T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZI İÇEREN SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

SEMİH DOĞAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZI İÇEREN SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

SEMİH DOĞAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2020

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

THE CYCLOPHOSPHAZENE COMPOUNDS CONTAINING SCHIFF BASE AND THEIR METAL COMPLEXES

SEMİH DOĞAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE

2020

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2020 tarih ve 2020/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/07/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Semih DOĞAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE : Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE : Prof. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

ÜYE : Prof. Dr. Elif SUBAŞI

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

/ /2020 tarih ve 2020/ sayılı kararı.

ÖZET

Tez kapsamında yapılan çalışmaları, iki bölümde irdelemek mümkündür. Birinci kısımda; fenil halkası üzerinde farklı uç gruplara sahip (H, F, Cl ve Br) bir seri Schiff bazı (**2a**–**d**) hazırlanarak, hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ile yerdeğiştirme reaksiyonları gerçekleştirildi ve tamamen sübstitüe Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri (**4a**–**d**) yüksek verimlerle sentezlendi. Bileşiklerin yapıları; FT-IR, element ve kütle analizleri, ^{31}P-NMR ve ^{1}H-NMR ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla aydınlatıldı. Uygun kristal yapısına sahip olan bileşiklerin (**4a**, **4b**) yapı aydınlatmaları için tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden de yararlanıldı. Bu seri bileşiklerin, farklı çözücü sistemleriyle UV–Vis absorbans özellikleri, DSC ve TGA yöntemleri ile termal kararlılıkları sistematik olarak incelendi.

İkinci kısımda; *di-spiro* ve *mono-spiro* 2,2'-bifenoksi siklotrifosfazen bileşiklerinin (**5**, **6**), Schiff bazı (**2b**) ile yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu, *geminal* ve *bis-geminal* Schiff bazı içeren siklotrifosfazenler (**7**, **8**) elde edildi. Ligand olarak kullanılacak bu bileşikler; FT-IR, element ve kütle analizleri, ^{31}P-NMR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Ayrıca, bileşik **8**'in yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlendi. Bileşik **7** ve **8**'in $CuCl_2$ tuzları ile kompleksleşme reaksiyonlarından sırasıyla, kompleks **9** ve **10** hazırlandı. Schiff bazı içeren siklotrifosfazen Cu (II) kompleksleri (**9**, **10**), çeşitli yöntemler (FT-IR, MALDI-TOF kütle spektrometresi, EDX haritalama analizi) kullanılarak karakterize edildi. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ile komplekslerin yüzey görüntüleri alındı. UV–Vis titrasyon çalışmaları, spektrofotometrik olarak kompleks oluşumunu destekledi ve Job's yöntemiyle metal/ligand oranı belirlendi. Komplekslerin yapıları, koordinasyon modu ve molekül geometrisi DFT hesaplamalarıyla desteklendi. Komplekslerin manyetik özellikleri, VSM ve ESR spektrometresi ile analiz edildi. Ayrıca, bileşiklerin (**7**, **8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) termal kararlılıklarını belirlemek için DSC ve TGA/TG-DTA analizleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Siklotrifosfazen, Bakır Kompleksi, UV–Vis Absorbsiyon, DFT, Manyetik Özellik, Termal Kararlılık.

SUMMARY

It is possible to examine the studies made within the scope of the thesis in two sections. In the first part; the substitution reactions with hexachlorocyclotriphosphazene were performed by preparing a series of Schiff base (**2a–d**) having different terminal groups (H, F, Cl and Br) on the phenyl ring and obtained full substituted cyclotriphosphazenes containing Schiff base (**4a**–**d**) with high yields. The structures of compounds were characterized by the obtained results from FT-IR, elemental and mass analyses, ^{31}P and ^{1}H NMR measurements. The compounds having suitable crystal structure (**4a**, **4b**) for the characterization were utilized by single crystal X-ray diffraction measurements. UV–Vis absorbance properties in different solvent systems and thermal stabilities with DSC and TGA techniques of these series compounds were investigated systematically.

In the second part; As a result of the substitution reactions of di-spiro and mono spiro 2,2' biphenoxy cyclotriphosphazene compounds (**5**, **6**) with Schiff base (**2b**), geminal and bis geminal cyclotriphosphazenes containing Schiff bases (**7**, **8**) were obtained. These compounds to be used as ligand were characterized FT-IR, elemental and mass analyses, ^{31}P and ^{1}H NMR spectroscopy. In addition, the structure of compound **8** was determined by the single crystal X-ray diffraction method. Complexes **9** and **10** were prepared by the complexation reactions of compound **7** and **8** with $CuCl_2$ salts, respectively. Cu (II) complexes of cyclotriphosphazenes containing Schiff base (**9**, **10**) were characterized by using various methods (FT-IR, MALDI-TOF mass spectrometry, EDX mapping analysis). The surface images of the complexes were taken with scanning electron microscopy (SEM). UV–Vis titration experiments supported the complex formation spectrometrically and metal/ligand ratio was determined by Job's plot. The structures, coordination mode and molecular geometry of the complexes were supported by DFT calculations. The magnetic properties of the complexes were analyzed by VSM and ESR spectrometry. Also, DSC and TGA/TG-DTA analyzes were performed to determine the thermal stability of the compounds (**7**, **8**) and the complexes (**9**, **10**).

Key Words: Schiff Base, Cyclotriphosphazene, Copper Complex, UV–Vis Absorption, DFT, Magnetic Property, Thermal Stability.

TEŞEKKÜR

Akademik yaşama yönelmemde bana öncülük eden, kendisini tanıdığım günden beri her zaman yanımda olduğunu hissettiren, doktora ders aşamasından tezimin tamamlanmasına kadar geçen süreçteki tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren çok değerli hocam, aynı zamanda öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum, değerli insan sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarak kendisine tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bilgi, görüş ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan hocalarım, sayın Prof. Dr. Aylin USLU ve Prof. Dr. Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ'e destekleri için teşekkür ederim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim GTÜ Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma, tez çalışmalarım sırasında UV ölçümlerinde değerli bilgi ve desteğini esirgemeyen Dr. Süreyya Oğuz TÜMAY'a, DFT çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Dr. Ahmet ŞENOCAK'a, laboratuvar çalışma arkadaşlarım Öğretim Görevlisi Ceylan MUTLU BALCI ve Arş. Gör. Duygu PALABIYIK'a destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Doktora tez aşamasından itibaren laboratuvarda tez çalışmalarımı yapabilmem adına gerekli izinleri sağlayan, doktoralı çalışanlarının olması adına bana destek olan Lider Kozmetik ailesine ilgi ve alakaları için teşekkür ederim.

Ve hayatımın her anında her daim yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni yetiştirip bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili annem ve babam saygı ve şükranlarımı, değerli kardeşime teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yapabilmek adına 2019-A-101-18 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında kısmi maddi destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Schiff Bazları	4
2.2. Siklofosfazenler	7
2.3. Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazenler	8
2.4. Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazenlerin Metal Kompleksleri	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve BULGULAR	24
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	25
3.3. Genel İşlemler	26
3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması	26
3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	27
3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması	27
3.3.4. Kuru Etanol ve Metanol'ün Hazırlanması	27
3.4. Sentezler	28
3.4.1. 2a–d Bileşiklerinin Sentezi	28
3.4.2. 4a–d Bileşiklerinin Sentezi	29
3.4.3. 5 Bileşiğinin Sentezi	31
3.4.4. 6 Bileşiğinin Sentezi	32
3.4.5. 7 Bileşiğinin Sentezi	33

3.4.6. 8 Bileşiğinin Sentezi 34
3.4.7. 9 Kompleksinin Hazırlanması 36
3.4.8. 10 Kompleksinin Hazırlanması 37
3.5. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi 38
3.5.1. Bileşik 2a'nın Yapı Analizi 38
3.5.2. Bileşik 2b–d'nin Yapı Analizi 40
3.5.3. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi 41
3.5.4. Bileşik 4b'nin Yapı Analizi 45
3.5.5. Bileşik 4c'nin Yapı Analizi 49
3.5.6. Bileşik 4d'nin Yapı Analizi 52
3.5.7. Bileşik 5'in Yapı Analizi 56
3.5.8. Bileşik 6'nın Yapı Analizi 57
3.5.9. Bileşik 7'nin Yapı Analizi 59
3.5.10. Bileşik 8'nin Yapı Analizi 63
3.5.11. Kompleks 9'un Yapı Analizi 67
3.5.12. Kompleks 10'un Yapı Analizi 70
3.6. Schiff Bazları (2a–d) ve Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazen (4a–d) Bileşiklerinin UV–Vis Absorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi 75
3.7. Schiff Bazları (2a–d) ve Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazen (4a–d) Bileşiklerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi 80
3.8. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) UV–Vis Absorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi 88
3.8.1. Komplekslerin (9, 10) Metal/Ligand Oranının Job's Yöntemi ile Tayini 91
3.8.2. Bileşik 7 ve 8'in $CuCl_2$ ile UV–Vis Titrasyon Çalışmaları 93
3.9. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) DFT Çalışmaları 96
3.10. Komplekslerin (9, 10) Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi 101
3.11. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) Termal Özelliklerinin İncelenmesi 104
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 109

KAYNAKLAR 112
ÖZGEÇMİŞ 124
EKLER 125

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Å	:	Ångström
˚C	:	Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	:	Kimyasal Kayma
υ	:	Dalga Sayısı
λ	:	Dalga Boyu
ε	:	Molar Soğurma Katsayısı
^{1}H	:	Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	:	Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
B.M.	:	Bohr Magnetonu
$CDCl_3$	:	Dötero Kloroform
DCM	:	Diklorometan
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DIT	:	1,8,9-Antrasentriol
DHB	:	2,5-dihidroksibenzoik asit
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyonel Teori
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
e.n.	:	Erime Noktası
EDX	:	Enerji yayılımlı X-Işını Analizi
ESR	:	Elektron Spin Rezonans
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Hz	:	Hertz
J	:	Eşleşme Sabiti
K	:	Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
MALDI-TOF	:	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
M	:	Molekül Ağırlığı

$[M]^+$	:	Moleküler İyon
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromotografisi
UV-Vis	:	Mor Ötesi-Görünür Bölge
VSM	:	Titreşen Örnek Manyetometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi.	4
2.2:	Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleri.	6
2.3:	a) Trimer b) tetramerin genel gösterimi.	7
2.4:	Hekza(2-formilfenoksi)siklofosfazenin primer aminler ile reaksiyonları.	8
2.5:	Nitro grubu sübstitüent içeren siklotrifosfazenin, nitro grubunun amine indirgenmesi ve daha sonra aldehit ile reaksiyonundan sentezinin gerçekleştirilmesi.	9
2.6:	İmino kromofor grubu içeren siklotrifosfazen bileşikleri.	10
2.7:	Hekzakis[2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato] siklofosfazatrien bileşiğinin sentez şeması.	10
2.8:	N/O donör tipi ligandların trimer ile reaksiyonu sonucu N/O spirosiklotrifosfazenlerin sentezi.	11
2.9:	Biyolojik aktivite çalışmaları için sentezlenen Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri.	12
2.10:	36-6 ve 42-7 üyeli makrosiklik halka içeren siklotrifosfazen bileşikleri.	13
2.11:	18-üyeli makrosiklik halka taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri.	13
2.12:	Sıvı kristal özellik gösteren Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri.	14
2.13:	DOPO grupları taşıyan siklotrifosfazenlerin gösterimi.	15
2.14:	PNS–Si-Saldien(P_3N_3) ile M^{2+} komplekslerinin hazırlanması	16
2.15:	Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşiğinin dendrimeri.	17
2.16:	Metal atomunun siklotrifosfazen halkasına bağlanma yolları.	18
2.17:	Siklofosfazen halkasına bağlı geminal ve nongeminal ligand türlerinin olası bağlanma türleri.	18
2.18:	Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin Zn (II) ve Pt (II) kompleksleri.	19
2.19:	7-G_1 bileşiğinin Pd kompleksi.	20
2.20:	Hg (II) kemosensörler için önerilen bağlanma mekanizması.	20

2.21:	Schiff bazı içeren siklotrifosfazenlerin Okso-Vanadyum kompleksleri.	21
2.22:	Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiğinin köprülü Cu (II) kompleksi.	22
2.23:	(Cu^{2+}/Dy^{3+}) ve ($Cu^{2+/}Tb^{3+}$) heterometalik komplekslerinin sentez şeması.	22
2.24:	Ligand-Fe^{3+} kompleksi için önerilen bağlanma mekanizması.	23
3.1:	Bileşik 2a–d'nin genel sentez şeması.	28
3.2:	Bileşik 4a-d'nin genel sentez şeması.	29
3.3:	Bileşik 5'in sentez şeması.	31
3.4:	Bileşik 6'nın sentez şeması.	32
3.5:	Bileşik 7'nin sentez şeması.	33
3.6:	Bileşik 8'in sentez şeması.	34
3.7:	Bileşik 7'nin $CuCl_2$ ile kompleksleşme reaksiyonu.	36
3.8:	Bileşik 8'in $CuCl_2$ ile kompleksleşme reaksiyonu.	37
3.9:	2a Bileşiğinin yapısı.	38
3.10:	2a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	39
3.11:	2a Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	39
3.12:	2b–d Bileşiklerinin yapıları.	40
3.13:	4a Bileşiğinin yapısı.	41
3.14:	4a Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	42
3.15:	4a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	43
3.16:	4a Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	43
3.17:	4a Bileşiğinin kütle spektrumu.	44
3.18:	4a Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	45
3.19:	4b Bileşiğinin yapısı.	45
3.20:	4b Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
3.21:	4b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	47
3.22:	4b Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	47
3.23:	4b Bileşiğinin kütle spektrumu.	48
3.24:	4b Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	49

3.25: 4c Bileşiğinin yapısı. 49
3.26: 4c Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 50
3.27: 4c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 51
3.28: 4c Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 51
3.29: 4c Bileşiğinin kütle spektrumu. 52
3.30: 4d Bileşiğinin yapısı. 52
3.31: 4d Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 53
3.32: 4d Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 54
3.33: 4d Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 54
3.34: 4d Bileşiğinin kütle spektrumu. 55
3.35: 5 Bileşiğinin yapısı. 56
3.36: 5 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 56
3.37: 5 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 57
3.38: 6 Bileşiğinin yapısı. 57
3.39: 6 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 58
3.40: 6 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 59
3.41: 7 Bileşiğinin yapısı. 59
3.42 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 60
3.43: 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 61
3.44: 7 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 62
3.45: 7 Bileşiğinin kütle spektrumu. 62
3.46: 8 Bileşiğinin yapısı. 63
3.47: 8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 64
3.48: 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 64
3.49: 8 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 65
3.50: 8 Bileşiğinin kütle spektrumu. 66
3.51: 8 Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 66
3.52: 9 Kompleksinin yapısı. 67
3.53: a) Kompleks 9 b) Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu. 68
3.54: 9 Kompleksinin kütle spektrumu. 69
3.55: 9 Kompleksinin SEM görüntüsü. 69
3.56: 10 Kompleksinin yapısı. 70

3.57: a) Kompleks 10 b) Bileşik 8'in FT-IR spektrumu. 71
3.58: 10 Kompleksinin DIT matriksi ile alınmış kütle spektrumu. 72
3.59: 10 Kompleksinin DHB matriksi ile alınmış kütle spektrumu. 72
3.60: 10 Kompleksinin SEM görüntüsü. 73
3.61: 2a/4a ve 2b/4b Bileşiklerinin gösterimi. 74
3.62: 2c/4c ve 2d/4d Bileşiklerinin gösterimi. 74
3.63: 4a Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki a) 1,4-dioksan b) THF c) Diklorometan d) DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları. 77
3.64: a) 4a b) 4b c) 4c d) 4d Bileşiklerinin $1x10^{-5}$ M konsantrasyonda 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları. 78
3.65: a) 2a/4a b) 2b/4b c) 2c/4c d) 2d/4d Bileşiklerinin $1x10^{-5}$ M diklorometan çözeltisi içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları. 79
3.66: 4a–d Bileşiklerinin diklorometan içindeki normalize absorbans UV–Vis spektrumları. 80
3.67: a) Bileşik 2a/4a'nın b) Bileşik 2b/4b'nin DSC termogramları. 81
3.68: c) Bileşik 2c/4c'nin d) Bileşik 2d/4d'nin DSC termogramları. 82
3.69: 4a–d Bileşiklerinin DSC termogramları. 83
3.70: a) Bileşik 2a/4a'nın b) Bileşik 2b/4b'nin TGA termogramları. 85
3.71: c) Bileşik 2c/4c'nin d) Bileşik 2d/4d'nin TGA termogramları. 86
3.72: 4a–d Bileşiklerinin TGA termogramları. 87
3.73: 7/8 Bileşiklerinin ve 9/10 Komplekslerinin gösterimi. 87
3.74: a) 7 b) 8 Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki asetonitril içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları. 88
3.75: a) Bileşik 7/Kompleks 9 b) Bileşik 8/Kompleks 10'un asetonitril içindeki normalize absorbans UV–Vis spektrumları. 90
3.76: a) Bileşik 7 b) Bileşik 8 için Cu (II) kompleksinin Job's grafiği. 92
3.77: Bileşik 7'nin ($1x10^{-5}$ M) üzerine $CuCl_2$ ($1x10^{-2}$ M) ilavesiyle UV-Vis elektronik absorbsiyonundaki değişimi. 94
3.78: Bileşik 8'in ($5x10^{-6}$ M) üzerine $CuCl_2$ ($1x10^{-3}$ M) ilavesiyle UV-Vis elektronik absorbsiyonundaki değişimi. 95

3.79: a) Bileşik 7 b) Bileşik 8'in $CuCl_2$ ile UV-Vis titrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği. 95
3.80: a) Bileşik 7 b) Bileşik 8'in optimize edilmiş moleküler yapısı. 97
3.81: Kompleks 9'un a) η^2-*geminal*-N_2 koordinasyon modu b) dinükleer koordinasyon modu. 98
3.82: Kompleks 10'un a) η^2-*bis*-*geminal*-N_2 koordinasyon modu b) η^2-*bis*-*nongeminal*-N_2 koordinasyon modu. 99
3.83: a) Kompleks 9 b) Kompleks 10'un manyetik histerezis eğrisi. 101
3.84: a) Kompleks 9 b) Kompleks 10'un ESR spektrumu. 103
3.85: Bileşiklerin (7, 8) ve komplekslerin (9, 10) TGA termogramları. 106
3.86: a) Bileşik 7 ve b) Kompleks 9'un TG-DTA termogramı. 107
3.87: c) Bileşik 8 ve d) Kompleks 10'un TG-DTA termogramı. 108

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
3.1:	Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	24
3.2:	Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	25
3.3:	Bileşik 2a–d'nin hazırlanmasında kullanılan reaktiflerin miktarları, sentezlenen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları.	29
3.4:	Bileşik 4a–d'nin hazırlanmasında kullanılan reaktiflerin miktarları, sentezlenen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları.	30
3.5:	2a–d Bileşiklerinin FT-IR spektrum sonuçları (cm^{-1}).	40
3.6:	2a–d Bileşiklerinin ^{1}H NMR spektrum sonuçları.	41
3.7:	4a–d Bileşiklerin elementel analiz sonuçları.	55
3.8:	7 ve 8 Bileşiklerin elementel analiz sonuçları.	67
3.9:	9 ve 10 Komplekslerinin EDX element analiz sonuçları.	73
3.10:	2a–d ve 4a–d Bileşiklerinin absorbsiyon spektrumlarına çözücü etkisi.	76
3.11:	3, 2a–d ve 4a–d Bileşiklerinin termal analiz sonuçları.	83
3.12:	Bileşiklerin (7 ve 8) ve komplekslerin (9 ve 10) UV–Vis absorbsiyon spektrum değerleri.	89
3.13:	Bileşik 7 için Job's Yöntemi ile M/L oranının belirlenmesi.	91
3.14:	Bileşik 8 için Job's Yöntemi ile M/L oranının belirlenmesi.	92
3.15:	Kompleks 9 ve 10'un en kararlı halleri için hesaplanan toplam enerji değerleri.*	100
3.16:	Kompleks 9 ve 10'un bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (˚).	100
3.17:	Kompleks 9 ve 10'un ESR parametreleri.	103
3.18:	Bileşiklerin (2b, 5–8) ve komplekslerin (9, 10) termal analiz sonuçları.	105

1. GİRİŞ

Schiff bazları, kinetik ve termodinamik kararlılıkları, potansiyel fotoelektrik özellikleri nedeniyle en popüler organik bileşik sınıflarından biridir [1]-[6]. Klasik π-konjuge sistem içeren bis-aril Schiff bazları potansiyel optoelektronik özellikleri, [1], [2], [7], [8] sentezlerinin ucuz ve kolay olması, içerdikleri -CH=N- grubu sayesinde metallerle kompleks bileşikler verebilmesinden dolayı önemlidirler. Schiff bazları farklı metalleri koordine edebildikleri ve zengin koordinasyon kimyasına sahip oldukları için "özel ligandlar" olarak kabul edilirler [9]-[21]. Schiff bazı bakır komplekslerinin manyetizma, katalitik aktivite, korozyon önleyici, biyoinorganik materyal, antimikrobiyal, antifungal ve antikanser aktivite gibi birçok önemli kullanım alanı vardır [13]-[17], [19]-[25].

Heterosiklik anorganik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan siklofosfazenler, kararlı fosfor-azot iskeletine ve aktif fosfor-klor bağlarına sahiptirler [26]-[32]. Fosfor atomlarına bağlı klor atomlarının, organik ya da anorganik gruplarla yer değiştirme tepkimesi verebilmesi sebebiyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip fosfazen türevlerini sentezlemek mümkündür [31]-[40]. Siklofosfazen türevleri termal olarak son derece kararlı bileşiklerdir. Siklofosfazen çekirdeği inerttir, elektronik ve optik özellikleri sübstitüe olan gruplara bağlı olarak değişir [32], [34], [36]. Farklı özelliklere sahip bileşiklerin hazırlanmasına olanak sağlamalarından dolayı da siklofosfazen bileşikleri ilgi çekici olmuştur. Bu bakımdan, hem bilimsel çalışmalarda hem de teknolojinin ihtiyaç duyduğu ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanması araştırmalarında aktif olarak kullanılmaktadırlar [28], [29].

Son yıllarda Schiff bazı içeren bazı siklotrifosfazen türevleri sentezlenmesine rağmen özellikleri sistematik olarak araştırılmamıştır ve metal kompleksleri konusunda sınırlı çalışma vardır [41]-[47]. Farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri, multimodel ligand sistemleri oluştururlar [48]-[51]. Bu ligand sistemleri uygun metal tuzları ile reaksiyona girdiğinde, çeşitli bağlanma modellerine sahip metal kompleksleri elde edilir. Schiff bazları ve siklofosfazenleri bir araya getirmek suretiyle sahip oldukları özellikler birleştirildiğinde ve metal kompleksleri hazırlandığında, elde edilen yeni tip kompleks bileşiklerin de geniş bir uygulama alanına sahip olması beklenir.

Tez çalışmasında, Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri ve komplekslerinin elde edilmesi, karakterizasyonu, absorbans, manyetik ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Öncelikle, bu çalışmada bis-aril Schiff bazları hazırlandı, hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ve türevleri ile reaksiyonları gerçekleştirilerek yeni tip siklotrifosfazen-Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Daha sonra fosfazen halkası üzerinde bulunan Schiff bazı gruplarının koordinasyon yeteneğinden yararlanarak bakır (II) kompleksleri elde edildi ve absorbans, manyetik ve termal özellikleri incelendi.

Tez çalışmasının birinci kısımda, 4-amino fenol ile fenil halkasının *para* konumunda H, F, Cl ve Br gibi farklı uç gruplara sahip benzaldehit türevlerinin kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazları (**2a**–**d**) hazırlandı. Daha sonra, fonksiyonel -OH grubuna sahip Schiff bazlarının (**2a**–**d**), hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu, tamamen sübstitüe olmuş bir seri Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiği (**4a**–**d**), $N_3P_3[(OC_6H_4N{=}CH{-}C_6H_4R)_6]$ (R= H, F, Cl, Br) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR, element ve kütle analizleri, ^{31}P-NMR ve ^{1}H-NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. Ayrıca, **4a** ve **4b** bileşiklerinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle belirlendi.

Schiff bazları (**2a–d**) ve yapısı aydınlatılan Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) absorbsiyon özelliklerini incelemek için UV–Vis spektrofotometresinden yararlanıldı. Çözünürlüklerine bağlı olarak farklı çözücü sistemi ve konsantrasyonlarda absorbsiyon spektrumları alınan söz konusu bileşiklerin (**4a-d**), hem Schiff bazları hem de kendi aralarında UV–Vis elektronik absorbsiyon spektrumları karşılaştırıldı. Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a-d**) absorbans şiddetlerinin beklenildiği gibi arttığı gözlendi.

Schiff bazları (**2a-d**) ve Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a-d**), erime ve bozunma sıcaklıkları, kütle kaybı ve bozunmadan kalan madde miktarları, termal analiz yöntemleri olan DSC ve TGA ile incelendi. Siklotrifosfazenin Schiff bazları ile sübstitüe edilmesi sonucu hazırlanan **4a**–**d** bileşiklerinin Schiff bazı türevlerine kıyasla daha kararlı bir yapıya sahip olduğu görüldü.

Tez çalışmasının ikinci kısmında, metalin siklotrifosfazen halkası üzerinde bulunan Schiff bazları ile kompleksleşme modellerini daha kolay anlayabilmek için siklotrifosfazen halkasının üç fosfor atomundan önce ikisi, daha sonra biri, spiro konumunda 2,2'-bifenoksi gruplarıyla kapatıldı ve $N_3P_3[(O_2C_{12}H_8)_2Cl_2]$ (**5**) ve $N_3P_3[O_2C_{12}H_8(Cl)_4]$ (**6**) bileşikleri hazırlandı. Daha sonra, söz konusu **5** ve **6**

bileşiklerinin, Schiff bazı (**2b**) ile reaksiyonu sonucu sırasıyla, Schiff bazı sübstitüe siklotrifosfazen bileşikleri; $N_3P_3[(O_2C_{12}H_8)_2(OC_6H_4N{=}CH{-}C_6H_4F)_2]$ (**7**) ve $N_3P_3[O_2C_{12}H_8(OC_6H_4N{=}CH{-}C_6H_4F)_4]$ (**8**) sentezlendi. Yapıları aydınlatılan **7** ve **8** bileşikleri, $CuCl_2$ tuzu ile sırasıyla 1:1 ve 1:2 mol oranında etkileştirildi. Kompleksleşme reaksiyonları sonucu, bakır (II) metal kompleksleri (**9**, **10**) hazırlandı. Komplekslerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler (FT-IR, MALDI-TOF kütle spektrometresi, EDX haritalama analizi) kullanılarak karakterize edildi. Amorf yapıya sahip komplekslerin SEM ile yüzey görüntüleri alındı.

Bileşik (**7**, **8**) ve bakır (II) komplekslerinin (**9**, **10)** UV–Vis spektrumları alındığında, komplekslerin bileşiklerden farklı olarak, metalden liganda yük transfer geçişlerine (MLCT) karşılık gelen yeni absorbsiyon bandları içerdiği gözlendi. Job's yöntemine göre, Cu^{2+}–Bileşik **7** (0.50) ve Cu^{2+}–Bileşik **8** (0.66)'in absorbsiyon bandlarının maksimum değerlerinden, kompleks stokiyometrilerinin 1:1 ve 1:2 olduğu belirlendi. Bileşik **7** ve **8**'in $CuCl_2$ ilavesiyle spektrofotometrik titrasyon çalışmaları yapıldı, komplekslerin absorbans şiddeti ve absorbans bandlarındaki değişimlerden yararlanarak bağlanma modları tayin edildi.

Kompleks **9** ve **10**'un tek kristal incelemesine uygun kristal yapıları elde edilemediği için, konformasyon analizi ve geometrik optimizasyonları, DFT-B3LYP metodu ile 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı.

Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM) ile Cu (II) komplekslerinin manyetik moment ölçümleri alınarak manyetik özellikleri açıklandı. ESR ölçümleri de komplekslerin manyetik özelliklerini ve molekül geometrisini doğruladı.

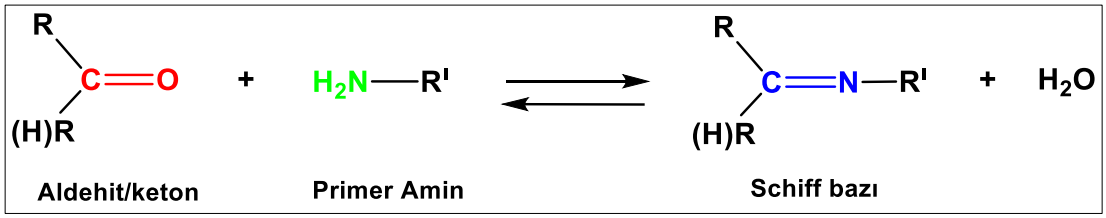
Bileşiklerin (**7**, **8**) ve bakır (II) komplekslerinin (**9**, **10)** sıcaklık artışına bağlı olarak termal kararlılıkları incelemek için DSC ve TGA/TG-DTA yöntemleri kullanıldı.

Hazırlanan komplekslerin, yapılan analizler ve ölçümler sonucunda, optik, elektrik ve manyetik malzemelerin hazırlanmasında kullanılma potansiyeline sahip bileşikler oldukları görüldü.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, primer aminler ile aldehit veya ketonların kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar (Şekil 2.1) [52]. Yapısında -CH=N- (imin) grubu bulunduran bu bileşikler RCH=NR^1 genel formülüyle gösterilir (R ve R^1 alkil veya aril sübstitüentlerdir). İmin bağının oluşumuna sıcaklık, pH, katalizör ve karbonil grubu içeren bileşiklerin oranı gibi faktörler etki eder [53]. Schiff bazları, ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları, kimyasal ve termal kararlılıklarının yüksek olması gibi sebepler nedeniyle organik kimyada en fazla sentezleri yapılan bileşik türü olarak karşımıza çıkar [6]. Bundan dolayı da bu bileşikler "ayrıcalıklı ligandlar" olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.1: Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi.

Schiff bazları, imin (-CH=N-) grubuna bağlı sübstitüentlere göre farklı özellikler gösterirler. Genellikle renkli ve saydam katılardır, erime noktaları orta derecelerdedir. Azot atomu üzerinde hidrojen içermedikleri için kararlı olan Schiff bazları, yapılarındaki imin grubundan dolayı zayıf bazik özellik gösterir. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler. -CH=N- sistemi ultraviyole alanda zayıf absorsiyon gösteren bir kromofordur [1].

Schiff bazları düşük pH'larda hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Primer amine bağlı en az bir tane ortaklanmamış elektron içeren elektronegatif atom varsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilir. Schiff bazlarında, azometin (-CH=N-) grubunun *syn* ve *anti* şeklinde iki izomeri vardır. Bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle izolasyonu hemen hemen imkânsızdır.

Bu yapıların önemli özelliklerinden birisi de içerdikleri -CH=N- grubu sayesinde potansiyel olarak ligand özelliğine sahip olmasıdır. -CH=N- grubundaki azot atomuna ait ortaklanmamış elektronları kolaylıkla bir metal atomuna sunarak kompleks oluştururlar. Azot atomu π-orbitalleri sayesinde metal iyonlarının d orbitalleri ile geri bağlanmaya uygun koordinasyon bölgesi oluşturabilir. Böylece bu grup hem σ-verici hem de π-verici ve π-alıcı özellik gösterebilmektedir.

Schiff bazları bağlı olduğu gruplara göre üzerinde NH, OH ve SH donör atomları bulundurabilir ve bu atomlar üzerinden kompleks oluşturabilir. Donör atomlarının türü/sayısı, metal atomunun yükü/çapı kompleks oluşumunu ve çeşitliliğini etkiler. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, pH, sıcaklık ve ligand/metal mol oranı gibi etkenler de oluşan kompleksin yapısı üzerinde etkilidir. Schiff bazları metal tuzları ile genellikle kendiliğinden reaksiyon verirken, bazı durumlarda komplekleşme reaksiyonlarının daha hızlı olması amacıyla trietilamin kullanılarak bazik ortam oluşturulur.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları; boyarmadde endüstrisi, elektronik endüstrisi, parfüm ve ilaç endüstrisi olmak üzere sıralanabilir [2], [54]-[56]. Ayrıca biyokimya alanında sentetik oksijen taşıyıcı [57], enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu [58], antitümör reaktif gibi özellikler gösterirken [3], [7], [59]-[61], analitik kimyada ise bazı metal iyonlarına karşı seçici davranarak spektrofotometrik analizlerde reaktif olarak kullanımları da söz konusudur [62], [63].

Schiff bazlarının, aromatik halkalarındaki sübstitüentlerin moleküler özellikleri üzerine etkisini gösteren bir çalışmada, sentezlenen yapıların kinetik ve termodinamik kararlılıkları, potansiyel fotoelektrik özellikleri incelenmiştir [6]. Klasik π konjuge sistemi içeren aril Schiff bazları, optik ve elektrokimyasal sensörlerin yanı sıra seçicilik ve hassasiyetin saptanmasını sağlamak amacıyla çeşitli kromatografik yöntemlerde kullanılır [64], [65].

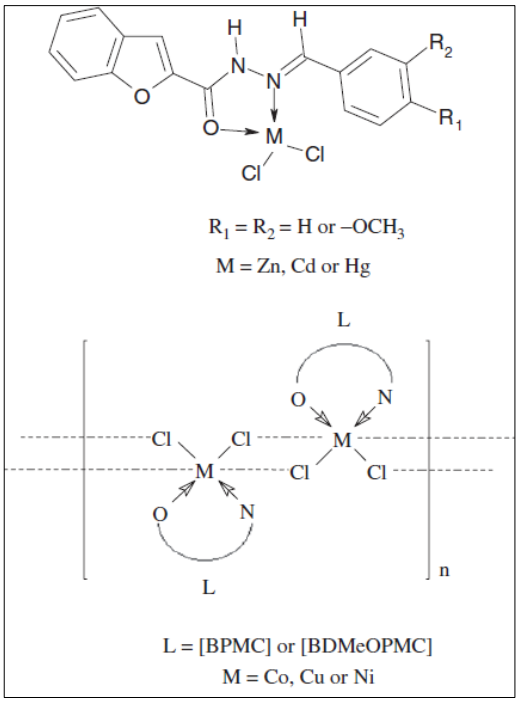
Schiff bazları, pH değişimleriyle renk değiştirebildikleri için pH sensörü olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Yapılan bir çalışmada, kinolin türevi Schiff bazının nehir suyu örneklerinden alınan numunelerde farklı pH bölgesini dedekte etmek amacıyla renk değişimlerinden yararlanarak bir prob geliştirilmiştir [66].

Schiff bazları farklı metalleri koordine edebildikleri ve zengin koordinasyon kimyasına sahip oldukları için birçok çalışmada ligand olarak kullanılmış ve çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik sistemler üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur [67]-[69]. Aromatik aminlerin

özellikle kemoterapi alanında antikanser aktivitesi göstermesi sebebiyle tıp dünyasındaki önemleri giderek artmıştır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanımları araştırılmıştır [56], [70].

Schiff bazlarının bakır kompleksleri, çeşitli hastalıklara karşı potansiyel ilaçlar olarak kullanılabilen önemli biyoaktif bileşiklerdir. Bakır atomunun farklı oksidasyon basamağına sahip koordinasyon bileşikleri; manyetizma, katalitik aktivite [15], [25], [71] korozyon önleyici [72], antikanser aktivitelerindeki [16], [17], [22] uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir.

Biyoaktif özelliklerini destekleyici nitelikte yapılan diğer bir çalışmada, benzofuran türevi Schiff bazının Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) metal kompleksleri hazırlanarak (Şekil 2.2), antifungal ve antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir [13].

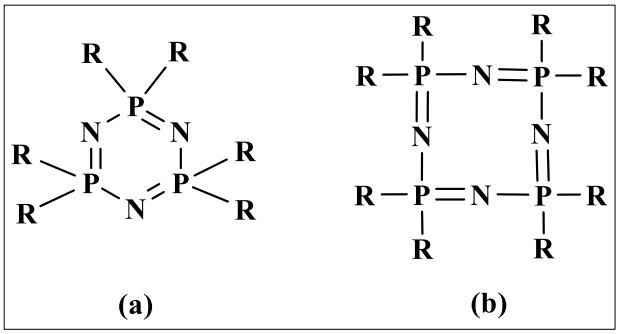


Şekil 2.2: Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleri.

Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu komplekslerin çoğu boyar madde özelliği de göstermektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino)fenolün Ni^{+2} ve Cr^{+3} ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği gösteren bileşiklerdir [54].

2.2. Siklofosfazenler

Yaklaşık 180 yıllık bir tarihe sahip olan siklofosfazenler istenilen gruplarla yer değiştirebilen aktif fosfor-halojen gruplarına sahip sağlam ve inert inorganik halkalardır. İnorganik heterosiklik bileşikler denildiğinde ilk akla gelen siklofosfazenler $(NPR_2)_n$ (n=3-7, R=halojen veya sübstitüe edildiğinde organik gruplar) kararlı yapıları, organik çözücülerdeki çözünme kabiliyetleri ve içerdikleri çoklu aktif fosfor-halojen bağları nedeniyle son derece ilgi çekici bileşiklerdir [26], [27]. Siklofosfazen bileşikleri içerisinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (a), $N_3P_3Cl_6$ (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (b), $N_4P_4Cl_8$ (tetramer) en yaygın olarak kullanılan iki türevdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: a) Trimer b) tetramerin genel gösterimi.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde siklofosfazenler üzerine birçok araştırma yapıldığı görülür [28]-[44]. Yapısındaki fosfor-halojen bağları sayesinde, siklofosfazen bileşikleri organik veya anorganik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek kısmi veya tamamen sübstitüe olmuş farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilen yeni tip heterosiklik bileşiklerin hazırlanmasına olanak sağlar. Örneğin, siklotrifosfazen halkasına farklı sayıda floresans grup bağlanarak değişik boyutlarda floresans özellikler gösterebilen bileşikler hazırlanabilir [73]-[75]. Dolayısıyla, istenilen farklı özelliklere sahip bileşiklerin hazırlanmasında kolaylık sağlamalarından dolayı siklofosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar önemlidir.

2.3. Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazenler

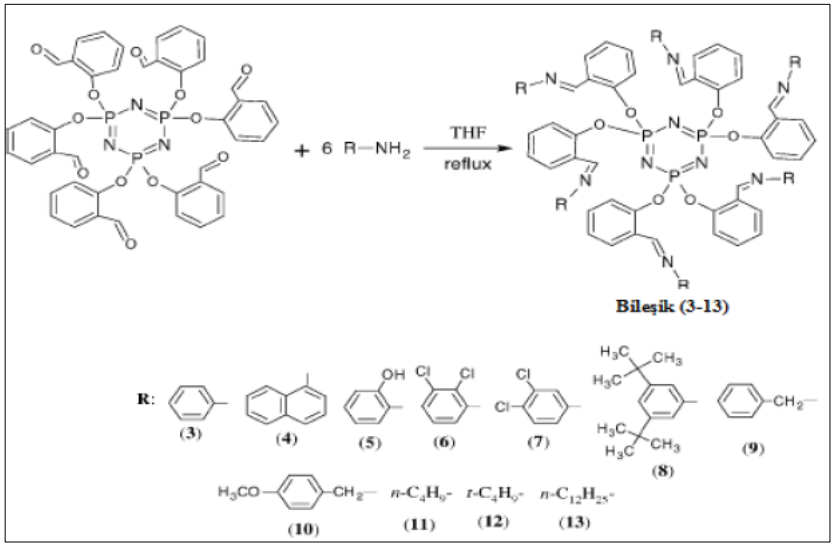
Siklotrifosfazen bileşikleri ile Schiff bazlarının reaksiyonları uzun yıllardan beri çalışılmaktadır. Schiff bazı (imin grubu) içeren siklotrifosfazen bileşikleri genel olarak üç şekilde sentezlenmektedir.

i) Aldehit grupları içeren siklotrifosfazenlerin primer aminlerle reaksiyonlarından [42], [44], [76]-[81].

ii) Yan grubu nitro olan sübstitüent içeren siklotrifosfazenlerin, nitro grubunun amine indirgenmesi ve daha sonra aldehit ile etkileştirilmesi sonucu [82].

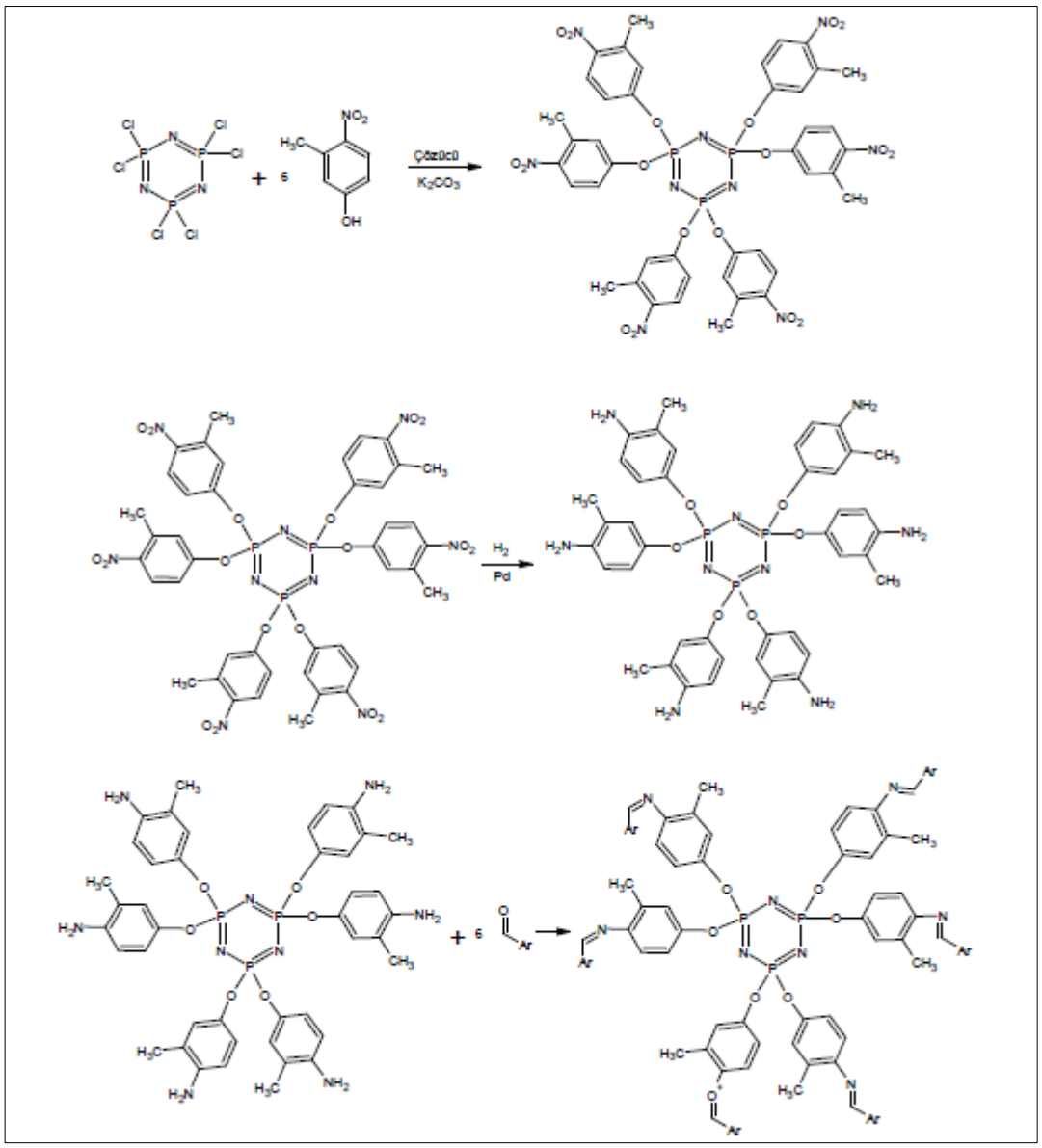
iii) Aldehit ve aminlerin reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazlarının siklotrifosfazen ile etkileştirilmesinden elde edilmektedir [35], [41].

Birinci sentez yöntemine örnek olarak, hekzaklorosiklotrifosfazenin salisilaldehit ile reaksiyonu sonucu tamamen sübstitüe, hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik, değişik aromatik ve düz zincirli primer amin grubu bulunduran reaktifler ile etkileştirilerek, Schiff bazı içeren siklotrifosfazen türevleri hazırlanmıştır (Şekil 2.4) ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir [81]. Yapılan bir başka çalışmada ise, tamamen sübstitüe Schiff bazı birimleri içeren bir seri organosiklotrifosfazen türevi sentezlenmiş, UV-Vis absorbsiyon ve floresans özellikleri araştırılmıştır [42].



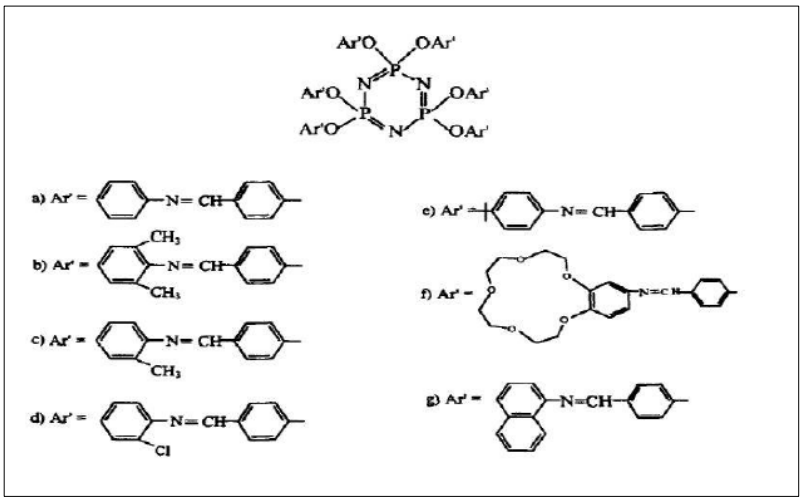
Şekil 2.4: Hekza(2-formilfenoksi)siklofosfazenin primer aminler ile reaksiyonları.

İkinci sentez yöntemi, üç aşamada gerçekleşmektedir. Örnek olarak, öncelikle yan grubunda nitro grubu bulunduran 4-nitro–3-metilfenolün hekzaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonundan hekza(4-nitro–3-metilfenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin elde edilmesi, akabinde nitro grubunun amine indirgenmesi sonucu hekza(4-amino–3-metilfenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin oluşması, son aşamada ise çeşitli aldehitler ile reaksiyonlarından tamamen Schiff bazı sübstitüe siklotrifosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.5) [82].



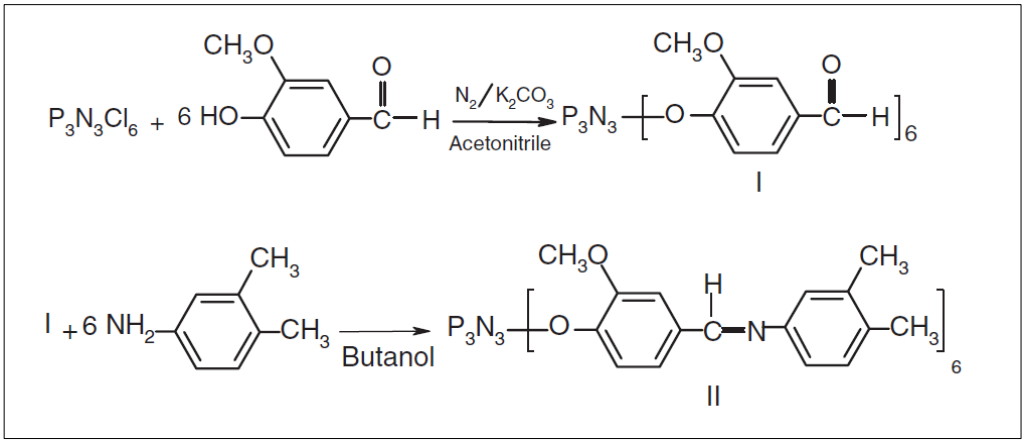
Şekil 2.5: Nitro grubu sübstitüent içeren siklotrifosfazenin, nitro grubunun amine indirgenmesi ve daha sonra aldehit ile reaksiyonundan sentezinin gerçekleştirilmesi.

Üçüncü yönteme ait yapılan çalışmada ise, 4-hidroksianilin ve 4-hidroksibenzaldehit türevi bileşiklerin etkileştirilmesi ile bir seri hidroksil grubu taşıyan Schiff bazı sentezlenmiş, sonrasında siklotrifosfazen bileşikleri ile reaksiyonlarından imino kromofor grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 2.6) [41].



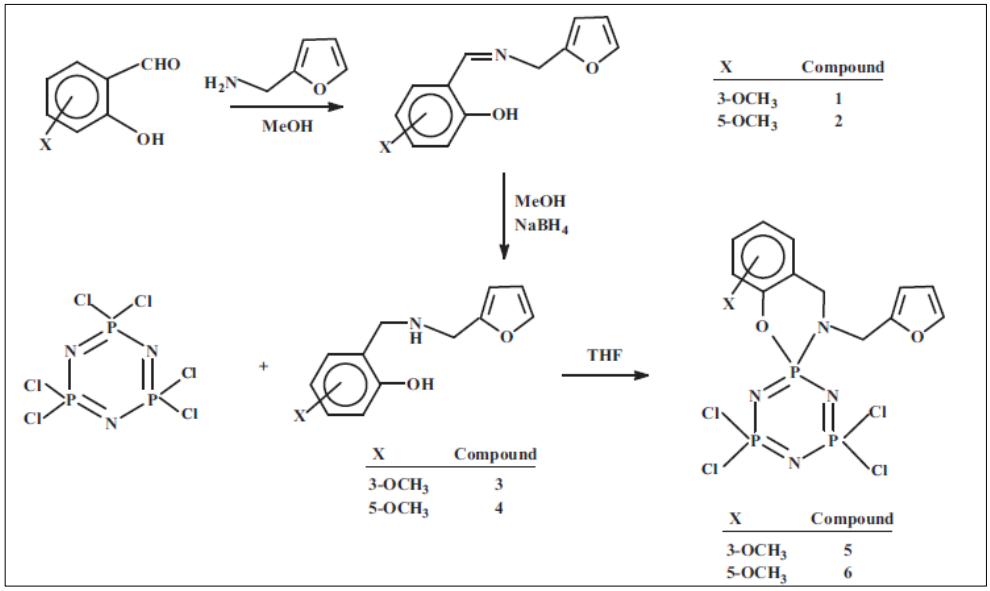
Şekil 2.6: İmino kromofor grubu içeren siklotrifosfazen bileşikleri.

Yapılan bir diğer çalışmada, hekzakis [2-metoksi-4-formilfenoksi]siklofosfazatrien bileşiği hazırlanarak, 3,4-dimetil anilinin ile bütanol içerisindeki gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu hekzakis[2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato]siklofosfazatrien bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.7) [44].



Şekil 2.7: Hekzakis [2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato]siklofosfazatrien bileşiğinin sentez şeması.

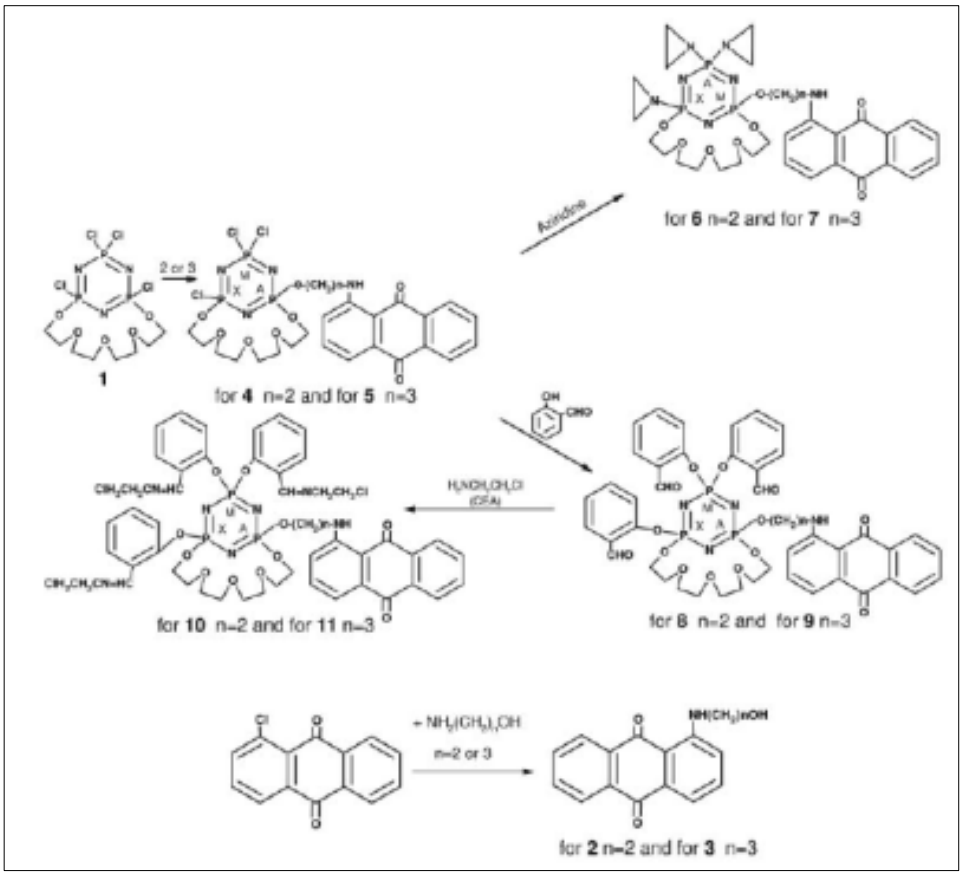
Schiff bazı içeren siklotrifosfazenlerin, geniş bir araştırma alanı da biyolojik aktivite çalışmaları üzerinedir. Yapılan bir çalışmada, dioksibifenil ve Schiff bazları içeren siklotrifosfazatrienlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştrilmiş, ardından biyolojik-farmakolojik değerlendirme çalışmaları yapılmıştır [83]. Yine başka bir çalışmada da poli(2-(2-aminoetoksi)etoksi/imidazol-4-karboksialdehit)fosfazenin biyolojik incelemeleri yapılmıştır [84]. Literatürde yer alan diğer bir çalışmada ise öncelikle, 2-furan-2-il-metilamin ile 2-hidroksi-3-metoksi ve 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit reaksiyonlarından elde edilen Schiff bazlarının indirgenmesi ile N/O donör tipi ligandlar sentezlenmiştir (Şekil 2.8), ardından bu ligandların trimer ile reaksiyonundan N/O spirosiklotrifosfazenler sentezlenerek, biyolojik özellikleri incelenmiştir [85].



Şekil 2.8: N/O donör tipi ligandların trimer ile reaksiyonu sonucu N/O spirosiklotrifosfazenlerin sentezi.

