

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARİLOKSİ TÜREVİ DENDRİMERİK**  
**SİKLOFOSFAZENLERİN SENTEZİ, TERMAL**  
**VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Bünyemin ÇOŞUT**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2012**



**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARİLOKSİ TÜREVİ DENDRİMERİK**  
**SİKLOFOSFAZENLERİN SENTEZİ, TERMAL**  
**VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Bünyemin ÇOŞUT**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT**

**GEBZE**  
**2012**



## DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2012 tarih ve 2012/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/02/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bünyemin ÇOŞUT'un tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. SERKAN YEŞİLOT

ÜYE

: Prof.Dr.ZEYNEL KILIÇ

ÜYE

: Prof.Dr.ADEM KILIÇ

ÜYE

:Prof.Dr.SERAP BEŞLİ

ÜYE

:Doç.Dr.MAHMUT DURMUŞ

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI: ARİLOKSİ TÜREVİ DENDRİMERİK SİKLOFOSFAZENLERİN SENTEZİ, TERMAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**  
**YAZAR ADI: BÜNYEMİN ÇOŞUT**

Fosfazen kimyasında, organik ve inorganik yan dal içeren fosfazen bileşiklerinin sentezlendiği birçok çalışma olmasına rağmen hem çekirdekte hemde yan dallarda fosfazen bileşiği içeren dendrimerik ve polimerik bileşikler yok denecek kadar azdır. Tez çalışmasında hem çekirdekte hem de yan dallarda fosfazen bileşiği içeren ariloksi türevi dendrimerik ve polimerik siklofosfazen bileşiklerinin sentezi ve yapı aydınlatma çalışmaları gerçekleştirilip termal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak, hidroksil grubu içeren fenoksisiklotrifosfazatrien (**5**, **7** ve **9**) bileşikleri ile pentafenoksiklorosiklotrifosfazatrien (**1**) bileşiğinin reaksiyonları sonucunda dendrimerik (**D2**, **D3** ve **D4**) fosfazen bileşikleri sentezlendi. İkinci olarak hekzafenoksi siklofosfazenil (**5**) bileşiğinin sırasıyla heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer), ve poli(diklorofosfazen),  $(\text{NPCl}_2)_n$  ile reaksiyonu sonucu dendrimerik (**D5** ve **D6**) ve polimerik (**D1-P**) bileşikler sentezlendi. Üçüncü olarak da, **12** bileşiğinin,  $[(\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_5\text{OPhO}(\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_5\text{OPhOH}))]$ , sırasıyla heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) ile reaksiyonu sonucu dendrimerik bileşikler (**D7** ve **D8**) sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, ESI ve MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan bütün oligomerik, dendrimerik ve polimerik bileşiklerinin termal ve fotofiziksel özellikleri incelendi.

## SUMMARY

### TITLE OF THESIS: THE SYNTHESIS, THERMAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF ARYLOXY SUBSTITUTED DENDRIMERIC PHOSHAZENES

**AUTHOR: BÜNYEMİN ÇOŞUT**

In phosphazene chemistry, there are many examples of organic or inorganic side group bearing cyclophosphazenes or polyphosphazenes. However, there are limited examples of cyclophosphazenes and polyphosphazenes or organic polymers that bears organic group substituted cyclophosphazene ring as side group. Hence, in this thesis we reported the synthesis of aryloxy derivative oligomeric, dendrimeric and polymeric cyclic phosphazene bearing hexaphenoxycyclotriphosphazenenyl groups and their thermal and photophysical properties were investigated.

Firstly, we describe the synthesis of hydroxy substituted phenoxycyclotriphosphazene (**5**, **7** and **9**) is reacted with 1,1,3,3,5-pentaphenoxy-5-chlorocyclotriphosphazene (**1**) to give dendrimeric compound (**D2**, **D3** and **D4**). Secondly, a hydroxy substituted hexa(phenoxy)cyclotriphosphazene (**5**) is reacted with hexachlorocyclotriphosphazene,  $N_3P_3Cl_6$ , octachlorocyclotetraphosphazene,  $N_4P_4Cl_8$ , and poly(dichlorophosphazene),  $(Cl_2P=N)_n$ , to give dendrimeric compounds (**D5** and **D6**) and polymeric compound (**D1-P**). Thirdly, hydroxy substituted compound **12**,  $[(N_3P_3(OPh)_5OPhO(N_3P_3(OPh)_5OPhOH))]$ , is reacted with hexachlorocyclotriphosphazene,  $N_3P_3Cl_6$ , or octachlorocyclotetraphosphazene,  $N_4P_4Cl_8$ , to give dendrimeric compounds **D7** and **D8**, respectively.

