

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HEKZA(4-KLORO-2-FORMİL-FENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN VE BU
FOSFAZENDEN SCHİFF BAZI TAŞIYAN SİKLOTRİFOSFAZEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FLUORESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ALĞIN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2010**

Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK danışmanlığında Mehmet ALĞİN'nin hazırladığı **“Hekza(4-Kloro-2-Formil-Fenoksi)Siklotrifosfazen Ve Bu Fosfazenden Schiff Bazı Taşıyan Siklotrifosfazen Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Floresans Özelliklerinin İncelenmesi”** konulu çalışma 05/02 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. 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. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü V.

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2009/058

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Fosfazenlerin Reaksiyonu.....	3
2.2. Fosfazenlerin fenoller ile reaksiyonu.....	4
2.3. Karbonil ve imin gruplar taşıyan siklotrifosfazen türevler.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal.....	9
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	9
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	9
3.2. Yöntem.....	10
3.2.1. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) sentezi.....	10
3.2.2. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) aminlerle tepkimesinden imin taşıyan siklotrifosfazen türevi sentezi.....	10
3.2.2.1. 2 ile <i>p</i> -siyano anilinin tepkimesi.....	11
3.2.2.2. 2 ile <i>p</i> -aseto anilinin tepkimesi.....	11
3.2.2.3. 2 ile 5-kloro-2-hidroksi anilinin tepkimesi.....	11
3.2.2.4. 2 ile 2-hidroksi anilinin tepkimesi.....	11
3.2.2.5. 2 ile 4-hidroksi anilinin tepkimesi.....	12
3.2.2.6. 2 ile 2-(4-mortfolin)etil aminin tepkimesi.....	12
3.2.2.7. 2 ile 4-karboksi anilinin tepkimesi.....	12
3.2.2.8. 2 ile 4-karbamoil anilinin tepkimesi.....	12
3.2.2.9. 2 ile 2-merkaptano anilinin tepkimesi.....	13
3.2.2.10. 2 ile 5-amino-izokinolinin tepkimesi.....	13
3.2.2.11. 2 ile 5-amino indazolün tepkimesi.....	13
3.2.2.12. 2 ile 2-aminofluorenin tepkimesi.....	13
3.2.2.12. 2 ile 2-aminobenzotiazolün tepkimesi.....	14
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	15
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	15
4.2. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2).....	16
4.2.1. 2'den türetilen imin grupları taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri.....	19
4.2.1.1. Hekza[4-kloro-2-((2-hidroksi-5-klorofenilimino)metil)fenoksi] siklotrifosfazen 2ç.....	19
4.2.1.2. Hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (2d).....	22
4.2.1.3. Hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (2e).....	25
4.2.1.4 Hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (2f).....	28
4.3 Fluoresans değerleri.....	31
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	33
5.1. Sonuçlar.....	33
5.2. Öneriler.....	34
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	36
ÖZET.....	37
SUMMARY.....	38

**HEKZA(4-KLORO-2-FORMİL-FENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN VE BU FOSFAZENDEN
SCHIFF BAZI TAŞIYAN SİKLOTRİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FLUORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet ALĞIN

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Yıl: 2010, Sayfa: 38**

Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2) heksaklorosiklotrifosfazen(1) ile 5-kloro-salisilaldehidin THF deki oda sıcaklığındaki tepkimesinden elde edildi. Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevleri sentezlemek için hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2) 4-siyano anilin(a), 2-fenil anilin(b), *p*-aseto anilin(c), 5-kloro-2-hidroksi anilin(ç), 2-hidroksi anilin(d), 4-hidroksi anilin(e), 2-(4-mortfolin)etil amin(f), 4-karboksi anilin(g), 4-karbamoil anilin(ğ), 2-merkpto anilin(h), 5-amino-izokinolin(i), 5-aminoindazol(i), 2-aminofluoren(j) ve 2-aminobenzotiazol(k) primer aminlerle tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu tepkimelerden hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) 5-kloro-2-hidroksi anilin(ç), 2-hidroksi anilin(d), 4-hidroksi anilin(e) ve 2-(4-mortfolin)etil amin(f) ile tepkimelerinden tam süstitüe siklotrifosfazen türevi oluştuğu halde diğer amilerden kısmen süstitüe siklotrifosfazen türevleri elde edildi. Sentezlenen tam süstitüe fosfazen türevleri hekza[4-kloro-2-(5-kloro-2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(2ç), hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(2d), hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(2e) ve hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (2f) dir. Tam substitüe olan fosfazen türevlerinin yapısı IR, (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Bu bileşiklerden hekza[4-kloro-2-(5-kloro-2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(2ç), hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(2e) ve hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (2f) bileşiklerinin fluoresans özellik gösterdiği spektrofotometre cihazı ile belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazenler, siklotrifosfazen, organofosfazen, Schiff bazı, fluoresans heksaklorosiklotrifosfazen,

ABSTRACT
MSc Thesis

**THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THE INVESTIGATION OF
FLUORESCENCE SPECIALS OF HEXA(4-CHLORO-2-FORMYL)PHENOXY
CYCLOTRIPHOSHAZENE AND CYCLOTRIPHOSPHAZENE DERIVATES BEARING
SCHIFF BASE FROM THE PHOSPHAZENE**

Mehmet ALĞIN

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

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Year: 2010, Page: 38**

Hexa[(4-chloro-2-formyl)phenoxy]cyclotriposphazene(2) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriposphazene(1) with 5-chlorosalicylaldehyde in presence of K_2CO_3 at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing hexa[4-chloro-2-[(4-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, hexa[4-chloro-2-[(2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, hexa[4-chloro-2-[(4-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, and hexa[4-chloro-2-[[2-(4-morpholyn-ethylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, were synthesized by the reaction of hexakis[(4-chloro-2-formyl)phenoxy]cyclotriposphazene(2) with 5-kloro-2-hidroksi-aniline, 2-hidroksi-aniline, 4-hidroksi-aniline and 2-(4-morpholyn)-ethyl amine respectively. The structures of the compounds were characterized by 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis. Hexa[4-chloro-2-[(4-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, hexa[4-chloro-2-[(4-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene, and hexa[4-chloro-2-[[2-(4-morpholyn-ethylimino)methyl]phenoxy]cyclotriposphazene have fluorescence special.

KEY WORDS: Phosphazenes, cyclotriposphazenes, hexachlorocyclotriposphazene, Schiff base, fluorescence

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın gerçekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen tez danıőmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK'e, Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden yararlandığım Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Fosfazen bileşiklerin genel yapısı.....	1
Şekil 2.1. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirmede izomer bileşikler (X:giren grup).....	1
Şekil 2.2. Halofosfazenlerin fenollerle bazik ortamda reaksiyonu.....	4
Şekil 2.3. Halofosfazenlerin fenolatlarla reaksiyonu.....	4
Şekil 2.4. Halofosfazenlerin p-hidroksibenzaldehitte bazik ortamda reaksiyonu.....	5
Şekil 2.5. Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehitte reaksiyonu.....	5
Şekil 2.6. Halofosfazenlerin salisilaldehitte reaksiyonu.....	6
Şekil 2.7. Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	6
Şekil 2.8. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	7
Şekil 2.9. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	8
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....	15
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu.....	15
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	16
Şekil 4.4. 2'nin sentez denklemi.....	16
Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu.....	17
Şekil 4.6. 2'nin 1H NMR spektrumu.....	17
Şekil 4.7. 2'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	18
Şekil 4.8. 2'nin ^{31}P NMR spektrumu.....	18
Şekil 4.9. 2ç'nin sentez denklemi.....	20
Şekil 4.10. 2ç'nin IR spektrumu.....	20
Şekil 4.11. 2ç'nin 1H NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.12. 2ç'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.13. 2ç'nin ^{31}P NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.14. 2d'nin sentez denklemi.....	23
Şekil 4.15. 2d'nin IR spektrumu.....	23
Şekil 4.16. 2d'nin 1H NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.17. 2d'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.18. 2d'nin ^{31}P NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.19. 2e'nin sentez denklemi.....	26
Şekil 4.20. 2e'nin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.21. 2e'nin 1H NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.22. 2e'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.23. 2e'nin ^{31}P NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.24. 2f'nin sentez denklemi.....	29
Şekil 4.25. 2f'nin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.26. 2f'nin 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.27. 2f'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.28. 2f'nin ^{31}P NMR spektrumu.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

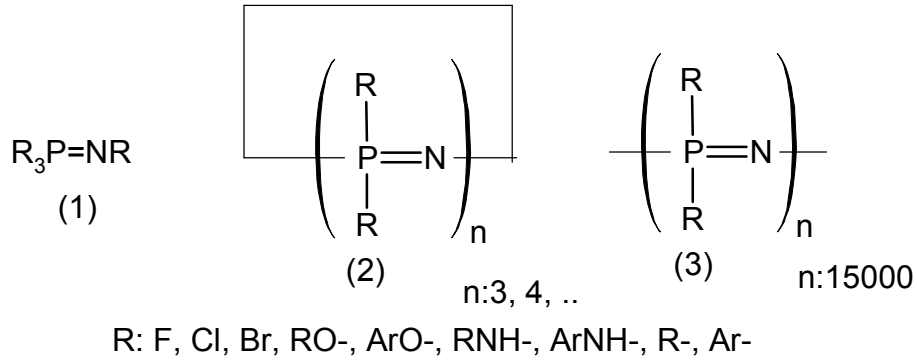
	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1. 2' nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri.....	17
Çizelge 4.2. 2ç' nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri.....	20
Çizelge 4.3. 2d' nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri.....	23
Çizelge 4.4. 2e' nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri.....	26
Çizelge 4.5. 2f' nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri.....	29
Çizelge 4.6. Floresans ölçüm değerleri	31

SİMGELER DİZİNİ

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

1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenlerin lineer(1), halkalı(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır(Şekil 1). Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 1.1. Fosfazen bileşiklerin genel yapısı

Üç tür fosfazende $[-N=PR_2-]_n$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan fosfazenelerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan üç ve dört halkalı trimer ve tetramer yapılardır. 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; Ozturk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(NPCl_2)_3]$ ve tetramer $[(NPCl_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilir ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).

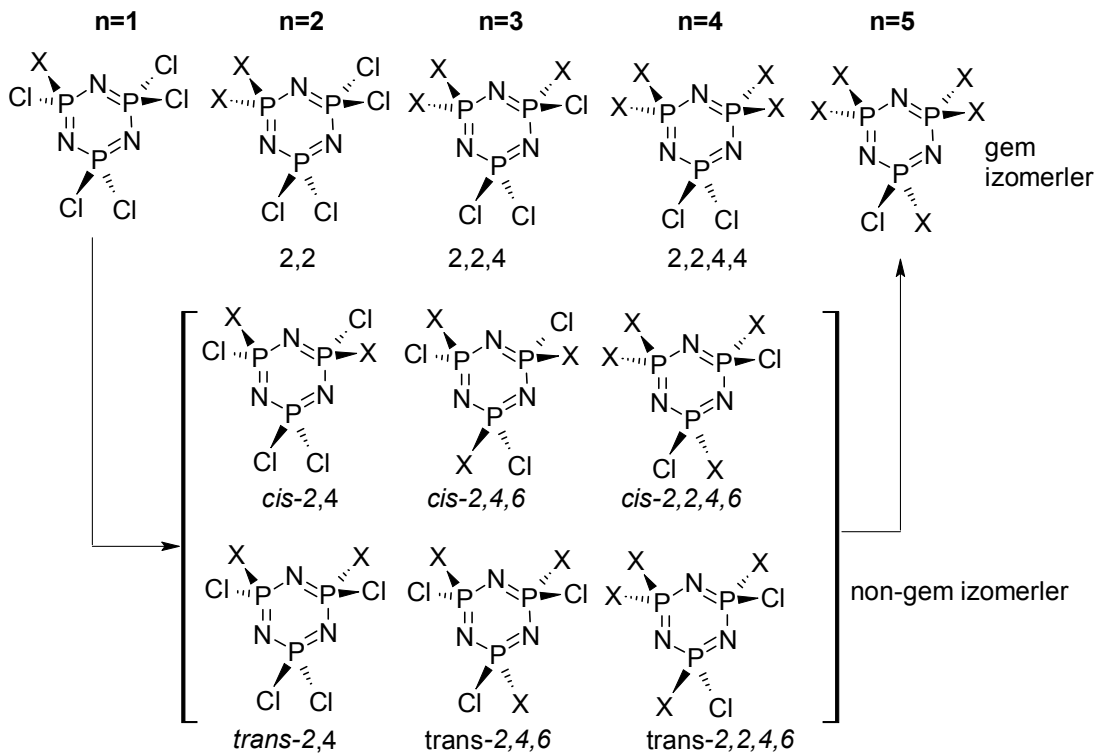
Karbonil, imin, oksim gibi grup taşıyan organofosfazen bileşikleri daha az sayıda sentezlenmiştir. Özellikle karbonil taşıyan fosfazen türevlerinden karbonil grubunun indirgenmesi, yükseltgenmesi ve reaksiyonu sonucunda çok sayıda yeni fosfazen türetilebilir. Yan grubun yapısına bağlı olarak fosfazen türevinin özellikleri de farklılık gösterir.