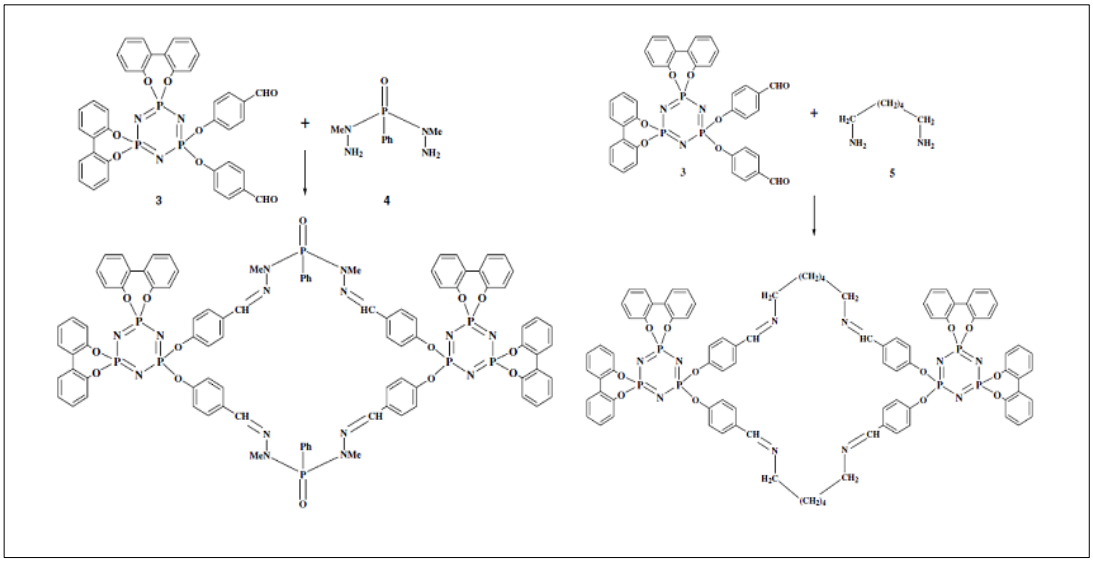
In vitro testlerinde, antibakteriyel özellikleri incelenen imino-amino grubu içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin çeşitli bakteri türlerine karşı pozitif sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Bu bileşiklerin, yeni metabolitler üretme potansiyeline sahip olduğu, farmakolojik testlerle de bulaşıcı hastalıklara karşı potansiyel ilaç olarak seçilebileceği öngörülmüştür [86]. Siwy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise 1,3-(oksitetraetilenoksi)siklotrifosfazen türevlerinin 2-kloroetilamin ve 2-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonu sonucu Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Ayrıca bu çalışmada siklotrifosfazenlerin

biyolojik aktivite çalışmaları yapılmıştır [87]. Yine aynı grup tarafından sentezlenen Schiff bazı içeren siklotrifosfazenlerin HL-60, HCV29T, A549 kanser hücrelerine karşı sitostatik aktivite incelemeleri gerçekleştirilmiştir [88].



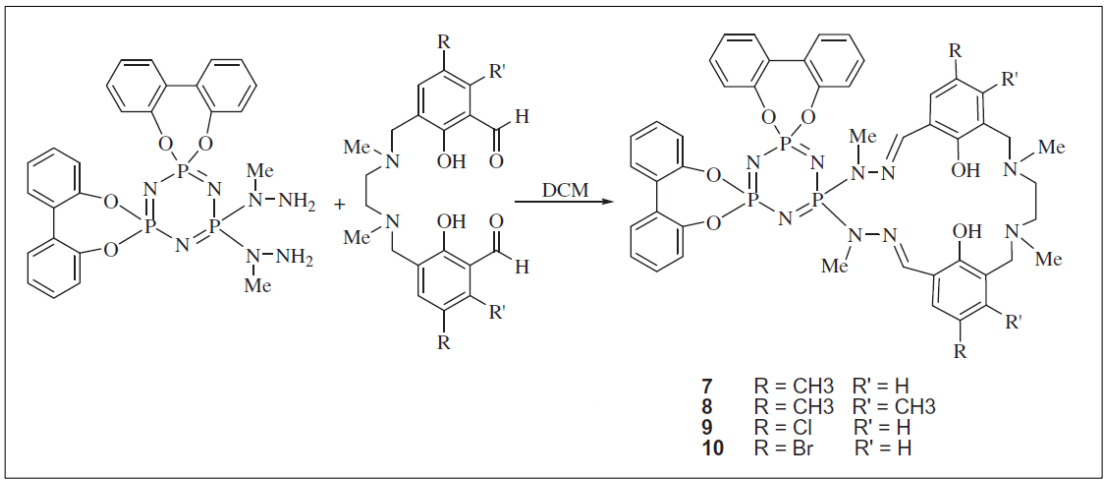
Şekil 2.9: Biyolojik aktivite çalışmaları için sentezlenen Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri.

2006 yılında Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, siklotrifosfazenin iki fosfor atomu aromatik bir diol olan 2,2'-bifenil ile sübstitüe edilerek geriye kalan bir fosfor atomu 4-hidroksi benzaldehit ile etkileştirilmiştir. $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)_2[\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}p\text{-}CHO]_2$ ile sırasıyla $PhP(O)[N(Me)NH_2]_2$ ve 1,6 diaminohekzan bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonlarından 36-6 ve 42-7 üyeli makrosiklik halka içeren siklotrifosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 2.10) [76].



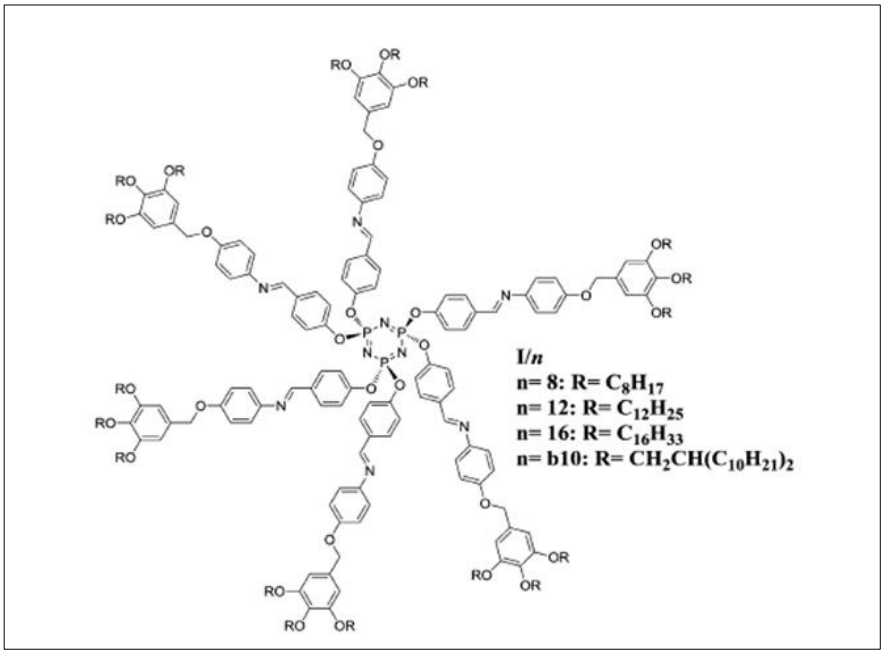
Şekil 2.10: 36-6 ve 42-7 üyeli makrosiklik halka içeren siklotrifosfazen bileşikleri.

Şekil 2.11'deki imin grubu içeren siklotrifosfazenler üzerine yapılan bir çalışmada, $N_3P_3(C_{12}H_8O_2)_2((N(Me)NH_2)_2$ siklotrifosfazen bileşiğinin N,N′-dimetil-etilendiamin-1,4-diildimetilen-bis(4-metil-2-formilfenol) ile kondenzasyonu sonucu 18-üyeli makrosiklik halka taşıyan ve imin grubu içeren bir seri *dispiro*-$N_3P_3(C_{12}H_8O_2)_2((N(Me)N{=}CH)_2N_4C_{20}H_{26})]$ siklotrifosfazen bileşikleri sentezlenmiştir [89].



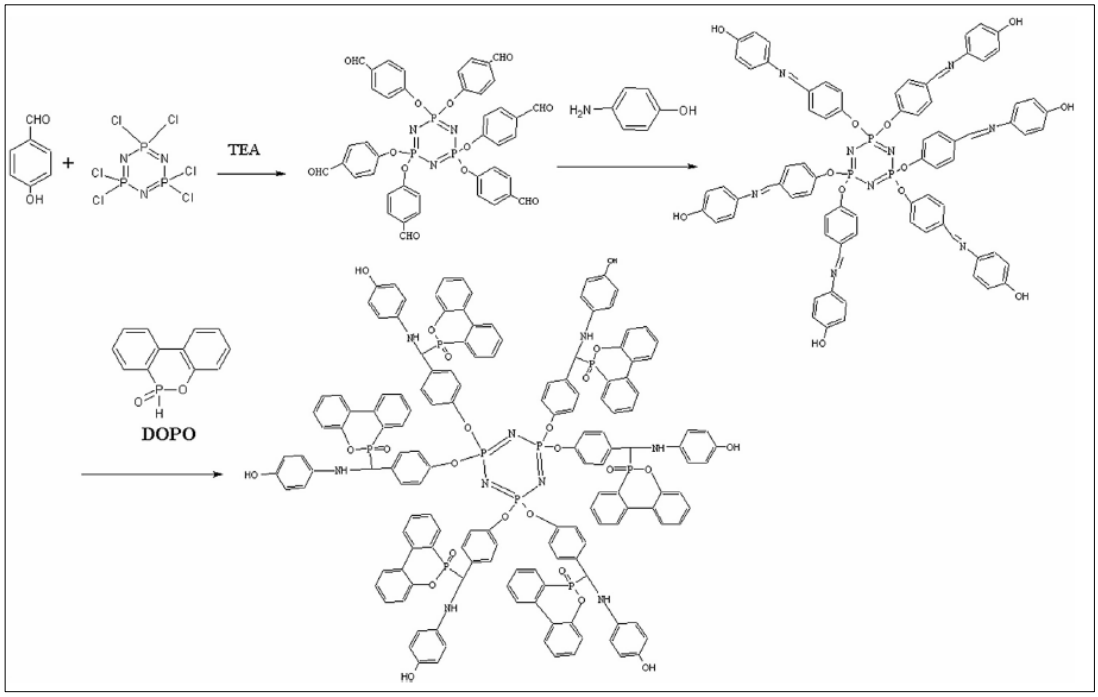
Şekil 2.11: 18-üyeli makrosiklik halka taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri.

2000 yılında Moriya ve grubu ilk kez mezomorfik davranış sergileyen Schiff bazı sübstitüe siklofosfazen bileşiklerini sentezlemiş ve siklotrifosfazen ile siklotetrafosfazen türevlerinin mezomorfik faz geçiş sıcaklıklarını karşılaştırmıştır [46]. Sıvı kristal çalışmalarında mezofaz geçiş davranışları üzerindeki etkileri incelemek amacıyla siklotrifosfazen halkasına bağlı olan Schiff bazı gruplarının faz geçiş sıcaklıkları araştırılmıştır [90]. Cheng ve grubunun 2013 yılında yapmış olduğu başka bir çalışmada, Schiff bazı birimlerinin yanyana gelmesi sonucu sıvı kristal özellik gösteren Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 2.12) [33].



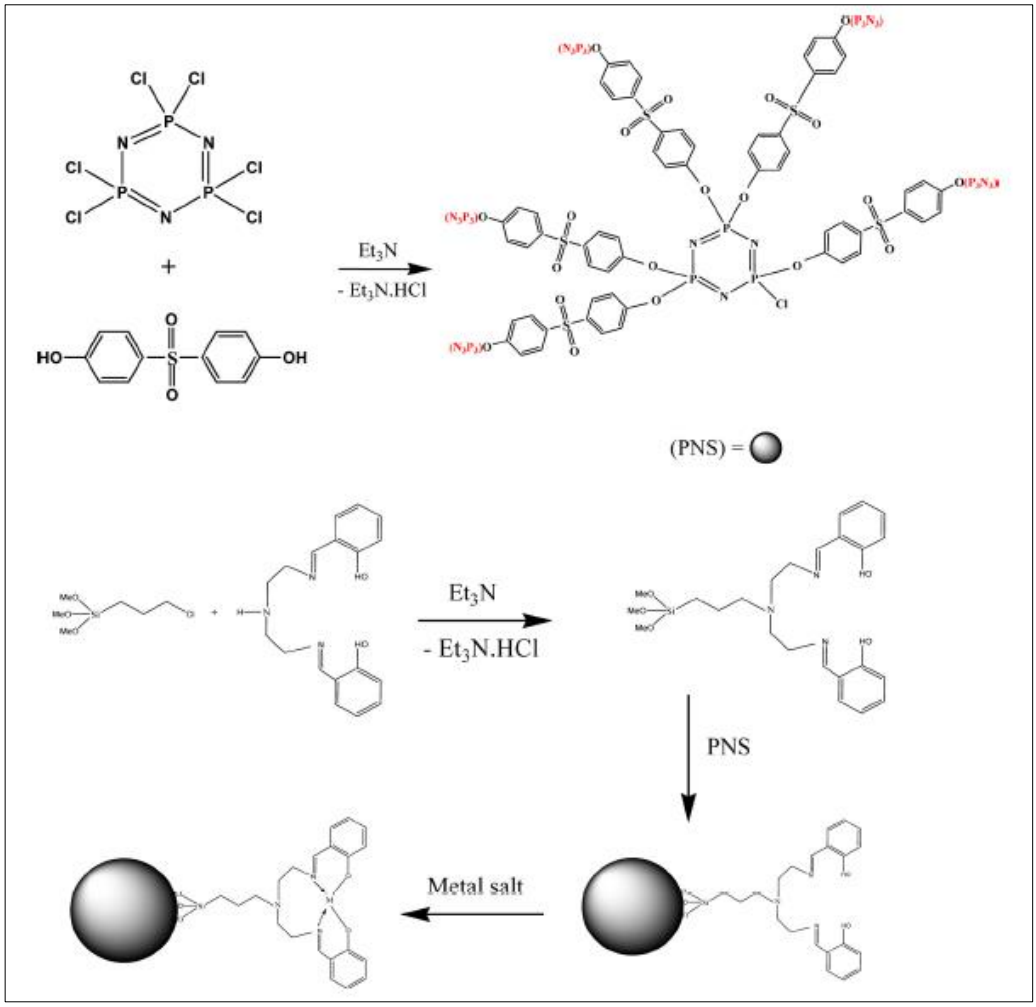
Şekil 2.12: Sıvı kristal özellik gösteren Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri.

Alev geciktirici materyallerin hazırlanmasına yönelik yapılan bir çalışmada (Şekil 2.13), Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiğine DOPO grubunun bağlanması sonucu yeni bir siklotrifosfazen türevi elde edilmiştir. Siklotrifosfazen çekirdeğinin çok sayıda aromatik halka içermesi ve DOPO grubu sayesinde yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir [91].



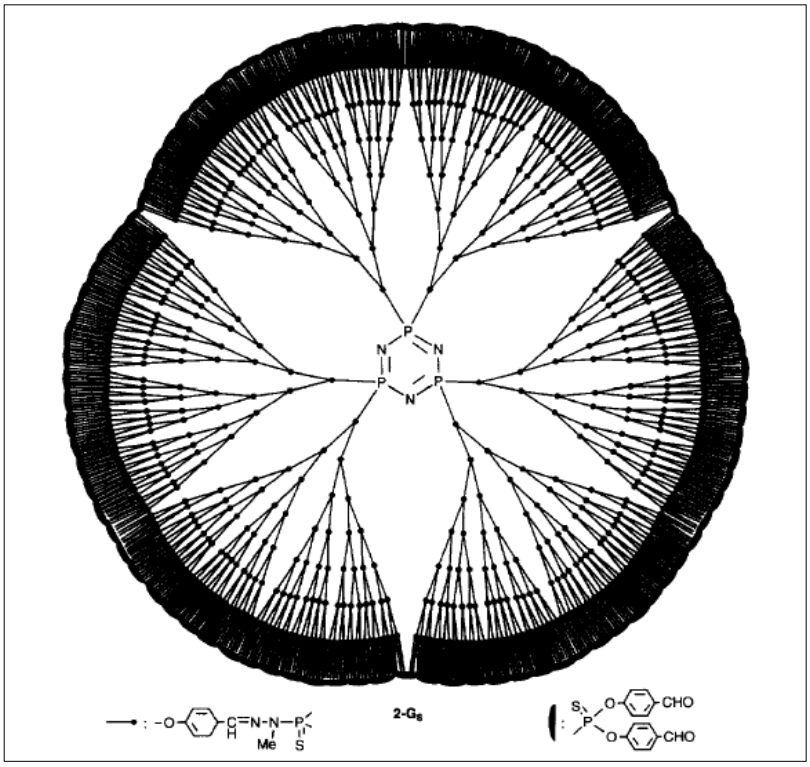
Şekil 2.13: DOPO grupları taşıyan siklotrifosfazenlerin gösterimi.

Metal katkılı nano materyellerin hazırlanması amacıyla, öncelikle 3-kloropropil trimetoksisilan ve N,N'-bis(salisiliden)dietilentriamin ile H_2 saldien (Schiff bazı) bileşiği hazırlanmıştır, akabinde siklotrifosfazen türevi PNS molekülü ile Schiff bazı etkileştirilerek, elde edilen organometalik türevinin Mn^{2+}, Ni^{2+} ve Zn^{2+} gibi metaller ile kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.14) [92].



Şekil 2.14: PNS–Si-Saldien(P_3N_3) ile M^{2+} komplekslerinin hazırlanması.

Siklotrifosfazen çekirdeğine sahip sekizinci jenerasyona kadar Schiff bazı siklotrifosfazen dendrimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.15). Bu dendrimer, iki reaksiyonun tekrarlanmasıyla sentezlenmiştir. Birinci basamakta 4-hidroksibenzaldehit'in siklotrifosfazen ile tamamen sübstitüe edilmesi, H_2N-N(Me)P(S)Cl_2 ile 4-hidroksibenzaldehit kondenzasyonu ile Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşiğinin elde edilmesi şeklindedir. İkinci basamakta Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşiğinin, 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonun tekrarlanması sonucu dendrimer yapısı ortaya çıkmıştır [93], [94].



Şekil 2.15: Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşiğinin dendrimeri.

2.4. Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazenlerin Metal Kompleksleri

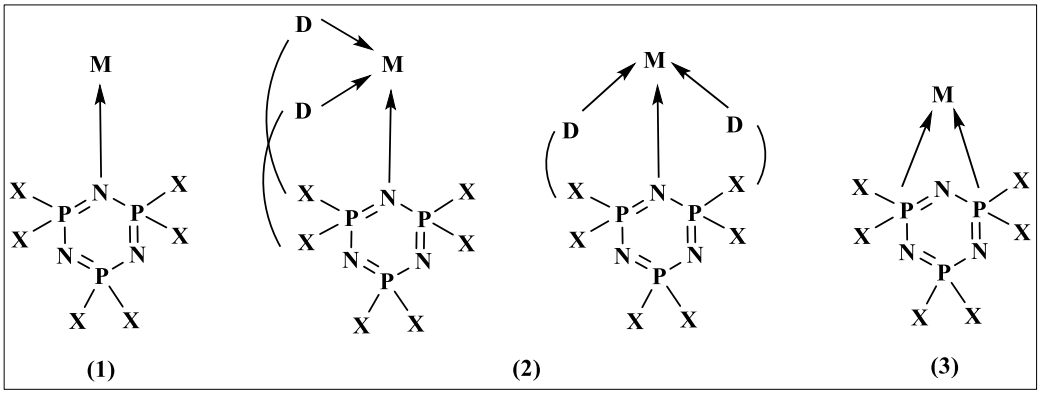
Siklofosfazenlerin koordinasyon kimyası ve organometalik kimyada ligand olarak kullanılması, son yıllarda ivme kazanan bir çalışma alanı olmuştur [31], [48]-[51], [95]-[104]. Siklofosfazenler, makromoleküler düzeyde yapılan çalışmalarda, çeşitli ligandların tasarımı, hazırlanması ve geçiş metalleri ile kompleks yapabilmesi için uygun sterik ve elektronik çevre oluşturabilir. Siklofosfazen halkası, azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeni ile Lewis bazı olarak davranıp, Lewis asitleri ile etkileşime girebildiği gibi, halkadaki fosfor atomlarına bağlanan ve uygun donör atomları içeren gruplar vasıtasıyla da ligand olarak davranarak metal kompleksleri oluşturulabilir [101]-[104].

Siklotrifosfazenler geçiş metalleri ile üç farklı yol ile koordinasyon bileşiği oluşturabilir (Şekil 2.16).

i) Metal atomunun direkt olarak halka azotu ile koordinasyonu [48], [102], [105]

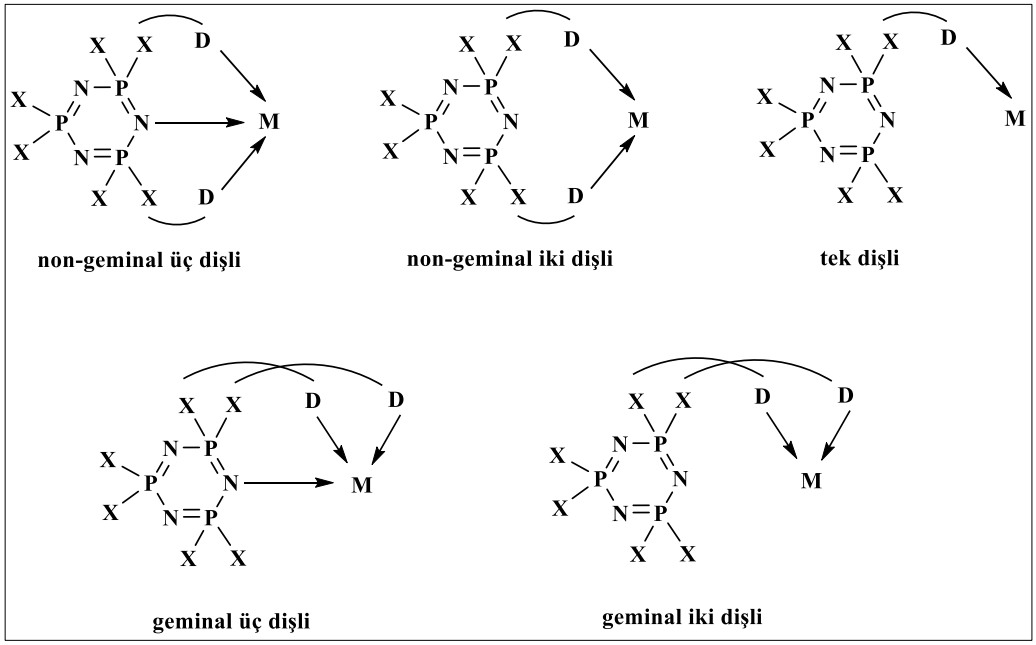
ii) Metal atomunun fosfor atomu üzerindeki sübstitüe grupların donör atomları ile koordinasyonu [48], [95], [96], [103], [104]

iii) Metal atomunun direkt olarak halkadaki fosfor atomu ile koordinasyonu [48], [106] şeklinde özetlenebilir.



Şekil 2.16: Metal atomunun siklotrifosfazen halkasına bağlanma yolları.

Siklotrifosfazen bileşikleri, sübstitüe gruplardaki azot atomları ile farklı yapıda ve özelliklere sahip kompleksler verebilirler. Literatürde; imidazol [107], pirazol [96], piridiloksi [97] ve Schiff bazı grupları [40] içeren siklofosfazen türevlerinin metal komplekleri hazırlanmıştır.



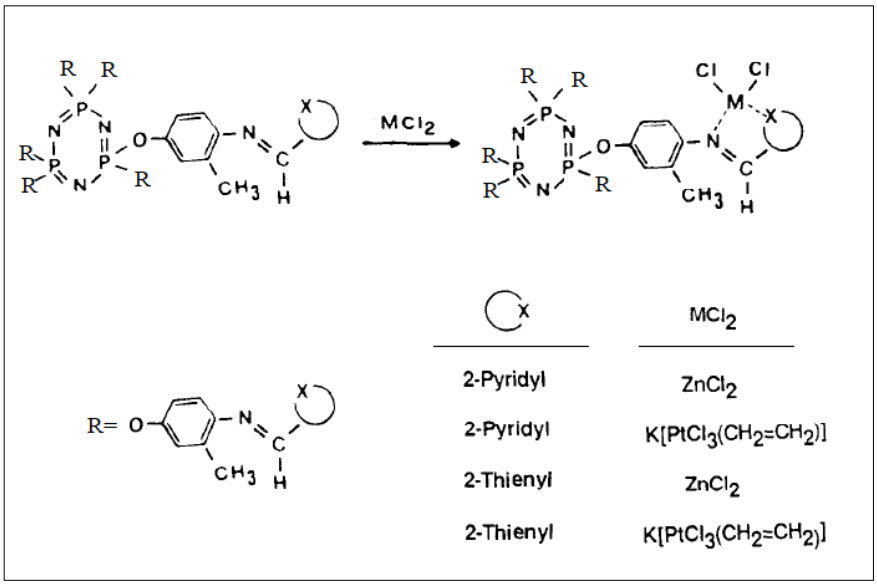
Şekil 2.17: Siklofosfazen halkasına bağlı geminal ve nongeminal ligand türlerinin olası bağlanma türleri.

Siklofosfazen halkasına ligandların bağlanması sonucu farklı türde yapılar ortaya çıkabilir (Şekil 2.17).

- *Gem* N_2: Aynı fosfor atomuna bağlı halka dışındaki azotların metal ile koordinasyonunu içerir.
- *Gem* N_3: Aynı fosfor atomuna bağlı halka dışındaki azot atomları ile halka azotunun metal ile koordinasyonunu içerir.
- *Non-gem* N: Tek fosfor atomu üzerindeki halka dışındaki azot atomunun metal ile koordinasyonunu içerir.
- *Non-gem* N_2: İki farklı fosfor atomu üzerindeki halka dışındaki azot atomlarının metal ile koordinasyonunu içerir.
- *Non-gem* N_3: İki farklı fosfor atomu üzerindeki halka dışındaki azot atomlarının ve siklofosfazen halkasının azotu ile metalin etkileşmesi sonucu oluşur.

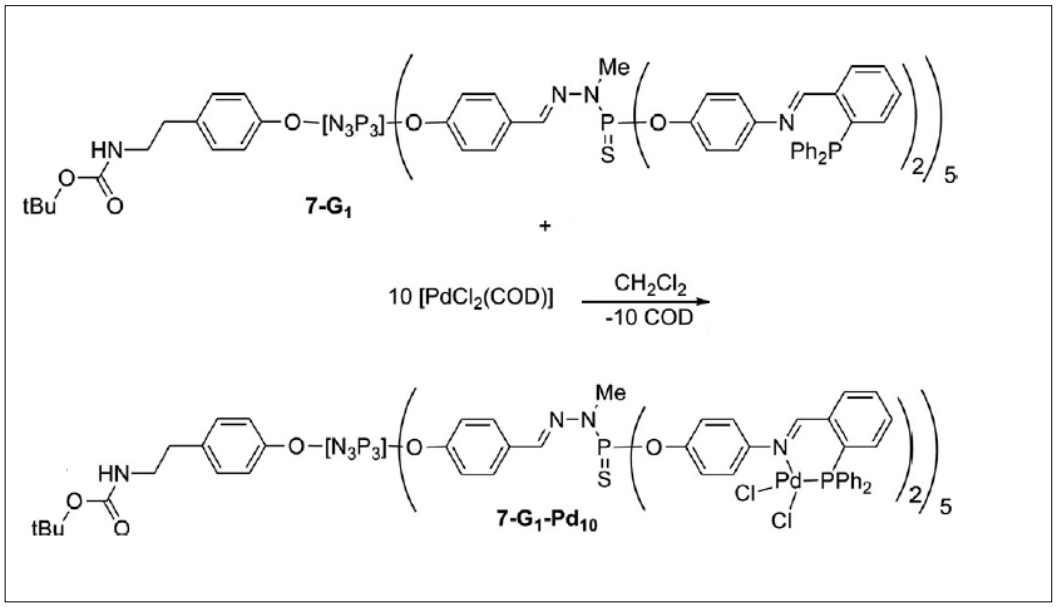
Schiff bazlarının siklotrifosfazen halkasına sübstitüe edilerek hazırlanan ligandların kullanıldığı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada, siklotrifosfazen bileşiğinin Schiff bazlarıyla tamamen sübstitüe bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin Zn (II) ve Pt (II) kompleksleri hazırlanarak (Şekil 2.18), elementel analiz ve FAB kütle spektroskopisiyle komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır [45].



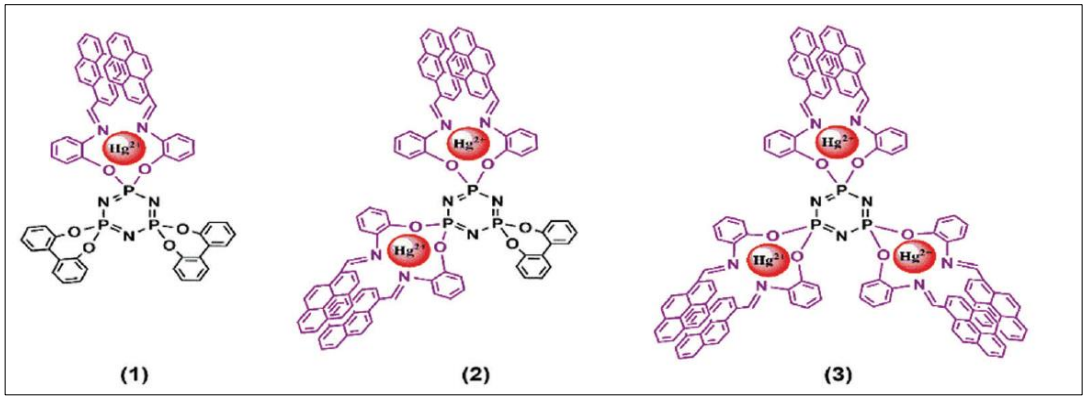
Şekil 2.18: Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin Zn (II) ve Pt (II) kompleksleri.

Difenil fosfino grupları sübstitüe Schiff bazı içeren AB_5 yapısında siklotrifosfazen dendrimerleri ve bunların Pd komplekslerinin hazırlandığı çalışma Tristany ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Şekil 2.19) [108].



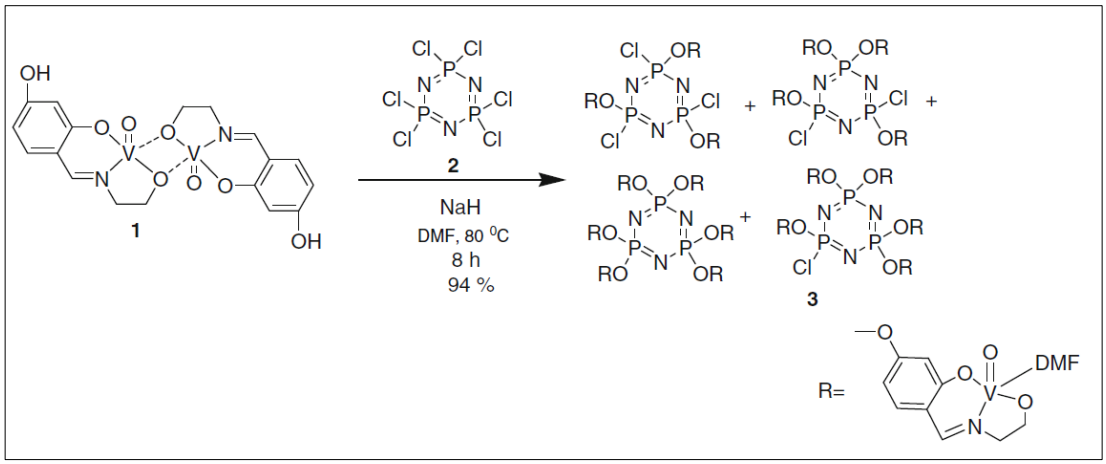
Şekil 2.19: 7-G_1 bileşiğinin Pd kompleksi.

Başka bir çalışmada, bis-, tetra- ve hekzakis- 2-(piren-1-ilmetilenamino)fenoksi birimleri (Schiff bazı) içeren siklotrifosfazen türevi bileşiklerinin, UV–Vis ve floresans spektroskopisiyle metal iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmış ve Hg (II) iyonuna karşı yüksek seçiciliğe sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 2.20). Böylece, bu bileşiklerin Hg (II) iyonuna karşı, hassas ve seçici özelliği "çıplak gözle görünebilme" gösteren floresans sensör sistemler olarak kullanılabileceği görülmüştür [35].



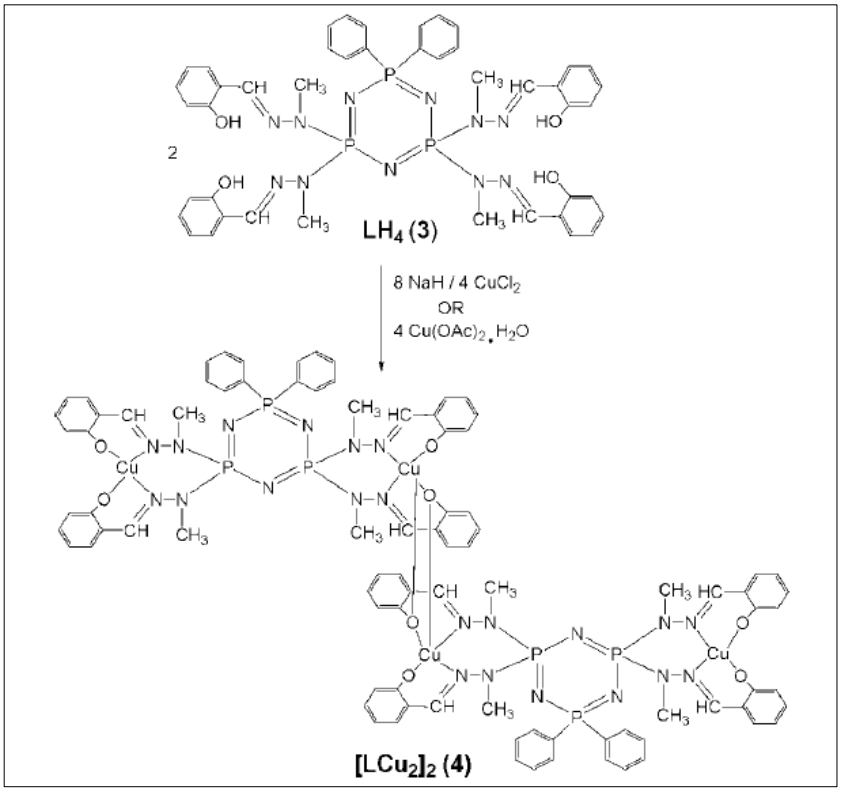
Şekil 2.20: Hg (II) kemosensörler için önerilen bağlanma mekanizması.

Khatri ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Okso-Vanadyum Schiff bazı içeren siklotrifosfazenlerin, naftol ve fenol türevlerinin, kinona oksidasyonunda güçlü bir heterojen katalizör olarak davrandıkları gözlenmiştir (Şekil 2.21) [43].



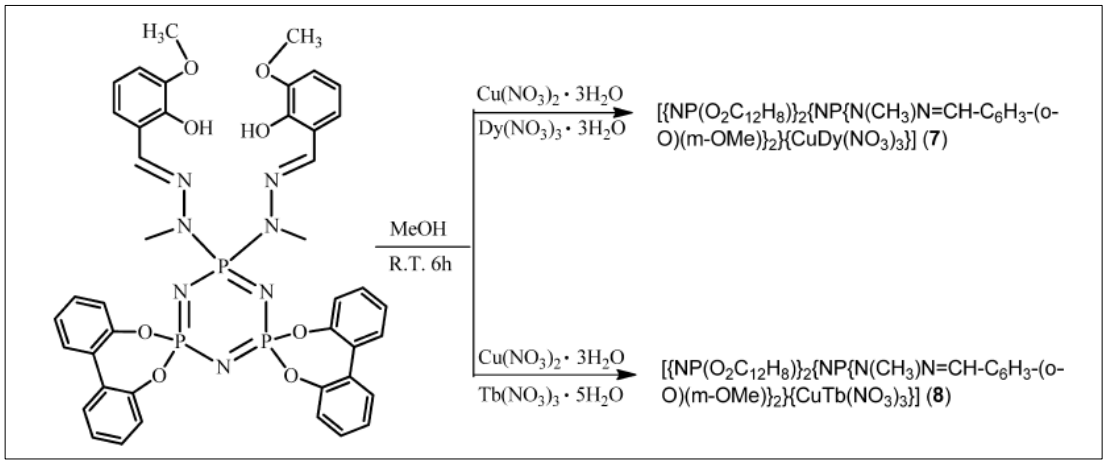
Şekil 2.21: Schiff bazı içeren siklotrifosfazenlerin Okso-Vanadyum kompleksleri.

Şekil 2.22'deki diğer bir çalışmada, *gem*-$N_3P_3Ph_2Cl_4$ bileşiği 1:4 mol oranında *N*-metilhidrazin ile sübstitüe edilerek *gem*-$N_3P_3Ph_2[N(Me)NH_2]_4$ bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra, reaktif olan -NH_2 gruplarının *o*-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu ise Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiği (LH_4) sentezlenmiştir. Söz konusu bileşiğin, susuz $CuCl_2$ tuzları ile kompleksleşme reaksiyonu sonucu, iki Cu atomu, ligandın O atomları ve imin grupları üzerinden koordine olmuştur. Ayrıca farklı ligandların Cu atomları arasında köprü yapması ile $[LCu_2]_2$ kompleksi oluşmuştur [40].



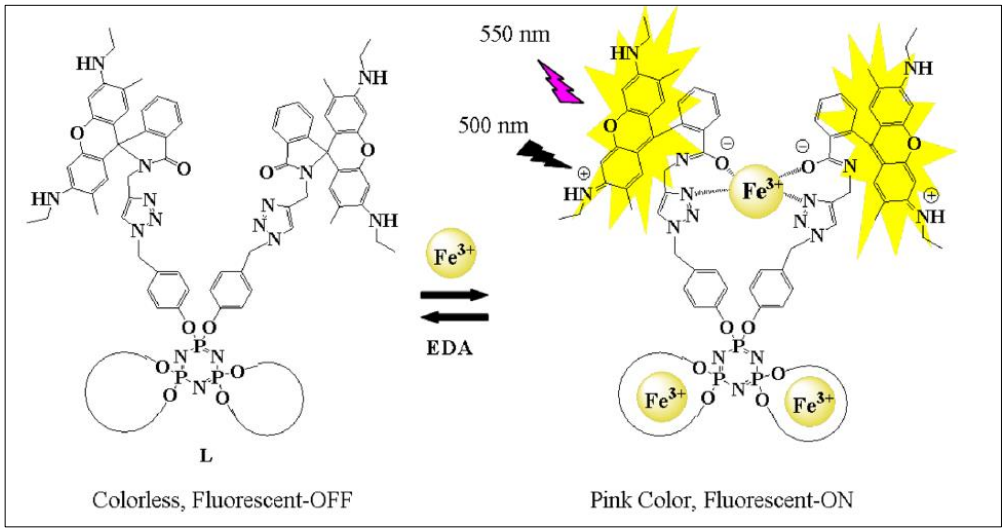
Şekil 2.22: Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiğinin köprülü Cu (II) kompleksi.

Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, *dispiro*-2,2-bifenilbishidrazit içeren hidrazon türevi siklotrifosfazen bileşiğinin geçiş metali iyonu/lantanit metal iyon çifti (Cu^{2+}/Dy^{3+}) ve ($Cu^{2+/}Tb^{3+}$) içeren dinükleer ve tetranükleer heterometalik kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.23) [109].



Şekil 2.23: (Cu^{2+}/Dy^{3+}) ve ($Cu^{2+/}Tb^{3+}$) heterometalik komplekslerinin sentez şeması.

Şekil 2.24'de gösterilen, hekzaazid sübstitüe siklotrifosfazen bileşiğinin rodamin 6G türevi bir alkin bileşiği ile klik reaksiyonu sonucu, siklotrifosfazen türevi bir ligand sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ligandın çeşitli metal iyonlarına karşı seçiciliği incelenmiş ve Fe^{3+} iyonlarına karşı seçici floresans sensör özellik gösterdiği bulunmuştur. L-Fe^{3+} iyonu arasında kompleks stokiyometrisi 1:3 (L/M) olarak bulunmuştur [110].



Şekil 2.24: Ligand-Fe^{3+} kompleksi için önerilen bağlanma mekanizması.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve BULGULAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)	Sigma-Aldrich	23,028-6	> 99.0 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf > 99.0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf > 95.0 %
n-Heptan	Merck	104379	Ekstra saf > 99.5 %
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için > 99.0 %
Etanol	Merck	107017	Sentez için > 99.0 %
Metanol	Sigma-Aldrich	179337	Sentez için ≥ 99.8 %
Aseton	Sigma-Aldrich	179973	Sentez için ≥ 99.5 %
Dötero kloroform ($CDCl_3$)	Merck	113420	NMR analizi için, 99.0%
Dötero dimetil sülfoksit (DMSO-d_6)	Sigma-Aldrich	156914	NMR analizi için, > 99.0 %
2,2'-bifenol	Sigma-Aldrich	115819	Sentez için 99.0 %
4-aminofenol	Sigma-Aldrich	A71328	Sentez için ≥ 98%
Benzaldehit	Sigma-Aldrich	801756	Sentez için
4-florobenzaldehit	Merck	818537	Sentez için
4-klorobenzaldehit	Merck	802453	Sentez için
4-bromobenzaldehit	Merck	804146	Sentez için
Bakır (II) klorür ($CuCl_2$)	Sigma-Aldrich	451665	Sentez için, susuz, ≥ 99.99

Tablo 3.1: Devam.

Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	209619	≥ 99.0 %
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60.0 %
Sodyum sülfat	Merck	106648	Susuz, min. 99.0 %
Ninhidrin	Sigma-Aldrich	151173	TLC analizi için, ≥98.0%
2-propanol	Merck	100995	TLC analizi için
Formik asit	Merck	100264	Sentez için, ≥ 98.0%
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında sentezlenen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar Tablo 3.2'de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Hassas Terazi	Kern PFB 600-2M	GTÜ
Elektrikli Ocak	Kumtel KH-7000	GTÜ
Etüv	Memmert UNB 500	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
X-Işını Difraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ

Tablo 3.2: Devam.

FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100	GTÜ
UV-Vis Spektrometresi	UV-NIR Shimadzu, 2101 PC	GTÜ
DSC 822, TGA/SDTA 851	Mettler Toledo	GTÜ
Elementel Analiz	Philips XL 30 SFEG EDAX	GTÜ
Elementel Analiz	Elementar Vario MICRO Cube	Kırıkkale Üniversitesi
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Philips FEI 30 SFEG	GTÜ
VSM	VSM Quantum Design PMS9T	GTÜ
Jeol Elektron Spin Rezonans Ölçüm Cihazı (ESR)	JESFA300	GTÜ

3.3. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon ortamından ürünlerin ayrılmasında, ince tabaka kromatografisi ve kolon kromotografisi teknikleri kullanıldı. İzole edilen ürünler uygun saflaştırma yöntemleri (Çöktürme, kristallendirme, süblimleştirme v.b) ile saflaştırıldı.

3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen, *n*-hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan bir çözücü karışımında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Elde edilen ninhidrin çözeltisi TLC analizlerinde belirteç olarak kullanıldı.

3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması

Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Argon atmosferinde bekletilen THF, reaksiyon için gerekli miktarda distillenerek taze olarak kullanıldı.

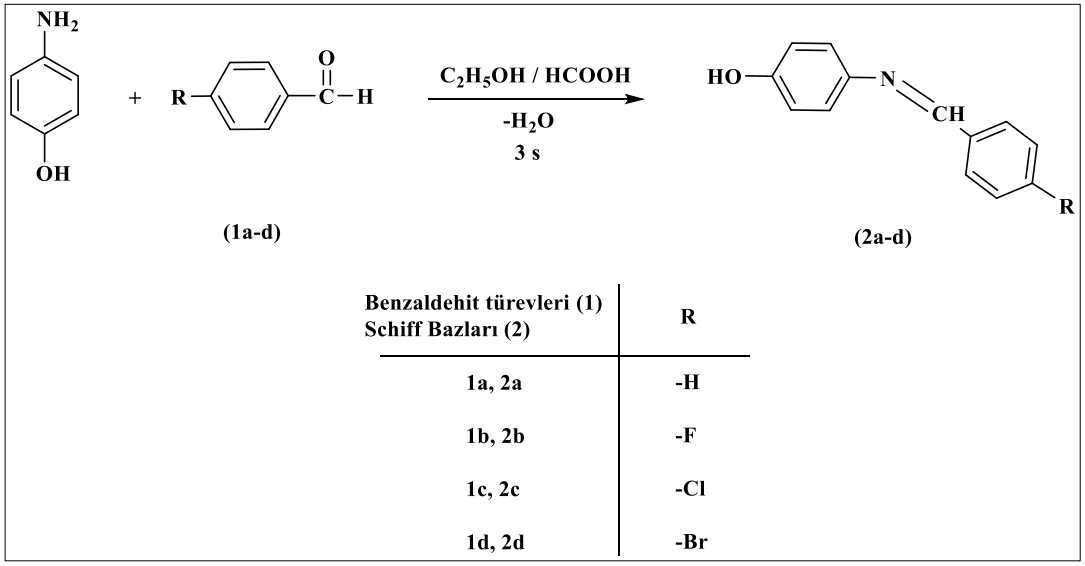
3.3.4. Kuru Etanol ve Metanol'ün Hazırlanması

Etanol ve metanol gibi yüksek polar alkol bileşiklerinin kurutulmasında ve havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile moleküler sieve (0,48 nm) kullanıldı. 150 ˚C'de 2 saat ısıtılan moleküler sieve, etanol ve/veya metanol çözücülerine ilave edildi. 1 gün oda sıcaklığında, moleküler sieve üzerinde bekletilen etanol ve/veya metanol gerekli işlemler için kullanıldı.

3.4. Sentezler

3.4.1. 2a–d Bileşiklerinin Sentezi

Bileşik **2a**–**d** literatür verilerine göre sentezlendi [1], [111].



Şekil 3.1: Bileşik **2a**–**d**'nin genel sentez şeması.

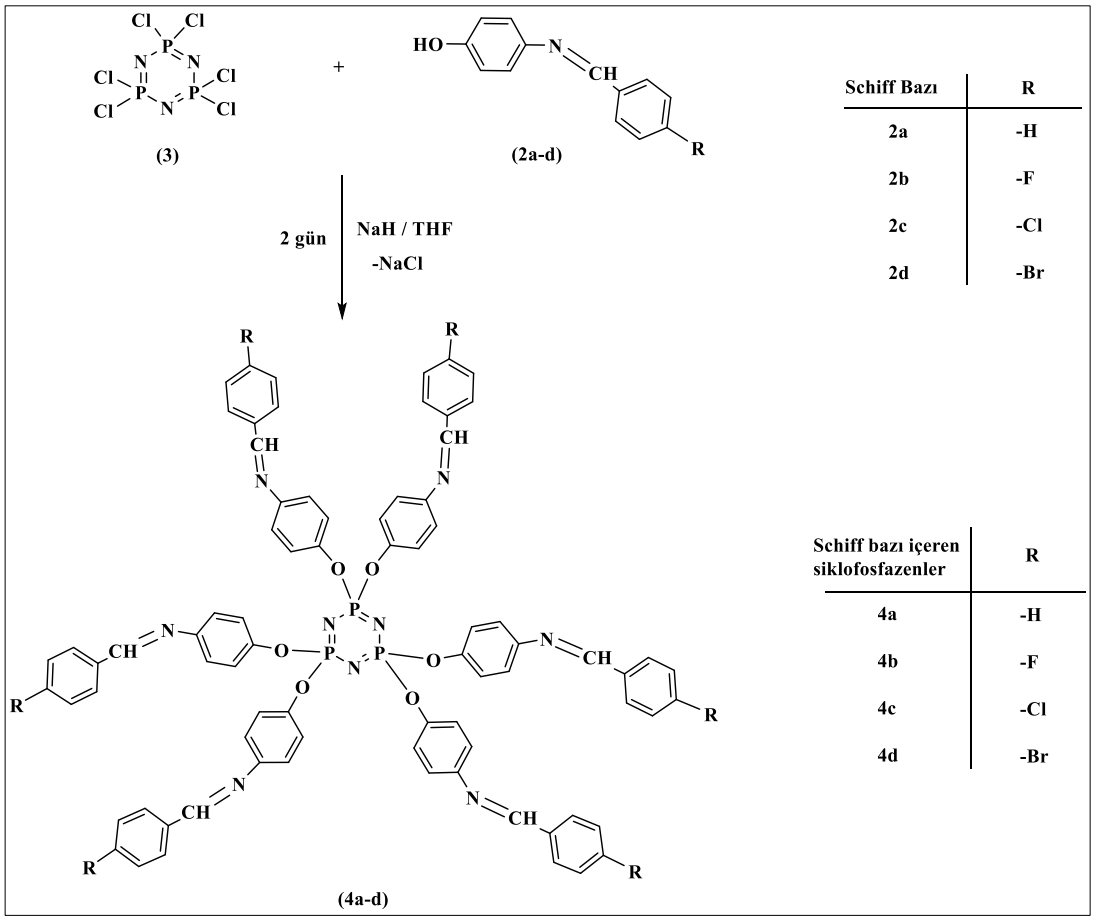
2a–**d** bileşiklerinin (Şekil 3.1) sentez yöntemi, **2a** bileşiği üzerinden örnek verilerek sentez, ayırma ve saflaştırma işlemleri aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan reaktiflerin miktarları, elde edilen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları Tablo 3.3'de verilmiştir.

250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, 4-aminofenol (5.0 g; 45.8 mmol) 75 mL etanolde çözüldü. Reaksiyonun katalizlemesi için 1-2 damla formik asit ilave edildi. Benzaldehit (5.61 mL; 55.0 mmol) aromatik amin çözeltisinin üzerine argon atmosferi altında yavaşça eklendi. Reaksiyon çözücünün kaynama noktasında (78 ˚C) geri soğutucu altında 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımında 4-aminofenol bileşiğinin tamamen bittiği TLC tekniği ile (*n*-hekzan:Etil asetat (3:1) çözücü sisteminde) tespit edildiğinde reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü (etanol) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı etanolde kristallendirilerek Schiff bazı (**2a**) (6.98 g, 77 %, e.n: 187 ˚C) izole edildi.

Tablo 3.3: Bileşik **2a–d**'nin hazırlanmasında kullanılan reaktiflerin miktarları, sentezlenen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları.

4-aminofenol		Benzaldehit türevleri			İzole edilen Schiff bazları			
g	mmol	Bileşik No	mL, g	mmol	Bileşik No	g	Verim (%)	e.n. (ºC)
5.00	45.8	**1a**	5.61 mL	55.0	**2a**	6.98	77	187
5.00	45.8	**1b**	5.90 mL	55.0	**2b**	8.13	82	153
5.00	45.8	**1c**	7.73 g	55.0	**2c**	8.81	83	184
5.00	45.8	**1d**	10.17 g	55.0	**2d**	9.61	76	207

3.4.2. 4a–d Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 3.2: Bileşik **4a-d**'nin genel sentez şeması.

4a–d bileşiklerinin (Şekil 3.2) kullanılan sentez yöntemi, ayırma ve saflaştırma işlemleri **4a** bileşiği üzerinden örnek verilerek aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan reaktiflerin miktarları, elde edilen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları Tablo 3.4'de verilmiştir.

100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, Schiff bazı (**2a**) (2.13 g; 10.8 mmol) 10 mL THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH'ın (0.45 g; 10.8 mmol; % 60) 5 mL'lik THF çözeltisi reaksiyon ortamına yavaşça ilave edildi. Son olarak 5 mL THF içerisinde çözünmüş trimer (**3**) (0.40 g; 1.2 mmol) damlatma hunisi ile reaksiyon çözeltisine argon atmosferi altında yavaşça damlatıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile *n*-hekzan:THF (3:2) çözücü sisteminde kontrol edilerek 2 gün geri soğutucu altında, çözücünün kaynama noktasında (66 ˚C), (^{31}P NMR spektroskopisi ile başlangıç maddesinin ve kısmi sübstitüe ürünlerinin kalmadığının belirlenmesi) manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı DCM'de çözülerek, DCM/Su sisteminde ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Birleştirilen DCM fazları, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen derişik hale getirilen DCM fazı, soğuk *n*-hekzan içerisine yavaş yavaş damlatılarak çöktürme işlemi yapıldı. Çöktürme işlemi sonucu oluşan beyaz katılar siyah bantlı süzgeç kâğıdından süzüldü ve etanol ile yıkandı. Kurutulan toz bileşik **4a** (1.04 g, 66 %, e.n: 175 ˚C), *n*-heptan:THF (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saf olarak izole edildi.

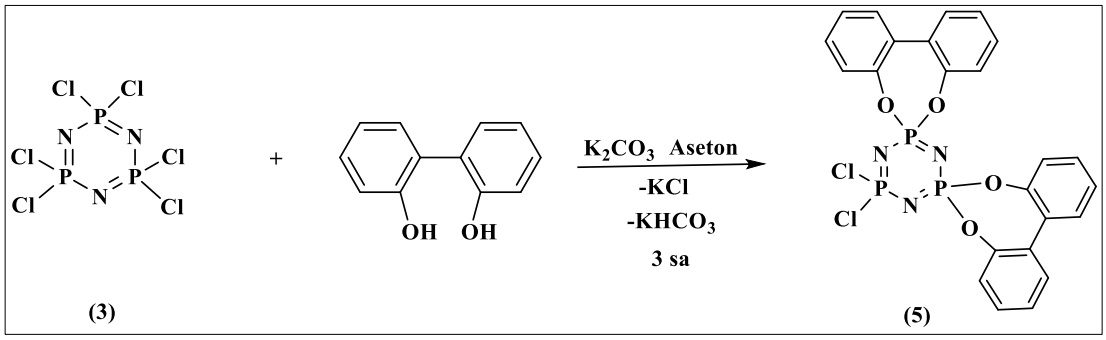
Tablo 3.4: Bileşik **4a–d**'nin hazırlanmasında kullanılan reaktiflerin miktarları, sentezlenen bileşiklerin miktarları, verimleri ve erime noktaları.

Trimer		Schiff Bazı türevleri			NaH		İzole edilen Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri			
g	mmol	Bileşik No	g	mmol	g	mmol	Bileşik No	g	Verim (%)	e.n. (ºC)
0.40	1.2	**2a**	2.13	10.8	0.45	10.80	**4a**	1.04	66	175
0.40	1.2	**2b**	2.32	10.8	0.46	10.80	**4b**	1.03	61	211
0.40	1.2	**2c**	2.50	10.8	0.47	10.80	**4c**	1.18	65	239
0.40	1.2	**2d**	2.98	10.8	0.48	10.80	**4d**	1.33	62	262

Tüm reaksiyonlar aynı reaksiyon şartlarında gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımlarının tümü TLC ile *n*-hekzan:THF (3:2) çözücü sisteminde kontrol edildi. Bileşik **4a** *n*-heptan:THF (2:1) çözücü sistemiyle, bileşik **4b** *n*-hekzan:DCM (2:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşik **4c** ve bileşik **4d** beyaz toz katı olarak elde edildi.

3.4.3. 5 Bileşiğinin Sentezi

Bileşik **5** literatür verilerine göre sentezlendi [112].

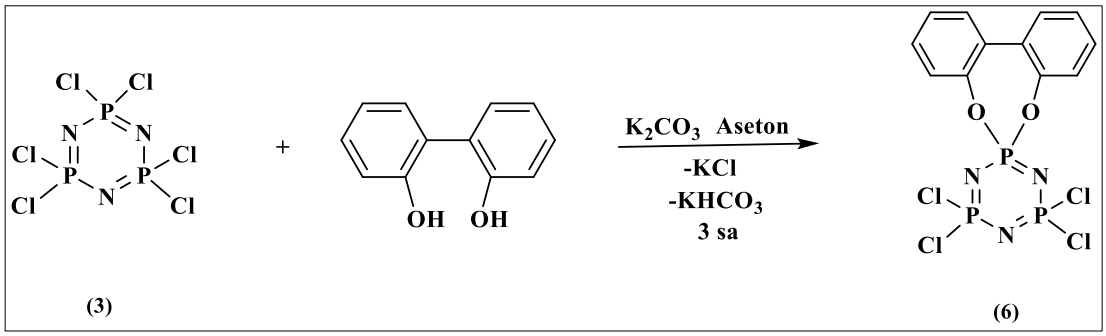


Şekil 3.3: Bileşik **5**'in sentez şeması.

