlendi. Analiz spektrumları Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.6 da verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellik analizleri bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.24. 2e'nin sentez tepkime denklemi

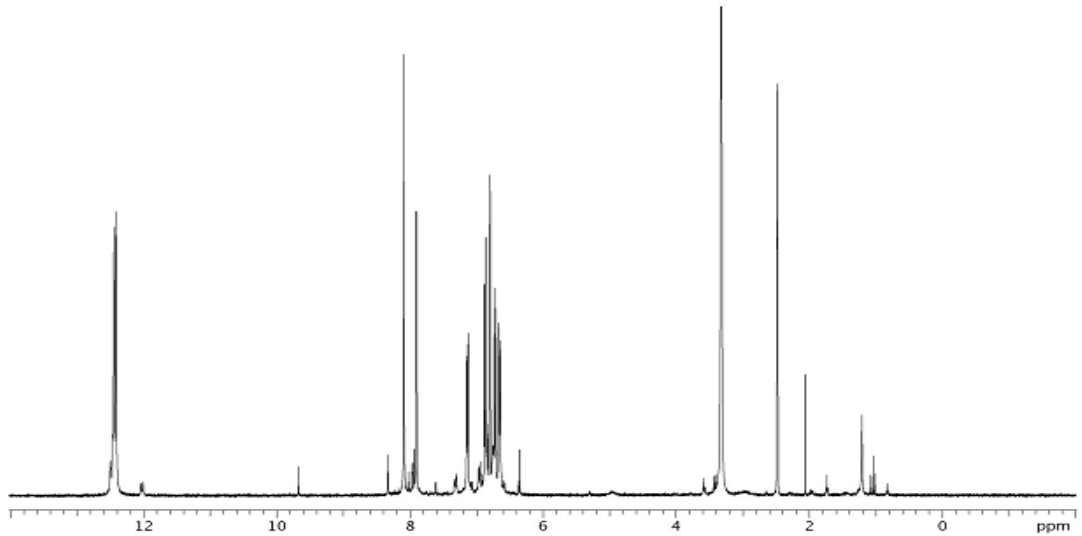
Çizelge 4.6. 2e IR, NMR, elemental analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log \epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
3119 $\text{cm}^{-1}$ (N-H)	12,5 ppm (N-H ve S-H) 8,08 ppm (H-C=N) 8,0-7,5 ppm (Ar H)	7,48 ppm		<b>Teor</b>	<b>Bul.</b>	268(5,10), 294(5,03), 389(4,87)
1635 $\text{cm}^{-1}$ (C=N)			%C	45,48	40,76	
1626 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N)			%H	2,45	3,18	
1199,1177,1161 $\text{cm}^{-1}$ (P=N)			%N	13,26	12,44	<b>Floresan Değerleri</b> Ex (nm, log $\epsilon$ )
953 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)			%S	8,67	7,92	
						260(4,95)
						<b>Floresan Değerleri</b> Em $\lambda(\text{nm})(\log \epsilon)$
						317(4,95)

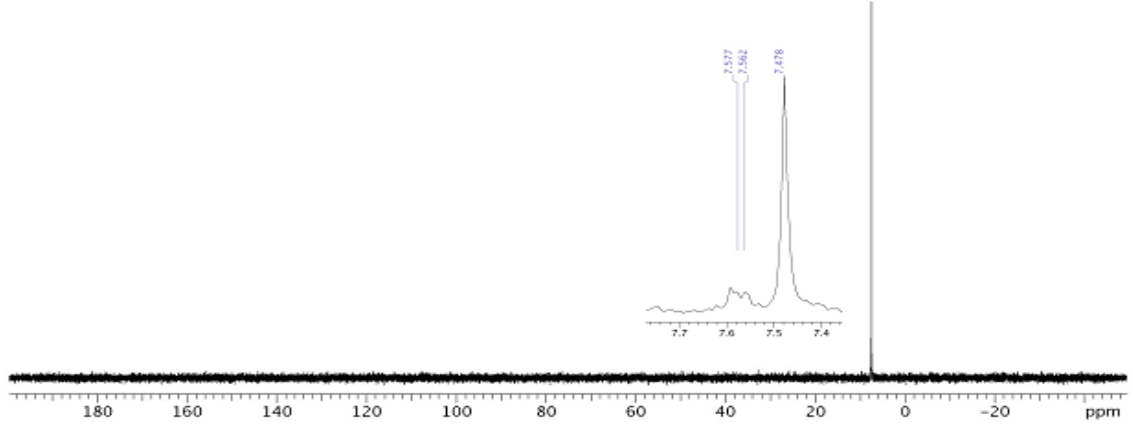


Şekil 4.25. 2e'nin IR spektrumu

Bileşik **2e**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından **2e** içerisinde 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün olmadığı belirlendi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı sonucuna varıldı.

Şekil 4.26. 2e'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**2e**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imidazol NH, imidazol tiyol, imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Spektrumda çok zayıf şiddette formil proton piki görünmesinden bileşiğin içerisinde çok az miktarda formil taşıyan orgaofosfazen olduğu anlaşıldı. Bileşiğin spektrumunda analizin yapıldığı çözücü olan DMSO ve bu çözücüde su proton pikleri de görüldü.



Şekil 4.27. **2e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**2e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.6 da verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısındaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğu anlaşıldı.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin uyumlu olmadığı görüldü. Analizde %H değeri teorik değerden büyük çıkarken diğer elementlerinki teorik değerden küçük çıktı. Bu sonuçlardan ve  $^1\text{H}$  NMR analizinden bileşiğin su çektiği anlaşıldı. Elementel analizdeki uyumsuzluğun kaynağının bileşiğin bağladığı su olduğu düşünüldü.

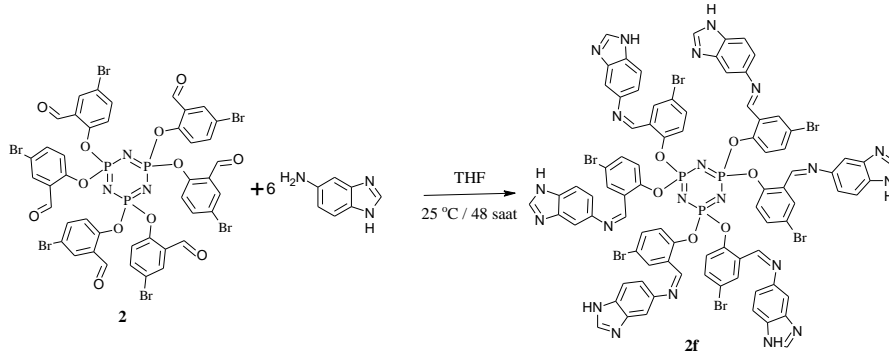
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2e** yapısında olduğu anlaşıldı.

**2e**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.6 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofotometre analizinde

uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **2e**'nin floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

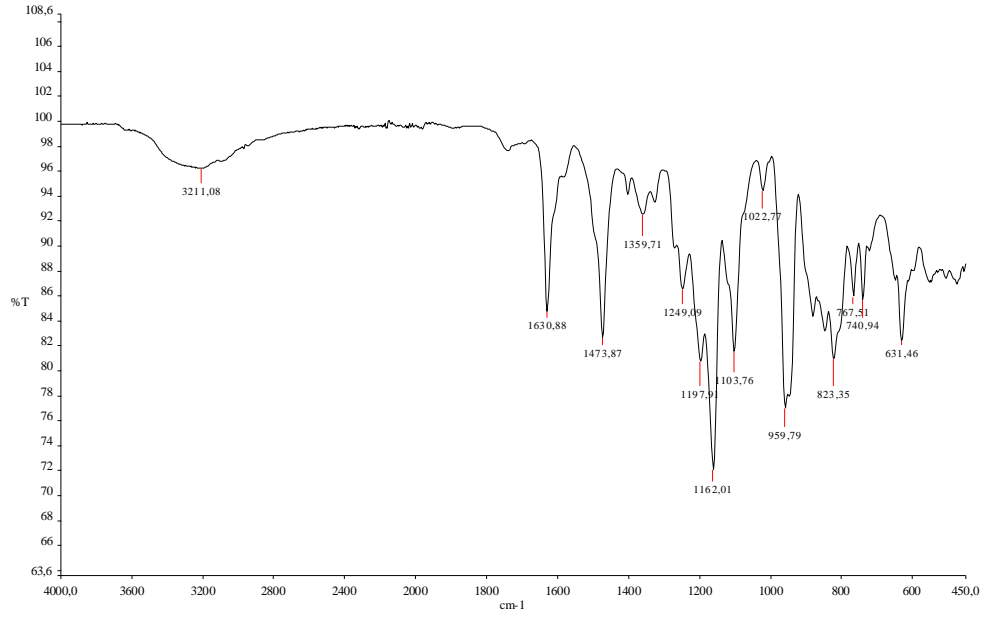
Bileşik **2** ile 5-amino-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.28). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-1H-imidazol bileşik **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 4.29 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.7 de verildi. Bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özelliği belirlenemedi.



Şekil 4.28. 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) $\lambda(\log\epsilon)$	
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1630 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1198, 1162 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 960 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi				-	
				<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	
			%C	49,80	49,66	
			%H	2,69	3,34	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
		%N	14,52	15,03	-	
					<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>	
					-	



Şekil 4.29. 2f'nin IR spektrumu

Bileşik **2f**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.7 de verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görünmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından **2f** içerisinde 5-amino-1H-imidazolün olmadığı anlaşıldı. spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazen bağlı fenoksi grubun olduğu ve formil olduğu anlaşıldı.

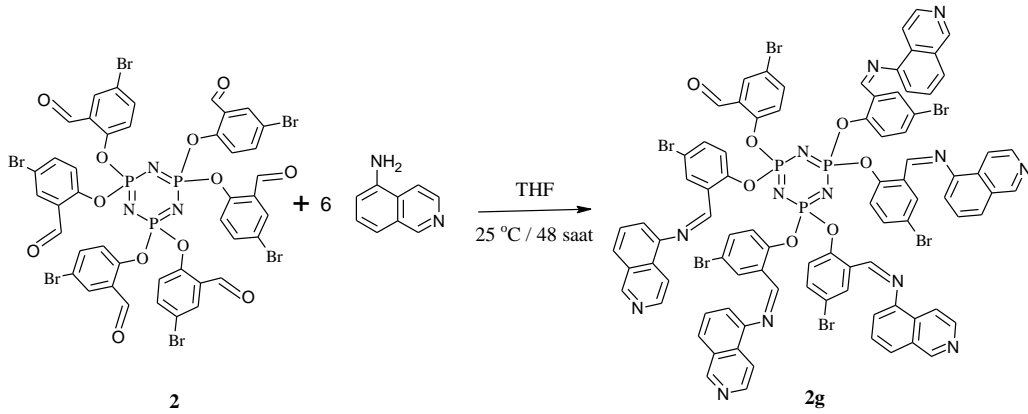
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olmasından, elde ettiğimiz bileşik **2f** için önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2f** yapısında olduğu belirlendi.

**2f** hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenmedi.

#### 4.2.7. Hekza[4-bromo-2-(izoquinol-5-ilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (2g)

Bileşik 2 ile 5-aminoizoquinolinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.30). 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 bileşiğin 2g yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.8 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.

