

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON GRUPLARI İÇEREN SİKLOTRİFOSFAZEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ZAFER KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON GRUPLARI İÇEREN
SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ZAFER KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HANİFE İBİŞOĞLU

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF CYCLOTRIPHOSHAZENES
COMPOUNDS CONTAINING CHALCONE
GROUPS**

ZAFER KILIÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HANİFE İBİŞOĞLU

GEBZE

2019



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2019 tarih ve 2019/7 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/06/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zafer KILIÇ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE: Prof. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE: Doç. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

.../.../2019 tarih ve .../... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında öncelikle başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan pentakis fenoksi- (3) ve pentakis naftoksi- (6) bileşikleri, sırasıyla trimer (1) ile sırasıyla fenol ve 2-naftol'ün NaH varlığında THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonları ile sentezlenmiştir.

2-asetonafton (8) ile 4-hidroksibenzaldehit (9)'in 1:1 mol oranında NaOH varlığında etanol içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan hidroksi kalkon bileşiği (10) sentezlenmiştir.

Trimer (1) ile 10 bileşiğinin sırasıyla 1:1 ve 1:6 mol oranında K₂CO₃ varlığında aseton içerisinde 24 saat reflaks edilerek gerçekleştirilen reaksiyonlarından 11 ve 12 bileşikleri elde edilmiştir.

10 bileşiği ile sırasıyla pentakis fenoksi- (3) ve naftoksi- (6) siklotrifosfazen bileşiklerinin ile 1:1 mol oranında K₂CO₃ varlığında aseton içerisinde 24 saat reflaks edilerek gerçekleştirilen reaksiyonlarından 13 ve 14 bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, kütle spektroskopisi (3, 6, 10-14), FT-IR (3, 6, 10-14), NMR (¹H, ³¹P) spektroskopisi (3, 6, 10-14) ve tek kristal X-kırınımı tekniği (10, 11) ile elde edilen ölçümlerle aydınlatılmıştır.

Yapıları aydınlatılan bileşiklerin (11, 13, 14) fotofiziksel özellikleri, UV-Vis ve floresans spektrofotometresi yardımıyla incelenmiştir.

Siklotrifosfazen bileşikleri (11-14) ilk defa bu tez kapsamında sentezlenen orijinal bileşiklerdir.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, oksikalkon, Siklotrifosfazen, NMR.

SUMMARY

In this thesis, pentakis phenoxy- (**3**) and pentakis naphthoxy- (**6**) compounds which were used as starting materials were synthesized by trimer (**1**) and phenol (**2**) and 2-naphthol (**5**) respectively in THF in the presence of NaH.

From the reaction of 2-acetonaphthone (**8**) and 4-hydroxybenzaldehyde (**9**) in ethanol in the presence of 1: 1 molar ratio of NaOH, the hydroxy chalcone compound (**10**) was synthesized.

Compounds **11** and **12** were obtained from the reactions of compound (**1**) and compound **10** by refluxing in acetone in the presence of K₂CO₃ in acetone for 24 hours, respectively, in a molar ratio of 1:1 and 1:6.

Compounds **13** and **14** were obtained from the reaction of compound **10** with pentakis phenoxy- (**3**) and naphthoxy- (**6**) cyclotriphosphazene compounds by refluxing in acetone in the presence of 1: 1 molar ratio of K₂CO₃ for 24 hours.

Compounds **13** and **14** were obtained from the reaction of compound **10** with pentakis phenoxy- (**3**) and naphthoxy- (**6**) cyclotriphosphazene compounds by refluxing in acetone in the presence of 1: 1 molar ratio of K₂CO₃ for 24 hours.

The structures of these synthesized compounds were elucidated by measurements obtained by mass spectroscopy (**3**, **6**, **10-14**), FT-IR (**3**, **6**, **10-14**), (¹H, ³¹P) NMR spectroscopy (**3**, **6**, **10-14**) and single crystal X-diffraction technique (**10**, **11**).

The photophysical properties of the compounds (**11**, **13**, **14**) whose structures were illuminated were examined by UV-Vis and fluorescence spectrophotometer.

Cyclotriphosphazene compounds (**11-14**) are the original compounds synthesized for the first time in this thesis.

Key Words: Hexachlorocyclotriphosphazatriene, oxy chalcone, Cyclotriphosphazene, NMR.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT, Dr. Baybars KÖKSOY, Süreyya Oğuz TÜMAY ve Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisansım boyunca beni her konuda destekleyen maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen başta eşim olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin(Trimerin) Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı	4
2.3. Halofosfazenlerin Alkoller ile Reaksiyonları	7
2.4. Kalkonlar	9
2.5. Kalkonların Sentezi	10
2.6. Naftil grubu içeren kalkonların biyolojik aktiviteleri	11
3.KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	13
3.1.(E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on Sentezi	13
3.2.Trimer ile Fenolün reaksiyonu	13
3.3. Pentakis fenoksi- grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	14
3.4. Trimer ile 2-naftolün reaksiyonu	16
3.5. Pentakis naftoksi- grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri	17
3.6. Siklotrifosfazen bileşikleri ile kalkonların reaksiyonları	18
4.MALZEME VE YÖNTEM	22
4.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	22
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	23
5.DENEYSEL KISIM	24
5.1. Genel İşlemler	24
5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(Trimer)'in Saflaştırılması	24

5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması	24
5.2. Sentez Çalışmaları	25
5.2.1. Trimer (1) ile fenol'ün (2) 1:5.5 Mol Oranında Reaksiyonu	25
5.2.2. Trimer (1) ile 2-naftol'ün (5) 1:5.5 Mol Oranında Reaksiyonu	26
5.2.3. 2-asetonafton (8) ile 4-hidroksibenzaldehit'in (9) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu	27
5.2.4. Trimer (1) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu	28
5.2.5. Trimer (1) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:6 Mol Oranında Oranında Reaksiyonu	29
5.2.6. Bileşik 3 ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu	30
5.2.7. Bileşik 6 ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu	31
6.KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	32
6.1. 3 bileşiğinin Yapı Analizi	32
6.2. 6 bileşiğinin Yapı Analizi	34
6.3. 10 bileşiğinin Yapı Analizi	36
6.4. 11 bileşiğinin Yapı Analizi	39
6.5. 12 bileşiğinin Yapı Analizi	42
6.6. 13 bileşiğinin Yapı Analizi	45
6.7. 14 bileşiğinin Yapı Analizi	48
7.FOTOFİZİKSEL ÖZELLİK İNCELEMESİ	51
7.1. Bileşik (11)'in Floresans İncelemesi	51
7.2. Bileşik (13)'ün Floresans İncelemesi	52
7.3. Bileşik (14)'ün Floresans İncelemesi	53
8.SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	55
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	72
EKLER	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
mmol	: Milimol
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Kimyasal Kayma
^1H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$	: Protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
X-RAY	: X-ışını kırınım spektroskopisi
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofur
UV-Vis	: Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi
Å	: Ångström
OLED	: Organik ışık yayan diyotlar
Trimer	: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
kcal	: kilokalori
Na_2CO_3	: Sodyum karbonat
NaOH	: Sodyum hidroksit
EtOH	: Etanol
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
Pd	: Palladyum
TBD	: 1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]deken
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	: Tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0)
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	: Palladyum(II)bis(trifenilfosfin) diklorür
PdCl_2	: Palladyum (II) klorür
Cs_2CO_3	: Sezyum karbonat
CuI	: Bakır (I) iyodür
AlCl_3	: Alüminyum klorür
KOH	: Potasyum hidroksit

$n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	: tetrabütülamonyum bromür
NaH	: Sodyum hidrür
DCM	: Diklorometan
Na_2SO_4	: Sodyum sülfat
DHB	: 2,5-dihidroksibenzoik asit
DIT	: Dithranol
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma
J	: Eşleşme Sabiti
e.n	: Erime noktası
Ph	: Fenil
CDCl_3	: Dötorokloroform
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
Hz	: Hertz
THF-d_8	: Dötorotetrahidrofuran
SAR	: Yapı-aktivite ilişkisi
NaCl	: Sodyum klorür
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
ACN	: Asetonitril

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: a) Halkalı trimer, b) Halkalı tetramer, c) Polimer.	1
1.2: Kalkon analoğu.	1
1.3: Kalkon analoglarının bazı biyolojik aktiviteleri.	2
2.1: Amonyumklorürün fosforpentaklorür ile reaksiyonu.	3
2.2: Trimer oluşumunun reaksiyon mekanizması.	4
2.3: Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenen yapısı.	5
2.4: Trimerin moleküler parametrelerinin gösterimi.	6
2.5: Trimerde meydana gelen üç temel doğal bağ orbitali etkileşimi.	7
2.6: Fosfazenlerin alkolatlar ve alkoller ile reaksiyonları.	7
2.7: Halka düzleminde bulunan fosfor atomuna nükleofil saldırısı.	8
2.8: Klinik olarak onaylanmış kalkon temelli ilaçlar.	9
2.9: Kalkonun molekül iskeleti.	10
2.10: Kalkon sentezinde kullanılan bazı reaksiyonlar.	10
2.11: Biyolojik aktivite gösteren bazı kalkon bileşikleri.	11
2.12: Antibakteriyel özellik gösteren bazı kalkon bileşikleri.	12
2.13: Biyolojik aktivite gösteren karboksi grubu içeren kalkon bileşiği.	12
3.1: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on.	13
3.2: Pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiği.	13
3.3: Monoamino pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiği.	14
3.4: Farklı R grupları içeren pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşikleri.	14
3.5: Pentakis fenoksi- siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıda fosfazen bileşiği.	15
3.6: Kurkumin türevleri içeren köprülü yapıda siklotrifosfazen bileşikleri.	16
3.7: Pentakis naftoksi- siklotrifosfazen bileşiği.	16

3.8:	Pentakis naftoksi- siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıda fosfazen bileşiği.	17
3.9:	Naftoksi ve kurkumin türevleri içeren köprülü yapıda siklotrifosfazen bileşikleri.	18
3.10:	Mono ve hekza süstitüe kalkon içeren siklotrifosfazen bileşikleri.	18
3.11:	Çeşitli gruplar içeren kalkon süstitüe siklotrifosfazen bileşikleri.	19
3.12:	Dioksibifenil ve kalkon grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri.	19
3.13:	Isıl ve dielektrik özellikleri incelenen kalkon türevleri süstitüe edilmiş siklotrifosfazen bileşikleri.	20
3.14:	Sitotoksik aktiviteleri incelenen farklı süstitüeli kalkon siklotrifosfazen bileşikleri.	20
3.15:	Yarı iletken özellik gösteren farklı süstitüeli kalkon siklotrifosfazen bileşikleri.	21
5.1:	Trimer ile 2 bileşiğinin reaksiyonu.	25
5.2:	Trimer ile 5 bileşiğinin reaksiyonu.	26
5.3:	2-asetonafton ile 9 bileşiğinin reaksiyonu.	27
5.4:	Trimer ile 10 bileşiğinin reaksiyonu.	28
5.5:	Trimer ile 10 bileşiğinin reaksiyonu.	29
5.6:	3 bileşiği ile 10 bileşiğinin reaksiyonu.	30
5.7:	6 bileşiği ile 10 bileşiğinin reaksiyonu.	31
6.1:	3 bileşiğinin yapısı.	32
6.2:	3 bileşiğinin kütle spektrumu.	32
6.3:	3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	33
6.4:	3 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	34
6.5:	6 bileşiğinin yapısı.	34
6.6:	6 bileşiğinin kütle spektrumu.	35
6.7:	6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	35
6.8:	6 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	36
6.9:	10 bileşiğinin yapısı.	36
6.10:	10 bileşiğinin kütle spektrumu.	37

6.11:	10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	37
6.12:	10 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	38
6.13:	10 bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülen yapısı.	38
6.14:	11 bileşiğinin yapısı.	39
6.15:	11 bileşiğinin kütle spektrumu.	39
6.16:	11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	40
6.17:	11 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	40
6.18:	11 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	41
6.19:	11 bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülen yapısı.	41
6.20:	12 bileşiğinin yapısı.	42
6.21:	12 bileşiğinin kütle spektrumu.	42
6.22:	12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	43
6.23:	12 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	44
6.24:	12 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	44
6.25:	13 bileşiğinin yapısı.	45
6.26:	13 bileşiğinin kütle spektrumu.	45
6.27:	13 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
6.28:	13 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	46
6.29:	13 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	47
6.30:	14 bileşiğinin yapısı.	48
6.31:	14 bileşiğinin kütle spektrumu.	48
6.32:	14 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	49
6.33:	14 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	49
6.34:	14 bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	50
7.1:	Bileşik (11)'in farklı çözücülerdeki normalleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.	51
7.2:	Bileşik (11)'in DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.	52
7.3:	Bileşik (13)'ün farklı çözücülerdeki normalleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.	52

7.4:	Bileşik (13)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.	53
7.5:	Bileşik (14)'ün farklı çözücülerdeki normalleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.	53
7.6:	Bileşik (14)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.	54
8.1:	Kalkon analogunun fonksiyonel gruplarının farklı pozisyon süstitüsüyonu sonucu etkinlik çalışması.	55
8.2:	a) DCM içinde bileşik (11) (akseptör)'in UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumu ve bileşik (3, 6)'nın (donör) floresans emisyon spektrumları. Renkli bölge donörlerin floresans emisyon spektrumları ve akseptörün UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları arasındaki spektral olarak örtüşen alanları göstermektedir (uyarma dalga boyu: 260 nm). ve b) Bileşik (6, 11, 13, 14)'ün DCM içindeki floresans spektrumları.	58

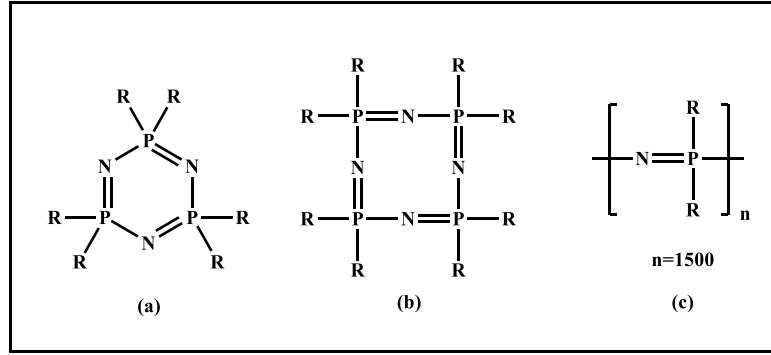
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Trimerin kristalografik verileri.	5
2.2: Trimerin moleküler parametreleri.	6
4.1: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	22
4.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	23
7.1: Bileşik (11, 13, 14)'ün farklı çözücülerdeki molar absorptivite (ε).	54
8.1: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.	59

1. GİRİŞ

Fosfazenler, ardışık fosfor ve azot atomları içeren, iki element arasında değişen tekli ve ikili bağlar içeren homolog bileşikler serisidir [1-2].

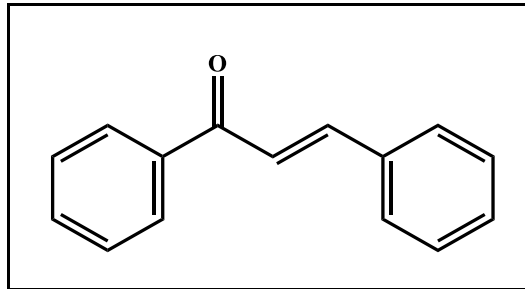
Organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Organofosfazenler, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda önemli bir araştırma konusu olmuştur [3]. Halkalı trimer (a), halkalı tetramer (b), ve yüksek polimerler (c), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir (R= halojen, alkil, ariloksi vb.) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: a) Halkalı trimer, b) Halkalı tetramer, c) Polimer.

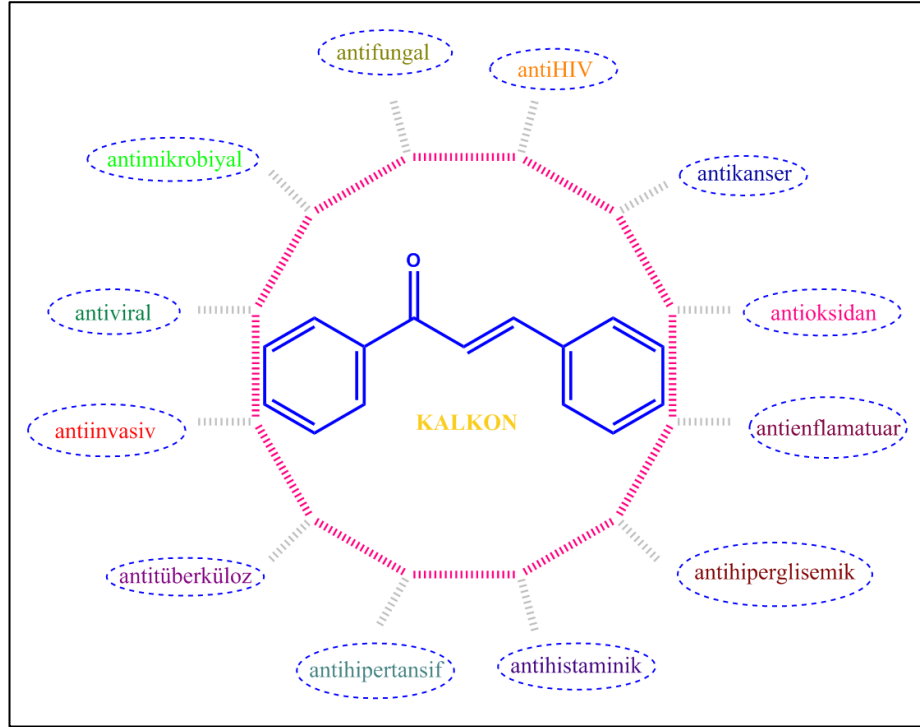
Fosfazen bileşikleri antikanser [4,5], antimikrobiyal [6] aktiviteye sahiptirler. Ayrıca, bu bileşikler alev geciktirici malzeme [7], OLED [8], floresans kemosensör [9] olarak da kullanılır. Bunlardan başka sıvı kristal özellik taşıyan fosfazen bileşiklerine de literatürde rastlanmaktadır [10].

Kalkon analoğu, tamamen delokalize elektron sistemine sahip olan iki aromatik halkanın üç karbonlu α , β -doymamış sistemi ile birbirine bağlandığı bileşiklerdir (Şekil 1.2) [11].



Şekil 1.2: Kalkon analoğu.

Kalkon analogları antifungal [12], anti-HIV [13], antikanser [14], antioksidan [15], antienflamatuar [16], antihiperglisemik [17], antihistaminik [18], antihipertansif [19], antitüberküloz [20], antiinvasif [21], antiviral [22], antimikrobiyal [23] vb. çeşitli tıbbi aktivitelere sahiptirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Kalkon analoglarının bazı biyolojik aktiviteleri.

Oksi kalkon içeren siklotrifosfazen bileşikler iletkenlik, antikanser, sitotoksik gibi çeşitli özelliklere sahiptirler [24].

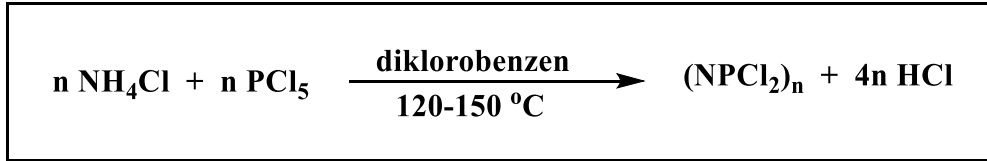
Bu tez kapsamında dört adet yeni siklotrifosfazen bileşiği $\{N_3P_3R'_6$ (**12**) ve $N_3P_3R_5R'$, $R = -Cl$ (**11**), $R = -OPh$ (**13**), $R = -\beta-C_{10}H_7$ (**14**) ve $R' = -\text{oksi-naftilkalkon}\}$ sentez edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları MALDI, FT-IR, ^1H NMR, $^{31}P\{^1H\}$ NMR ve X-ray ölçümlerinden (**10**, **11**) elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. **11**, **13** ve **14** numaralı bileşiklerinin UV-Vis ve floresans ölçümleriyle fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Liebig ve Wöhler 1834 yılında ilk fosfazen bileşiği olan klorofosfazeni $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3,4,\dots$), fosforpentaklorürün amonyak ile tepkimesinden elde etmişlerdir (Şekil 2.1) [25]. Gladstone ve ekibi sonraki yıllarda buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak fosfazen bileşiğinin varlığını göstermişlerdir [26-27]. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ fosfazen bileşiğinin altı üyeli siklik yapıda olduğunu öne süren ilk kişi Stokes olmuştur [28]. 1936 yılında Mayer, Lotmar ve Pankow fosfazenin X-ışını kırınımı incelemesini yapmışlardır. 1943 yılında Brockway ve Bright heksaklorosiklotrifosfazatrienin yapısını elektron-difraksiyon yöntemiyle incelemişlerdir [29]. Fosfor atomlarında iki süstitüent bulunurken, azot atomlarında süstitüent bulunmamaktadır.

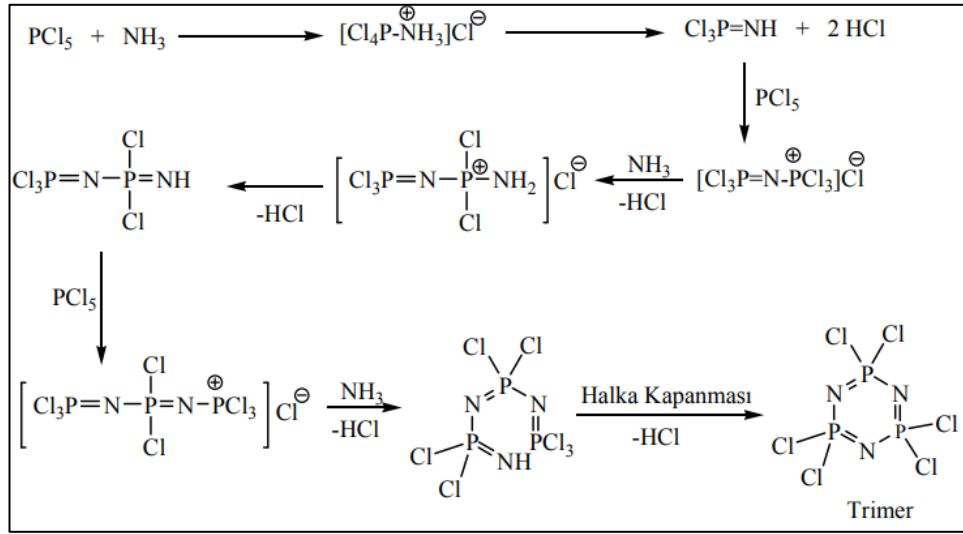
Klorofosfazenlerin sentezi için geliştirilen metot ve yöntemler günümüzde de lineer ve siklik bileşiklerin üretiminin temelini oluşturur. Amonyumklorür ile fosforpentaklorürün reaksiyonuyla ilgili epey çalışma yapılmış ve reaksiyon sonuçlarında yaklaşık olarak % 95 civarı siklik, % 5 civarı da lineer bileşikler olduğu gözlenmiştir. Siklik bileşikler 2/3 oranında $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$, 1/3 oranında oligomerlerden oluşur [30].



Şekil 2.1: Amonyumklorürün fosforpentaklorür ile reaksiyonu.

Lineer polimerik maddeler bazı organik çözücülerle çözünmedikleri için, halkalı türlerden kolayca izole edilebilirler. Siklik bileşiklerin $[(\text{NPCl}_2)_{(3-8)}]$ birbirinden ayrılmasında genellikle sülfirik asit ekstraksiyonu, fraksiyonlu kristallendirme ve destilasyon yöntemleri kullanılmaktadır. İstenilen siklik türün oranını arttırmak için pek çok çalışma yapılmış olsa da istenilen sonuca varılamamıştır. Elde edilen ürün verimi ve çeşitliliği çözücü, sıcaklık, katalizör, reaksiyon süresi gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir [30].

Trimer (NPCl₂)₃ bileşiğinin diğer siklik bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Trimerin reaksiyon mekanizması Şekil 2.2'ye göre yazılır [31].

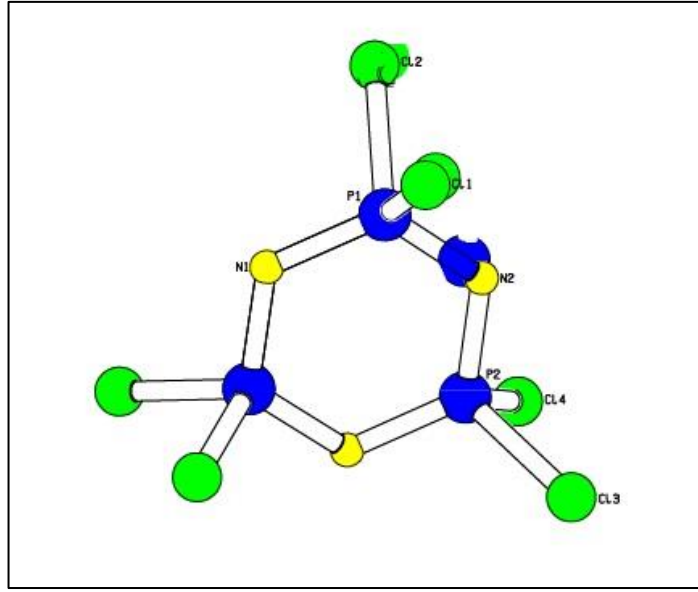


Şekil 2.2: Trimer oluşumunun reaksiyon mekanizması.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimerin) Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı

Lineer ve siklik yapıdaki fosfazenler, σ ve π bağı içeren fosfor ve azot atomlarının arka arkaya bağlanmaları sonucu oluşur. Trimer D_{3h} nokta grubundadır [32] ve erime noktası 114.6 °C, kaynama noktası 256 °C olup havada kararlıdır [33]. Fosfor atomları sp³ hibritleşmesi, azot atomları ise sp² hibritleşmesi yapar. Fosfor atomlarının sp³ hibrit orbitallerinin sahip olduğu dört elektron diğer atomlar ile σ bağı yapar. Diğer tek elektron 3d atom orbitallerindedir ve azot atomlarının p_z atomik orbitallerindeki elektronlar ile π bağlarını oluşturur. Azot atomları sp² hibrit orbitallerindeki elektronlarının ikisiyle fosfor atomları arasında σ bağı yapar, diğer sp² hibrit orbitalinde ortaklanmamış elektron çifti ve diğer bağ yapmayan tek elektronunu p_z atomik orbitalinde bulundurur. Fosfor atomunun d orbitallerinde tek elektron ile azot atomunun p_z atomik orbitalindeki tek elektron π bağlarını meydana getirir [34].