Newly synthesized compounds have been fully characterized by ESI, MALDI-TOF mass spectrometry, FT-IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectroscopy. The thermal stability and photophysical properties of all these novel compounds are investigated.

## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni maddi ve manevi olarak destekleyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Serkan YEŞİLOT'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Adem KILIÇ, Prof. Dr. Zeynel KILIÇ, Yrd. Doç.Dr. Ferda HACİVELİOĞLU ve tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan GYTE Kimya Bölümü öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ölçümlerinde bilgisinden faydalandığım Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ'a ve NMR spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Uzm. İlker ÜN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm anneme, babama, kardeşlerime ve sevgili eşime gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                             | IV                  |
| SUMMARY                                                          | V                   |
| TEŞEKKÜR                                                         | VI                  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                               | VII                 |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ                                   | XI                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                  | XII                 |
| TABLolar DİZİNİ                                                  | XIV                 |
| SPEKTRUMLAR DİZİNİ                                               | XV                  |
| 1. GİRİŞ                                                         | 1                   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER                                             | 3                   |
| 2.1.Fosfazenler                                                  | 3                   |
| 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)                     | 4                   |
| 2.2.1.Trimer'in Elektronik Yapısı                                | 5                   |
| 2.3. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (Tetramer)                | 6                   |
| 2.4. Fosfazenlerin Sentezi                                       | 7                   |
| 2.4.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi                             | 8                   |
| 2.4.2. Polifosfazenlerin Sentezi                                 | 9                   |
| 2.5.Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları | 10                  |
| 2.6.Fosfazenlerin Fiziksel Özellikleri                           | 16                  |
| 2.7.Dendrimerik Halkalı Fosfazenler                              | 17                  |
| 2.7.1. Dendrimerlerin Yapısı                                     | 17                  |
| 2.7.2. Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri                          | 20                  |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM                                            | 29                  |
| 3.1.Cihazlar                                                     | 29                  |
| 3.1.1. Floresans Spektroskopisi                                  | 30                  |
| 3.1.2. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ )  | 30                  |
| 3.1.3. Termal Özellikler                                         | 33                  |
| 3.1.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)                 | 33                  |
| 3.1.3.2. Termogravimetrik Metod (TGA)                            | 33                  |

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.4. Kütle spektrometresi                                                                                                                               | 34 |
| 3.1.4.1. ESI                                                                                                                                              | 34 |
| 3.1.4.2. MALDI                                                                                                                                            | 34 |
| 3.2. Kimyasallar                                                                                                                                          | 36 |
| 3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması                                                                                          | 37 |
| 4. DENEYSEL BÖLÜM                                                                                                                                         | 38 |
| 4.1. Deneyler                                                                                                                                             | 38 |
| 4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Fenol' ün Reaksiyonu                                                                                            | 39 |
| 4.1.2. 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-klorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün Reaksiyonu                                                         | 40 |
| 4.1.3. 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiğinin Sentezi                                                            | 41 |
| 4.1.4. 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu | 42 |
| 4.1.5. 1,1,3,5-tetrafenoksi-3,5-diklorosiklofosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün Reaksiyonu                                                          | 43 |
| 4.1.6. 1,1,3,5-tetrafenoksi-3,5-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiğinin Sentezi                                                            | 44 |
| 4.1.7. 1,1,3,5-tetrafenoksi-3,5-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu | 45 |
| 4.1.8. 1,3,5-trifenoksi-1,3,5-triklorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün Reaksiyonu                                                        | 46 |
| 4.1.9. 1,3,5-trifenoksi-1,3,5-[(4-hidroksi)fenoksi]- siklotrifosfazatrien bileşiğinin Sentezi                                                             | 47 |
| 4.1.10. 1,3,5-trifenoksi-1,3,5-[(4-hidroksi)fenoksi]- siklotrifosfazatrien bileşiği ile 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu | 48 |
| 4.1.11. 1,1,3,3,5-Hekza[1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-(4-oksi-fenoksi)-siklotrifosfazatrien] - siklotrifosfazatrien (D5) bileşiğinin sentez                    | 49 |
| 4.1.12. 1,1,3,3,5,5,7,7-okta[1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-(4-oksi-fenoksi)-siklotrifosfazatrien]-siklotetrafosfazatetraen (D6) bileşiğinin sentezi            | 50 |
| 4.1.13. Polimerin (D1-P) sentezi                                                                                                                          | 51 |
| 4.1.14. 1,1,3,5-tetrafenoksi-3-[(4-benziloksi)fenoksi]-5-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiğinin Sentezi                                   | 52 |