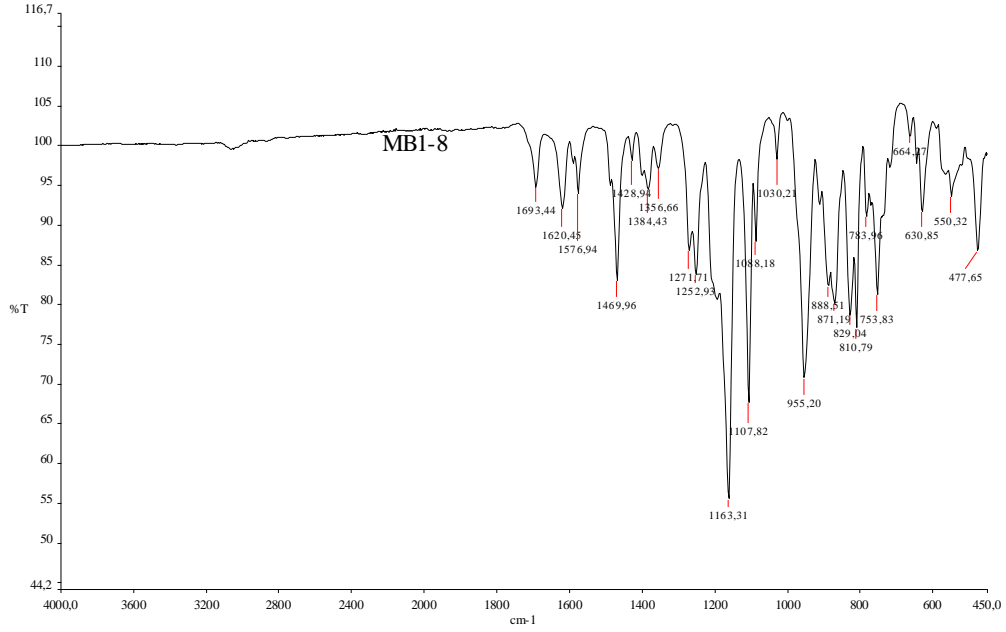


Şekil 4.30. 2g'nin sentez tepkime denklemi

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

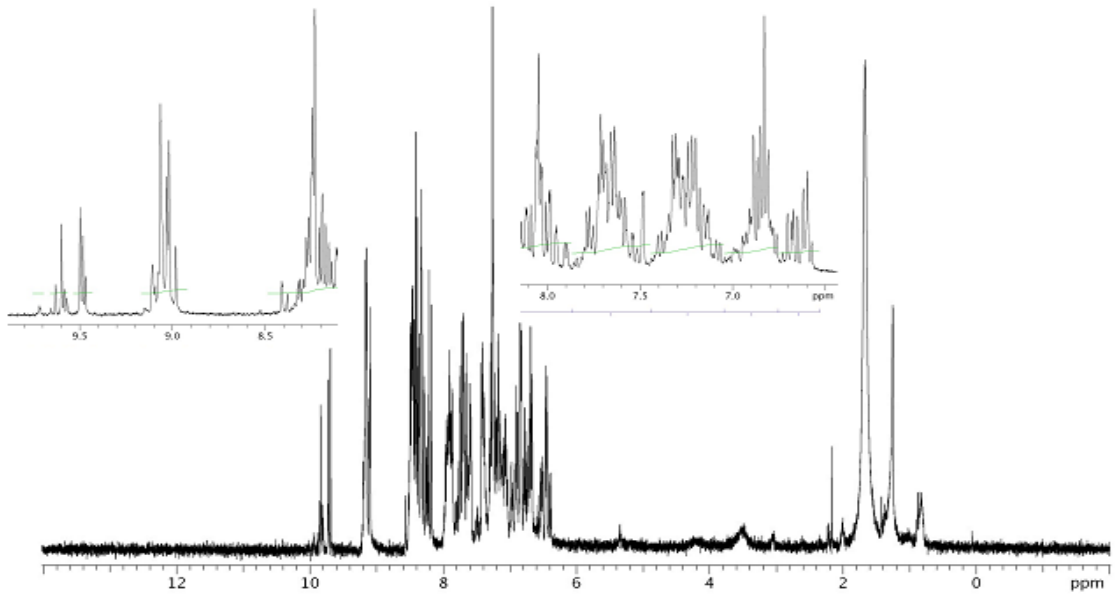
IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1693 $\text{cm}^{-1}$ (HC=O)	9,55 ppm (H-C=O)	7,50-7,30 ppm (üçlü ve ikili pik)	%C	Teo r	Bul. 52,09	237(4,92), 286(4,95), 354(4,65),
1621 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N)	9,05 ppm (H-C=N)					
1198, 1163 $\text{cm}^{-1}$ (P=N)	8,25 ppm (H-C=N)					
955 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,0-6,50 (Ar H)					
			%H	2,77	3,12	Floresan Değerleri Ex (nm, log $\epsilon$ )
			%N	9,26	8,91	
						263
						Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
						616





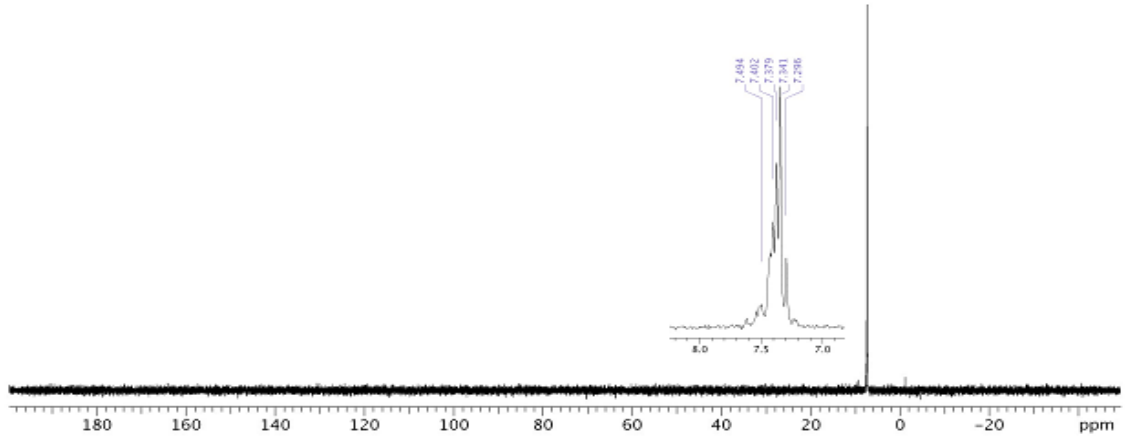
Şekil 4.31. 2g'nin IR spektrumu

Bileşik **2g**'nin IR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.8 da verildi. Spektrumda  $1693\text{ cm}^{-1}$  de pik görülmesinden bileşiğin yapısında formil olduğu belirlendi. Ayrıca bu spektrumda  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında  $\text{-NH}_2$  pik çıkmamasından **2g** içerisinde izoquinolinin olmadığı anlaşıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olduğu, imin olduğu ve fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.32. 2g'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Bileşik **2g**'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda formil, imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.8 da verildi. Spektrumda analiz DMSO çözücünde alındığından DMSO ve DMSO içerisinde su proton pikleri de görüldü. spektrumdan bileşiğin yapısında formil, imin ve aromatik gruplarının olduğu anlaşıldı. Ayrıca bileşiğin su çekici özelliği de bu spektrumdan anlaşıldı.

Şekil 4.33. 2g'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

Bileşik **2g**'nin <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik görülmedi ve piklere ait değerler Çizelge 4.8 da verildi. spektrumdan bileşiğin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip fosforlar olduğu anlaşıldı.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin uyumlu olmadığı görüldü. analizdeki %H değeri teorik değerden büyük çıkarken diğer elementlere ait değerler teorik değerden küçük çıkmıştır. Bu sonuçlardan ve NMR analizinden analiz ve teorik değerler arasındaki farkın bileşiğin çektiği sudan kaynaklandığı anlaşıldı. Bu analiz sonucunda bileşiğin önerilen yapıda olduğu belirlendi.

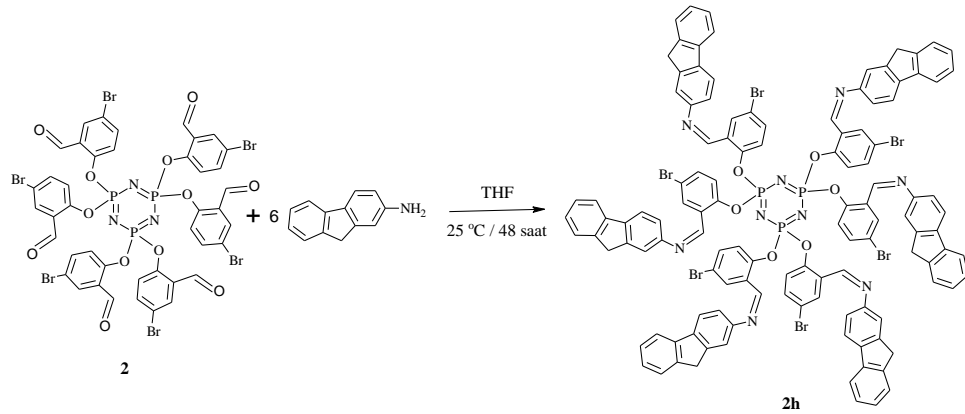
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **2g** olduğu anlaşıldı.

Bileşik **2g**'nin fotofiziksel özelliği THF çözeltilisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.8 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen üç

pikin  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki grldğinden **2g**'nin floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

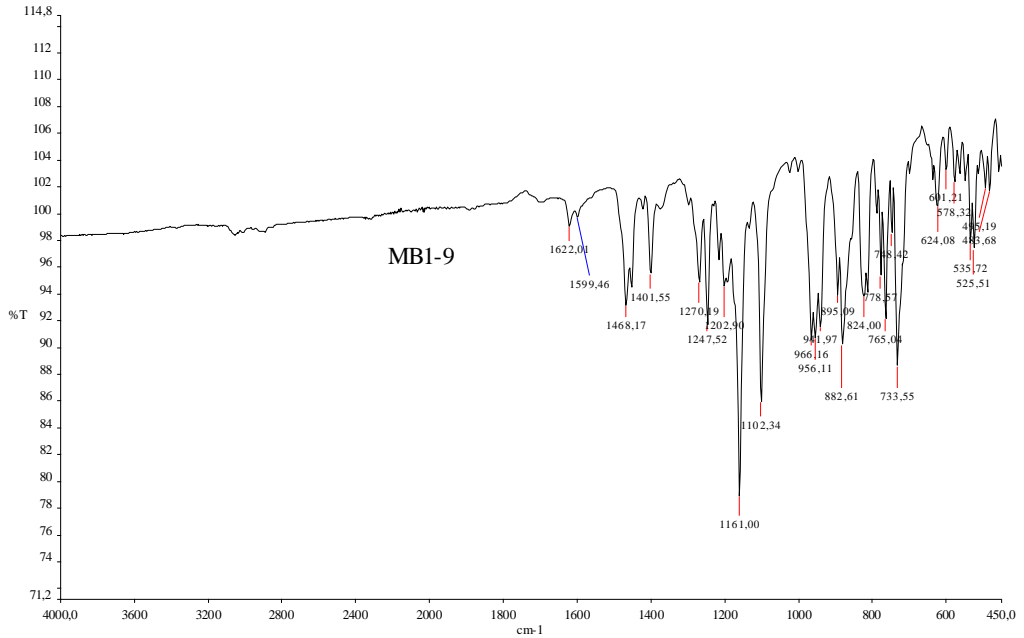
Bileşik **2** ile 2-aminofluorenin tepkimesi THF zcsnde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (şekil 4.34). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **2** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-aminofluoren bileşik **2**'nin 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşik hiçbir zcde znmediğinden dolayı yalnız IR ve elementel analizi yapıldı. Bu analiz sonuçlarına göre bileşik **2h**'nin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı. Analize ait spektrumu şekil 4.35 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak izelge 4.09 da verildi. Bileşik hiçbir zcde znmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenemedi.



şekil 4.34. **2h**'nin sentez tepkimesi

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

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$			
1622 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1203, 1161 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 966, 956, 941 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	-
		%C	62,28	51,14	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
		%H	3,40	3,621	
		%N	5,45	5,083	
					-
					<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
					-



Şekil 4.35. 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 4.09 da verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  pik görülmediğinden dolayı bileşik **2h**'nin yapısında HC=O yapısının olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında -NH<sub>2</sub> 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.

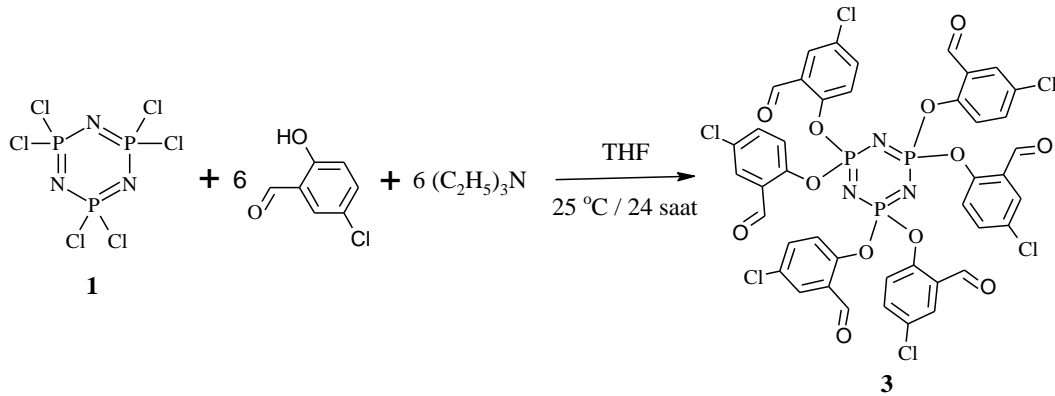
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olması, elde ettiğimiz bileşiğin önerilen yapıdaki **2h** olduğunu göstermektedir.