100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, trimer (**3**) (2.00 g; 5.8 mmol) 40 mL aseton içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla K_2CO_3 (3.18 g; 23.0 mmol) ve bifenil 2,2'-diol (2.14 g; 11.5 mmol) eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında argon atmosferi altında manyetik karıştırıcı yardımıyla 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oluşan KCl ve $KHCO_3$ tuzunu uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı DCM'de çözülerek, DCM/Su sisteminde ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Birleştirilen DCM fazları, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda derişik hale getirilen DCM fazı, silikajel (0.063-0.200 mm, 150 g) ile doldurulmuş kolona yüklenerek (1.5 cm, 110 cm), *n*-hekzan-DCM (3:2) çözücü sistemi ile bileşik **5** (3.00 g, 90 %, e.n: 309 ˚C) beyaz katı olarak izole edildi.

3.4.4. 6 Bileşiğinin Sentezi

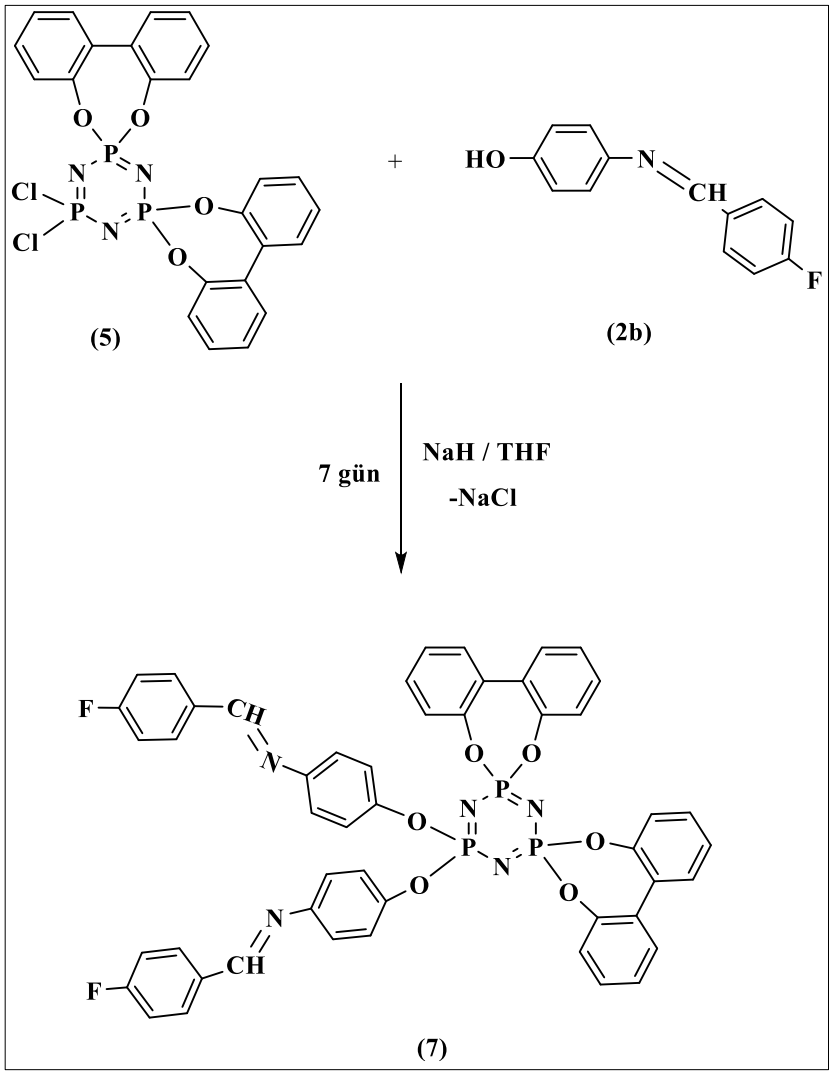
Bileşik **6** literatür verilerine göre sentezlendi [112].



Şekil 3.4: Bileşik **6**'nın sentez şeması.

100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, trimer (**3**) (2.00 g; 5.8 mmol) 40 mL aseton içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla K_2CO_3 (1.59 g; 11.52 mmol) ve bifenil 2,2'-diol (1.07 g; 5.76 mmol) eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında argon atmosferi altında manyetik karıştırıcı yardımıyla 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oluşan KCl ve $KHCO_3$ tuzunu uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (aseton) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı DCM'de çözülerek, DCM/Su sisteminde ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Birleştirilen DCM fazları, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda derişik hale getirilen DCM fazı, silikajel (0.063-0.200 mm, 150 g) ile doldurulmuş kolona yüklenerek (1.5 cm, 110 cm), *n*-hekzan-DCM (3:2) çözücü sistemi ile bileşik **6** (2.02 g, 75 %, e.n: 192 ˚C) beyaz katı olarak izole edildi.

3.4.5. 7 Bileşiğinin Sentezi

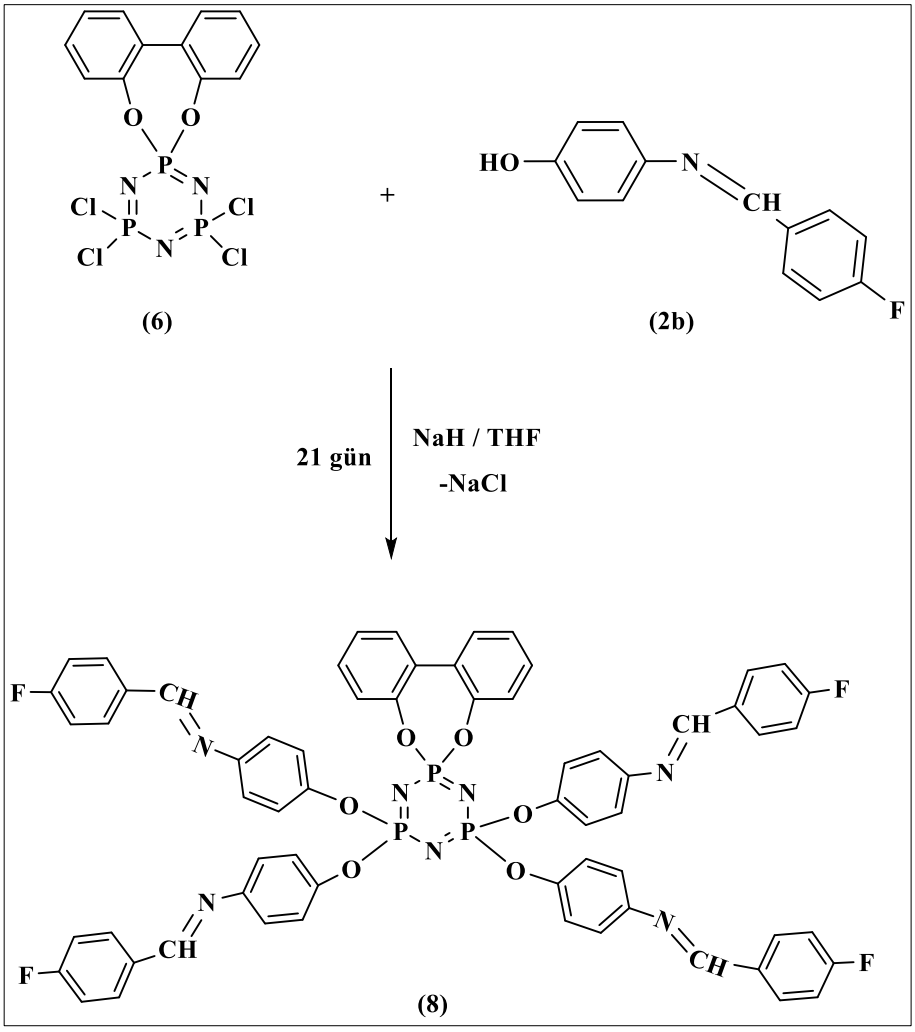


Şekil 3.5: Bileşik **7**'nin sentez şeması.

100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, Schiff bazı (**2b**) (0.75 g; 3.48 mmol) 15 mL THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH'ın (0.14 g; 3.48 mmol; % 60) 10 mL'lik THF çözeltisi reaksiyon ortamına yavaşça ilave edildi. Son olarak *dispiro*-siklotrifosfazen bileşiği (**5**) (0.50 g; 0.87 mmol) 10 mL THF içerisinde damlatma hunisi ile reaksiyon çözeltisine argon atmosferi altında yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile *n*-hekzan:THF (1:1) çözücü sisteminde kontrol edilerek 7 gün geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında (66 ˚C) manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Başlangıç maddesinin ve kısmi sübstitüe ürünlerin kalmadığını belirlemek amacıyla, reaksiyonun ilerleyişi ^{31}P NMR spektroskopisi ile de takip edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı, oluşan

NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı DCM'de çözülerek, DCM/Su sisteminde ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Birleştirilen DCM fazları, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen derişik hale getirilen DCM fazı, soğuk *n*-hekzan içerisine yavaş yavaş damlatılarak, çöktürme işlemi yapıldı. Çöktürme işlemi sonucu oluşan beyaz katılar siyah bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve etanol ile yıkandı. Bileşik **7** (0.71 g, 63 %, e.n: 116 ˚C) beyaz katı şeklinde saf olarak izole edildi.

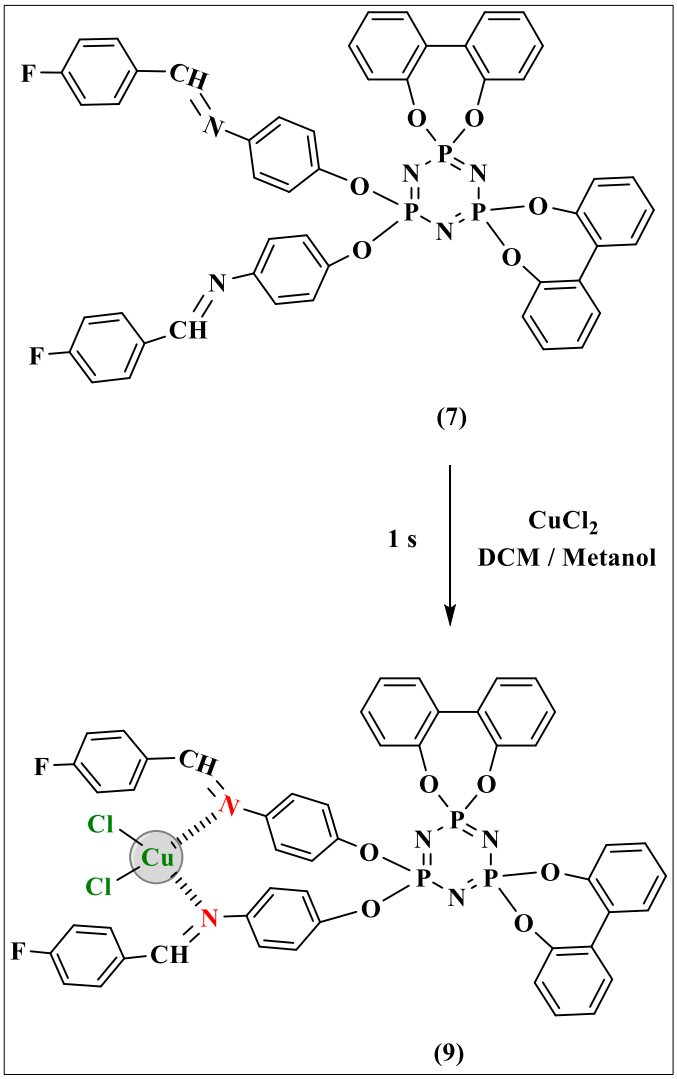
3.4.6. 8 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.6: Bileşik **8**'in sentez şeması.

100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, Schiff bazı (**2b**) (1.87 g; 8.64 mmol) 15 mL THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH'ın (0.35 g; 8.64 mmol; % 60) 10 mL'lik THF çözeltisi reaksiyon ortamına yavaşça ilave edildi. Son olarak *monospiro*-siklotrifosfazen bileşiği (**6**) (0.50 g; 1.08 mmol) 10 mL THF içerisinde damlatma hunisi ile reaksiyon çözeltisine argon atmosferi altında yavaşça damlatıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile *n*-hekzan:THF (1:1) çözücü sisteminde kontrol edilerek 21 gün geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında (66 ˚C) manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Başlangıç maddesinin ve kısmi sübstitüe ürünlerin kalmadığını belirlemek amacıyla, reaksiyonun ilerleyişi ^{31}P NMR spektroskopisi ile de takip edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı, oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham reaksiyon karışımı DCM'de çözülerek, DCM/Su sisteminde ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Birleştirilen DCM fazları, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen derişik hale getirilen DCM fazı, soğuk *n*-hekzan içerisine yavaş yavaş damlatılarak, çöktürme işlemi yapıldı. Çöktürme işlemi sonucu oluşan beyaz katılar siyah bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve etanol ile yıkandı. Bileşik **8** (1.08 g, 75 %, e.n: 190 ˚C) *n*-hekzan:DCM (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saf olarak izole edildi.

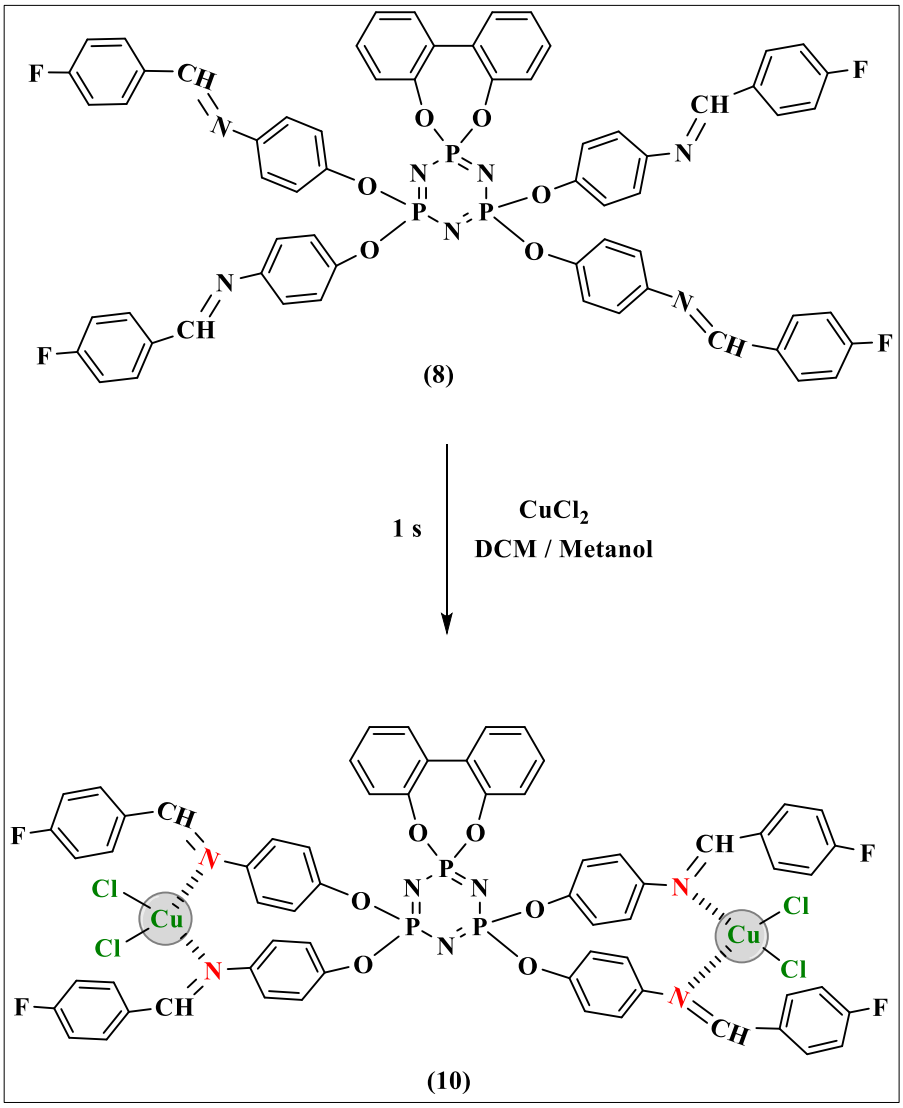
3.4.7. 9 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 3.7: Bileşik **7**'nin $CuCl_2$ ile kompleksleşme reaksiyonu.

50 mL'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda, bileşik **7** (10 mg; 0.011 mmol) 10 mL DCM'de çözüldü. 1:1 (Ligand/Metal) mol oranında, 5 mL metanol içinde çözünmüş $CuCl_2$ (1.44 mg; 0.011 mmol) reaksiyon ortamına pipet ile damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon, çözücünün kaynama noktasında (40 ˚C) 1 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımında oluşan yeşil renkli katılar beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek etanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kompleks **9** (4.35 mg, 36 %, e.n: 232 ˚C; bozunma sıcaklığı) yeşil toz olarak elde edildi.

3.4.8. 10 Kompleksinin Hazırlanması



Şekil 3.8: Bileşik **8**'in $CuCl_2$ ile kompleksleşme reaksiyonu.

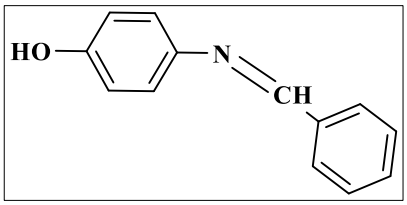
50 mL'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda, bileşik **8** (10 mg; 0.011 mmol) 10 mL DCM'de çözüldü. 1:2 (Ligand/Metal) mol oranında, 5 mL metanol içinde çözünmüş $CuCl_2$ (2.88 mg; 0.022 mmol) reaksiyon ortamına pipet ile damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon, çözücünün kaynama noktasında (40 ˚C) 1 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımında oluşan yeşil renkli katılar beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek etanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kompleks **10** (3.85 mg, 31 %, e.n: 266 ˚C; bozunma sıcaklığı) yeşil toz olarak elde edildi.

3.5. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Bileşik **2a–d** (Schiff bazları) literatür verilerine göre sentezlenip, saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra elde edilen bileşiklerin saflık kontrolü erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. Hazırlanan Schiff bazlarının FT–IR ve ^{1}H NMR spektrumları alınarak, elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ve karşılaştırma amacıyla kullanıldı. Bileşiklerin spektrumları EK B'de verildi.

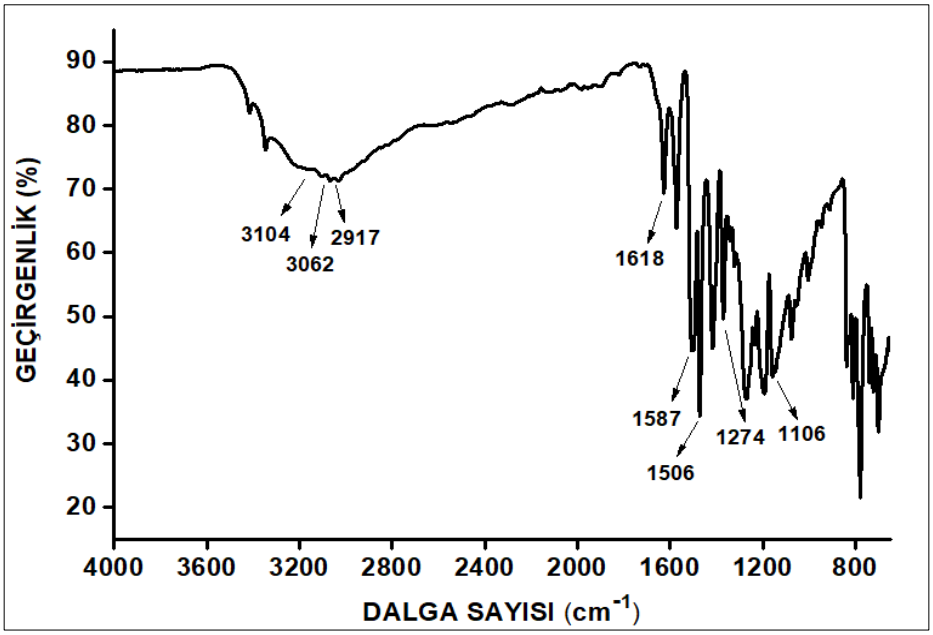
2a–d bileşikleri için FT–IR ve ^{1}H NMR spektrumlarının değerlendirilmesi, **2a** bileşiği üzerinden örnek verilerek aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

3.5.1. Bileşik 2a'nın Yapı Analizi



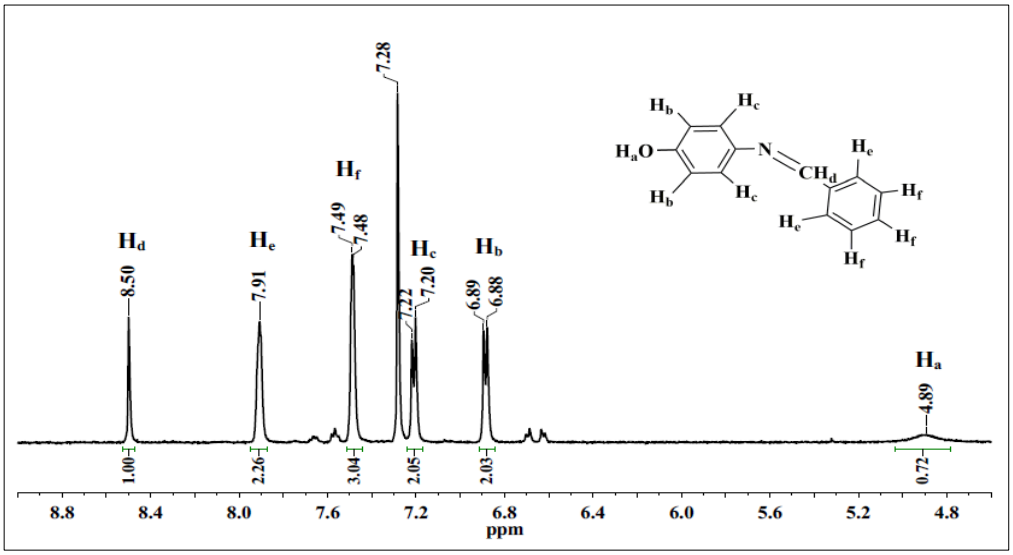
Şekil 3.9: **2a** Bileşiğinin yapısı.

2a Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3104 cm^{-1}'de OH gerilme titreşimleri, 3062 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2917 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1618 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1587 ve 1506 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1274 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1106 cm^{-1}'de ise C-O gerilme titreşimleri görülmektedir (Şekil 3.10).



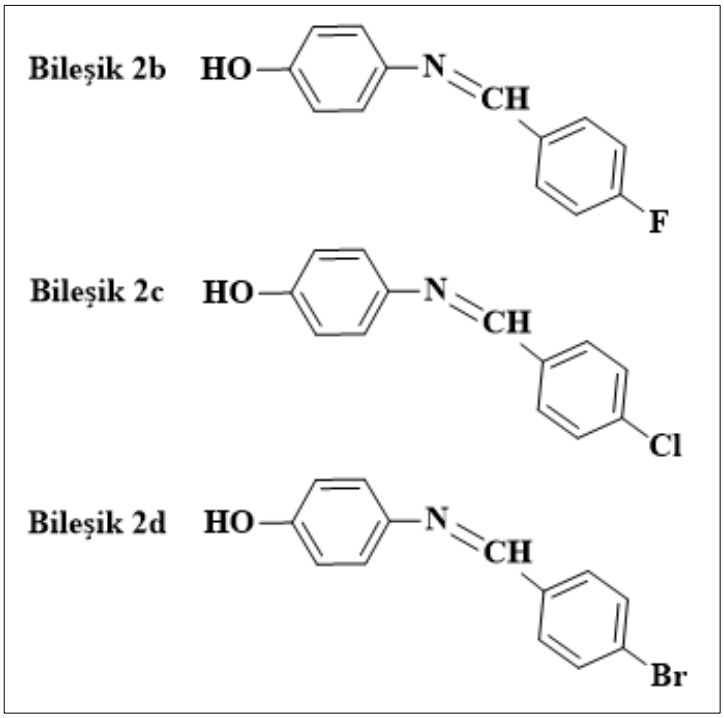
Şekil 3.10: **2a** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.11'deki **2a** Bileşiğinin ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu (H_d) ait tekli pik δ=8.50 ppm'de görülmektedir. Bu pik, komşu karbonda eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle yarılmamıştır. δ=7.91-6.88 ppm aralığında aromatik halka protonları rezonansa gelirken [H_e (δ=7.91 ppm, m, 2H, J_{H-H}= 3.5 Hz), H_f (δ=7.49 ppm, m, 3H, J_{H-H}= 3.5 Hz), H_c (δ=7.21 ppm, d, 2H, J_{H-H}= 8.6 Hz) ve H_b (δ=6.89 ppm, d, 2H, J_{H-H}= 8.6 Hz)] OH protonu (H_a) ise tek pik şeklinde δ=4.89 ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.11: **2a** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

3.5.2. Bileşik 2b–d'nin Yapı Analizi



Şekil 3.12: **2b–d** Bileşiklerinin yapıları.

2a–**d** bileşiklerine ait FT-IR spektrum verileri Tablo 3.5'de verildi.

Tablo 3.5: **2a**–**d** Bileşiklerinin FT-IR spektrum sonuçları (cm^{-1}).

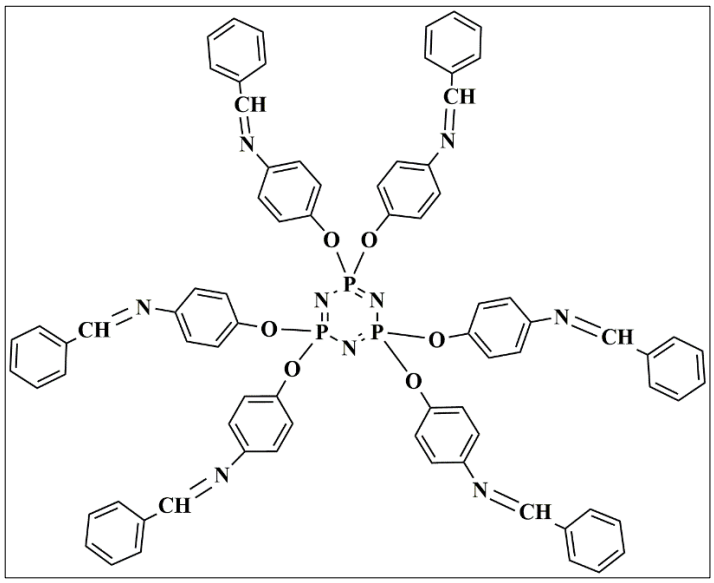
	2a	**2b**	**2c**	**2d**
$\upsilon_{(OH)}$	3104	3116	3112	3104
$\upsilon_{(C-H)arom.}$	3062	3074	3063	3063
$\upsilon_{(C-H)alif.}$	2917	2884	2889	2892
$\upsilon_{C=N}$	1618	1616	1619	1619
$\upsilon_{C=C}$	1587, 1506	1598, 1505	1594, 1506	1594, 1505
υ_{C-N}	1274	1270	1274	1274
υ_{C-F}	-	1224	-	-
υ_{C-O}	1106	1104	1108	1108
υ_{C-Cl}	-	-	723	-
υ_{C-Br}	-	-	-	654

2a–**d** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrum sonuçları Tablo 3.6'da verildi.

Tablo 3.6: **2a**–**d** Bileşiklerinin ^{1}H NMR spektrum sonuçları.

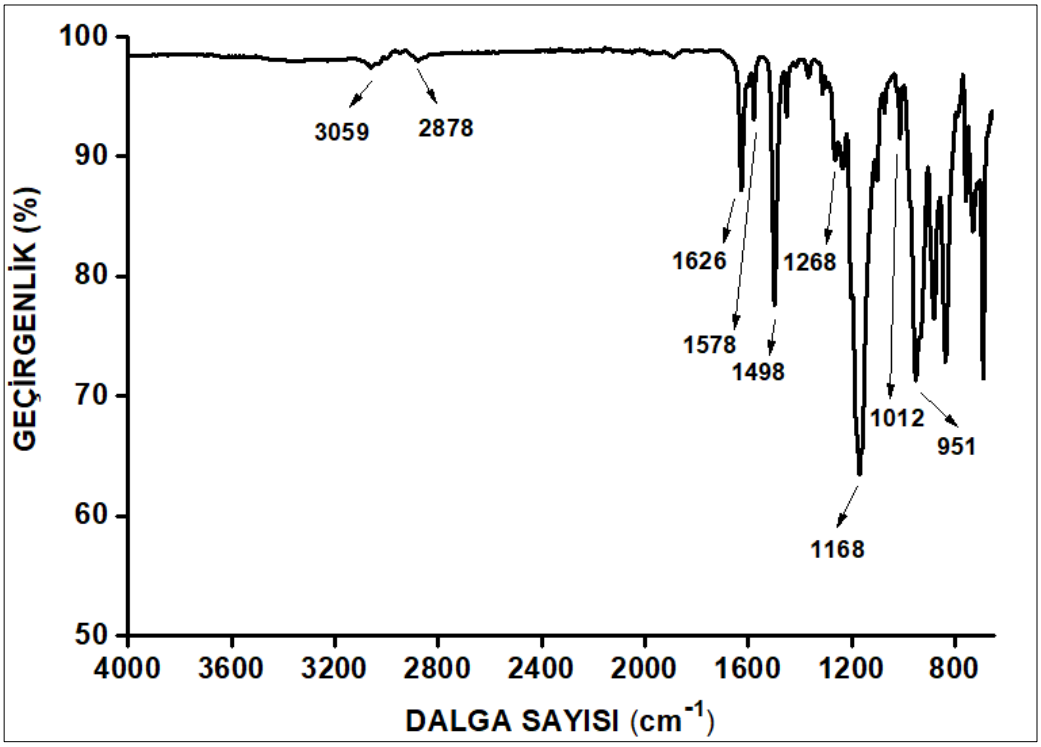
Kimyasal kayma [δ, ppm; J, Hz;]	Bileşik No			
	2a	**2b**	**2c**	**2d**
H_a	H, s, 4.89	H, s, 5.10	H, s, 4.76	H, s, 3.33
H_b	2H, d, 6.89 J_{H-H} = 8.6	2H, m, 6.88 J_{H-H} = 8.6	2H, d, 6.83 J_{H-H} = 8.6	2H, d, 6.81 J_{H-H} = 8.6
H_c	2H, d, 7.21 J_{H-H} = 8.6	2H, m, 7.20-7.15	2H, d, 7.24 J_{H-H} = 8.6	2H, d, 7.22 J_{H-H} = 8.6
H_d	H, s, 8.50	H, s, 8.46	H, s, 8.65	H, s, 8.61
H_e	2H, m, 7.91 J_{H-H} = 3.5	2H, m, 7.91 J_{H-H} = 8.1	2H, d, 7.93 J_{H-H} = 8.3	2H, d, 7.84 J_{H-H} = 8.3
H_f	3H, m, 7.49 J_{H-H}= 3.5	2H, m, 7.20-7.15	2H, d, 7.58 J_{H-H} = 8.3	2H, d, 7.70 J_{H-H} = 8.3

3.5.3. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi



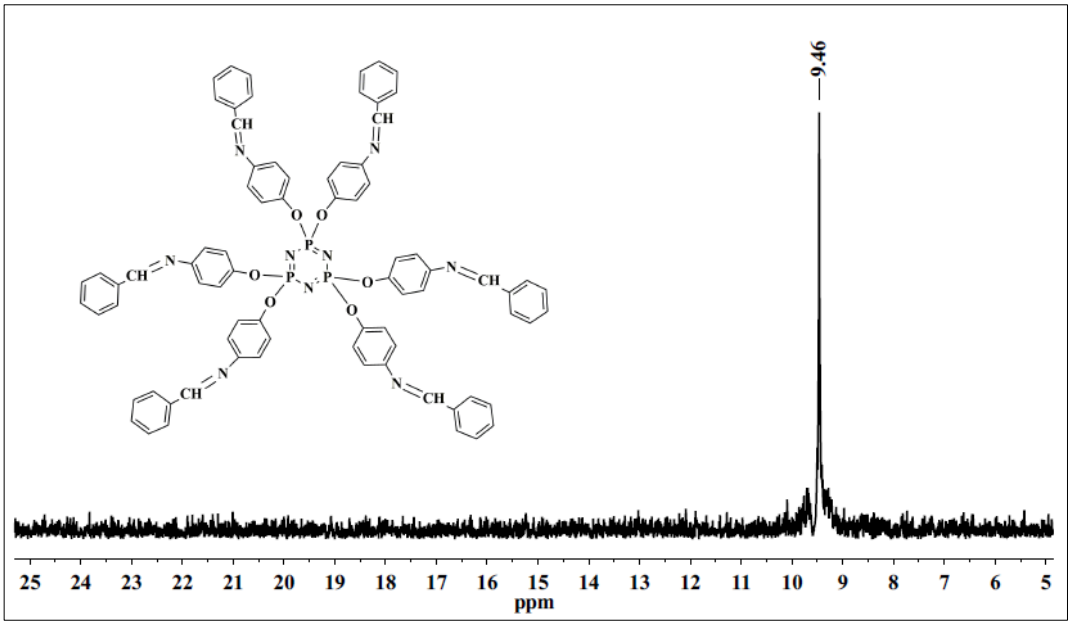
Şekil 3.13: **4a** Bileşiğinin yapısı.

4a Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3059 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2878 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1626 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1578 cm^{-1} ve 1498 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1268 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1168 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1012 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına (**2a**) ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3104 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimlerinin kaybolması ve 951 cm^{-1}'de P-OAr gerilme titreşimlerine ait yeni bir pik oluşması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.14).



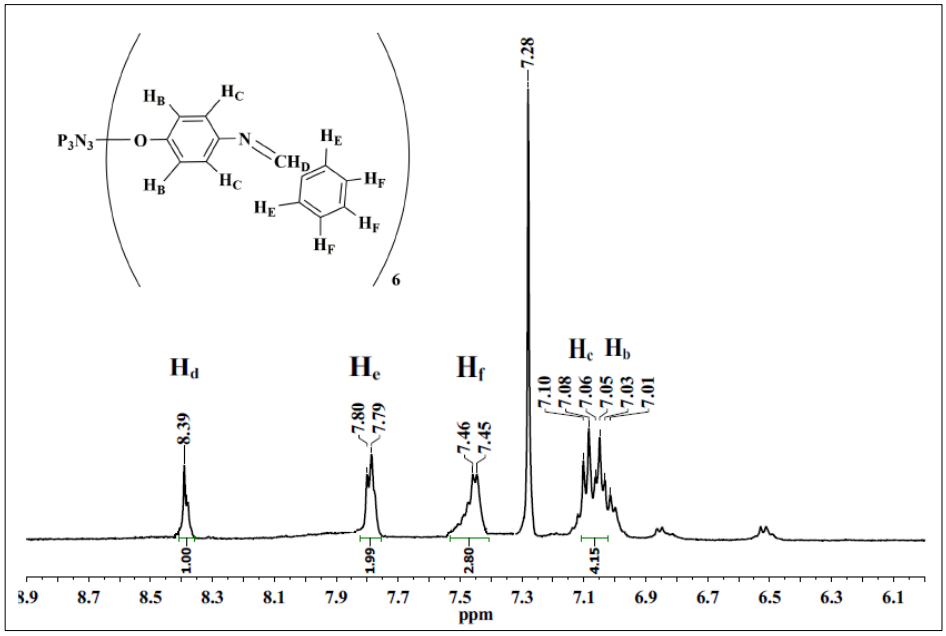
Şekil 3.14: **4a** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.15'deki **4a** Bileşiğinin ($CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. $[P(OR)_6]$ grubu fosfor atomlarına ait olan tek pik δ_A= 9.46 ppm'de rezonansa gelmiştir.



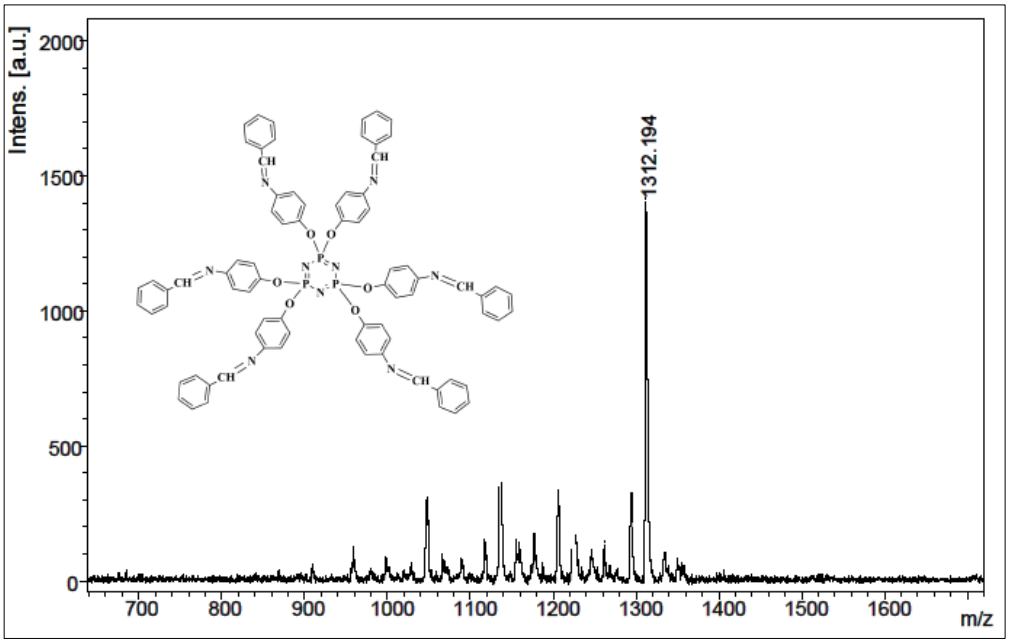
Şekil 3.15: **4a** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4a Bileşiğinin ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (m, 6H) yayvan pik olarak δ=8.39 ppm'de rezonansa gelmiştir. δ=7.80-7.01 ppm aralığında aromatik halka protonlarının; [H_e (δ=7.80 ppm, m, 12H), H_f (δ=7.46 ppm, m, 18H), H_c, H_b (δ=7.10-7.01 ppm, m, 24H)] rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.16).



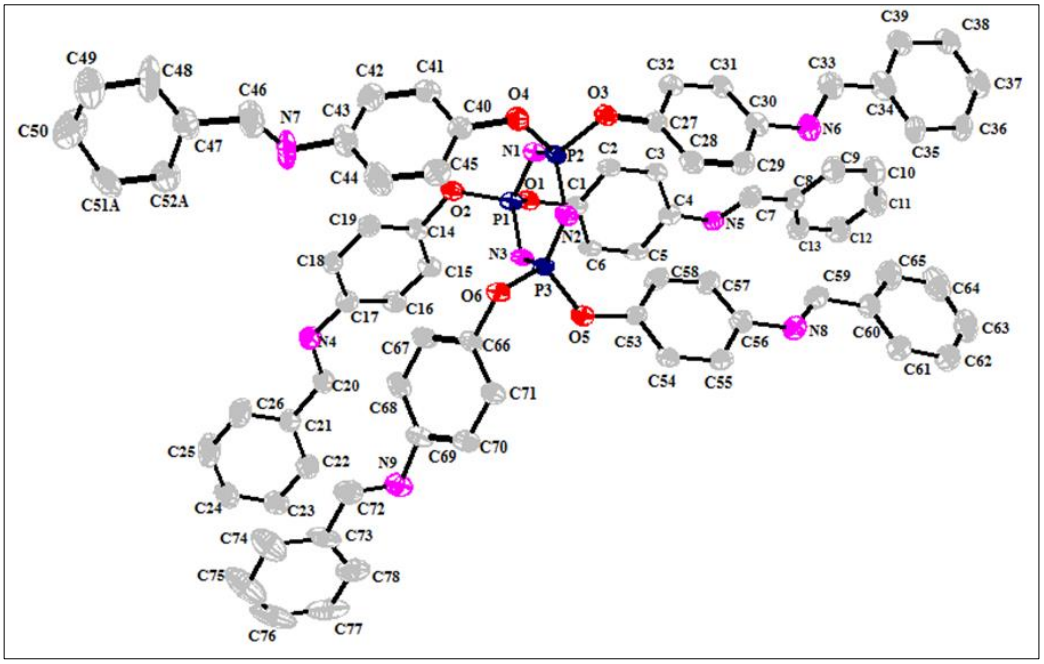
Şekil 3.16: **4a** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

4a Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1312.2 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1312.3) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.17).



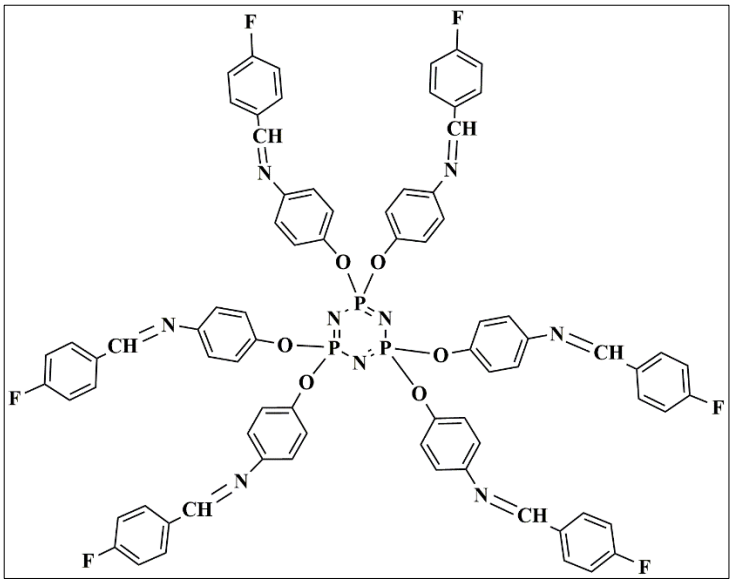
Şekil 3.17: **4a** Bileşiğinin kütle spektrumu.

4a Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında Schiff bazı (**2a**) moleküllerinin, düzlemsel trimer halkasının altında ve üstünde hemen hemen birbirine dik uzanan konumda yerleştiği ve birbirlerine göre paralel konumda oldukları görülmektedir (Şekil 3.18). **4a** Bileşiğine ait kristallografik veriler EK C'de verilmiştir.



Şekil 3.18: **4a** Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

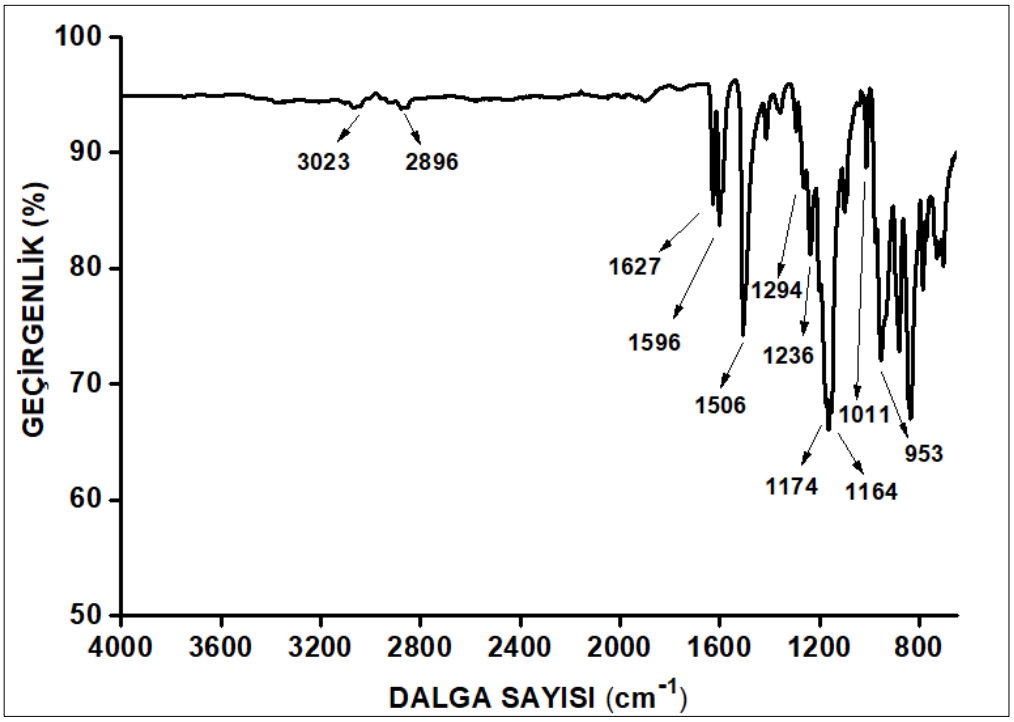
3.5.4. Bileşik 4b'nin Yapı Analizi



Şekil 3.19: **4b** Bileşiğinin yapısı.

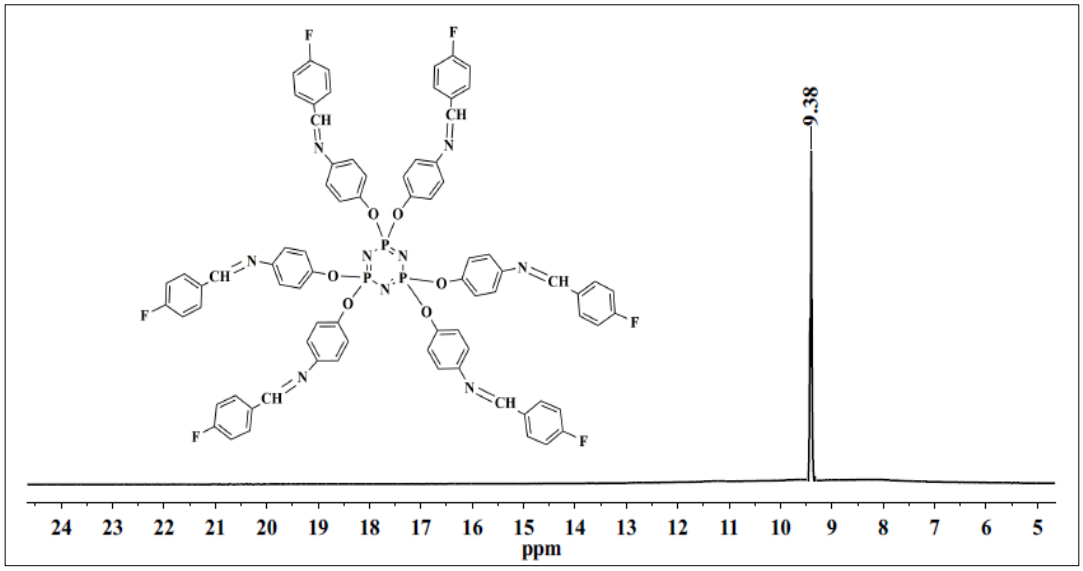
4b Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3023 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2896 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1627 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1596 cm^{-1} ve 1506 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1294 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1236 cm^{-1}'de C-F gerilme

titreşimleri, 1174 cm^{-1} ve 1164 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1011 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı (**2b**) bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3116 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimlerinin kaybolması ve 953 cm^{-1}'de P-OAr gerilme titreşimlerine ait yeni bir pik oluşması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.20).



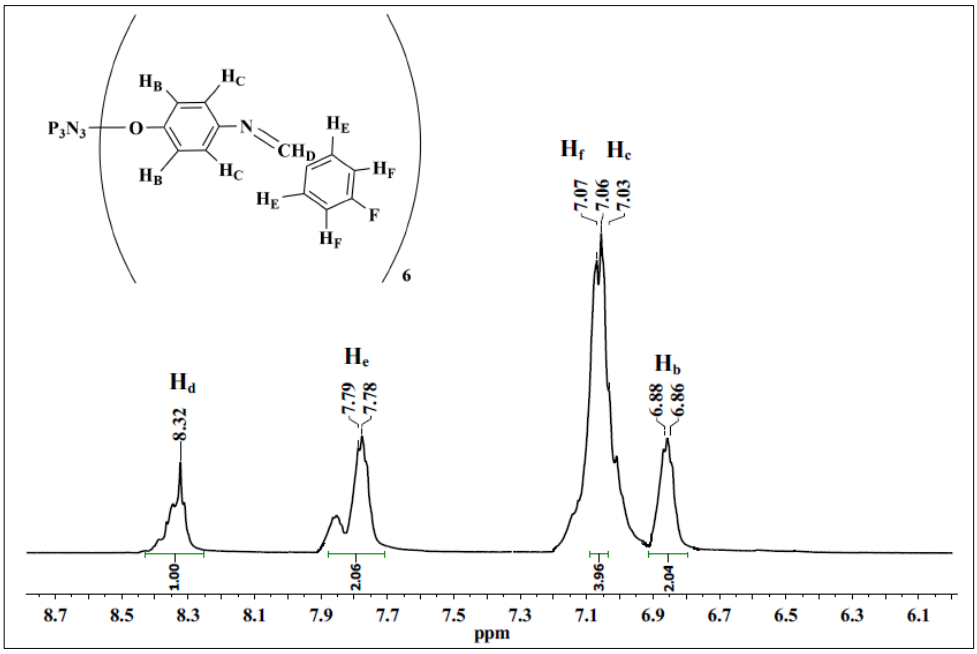
Şekil 3.20: **4b** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.21'deki **4b** Bileşiğinin (d_6-DMSO, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. $[P(OR)_6]$ grubu fosfor atomlarına ait olan tek pik δ_A= 9.38 ppm'de rezonansa gelmiştir.



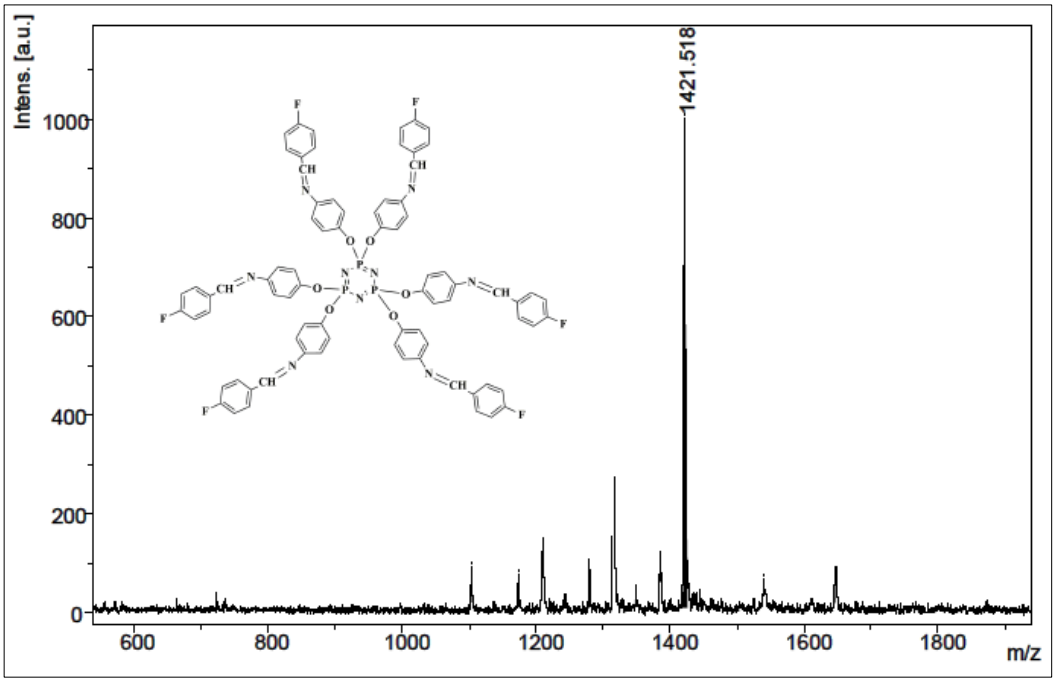
Şekil 3.21: **4b** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4b Bileşiğinin ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (m, 6H) yayvan pik olarak δ=8.32 ppm'de rezonansa gelmiştir. δ=7.79-6.86 ppm aralığında aromatik halka protonlarının; [H_e (δ=7.79 ppm, m, 12H), H_f, H_c (δ=7.07-7.03 ppm, m, 24H), H_b (δ=6.87 ppm, m, 12H)] rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.22).



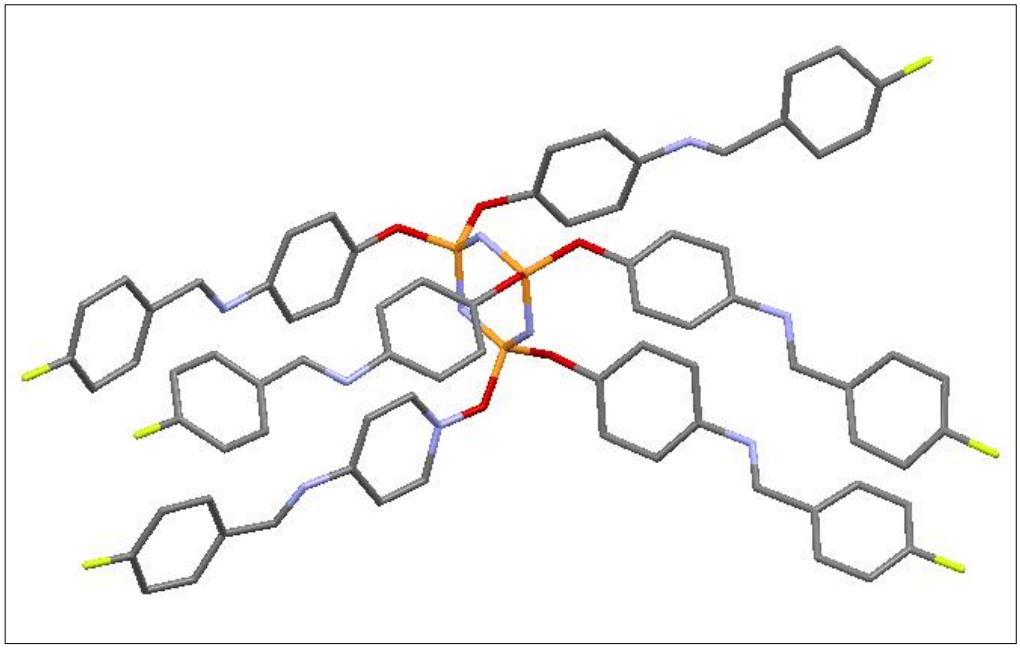
Şekil 3.22: **4b** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

4b Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ 1421.5 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1420.3) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.23).



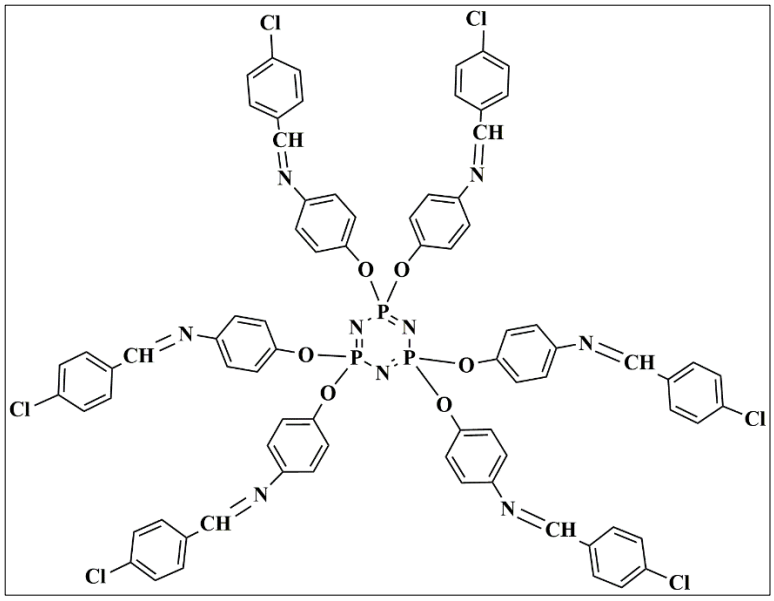
Şekil 3.23: **4b** Bileşiğinin kütle spektrumu.