|                                                            |        |
|------------------------------------------------------------|--------|
| 4.1.15.(11) Bileşiminin Sentezi                            | 53     |
| 4.1.16. (12) Bileşiminin Sentezi                           | 54     |
| 4.1.17. (D7) Bileşiminin sentezi                           | 55     |
| 4.1.18. (D8) Bileşiminin sentezi                           | 56     |
| <br>5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA                                | <br>57 |
| 5.1.Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi                   | 57     |
| 5.1.1. (1), (2), (3) ve (D1) Bileşiklerinin Yapı Analizi   | 57     |
| 5.1.2. (4) Bileşiminin Yapı Analizi                        | 58     |
| 5.1.3. (5) Bileşiminin Yapı Analizi                        | 62     |
| 5.1.4. (D2) Bileşiminin Yapı Analizi                       | 65     |
| 5.1.5. (6) Bileşiminin Yapı Analizi                        | 68     |
| 5.1.6. (7) Bileşiminin Yapı Analizi                        | 71     |
| 5.1.7. (D3) Bileşiminin Yapı Analizi                       | 74     |
| 5.1.8. (8) Bileşiminin Yapı Analizi                        | 77     |
| 5.1.9. ( 9) Bileşiminin Yapı Analizi                       | 80     |
| 5.1.10. (D4) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 83     |
| 5.1.11.(D5) Bileşiminin Yapı Analizi                       | 85     |
| 5.1.12. (D6) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 88     |
| 5.1.13. (D1-P) Bileşiminin Yapı Analizi                    | 90     |
| 5.1.14. (10) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 93     |
| 5.1.15.(11) Bileşiminin Yapı Analizi                       | 96     |
| 5.1.16. (12) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 98     |
| 5.1.17. (D7) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 101    |
| 5.1.18. (D8) Bileşiminin Yapı Analizi                      | 102    |
| 5.2. Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi | 105    |
| KAYNAKLAR                                                  | 119    |
| ÖZGEÇMİŞ                                                   | 122    |
| EKLER                                                      | 123    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|           |                                                            |
|-----------|------------------------------------------------------------|
| UV/Vis.   | Ultraviyole/Visible                                        |
| FT-IR     | Fourier Transform Infrared                                 |
| ESI       | Electron Spray Ionisation                                  |
| NMR       | Nükleer Magnetik Rezonans                                  |
| TLC       | Thin Layer Chromatography                                  |
| TEA       | Trietilamin                                                |
| DCM       | Diklorometan                                               |
| THF       | Tetrahidrofuran                                            |
| $\Phi_F$  | Floresans Kuantum Verimi                                   |
| $\tau_F$  | Floresans Ömrü (lifetime)                                  |
| MALDI-TOF | Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight |
| ESI-MS    | Electrospray Ionization-Mass Spectrometry                  |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil</u></b>                                                                                                                                          | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1. Halkalı Trimer                                                                                                                                          | 3                   |
| 2.2. Halkalı Tetramer                                                                                                                                        | 3                   |
| 2.3. Polimer                                                                                                                                                 | 3                   |
| 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı                                                                                | 4                   |
| 2.5. a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu                                                                                      | 6                   |
| 2.6. Halka oluşma mekanizması                                                                                                                                | 8                   |
| 2.7. Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi                                                                                                              | 9                   |
| 2.8. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması                                                                                               | 14                  |
| 2.9. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması                                                                                  | 14                  |
| 2.10. -OR grubunun aksiyel bağlanması                                                                                                                        | 14                  |
| 2.11. Fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları | 15                  |
| 2.12. Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi                                                                                                             | 17                  |
| 2.13 Diverjент sentez metodunun şematik olarak gösterimi                                                                                                     | 18                  |
| 2.14 Konverjент sentez metodunun şematik olarak gösterimi                                                                                                    | 19                  |
| 2.15. Kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri                                                                                 | 20                  |
| 2.16. Ferrosen türevi halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşik                                                                                        | 21                  |
| 2.17. Sıvı kristal özellik gösteren dendrimerik fosfazen bileşiğı                                                                                            | 21                  |
| 2.18. Floresans özellik gösterebilen dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri                                                                                | 22                  |
| 2.19. Maleimit türevi halkalı fosfazen bileşiğı                                                                                                              | 22                  |
| 2.20. Azabis(okzalin) grupları bulunduran halkalı fosfazen bileşikleri                                                                                       | 23                  |
| 2.21. Ferrocenil fosfin tiyoeter sübsitüe halkalı fosfazen bileşiğinin sentezi                                                                               | 23                  |
| 2.22. "Majoral tipi" halkalı fosfazen çekirdekli glikodendrimerler                                                                                           | 24                  |
| 2.23. "Janus tipi" katyonik ve floresans dendrimerler                                                                                                        | 24                  |
| 2.24. Fosfonik asit grupları bulunduran halkalı fosfazen bileşikleri                                                                                         | 25                  |
| 2.25. Aminopiren türevi halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşikler                                                                                   | 25                  |
| 2.26. İridyum kompleksi dendrimerik fosfazen bileşiğı                                                                                                        | 26                  |