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-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (3)

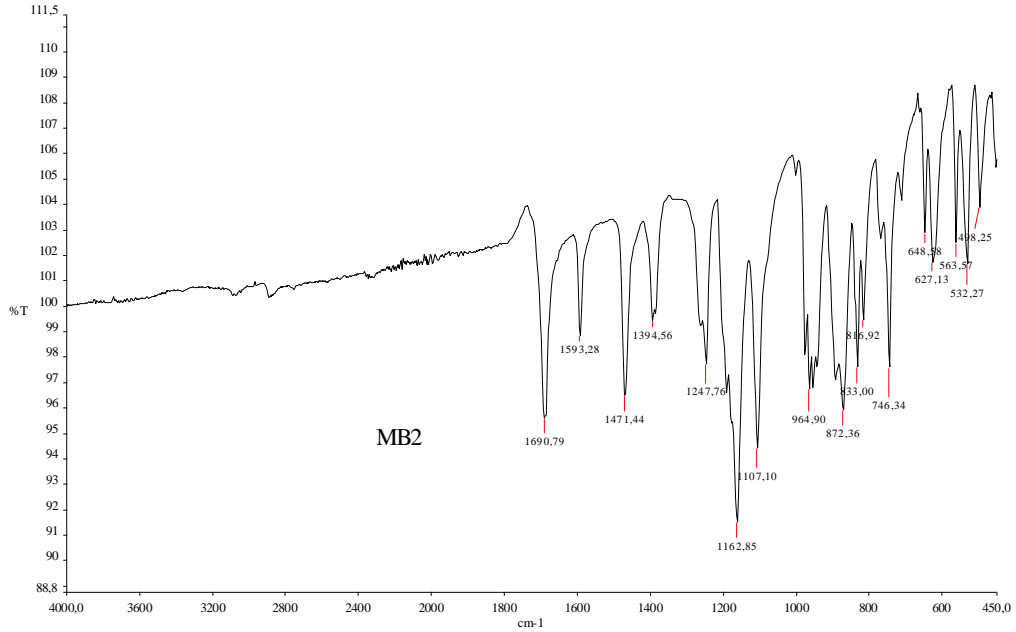
Bileşik **3** literatürde  $N_3P_3Cl_6$  ile 5-kloro-2-hidroksibenzaldehidin  $K_2CO_3$  varlığındaki tepkimesinden elde edildi (Öztürk. ve ark., 2013). Bu çalışmada aynı bileşik  $N_3P_3Cl_6$  ile 5-kloro-2-hidroksibenzaldehidin trietilamin varlığında THF de oda şartlarında gerçekleştirildi. Bu tepkimede bileşik **3** %78 verimle elde edildi. **3**'ün sentez tepkime denklemi Şekil 4.36 da verildi. Daha önce sentezlenen ve karakterize edilen **3** bileşiği 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 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 de görülmektedir. Ayrıca, **3**'ün fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.10 de verildi.



Şekil 4.36. **3**'ün sentez reaksiyon denklemi

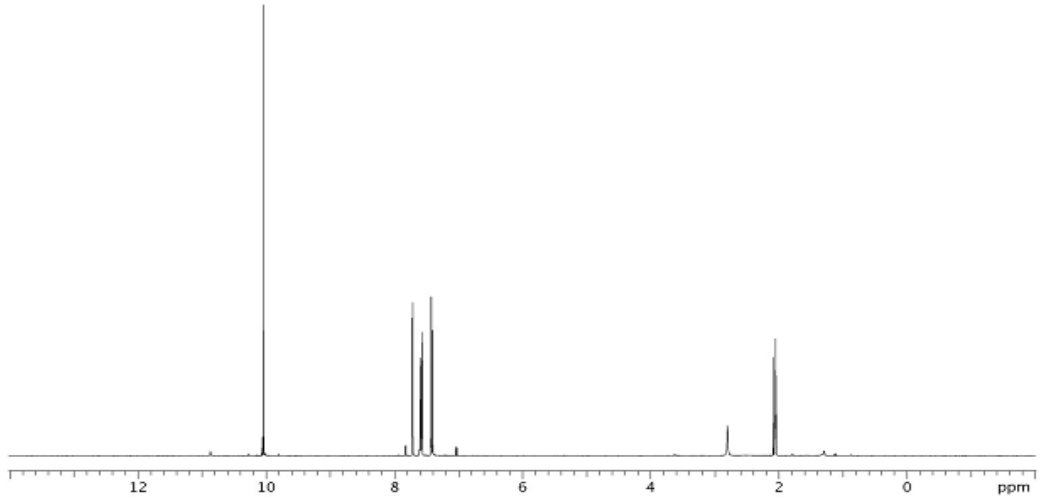
Çizelge 4.10. 3'ün IR, NMR, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri Dalga boyu(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	
1691 $\text{cm}^{-1}$ (HC=O) 1186, 1163, $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 965 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	10,0 ppm (H-C=O) 7,40-7,80 ppm (Aromatik H)	8,0 ppm (Tekli bir pik)	249(), 302()  Floresan Değerleri Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$ 285 Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$ 325

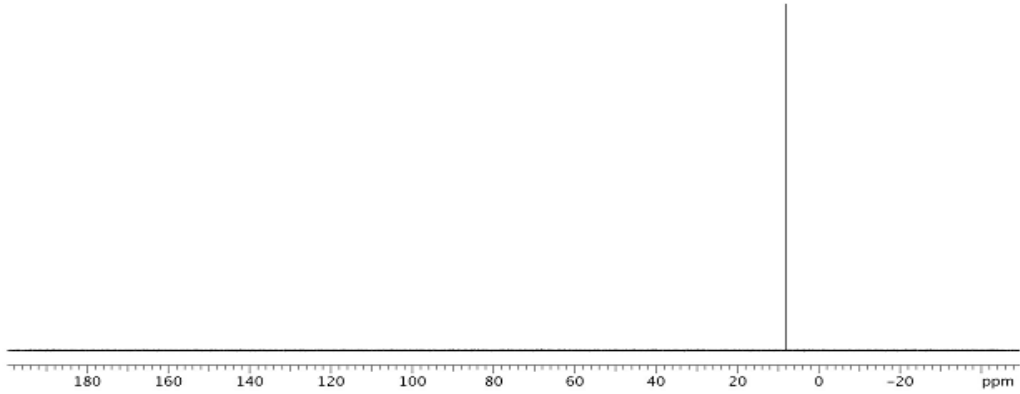


Şekil 4.37. 3'ün IR spektrumu

Bileşik 3'nin IR spektrumunda HC=O, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.10 de verildi. Spektrumundan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olduğu ve fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.38. 3'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu

3'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumunda formil ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.10 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında formil ve aromatik grubun olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.39. 3'ün <sup>31</sup>P NMR spektrumu

3'ün <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.10 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısındaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğu anlaşıldı.

Bileşik 3'ün erime noktasının literatürdeki erime noktası ile aynı olduğu görüldü.

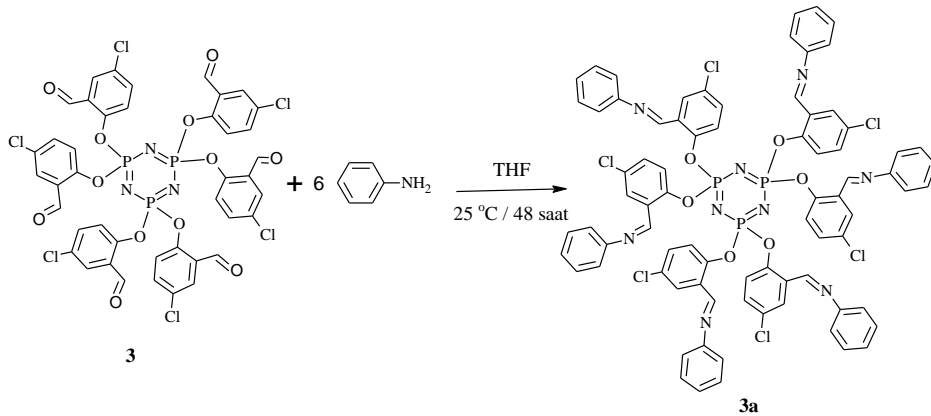
Bileşik 3 için yapılan analizlerden bileşiğin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Bileşik 3'ün fotofiziksel özelliği bileşiğin THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.10 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen iki pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayısının 1000 üzerinden olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektrofloreometre analizinde cihaz tarafından uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik 3 floresan özellik göstermektedir.

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

Bileşik 3 ile anilinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.40). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için anilin bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden **3a**

yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik için yapılan analizlere ait spektrumlar Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43 de verildi. Bu spektrumlara ait değerler ise toplu olarak Çizelge 4.11 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliği THF çözeltisindeki analizle belirlendi.

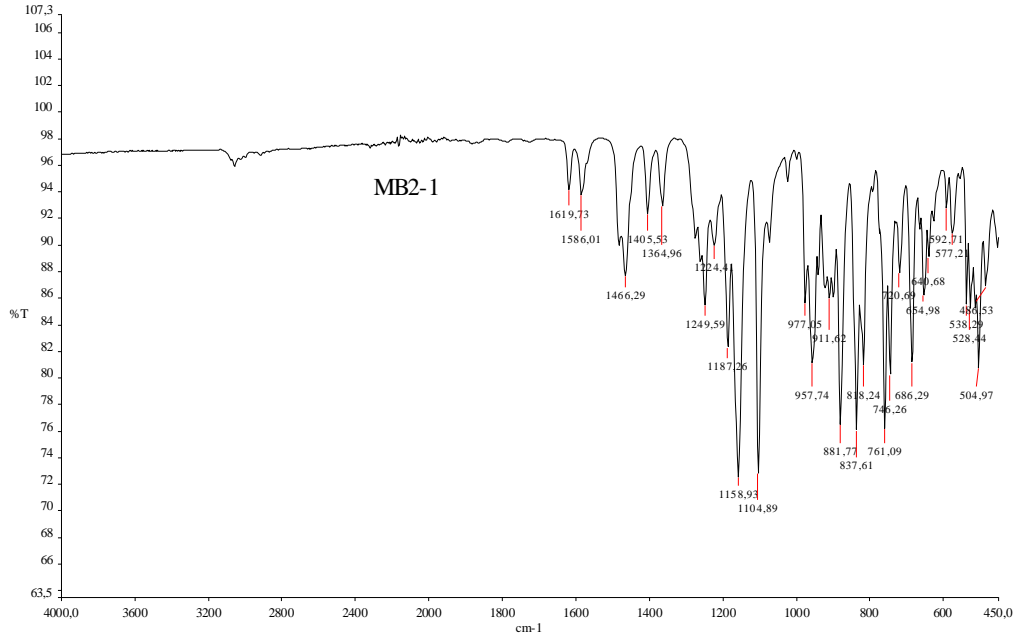


Şekil 4.40. 3a'nın sentez tepkimesi



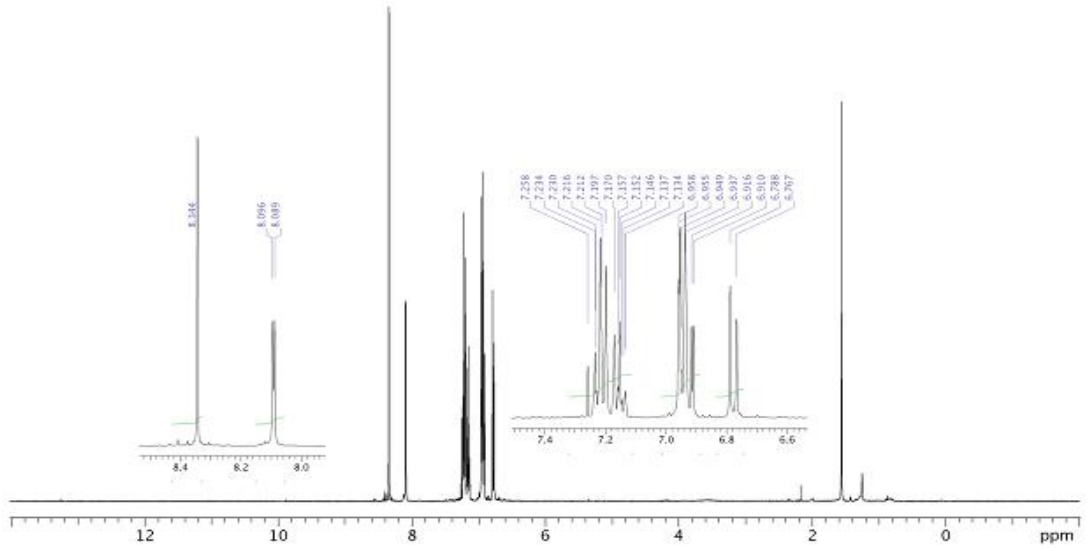
Çizelge 4.11. 3a IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel Analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1619 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1188, 1159 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 958 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,34 ppm (H-C=N) 8,1-6,70 ppm (Ar H)	8,13 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	290(), 257()
			<b>%C</b>	61,68	61,71	
			<b>%H</b>	3,58	3,66	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
			<b>%N</b>	8,30	8,46	
						<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
						315