4b Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında Schiff bazı (**2b**) moleküllerinin düzlemsel olan trimer halkasının altında ve üstünde hemen hemen birbirine dik uzanan konumda yerleştiği ve birbirlerine göre paralel konumda oldukları görülmektedir. Ancak flor grubunun yer aldığı benzen halkalarında disorder olduğu için yapı tam olarak çözümlenememiştir (Şekil 3.24). **4b** Bileşiğine ait kristallografik veriler EK C'de verilmiştir.



Şekil 3.24: **4b** Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

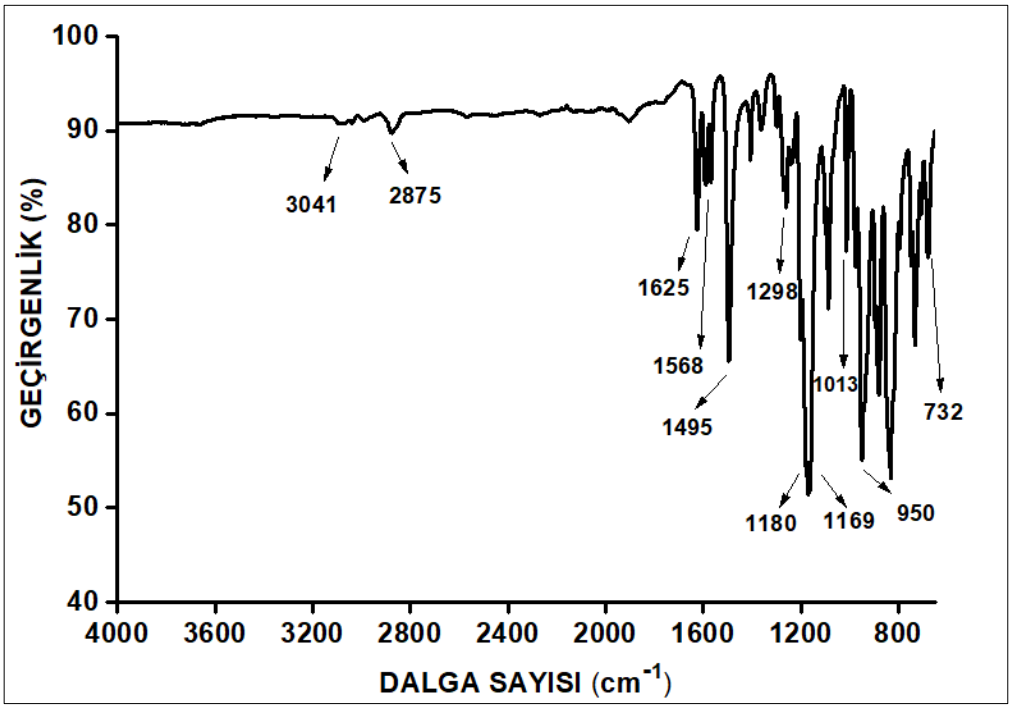
3.5.5. Bileşik 4c'nin Yapı Analizi



Şekil 3.25: **4c** Bileşiğinin yapısı.

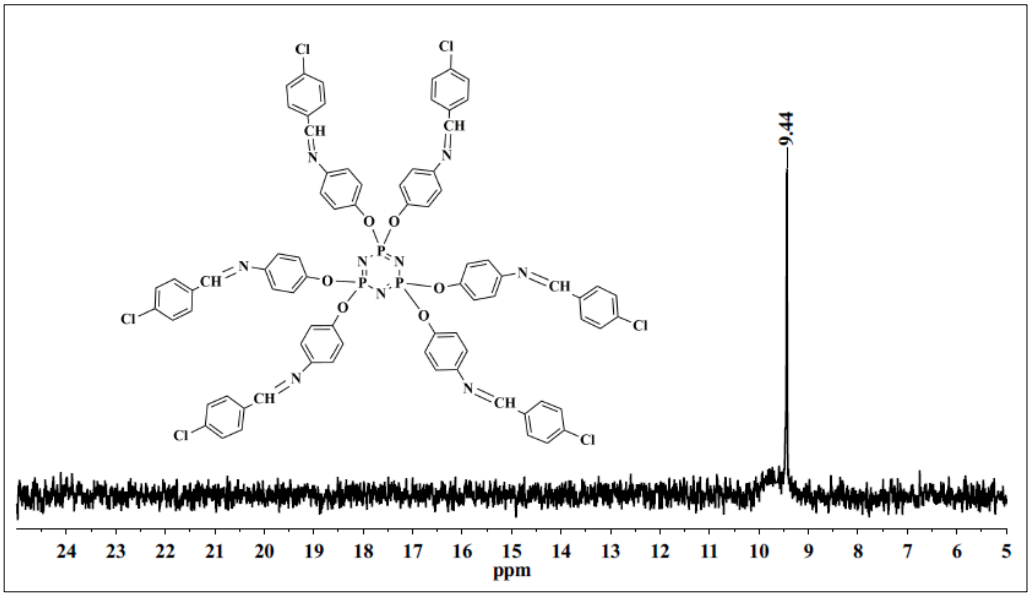
4c Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3041 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2875 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1625 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1568 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1298 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1180 cm^{-1} ve 1169 cm^{-1}'de P=N

gerilme titreşimleri, 1013 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 732 cm^{-1}'de C-Cl gerilme titreşimleri görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına (**2c**) ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3112 cm^{-1}'deki O-H gerilme titreşimlerinin kaybolması ve 950 cm^{-1}'de P-OAr gerilme titreşimlerine ait yeni bir pik oluşması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.26).



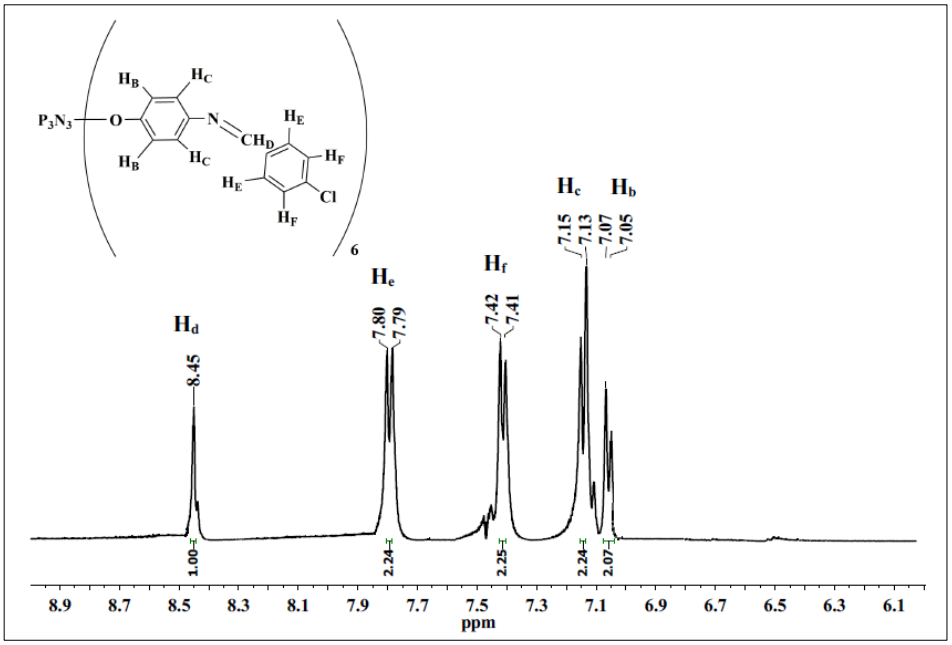
Şekil 3.26: **4c** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.27'deki **4c** Bileşiğinin (d_6-DMSO, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. $[P(OR)_6]$ grubu fosfor atomlarına ait olan tek pik δ_A= 9.44 ppm'de rezonansa gelmiştir.



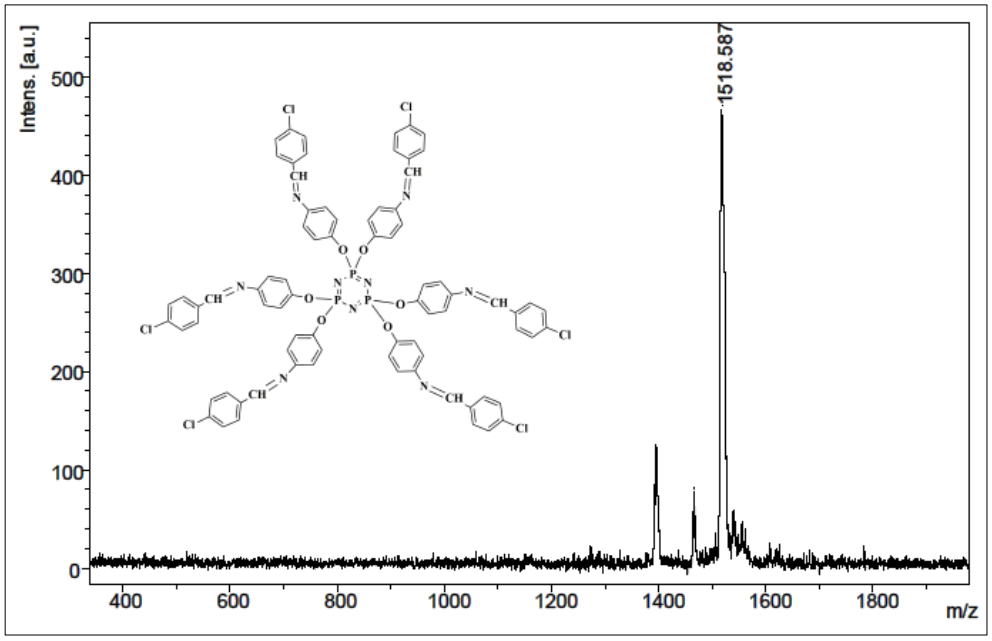
Şekil 3.27: **4c** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4c Bileşiğinin ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (s, 6H) tek pik olarak δ=8.45 ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbonda eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle yarılmamıştır. δ=7.80-7.05 ppm aralığında aromatik halka protonlarının; [H_e (δ=7.80 ppm, d, 12H), H_f (δ=7.42 ppm, d, 12H), H_c (δ=7.14 ppm, d, 12H) ve H_b (δ=7.06 ppm, d, 12H)] rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.28).



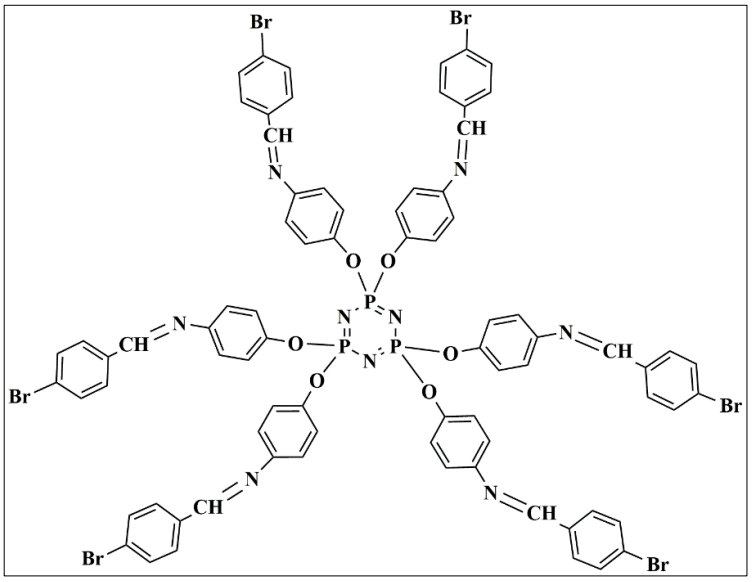
Şekil 3.28: **4c** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

4c Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1518.6 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1518.9) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.29).



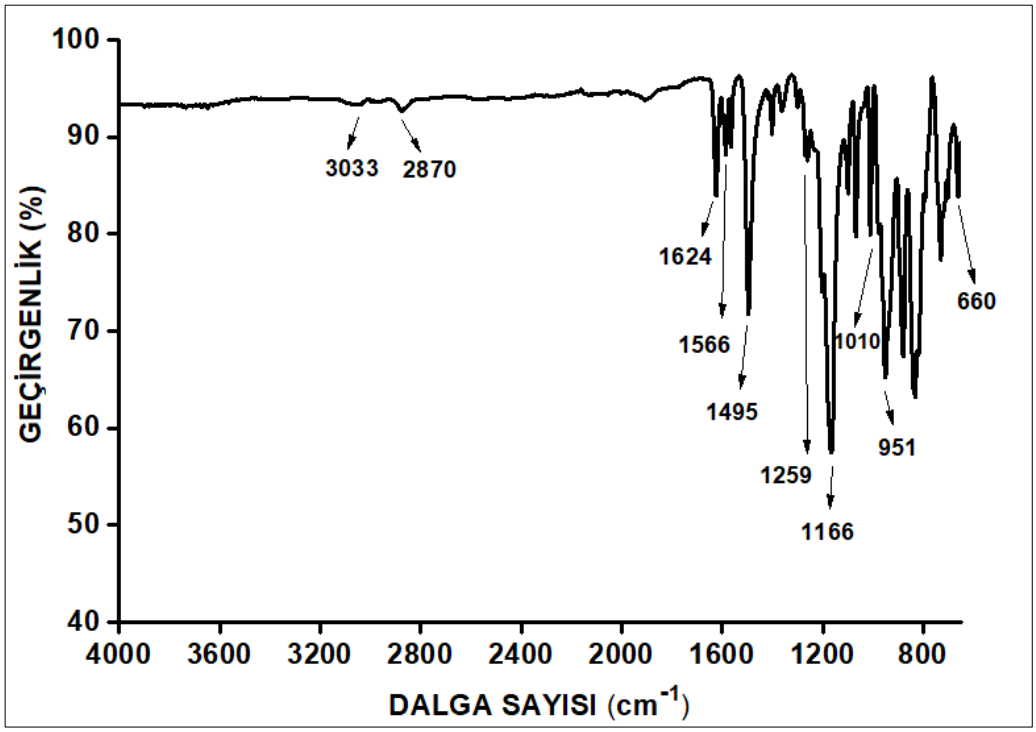
Şekil 3.29: **4c** Bileşiğinin kütle spektrumu.

3.5.6. Bileşik 4d'nin Yapı Analizi



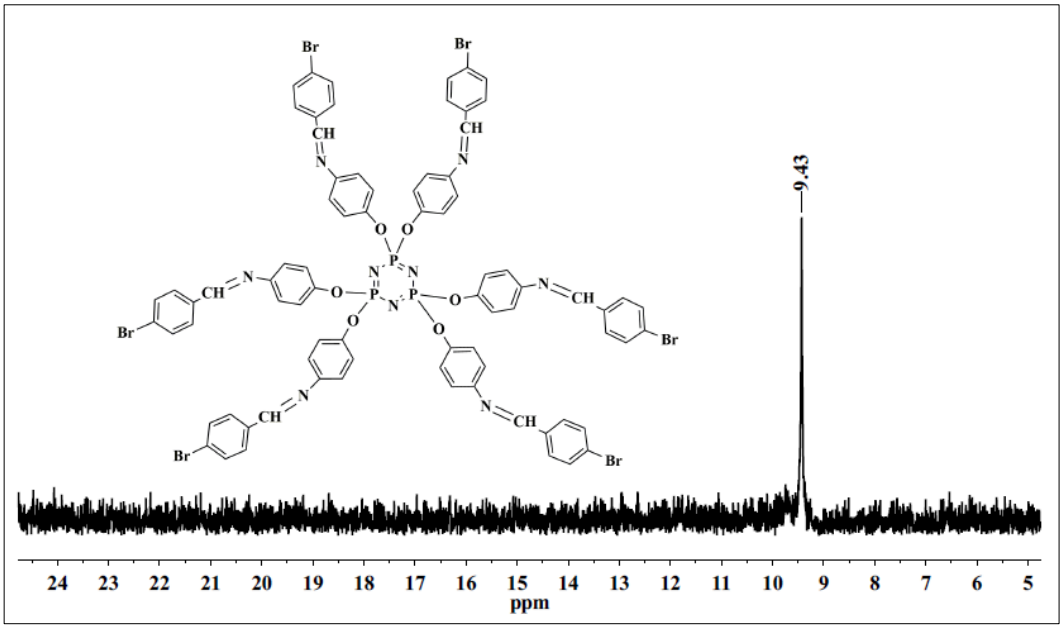
Şekil 3.30: **4d** Bileşiğinin yapısı.

4d Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3033 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2870 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1624 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1566 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1259 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1166 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1010 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 660 cm^{-1}'de C-Br gerilme titreşimleri görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına (**2d**) ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3104 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimlerinin kaybolması ve 951 cm^{-1}'de P-OAr gerilme titreşimlerine ait yeni bir pik oluşması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.31).



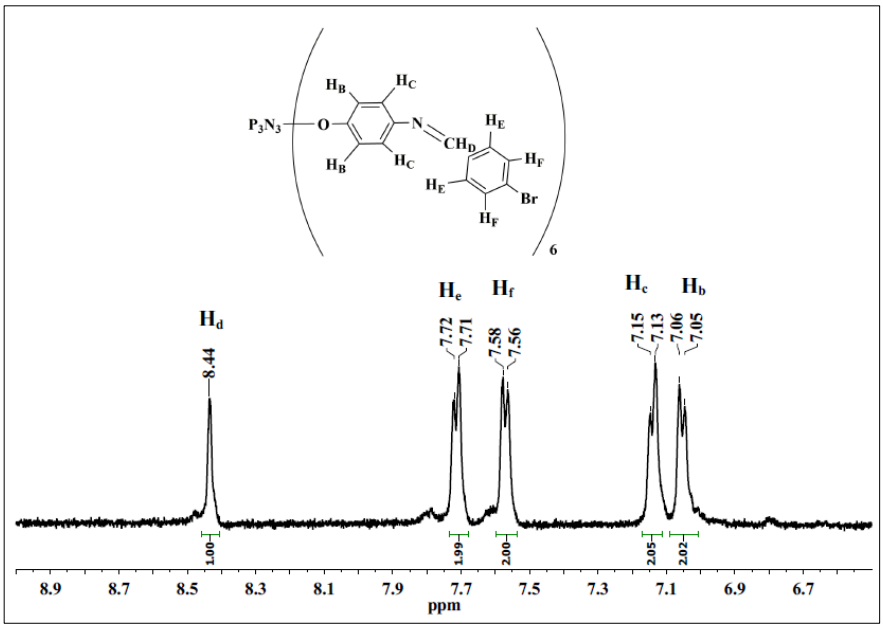
Şekil 3.31: **4d** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.32'deki **4d** Bileşiğinin (d_6-DMSO, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. $[P(OR)_6]$ grubu fosfor atomlarına ait olan tek pik δ_A= 9.43 ppm'de rezonansa gelmiştir.



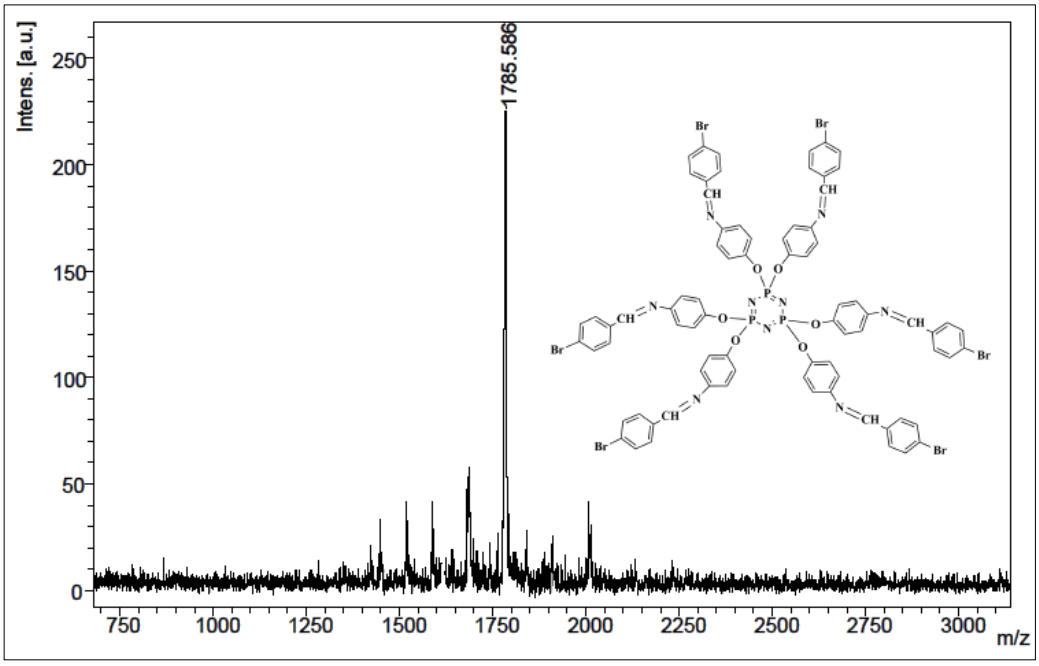
Şekil 3.32: **4d** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4d Bileşiğinin ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (s, 6H) tek pik olarak δ=8.44 ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbonda eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle yarılmamıştır. δ=7.72-7.05 ppm aralığında aromatik halka protonlarının; [H_e (δ=7.72 ppm, d, 12H), H_f (δ=7.57 ppm, d, 12H), H_c (δ=7.14 ppm, d, 12H) ve H_b (δ=7.06 ppm, d, 12H)] rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.33).



Şekil 3.33: **4d** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

4d Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1785.6 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1785.7) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.34).



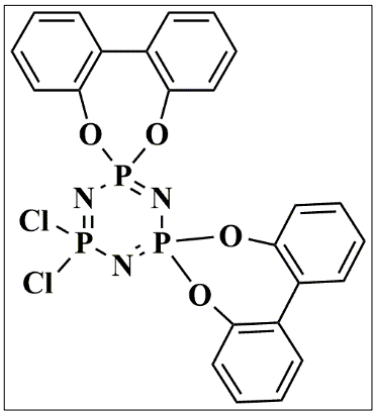
Şekil 3.34: **4d** Bileşiğinin kütle spektrumu.

4a–**d** bileşiklerinin elementel analiz sonuçları (C, H ve N elementlerinin % olarak dağılımı) Tablo 3.7'de verildi.

Tablo 3.7: **4a**–**d** Bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

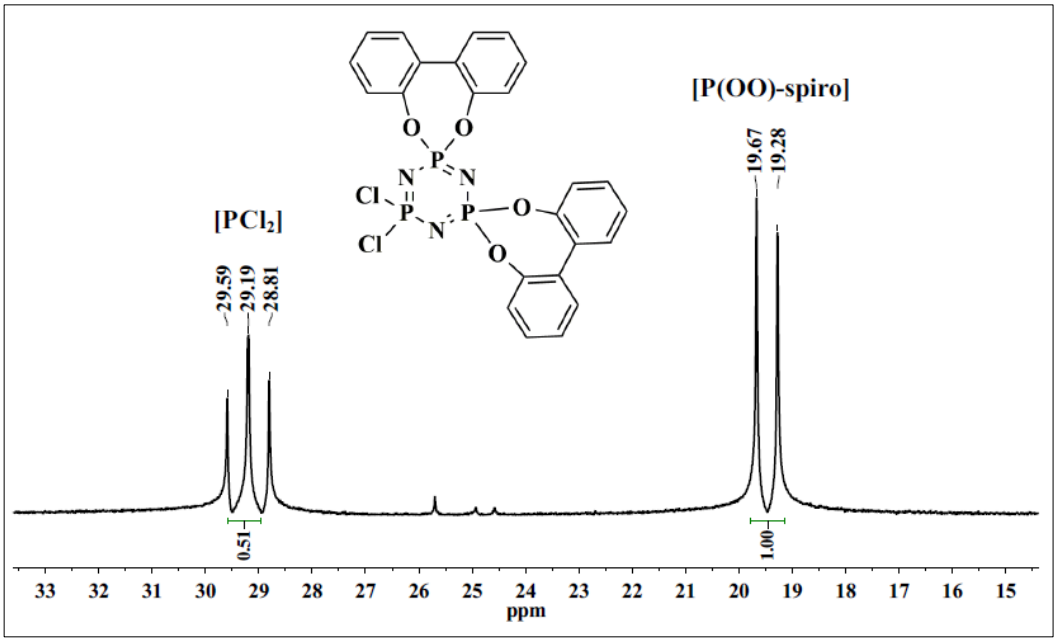
Bileşik No	Kapalı Formül	Elementel Analiz Verileri					
		Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
		C	H	N	C	H	N
4a	$C_{78}H_{60}N_9O_6P_3$	71.39	4.61	9.61	71.59	4.68	9.18
4b	$C_{78}H_{54}F_6N_9O_6P_3$	65.96	3.83	8.88	66.18	3.91	8.27
4c	$C_{78}H_{54}Cl_6N_9O_6P_3$	61.68	3.58	8.30	61.75	3.67	7.87
4d	$C_{78}H_{54}Br_6N_9O_6P_3$	52.46	3.05	7.06	52.87	3.14	6.88

3.5.7. Bileşik 5'in Yapı Analizi



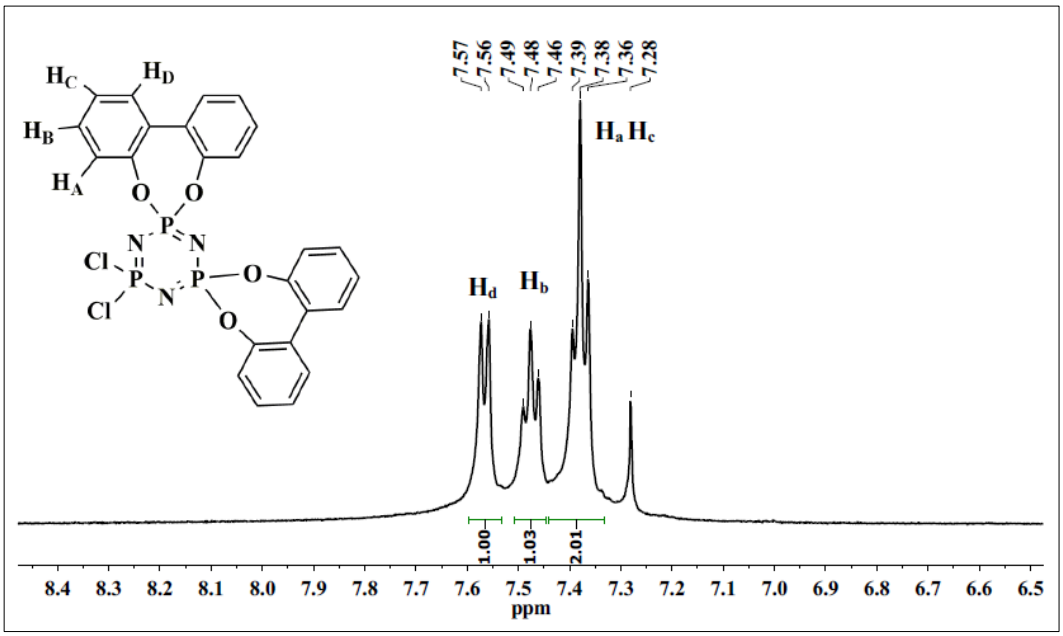
Şekil 3.35: **5** Bileşiğinin yapısı.

5 Bileşiğinin ($CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ_A=29.35 ppm'de rezonansa gelen üçlü pik [PCl_2] grubundaki fosfor atomuna aittir (J_{AX}= 80.0 Hz). δ_X=19.48 ppm'de rezonansa gelen ikili pik ise [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomlarına aittir. (Şekil 3.36).



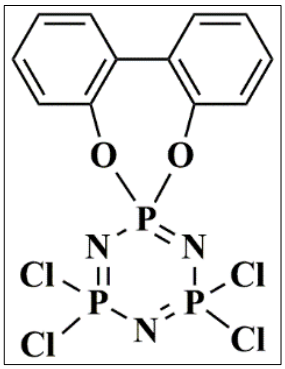
Şekil 3.36: **5** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

5 Bileşiğinin ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K) spektrumu incelendiğinde, δ=7.57 ppm'de gözlenen ikili pik H_d (4H, J_{H-H}=7.1 Hz) protonlarına, δ=7.48 ppm'de gözlenen üçlü pik H_b (4H, J_{H-H}=7.5 Hz) protonlarına, δ=7.38 ppm'de gözlenen üçlü pik ise H_a ve H_c (8H, J_{H-H}=6.9 Hz) protonlarına aittir. İntegral değerleri yapıdaki proton sayılarıyla uyum içindedir (Şekil 3.37).



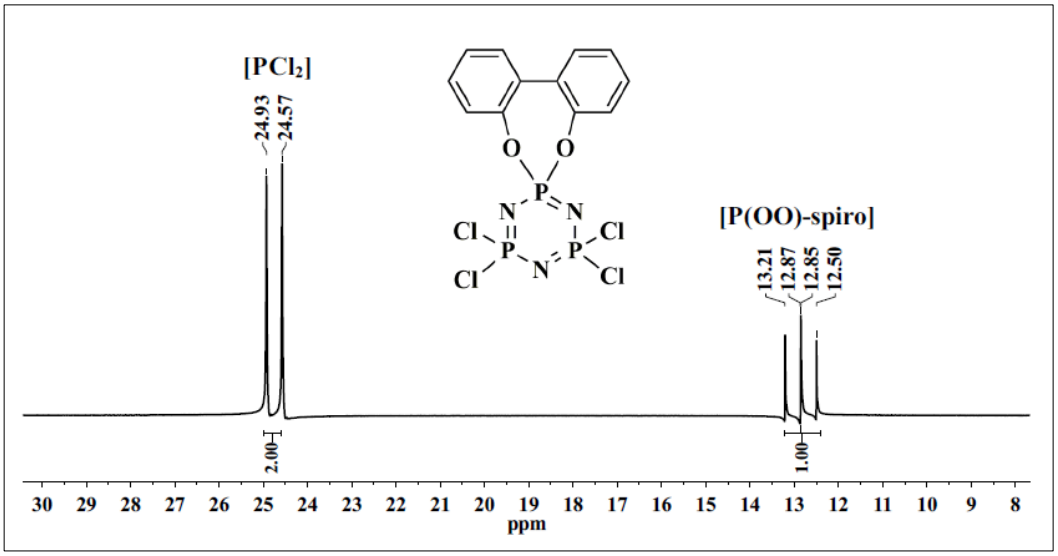
Şekil 3.37: **5** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

3.5.8. Bileşik 6'nın Yapı Analizi



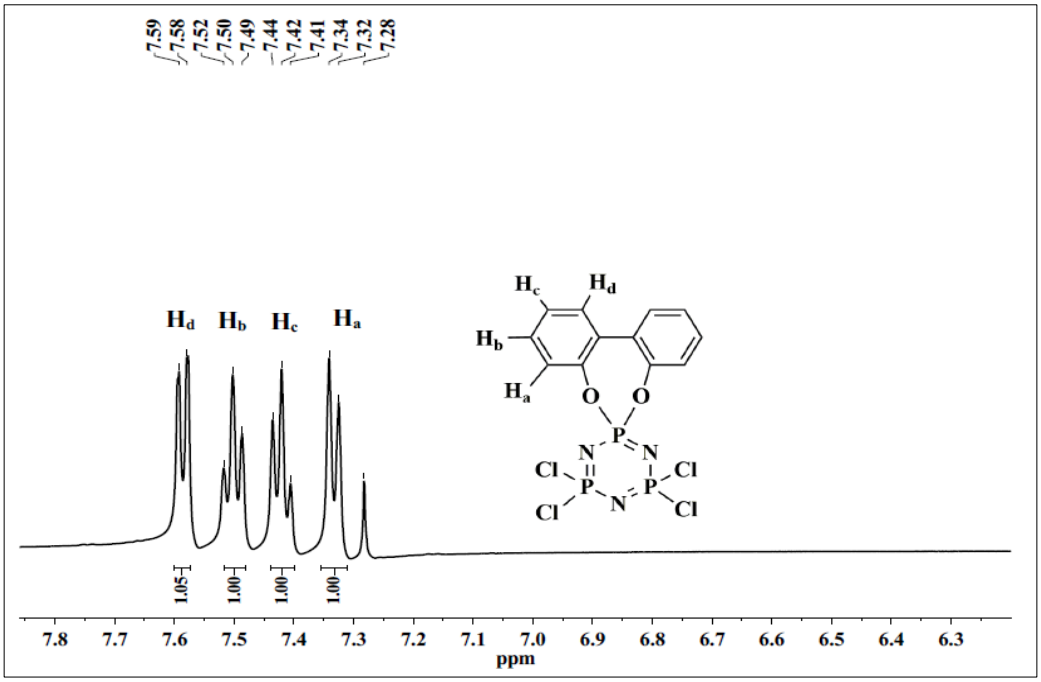
Şekil 3.38: **6** Bileşiğinin yapısı.

6 Bileşiğinin ($CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sistemindedir. δ_A=24.75 ppm'de rezonansa gelen ikili pik [PCl_2] grubundaki fosfor atomlarına aittir (J_{AX}= 71.8 Hz). δ_X=12.86 ppm'de rezonansa gelen üçlü pik ise [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomuna aittir. (Şekil 3.39).



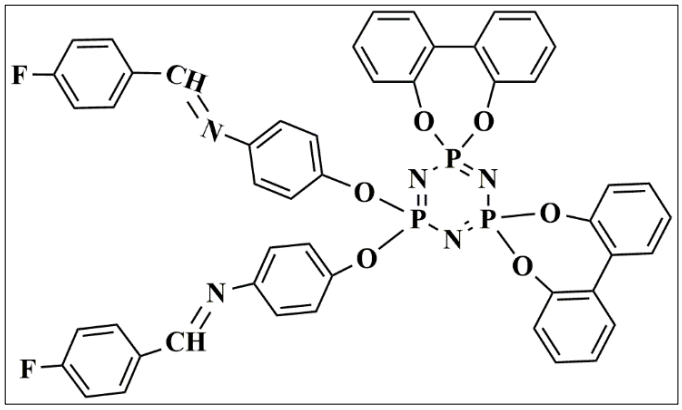
Şekil 3.39: **6** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

6 Bileşiğinin ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K) spektrumu incelendiğinde, δ=7.59 ppm'de gözlenen ikili pik H_d (2H, J_{H-H}=7.8 Hz) protonlarına, δ=7.51 ppm'de gözlenen üçlü pik H_b (2H, J_{H-H}=7.7 Hz) protonlarına, δ=7.43 ppm'de gözlenen üçlü pik H_c (2H, J_{H-H}=7.3 Hz) ve δ=7.33 ppm'de gözlenen ikili pik ise H_a (2H, J_{H-H}=7.8 Hz) protonlarına aittir. İntegral değerleri yapıdaki proton sayılarıyla uyum içindedir (Şekil 3.40).



Şekil 3.40: **6** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

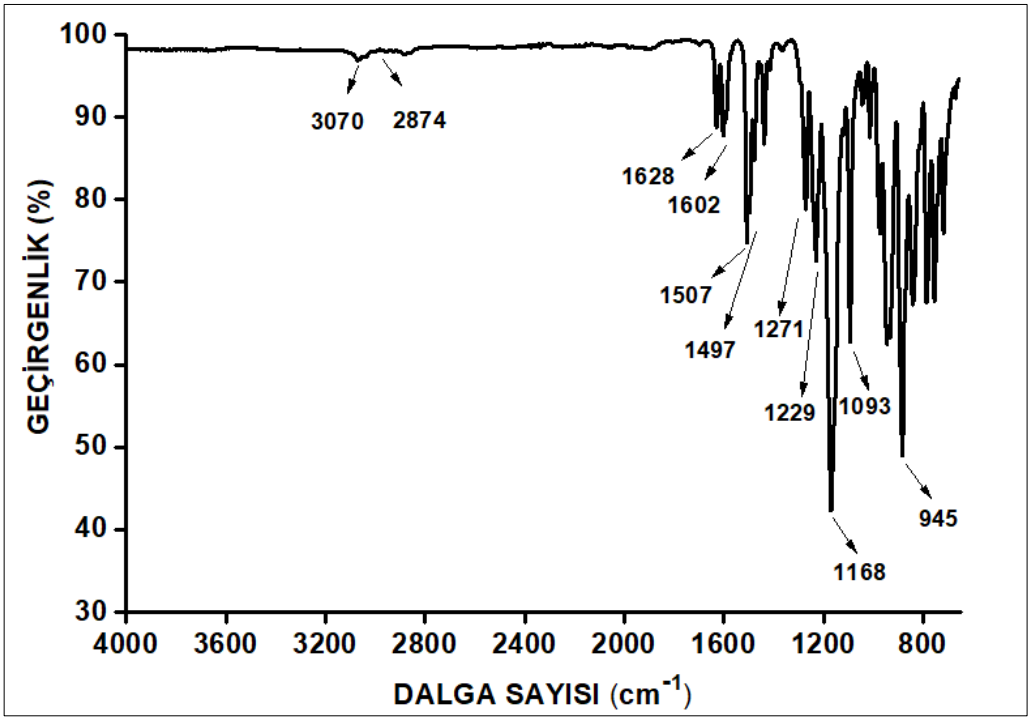
3.5.9. Bileşik 7'nin Yapı Analizi



Şekil 3.41: **7** Bileşiğinin yapısı.

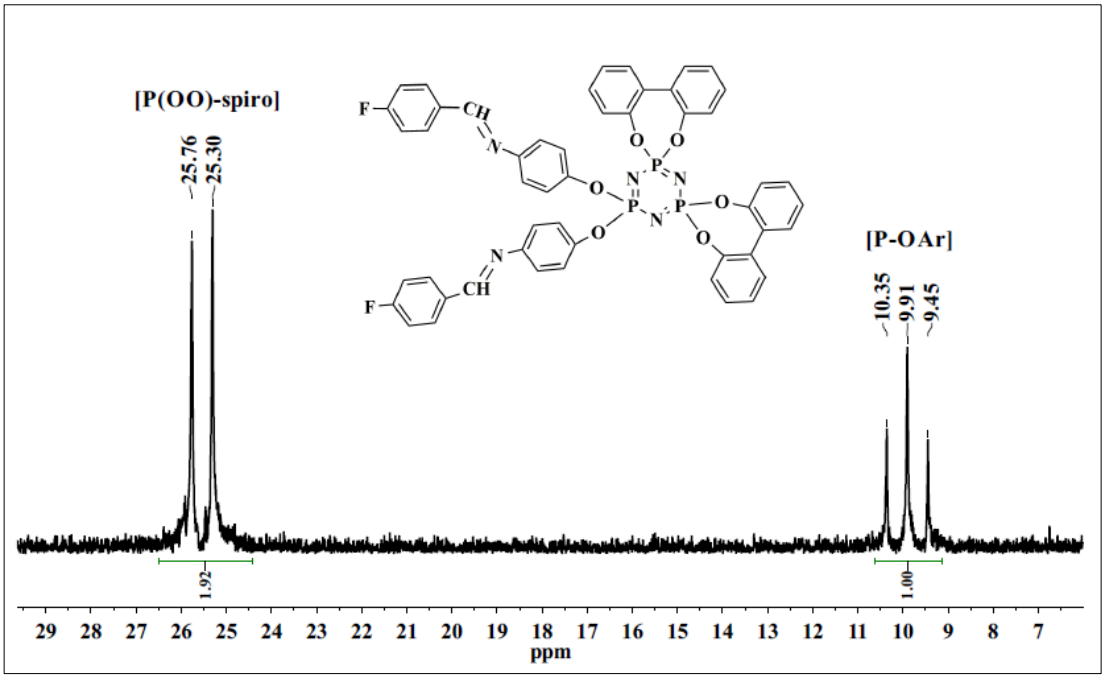
7 Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3070 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2874 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1628 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1602 cm^{-1}, 1507 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1271 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1229 cm^{-1}'de C-F gerilme titreşimleri, 1168 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1093 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 945 cm^{-1}'de P-OAr gerilme titreşimi görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına (**2b**) ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı

bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3116 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimlerinin kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.42).



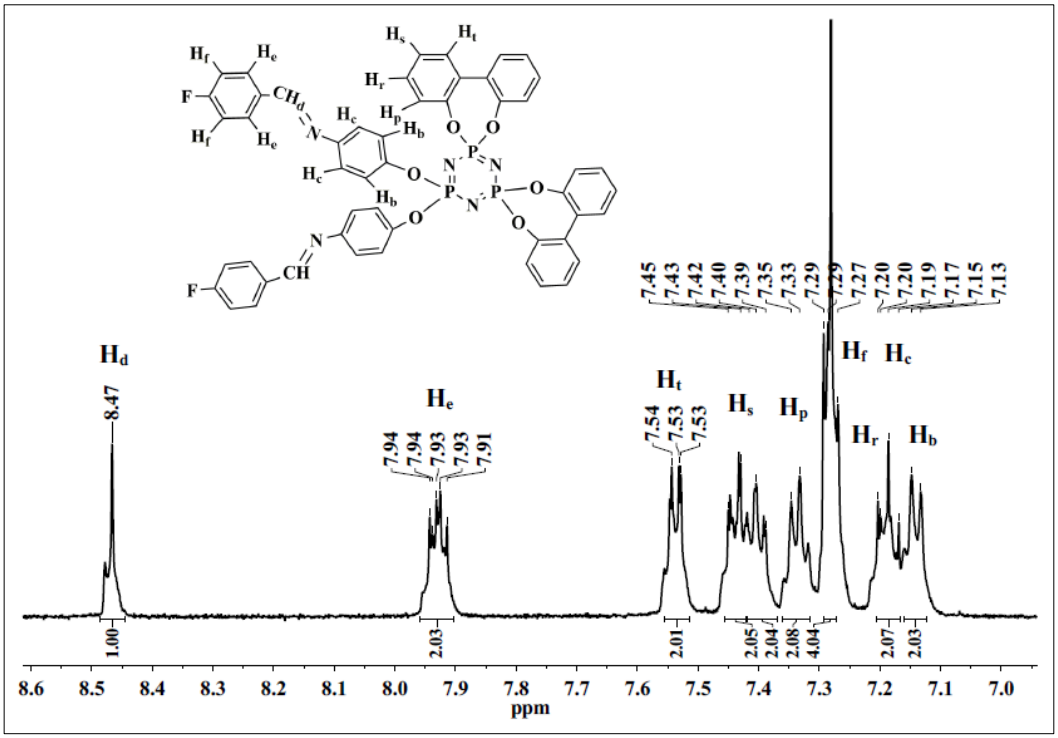
Şekil 3.42: **7** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

7 Bileşiğinin ($CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sistemindedir. δ_A=25.53 ppm'de rezonansa gelen ikili pik [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomlarına aittir (J_{AX}= 92.5 Hz). δ_X=9.90 ppm'de rezonansa gelen üçlü pik ise [P-OAr] grubundaki fosfor atomuna aittir (Şekil 3.43).



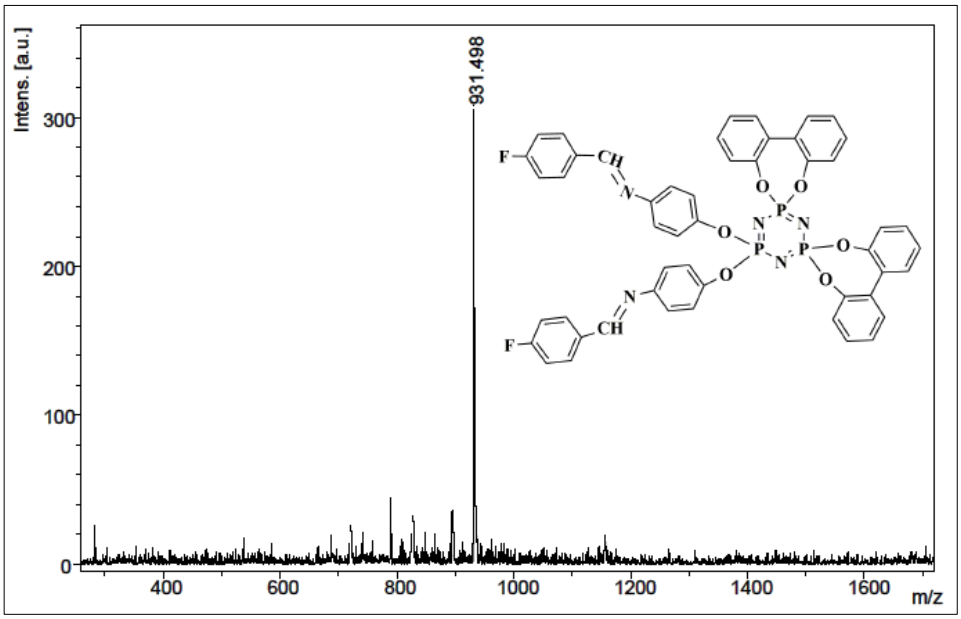
Şekil 3.43: **7** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

7 Bileşiğinin ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (m, 2H) yayvan pik olarak δ=8.47 ppm'de rezonansa gelmiştir. Schiff bazına ait aromatik halka protonlarının; [H_e (δ=7.93 ppm, m, 4H), H_f ve H_c (δ=7.29 ppm, m, 8H), H_b (δ=7.15 ppm, d, 4H)], 2,2'-bifenil molekülüne ait aromatik halka protonları; [H_t (δ=7.54 ppm, d, 4H), H_s (δ=7.42 ppm, m, 4H), H_p (δ=7.34 ppm, m, 4H) ve H_r (δ=7.19 ppm, m, 4H)] şeklinde rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.44).



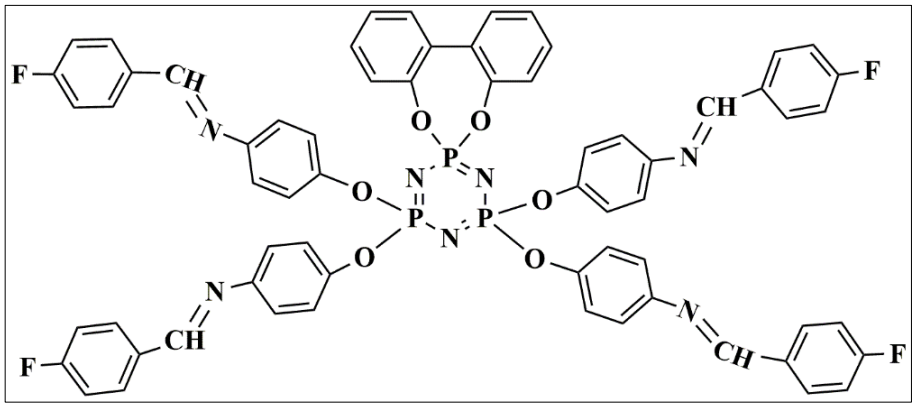
Şekil 3.44: **7** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

7 Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^{+}$ 931.5 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 931.8) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.45).



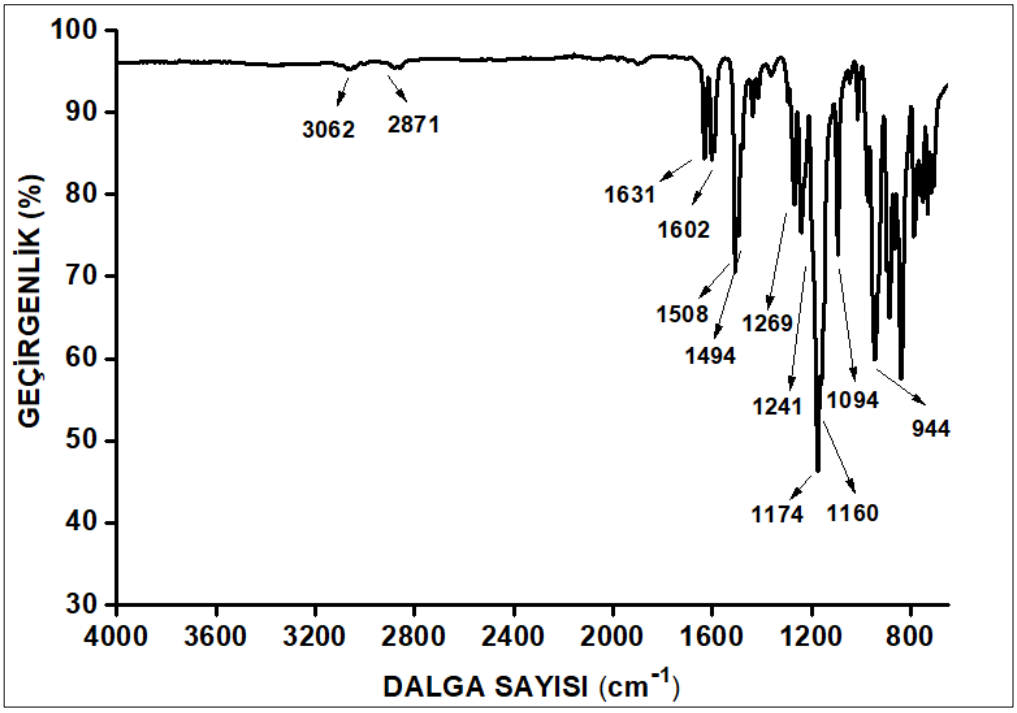
Şekil 3.45: **7** Bileşiğinin kütle spektrumu.

3.5.10. Bileşik 8'nin Yapı Analizi



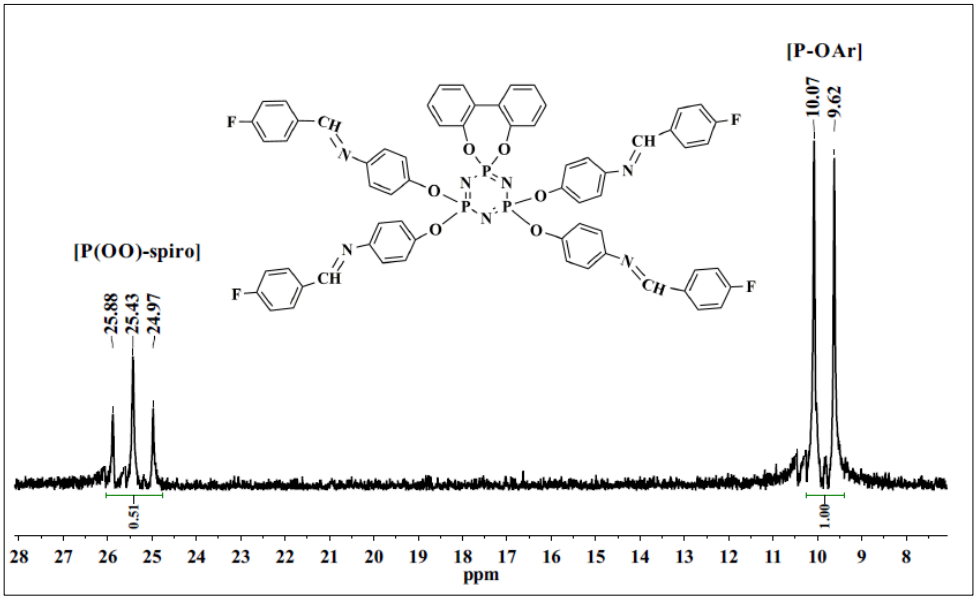
Şekil 3.46: **8** Bileşiğinin yapısı.

8 Bileşiğinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3062 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2871 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1631 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1602 cm^{-1}, 1508 cm^{-1} ve 1494 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1269 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1241 cm^{-1}'de C-F gerilme titreşimleri, 1174 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1094 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 944 cm^{-1}'de P-OAr grubuna ait gerilme titreşimi görülmektedir. FT-IR spektrumu, ilgili Schiff bazına (**2b**) ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Schiff bazı bileşiğinin trimer halkasına bağlanması sonucu, 3116 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimlerinin kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.47).



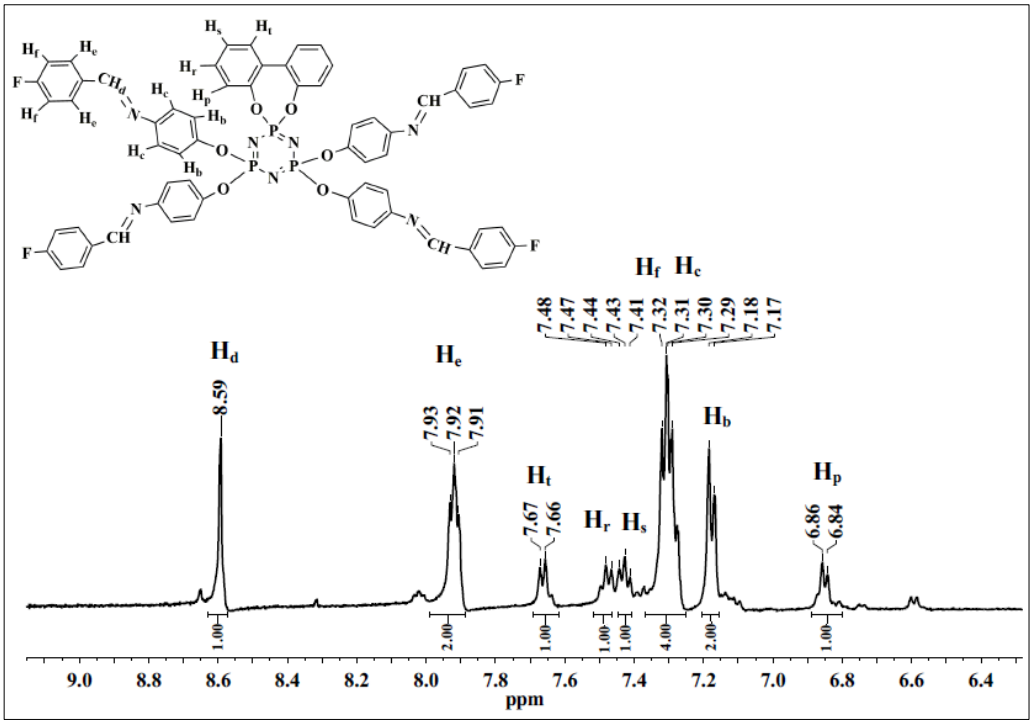
Şekil 3.47: **8** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

8 Bileşiğinin (d_6-DMSO, 298 K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ_A=25.43 ppm'de rezonansa gelen üçlü pik [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomuna aittir (J_{AX}= 92.5 Hz). δ_X=9.85 ppm'de rezonansa gelen ikili pik ise [P-OAr] grubundaki fosfor atomlarına aittir (Şekil 3.48).



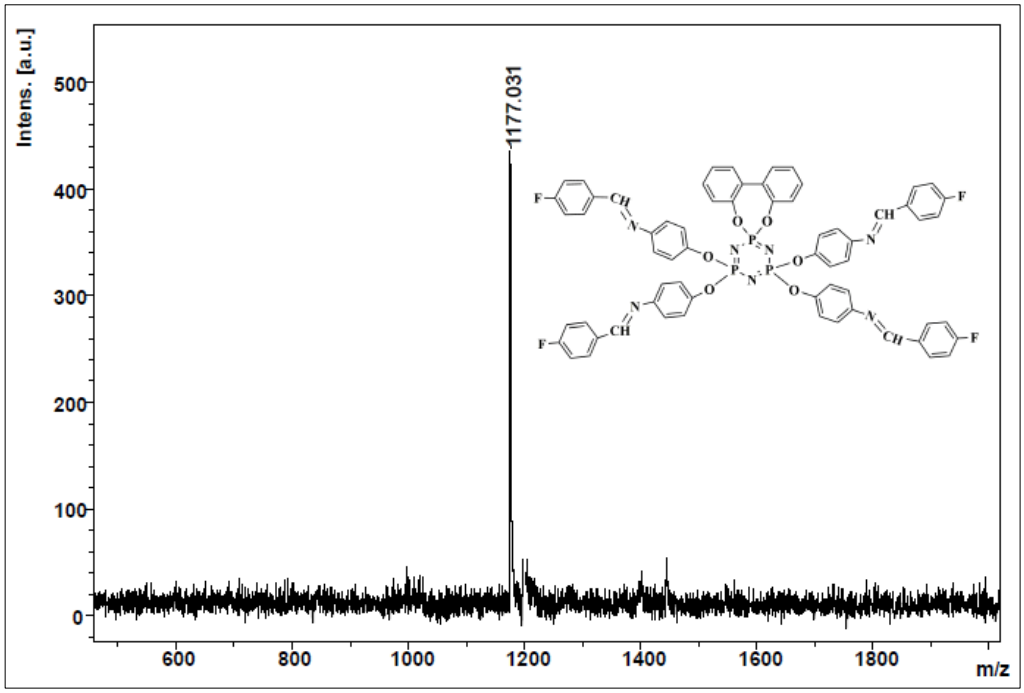
Şekil 3.48: **8** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

8 Bileşiğinin ^{1}H NMR (d_6-DMSO, 298 K) spektrumu incelendiğinde, karakteristik imin grubu protonu H_d (s, 4H) tek pik olarak δ=8.59 ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbonda eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle yarılmamıştır. Schiff bazına ait aromatik halka protonları; [H_e (δ=7.92 ppm, m, 8H), H_f ve H_c (δ=7.31 ppm, m, 16H)], H_b (δ=7.18 ppm, d, 8H)], 2,2'-bifenil molekülüne ait aromatik halka protonları; [H_t (δ=7.67 ppm, d, 2H), H_r (δ=7.48 ppm, t, 2H), H_s (δ=7.43 ppm, t, 2H), H_p (δ=6.85 ppm, d, 2H)] şeklinde rezonansa geldiği görülmektedir (Şekil 3.49).