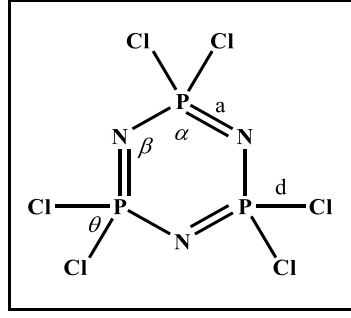
Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı yapısı incelendiğinde P-N bağ uzunlukları eşit olarak 1.58 Å olduğu tespit edilmiştir [35]. Tek bağla bağlı P-N bağ uzunluğunun 1.7-1.8 Å olmasıyla trimer yapısındaki bağ uzunluğu da π bağı oluşumunu desteklemektedir [36]. Fosfor atomu dört koordinasyona sahiptir ve beş değerliklidir. Azot atomu ise iki koordinasyona sahiptir ve üç değerliklidir. Trimerin kristal rombik ve ortorombik yapısı mevcut olup ortorombik kristal yapı (Şekil 2.3) verileri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir [37].



Şekil 2.3: Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenen yapısı.

Tablo 2.1: Trimerin kristalografik verileri.

Kapalı formül	N ₃ P ₃ Cl ₆
M _r	347.64
Kristal sistemi, Uzay grubu	Ortorombik, Pnma
Sıcaklık (K)	120 (2)
a, b, c (Å)	13.8572 (8), 12.8086 (11), 6.0801 (5)
B (°)	90
Hücre hacmi (Å ³)	1079.17 (14)
Z	4
D _x Mg m ⁻³	2.140
Kullanılan yansıma sayısı	1403
θ (°)	2.9-27.5
μ (mm ⁻¹)	1.99
Kristal boyutu (mm)	0.50 x 0.40 x 0.10



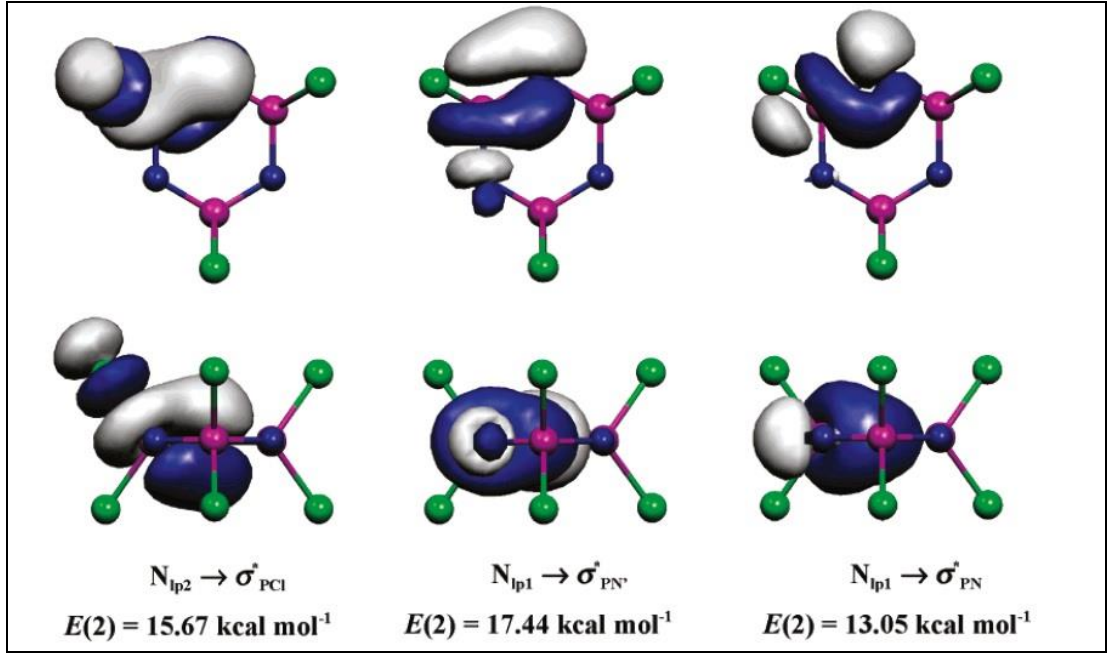
Şekil 2.4: Trimerin moleküler parametrelerinin gösterimi.

Tablo 2.2: Trimerin moleküler parametreleri.

Moleküler Parametreler	Uzunluk/Açı
a	1.577(3) Å
d	1.986(3) Å
α	118.5(2) °
β	121.1(2) °
θ	101.9(1) °

Trimer altı üyeli siklik yapıdadır ve altı adet π elektronuna sahiptir. Hückel kuralına uymaktadır fakat benzendeki gibi aromatikliğe sahip değildir [38].

2005 yılında Chaplin doğal bağ orbitalleri ve topolojik elektron yoğunluğu analiz yöntemlerini trimerin elektronik yapısı açıklamak için kullanarak P-N bağ uzunlukları ile σ^*_{PN+PX} doğal bağ orbitalleri arasında bir bağlantı olduğunu gözlemlemiştir. Azot atomunun düzlem iç ve dış orbitalleri ile σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} orbitalleri arasındaki etkileşimleri negatif hiperkonjugasyon sonucu olduğunu belirtmiştir (Şekil 2.5). Trimer için bulunan üç etkileşim P-N-P bağ uzunluklarını etkilemektedir [39].

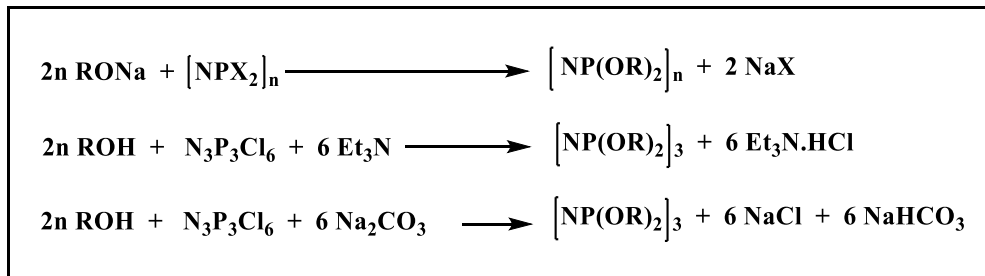


Şekil 2.5: Trimerde meydana gelen üç temel doğal bağ orbitali etkileşimi.

2.3. Halofosfazenlerin Alkoller ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazatrienlerin alifatik ve aromatik alkoller ile reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin kolayca saflaştırılabilmeleri, karakterize edilebilmeleri ve reaksiyon sonucu çok az yaz ürün oluşması sebebiyle fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden biri olmuştur [40]. Alkoller ile fosfazenlerin nükleofilik reaksiyonları sonucu nongeminal yapıda ürünler oluşur [41].

Siklofosfazenler ile alkollerin reaksiyonları HCl tutucu olarak baz (NaH, K_2CO_3 , CS_2CO_3 , piridin, trietilamin) varlığında organik çözücü (THF, aseton vb.) içerisinde gerçekleşir (Şekil 2.6) [29].



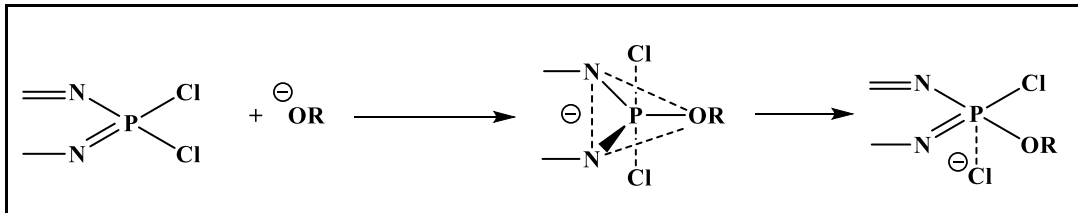
Şekil 2.6: Fosfazenlerin alkolatlar ve alkoller ile reaksiyonları.

Reaksiyonlara etki eden faktörlere baktığımızda,

- Dallanmamış alkoksi gruplarının, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verdiği [40],
- Sübstitüe olmuş grupların türüne göre örneğin fenil gruplarının sayısının artmasıyla komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı [42],
- Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin sübstitüsyon reaksiyonları incelendiğinde en kolay trimer reaksiyonlarının gerçekleştiği [29],
- Reaksiyon hızı ve mekanizmasına çözücünün polaritesinin de etki ettiği [43],
- Reaksiyonun gerçekleşmesi için sıcaklığın OR grubunun türüne göre belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir [44].

Reaksiyon mekanizmasına etki eden faktörlere baktığımızda,

- Reaksiyon S_N2 tipi mekanizma üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.7) [40].
- Allcock tarafından trimer ve N₃P₃Cl₄(OBu)₂'in baz olarak sodyum etoksitin kullanıldığı reaksiyonların kinetik incelemesi sonucunda reaktif türün EtONa değil, EtO⁻ olduğu ve farklı polaritedeki çözücülerde reaksiyon hızının polariteyle arttığı tespit edilmiştir [29].
- Fenoksit ve bazı alkoksitlere bağlı olarak fosfor atomuna elektron verilmesiyle Cl-P-OR'nin elektron yoğunluğu Cl-P-Cl'ye göre daha fazla olacağından aktiflik azalarak sübstitüsyon nongeminal- değişim mekanizması üzerinden gerçekleşir. Allcock ve Birdsall yaptıkları palorografik deneyler sonucunda fenil gruplarının rezonans etkisinden, oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların fosfor tarafından kullanılmasıyla da olabileceğini düşünmektedirler [45].



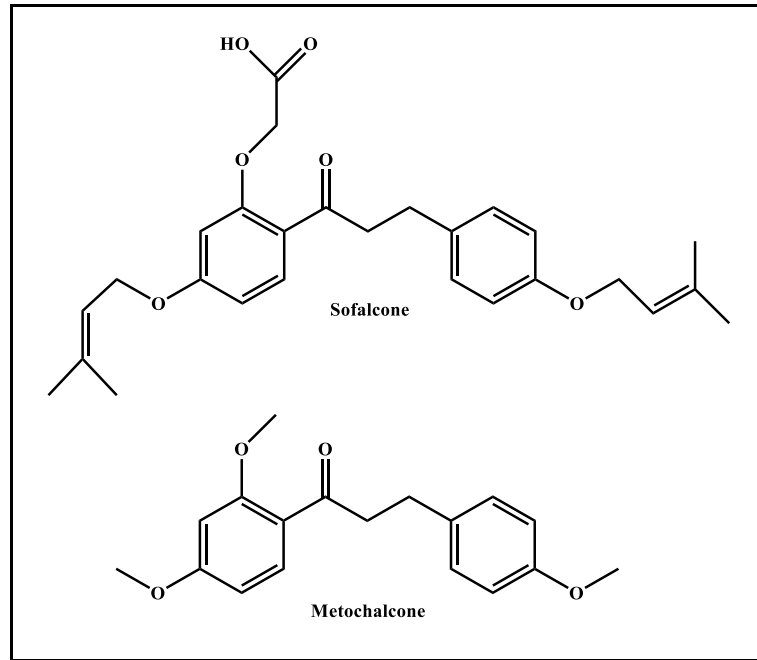
Şekil 2.7: Halka düzleminde bulunan fosfor atomuna nükleofil saldırısı.

2.4. Kalkonlar

Kalkon, doğal olarak oluşan birçok bileşiğin basit bir kimyasal iskeletidir ve sebzelerde, meyvelerde, çaylarda ve diğer bitkilerde yaygın bir dağılıma sahiptir. Kalkon adı doğal kalkonun renginden kaynaklanan, bronz anlamına gelen Yunanca *chalco* kelimesinden türetilerek Kostanecki ve Tambor tarafından verilmiştir [46].

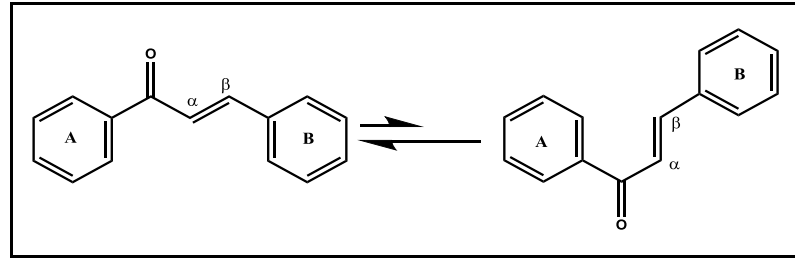
Kalkonlar, sentez kolaylığı ile sübstitüsyonların çokluğunu sağlayan ve antiinvasiv [21,47], antienflamatuar [16,48-49], antifungal [12,50-51], antispasmodik [52-58], analjezik [48,50], antileishmaniasis [58-60], anti-HIV [13,61-63], antitüberküloz [20,64,65], antiviral [22,66], antiülser [67-69], antihistaminik [18,70-72], antidiyabetik [17,73,74], antikonvülsan [75], antibakteriyel [50,76], antihipertansif [19,77,78], vazorelaksan ajanı [79], radyasyon hassaslaştırıcı ajan [80], antiaritmik [81], pıhtılaşma önleyici [82], antineoplastik [83], antianjiyojenik [84], antitumor [85], antiobezite [86], hipolipidemik [87], antifilarya [88], uyuşturucu (ilaç) [89], anksiyolitik [90], antispazmodik [91], antinosiseptif [92], osteojenik [93], antikanser [14,94] gibi çok çeşitli farmakolojik potansiyellere sahiptir.

Birkaç kalkon bileşiği klinik kullanım için onaylanmıştır. Örneğin, metochalcone bir zamanlar bir kolleretik ilaç olarak pazarlanmış, sofalcone da antiülser ve mukoprotektif ilaç olarak kullanılmıştır (Şekil 2.8) [11,95].



Şekil 2.8: Klinik olarak onaylanmış kalkon temelli ilaçlar.

Kalkon bileşikleri, 1,3-diaril-2-propen-1-on ortak kimyasal iskeletine sahip, trans-izomerinin termodinamik olarak daha kararlı olduğu trans-cis izomerik formdadırlar. Bir kalkonda, iki aromatik halka üç karbon içeren α , β -doymamış karbonil sistemi ile birleştirilir. Bu sistemdeki karbonlar karbonil karbonuna komşu karbondan başlayarak sırasıyla α , β , γ , δ ve ϵ vb. olarak işaretlenir (Şekil 2.9) [96].

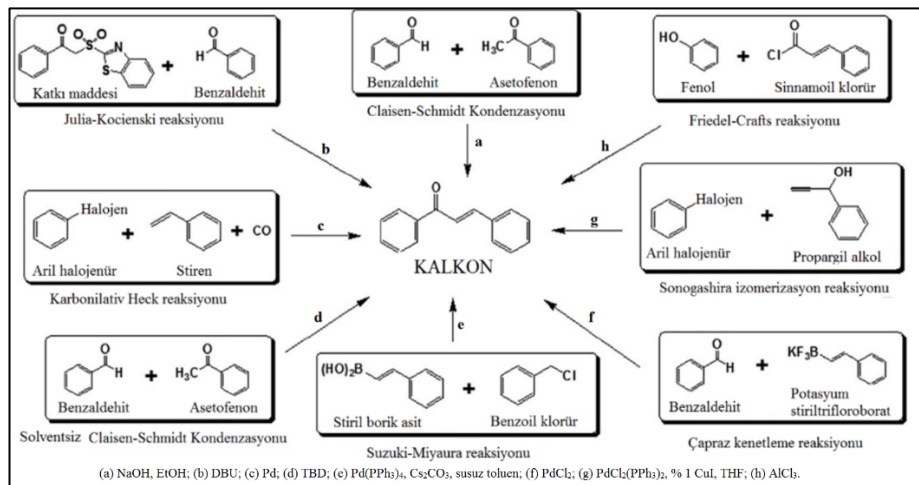


Şekil 2.9: Kalkonun molekül iskeleti.

Şekil 2.9’da gösterilen klasik kalkon aranırken, SciFinder’da 92000’den fazla kalkon bulunabilir ve bunların 1000’den fazlası PubChem’de bildirilen biyolojik verilere sahiptir (Ağustos 2016’da erişilmiştir). Bu nedenle, doğal kalkon sayısı kesin olarak hesaplanamaz [97].

2.5. Kalkonların Sentezi

Kalkonların sentezi için yaygın olarak kullanılan reaksiyon metotları Şekil 2.10’da özetlenmiştir [89].



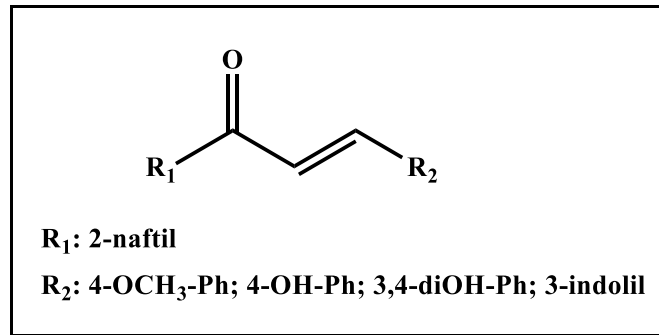
Şekil 2.10: Kalkon sentezinde kullanılan bazı reaksiyonlar.

Kalkon sentezinde kullanılan Claisen-Schmidt kondenzasyonu en klasik reaksiyonlardan biri olarak kabul edilen aldol kondenzasyonudur [97]. Kalkon, baz kataliz durumunda enolat mekanizmasıyla aldol ürününden dehidrasyon yoluyla, asit katalizinde ise bir enol mekanizması ile sentezlenir. Bu reaksiyonun dezavantajı reaksiyonun tamamlanması için tipik olarak birkaç gün gerekliliğidir. Reaksiyon ayrıca istenilen ürünü, yan ürünleri ve bazen başlangıç maddelerini içeren kompleks bir karışım ile sonuçlanabilir. Dolayısıyla verim, reaktiflere ve katalizörlere bağlı olarak, <% 10-% 100 arasında önemli ölçüde değişebilir [98,99].

Oda sıcaklığında Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile %60-90 verimlerle hidroksil içeren kalkonlar sentezlendiği bildirilmiştir [97].

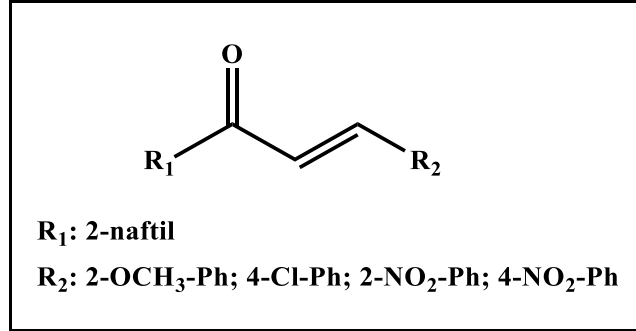
2.6. Naftil grubu içeren kalkonların biyolojik aktiviteleri

2013 yılında Zhao ve ark. tarafından naftil grubu içeren kalkon bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşikler biyolojik aktivite göstermişlerdir (Şekil 2.11) [100].



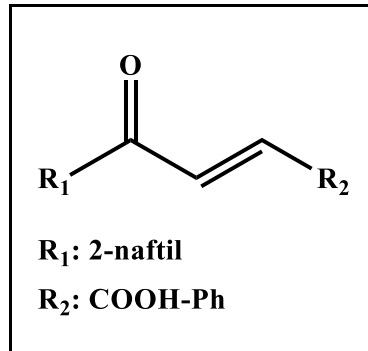
Şekil 2.11: Biyolojik aktivite gösteren bazı kalkon bileşikler.

2011 yılında Bhuiyan ve ark. tarafından naftil grubu içeren kalkon bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşikler antibakteriyel aktivite göstermişlerdir (Şekil 2.12) [101].



Şekil 2.12: Antibakteriyel özellik gösteren bazı kalkon bileşikler.

2012 yılında Chiaradia ve ark. tarafından naftil grubu içeren kalkon bileşiği sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 2.13) [102].

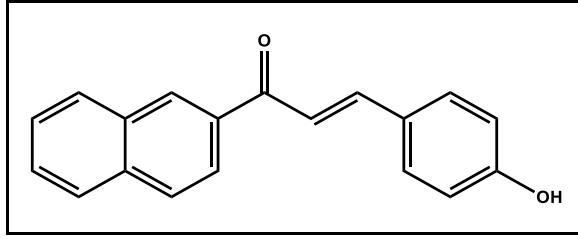


Şekil 2.13: Biyolojik aktivite gösteren karboksi grubu içeren kalkon bileşiği.

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on Sentezi

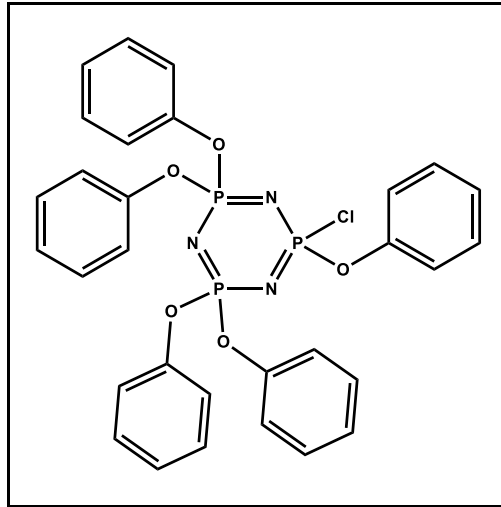
Misra ve ark. tarafından (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on bileşiği % 25'lik alkolik KOH varlığında 4-hidroksibenzaldehit ile 2-asetonaftenonun kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Şekil 3.1) [103].



Şekil 3.1: (E)-3-(4-hidroksifenil)-1-(naftalen-2-il)prop-2-en-1-on.

3.2. Trimer ile Fenolün reaksiyonu

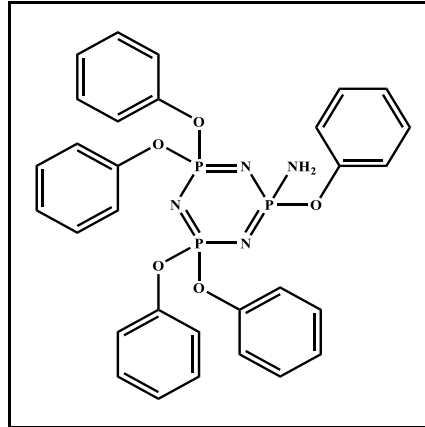
Fitzsimmons ve ark. tarafından trimerin aseton içinde sodyum fenoksit ile 21 saat oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonu ile pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 3.2) [104].



Şekil 3.2: Pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiği.

3.3. Pentakis fenoksi- grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri

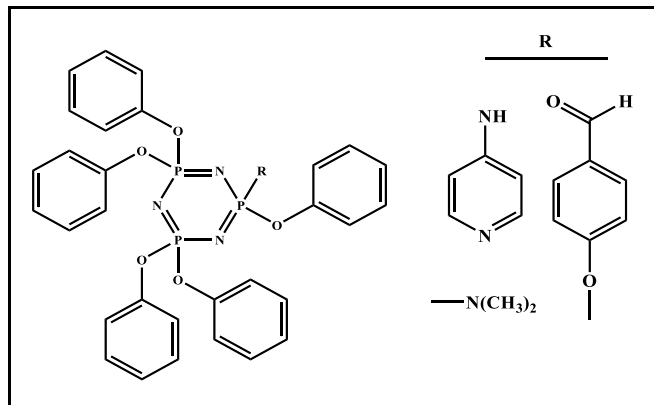
McBee ve ark. tarafından pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiğini amonyak ile oda sıcaklığında otoklavda muamele ederek amino süstitüeli pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiğini elde ettiler (Şekil 3.3) [105].



Şekil 3.3: Monoamino pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiği.

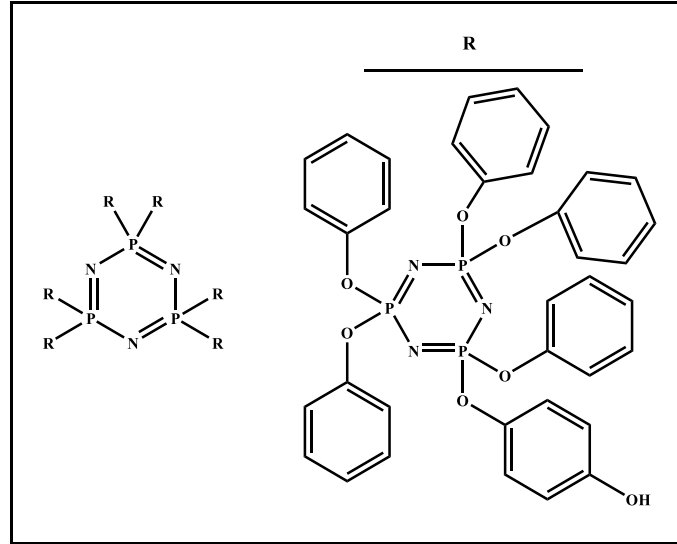
Allcock ve ark. tarafından THF içerisinde trimer ile sodyum fenoksitin 1:5 mol oranında reaksiyonuyla pentakis fenoksi- siklofasfazen bileşiğini sentezlemiştir.