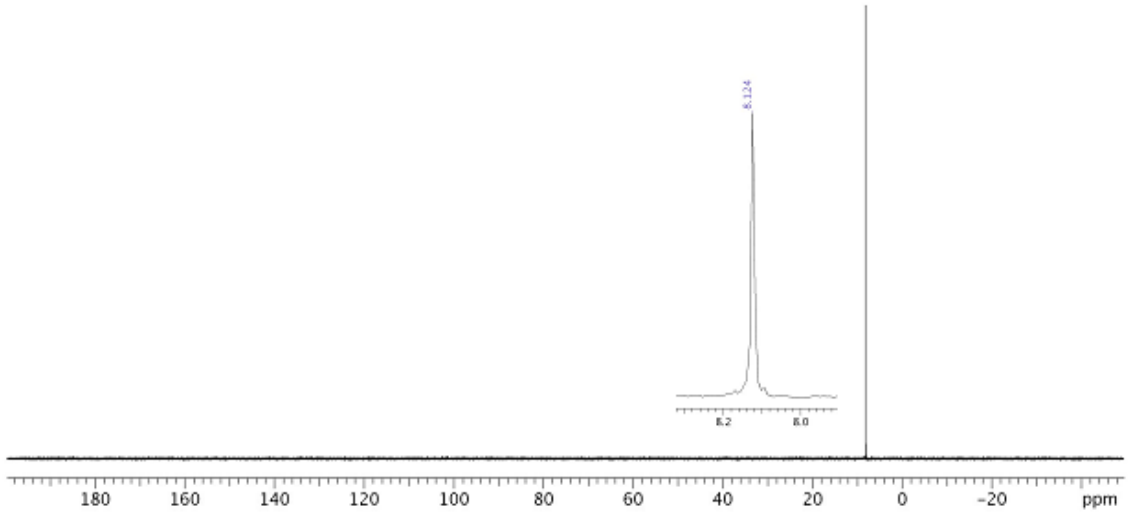


Şekil 4.41. 3a'nın IR spektrumu

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

Şekil 4.42. 3a'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumu

**3a**'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumunda imin ve aromatik protonlarına ait pikler görüldü ve değerler Çizelge 4.11 de verildi. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında formil proton piki görülmedi.

Şekil 4.43. 3a'nın <sup>31</sup>P NMR spektrumu

**3a**'nın <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.11 de verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosforlara aynı organik grupların bağlı olduğu belirlendi.

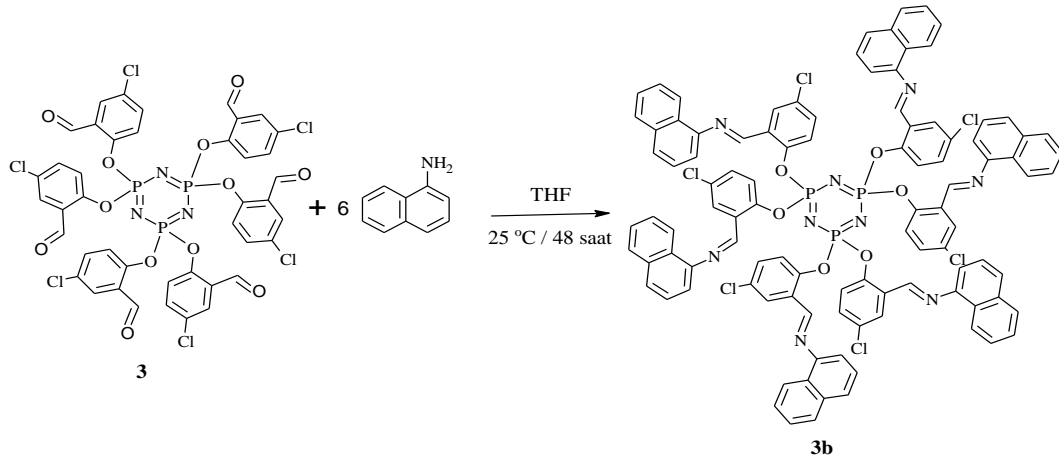
Bileşğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin uyumlu olması elde ettiğimiz bileşğin **3a** yapısında olduğunu gösterdi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşik **3a**'nın önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

Bileşik **3a**'nın fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.11 de verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen iki pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşğin spektrofotometre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **3** floresan özellik göstermektedir.

#### 4.3.2. Hekza[4-kloro-2-{{(1-naftalenilimino)metil}}fenoksi]siklotrifosfazen (**3b**)

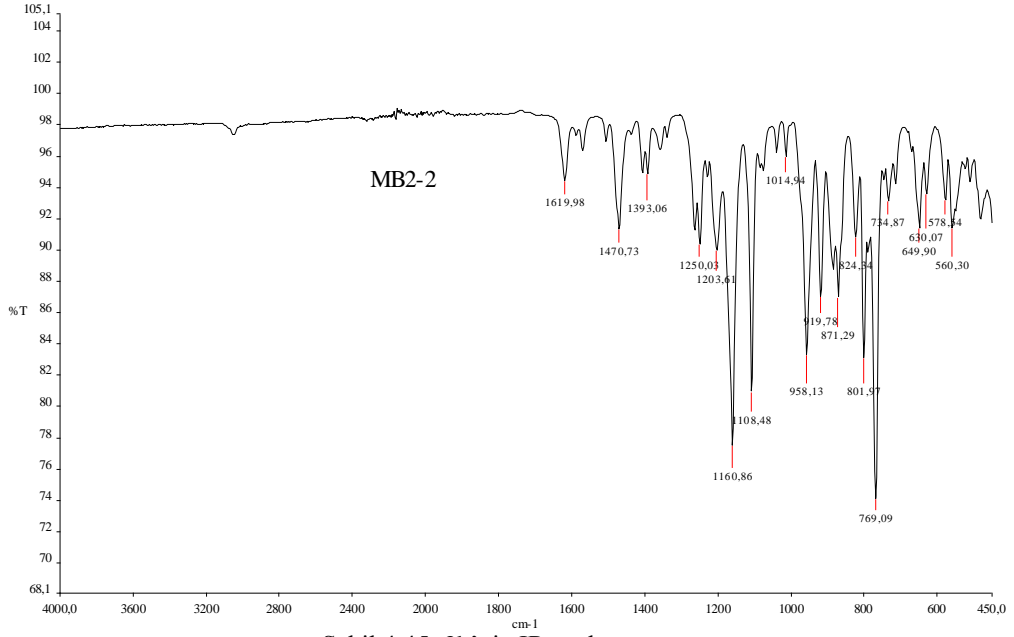
Bileşik **3** ile 1-naftilaminin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.44). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 1-naftilamin bileşik **3**'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşğin spektroskopik analizlerden **3b** yapısında olduğu anlaşıldı. Bileşik için yapılan analizlere ait spektrumlar Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47 te görülmektedir. Spektrumlara ait değerler toplu olarak Çizelge 4.12 te verildi. Bileşğin fotofiziksel özellikleri bileşğin THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.44. 3b'nin sentez tepkime denklemi

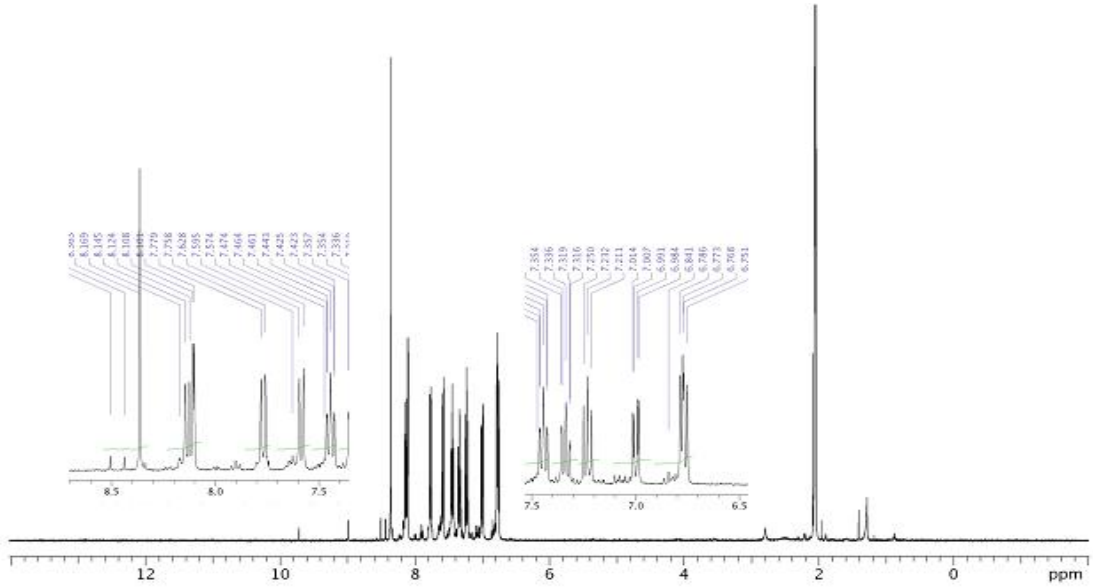
Çizelge 4.12. 3b'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1620 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1204, 1161 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 958 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,36 ppm (H-C=N) 8,2-6,7 (Ar H)	8,03 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	247(), 290(), 364()
			%C	67,34	66,99	
			%H	3,66	3,89	<b>Floresan Değerleri</b> Ex $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
			%N	6,93	6,96	
					<b>Floresan Değerleri</b> Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$	
					420	

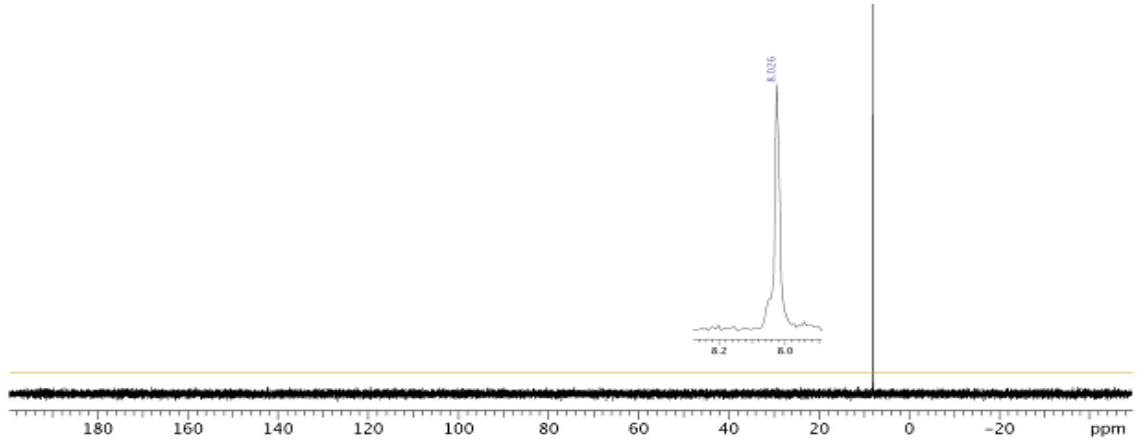


Şekil 4.45. 3b'nin IR spektrumu

Bileşik **3b**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.12 te verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  de pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca, bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  piki çıkmaması **3b** içerisinde 1-naftil aminin olmadığını gösterdi.

Şekil 4.46. 3b'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik **3b**'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.12 te verildi. Spektrumda 10 ile 9 ppm arasında da formil protonuna ait pik görülmemesinde bileşik **3b**'nin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.47. **3b**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **3b**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.12 te verildi. Spektrumdan bileşik **3** deki bütün fosforlara aynı organik grubun bağlı olduğu belirlendi.