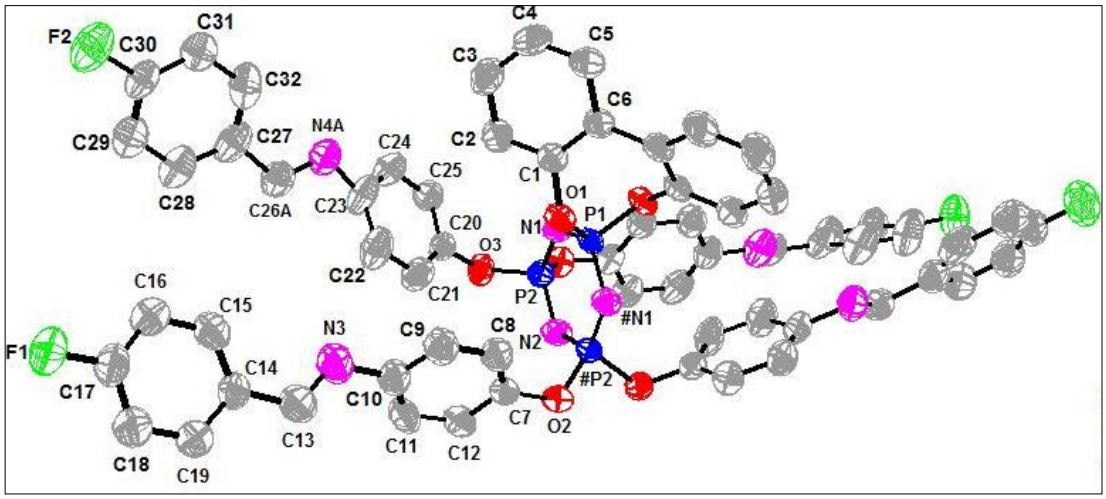
Şekil 3.49: **8** Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

8 Bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ 1177.0 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1176.0) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.50).



Şekil 3.50: **8** Bileşiğinin kütle spektrumu.

8 Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında Schiff bazı (**2b**) moleküllerinin düzlemsel olan trimer halkasının altında ve üstünde hemen hemen birbirine dik uzanan konumda yerleştiği ve birbirlerine göre paralel konumda oldukları görülmektedir (Şekil 3.51). **8** Bileşiğine ait kristallografik veriler EK C'de verilmiştir.



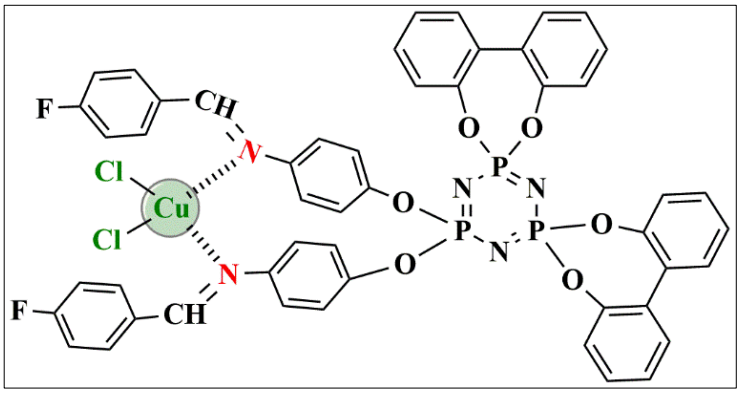
Şekil 3.51: **8** Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

7 ve **8** bileşiklerinin elementel analiz sonuçları (C, H ve N elementlerinin % olarak dağılımı) Tablo 3.8'de verildi.

Tablo 3.8: **7** ve **8** Bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

Bileşik No	Kapalı Formül	Elementel Analiz Verileri					
		Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
		C	H	N	C	H	N
7	$C_{50}H_{34}F_2N_5O_6P_3$	64.45	3.68	7.52	64.01	3.74	7.54
8	$C_{64}H_{44}F_4N_7O_6P_3$	65.37	3.77	8.34	64.47	3.68	8.37

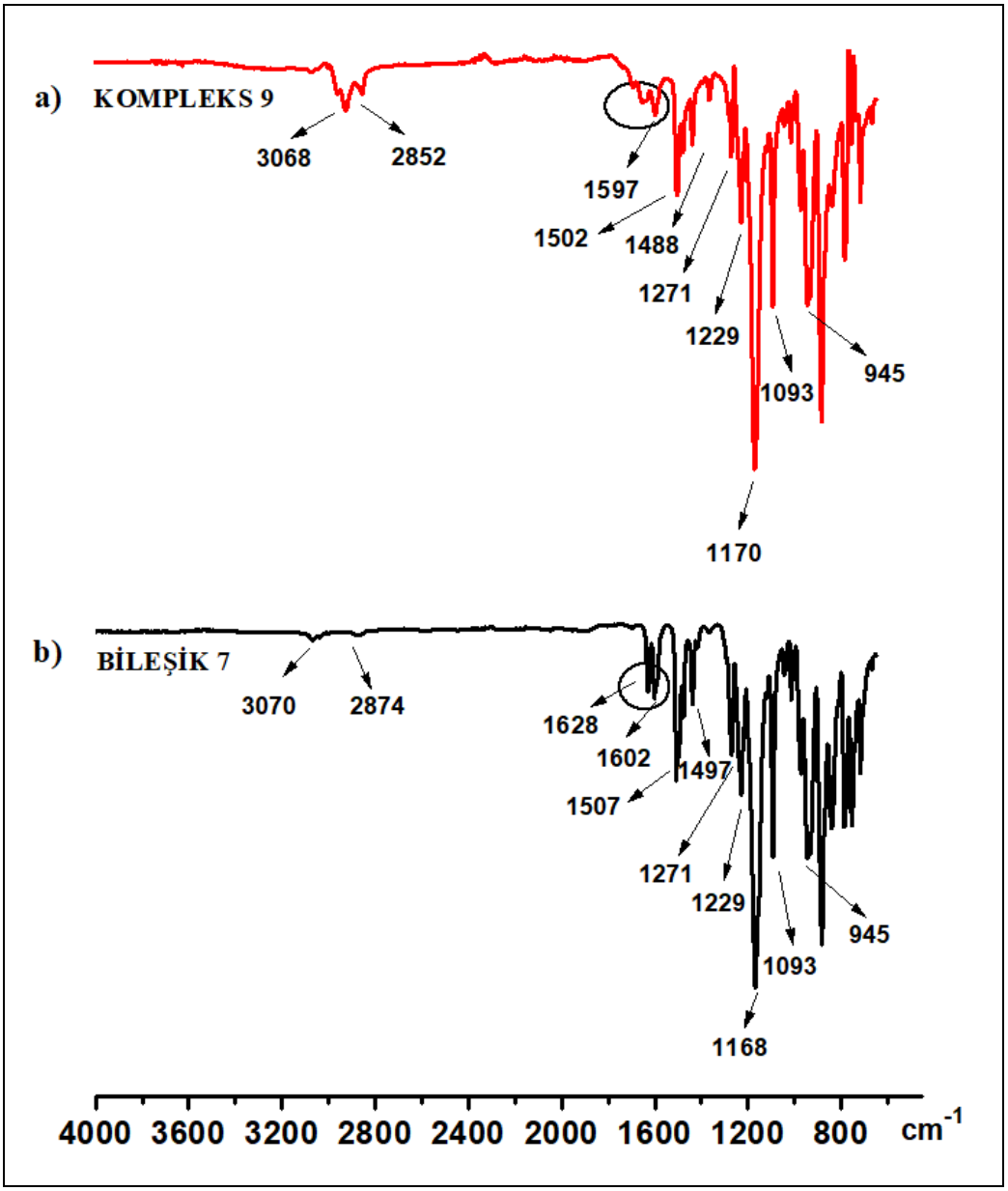
3.5.11. Kompleks 9'un Yapı Analizi



Şekil 3.52: **9** Kompleksinin yapısı.

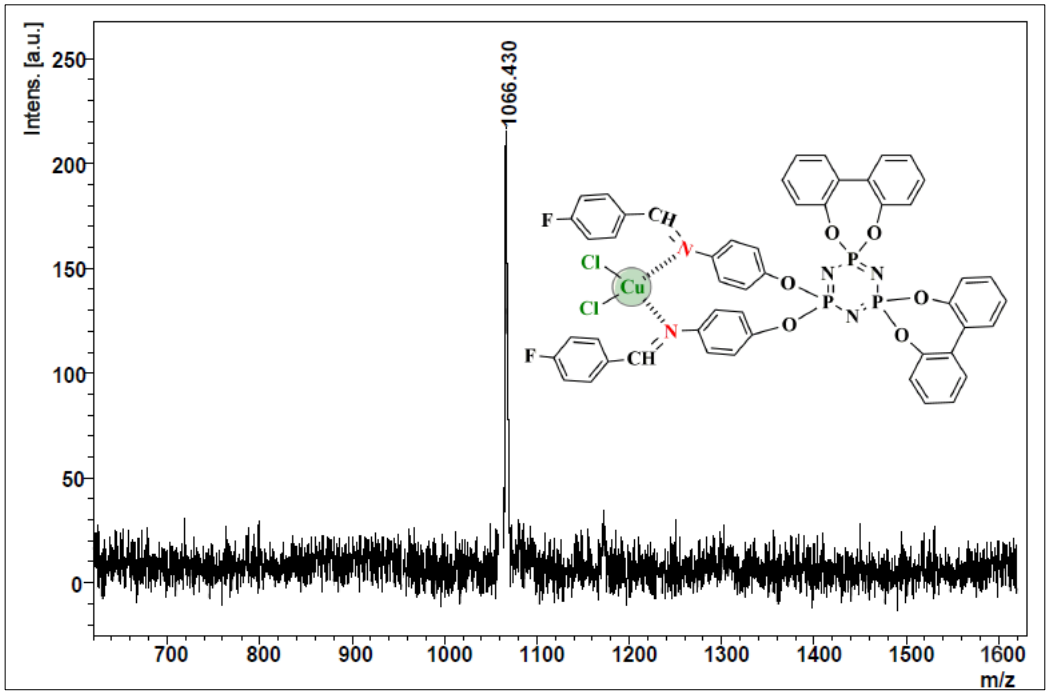
9 Kompleksinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3068 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2852 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1597 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1502 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1271 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1229 cm^{-1}'de C-F gerilme titreşimleri, 1170 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1093 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 945 cm^{-1}'de P-OAr grubuna ait gerilme titreşimi görülmektedir. FT-IR spektrumu, bileşik **7**'ye ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, aromatik C-H, alifatik C-H, aromatik C=C, C-N, C-F, P=N, C-O ve P-OAr grubuna ait gerilme titreşimlerinde ufak değişiklikler dışında bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak, C=N gerilme titreşimlerinin 1628 cm^{-1}'den 1597 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir ki; bu da kompleksleşmenin Schiff bazı üzerinde bulunan azot atomu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 3.53). P=N gerilme titreşimlerinde belirgin bir değişimin

gözlenmemesi de fosfazen halkasına ait azotunun metale koordine olmadığını göstermektedir.



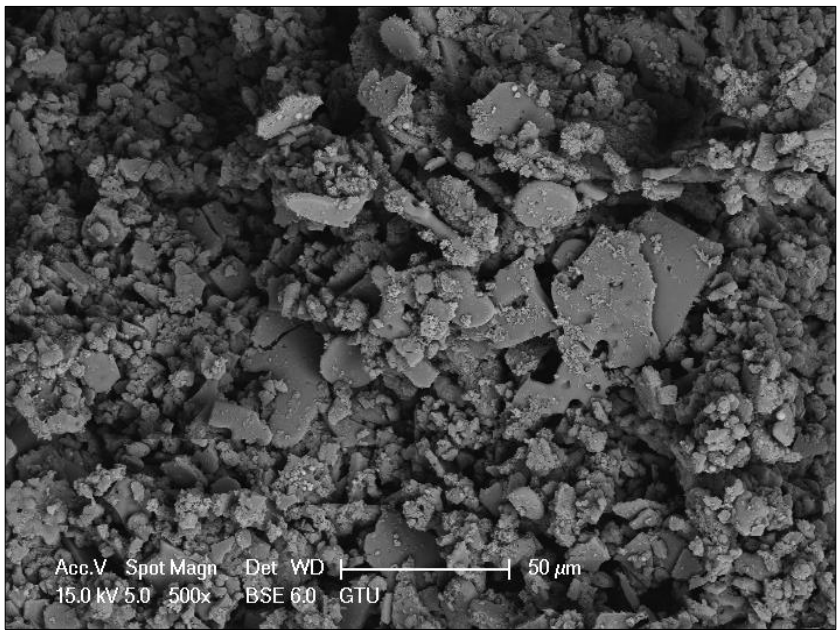
Şekil 3.53: a) Kompleks **9** b) Bileşik **7**'nin FT-IR spektrumu.

Kompleks **9**'un MALDI-TOF yöntemi ile 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1066.4 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1066.2) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.54).



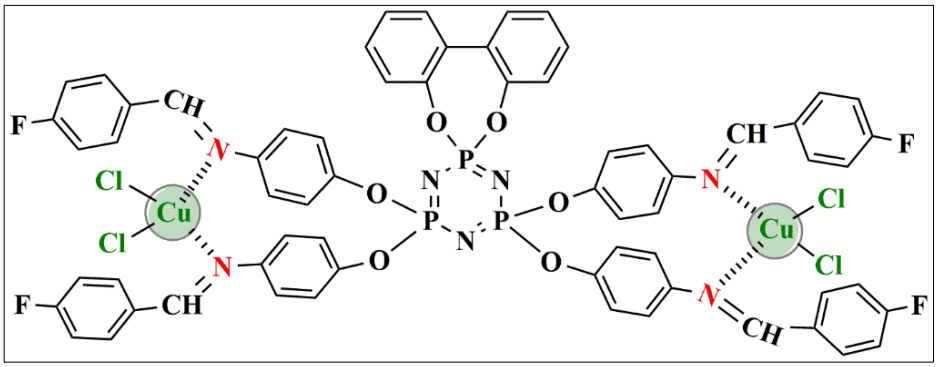
Şekil 3.54: **9** Kompleksinin kütle spektrumu.

Kompleks **9**'un yüzey incelemesi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı (Şekil 3.55). Toz halindeki kompleksin 500 kat büyütülmüş SEM mikrografisi incelendiğinde, kompleksin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve tabakalar şeklinde oluştuğu görüldü.



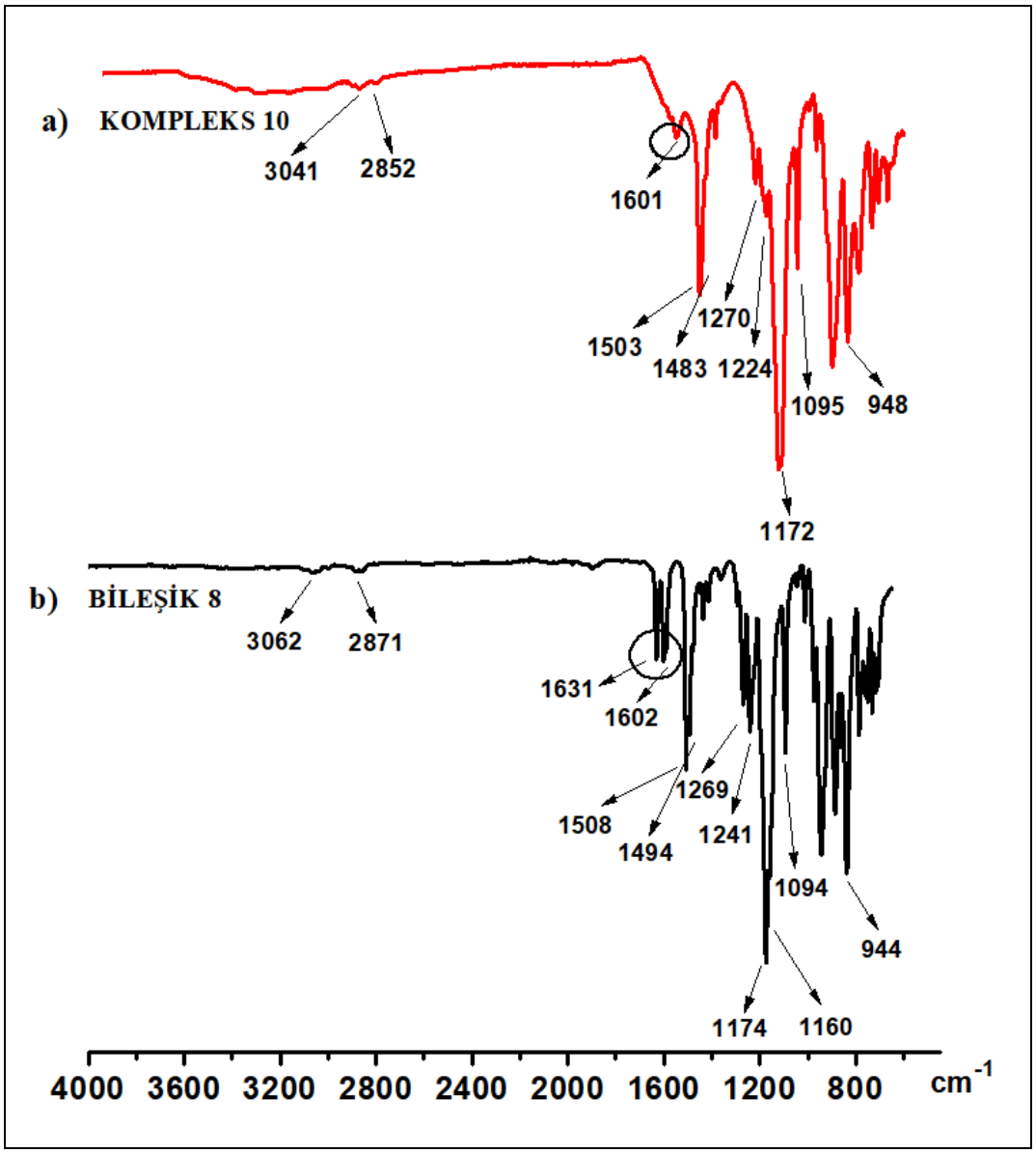
Şekil 3.55: **9** Kompleksinin SEM görüntüsü.

3.5.12. Kompleks 10'un Yapı Analizi



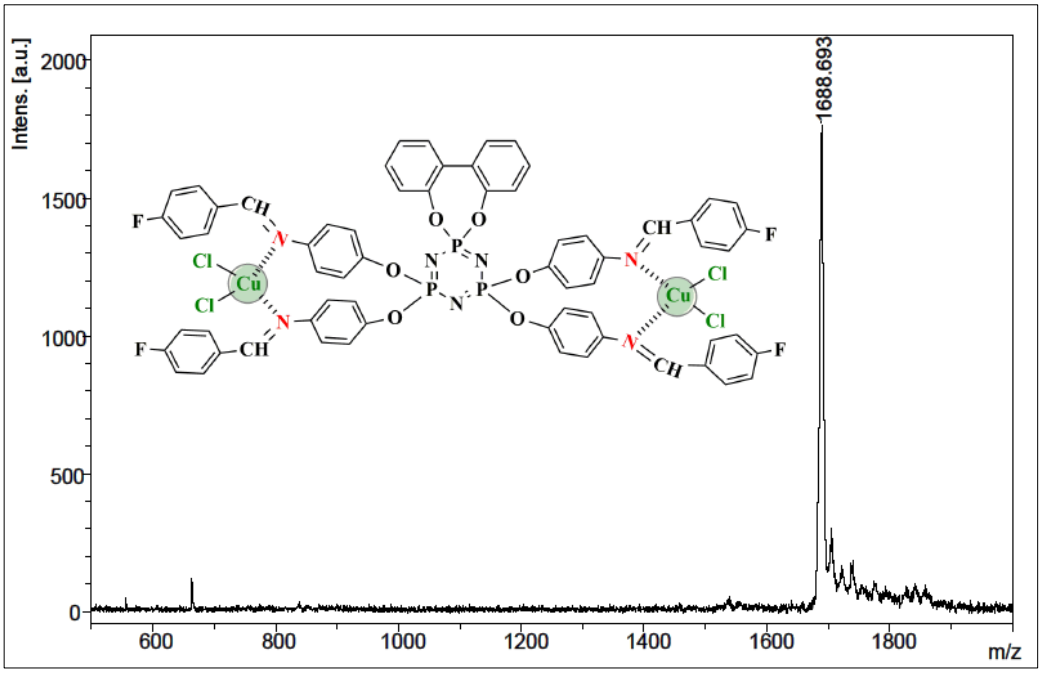
Şekil 3.56: **10** Kompleksinin yapısı.

10 Kompleksinin FT-IR (υ, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; 3041 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2852 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1601 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimleri, 1503 cm^{-1} ve 1483 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1270 cm^{-1}'de C-N gerilme titreşimleri, 1224 cm^{-1}'de C-F gerilme titreşimleri, 1172 cm^{-1}'de P=N gerilme titreşimleri, 1095 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimleri, 948 cm^{-1}'de P-OAr grubuna ait gerilme titreşimi görülmektedir. FT-IR spektrumu, bileşik **8**'e ait FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, aromatik C-H, alifatik C-H, aromatik C=C, C-N, C-F, P=N, C-O ve P-OAr grubuna ait gerilme titreşiminde ufak değişiklikler dışında bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak, C=N gerilme titreşimlerinin 1631 cm^{-1}'den 1601 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir ki; bu da kompleksleşmenin Schiff bazı üzerinde bulunan azot atomu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 3.57). P=N gerilme titreşimlerinde belirgin bir değişimin gözlenmemesi de fosfazen halkasına ait azotunun metale koordine olmadığını göstermektedir.



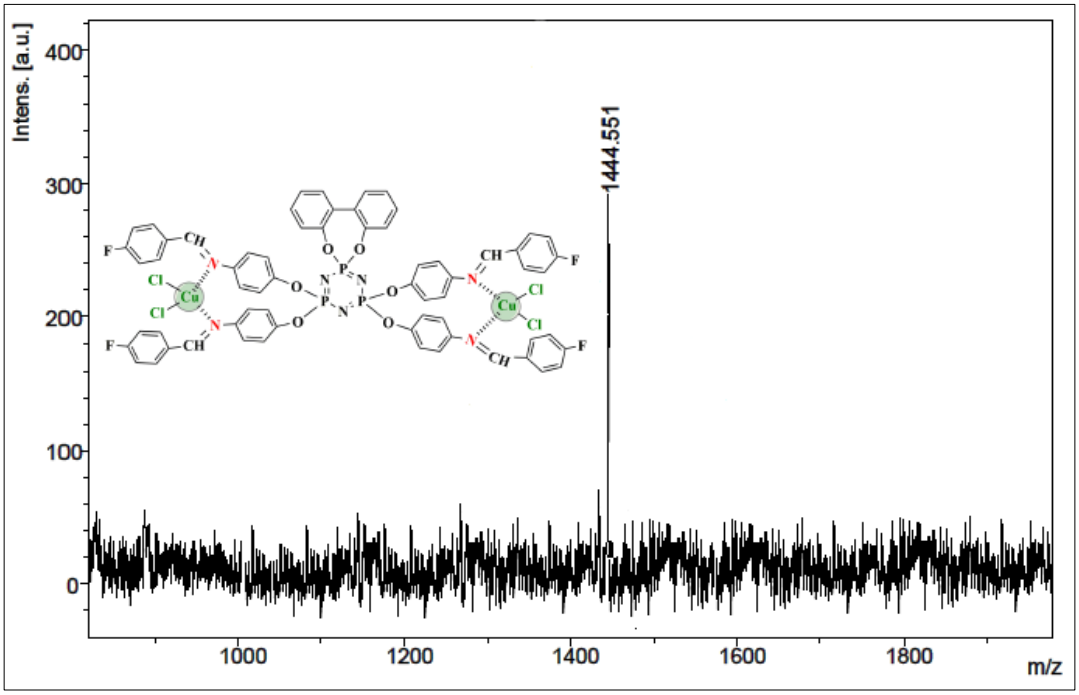
Şekil 3.57: a) Kompleks **10** b) Bileşik **8**'in FT-IR spektrumu.

Kompleks **10**'un MALDI-TOF yöntemi ile iki farklı matriks kullanılarak kütle spektrumları alınmıştır. İlk olarak 1,8,9-Antrasentriol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1688.7 m/z olarak görülmektedir, bu değer kompleksin hesaplanan molekül kütlesi (1444.9 g /mol) + 1 mol matriks DIT (1,8,9-Antrasentriol, 226.2 g/mol) + 1 mol H_20'nun (18.0 g/mol) toplam molekül kütlesine eşittir (Şekil 3.58).



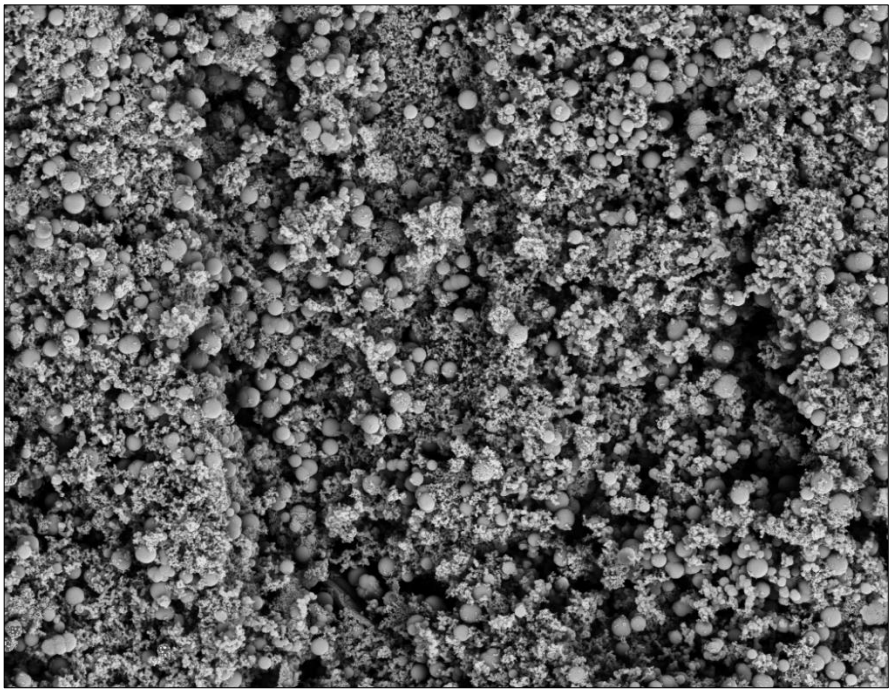
Şekil 3.58: **10** Kompleksinin DIT matriksi ile alınmış kütle spektrumu.

Elde edilen kütle spektrumunu doğrulamak amacıyla diğer bir matriks çeşidi olan 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılarak alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M]^+$ 1444.6 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 1444.9) ile bulunan değer uyum içindedir (Şekil 3.59).



Şekil 3.59: **10** Kompleksinin DHB matriksi ile alınmış kütle spektrumu.

Kompleks **10**'un yüzey incelemesi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı (Şekil 3.60). Toz halindeki kompleksin 500 kat büyütülmüş SEM mikrografisi incelendiğinde, kompleksin homojen bir dağılıma sahip olduğunu ve küçük topçuklar halinde istiflendiği göstermiştir.



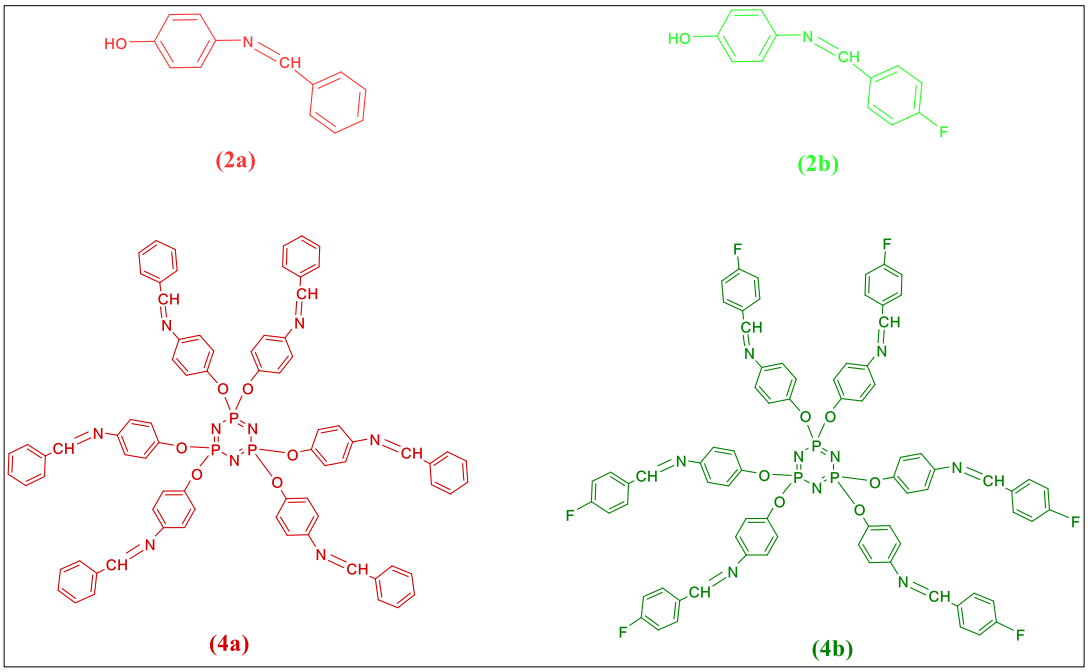
Şekil 3.60: **10** Kompleksinin SEM görüntüsü.

Kompleks **9** ve kompleks **10**'nun enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) sonucunda kompleks bileşiminde yer alan P, N, O ve Cu elementlerinin % dağılımı Tablo 3.9'da verildi.

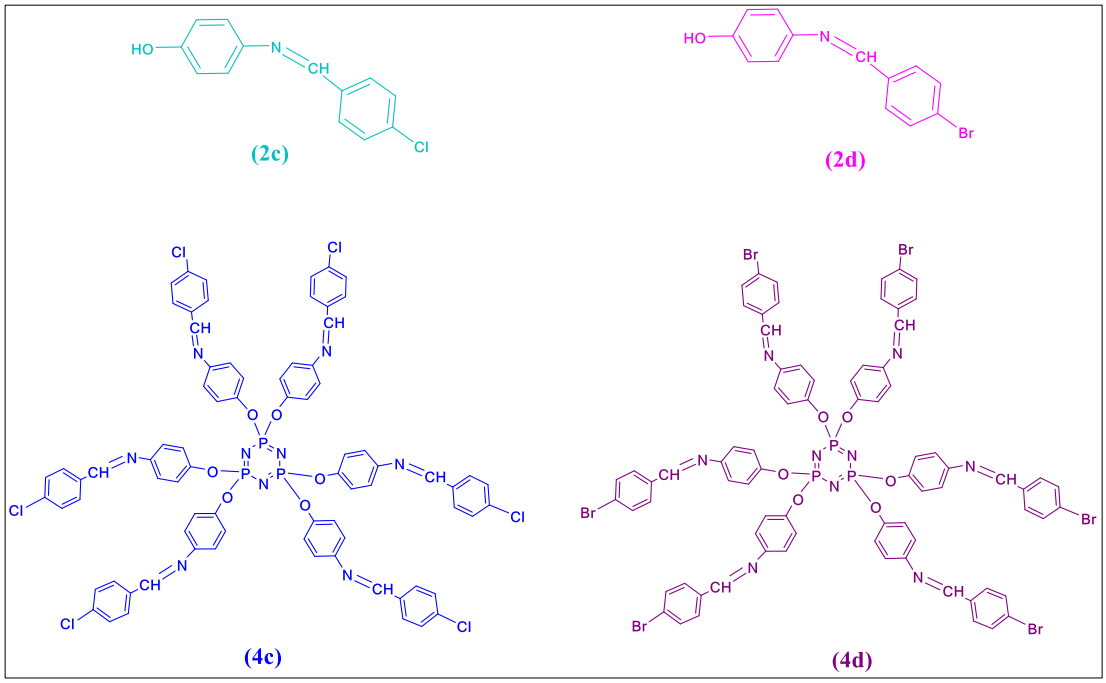
Tablo 3.9: **9** ve **10** Komplekslerinin EDX element analiz sonuçları.

Kompleks No	Kapalı Formül	EDX Elementel Analiz Verileri				
		P	N	O	Cu	(%)
9	$C_{50}H_{34}Cl_2CuF_2N_5O_6P_3$	8.72	6.57	9.00	5.96	Hesaplanan
		8.27	6.21	8.34	4.70	Bulunan
10	$C_{64}H_{44}Cl_4Cu_2F_4N_7O_6P_3$	6.43	6.79	6.64	8.80	Hesaplanan
		6.71	5.70	5.23	6.51	Bulunan

Tez çalışmasının birinci kısmında, Şekil 3.61 ve Şekil 3.62'deki sentezlenen ve yapıları aydınlatılan Schiff bazı içeren siklofosfazenlerin (**4a–d**) ve Schiff bazlarının (**2a–d**) UV–Vis absorbsiyon özellikleri ve termal kararlılıkları incelendi.



Şekil 3.61: **2a/4a** ve **2b/4b** Bileşiklerinin gösterimi.



Şekil 3.62: **2c/4c** ve **2d/4d** Bileşiklerinin gösterimi.

3.6. Schiff Bazları (2a–d) ve Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazen (4a–d) Bileşiklerinin UV–Vis Absorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ardışık olarak bağlanan fosfor atomlarının d orbitalleri ile azot atomlarının p orbitallerinin simetrileri nedeniyle, halka içindeki hibritleşmeleri kesintiye uğrar ve tam bir delokalizasyon gerçekleşmez. Bu sebeple, UV-Vis spektrumlarında sadece dalga boyları 175-200 nm aralığında olan zayıf π–π* geçislerine ait absorpsiyon bandları gözlenir. Bu absorpsiyon bandları, bağlanan kromofor gruplardan kaynaklanan absorpsiyon bandlarının özelliklerine etki etmez.

Aril tipi Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında, benzen halkasının 250-300 nm aralığında aromatik B bantlarına karşılık gelen π-π* geçişleri, 330-370 nm aralığında ise molar soğurma katsayıları düşük olan n–π* geçişleri görülmektedir.

Çözücü sistemi ve çalışma konsantrasyonu, elektronik spektrumu önemli ölçüde etkileyebilir. Çözücünün polarlığının artması, molekülün n ve π* orbitallerinin konumlarının değişmesine neden olabilir. Kullanılan çözücüden dolayı soğurmanın daha yüksek dalga boyuna kayması; kırmızıya kayma (batokromik etki), daha düşük dalga boyuna kayması ise; maviye kayma (hipsokromik etki) olarak adlandırılır.

Schiff bazları (**2a–d**) ve yapısı aydınlatılan Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) absorbsiyon özelliklerini incelemek için UV–Vis spektrofotometresinden yararlanıldı. Ölçümlerin tümü, 25 ˚C'de, 1 cm genişliğinde kuvars küvet içinde, oda sıcaklığında, 200-700 nm aralığında alındı.

Schiff bazları (**2a–d**) ve Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) çözünürlüklerine bağlı olarak 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içinde $1x10^{-5}$ M, $5x10^{-6}$ M ve $1x10^{-6}$ M konsantrasyon aralıklarında UV–Vis absorbsiyon spektrumları alındı. Absorbsiyon dalga boyları ve molar soğurma katsayıları Tablo 3.10'da verildi.

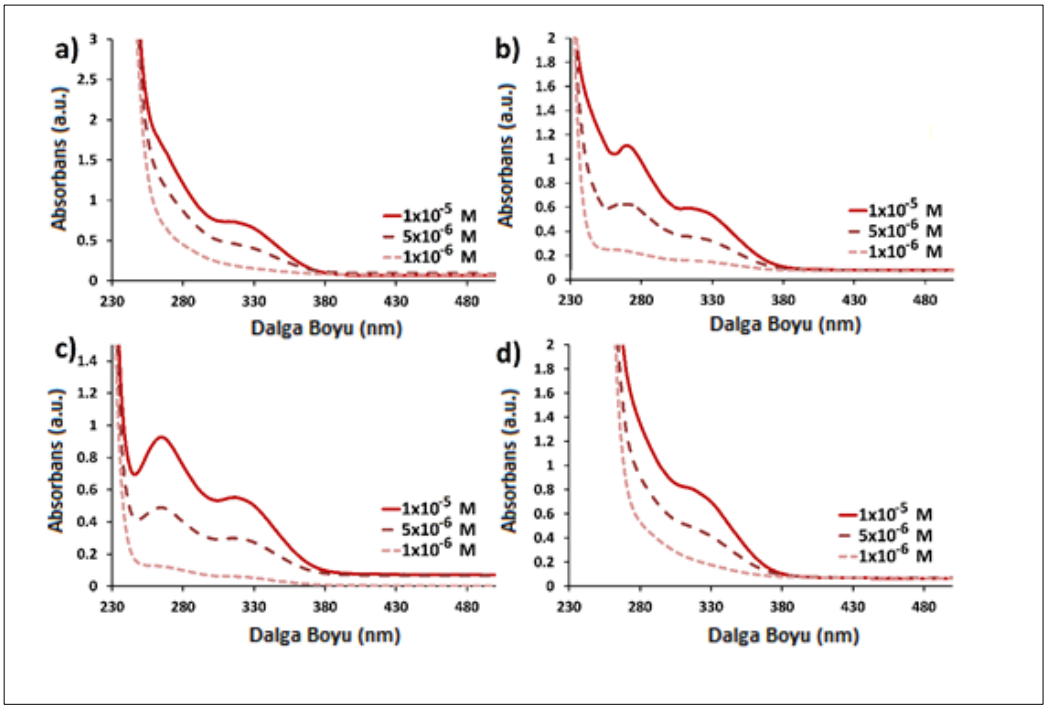
Tablo 3.10: **2a–d** ve **4a–d** Bileşiklerinin absorbsiyon spektrumlarına çözücü etkisi.

Bileşik No	Çözücü	λ_{abs} (nm) π-π*	λ_{abs} (nm) n–π*	ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})
2a	Diklorometan	266	333	38800
2b	Diklorometan	266	328	30200
2c	Diklorometan	272	338	31700
2d	Diklorometan	274	339	31300
4a	1,4-dioksan	-	321	69400
	THF	273	323	10300
	Diklorometan	265	318	92700
	DMSO	-	324	74600
4b	1,4-dioksan	-	318	61200
	THF	274	321	43500
	Diklorometan	266	321	57500
	DMSO	-	318	57500
4c	1,4-dioksan	-	324	82600
	THF	275	326	80200
	Diklorometan	271	324	139900
	DMSO	-	327	58000
4d	1,4-dioksan	-	326	71500
	THF	279	327	105100
	Diklorometan	278	330	154000
	DMSO	-	-	-

Burada sadece **4a** bileşiği üzerinden örnekleme yapıldı. **4b–d** bileşikleri için UV–Vis absorbsiyon spektrumları EK D'de verildi.

4a bileşiğinin 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içinde 1x10^{-5} M, 5x10^{-6} M ve 1x10^{-6} M konsantrasyonlarındaki UV–Vis absorbsiyon spektrumları alındığında (Şekil 3.63); 1,4-dioksan içinde 321 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandı, THF içinde 273 nm'de π-π* geçişleri ve 323 nm'de n–π* geçişlerine ait olan iki tane soğurma bandı, diklorometan içinde 265 nm'de π-π* geçişleri ve 318 nm'de n–π* geçişlerine ait olan iki tane soğurma bandı, DMSO içinde 324 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandı gözlendi. 1,4-dioksan ve DMSO çözücülerinde

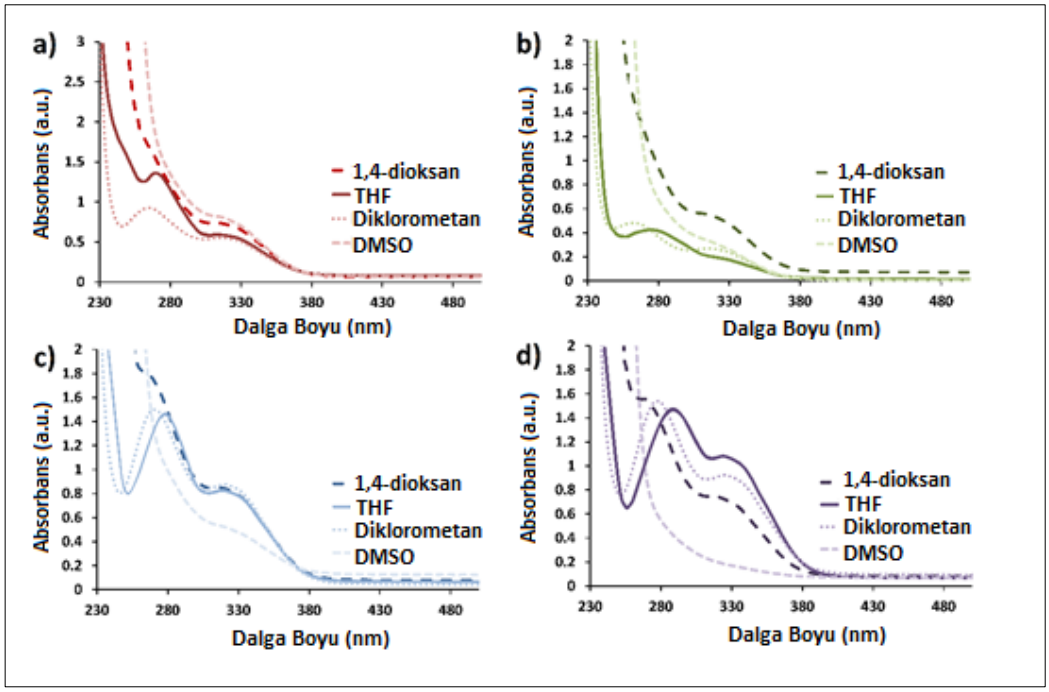
sadece n–π* geçişlerine ait soğurma bandları gözlenirken, diklorometan ve THF'de hem π-π* geçişleri hem de n–π* geçişleri net bir şekilde görüldü. Ancak absorbsiyon bandları, en iyi diklormetan çözücüsü içinde alınan UV–Vis absorbsiyon spektrumunda gözlendi.



Şekil 3.63: **4a** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki a) 1,4-dioksan b) THF c) Diklorometan d) DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.

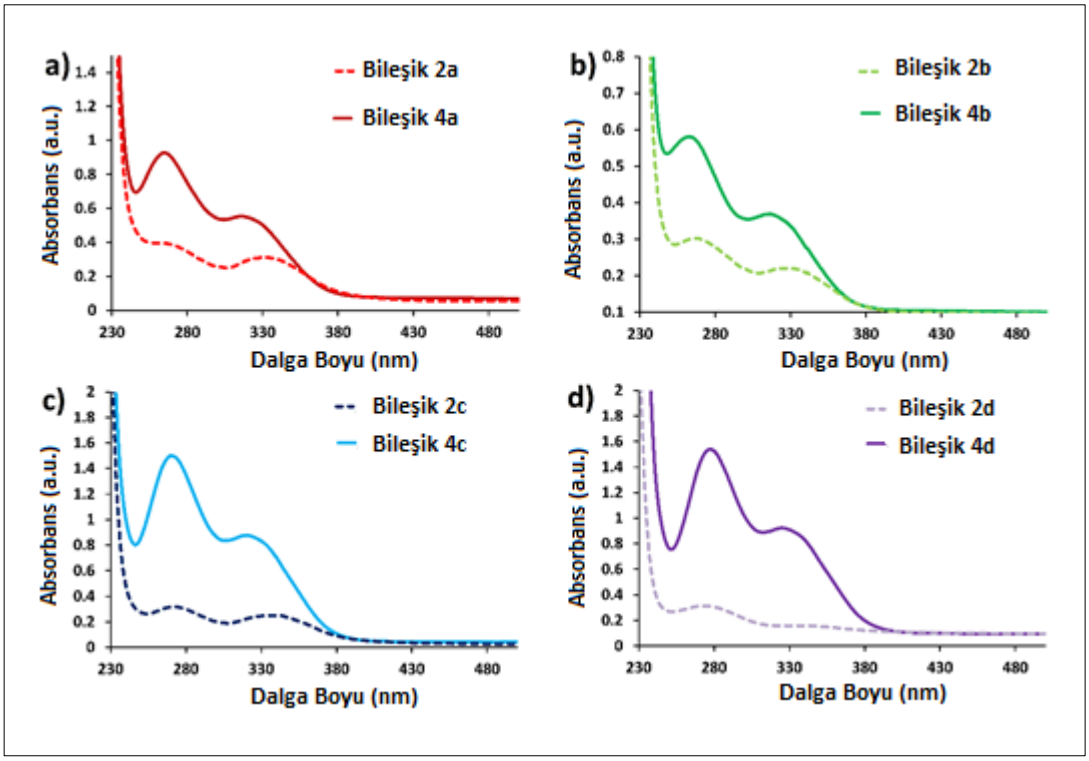
4a–d bileşikleri için çözelti konsantrasyonu $1x10^{-5}$ M ile $1x10^{-6}$ M arasında seyreltildiğinde, herhangi bir kırmızıya kayma ve/veya maviye kayma olmadan absorbsiyon şiddetinin azaldığı görüldü.

4a–d bileşiklerinin $1x10^{-5}$ M konsantrasyonda 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.64'de verildi.



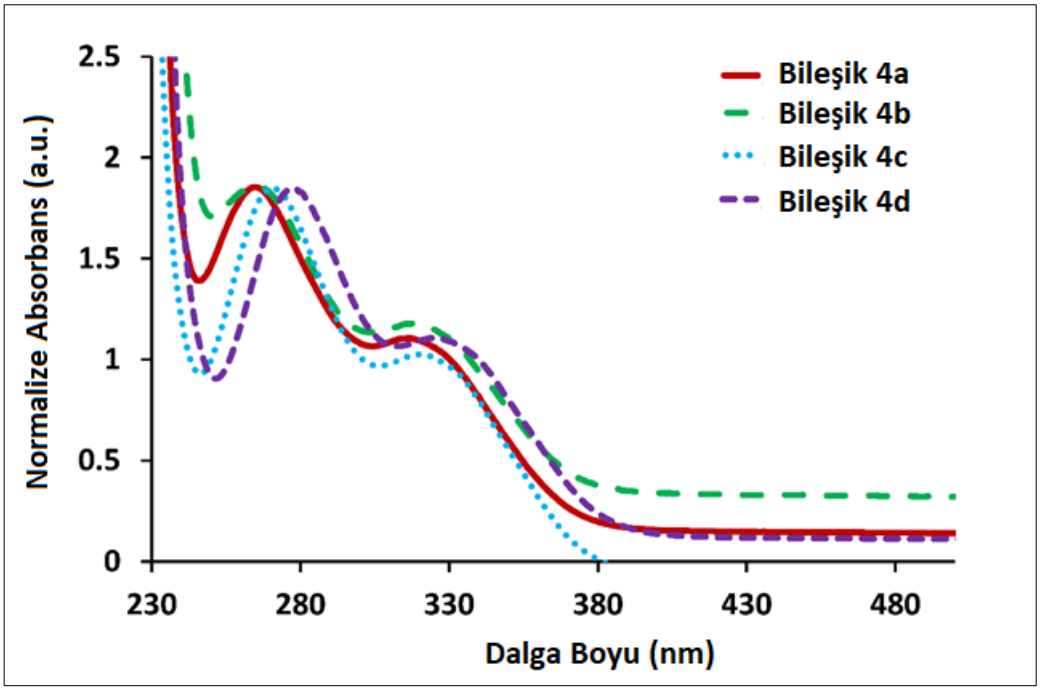
Şekil 3.64: a) **4a** b) **4b** c) **4c** d) **4d** Bileşiklerinin $1x10^{-5}$ M konsantrasyonda 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.

Schiff bazı sübstitüe siklotrifosfazen bileşikleri (**4a–d**) ile Schiff bazı bileşiklerinin (**2a–d**), $1x10^{-5}$ M diklorometan çözeltisi içindeki UV–Vis absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 3.65); küçük farklılıklar dışında aynı absorpsiyon bandlarına sahip olduğu, fosfazen halkasının ekstra bir farklılık getirmediği ve absorbsiyon şiddetindeki artışın siklotrifosfazen çekirdeği üzerine bağlanan Schiff bazı sayısına bağlı olarak arttığı görüldü. Ayrıca, absorbsiyon bandlarında farklılık gözlenmemesi siklotrifosfazen halkasına bağlı Schiff bazı molekülleri arasında molekül içi veya moleküller arası bir etkileşim olmadığını gösterdi.



Şekil 3.65: a) **2a**/**4a** b) **2b**/**4b** c) **2c**/**4c** d) **2d**/**4d** Bileşiklerinin $1x10^{-5}$ M diklorometan çözeltisi içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.

Para-pozisyonunda H, F, Cl ve Br gibi farklı uç grupları içeren altı adet Schiff bazına sahip siklotrifosfazen bileşiklerinde (**4a–d**), dalga boyu üzerine, halojen etkisinin olup-olmadığını belirlemek amacıyla UV–Vis elektronik absorbsiyon spektrumları üst üste getirilerek karşılaştırma yapıldı (Şekil 3.66). **4a–d** bileşiklerinin birinci ve ikinci elektronik absorbsiyon maksimum dalga boyları (λ_{max}) **4d** > **4c** > **4b** > **4a** (Br > Cl > F > H) sırasıyla 266–278 nm ve 318–330 nm aralığında gözlendi. **4a–d** bileşiklerinde, H'den Br'e gidildikçe birinci ve ikinci elektronik absorpsiyon bantlarının kırmızıya kaymaları sırasıyla 13 nm ve 22 nm olarak belirlendi. **4a–d**'nin elektronik absorbsiyon maksimumlarındaki değişikliğin sebebi "ağır atom etkisi" (heavy atom effect) ve polarizasyon derecesindeki artış ile ilişkilendirildi [113], [114].



Şekil 3.66: **4a–d** Bileşiklerinin diklorometan içindeki normalize absorbans UV–Vis spektrumları.

4a–d Bileşiklerinin UV–Vis elektronik absorpsiyon özellikleri incelendikten sonra; floresans özellikleri 1,4-dioksan, THF, diklorometan ve DMSO içinde $1x10^{-5}$ M ile $1x10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında araştırıldı. 250-350 nm arasında alınan emisyon spektrumlarında, herhangi bir floresans özellik gözlenmedi. Schiff bazı türevi bileşiklerin, C=N izomerizasyonundan dolayı benzen halkaları arasında konjugasyon olmadığı için floresans özellik göstermediği sonucuna varıldı.

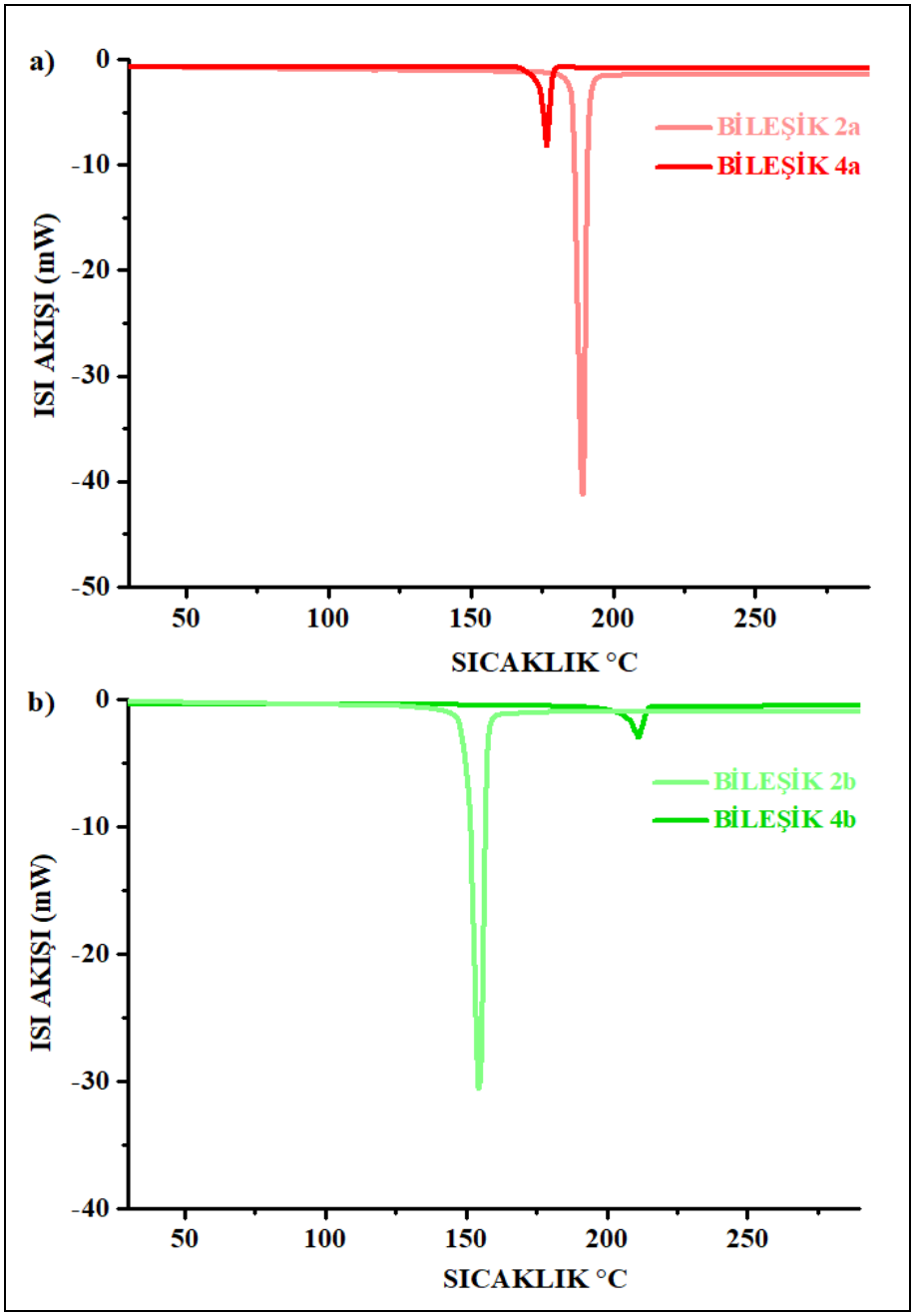
3.7. Schiff Bazları (2a–d) ve Schiff Bazı İçeren Siklotrifosfazen (4a–d) Bileşiklerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılan Schiff bazı içeren siklotrifosfazen (**4a–d**) bileşiklerinin, Schiff bazı (**2a–d**) türevlerine göre termal kararlılığının değişimini incelemek için DSC ve TGA yöntemleri kullanıldı.