Elde ettikleri pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşiğini THF, dioksan gibi çözücüler içerisinde içinde sırasıyla 4-aminopridin, dimetilamin ve 4-hidroksibenzaldehit ile 48 saat reflaks ederek $N_3P_3(OPh)_5(R)$ yapıda siklotrifosfazen bileşikleri sentezlemiştir(Şekil 3.4) [106].



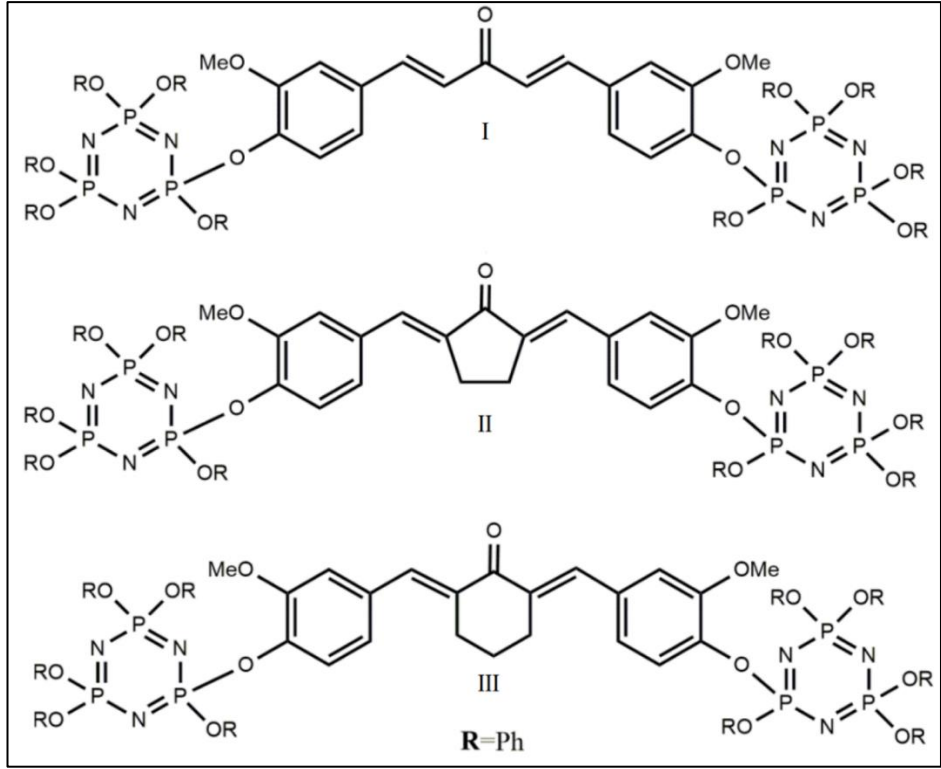
Şekil 3.4: Farklı R grupları içeren pentakis fenoksi- siklotrifosfazen bileşikleri.

2009 yılında oşut ve ark. tarafından yapılan çalışmada pentakis fenoksi-siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıdaki fosfazen bileşiği sentezlenip, termal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiş, termal stabilite ve floresans davranışa sahip olduğu bulunmuştur (şekil 3.5) [107].



şekil 3.5: Pentakis fenoksi- siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıda fosfazen bileşiği.

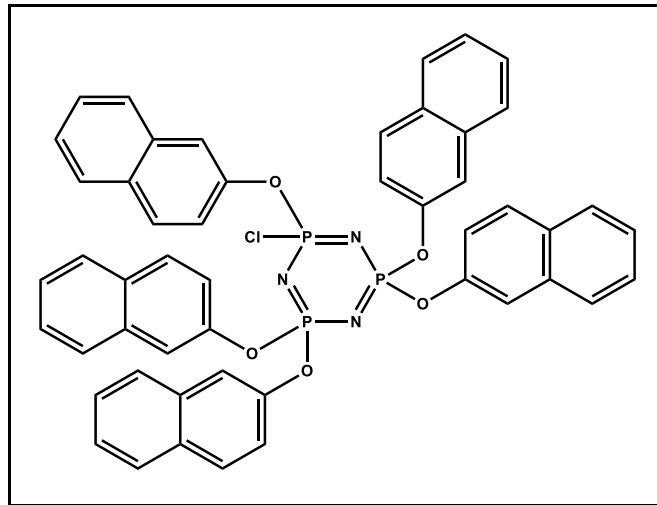
2018 yılında şeker ve ark. tarafından yapılan çalışmada pentakis fenoksi-siklotrifosfazen bileşikleri kurkumin analoglarıyla birbirine bağlanarak köprülü siklotrifosfazen bileşikleri (**I-III**) sentezlenmiştir. Bileşik (**II**)'nin antibakteriyel özellik gösterdiği bildirilmiştir (şekil 3.6) [14].



Şekil 3.6: Kurkumin türevleri içeren köprülü yapıda siklotrifosfazen bileşikler.

3.4. Trimer ile 2-naftolün reaksiyonu

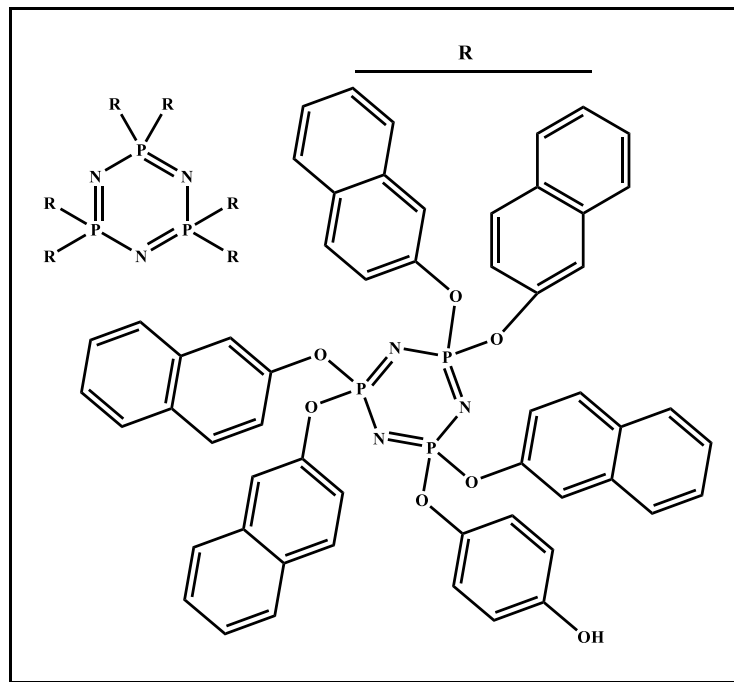
2012 yılında Coşut ve ark. tarafından trimerin THF içinde NaH ile 21 saat oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan pentakis naftoksi- siklotrifosfazen bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 3.7) [108].



Şekil 3.7: Pentakis naftoksi- siklotrifosfazen bileşiği.

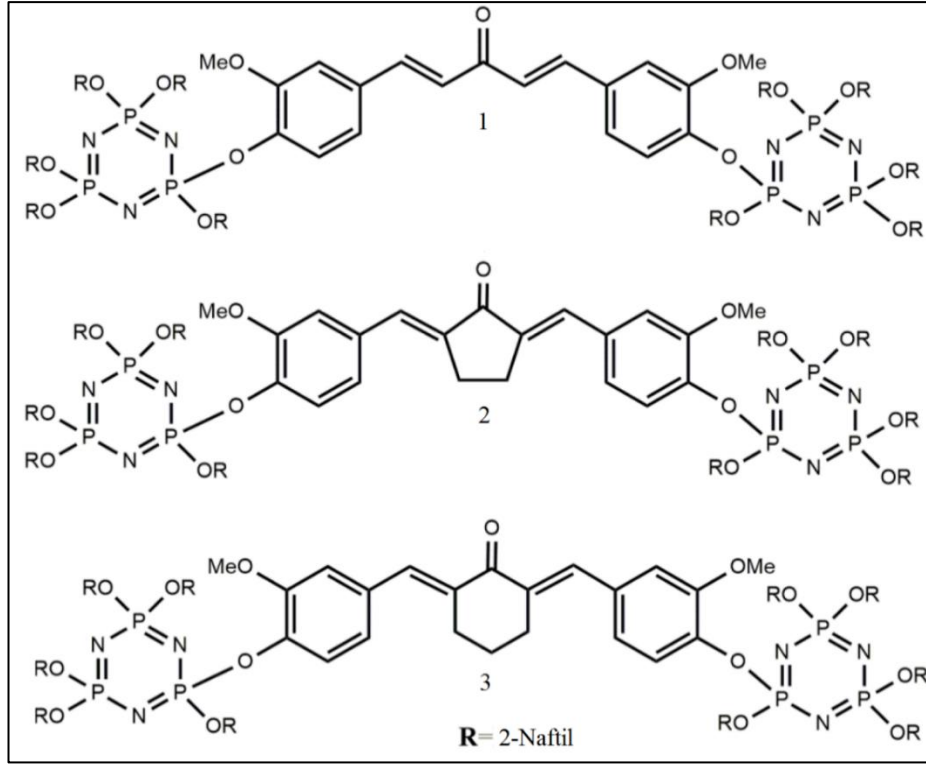
3.5. Pentakis naftoksi- grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri

2012 yılında Çoşut ve ark. tarafından yapılan çalışmada pentakis naftoksi-siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıdaki fosfazen bileşiği sentezlenip, termal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiş, termal stabilite ve floresans davranışa sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 3.8) [108].



Şekil 3.8: Pentakis naftoksi- siklotrifosfazen içeren dendirimerik yapıda fosfazen bileşiği.

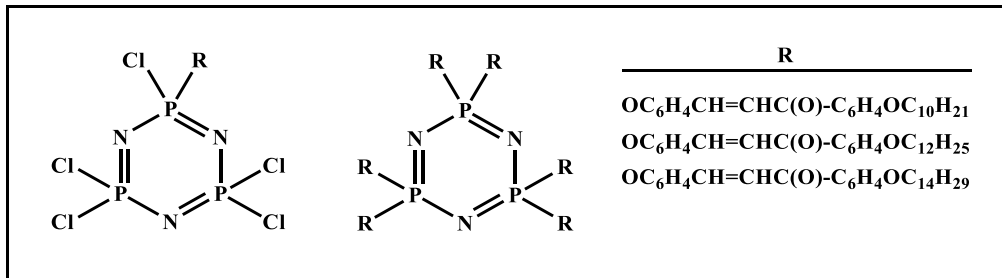
2018 yılında Şeker ve ark. tarafından yapılan çalışmada pentakis fenoksi-siklotrifosfazen bileşikleri kurkumin analoglarıyla birbirine bağlanarak köprülü siklotrifosfazen bileşikleri (**1-3**) sentezlenip antibakteriyel özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.9) [32].



Şekil 3.9: Naftoksi ve kurkumin türevleri içeren köprülü yapıda siklotrifosfazen bileşikleri.

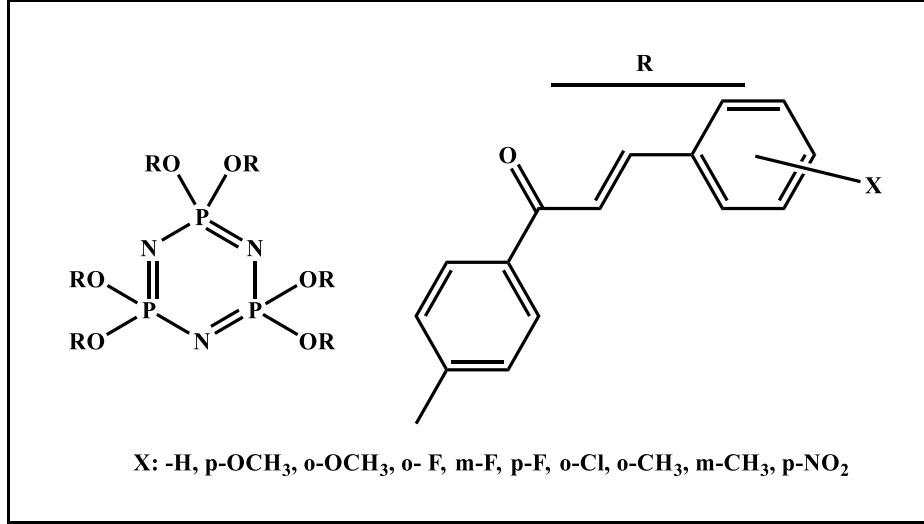
3.6. Siklotrifosfazen bileşikleri ile kalkonların reaksiyonları

2010 yılında Ngaini ve ark. tarafından yapılan çalışmada kalkon sübtitüe edilmiş siklotrifosfazenlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10) [109].



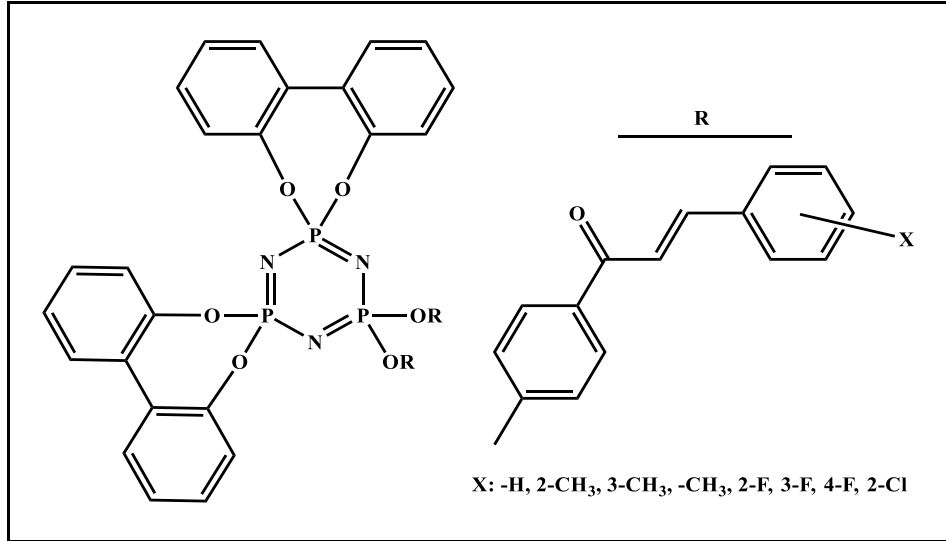
Şekil 3.10: Mono ve hekza sübtitüe kalkon içeren siklotrifosfazen bileşikleri.

2014 yılında Koran ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise çeşitli gruplar içeren kalkon sübtitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve dielektrik özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.11) [110].



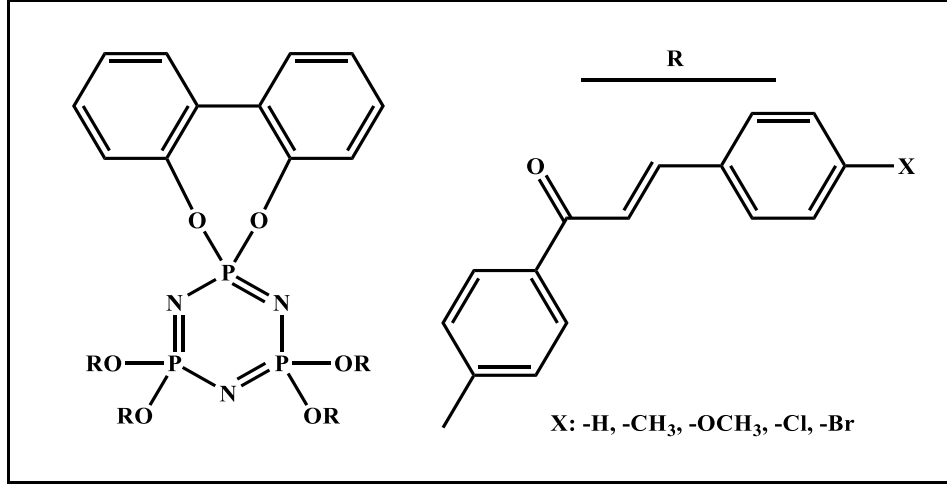
Şekil 3.11: Çeşitli gruplar içeren kalkon sübtitüe siklotrifosfazen bileşikleri.

2015 yılında Görgülü ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise dioksibifenil ve kalkon grupları içeren yeni siklotrifosfazenlerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş kanserojen aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 3.12) [24].



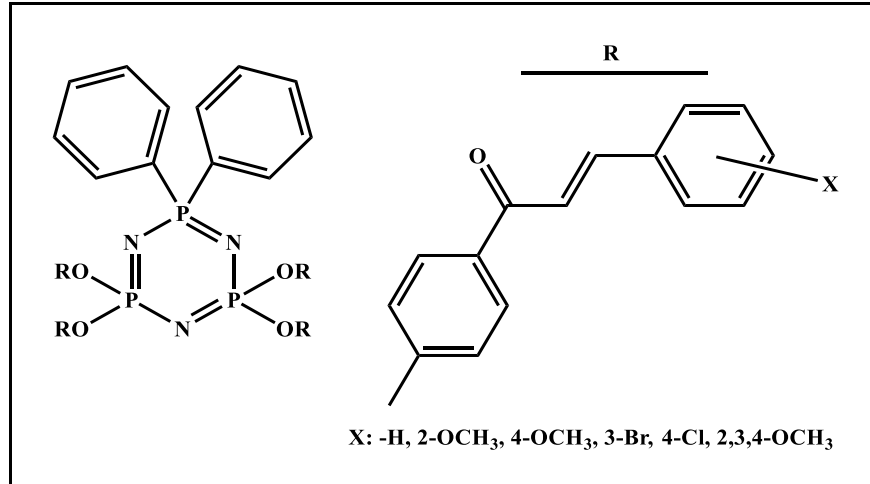
Şekil 3.12: Dioksibifenil ve kalkon grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri.

2016 yılında Koran ve ark. tarafından Eu³⁺ katkılı kalkon sübtitüeli siklotrifosfazenler sentezlenip, karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ayrıca bu bileşiklerin ısı ve dielektrik özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.13) [111].



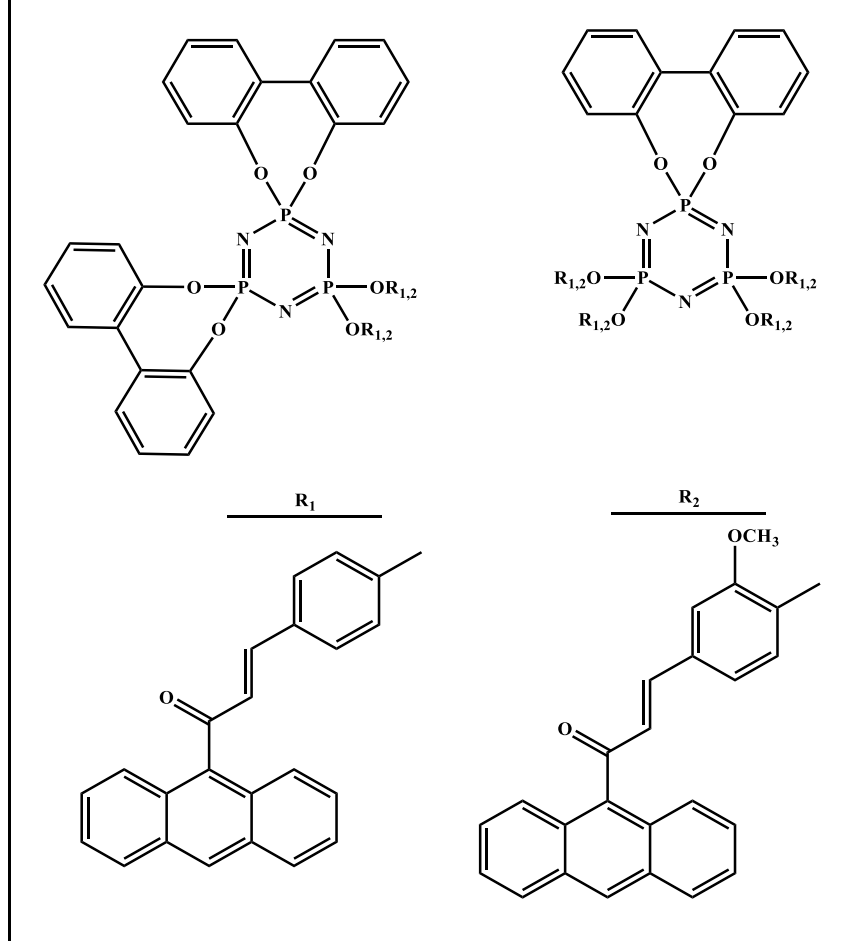
Şekil 3.13: Isıl ve dielektrik özellikleri incelenen kalkon türevleri süstitüe edilmiş siklotrifosfazen bileşikleri.

2017 yılında Koran ve ark. tarafından yeni siklotrifosfazen türevlerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, termal ve in vitro sitotoksik aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 3.14) [112].



Şekil 3.14: Sitotoksik aktiviteleri incelenen farklı süstitüeli kalkon siklotrifosfazen bileşikleri.

2019 yılında Koran tarafından sırasıyla kalkon türevleri (R_1, R_2) içeren organosiklotrifosfazen türevleri sentezlenmiş grafen bazlı kompozitleri hazırlanmış ve bu kompozitlerin yarı iletken özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.15) [3].



Şekil 3.15: Yarı iletken özellik gösteren farklı sübstitüeli kalkon siklotrifosfazen bileşikleri.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan maddeler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No
Trimer	Sigma Aldrich	230286
NaH	Sigma Aldrich	223441
Ninhidrin	Merck	1.06762
İzopropil alkol	Merck	1.09827
Asetik asit	Merck	1.00063
THF	Merck	1.08114
Fenol	Merck	1.00206
DCM	Merck	1.06044
<i>n</i> -hekzan	Merck	1.04368
2-Naftol	Sigma Aldrich	822290
EtOH	Merck	1.00983
NaOH	Merck	1.06462
4-hidroksibenzaldehit	Sigma Aldrich	804536
HCl	Merck	1.00317
Na ₂ SO ₄	Merck	8.22286
Etilasetat	Merck	1.00868
Aseton	Merck	1.00013
THF- _{d8}	Merck	1.13364
Kloroform- _{d1}	Merck	1.03420
K ₂ CO ₃	Merck	1.04928
2-asetonafton	Sigma Aldrich	134775

Tablo 4.1: Devam.

DHB	Merck	8.00737
DIT	Alfa Aesar	B20303
Silikajel	Merck	1.07734
pH indikatör kağıdı	Merck	1.09535
ACN	Merck	1.00030

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR	Varian Inova 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer	GTÜ
Erime Noktası Tayini Cihazı	Buchi 535	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
UV-Visible Spektrofotometresi	Shimadzu 2101 UV	GTÜ
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	GTÜ

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Genel İşlemler

Sentezlenen maddelerin ve kullanılan kimyasallar havanın oksijeninden ve neminden etkilenmemesi için işlemler argon atmosferinde yapıldı. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak izole edildiler ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

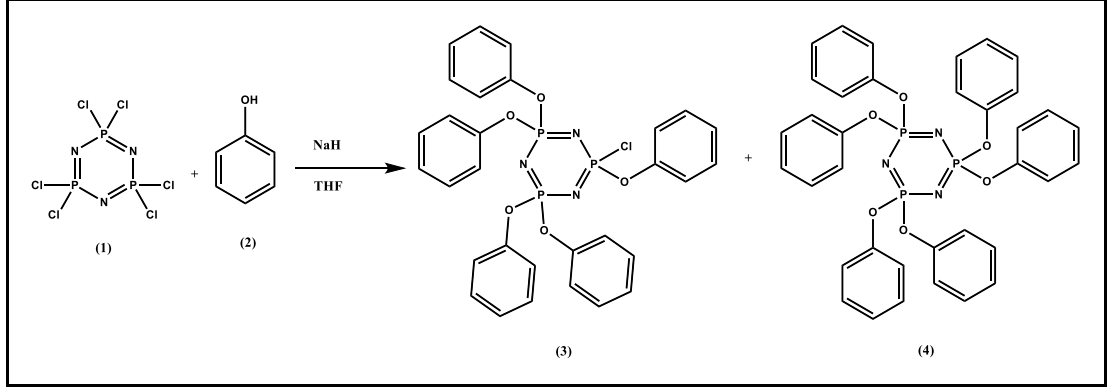
Sıcak *n*-hekzanda çözülen trimer yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı

5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması

0.6 g ninhidrin 190 ml izopropil alkol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

5.2. Sentez Çalışmaları

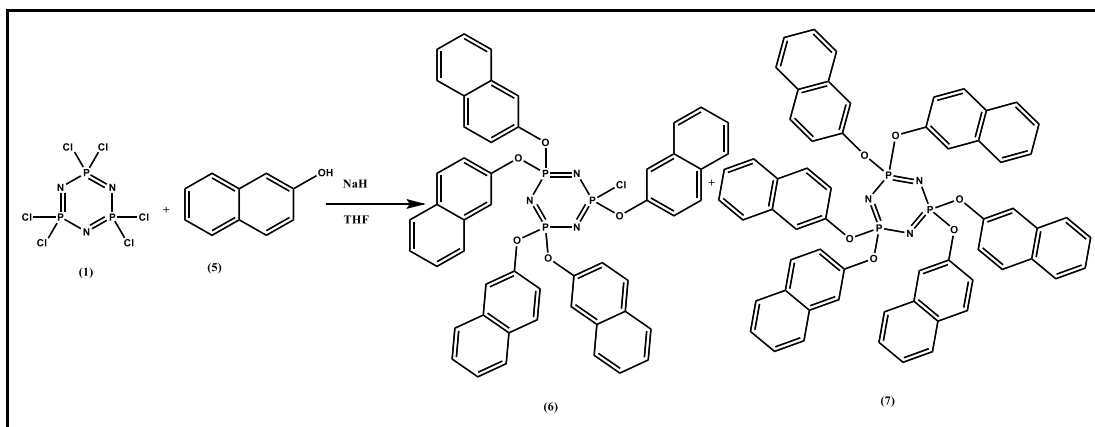
5.2.1. Trimer (1) ile fenol'ün (2) 1:5.5 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.1: Trimer ile 2 bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında trimer (1) (1.00 g, 2.9 mmol) THF'de çözüldü. Çözelti, tuz-buz karışımında soğutuldu. Soğutulan çözeltiye 10 mL THF içindeki NaH (0.63 g, 15.8 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 10 mL THF içindeki fenol (2) (1.49 g, 15.8 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, DCM: *n*-hekzan (1:4) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (70-230 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek sırasıyla bileşik (3) (% 30 verim, e.n: 69 °C) (e.n: 67-68 °C, [107]) ve bileşik (4) (% 35 verim, e.n: 111 °C) (e.n: 110-111 °C, [107]) izole edildi. Bu bileşikler (3, 4), DCM: *n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldılar.