Bu çalışmada ilk olarak formil grup taşıyan hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(**2**) bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin 4-siyano anilin(**a**), 2-fenil anilin(**b**), *p*-aseto anilin(**c**), 5-kloro-2-hidroksi anilin(**ç**), 2-hidroksi anilin(**d**), 4-hidroksi anilin(**e**), 2-(4-mortfolin)etil amin(**f**), 4-karboksi anilin(**g**), 4-karbamoil anilin(**ğ**), 2-merkapt o anilin(**h**), 5-amino-izokinolin(**ı**), 5-aminoindazol(**i**), 2-aminofluoren(**j**) ve 2-aminobenzotiazol(**k**) amilerle tepkimelerinden tam süstitüe Shieff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevi olarak hekza[4-kloro-2-(5-kloro-2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2ç**), hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2d**), hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2e**) ve hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2f**) sentezlendi. Diğer aminlerle hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(**2**) tepkimesinden hem formil hem de imin yapısı bulunduran bileşiklerin oluştuğunu spektroskopik sonuçlardan anlaşıldı. Fakat yapıları kesin olarak belirlenemedi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fosfazenlerin reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin yer değiştirme reaksiyonları diğer halo fosfazenlere göre daha fazla çalışılmıştır. Klor atomlarının tamamı veya bir kısmı organik gruplarla yer değiştirir. Kısmen yer değiştirmeler sonunda *geminal(gem)* veya *non-geminal(non-gem)* izomer ürünler oluşur. Geminal izomer iki süstitüentde aynı fosfora bağlı olduğunda, non-geminal izomer ise iki süstitüentin farklı fosfora bağlı olması durumunda meydana gelir. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ genel formundaki bileşik için süstitüentlerin bağlanma konumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Allen, 1994).



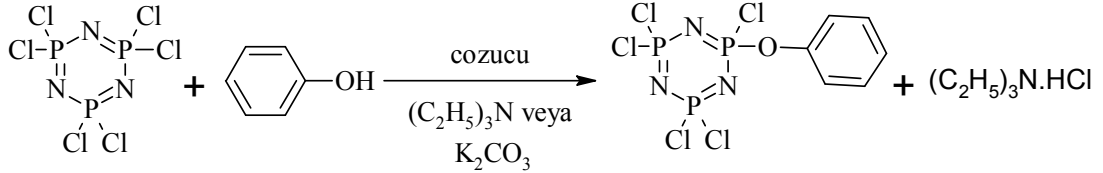
Şekil 2.1. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirmede izomer bileşikler (X: giren grup)

Halojen atomları alkol, fenol, primer veya sekonder amin ve organometalik bileşikler gibi bir çok organik nükleofillerle yer değiştirir (Arslan ve ark., 2003; Aslan

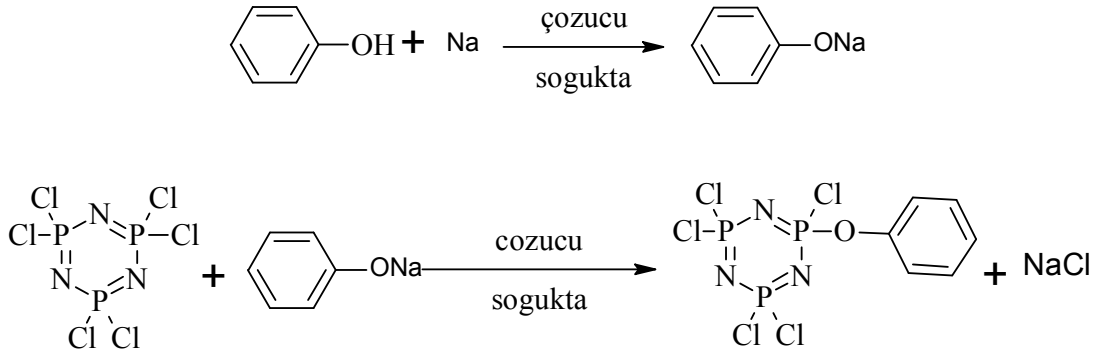
ve ark., 2003; Ozturk ve ark., 2003). Çok aysıda organik nüklefiller olduğundan çok sayıda fosfazen türevi sentezlenmiştir. Bütün bu reaksiyonlar süstitüentlere bağlı olarak S_N1 ve S_N2 reaksiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Tez konusu olan halofosfazenlerin fenollerle reaksiyonu incelenecektir.

2.2. Fosfazenlerin fenoller ile reaksiyonu

Halofosfazenler fenollerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan fenoksifosfazenler elde edilir. Bu reaksiyon iki şekilde gerçekleştirilir. Birincisi, zayıf asit özelliği gösteren fenollerle halofosfazenlerin reaksiyonunda açığa çıkan HCl tutmak için $(C_2H_5)_3N$, K_2CO_3 gibi bazik maddelerin varlığında gerçekleştirilir (Şekil 2.2). İkinci yöntemde, önce fenolün metalik Na ile tepkimesinden fenolat



Şekil 2.2. Halofosfazenlerin fenollerle bazik ortamda reaksiyonu

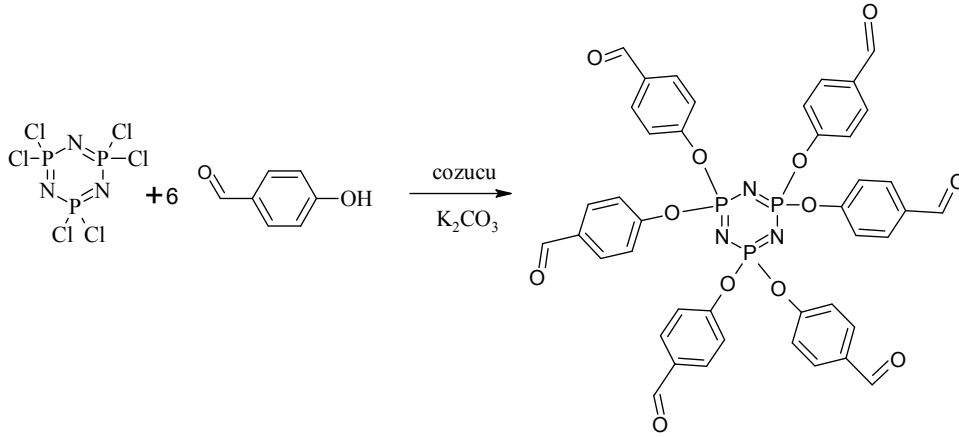


Şekil 2.3. Halofosfazenlerin fenolatlarla reaksiyonu

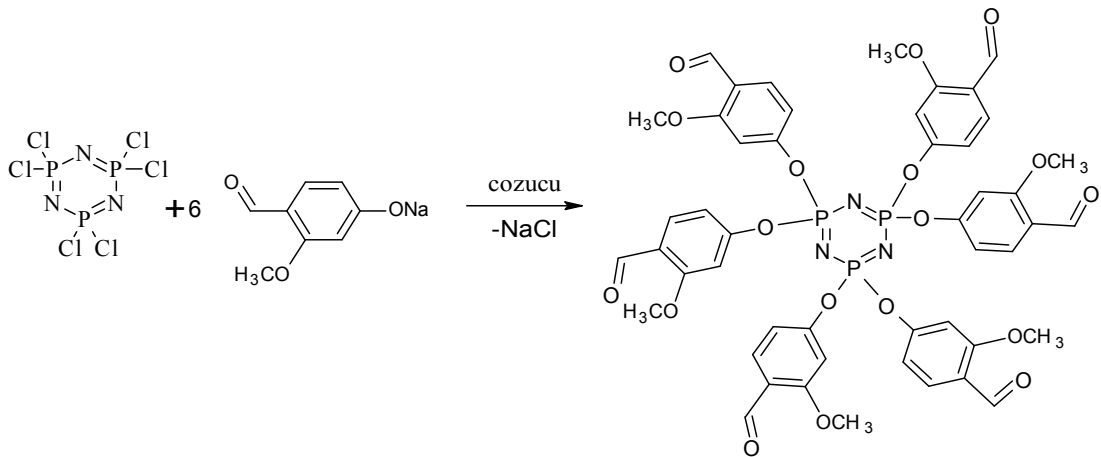
oluşturulur (Allcock, 1972). Daha sonra halofosfazenlerle reaksiyonundan fenoksifosfazenler elde edilir(Şekil 2.3). Literatürde her iki metotla da birçok çalışma yapılmıştır.

2.3. Karbonil ve imin gruplar taşıyan siklotrifosfazen türevleri

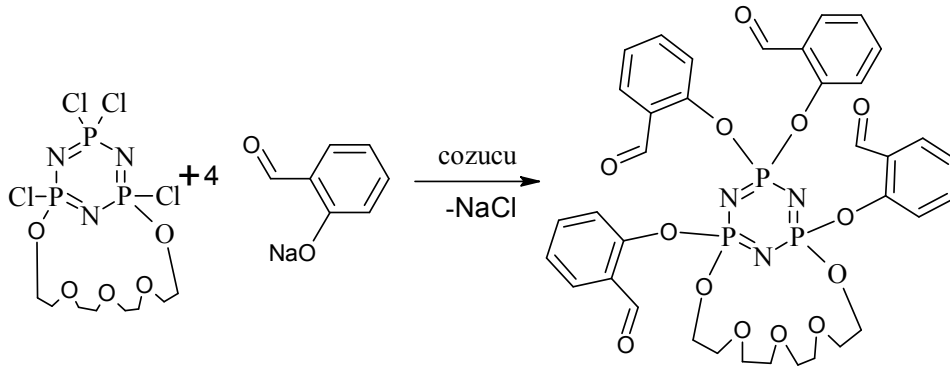
Karbonil, imin, oksim, siyanür, hidroksil gibi gruplar taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Cil ve ark., 2006; Carriedo ve ark., 1996). Karbonil taşıyan fenoksi siklotrifosfazenler *p*-hidroksibenzaldehit (Şekil 2.4), 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehit (Şekil 2.5) ve salisilaldehitin (Şekil 2.6) heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarından sentezlenmiştir (Fantin ve ark., 1996; Siwy ve ark., 2006). Yapılan çalışmalarda en fazla olanı *p*-hidroksibenzaldehit ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonudur (Şekil 2.4). Karbonil gruplarının indirgenme, yükseltgenme ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda yeni birçok fosfazen türevi sentezlenebilir.