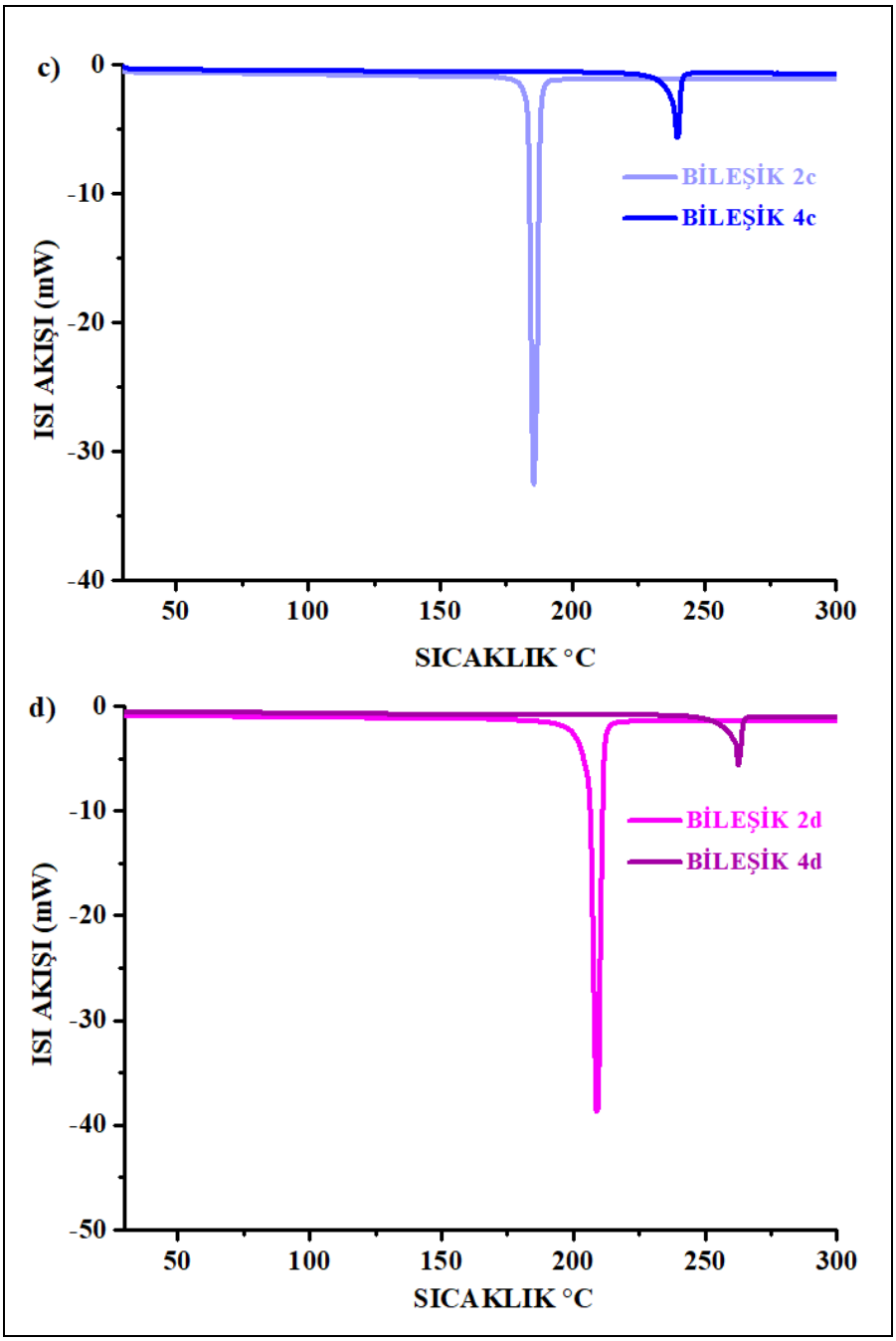
2a–d ve **4a–d** bileşiklerinin erime sıcaklıklarını (T_m) tespit etmek amacıyla azot atmosferinde dakikada 10 ˚C ısıtma hızı ile 25–300 ˚C aralığında DSC ölçümleri alındı. **2a–d** ve **4a–d** bileşiklerinin DSC termogramlarında sırasıyla 187 ˚C (**2a**), 153 ˚C (**2b**), 184 ˚C (**2c**), 207 ˚C (**2d**), 175 ˚C (**4a**), 211 ˚C (**4b**), 239 ˚C (**4c**) ve 262 ˚C

(**4d**)'de gözlenen endotermik pikler erime noktalarını göstermektedir (Şekil 3.67 ve Şekil 3.68). Bileşiklerin DSC termogramlarında erime noktalarına ait endotermik pikler oldukça keskindir ve bileşiklerin yüksek saflıkta olduğunun bir göstergesidir.

Schiff bazları (**2a–d**) ile Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) DSC termogramları karşılaştırıldığında, **4a** bileşiği hariç diğer Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4b–d**) erime noktalarının, ilgili Schiff bazlarından (**2b–d**) daha yüksek olduğu görüldü.

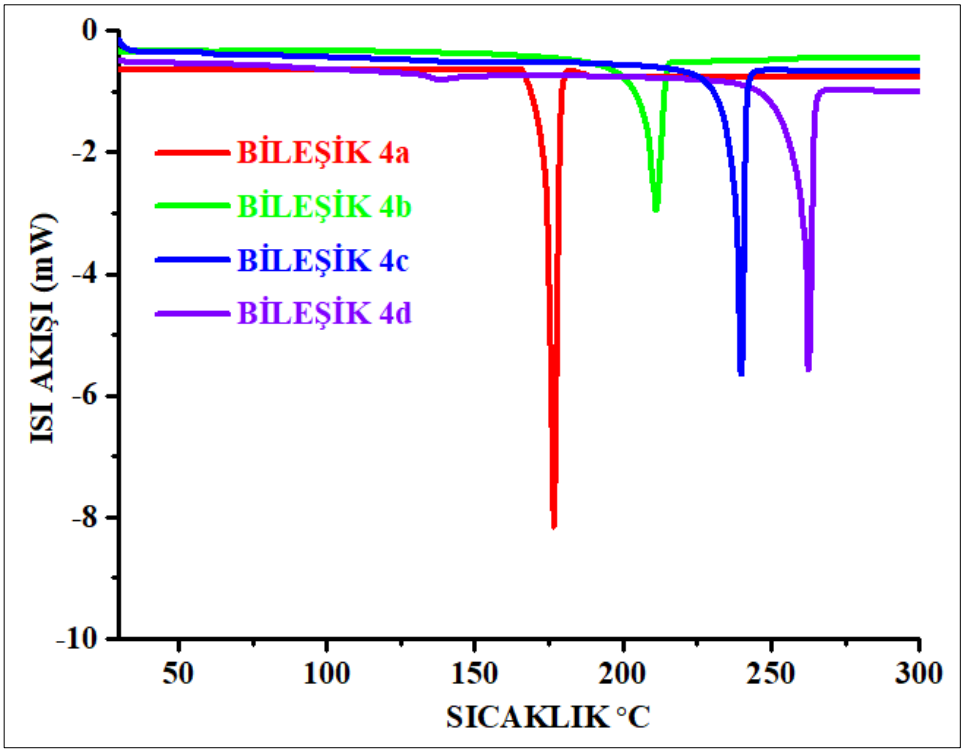


Şekil 3.67: a) Bileşik **2a**/**4a**'nın b) Bileşik **2b**/**4b**'nin DSC termogramları.



Şekil 3.68: c) Bileşik **2c**/**4c**'nin d) Bileşik **2d**/**4d**'nin DSC termogramları.

4a–d Bileşiklerinin DSC termogramları kendi aralarında kıyaslandığında; siklotrifosfazen halkasına bağlı olan Schiff bazı üzerinde *para*-pozisyonunda halojen atomlarının (F, Cl ve Br) bulunması durumunda ve F < Cl < Br sırasıyla erime noktasında artma eğilimi gözlendi (Şekil 3.69).



Şekil 3.69: **4a–d** Bileşiklerinin DSC termogramları.

Tablo 3.11'de görüleceği üzere **3**, **2a–d** ve **4a–d** bileşiklerinin azot atmosferinde 25–700 ˚C aralığında 10 ˚C/dak. ısıtma hızı ile yapılan TGA ölçümleriyle termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları belirlendi (T_{on}: bozunmaya başlama sıcaklığı, T_{dm}: maksimum bozunma sıcaklığı).

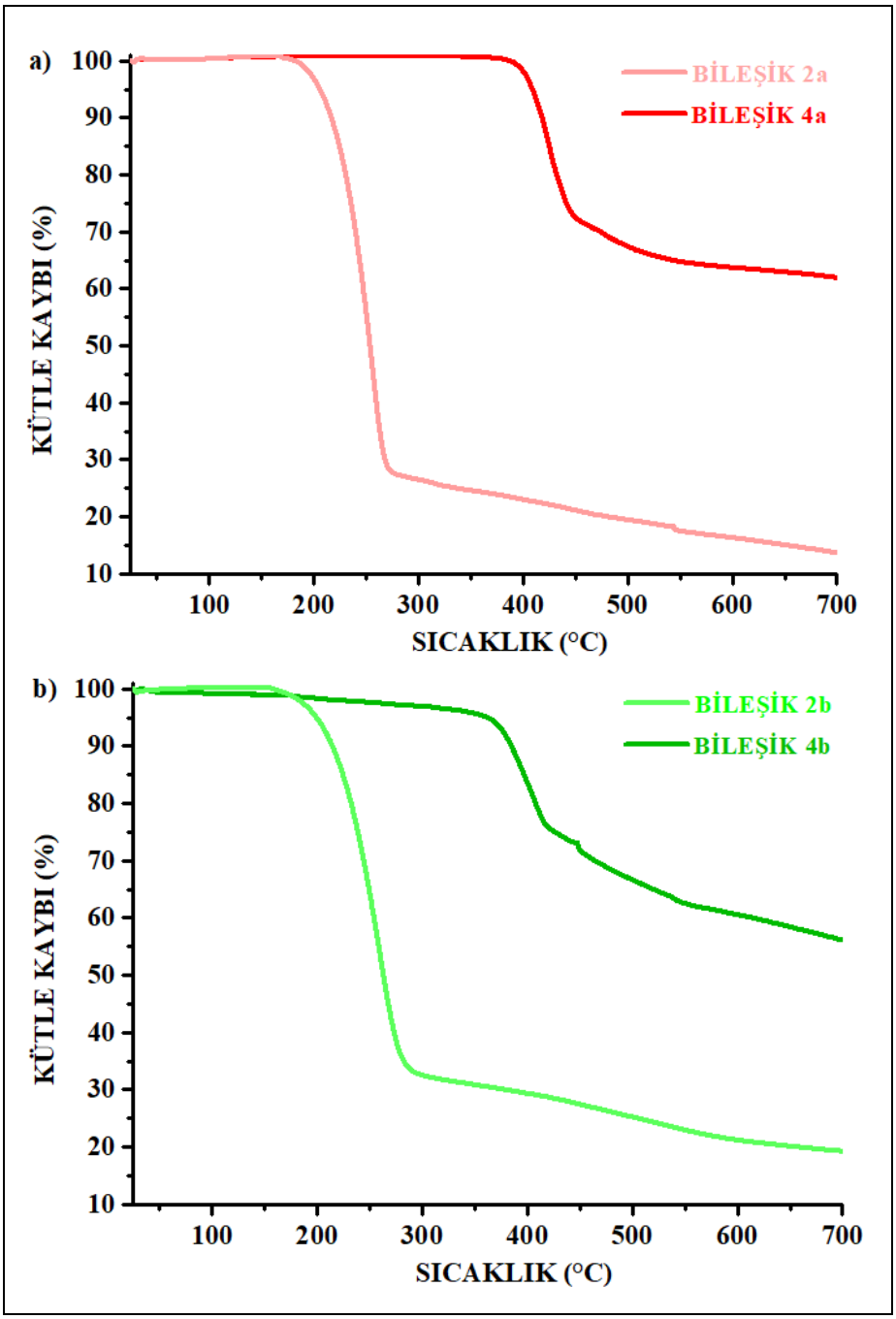
Tablo 3.11: **3**, **2a–d** ve **4a–d** Bileşiklerinin termal analiz sonuçları.

Bileşik No	DSC (˚C)	TGA (˚C)		700 ˚C'de bozunmadan kalan miktar (%)
	T_m	T_{on}	T_{dm}	
3	114	159	167	1.4
2a	187	206	275	14.5
2b	153	198	290	19.6
2c	184	234	292	38.5
2d	207	234	280	38.6
4a	175	398	458	62.5

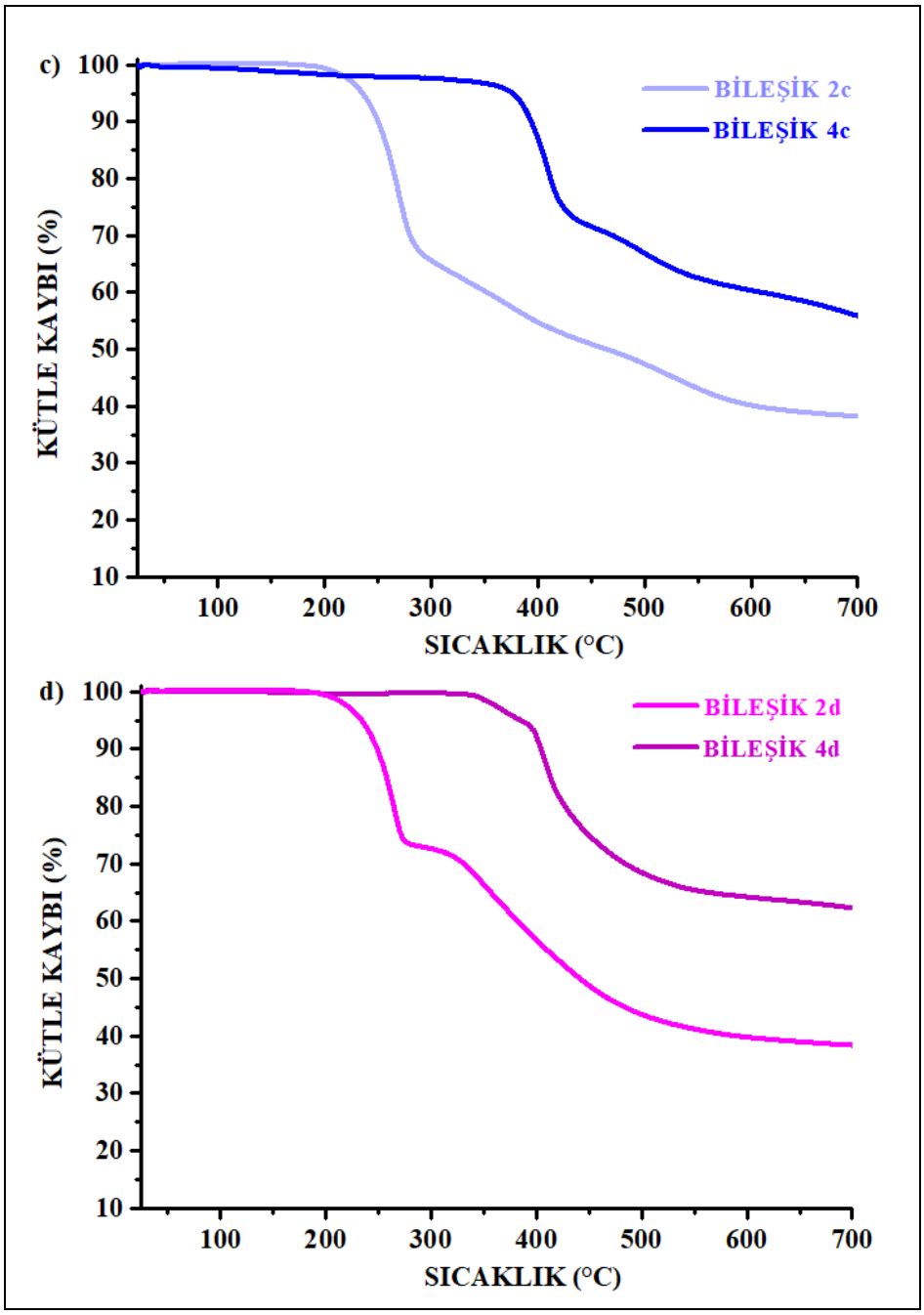
Tablo 3.11: Devam.

4b	211	366	427	56.5
4c	239	379	431	56.6
4d	262	396	436	62.9

Bileşiklerin TGA termogramları değerlendirildiğinde, Schiff bazı bileşikleri (**2a–d**) ve Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) tek basamakta bozunduğu görüldü. Schiff bazı bileşiklerinde (**2a–d**) kütle kaybı % 61–86 arasında iken, Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) daha yüksek oranda bozunmadan kaldığı ve kütle kaybının % 38–44 arasında olduğu bulundu. Sonuç olarak, **4a–d** bileşiklerinin yüksek erime noktalarına sahip olması ve kütle kaybının az olması, genel anlamda bu bileşiklerin kararlı yapılara sahip olduğunu gösterdi (Şekil 3.70 ve Şekil 3.71).



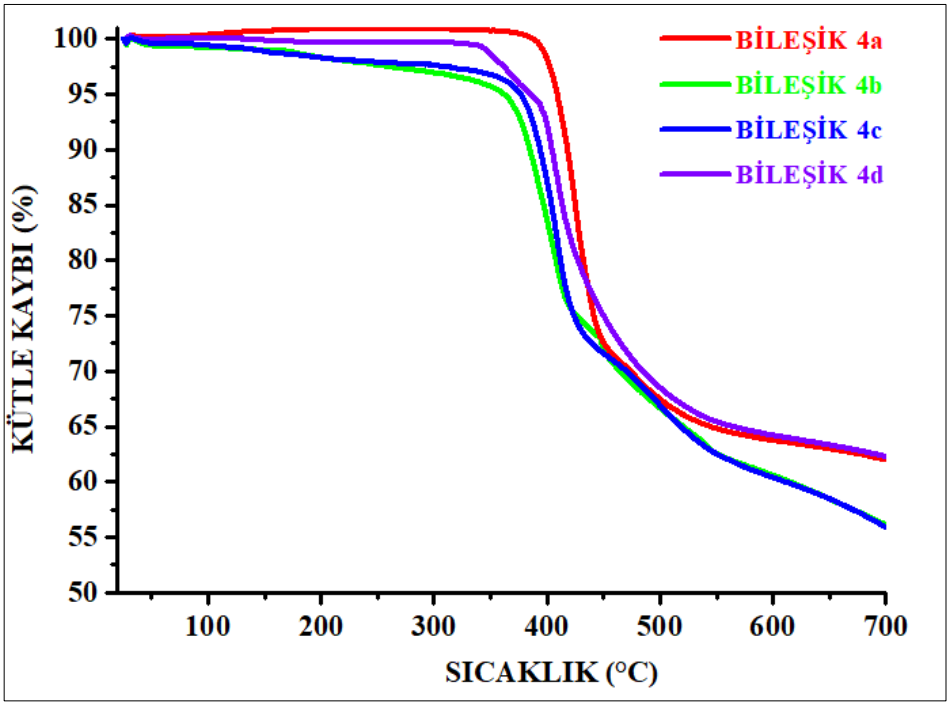
Şekil 3.70: a) Bileşik **2a**/**4a**'nın b) Bileşik **2b**/**4b**'nin TGA termogramları.



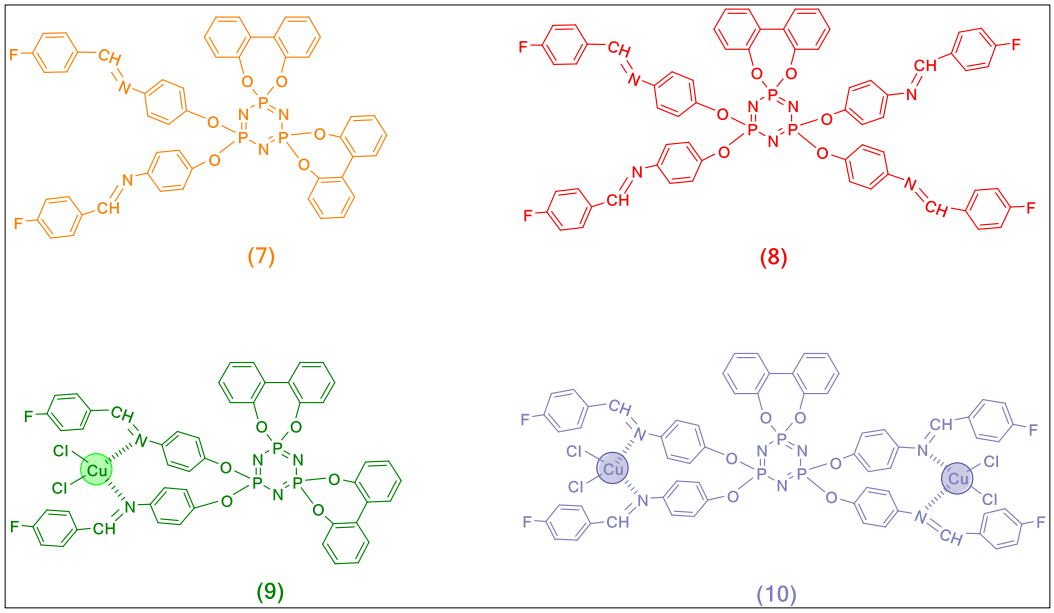
Şekil 3.71: c) Bileşik **2c**/**4c**'nin d) Bileşik **2d**/**4d**'nin TGA termogramları.

Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a–d**) yine TGA termogramları kendi aralarında karşılaştırıldığında, termal kararlılıklarının, T_{on} ve T_{dm} değerlerinin; H (**4a**) > Br (**4d**) > Cl (**4c**) > F (**4b**) şeklinde azaldığı tespit edildi (Şekil 3.72). Bu eğilimi etkileyen ana faktörün, halojen grubunun (Ph-X; X = F, Cl, Br) büyüklüğü olduğu düşünüldü. Halojen atomlarının büyüklüğü arttıkça, çapraz bağlanma azalacağı için termal olarak bozunmadan kalan madde miktarı da daha fazla olacaktır. Bir diğer

bir etken ise bağ ayrışma enerjisinin C-Br (276 kj/mol) < C-Cl (339 kj/mol) < C-F (485 kj/mol) sırasıyla artmasıdır.



Şekil 3.72: **4a–d** Bileşiklerinin TGA termogramları.



Şekil 3.73: **7/8** Bileşiklerinin ve **9/10** Komplekslerinin gösterimi.

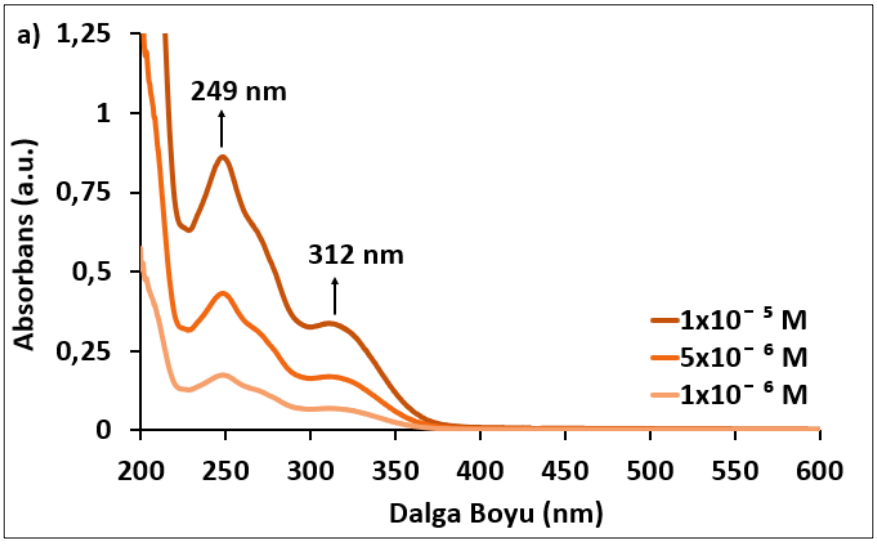
Tez çalışmasının ikinci kısmında; Şekil 3.73'deki sentezlenen ve yapıları aydınlatılan bileşik **7** ve bileşik **8**'in $CuCl_2$ tuzu ile kompleksleşme reaksiyonları

sonucu oluşan, kompleks **9** ve kompleks **10**'un yapılarını tam olarak aydınlatabilmek, kompleks oluşumu ve bileşimi hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek için UV–Vis absorbsiyon çalışmaları yapıldı ve manyetik ölçümleri alındı. DFT hesaplamaları ile metalin bağlanma modeli desteklendi. Ayrıca termal özellikleri incelendi.

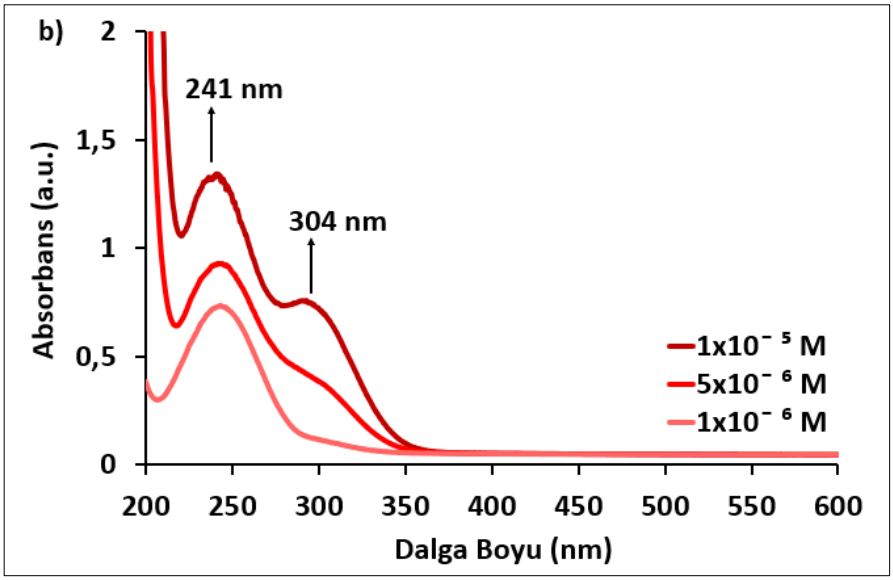
3.8. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) UV–Vis Absorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşiklerin (**7** ve **8**) ve komplekslerin (**9** ve **10**) absorbsiyon özelliklerini incelemek için UV–Vis spektrofotometresinden yararlanıldı. Ölçümlerin tümü, 25 ˚C'de, 1 cm genişliğinde kuvars küvet içinde, oda sıcaklığında ve 200-700 nm aralığında alındı.

7 ve **8** Bileşiğinin asetonitril içinde $1x10^{-5}$ M, $5x10^{-6}$ M ve $1x10^{-6}$ M konsantrasyonlarındaki UV–Vis absorbsiyon spektrumları alındığında, bileşik **7** için; 249 nm'de π-π* geçişleri ve 312 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandları, bileşik **8** için; 241 nm'de π-π* geçişleri ve 304 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandları gözlendi (Şekil 3.74). Çözelti konsantrasyonu $1x10^{-5}$ M ile $1x10^{-6}$ M aralığında seyreltildiğinde, herhangi bir kırmızıya kayma ve/veya maviye kayma olmadan absorbsiyon şiddetinin azaldığı görüldü.



Şekil 3.74: a) **7** b) **8** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki asetonitril içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.



Şekil 3.74: Devam.

Bileşiklerin (**7** ve **8**) ve komplekslerin (**9** ve **10**) asetonitril içinde absorbsiyon dalga boyları belirlenerek, molar soğurma katsayıları hesaplandı (Tablo 3.12).

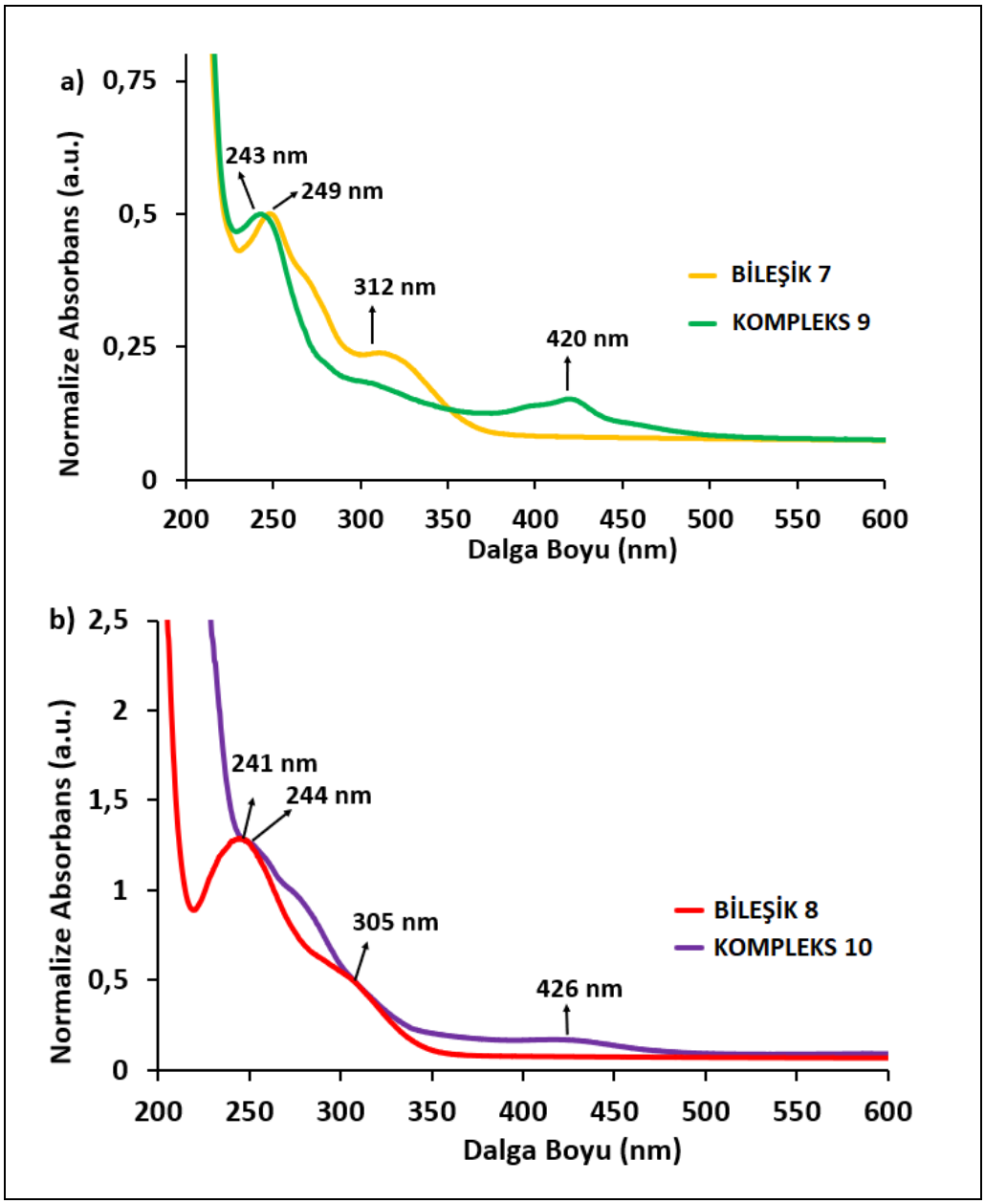
Tablo 3.12: Bileşiklerin (**7** ve **8**) ve komplekslerin (**9** ve **10**) UV–Vis absorbsiyon spektrum değerleri.

Bileşik, Kompleks No	λ_{abs} (nm) π-π*	λ_{abs} (nm) n–π*	λ_{abs} (nm) Yük Transfer Geçişi	ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})
7	249	312	-	50800
8	241	304	-	186000
9	243	312	420	49000
10	244	305	426	256000

Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin, Cu (II) metal komplekslerinin (**9**, **10**) oluşumunun spektrofotometrik olarak incelenmesi için öncelikle çözücü çalışması yapıldı. Birçok organik çözücüde çözünmeyen kompleksler, suyla karışabilme özelliği olan asetonitrilde yüksek oranda çözündü ve absorbsiyon spektrumlarındaki bandlar net olarak gözlendi.

9 ve **10** Komplekslerinin asetonitril içinde UV–Vis absorbsiyon spektrumları alındığında, kompleks **9** için; 243 nm'de π-π* geçişleri ve 312 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandları gözlenirken, kompleks **10** için; 244 nm'de π-π* geçişleri ve

305 nm'de n–π* geçişlerine ait olan soğurma bandları gözlendi (Şekil 3.75). Bileşikler (**7**, **8**) ile komplekslerin (**9**, **10**) soğurma bandları yaklaşık olarak aynı yerlerdedir. Kompleks **9**'da 420 nm, kompleks **10**'da ise 426 nm'de gözlenen yeni absorbsiyon bantları ise, bakır metalinin imin grubunun azot atomuna bağlandığını gösteren ve Cu(II)→N yük transfer geçişlerine (MLCT) karşılık gelen karakteristik bantlar olup, Cu (II) kompleksinin oluşumunu açıkça kanıtlamaktadır.



Şekil 3.75: a) Bileşik **7**/Kompleks **9** b) Bileşik **8**/Kompleks **10**'un asetonitril içindeki normalize absorbans UV–Vis spektrumları.

3.8.1. Komplekslerin (9, 10) Metal/Ligand Oranının Job's Yöntemi ile Tayini

Kompleks **9** ve kompleks **10**'un metal/ligand oranı, yani kompleksin bileşimi "Sürekli Değişme Yöntemi" veya diğer adıyla "Job's Yöntemi" ile belirlendi. Bu çalışmada; $1x10^{-5}$ M konsantrasyonunda, $CuCl_2$ (H_2O içinde) ve ligand (CH_3CN içinde) çözeltileri (Bileşik **7** ve bileşik **8**) hazırlandı. Tablo 3.13 ve Tablo 3.14'te verilen hacim değerlerinde, deney tüplerine $1x10^{-5}$ M konsantrasyondaki metal ve ligand çözeltilerinden toplam 5 mL olacak şekilde bir seri çözeltisi hazırlandı ve UV–Vis absorbsiyon spektrumları alındı. En yüksek absorsiyon gösterdiği dalga boyundaki absorbanslar okunarak [M]/[L+M]'ye karşı $A-A_0$ değerleri grafiğe geçirildi. Grafiğin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonu sonucu, maksimum absorbans görülen kesişme noktasından x eksenine indirilen dikmeyle M/L oranı (kompleksin stokiyometrik oranı) bulundu.

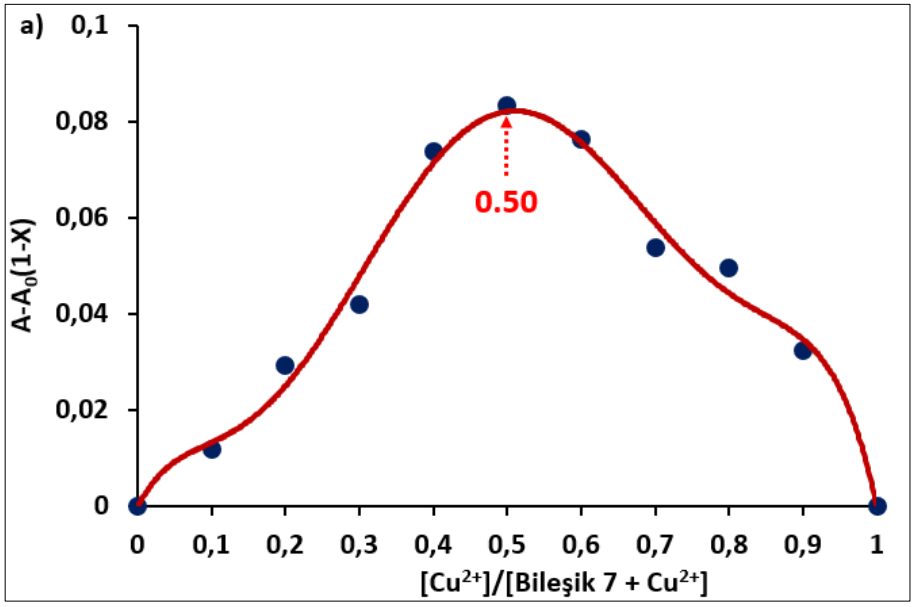
Tablo 3.13: Bileşik **7** için Job's Yöntemi ile M/L oranının belirlenmesi.

Deney Tüpü No	$CuCl_2$ (mL)	Bileşik 7 (mL)	Absorbans (249 nm) $A-A_0$
1	0.0	5.0	0
2	0.5	4.5	0.0117
3	1.0	4.0	0.0294
4	1.5	3.5	0.0421
5	2.0	3.0	0.0738
6	2.5	2.5	0.0835
7	3.0	2.0	0.0762
8	3.5	1.5	0.0539
9	4.0	1.0	0.0496
10	4.5	0.5	0.0323
11	5.0	0.0	0

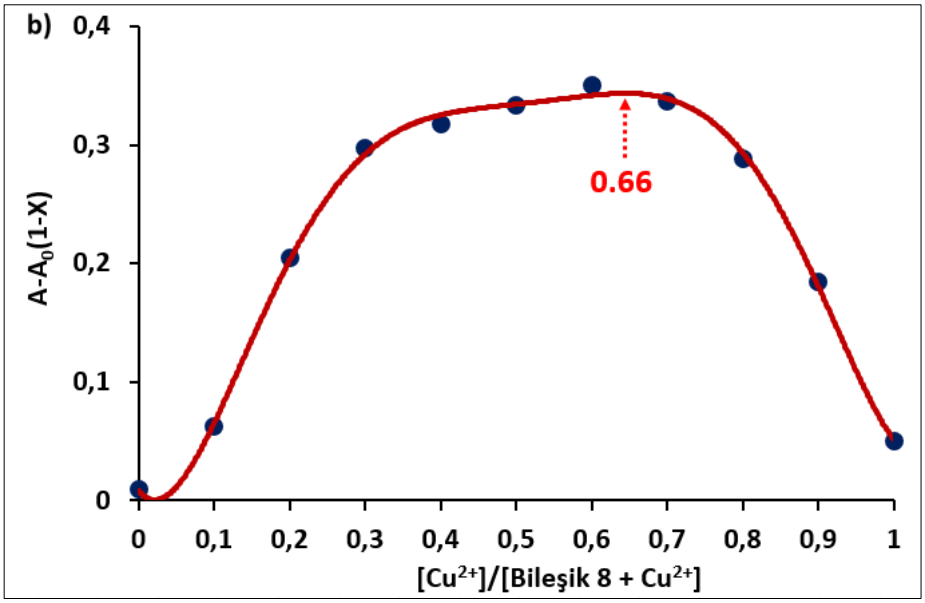
Tablo 3.14: Bileşik **8** için Job's Yöntemi ile M/L oranının belirlenmesi.

Deney Tüpü No	$CuCl_2$ (mL)	Bileşik 8 (mL)	Absorbans (241 nm) $A-A_0$
1	0.0	5.0	0,0090
2	0.5	4.5	0,0628
3	1.0	4.0	0,2046
4	1.5	3.5	0,2974
5	2.0	3.0	0,3172
6	2.5	2.5	0,3330
7	3.0	2.0	0,3508
8	3.5	1.5	0,3366
9	4.0	1.0	0,2884
10	4.5	0.5	0,1842
11	5.0	0.0	0,0500

Bileşik **7**–Cu^{2+} ve Bileşik **8**–Cu^{2+} için yapılan UV–Vis absorbans ölçüm değerleri sonucu, n = x/1-x'e karşılık gelen kesim noktasındaki değerler sırasıyla n=0,50 ve n=0,66 olarak bulundu. Bu değerler, komplekslerdeki stokiyometrik oranın (M/L), kompleks **9** için 1:1, kompleks **10** için 2:1 olduğunu gösterdi (Şekil 3.76).



Şekil 3.76: a) Bileşik **7** b) Bileşik **8** için Cu (II) kompleksinin Job's grafiği.



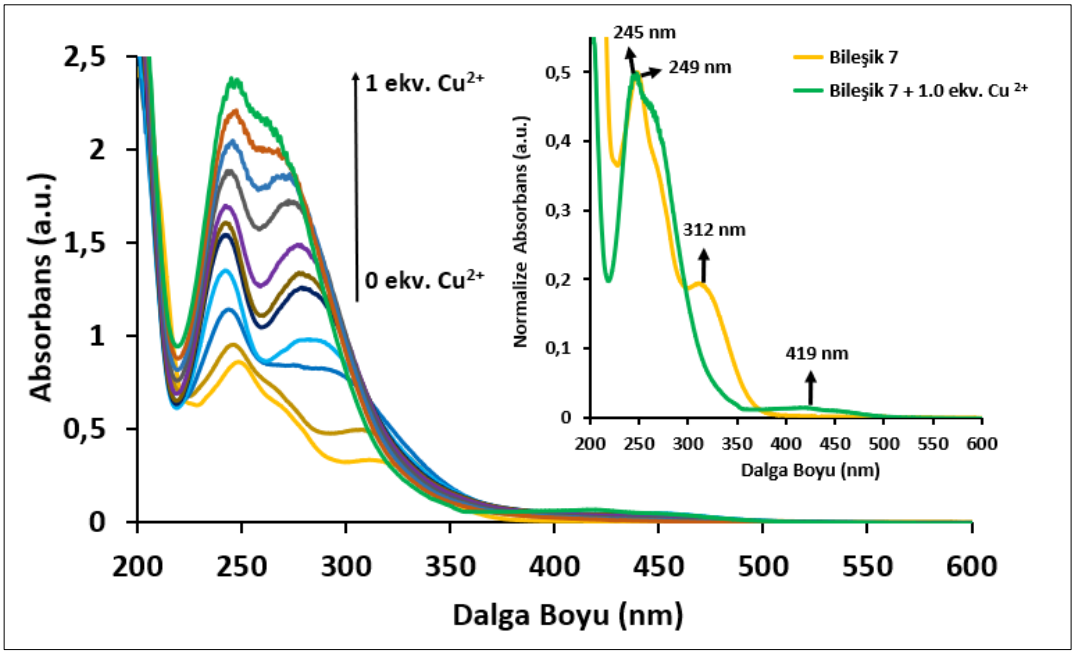
Şekil 3.76: Devam.

3.8.2. Bileşik 7 ve 8'in $CuCl_2$ ile UV–Vis Titrasyon Çalışmaları

UV–Vis spektrofotometrik titrasyon yöntemi, hem organik hem de inorganik iyonların analizinde 10^{-4}-10^{-5} M derişimlerde uygulanabilen, hatta 10^{-6}-10^{-7} M gibi çok seyreltik derişimlerde dahi sonuç verebilen ve yaygın olarak kullanılan bir metotdur.

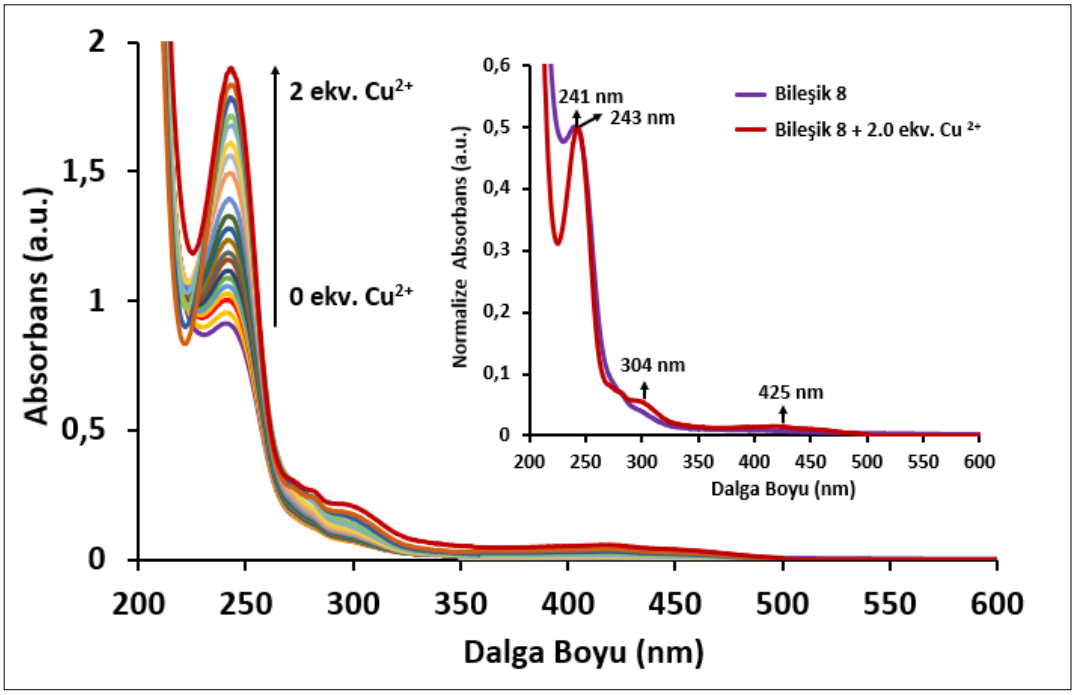
Genel olarak, UV-Vis spektrumlarında gözlenen kırmızı veya mavi bölgelere kaymalar, absorbsiyon bandlarının şiddetindeki değişiklikler ve/veya yeni absorbsiyon bantlarının oluşumu, kompleks oluşumuna dair kanıtlar olarak kabul edilir [115]-[117]. Bu amaçla, **7** ve **8** Bileşiklerinin Cu (II) iyonları ile bağlanma modu hakkında daha açık bilgiler elde edebilmek için hedef bileşiklere artan derişimlerde Cu (II) iyonları ekleyerek UV–Vis spektrofotometrik titrasyon çalışmaları yapıldı, absorbans şiddeti ve absorbans bandlarındaki değişimler incelendi.

$1x10^{-2}$ M $CuCl_2$ çözeltisinden, bileşik **7**'nin $1x10^{-5}$ M derişimindeki 10 mL çözeltisine; 0.1–1.0 ekuavalent (eşdeğer miktarda) arasında kademeli olarak ekleme yapıldı. Bileşik **7**'nin Schiff bazına ait benzen halkalarındaki konjuge çift bağdan ve C=N konjugasyonundan kaynaklanan 249 nm ve 312 nm'deki absorpsiyon sinyallerinin, artan Cu (II) iyonu derişimiyle kademeli olarak arttığı gözlendi (Şekil 3.77). 1.0 ekuavalentten sonra absorbansta herhangi bir değişim olmadı. Titrasyonu sonucu, 249 nm'deki absorbsiyon bandı bir miktar maviye (245 nm) kaydığı görüldü. 419 nm'de ortaya çıkan yeni absorbsiyon bandı da spektrofotometrik olarak kompleks oluşumunu destekledi.



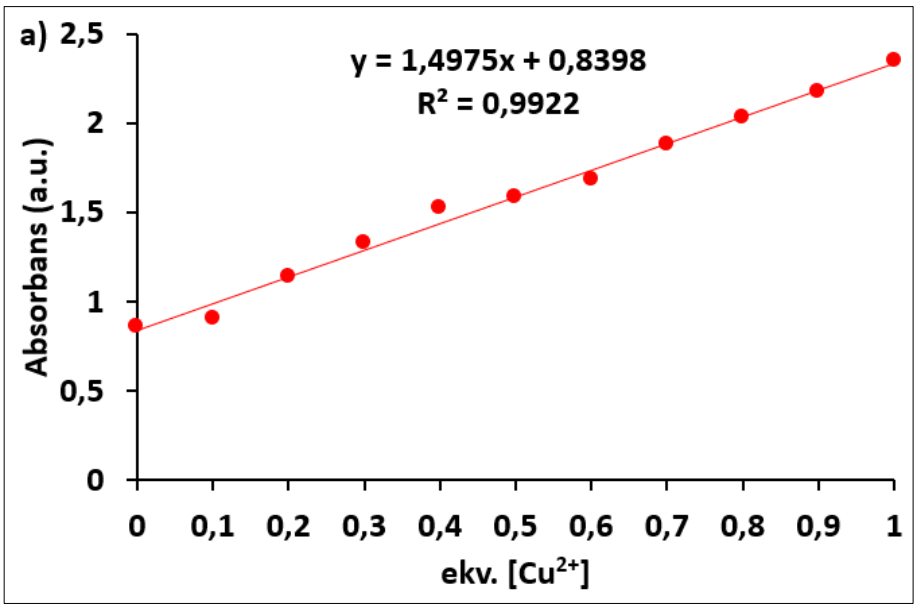
Şekil 3.77: Bileşik **7**'nin ($1x10^{-5}$ M) üzerine $CuCl_2$ ($1x10^{-2}$ M) ilavesiyle UV-Vis elektronik absorbsiyonundaki değişimi.

Aynı yöntemle, $1x10^{-3}$ M $CuCl_2$ çözeltisinden, bileşik **8**'in $5x10^{-6}$ M derişimindeki 10 mL çözeltisine; 0.1–2.0 ekuavalent (eşdeğer miktarda) arasında kademeli olarak ekleme yapıldı. Bileşik **8**'in Schiff bazına ait benzen halkalarındaki konjuge çift bağdan ve C=N konjugasyonundan kaynaklanan, sırasıyla 241 nm ve 304 nm'deki absorpsiyon sinyallerinin, artan Cu (II) iyonu derişimiyle kademeli olarak arttığı (Şekil 3.78), ve 2.0 ekuavalentten sonra sabit kaldığı görüldü. 425 nm'de ortaya çıkan yeni absorbsiyon bandı spektrofotometrik olarak kompleks oluşumunu destekledi.

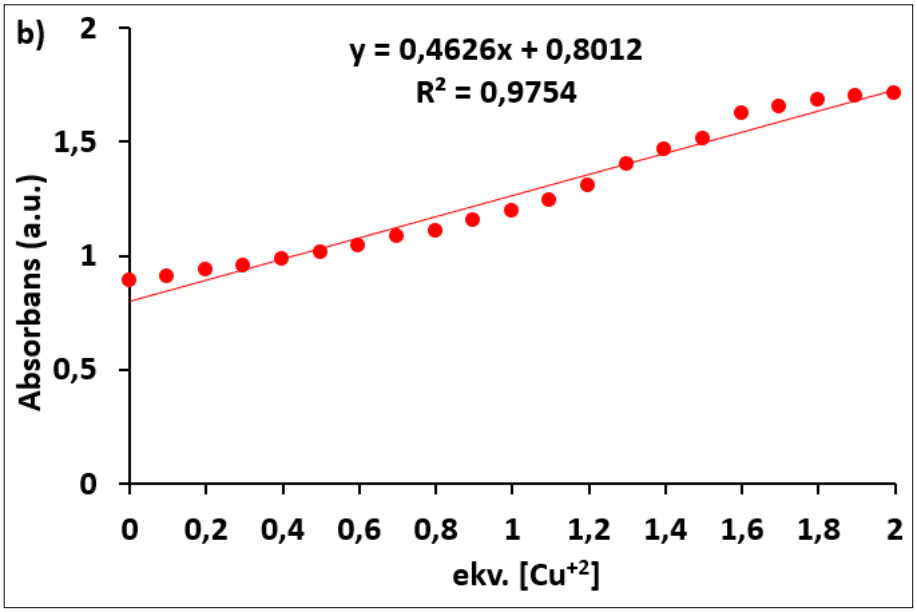


Şekil 3.78: Bileşik **8**'in ($5x10^{-6}$ M) üzerine $CuCl_2$ ($1x10^{-3}$ M) ilavesiyle UV-Vis elektronik absorbsiyonundaki değişimi.

Bileşik **7** ve bileşik **8**'in $CuCl_2$ ile yapılan UV–Vis titrasyonu sonucu elde edilen absorbsiyon spektrumlarından faydalanarak kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu bileşiklerin grafikleri, Cu (II) iyonu ile doğrusal bir değişim gösterdi (Şekil 3.79).



Şekil 3.79: a) Bileşik **7** b) Bileşik **8**'in $CuCl_2$ ile UV-Vis titrasyonu sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği.



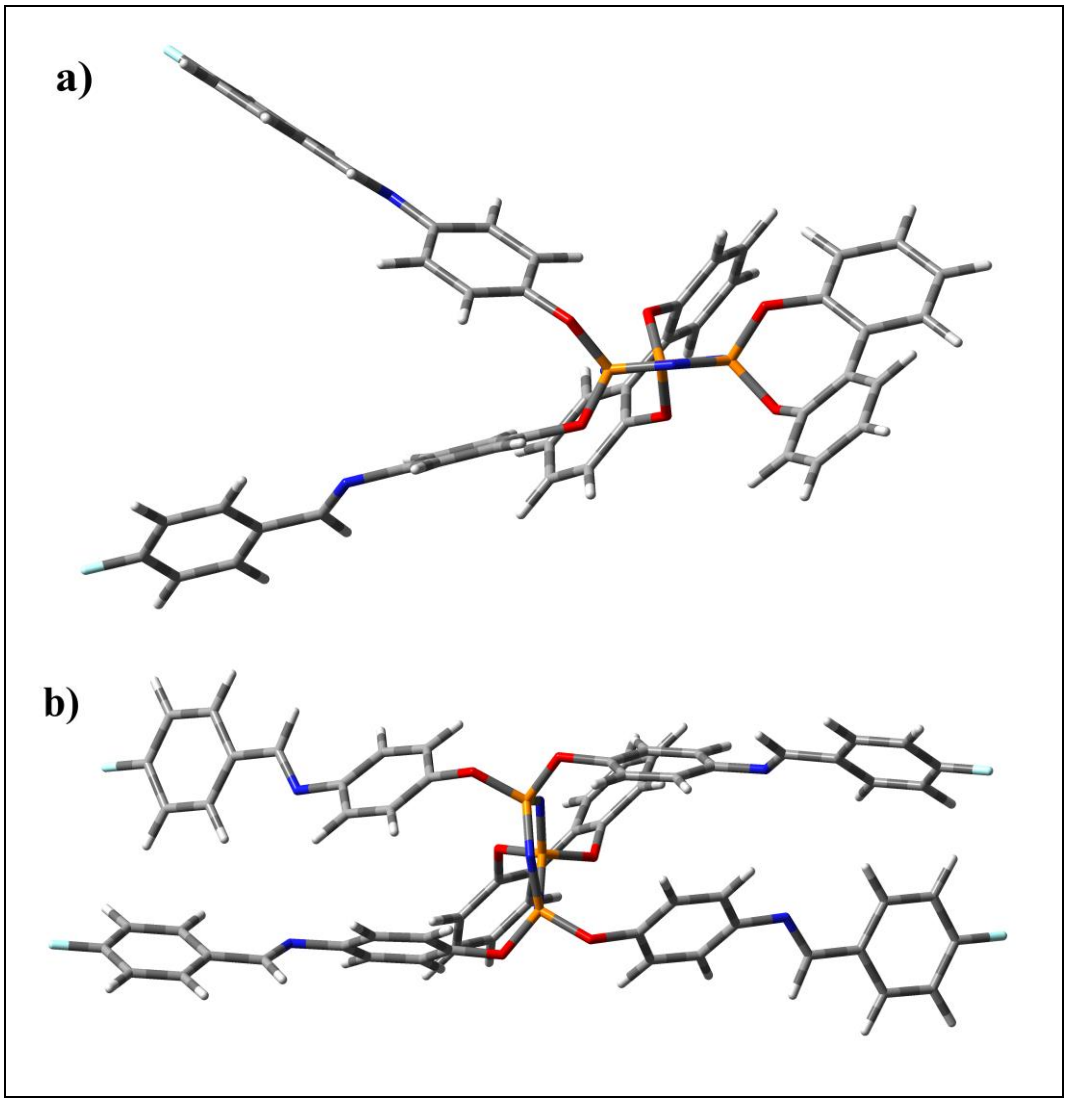
Şekil 3.79: Devam.

3.9. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) DFT Çalışmaları

DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) hesaplamaları, Gaussian 09 programında DFT-B3LYP metodu ile 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı [118], [119]. DFT ile konformasyon analizi ve moleküllerin geometrik optimizasyonları gerçekleştirilerek elde edilen en kararlı yapılar teorik olarak modellendi.

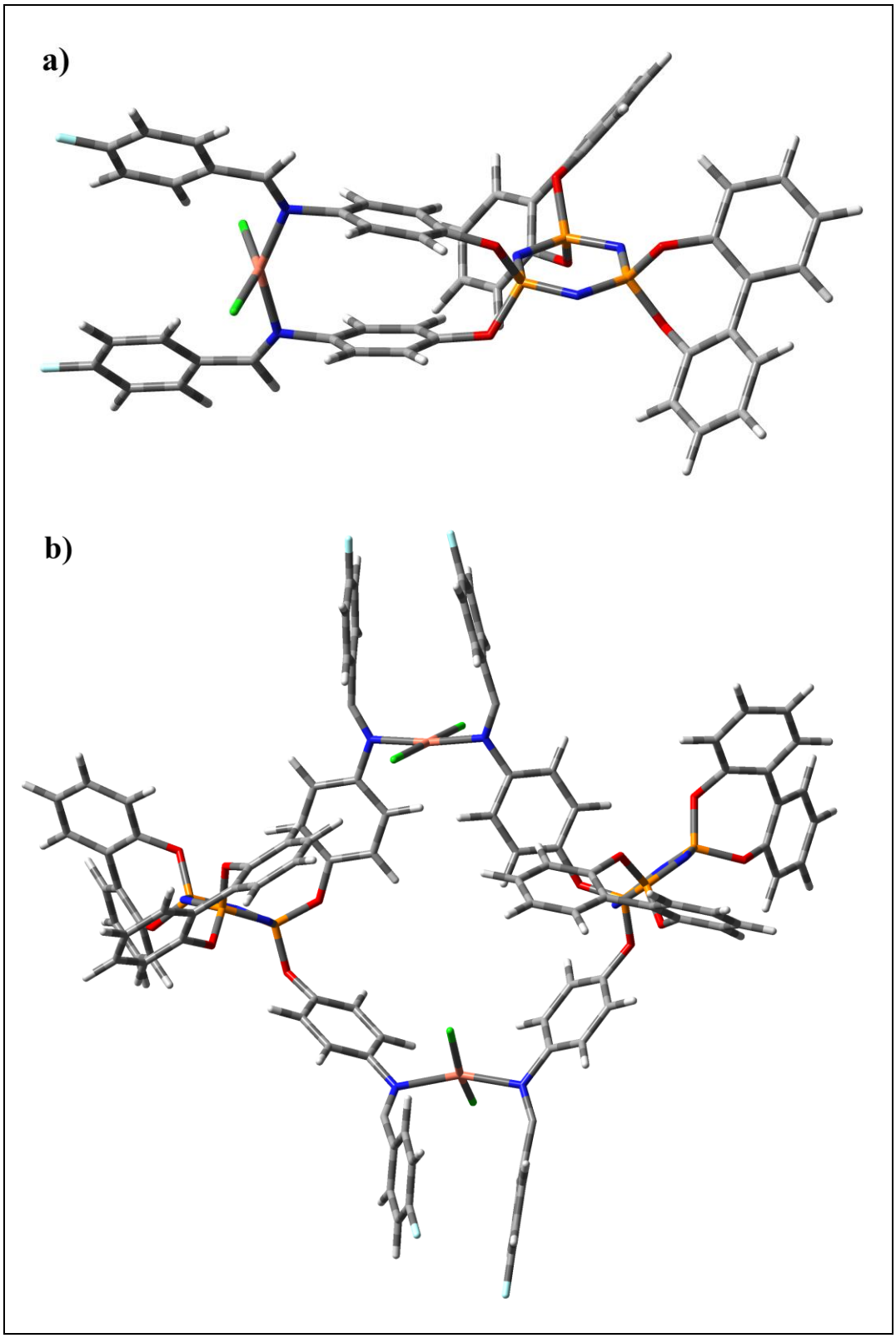
Tez çalışmasında, ligand olarak kullanılan bileşik **8**'in yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. Bileşik **7**, kompleks **9** ve **10**'un tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi için uygun kristallerinin elde edilememesi nedeniyle, komplekslerin yapılarını desteklemek ve bağlanma modlarını açıklayabilmek için DFT çalışmalarına ihtiyaç duyuldu. Bileşik **7** ve **8**, kompleks **9** ve **10**'un geometrik optimizasyonlarıyla moleküllerin kararlı hal enerjileri elde edildi. DFT çalışmalarıyla elde edilen sonuçların spektroskopik ve deneysel verilerle uyumu karşılaştırıldı.

Bir önceki bölümde, UV–Vis spektrofotometrik titrasyon çalışmaları ve Job's yöntemiyle kompleks **9** ve kompleks **10**'un sırasıyla 1:1 ve 1:2 oranında bakır metali bağladığı sonucuna varılmıştı. Bakır metalinin liganda bağlanma modellerini belirlemek için Şekil 3.80'de verilen bileşik **7** ve **8**'in konformasyon analizi tamamlandıktan sonra optimize edilmiş yapıları modellendi.



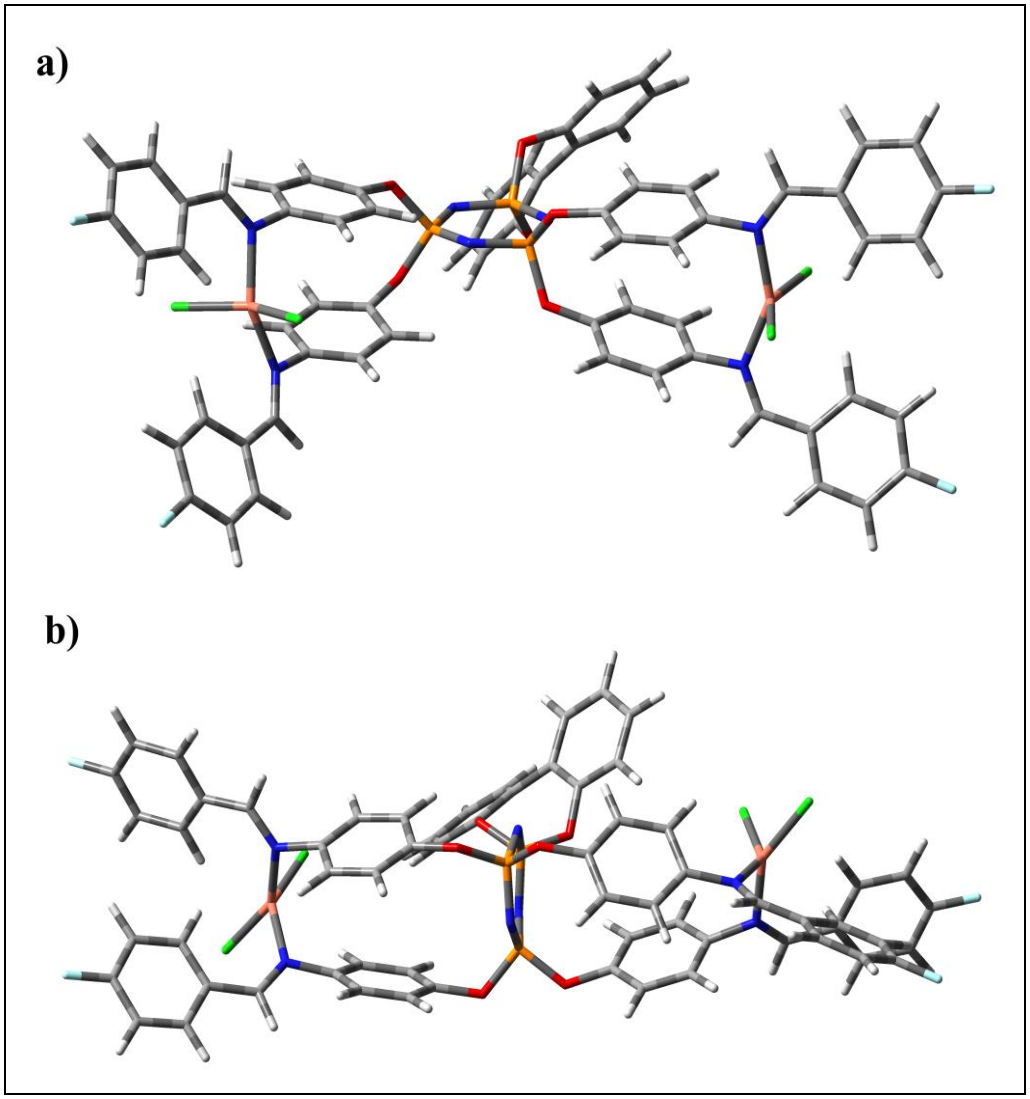
Şekil 3.80: a) Bileşik **7** b) Bileşik **8**'in optimize edilmiş moleküler yapısı.

Bileşik **7**'nin $CuCl_2$ ile olası iki farklı bakır (II) kompleksi oluşturabilme ihtimali vardır (Şekil 3.81). Kompleks **9**'un geometrik optimizasyonu sonucunda mononükleer (Şekil 3.81-a) yapıda olanın kararlı hal enerjisinin (-6435.64411184 a.u.), dinükleer (Şekil 3.81-b) yapıda olandan (-6434.30280955 a.u.) daha düşük enerjiye (845.02 kcal/mol) sahip olduğu görüldü. Bu sonuçlardan, mononükleer yapının daha kararlı olduğu ve η^2-*geminal*-N_2 koordinasyon modunda bakır (II) kompleksi oluşturduğu belirlendi.



Şekil 3.81: Kompleks **9**'un a) mononükleer η^2-*geminal*-N_2 koordinasyon modu b) dinükleer η^2-*nongeminal*-N_2 koordinasyon modu.

Bakır metalinin bileşik **8**'e *geminal* veya *nongeminal* bağlı Schiff bazları ile [aynı fosfor atomuna bağlı Schiff bazları (*geminal*) veya farklı fosfor atomlarına bağlı Schiff bazları (*nongeminal*) arasında yer alabileceği] kompleksleşme reaksiyonu verebileceği iki olası bağlanma modu üzerinden DFT hesaplamaları yapıldı (Şekil 3.82). η^2-*bis-geminal-N*$_2$ (-9845.06214513 a.u.) koordinasyon modundaki yapının kararlı hal enerjisi, η^2-*bis-nongeminal-N*$_2$ (-9845.05742969 a.u.) koordinasyon modundaki yapıya göre 2.960 kcal/mol daha düşük enerjili olduğu belirlendi. Böylece, bileşik **8**'in tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre bakır metalinin *nongeminal* konumdaki Schiff bazları ile koordine olacağı düşünülürken, enerjisi daha düşük olan, *geminal* konumdaki iki Schiff bazı molekülü arasına koordine olduğu yapının daha olası olduğu tespit edildi.



Şekil 3.82: Kompleks **10**'un a) η^2-*bis-geminal-N*$_2$ koordinasyon modu
b) η^2-*bis-nongeminal-N*$_2$ koordinasyon modu.

Bileşik **7** ve bileşik **8**'in geometrik optimizasyonu sonucu komplekslerin olası yapıları için toplam enerji değerleri Tablo 3.15'de verildi.

Tablo 3.15: Kompleks **9** ve **10**'un en kararlı halleri için hesaplanan toplam enerji değerleri.*

Kompleks No	Bağlanma Modu	Toplam Enerji (a.u.)	Toplam Enerji (kcal/mol)
9	mononükleer η^2-*geminal*-N_2	-6435.64411184	-4054455.79
	dinükleer η^2-*nongeminal*-N_2	-6434.30280955	-4053610.77
10	η^2-*bis-geminal*-N_2	-9845.06214513	-6202389.151
	η^2-*bis-nongeminal*-N_2	-9845.05742969	-6202386.181

*1 a.u. = 630 kcal/mol

Kompleks **9** ve **10**'un DFT yöntemiyle geometrik optimizasyonu sonucu elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açılarına ait sonuçların (Tablo 3.16), literatürde varolan siklotrifosfazen-metal kompleksleri değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir [120].

Tablo 3.16: Kompleks **9** ve **10**'un bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (˚).

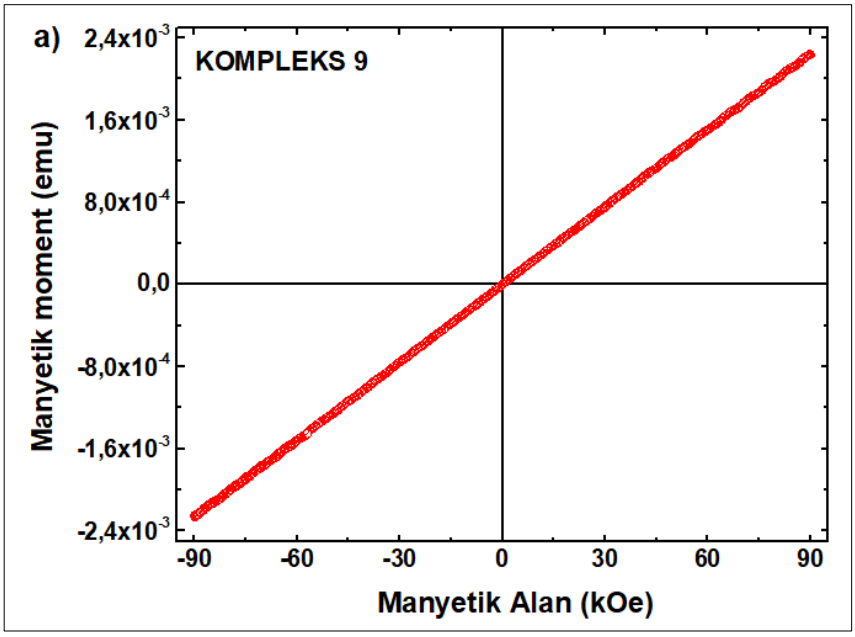
Kompleks	**9**	**10** (η^2-*bis-geminal)*	**10** (η^2-*bis-nongeminal)*
Cu-N (Å)	2.025 2.028	1.997 1.996	2.015 2.046
Cu-Cl (Å)	2.258 2.259	2.275 2.275	2.248 2.257
Cl-Cu-Cl (Å)	151.73	150.85	-
N-Cu-N (˚)	145.89	146.85	-
Cl-Cu-N (˚)	92.82	95.56	-
Cl-Cu-N (˚)	95.24	92.35	-

3.10. Komplekslerin (9, 10) Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

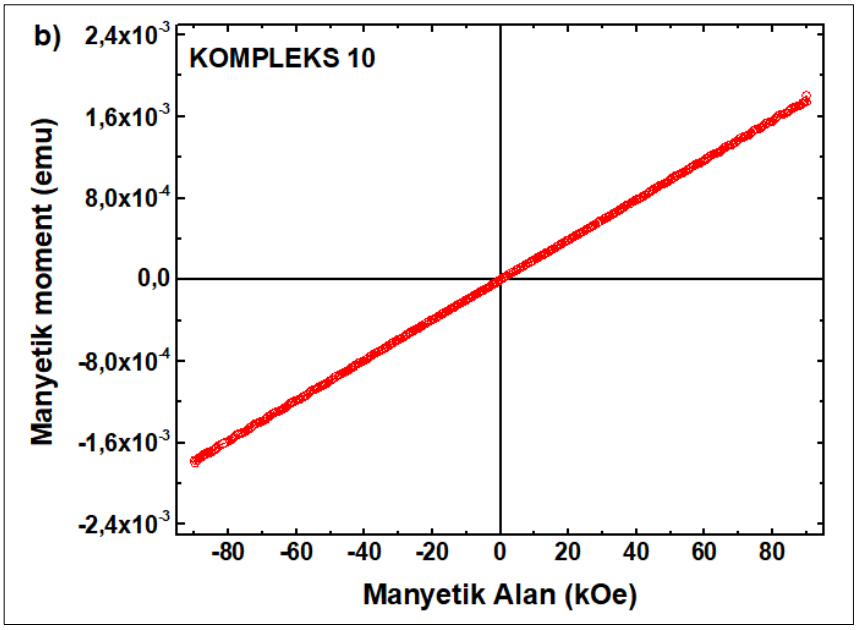
Geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını ve manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla manyetik moment ölçümlerinden faydalanıldı.

Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin Cu (II) komplekslerinin (**9**, **10**) manyetik moment ölçümleri, 305 K'de, -90 kOe ile +90 kOe manyetik alan altında, VSM Quantum Design PMS9T cihazı ile alındı. 1 mol bakır iyonuna düşen etkin manyetik moment değerleri sırasıyla 2.02 B.M. (kompleks **9**) ve 1.75 B.M. (kompleks **10**) olarak ölçüldü. Bu değerler, beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen d^9 elektron düzenine sahip bakır iyonu için hesaplanan 1.73 B.M. değerine yakındır [121].

Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM) ile katı halde alınan manyetik moment ölçümünde, kompleks **9** ve **10**'un m-H eğrisi Şekil 3.83'de verildi. Bu grafik; manyetik duygunluk (M), manyetik moment (m) ve manyetik alan (H) değerlerine sahiptir. Bu değerler kompleks **9** için M = 0.618 emu g^{-1}, m = 0.00224 emu, H = 90.04 kOe, kompleks **10** için M = 0.280 emu g^{-1}, m = 0.00174 emu, H = 90.04 kOe olarak bulundu. Histerezis eğrilerinin yapıları da (sağa yatay yönde) kompleks **9** ve **10**'un paramanyetik özellikte olduğunu destekledi.



Şekil 3.83: a) Kompleks **9** b) Kompleks **10**'un manyetik histerezis eğrisi.



Şekil 3.83: Devam.

Komplekslerin yapıları hakkında daha detaylı bilgiler edinmek için ESR (Elektron Spin Rezonans) ölçümleri de alındı. ESR incelemeleri, paramanyetik özellik gösteren komplekslerin manyetik özellikleri, ligand ve metal iyonu arasındaki bağın kovalentlik ve iyoniklik derecesi, molekül geometrisi ve eşleşmemiş elektronun bulunduğu orbitalin belirlenmesi gibi bilgilere ulaşılmasına olanak sağlar [121]-[124].

ESR spektrumlarından hesaplanan spektroskopik yarılma çarpanı (g) değerleri Cu^{2+} iyonunun elektronik yapısı hakkında bilgi verir, g_{II} değeri; pikin tam orta noktasına denk gelen manyetik alan şiddeti doğrultusunda, $g_{\perp}$ değeri; ESR sinyal şiddetinin sıfır noktasından pikin başladığı noktadan belirlenir. Paramanyetik yapılarda eşleşmemiş elektrona dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında ESR spektrumunda tek bir pik gözlenir. Komplekslerin ESR ölçümleri; X band, 9.86 GHz frekansında çalışan Jeol Jesfa-300 ESR Spektrometresi kullanılarak katı halde oda sıcaklığında alındı.

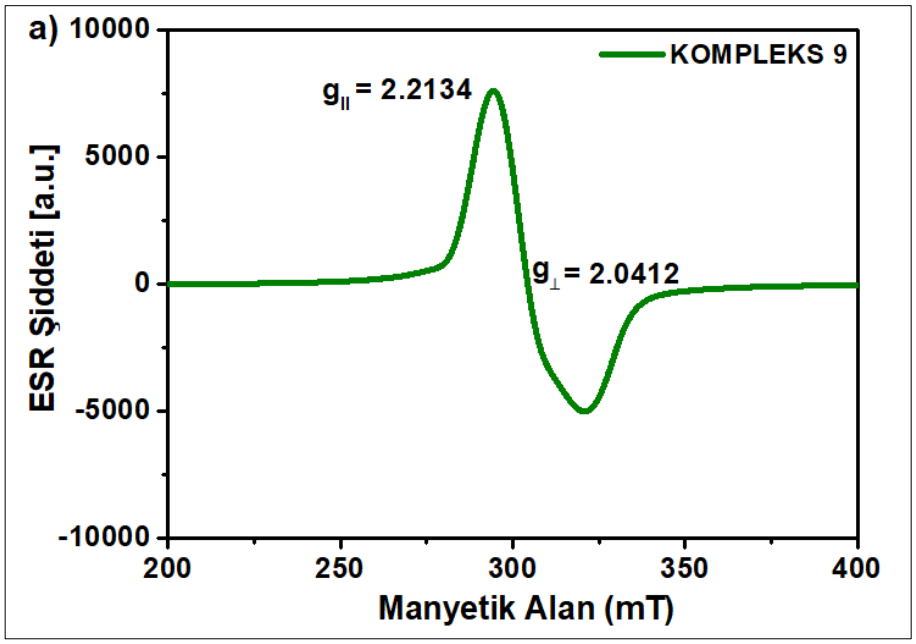
Kompleks **9** ve **10**'un ESR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.84), spektroskopik yarılma çarpanı (g) değerlerinin, $g_{II} > g_{\perp} > g_e$ (2.0023) sıralamasında olması, Cu^{2+} iyonunun eşleşmemiş d elektronunun, $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde yer aldığını ve yapının bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca komplekslerin g_{II} değerinin 2.3'den küçük olması metal-ligand bağının kovalent karakterli olduğuna işaret etti. Tablo 3.17'de, kompleks **9** ve **10**'un ESR parametreleri

verildi. ESR ölçümleri ile de eşleşmemiş bir elektronun varlığı ve Cu (II) komplekslerinin paramanyetik yapıda olduğu desteklendi.

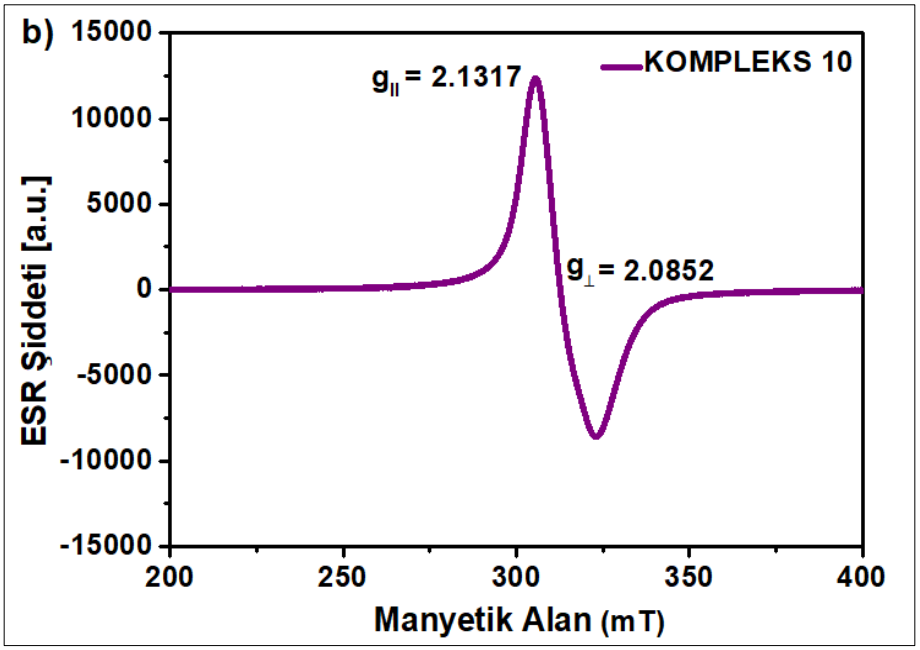
Tablo 3.17: Kompleks **9** ve **10**'un ESR parametreleri.

Kompleks No	g_{II}	$g_{\perp}$	G
9	2.2134	2.0412	5.43
10	2.1317	2.0852	1.56

ESR spektrumlarından elde edilen geometrik parametre (G) değeri, bakır merkez atomları arasındaki değişim etkileşmesinin bir ölçüsüdür. G değeri, $G = [(g_{II} - 2.0023) / (g_{\perp} - 2.0023)]$ formülü kullanılarak hesaplanır. $G > 4$ olması halinde Cu (II) iyonları arasında güçlü bir değişim etkileşmesi olmadığı, $G < 4$ ise Cu (II) iyonları arasında önemli bir değişim etkileşmesi olduğu anlaşılır. Kompleks **9** ve **10** için, G değerleri sırasıyla G=5.43 ve G=1.56 olarak hesaplandı. Hesaplanan değerler, kompleks **9**'da molekülün bir tane Cu (II) iyonu içermesi sebebiyle herhangi bir değişim etkileşmesi olmadığını, kompleks **10**'da ise, molekülün iki tane Cu (II) iyonu içermesi sebebiyle Cu(II) iyonları arasında değişim etkileşmesi olduğunu doğruladı.



Şekil 3.84: a) Kompleks **9** b) Kompleks **10**'un ESR spektrumu.



Şekil 3.84: Devam.

3.11. Bileşiklerin (7, 8) ve Komplekslerin (9, 10) Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılan Schiff bazı içeren siklotrifosfazen (**7, 8**) bileşiklerinin ve bakır komplekslerinin (**9**, **10**) termal kararlılıkları ve kompleks oluşumu ile termal kararlılıklarındaki değişimler, komplekslerin kullanım alanlarını belirleyebilmek açısından önemlidir. Bu nedenle, bileşiklerin ve komplekslerin termal kararlılıklarını belirlemek, sıcaklık artışına bağlı olarak termal değişimlerini incelemek için DSC ve TGA/TG-DTA yöntemleri kullanıldı.

Bileşiklerin (**5–8**) erime sıcaklıkları (T_m)**,** azot atmosferinde dakikada 10 ˚C ısıtma hızı ile 25–300 ˚C aralığında DSC ölçümleriyle belirlendi. Komplekslerin de DSC ölçümleri alındı fakat daha karmaşık termogramlar elde edildiği için erime noktalarını belirlemek için erime noktası tayin cihazı kullanıldı.

Bileşiklerin (**2b**, **5–8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) azot atmosferinde 25–700 ˚C aralığında 10 ˚C/dak. ısıtma hızı ile yapılan TGA ölçümleriyle termal bozunma sıcaklıkları ve bozunmadan kalan madde miktarları Tablo 3.18'de verildi (T_{on}: bozunmaya başlama sıcaklığı, T_{dm}: maksimum bozunma sıcaklığı).

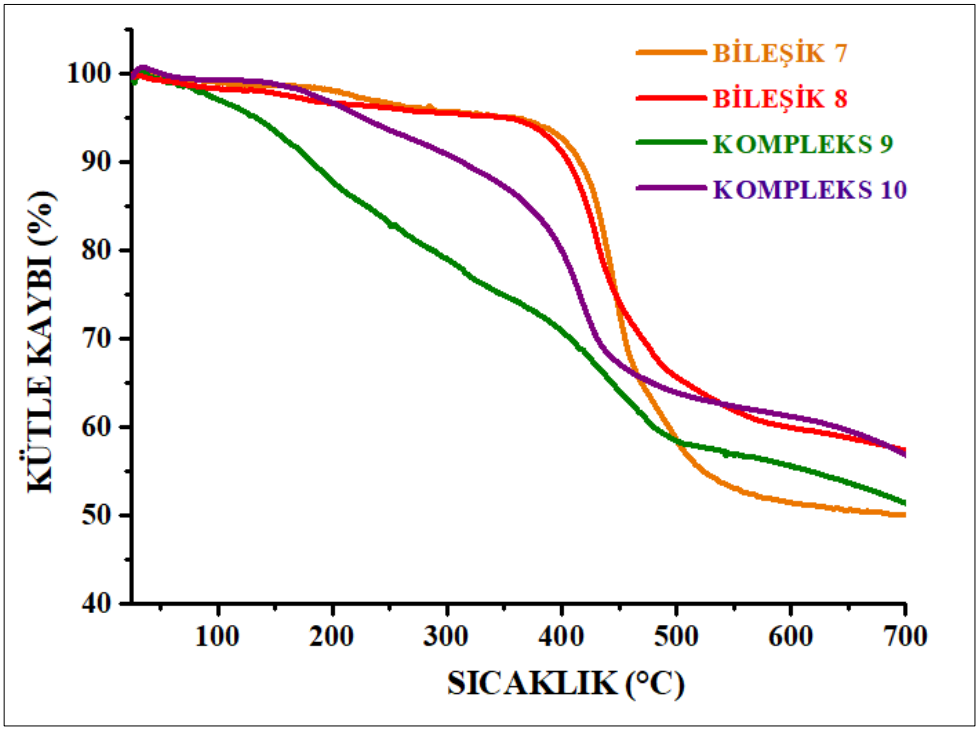
Tablo 3.18: Bileşiklerin (**2b**, **5–8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) termal analiz sonuçları.

Bileşik, Kompleks No	TGA (˚C)		700 ˚C'de bozunmadan kalan miktar (%)	DSC (˚C)
	T_{on}	T_{dm}		
2b	198	290	19.6	153
5	395	405	59.4	309
6	308	327	15.2	192
7	412	452	56.3	116
8	406	432	57.3	190
9	338	441	52.1	232 (bozunma sıcaklığı)*
10	372	419	57.5	266 (bozunma sıcaklığı)*

* Erime noktası tayin cihazı.

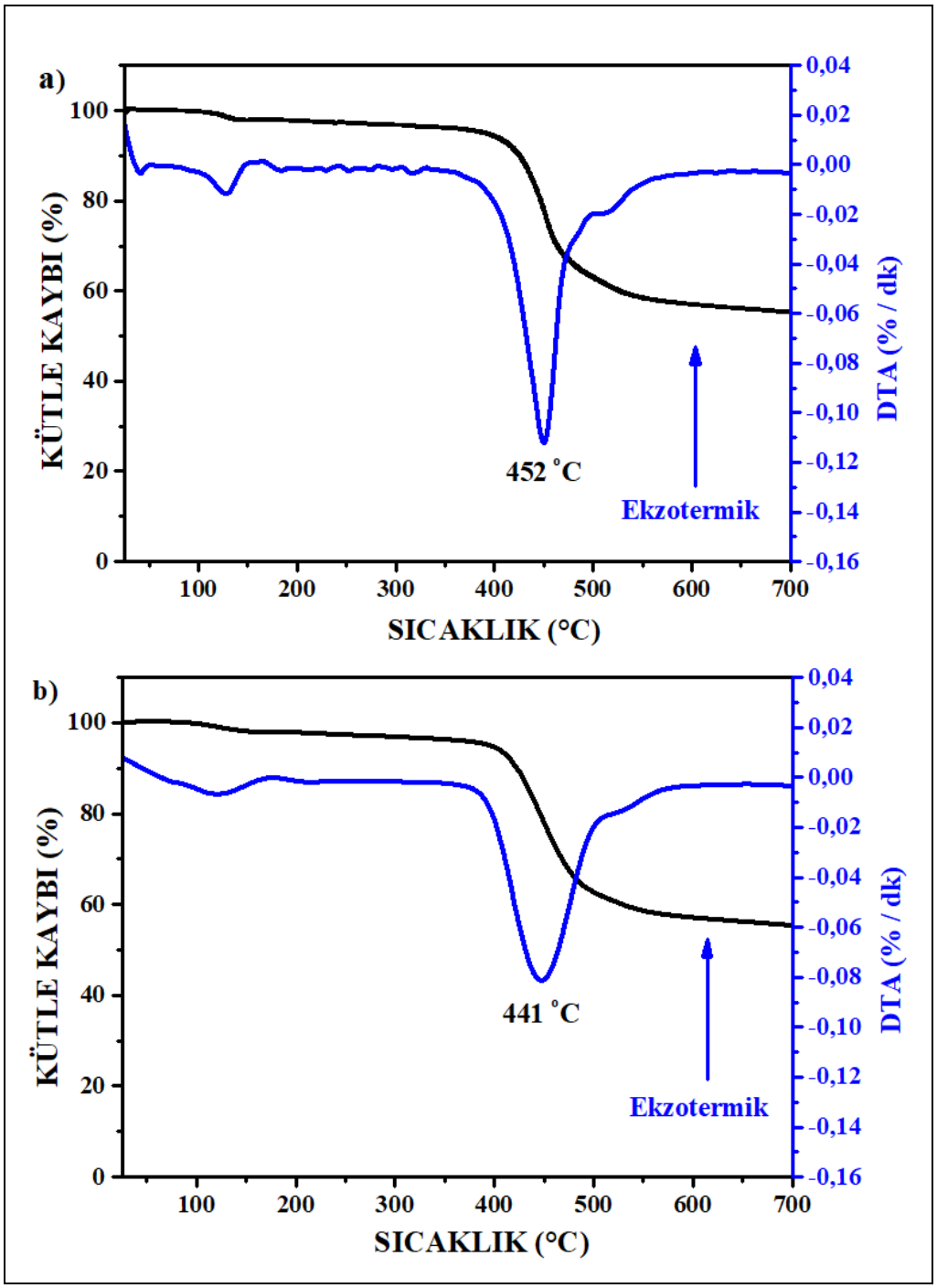
Bileşiklerin (**7, 8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) TGA termogramları incelendiğinde, hepsinin tek basamakta bozunduğu görüldü (Şekil 3.85). Kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklık aralıkları kompleks **9** ve **10** için sırasıyla 338 - 441 ˚C ve 372 - 419 ˚C dir. Bileşik **7** ve **8**'de ise kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar daha yüksek değerlerdedir. Bozunmadan kalan madde miktarları, kompleksler (**9**, **10**) ve bileşikler (**7**, **8**) için birbirine yakındır. TGA analizi sonucunda, kütle kayıplarının oranları; % 43.7 (**7**), % 42.7 (**8**), % 47.9 (**9**) ve % 42.5 (**10**) şeklindedir. Bileşik **7**'nin 412 ˚C'ye ve bileşik **8**'in 406 ˚C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklıkların üzerinde başladığı görüldü. Fakat komplekslerde (**9**: 338 ˚C; **10**: 372 ˚C) bozunma sıcaklıkları daha düşüktü ve bozunma hızlı bir şekilde gerçekleşti. Bu durumu, metal-ligand bağının doğası ile açıklamak mümkündür. Metal ve ligand arasında π bağları oluşturma eğilimini azaltan, rezonans yapıların varlığından kaynaklandığı ve Cu-N bağını etkilediği düşünüldü [125], [126]. Ayrıca, komplekslerin metalden kaynaklı

daha fazla su molekülü tutması sonucu bozunma sıcaklığını daha düşük sıcaklığa kaydırma ihtimali de bulunmaktadır.

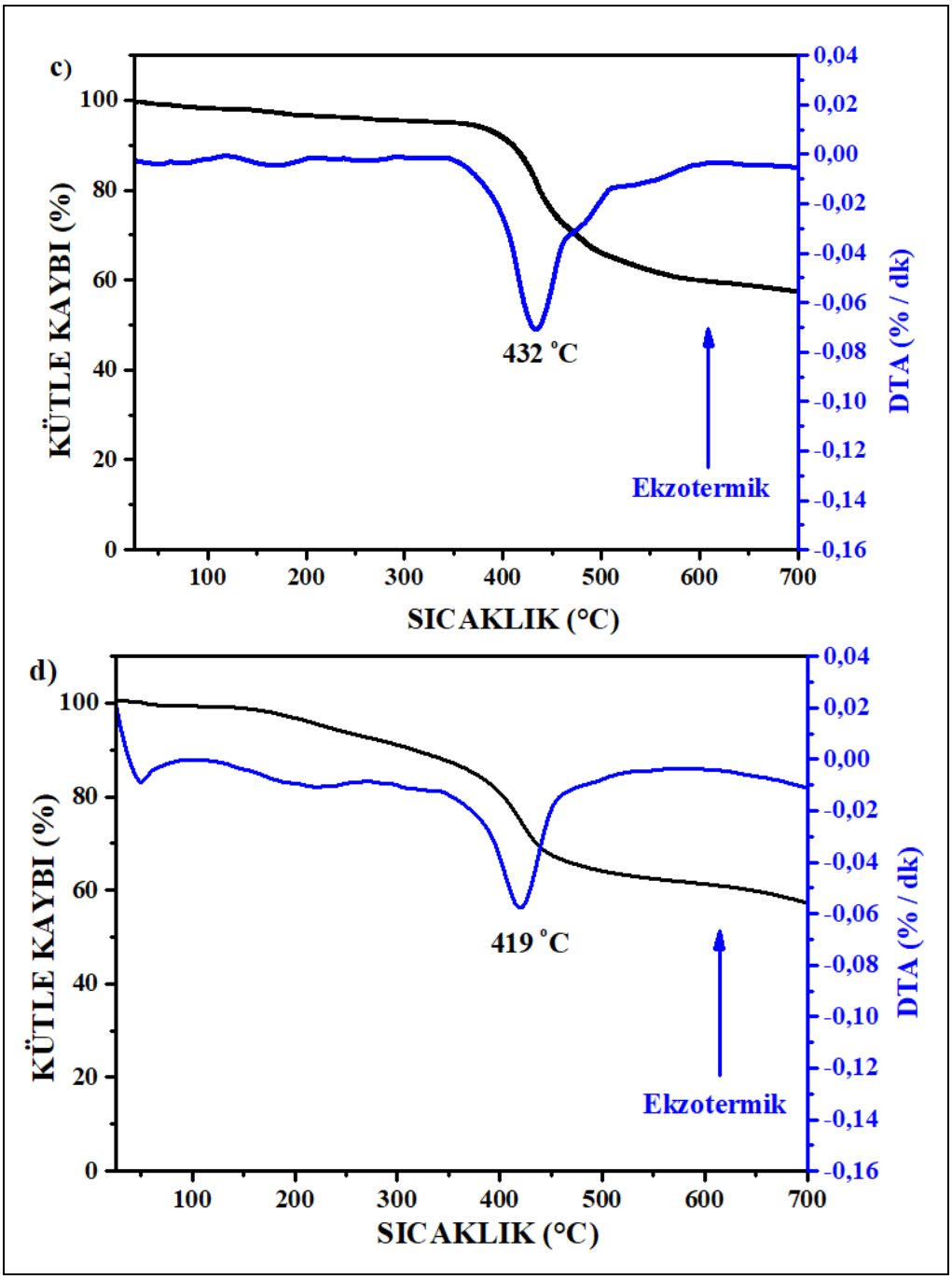


Şekil 3.85: Bileşiklerin (**7**, **8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) TGA termogramları.

Bileşiklerin (**7**, **8**) ve komplekslerin (**9**, **10**) TG-DTA termogramları incelendiğinde; 0-200 ˚C arasındaki kütle kayıplarının çözücü ve /veya nemden kaynaklı olduğu görüldü. 452 ˚C, 441 ˚C, 432 ˚C ve 419 ˚C'deki ekzotermik pikler sırasıyla bileşik **7**, kompleks **9**, bileşik **8** ve kompleks **10**'a ait termal bozunma sıcaklıklarıdır (Şekil 3.86 ve Şekil 3.87) ve DTA sonuçları TGA'daki bozunma basamaklarını destekledi.



Şekil 3.86: a) Bileşik **7** ve b) Kompleks **9**'un TG-DTA termogramı.



Şekil 3.87: c) Bileşik **8** ve d) Kompleks **10**'un TG-DTA termogramı.

Ayrıca, kompleks **9** ve **10**'un ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumları, bakır metalinin paramanyetik özelliği nedeniyle alınamadı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Fosfazen türevleri (halkalı, oligomer ve polimerik yapılar) termal ve kimyasal olarak kararlı bileşikler olup, fosfazen çekirdeğinin inert olması sebebiyle türevlerinin, fiziksel ve kimyasal özellikleri, sübstitüe olan gruba bağlı olarak değişmektedir. Aromatik Schiff bazları görünür bölgede absorbsiyon bandları veren son derece kararlı yapılardır. Bu nedenle, aromatik Schiff bazları ile tamamen ve/veya kısmen sübstitüe edilen siklofosfazen türevleri absorbans özelliği kazanmış olur. Aynı zamanda Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak bilinmektedir. Schiff bazları ile sübstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri de, geçiş metalleri ile değişik koordinasyon bileşikleri oluşturabilen ilgi çekici ligantlara dönüşmektedir.

Siklotrifosfazenler ile Schiff bazlarının reaksiyonları güncel olarak çalışılmakta olup, kuramsal temellerde bahsedildiği gibi siklotrifosfazenlerin, Schiff bazı sübstitüe türevlerini elde etmek için kullanılan birkaç yöntem mevcuttur. Tez çalışmasında, bileşiklerin yüksek saflıkta elde edilmesi ileriki aşamalar için önemli olduğundan, literatürde daha az tercih edilen bir yöntem olan Schiff bazı türevlerinin önceden hazırlanarak, sonra siklotrifosfazen ile etkileştirilmesi yöntemi kullanıldı.

Tez çalışması kapsamında, siklotrifosfazen çekirdeğine sahip, tamamen ve/veya kısmen Schiff bazı içeren yeni tip bileşikler sentezlendi ve metal kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan tamamen Schiff bazı sübstitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a**–**d**) absorbsiyon özellikleri, UV–Vis spektrofotometresiyle incelendi. Farklı çözücü sistemi ve çalışma konsantrasyonlarında alınan spektrumlardan, absorbsiyon bantlarının en iyi diklorometan çözücüsünde gözlendiği belirlendi. UV–Vis spektrumlarında, dalga boylarında herhangi bir kayma olmadan absorbsiyon şiddetinin beklenildiği gibi azaldığı görüldü. Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**4a**–**d**), bağlı olan Schiff bazı ile (**2a-d**) aynı absorpsiyon bantlarına sahip olduğu, ancak siklotrifosfazen çekirdeği üzerine bağlanan Schiff bazı sayısına bağlı olarak absorpsiyon şiddetinin arttığı görüldü. H, F, Cl ve Br gibi farklı uç gruplara sahip **4a**–**d** bileşiklerinin, absorpsiyon bantlarının (λ_{max}) H'den (**4a**) Br'e (**4d**) doğru az da olsa, kırmızı bölgeye kaydığı belirlendi.

Bileşiklerin, termal kararlılığını incelemek için TGA yöntemi kullanıldı. DSC termogramlarından, **4b–d** bileşiklerinin erime noktalarının, **2b–d** bileşiklerinden daha

yüksek olduğu ve H (**4a**) < F (**4b**) < Cl (**4c**) < Br (**4d**) sırasıyla erime noktasının artma gösterdiği belirlendi. TGA termogramları değerlendirildiğinde, siklotrifosfazen bileşiğinin Schiff bazıyla sübstitüsyonu sonucu ekstra bir termal kararlılık kazandığı, 700 ˚C'ye kadar çıkılan yüksek sıcaklıkta bile büyük bir kısmının bozunmadan kaldığı ve kütle kaybının düşük oranda olduğu bulundu. Seri içinde karşılaştırma yapıldığında, termal kararlılıklarının; H (**4a**) > Br (**4d**) > Cl (**4c**) > F (**4b**) sırasıyla azaldığı tespit edildi. Çıkan sonuçlar neticesinde, elde edilen **4a-d** bileşiklerinin, yüksek termal kararlılığa sahip oldukları ve bazı endüstriyel uygulamalarda alev geciktirici katkı maddeleri olarak kullanılabileceği öngörüldü.

Kısmi Schiff bazı sübstitüe siklotrifosfazen türevlerinin (**7** ve **8**) $CuCl_2$ ile reaksiyonlarından hazırlanan komplekslerin (**9** ve **10**) tek kristal incelemesine uygun kristalleri elde edilemediğinden, moleküllerin konformasyonlarını ve geometrik yapılarını belirlemede DFT ölçümlerinden yararlanıldı. Kompleks **9** için, ligand/metal oranı 1:1 olan (Job's Diyagramı) mononükleer ve dinükleer olmak üzere iki farklı yapıda Cu (II) kompleksinin oluşma ihtimali vardı. Ancak, DFT hesaplamaları mononükleer yapının dinükleer yapıdan daha kararlı olduğunu gösterdi. Kompleks **10** da yine iki Cu (II) atomun (Job's Diyagramı ile belirlenen) koordine olabileceği farklı konumlar mevcuttu. Cu (II) atomları, aynı fosfor atomu üzerinde bulunan (*geminal*) Schiff bazları arasından koordine olabileceği gibi farklı fosfor atomları üzerinde yer alan (*nongeminal*) Schiff bazları arasından da kompleks yapabilirdi. Bileşik **8**'in tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre, Cu (II) atomlarının *nongeminal* konumdaki Schiff bazlarına koordine olması beklenirken, *geminal* konumdaki Schiff bazlarıyla koordine olduğu yapının, daha karalı olduğu yine DFT hesaplamaları ile belirlendi.

Kompleks **9** ve **10**'un manyetik moment değerleri sırasıyla 2.02 B.M. ve 1.75 B.M. olarak bulundu ve manyetik histerezis eğrileri, komplekslerin manyetik özelliklerinin paramanyetik olduğunu destekledi. ESR spektrumlarından elde edilen, spektroskopik yarılma çarpanı (g) değerleri, eşleşmemiş d elektronunun, $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde yer aldığını ve yapının bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca, hesaplanan geometrik parametre (G) değeri, kompleks **9**'da molekülün bir tane Cu (II) iyonu içermesi sebebiyle herhangi bir değişim etkileşmesi olmadığını, kompleks **10**'da ise, molekülün iki tane Cu (II) iyonu içermesi sebebiyle Cu (II) iyonları arasında değişim etkileşmesi olduğunu doğruladı.

Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin (**7** ve **8**) ve elde edilen komplekslerinin (**9** ve **10)** erime noktaları ve termal kararlılıkları yine DSC ve

TGA/TG-DTA yöntemleriyle belirlendi. Komplekslerin (**9** ve **10)** erime noktaları, bileşiklerin (**7** ve **8**) erime noktalarından daha yüksek bulundu. TG-DTA termogramlarından, bileşiklerin 400 ˚C'lere kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı görüldü. Komplekslerin bozunma sıcaklıkları ise daha düşüktü ve bozunma hızlı bir şekilde gerçekleşmekteydi. Bununla birlikte, bileşiklerin ve komplekslerin bozunmadan kalan madde miktarları birbirine yakın değerlerdeydi.

Sentezlenen Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bakır (II) komplekslerinin yapılan analizler ve ölçümler sonucunda; optik, elektrik ve manyetik malzemelerin hazırlanmasında kullanılma potansiyeline sahip bileşikler oldukları görüldü.

Tasarımları ve sentezleri bakımından yeni olan ve ilk kez bu tez çalışması kapsamında sentezlenen Schiff bazı içeren siklotrifosfazen bileşikleri ve metal kompleksleri literatüre kazandırıldı. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin ve komplekslerin karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çalışmalardan elde edilen bilimsel sonuçları içeren makaleler, SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanarak [127], [128] benzer konularda çalışan araştırmacıların ilgisine sunuldu.

Elde edilen tüm bu sonuçların, bundan sonraki Schiff bazı içeren siklofosfazenler ve metal kompleksleriyle ilgili çalışmalar yapacak araştırmacılara yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Cao C. T., Zhou W., Cao C., (2017), "Abnormal effect of hydroxyl on the longest wavelength maximum in ultraviolet absorption spectra for bis-aryl Schiff bases", Journal of Physical Organic Chemistry, 30, 3672-3680.

[2] Ceyhan G., Köse M., Tümer M., Demirtaş I., (2015), "Anticancer, photoluminescence and electrochemical properties of structurally characterized two imine derivatives", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 149, 731–743.

[3] El-Sonbati A. Z., Diaba M. A., El-Bindarya A. A., Mohamed G. G., Morgan S. M., Abou-Dobara M. I., Nozha S. G., (2016), "Geometrical structures, thermal stability and antimicrobial activity of Schiff base supramolecular and its metal complexes", Journal of Molecular Liquids, 215, 423–442.

[4] Yerrasani R., Karunakar M., Dubey R., Singh A. K., Rao T. R., (2017), "Thermal, optical and Photophysical behaviour of some Mesogenic Benzimidazole-based Schiff-bases", Journal of Molecular Liquids, 248, 214-218.

[5] Ayoub M. A., (2018), "Synthesis, spectroscopic, thermal, fluorescence properties and molecular modeling of novel Pt (II) complex with schiff base containing NS donor atoms", Journal of Molecular Structure, 1173, 17-25.

[6] Venkatesana J., Sekar M., Thanikachalamb V., Manikandan G., (2017), "Thermal decomposition and kinetic analyses of sulfonamide Schiff's bases in oxygen atmosphere - A comparative study", Chemical Data Collections, 9–10, 229–243.

[7] Jia Y., Li J. B., (2015), "Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application", Chemical Reviews, 115 (3), 1597-1621.

[8] Vukovic L., Burmeister C. F., Kral P., (2013), "Groenhof G. Control Mechanisms of Photoisomerization in Protonated Schiff Bases", The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(6), 1005-1011.

[9] Iftikhar B., Javed K., Khan M. S. U., Akhter Z., Mirza B., Mckee V., (2018), "Synthesis, characterization and biological assay of Salicylaldehyde Schiff base Cu(II) complexes and their precursors", Journal of Molecular Structure, 1155, 337-348.

[10] Barwiolek M., Szlyk E., Berg A., Wojtczak A., Muziol T., Jezierska J., (2014), "Structural studies of copper(II) complexes with 2-(2-aminoethyl)pyridine derived Schiff bases and application as precursors of thin organic–inorganic layers", Dalton Transactions, 43, 9924-9933.

[11] Millhauser G. L., (2007), “Copper and the Prion Protein: Methods, Structures, Function, and Disease”, Annual Review of Physical Chemistry, 58, 299–320.

[12] Barceloux D. G., (1999), “Copper”, Clinical Toxicology, 37 (2), 217–230.

[13] Shivakumar K., Shashidhar, Vithal Reddy P., Halli M. B., (2008), “Synthesis, spectral characterization and biological activity of benzofuran Schiff bases with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes”, Journal of Coordination Chemistry, 61 (14), 2274-2287.

[14] Zhang Z., Li X., Wang C., Zhang C., Liu P., Fang T., Xiong Y., Xu W., (2012), “A novel dinuclear Schiff-base copper(II) complex modified electrode for ascorbic acid catalytic oxidation and determination”, Dalton. Transactions, 41, 1252-1258.

[15] Roth A., Becher J., Herrmann C., Gorls H., Vaughan G., Reiher M., Klemm D., Plass W., (2006), “Trinuclear Copper(II) Complexes Derived from Schiff-Base Ligands Based on a 6-Amino-6-deoxyglucopyranoside: Structural and Magnetic Characterization”, Inorganic Chemistry, 45, 10066−10076.

[16] Wang M. Z., Meng Z. X., Liu B. L., Cai G. L., Zhang C. L., Wang X. Y., (2005), “Novel tumor chemotherapeutic agents and tumor radio-imaging agents: Potential tumor pharmaceuticals of ternary copper(II) complexes”, Inorganic Chemistry Communications, 8, 368-371.

[17] Ramakrishnan S., Shakthipriya D., Suresh E., Periasamy V. S., Akbarsha M. A., Palaniandavar M., (2011), “Ternary dinuclear copper(II) complexes of a hydroxybenzamide ligand with diimine coligands: the 5,6-dmp ligand enhances DNA binding and cleavage and induces apoptosis.”, Inorganic Chemistry, 50 (14), 6458-6471.

[18] Talouki S. A., Grivani G., Crochet P., Cadierno V., (2017), “Half-sandwich ruthenium(II) complexes with water-soluble Schiff base ligands: Synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation of carbonyl compounds”, Inorganica Chimica Acta, 456, 142–148.

[19] Gusev A. N., Kiskin M. A., Braga E. V., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A., Minaev B. F., Ivaniuk K., Stakhira P., Agren H., Linert W., (2019), “Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High Luminance Blue Fluorescent OLED Applications”, J. Phys. Chem. C 123 (18), 11850−11859.

[20] Reimann M. J., Salmon D. R., Horton J. T., Gier E. C., Jefferies L. R., (2019), “Water-Soluble Sulfonate Schiff-Base Ligands as Fluorescent Detectors for Metal Ions in Drinking Water and Biological Systems”, ACS Omega, 4 (2), 2874−2882.

[21] Yu S., Hu Z., Chen Z., Li B., Zhang Y. Q, Liang Y., Liu D., Yao D., Liang F., (2019), “Two Dy(III) Single-Molecule Magnets with Their Performance Tuned by Schiff Base Ligands”, Inorganic Chemistry, 58 (2), 1191−1200.

[22] Basha M. T., Alghanmi R. M., Shehata M. R., Abdel-Rahman L. H., (2019), "Synthesis, structural characterization, DFT calculations, biological investigation, molecular docking and DNA binding of Co(II), Ni(II) and Cu(II) nanosized Schiff base complexes bearing pyrimidine moiety", Journal of Molecular Structure, 1183, 298-312.

[23] Heffern M. C., Reichova V., Coomes J. L., Harney A. S., Bajema E. A., Meade T. J., (2015), "Tuning Cobalt(III) Schiff Base Complexes as Activated Protein Inhibitors", Inorganic Chemistry, 54 (18), 9066−9074.

[24] Kumar S., Dhar D. N, Saxena P. N., (2009), "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review", Journal of Scientific & Industrial Research, 68 (3), 181-187.

[25] Gupta K. C., Sutar A. K., (2008), "Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes", Coordination Chemistry Reviews, 252 (12-14), 1420-1450.

[26] De Proft F., Geerlings P., (2014), "Structure, Bonding and Reactivity of Heterocyclic Compounds", Springer Heidelberg New York Dordrecht London.

[27] Eicher T., Hauptmann S., Seicher A., (2012), "The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis and Applications", 3rd edition, Weinheim: Wiley-VCH.

[28] Allcock H. R., (2003), "Chemistry and Application of Polyphosphazenes", Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.

[29] Gleria M., De Jaeger R., (2004), "Applicative Aspects of Cyclophosphazenes", New York: Nova Science Publishers.

[30] Andrianov A.K., (2009), "Polyphosphazenes for Biomedical Applications", Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.

[31] Chandrasekhar V., Krishnan V., (2002), "Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes", Advances in Inorganic Chemistry, 53 (21), 159-211.

[32] Çoşut B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2011), "Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", Inorganica Chimica Acta, 366 (1), 161–172.

[33] He Q., Dai H., Tan X., Cheng X., Liu F., Tschierske C., (2013), "Synthesis and characterization of room temperature columnar mesogens of cyclotriphosphazene with Schiff base units", Journal of Material Chemistry C, 43 (1), 7148–7154.

[34] Ün İ., Ibişoğlu H., Şahin Ün Ş., Çoşut B., Kılıç A., (2013), "Syntheses, characterizations, thermal and photophysical properties of cyclophosphazenes containing adamantane units", Inorganica Chimica Acta, 399, 219–226.

[35] Tümay S. O., Uslu A., Ardıç Alidağı H., Kazan H. H., Bayraktar C., Yolaçan T., Durmuş M., Yeşilot S., (2018), "A systematic series of fluorescence chemosensors with multiple binding sites for Hg (II) based on pyrenyl-functionalized cyclotriphosphazenes and their application in live cell imaging", New Journal of Chemistry, 42 (17), 14219-14228.

[36] Mutlu Balcı C., Beşli S., (2017), "The synthesis and thermal properties of fluorodioxy-substituted N,N-spiro bridged cyclotriphosphazenes", Polyhedron, 126, 49–59.

[37] Jimenez J., Callizo L., Serrano J. L, Barbera J., Oriol L., (2017), "Mixed-Substituent Cyclophosphazenes with Calamitic and Polycatenar Mesogens", Inorganic Chemistry, 56 (14), 7907−7921.

[38] Liu X., Breon J. P., Chen C., Allcock H. R., (2012), "Substituent exchange reactions of trimeric and tetrameric aryloxycyclophosphazenes with sodium 2,2,2-trifluoroethoxide", Dalton Transactions, 41 (7), 2100–2109.

[39] Prasanna D., Selvaraj V., (2016), "Cyclophosphazene based conductive polymer-carbon nanotube composite as novel supporting material for methanol fuel cell applications", Journal of Colloid and Interface Science, 472, 116–125.

[40] Chandrasekhar V., Andavan G. T. S., Azhakar R., Pandian B. M., (2008), "Cyclophosphazene-Supported Tetranuclear Copper Assembly Containing 15 Contiguous Inorganic Rings", Inorganic Chemistry, 47 (6), 1922-1924.

[41] Odabaşoğlu M., Turgut G., Karaer H., (1999), "Preparation and Characterization of Chromophor Group Containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Cyclotriphosphazenesphosphorus", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 152 (1), 9-25.

[42] Aslan F., Oztürk A. I., Söylemez B., (2017), "Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N_2 atmosphere", Journal of Molecular Structure, 1137, 387-395.