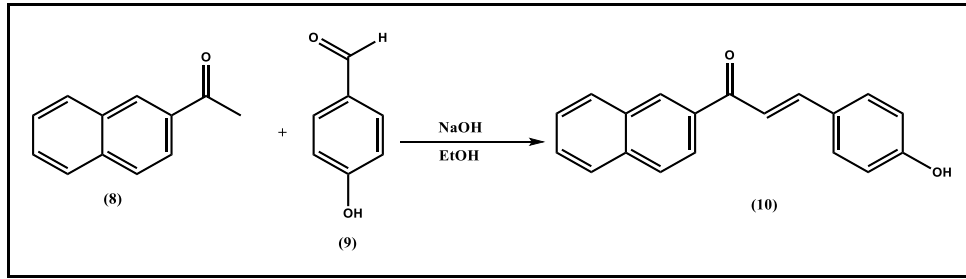
5.2.2. Trimer (1) ile 2-naftol'ün (5) 1:5.5 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.2: Trimer ile 5 bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında trimer (1) (1.00 g, 2.9 mmol) THF'de çözüldü. Çözelti, tuz-buz karışımında soğutuldu. Soğutulan çözeltiye 10 mL THF içindeki NaH (0.63 g, 15.8 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 10 mL THF içindeki 2-naftol (5) (2.28 g, 15.8 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, DCM: *n*-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek sırasıyla bileşik (6) (% 32 verim, e.n: 135 °C) (e.n: 137 °C, [108]) ve bileşik (7) (% 60 verim, e.n: 169 °C) (e.n: 171-172 °C, [108]) izole edildi. İzole edilen bileşikler (6, 7), DCM: *n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldılar.

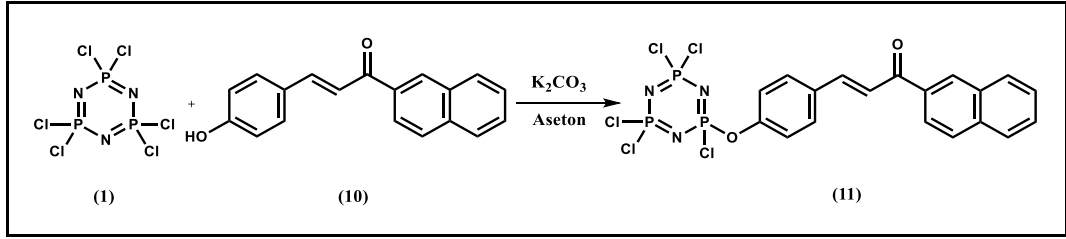
5.2.3. 2-asetonafton (8) ile 4-hidroksibenzaldehit'in (9) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.3: 2-asetonafton ile 9 bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 2-asetonafton (8) (3.40 g, 20.0 mmol) 30 mL EtOH'de çözüldü. Çözeltiye 10 mL EtOH içindeki NaOH (0.80 g, 20.0 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma, 10 mL EtOH içindeki 4-hidroksibenzaldehit (9) (2.44 g, 20.0 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı 100-105 °C). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra seyreltik HCl ile pH'ı 1-2'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü (EtOH) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Sulu reaksiyon karışımı DCM ile (4x50mL) ekstrakte edildi. DCM fazları birleştirilip Na₂SO₄'la kurutuldu. Çözücünün (DCM) fazlası döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, etilasetat: *n*-hekzan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek bileşik (10) (% 82 verim, e.n: 202 °C) (e.n: 193-194 °C, [100,103]) izole edildi. İzole edilen bileşik (10) etilasetat: *n*-hekzan (1:4) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

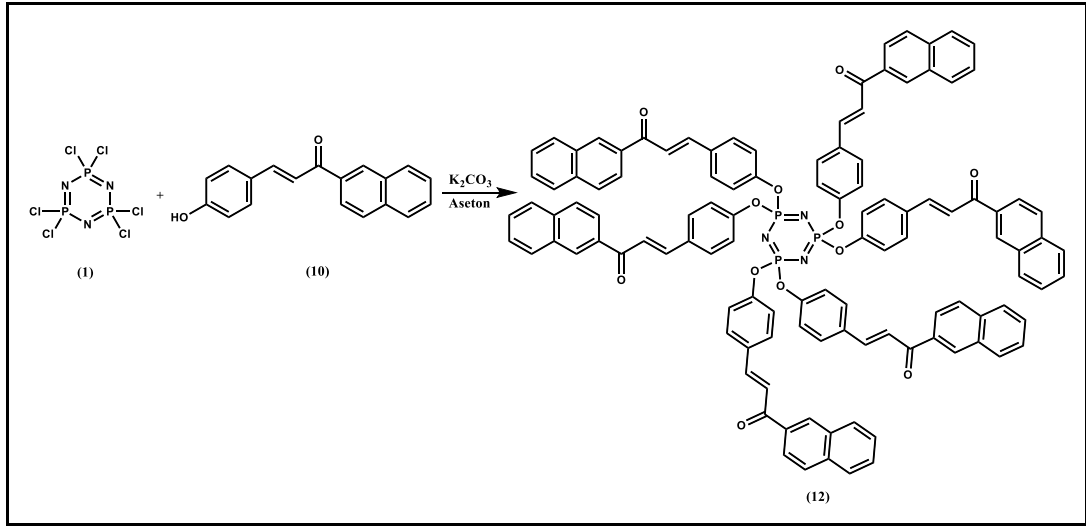
5.2.4. Trimer (1) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.4: Trimer ile **10** bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında trimer (1) (0.35 g, 1.0 mmol) 10 mL asetonda çözüldü. Çözeltiye 10 mL aseton içindeki K_2CO_3 (0.14 g, 1.0 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 10 mL aseton içindeki bileşik (10) (0.27 g, 1.0 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 24 saat ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı 65-70 °C). Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek KCl tuzlarından ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, etilasetat: *n*-hekzan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek bileşik (11) (% 82 verim, e.n: 131 °C) bileşiği izole edildi. İzole edilen bileşik (11) DCM: *n*-hekzan (1:5) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

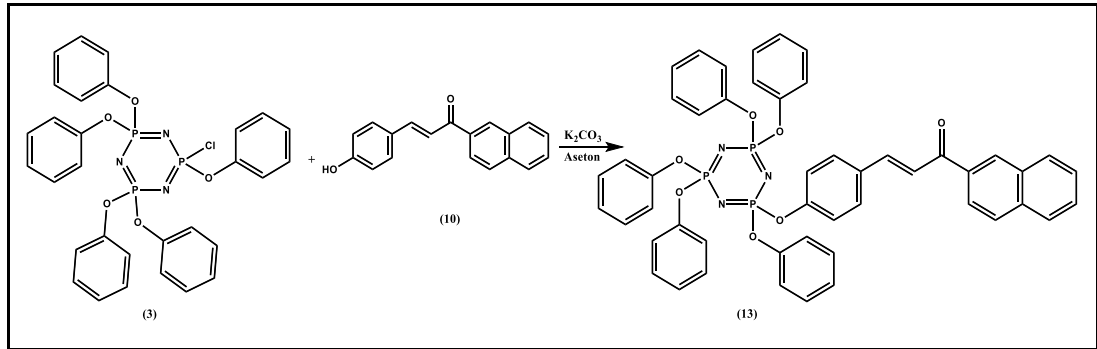
5.2.5. Trimer (1) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:6 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.5: Trimer ile **10** bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında trimer (1) (0.35 g, 1.0 mmol) 10 mL asetonda çözüldü. Çözeltiye 15 mL aseton içindeki K_2CO_3 (0.83 g, 6.0 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 15 mL aseton içindeki bileşik (10) (0.65 g, 6.0 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 24 saat ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı 65-70 °C). Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek KCl tuzlarından ayrıldı Süzüntünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, etilasetat: *n*-hekzan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek yağsı bileşik (12) (% 72 verim, e.n: 149 °C) izole edildi.

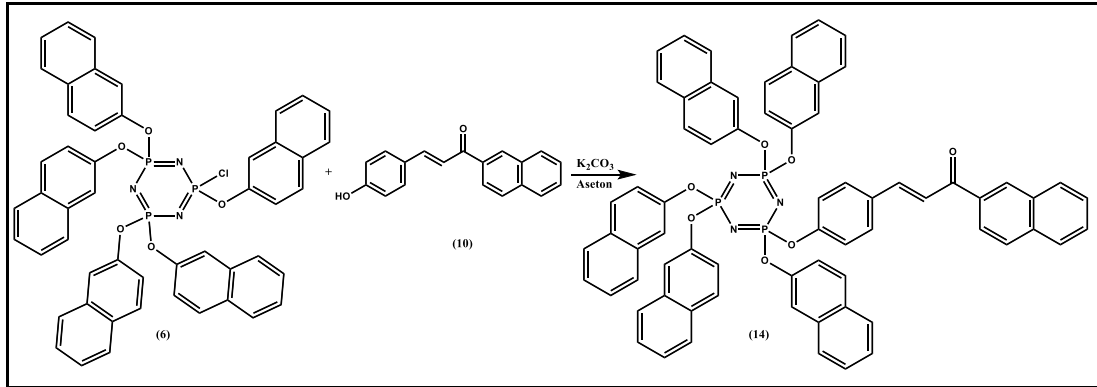
5.2.6. Bileşik (3) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 5.6: 3 bileşiği ile 10 bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL’lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 3 bileşiği (0.64 g, 1.0 mmol) 10 mL asetonunda çözüldü. Çözeltiye 10 mL aseton içindeki K₂CO₃ (0.14 g, 1.0 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 10 mL aseton içindeki bileşik (10) (0.27 g, 1.0 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 24 saat ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı 65-70 °C). Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek KCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, etilasetat: *n*-hekzan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek yağsı bileşik (13) (% 93 verim) izole edildi.

5.2.7. Bileşik (6) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (10) 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu

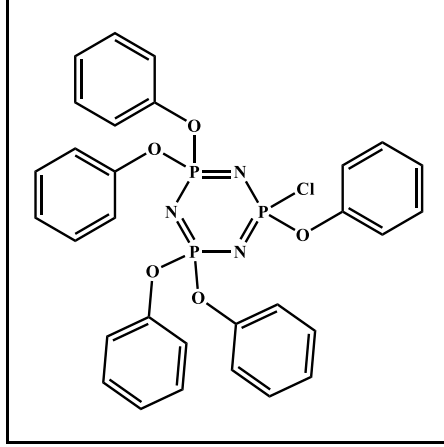


Şekil 5.7: **6** bileşiği ile **10** bileşiğinin reaksiyonu.

100 mL'lik, yuvarlak dipli, üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında **6** bileşiği (0.89 g, 1.0 mmol) 10 mL asetonda çözüldü. Çözeltiye 10 mL aseton içindeki K_2CO_3 (0.14 g, 1.0 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma, 10 mL aseton içindeki bileşik (**10**) (0.27 g, 1.0 mmol) damlatma hunisi yardımıyla damla damla 30 dakikada ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 24 saat ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı 65-70 °C). Reaksiyon karşımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek KCl tuzlarından ayrıldı Süzüntünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, etilasetat: *n*-hekzan (1:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (230-400 mesh, 80 g) kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek yağsı bileşik (**14**) (% 91 verim) izole edildi.

6. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

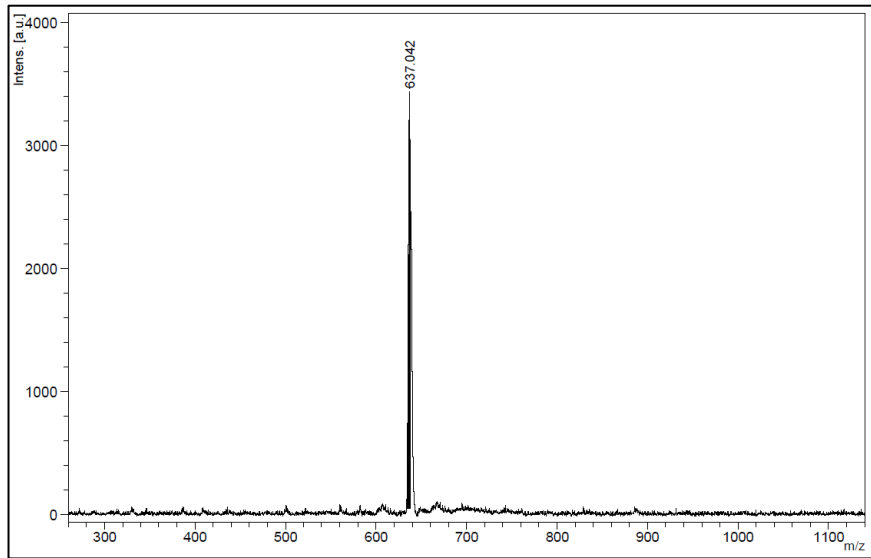
6.1. 3 bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.1: 3 bileşiğinin yapısı.

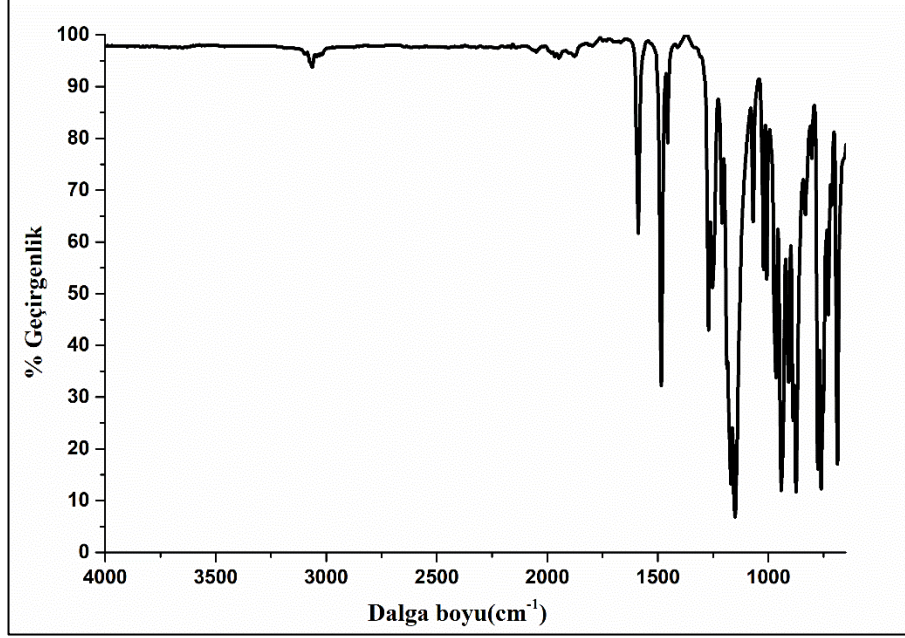
3 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.1’te verilen bileşik (3)’e ait DHB matriksi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 637.04 m/z bulunmuştur ve beklenen (635.92) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 6.2).



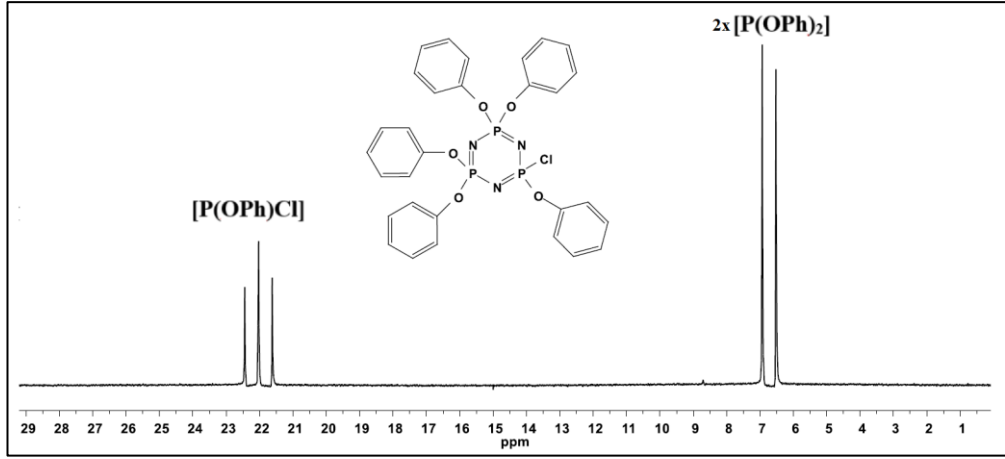
Şekil 6.2: 3 bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 6.1’de verilen **3** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3062-3016 (aromatik C-H), 1586, 1492 (aromatik C=C), 1169-1151 (P=N), 940 cm^{-1} P-O (Şekil 6.3).



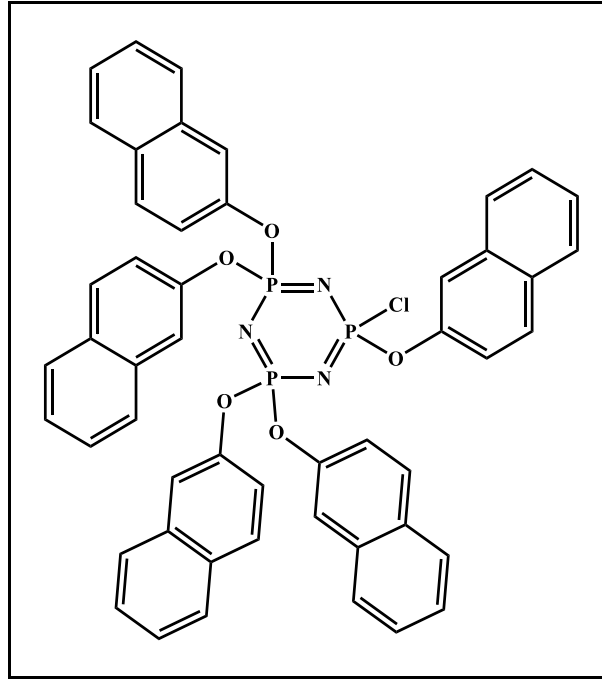
Şekil 6.3: **3** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.1’de verilen **3** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, AX_2 spin sisteminde) spektrumu incelendiğinde; $\delta = 22.03$ ppm’de $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$, $\delta = 6.73$ ppm’de $[\text{P}(\text{OPh})_2]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomu $[\text{P}(\text{OPh})_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[\text{P}(\text{OPh})_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 82.98$ Hz) (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: **3** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

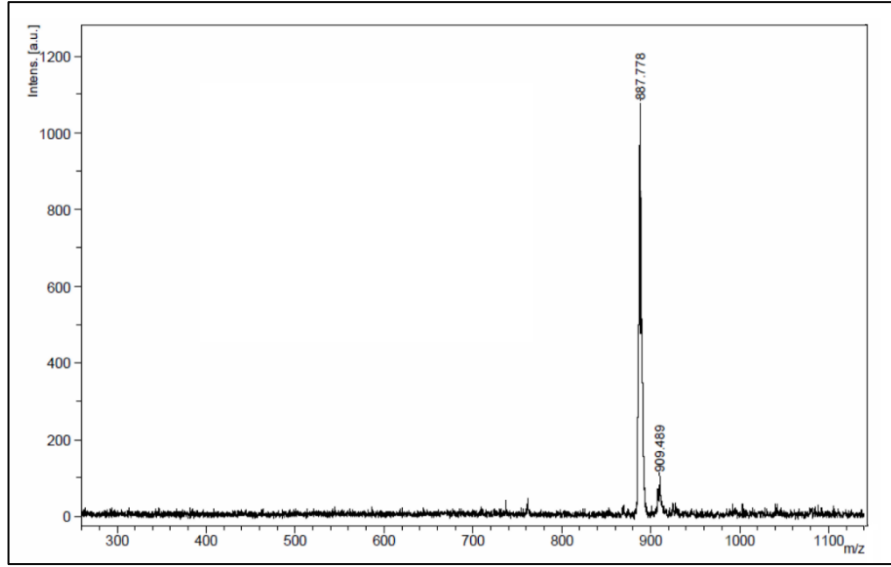
6.2. 6 bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.5: **6** bileşiğinin yapısı.

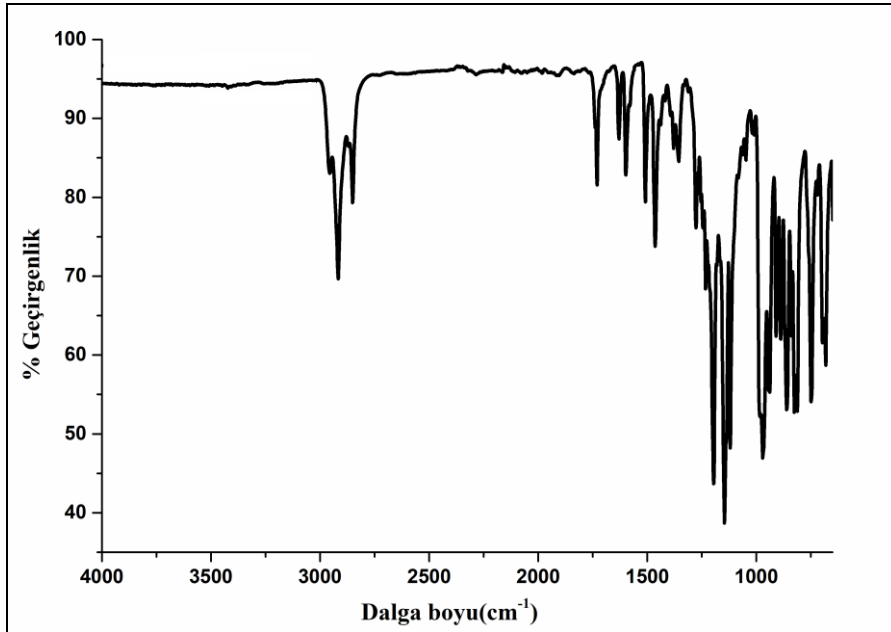
6 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.5'te verilen bileşik (**6**)'ya ait DHB matriksi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 887.78 m/z bulunmuştur ve beklenen (886.22) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 6.6).



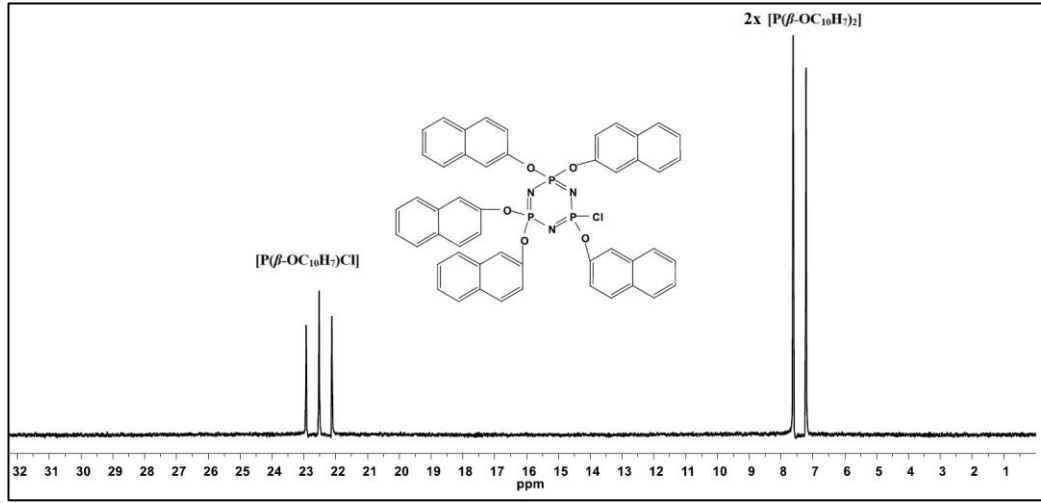
Şekil 6.6: **6** bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 6.5'te verilen **6** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 2961-2846 (aromatik C-H), 1516, 1457 (aromatik C=C), 1192-1141 (P=N), 969 (P-O) (Şekil 6.7).



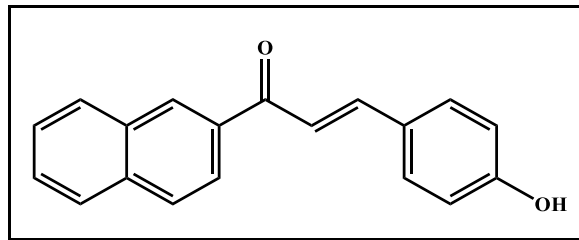
Şekil 6.7: **6** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.5'te verilen **6** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, AX_2 spin sisteminde) spektrumu incelendiğinde; $\delta = 22.52$ ppm'de $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)\text{Cl}]$ ve $\delta = 7.42$ ppm'de ise $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)_2]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomu $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 81.68$ Hz) (Şekil 6.8).