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 2.27. Denderimerik fosfazenlerin Potansiyel Uygulamaları | 28  |
| 3.1. MALDI matriksi olarak kullanılan kimyasal yapılar   | 35  |
| 5.1. (1), (2), (3) ve (D1) bileşiklerinin yapısı         | 57  |
| 5.2. (4) bileşiğinin yapısı                              | 58  |
| 5.3. (5) bileşiğinin yapısı                              | 62  |
| 5.4. (D2) bileşiğinin yapısı                             | 65  |
| 5.5. (6) bileşiğinin yapısı                              | 68  |
| 5.6. (7) bileşiğinin yapısı                              | 71  |
| 5.7. (D3) bileşiğinin yapısı                             | 74  |
| 5.8. (8) bileşiğinin yapısı                              | 77  |
| 5.9. (9) bileşiğinin yapısı                              | 80  |
| 5.10. (D4) bileşiğinin yapısı                            | 83  |
| 5.11. (D5) bileşiğinin yapısı                            | 86  |
| 5.12. (D6) bileşiğinin yapısı                            | 88  |
| 5.13. (D1-P) bileşiğinin yapısı                          | 90  |
| 5.14. (10) bileşiğinin yapısı                            | 93  |
| 5.15. (11) bileşiğinin yapısı                            | 96  |
| 5.16. (12) bileşiğinin yapısı                            | 98  |
| 5.17. (D7) bileşiğinin yapısı                            | 101 |
| 5.18. (D8) bileşiğinin yapısı                            | 103 |
| 5.19. D5, D6 ve D1-P Bileşiklerine Ait DSC Termogramı    | 109 |
| 5.20. D5, D6 ve D1-P Bileşiklerine Ait TGA Termogramı    | 109 |
| 5.21. D5, D6 ve D1-P Bileşiklerinin UV spektrumu         | 120 |
| 5.22. D5, D6 ve D1-P Bileşiklerinin Emisyon spektrumu    | 111 |

**TABLÖLAR DİZİNİ**

| <b><u>Tablo</u></b>                                                              | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri                             | 16                  |
| 3.1. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar                          | 29                  |
| 3.2. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler     | 36                  |
| 5.1. (1), (2), (3) ve (D1) bileşiklerinin $^{31}\text{P}$ NMR ve ESI-MS verileri | 57                  |
| 5.2. Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel Parametreleri                         | 112                 |
| 5.3. Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler                                | 114                 |