[43] Khatri P. K, Jain S. L., (2012), "Multiple Oxo-Vanadium Schiff Base Containing Cyclotriphosphazene as a Robust Heterogeneous Catalyst for Regioselective Oxidation of Naphthols and Phenols to Quinones", Catalysis Letters, 142 (8), 1020-1025.

[44] Tümer Y., Yüksektepe Ç., Batı H., Çalışkan N., Büyükgüngör O., (2010), "Preparation and Characterization of Hexakis [2-Methoxy-4-(2,3-Dimethylphenylimino) Phenylato] Cyclotriphosphazene", Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 185 (12), 2449-2454.

[45] Bertani R., Facchin G., (1989), "Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes Part I. Zn (II), Pd (II) and Pt (II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes", Inorganica Chimica Acta, 165 (1), 73-82.

[46] Moriya K., Kawanishi Y., Yano S., Kajiwara M., (2000), "Mesomorphic phase transition of a cyclotetraphosphazene containing Schiff base moieties: comparison with the corresponding cyclotriphosphazene", Chemical Communications, 1111-1112.

[47] Xu J., Ling T. C., He C., (2008), "Hydrogen Bond-Directed Self-Assembly of Peripherally Modified Cyclotriphosphazenes with a Homeotropic Liquid Crystalline Phase", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 46 (14), 4691–4703.

[48] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", Chemical Society Reviews, 30 (3), 193–203.

[49] Ainscough E. W., Brodie A. M., Derwahl A., Kirk S., Otter C. A., (2007), "Conformationally Rigid Chelate Rings in Metal Complexes of Pyridyloxy-Substituted 2,2'-Dioxybiphenyl-Cyclotetra- and Cyclotriphosphazene Platforms", Inorganic Chemistry, 46 (23), 9841-9852.

[50] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M., (2007) "Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands", Coordination Chemistry Reviews, 251 (9-10), 1045–1074.

[51] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., Moubaraki B., Murrayb K. S., Ottera C. A., (2005), "Copper(II) chloride complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform", Dalton Transactions, 20 (20), 3337-3343.

[52] Schiff H., (1869), "Untersuchungen Uber Salicin Derivate", European Journal of Organic Chemistry, 150, 193-200.

[53] Uyar T., İnam R., (1998), "Organik Kimya", 12. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.

[54] Papic S., Koprivanac N., Grabaric Z., Parac-Osterman D., (1994), "Metal complex dyes of nickel with schiff bases", Dyes Pigment, 25 (3), 229-240.

[55] Rudrapal M., De B., (2013), "Chemistry and Biological Importance of Heterocyclic Schiff's Bases", International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 3(3), 232-249.

[56] Kajal A., Bala S., Kamboj S., Sharma N., Saini V., (2013), “Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore”, Journal of Catalysts, 1-14.

[57] Dede B., (2007), “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

[58] Chen, D., Martell, A. E., Sun, Y., (1989), “New synthetic cobalt Schiff base complexes as oxygen carriers”, Inorganic Chemistry 28 (13), 2647-2652.

[59] Da Silva C. M., Da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De Resende M. A., Martins C. V. B., De Fatima A., (2011), “Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities”, Journal of Advanced Research, 2 (1), 1-8.

[60] Przybylski P., Huczynski A., Pyta K., Brzezinski B., Bartl F., (2009), “Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols”, Current Organic Chemistry, 13 (2),124-148.

[61] Spichiger-Keller E. U., (1998), “Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications”, Wiley-VCH, Weinheim.

[62] Memon S. Q., Memon N., Mallah A., Soomro R., Khuhawar M. Y., (2014), “Schiff Bases as Chelating Reagents for Metal Ions Analysis”, Current Analytical Chemistry, 10 (3), 393-417.

[63] Özdemir Ö., (2019), “Synthesis of novel azo linkage-based Schiff bases including anthranilic acid and hexanoic acid moieties: investigation of azo-hydrazone and phenol-keto tautomerism, solvatochromism, and ionochromism”, Turkish Journal of Chemistry, 43, 266 – 285.

[64] Berhanu A. L., Gaurav, Mohiuddin I., Malik A. K., Aulakh J. S., Kumar V., Kim K. H., (2019), “A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors”, Trends in Analytical Chemistry, 116, 74-91.

[65] Aksuner N, Henden E., Yılmaz İ., Çukurovalı A., (2009), “A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper (II) based on a schiff base”, Dyes and Pigments, 83 (2), 211–217.

[66] Halder S., Dey S., Roy P., (2015), “A quinoline based Schiff-base compound as pH sensor”, RSC Advances, 5 (68), 54873-54881.

[67] Pandeya S. N., Sriram D., Nath G., DeClercq E., (1999), “Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and *N*-[4-(4′-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide”, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 9(1), 25–31.

[68] Mesbah M., Douadi T., Sahli F., Issaadi S., Boukazoula S., Chafaa S., (2018), “Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety”, Journal of Molecular Structure 1151, 41-48.

[69] Rauf A., Shah A., Munawar K. S., Khan A. A., Abbasi R., Yameen M. A., Khan A. M., Khan A. R., Qureshi I. Z., Kraatz H. B., Rehman Z., (2017), "Synthesis, spectroscopic characterization, DFT optimization and biological activities of Schiff bases and their metal (II) complexes", Journal of Molecular Structure, 1145, 132-140.

[70] Kelley J. L., Linn J. A., Bankston D. D., Burchall C. J., Soroko F. E., Cooper B. R., (1995), "8-Amino-3-benzyl-1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrazines. Synthesis and Anticonvulsant Activity", Journal of Medicinal Chemistry, 38 (18), 3676-3679.

[71] Rayati S., Khodaei E., Jafarian M., (2017), "Catalytic activity and electrochemical properties of Cu(II)-Schiff base complex encapsulated in the nanocavities of zeolite-Y for oxidation of olefins and sulfides", Journal of Coordination Chemistry, 70 (15), 2736–2750.

[72] Nassar A. M., Hassan A. M., Shoeib M. A., El kmash A. N., (2015), "Synthesis, Characterization and Anticorrosion Studies of New Homobimetallic Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Schiff Base Complexes", Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 1 (19), 1-16.

[73] Yenilmez Çiftçi G., Şenkuytu E, İncir E. S., Durmuş M., Yüksel F., (2015), "Fluorescence properties of fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes bearing aryloxy groups", Polyhedron, 102, 741–749.

[74] Ardıç Alidağı H., Tümay S. O., Şenocak A., Yeşilot S., (2018), "Pyrene functionalized cyclotriphosphazene-based dyes: Synthesis, intramolecular excimer formation, and fluorescence receptor for the detection of nitro-aromatic compounds", Dyes and Pigments, 153, 172–181.

[75] Çetindere S., Tümay S. O., Kılıç A., Durmuş M., Yeşilot S., (2016), "Hexa-BODIPY Linked-Triazole Based on a Cyclotriphosphazene Core as a Highly Selective and Sensitive Fluorescent Sensor for Fe^{2+} Ions", Journal of Fluorescence, 26 (4), 1173–1181.

[76] Chandrasekhar V., Thangavelu G., Andavan S., Azhakar R., Pandian B. M., (2006), "36- and 42-Membered cyclophosphazene-containing macrocycles", Tetrahedron Letters, 47 (47), 8365-8368.

[77] Jamain Z., Khairuddean M., Saidin S. A., (2019), "Synthesis and characterization of 1,4-phenylenediamine derivatives containing hydroxyl and cyclotriphosphazene as terminal group", Journal of Molecular Structure, 1186, 293-302.

[78] Chelike D. K., Alagumalai A., Acharyac J., Kumar P., Sarkar K., Thangavelu S. A. G., Chandrasekhar V., (2020), "Functionalized iron oxide nanoparticles conjugate of multi-anchored Schiff's base inorganic heterocyclic pendant groups: Cytotoxicity studies", Applied Surface Science, 501, 143963.

[79] Aslan F., Öztürk A. İ., Binici M., (2020), "Organocyclotriphosphazenes with poly Schiff bases and aldehydes from hexachlorocyclotriposphazene, 5-chloro-salicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde under the room conditions without using Ar or N_2 atmosphere", Inorganica Chimica Acta, 502, 119308.

[80] Öztürk A. İ., Aslan F., Yılmaz Ö., Alğın M., Arslan M., Mutlu H. İ., (2013), "Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of Hexa(4-Bromo-2-Formyl henoxy) Cyclotriphosphazene and Hexa(4-Chloro-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Fully Substituted Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room Temperature", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 188 (5), 585–595.

[81] Aslan F., Demirpençe Z., Tatsız R., Türkmen H., Özturk A. İ., Arslan M., (2008), "The synthesis, characterization and photophysical properties of some new cyclotriphosphazene derivatives bearing Schiff base", Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 634 (6-7), 1140-1144.

[82] Allcock H. R., Connolly M. S., Sisko J. T., Al-Shali S., (1988), "Effects of Organic Side Group Structures on the Properties of Poly(organophosphazenes)", Macromolecules, 21 (2), 323-334.

[83] Çil E., Tanyıldızı M. A., Özen F., Boybay M., Arslan M., Görgülü A. O., (2012), "Synthesis, Characterization, and Biological–Pharmacological Evaluation of New Phosphazenes Bearing Dioxybiphenyl and Schiff Base Groups", Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences, 345 (6), 476-485.

[84] Yang Y., Zhang Z., Chen L., Li Y., (2010), "Effect of multifold charge groups and imidazole-4-carboxaldehyde on physicochemical characteristics and transfection of cationic polyphosphazenes/DNA complexes", International Journal of Pharmaceutics, 390 (2), 191-197.

[85] Asmafiliz N., Kılıç Z., Hayvalı Z., Açık L., Hökelek T., Dal H., Öner Y., (2012), "Phosphorus–nitrogen compounds. Part 23: Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclotriphosphazenes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 86, 214-223.

[86] Özay H., Yıldız M., Dülger B., Ünver H., (2010), "Synthesis, spectroscopic studies and antimicrobial activity of tetrakis(4-bromo-2-formylphenoxy) cyclotriphosphazene and its imino-amino derivatives", Asian Journal of Chemistry, 22 (5), 3813-3823.

[87] Swiy M., Sek D., Kaczmarczyk B., Wietrzyk J., Nasulewicz A., Opolski A., (2007), "Synthesis and In Vitro Antiproliferative Activity of New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazene Derivatives", Anticancer Research, 27 (3B), 1553-1558.

[88] Siwy M., Sek D., Kaczmarczyk B., Jaroszewicz I., Nasulewicz A., Pelczyska M., Nevozhay D., Opolski A., (2006), “Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives”, Journal of Medicinal Chemistry, 49 (2), 806-810.

[89] Thilagar P., Sudhakar P., Chinna Ayya Swamy P., Mukherjee S., (2012), “Synthesis and spectral characterization of cyclotriphosphazene based 18-membered macrocycles”, Inorganica Chimica Acta, 390, 163–166.

[90] Moriya K., Suzuki T., Kawanishi Y., Masuda T., Mizusaki H., Nakagava S., Ikematsu H., Mizuno K., Yano S., Kajivara M., (1998), “Liquid-Crystalline Phase Transition in Organophosphazenes”, Applied Organometallic Chemistry, 12 (10-11), 771-779.

[91] 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.

[92] Tarassoli A., Sedaghat T., Ansari-Asl Z., (2014), “Surface functionalization of phosphazenenanosphere derivatives by Schiff-base-assisted metal complexes through a Si-spacer” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (4), 2287-2291.

[93] Launay N., Caminade A. M., Majoral J. P., (1997), “Synthesis of bowl-shaped dendrimers from generation 1 to generation 8”, Journal of Organometallic Chemistry, 529 (1-2), 51-58.

[94] Caminade A. M., Laurent R., Turrin C. O., Rebout C., Delavaux-Nicot B., Ouali A., Zablocka M., Majoral J. P., (2010), “Phosphorus dendrimers as viewed by ^{31}P NMR spectroscopy; synthesis and characterization”, Comptes Rendus Chimie, 13, (8-9), 1006–1027.

[95] Thomas J. K. R., Tharmaraj P., Chandrasekhar V., Scott S. R., Cordes A. W., (1995), “Five-Coordinate Copper(II) Complexes Of Gem-$N_3P_3Ph_2(dmpz)_4$”, Polyhedron, 14 (8), 977 982.

[96] Thomas J. K. R., Tharmaraj P., Chandrasekhar V., Bryan C. D., Cordes A. W., (1994), “Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Ternary Copper(II) Complexes with 2,2-Diphenyl-4,4,6,6-tetrakis(3,5-dimethylpyrazolyl)cyclotriphosphazene and NitrogenousBases. X-ray Structures of $N_3P_3Ph_2(3,5\text{-}Me_2Pz)_4.Cu(Cl0_4)_2.2H_20$ and $N_3P_3Ph_2(3,5\text{-}Me_2Pz)_4.Cu(Cl0_4)_2.2ImH$”, Inorganic Chemistry, 33 (24), 5382-5390.

[97] Narayanana R. S., Chandrasekhar V., (2016), “Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs”, Dalton Transactions, 45 (5), 2273-2283.

[98] Chandrasekhar V., Krishnan V., Steiner A., Bickley J. F., (2004), Cyclotriphosphazene Hydrazides as Efficient Multisite Coordination Ligands. η^3-fac-non-geminal-N_3 Coordination of spiro-$N_3P_3[O_2C_{12}H_8][N(Me)NH_2]_4$ (L) in L_2CoCl_3 and $L_2M(NO_3)_2$ (M=Ni, Zn, Cd)", Inorganic Chemistry, 43 (1), 166-172.

[99] Horvath R., Otter C. A., Gordon K. C., Brodie A. M., Ainscough E. W., (2010), "Excited States of Ru(II) and Re(I) Bipyridyl Complexes Attached to Cyclotriphosphazenes: A Synthetic, Spectroscopic, and Computational Study", Inorganic Chemistry, 49 (9), 4073–4083.

[100] Ainscough E. W., Brodie A. M., Edwards P. J. B., Jameson G. B., Otter C. A., Kirk S., (2012), "Zinc, Cadmium, and Mercury Complexes of a Pyridyloxy-Substituted Cyclotriphosphazene: Syntheses, Structures, and Fluxional Behavior", Inorganic Chemistry, 51 (20), 10884−10892.

[101] Hakimi M., Rezaei H., Moeini K., Mardani Z., Eigner V., Dusek M., (2020) "Formation of a copper-copper bond in coordination of a cyclotriphosphazene ligand toward Cu(II): Structural, spectral and docking studies", Journal of Molecular Structure, 1207, 127804.

[102] Gascón E., Maisanaba S., Otal I., Valero E., Repetto G., Jones P. G., Jiménez J., (2020), "(Amino)cyclophosphazenes as Multisite Ligands for the Synthesis of Antitumoral and Antibacterial Silver(I) Complexes", Inorganic Chemistry, 59 (4), 2464–2483.

[103] Nikovskii I. A., Chistyakov E. M., Tupikov A. S., (2018), "Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base", Russian Journal of General Chemistry, 88 (3), 474–494.

[104] Chandrasekhar V., Atanu D., Subrata K., (2012), "Cyclophosphazene- and cyclocarbophosphazene-based ligands", Indian Journal of Chemistry, 51A, 118-129.

[105] Baranwal, B. P., Das S. S., Farva U., (2002), "Structural Characterization of New Fungidal Material; Complexes of Copper(II) with Cyclicphosphazenes", Progres in Crystal Growth and Characterization of Materials, 45 (1), 43-49.

[106] Schmidpeter A., Blanck K., Hess H., Riffel H., (1980), "Cyclotri(phosphazene) Complexes with P-Coordinated PdX_2 and PtX_2", Angewandte Chemie International Edition in English, 19 (8), 650-651.

[107] İbişoğlu H., Atilla D., Tümay S. O., Şenocak A., Duygulu E., Yüksel F., (2020), "New cyclotriphosphazene ligand containing imidazole rings and its one-dimensional copper(II) coordination polymer", Journal of Molecular Structure, 1208, 12788.

[108] Tristany M., Laurent R., Dib H., Gonsalvi L., Peruzzini M., Majoral J. P., Caminade A. M., (2014), "Bifunctional metallodendrimers based on AB_5 derivatives of cyclotriphosphazene as core and P, N ligands as terminal functions", Inorganica Chimica Acta, 409, 121-126.

[109] Chandrasekhar V., Senapati T., Dey A., Das S., Kalisz M., Clérac R., (2012), "Cyclo- and Carbophosphazene-Supported Ligands for the Assembly of Heterometallic (Cu^{2+}/Ca^{2+}, $Cu^{2+}Dy^{3+}$, $Cu^{2+}Tb^{3+}$) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetism", Inorganic Chemistry, 51 (4), 2031−2038.

[110] Kağıt R., Yıldırım M., Özay Ö, Yeşilot S., Özay H., (2014), "Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe^{3+} Ions", Inorganic Chemistry, 53 (4), 2144−2151.

[111] Kaur G., Singh S., Sreekumar A., Choudhury A. R., (2016), "The evaluation of the role of C-H/F hydrogen bonds in crystal altering the packing modes in the presence of strong hydrogen bond", Journal of Molecular Structure, 1106, 154-169.

[112] Carriedo G. A., Catuxo L. F., Garcia Alonso F. J., Gomez-Elipe P., Gonzalez P. A., (1996), "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups", Macromolecules, 29 (16), 5320-5325.

[113] Yazdanbakhsh M. R., Mohammadi A., (2009), "Synthesis, substituent effects and solvatochromic properties of some disperse azo dyes derived from N-phenyl-2,2'-iminodiethanol", Journal of Molecular Liquids, 148 (1), 35–39.

[114] Lohmann W., (1974), "Halogen-Substitution Effect on the Optical Absorption Bands of Uracil", Zeitschrift für Naturforschung C, 29 (9), 493-495.

[115] Maamar S. B., Jadambaa N., Vocanson F., Meganem F., Felix C., Bonnamour I. D., (2009), " Synthesis and complexation properties towards metal ions of new tri-substituted thiacalix[4]arenes", Journal of Supramolecular Chemistry, 21 (6), 450-454.

[116] Davarcı D., Tümay S. O., Şenkuytu E., Wörle M., Zorlu Y., (2019), "New one-dimensional mercury(II) coordination polymers built up from dispiro-dipyridyloxy-cyclotriphosphazene: Structural, thermal and UV–Vis absorption properties", Polyhedron, 161, 104-110.

[117] Davarcı D., Şenkuytu E., Zorlu Y., (2019), "Mercury(II) coordination polymers based on aniline-substituted tetra pyridyloxy cyclotriphosphazene: Syntheses, characterizations and UV–Vis absorption properties", Polyhedron, 173, 114138.

[118] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT2009.

[119] Becke A. D., (1993) "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", The Journal of Chemical Physics, 98, 5648-5652.

[120] Uslu A., Tümay S. O., Şenocak A., Yüksel F., Özcan E., Yeşilot S., (2017), "Imidazole/benzimidazole-modified cyclotriphosphazenes as highly selective fluorescent probes for Cu^{2+}: synthesis, configurational isomers, and crystal structures", Dalton Transactions, 46, 9140-9156.

[121] Abdi Y., Bensouilah N., Siziani D., Hamdi M., Silva A. M. S., Boutemeur-Kheddis B., (2020), "New complexes of manganese (II) and copper (II) derived from the two new furopyran-3, 4-dione ligands: Synthesis, spectral characterization, ESR, DFT studies and evaluation of antimicrobial activity", Journal of Molecular Structure, 1202, 127307.

[122] Bağdatlı E., Yıldırım F., Uluçay G., Sayın U., (2019), " Novel copper(II) and palladium(II) complexes with 4-aroyl-5-pyrazolone ligands: Synthesis and characterization", Journal of Organometallic Chemistry, 896, 38-50.

[123] Kiss T., Jezowska-Bojczuk M., Kozlowski H., Kafarski P., Antczakd K., (1991), "Complexes of Aminophosphonates. Part 7. Copper(II) Complexes of Some Aliphatic, Alicyclic and Aromatic Aminophosphonous and Aminophosphinic Acids", J. Chem. Soc. Dalton Transactions, 9, 2275-2279.

[124] Govindaraj V., Ramanathan S., (2014), "Synthesis, spectral characterisation, electrochemical, and fuorescence studies of biologically active novel Schiff base complexes derived from E-4-(2-hydroxy-3-methoxybenzlideneamino)-N-(pyrimidin-2-yl)benzenesulfonamide", Turkish Journal of Chemistry, 38, 521-530.

[125] Donia A. M., (1998), "Thermal stability of transition-metal complexes", Thermochimica Acta 320, (1-2), 187-199.

[126] Antony R., David S. T., Saravanan K., Karuppasamy K., Balakumar S., (2013), "Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 103, 423–430.

[127] Doğan S., Tümay S. O., Mutlu Balcı C., Yeşilot S., Beşli S., (2020), "Synthesis of New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Bases and Their Thermal and Absorbance Properties", Turkish Journal of Chemistry, 44, 31-47.

[128] Doğan S., Mutlu Balcı C., Şenocak A., Beşli S., (2020), "Cu (II) Complexes of Cyclotriphosphazene Bearing Schiff Bases: Synthesis, Structural Characterization, DFT Calculations, Absorbance and Thermal Properties", Polyhedron, 183, 114541.

ÖZGEÇMİŞ

Semih DOĞAN 1991 yılında İstanbul/Bakırköy'de doğdu. 2009 yılında Körfez Hereke Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2013 yılında birincilik derecesi ile tamamlayarak lisans programından mezun oldu. 2013 yılında yüksek lisans eğitimine yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans programını, Prof. Dr. Serap BEŞLİ danışmanlığında 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Serap BEŞLİ danışmanlığında doktora eğitimine başladı. Yüksek lisans ve doktora eğitimi süresince GTÜ ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. Doktora tez çalışması, Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünce 2019-A-101-18 kodlu proje olarak desteklendi. Halen kozmetik sektöründe AR-GE bölümünde kişisel bakım ürünleri ve aerosol ürünler üzerine çalışmalarını devam ettirmektedir.

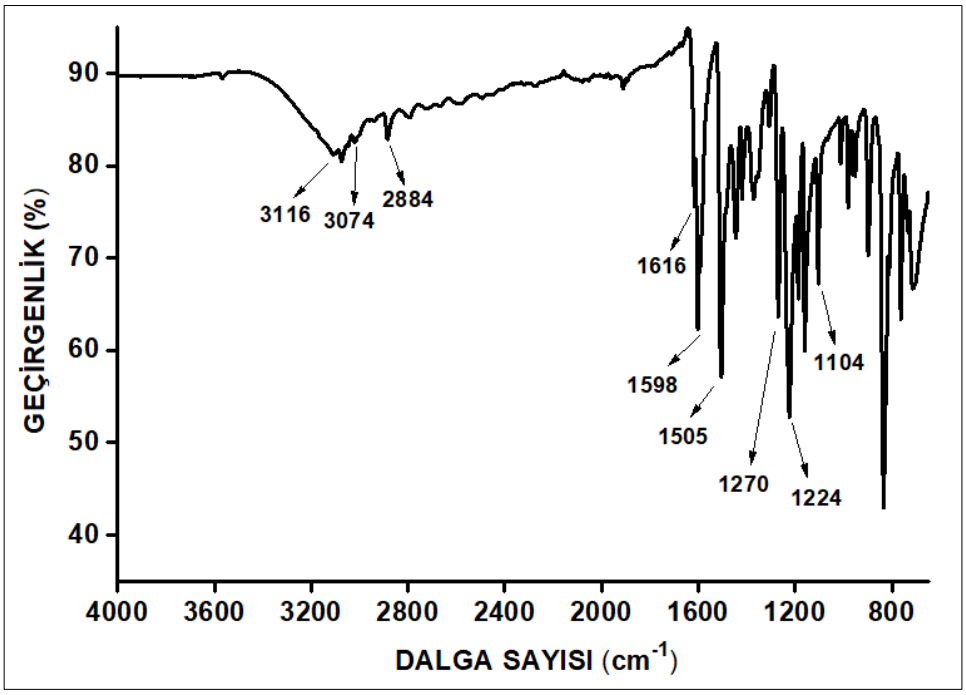
EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

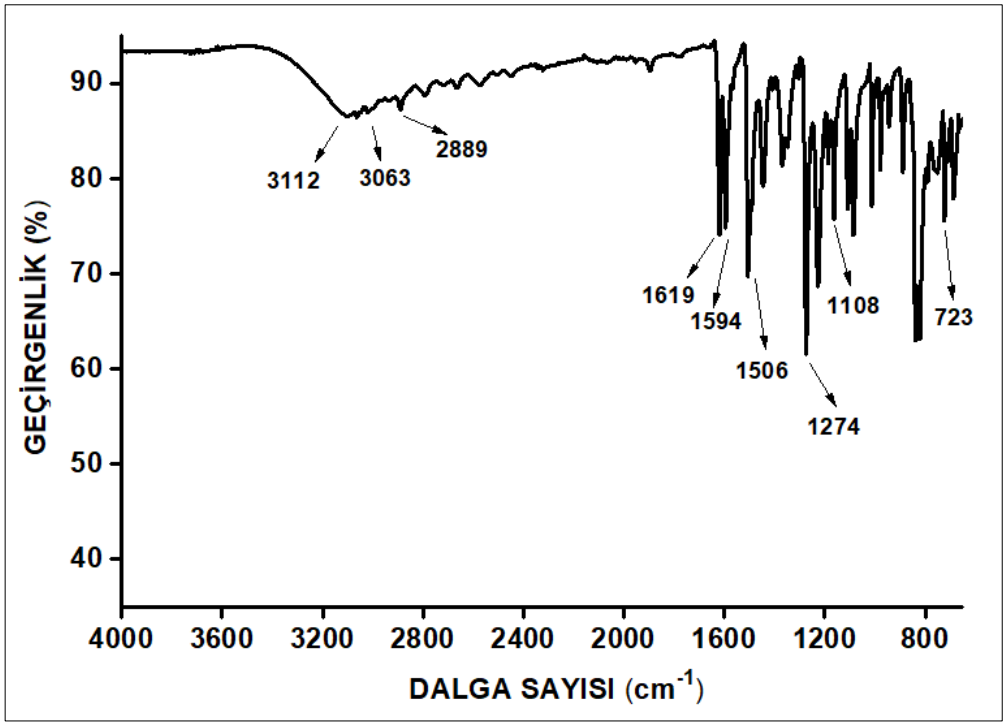
Doğan S., Tümay S. O., Mutlu Balcı C., Yeşilot S., Beşli S., (2020), "Synthesis of New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Bases and Their Thermal and Absorbance Properties", Turkish Journal of Chemistry, 44, 31-47.

Doğan S., Mutlu Balcı C., Şenocak A., Beşli S., (2020), "Cu (II) Complexes of Cyclotriphosphazene Bearing Schiff Bases: Synthesis, Structural Characterization, DFT Calculations, Absorbance and Thermal Properties", Polyhedron, 183, 114541.

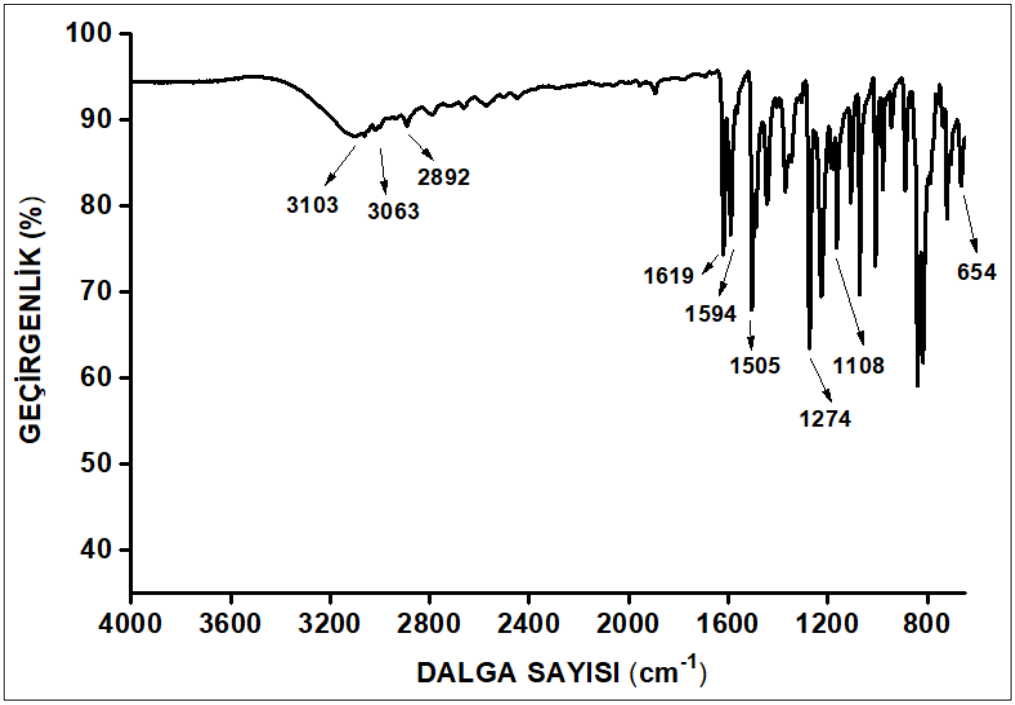
Ek B: FT–IR ve ^{1}H NMR Spektrumları



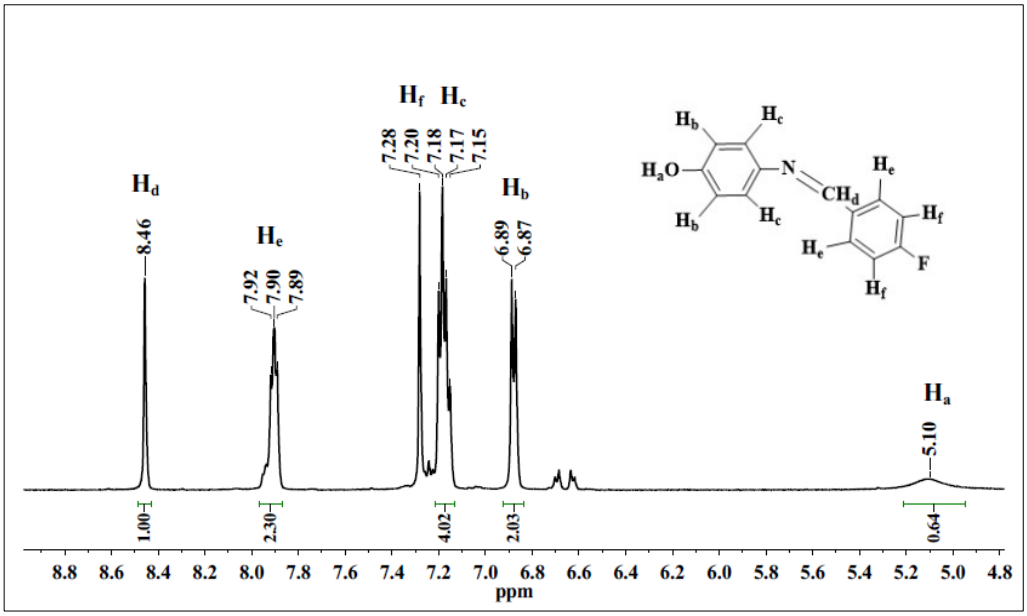
Şekil B1.1: **2b** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



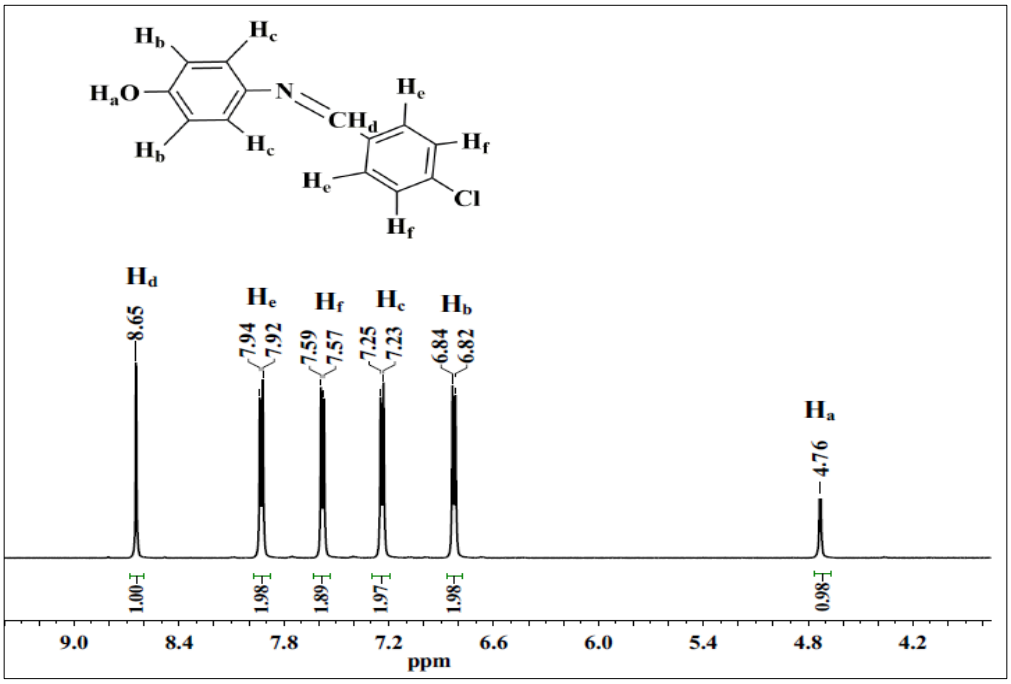
Şekil B1.2: **2c** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



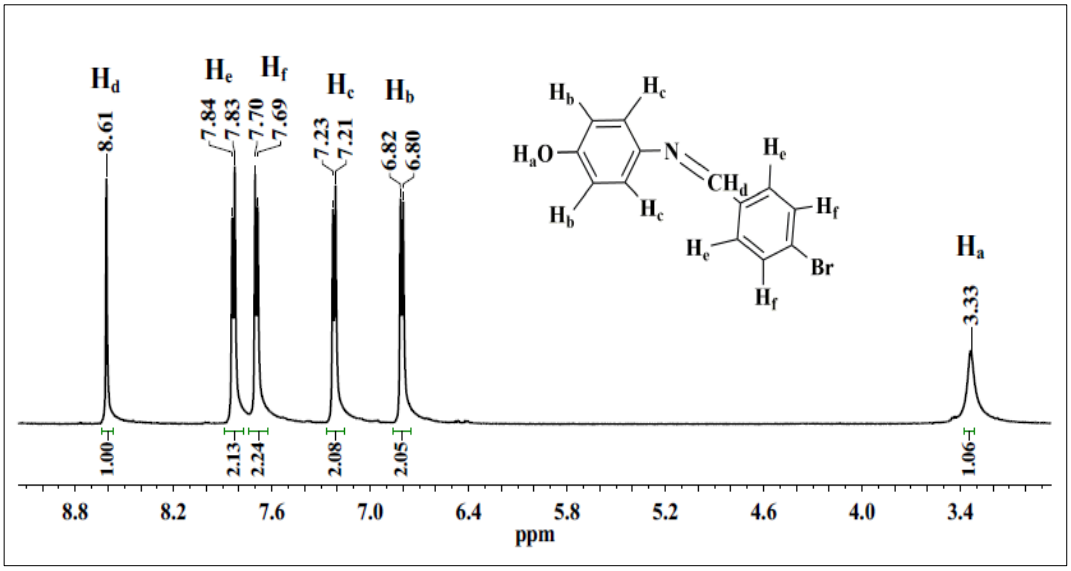
Şekil B1.3: **2d** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil B1.4: **2b** Bileşiğinin $CDCl_3$ içinde ^1H NMR spektrumu.



Şekil B1.5: **2c** Bileşiğinin d_6-DMSO içinde ^1H NMR spektrumu.



Şekil B1.6: **2d** Bileşiğinin d_6-DMSO içinde ^{1}H NMR spektrumu.

Ek C: X-ray Analiz Sonuçları

Tablo C1.1: **4a**, **4b** ve **8** bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	**4a**	**4b**	**8**
Kapalı formül	$C_{78}H_{60}N_9O_6P_3$	$C_{78}H_{54}F_6N_9O_6P_3$	$C_{64}H_{44}F_4N_7O_6P_3$
Formül ağırlığı	1312.26 g/mol	1420.21 g/mol	1175.97 g/mol
Sıcaklık (K)	120 (2)	120 (2)	296 (2)
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	C 1 2/c 1	P 1 21/n 1	C 1 2/c 1
a(Å)	46.790 (4)	17.0403 (11)	28.297 (3)
b(Å)	7.9041 (6)	7.9572 (5)	10.5897 (11)
c (Å)	39.079 (3)	48.086(3)	18.4962 (15)
α (°)	90°	90°	90°
β (°)	114.969 (4)°	95.404 (4) °	91.389 (6) °
γ (°)	90°	90°	90°

Tablo C1.1: Devam.

Hücre hacmi ($Å^3$)	13101.9 (18)	6491.1(7)	5540.9 (9)
Z	8	4	4
Hücre yoğunluğu (mg/cm^3)	1.331	1.453	1.410
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.155	0.175	0.183
F(000)	5472	2928	2424
Kristal boyutu (mm^3)	0.18 x 0.24 x 0.30	0.26 x 0.25 x 0.12	0.24 x 0.35 x 0.50
θ_{max} (°)	25.00 °	25.00 °	25.00 °
Alınan yansıma sayısı	74825	4781	20679
Kullanılan yansıma sayısı	11463	2988	4876
R_{int}	0.0546	0.0466	0.0574
Parametre sayısı	872	919	388
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.1560	0.1109	0.0486
wR (bütün data)	0.1690	0.2287	0.1379
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.758/-0.562	0.302/-0.277	0.245/-0.293

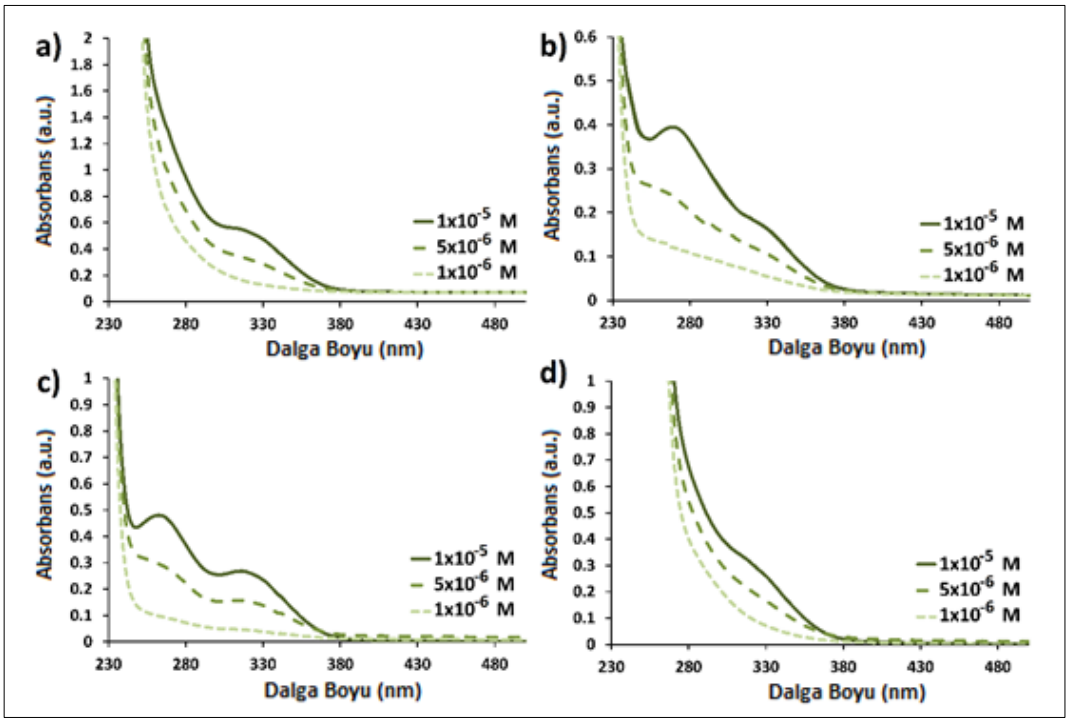
Tablo C1.2: **4a**, **4b** ve **8** bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	4a	**4b**	**8**
P1-N1	1.571(3)	1.547(12)	1.568(2)
P1-N3	1.581(3)	1.594(12)	
P2-N1	1.577(3)	1.584(12)	1.574(2)
P2-N2	1.585(3)	1.576(11)	1.572(14)
P3-N2	1.572(3)	1.610(11)	
P3-N3	1.579(3)	1.565(12)	

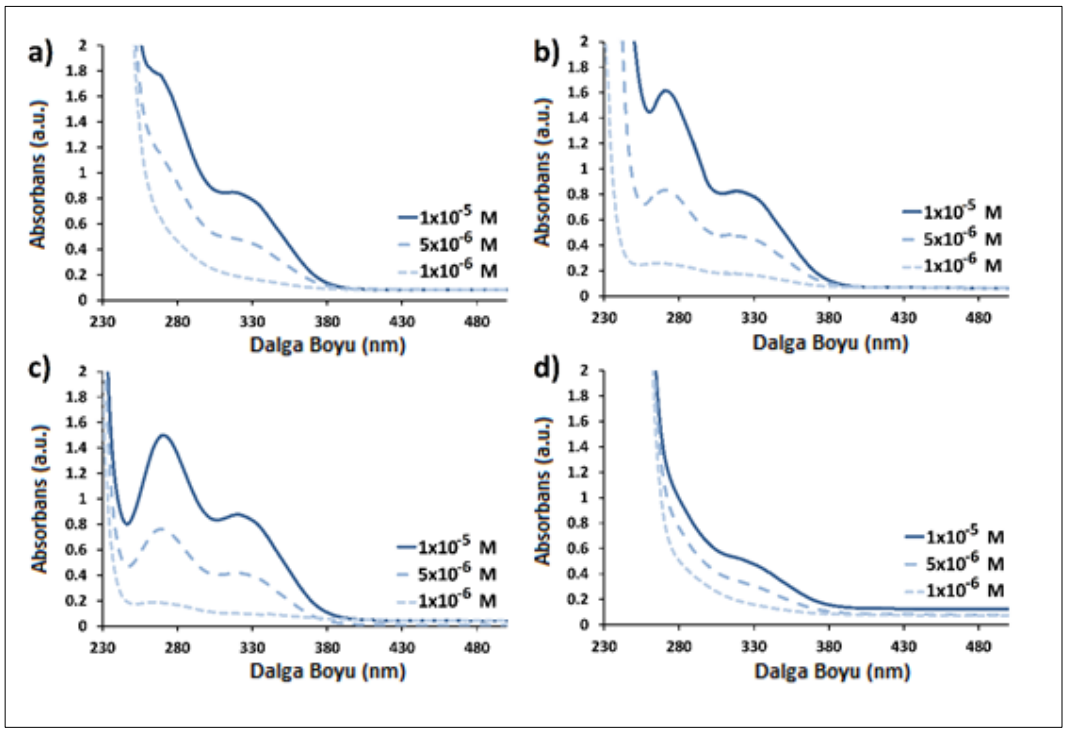
Tablo C1.2: Devam.

P1-O1	1.585(2)	1.591(10)	1.582(16)
P1-O2	1.588(2)	1.571(8)	
P2-O2			1.583(19)
P2-O3	1.572(2)	1.574(9)	1.575(18)
P2-O4	1.586(2)	1.584(8)	
P3-O5	1.581(2)	1.594(8)	
P3-O6	1.587(2)	1.600(9)	
P1-N1-P2	122.18(16)	121.8(8)	122.22(13)
P3-N3-P1	120.88(16)	119.9(8)	
N1-P2-N2	116.42(14)	118.2(7)	116.29(12)
N2-P3-N3	117.79(14)	118.6(7)	
N3-P1-N1	117.36(14)	117.6(7)	
P1-O1-C1	118.72(19)	118.5(9)	120.47(15)
P1-O2-C14	124.10(19)	125.3(9)	
P2-O3-C27	128.03(19)	126.2(9)	
P2-O4-C40	120.83(19)	122.1(10)	
P3-O5-C53	128.7(2)	119.8(8)	
P3-O6-C66	121.69(18)	119.4(8)	1.42(18)
P2-O2-C7			121.73(16)
P2-O3-C20			122.22(16)
P2-N2-P3-N3	15.9(2)	-20.4(9)	
P3-N3-P1-N1	15.3(2)	-18.9(9)	
N1-P2-N2-P3	-16.1(2)	17.9(9)	
N2-P3-N3-P1	15.3(2)	20.9(9)	
N3-P1-N1-P2	-15.3(2)	16.7(9)	
N1-P1-O1-C1	64.9(2)	-62.2(11)	
N1-P2-N2-P2			-0.68(9)
P1-N1-P2-N2			1.42(18)
N1-P1-N1-P2			-0.75(9)

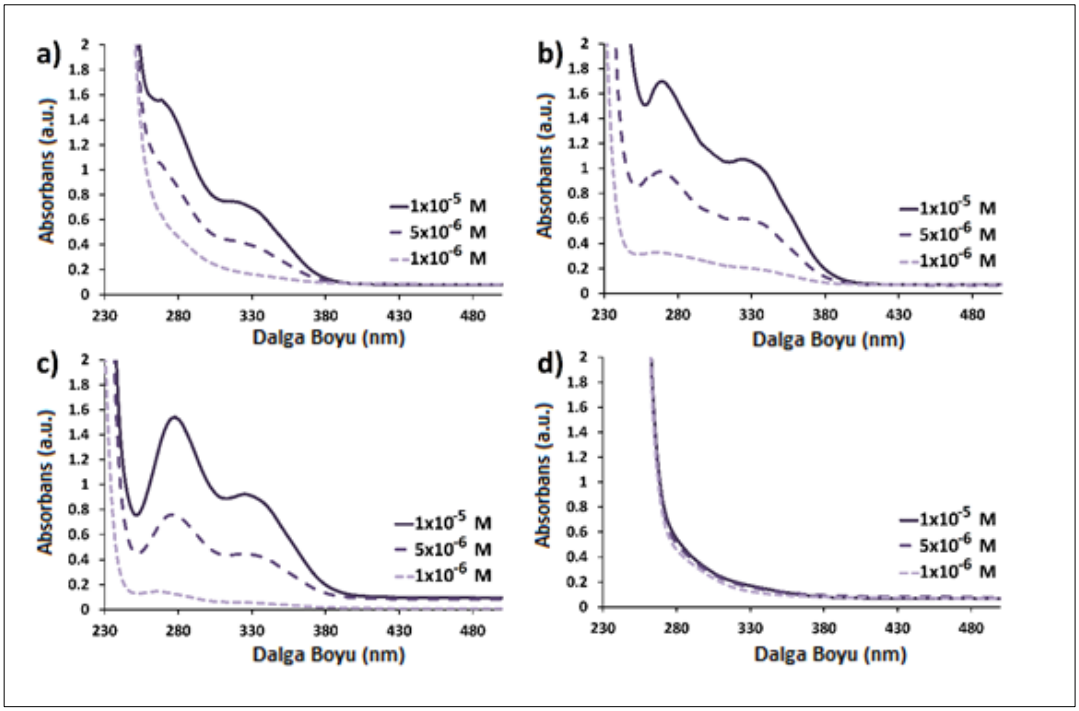
Ek D: UV–Vis Spektrumları



Şekil D1.1: **4b** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki a) 1,4-dioksan b) THF c) Diklorometan d) DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.



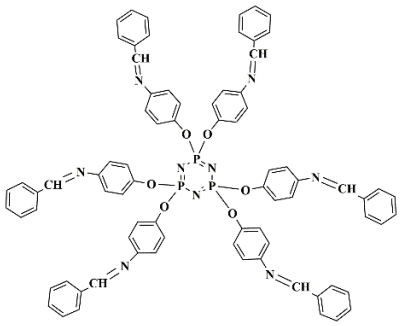
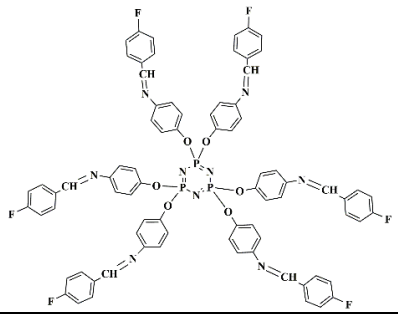
Şekil D1.2: **4c** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki a) 1,4-dioksan b) THF c) Diklorometan d) DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.



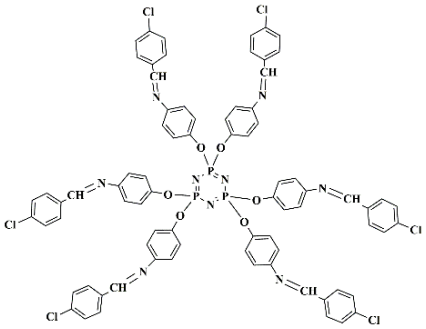
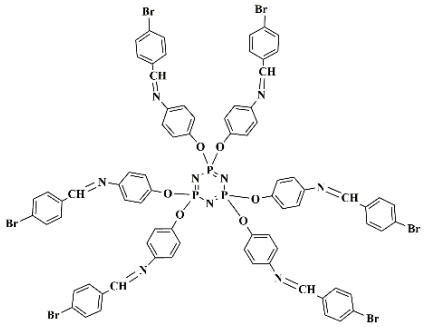
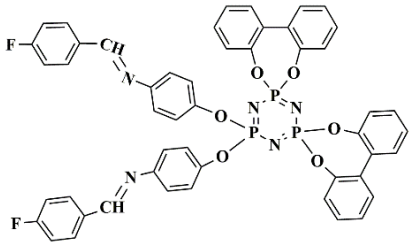
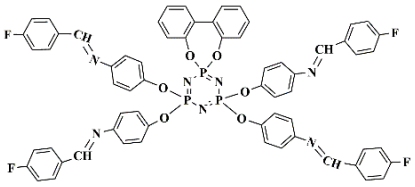
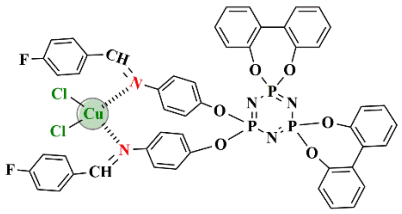
Şekil D1.3: **4d** Bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki a) 1,4-dioksan b) THF c) Diklorometan d) DMSO içindeki UV–Vis absorbsiyon spektrumları.

Ek E: Tez Çalışmasında Sentezlenen Bileşikler ve İsimlendirilmesi

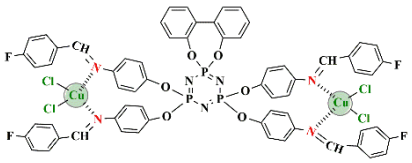
Tablo E1.1: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.

Bileşik No	Fiziksel Özellikleri	Molekül Ağırlığı ve Kapalı Formülü	Bileşik Yapısı
4a	Beyaz Kristal, 175 ˚C	M=1312.3 g/mol $C_{78}H_{60}N_9O_6P_3$	
4b	Beyaz Kristal, 211 ˚C	M=1420.3 g/mol $C_{78}H_{54}F_6N_9O_6P_3$	

Tablo E1.1: Devam.

4c	Beyaz Katı, 239 ˚C	M=1518.9 g/mol $C_{78}H_{54}Cl_6N_9O_6P_3$	
4d	Beyaz Katı, 262 ˚C	M=1785.7 g/mol $C_{78}H_{54}Br_6N_9O_6P_3$	
7	Beyaz Katı, 116 ˚C	M=931.8 g/mol $C_{50}H_{34}F_2N_5O_6P_3$	
8	Beyaz Kristal, 190 ˚C	M=1176.0 g/mol $C_{64}H_{44}F_4N_7O_6P_3$	
9	Yeşil Toz, 232 ˚C; bozunma sıcaklığı	M=1066.2 g/mol $C_{50}H_{34}Cl_2CuF_2N_5O_6P_3$	

Tablo E1.1: Devam.

10	Yeşil Toz, 266 ˚C; bozunma sıcaklığı	M=1444.9 g/mol $C_{64}H_{44}Cl_4Cu_2F_4N_7O_6P_3$	

Tablo E1.2: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşiklerin isimlendirilmesi.

Bileşik No	IUPAC'a göre İsimlendirilmesi	Kimyasal olarak İsimlendirilmesi
4a	N,N',N'',N''',N'''',N'''''-(((1,3,5,2λ^5,4λ^5,6λ^5-triazatrifosfinin-2,2,4,4,6,6-hekza-il)hekzakis(oksi))hekzakis(benzen-4,1-di-il))hekzakis(1-fenilmetanimin)	*Hekzakis*[4-(benzilidenamino) fenoksi]siklotrifosfazen
4b	N,N',N'',N''',N'''',N'''''-(((1,3,5,2λ^5,4λ^5,6λ^5-triazatrifosfinin-2,2,4,4,6,6-hekza-il)hekzakis(oksi))hekzakis(benzen-4,1-di-il))hekzakis (1-(4-florofenil)metanimin)	*Hekzakis*[4-(4-florobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen
4c	N,N',N'',N''',N'''',N'''''-(((1,3,5,2λ^5,4λ^5,6λ^5-triazatrifosfinin-2,2,4,4,6,6-hekza-il)hekzakis(oksi))hekzakis(benzen-4,1-di-il))hekzakis (1-(4-klorofenil)metanimin)	*Hekzakis*[4-(4-klorobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen
4d	N,N',N'',N''',N'''',N'''''-(((1,3,5,2λ^5,4λ^5,6λ^5-triazatrifosfinin-2,2,4,4,6,6-hekza-il)hekzakis(oksi))hekzakis(benzen-4,1-di-il))hekzakis (1-(4-bromofenil)metanimin)	*Hekzakis*[4-(4-bromobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen

Tablo E1.2: Devam.

7	(1E,1'E)-N,N'-(((4' λ^5,6 λ^5,6' λ^5-dispiro[dibenzo[*d*,*f*][1,3,2]dioksa fosfatin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin-4',6''-dibenzo[*d*,*f*][1,3,2] dioksa fosfatin]-6',6'-di-il)bis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-florofenil)metanimin)	*Dispiro*-(2,2'-bifenoksi)*tetrakis*[4-(4-florobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen
8	(1E,1'E,1''E,1'''E)-N,N',N'',N'''-(((4' λ^5,6 λ^5,6' λ^5-spiro[dibenzo[*d*,*f*][1,3,2] dioksa fosfatin-6,2'-[1,3,5,2,4,6] triazatrifosfinin]-4',4',6',6'-tetra-il)tetrakis(oksi))tetrakis(benzenen-4,1-di-il))tetrakis(1-(4-florofenil)metanimin)	*Monospiro*-(2,2'-bifenoksi)*bis*[4-(4-florobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen
9	Bakır, (1E,1'E)-N,N'-(((4' λ^5,6 λ^5,6' λ^5-dispiro[dibenzo[*d*,*f*][1,3,2]dioksa fosfatin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin-4',6''-dibenzo[*d*,*f*][1,3,2] dioksa fosfatin]-6',6'-di-il)bis(oksi))bis(4,1-fenilen))bis(1-(4-florofenil)metanimin)dikloro-(*SP*-7-2)-	*Dispiro*-(2,2'-bifenoksi)*tetrakis*[4-(4-florobenzilidenamino)fenol] siklotrifosfazen-bakır(II)klorür
10	Bakır, (1E,1'E,1''E,1'''E)-N,N',N'',N'''-(((4' λ^5,6 λ^5,6' λ^5-spiro[dibenzo[*d*,*f*][1,3,2] dioksa fosfatin-6,2'-[1,3,5,2,4,6] triazatrifosfinin]-4',4',6',6'-tetra-il)tetrakis(oksi))tetrakis(benzenen-4,1-di-il))tetrakis(1-(4-florofenil)metanimin) dikloro-(*SP*-7-2)-	*Monospiro*-(2,2'-bifenoksi)*bis*[4-(4-florobenzilidenamino)fenoksi] siklotrifosfazen-[bis(bakır(II)klorür)]