Şekil 2.4. Halofosfazenlerin *p*-hidroksibenzaldehitte bazik ortamda reaksiyonu

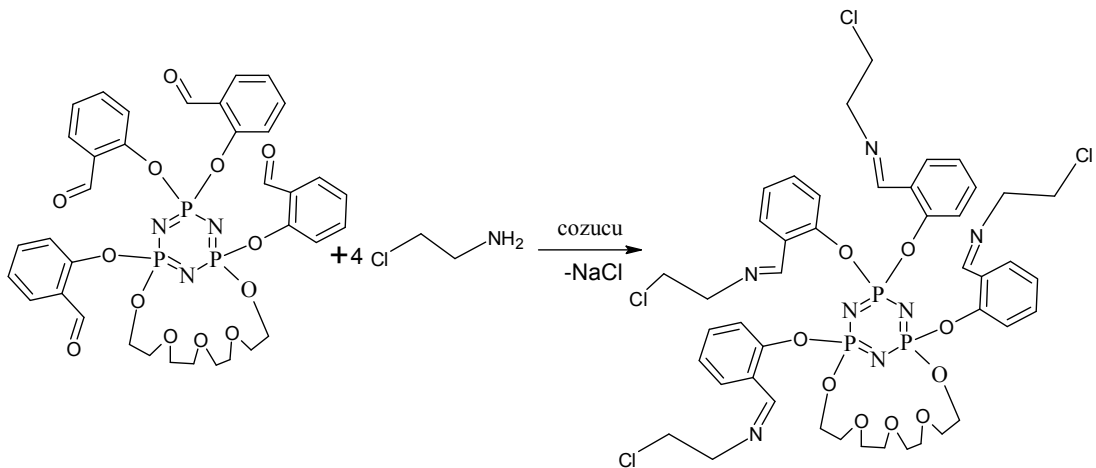


Şekil 2.5. Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehitte reaksiyonu



Şekil 2.6. Halofosfazenerin salisilaldehitte reaksiyonu

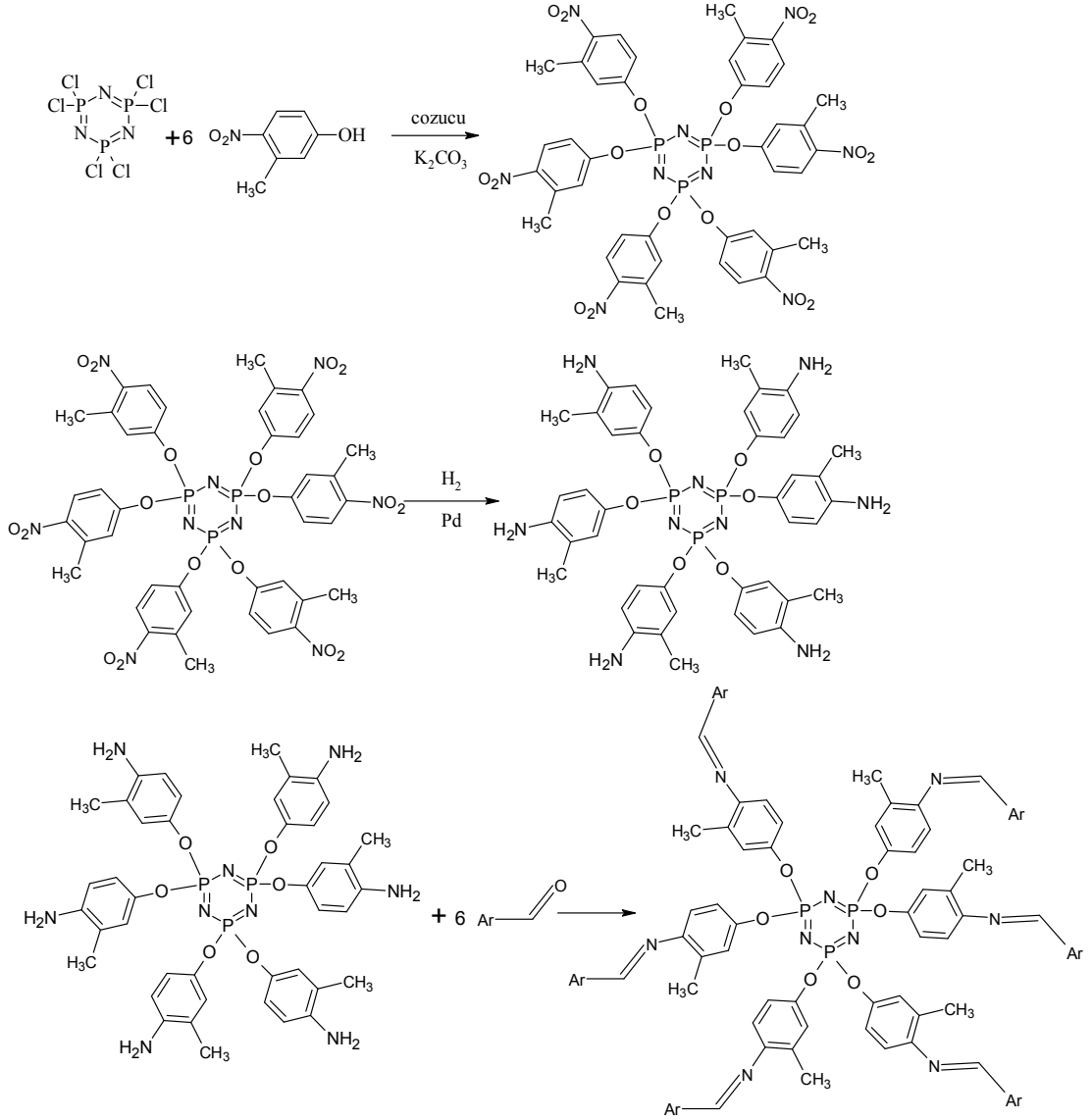
İmin(Schiff bazı) taşıyan organofosfazener literatürde üç şekilde sentezlenmiştir. Birincisi, karbonil taşıyan fenoksifosfazenerin primer aminle reaksiyonundan (Şekil 2.7). Bu yöntemle 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetrasiklotrifosfazenerin salisilaldehitte reaksiyonundan oluşturulan 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetra(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenerin 2-kloro etilaminin reaksiyonundan Schiff bazı taşıyan siklotrifosfzen elde edilmiştir (Siwy ve ark., 2006). Diğer bir çalışmada hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenerin *o*-hidroksianilin ve *p*-hidroksi anilin reaksiyonundan tam süstitüe schiff bazı taşıyan fosfazener sentezlenmiştir (Bertani ve Facchin, 1989; Moriya ve ark., 2002).



Şekil 2.7. Karbonil taşıyan fosfazenerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazener sentezi

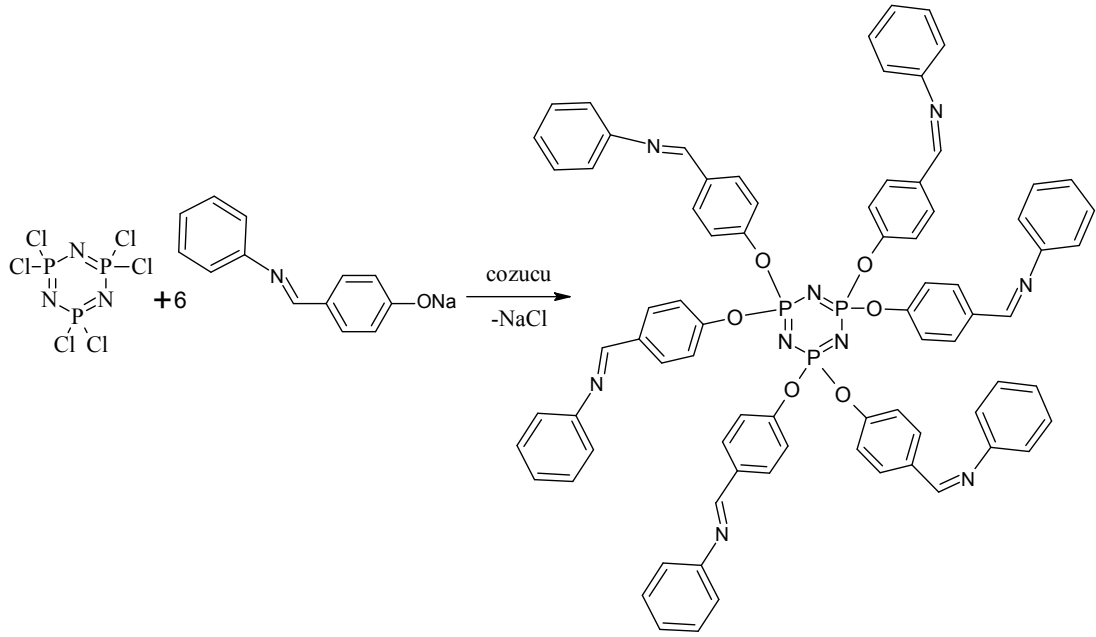
İkincisi, nitro grubu taşıyan fenoksifosfazenerlerdeki nitro grubunun amine indirgenmesi sonucu oluşan amino fenoksi fosfazenerin aldehitte reaksiyonundan (Şekil 2.8). Hekzaklorosiklotrifosfazenerin 4-nitro-3-metilfenolün reaksiyonundan elde edilen hekza(4-nitro-3-metilfenoksi)siklotrifosfazenerdeki nitro grubunun amine

dönüştürülmesinden sonra pridil aldehit, protil aldehit, salisil aldehit, tienil aldehit ve p-metoksi benzaldehit ile reaksiyonlarından tam süstitüe Schiff bazı taşıyan fosfazenler elde edilmiştir(Bertani ve Facchin, 1989).



Şekil 2.8. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

Üçüncüsü, hidroksil grubu taşıyan Schiff bazı bileşiklerinin halofosfazenlerle reaksiyonundan (Şekil 2.9). 4-hidroksianilin veya 4-hidroksibenzaldehitin aminlerle oluşturulan hidroksi grup taşıyan Schiff bazlarının hekzaklorosiklotrifosfaazenin reaksiyonlarından Schiff bazı taşıyan fosfazenler türetilmiştir (Odabaşoğlu ve ark.,1999).



Şekil 2.9. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan aseton, n-hekzan ve diklorometan çözücülerini adi destilasyon yöntemi ile saflaştırıldı. Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında destillendi.

Reaksiyonlarda kullanılan heksaklorosiklotrifosfazen $[(NPCl_2)_3]$, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit(5-klorosalisilaldehit), ile *p*-siyano anilin, *p*-aseto anilin, 5-kloro-2-hidroksi anilin, 2-hidroksi anilin, 4-hidroksi anilin, 2-(4-mortfolin)etil amin, 4-karboksi anilin, 4-karbamoil anilin, 2-merkaptto anilin, 5-amino-izokinolin, 5-aminoindazol, 2-aminofluoren ve 2-aminobenzotiazol maddeleri saflaştırılma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimelerde oluşan ürünlerin saflaştırılması çöktürme yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Tepkime süresinde ince tabaka kromatografisi yöntemiyle ürü oluşmu izlendi.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde IR, NMR ile elementel analiz teknikleri kullanıldı. 1H , ^{13}C ve ^{31}P spektrumları BRUKER DPX-300, 300 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarı), IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresiyle (Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde) ve elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarı) yapılmıştır. Maddelerin erime noktaları Electrothermal IA9200 elektronik erime noktası cihazında belirlendi.

Bileşiklerin IR spektrumları KBr tekniği uygulanarak alındı. 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları kloroform-D($CDCl_3$), aseton-D veya dimetilsülfoksit-D(DMSO-D)

çözücülerinde tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılarak alındı. ^{31}P -NMR spektrumlarının alımında % 85'lik H_3PO_4 dış standart maddesi kullanılarak alındı.

Bileşiklerin Floresans özelliklerinin belirlenmesinde Shimadzu marka RF-1501 model spektrofotometere cihazı kullanıldı.

3.2.Yöntem

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

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 150 mL THF çözücüsündeki heksaklorosiklotrifosfazen (1) (3 g, 8,63 mmol) ve K_2CO_3 (12 g, 13,55 mmol) karışımına oda sıcaklığında 4-kloro-2-hidroksibenzaldehidin (17,56 g, 86,30 mmol) 10 mL THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 2 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Ürün karışımının etanoldeki çöktürme işleminde 5,4 g beyaz katı süzülerek ayrıldı. %58 verimle elde edilen beyaz katının spektroskopik analiz sonuçlarından hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) olduğu anlaşıldı (e.n. 127 °C).

3.2.2. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) aminlerle tepkimesinden imin taşıyan siklotrifosfazen türevi sentezi

Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (0,50 g, 0,47 mmol) 30 mL THF deki çözeltisine birkaç damla formik asit damlattıktan sonra primer aminin (4,6 mmol) oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürme işlemi ile madde saflaştırıldı. Açık havada kurutma işlemi yapıldı.

2 ile yukarıda belirtilen aminlerin tepkimelerin tamamın yukarıdaki deney yöntemi uygulandı. Bu yüzden aşağıda verilen deney yöntemlerinde kullanılan maddelerin miktarları, elde edilen maddenin miktarı, yüzde verimi ve erime noktası yer aldı.

3.2.2.1. 2 ile *p*-siyano anilinin tepkimesi

2 (0,50 g., 0,47 mmol) ile *p*-siyano anilin (0,55 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,50 g).

3.2.2.2. 2 ile *p*-aseto anilinin tepkimesi

2 (0,50 g., 0,47 mmol) ile *p*-aseto anilin (0,64 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,40 g).

3.2.2.3. 2 ile 5-kloro-2-hidroksi anilinin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 5-kloro-2-hidroksi anilinin (0,67 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüştüğü hekza[4-kloro-2-(4-kloro-2-hidroksi-4-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2ç**) türevi olduğu spektroskopik sonuçlarından belirlendi (0,53 g, e.n. 190 °C).

3.2.2.4. 2 ile 2-hidroksi anilinin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 2-hidroksi anilinin (0,67 g, 4,6 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüştüğü hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-4-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2d**) türevi olduğu spektroskopik sonuçlarından belirlendi (0,42 g, e.n. 145 °C).

3.2.2.5. 2 ile 4-hidroksi anilin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 4-hidroksi anilin (0,67 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüştüğü hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-4-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2e**) türevi olduğu spektroskopik sonuçlarından belirlendi (0,65 g, e.n. 185 °C).

3.2.2.6. 2 ile 2-(4-mortfolin)etil aminin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 2-(4-mortfolin)etil aminin (0,61 mL, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüştüğü hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2f**) türevi olduğu spektroskopik sonuçlarından belirlendi (0,70 g, e.n. 85 °C).