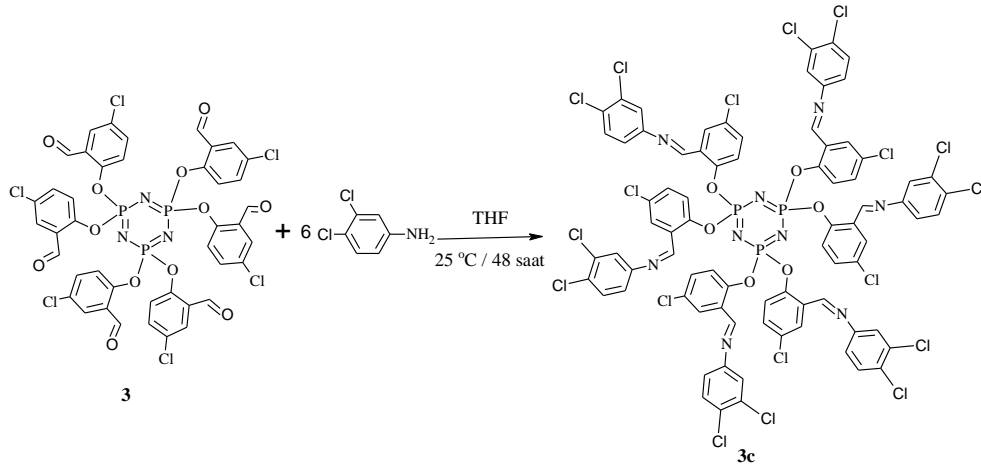
Bileşiğin elementel analiz sonuçlar ile teorik değerler uyumlu olmasından elde ettiğimiz bileşiğin **3b** için önerilen yapıda olduğunu gösterdi.

Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3b** olduğunu gösterdi.

Bileşik **3b**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.12 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen dört pikin  $\pi\text{-}\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **3b** floresans özelliğe sahiptir.

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

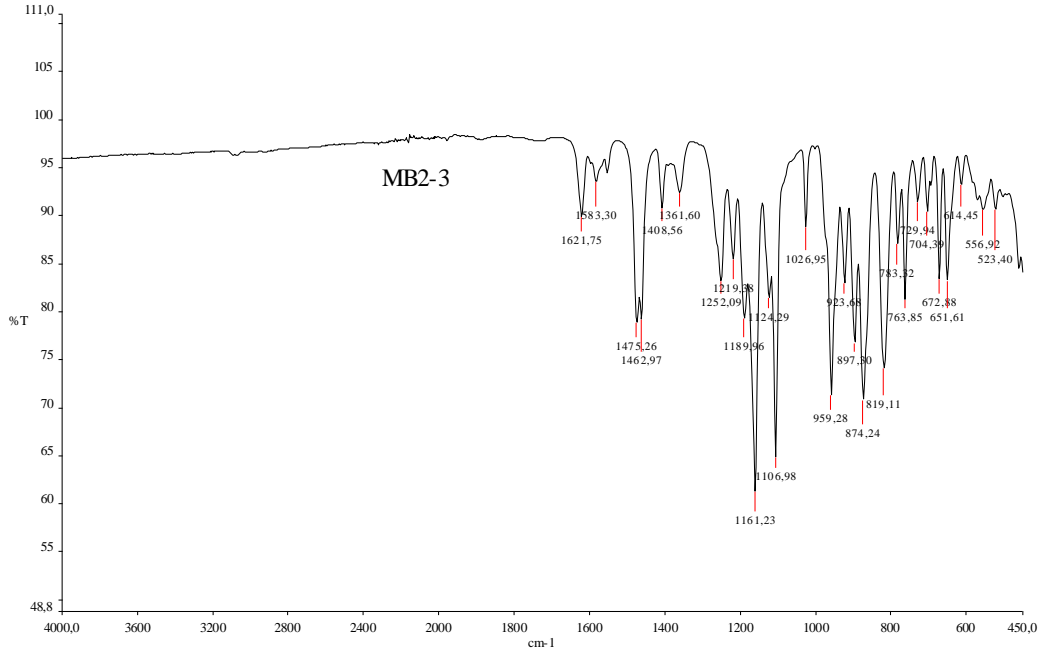
Bileşik 3 ile 3,4-dikloroanilin'in tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.48). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 3,4-dikloroanilin bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerinden 3c yapısında olduğu anlaşıldı. Analiz spektrumları Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.13 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.48. 3c'nin sentez tepkime denklemi

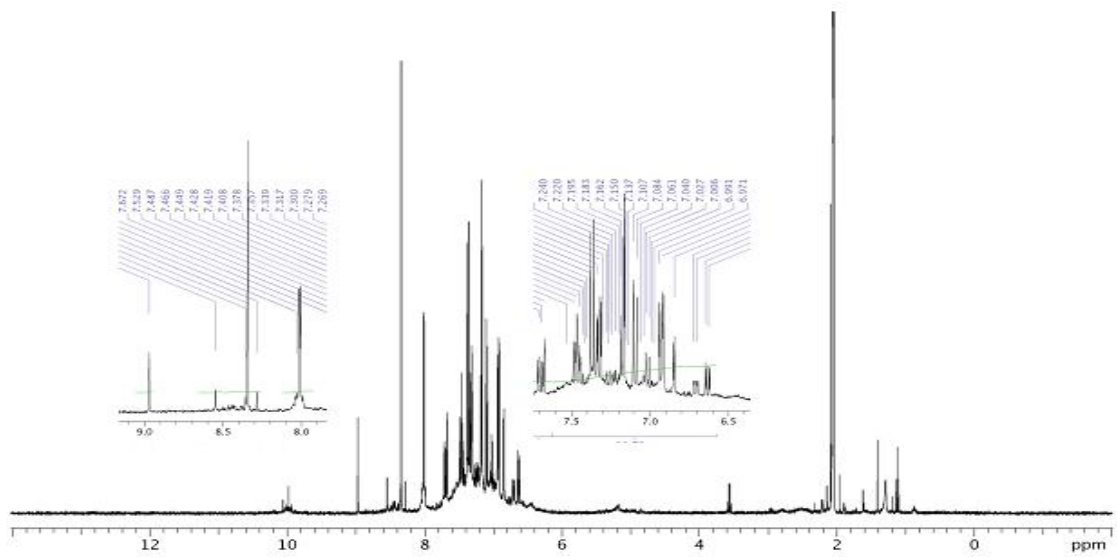
Çizelge 4.13. 3c'nin IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1622 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1190, 1161 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 959 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,35 ppm (H-C=N) 8,0-6,5 ppm (Ar H)	7,87 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	249(), 289(), 321()
			%C	48,48	49,05	
			%H	2,19	2,51	
			%N	6,52	6,47	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
						284
						<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
						312



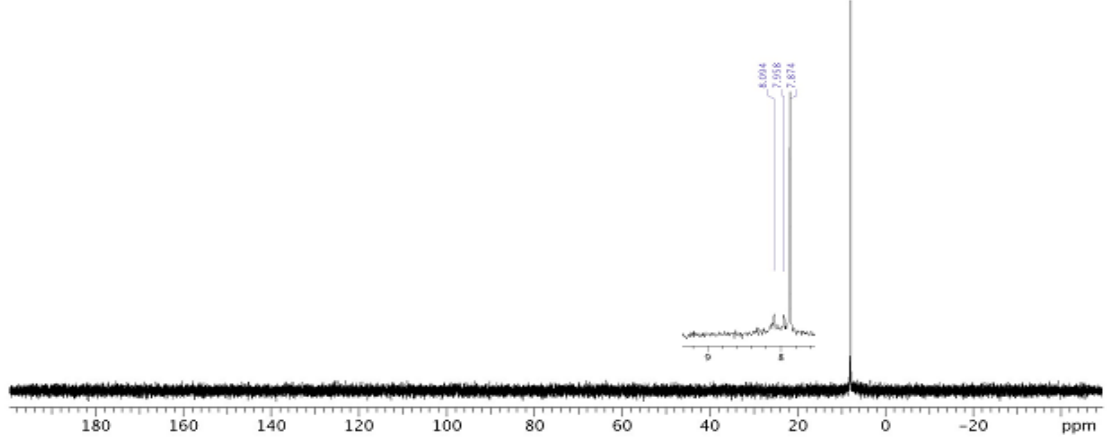
Şekil 4.49. 3c'nin IR spektrumu

Bileşik 3c'nin 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  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  ait pik çıkmaması, 3c içerisinde 3,4-dikloroanilin olmadığı sonucuna varıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı belirlendi.

Şekil 4.50. 3c'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Bileşik **3c**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.13 te verildi. Spektrumda formil proton piki görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.51. **3c**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **3c**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.13 te verildi. Spektrumdan bileşik yapısındaki fosforlara aynı organik grupların bağlı olduğu anlaşıldı.

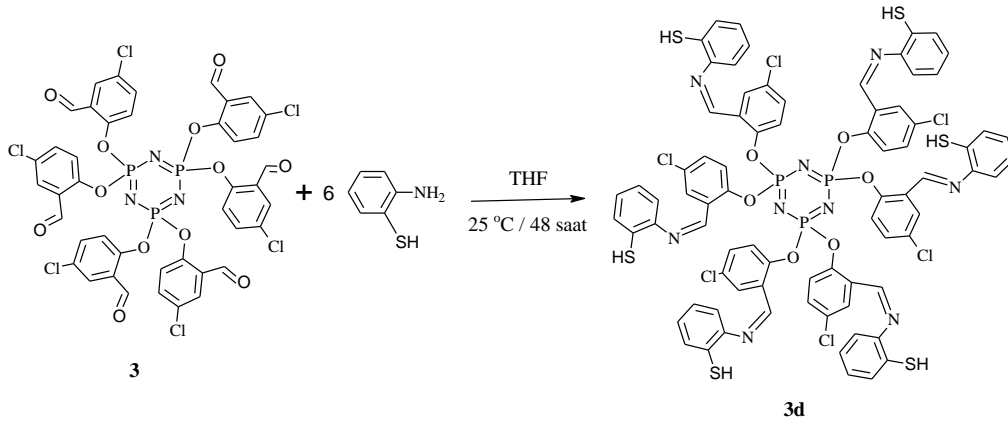
Bileşiğin elementel analiz sonuçlar ile teorik değerlerin uyumlu olmasından elde ettiğimiz bileşiğin **3c** için önerilen yapı olduğunu gösterdi.

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

Bileşik **3c**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analiz değerleri Çizelge 4.14 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen dört pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarınının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3c** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

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

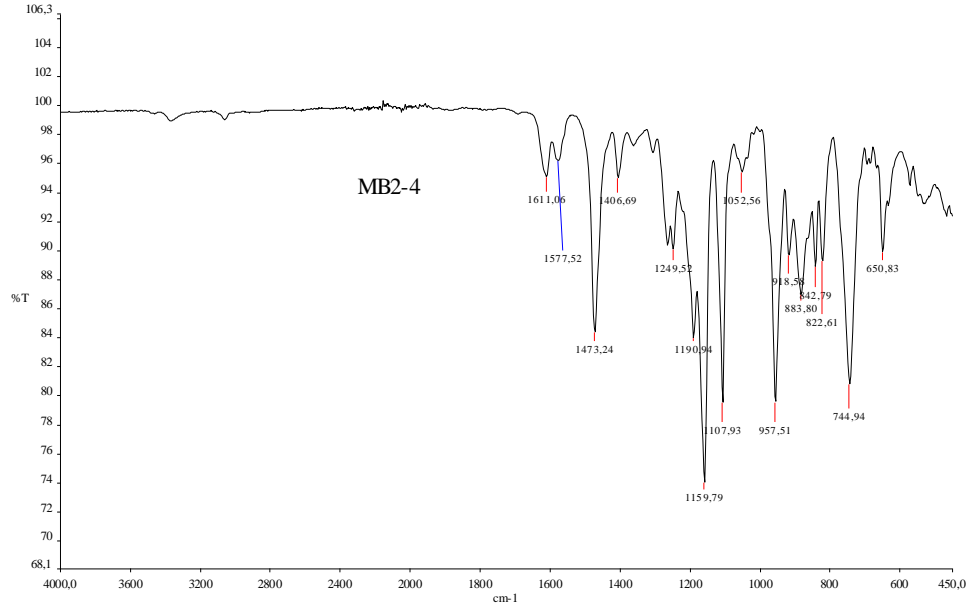
Bileşik 3 ile 2-tiyolanilin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.52). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-tiyolanilin bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizden 3d yapısında olduğu anlaşıldı. Analiz spektrumları Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.14 te verildi. Bileşiğin fotofiziksel özelliklerine ait analizler bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.52. 3d'nin sentez tepkimesi