## SPEKTRUMLAR DİZİNİ

| <u>Spektrumlar</u>                                                                     | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 5.1. (4) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                                | 58           |
| 5.2. (4) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu            | 59           |
| 5.3. (4) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu                                                | 60           |
| 5.4. (4) Bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu                                     | 61           |
| 5.5. (4) Bileşiğine ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu                                  | 61           |
| 5.6. (5) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                                | 62           |
| 5.7. (5) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu            | 63           |
| 5.8. (D2) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                               | 65           |
| 5.9. (D2) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu           | 66           |
| 5.10. (6) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                               | 68           |
| 5.11. (6) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu           | 69           |
| 5.12. (7) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                               | 71           |
| 5.13. (7) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu           | 72           |
| 5.14. (D3) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                              | 74           |
| 5.15. (D3) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu          | 75           |
| 5.16. (8) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                               | 77           |
| 5.17. (8) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu           | 78           |
| 5.18. (9) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                               | 80           |
| 5.19. (9) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu           | 81           |
| 5.20. (D4) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                              | 83           |
| 5.21. (D4) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu          | 84           |
| 5.22. (D5) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                              | 86           |
| 5.23. (D5) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu          | 87           |
| 5.24. (D6) Bileşiğine ait kütle spektrumu                                              | 88           |
| 5.25. (D6) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu          | 89           |
| 5.26. Reaksiyonun ilerleyişine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu | 91           |
| 5.27. (D1-P) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu        | 92           |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.28. (10) Bileşigine ait kütle spektrumu                                                                                      | 93  |
| 5.29. (10) Bileşigine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu                                                  | 94  |
| 5.30. (11) Bileşigine ait kütle spektrumu                                                                                      | 96  |
| 5.31. (11) Bileşigine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu                                                  | 97  |
| 5.32. (12) Bileşigine ait kütle spektrumu                                                                                      | 98  |
| 5.33. (12) Bileşigine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu<br>a) diastereoizomerik karışım b) 12A ve c) 12B | 99  |
| 5.34. (D7) Bileşigine ait kütle spektrumu                                                                                      | 101 |
| 5.35. (D7) Bileşigine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu                                                  | 102 |
| 5.36. (D8) Bileşigine ait kütle spektrumu                                                                                      | 103 |
| 5.37. (D8) Bileşigine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu                                                  | 104 |
| 5.38. D5, D6 ve D1-P bileşiklerinin UV spektrumu                                                                               | 111 |
| 5.39. D5, D6 ve D1-P bileşiklerinin emisyon spektrumu                                                                          | 111 |

# 1. GİRİŞ

Fosfazenler, molekül yapılarında azot ve fosfor atomu bulunduran ve bu atomların birbirlerine tekli ve çiftli bağlarla bağlı olduğu bileşiklerdir. En yaygın fosfazen türleri, standart bileşik olarak kabul edilen heksaklorosiklotrifosfazen ( $N_3P_3Cl_6$ , trimer), oktaklorosiklotetrafosfazen ( $N_4P_4Cl_8$ , tetramer), ve genelde trimerin halka açılma reaksiyonuyla elde edilen poli(diklorofosfazen) olup bu çalışmadaki bileşikler her üç fosfazen türüne örnek teşkil etmektedir.

Fosfazenler, organik çözücülerde çözünmelerinden dolayı organik,  $P=N$  bağlarından dolayı anorganik özellik göstermektedir. Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Fosfazenler, son yıllarda dendrimerik bileşiklerin sentezlerinde kullanılmaktadırlar. Dendrimerler, mol kütlesi 1000-10000 arasında değişen polimerlerin özel bir sınıfıdır. Bu sınıf polimerler, kademeli olarak sentetik metotlarla hazırlanan oldukça dallı, üç boyutlu makro moleküller olarak adlandırılır. Dendrimerlerin yapısının, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, organik ışık yayan diyotlarda (OLED), organik ve inorganik analizörlerde fotokatalizör ve floresan sensor olarak dendrimerik bileşikler kullanılmaya başlanmıştır. Fosfazen bileşikleri de termal kararlılığı, kolayca hazırlanabilmeleri ve elde edilen bileşiklerin kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara dayanıklılığı nedenleriyle yeni elektrolüminesans malzemelerin hazırlanması açısından ilgi çekici hale gelmiştir. Örneğin, tamamen süstitüe siklofosfazenler oldukça kararlı bileşiklerdir ve etkin kimyasal reaksiyon şartlarında dahi bozunmadan kimyasal kararlılıklarını koruyabilmektedir. Diğer yandan fonksiyonel gruplar siklofosfazen halka düzleminin altına ve üstüne doğru yönlendirilerek floresans uygulamalarında istenen kararlı bir çekirdek oluşturmaktadır [Sellinger, 2008]. Bu nedenlerle termal kararlılığı yüksek ve floresans özellik gösterebilecek dendrimerik bileşiklerin tasarlanması yeni elektrolüminesans malzemelerin hazırlanması açısından önem kazanmaktadır.