Şekil 6.8: **6** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

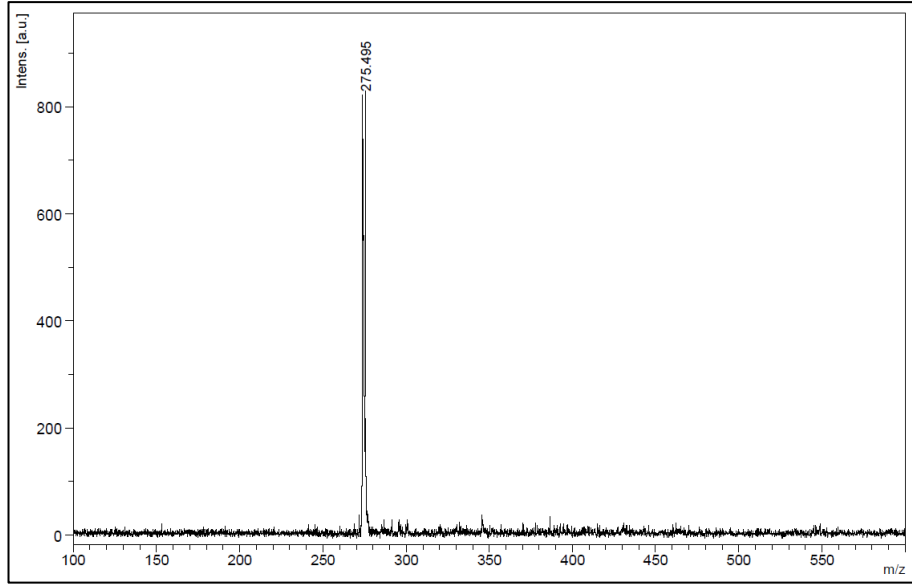
6.3. 10 bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.9: **10** bileşiğinin yapısı.

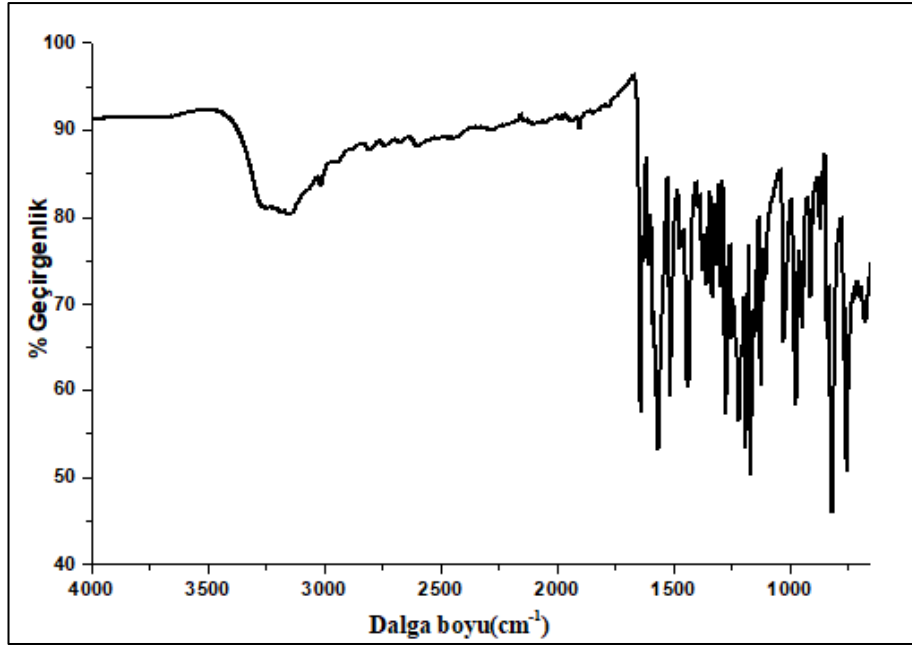
10 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^1H -NMR, X-ray teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.9'da verilen bileşik (**10**)'a ait pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^+]$ 275.50 m/z bulunmuştur ve beklenen (274.32) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 6.10).



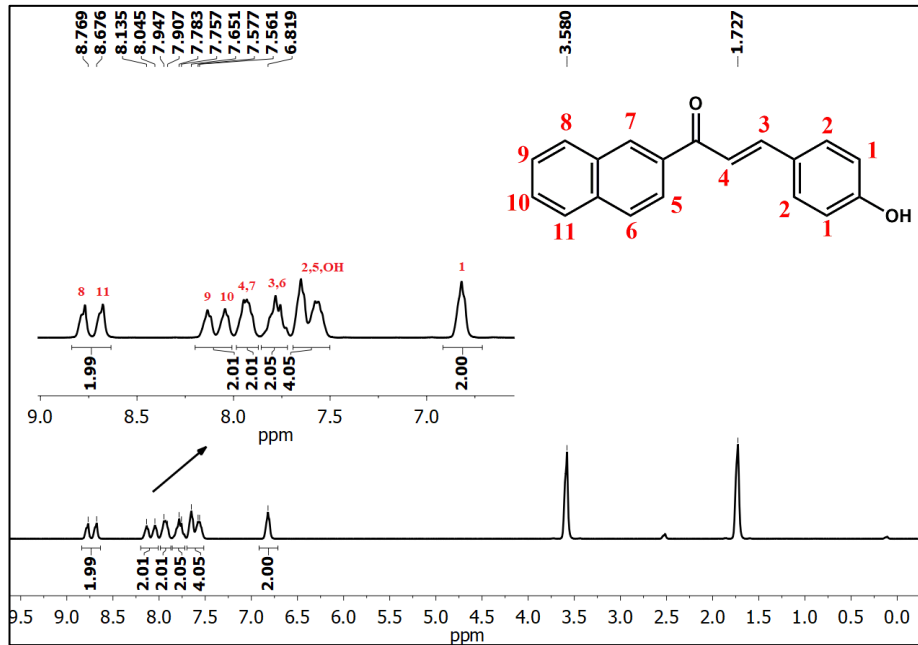
Şekil 6.10: **10** bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 6.9’da verilen **10** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3201 (-OH), 3007 (aromatik C-H), 2946 (alifatik C-H), 1606-1508-1436 (alifatik ve aromatik C=C), 1639 ($\text{CO}_{\text{s-cis}}$) ve 1559 ($\text{CO}_{\text{s-trans}}$) (Şekil 6.11) [113].



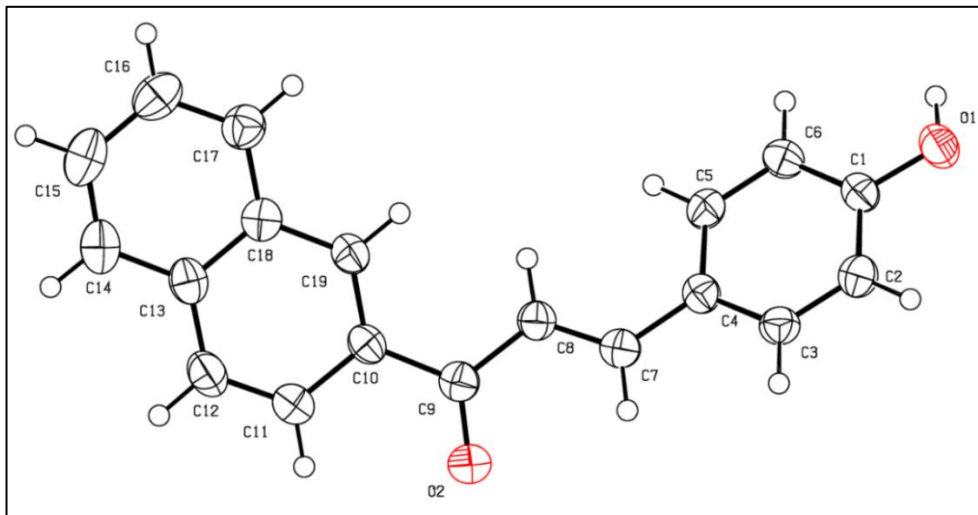
Şekil 6.11: **10** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.9’da verilen **10** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (THF- d_8 , 298 K, δ , ppm); 6.81 (2H, d, H^1), 7.56-7.65 (4H, m, H^2 , H^5 , OH), 7.76 (2H, m, H^3 , H^6), 7.93 (2H, m, H^4 , H^7), 8.04 (1H, s, H^{10}), 8.13 (1H, s, H^9), 8.67 (1H, s, H^{11}), 8.77 (1H, s, H^8) (Şekil 6.12).



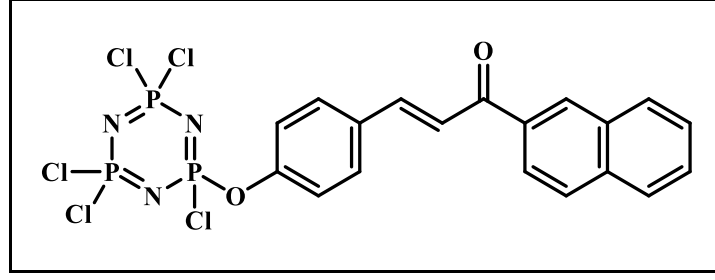
Şekil 6.12: **10** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

10 bileşiğinin yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlendi. Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 1’de verilmiştir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13: **10** bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözölen yapısı.

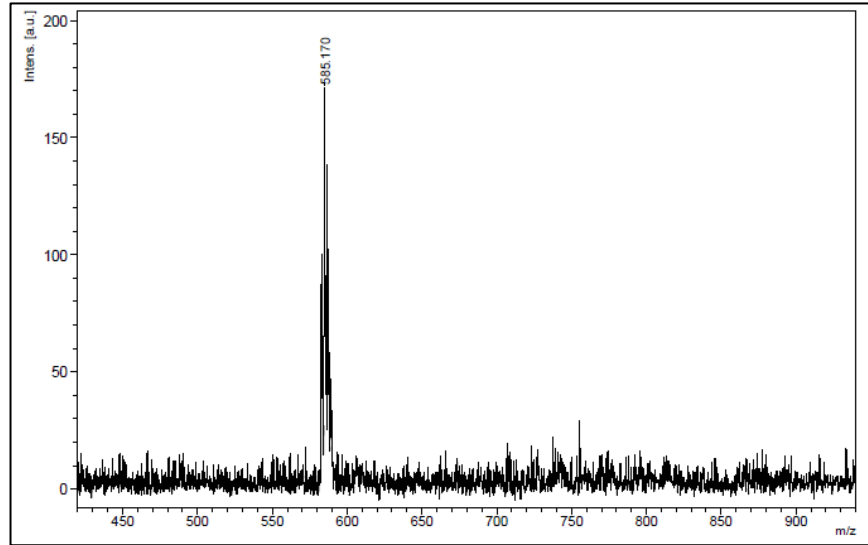
6.4. 11 bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.14: **11** bileşiğinin yapısı.

11 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, X-ray teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

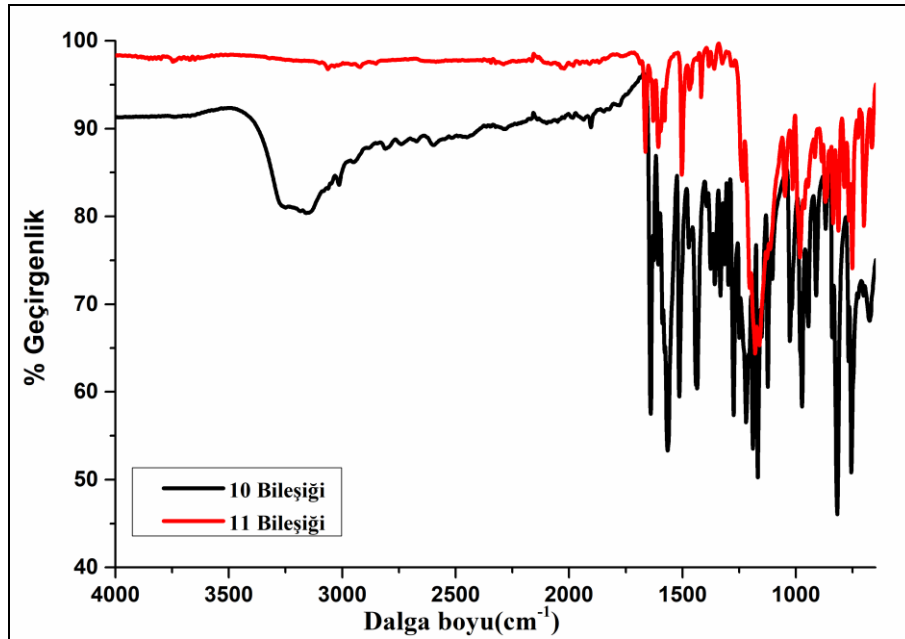
Şekil 6.14'te verilen bileşik (**11**)'e ait DIT matriksi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}^+]$ 585.17 m/z bulunmuştur ve beklenen (585.50) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 6.15).



Şekil 6.15: **11** bileşiğinin kütle spektrumu.

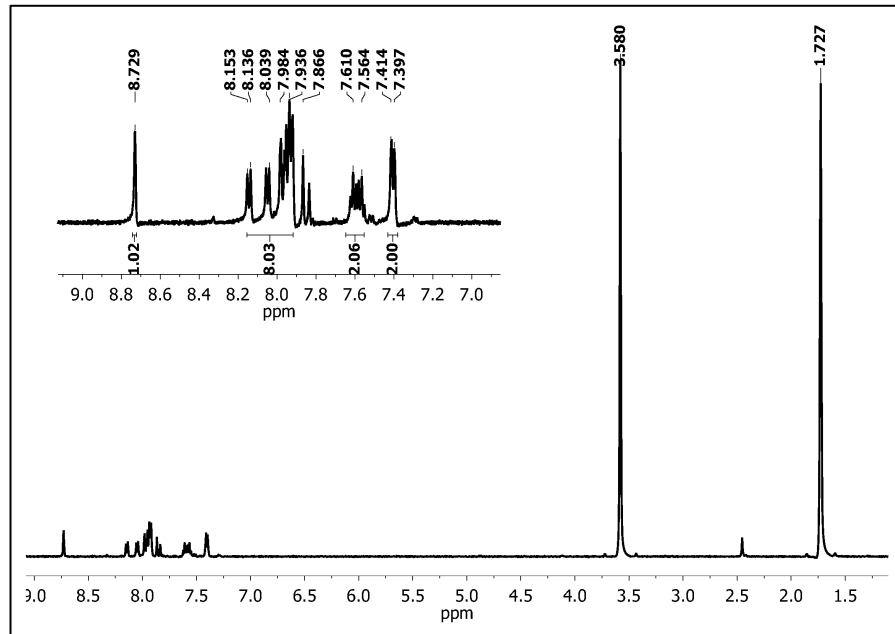
Şekil 6.14'te verilen **11** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3011 (aromatik C-H), 2919 (alifatik C-H), 1627-1494-1414 (alifatik ve aromatik C=C), 1662 ($\text{CO}_{\text{s-cis}}$) ve 1604 ($\text{CO}_{\text{s-trans}}$), 1182 (P=N), 982 (P-O). Bununla birlikte bileşik (**10**)'un FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda 3201'de gözlenen -OH gerilmesine ait

pik bileşik (11)'de gözlenmemektedir. Buradan da bileşik (10)'un trimere süstitüe olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.16).



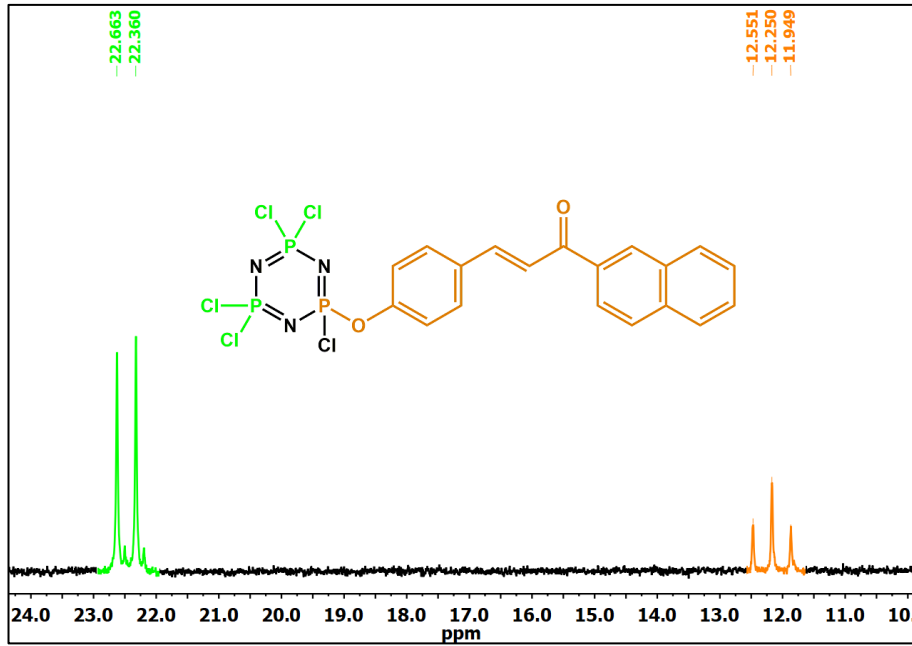
Şekil 6.16: 11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.14'te verilen 11 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda (THF-d₈, 298 K); δ= 7.40-8.73 ppm'de gözlenen pikler aromatik C-H protonlarına aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 1:8:2:2 protona karşılık geldiği gözlenmektedir (Şekil 6.17).



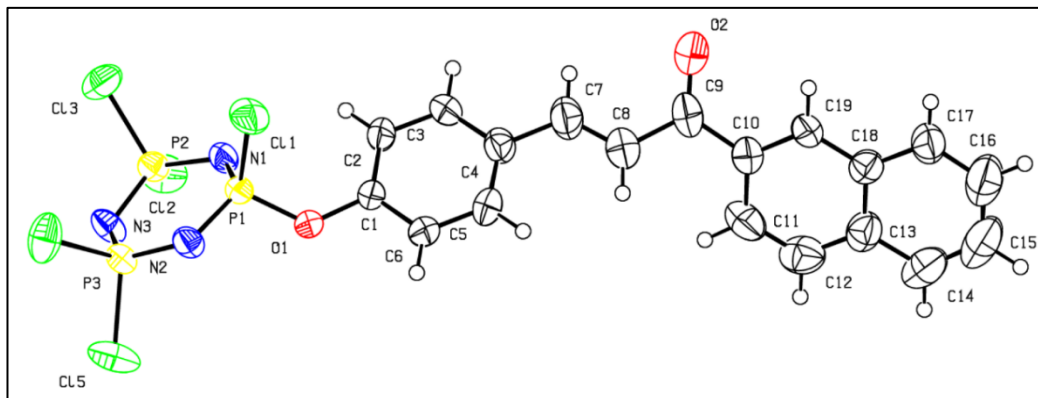
Şekil 6.17: 11 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

Şekil 6.14'te verilen **11** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 298 K, A_2X spin sisteminde) spektrumu incelendiğinde; $[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ $\delta = 12.25$ (1P, t, P_X) ppm'de ve $[\text{PCl}_2]$ $\delta = 22.51$ ppm'de (2P, d, P_A) rezonansa gelmiştir. $[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomu, $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılırken $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 61,26$ Hz) (Şekil 6.18).



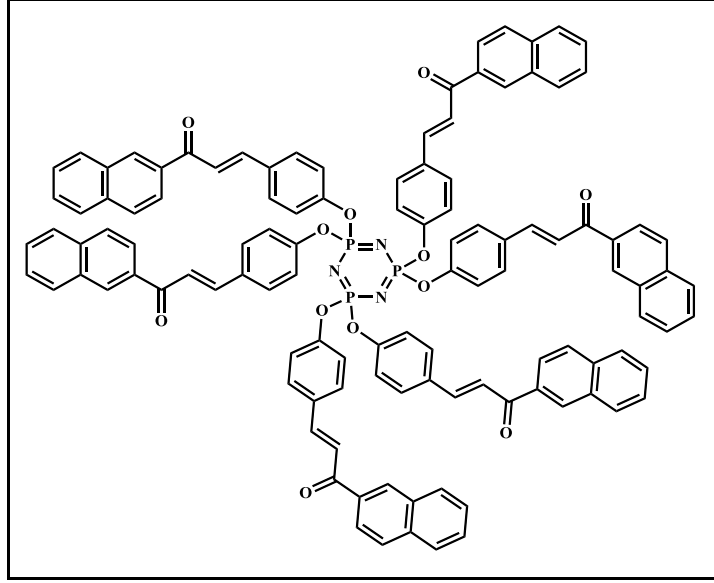
Şekil 6.18: **11** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

11 bileşiğin yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 1'de verilmiştir (Şekil 6.19).



Şekil 6.19: **11** bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözölen yapısı.

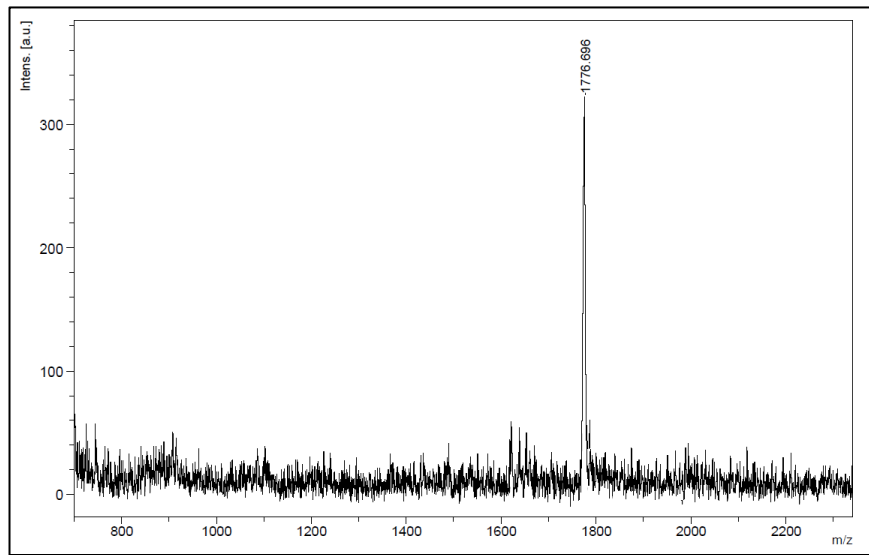
6.5. 12 bileşiminin Yapı Analizi



Şekil 6.20: 12 bileşiminin yapısı.

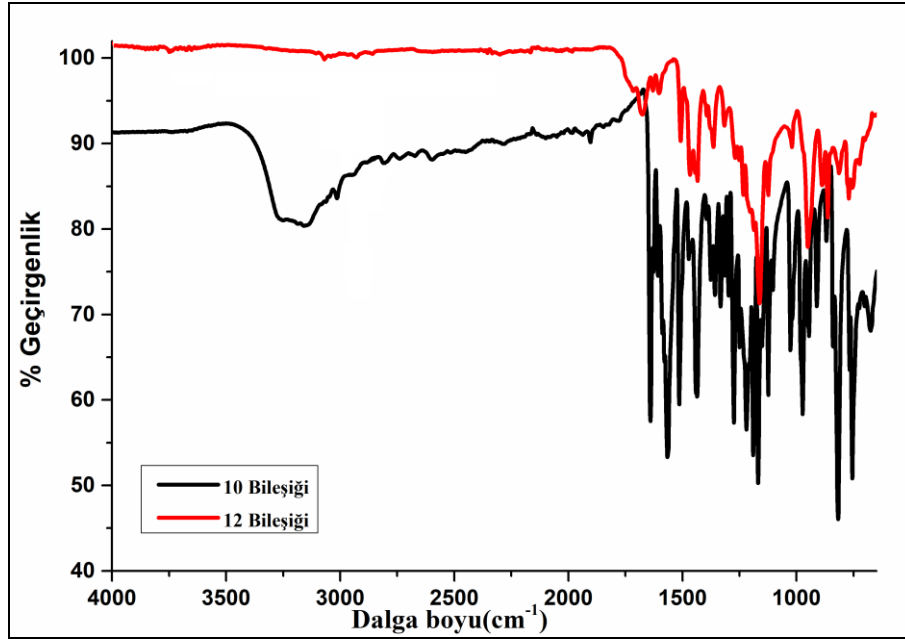
12 bileşiminin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.20’de verilen bileşik (12)’ye ait DHB matrisi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+2\text{H})^+]$ 1776.70 m/z bulunmuştur ve beklenen (1774.81) değer ile uyum içersindedir (Şekil 6.21).



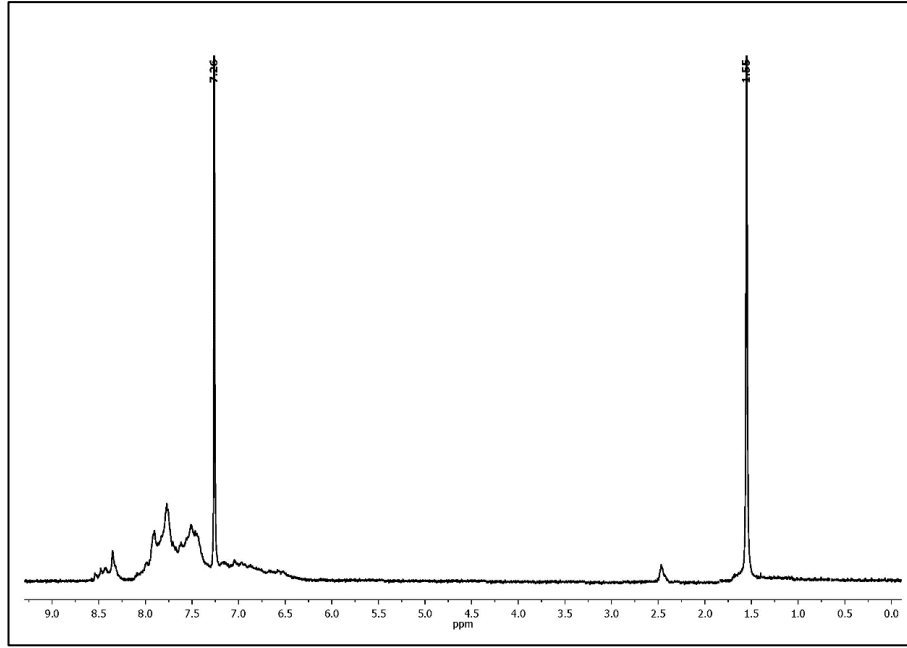
Şekil 6.21: 12 bileşiminin kütle spektrumu.