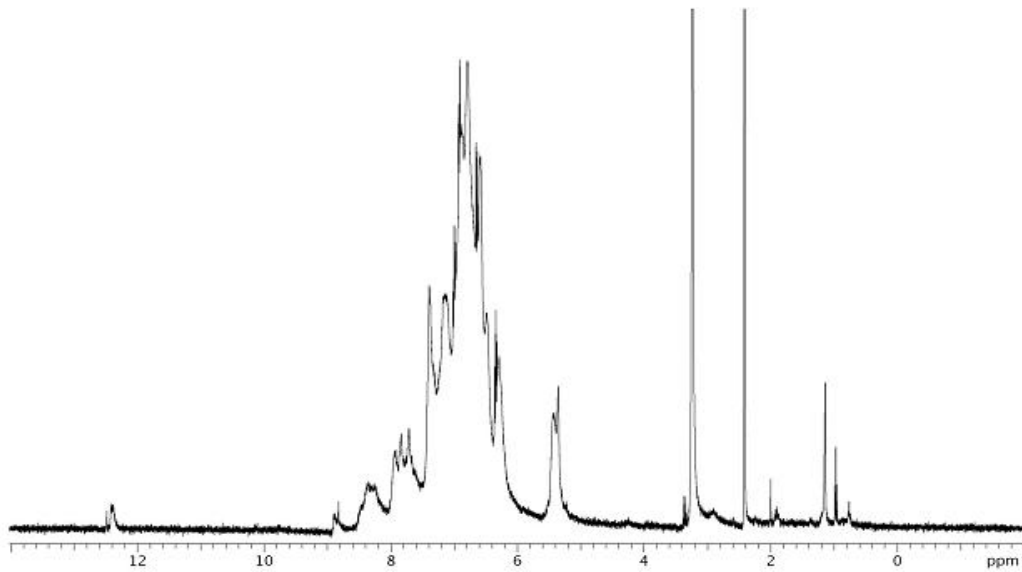
Çizelge 4.14. 3d'nin IR, NMR, elemental analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$				
1611 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1191, 1160 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 958 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	8,25 ppm (HC=N) 8,0-6,0 ppm (Ar H) 5,40 ppm (H-S-)	7,50 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	242(), 285(), 309()
			<b>%C</b>	54,74	55,18	
			<b>%H</b>	3,18	3,22	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
			<b>%N</b>	7,37	7,63	
			<b>%S</b>	11,24	12,29	
						283
						<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>
						607

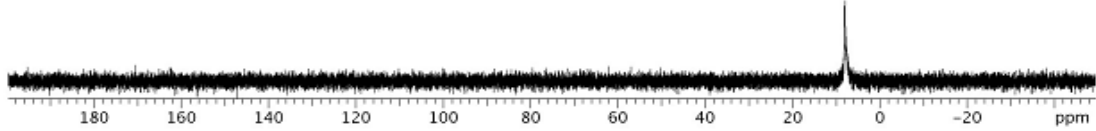


Şekil 4.53. 3d'nin IR spektrumu

Bileşik 3d'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.14 te verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından 3d içerisinde 4-tiyoanilinin olmadığı belirlendi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı anlaşıldı.

Şekil 4.54. 3d'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik **3d**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imin, aromatik ve tiyol proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.14 te verildi. Spektrumda formil proton piki görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı.



Şekil 4.55. **3d**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **3d**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda 8,96-8,48 ppm arasında çoklu pik görüldü. Bu çoklu piklerden fosforlara farklı grupların bağlı olduğu anlaşılabilir.

Fakat, bu çoklu pikin fosfazene bağlı organik grubun simetrisinden kaynaklandığı IR ve NMR spektrumlarından anlaşıldı.

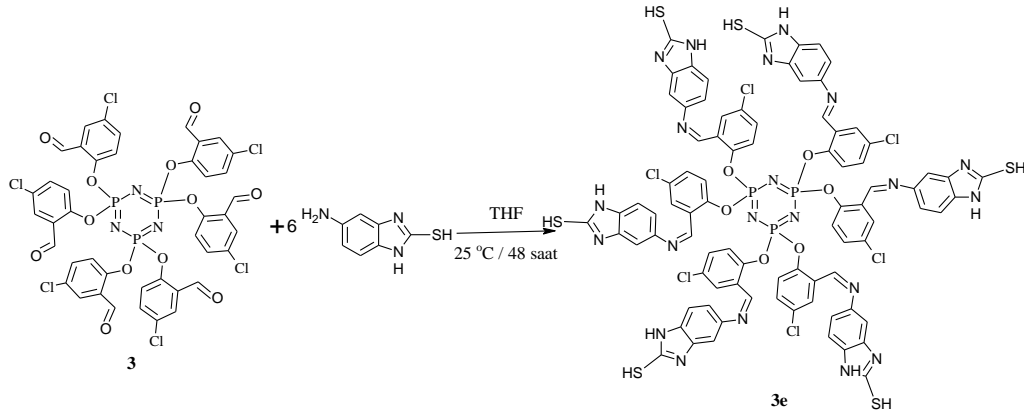
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olması, elde ettiğimiz bileşiğin **3d** için önerilen yapıda olduğunu gösterdi.

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

Bileşik **3d**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.14 te verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen üç pikin  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının 1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflore metre analizinde uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **3d** floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı.

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

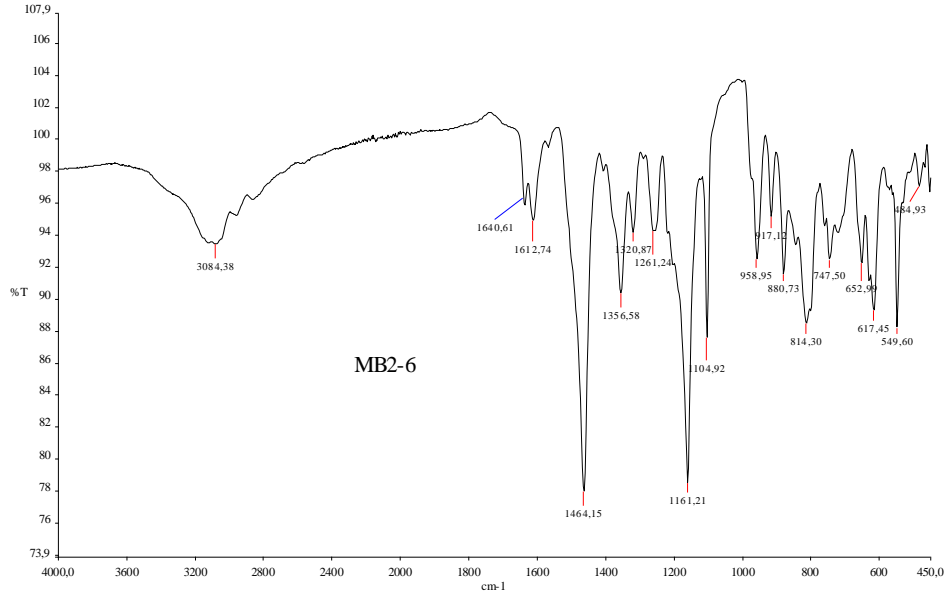
Bileşik 3 ile 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.56). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-amino-2-tiyol-1H-imidazol bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin spektroskopik analizlerden 3e'nin yapısı belirlendi. Analiz spektrumlar Şekil 4.57, Şekil 4.58 ve Şekil 4.59 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.15 da verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellik analizleri bileşiğin THF çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 4.56. 3e'nin sentez tepkime denklemi

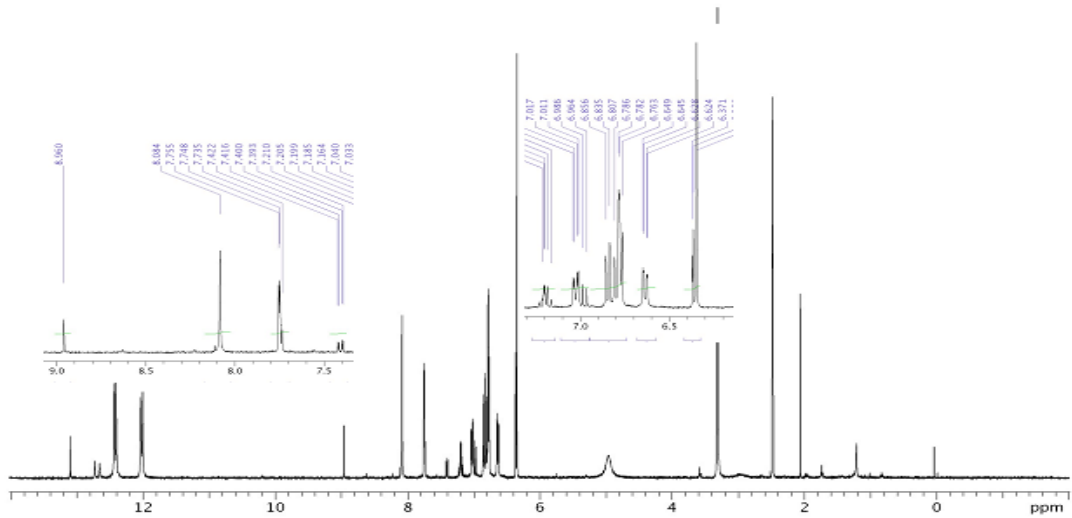
Çizelge 4.15. 3e IR, NMR, elementel analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$		
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P						
3200 cm <sup>-1</sup> (N-H)	12,0 ve 12,5 ppm (N-H ve SH) 8,96 ppm (H-C=N) 8,0-6,40 ppm (Ar H)	7,61 ppm		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	260(), 298(), 331(), 386(9)		
1636 cm <sup>-1</sup> (C=N)			<b>%C</b>	51,70	49,76			
1613 cm <sup>-1</sup> (HC=N)			<b>%H</b>	2,79	3,62			
1186,1158,1114 cm <sup>-1</sup> (P=N)					<b>%N</b>	15,07	17,24	<b>Floresan Değerleri Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
953 cm <sup>-1</sup> (P-O-Aril)					<b>%S</b>	9,86	12,42	
						<b>Floresan Değerleri Em <math>\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)</math></b>		
						313		

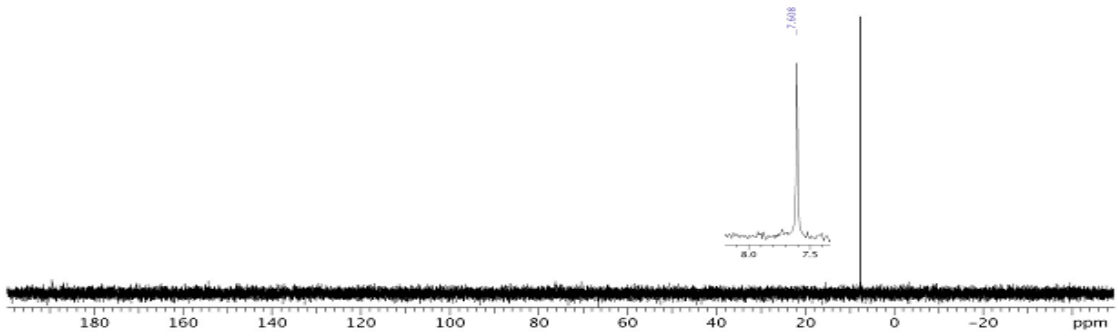


Şekil 4.57. 3e'nin IR spektrumu

Bileşik 3e'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.15 da verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görülmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından 3e içerisinde 5-amino-2-tiyol-1H-imidazolün olmadığı belirlendi. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu ve formil olmadığı sonucuna varıldı.

Şekil 4.58. 3e'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**3e**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda imidazol NH, imidazol tiyol, imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.15 da verildi. Spektrumda çok zayıf şiddette formil proton piki görünmesinden bileşiğin içerisinde çok az miktarda formil taşıyan orgaofosfazen olduğu anlaşıldı. Bileşiğin spektrumunda analizin yapıldığı çözücü olan DMSO ve bu çözücüde su proton pikleri de görüldü.



Şekil 4.59. **3e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**3e**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve pike ait değer Çizelge 4.15 da verildi. Spektrumdan bileşiğin yapısındaki fosforların aynı kimyasal çevreye sahip olduğu anlaşıldı.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin uyumlu olmadığı görüldü. Analizde %H değeri teorik değerden büyük çıkarken diğer elementlerinki teorik değerden küçük çıktı. Bu sonuçlardan ve  $^1\text{H}$  NMR analizinden bileşiğin su çektiği anlaşıldı. Elementel analizdeki uyumsuzluğun kaynağının bileşiğin bağladığı su olduğu düşünüldü.