Tez kapsamında, ariloksi ailesinin en yaygın üyesi olan fenol birimleri kullanılarak oligomerik, dendrimerik ve polimerik fosfazen bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu, termal ve fotofiziksel özellikleri incelenmesi yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak hem çekirdekte hem de yan dallarda fosfazen bileşiği içeren dendrimerik ve polimerik bileşikler sentezlenmiştir.

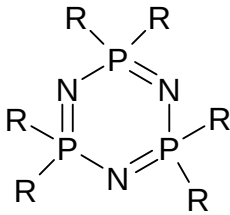
İlk olarak, fenol ile heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) reaksiyonundan elde edilen fenoksiklorosiklotrifosfazatrien (**1**, **2** ve **3**) bileşikleriyle 4-(benziloksi)fenolün reaksiyonu sonucu **4**, **6** ve **8** bileşikleriyle elde edildi. Bu bileşiklerin (**4**, **6** ve **8**) üzerindeki benzil gruplarının ayrılması sağlanarak oligomerlerin, dendrimerlerin ve polimerlerin sentezinde kullanılmak üzere ariloksisiklofosfazenil (**5**, **7**, **9** ve **12**) bileşikleriyle sentezlendi. Ara ürünler sentezlendikten sonra, pentafenoksiklorosiklotrifosfazatrien (**1**) bileşiğiyle sırasıyla **5**, **7** ve **9** bileşiklerinin reaksiyonlarından oligomerik (**D2** ve **D3**) ve dendrimerik (**D4**) fosfazen bileşikleriyle sentezlenirken, **5** bileşiğinin sırasıyla heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer), ve poli(diklorofosfazen) ( $\text{NPCl}_2$ ) ile reaksiyonu sonucu dendrimerik (**D5** ve **D6**) ve polimerik (**D1-P**) bileşikler sentezlendi. Bileşik **12**'nin sırasıyla heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) ile reaksiyonu sonucu ikinci kuşak dendrimerik bileşikler (**D7** ve **D8**) sentezlendi.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi (ESI ve MALDI-TOF), FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan bütün oligomerik, dendrimerik ve polimerik bileşiklerin termal ve fotofiziksel özellikleri incelendi.

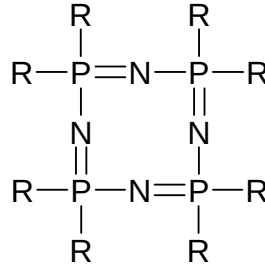
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Fosfazenler

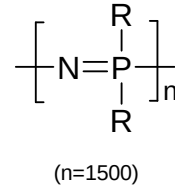
Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Halkalı trimer (Şekil 2.1), halkalı tetramer (Şekil 2.2), ve yüksek polimerler (Şekil 2.3), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir (R= halojen, alkil, ariloksi vb. ).



Şekil 2.1. Halkalı trimer



Şekil 2.2. Halkalı tetramer



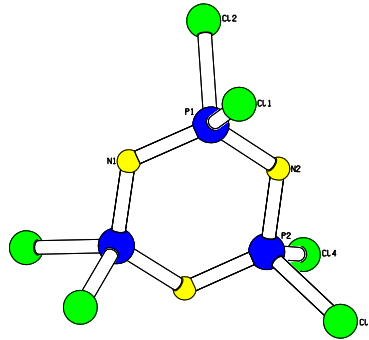
Şekil 2.3. Polimer

Trimer, tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktir. Bu türevlerin hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur.

## 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen,  $(\text{NPCl}_2)_n$ , fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi ile 1834'de Liebig tarafından hazırlanmıştır [Liebig, 1834]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [Stokes, 1899]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer ve araştırma grubu tarafından yapılmıştır [Meyer et al, 1936]. Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [Brockway and Bright, 1943]. Bu çalışma sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metot geliştirilmiştir ve bu yöntemler bugün bile, bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kullanılmaktadır (2.1).