Şekil 6.20’de verilen **12** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3010 (aromatik C-H), 2921 (alifatik C-H), 1603-1513-1442 (alifatik ve aromatik C=C), 1673 ($\text{CO}_{\text{s-cis}}$), 1162 (P=N), 950 (P-O). Bununla birlikte bileşik (**10**)’un FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda 3201’de gözlenen -OH gerilmesine ait pik bileşik (**11**)’de gözlenmemektedir. Buradan da bileşik (**10**)’un trimere süstitüe olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.16).



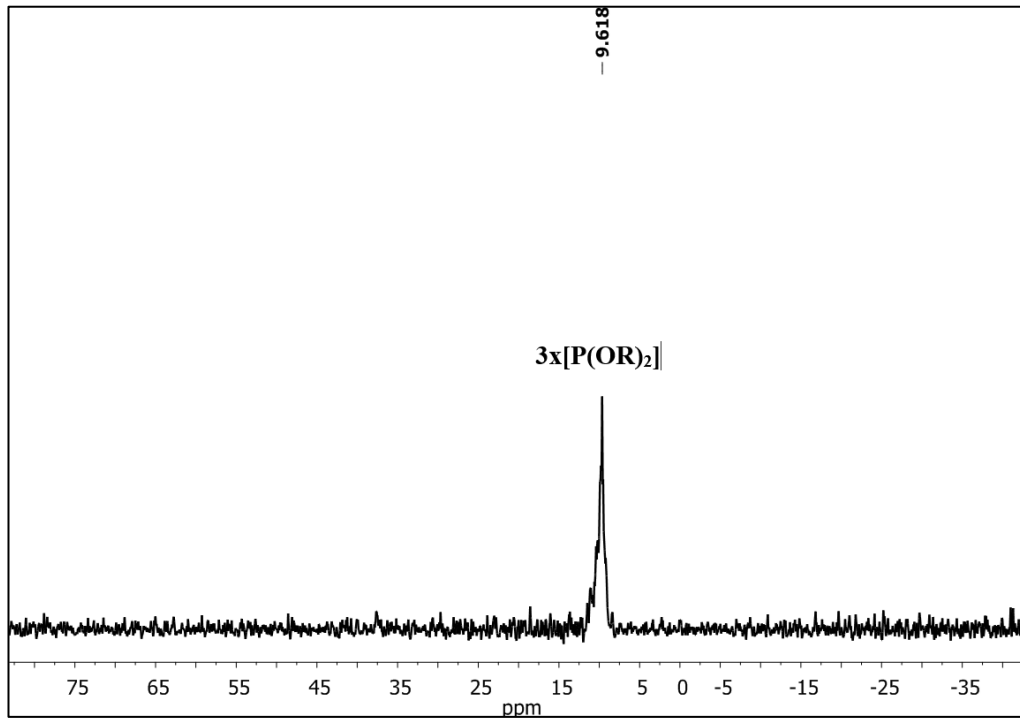
Şekil 6.22: **12** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.20’de verilen **12** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (CDCl_3 , 298 K); $\delta = 8.50\text{-}6.50$ ppm (m, 78H, $\text{CH}=\text{CH}$) aralığında gözlenen pikler alifatik ve aromatik protonlara aittir (Şekil 6.23).



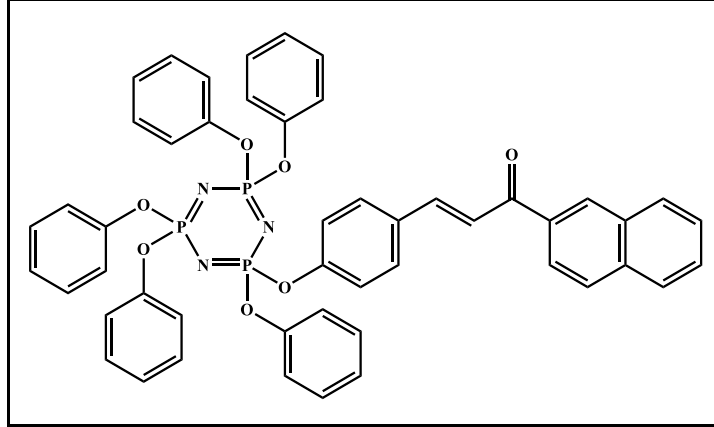
Şekil 6.23: **12** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 6.20’de verilen **12** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, A_3 spin sisteminde) spektrumu incelendiğinde; $[\text{P}(\text{OR})_2]$ grubundaki fosfor atomları $\delta = 9.6$ ppm’de (3P , s, P_A) tek pik olarak rezonansa gelmiştir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24: **12** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

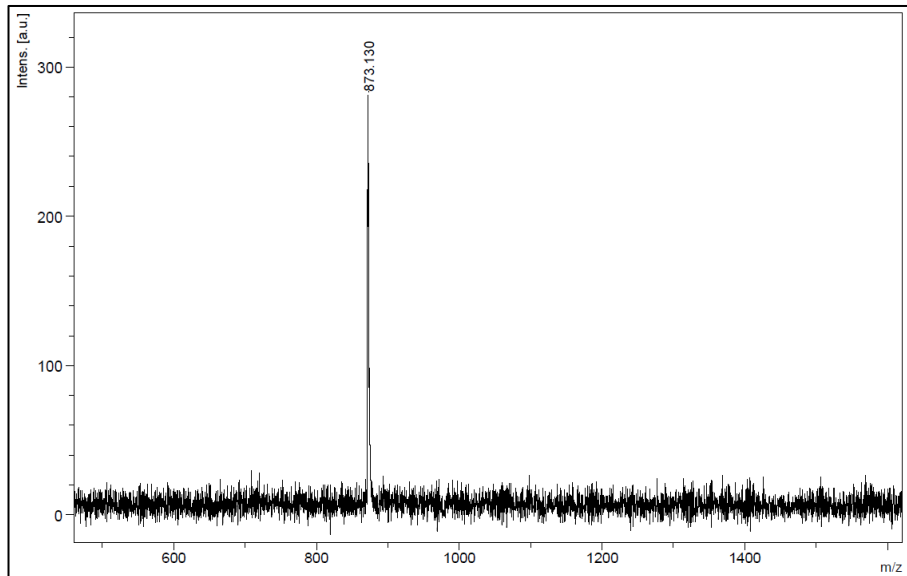
6.6. 13 bileşiminin Yapı Analizi



Şekil 6.25: **13** bileşiminin yapısı.

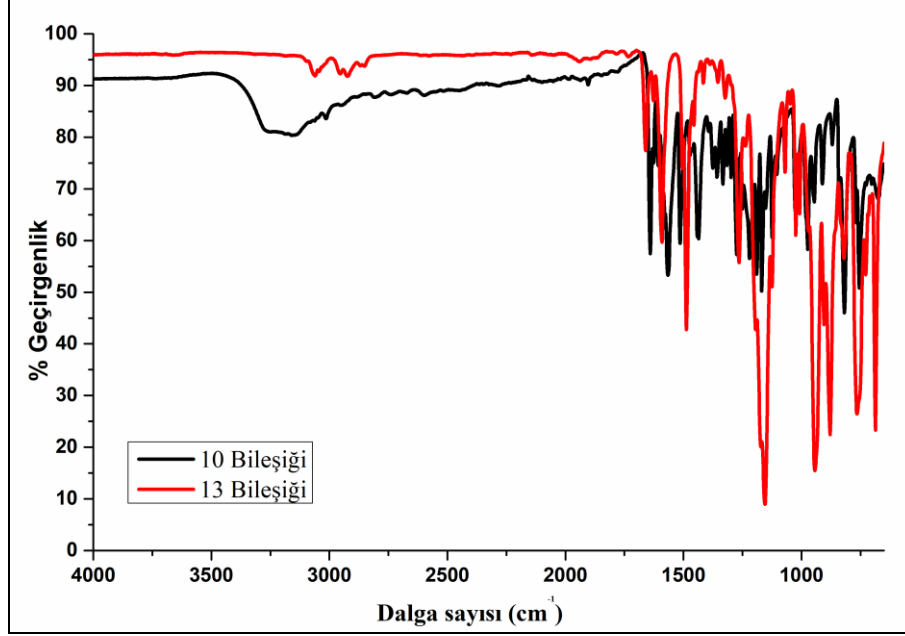
13 bileşiminin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.25'te verilen bileşik (**13**)'e ait DIT matrisi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}^+]$ 873.13 m/z bulunmuştur ve beklenen (873.78) değer ile uyum içerisinde (Şekil 6.26).



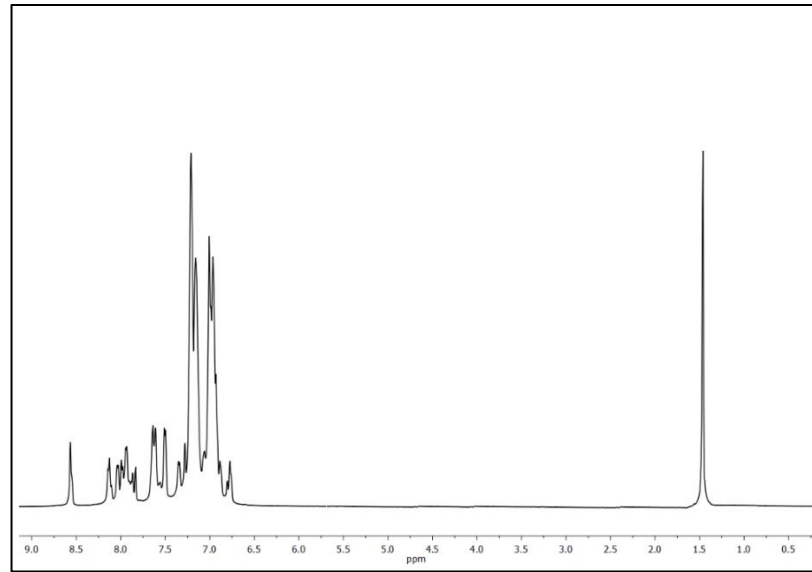
Şekil 6.26: **13** bileşiminin kütle spektrumu.

Şekil 6.25'te verilen **13** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3059-3024 (aromatik C-H), 2924-2854 (alifatik C-H), 1631-1594 (alifatik ve aromatik C=C), 1667 ($\text{CO}_{\text{s-cis}}$), 1161 (P=N), 939,968 (P-O) (Şekil 6.27).



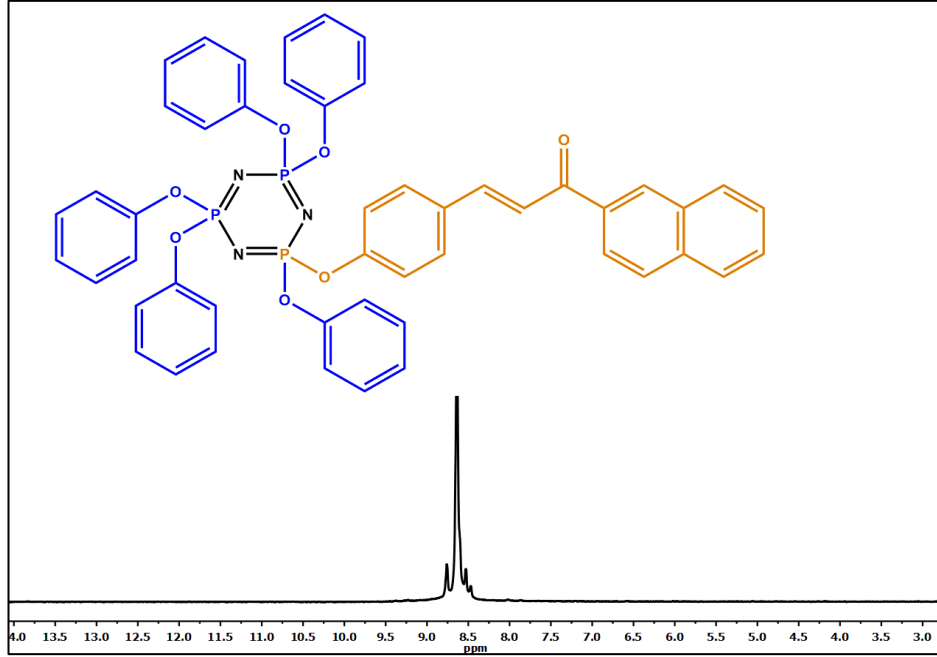
Şekil 6.27: **13** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.25'te verilen **13** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (CDCl_3 , 298 K); $\delta=$ 8.60-6.70 ppm (m, 38H, $\text{CH}=\text{CH}$) aralığında gözlenen pikler alifatik ve aromatik protonlara aittir (Şekil 6.28).



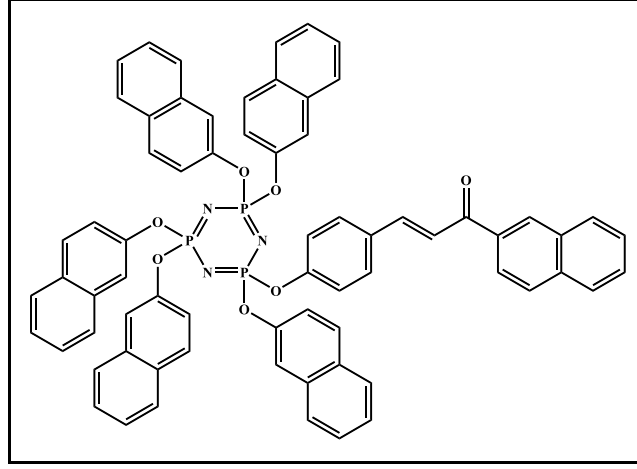
Şekil 6.28: **13** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 6.25'te verilen **13** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, A_3 spin sisteminde [114]) spektrumu incelendiğinde; fosfor atomlarına bağlı kalkon ve fenoksi gruplarının yakın kimyasal çevrelerinden dolayı fosfor sinyalleri yaklaşık $\delta=8.63$ ppm'de (3P, s, P_A) rezonansa gelmiştir (Şekil 6.29).



Şekil 6.29: **13** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

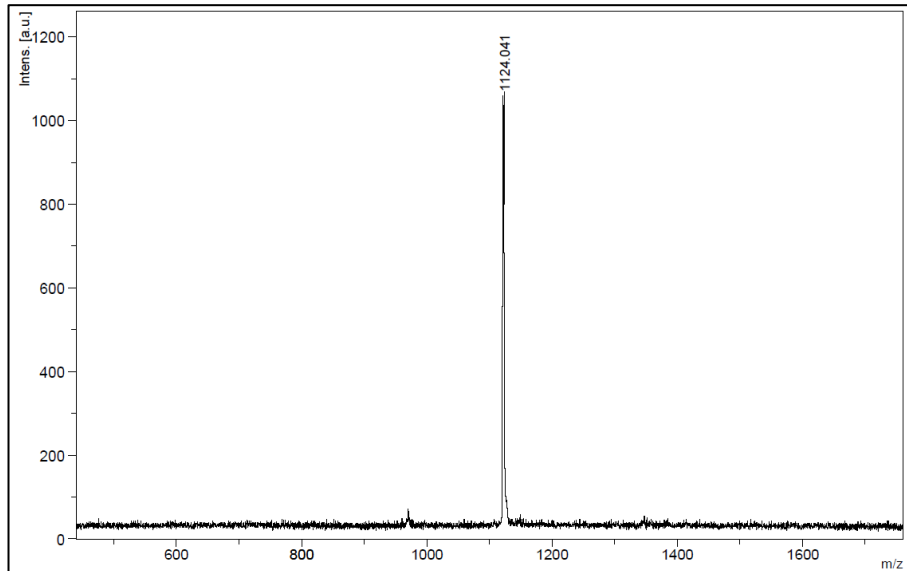
6.7. 14 bileşiminin Yapı Analizi



Şekil 6.30: **14** bileşiminin yapısı.

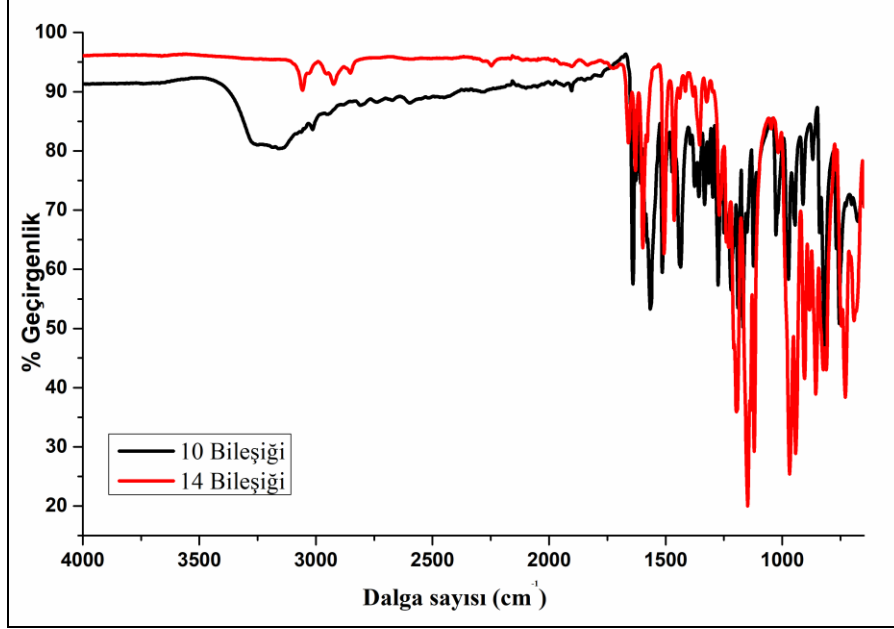
14 bileşiminin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 6.30'da verilen bileşik (**14**)'e ait DIT matrisi ile pozitif iyon modunda MALDI yöntemi kullanılarak alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[\text{M}^+]$ 1124.04 m/z bulunmuştur ve beklenen (1124.08) değer ile uyum içerisinde (Şekil 6.31).



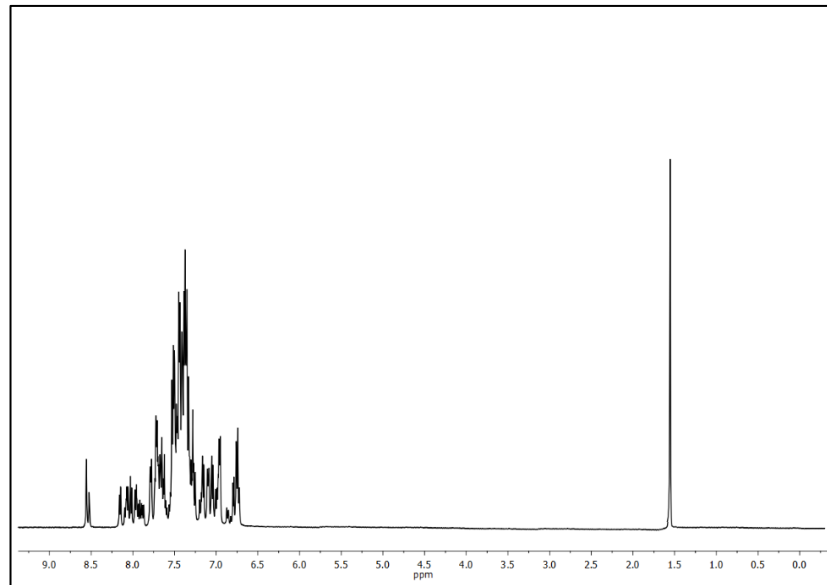
Şekil 6.31: **14** bileşiminin kütle spektrumu.

Şekil 6.30’da verilen **14** bileşiğinin FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda; 3059-3024 (aromatik C-H), 2924-2854 (alifatik C-H), 1631-1503 (alifatik ve aromatik C=C), 1660 ($\text{CO}_{\text{s-cis}}$), 1167 (P=N), 941, 967 (P-O) (Şekil 6.32).



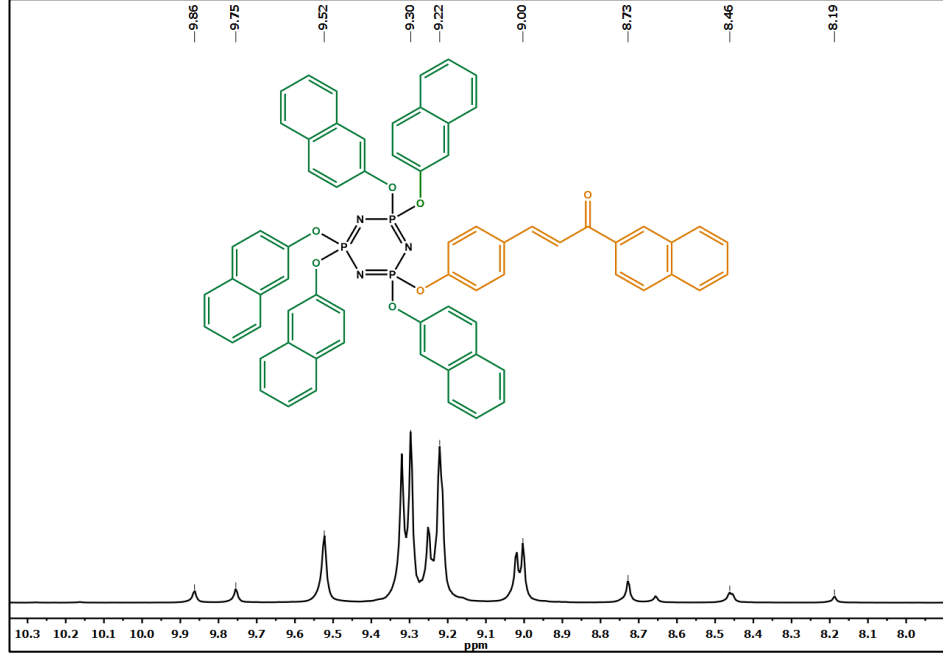
Şekil 6.32: **14** bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 6.30’da verilen **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (CDCl_3 , 298 K); $\delta = 8.60\text{-}6.70$ ppm (m, 48H, $\text{CH}=\text{CH}$) aralığında gözlenen pikler alifatik ve aromatik protonlara aittir (Şekil 6.33).



Şekil 6.33: **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 6.30’da verilen **14** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K, A_2B spin sisteminde) spektrumu incelendiğinde; fosfor atomlarına bağlı kalkon ve naftoksi gruplarının yakın kimyasal çevrelerinden dolayı fosfor sinyalleri $\delta = 9.52$ ppm’de (1P, P_A) [$\text{P}(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)_2$] grubundaki fosfor atomu ve 8.98 ppm’de (2P, P_B) [$\text{P}(\text{OR})(\beta\text{-OC}_{10}\text{H}_7)$] grubundaki fosfor atomu rezonansa gelmiştir ($^2J_{\text{PNP}} = 74.87$ Hz) (Şekil 6.34).



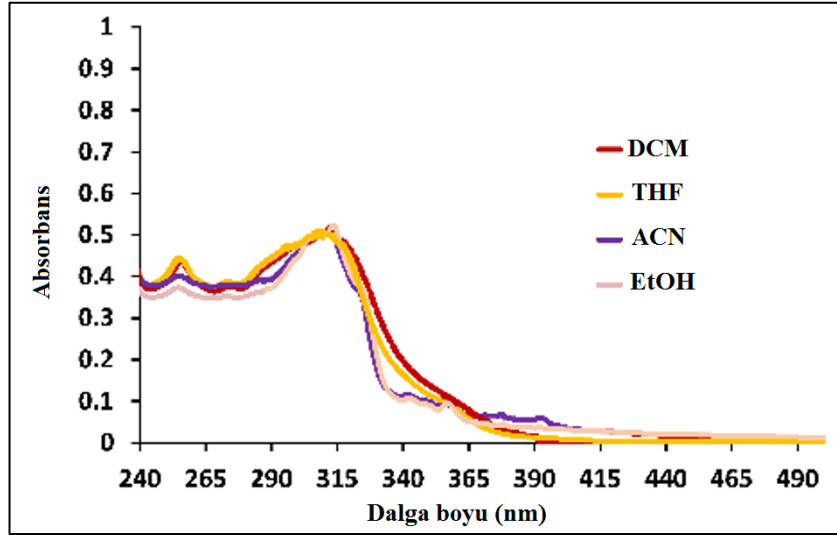
Şekil 6.34: **14** bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

7. FOTOFİZİKSEL ÖZELLİK İNCELEMESİ

Tez kapsamında sentezlenen ve yapıları aydınlatılan mono sübstitüe kalkon içeren siklofosfazen bileşiklerinin (**11**, **13**, **14**) fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi ile incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda elde edilen spektrumlar aşağıda verilmiştir.