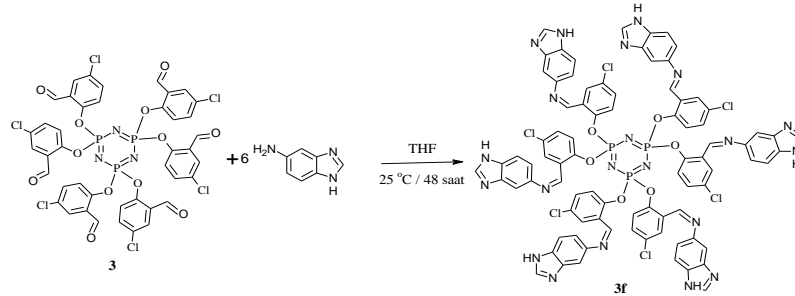
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3e** yapısında olduğu anlaşıldı.

**3e**'nin fotofiziksel özellikleri THF çözeltilisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.15 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spktrumunda görülen üç pikin  $\pi\text{-}\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının

uyarılmaya ait floresan emisyon piki görüldüğünden bileşik **3e**'nin floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

#### 4.3.6. Hekza[4-kloro-2-{(1H-imidazol-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**3f**)

Bileşik **3** ile 5-amino-1H-imidazolün tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.60). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** deki 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 yapı analizi için IR ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. Bu iki analiz sonucuna göre bileşik **3f**'nin önerilen yapısında olduğu anlaşıldı ve IR ait spektrum Şekil 4.61 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.16 de verildi. Bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özelliği belirlenemedi.

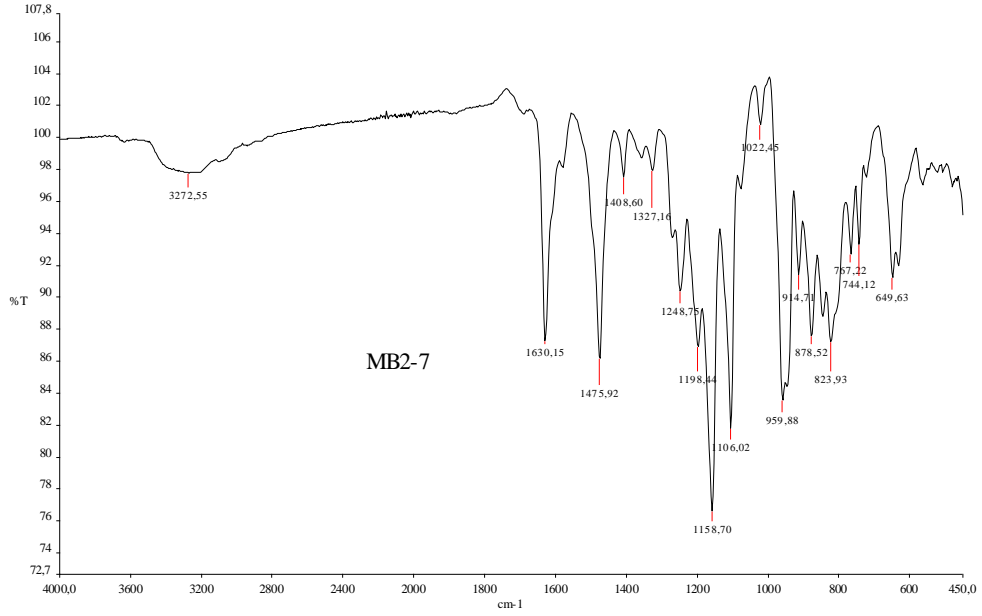


Şekil 4.60. 3f'nin sentez tepkime denklemi

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

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole görünür alan değerleri nm, logε
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P			
1630 cm <sup>-1</sup> (HC=N) 1620 cm <sup>-1</sup> (HC=N) 1198, 1159 cm <sup>-1</sup> (P=N) 960 cm <sup>-1</sup> (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi			<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>
			%C	62,39	56,14
			%H	4,19	3,32
			%N	16,98	17,16
					Çözünmediğinden çekilmedi
					<b>Floresan değerleri Em (nm, logε)</b>
					Çözünmediğinden çekilmedi





Şekil 4.61. 3f'nin IR spektrumu

Bileşik **3f**'nin IR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.16 de verildi. Spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  arasında pik görünmemesinden bileşiğin yapısında formil olmadığı sonucuna varıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından **3f** içerisinde 5-amino-1H-imidazolün olmadığı anlaşıldı. spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, imin olduğu, fosfazen bağlı fenoksi grubun olduğu ve formil olduğu anlaşıldı.

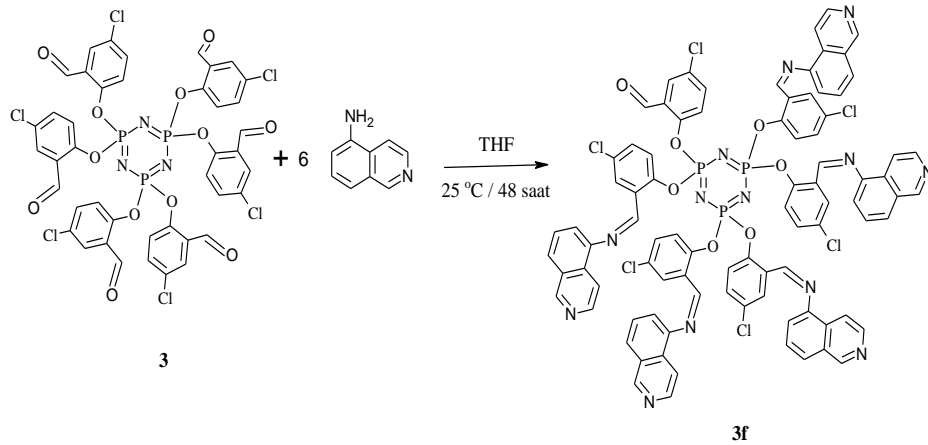
Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerler uyumlu olmasından, elde ettiğimiz bileşik **3f** için önerilen yapıda olduğu anlaşıldı.

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

**3f** hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenmedi.

### 4.3.7. 2,4,4,6,6-penta[4-kloro-2-{(izoquinol-5-ilimino)metil}fenoksi]-2(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (3g)

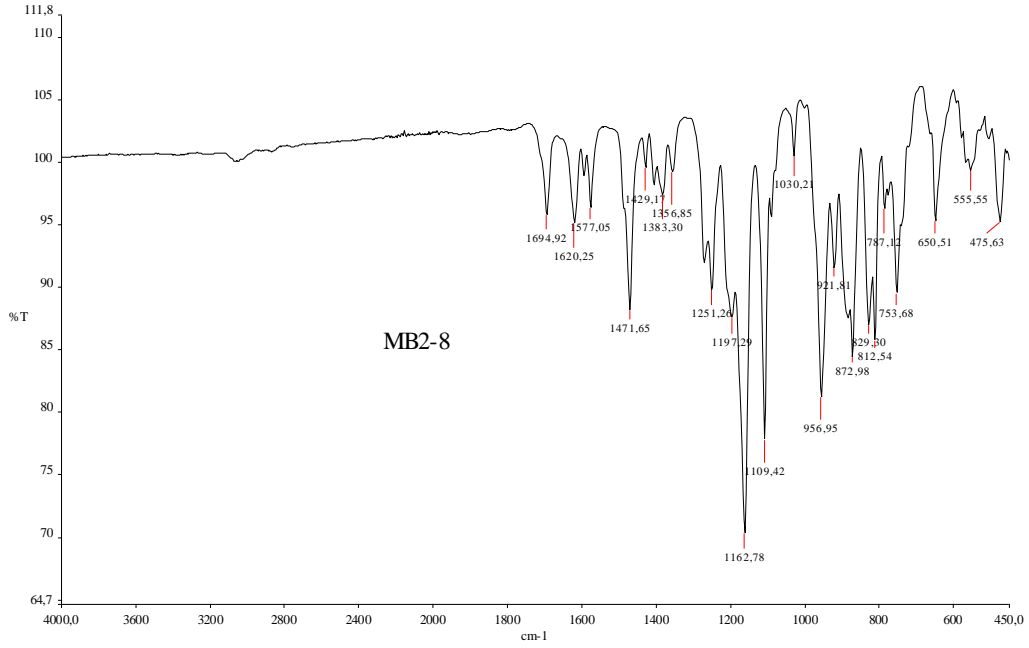
Bileşik 3 ile 5-aminoizoquinolinin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.62). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik 3 deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 5-aminoizoquinolinin bileşik 3'ün 6 mol katı yerine 12 mol katı kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen bileşiğin 3g yapısında olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Analizlere ait spektrumlar Şekil 4.63, Şekil 4.64 ve Şekil 4.65 de görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.17 de verildi. Bileşiğin fotofiziksel özellikleri THF çözeltisinde belirlendi.



Şekil 4.62. 3g'nin sentez tepkimesi

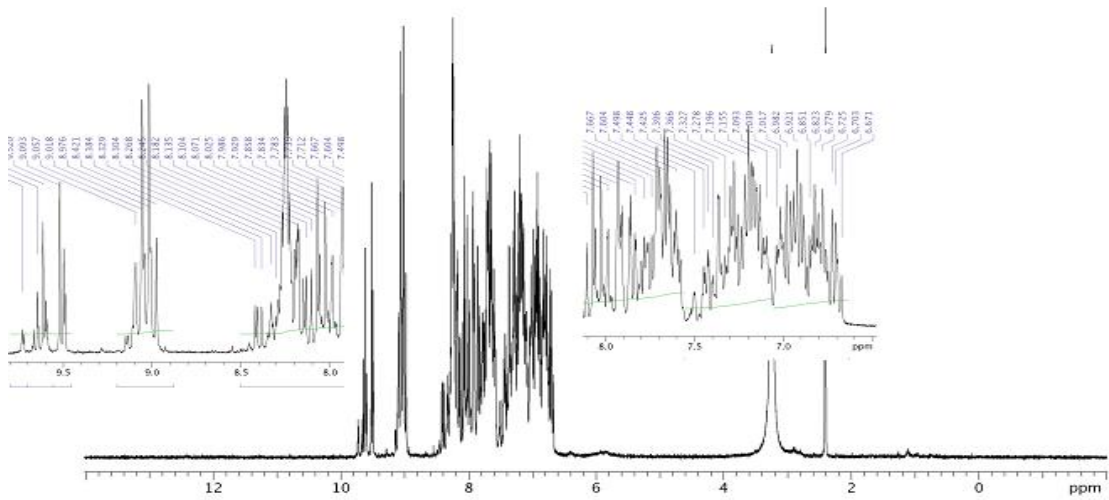
Çizelge 4.17. 3g IR, NMR, elemental analiz, ultraviyole ve görünür alan ve floresan analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz			Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P				
1694 cm <sup>-1</sup> (HC=O)	9,65 ppm (H-C=O)	7,69- 7,53		<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>	242(), 288(), 355()
1197,1163 cm <sup>-1</sup> (P=N)	9,22 ppm (HC=N)	ppm	<b>%C</b>	61,50	59,39	<b>Floresan Değerleri</b> <b>Ex (nm, log<math>\epsilon</math>)</b>
957 cm <sup>-1</sup> (P-OAr)	8,20 ppm (HC=N)	Çoklu pik	<b>%H</b>	3,20	3,18	
	8,0-7,0 ppm (Ar H)		<b>%N</b>	10,72	9,94	
						268
						<b>Floresan Değerleri</b> <b>Em <math>\lambda</math>(nm)(log<math>\epsilon</math>)</b>
						317

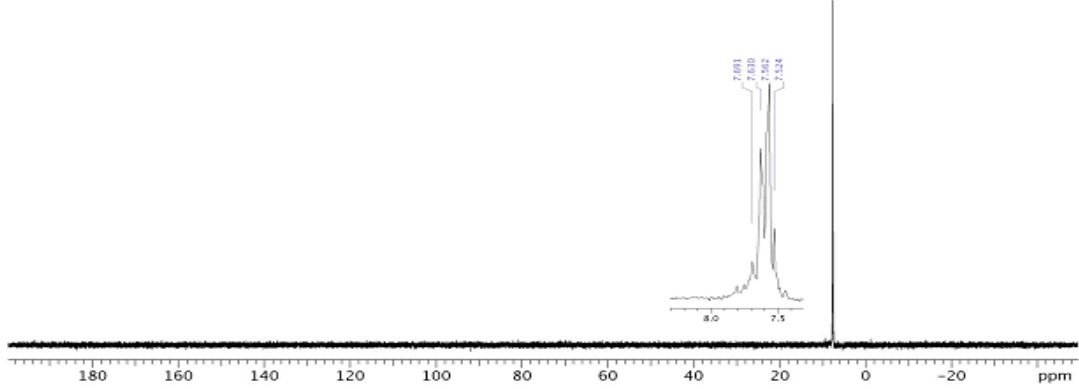


Şekil 4.63. 3g'nin IR spektrumu

Bileşik **3g**'nin IR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.17 da verildi. Spektrumda  $1694\text{ cm}^{-1}$  de pik görülmesinden bileşiğin yapısında formil olduğu belirlendi. Ayrıca bu spektrumda  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  pik çıkmamasından **3g** içerisinde izoquinolinin olmadığı anlaşıldı. Spektrumdan bileşiğin yapısında fosfazen olduğu, formil olduğu, imin olduğu ve fosfazene fenoksi grubunun bağlı olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.64. 3g'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Bileşik **3g**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda formil, imin ve aromatik proton pikleri görüldü ve piklere ait değerler Çizelge 4.17 da verildi. Spektrumda analiz DMSO çözücünde alındığından DMSO ve DMSO içerisinde su proton pikleri de görüldü. spektrumdan bileşiğin yapısında formil, imin ve aromatik gruplarının olduğu anlaşıldı. Ayrıca bileşiğin su çekici özelliği de bu spektrumdan anlaşıldı.