3.2.2.7. 2 ile 4-karboksi anilin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 4-karboksi anilin (0,65 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,90 g).

3.2.2.8. 2 ile 4-karbamoil anilin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 4-karbamoil anilin (0,64 g, 4,7 mmol) **3.2.2.de** belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin **2** deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,50 g).

3.2.2.9. 2 ile 2-merkaptto anilinin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 2-merkaptto anilin (0,50 mL, 4,7 mmol) 3.2.2.de belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin 2 deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,60 g).

3.2.2.10. 2 ile 5-amino-izokinolinin tepkimesi

2 (0,50 g., 0,47 mmol) ile 5-amino-izokinolin (0,67 g, 4,7 mmol) 3.2.2.de belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin 2 deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,25 g).

3.2.2.11. 2 ile 5-amino indazolün tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 5-amino-izokinolin (0,63 g, 4,7 mmol) 3.2.2.de belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin 2 deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,62 g).

3.2.2.12. 2 ile 2-aminofluorenin tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 2-aminofluorenin (0,85 g, 4,7 mmol) 3.2.2.de belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin 2 deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine

dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,95 g).

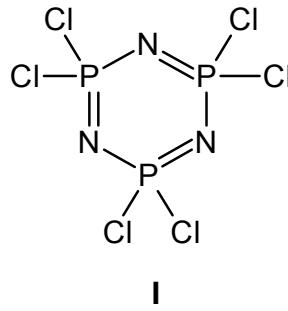
3.2.2.12. 2 ile 2-aminobenzotiazolün tepkimesi

2 (0,50 g, 0,47 mmol) ile 2-aminobenzotiazolün (0,71 g, 4,6 mmol) 3.2.2.de belirtildiği şekilde tepkimesi gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinde elde ettiğimiz maddenin 2 deki formil grupların tamamının imine dönüşmediği bir kısmının imine dönüştüğü, fakat spektroskopik analiz sonuçlarından kesin olarak yapısını belirleyemediğimiz siklotrifosfaszen türevi elde edildi (0,53 g).

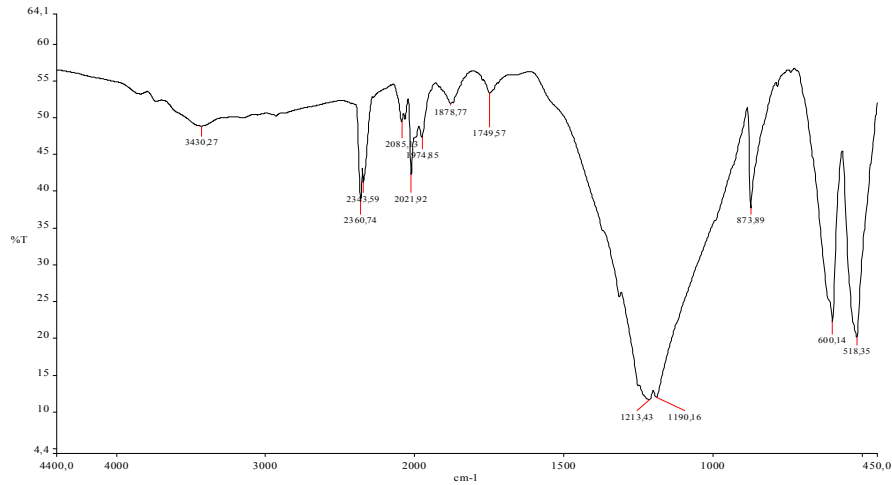
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

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}P -NMR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

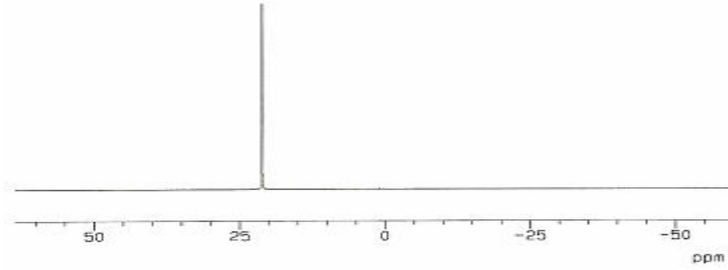


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**1**) açık yapısı



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

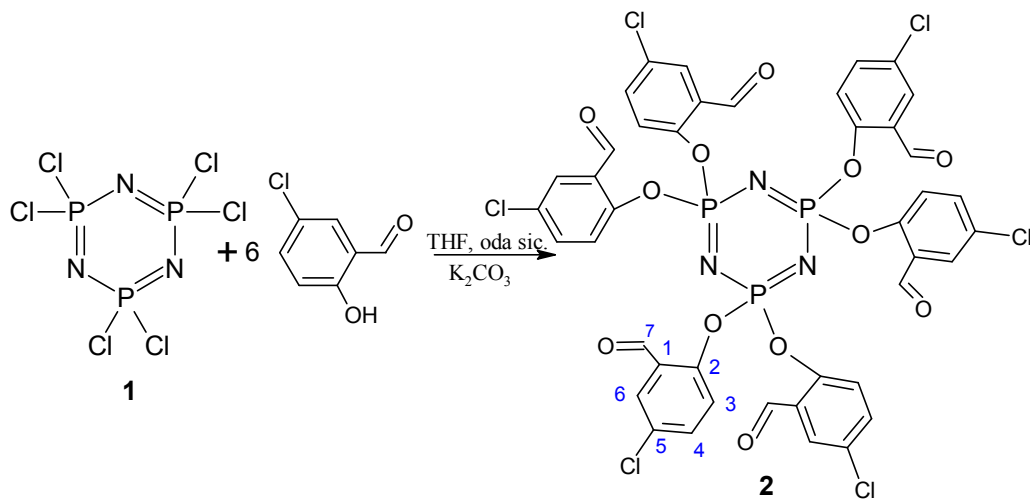
1 bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1190 cm^{-1} ’de P=N, 873 cm^{-1} ’de P-N-P, 600 ve 519 cm^{-1} ’de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler görünmektedir.

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

1'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan A_3 yapısına uygun ^{31}P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tek pik vardır. Bu pikte yarıma yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2)

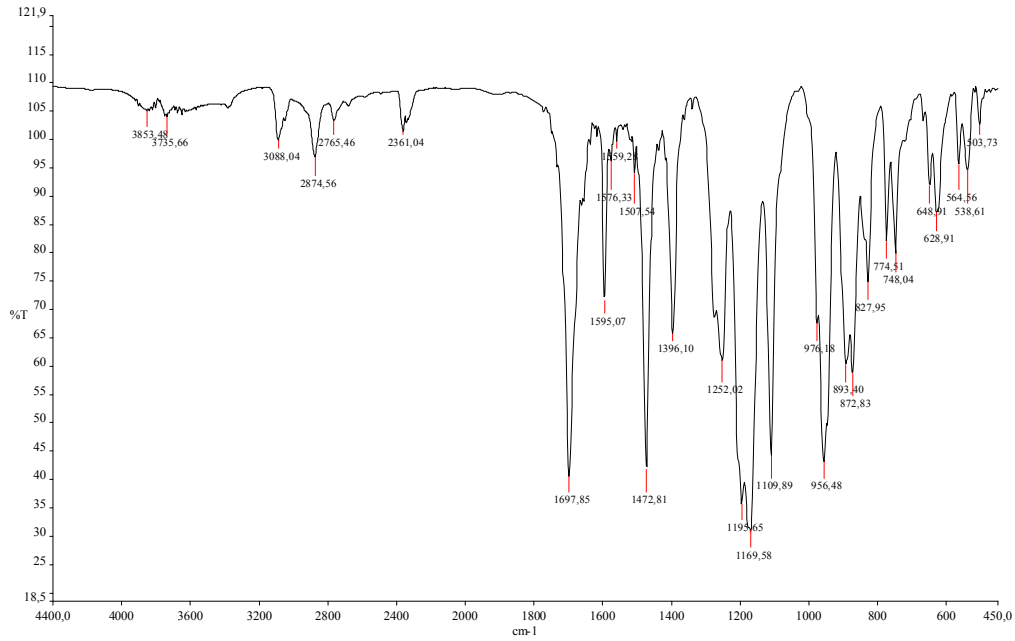
Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen hekzaklorosiklorifosfazen ile 5-kloro-2-hidroksibezaldehidin K_2CO_3 bulunduğu ortamda THF çözücüsündeki tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.4). Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin spektroskopik analiz sonuçlarının değerleri Tablo 4.1 de, spektrumları da Şekil 4.5'den Şekil 4.8'e kadar olan şekillerde görülmektedir. Sentezlenen bileşiğin 1068,30 g/mol ağırlığında ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{O}_6$ kapalı formülüne sahip beyaz bir katı olan hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.



Şekil 4.4. 2'nin sentez denklemi

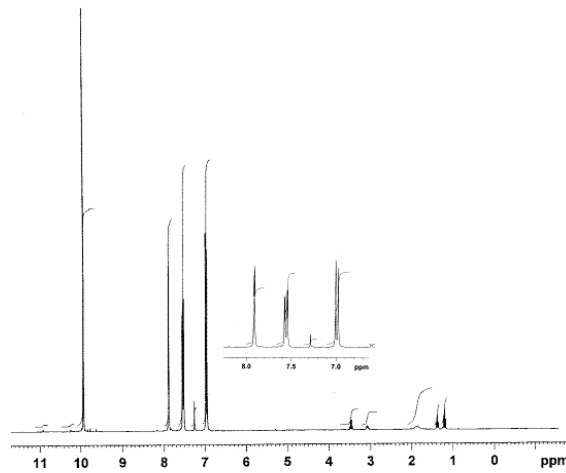
Tablo 4.1. 2'nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri

IR Değerleri (cm ⁻¹)	NMR Değerleri			Elementel analiz		
	¹ H (ppm)	¹³ C ppm)	³¹ P	Teor.	Bul.	
3088 (Ar C-H)	9,98 HC=O (⁷ H)	186,21 C=O (⁷ C)	7,97 ppm			
2874 (H-CO)	7,76 (⁶ H, d, J:2,5 Hz.)	145,37 P-O-C (² C, , J:2,65 Hz.)		%C	47,22	47,32
1698 (C=O)	7,41 (³ H, dd, J:2,7 Hz.)	135,23, 132,70, 129,38, 128,60, 122,54		%H	2,26	2,39
1196 ve 1170 (P=N)	7,08 (⁴ H, d)			%N	3,93	3,62
956 (P-O-Ar)						

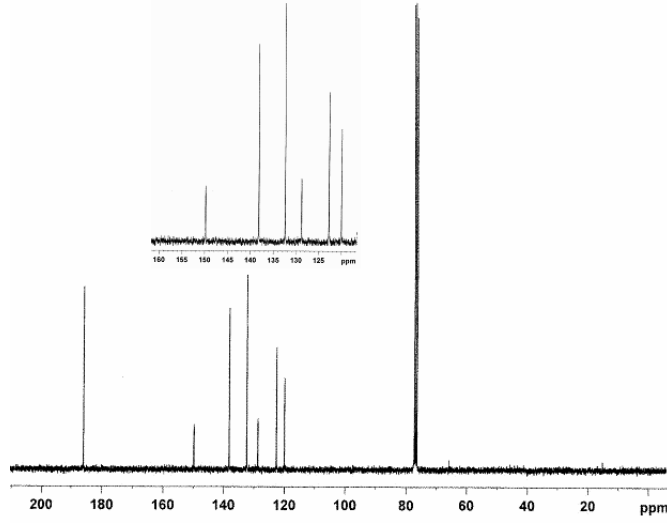


Şekil 4.5. 2'nin IR spektrumu

2'nin IR spektrumunda karakteristik olan C=O piki 1698 cm⁻¹ de, P=N piki 1196, 1192 ve 1170 cm⁻¹ de ve P-OC piki 956 cm⁻¹ de görüldü (Şekil 4.5).

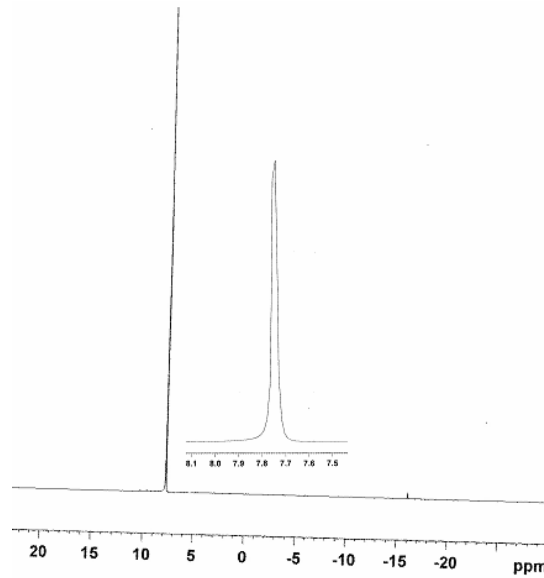
Şekil 4.6. 2'nin ¹H NMR spektrumu

2'nin ^1H NMR spektrumunda 6 aromatik ve bir aldehit protonlarına ait olmak üzere 7 proton piki görüldü (Şekil 4.6). Spektrumda İmin protonu piki 9,98 ppm de aromatik protonların pikleri 7,8 ile 7,0 ppm aralığında görülmektedir.



Şekil 4.7. 2'nin ^{13}C NMR spektrumu

2'nin ^{13}C NMR spektrumunda 6 aromatik ve bir aldehit karbonlarına ait olmak üzere 7 karbon piki görüldü (Şekil 4.7). Spektrumda formil karbonu piki 186,21 ppm de aromatik karbonların pikleri 145 ile 122 ppm aralığında görülmektedir.



Şekil 4.8. 2'nin ^{31}P NMR spektrumu

2'nin ^{31}P NMR spektrumunda 7,97 ppm de tekli bir pik görüldü. Spektrumda 1'inde 21,22 ppm deki pikin görülmemesi fosforlara bağlı klorların tamamın yer değiştirdiğini ve fosforlara bağlı grupların aynı gruplar olduğunu göstermektedir.

Bileşiğe ait bulunan %H, %C ve %N elementel analiz sonuçları ile yukarıda açık yapısı görülen bileşiğe ait teorik değerlerin birbirlerine yakın olması 2'nin açık yapısı yazılan bileşik olduğunu göstermektedir.

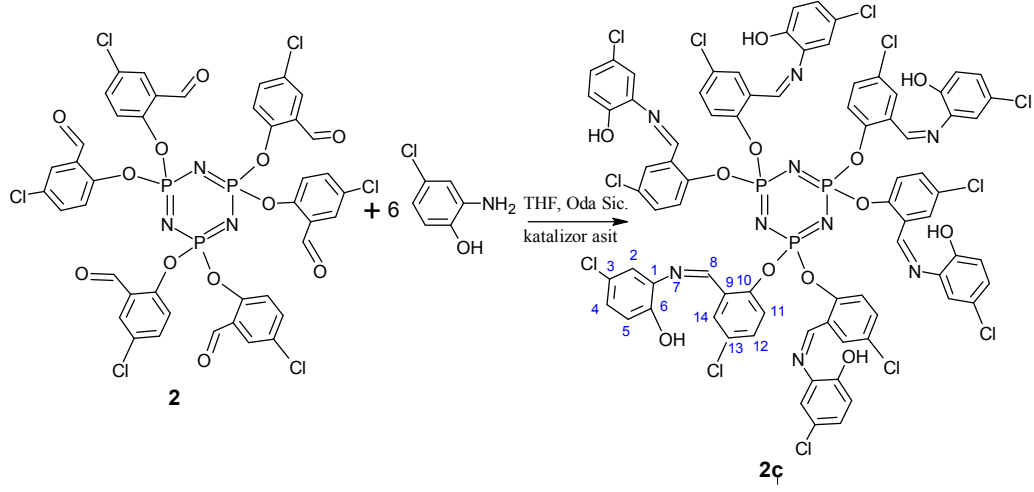
4.2.1. 2'den türetilen imin grupları taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri

2 ile 4-siyano anilin(a), 2-fenil anilin(b), p-aseto anilin(c), 5-kloro-2-hidroksi anilin(ç), 2-hidroksi anilin(d), 4-hidroksi anilin(e), 2-(4-mortfolin)etil amin(f), 4-karboksi anilin(g), 4-karbamoil anilin(ğ), 2-merkaptto anilin(h), 5-aminoizokinolin(i), 5-aminoindazol(i), 2-aminofluoren(j) ve 2-aminobenzotiazol(k) primer aminlerin tepkimelerinde tepkime şartları 2'deki bütün formil gruplarının imine dönüştüğü siklotrifosfazen türevi oluşturacak şekilde belirlendi. Fakat tepkimelerin tamamında istenilen fosfazen türevleri elde edilemedi. Yalnız 2 ile 5-kloro-2-hidroksi anilin(ç), 2-hidroksi anilin(d), 4-hidroksi anilin(e) ve 2-(4-mortfolin)etil amin(f) primer aminlerin tepkimelerinden bütün formil gruplarının imine dönüştüğü siklotrifosfazen türevlerinin olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı. Diğer tepkimelerde elde ettiğimiz bileşiklerin yapısında hem imin hem de formil gruplarının olduğu analiz spektrumlarında görüldü. Fakat bu bileşiklerin yapıları analiz sonuçlarına göre kesin olarak belirlenemedi. Bu yüzden de bu bileşiklere ait analiz sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmadı.

4.2.1.1. Hekza[4-kloro-2-((2-hidroksi-5-klorofenilimino)metil)fenoksi] siklotrifosfazen 2ç

İmin yapısı bulunduran bir siklotrifosfazen türevi olan 2ç bileşiği ile 5-kloro-2-hidroksi anilinin tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.9). 2ç'nin spektroskopik analiz sonuçlarının değerleri Tablo 4.27'de, spektrumları da Şekil 4.130'dan Şekil 4.133'e kadar olan şekillerde verilmiştir. Bileşiğin 1821,63 g/mol ağırlığına ve $\text{N}_9\text{P}_3\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{Cl}_{12}$ kapalı formülüne sahip açık kahverenkli bir katı olan

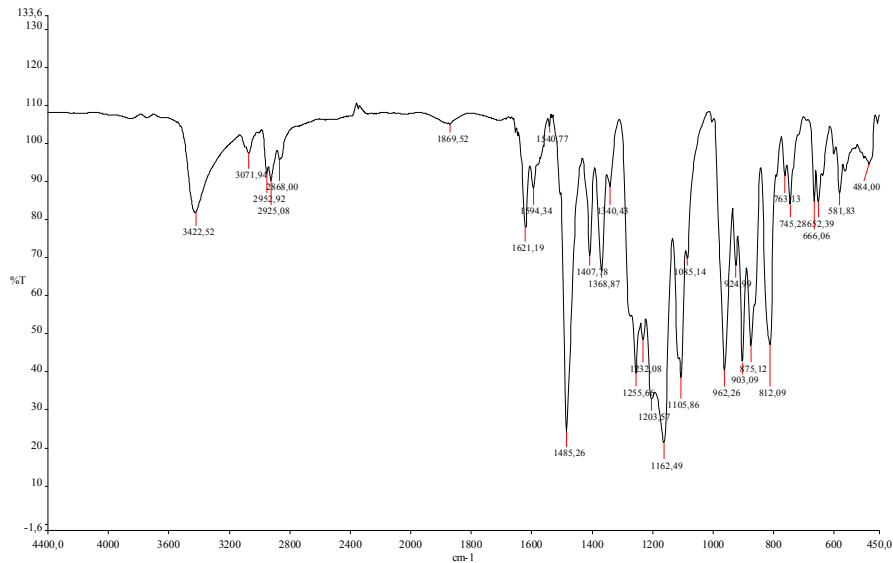
hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-5-klorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.



Şekil 4.9. 2c'nin sentez denklemi

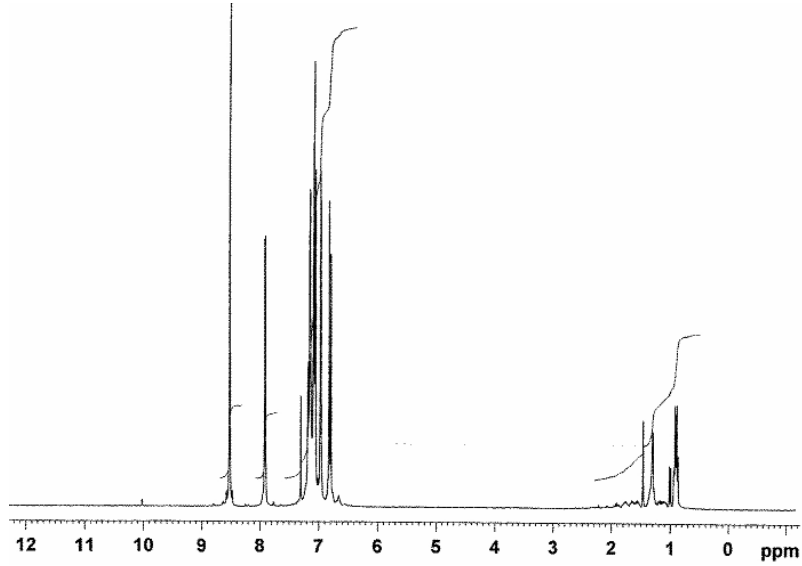
Tablo 4.2. 2c'nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri

IR Değerleri (cm ⁻¹)	NMR Değerleri			Elementel analiz		
	¹ H (ppm)	¹³ C ppm)	³¹ P		Teor.	Bul.
3422 (OH) 3071 (Ar C-H) 2868 (H-CN) 1621 (C=N) 1203, 1163 (P=N) 960 (P-O-Aril)	8,51 HC=N 7,9 ile 6,7 (Ar H)	151,21 C=N (⁸ C) 150,76 (⁶ C) 147,80 (¹⁰ C) (P-O-C, J:2,70 Hz.) 135,24, 132,36, 129,63, 129,15, 128,63, 125,03, 120,44, 116,73, 115,85	7,39 ppm			
				%C	51,43	52,93
				%H	2,66	3,31
				%N	6,92	6,45



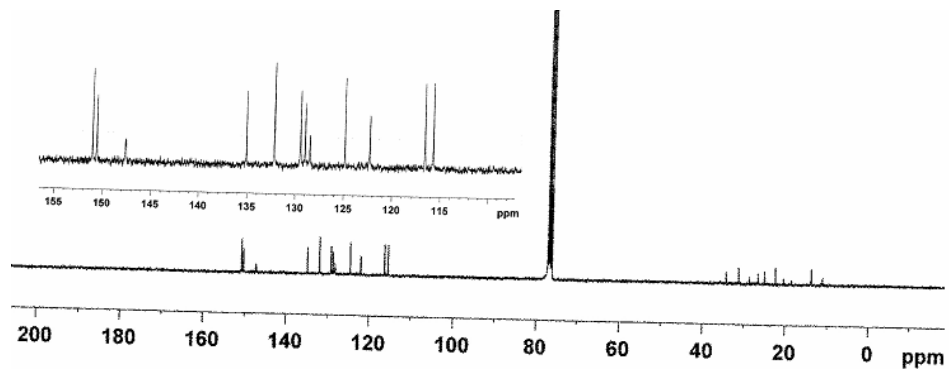
Şekil 4.10. 2c'nin IR spektrumu

2ç'nin IR spektrumunda karakteristik olan O-H piki 3422 cm^{-1} de, C=N piki 1621 cm^{-1} de, P=N piki 1203 ve 1163 cm^{-1} de ve P-OC piki 960 cm^{-1} de görüldü (Şekil 4.131). Spektrumda **2**'inde 1698 cm^{-1} de görülen HC=O pikinin görülmemesi **2ç**'nin yapısında C=O olmadığını göstermektedir.



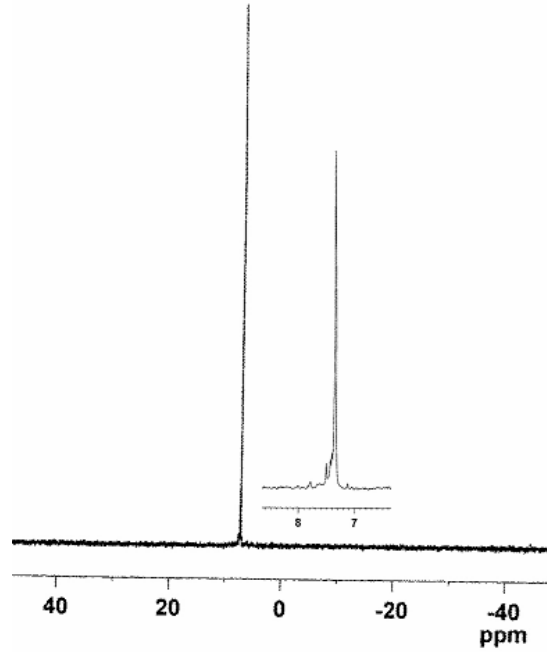
Şekil 4.11. **2ç**'nin ^1H NMR spektrumu

2ç'nin ^1H NMR spektrumunda $8,51\text{ ppm}$ de imin proton piki $7,9$ ile $6,7\text{ ppm}$ aralığında aromatik protonların pikleri görüldü. Spektrumda **2**'inde $9,98\text{ ppm}$ deki aldehit protonu pikinin görülmemesinden **2ç**'nin yapısında aldehit olmadığı anlaşıldı. Aromatik protonların piklerinin çok kısa bir aralıkta çıması nedeniyle piklerin ait oldukları protolar belirlenemedi.



Şekil 4.12. **2ç**'nin ^{13}C NMR spektrumu

2ç'nin ^{13}C NMR spektrumunda 12 aromatik ve bir imin karbonlarına ait olmak üzere 13 karbon piki görüldü (Şekil 4.12). Spektrumda **2ç** için karakteristik olan imin karbon piki 151,78 ppm de aromatik karbonların pikleri 151 ile 117 ppm aralığında görüldü. Spektrumda **2**'inde 186,12 ppm görülen formil karbonu piki görülmedi.



Şekil 4.13. **2ç**'nin ^{31}P NMR spektrumu

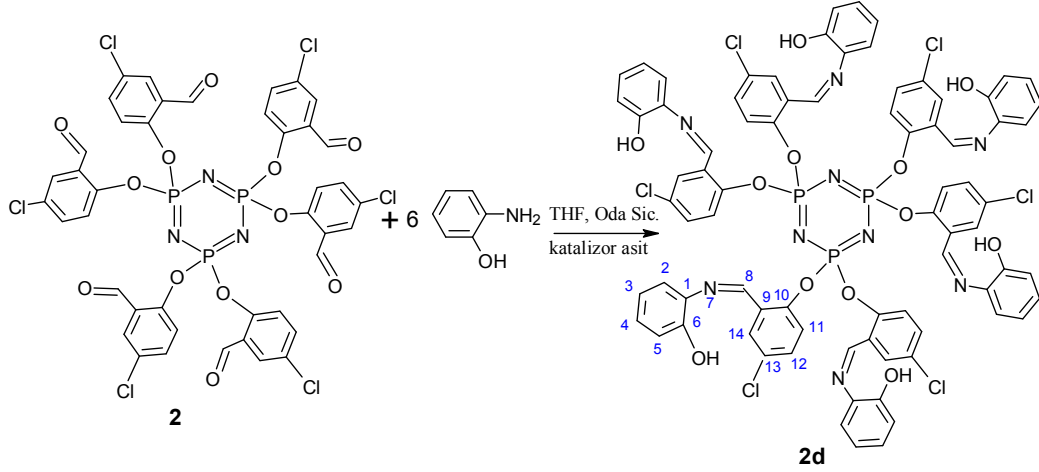
2ç'nin ^{31}P NMR spektrumunda 7,39 ppm de tekli bir pik görüldü. Spektrumda **2**'inde 7,75 ppm deki pikin görülmemesinden **2ç**'nin yapısında formil grup olmadığı ve fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

2ç'nin bulunan %H, %C ve %N elementel analiz sonuçları ile yukarıda açık yapısı görülen bileşiğe ait % elementlerin teorik değerlerinin birbirlerine yakın olması **2ç**'nin açık yapısı yazılan bileşik olduğunu göstermektedir.

4.2.1.2. Hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (**2d**)

İmin yapısı buluduran bir siklotrifosfazen türevi olan **2d** bileşiği **2** ile 2-hidroksi anilinin tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.14). **2d**'nin spektroskopik analiz sonuçlarının değerleri Tablo 4.3'te, spektrumları da Şekil 4.15'den Şekil 4.18'e

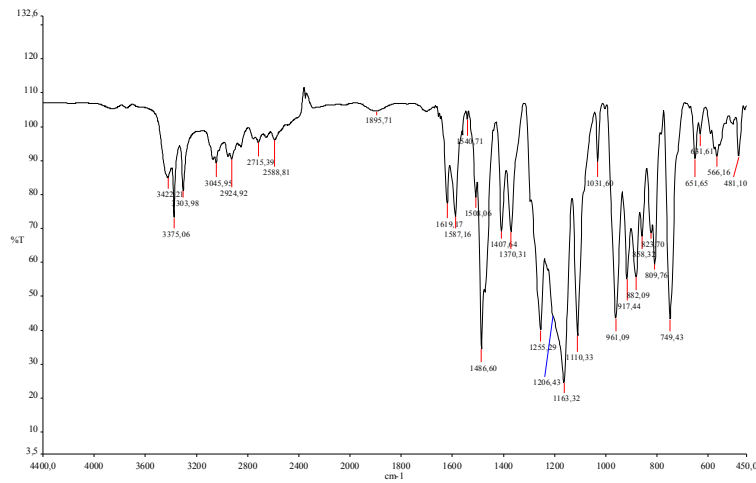
kadar olan şekillerde verilmiştir. Bileşiğin 1614,96 g/mol ağırlığına ve $N_9P_3C_{78}H_{54}Cl_6O_{12}$ kapalı formülüne sahip açık kahverenkli bir katı olan hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.



Şekil 4.14. 2d'nin sentez denklemi

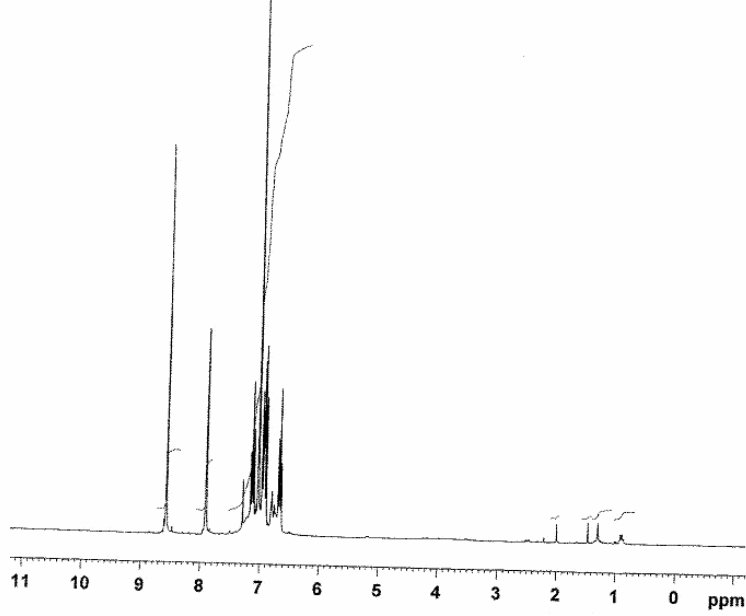
Tablo 4.3. 2d'nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri

IR Değerleri (cm^{-1})	NMR Değerleri			Elementel analiz		
	1H (ppm)	^{13}C ppm)	^{31}P		Teor.	Bul.
3422 (OH) 3050 (Ar C-H) 2844 (H-CN) 1619 (C=N) 1206, 1163 (P=N) 961 (P-O-Ar)	8,57 HC=N 8,0 ile 6,6 (Ar H)	152,73 C=N (^{13}C) 149,18 (^{13}C) 147,79 (^{13}C) (P-O-C, J:2,9 Hz.) 134,52, 132,08, 131,80, 130,10, 129,11, 128,65, 122,35, 121,51, 115,69, 115,62	7,73 ppm			
				%C	58,01	58,85
				%H	3,37	3,80
				%N	7,81	7,95



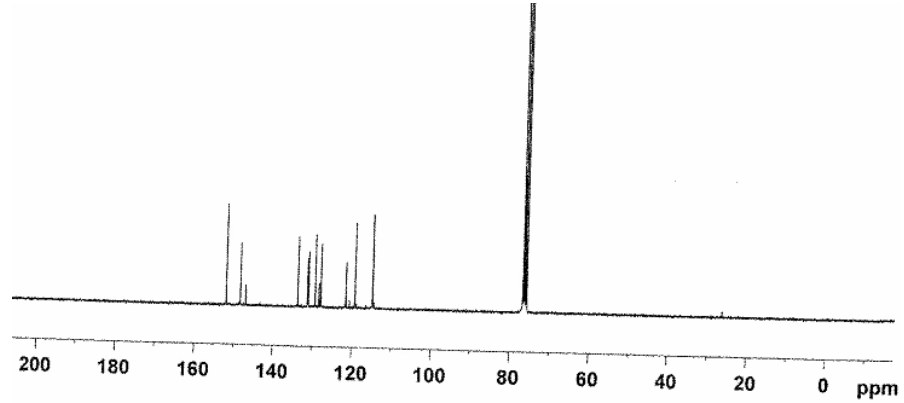
Şekil 4.15. 2d'nin IR spektrumu

2d'nin IR spektrumunda karakteristik olan O-H piki 3422 cm^{-1} de, C=N piki 1619 cm^{-1} de, P=N piki 1206 ve 1163 cm^{-1} de ve P-OC piki 961 cm^{-1} de görüldü (Şekil 4.15). Spektrumda **2**'inde 1698 cm^{-1} de görülen HC=O pikinin görülmemesi **2d**'nin yapısında C=O olmadığını göstermektedir. 3375 ve 3305 cm^{-1} deki pikler **2d** içerisinde kalan amine ait N-H pikleridir.



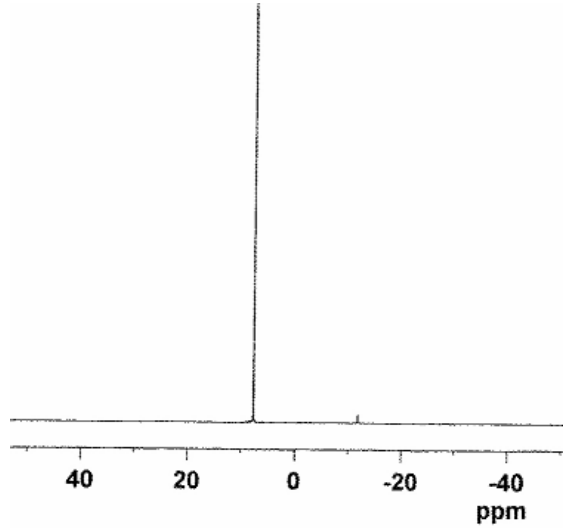
Şekil 4.16. **2d**'nin ^1H NMR spektrumu

2d'nin ^1H NMR spektrumunda $8,57\text{ ppm}$ de imin protonu piki, $8,0$ ile $6,6$ ppm aralığında aromatik protonların pikleri görüldü (Şekil 4.16). Spektrumda **2**'inde $9,98\text{ ppm}$ deki pikinin görülmemesi **2d**'nin yapısında formil grubunun olmadığını gösterir. Aromatik protonların piklerinin çok kısa bir aralıkta ve çok sayıda çıkması nedeniyle piklerin ait oldukları protonlar belirlenemedi.



Şekil 4.17. **2d**'nin ^{13}C NMR spektrumu

2d'nin ^{13}C NMR spektrumunda 12 aromatik ve bir imin karbonlarına ait olmak üzere 13 karbon piki görüldü (Şekil 4.17). **2d** için karakteristik olan imin karbon piki 152,73 ppm de görüldü. Spektrumda **2**'ninde 186,12 ppm görülen formil karbonun piki görülmedi.



Şekil 4.18. **2d**'nin ^{31}P NMR spektrumu

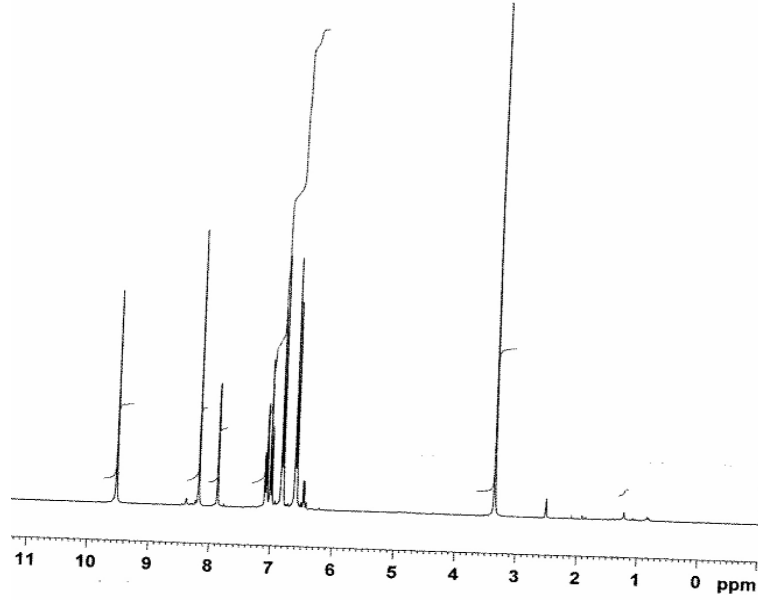
2d'nin ^{31}P NMR spektrumunda 7,73 ppm de tekli bir pik görüldü. Spektrumda **2**'ninde 7,97 ppm deki pikin görülmesinden **2d**'nin yapısında aldehit grubunun olmadığını ve fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu göstermektedir.

2d'nin bulunan %H, %C ve %N elementel analiz sonuçları ile yukarıda açık yapısı görülen bileşiğe ait % elementlerin teorik değerlerinin yakın olması **2d**'nin açık yapısı yazılan bileşik olduğunu göstermektedir.

4.2.1.3. Hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (**2e**)

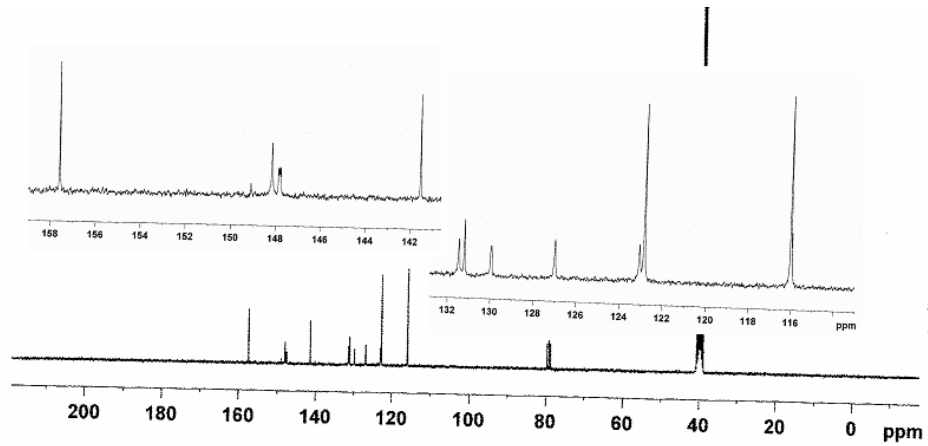
İmin yapısı bulunduran bir siklotrifosfazen türevi olan **2e** bileşiği **2** ile 4-hidroksi anilinin tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.19). **2e**'nin spektroskopik analiz sonuçlarının değerleri Tablo 4.4'te, spektrumları da Şekil 4.20'den Şekil 4.23'e kadar olan şekillerde verilmiştir. Bileşiğin 1614,96 g/mol ağırlığına ve $\text{N}_9\text{P}_3\text{C}_{78}\text{H}_{54}\text{Cl}_6\text{O}_{12}$ kapalı formülüne sahip siyah renkli bir katı olan

2e'nin IR spektrumunda karakteristik olan O-H piki 3309 cm^{-1} de, C=N piki 1619 cm^{-1} de, P=N piki 1189 ve 1162 cm^{-1} de ve P-OC piki 950 cm^{-1} de görüldü (Şekil 4.20). Spektrumda **2**'inde 1698 cm^{-1} de görülen HC=O pikinin görülmemesi **2e**'nin yapısında C=O olmadığını göstermektedir.



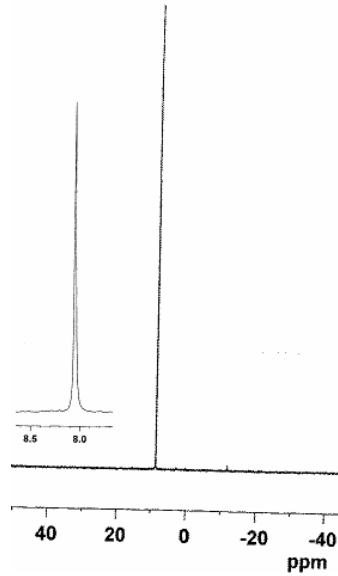
Şekil 4.21. **2e**'nin ^1H NMR spektrumu

2e'nin ^1H NMR spektrumunda $8,19\text{ ppm}$ de imin protonu piki, $8,0$ ile $6,6\text{ ppm}$ aralığında aromatik protonların pikleri görüldü (Şekil 4.21). Spektrumda **2**'inde $9,98\text{ ppm}$ deki pikinin görülmemesi **2e**'nin yapısında aldehit grubu olmadığını gösterir. Aromatik protonların piklerin çok kısa bir aralıkta ve çok sayıda çıkması nedeniyle ait oldukları protonlar belirlenemedi.



Şekil 4.22. **2e**'nin ^{13}C NMR spektrumu

2e'nin ^{13}C NMR spektrumunda 10 aromatik ve bir imin karbonlarına ait olmak üzere 11 karbon piki görüldü (Şekil 4.22). Spektrumda **2e** için karakteristik olan imin karbon piki 157,59 ppm de aromatik karbonların pikleri 148 ile 116 ppm aralığında görüldü. Spektrumda **2**'ininde 186,12 ppm görülen formil karbonu piki görülmedi.



Şekil 4.23. **2e**'nin ^{31}P NMR spektrumu

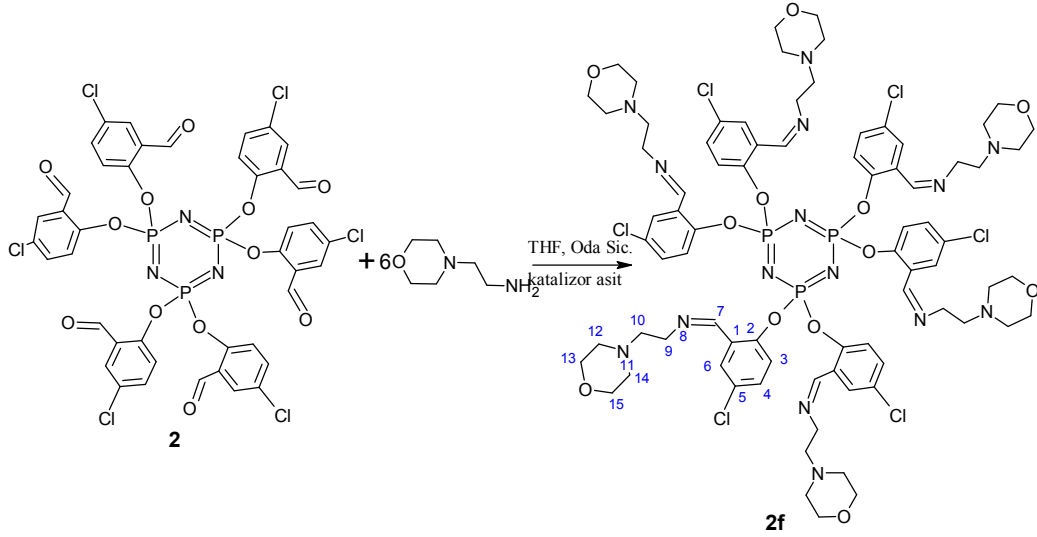
2e'nin ^{31}P NMR spektrumunda 8,05 de tekli bir pik görülmektedir. Spektrumda **2**'ininde 7,97 ppm deki pikin görülmesi fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu göstermektedir.

2e'nin bulunan %H, %C ve %N elementel analiz sonuçları ile yukarıda açık yapısı görülen bileşiğe ait % elementlerin teorik değerlerin birbirlerine yakın olması **2e**'nin açık yapısı yazılan bileşik olduğunu göstermektedir.

4.2.1.4 Hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen (**2f**)

İmin yapısı bulduran bir siklotrifosfazen türevi olan **2f** bileşiği **2** ile 2-(4-mortfolin)etil aminin tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.24). **2f**'nin spektroskopik analiz sonuçlarının değerleri Tablo 4.5'te, spektrumları da Şekil 4.24'ten Şekil 4.27'ye kadar olan şekillerde verilmiştir. Bileşiğin 1741,33 g/mol ağırlığına ve $\text{N}_{15}\text{P}_3\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{Cl}_6\text{O}_{12}$ kapalı formülüne sahip beyaz bir katı olan

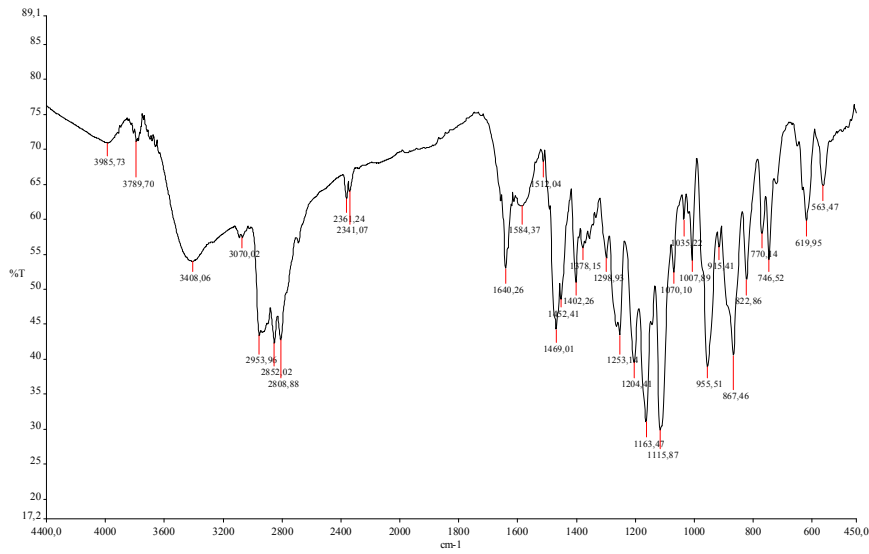
hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen olduğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.



Şekil 4.24. **2f**'nin sentez denklemi

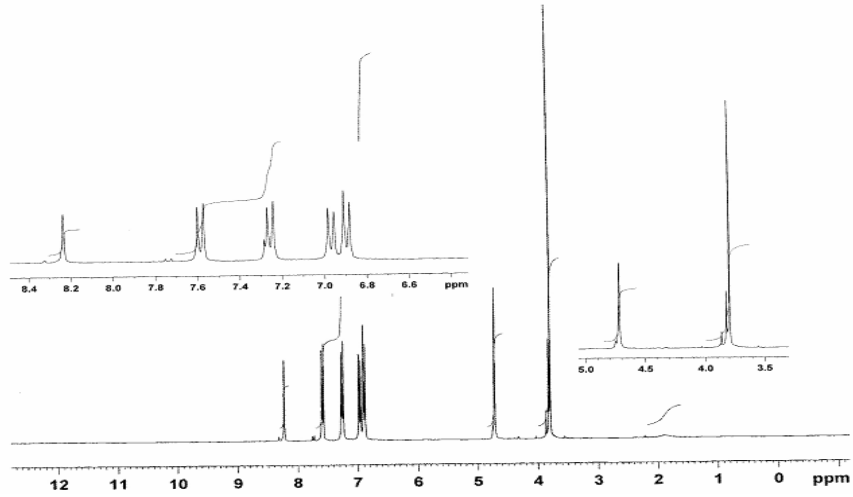
Tablo 4.5. **2f**'nin IR, NMR ve elementel analiz sonuçlarının değerleri

IR Değerleri (cm ⁻¹)	NMR Değerleri			Elementel analiz	
	¹ H (ppm)	¹³ C ppm)	³¹ P	Teor.	Bul.
3070 (Ar C-H) 2954-2900 (R C-H) 2852 (H-CN) 1640 (C=N) 1204, 1163 (P=N) 956 (P-O-R)	8,13 HC=N 7,81(⁶ H, d) 7,36(³ H, dd) 7,07(⁴ H, d) 3,6, 3,48, 2,45 ve 2,35 (^{9,10,12,13,14,15} H)	154,33 C=N (⁷ C) 147,68 (¹² C) (P-O-C, <i>J</i> :2,62 Hz.) 131,89, 131,27, 129,64, 127,33, 123,13, 66,69, 66,54, 53,92, 53,60	8,22 ppm		
				%C	53,80
				%H	5,56
				%N	12,07
					12,09



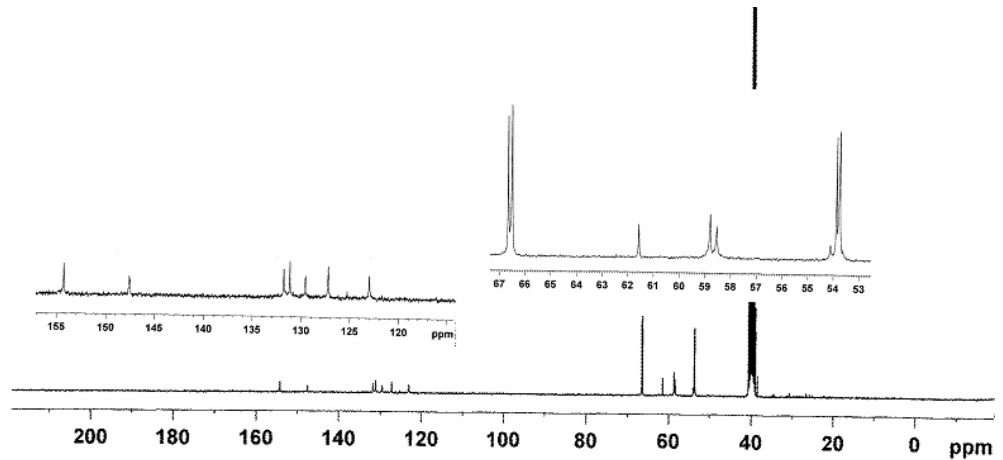
Şekil 4.25. **2f**'nin IR spektrumu

2f'nin IR spektrumunda karakteristik olan C=N piki 1640 cm^{-1} de, P=N piki 1210 ve 1165 cm^{-1} de ve P-OC piki 955 cm^{-1} de görüldü (Şekil 4.25). Spektrumda **2f**'ninkinde 1698 cm^{-1} de görülen HC=O pikinin görülmemesi **2f**'nin yapısında formil grubunun olmadığını gösterir. Spektrumda 3060 ve 2950 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C-H pikleri de görülmektedir.



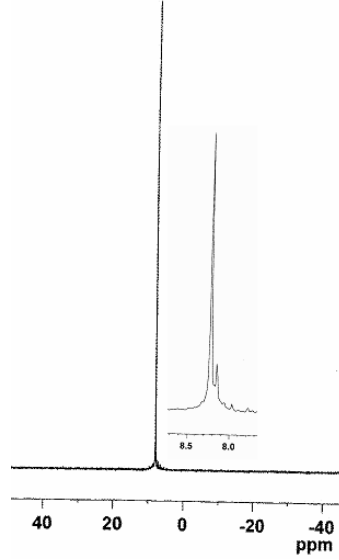
Şekil 4.26. **2f**'nin ^1H NMR spektrumu

2f'nin ^1H NMR spektrumunda imin proton piki $8,11\text{ ppm}$ de, aromatik protonların pikleri $7,90$ ile $6,90\text{ ppm}$ aralığında ve alifatik protonların pikleri $3,50$ ve $2,25\text{ ppm}$ aralığında görüldü (Şekil 4.26). Spektrumda **2**'ninde $9,98\text{ ppm}$ deki formil protonu pikinin görülmemesi **2f**'nin yapısında aldehit grubunun olmadığını gösterir.



Şekil 4.27. **2f**'nin ^{13}C NMR spektrumu

2f'nin ^{13}C NMR spektrumunda 6 aromatik, bir imin ve 4 alifatik karbonlarına ait olmak üzere 11 karbon piki görüldü (Şekil 4.27). **2f** için karakteristik olan imin karbon piki 154,24 ppm de, aromatik karbonların pikleri 148 ile 119 ppm aralığında ve alifatik karbonların pikleri ise 67 ile 54 ppm aralığında görüldü. Spektrumda **8'**ininde 186,12 ppm deki pik görülmedi.



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

2f'nin ^{31}P NMR spektrumunda 8,22 ppm de tekli bir pik görüldü. Spektrumda **2'**ininde 7,97 ppm deki pik görülmemektedir.

2f'nin bulunan %H, %C ve %N elementel analiz sonuçları ile yukarıda açık yapısı görülen bileşiğe ait % elementlerin teorik değerlerinin birbirlerine yakın olması **2f**'nin açık yapısı yazılan bileşik olduğunu göstermektedir.

4.3 Floresans değerleri

2, **2ç**, **2d**, **2e** ve **2f** bileşiklerinin THF çözücüsündeki floresans ölçümlerinde **2ç**, **2e** ve **2f** bileşiklerinin belirli dalga boyunda ışın gönderildiğinde daha büyük dalga boyunda ışın yapıldığı cihaz tarafından belirlendi. **2d** bileşiğinin ışın yapılmadığı belirlendi. Aşağıdaki tabloda bileşiklerin uyarıldığı ve ışın yapıldığı dalga boyları verildi.

Tablo 4.6. Fluoresans ölçüm değerleri

Madde	Uyarıldığı dalga boyu (Ex, nm)	Yaydığı ışımının dalga boyu (Em, nm)
2	-	-
2ç	330	521
2d		
2e	310	418
2f	271	283

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

İmin(Schiff bazı) grup taşıyan siklotrifosfazen sentezi için üç yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada karbonil taşıyan siklotrifosfazenle primer aminlerin asit katalizörlüğündeki reaksiyon yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle çok sayıda imin taşıyan siklotrifosfazen sentezlenebileceği görüldü.

Bu çalışmada, gerçekleştirilen tepkimelerin tamamında çalışmanın başında düşünüldüğü gibi tam süstitüe imin taşıyan fosfazen türevleri sentezlemektir. Hekza(4-kloro-2-formil-feoksi)siklotrifosfazen(2) bileşiğinin 4-siyano anilin(**a**), 2-fenil anilin(**b**), *p*-aseto anilin(**c**), 5-kloro-2-hidroksi anilin(**ç**), 2-hidroksi anilin(**d**), 4-hidroksi anilin(**e**), 2-(4-mortfolin)etil amin(**f**), 4-karboksi anilin(**g**), 4-karbamoil anilin(**ğ**), 2-merkaptto anilin(**h**), 5-amino-izokinolin(**ı**), 5-aminoindazol(**i**), 2-aminofluoren(**j**) ve 2-aminobenzotiazol(**k**) aminlerle tepkimelerinden yalnız yapılarında elektron verici grup bulduran aminler olan 5-kloro-2-hidroksi anilin(**ç**), 2-hidroksi anilin(**d**), 4-hidroksi anilin(**e**) ve 2-(4-mortfolin)etil amin(**f**) aminlerinden tam süstitüe siklotrifosfazen türevi sentezlendi. Diğerlerinde formil ve imin yapısı bulduran fosfazen türevleri olduğu NMR ve elementel analiz sonuçlarından anlaşıldı. Fakat yapıları kesin olarak belirlenemedi. **2ç**, **2d**, **2e** ve **2f** bileşiklerinin IR ve NMR(¹H, ¹³C) spektrumlarında 2'nin spektrumlarında görülen formil pikleri görülmedi. Bu bileşiklerin spektrumlarında imin yapısına ait pikler görüldü. ³¹P NMR spektrumlarında 2'ninkinde görülen pikin görülmemesi ve tekli bir pikin görülmesi yapıdaki fosfora bağlı grupların birbirlerinin aynı olduğunu ve formil gruplarının imine dönüştüğünü göstermektedir. Bileşiklerin elementel analiz ölçüm değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerler arasındaki uyumluluk reaksiyonlarda gerçekleşen fosfazen türevlerinin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğu anlaşıldı.

Bu bileşiklerden yalnız 2ç, 2e ve 2f bileşiklerinin fluoresas özellik gösterdikleri spektrofluorometre cihazında tespit edildi.

5.2. Öneriler

Bu çalışma elde ettiğimiz sonuçlardan karbonil taşıyan fenoksi süstitüe siklotrifosfazenin ve bu bileşğin primer aminlerle reaksiyonlarından bir molekülde altı tane Schiff bazı grubu taşıyan siklotrifosfazen türevlerinin sentezlenebileceği görüldü. Formil grupları taşıyan fenoksi siklotrifosfazendeki formil gruplarının tamamının imine dönüştürülmesinde aminin yapısının önemli olduğu anlaşıldı. Aminde karbonil, siyano, merkaptto, heterosiklik yapı ve konjüge çift bağ sayısının çok olduğu aromatik yapı gibi elektron çekici grupların olması halinde bütün formil grupların imine dönüşmeyeceği bir kısmının imine dönüşebileceği anlaşıldı. Aminde hidroksil, metoksi, alkil grupları gibi elektron verici grupların olması halinde bütün formil grupların imine dönüştüğü siklotrifosfazen türevlerinin sentezleneceği görüldü. Bu sonuçlar bunda sonraki çalışmalarda seçilecek aminlerin belirlenmesinde belirleyici olacaktır.

KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., and OZTURK, A. I., 2003. Arylation Reactions of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene. Heteroatom Chemistry, 14(2):138-143.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., ÖZTÜRK, A., ve GÖRGÜLÜ, A. O., 2001. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazennin Değişik Yöntemlerle Alkillerinin Sentezi, TÜBİTAK TBAG-1611, ANKARA.
- ASLAN, F., OZTURK, A. I., and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. Heteroatom Chemistry, 14(5):413-416.
- G.A. Carriedo, L.F. Catuxo, F.J.G. Alonso, P.G. Elipe, P.A. Gonzalez, G.J. Sanchez. On the Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes frm Phenols. Appl Polym Sci 59 (1996) 1879-1885.
- E. Cil, M. Arslan, A.O. Gorgulu. Synthesis of Oxime Bearing Cyclophosphazenes and Their Reactions with Alkyl and Acyl Halides. Heteroatom Chemistry Volume 17, Number 2, 112-117, 2006.
- R. Bertani, G. Facchin, M. Gleria. Organometallic and Coordination Chemistry on phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes. Inorganic Chemica Acta 165 (1989) 73-82.
- EMSLEY, J., and HALL, D. 1976. The Chemistry of Phosphorus. Harper & Row Publishers, London, 412.
- ODABASOGLU, M., TURGUT, G., KARAER, H.. Preparation And Characterization Of Chromophor Group Containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Clotriphosphazenes. Phosphorus, Sulfur and Silicon 152 (1999) 9-25.
- K. Moriya, T. Yamane, T. Suzuki, T. Masuda, H. Mizusaki, S. Yano, M. Kajiwara. Mesogenicity Of Organophosphazenes: The Effect Of Phosphazene Rings And Side Groups On The Phase Transition. Phosphorus, Sulfur and Silicon 177 (2002) 1427-1432.
- SIWY, M., SEUK, D., KACZMARCZYK, B., JAROSZEWICZ, I., NASULEWICZ, A., PELCZYN`SKA, M., NEVOZHAY, D., OPOLSKI, A. Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivativeness J. Med. Chem 49 (2006) 806-810.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. Yüksek Öğrenimini 2006 yılında Harran Üniversitesinde tamamladı. Askerliğini 19. Piyade Tugayında B-tipi gıda kontrol Laboratuvarında Kimyager olarak yaptı. 2008-2009 yılı Güz döneminde Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2009/58 nolu Hübak projesinde araştırmacı olarak çalıştı. TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldı.

ÖZET

Hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(**2**) heksaklorosiklotrifosfazen(**1**) ile 5-kloro-salisilaldehidin THF deki oda sıcaklığındaki tepkimesinden elde edildi. Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevleri sentezlemek için hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (**2**) 4-siyano anilin(**a**), 2-fenil anilin(**b**), *p*-aseto anilin(**c**), 5-kloro-2-hidroksi anilin(**ç**), 2-hidroksi anilin(**d**), 4-hidroksi anilin(**e**), 2-(4-mortfolin)etil amin(**f**), 4-karboksi anilin(**g**), 4-karbamoil anilin(**ğ**), 2-merkaptto anilin(**h**), 5-amino-izokinolin(**ı**), 5-aminoindazol(**i**), 2-aminofluoren(**j**) ve 2-aminobenzotiazol(**k**) primer aminlerle tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu tepkimelerden hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(**2**) 5-kloro-2-hidroksi anilin(**ç**), 2-hidroksi anilin(**d**), 4-hidroksi anilin(**e**) ve 2-(4-mortfolin)etil amin(**f**) ile tepkimelerinden tam süstitüe siklotrifosfazen türevi olduğu halde diğer amilerden kısmen süstitüe siklotrifosfazen türevleri elde edildi. Sentezlenen tam süstitüe fosfazen türevleri hekza[4-kloro-2-(5-kloro-2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2ç**), hekza[4-kloro-2-(2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2d**), hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2e**) ve hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2f**) dir. Bu bileşiklerin yapıları IR, (¹H, ¹³C, ³¹P) NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Bu bileşiklerden hekza[4-kloro-2-(5-kloro-2-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2ç**), hekza[4-kloro-2-(4-hidroksi-fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**2e**) ve hekza[4-kloro-2-(2-(4-mortfolin)etilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen (**2f**) bileşiklerinin floresans özellik gösterdiği spektrofluorometre cihazı ile belirlendi.

SUMMARY

Hexa[(4-chloro-2-formyl)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene(**1**) with 5-chlorosalicylaldehyde in presence of K_2CO_3 at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing hexa[4-chloro-2-[(4-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexa[4-chloro-2-[(2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexa[4-chloro-2-[(4-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, and hexa[4-chloro-2-[2-(4-morpholyn-ethylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, were synthesized by the reaction of hexakis[(4-chloro-2-formyl)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) with 5-kloro-2-hidroksi-aniline, 2-hidroksi-aniline, 4-hidroksi-aniline and 2-(4-morpholyn)-ethyl amine respectively. The structures of the compounds were characterized by 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis. Hexa[4-chloro-2-[(4-chloro-2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexa[4-chloro-2-[(4-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, and hexa[4-chloro-2-[2-(4-morpholyn-ethylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene have fluoresece special.