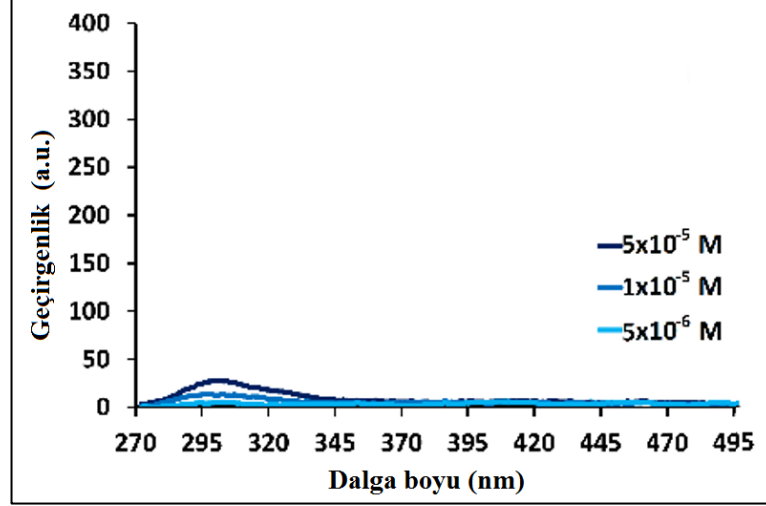
7.1. Bileşik (11)'in Floresans İncelemesi

Bileşik (**11**)'in farklı çözücüler içerisinde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları 255 nm/308 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 7.1).



Şekil 7.1: Bileşik (**11**)'in farklı çözücülerdeki normalleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.

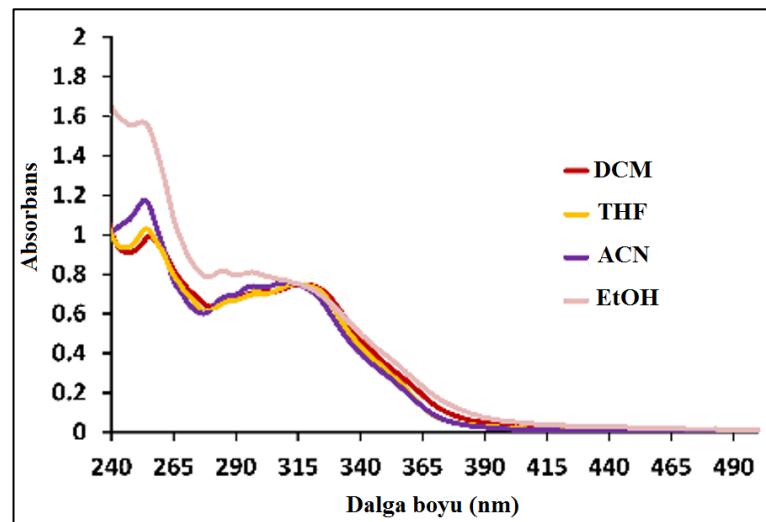
Bileşik (11)'in DCM içerisinde farklı konsantrasyonlarda 260 nm'de uyarılması sonucunda ≈ 310 nm'de çok zayıf floresans emisyonu göstermektedir. (Şekil 7.2).



Şekil 7.2: Bileşik (11)'in DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.

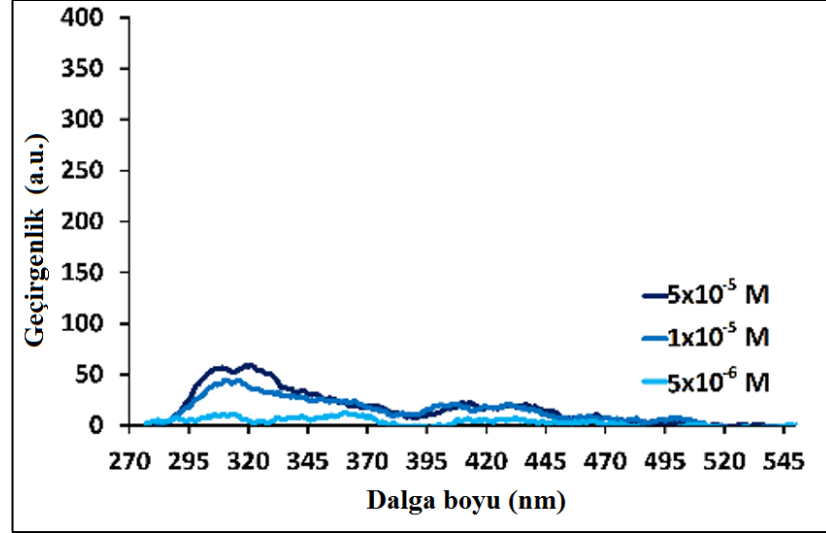
7.2. Bileşik (13)'ün Floresans İncelemesi

Bileşik (13)'ün farklı çözücüler içerisinde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları 260 nm/313 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 7.3).



Şekil 7.3: Bileşik (13)'ün farklı çözücülerdeki normleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.

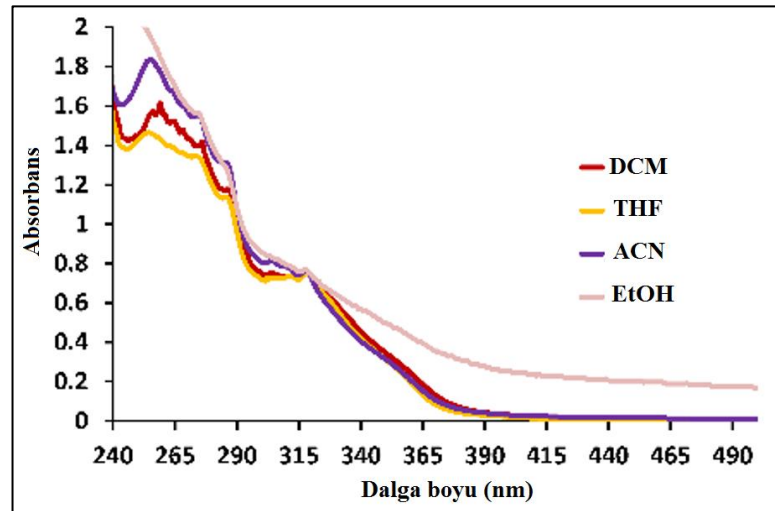
Bileşik (13)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlarda 260 nm'de uyarılması sonucunda ≈ 320 nm'de çok zayıf floresans emisyonu göstermektedir. (Şekil 7.4).



Şekil 7.4: Bileşik (13)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.

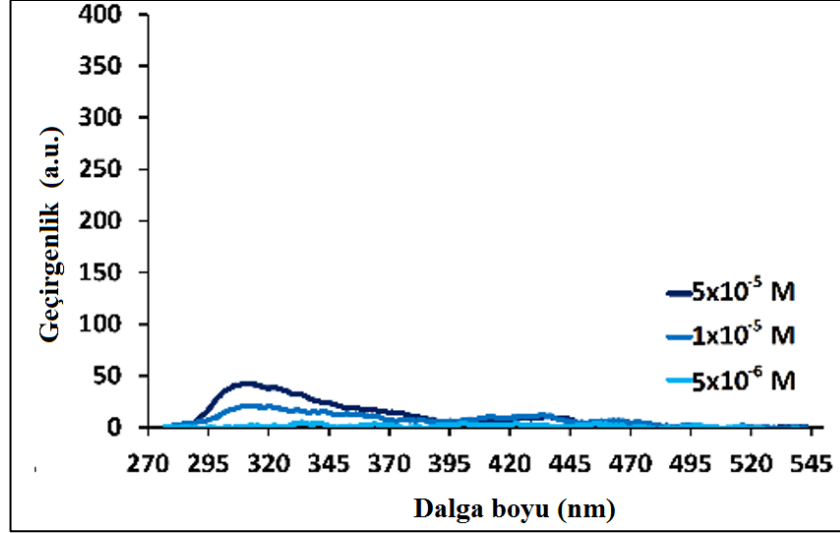
7.3. Bileşik (14)'ün Floresans İncelemesi

Bileşik (14)'ün farklı çözücüler içerisinde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları 270 nm/312 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 7.5).



Şekil 7.5: Bileşik (14)'ün farklı çözücülerdeki normalleştirilmiş UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları.

Bileşik (14)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlarda 260 nm'de uyarılması sonucunda ≈ 315 nm'de çok zayıf floresans emisyonu göstermektedir. (Şekil 7.6).



Şekil 7.6: Bileşik (14)'ün DCM içerisinde farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumu.

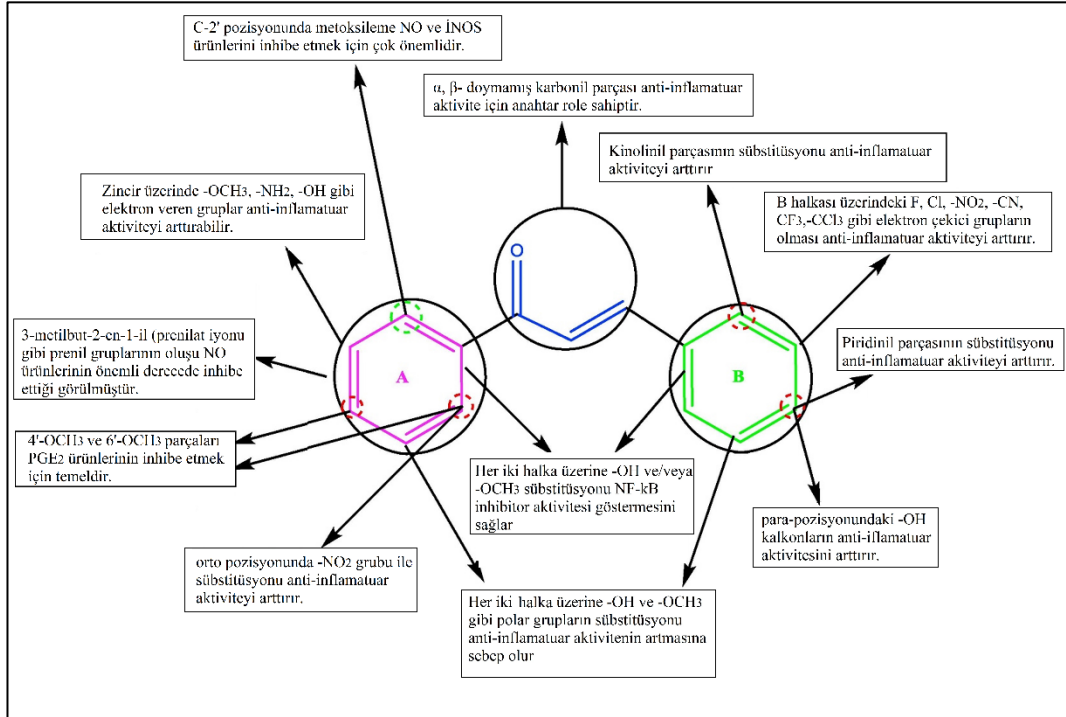
Bileşiklerin (11, 13, 14) konsantrasyonlarının UV-Vis elektronik absorpsiyon özelliklerine olan etkisi 5×10^{-5} - 5×10^{-6} M arasında değişen konsantrasyonlarda incelendi. Bu amaçla, bileşik (11, 13, 14)'ün farklı konsantrasyonda *n*-hekzan, DCM, THF, ACN, EtOH ve su gibi farklı çözücülerdeki UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları alındı ve incelendi. Bu bileşiklerin (11, 13, 14) değişik çözücülerdeki molar absorptiviteyi Tablo 7.1'de özetlenmiştir.

Tablo 7.1: Bileşik (11, 13, 14)'ün farklı çözücülerdeki molar absorptiviteyi (ϵ).

ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	<i>n</i> -Hexane	DCM	THF	ACN	EtOH	Su
Bileşik (11)	5.2×10^3	4.9×10^4	2.9×10^4	3.3×10^3	9.8×10^3	1.0×10^3
Bileşik (13)	6.7×10^2	1.7×10^4	2.1×10^4	2.0×10^4	4.7×10^3	3.1×10^2
Bileşik (14)	1.4×10^3	2.5×10^3	2.4×10^4	1.1×10^4	1.8×10^3	9.8×10^2

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Bazı kalkon türevi bileşikleri standart ilaçlardan daha etkin aktiviteye sahiptir ve gelecekte yeni nesil ilaçlar olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu yüzden kalkon türevi bileşiklerin sentezi ve uygulamaları konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Kalkon türevi bileşiklerinin biyolojik uygulamalarda gösterdikleri çeşitli etkiler kalkon grubunun farklı sübstitüentler ile fonksiyonlandırılması yoluyla ayarlanabilmektedir (Şekil 8.1). Kalkon bileşiklerinin zayıf çözünürlüğünden dolayı in vivo çalışmaları arzu edilen seviyelere ulaşılamamıştır. Bu yüzden kalkon türevi bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerinin optimizasyonu bu tür bileşiklerin en önemli araştırma yönlerinden biridir.



Şekil 8.1: Kalkon analogunun fonksiyonel gruplarının farklı pozisyon sübstitüsyonu sonucu etkinlik çalışması.

Bu tez çalışmasında, başlangıç maddeleri olarak siklotrifosfazen türevleri (**3**, **6**) ile hidroksi kalkon bileşiği (**10**) literatürde belirtilen yöntemlere göre sentezlendi. İzole edilen bileşiklerin (**3**, **6**, **10**) yapıları spektroskopik verilerle aydınlatıldı.

Trimer (**1**) ile hidroksi kalkon bileşiğinin (**10**) 1:1 ve 1:6 mol oranında K_2CO_3 bazı kullanılarak aseton içinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından **11** ve **12** bileşikleri elde edildi.

Daha sonra, pentakis fenoksi- ve naftoksi- siklotrifosfazen bileşiklerinin (**3**, **6**) hidroksi kalkon bileşiği (**10**) ile 1:1 mol oranında K_2CO_3 bazı kullanılarak aseton içinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından **13** ve **14** bileşikleri elde edildi.

Bu tez çalışmasında, yeni 4 adet siklotrifosfazen bileşiği (**11-14**) fosfazen kimyasına kazandırılmıştır.

Tez kapsamında sentezlenen ve yapıları aydınlatılan mono sübstitüe kalkon içeren siklofosfazen bileşiklerinin (**11**, **13**, **14**) fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi ile incelenmiştir ve bu bileşikler (**11**, **13**, **14**) sırasıyla ≈ 310 nm, ≈ 320 nm ve ≈ 315 nm’de çok zayıf floresans emisyon göstermektedir.

Sonuçlara göre gözlenen düşük floresans emisyon sinyali bileşik (**11**) için yapı-floresans arasındaki ilişki ile açıklanabilir [97,108];

- Güçlü bir floresans emisyon sinyali elde etmek için, kalkon grubunun naftil halkası üzerinde zayıf elektron verici grupların bağlanması gereklidir. Eğer çok güçlü elektron verici (dimetilamino) ya da elektron çekici gruplar bu halkaya bağlanırsa floresans özelliğini düşürür.

- Aril halkasına ise disübstitüe amino gruplarının bağlanması floresans sinyalini arttırır.

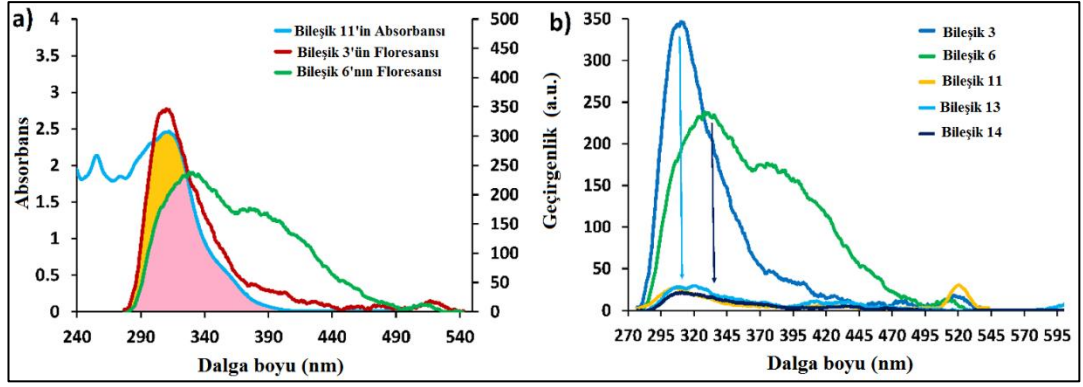
- α , β -doymamış keton sistemleri için çift bağın uzatılması floresansı azaltır.

Mono sübstitüe kalkon içeren bileşik (**11**)’e baktığımızda kalkon analogu üzerinde herhangi bir zayıf electron verici bir grup ve disübstitüe amino grubu içermemektedir. Bu nedenle, güçlü floresans sinyal elde edilmesi için gerekli olan elektron itme-çekme özelliğini taşımadığından floresans sinyali çok zayıftır.

Bileşik (13, 14)'ün öncü bileşikler olan bileşik (3, 6)'nın ise, 260 nm'de uyarılınca sırasıyla 310 nm (3) ve 330 nm/390 nm (6)'de önemli derece yüksek floresans emisyonu verdikleri gözlenmiştir (Şekil 8.2).

Bileşik (3, 6)'nın floresans emisyonu fenol ve naftol gruplarından kaynaklanmaktadır. Hatta bileşik (6) için 390 nm'de gözlenen floresans emisyon sinyalinde siklotrifosfazende bulunan naftoksi grupları arasında meydana gelen π --- π etkileşimi sayesinde oluşan ekzimer emisyonuna atfedilebilir [108]. Ancak bileşik (3) ve (6)'nın yapısına eklenen kalkon grubu ile elde edilen bileşiklerin (13, 14) floresans sinyalinde önemli bir sönümlenmeye neden olmuştur. Bileşik (13, 14) için bu durum, iki sübstitüentin kısmi yakınlığının ve bir floroforun emisyon maksimumu ile diğer bir floroforun maksimum absorpsiyonunun çakışması sonucu meydana gelen floresans rezonans enerji transferi (FRET) ile açıklanabilir [115,116]. Şekil 8.2, a) donörün (3, 6) floresans emisyonu ile akseptörün absorpsiyon spektrumu (11) arasındaki spektral örtüşmeyi göstermiştir. Böylece, elde edilen bileşik (13, 14) enerji transferinde potansiyel donör / akseptör olarak davranmıştır.

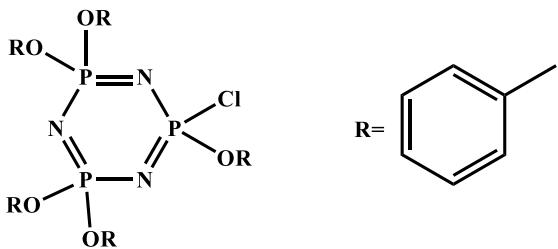
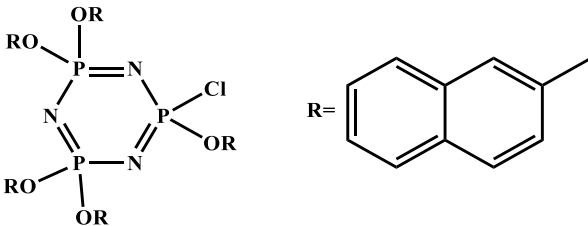
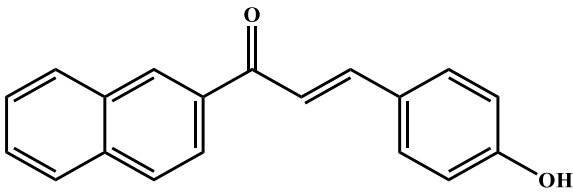
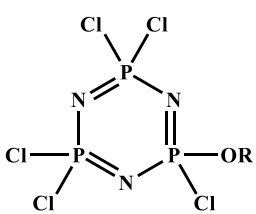
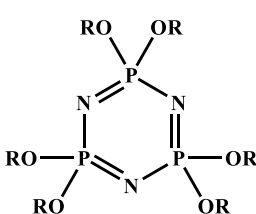
Floresans emisyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, 260 nm'de uyarıldığında bileşik (3, 6)'nın floresans emisyon spektrumları kalkon grubunun absorpsiyon spektrumu ile önemli derece örtüşmesinden ötürü, bileşik (13, 14)'ün floresans emisyonu (fenoksi ve naftoksi kaynaklı) kalkon kısmı tarafından absorplanmıştır. Absorpsiyondan sonra, bileşik (13, 14)'ün kalkon kısımları, uygun olmayan elektron itme-çekme çiftleri nedeniyle fazla enerjisini ışımasız bir şekilde kaybederek çok zayıf floresans emisyonu göstermiştir. Bu durum 310 nm ve 330 nm/390 nm'deki zayıf floresans emisyonun donör gruplar (fenoksi ve naftoksi) ve akseptör (kalkon) arasında meydana gelen enerji transferinden kaynaklandığını gösterir (Şekil 8.2, b) [115-117].



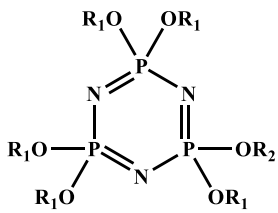
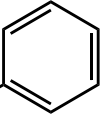
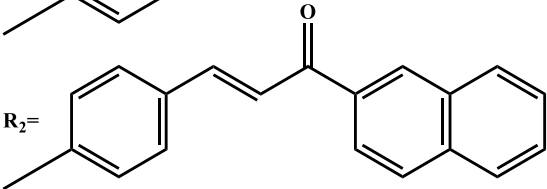
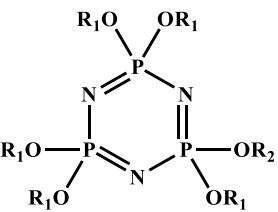
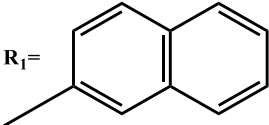
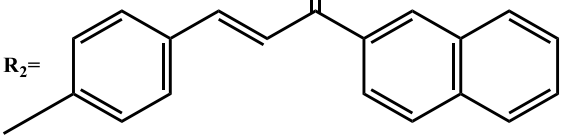
Şekil 8.2: a) DCM içinde bileşik (11) (akseptör)'in UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumu ve bileşik (3, 6)'nın (donör) floresans emisyon spektrumları. Renkli bölge donörlerin floresans emisyon spektrumları ve akseptörün UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumları arasındaki spektral olarak örtüşen alanları göstermektedir (uyarma dalga boyu: 260 nm) ve b) Bileşik (3, 6, 11, 13, 14)'ün DCM içindeki floresans spektrumları.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında sentezlenen farklı kimyasal çevrelere sahip fosfazen-kalkon türevi bileşiklerinin (11, 13, 14) fotofiziksel özelliklerinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca UV-Vis ve floresans ölçümleriyle molekül içi enerji geçişlerinin yönü belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak kalkon bileşiklerinin çeşitli özellikleri süstituentlerinin kimyasal çevresine bağlı olarak değişkenlik göstermesiyle karşın fosfazen bileşiklerine süstitüe olmasıyla da kimyasal çevresi değişeceğinden sahip oldukları özelliklerin moleküler modelleme ve sanal tarama gibi hesaplama yöntemleriyle aktivitelerinin nasıl olacağı öngörülebilir. Moleküler modelleme yöntemi kullanılarak istenilen biyolojik aktivite, çözünürlük gibi özelliklerin geliştirilmesi, istenmeyen toksik vb. özelliklerin azaltılması önceden belirlenerek hedefe uygun moleküllerin tasarlanması sonuç odaklı çalışmalar için daha değerli olacaktır.

Tablo 8.1: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.

Bileşik No	Yapısı
(3)	
(6)	
(10)	
(11)	
(12)	

Tablo 8.1: Devam.

(13)	 $R_1 =$  $R_2 =$ 
(14)	 $R_1 =$  $R_2 =$ 

KAYNAKLAR

- [1] Chandrasekhar V., Narayanan R. S., (2016), “Phosphazenes”, *Organophosphorus Chemistry*, 46, 342-417.
- [2] Gleria M., Jaeger R. D., Polyphosphazenes, (2004), “Applicative Aspect of Cyclophosphazenes”, Nova Science Publishers, New York.
- [3] Koran K., (2019), “Structural, chemical and electrical characterization of organocyclotriphosphazene derivatives and their graphene-based composites”, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 224-232.
- [4] Yıldırım T., Bilgin K., Yenilmez Ç. G., Tanrıverdi E. E., Senkuytu E., Uludağ Y., Tomak L., Kılıç A., (2012), “Synthesis, cytotoxicity and apoptosis of cyclotriphosphazene compounds as anti-cancer agents”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 213.
- [5] Yenilmez Ç. G., Tanrıverdi E. E., Yıldırım T., Bilgin K., Senkuytu E., Yuksel F., Uludağ Y., Kılıç A., (2013), “Synthesis and characterization of new cyclotriphosphazene compounds”, *Tetrahedron*, 69, 1454.
- [6] Akbaş H., Okumuş A., Karadağ A., Kılıç Z., Hökelek T., Koç L. Y., Açık L., Aydın B., Türk M., (2016), “Phosphorus-nitrogen compounds Part 32. Structural and thermal characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and in vitro DNA binding of the phosphazanium salts”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 1627.
- [7] Xu M. J., Xu G. R., Leng Y., Li B., (2016), “Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins”, *Polymer Degradation and Stability*, 123, 105-114.
- [8] Schrögel P., Hoping M., Kowalsky W., Hunze A., Wagenblast G., Lennartz C., Strohmriegl P., (2011), “Phosphazene-Based Host Materials for the Use in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes”, *Chemistry of Materials*, 23, 4947-4953.
- [9] Şenkuytu E., Tanrıverdi E. E., (2017), “Octa-BODIPY derivative dendrimeric cyclotetraphosphazenes; photophysical properties and fluorescent chemosensor for Co^{2+} ions”, *Spectrochimica Acta, Part A*, 173, 863.
- [10] Davarcı D., Beşli S., Demirbas E., (2013), “Synthesis of a series of triple-bridged cyclotriphosphazene hexa-alkoxy derivatives and investigation of their structural and mesomorphic properties”, *Liquid Crystals*, 40 (5), 624.
- [11] Sahu N. K., Balbhadra S. S., Choudhary J., Kohli D. V., (2012), “Exploring Pharmacological Significance of Chalcone Scaffold: A Review”, *Current Medicinal Chemistry*, 19, 209-225.