Şekil 4.65. **3g**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bileşik **3g**'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tek pik görülmedi ve piklere ait değerler Çizelge 4.17 da verildi. spektrumdan bileşiğin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip fosforlar olduğu anlaşıldı.

Bileşiğin elementel analiz sonuçları ile teorik değerlerin uyumlu olmadığı görüldü. analizdeki %H değeri teorik değerden büyük çıkarken diğer elementlere ait değerler teorik değerden küçük çıkmıştır. Bu sonuçlardan ve NMR analizinden analiz ve teorik değerler arasındaki farkın bileşiğin çektiği sudan kaynaklandığı anlaşıldı. Bu analiz sonucunda bileşiğin önerilen yapıda olduğu belirlendi.

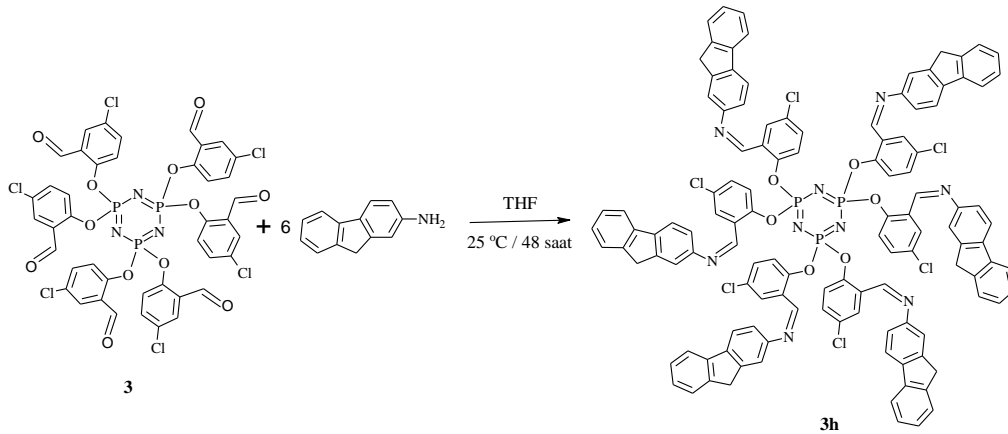
Yapılan analizlerin sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3g** olduğu anlaşıldı.

Bileşik **3g**'nin fotofiziksel özelliği THF çözeltisinde belirlendi ve analize ait değerler Çizelge 4.17 da verildi. Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görülen üç pikin  $\pi\text{-}\pi^*$  elektronik geçişe ait olduğu piklerin molar absorpsiyon katsayılarının

1000 üzerinde olmasından anlaşıldı. Bileşiğin spektroflorete analizinde uyarılma ait floresan emisyon piki görüldüğünden **3g** floresan özellik gösterdiği anlaşıldı.

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

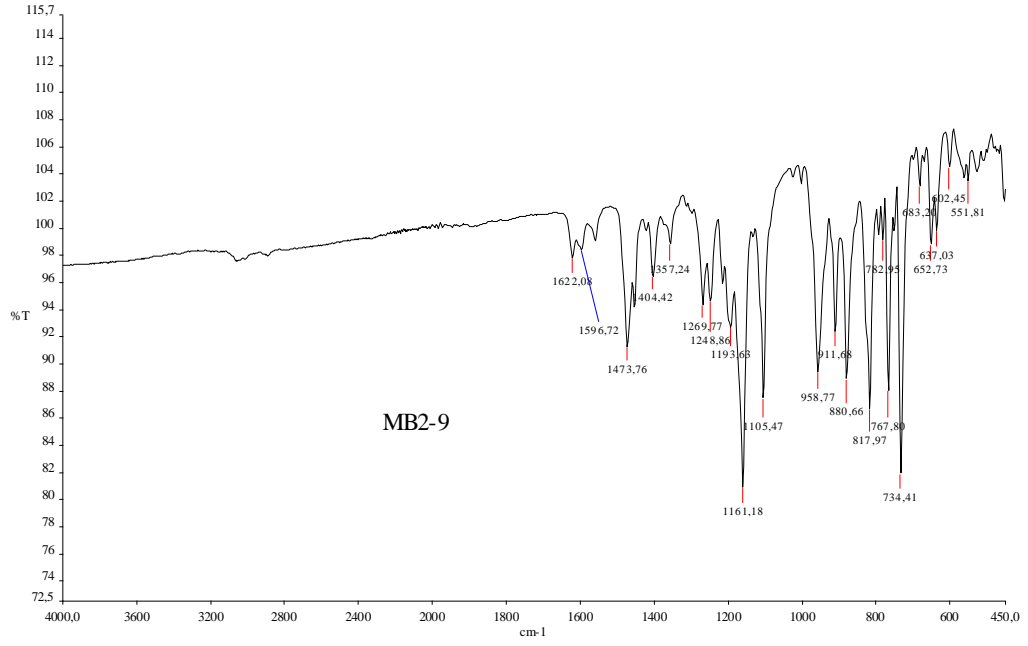
Bileşik **3** ile 2-aminofluorenin tepkimesi THF çözücüsünde 3 adamlı formik ilavesiyle oda şartlarında gerçekleştirildi (Şekil 4.66). Tepkime manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 48 saat devam ettirildi. Bileşik **3** deki bütün formil grupların imine dönüşmesi için 2-aminofluoren bileşik **3**'ün 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 **3h**'nin önerilen yapıda olduğu anlaşıldı. Analize ait spektrumu Şekil 4.67 da görülmektedir. Analizlere ait değerler toplu olarak Çizelge 4.18 da verildi. Bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenemedi.



Şekil 4.66. 3h'un sentez tepkimesi

Çizelge 4.18. 3h bileşiğine ait IR ve elementel analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri		Elementel analiz		Ultraviyole ve Görünür Alan Değerleri(nm) $\lambda(\log\epsilon)$
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$			
1622 $\text{cm}^{-1}$ (HC=N) 1194, 1161 $\text{cm}^{-1}$ (P=N) 959 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aril)	Çözünmediğinden NMR çekilmedi			<b>Teor.</b>	<b>Bul.</b>
			%C	70,39	65,62
			%H	3,84	4,03
			%N	6,16	5,57
					Floresan değerleri Ex (nm, $\log\epsilon$ )
					-
					Floresan Değerleri Em $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$
					-



Şekil 4.67. 3h'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 4.18 da verildi. Bu spektrumda 1700 ile 1680  $\text{cm}^{-1}$  pik görülmediğinden dolayı bileşik **3h**'nin yapısında HC=O yapısının olmadığı anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}_2$  ait pikler çıkmamasından **3h** 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 **3h** olduğunu göstermektedir.

Yapılan iki analiz sonuçlarına göre, elde edilen bileşiğin **3h**'nin önerilen yapıda olduğu ve içerisinde amin olmadığı anlaşıldı.

**3h** hiçbir çözücüde çözünmediğinden fotofiziksel özellikleri belirlenemedi.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Literatürde formil taşıyan fenoksi substitüe organosiklotrifosfazenler genellikle heksaklorosiklotrifosfazen ile formil taşıyan fenollerin  $K_2CO_3$  varlığındaki tepkimelerinden elde edilmiştir. bu konuda bir çalışmada tepkimede  $K_2CO_3$  yerine trietilamin kullanılmıştır(Öztürk ve ark., 2013). Bu çalışmada da hekza(4-kloro-2-formilfenoksi)siklotrifosfazen heksaklorosiklotrifosfazen ile 5-klorosalisilaldehit tepkimesinden trietilamin kullanılarak sentezlendi ve bu bileşik %78 verimle elde edildi. Bu çalışmadaki her iki formil taşıyan organofosfazen oda sıcaklığında ve atmosferinde tepkimedeki maddeler tamamı saflaştırılmadan kullanılmak suretiyle elde edildi.

Formil taşıyan fenoksi substitüe siklotrifosfazenlerin primer aminlerle tepkimelerin imin taşıyan organofosfazen üretmek mümkündür. Fakat bazı aminlerden formil taşıyan organofosfazendeki formillerin tamamının imine dönüşmediği belirlendi. Hekza(4-bromo-2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(2) ve hekza(4-kloro-2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(3) ile 5-aminoizoquinolinin tepkimesinde bileşik 2 ve 3 teki bir formilin imine dönüşmediği bir bileşiğin oluştuğu belirlendi. Bu sonuca göre, tepkimelerde aminin aşırısı kullanılsa bile bütün formilin imine dönüşmesinin amine bağlı olduğu anlaşıldı. 5-aminoizoquinolinin yapısında heterosiklik halkada imin grubu bulunmaktadır. Bu yapı rezonansla elektron çekici özelliği bulunmaktadır.

İmin veya formil taşıyan organofosfazenlerden bileşik 2 hariç diğer bütün bileşikler floresan özelliğe sahip olduğu anlaşıldı. Bileşik 2 den türetilen imin taşıyan organofosfazenlerden bileşik 2e hariç diğerleri görünür bölgede floresan özellik gösterdi. Fakat bileşik 3 ten türetilen imin taşıyan organofosfazenlerden bileşik 3d hariç diğerleri ultraviyole bölgesinde floresan özellik gösterdi. Bu farkın bileşik 2 ve 3 yapılarında bulunan brom ve klordan kaynaklandığı anlaşıldı.

Çizelge 5.1. Bileşik 1 ve sentezlenen bileşiklere ait floresan değerleri

Bileşik	Kullanılan amin	Floresan dalga boyları (nm)	
		Uyarılma(Ex)	Yayılan(Em)
<b>1</b>	-	<b>268</b>	<b>608</b>
<b>2</b>	-	292*	322*
<b>2a</b>	Anilin	263	617
<b>2b</b>	<b>1-naftilamin</b>	<b>283</b>	<b>615</b>
<b>2c</b>	3,4-dikloroanilin	263	613
<b>2d</b>	<b>2-tiyolanilin</b>	<b>264</b>	<b>607</b>
<b>2e</b>	5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol	260	317
<b>2f</b>	5-amino-1H-benzimidazol	Çözünmedi	Çözünmedi
<b>2g</b>	5-aminoizoquinolin	263	616
<b>2h</b>	2-aminofluoren	Çözünmedi	Çözünmedi
<b>3</b>	-	285	325
<b>3a</b>	<b>Anilin</b>	<b>285</b>	<b>315</b>
<b>3b</b>	1-naftilamin	255	420
<b>3c</b>	3,4-dikloroanilin	284	312
<b>3d</b>	2-tiyolanilin	283	607
<b>3e</b>	5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazol	284	313
<b>3f</b>	5-amino-1H-benzimidazol	Çözünmedi	Çözünmedi
<b>3g</b>	<b>5-aminoizoquinolin</b>	<b>268</b>	<b>317</b>
<b>3h</b>	2-aminofluoren	257	414

\* (Öztürk, ve ark., 2013).



## 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., OZTURK, 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., OZTURK, A. I., 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.
- TÜMER, Y., BATI, H., ÇALIŞKAN, N., YÜKSEKTEPE, Ç., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-metoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene, Z. Anorg Allg Chem 634, 597-599.
- GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V., NUDELMAN, A., 1997. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvent as Trace Inties, J. Org. Chem., 62, 7512-7515.
- ÖZTURK, 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.
- ÖZTÜRK, 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,
- 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** :Mustafa BİNİCİ  
**Uyruğu** :TC  
**Doğum Yeri ve Tarihi** :Suruç – 07.01.1985  
**Telefon** :543 415 63 59  
**Faks** :414 318 37 20  
**e-Mail** :surgun6327@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: S. Afşar lisesi, Yüreğir, Adana	2003
Üniversite	: Dicle Üniversitesi, Diyarbakır	2007
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2014

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2007	MEB	Vekil Öğretmen
2009	Harran Üniversitesi	Memur

### UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya