T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHİFF BAZI İÇEREN SİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ METİN GÜZEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCHİFF BAZI İÇEREN SİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ METİN GÜZEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. HANİFE İBİŞOĞLU

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESES AND CHARACTERIZATIONS OF CYCLOTRIPHOSPHAZENES CONTAINING SCHIFF BASE

ALİ METİN GÜZEL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMİSTRY

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. HANİFE İBİŞOĞLU

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015 tarih ve 2015/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/02/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ALİ METİN GÜZEL 'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Doç. Dr. Meltem YEŞİLÇİMEN AKBAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile anilinin reaksiyonları gerçekleştirilerek, başlangıç maddeleri olarak kullanılacak geminal bis- (2) ve tetrakis-(3) anilino sübstitüe siklofosfazen bileşikleri sentezlendi.

Elde edilen bileşiklerin (2 ve 3), Cs_2CO_3 varlığında aseton içerisinde *p*-aminofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu, geminal bis- anilino-mono-*p*-aminofenoksi (4) ve geminal tetrakis anilino-mono-*p*-aminofenoksi (5) sübstitüe siklofosfazen bileşikleri elde edildi.

4 ve 5 bileşiklerinin 4-kinolinkarbosialdehit ile 1:1 mol oranında formik asit katalizörlüğünde THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu, Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri (6,7) sentezlendi.

Bu tez kapsamında sentezlenen siklofosfazen türevlerinin (2-7) yapıları; FT-IR (2, 5-7), kütle ve NMR (^{31}P, ^{1}H) spektroskopilerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Yapıları aydınlatılan bileşiklerinin (2-7) THF çözücüsü ile hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerinin fotofiziksel özelikleri, UV-Vis ve floresans spektrofotometresi yardımıyla incelendi.

Siklofosfazen bileşikleri (4-7**)** ilk defa bu tez kapsamında sentezlenen orijinal bileşikler.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, Schiff bazı, siklofosfazen, *p*-aminofenol, NMR.

SUMMARY

In this thesis, anilino substituted geminal bis- (2) and tetrakis- (3) cyclophosphazene compounds were synthesized as starting materials by carrying out the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with aniline.

The reactions of the obtained compounds (2 and 3) with *p*-aminophenol in acetone with Cs_2CO_3 lead to the formation of geminal bis- anilino-mono-*p*-aminophenoxy (4) and geminal tetrakis anilino-mono-*p*-aminophenoxy (5) substituted cyclophosphazene derivatives.

The reactions of compounds (4) and (5) with 4-quinolinecarboxaldehyde in a 1:1 molar ratio in THF in the presence of formic acid catalyst gave the cyclophosphazene derivatives (6) and (7) which containg Schiff bases.

The structures of cyclophosphazene derivatives (2-7) which were synthesized in this thesis were characterized by the data obtained from FT-IR (2, 5-7), mass and NMR (^{31}P, ^{1}H) spectroscopies.

The photophysical properties of the solutions prepared with varying concentrations of THF of structurally charecterized compounds (2-7) were investigated by Uv-Vis. and fluorescence spectrophotometries.

Cyclophosphazene compounds (4-7) which were synthesized for the first time in this thesis are original.

Keywords: Hexachlorocyclotriphosphazatriene, Schiff base, Cyclophosphazene, *p*-aminophenol, NMR.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni her zaman destekleyen, sabrını, güler yüzünü, bilgi ve tecrübelerini esirgemeksizin bana yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

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

Tez çalışmam süresince maddi desteğini gördüğüm TÜBİTAK'a (Proje No: 113Z392) teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili annem ve babam başta olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı	4
2.3. Aminofenollerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	5
2.3.1. *p*-Aminofenolün Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	7
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	8
3.1. *p*-Aminofenol ile 4-kinolinkarboksialdehitin Reaksiyonları	8
3.2. Anil Tipi Boyalar	9
3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilin Reaksiyonları	10
3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *p*-Aminofenol Reaksiyonları	11
3.5. (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Bileşikleri	11
3.5.1. Asetamido Grubu İçeren Siklotrifosfazatrienin Hidrolizi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi	12
3.5.2. *p*-Nitrofenoksi Sübstitüe Siklofosfazenlerin $-NO_2$ Gruplarının Amine İndirgenmesi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi	12
3.5.3. Siklotrifosfazatrien Türevlerinin *p*-Aminofenol ile Reaksiyonları	15
4. MATERYAL VE YÖNTEM	31
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	31
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	32
5. DENEYSEL BÖLÜM	33

5.1. GENEL İŞLEMLER 33
5.1.1. Kuru THF hazırlanması 33
5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması 33
5.1.3. Trimerin saflaştırılması 33
5.2. DENEYLER 34
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu 34
5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu 35
5.2.3. 2 Bileşiği ile *p*-Aminofenolün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 36
5.2.4. 3 Bileşiği ile *p*-Aminofenolün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu 37
5.2.5. 4 Bileşiği ile 4-Kinolinkarbosialdehitin 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 38
5.2.6. 5 Bileşiği ile 4-Kinolinkarboksialdehitin 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 39
6. DENEYSEL VERİ DEĞERLENDİRİLMESİ 40
6.1. 2 Bileşiğinin Yapı Analizi 40
6.2. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi 43
6.3. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi 46
6.4. 5 Bileşiğinin Yapı Analizi 50
6.5. 6 Bileşiğinin Yapı Analizi 54
6.6. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi 57
7. FOTOFİZİKSEL ÖZELLİK İNCELENMESİ 61
7.1. 2 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 61
7.2. 3 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 63
7.3. 4 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 65
7.4. 5 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 67
7.5. 6 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 69
7.6. 7 Bileşiğinin Floresans İncelemesi 71
8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 73

KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	**Açıklamalar**
^{1}H	: Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı izotopu
^{31}P	: Fosfor atomunun 31 kütle numaralı izotopu
$^{31}P\ \{^{1}H\}$	: Protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
$CDCl_3$	: Dötorokloroform
CHCA	: α-Siyano 4-hidroksi sinamik asit
CsCl	: Sezyum klorür
Cs_2CO_3	: Sezyum karbonat
DHB	: 2,5-dihidroksibenzoik asit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
D_2O	: Ağır su
e.n.	: Erime noktası
EtI	: Etiliyodür
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Hz	: Hertz
K	: Kelvin
k.n.	: Kaynama noktası
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spekstrometresi
MeI	: Metiliyodür
NaCl	: Sodyum klorür
NaH	: Sodyum hidrür
Na_2SO_4	: Sodyum sülfat
NEt_3	: Trietilamin
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
Rf	: Alıkonma Faktörü
TFA	: Trifloro asetik asit
THF-d_8	: Dötorotetrahidrofuran
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: Thin Layer Chromotography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TFA	: Trifloro asetik asit

TMS : Tetrametilsilan

Trimer : Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

UV- Vis : Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Fosfazen bileşikleri, a) düz zincirli, b) hekzaklorosiklotrifosfazatrien, c) oktaklorosiklotetrafosfazen.	1
2.2:	Trimerin tek krisal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	4
2.3.	Trimerin moleküler parametrelerinin gösterimi.	4
2.4:	Aminofenol bileşikleri.	6
3.1:	4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiği.	8
3.2:	4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiğini sentezi.	9
3.3:	4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol etil iyodür bileşiği.	9
3.4:	Asetamido Grubu İçeren Siklotrifosfazatrienin Hidrolizi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi.	12
3.5:	*p*-Nitrofenoksi Sübstitüe Siklofosfazenlerin –NO2 Gruplarının Amine İndirgenmesi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi.	13
3.6:	2,2-Bis-(anilino)-4,4,6,6-tetrakis-(*p*-aminofenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.	13
3.7:	Tris-(*p*-aminofenoksi)-tris-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.	14
3.8:	2,2-Bis(*p*-aminofenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)] siklotrifosfazatrien bileşiği eldesi.	14
3.9:	2,4,6-Tris-(p-aminofenoksi)-2,4,6-tris-(izopropoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği	15
3.10:	2,4-Bis-(p-aminofenoksi)-2,4,6,6-tetrakis(neopentoksi) siklotrifosfazatrien bileşiği.	15
3.11:	2,4,6-Tris-(p-aminofenoksi)-2,4,6-tris-(neopentoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.	16
3.12:	$[N_3P_3(OC_6H_4NH_2)_2(O_2C_{12}H_8)_2]$ bileşiğinin eldesi.	16
3.13:	Bis-(*p*-aminofenoksi)-tetrakis-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin eldesi.	17
3.14:	2,4-bis-[2-(2-imino–5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi)]-2,4,6,6-tetra(2-formil -5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiği	18
3.15:	Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiği	18
3.16:	Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri.	19

3.17: 36-6 üyeli makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşiği. 19
3.18: 42-7 üyeli makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşiği. 20
3.19: Makrosiklik halka içeren 18 üyeli siklofosfazen bileşiği. 20
3.20: 2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato] siklofosfazatrien bileşiği. 21
3.21: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği. 21
3.22: 1-{2-[1,3-(oksitetraetilenoksi)-3,5,5-tri(feniloksi -2-{2-kloroetilimino}) siklotrifosfazen -1-il]- aminoetilamino}- antrakinon bileşiği. 22
3.23: Schiff bazı içeren sıvı kristal siklofosfazen bileşikleri. 22
3.24: Schiff bazı içeren sıvı kristal siklofosfazen bileşikleri. 23
3.25: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği. 23
3.26: İmino-amino grubu içeren siklofosfazen bileşikleri. 24
3.27: Mono sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği. 25
3.28: Mono sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği. 25
3.29: Tamamen sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği. 26
3.30: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri. 26
3.31: Okso-vanadyum Schiff bazı sübstitüe siklofosfazen bileşikleri. 27
3.32: İmino kromofor grubu içeren siklofosfazen bileşikleri. 27
3.33: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri (R = 2-piridil, 2-pirolil). 28
3.34: Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri. 28
3.35: Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri. 29
3.36: Siklofosfazen dendrimerleri. 29
3.37: Schiff bazı içeren AB_5 yapısında siklofosfazen dendrimerleri. 30
3.38: 7-G1 dendrimerinin $PdCl_2$ kompleksleri. 30
5.2.1: Trimer ile anilin reaksiyonu. 34
5.2.2: Trimer ile anilin reaksiyonu. 35
5.2.3: 2 Bileşiğinin *p*-aminofenol ile reaksiyonu. 36
5.2.4: 3 Bileşiğinin *p*-aminofenol ile reaksiyonu. 37
5.2.5: 4 Bileşiğinin 4-kinolinkarbosialdehit ile reaksiyonu. 38
5.2.6: 5 Bileşiğinin 4-kinolinkarbosialdehit ile reaksiyonu. 39
6.1: 2 Bileşiğinin yapısı. 40
6.2: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu. 40
6.3: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 41
6.4: 2 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 42
6.5: 2 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu. 42

6.6: 2 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 43
6.7: 3 Bileşiğinin yapısı. 43
6.8: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu. 44
6.9: 3 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 45
6.10: 3 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 45
6.11: 4 Bileşiğinin yapısı. 46
6.12: 4 Bileşiğinin kütle spektrumu. 46
6.13: 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 47
6.14: 4 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 48
6.15: 4 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu. 48
6.16: 4 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 49
6.17: 4 Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$+D_2O). 50
6.18: 5 Bileşiğinin yapıs. 50
6.19: 5 Bileşiğinin kütle spektrumu. 51
6.20: 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 51
6.21: 5 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 52
6.22: 5 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu. 53
6.23: 5 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 53
6.24: 5 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$+D_2O). 54
6.25: 6 Bileşiğinin yapısı. 54
6.26: 6 Bileşiğinin kütle spektrumu. 55
6.27: 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 55
6.28: 6 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 56
6.29: 6 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 57
6.30: 7 Bileşiğinin yapısı. 57
6.31: 7 Bileşiğinin kütle spektrumu. 58
6.32: 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu. 58
6.33: 7 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu. 59
6.34: 7 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 60
7.1: 2 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 61
7.2: 2 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 62
7.3: 3 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 63
7.4: 3 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 64

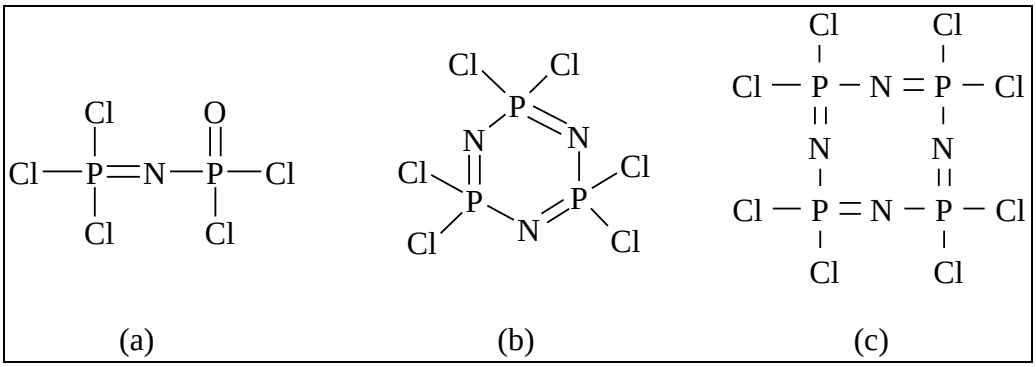
7.5: 4 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 65
7.6: 4 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 66
7.7: 5 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 67
7.8: 5 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 68
7.9: 6 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 69
7.10: 6 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 70
7.11: 7 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu. 71
7.12: 7 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu. 72

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		**Sayfa**
2.1:	Trimerin moleküler parametreleri.	5
2.2:	Aminofenollerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri.	6
2.3:	Aminofenol İzomerlerinin Spektral Özellikleri.	7
3.1:	Anilinosiklotrifosfazatrien türevleri.	10
3.2:	Bazı siklofosfazatrien bileşiklerinin ^{31}P NMR (THF-d_8) verileri.	11
4.1:	Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.	31
4.2:	Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	32
8.1:	Proje Kapsamında sentezlenen bileşikler.	75

1. GİRİŞ

İnorganik halka sisteminin önemli bir sınıfını oluşturan organosiklofosfazenler $(NPCl_2)_n$ (n= 3, 4, . .), dönüşümlü olarak bağlanmış fosfor ve azot atomları içeren bileşiklerdir [1]. P=N bağlarından dolayı inorganik ve organik çözücülerde çözündükleri içinde organik kimya sınıfına giren bileşiklerdir. Bu bileşiklere p-trikloro-n-dikloro-fosforilmonofosfazen (a), hekzaklorosiklotrifosfazatrien (b), oktaklorosiklotetrafosfazen (c) örnek verilebilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Fosfazen bileşikleri a) p-trikloro-n-dikloro-fosforilmonofosfazen, b) hekzaklorosiklotrifosfazatrien, c) oktaklorosiklotetrafosfazen.

Siklofosfazenler; üç nedenden dolayı inorganik halkalı sistemlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Birinci nedeni; siklofosfazenler fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları sayesinde çok çeşitli gruplarla nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vererek değişik siklofosfazen bileşikleri oluşturmaktadır. Polifosfazenlerin meydana gelmesinde başlangıç maddesi olarak hekzaklorosiklotrifosfazatrien ve siklotrifosfazen bileşiklerinin kullanılması ikinci nedeni oluşturmaktadır [2]. Üçüncü nedeni ise geçiş metallerinin bağlanmasıyla koordinasyon bileşiklerini meydana getirmesidir [3].

Siklofosfazen bileşikleri; antimikrobiyal madde [4], sıvı kristal madde [5], alev geciktirici materyal [6], biyomedikal malzeme [7], antikanser madde [8], organik ışık yayan diotlar (OLEDs) [9] ve katalizörün [10] eldesinde kullanılmaktadırlar.

Schiff bazları da siklofosfazenler gibi, antimikrobiyal madde [11], alev geciktirici materyal [12], sıvı kristal [13], biyomedikal malzeme [14], antikanser madde [15], katalizör [16], organik ışık yayan diotlar [17] geniş kullanım alanına sahiptirler.

Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri, koordinasyon kimyasında [18], antikanser madde [19], antimikrobiyal [20], heterojen katalizör [21], sıvı kristal [22] maddelerin eldesinde kullanabilmektedirler.

Genel olarak Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşileri; *i*-) aldehit grupları içeren siklofosfazenlerin aminlerle reaksiyonlarından [23], *ii*-) yan grubu nitro olan sübstitüent içeren siklofosfazenlerin, nitro grubunun amine indirgenmesi ve daha sonra aldehit ile etkileştirilmesinden [24], *iii*-) aldehit ile aminlerin reaksiyonu sonucu elde edilen schiff bazlarının hekzaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonlarından [25] sentez edilmektedirler.

Bu tez kapsamında, geminal bis-(2) ve tetrakis-(4) anilino siklotrifosfazen bileşiklerinin Cs_2CO_3 varlığında aseton içerisinde *p*-aminofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu, sırasyla geminal bis- anilino-mono-*p*-aminofenoksi (4) ve geminal tetrakis anilino-mono-*p*-aminofenoksi (5) sübstitüe siklofosfazen bileşikleri elde edildi. 4 ve 5 bileşiklerinin 4-kinolinkarbosialdehit ile 1:1 mol oranında formik asit katalizörlüğünde THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu, Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri (6, 7) sentezlendi. Elde edilen ürünler saflaştırıldıktan sonra yapıları; FT-IR (2, 4-7), kütle ve NMR (^{31}P, ^{1}H) spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Yapısı aydınlatılan 2-7 numaralı siklofosfazen bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi yardımıyla incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler genel yapıları itibariyle fosfor ve azot atomları arasında P=N bağı bulunduran bileşikler olarak adlandırılmaktadırlar. İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler $(NPCl_2)_n$ (n= 3, 4, . .), fosforpentaklorürün amonyak ile reaksiyonundan, 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından sentezlenmiştir [26]. Daha sonra, buhar yoğunluğu ölçümlerinin kullanılmasıyla, Gladstone ve grubu bu bileşiğin siklofosfazen $(NPCl_2)_3$ şeklinde olması gerektiğini ileri sürerek yapısını açıklamışlardır [27].

Schenck ve Römer, 1924 yılında $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$'ü yüksek verimle elde ederek bu bileşiklerin ticari üretim metodunun temelini oluşturmuşlardır [28].

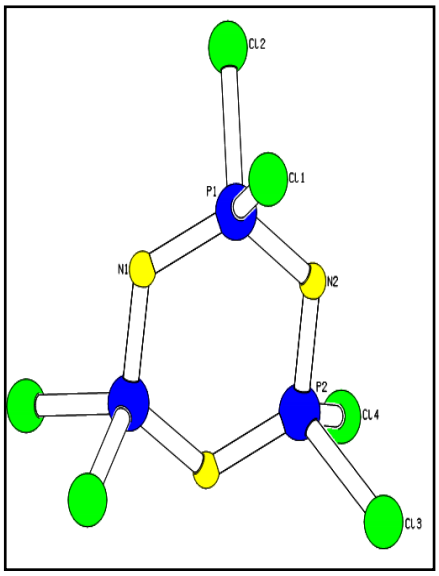
$$nNH_4Cl + nPCl_5 \xrightarrow[120\text{-}150^oC]{\text{diklorbenzen}} (NPCl_2)_n + 4nHCl \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele edilir. Ürünlerin çeşitliliği ve verimleri; *i*-) çözücülere (tetrakloroetan, 1,2,4-triklorobenzen, klorbenzen ve diklorbenzen), *ii*-) sıcaklığa, *iii*-) katalizöre *iv*-) reaksiyon sürelerinin etkisine bağlı olarak değişmektedir [29].

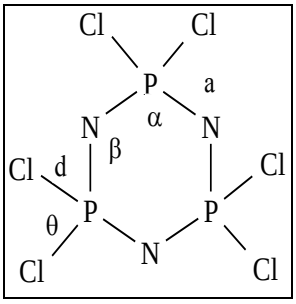
Fosfazen üzerinde ilk X-ışınıyla yapı incelemeleri Meyer ve grubu tarafından ondokuzuncu yüzyıl ortalarına doğru yapılmıştır [30]. Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirlerini takip ederek bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur [31].

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, $N_3P_3Cl_6$, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan altı üyeli halkalı bir yapıdır. σ ve π bağları iskelet yapısını oluşturur (Şekil 2.2). Trimer, D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır. Trimerde, fosfor atomu dört koordinasyonlu (sp^3 hibritleşmesi) ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinasyonlu (sp^2 hibritleşmesi) ve üç değerliklidir. Erime noktası 114,6 ^oC, kaynama noktası 256 ^oC, havada kararlı ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz [32]. Kristal yapısı rombik [33] ve ortorombik [34] olan bir bileşiktir. Trimerin ortorombik kristal yapısındaki verileri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tek krisal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.



Şekil 2.3: Trimerin moleküler parametrelerinin gösterimi.

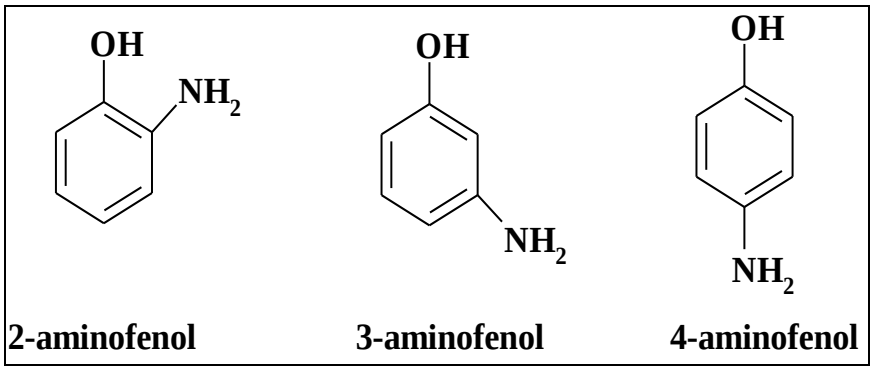
Tablo 2.1: Trimerin moleküler parametreleri.

Moleküler Parametreler	Trimer
a	1.577
d	1.986
α	118.5
β	121.1
θ	101.9

2.3. Aminofenollerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Aminofenoller ve bunların türevleri, kimya ve boya endüstrisinde ara maddeler olarak kullanılarak ticari önem kazanmıştır. Aminofenoller zayıf asit ya da zayıf baz olarak davranarak amfoter özellik gösterirler. Genellikle bazik özelliği baskındır [35].

2-Aminofenol (o-aminofenol) ve 4-aminofenol (p-aminofenol) kolaylıkla oksitlenebildikleri için fotoğraf geliştirici uygulama alanının temelini oluştururlar. Bunun aksine 3-aminofenol (m-aminofenol) hava içinde oldukça kararlıdır ve hızlı bir şekilde okside olmaz. Aminofenoller benzen halkası etrafındaki amino ve hidroksil gruplarına göre üç izomerik forma sahiptir (Şekil 2.4). Oda sıcaklığında bu bileşikler katı kristal şeklindedir. Ticari olarak kullanılan aminofenoller kirlenme nedeniyle sarı-kahve veya pembe renkli olabilirler. Oksidasyona karşı dirençli olan 3-aminofenol diğer izomerlerine oranla rengini muhafaza eder. Aminofenol türevlerinin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 2.2 ve spektral özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir [35].



Şekil 2.4: Aminofenol bileşikleri.

Tablo 2.2: Aminofenollerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri.

Çözücü	2-Aminofenol	3-Aminofenol	4-Aminofenol
Aseton	3	3	2
Asetonitril	3	3	2
Benzen	1	1	0
Kloroform	1	1	0
Dietileter	2	2	1
Dimetilsülfoksit	3	3	3
Etanol	3	3	1
Etilasetat	3	3	2
Toluen	1	1	1
Soğuk Su	1	2	1
Sıcak Su	2	3	2
0: Çözünmez	1: Az çözünür	2: Çözünür	3: Çok çözünür

Tablo 2.3: Aminofenol izomerlerinin spektral özellikleri.

	2-Aminofenol	3-Aminofenol	4-Aminofenol
IR, cm^{-1}	3380, 3300, 1600, 1510, 1470, 1270, 900, 740	3370, 3310, 1600, 1470, 1390, 1260, 1180, 910	3050 – 2580, 1500, 1470, 1240, 970, 830, 750
UV, nm	233, 285 (metanol) 229, 281 (su) 235, 288 (siklohekzan)	287 (metanol) 270 (0.1 M HCl) 234, 284 (siklohekzan)	234, 301 (metanol) 229, 294 (su) 235,304 (siklohekzan)
^{1}H, NMR ppm	6.9 – 7.5, 8.6 (TFA)	4.7, 6.0, 6.1, 6.8, 8.8 (DMSO)	7.1, 7.4, 8.7 (TFA)

2.3.1. *p*-Aminofenolün Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

p-Aminofenol oksalat tuzu kodelon adı altında kimya ve boya endüstrisinde ticari olarak pazarlanmaktadır. *p*-Aminofenol kereste, kürk ve tüylerin bir boyama maddesi, roselike renk veren ahşap boya, farmasötik maddelerin sentezinde bir ara madde, ateş düşürücü ve analjezik olarak kullanılmaktadır. Dış ortamdan kolaylıkla etkilenen *p*-aminofenol'ün bozunmasını önlemek için aktif demir oksit kullanılmıştır. Beyaz renkli katı olan *p*-aminofenol'ün erime noktası 189°C'dir [35].

p-Aminofenol'ün kristalleri etil alkol ve aseton kullanılarak α ve β olmak üzere iki farklı türde düzenlenmiştir. Çözücü olarak etil alkol kullanılarak elde edilen α formlu yapının aseton kullanılarak elde edilen β formlu yapıya oranla daha kararlı olduğu görülmüştür [35].

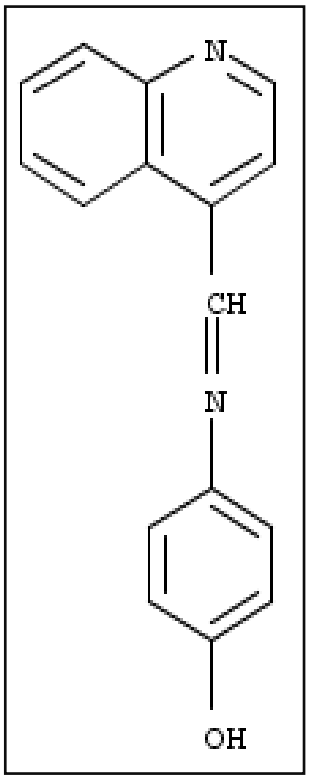
β formlu *p*- aminofenolün asetonla etkileştirilmesiyle imin bileşiği, 4-*iso*-propiliden-aminofenol elde edilmiştir [36].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. *p*-Aminofenol ile 4-Kinolinkarboksialdehitin Reaksiyonları

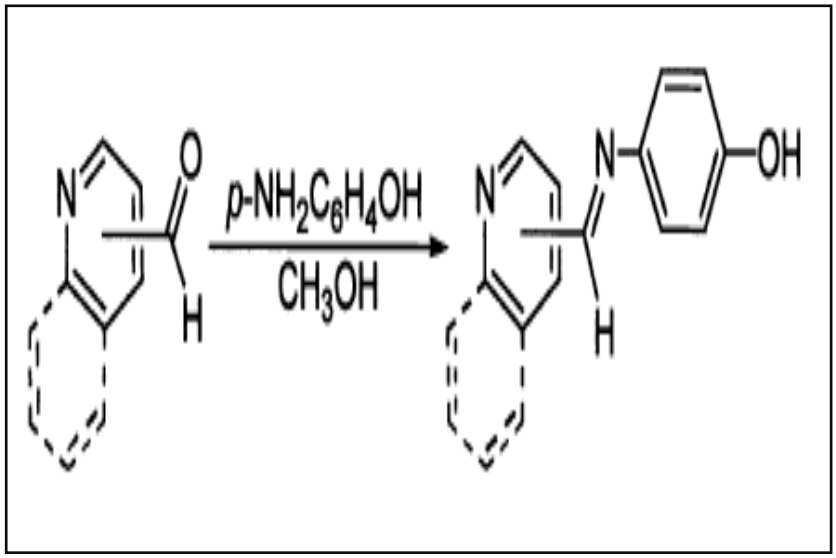
1983 yılında yapılan bir çalışmada, ariliminokinolin bileşiği biyomedikal alanda alerji ilacı olarak kullanılmaktadır [37].

Ramsey ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada , kinolin-4-aldehit-*p*-hidroksianil, 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiği , *p*-aminofenol ile kinolin-4-aldehitin etanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu elde edilmiş ve dioksanda kristallendirilerek, ince turuncu kristaller (en 198.0-198.8 °C, % 80 verim) şeklinde saflaştırılmıştır (Şekil 3.1) [38].



Şekil 3.1: 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiği.

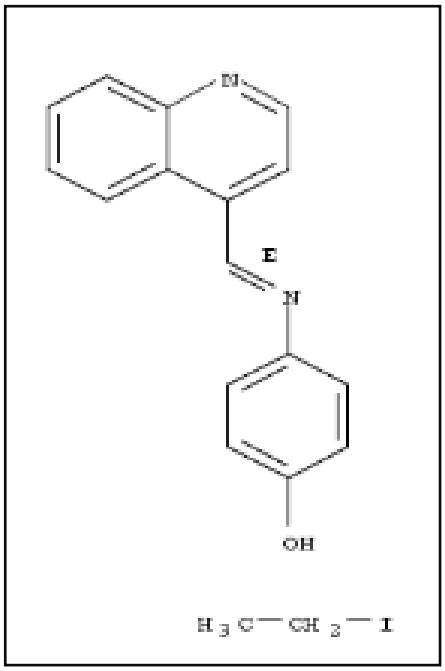
2002 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiği, *p*-aminofenol ile kinolin-4-aldehitin metanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu % 97 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.2) [37].



Şekil 3.2: 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol bileşiğinin sentezi.

3.2. Anil Tipi Boyalar

Aktif metil gruplarına sahip heterosiklik amin tuzları ile birlikte oluşan; 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol–metil iyodür (kahverengi katı, en. 226°C) ve 4-[(kinolin-4-ilmetilen)amino]fenol–etil iyodür (kahverengi katı, en. 216°C) bileşikleri anil tipi boya olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 3.3) [39].



Şekil 3.3: 4-[(kinolin-4-il-metilen)amino]fenol etil iyodür bileşiği.

3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilin Reaksiyonları

Yapılan literatür araştırmalarına göre, hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile anilinin benzenin kaynama noktasında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilen nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarından; mono-, 2,2-bis-, 2,4-bis-, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis- ve hekzakis- anilin türevleri, $N_3P_3Cl_{6-n}(NHPh)_n$ (n=1, 2, 3, 4 ve 6), olmak üzere altı farklı ürün elde edilmiştir (Tablo 4) [40].

Tablo 3.1: Anilinosiklotrifosfazatrien türevleri.

Bileşik	**En (°C)**
$N_3P_3Cl_5(NHPh)$	98
2,2-bis-$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	212
2,4-bis-$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	165
$N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$	172
$N_3P_3Cl_2(NHPh)_4$	198
$N_3P_3(NHPh)_6$	268

Trimer ile anilinin, asetonitril, dietileter ve THF gibi çözücülerin kaynama noktalarında trietilamin varlığında gerçektirilen nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının SN^1 mekanizması üzerinden yürüdüğü ve sadece geminal yapıda ürünler verdiği gözlenmiştir [41].

3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *p*-Aminofenol Reaksiyonları

1989 yılında yapılan bir çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *p*-aminofenolün NaH varlığında THF içersinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından mono-, bis-, tris- ve hekzakis sübstitüe *p*-aminofoksi siklotrifosfazatrien bileşikleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin polimerik formülasyonlarının alev geciktirici özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır [42].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *p*-aminofenol'ün K_2CO_3 varlığında THF içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirlen reaksiyonuna ait ^{31}P NMR spekturumundan elde edilen bilgilerden $[N_3P_3Cl_2(HNC_6H_4OH)_4]$ ve $[N_3P_3(HNC_6H_4OH)_6]$ bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu ürünler reaksiyon ortamından izole edilememiştir (Tablo 5) [43].

Tablo 3.2: Bazı siklofosfazatrien bileşiklerinin ^{31}P NMR (THF-d_8) verileri.

Bileşik	Spin Sistemi	A(δ,ppm)	M(δ,ppm)
$[N_3P_3Cl_2(HNC_6H_4OH)_4]$	A_2M	2.1	23.6
$[N_3P_3(HNC_6H_4OH)_6]$	A_3	5.5	

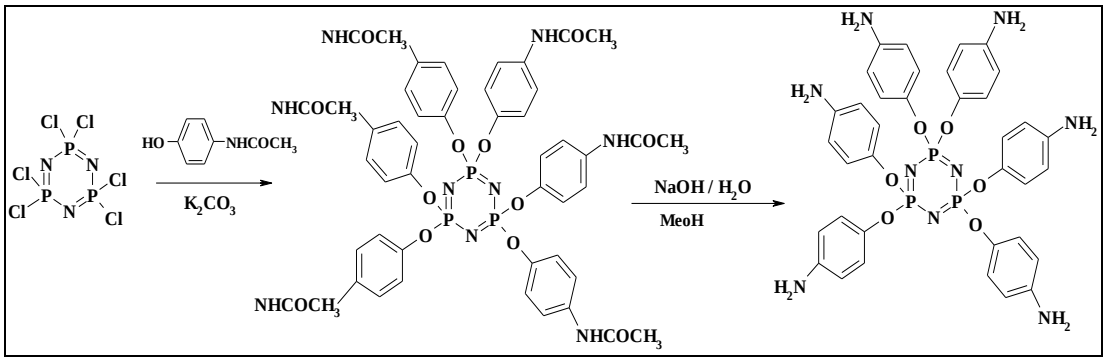
3.5. (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Bileşikleri

p-Aminofenoksi sübstitüe siklotrifosfazatrien bileşikleri üç farklı metotla sentezlenmektedir; *i*) asetamido grubu içeren siklotrifosfazatrien hidrolizi ile [44], [45], *ii*) nitro türevlerinin amine indirgenmesiyle [46], [47], [48], [49], [50], [51], *iii*) siklotrifosfazatrienlerin *p*-aminofenol ile reaksiyonlarından elde edilmektedir [43], [52], [53].

3.5.1. Asetamido Grubu İçeren Siklotrifosfazatrienin Hidrolizi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi

Mono-(4-asetamido)penta(metoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin potastum tersiyer bütoksit ile hidrolizi sonucu mono-(*p*-aminofenoksi)penta(metoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşik polimerik gruplarla etkileştirilerek biyoaktif grup özelliği kazanmıştır [44].

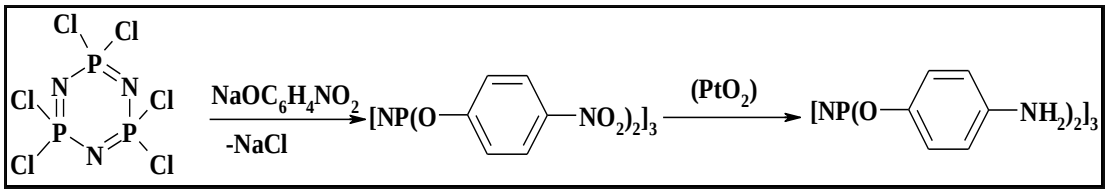
2014 yılında yapılan bir çalışmada, hekzakis(4-asetamidofenoksi)siklofosfazatrien bileşiğinin metanol içerisinde NaOH ile hidroliziyle hekzakis(*p*-aminofenoksi)siklotirifosfazatrien bileşiği % 90 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.4) [45].



Şekil 3.4: Asetamido Grubu İçeren Siklotrifosfazatrienin Hidrolizi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi.

3.5.2. *p*-Nitrofenoksi Sübstitüe Siklofosfazenlerin $-NO_2$ Gruplarının Amine İndirgenmesi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi

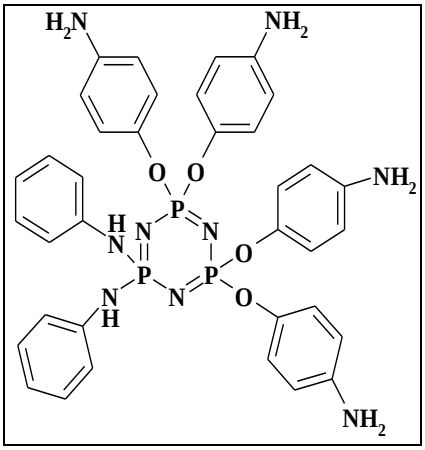
Hekzakis(4-nitrofenoksi)siklofosfazatrien bileşiğinin PtO_2 katalizorlüğünde anilin içerisinde otoklavda gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu, hekzakis-(*p*-aminofenoksi)siklotrifosfazatrien (en 189-190 °C) bileşiği % 92 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.5) [46].



Şekil 3.5: *p*-Nitrofenoksi Sübstitüe Siklofosfazenlerin $–NO_2$ Gruplarının Amine İndirgenmesi İle (*p*-Aminofenoksi) Sübstitüe Siklotrifosfazatrien Eldesi.

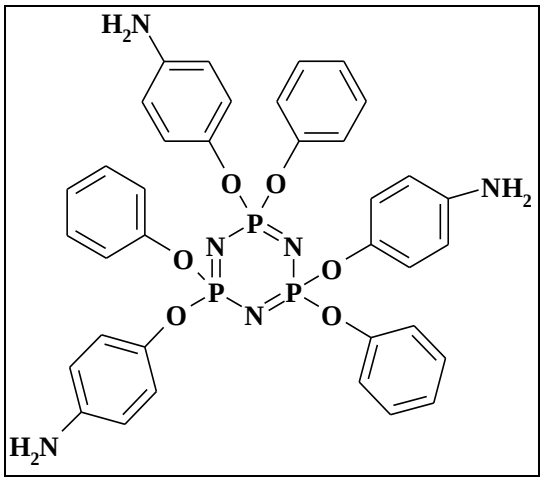
2002 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, hekzakis-(*p*-aminofenoksi) siklotrifosfazatrien bileşiğinin farklı polariteye sahip üç çözücü (THF, toluen, ve N, N- dimetilformamid) içerisinde oda sıcaklığındaki floresans özellikleri incelenmiştir. $1x10^{-5}$ M alınarak hazırlanan çözeltilerinin floresans özellikleri, çözücü polaritesinin artması ile λ_a^{max} (toluen;348 nm, THF; 350 nm, N, N- dimetilformamid: 356 nm) artış göstermektedir [47].

2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetrakis-(*p*-nitrofenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin nitro grubunun amine indirgenmesi sonucu 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetrakis(p-aminofenoksi)siklotrifosfazatrien (Şekil 3.6) elde edilmiştir. Ayrıca bu bileşiğin, maleimido sübstitüe siklotrifosfazatrien türevlerinin polimerleri hazırlanarak, yanmaya karşı dayanıklılık özellikleri incelenmiştir [48].



Şekil 3.6: 2,2-bis-(anilino)-4,4,6,6-tetrakis-(*p*-aminofenoksi) siklotrifosfazatrien bileşiği.

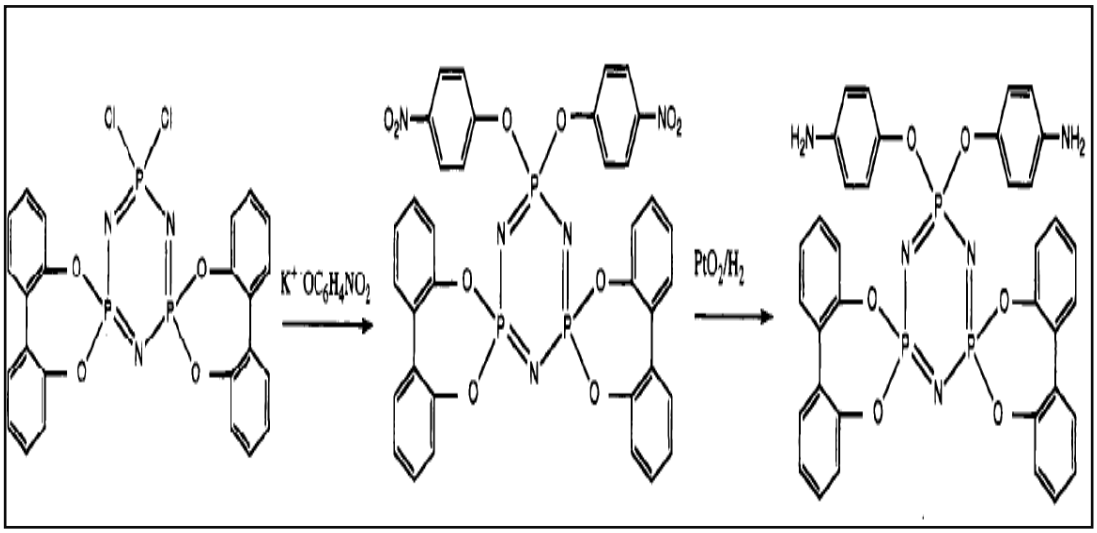
2,4,6-(fenoksi)-2,4,6-tris(*p*-nitrofenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğindeki nitro grubunun amine indirgenmesi yöntemiyle tris-(*p*-aminofenoksi)-tris-(fenoksi)siklotrifosfazatrien (Şekil 3.7) sentezlenmiş ve bu bileşiğin reçinelerle etkileştirilmesi sonucu yanmaya karşı dayanıklı polimerler hazırlanmıştır [49].



Şekil 3.7: Tris-(*p*-aminofenoksi)-tris-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.

Tris-(4-nitrofenoksi)-tris-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiklerinin (111–112 °C ve 133–135°C) PtO_2 katalizorlüğünde anilin içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu tris-(*p*-aminofenoksi)-tris-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşikleri (161–162 °C ve 107–108 °C) sentezlenmiştir [50].

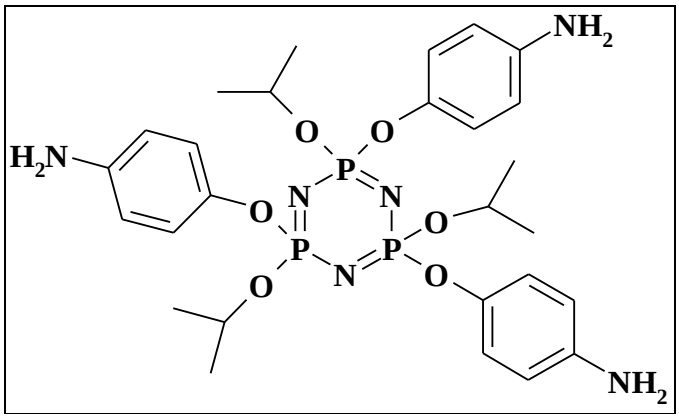
1995 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, 2,2-bis(4-nitrofenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)]siklotrifosfazatrien bileşiğinin PtO_2 katalizörü kullanılarak anilin içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda 2,2-bis(*p*-aminofenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)]siklotrifosfazatrien (en 304-306 °C) % 75 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.8) [51].



Şekil.3.8: 2,2-Bis-(*p*-aminofenoksi)-4,4,6,6-bis-[spiro(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)]siklotrifosfazatrien bileşiği eldesi.

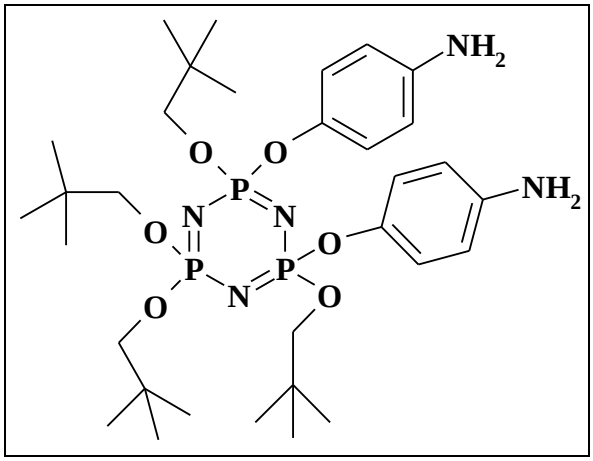
3.5.3. Siklotrifosfazatrien Türevlerinin *p*-Aminofenol ile Reaksiyonları

Sodyum izopropoksit, trimer ve sodyum *p*-aminofenoksit bileşiklerinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,4,6-tris-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6-tris(izopropoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği % 87 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.9) [52].



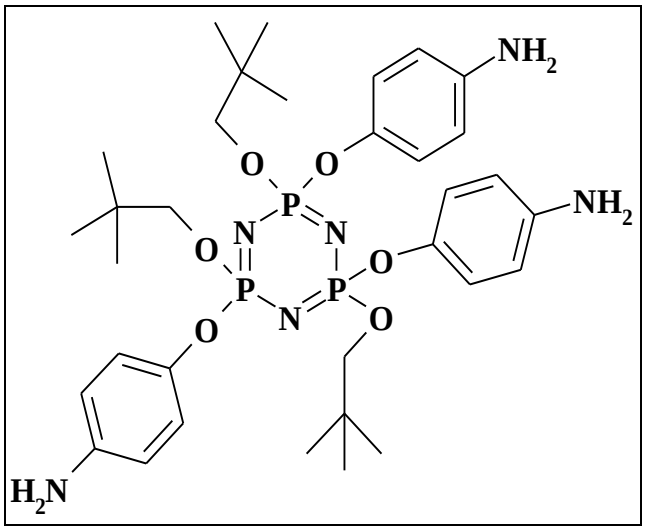
Şekil 3.9: 2,4,6-Tris-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6-tris-(izopropoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.

Sodyum neopoksit, trimer ve sodyum *p*-aminofenoksit bileşiklerinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,4-bis-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6,6-tetrakis-(neopentoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği % 71 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.10) [52].



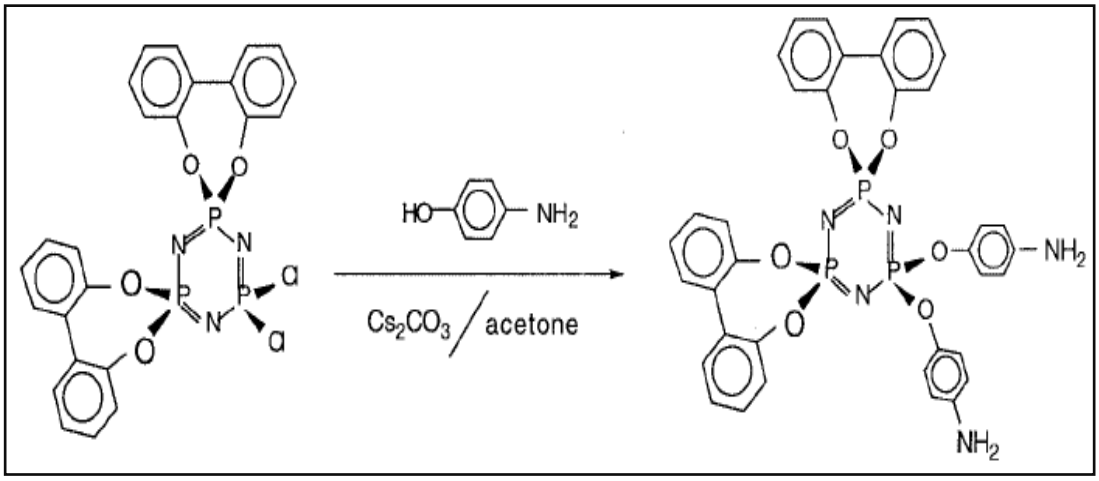
Şekil 3.10: 2,4-Bis-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6,6-tetrakis(neopentoksi) siklotrifosfazatrien bileşiği.

Sodyum neopoksit, trimer ve sodyum *p*-aminofenoksit bileşiklerinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,4,6-tris-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6-tris-(neopentoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği % 38 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.11) [52].



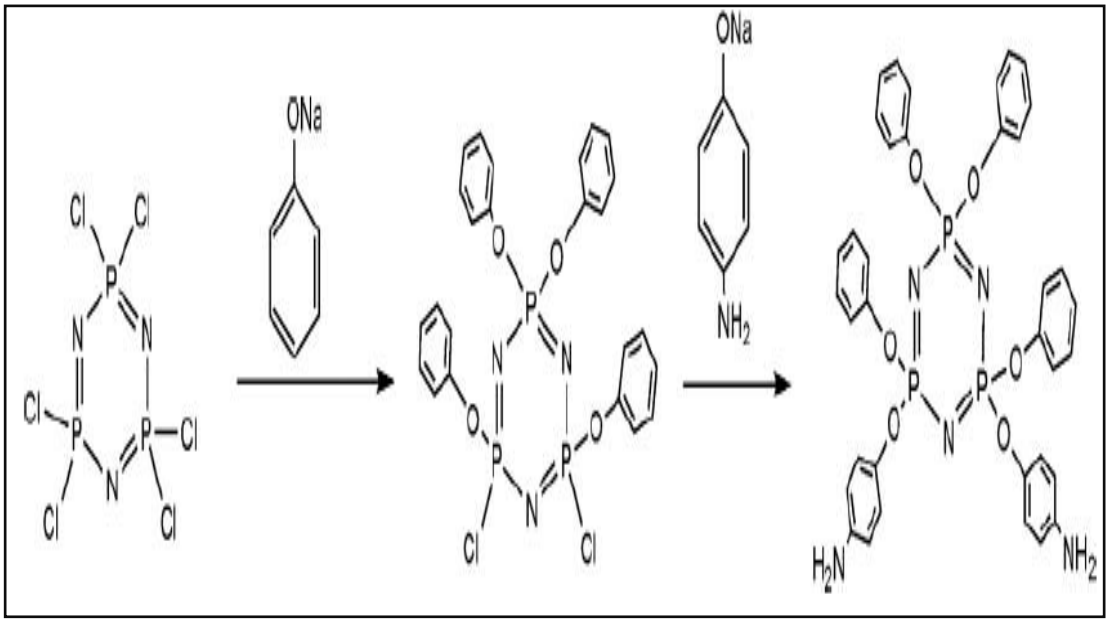
Şekil 3.11: 2,4,6-Tris-(*p*-aminofenoksi)-2,4,6-tris-(neopentoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği.

2002 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, $[N_3P_3Cl_2(O_2C_{12}H_8)_2]$ bileşiğinin *p*-aminofenol ile Cs_2CO_3 bazı varlığında aseton içerisinde çözücünün kaynama noktasında 19 saat süreyle karıştırılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2-bis-(*p*-aminofenoksi)-4,4,6,6- bis[spiro(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)]siklotrifosfazatrien bileşiği % 88.9 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.12) [43].



Şekil 3.12: $[N_3P_3(OC_6H_4NH_2)_2(O_2C_{12}H_8)_2]$ bileşiğinin eldesi.

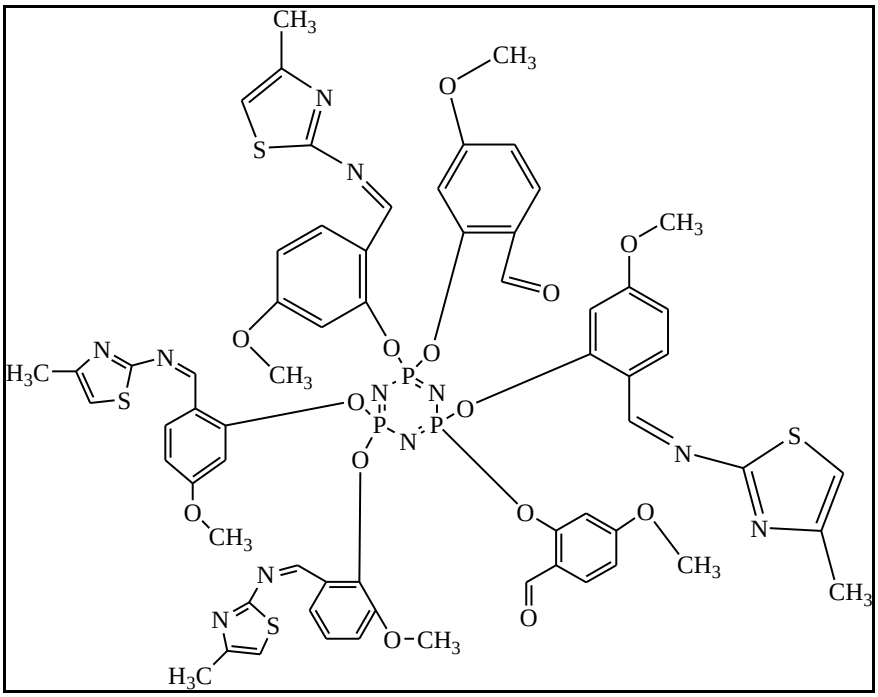
Trimer, fenol ve *p*-aminofenol bileşiklerinin sodyum varlığında THF içerisindeki reaksiyonundan bis-(*p*-aminofenoksi)tetrakis(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği (Şekil 3.13) elde edilmiştir. Bu bileşik epoksi reçinesiyle birlikte kullanıldığında alev geciktirici materyal özelliği kazanmıştır [53].



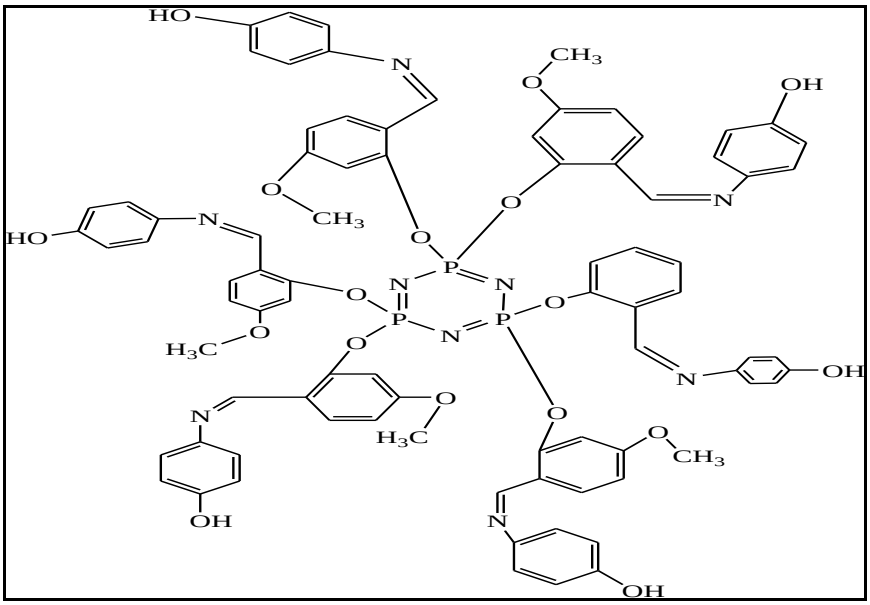
Şekil 3.13: Bis-(*p*-aminofenoksi)-tetrakis-(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin eldesi.

3.6. Schiff bazı (imin grubu) İçeren siklotrifosfazatrien bileşikleri

Hekza-(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin çeşitli aminlerle kondenzasyon reaksiyonları sonucu Schiff bazı içeren siklofosfazen türevleri elde edilmiştir. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiği ile 2-amino–5-metiltiazol ve 4-aminofenolün asetik asit katalizörlüğünde THF içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştrilen reaksiyonları sonucu sırasıyla; 2,4-bis-[2-(2-imino–5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi)]-2,4,6,6-tetra(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfafazen (Şekil 3.14) ve hekza-(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşikleri (Şekil 3.15) sentez edilmiştir [54].

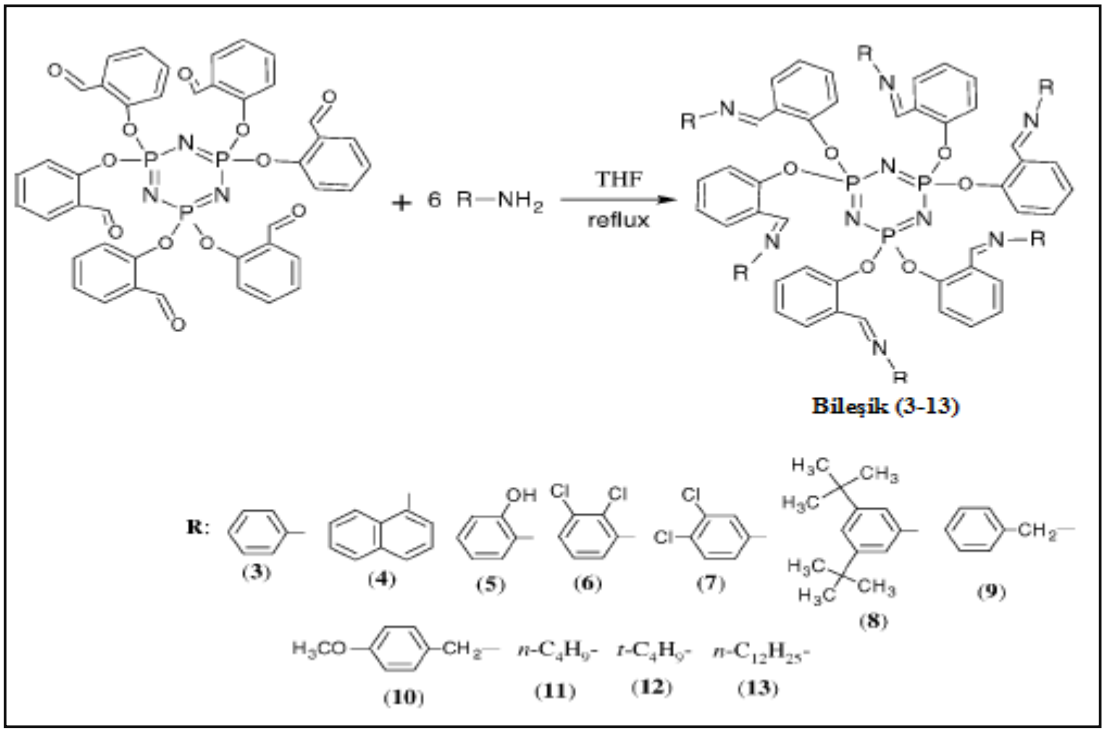


Şekil 3.14: 2,4-bis-[2-(2-imino–5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi)]-2,4,6,6-tetra-(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiği.



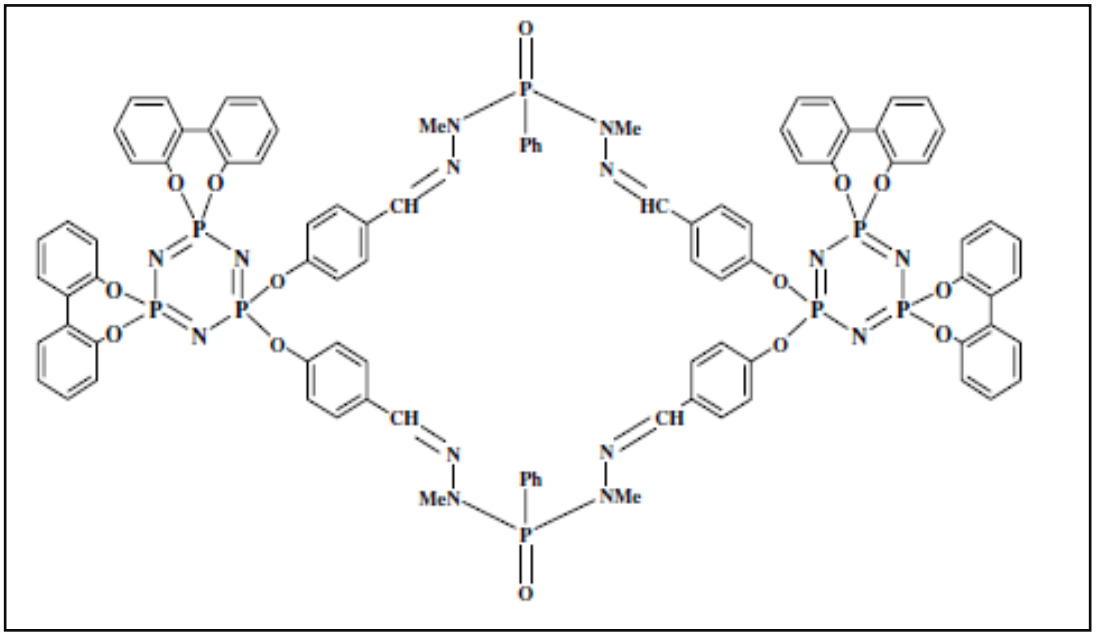
Şekil 3.15: Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşiği.

Hekza(2-formilfenoksi)siklofosfazen ile çeşitli amin reaktiflerinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından Schiff bazı içeren siklofosfazen türevleri hazırlanmış ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.16) [55].

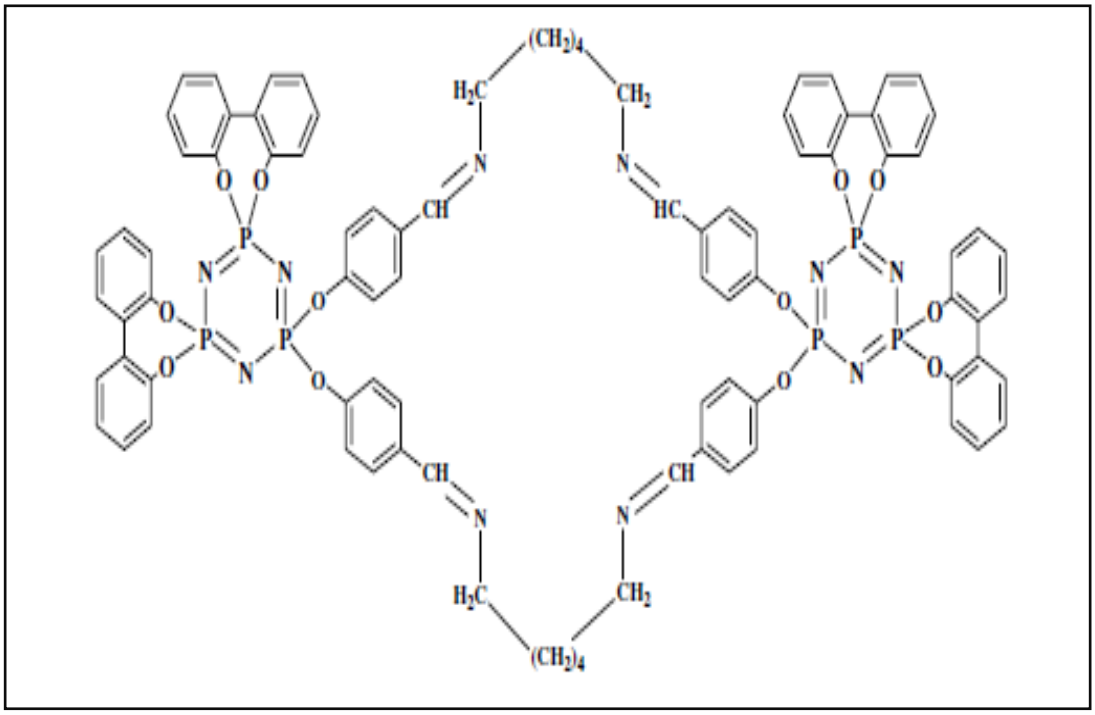


Şekil 3.16: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri.

2006 yılında yapılan bir çalışmada ise; $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)_2[\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}p\text{-}CHO]_2$ ile $PhP(O)[N(Me)NH_2]_2$ ve 1,6 diaminohekzan bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonlarından 36-6 (Şekil 3.17) ve 42-7 (Şekil 3.18) üyeli makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşikleri hazırlanmıştır [56].

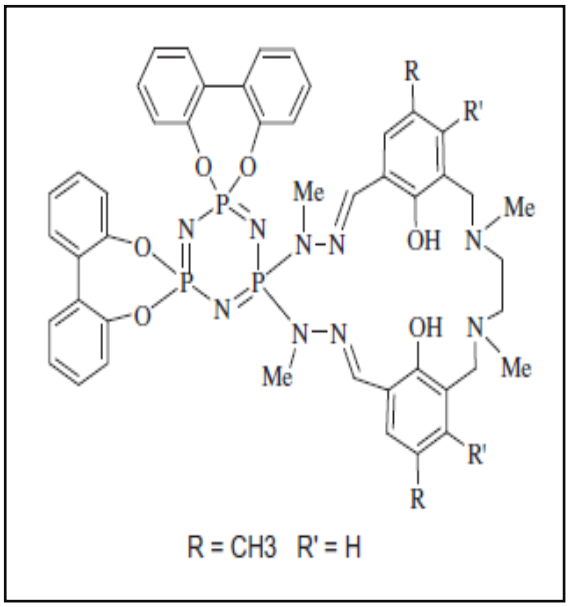


Şekil 3.17: 36-6 üyeli makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşiği.



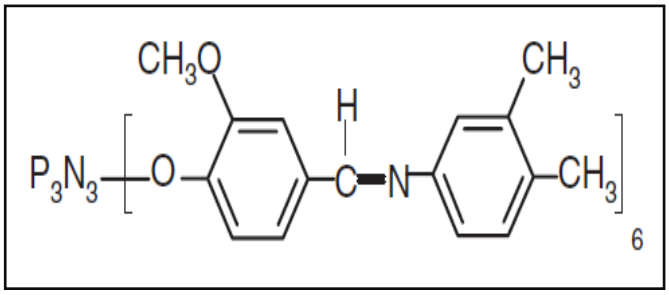
Şekil 3.18: 42-7 üyeli makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşiği.

2012 yılında makrosiklik halka içeren siklofosfazen bileşikleri üzerine yapılan başka bir çalışmada ise; dispiro-$N_3P_3(C_{12}H_8O_2)_2((N(Me)N{=}CH)_2N_4C_{20}H_{26})$] bileşiğinin, N,N′-dimetil-etilendiamin-1,4-diildimetilen-bis(4-metil-2-formilfenol) gibi aminlerle kondenzasyonu sonucu imin grubu içeren siklofosfazenler sentezlenmiştir (Şekil 3.19) [57].



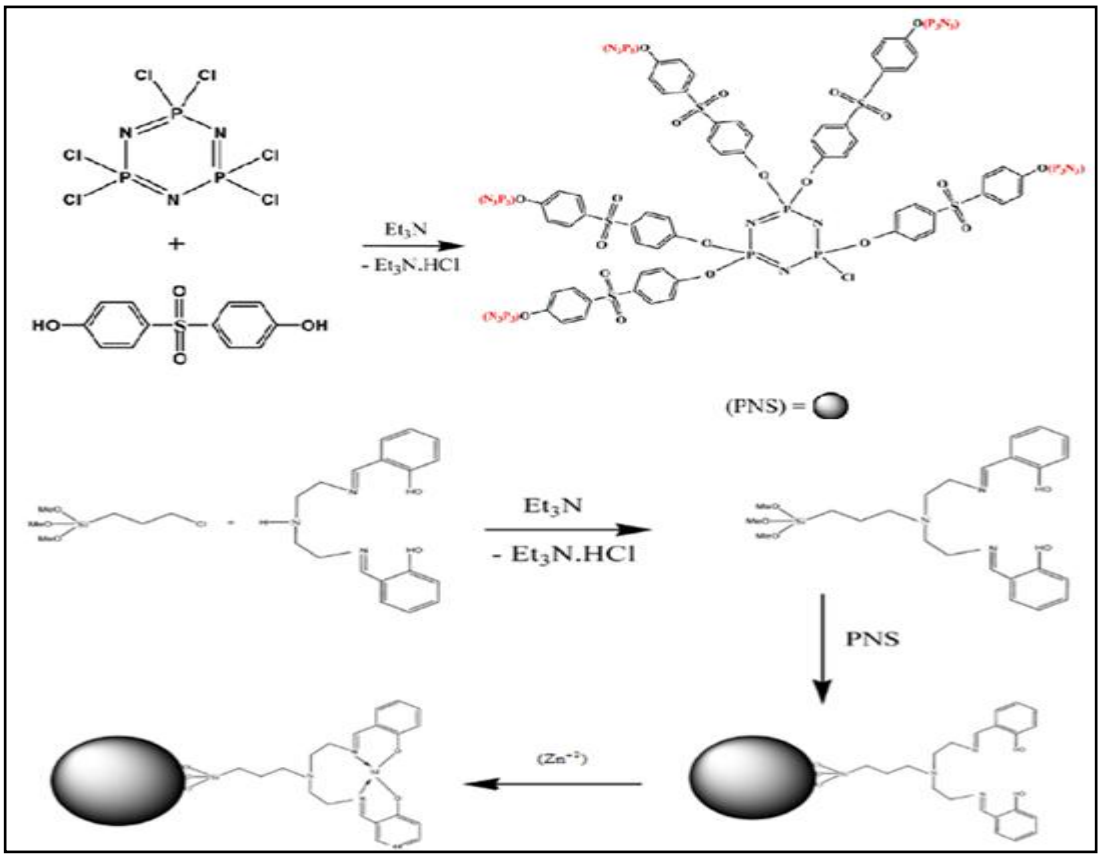
Şekil 3.19: Makrosiklik halka içeren 18 üyeli siklofosfazen bileşiği.

Hekzakis [2-metoksi-4-formilfenoksi]siklofosfazatrien bileşiğinin 3,4-dimetil anilinin ile bütanol içerisindeki gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato]siklofosfazatrien bileşiği sentez edilmiştir (Şekil 3.20) [58].



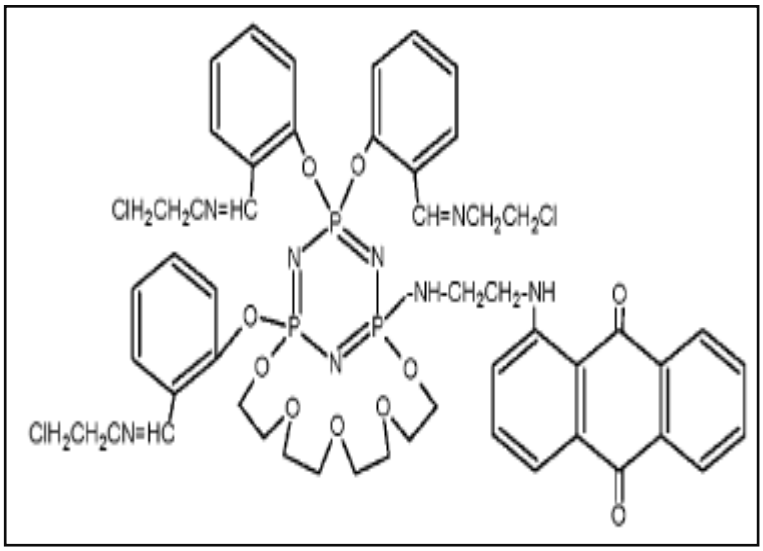
Şekil 3.20: 2-metoksi-4-(2,3-dimetilfenilimino)fenilato] siklofosfazatrien bileşiği.

Tarassoli ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, metal katkılı nano malzemelerin sentezi için siklotrifosfazen bileşikleri ile Schiff bazlı kompleksin etkileştirilmesiyle yeni tip ürünler sentezlenmiştir (Şekil 3.21) [24].



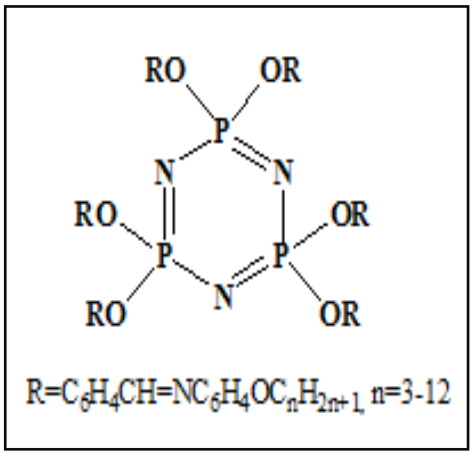
Şekil 3.21: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği.

2006 yılında yapılan başka bir çalışmada ise; 1-{2-[1,3-(oksitetraetilenoksi)-3,5,5-tri(feniloksi-2-karboksialdehit)siklotrifosfazen-1-il]-aminoetilamino}-antrakino 2-kloroetilamin hidroklorit ve trietilamin varlığında benzen içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan, in vitro testlerinde kanser hücrelerine karşı bir ajan olarak kullanılabileceği öngörülen Schiff bazı içerikli siklofosfazatrien bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.22) [59].



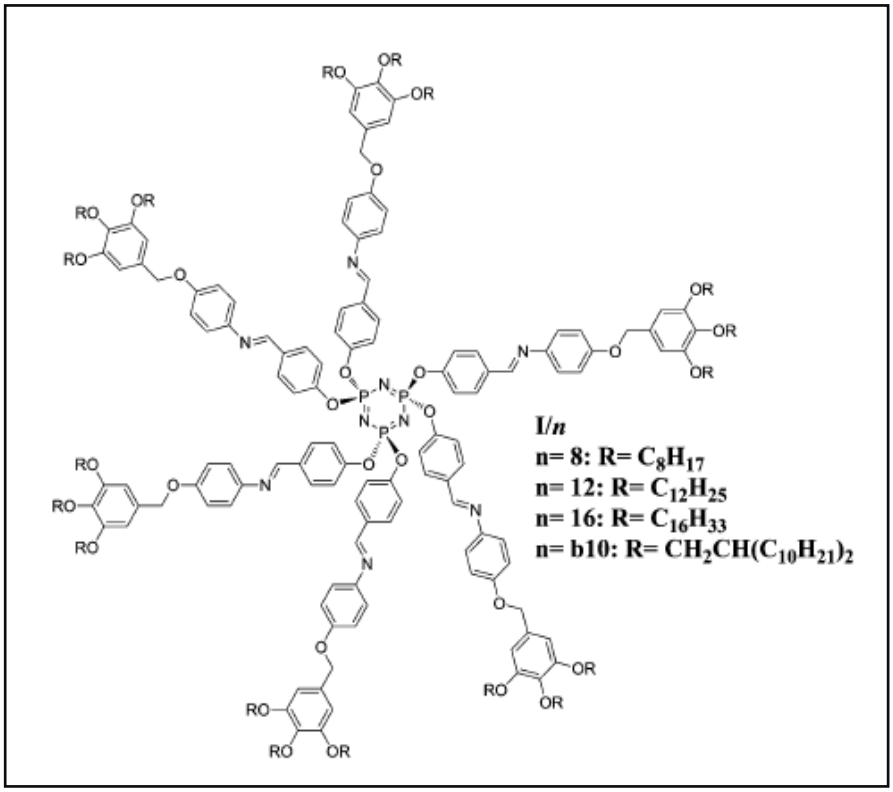
Şekil 3.22: 1-{2-[1,3-(oksitetraetilenoksi)-3,5,5-tri(feniloksi -2-{2-kloroetilimino}) siklotrifosfazen -1-il]- aminoetilamino}- antrakinon bileşiği.

Morıya ve grubunun 1998 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, sıvı kristal özellik gösteren Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 3.23) [60].



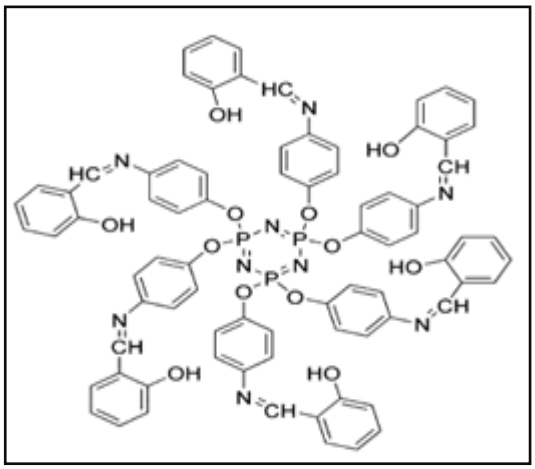
Şekil 3.23: Schiff bazı içeren sıvı kristal siklofosfazen bileşikleri.

He ve grubunun 2013 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, sıvı kristal özellik gösteren Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 3.24) [61].



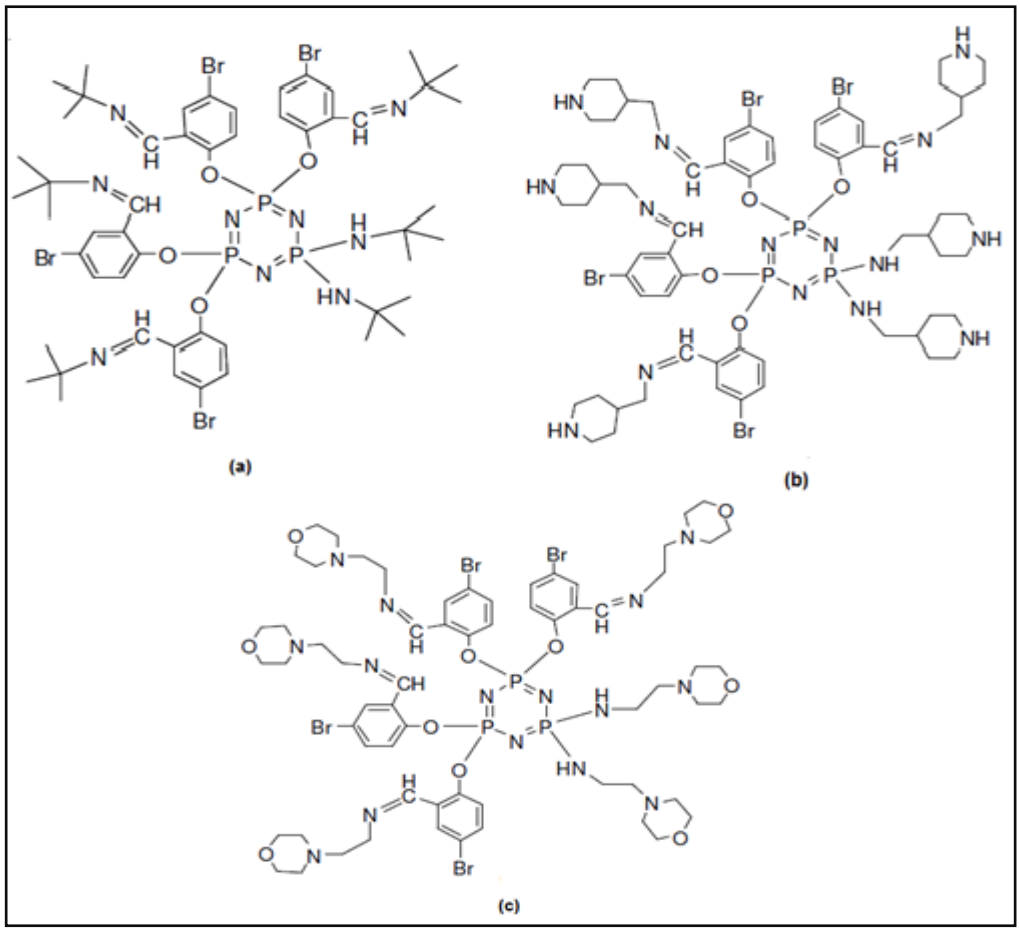
Şekil 3.24: Schiff bazı içeren sıvı kristal siklofosfazen bileşikleri.

Hekzakis(4-aminofenoksi)siklofosfazatrien bileşiğinin salisilaldehit ile etanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan hekzasübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazatrien bileşiği (Şekil 3.25) %96 verimle sentezlenmiştir [62].



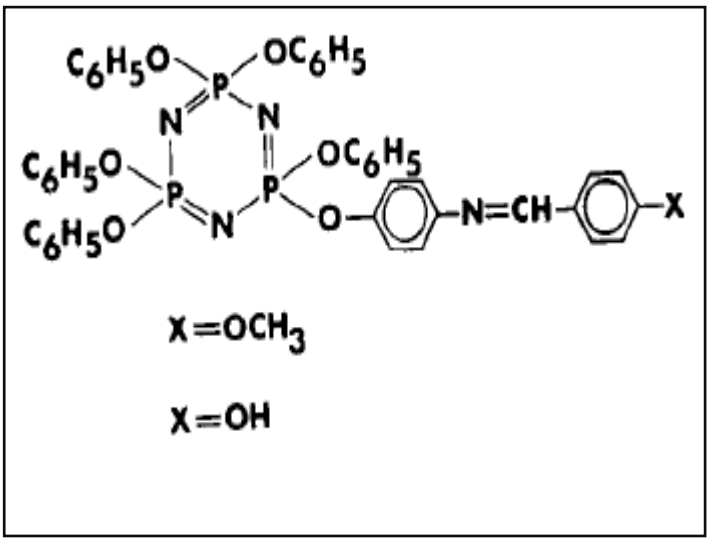
Şekil 3.25: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği.

Tetrakis(4-bromo-2-formilfenoksi)siklotrifosfazen ile *t*-bütilamin, 4-(aminometil)piperidin ve 4-(2-aminometil)morfolin) bileşiklerinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından sırasıyla; 2,2,4,4-tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2-metilpropan-2-amin]-6,6-bis(*t*-bütilamino)-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfaza-trien, 2,2,4,4-tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-1-(piperidin-4-il)metanamin]-6,6-bis(4-(aminometil)piperidine)- λ^5, 4λ^5, 6λ^5-trifosfazatrien, 2,2,4,4-tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2-(morfolino-etanamin)]-6,6-bis(2-(morfolinoetanamin)-λ^5-4λ^5,6λ^5-trifosfazatrien) bileşikleri sentezlenmiştir. İn vitro testlerinde antibakteriyel özellikleri incelenen bileşikler (a,b,c) pozitif sonuç vermiştir. 2,2,4,4-tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2-(morfolino-etanamin)]-6,6-bis(2-(morfolinoetanamin)-λ^5-4λ^5,6λ^5-trifosfazatrien'nin antibakteriyel özelliği diğer bileşiklere oranla daha fazladır. Bu bileşiğin, yeni metabolitler üretme potansiyeline sahip olduğu, farmakolojik testlerle de bulaşıcı hastalıklara karşı potansiyel ilaç olarak seçilebileceği öngörülmüştür. (Şekil 3.26) [63].



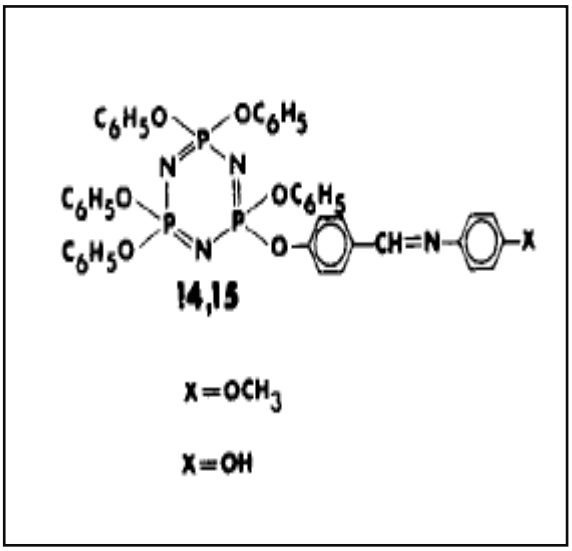
Şekil 3.26: İmino-amino grubu içeren siklofosfazen bileşikleri.

Allcock ve grubu tarafından 1988 yıllında yapılan başka bir çalışmada ise; Mono(4-aminofenoksi)penta(fenoksi)siklotrifosfazatrien ile *p*-hidroksibenzaldehit ve *p*-metoksi benzaldehitin THF/ susuz etanol (30 mL/10 mL) oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından, genel yapısı Şekil 3.27'de verilen siklofosfazen bileşiği sentezlenmiştir [64].



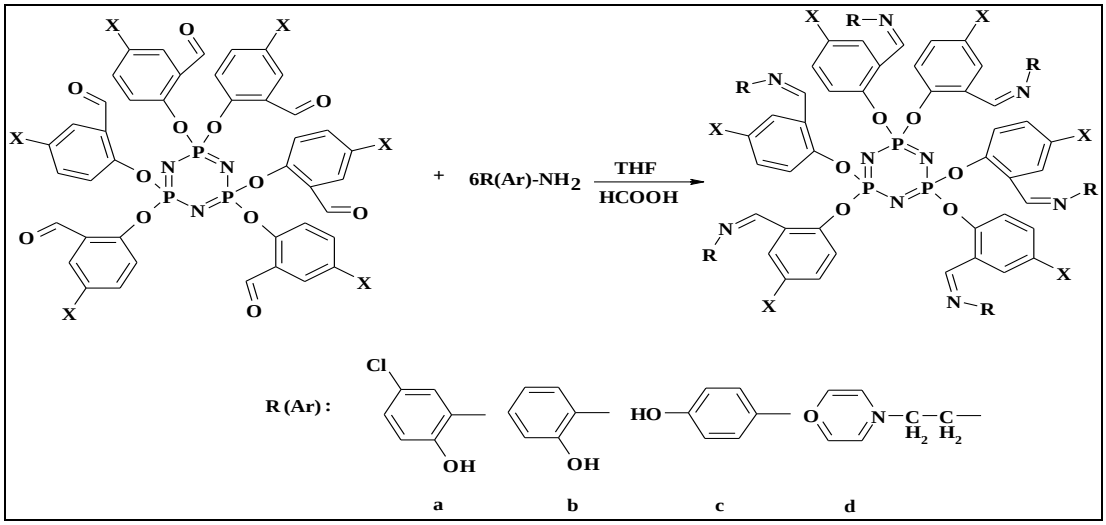
Şekil 3.27: Mono sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği.

Mono(4-formilfenoksi)penta(fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin *p*-metoksianilin ve *p*-hidroksi anilin ile kondenzasyon tepkimeleri sonucu, mono sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.28) [64].



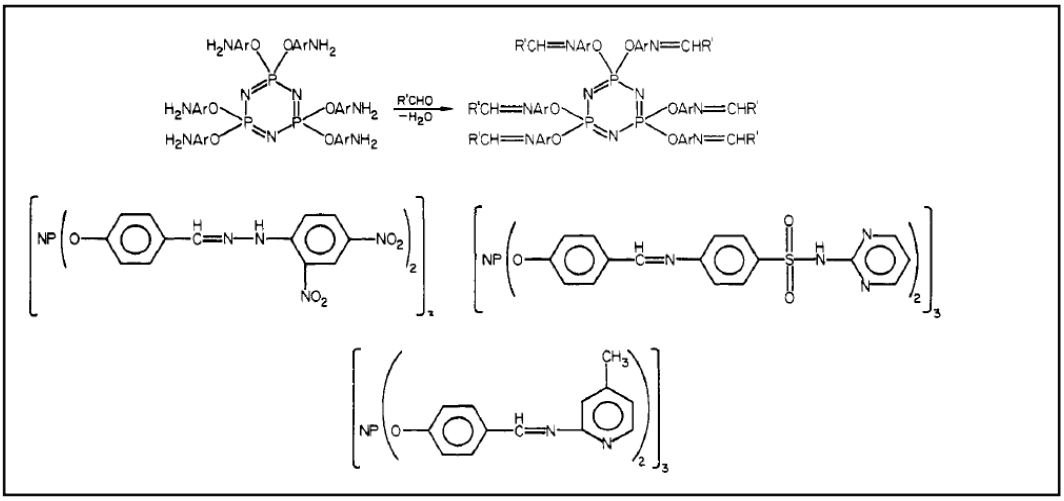
Şekil 3.28: Mono sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği.

Hekza(4-X-2-formilfenoksi)siklofosfazen (X=Cl, Br) bileşiklerinin 5- kloro-2-hidroksi-anilin, 2-hidroksi-anilin, 4-hidroksi-anilin, 2-(4-morfolin)-etilamin gibi aminlerle HCOOH katalizörlüğünde THF içresinde oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından tamamen sübstitüe siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.29) [65].



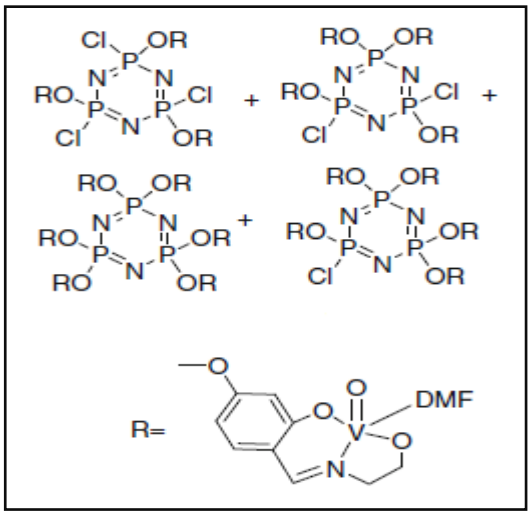
Şekil 3.29: Tamamen sübstitüe Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşiği.

1981 yılında Allcock ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; hekzakis(*p*-aminofenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği ile değişik aldehitlerin etkileştirileştirilmesi sonucu, kemoterapide kullanılmak üzere, imin grubu içeren siklik fosfazenler sentezlenmiştir (Şekil 3.30) [66].



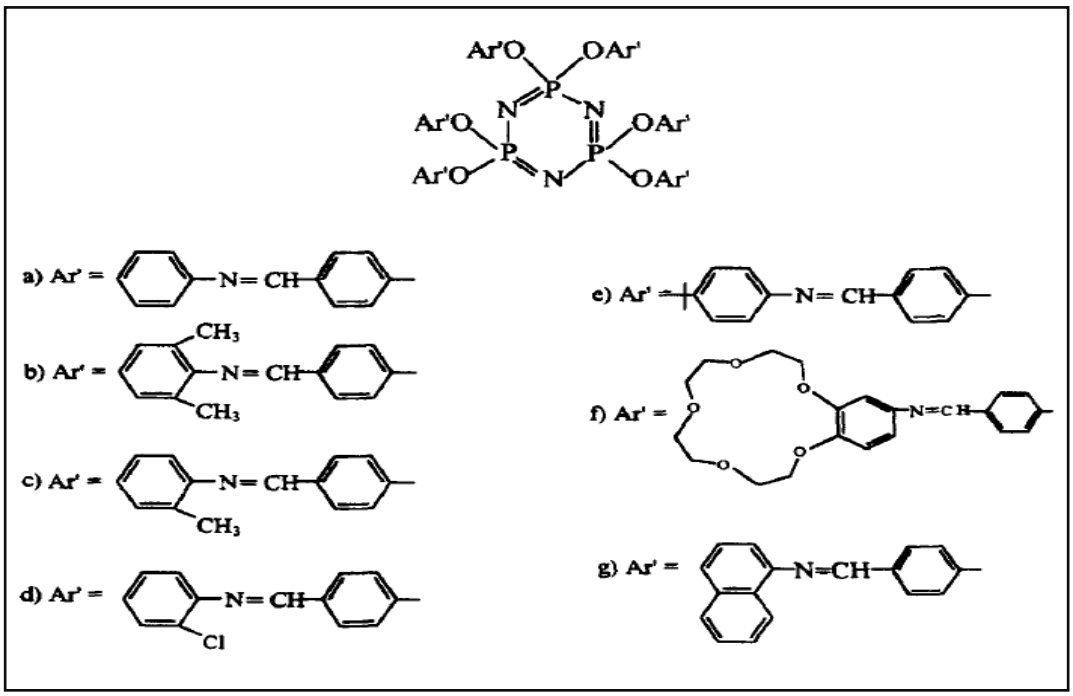
Şekil 3.30: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri

Naftol ve fenol içerikli bileşiklerin kinonlara yükseltgenmesi için, okso-vanadyum schiff bazı içerikli siklofosfazen bileşikleri, heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.31) [67].



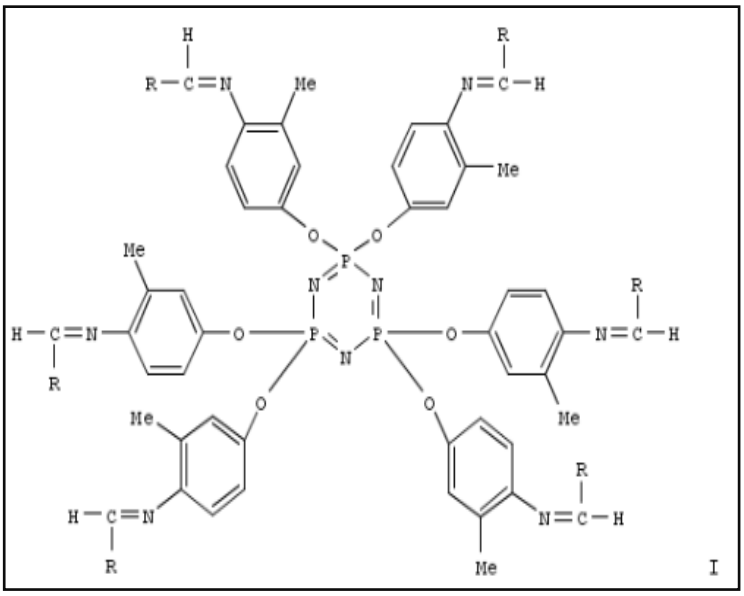
Şekil 3.31: Okso-vanadyum Schiff bazı sübstitüe siklofosfazen bileşikleri.

Trimer ile 4-hidroksi ve 4'-hidroksi Schiff bazlarının sodyum tuzlarının THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından imino kromofor grupları içeren siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.32) [68].



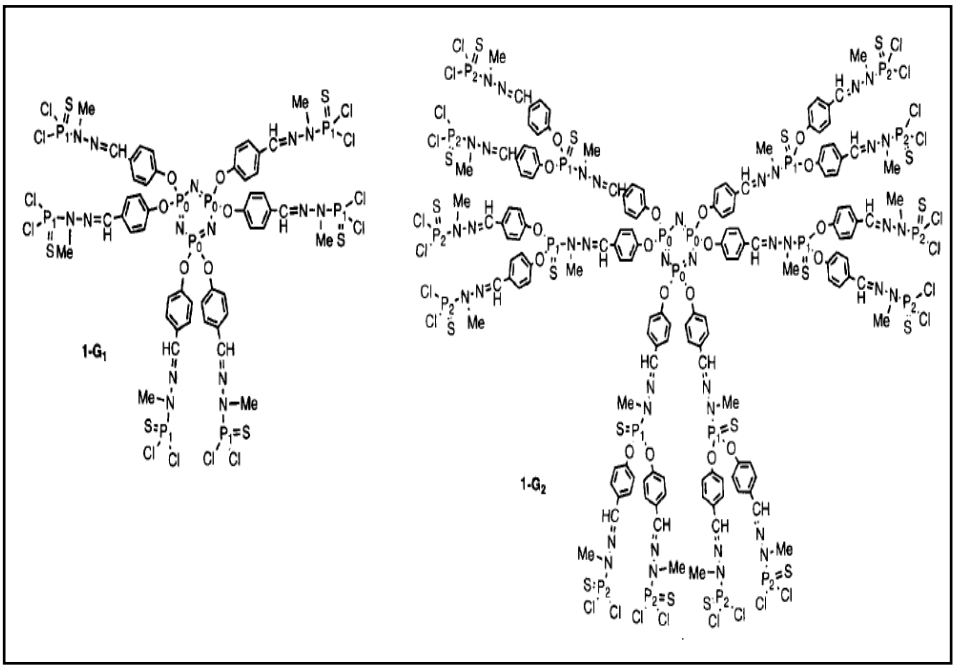
Şekil 3.32: İmino kromofor grubu içeren siklofosfazen bileşikleri.

1989 yılında Bertani ve grubunun koordinasyon kimyası üzerine yapmış olduğu bir çalışmada, Schiff bazı içeren siklofosfazenlerin (Şekil 22) Zn(II), Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri hazırlanmıştır (Şekil 3.33) [69].



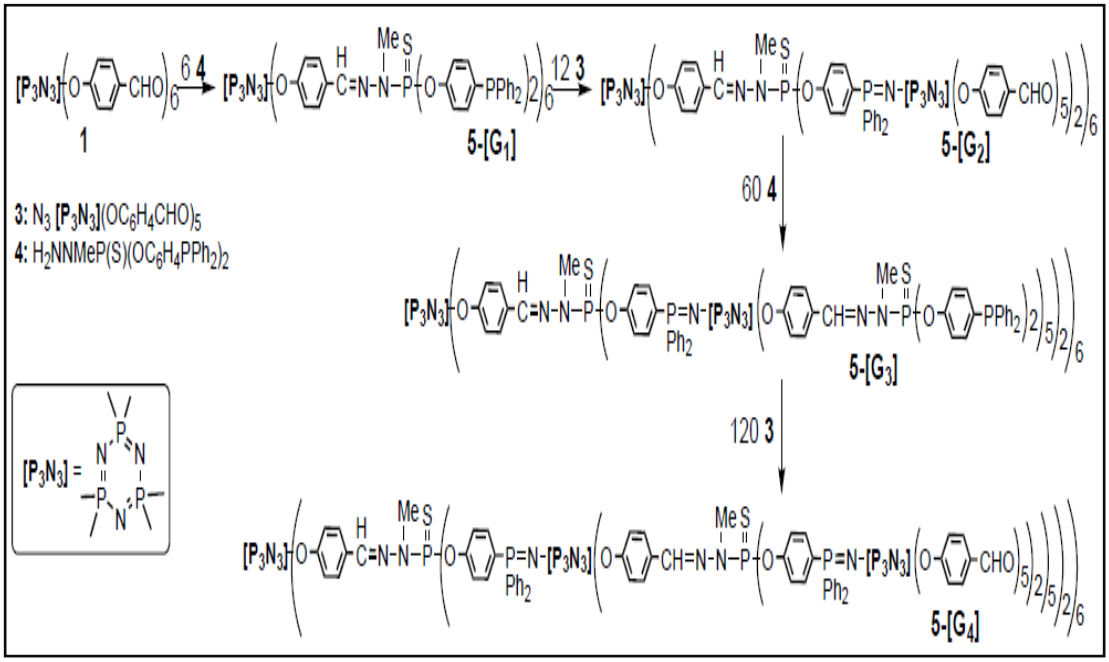
Şekil 3.33: Schiff bazı içeren siklofosfazen bileşikleri (R = 2-piridil, 2-pirolil).

Launay ve grubunun 1997 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri hazırlanmıştır (Şekil 3.34) [70].



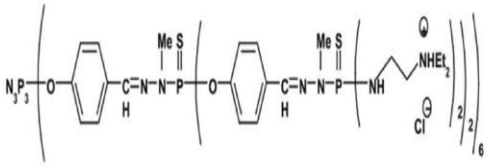
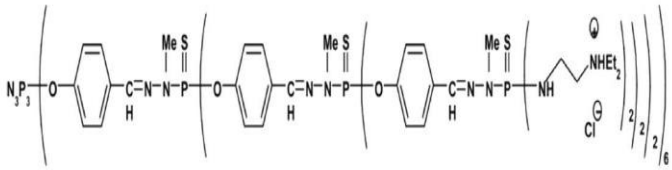
Şekil 3.34: Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri.

AB_2 yapısında bulunan 4 monomeri ile AB_5 yapısındaki 3 monomeri kullanılarak Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri hazırlanmıştır (Şekil 3.35) [71].



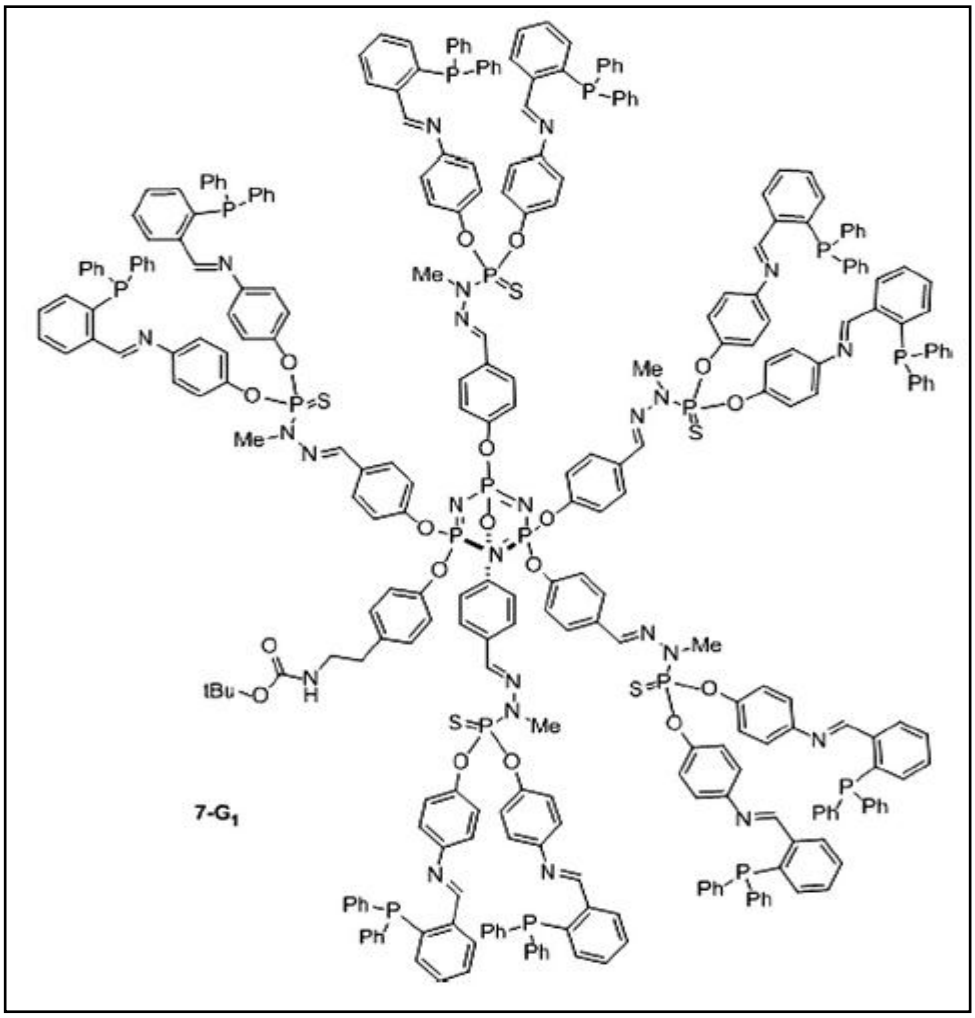
Şekil 3.35: Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri.

Lazniewska ve grubunun 2013 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, Schiff bazı içeren siklofosfazen dendrimerleri sentezlenmiş ve biyolojik özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.36) [72].

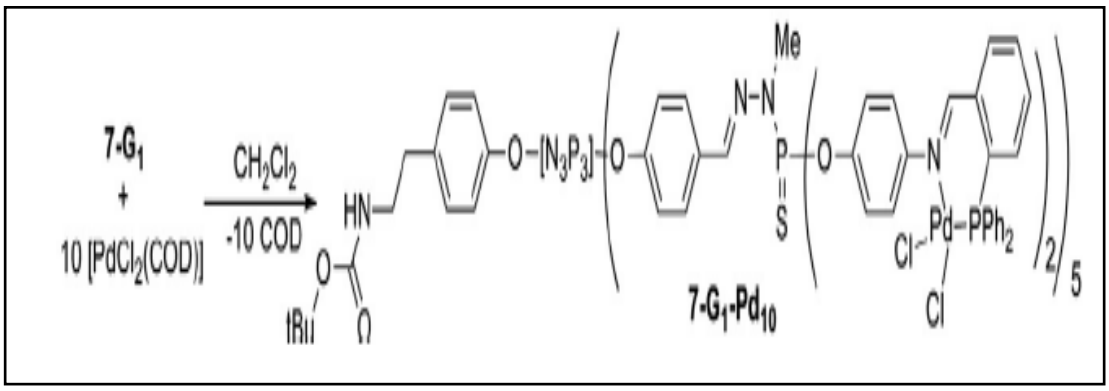
Compound	MW (Da)	Nr of end groups	Diameter [nm]	Structure
CPD G2	8423.6	24	~4	
CPD G3	16280	48	~5.5	

Şekil 3.36: Siklofosfazen dendrimerleri.

Difenil fosfino grupları sübstitüe Schiff bazı içeren AB_5 yapısında siklofosfazen dendrimerleri (Şekil 3.37) ve bunların Pd kompleksleri (Şekil 3.38) hazırlanmıştır [73].



Şekil 3.37: Schiff bazı içeren AB_5 yapısında siklofosfazen dendrimerleri.



Şekil 3.38: 7-G1 dendrimerinin $PdCl_2$ kompleksleri.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1: Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma (Ltd.)	Katalog No
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Fluka	79562
Tetrahidrofuran	Merck	822306
Diklorometan	Merck	106049
Kloroform-d_1	Merck	103420
n-Hekzan	Merck	104368
Silikajel	Merck	107734
Ninhidrin	Merck	106762
Trietilamin	Merck	808352
4-Kinolin karbosialdehit (kinolin-4-aldehit)	Alfa Aesar	10154689
Sezyum Karbonat	Alfa Aesar	101300939
THF-$_{d8}$	Merck	1.13364
p-aminofenol	Merck	8.45129
Sodyum Sülfat	Merck	8.22286
Anilin	Merck	8.22256
Petrol eteri (k.n.40-60 °C)	Sigma-aldrich	101316
Aseton	Merck	1.00013
Formik asit	Merck	1.00264
D_2O	Sigma-aldrich	658871
2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB)	Merck	800737
α-Siyano 4-hidroksi sinamik asit	Sigma-aldrich	50149

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-MS	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GTÜ
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	GTÜ
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UvPc	GTÜ
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer	GTÜ

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak izole edildiler ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

5.1.1. Kuru THF hazırlanması:

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF'e H_2 gazı çıkışı sona erene kadar NaH eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması:

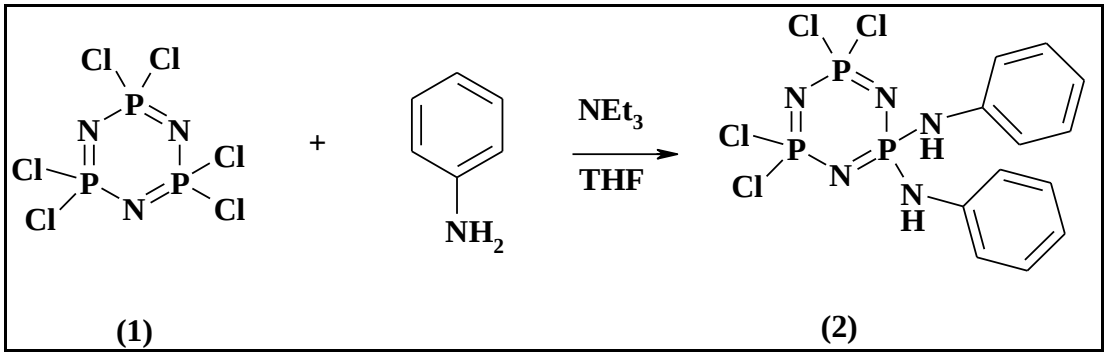
Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan çözücü karışımında, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

5.1.3. Trimerin saflaştırılması:

Trimer, sıcak *n*-hekzanda çözüldü ve yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.2. Deneyler

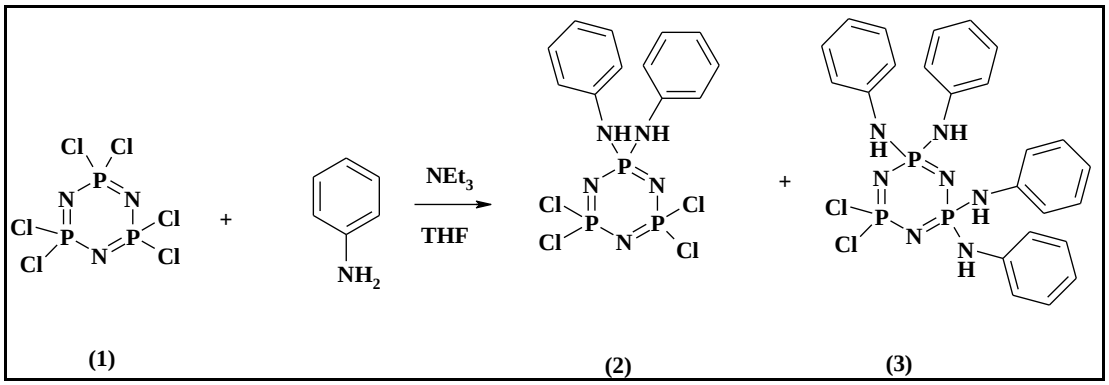
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu:



Şekil 5.1 : Trimer ile anilin reaksiyonu.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1), (5.25g, 0.015 mol), 100 mL kuru THF'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile –5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (3.04 g, 0.030 mol) ilave edildi. Anilin (2.79 g, 0.030 mol) 10 mL kuru THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında (25 °C ± 2) manyetik karıştırıcı yardımı ile 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Çözücü olarak diklormetan:*n*-hekzan (2:1) karışımı kullanılarak, ham ürün TLC'de kontrol edildi farklı iki lekenin (Rf =0.9 , Rf =0.53) varlığı gözlendi. Yürütücü çözücü olarak diklormetan:*n*-hekzan çözücü (2:1) karışımı, adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (100 g) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile Rf = 0.9 olan trimer ve Rf = 0.53 olan 2 bileşiği beyaz katı olarak {3.06 g, e.n. 210.5 °C (e.n. 211 °C, [40,41])} % 44 verimle elde edildi. İzole edilen 2 bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

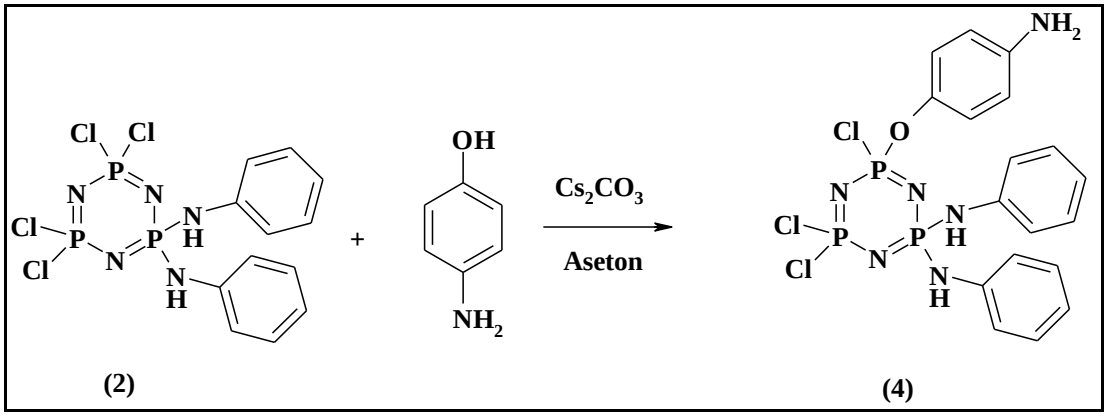
5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu:



Şekil 5.2 : Trimer ile anilin reaksiyonu.

Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 250 mL'lik bir reaksiyon balonunda trimer (5.25 g, 0.015 mol) 100 mL kuru THF'de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile –5 °C'ye kadar soğutuldu. Daha sonra çözeltiye, trietilamin (5.81 g, 0.057 mol) ilave edildi. Anilin (5.58 g, 0.060 mol) 10 mL kuru THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında (25°C ± 2) manyetik karıştırıcı yardımı ile 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Yürütücü çözücü olarak diklormetan:*n*-hekzan çözücü (2:1) karışımı kullanılarak ham ürün TLC'de kontrol edildi ve farklı iki lekenin (Rf =0.68 , Rf =0.41) varlığı gözlendi. Yürütücü çözücü olarak diklormetan:*n*-hekzan çözücü (2:1) karışımı , adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (100 g) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile Rf = 0.68 olan bileşik (2) {0.3g, % 5, e.n. 210.5 °C (e.n. 211°C, [40,41])} ve Rf = 0.41 olan bileşik (3),{ 2.78 g, % 34.91, e.n.196 °C (e.n. 198 °C, [40,41])} izole edildi. İzole edilen 2 ve 3 bileşikleri diklorometan:*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

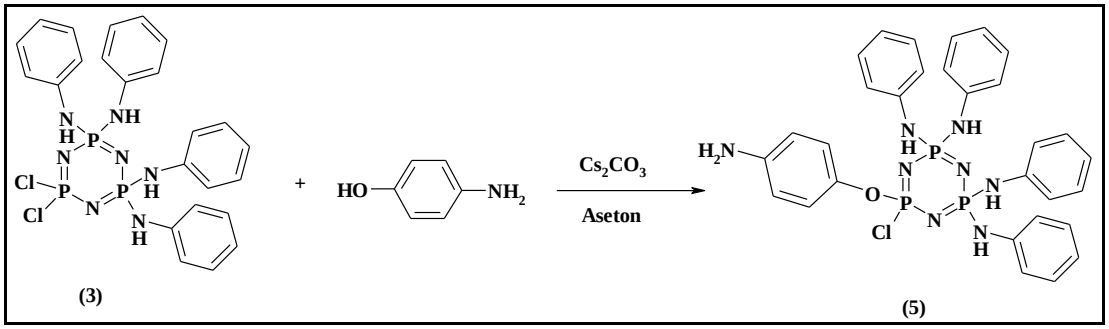
5.2.3. 2 Bileşiği ile *p*-Aminofenolün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu:



Şekil 5.3 : 2 Bileşiğinin *p*-aminofenol ile reaksiyonu.

Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda bileşik (2) (1.5g, 0.003 mol) 20 mL kuru asetonda çözüldü. Çözeltiye, Cs_2CO_3 (1.06, 0.003mol) 10 mL asetonda çözülerek hızlı bir şekilde ilave edildi. Daha sonra ortama *p*-aminofenolün (0.36g, 0.003mol) 10 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım 10 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (aseton) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak *n*-hekzan: THF (1.3:1) çözücü sistemi ve adsorban olarak da silikajel (230- 400 mesh) (80 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromotografisi ile bileşik (4) (yağ, 0.8 g, % 46.2) izole edildi. Ürün (4) diklormatanda çözülüp, soğukta (buz banyosu ile –5 ^{o}C) petrol eterine (k.n. 40-60 °C) damlatılarak çöktürmek suretiyle kahverengi katı (e.n. 75-78 °C) şeklinde elde edildi.

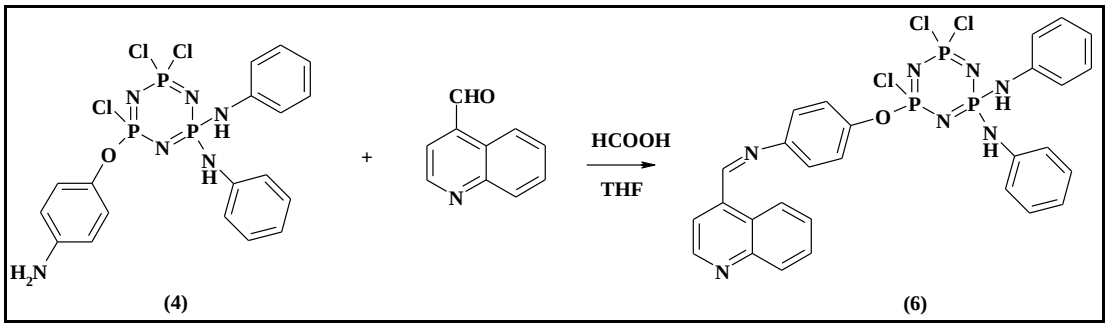
5.2. 4. 3 Bileşiği ile *p*-Aminofenolün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu:



Şekil 5.4 : 3 Bileşiğinin *p*-aminofenol ile reaksiyonu.

Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda bileşik (3) (0.821g, 0.001mol) 20 mL kuru asetonda çözüldü. Çözeltiye, Cs_2CO_3 (0.932, 0.002mol) 10 mL asetonda çözülerek hızlı bir şekilde ilave edildi. Daha sonra ortama *p*-aminofenolün (0.312g, 0.002 mol) 10 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım 16 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (aseton) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak *n*-hekzan: THF (1:1) çözücü sistemi ve adsorban olarak da silikajel (230- 400 mesh) (80 g) kullanılarak yapılan kolon (3.5 cm, 90 cm) kromotografisi ile bileşik (5) (yağ, 0.53 g, % 57.6) izole edildi. Ürün (5) diklormatanda çözülüp, soğukta (buz banyosu ile –5°C) petrol eterine (k.n. 40-60 °C) damlatılarak çöktürmek suretiyle kahverengi katı (e.n. 79-82 °C) şeklinde elde edildi.

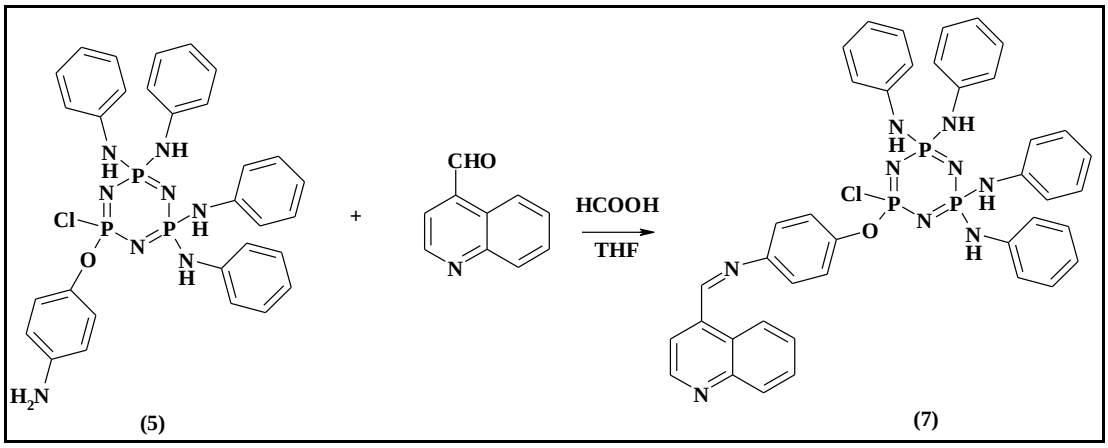
5.2.5. 4 Bileşiği ile 4-Kinolinkarbosialdehitin 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu:



Şekil 5.5 : 4 Bileşiğinin 4-kinolinkarbosialdehit ile reaksiyonu.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda argon atmosferinde bileşik (4) (0.220 g, 0.0004 mol) ve 4-kinolinkarboksialdehit (0.064 g, 0.0004 mol) 40 mL THF içerisinde çözüldü. Daha sonra ortama 3-4 damla formik ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım 8 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra, THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı, diklormetan: THF(30:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 80g) dolgulu kolona (2, 90 cm) yüklenerek (6) (yağ, 0.19 g, % 83.7) izole edildi. Bileşik (6) diklormetanda çözülüp, soğukta (buz banyosu ile – 5 ^{o}C) petrol eterine (kn. 40-60 °C) damlatılarak çöktürmek suretiyle sarı katı (e.n. 85-87 °C) şeklinde elde edildi.

5.2.6. 5 Bileşiği ile 4-Kinolinkarboksialdehitin 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu:

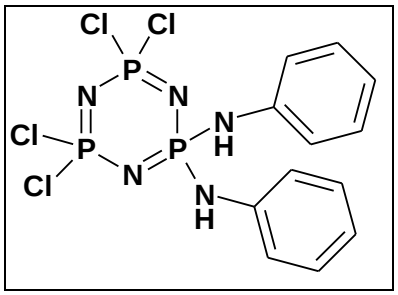


Şekil 5.6 : 5 Bileşiğinin 4-kinolinkarbosialdehit ile reaksiyonu.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda argon atmosferinde bileşik (5) (0.25 g, 0.0004 mol) ile 4-kinolinkarboksialdehit (0.07 g, 0.0004 mol) 40 mL THF içerisinde çözüldü ve ortama 3-4 damla formik asit ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım 16 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra, THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı, diklormetanda çözülüp, soğukta (buz banyosu ile –5°C) petrol eterine (kn. 40-60 °C) damlatılarak çöktürmek suretiyle bileşik (7) sarı katı (0.4 g , % 48.6, e.n. 91-94 °C) şeklinde elde edildi.

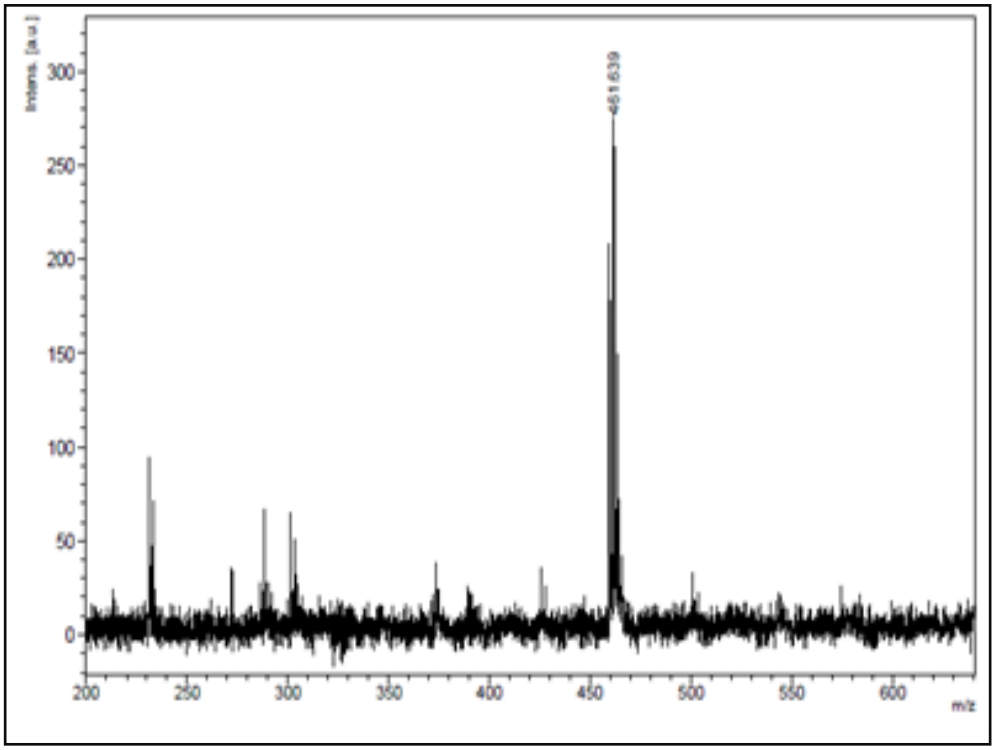
6. DENEYSEL VERİ DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. 2 Bileşiğinin Yapı Analizi



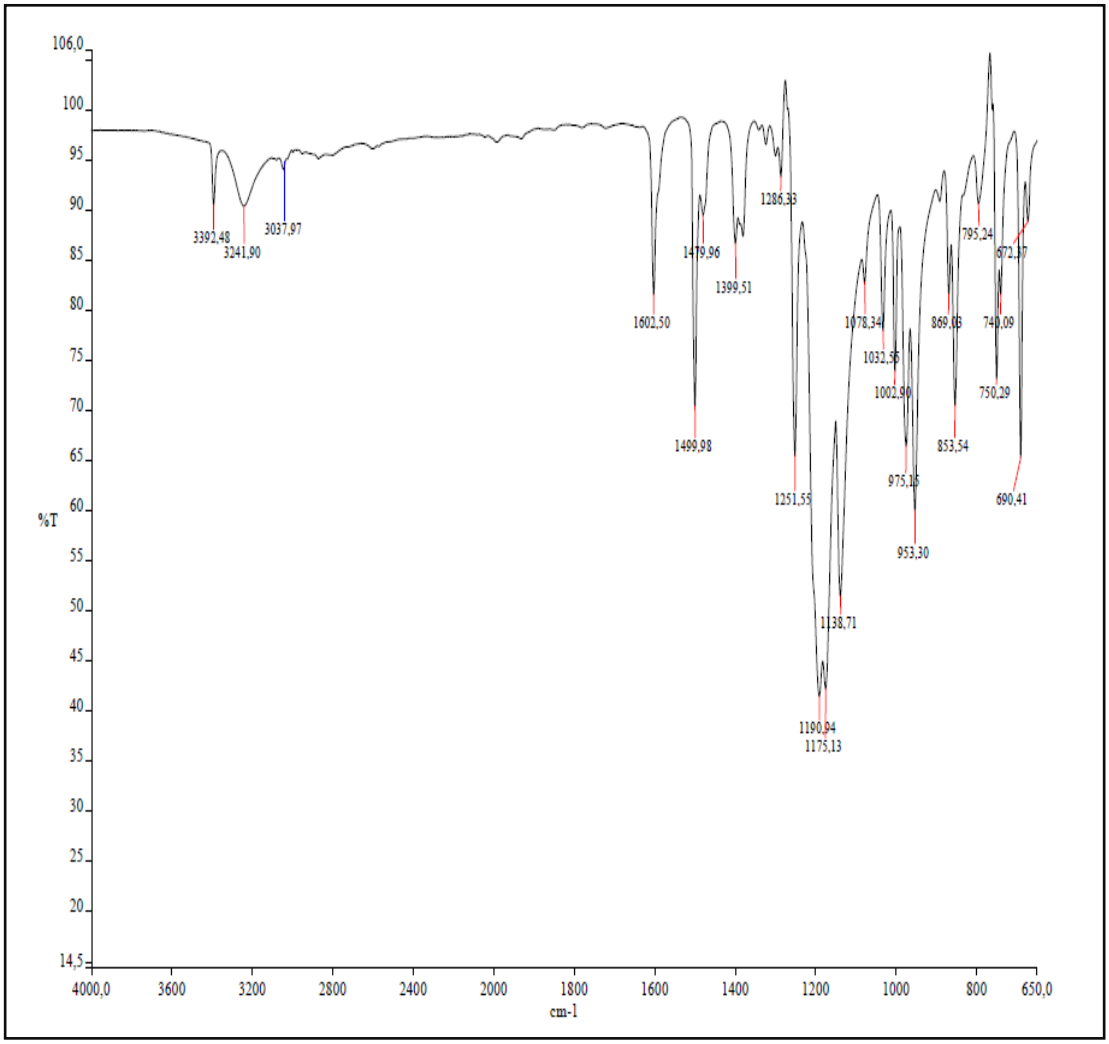
Şekil 6.1: 2 Bileşiğinin yapısı.

2 nolu bileşiğin MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 461.639 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 461) uyum göstermektedir (Şekil 6.2).



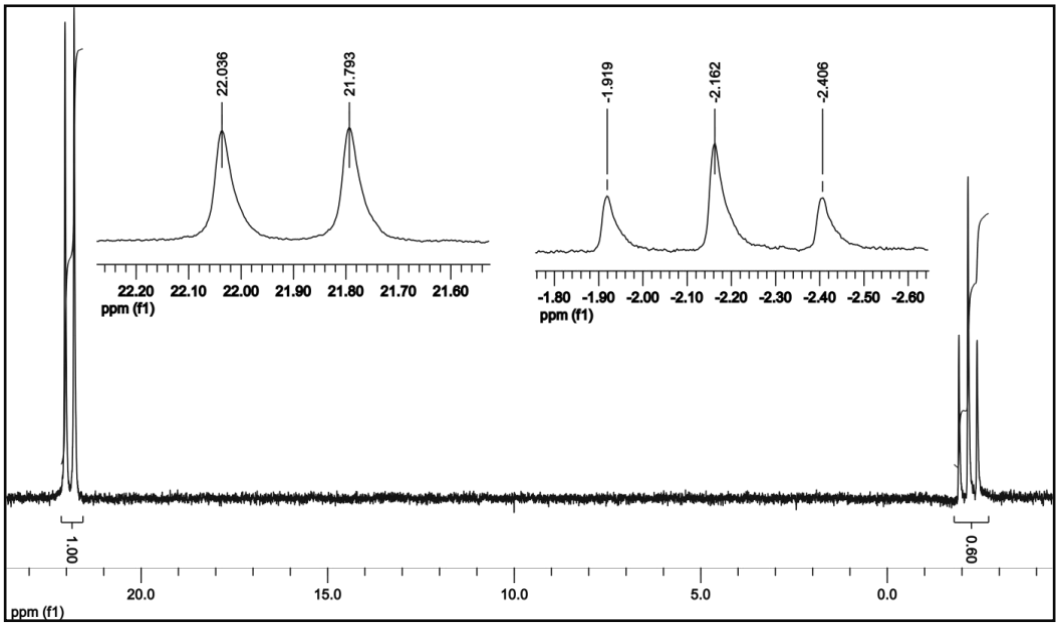
Şekil 6.2: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu.

FT-IR νmax/cm^{-1}; 3037.97 (Aromatik C-H gerilmesi), 3392.48, 3241.90 (N-H) 1602.50 (Aromatik C-C gerilmesi), 1499.98, 1479.96, (Aromatik C-C gerilmesi), 1251.55,1190.94 (P=N gerilmesi), 1078.34 (C-N gerilmesi) (Şekil 6.3).



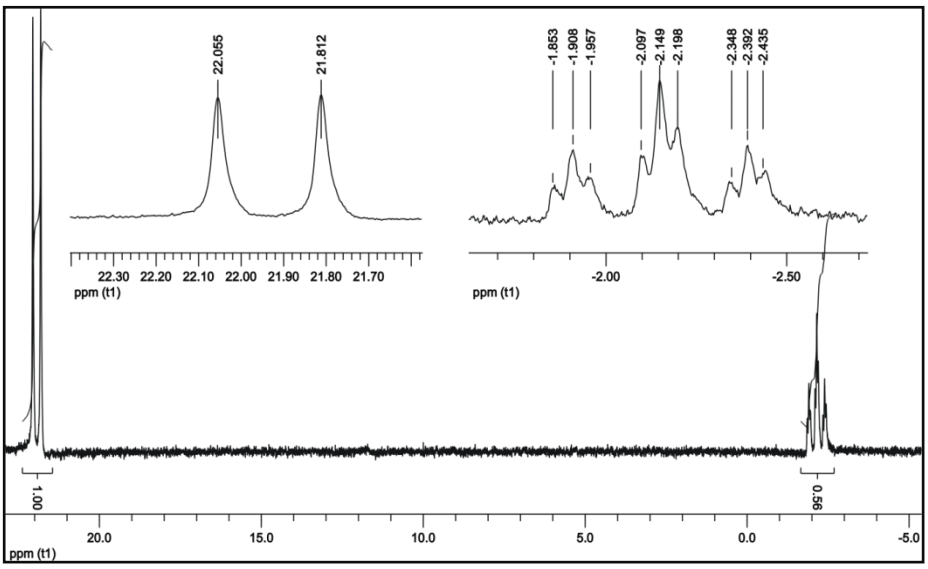
Şekil 6.3: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; % 85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) A_2X spin sisteminde olup, δ= -2.2 ppm' de [P(NHPh)$_2$] ve δ= 21.9 ppm' de ise [PCl$_2$] gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. [P(NHPh)$_2$] grubundaki fosfor atomu [PCl$_2$] grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{PNP}$= 49.2 Hz) yarılmıştır. [PCl$_2$] grubundaki fosfor atomları ise [P(NHPh)$_2$] grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}$= 49.2 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1: 0.60 sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 6.4).



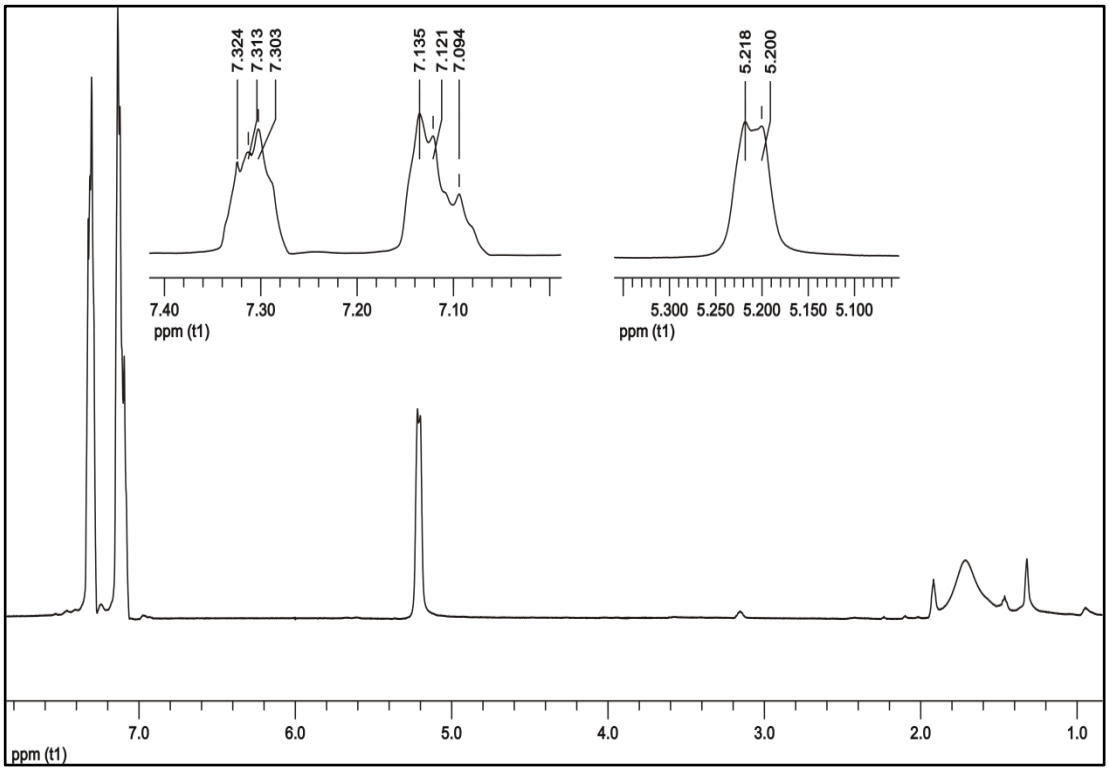
Şekil 6.4: 2 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu.

2 bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda (dış referans; % 85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) δ= -2.2 ppm' de $[P(NHPh)_2]$ ve δ= 21.9 ppm' de ise $[PCl_2]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe; azot üzerindeki protonlardan dolayı da tekrar üçe yarılmıştır ($^{2}J_{PNH}$= 9.8 Hz). δ= 21.9 ppm' de ise $[PCl_2]$ gruplarının fosfor atomlarına ait ikili pik ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Şekil 6.5).



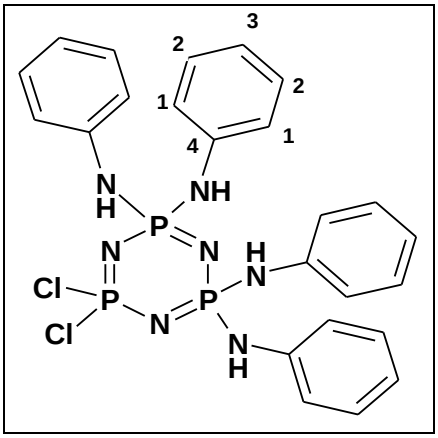
Şekil 6.5: 2 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu.

2 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) δ=7.05-7.35 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.2 ppm'de NH protonları rezonansa gelmiştir ($^{2}J_{PNH}$ = 8.9 Hz) (Şekil 6.6).



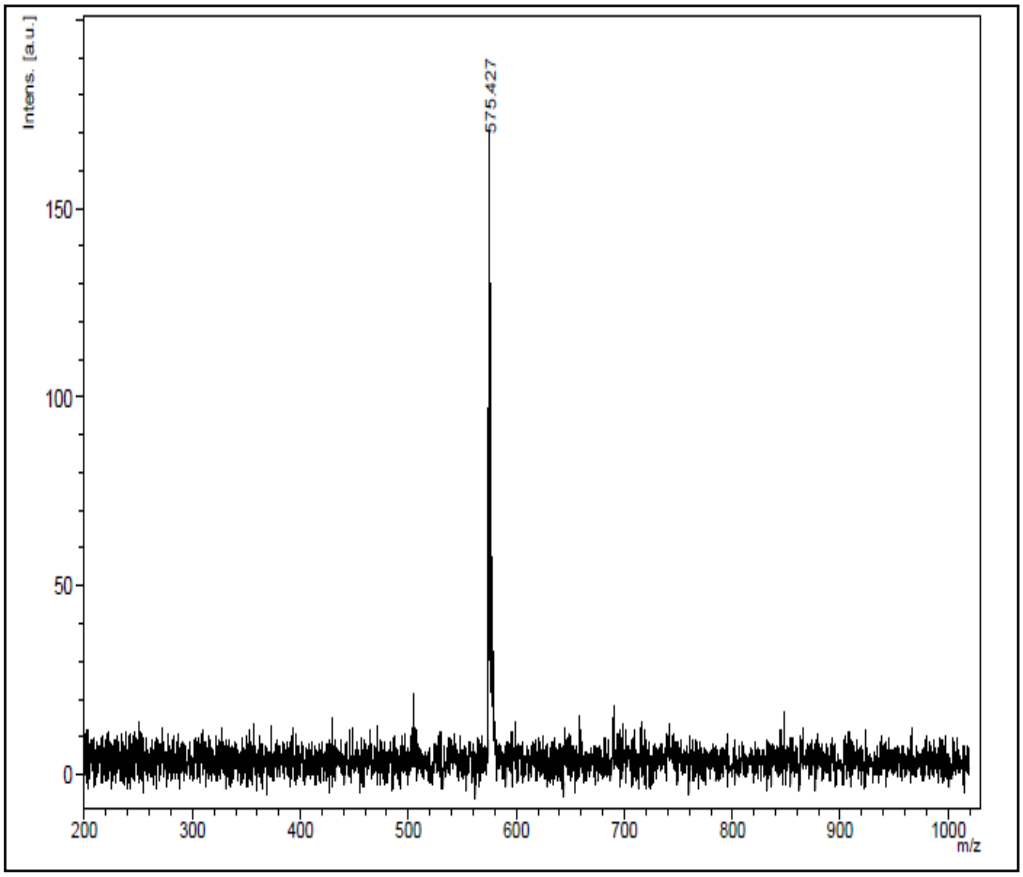
Şekil 6.6: 2 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

6.2. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi



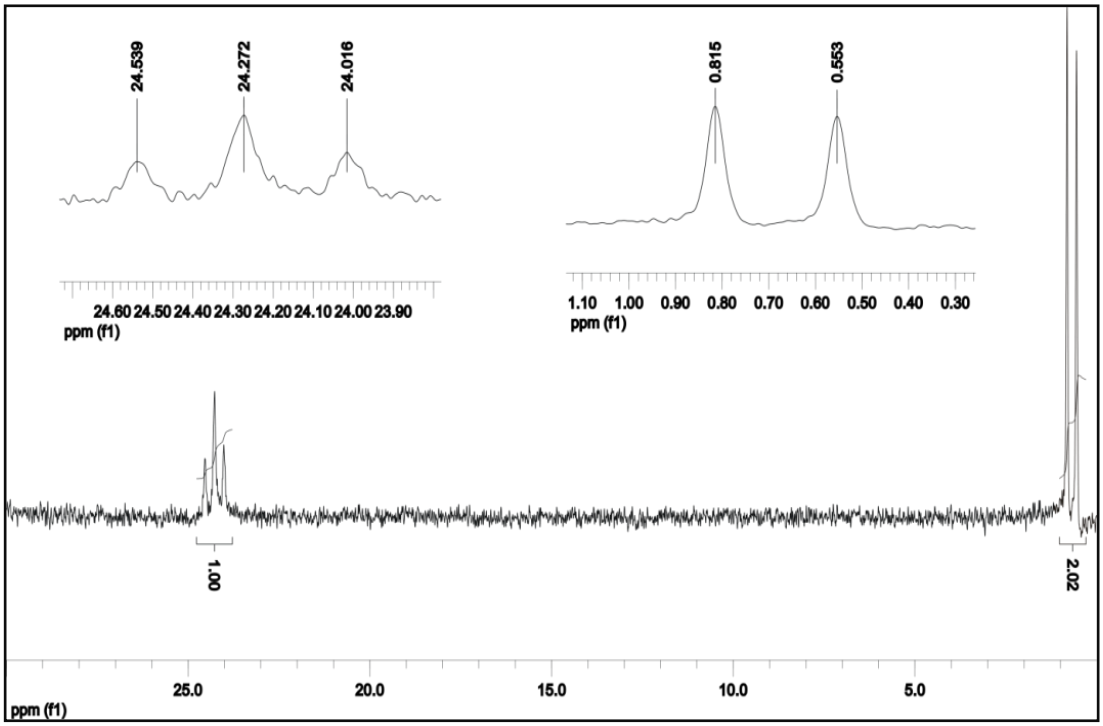
Şekil 6.7: 3 Bileşiğinin yapısı.

3 nolu Bileşiğin MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 575.427 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 574.33) uyum göstermektedir (Şekil 6.8).



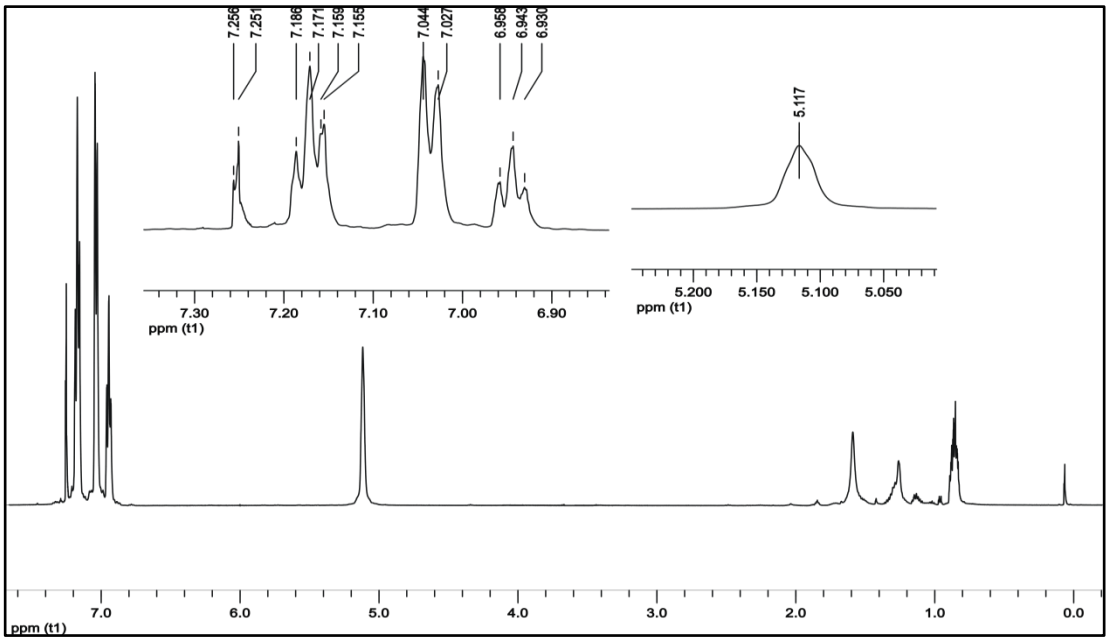
Şekil 6.8: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu.

3 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; % 85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) AX_2 spin sisteminde olup, δ= 0.7 ppm' de $[P(NHPh)_2]$ ve δ= 24.3 ppm' de ise $[PCl_2]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye ($^2J_{PNP}$= 52.4 Hz) yarılmıştır. $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}$=53.8 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.02 sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 6.9) .



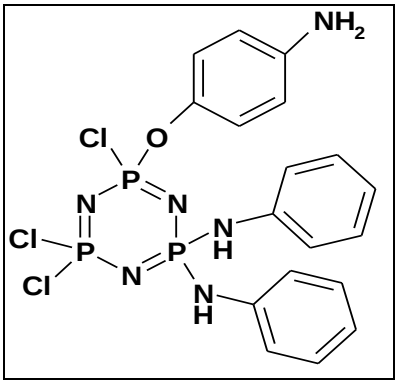
Şekil 6.9: 3 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu.

3 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) δ=7.0 ppm' de H_1 ($^{3}J_{H1H2}$ = 8.4 Hz) , δ=7.2 ppm' de H_2, δ=6.9 ppm' de H_3 ($^{3}J_{H3H2}$ = 6.9 Hz) protonlarının rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.1 ppm'de NH protonları rezonansa gelmiştir (Şekil 6.10).



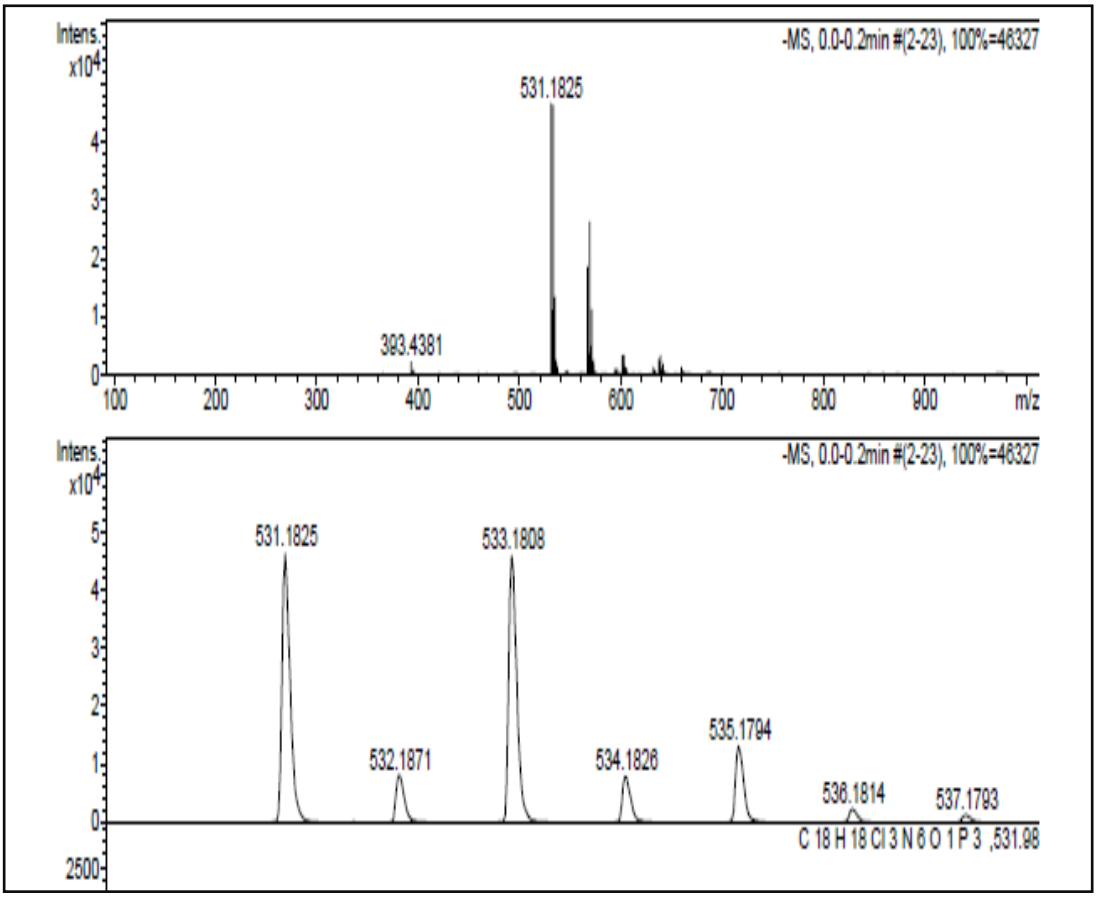
Şekil 6.10: 3 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

6.3. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi



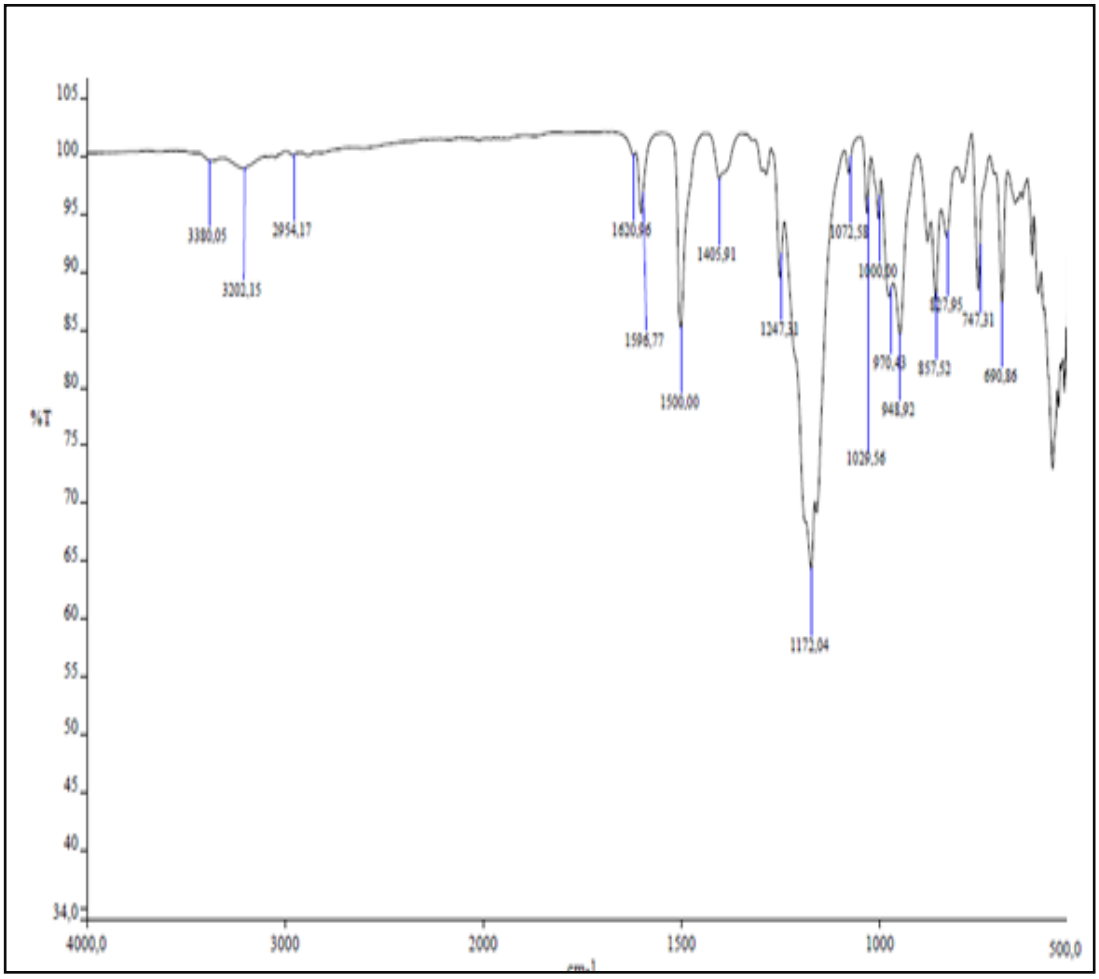
Şekil 6.11: 4 Bileşiğinin yapısı.

4 bileşiğinin elektron spray iyonizasyon (ESI-MS) tekniğiyle alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 531.183 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 533.6) uyum göstermektedir (Şekil 6.12).



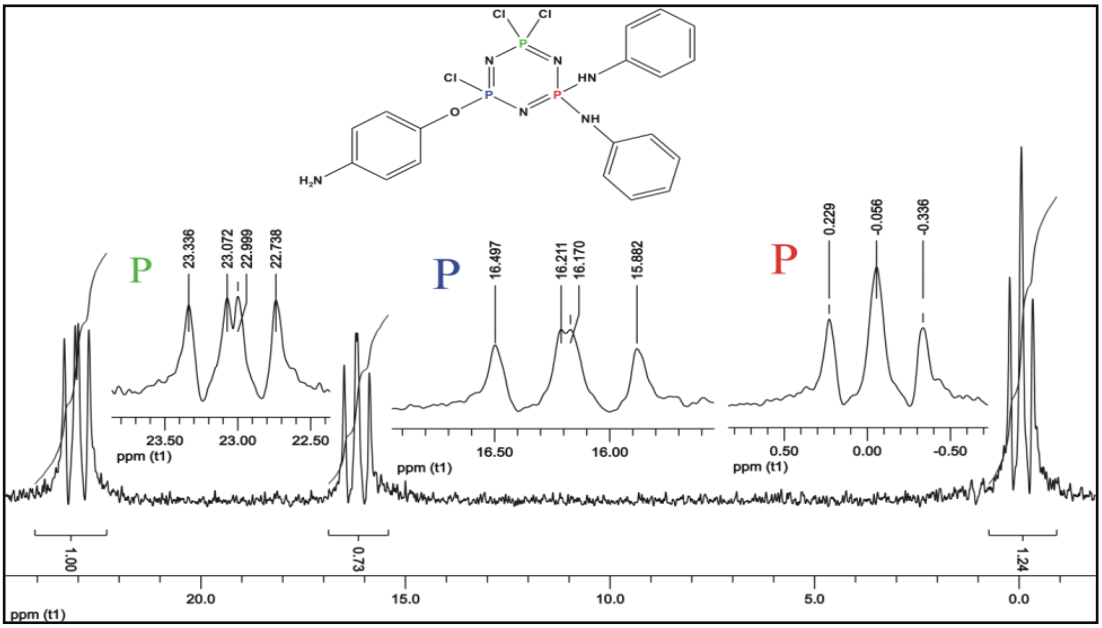
Şekil 6.12: 4 Bileşiğinin kütle spektrumu.

FT-IR νmax/cm^{-1}; 3392.48, 3241.90 (N-H gerilmesi) , 1620.96 (-NH_2 gerilmesi) , 1596.77 (Aromatik C=C gerilmesi), 1500.00 (NH gerilmesi), 1072.58 (C-N gerilmesi), 1172.04 (P=N gerilmesi), 1029.56 (P-OC(Aril)) (Şekil 6.13).



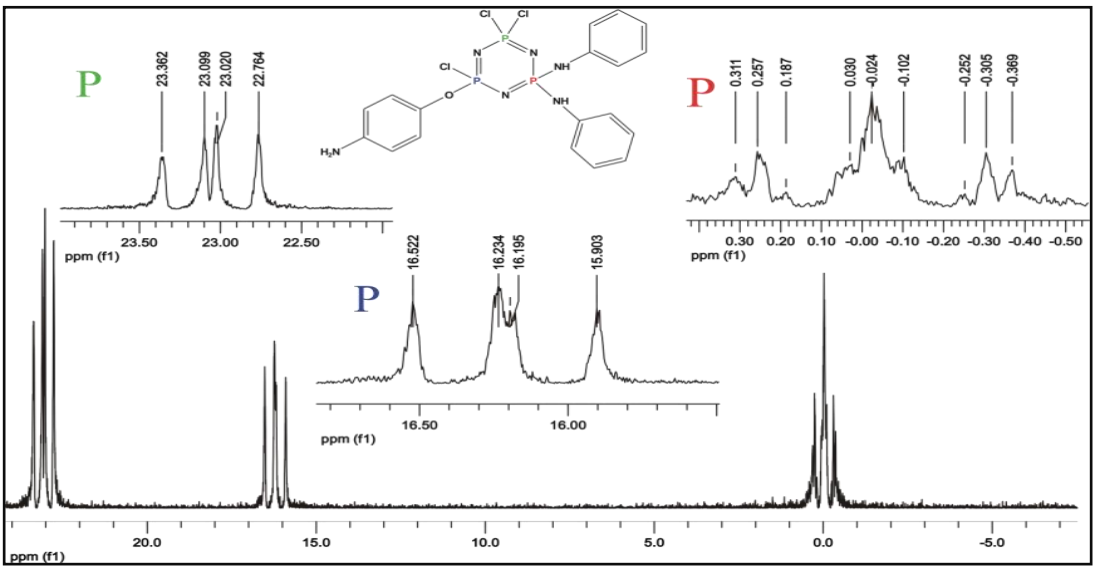
Şekil 6.13: 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

4 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; % 85'lik H_3PO_4, THF-$_{d8}$, 298 K) AMX spin sisteminde olup, yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. δ= 23.1 ppm' de [PCl_2] , δ= 16.2 ppm' de [$PCl(OC_6H_4NH_2)$] ve δ= -0.06 ppm'de [$P(NHPh)_2$] gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. [PCl_2] ve [$PCl(OC_6H_4NH_2)$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde yarılmışlardır ($^2J_{[PCl2]-[PCl(OC6H4NH2)]}$ = 67.2 Hz, $^2J_{[PCl(OC6H4NH2)]-\ [P(NHPh)2]}$ =57.7 Hz). [$P(NHPh)_2$] grubundaki fosfor atomuna ait pik ise üçe yarılmıştır ($^2J_{\ [PCl2]\ -[P(NHPh)2}$=54.4 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.73:1.24 sırasıyla, 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 6.14).



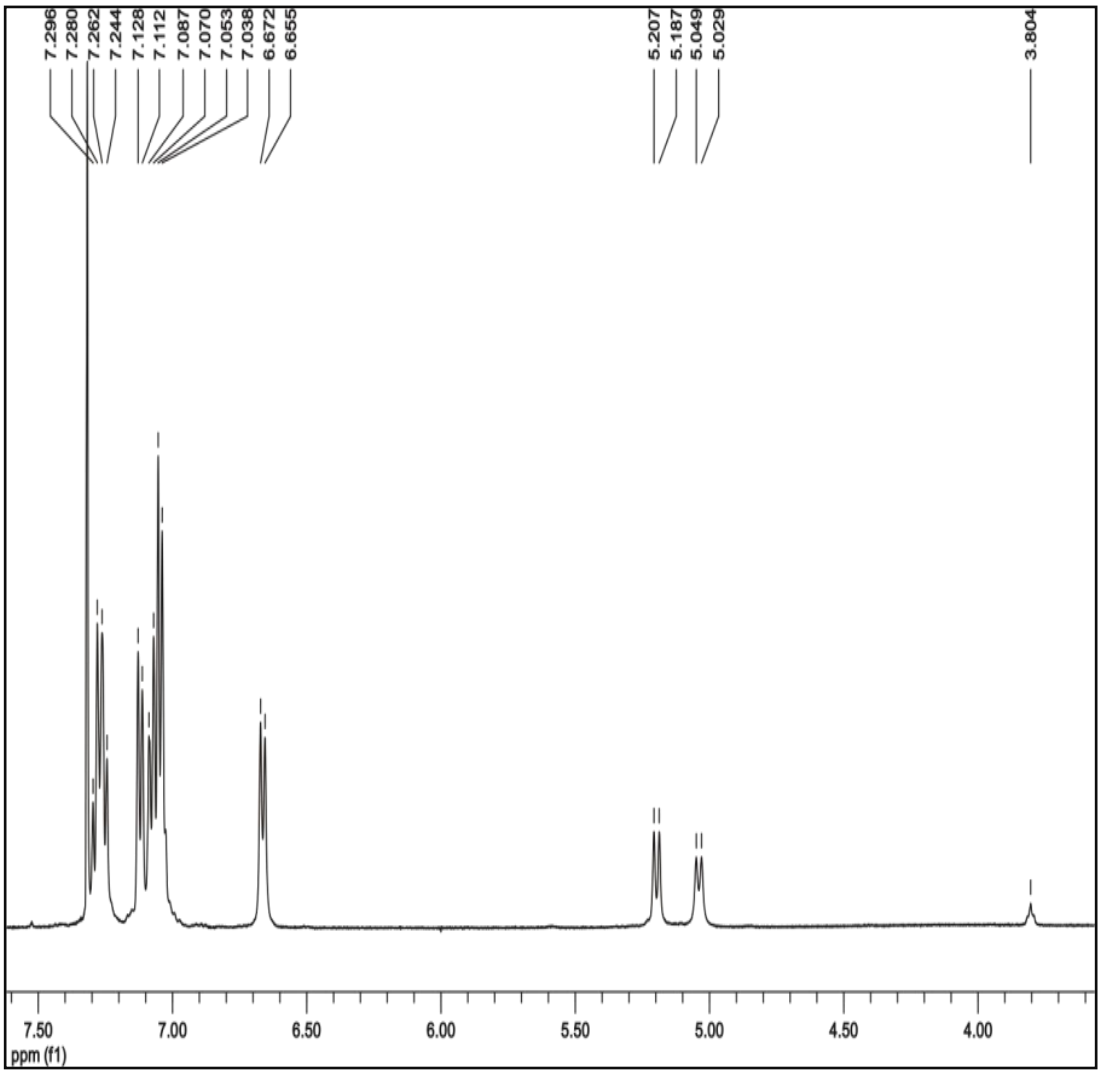
Şekil 6.14: 4 Bileşiğinin $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spektrumu.

4 bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; %85'lik H_3PO_4, THF-$_{d8}$, 298 K) δ= 23.1 ppm' de $[PCl_2]$, δ= 16.2 ppm' de $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ ve δ= -0.06 ppm'de $[P(NHPh)_2]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarının birbirlerini yarmalarından dolayı $[PCl_2]$ ve $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ ikinin ikilisi, $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomlarına ait pik ise, komşu fosfor atomları ve azot üzerindeki protonlardan yarılmalarından dolayı üçlünün üçlüsü şeklinde gözlenmektedir (Şekil 6.15).



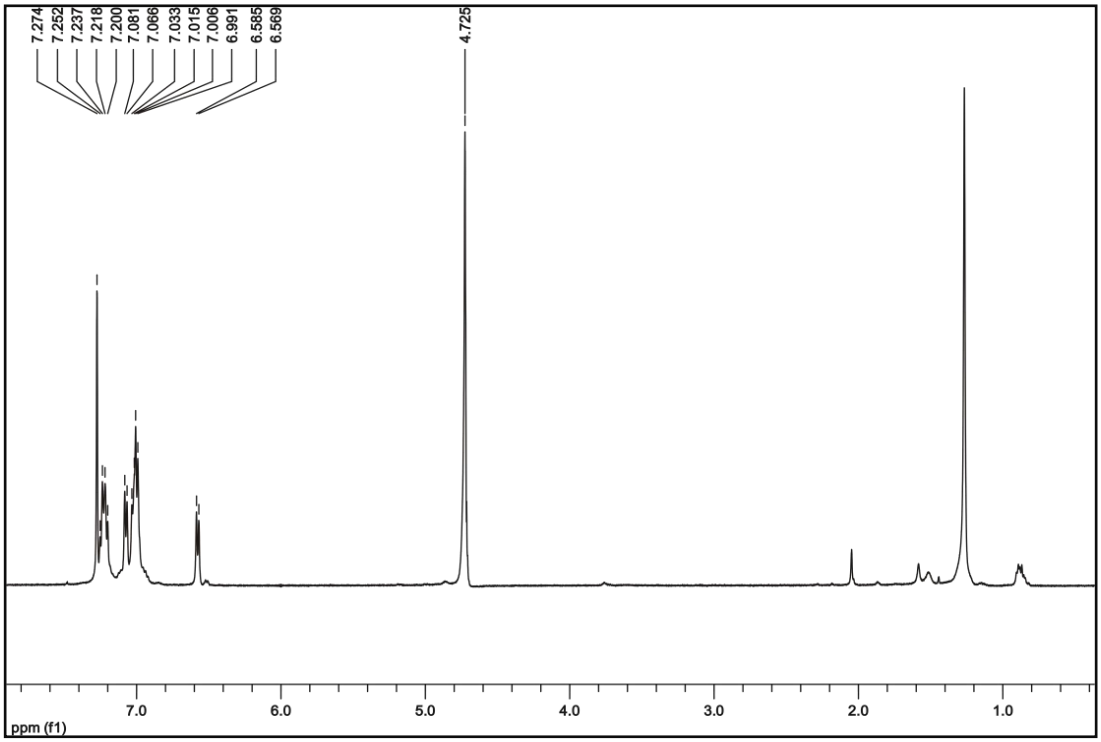
Şekil 6.15: 4 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu.

4 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) , δ= 6.7-7.3 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.2 ($^{2}J_{PNH}$ = 9.84 Hz) ve δ=5.1 ppm'de ($^{2}J_{PNH}$ = 9.87 Hz) NH protonları rezonansa gelmiştir. Serbest NH_2 protonları ise δ=3.8 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 6.16).



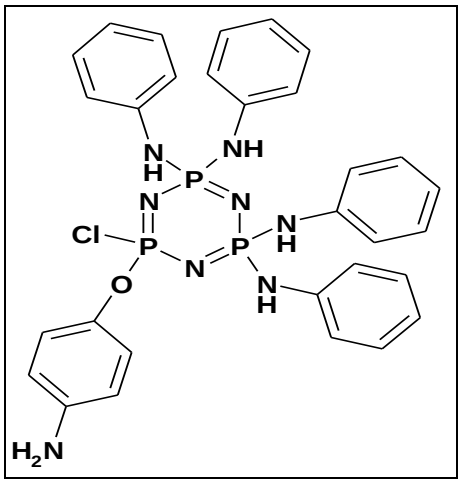
Şekil 6.16: 4 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

4 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş 1H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, D_2O, 298 K) , δ= 6.6-7.3 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.1 ve δ= 5.2 ppm'deki NH protonları ile δ=3.8 ppm'deki serbest NH_2 protonları kaybolmuştur. δ=4.7 ppm'de HDO piki gözlenmektedir (Şekil 6.17).



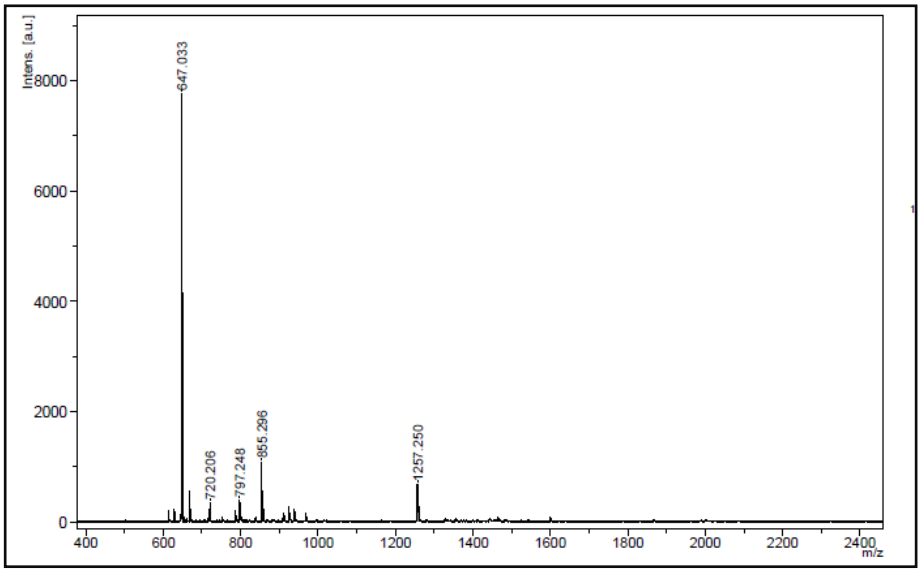
Şekil 6.17: 4 Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$+D_2O).

6.4. 5 Bileşiğinin Yapı Analizi



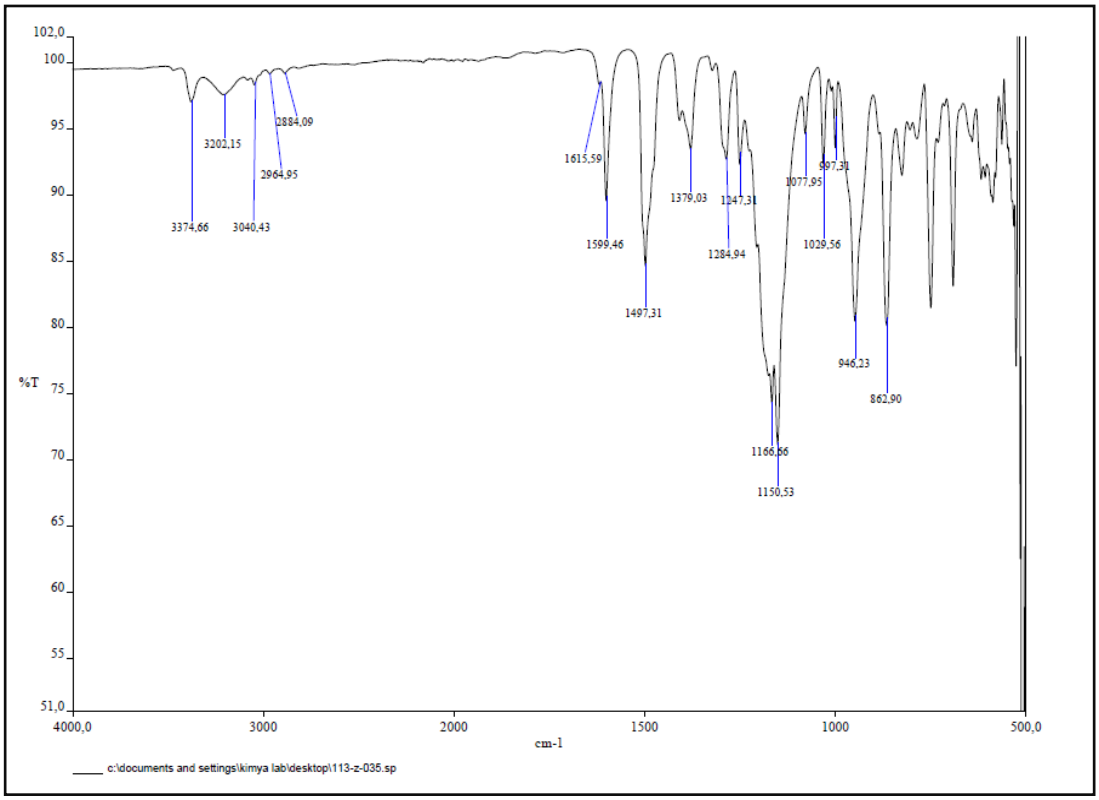
Şekil 6.18: 5 Bileşiğinin yapısı.

5 bileşiğinin MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 647.033 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 647.0) uyum göstermektedir (Şekil 6.19).



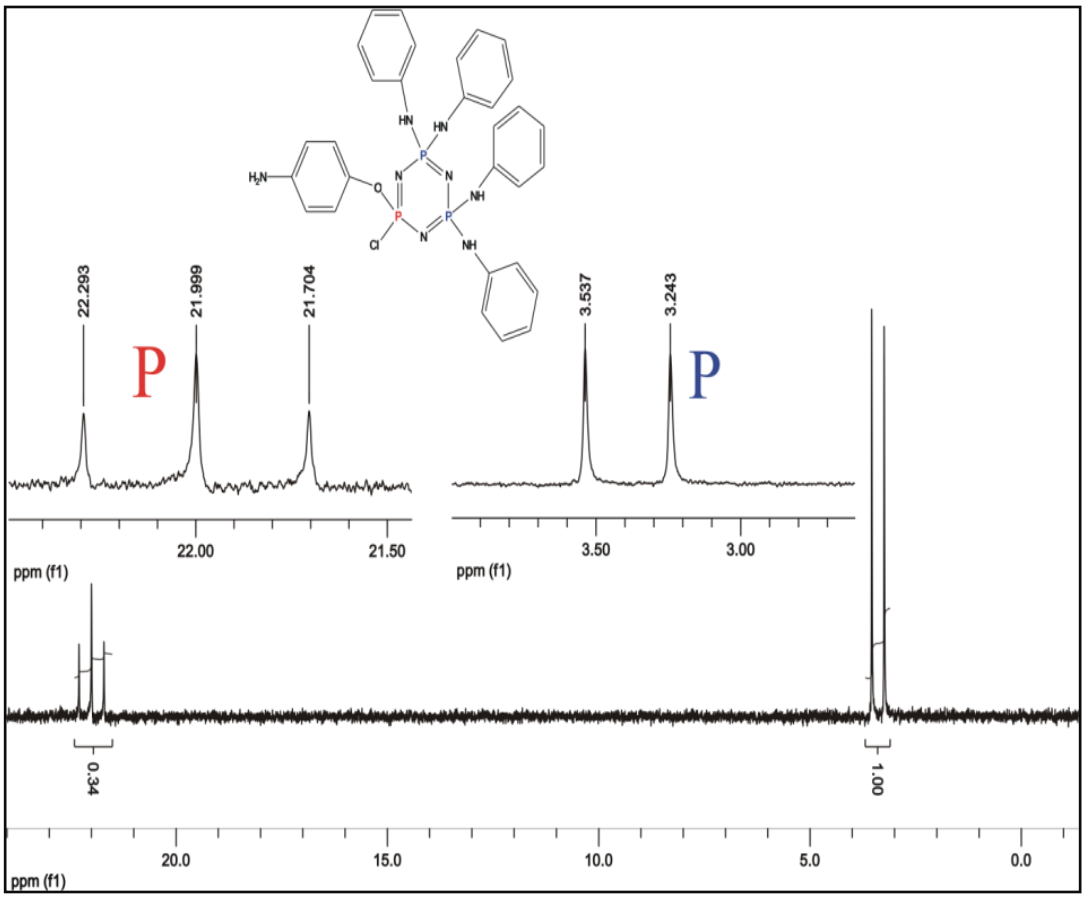
Şekil 6.19: 5 Bileşiğinin kütle spektrumu.

FT-IR νmax/cm^{-1}; 3374.66, 3202.15 (N-H gerilmesi), 3040.43 (Aromatik C-H gerilmesi), 1615.59 (-NH_2 gerilmesi), 1599.46 (Aromatik C=C gerilmesi), 1497.31 (NH gerilmesi), 1077.95 (C-N gerilmesi), 1166.66, 1150.53 (P=N gerilmesi), 1029.56 (P-OC(Aril)) (Şekil 6.20).



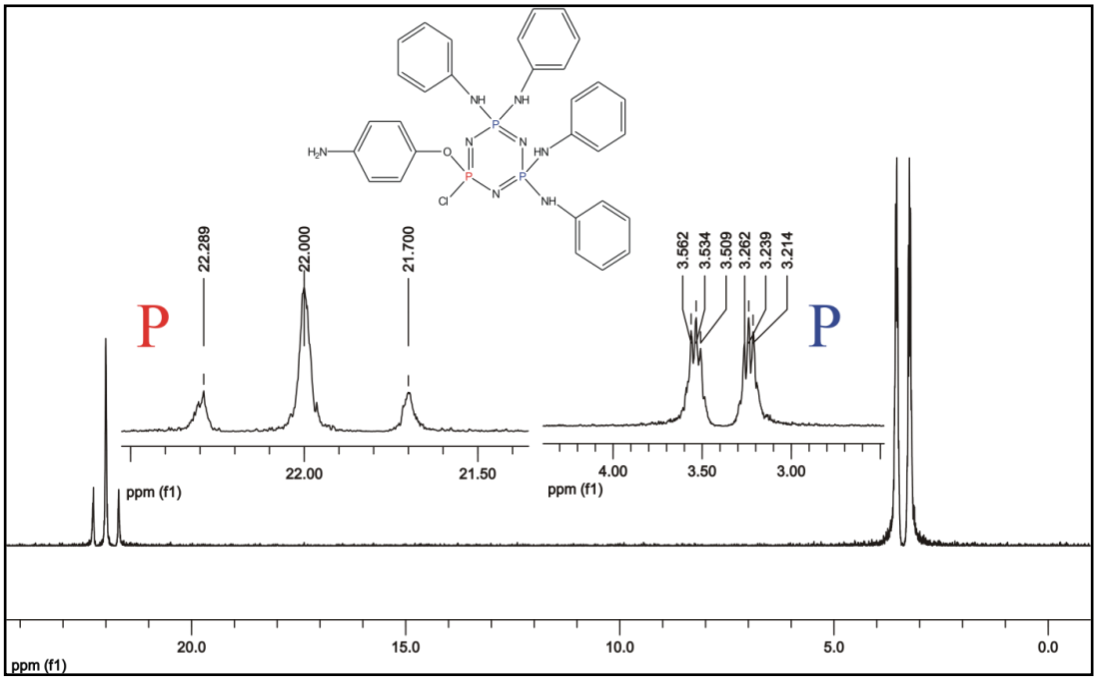
Şekil 6.20: 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

5 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; %85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) AX_2 spin sisteminde olup, δ= 3.4 ppm' de $[P(NHPh)_2]$ ve δ= 22.0 ppm' de ise $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye ($^2J_{PNP}$= 59.6 Hz) yarılmıştır. $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}$= 59.6 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 0.34:1.00 sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 6.21).



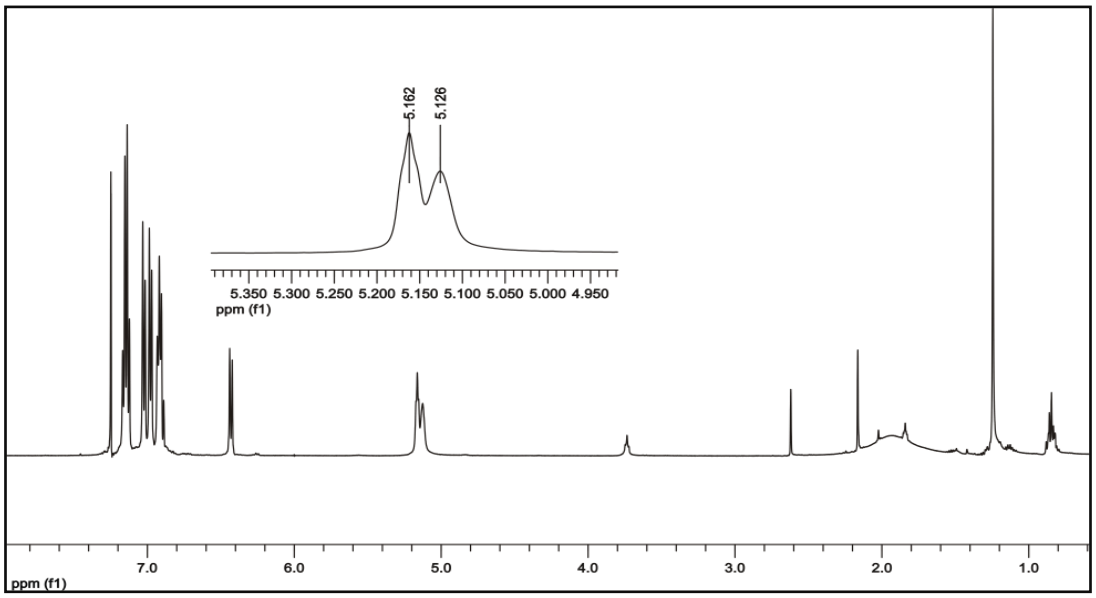
Şekil 6.21: 5 Bileşiğinin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu.

5 bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; %85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) , δ= 3.4 ppm' de $[P(NHPh)_2]$ ve δ= 22.0 ppm' de ise $[PCl(OPhNH_2)]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomlarına ait pik, $[PCl(OC_6H_4NH_2)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye, azot üzerindeki protonlardan dolayı üçe yarılmıştır (Şekil 6.22).



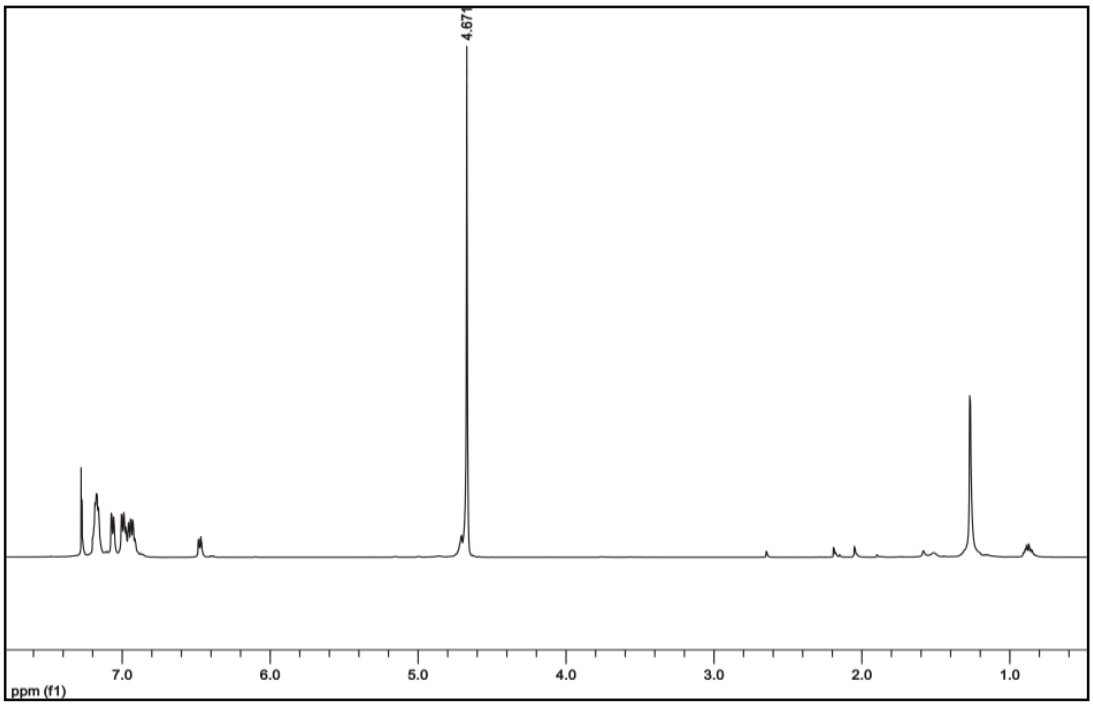
Şekil 6.22: 5 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu.

5 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) , δ= 6.3-7.3 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.16 ($^{2}J_{PNH}$ = 8.56 Hz) ve δ=5.12 ppm'de NH protonları rezonansa gelmiştir. Serbest NH_2 protonları ise δ=3.79 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 6.23).



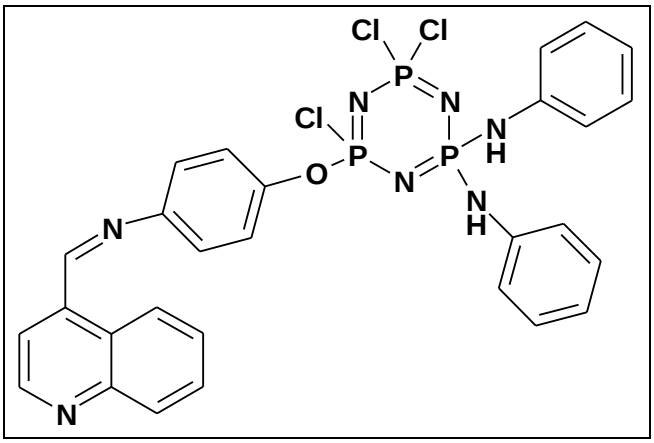
Şekil 6.23: 5 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

5 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, D_2O, 298 K) , δ= 6.3-7.3 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.16 ve δ=5.12 ppm'de NH protonları ile δ=3.79 ppm'deki serbest NH_2 protonları kaybolmuştur. δ=4.67 ppm'de HDO piki gözlenmektedir. (Şekil 6.24).



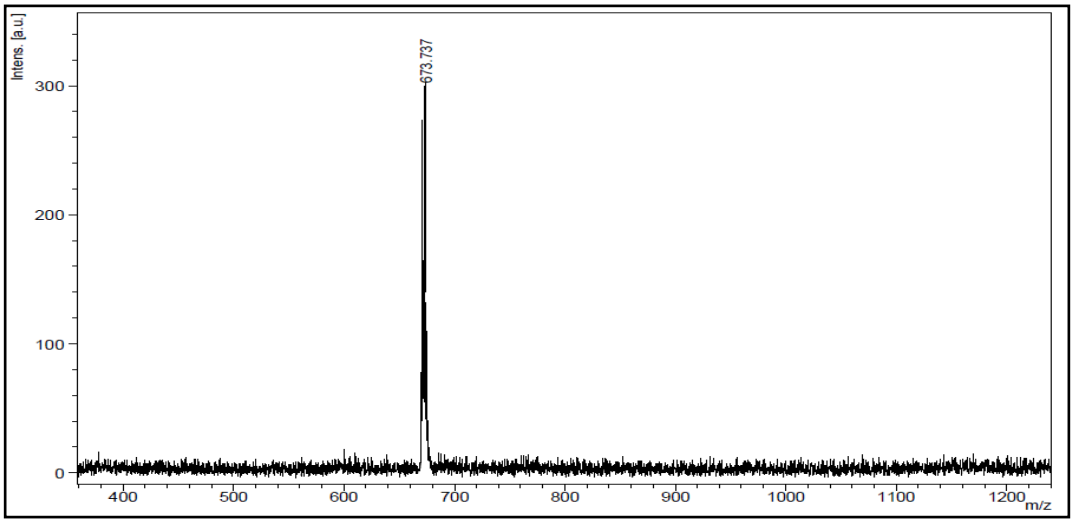
Şekil 6.24: 5 Bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$+D_2O).

6.5. 6 Bileşiğinin Yapı Analizi



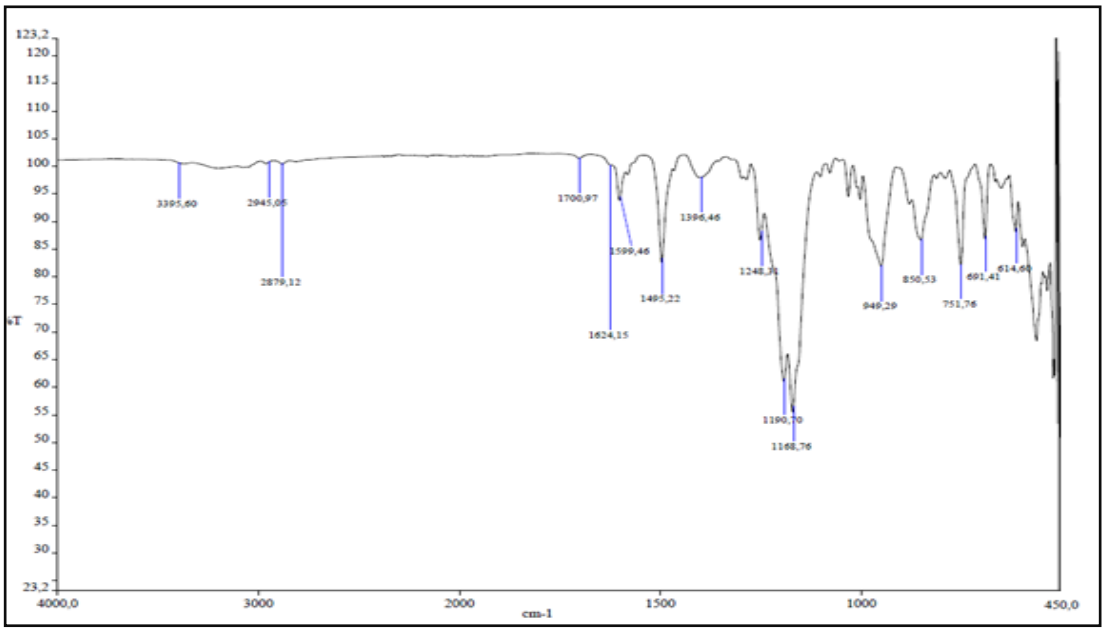
Şekil 6.25: 6 Bileşiğinin yapısı.

6 bileşiğinin MALDI yöntemi ile CHCA matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki, 673.74 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 672.82) uyum göstermektedir (Şekil 6.26).



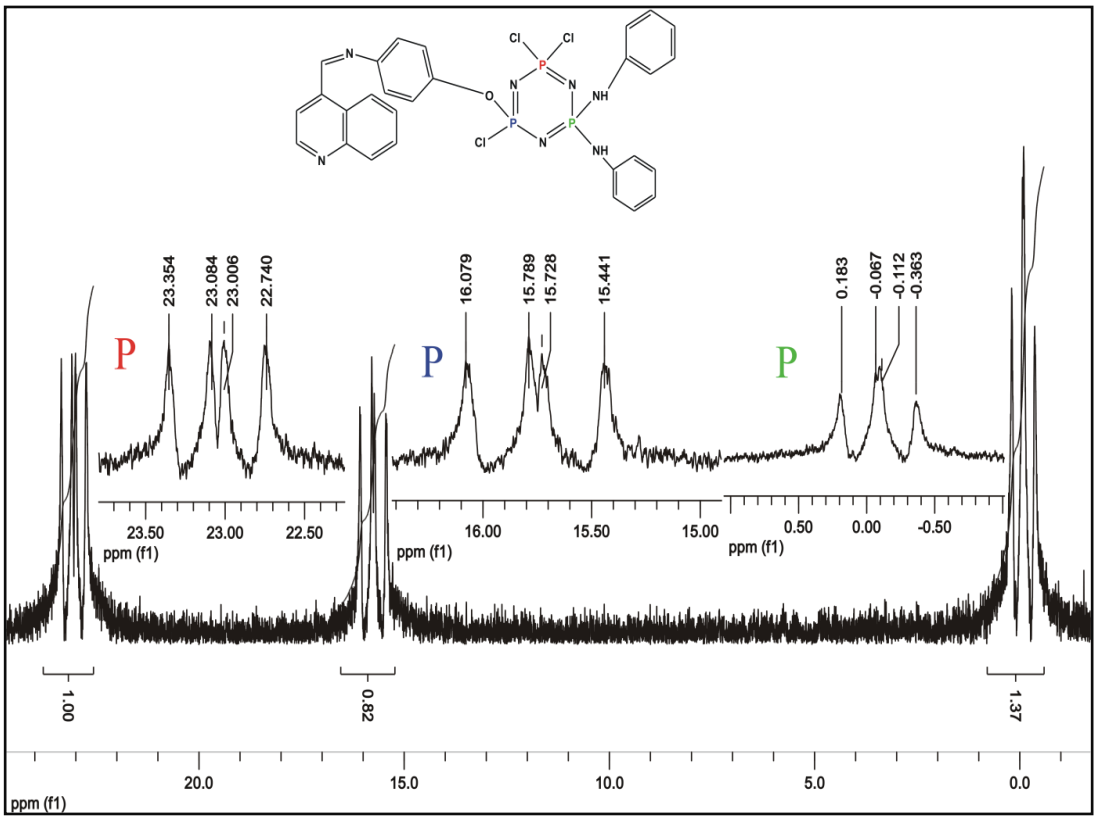
Şekil 6.26: 6 Bileşiğinin kütle spektrumu.

FT-IR νmax/cm^{-1}; 3395.60 (N-H gerilmesi) ; 2945.05 (H-CN gerilmesi); 1624.15 (C=N gerilmesi), 1599.46 (Aromatik C=C gerilmesi),1495.22 (NH gerilmesi); 1168.76 (P=N gerilmesi); 949.29 (P-OC(Aryl)) (Şekil 6.27).



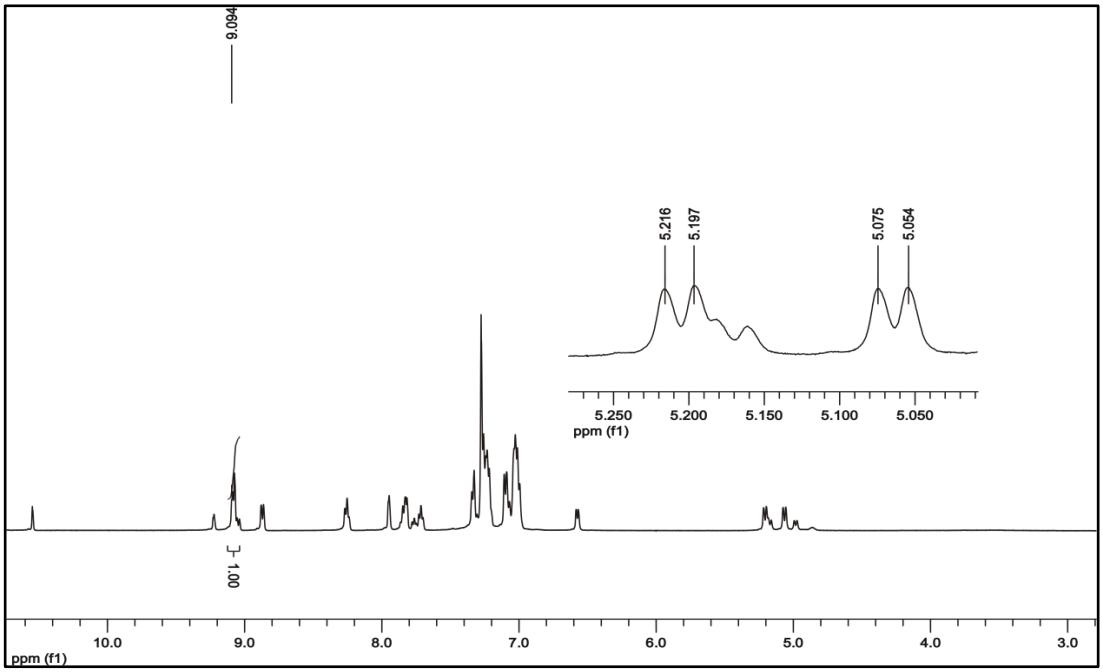
Şekil 6.27: 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

6 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31P} NMR spektrumu (dış referans; % 85'lik H_3PO_4, THF-$_{d8}$, 298 K) AMX spin sisteminde olup, yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. δ= 23.1 ppm' de [PCl_2] , δ= 15.8 ppm' de [$PCl(OC_{16}H_{11}N_2)$] ve δ= -0.05 ppm'de [$P(NHPh)_2$] gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. Bütün forfor pikleri ikinin ikilisi şeklinde yarılmışlardır ($^2J_{[PCl2]-[PCl(OC16H11N2]}$)= 70.1 Hz, $^2J_{[PCl(OC16H11N2)]-[P(NHPh)2]}$ =58.5 Hz, $^2J_{[PCl2]-[P(NHPh)2}$=53.2 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.82:1.37 sırasıyla, 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 6.28).



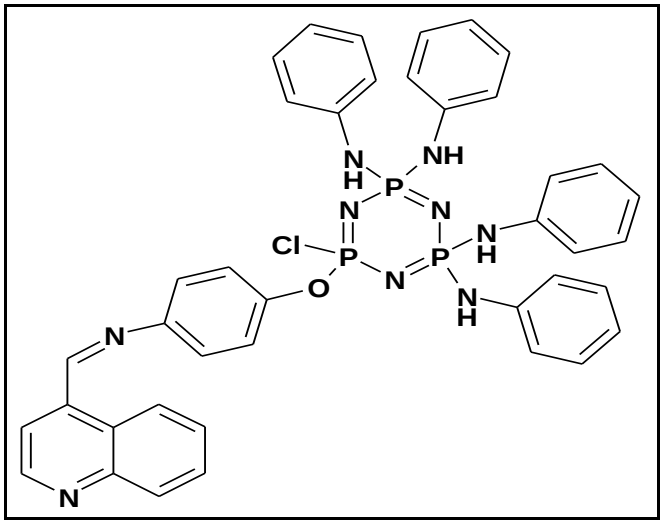
Şekil 6.28: 6 Bileşiğinin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu.

6 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) , δ= 6.9-8.9 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ= 9.1 ppm' de CH=N grubuna ait protonun rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.2 ($^2J_{PNH}$ = 9.64 Hz) ve δ=5.1 ppm'de ($^2J_{PNH}$ = 10.13 Hz) NH protonları rezonansa gelmiştir. 4 nolu bileşiğin ^1H proton NMR spektrumunda gözlenen serbest NH_2 protonlarının (δ=3.8 ppm) bu spektrumda kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 6.29).



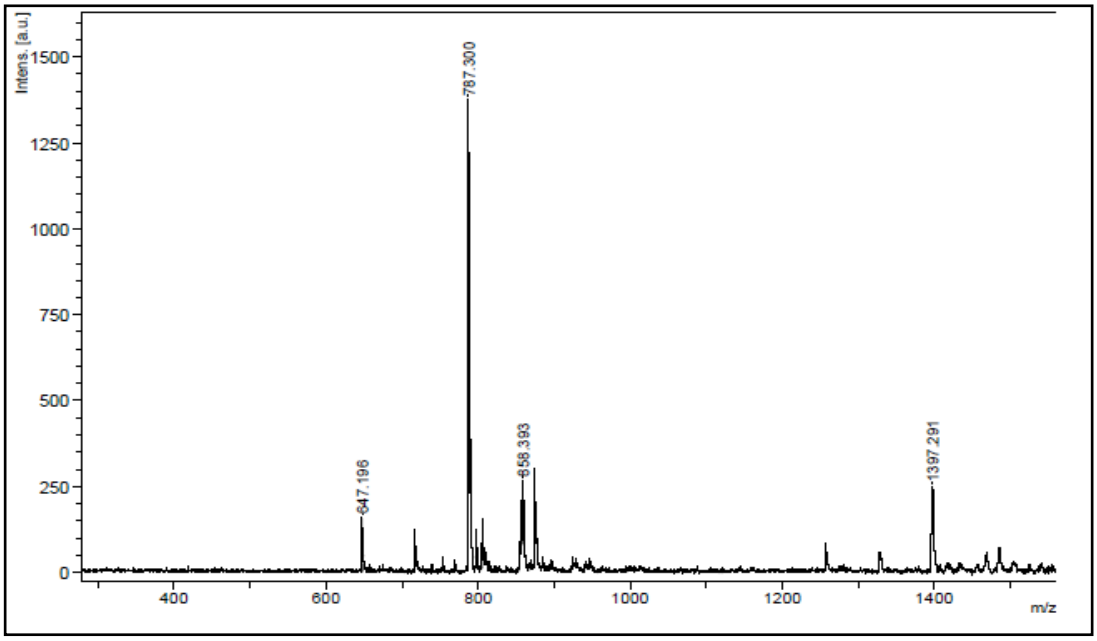
Şekil 6.29: 6 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

6.6. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi



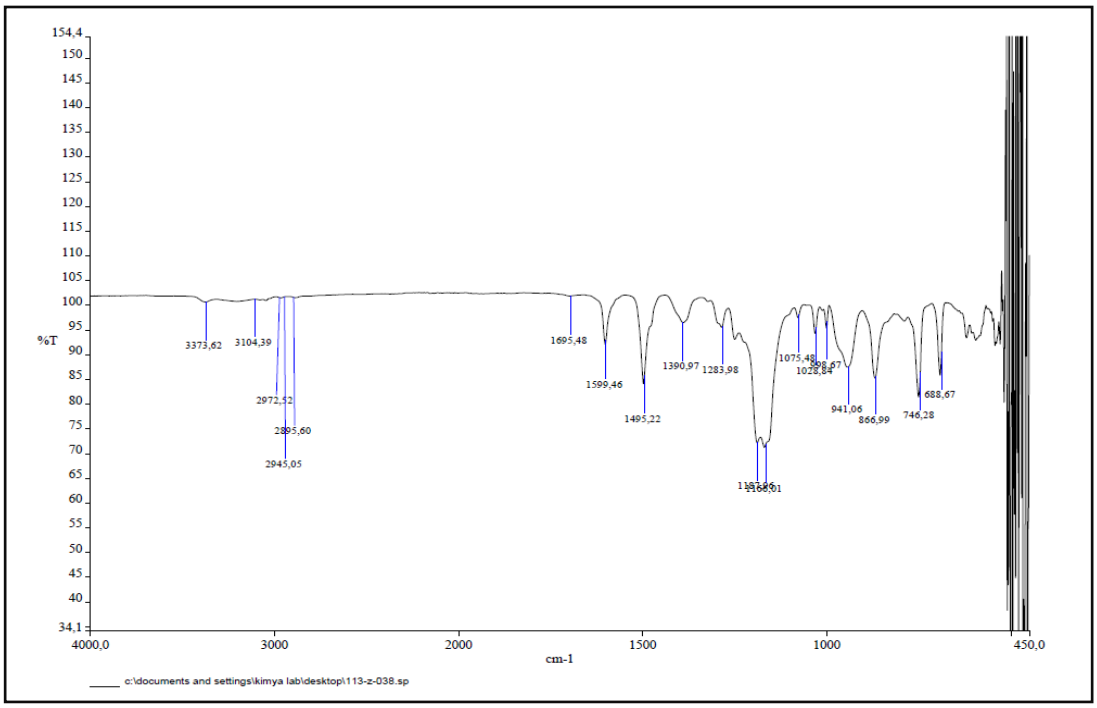
Şekil 6.30: 7 Bileşiğinin yapısı.

7 bileşiğinin MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki, 787.30 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 786.16) uyum göstermektedir (Şekil 6.31).



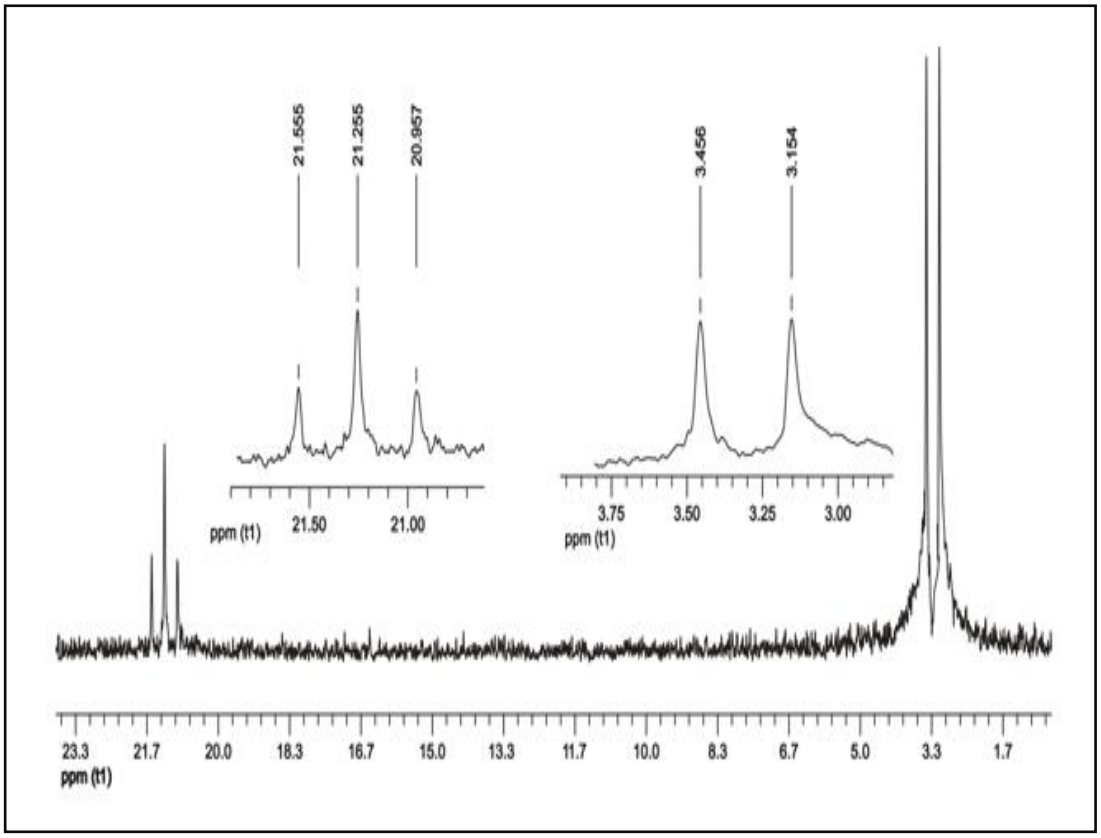
Şekil 6.31: 7 Bileşiğinin kütle spektrumu.

FT-IR νmax/cm^{-1}; 3373.62 (N-H) ; 3104.39 (Aromatik C-H gerilmesi); 2945.05 (H-CN gerilmesi) 1695.48 (C=N gerilmesi), 1599.46 (Aromatik C=C gerilmesi),1495.22 (NH gerilmesi); 1187,1160.01 (P-N gerilmesi); 1075.48 (C-N gerilmesi); 941.06 (P-OC(Aril)) (Şekil 6.32).



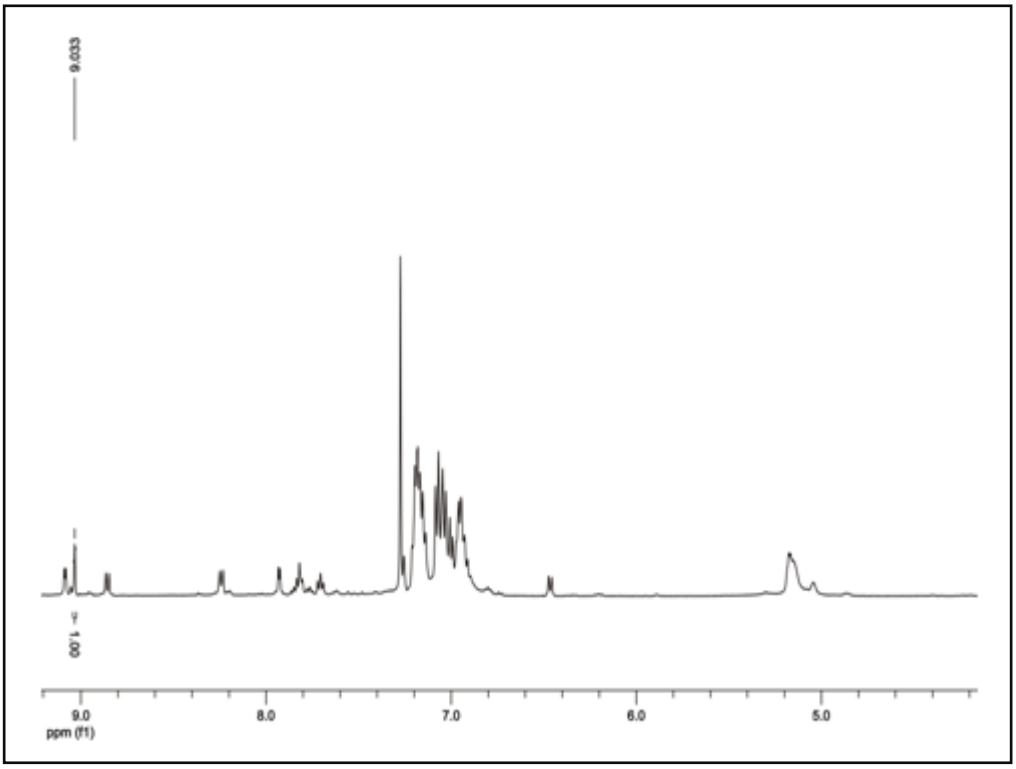
Şekil 6.32: 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

7 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (dış referans; %85'lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) AX_2 spin sisteminde olup, δ= 3.3 ppm' de $[P(NHPh)_2]$ ve δ= 21.3 ppm' de ise $[PCl(OC_{16}H_{11}N_2)]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[PCl(OC_{16}H_{11}N_2)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye ($^2J_{PNP}$= 61.1Hz) yarılmıştır. $[PCl(OC_{16}H_{11}N_2)]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(NHPh)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}$= 60.5 Hz) (Şekil 6.33).



Şekil 6.33: 7 Bileşiğinin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu.

7 bileşiğinin fosforlar ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (iç referans; TMS, $CDCl_3$, 298 K) , δ= 6.9-8.8 ppm' de aromatik karbon atomlarına ait protonların rezonansa geldiği görülmektedir. δ= 9.0 ppm' de CH=N grubuna ait protonun rezonansa geldiği görülmektedir. δ=5.2 ve δ=5.1 ppm'de NH protonları rezonansa gelmiştir. 5 nolu bileşiğin ^1H proton NMR spektrum unda gözlenen serbest NH_2 protonlarının (δ=3.8 ppm) bu spektrumda kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 6.34).



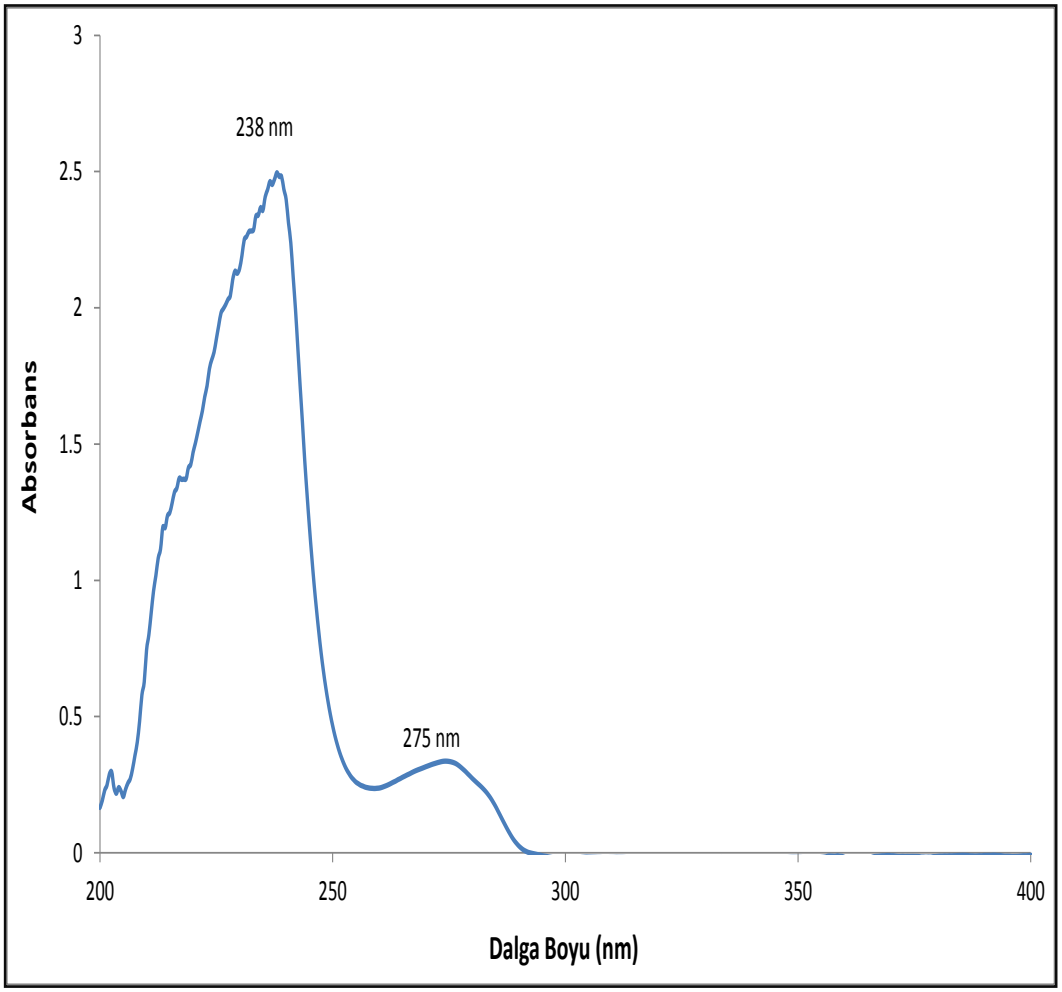
Şekil 6.34: 7 Bileşiğin fosforlar ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

7. FOTOFİZİKSEL ÖZELLİK İNCELENMESİ

Proje kapsamında sentezleri gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılan 2, 3, 4, 5, 6, 7 numaralı bileşiklerin fotofiziksel özelikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi yardımıyla incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda elde edilen spektrumlar aşağıda verilmiştir.

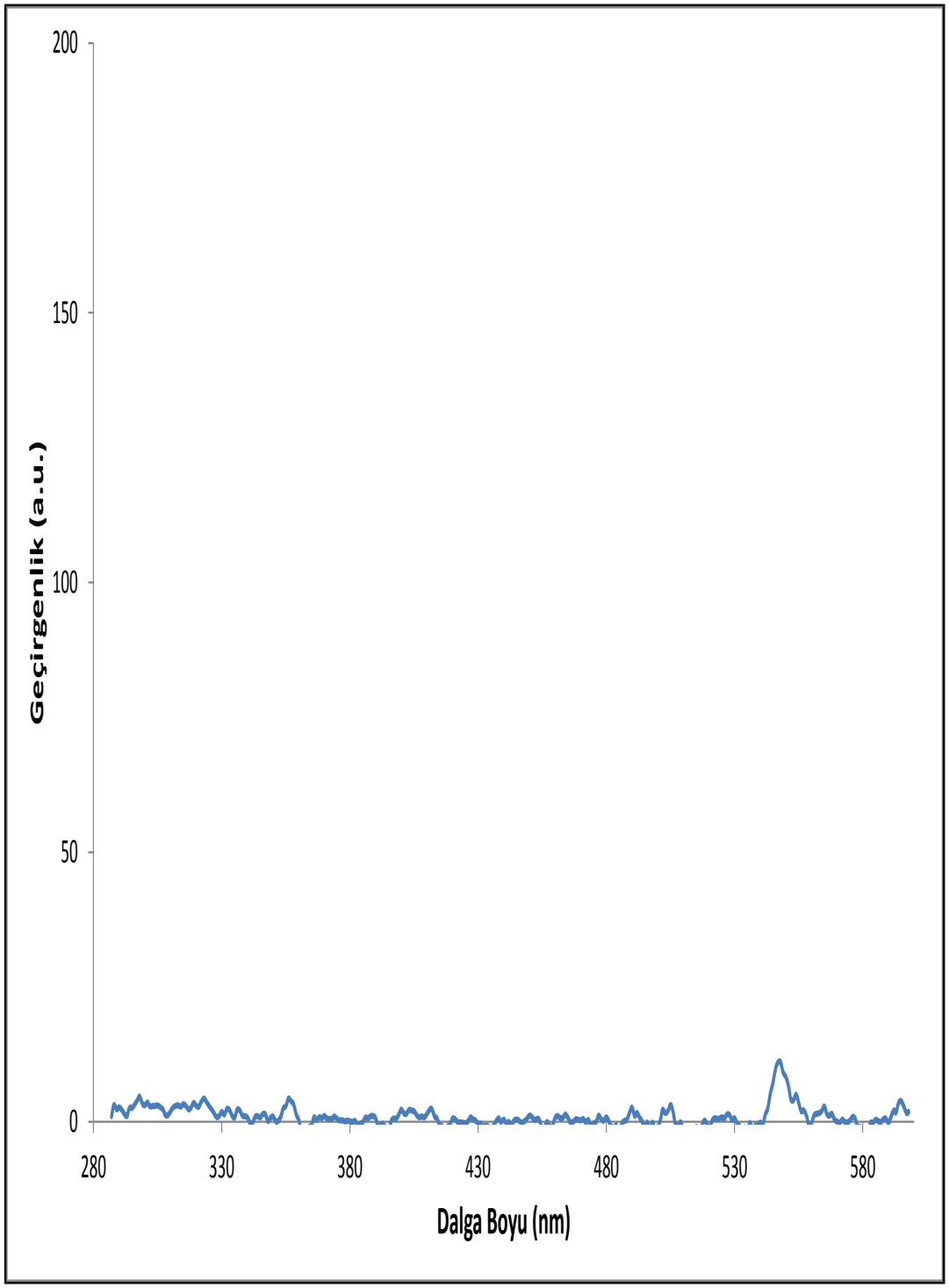
7.1. 2 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

2 numaralı bileşiğin THF içerisinde $2x10^{-4}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 238 nm ve 275 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1: 2 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu (C= $2x10^{-4}$ M).

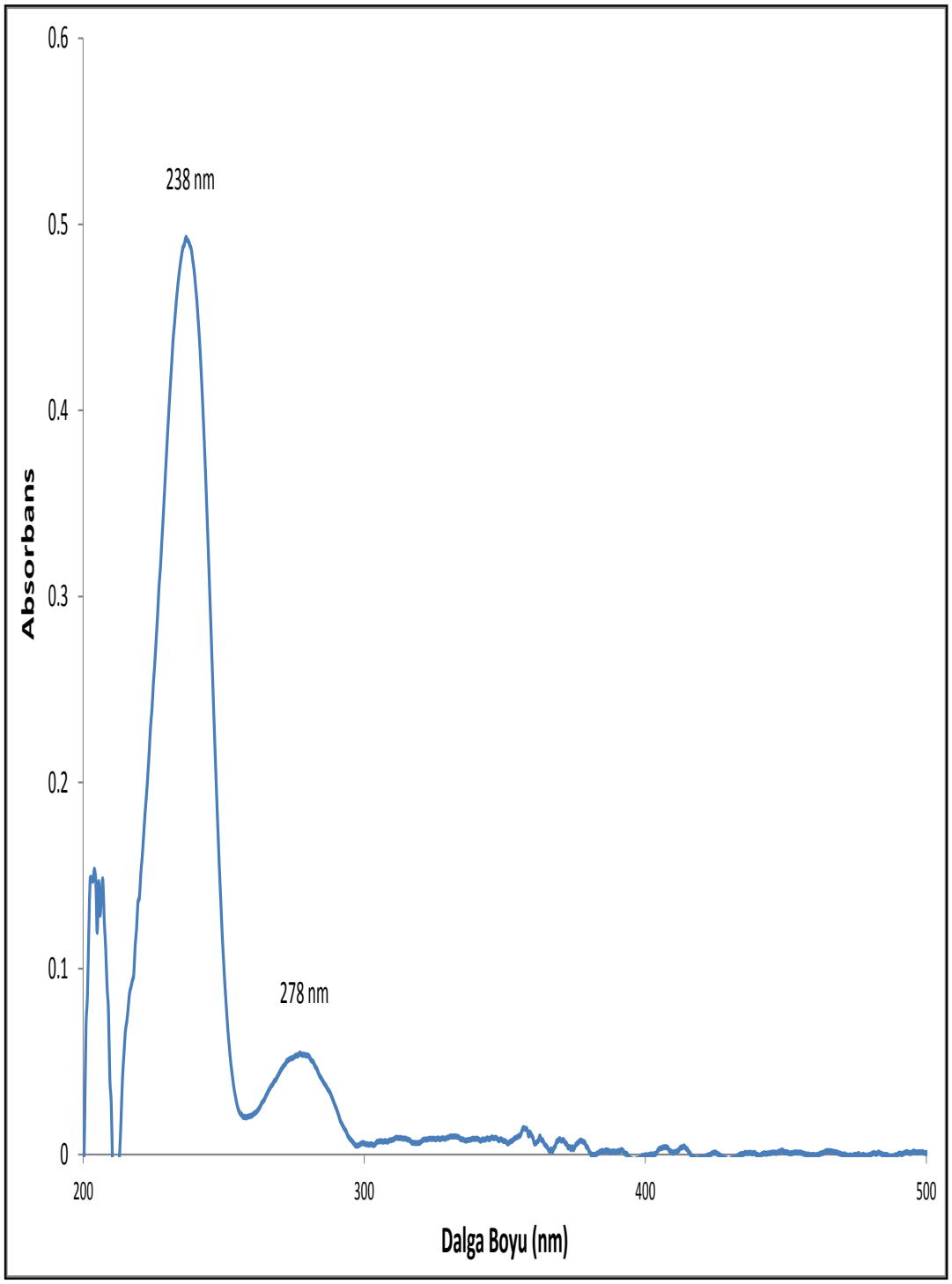
2 numaralı bileşiğin THF içerisinde $2x10^{-4}$ M'lık çözeltisinin 275 nm de uyarılması sonucunda herhangi bir emisyon piki gözlenmemiştir. Aynı zamanda bu bileşik 238 nm'de uyarıldığında da herhangi bir emisyon piki vermemiştir (Şekil 7.2).



Şekil 7.2: 2 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu ($C= 2x10^{-4}$ M).

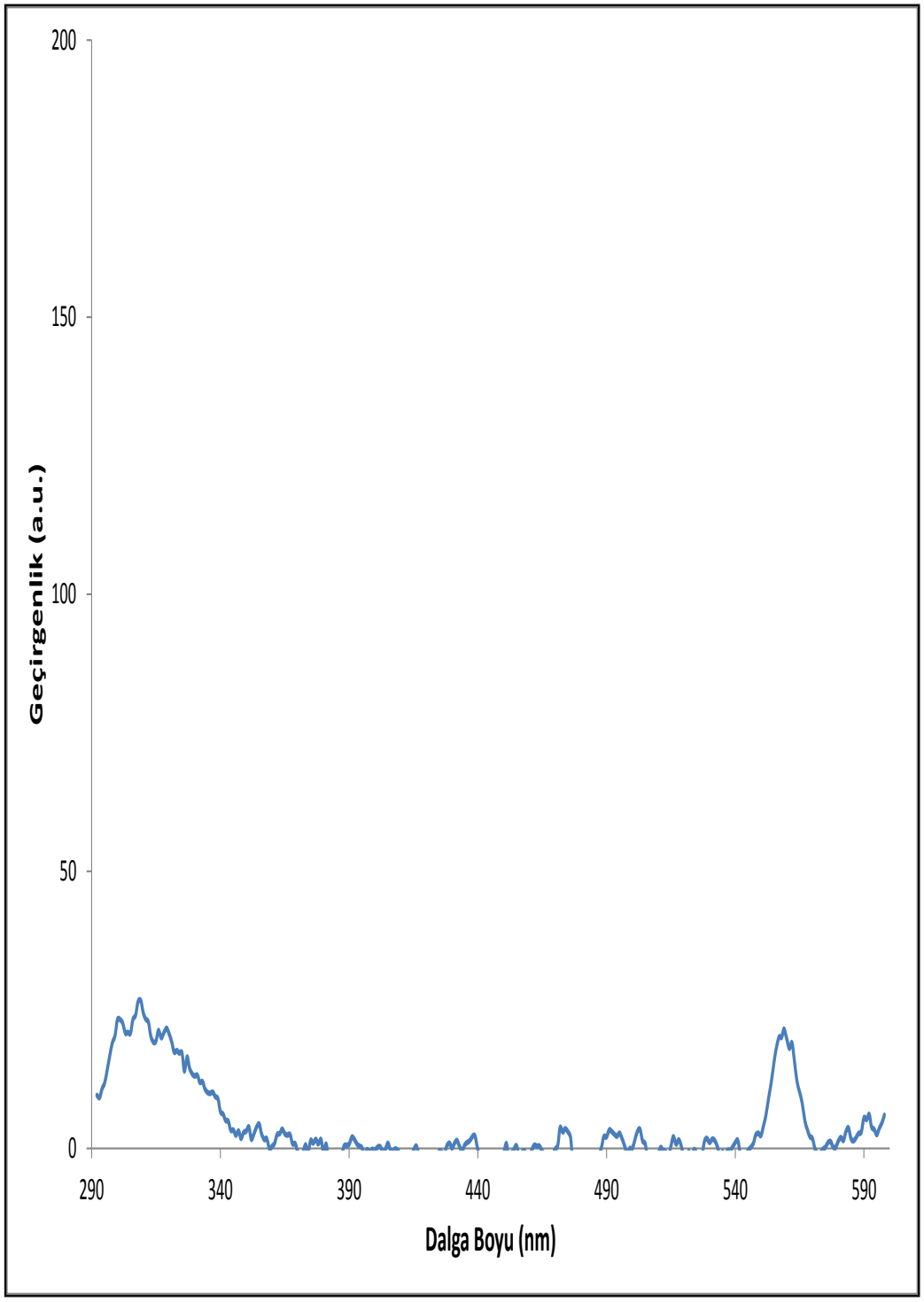
7.2. 3 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

3 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 238 nm ve 278 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3: 3 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu ($C= 1x10^{-5}$ M).

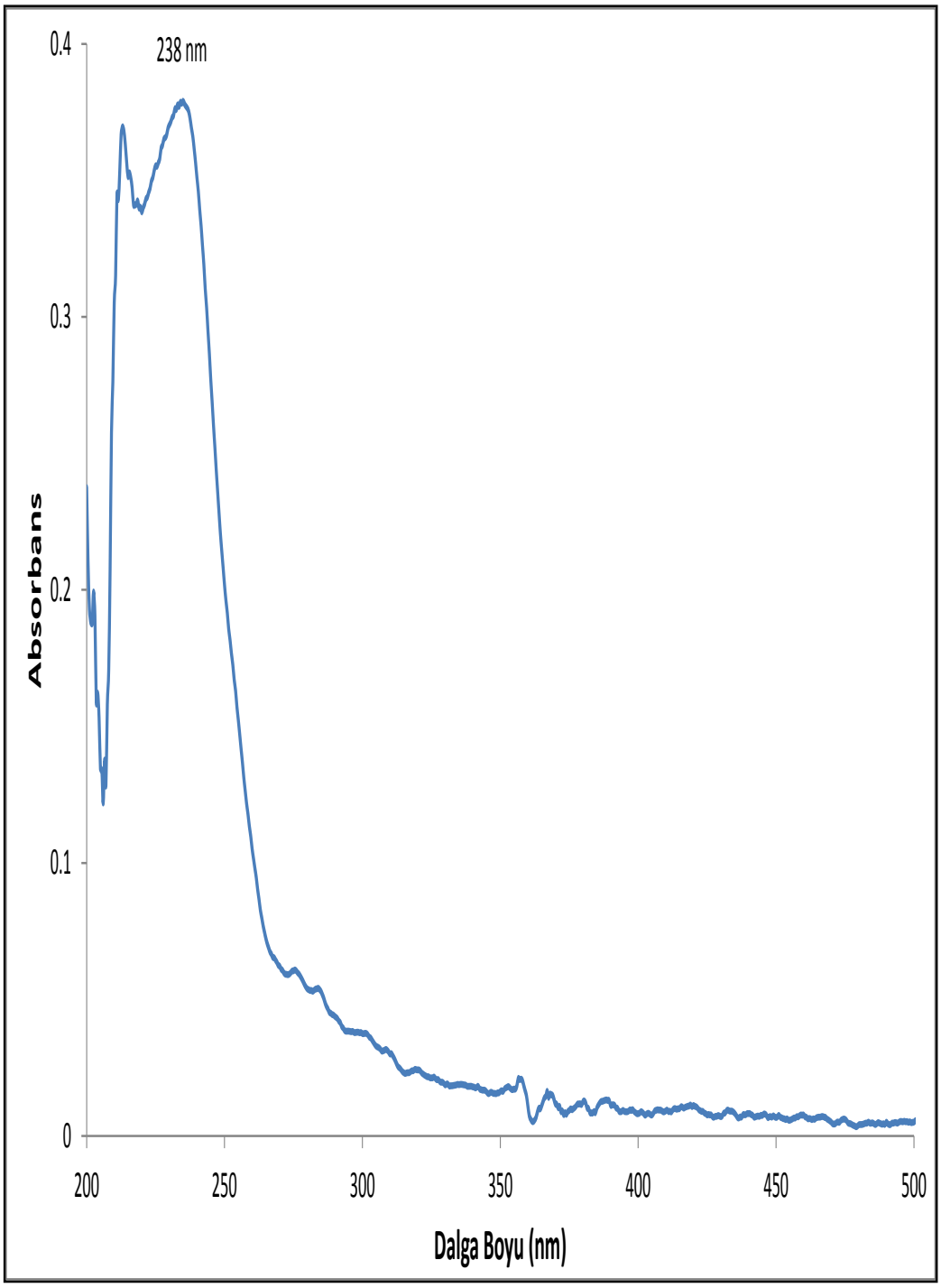
3 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinin 278 nm de uyarılması sonucunda herhangi bir emisyon piki gözlenmemiştir. Aynı zamanda bu bileşik 238 nm'de uyarıldığında da herhangi bir emisyon piki vermemiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4: 3 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu ($C= 1x10^{-5}$ M).

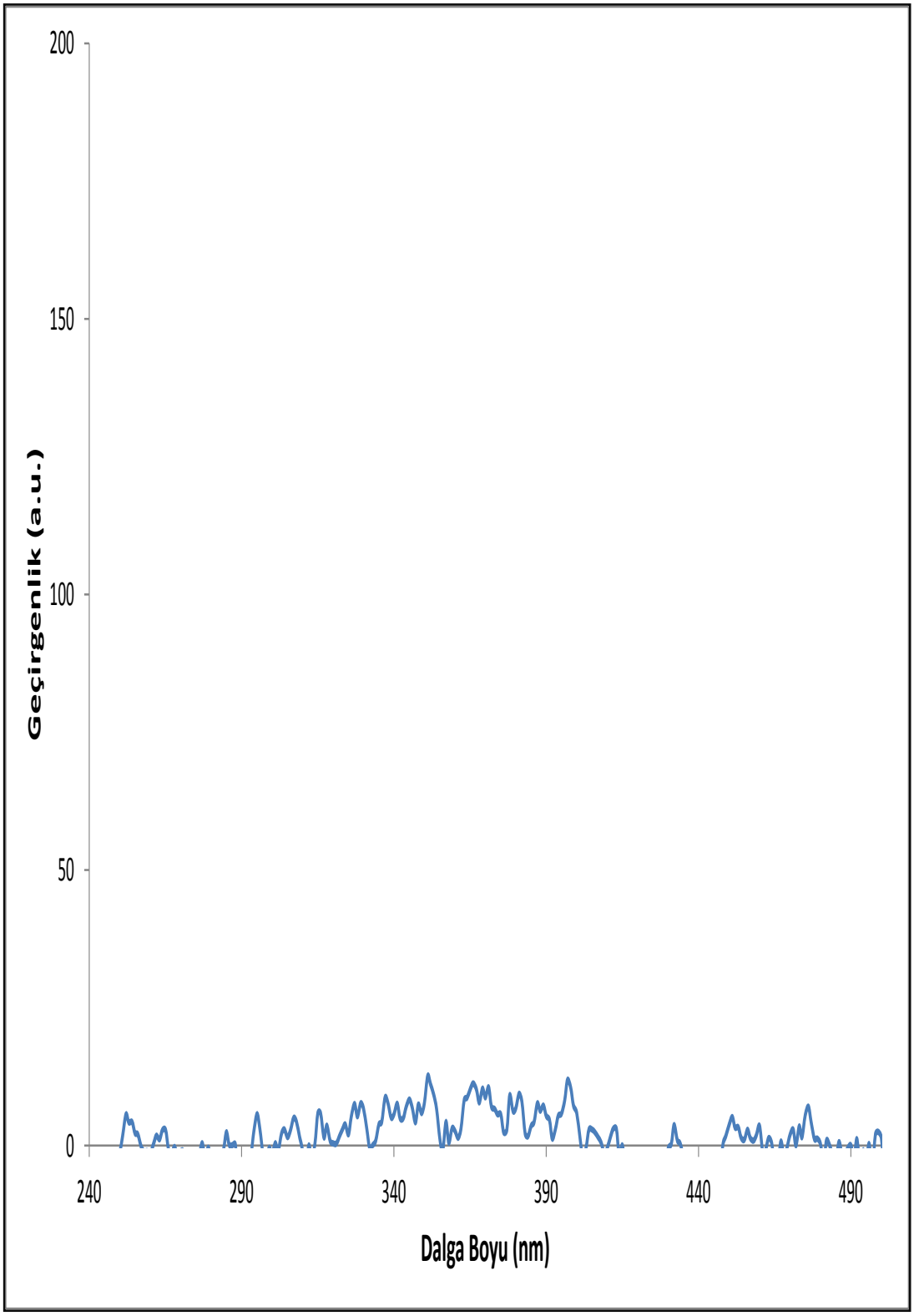
7.3. 4 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

4 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 238 nm'de absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5: 4 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu (C= $1x10^{-5}$ M).

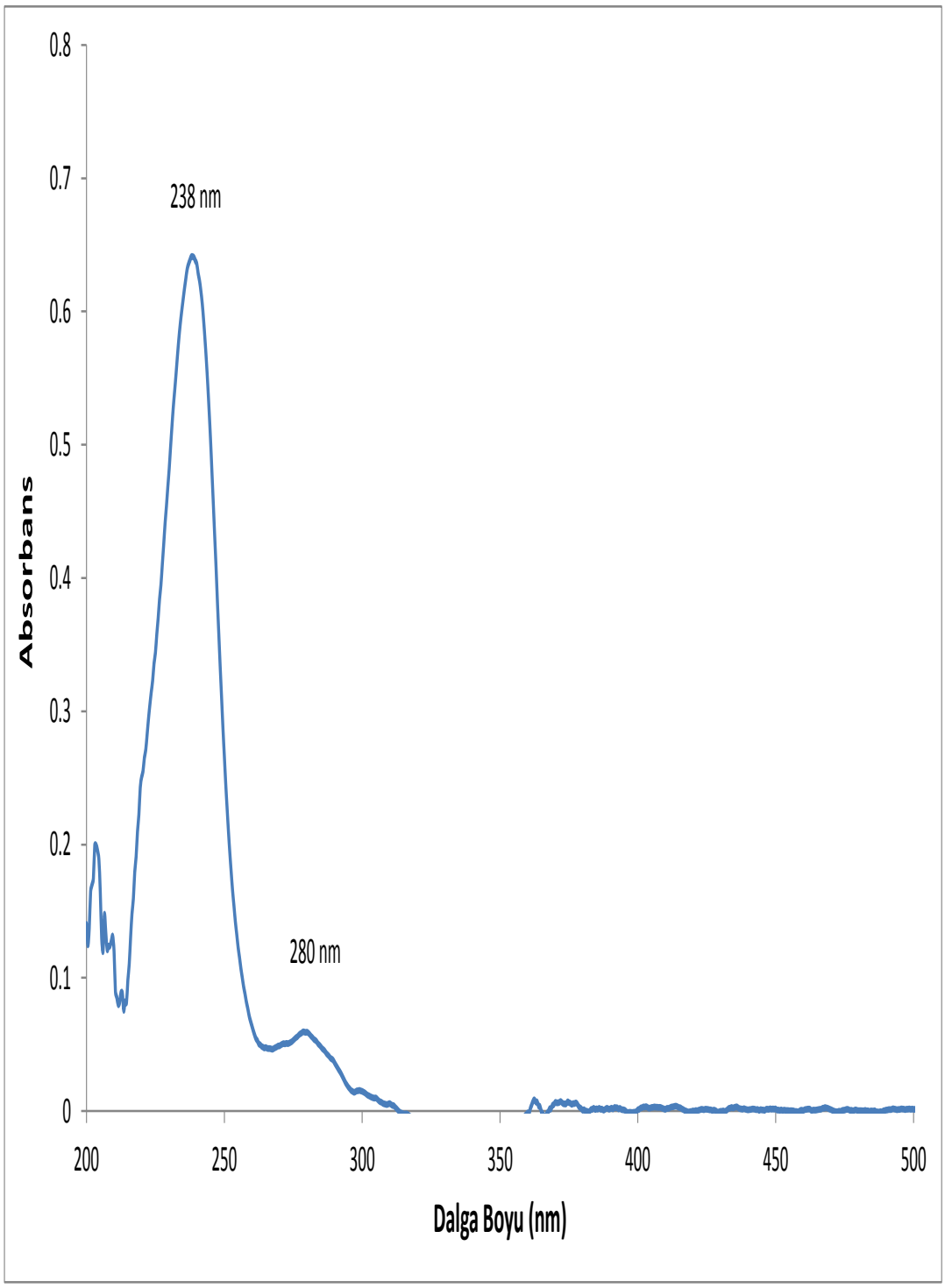
4 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinin 238 nm'de uyarılması sonucunda herhangi bir emisyon piki gözlenmemiştir (Şekil 7.6).



Şekil 7.6: 4 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu ($C= 1x10^{-5}$ M).

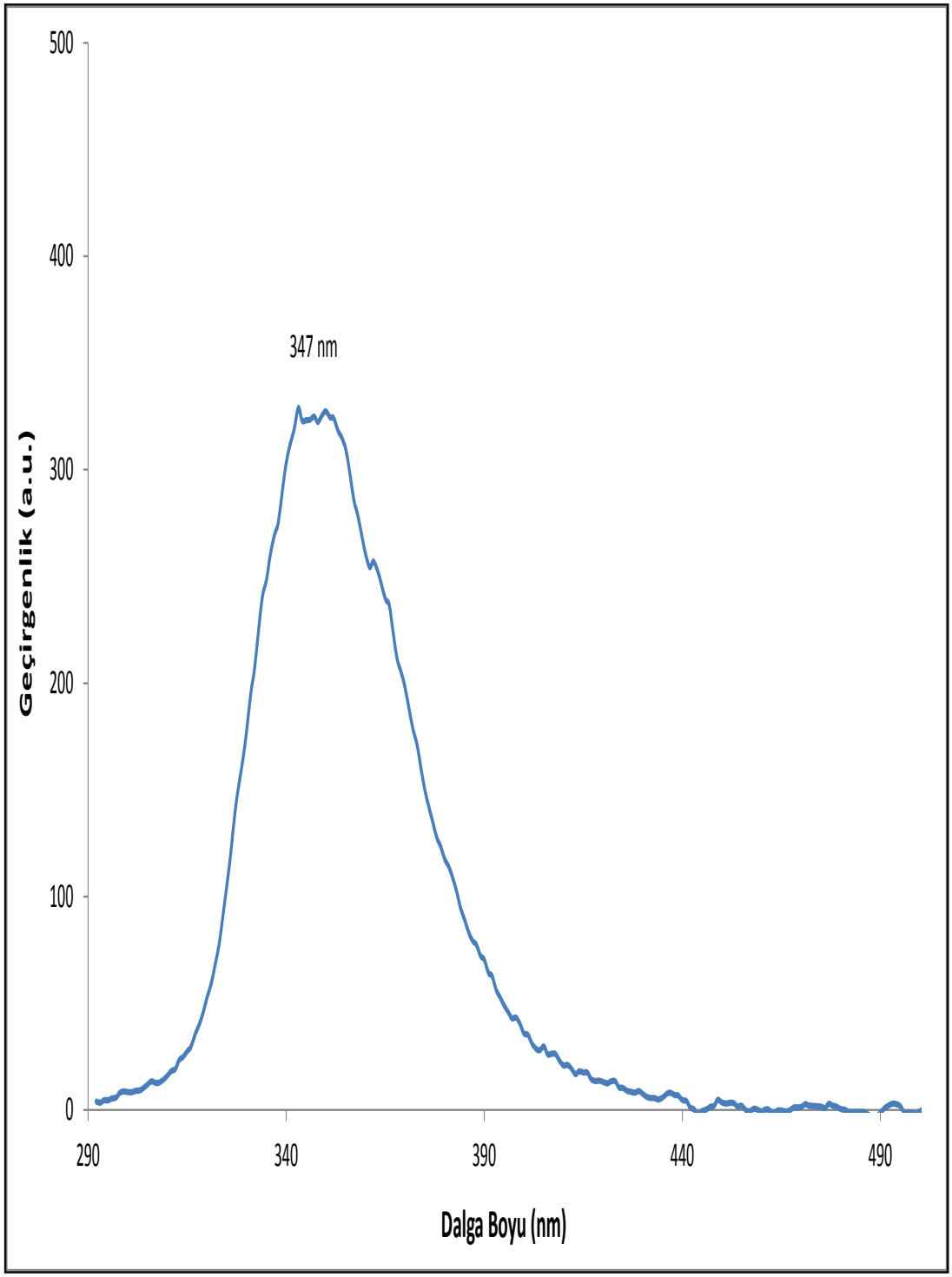
7.4. 5 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

5 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 238 nm ve 280 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.7).



Şekil 7.7: 5 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu (C= $1x10^{-5}$ M).

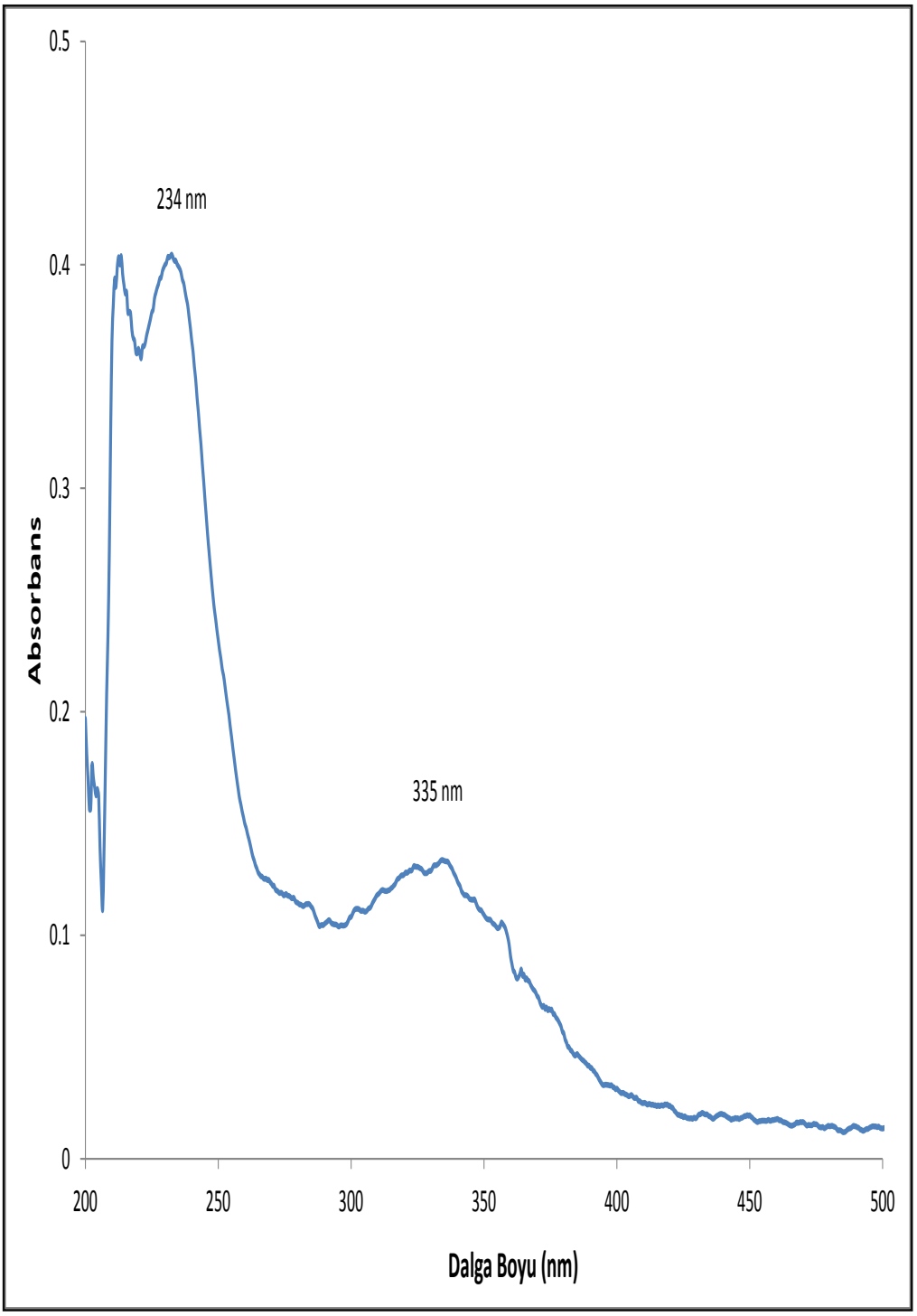
5 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinin 280 nm de uyarılması sonucunda 347 nm de emisyon piki gözlenmiştir. Aynı zamanda bu bileşik 238 nm'de uyarıldığında da yine 347 nm'de şiddeti biraz daha düşük bir emisyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.8)



Şekil 7.8: 5 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu ($C= 1x10^{-5}$ M).

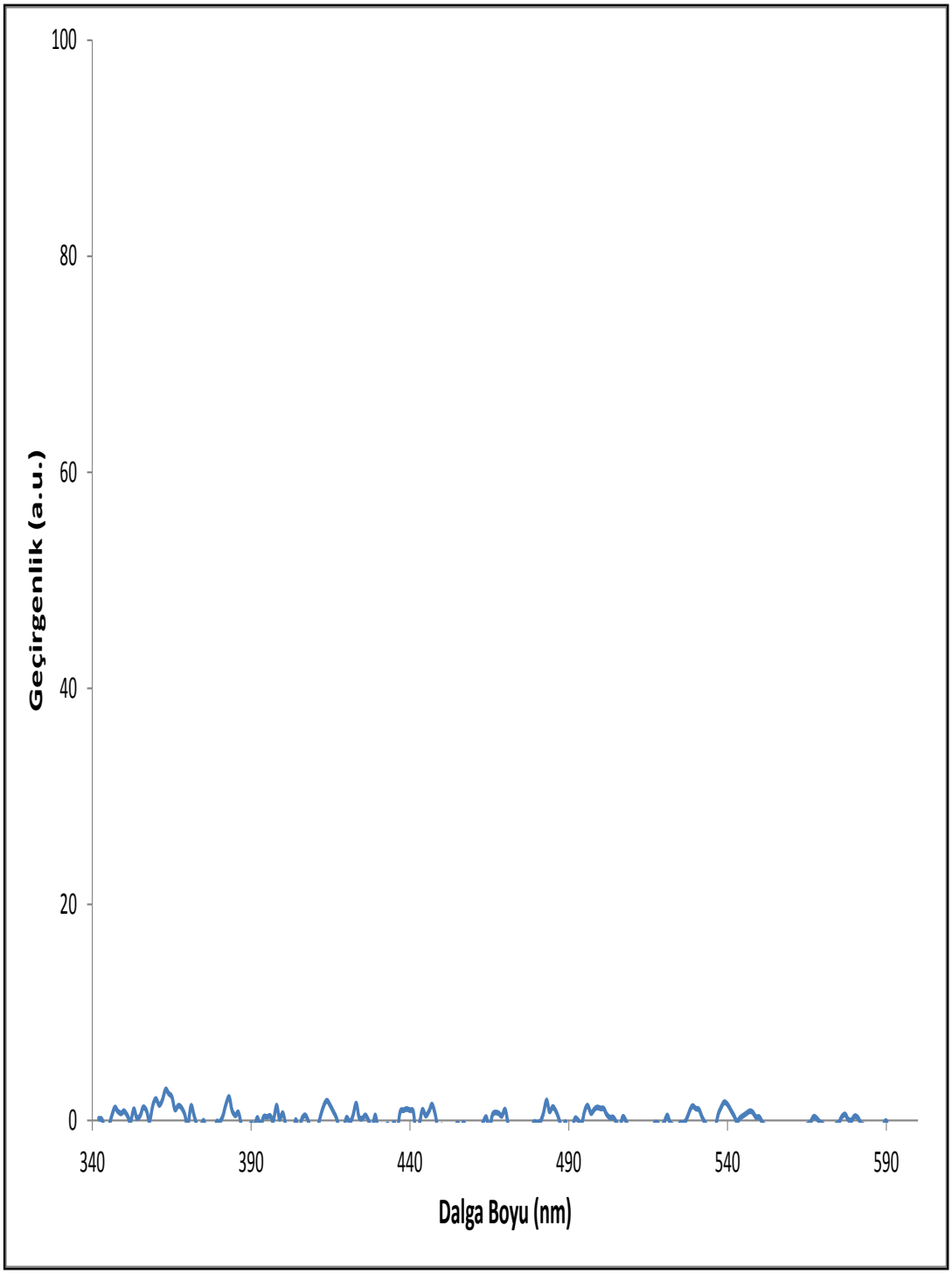
7.5. 6 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

6 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 234 nm ve 335 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9: 6 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu (C= $1x10^{-5}$ M).

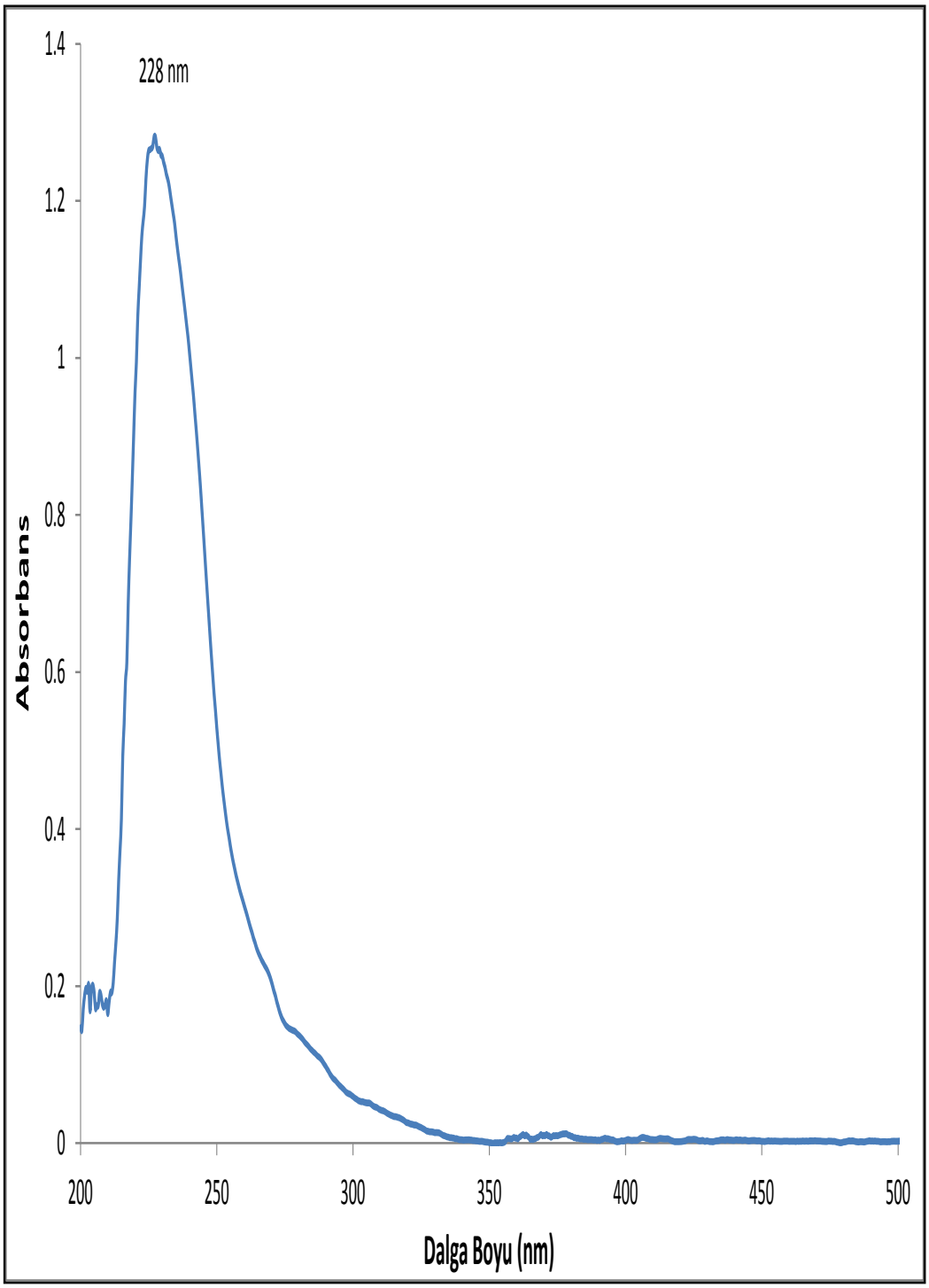
6 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinin 335 nm'de uyarılması sonucunda herhangi bir emisyon piki gözlenmemiştir. Aynı zamanda bu bileşik 234 nm'de uyarıldığında da herhangi bir emisyon piki vermemiştir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10: 6 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu ($C= 1x10^{-5}$ M).

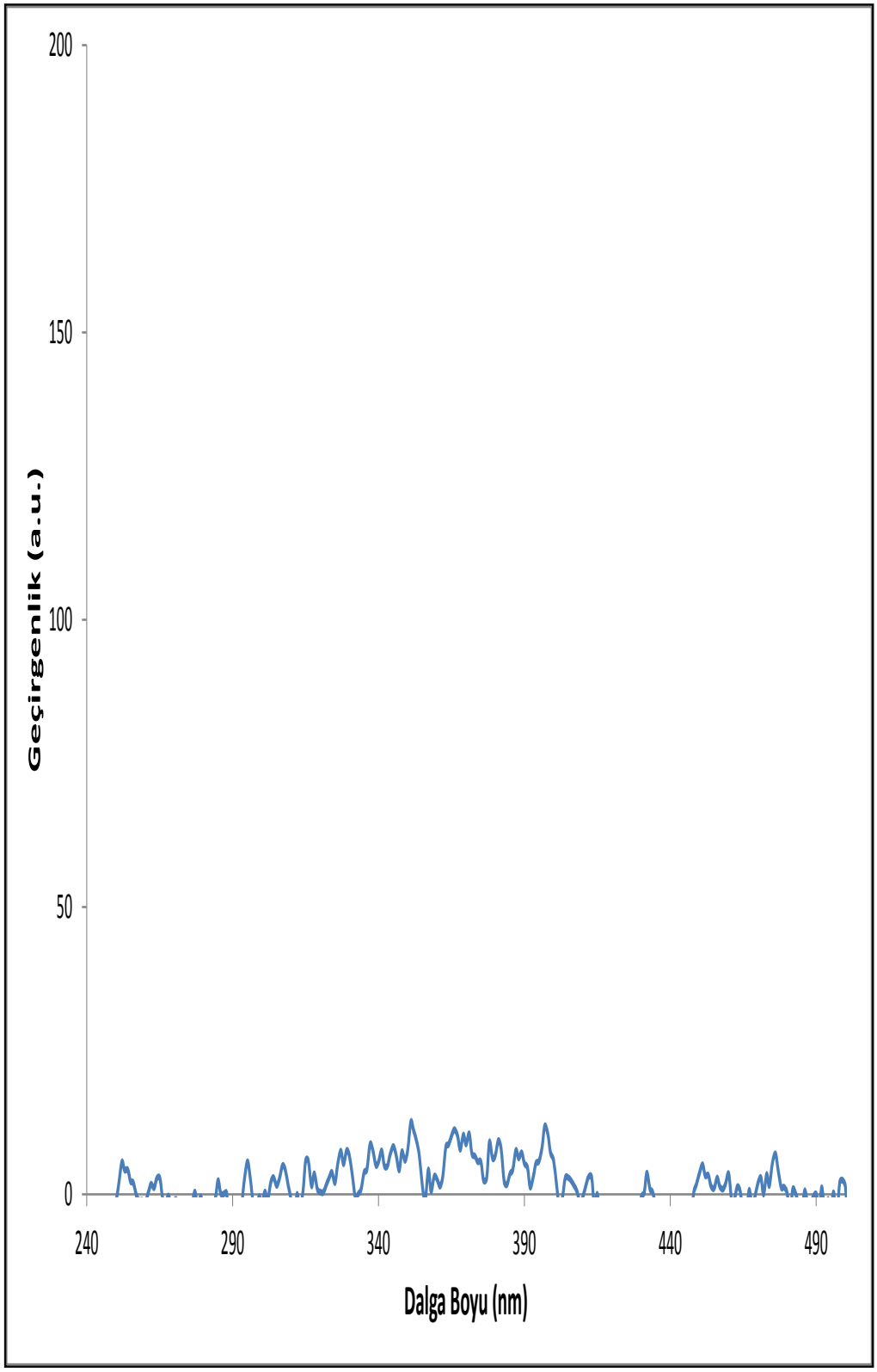
7.6. 7 Bileşiğinin Floresans İncelemesi

7 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumunda 228 nm'de absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 7.11).



Şekil 7.11: 7 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumu (C= $1x10^{-5}$ M).

7 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ M'lık çözeltisinin 228 nm'de uyarılması sonucunda herhangi bir emisyon piki gözlenmemiştir (Şekil 7.12).



Şekil 7.12: 7 Bileşiğinin THF çözeltisi içerisindeki floresans spektrumu (C= $1x10^{-5}$ M).

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez kapsamında, amin içerikli *p*-aminofenoksi sübstütüe siklotrifosfazenlerin, THF içerisinde asit katalizörlüğünde aldehitle kondenzasyon tepkimesi sonucunda Schiff bazı içeren siklotrifosfazenler sentezlendi.

İmin içerikli siklotrifosfazenler üç aşamada sentezlendi;

i) Trimer ile anilinin THF içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından; geminal bis- (2) ve tetrakis-anilino sübstitüe (3) siklotrifosfazen bileşikleri başlangıç maddeleri olarak sentezlendi.

ii) İzole edilen ve saflaştırılan (2) ve (3) bileşiklerinin *p*-aminofenol ile Cs_2CO_3 varlığında aseton içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarından sırasıyla 4 ve 5 nolu ürünler elde edildi.

iii) Son aşamada ise; 4 ve 5 bileşikleri ile 4-kinolinkarbosialdehitin THF içerisinde formik asit varlığında 1:1 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu, sırasıyla 6 ve 7 nolu bileşikler elde edildi.

Tez kapsamında sentezlenen siklofosfazen türevlerinin (2-7) yapıları; FT-IR(2, 5-7), kütle ve NMR (^{31}P, ^{1}H) spektroskopilerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Bu tez çalışmasında, yeni 4 adet siklofosfazen bileşiği (4-7) fosfazen kimyasına kazandırılmıştır.

Tez kapsamında sentezleri gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılan 2-7 numaralı bileşiklerin fotofiziksel özelikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi yardımıyla incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda elde edilen bileşiklerden sadece 5 numaralı bileşiğin THF içerisinde $1x10^{-5}$ konsantrasyonunda 347 nm'de floresans özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Benzer yapıdaki 4 bileşiğinin floresans özellik göstermezken, 5 numaralı bileşiğin floresans özellik göstermesi iki nedenle açıklanmaktadır;

i) 5 nolu bileşiğin 4 nolu bileşiğe oranla daha fazla aromatiklik içermesi,

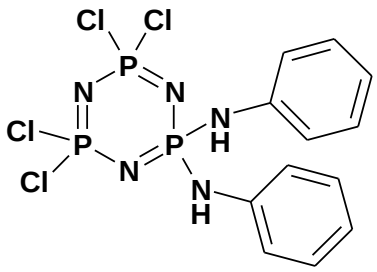
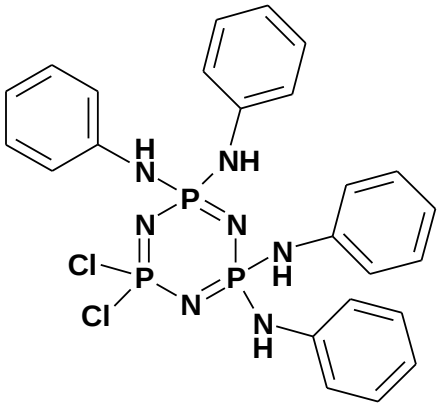
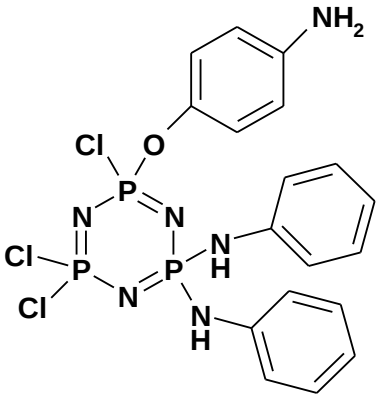
ii) 5 nolu bileşikte, fosfazen halkasının uzaysal düzenlenmesinde aromatik gruplar arası π-π elektron geçişlerinin fazla olması ve $–NH_2$ grubundaki ortaklaşmamış elektron çiftlerinin floresans spektrumundaki dalga boyunu kırmızıya doğru kaydırmasıdır.

Schiff bazı içeren 6 ve 7 nolu siklofosfazen bileşiklerinin fotofiziksel incelemeleri sonucu;

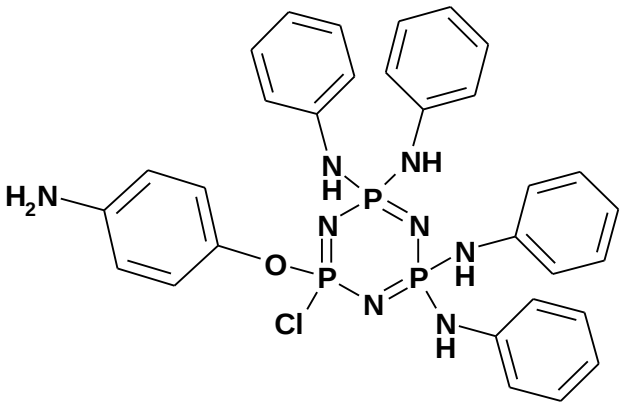
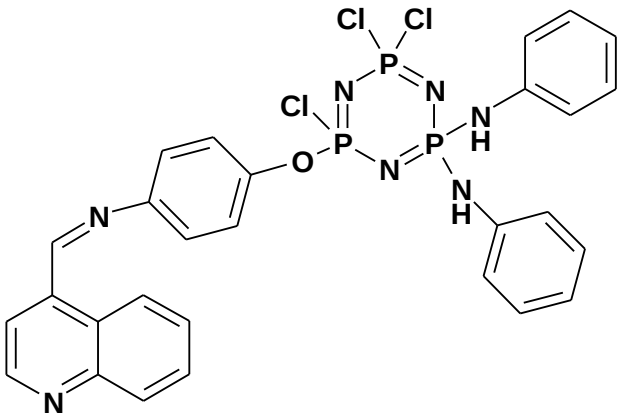
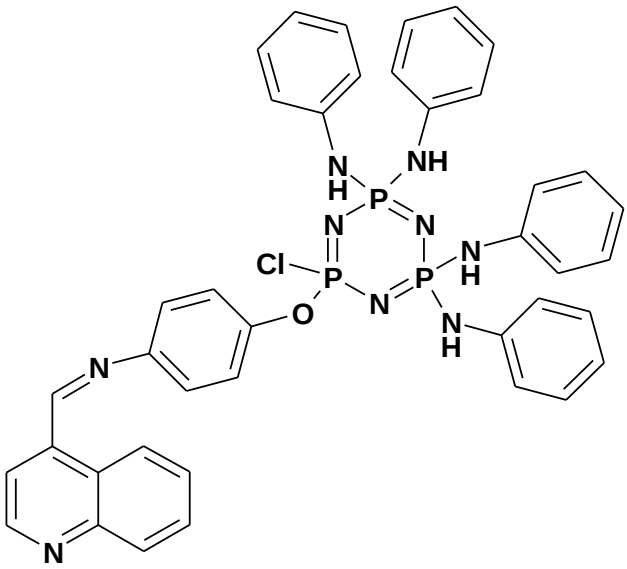
i) 6 ve 4 nolu bileşiğin floresans özellik göstermediği gözlenmiştir.

ii) 5 nolu bileşik floresans özellik gösteririken, 4-kinolinkarbosialdehit ile reaksiyonu sonucu oluşan 7 nolu bileşiğin ise foto indüklenmiş elektron transferi (P.E.T) etkisi nedeniyle floresans özellik göstermediği görülmüştür.

Tablo 8.1: Proje kapsamında sentezlenen bileşikler.

No	Bileşik Kodu	Yapısı
1	**(2)**	
2	**(3)**	
3	**(4)**	

Tablo 8.1: Devamı.

4	**(5)**	
5	**(6)**	
6	**(7)**	

KAYNAKLAR

[1] 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.

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

[3] Chandrasekhar V., Thilagar P., Krishnan V., Bickley J. F., Steiner A., (2007), ‘‘Click synthesis of fluorine-rich cyclotriphosphazene hydrazones. synthesis and supramolecular structures of $N_3P_3(N(Me)N{:}CHC_6F_5)_6$, spiro-$N_3P_3(C_{12}H_8O_2)(N(Me)N{:}CHC_6F_5)_4$, and dispiro-$N_3P_3(C_{12}H_8O_2)_2(N(Me)N{:}CHC_6F_5)_2$’’, Crystal Growth & Design, 7, 668-675.

[4] Tümer Y., Asmafiliz N., Kılıç Z., Hökelek T., Koç Y., Açık L., Yola M. L., Solak A. O., Öner Y., Dündar D., (2013), ‘‘Phosphorus-nitrogen compounds: Part 28. Syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of new phosphazenes bearing vanillinato and pendant ferrocenyl groups’’, Journal of Molecular Structure , 1049, 112-124.

[5] Jimenez J., Pintre I., Gascon E., Sanchez C., Alcala R., Cavero E., Serrano J. L., Oriol L., (2014), ‘‘Photoresponsive liquid-crystalline dendrimers based on a cyclotriphosphazene core’’, Macromolecular Chemistry and Physics, 215, 1551-1562.

[6] He L., Zhang Y., Qin Z., Lan Y., Li D., Yang R., (2013), ‘‘Study on synthesis of cyclotriphosphazene containing aminopropylsilicone functional group as flame retardant’’, Advanced Materials Research, 683, 25-29.

[7] Avaji P. G., Jadhav V. B., Cui J. X., Jun Y. J., Lee H. J., Sohn Y. S., (2013), ‘‘Synthesis and physicochemical properties of new tripodal amphiphiles bearing fatty acids as a hydrophobic group’’, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 23, 1763-1767.

[8] Machakanur S. S., Patil B. R., Naik G. N., Bakale R. P., Annie Bligh S. W., Gudasi K. B., (2014), ‘‘Synthesis, characterization and antiproliferative activity of hexa arm star shaped thiosemicarbazones derived from cyclotriphosphazene core’’, Inorganica Chimica Acta, 421, 459-464.

[9] Nishimoto T., Yasuda T., Lee S. Y., Kondo R., Adachi C., (2014), ‘‘A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs’’, Materials Horizons, 1, 264-269.

[10] Medjdoub L., Rahmouni A., Belbachir M., (2014), ‘‘Structural investigations and characterization of hexa (di´ethanolamino) cyclotriphosphazene induced by an enverermently catalyst layered called Maghnite-H+ (Algerian MMT) under suitable condition’’, Elixir International Journal, 12, 28838-28841.

[11] Sobola A. O., Watkins G. M., (2013), ‘‘Antimicrobial activity and Cu(II) complexes of schiff bases derived from ortho-aminophenol and salicylaldehyde derivatives’’, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 5, 147-154.

[12] Xiong Y., Jiang Z., Xie Y., Zhang X., Xu W., (2013), ‘‘ Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products’’, Journal of Applied Polymer Science, 127, 4352-4358.

[13] Kandasamy P., Keerthiga R., Vijayalakshmi S., Kaliyappan T., (2015), ‘‘Synthesis and liquid crystal properties of supramolecular side-chain liquid crystalline polymers containing poly(acrylic acid) ıntermolecular hydrogen bonds’’, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 606, 1-11.

[14] Kumar S., Kumari M., Dutta P. K., Koh J., (2014), ‘‘Chitosan biopolymer schiff base: Preparation, characterization, optical, and antibacterial activity’’, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 63, 173-177.

[15] Vachala S. D., Bhargavi B., (2014), ‘‘Design, synthesis and screening of novel 5-substituted-1,3,4-thiadiazol-2-amines and their Schiff bases’’, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6, 377-389.

[16] Xu B., Jiang W., Liu F., Yu Y., Dong J., (2015), ‘‘Reactivity of dinuclear copper (II) complexes with n-salicylidene glycine schiff bases as carboxylesterase models’’, International Journal of Chemical Kinetics, 47, 191-198.

[17] Dumur F., Beouch L., Tehfe M. A., Contal E., Lepeltier M., Wantz G., Graff B., Goubard F., Mayer C. R., Lalevee J., (2014), ‘‘Low-cost zinc complexes for white organic light-emitting devices’’, Thin Solid Films, 564, 351-360.

[18] Bertani R., Facchin G., Gleria M., (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, 73-82.

[19] Siwy 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, 1553-8.

[20] Özay H., Yıldız M. , Başaran D., Ünver H., (2010), ‘‘Synthesis, spectroscopic studies and antimicrobial activity of tetrakis(4-bromo-2-

formylphenoxy)cyclotriphosphazene and its ımino-amino derivatives'', Asian Journal of Chemistry, 22, 3813-3823.

[21] Khatri P. K., Suman L. J., (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, 1020–1025.

[22] 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 Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 1, 7148-7154.

[23] Öztürk A. İ., Aslan F., Ökkeş Y., Algın M., Arslan M., Mutlu H. İ., (2013), ''Synthesis, characterızatıon, and spectroscopıc properties of hexa(4-bromo-2-formyl-phenoxy)cyclotrıphosphazene and hexa(4-chloro-2-formyl-phenoxy)cyclotrıphosphazene and fully substıtuted cyclotrıphosphazene derıvatıves bearıng a schıff base at room temperature'', Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 188, 585–595.

[24] Kumar D., Guptar A. K., (1995), ''Aromatic cyclolinear phosphazene polyimides based on a novel bis-spiro-substituted cyclotriphosphazene diamine'', Macromolecules, 28, 6323-6329.

[25] Tarassoli A., Sedaghat T., Ansari Z., (2014), ''Surface Functionalization of phosphazenenanosphere derivatives by schiff-base-assisted metal complexes through a Si-spacer'', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2287-2291.

[26] Dubois P., Coulembier O., Raquez J., (2009), ''Handbook of Ring-Opening Polymerization'', 16th Edition, Wıley-Vch Verlag Gmbh.

[27] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), ''XXVII. On chlorophosphuret of nitrojen, and its products of decomposition'', Journal of the chemical Society, 17, 225-237.

[28] Schenck R., Romer G., (1924), ''Phosphonitrile chloride and its reactions'', Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen, 57, 1343-55 .

[29] Emsley J. W., Udy P. B., (1971), ''Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides'', Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical, 5, 768-72.

[30] Meyer K. H., Lotmar W., Parkow G. W., (1936), ''Sur le chlorune de poly-phosphornitrile, caoutehouc inorganique'', Helvetica Chimica Acta, 19, 930-948.

[31] Brockway L. O., Bright W. M., (1943), ‘‘The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, $P_3N_3Cl_6$’’, Journal of the American Chemical Society, 65, 1551-1554.

[32] Breza M., (2000), ‘‘On bonding in cyclic triphosphazenes’’, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 505, 169-177.

[33] Audrieth L. F., Steinman R., Toy A. D. F., (1943), ‘‘The phosphonitrilic chlorides and their derivatives’’, Chemical Reviews, 32, 109-33.

[34] Bartlett S. W., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., İbisoglu H., Kilic A., Shaw R. A., Ün İ., (2006), ‘‘Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 7. Relationships between physical properties, electron densities, reaction mechanisms and hydrogen-bonding motifs of $N_3P_3Cl_{(6-n)}(NHBut)_n$ derivatives’’, Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, 62, 321-329.

[35] Mıtchell S. C., Waring R. H., (2012), ‘‘Aminophenols’’, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 3, 59-77.

[36] Holmes D. R., Powell, H. M., (1953), ‘‘The Crystal Structure of 4-iso-Propylidene-Aminophenol’’, Acta Crystallographica, 6, 256- 259.

[37] Posokhov Y., Kuş M., Biner H., Gümüş M. K., Tuğcu F. T., Aydemir E., Kaban Ş., İçli S., (2004), ‘‘Spectral properties and complex formation with Cu^{2+} ions of 2- and 4-(N-arylimino)-quinolines’’, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161, 247–254.

[38] Ramsey V. G., Baldwin W. E., . Tipson R. S., (1947), ‘‘Studies in the Quinoline Series. VI. Synthesis of Certain 4-Substituted Quinoline Derivatives’’, Journal of the American Chemical Society, 69, 67-70.

[39] Masujiro K., (1949), ‘‘Preparation of heterocyclic ammonium salt dyes. XI. Preparation of anil and anilino dyes from aromatic heterocyclic ammonium salts’’, Yakugaku Zasshi, 69, 240-243.

[40] Desaı B., Shaw R. A., Smith B. C., (1970), ‘‘Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXX1.l Reactions of Hexachlorocyclotriphospharatriene with Aniline’’, Journal of the Chemical Society 12, 2023-2025.

[41] Ganapathiappan S., Krishnamurthy S. S., (1987), ‘‘Studies of Phosphazenes. Part 30. Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene with Aromatic Primary Amines: Interplay of Geminal and Non-geminal Modes of Chlorine Replacement’’, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 3, 579-584.

[42] Bezoari M. D., (1989), ‘‘Aminophenoxy phosphazenes useful as flame retardants for polymers, and a process for producing them’’, U.S. Patent, 4864047 A 19890905.

[43] Carriedo G. A., Martinez J. I. F., Alonso F. J. G., Gonzalez E. R., Soto A. P., (2002), ‘‘The reaction of poly(chlorophosphazene)s with *p*-aminophenol Specific Formation of aminophosphazenes with Terminal OH Groups and Aryloxyphosphazenes with terminal NH_2 Groups’’, European Journal of Inorganic Chemistry, 6, 1502-1510.

[44] Kwon S. K., (2000), ‘‘Synthesis of water-soluble methoxy ethoxy-amino aryloxy cosubstituted polyphosphazenes as carrier molecules for bioactive agents’’, Bulletin of the Korean Chemical Society, 21, 969-972.

[45] Jiang P., Gu X., Zhang S., Sun J., Wu S., Zhao Q., (2014), ‘‘Syntheses and Characterization of Four Phosphaphenanthrene and Phosphazene-based Flame Retardants’’, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 189, 1811- 1822.

[46] Allcock H. A., Austin P. E., Rakowsky T. F., (1981), ‘‘Diazo Coupling Reactions with Poly(organophosphazenes)’’, Macromolecules, 14, 1622-1625.

[47] Wu X., Fang C., Cheng X., Cao D., Liu Z., Wang M., Wang Z., (2002), ‘‘Fluoroscence phenomena of hexakis(4-aminophenoxy)cyclotriphosphazene’’, Journal of Materails Science Letters, 21, 1767-1768.

[48] Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A., (1984), ‘‘Fire- and heat-resistant polymer based on maleimido-substituted 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetrakis(4-aminophenoxy)cyclotriphosphazene’’, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 22, 1141- 1151.

[49] Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A., (1984), ‘‘High-strength fire- and heat-resistant imide resins containing cyclotriphosphazene and hexafluoroisopropylidene groups’’, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 22, 927-943.

[50] Kumar D., Clair Terry L., (1992), ‘‘Novel aminoaryloxycyclotriphosphazene polymer precursors and intermediates: solvent dependent synthesis and characterization’’, Polyhedron, 11, 1671-1678.

[51] Kumar D., Guptar A. K., (1995), ‘‘Aromatic Cyclolinear Phosphazene Polyimides Based on a Novel Bis-Spiro-Substituted Cyclotriphosphazene Diamine’’, Macromolecules, 28, 6323-6329.

[52] Levchik S. V., Camino G., Luda M. P., Costa L., Lindsay A., Stevenson D., (1998), ‘‘Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. I. Alkyl-aminoaryl ethers’’, Journal of Applied Polymer Science, 67, 461-472.

[53] Gu X., Wei H., Huang X., Tang X., (2010), ‘‘Synthesis and Characterization of a Novel Curing Agent for Epoxy Resin Based on Phosphazene Derivatives’’, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47, 828–832.

[54] Özen F., Koran K., Aslan F., Arslan M., (2014), ‘‘Hekza-(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen’in schiff bazı türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu’’, European Journal of Science and Technology 1, 3, 69-75.

[55] Aslan F., Demirpence Z., Tatsiz R., Turkmen H., Ozturk A. İ., Arslan M., (2008), ‘‘The synthesis, characterization and photophysical properties of some new cyclotriphosphazene derivatives bearing Schiff base’’, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 634, 1140-1144.

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

[57] Thilagar P., Sudhakar P., Swamy P. C. A., Mukherjee S., (2012), ‘‘Synthesis and spectral characterization of cyclotriphosphazene based 18-membered macrocycles’’, Inorganica Chimica Acta, 390, 163–166.

[58] Tümer Y., Yüksektepe C., Bati H., Çaliskan 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, 2449-2454.

[59] Sıwy M., Sek D., Kaczmarczyk B., Wietrzyk J., Nasulewıcz A., Opolskı A., Jaroszewicz I., Pelczyn M., Nevozhay D., (2006), ‘‘Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy) cyclotriphosphazene Derivatives’’, Journal of Medicinal Chemistry, 49, 806-810.

[60] Moriya K., Masuda T., Suzuki T., Yano S., Kajiwara M., (1998), ‘‘Liquid crystalline phase transition in hexakis(4-(N-(4'-alkoxyphenyl)iminomethyl) phenoxy)cyclotriphosphazene’’, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals, 318, 267-277.

[61] He Q., Dai H., Tan X., Cheng X., Liu F., Tschierskec C., (2013), ‘‘Synthesis and characterization of room temperature columnar mesogens of cyclotriphosphazene with Schiff base units’’, Journal of Materials Chemistry C, 1, 7148-7154.

[62] Wu X., Liu S. Z., Tian D. T., Qiu J. J., Liu C. M., (2011), ‘‘Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines’’, 52, 1004-1012.

[63] 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, 3813-3823.

[64] Allcock H. R., Connoly M. S., Sisko S. T., Shali S., (1988), ‘‘Effects of Organic Side Group Structures on the Properties of , Poly(organophosphazenes)’’, Macromolecules, 21, 323-334.

[65] Öztürk A. İ., Aslan F., Yılmaz Ö., Algın M., Arslan M., Mutlu H. İ., (2013), ‘‘Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of Hexa(4-bromo-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and Hexa(4-chloro-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene and Fully Substituted Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room Temperature’’, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 188, 585-595.

[66] Allcock H. R., Austin P. E., (1981), ‘‘Schiff Base Coupling of Cyclic and High-Polymeric Phosphazenes to Aldehydes and Amines: Chemotherapeutic Models’’, Macromolecules, 14, 1616-1622.

[67] Khatri P. K., Suman L. J., (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, 1020–1025.

[68] Odabaşoğlu M., Turgut G., Karaer H., (1999), ‘‘Preparation and Characterization Of Chromophor Group Containing Cyclotrıphosphazenes: I imino Chromophor carrying some Cyclotriphosphazenes’’, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 52, 9-25.

[69] Bertani R., Facchin G., Gleria M., (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, 73-82.

[70] Launay N., Camide A. M., Majoral J. P., (1997), ‘‘Synthesis of bowl shaped dendrimers from 1 to generation 8’’, Journal of Organometallic Chemistry, 529, 51-58.

[71] Maraval V., Caminade A. M., Majoral J. P., Blais J. C., (2003), ‘‘Dendrimer design: How to circumvent the dilemma of a reduction of steps or an increase of function multiplicity?’’, Angewandte Chemie, International Edition, 42, 1822-1826.

[72] Lazniewska J., Milowska K., Zablocka M., Mignani S., Caminade A. M., Majoral J. P., Bryszewska M., Gabryelak T., (2013), ‘‘Mechanism of Cationic Phosphorus Dendrimer Toxicity against Murine Neural Cell Lines’’, Molecular Pharmaceutics, 10, 3484-3496.

[73] 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.

ÖZGEÇMİŞ

Ali Metin GÜZEL 1990 yılında İstanbul/Kartal'da doğdu. 2009 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında tamamlayarak, aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2012-2013 Dow Türkiye Kimya Sanayi ve Tic. Ltd. Şti. firmasında stajyer olarak çalıştı. 2013-2014 yılları arasında Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumunda proje asistanı olarak görev aldı.