- [12] Kulkarni R. R., Tupe S. G., Gamble S. P., Chandgude M. G., Sarkar D., Deshpande M. V., Joshi S. P., (2014), "Antifungal dimeric chalcone derivative kamalachalcone E from *Mallotus philippinensis*", *Natural Product Research*, 28, 245-250.
- [13] Hameed A., Abdullah M. I., Ahmed E., Sharif A., Irfan A., Masood S., (2016), "Anti-HIV cytotoxicity enzyme inhibition and molecular docking studies of quinoline based chalcones as potential non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRT)", *Bioorganic Chemistry*, 65, 175-182.
- [14] Gerhauser C., (2005), "Beer constituents as potential cancer chemopreventive agents", *European Journal of Cancer*, 41, 1941-1954.
- [15] Kim S. S., Lim J., Bang Y., Gal J., Lee S. U., Cho Y. C., Yoon G., Kang B. Y., Cheon S. H., Choi H. J., (2012), "Licochalcone E activates Nrf2/antioxidant response element signaling pathway in both neuronal and microglial cells: therapeutic relevance to neurodegenerative disease", *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 23, 1314-1323.
- [16] Goossens L., Pommery N., Henichart J. P., (2007), "COX-2/5-LOX dual acting antiinflammatory drugs in cancer chemotherapy", *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 7, 283-296.
- [17] Lim S. S., Jung S. H., Ji J., Shin K. H., Keum S. R., (2001), "Synthesis of flavonoids and their effects on aldose reductase and sorbitol accumulation in streptozotocin-induced diabetic rat tissues", *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53, 653-668.
- [18] Matos M. J., Vazquez-Rodriguez S., Uriarte E., Santana L., (2014), "Potential pharmacological uses of chalcones: a patent review", *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 25(3).
- [19] Gomes M. N., Muratov E. N., Pereira M., Peixoto J. C., Rosseto L. P., Cravo P. V. L., Andrade C. H., Neves B. J., (2017), "Chalcone Derivatives: Promising Starting Points for Drug Design", *Molecules*, 22, 1210.
- [20] Bukhari S. N., Franzblau S. G., Jantan I., Jasamai M., (2013), "Current prospects of synthetic curcumin analogs and chalcone derivatives against mycobacterium tuberculosis", *Journal of Medicinal Chemistry*, 9, 897-903.
- [21] Roman B. I., Ryck T. D., Dierickx L., Vanhoecke B. W. A., Katritzky A. R., Bracke M., Stevens C. V., (2012), "Exploration of the SAR of anti-invasive chalcones: Synthesis and biological evaluation of conformationally restricted analogues", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20, 4812-4819.
- [22] Wan Z., Hu D., Li P., Xie D., Gan X., (2015), "Synthesis, Antiviral Bioactivity of Novel 4-Thioquinazoline Derivatives Containing Chalcone Moiety", *Molecules*, 20, 11861-11874.

- [23] Prasad Y. R., Rao A. L., Rambabu R., (2008), "Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Chalcone Derivatives", E-Journal of Chemistry, 5(3), 461-466.
- [24] Görgülü A. O., Koran K., Özen F., Tekin S., Sandal S., (2015), "Synthesis, structural characterization and anti-carcinogenic activity of new cyclotriphosphazenes containing dioxybiphenyl and chalcone groups", Journal of Molecular Structure, 1087, 1-10.
- [25] Dubois P., Coulembier O., Raquez J., (2009), "Handbook of Ring-Opening Polymerization", 16th Edition, Wiley-Vch Verlag Gmbh.
- [26] Liebig J., (1834), "Nachtrag der Redaction", Annalen der Chemie, 11, 139-150.
- [27] Rose H., (1834), "Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff", Annalen der Chemie, 11, 129-139.
- [28] Stokes H. N., (1899), "Über die Metaphosphimsäuren", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 19, 36-58.
- [29] Allcock, H. R., (1972) "Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, 1st Edition, Newyork.
- [30] Emsley J. W., Udy P. B., (1971), "Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides", Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical, 5, 768-72.
- [31] Walker B. J., (1972), "Organophosphorus Chemistry", The Chemical Society, 1st Edition, 3, 91.
- [32] Şeker M. G., Akbal T., Atilla D., Avşar N., İbişoğlu H., (2018), "Synthesis and antimicrobial effects of cyclotriphosphazenes containing monocarbonyl curcumin analogs", Marmara Pharmaceutical Journal, 536-546.
- [33] Skaggsa S. R., Kaizerman J., Tapscott R. E., (1995), "Phosphorus Nitrides As Fire Extinguishing Agents", New Mexico, 1st Edition, 345-355.
- [34] Corbridge, D. E. C., (1974), "The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds", Elsevier, 333-365.
- [35] Cruickshank D. W. J., (1964), "Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. I. NaPO_3NH_3 ", Acta Crystallographica, 17, 671.

- [36] Allcock H. R., Arcus R. A., Stroh E. G., (1979), "X-ray Diffraction Analysis of The Structure of Poly(dichlorophosphazene)", *Macromolecules*, 13, 919-928.
- [37] Bartlett S. W., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., İbişoğlu H., Kiliç A., Shaw R. A., Ün İ., (2006), "Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 7. Relationships between physical properties, electron densities, reaction mechanisms and hydrogen-bonding motifs of $N_3P_3Cl_{(6-n)}(NHBu^t)_n$ derivatives", *Acta Crystallographica*, 62, 321-329.
- [38] Yunus Z., (2006), "Spermin Türevi Siklotrifosfazatrienlerin Monofonksiyonlu Tiyo ve Alkoller İle Reaksiyonları", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [39] Koçak S. B., Koçoğlu S., Okumus A., Kılıç Z., Öztürk A., Hökelek T., Öner Y., Açık L., (2013), *Inorganica Chimica Acta*, 406, 160-170.
- [40] Çoşut B., (2012), "Arioksi Türevi Dendrimerik Siklofosfazenlerin Sentezi, Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [41] Şenkuytu E., (2014), "Floreniliden Köprülü Siklofosfazen Bileşikleri Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [42] Fitzsimmon, B. W., Hewlet C., Hills, K., Shaw R. A., (1967), "Phosphorus-nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some cyclotriphosphazadienes and a cyclotriphosphazene", *Journal of the Chemical Society*, 679-683.
- [43] Erdener D., (2011), "Anilino Ve Fenoksi Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi", Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
- [44] Allcock, H. R., Birdsall W. J., (1971), "Phosphonitrilic compounds. X. Synthesis of spirophosphazenes with five-, six-, and seven- membered exocyclic rings at phosphorus", *Inorganic Chemistry*, 10, 1643-1647.
- [45] Allcock, H. R., Kugel R. L., (1965), "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4216-4217.

- [46] Kostanecki S. V., Tambor J., (1899), "Ueber die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone)", *Chemische Berichte*, 32, 1921.
- [47] Vanhoecke B., Derycke L., Marck V. V., Depypere H., Keukeleire D. D., Bracke M., (2005), "Antiinvasive effect of xanthohumol, a prenylated chalcone present in hops (*Humulus lupulus* L.)", *International Journal of Cancer*, 117 (6), 889-895.
- [48] Heidari M. R., Foroumadi A., Noroozi H., Samzadeh-Kermani A., Azimzadeh B. S., (2009) "Study of the anti-inflammatory and analgesic effects of novel rigid benzofuran-3,4-dihydroxy chalcone by formalin, hot-plate and carrageenan tests in mice", *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 22 (4), 395-401.
- [49] Heidari M. R., Foroumadi A., Noroozi H., Samzadeh-Kermani A., Azimzadeh B. S., Eskandarizadeh A., (2009), "Evaluation of antiinflammatory and analgesic activity of a novel rigid 3, 4-dihydroxy chalcone in mice", *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1171, 399-406.
- [50] Gafner S., Wolfender J., Mavi S., Hostettmann K., (1996), "Antifungal and antibacterial chalcones from *Myrica serrata*", *Planta Medica*, 62(1), 67-69.
- [51] Sivakumar P. M., Sreenivasan S. P., Kumar V., Doble M., (2007), "Synthesis, antimycobacterial activity evaluation, and QSAR studies of chalcone derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17 (6), 1695-1700.
- [52] Li R., Kenyon G. L., Cohen F. E., Chen X., Gong B., Dominguez J. N., Davidson E., Kurzban G., Miller R. E., Nuzum E. O., Rosenthal P. J., (1995), "In vitro antimalarial activity of chalcones and their derivatives", *Journal of Medicinal Chemistry*, 38 (26), 5031-5037.
- [53] Domínguez J. N., Charris J. E., Lobo G., Moreno M. M., Riggione F., Sanchez E., Olson J., Rosenthal P. J., (2001), "Synthesis of quinolinyl chalcones and evaluation of their antimalarial activity", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 36 (6), 555-560.
- [54] Domínguez J. N., León C., Rodrigues J., Gamboa de Domínguez N., Gut J., (2005), "Synthesis and evaluation of new antimalarial phenylurenyl chalcone derivatives", *Journal of Medicinal Chemistry*, 48 (10), 3654-3658.
- [55] Wu X., Wilairat P., Go M. L., (2002), "Antimalarial activity of ferrocenyl chalcones", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12 (17), 2299-2302.

- [56] Domínguez J. N., León C., Rodrigues J., Gamboa de Domínguez N., Gut J., Rosenthal P. J., (2005), "Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide chalcone derivatives", *IL Farmaco*, 60 (4), 307-311.
- [57] Liu M., Wilairat P., Croft S. L., Tand A. L., Go M. L., (2003), "Structure-activity relationships of antileishmanial and antimalarial chalcones", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11 (13), 2729-2738.
- [58] Hansa R. H., Guanta E. M., Lategan C., Smith P. J., Wan B., Franzblau S. G., Gut J., Rosenthal P. J., Chibale K., (2010), "Synthesis, antimalarial and antitubercular activity of acetylenic chalcones", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20 (3), 942-944.
- [59] Nielsen S. F., Christensen S. B., Cruciani G., Kharazmi A., Liljefors T., (1998), "Antileishmanial Chalcones: Statistical Design, Synthesis, and Three-Dimensional Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis", *Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (24), 4819-4832.
- [60] Zhai L., Chen M., Blom J., Theander T. G., Christensen B. S., Kharazmi A., (1999), "The antileishmanial activity of novel oxygenated chalcones and their mechanism of action", *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 43 (6), 793-803.
- [61] Wu J. H., Wang X. H., Yi H., Lee K. H., (2003), "Anti-AIDS agents 54. A potent anti-HIV chalcone and flavonoids from genus *Desmos*", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13 (10), 1813-1815.
- [62] Deng J., Sanchez T., Al-Mawsawi L. Q., Dayam R., Yunes R. A., Garofalo A., Bolger M. B., Neamati N., (2007), "Discovery of structurally diverse HIV-1 integrase inhibitors based on a chalcone pharmacophore", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15 (14), 4985-5002.
- [63] Nakagawa-Goto K., Lee K. H., (2006), "Anti-AIDS agents 68. The first total synthesis of a unique potent anti-HIV chalcone from genus *Desmos*", *Tetrahedron Letters*, 47 (47), 8263-8266.
- [64] Kozmík V., Lhoták P., Odlerová Z., Paleček J., (1998), "Azabischalcones a new class of potential antitubercular agents", *Ceska a Slovenska farmacie*, 47 (2), 87-90.
- [65] Sivakumar P. M., Kumar V., Seenivasan S. P., Mohanapriya J., Doble M., (2010), "Experimental and theoretical approaches to enhance anti tubercular activity of chalcones", *WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine*, 7 (2), 51-61.

- [66] Trivedi J. C., Bariwal J. B., Upadhyay K. D., Naliaparaa Y. T., Joshi S. K., Pannecouque C. C., Clercq E. D., Shah A. K., (2007), "Improved and rapid synthesis of new coumarinyl chalcone derivatives and their antiviral activity", *Tetrahedron Lett.*, 48 (48), 8472-8474.
- [67] Sunairi M., Watanabe K., Suzuki T., Tanaka N., Kuwayama H., Nakajima M., (1994), "Effects of anti-ulcer agents on antibiotic activity against *Helicobacter pylori*", *European Journal of Gastroenterology & Hepatology*, 6 (Suppl. 1), S121-124.
- [68] Kyogoku K., Hatayama K., Yokomori S., Saziki R., Nakane S., Sasajima M., Sawada J., Ohzeki M., Tanaka I., (1979), "Anti-ulcer effect of isoprenyl flavonoids. II. Synthesis and anti-ulcer activity of new chalcones related to sophoradin", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 27 (12), 2943-53.
- [69] Sasajima M., Nakane S., Saziki R., Saotome H., Hatayama K., Kyogoku K., Tanaka I., (1974), "Studies on the anti-ulcer effects of isoprenyl flavonoids (1). The anti-ulcer effects of isoprenyl chalcone extracted from *sophora subprostrata*", *Nippon Yakurigaku Zasshi*, 74 (8), 897-905.
- [70] Rossi G. V., Avellino J. D., (1957), "An evaluation of the antihistaminic activity of a new series of chalcone derivatives", *American Journal of Pharmacy and The Sciences Supporting Public Health.*, 129 (9), 324-331.
- [71] Yamamoto T., Yoshimura M., Yamaguchi F., Kouchi T., Tsuji R., Saito M., Obata A., Kikuchi M., (2004), "Anti-allergic activity of naringenin chalcone from a tomato skin extract", *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 68 (8), 1706-1711.
- [72] Wang J., Wang N., Yao X., Kitanaka S., (2007), "Structures and antihistamine activity of chalcones & aurones compounds from *Bidens parviflora* Willd", *Asian Journal of Traditional Medicines*, 2 (1), 23-29.
- [73] Damazio R. G., Zanatta A. P., Cazarolli L. H., Chiaradia L. D., Mascarello A., Nunes R. J., Yunes R. A., Barreto Silva F. R., (2010), "Antihyperglycemic activity of naphthylchalcones", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (4), 1332-1337.
- [74] Damazio R. G., Zanatta A. P., Cazarolli L. H., Mascarello A., Chiaradia L. D., Nunes R. J., Yunes R. A., Barreto Silva F. R., (2009), "Nitrochalcones: Potential in vivo insulin secretagogues", *Biochimie*, 91 (11-12), 1493-1498.
- [75] Kaushik, S., Kumar N., Drabu S., (2010), "Synthesis and anti-convulsant activities of phenoxychalcones", *Journal of Pharma Research*, 3 (1), 257-262.

- [76] Nielsen S. F., Boesen T., Larsen M., Schønning K., Kromann H., (2004), "Antibacterial chalcones-bioisosteric replacement of the 4'-hydroxy group", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12 (11), 3047-3054.
- [77] Bonesi M., Loizzo M. R., Statti G. A., Michel S., Tillequin F., Menichini F., (2010), "The synthesis and Angiotensin Converting Enzyme (ACE) inhibitory activity of chalcones and their pyrazole derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20 (6), 1990-1993.
- [78] Ogawa H., Ohno M., Baba K., (2005), "Hypotensive and lipid regulatory actions of 4-hydroxyderricin, a chalcone from *Angelica keiskei*, in stroke-prone spontaneously hypertensive rats", *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 32 (1-2), 19-32.
- [79] Dong X., Du L., Pan Z., Liu T., Yang B., Hu Y., (2010), "Synthesis and biological evaluation of novel hybrid chalcone derivatives as vasorelaxant agents", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (9), 3986-3992.
- [80] Pruitt R., Sasi N., Freeman M. L., Sekhar K. R., (2010), "Radiosensitization of cancer cells by hydroxychalcones", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20, 5997-6000.
- [81] Yarishkin O. V., Ryu H. W., Park J., Yang M. S., Hong S., Park K. H., (2008), "Sulfonate chalcone as new class voltage-dependent K_p channel blocker", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 137-140.
- [82] Zhao L., Jin H., Sun L., Piao H., Quan Z., (2005), "Synthesis and evaluation of antiplatelet activity of trihydroxychalcone derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15, 5027-5029.
- [83] Mahapatra D. K., Bharti S. K., Asati V., (2015), "Anti-cancer chalcones: structural and molecular target perspectives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 98, 496-524.
- [84] Lee Y. S., Lim S. S., Shin K. H., Kim Y. S., Ohuchi K., Jung S. H., (2006), "Anti-angiogenic and anti-tumor activities of 2'-hydroxy-4'-methoxychalcone", *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 29 (5), 1028-1031.
- [85] Kim D. W., Curtis-Long M. J., Yuk H. J., Wang Y., Song Y. H., Jeong S. H., Park K. H., (2014), "Quantitative analysis of phenolic metabolites from different parts of *Angelica keiskei* by HPLC-ESI MS/MS and their xanthine oxidase inhibition", *Food Chemistry*, 153, 20-27.

- [86] Birari R. B., Gupta S., Mohan C. G., Bhutani K. K., (2011), "Antiobesity and lipid lowering effects of glycyrrhizachalcones: experimental and computational studies", *Phytomedicine*, 18, 795-801.
- [87] Sashidhara K. V., Palnati G. R., Sonkar R., Avula S. R., Awasthi C., Bhatia G., (2013), "Coumarinchalcone fibrates: a new structural class of lipid lowering agents", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 64, 422-431.
- [88] Sashidhara K. V., Rao K. B., Kushwaha V., Modukuri R. K., Verma R., Murthy P. K., (2014), "Synthesis and antifilarial activity of chalcone-thiazole derivatives against a human lymphatic filarial parasite, *Brugia malayi*", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 81, 473-480.
- [89] Cho S., Kim S., Jin Z., Yang H., Han D., Baek N. I., Jo J., Cho C. W., Park J. H., Shimizu M., Jin Y. H., (2011), "Isoliquiritigenin, a chalcone compound, is a positive allosteric modulator of GABAA receptors and shows hypnotic effects", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 413 (4), 637-642.
- [90] Jamal H., Ansari W. H., Rizvi S. J., (2008), "Evaluation of chalcones e a flavonoid subclass, for, their anxiolytic effects in rats using elevated plus maze and open field behaviour tests", *Fundamental & Clinical Pharmacology*, 22 (6), 673-681.
- [91] Sato Y., He J., Nagai H., Tani T., Akao T., (2007), "Isoliquiritigenin, one of the antispasmodic principles of *Glycyrrhiza uralensis* roots, acts in the lower part of intestine", *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 30 (1), 145-149.
- [92] de Campos-Buzzi F., Padaratz P., Meira A. V., Correa R., Nunes R. J., Cechinel-Filho V., (2007), "40-Acetamidochalcone derivatives as potential antinociceptive agents", *Molecules*, 12, 896-906.
- [93] Ortolan X. R., Fenner B. P., Mezadri T. J., Tames D. R., Correa R., de Campos Buzzi F., (2014), "Osteogenic potential of a chalcone in a critical-size defect in calvaria rat", *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 42, 520-524.
- [94] Elarfi M. J., Al-Difar H. A., (2012), "Synthesis of some heterocyclic compounds derived from chalcones", *Chemical Communications*, 2 (2), 103-107.
- [95] Batovska D. I., Todorova I. T., (2010), "Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones", *Current Clinical Pharmacology*, 5, 1-29.

- [96] Sebti, S., Solhy A., Smahi A., Kossir A., Oumimoun H., (2002), "Dramatic activity enhancement of natural phosphate catalyst by lithium nitrate. An efficient synthesis of chalcones", *Catalysis Communications*, 3, 335-339.
- [97] Zhuang C., Zhang W., Sheng C., Zhang W., Xing C., Miao Z., (2017), "Chalcone: A Privileged Structure in Medicinal Chemistry", *Chemical Reviews*, 117, 7762-7810.
- [98] Nielsen A. T., Houlihan W. J., (2011), "The Aldol Condensation", *Organic Reactions Volumes*, 16, 1-438.
- [99] Mukaiyama T., (1982), "The Directed Aldol Reaction", *Organic Reactions Volumes*, 28, 203-331.
- [100] Zhao F., Zhao Q., Zhao J., Zhang D., Wu Q., Jin Y., (2013), "Synthesis and cdc25B Inhibitory Activity Evaluation of Chalcones", *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 49, No. 2.
- [101] Bhuiyan M. M. H., Hossain M. I., Mahmud M. M., Mohammad A. A., (2011) "Microwave-assisted Efficient Synthesis of Chalcones as Probes for Antimicrobial Activities", *Chemistry Journal*, (01), 21-28.
- [102] Chiaradia L. D., Martins P. G., Cordeiro M. N., Guido R. V., Ecco G., Andricopulo A. D., Yunes R. A., Vernal J., Nunes R. J., Terenzi H., (2012), "Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of chalcone derivatives as potent inhibitors of Mycobacterium tuberculosis protein tyrosine phosphatases (PtpA and PtpB)", *Journal of Medicinal Chemistry*, 55, 390-402.
- [103] Misra S., Dinkar S., (1975), "Chalcones, XIV: Potential germicides derived from acetylnaphthalene", *Journal of the Indian Chemical Society*, 52 (6), 556-557.
- [104] Dell D., Fitzsimmons B. W., Shaw R. A., (1965), "Phosphorus-nitrogen compounds. Part XIII. Phenoxy- and p-bromophenoxy chlorocyclotriphosphazatrienes", *Journal of the Chemical Society*, 4070.
- [105] Mcbee E. T., Okuhara K., Morton C. J., (1966), "Reactions of Hexachloro- and 2,2,4,4-Tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazatriene with sodium phenoxide", *Inorganic Chemistry*, Vol. 5, No. 3.
- [106] Allcock H. R., McIntosh M. B., Hartle T. J., (1999), "Azidophosphazenes as Functionalized Intermediates", *Inorganic Chemistry*, 38, 5535-5544.

- [107] Çoşut B., Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2009), "The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes", *Polyhedron*, 28, 2510-2516.
- [108] Çoşut B, Yeşilot S. (2012), "Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazeny-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Polyhedron*, 35 (1), 101-107.
- [109] Ngaini Z., Abdul Rahman N. I., (2010), "Synthesis and characterization of chalconesubstituted phosphazenes", *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 88, 654-658.
- [110] Koran K., Özen F., Torğut G., Pıhtılı G., Çil E., Görgülü A. O., Arslan M., (2014), "Synthesis, characterization and dielectric properties of phosphazenes containing chalcones", *Polyhedron*, 79, 213-220.
- [111] Koran K., Özen F., Biryani F., Demirelli K., Görgülü A. O., (2016), *Inorganica Chimica Acta*, 450, 162-169.
- [112] Koran K., Tekin Ç., Çalışkan E., Tekin S., Sandal S., Görgülü A. O., (2017), "Synthesis, structural and thermal characterizations and in vitro cytotoxic activities of new cyclotriphosphazene derivatives", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192, 1002-1011.
- [113] Vanangamudi G., Subramanian M., Jayanthi P., Arulkumaran R., Kamalakkannan D., Thirunarayana G., (2016), "IR and NMR spectral studies of some 2-hydroxy-1-naphthyl chalcones: Assessment of substituent effects", *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S717-S724.
- [114] Davidson R. J., Ainscough E. W., Brodie A. M., Jameson G. B., Waterland M. R., Moubaraki B., Murray K. S., Gordon K. C., Horvath R., Jameson G. N. L., (2013), "An iron(II) spin crossover grafted cyclotriphosphazene", *Polyhedron*, 55, 37-44.
- [115] Lakowicz J. R., (1999), "Principles of fluorescence spectroscopy", 3rd edition, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [116] Lorenz M., Hillisch A., Diekmann S., (2002), "Fluorescence resonance energy transfer studies of U-shaped DNA molecules", *Reviews in Molecular Biotechnology*, 82, 197-209.
- [117] Çoşut B., (2014), "Highly efficient energy transfer in BODIPY-pyrene decorated cyclotriphosphazene", *Dyes and Pigments*, 100, 11-16.

ÖZGEÇMİŞ

Zafer KILIÇ, 30 Ağustos 1989 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlköğretim eğitimini Darıca İlköğretim Okulu'nda tamamlayıp, Ortaöğretimini Darıca Lisesi'nde bitirdi. Lisans eğitimini 2008 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünü 2012 yılında onur öğrencisi olarak tamamlayıp 2014 yılında lisansüstü eğitime Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı.

EKLER

Tablo A1.1: **10** ve **11** bileşiklerinin kristalografik verileri.

Bileşik	(10)	(11)
Kapalı formül	C ₁₉ H ₁₄ O ₂	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₅ N ₃ O ₂ P ₃
Formül ağırlığı	274.30	585.48
Sıcaklık (K)	173	299
Kristal sistemi	ortorombik	ortorombik
Uzay grubu	Pbca	Pccn
a(Å)	13.5526(11)	11.9387(11)
b(Å)	9.0569(8)	51.595(5)
c (Å)	22.9097(18)	7.8207(7)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Hücre hacmi (Å ³)	2812.0(4)	4817.4(8)
Z	8	8
Hücre yoğunluğu (g/cm ³)	1.296	1.615
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.083	0.825
F(000)	1152.0	2352.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.186 x 0.154 x 0.108	0.48
$\theta_{\max}$ (°)	25.000	25.000
Alınan yansıma sayısı	38188	31107
Kullanılan yansıma sayısı	2481	4242
R _{int}	0.0491	0.0872
Parametre sayısı	193	289
R (F ² >2σF ²)	0.0885	0.1175
wR (bütün data)	0.1343	0.1727
max / min (eÅ ⁻³)	0.173/-0.222	0.400/-0.587