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı elde edilir. Halkalı bileşikler;  $(\text{PNC}_2)_3$  (%40),  $(\text{PNC}_2)_4$  (%20),  $(\text{PNC}_2)_5$  (%20),  $(\text{PNC}_2)_6$  (%15) ve  $(\text{PNC}_2)_7$  (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler, eter gibi organik çözücülerde çözünmemelerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilir.

### 2.2.1. Trimer'in Elektronik Yapısı

Fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan trimer halkasındaki P-N bağı, önceleri fosforun 4s veya 4p modeli, zwitterionik modeli ve  $d\pi-p\pi$  modeli kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır [Allcock, 1960]. Halkadaki her bir fosfor atomunun, valens elektronlarından dördünü bağ yapmakta kullandığı, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu, her bir azot atomunun ise, iki valens elektronunu bağ yapmakta kullandığı, geri kalan elektronlarının ikisini orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu kabul edilmekteydi. Fosfor ve azottaki bağ yapmamış elektronların etkileşerek, halkalı yapıda  $\pi$ -bağı meydana getirdiği düşünülmekteydi. Halkadaki fosfor atomuna ait d orbitallerinin P-N bağının oluşumunda önemli rol oynadığı, d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesinden dolayı elektron delokalizasyonunun yeterince sağlanamadığı ve bundan dolayı trimer halkasının aromatik özellik gösteremeyeceği düşünülmekteydi. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen  $d\pi-p\pi$  modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

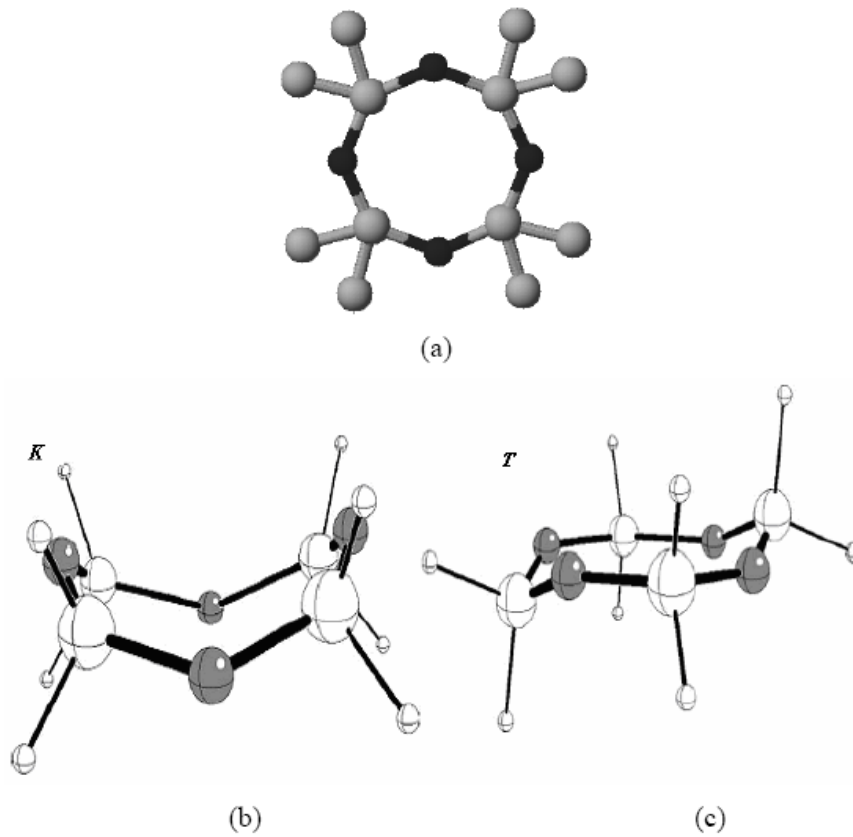
Chaplin ve araştırma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağa katkısının düşünüldüğünden daha az olduğu belirtilmiştir [Chaplin, 2005].

Bu çalışmada, bazı siklofosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Siklofosfazen bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklamak için önerilen zwitterionik modeline göre, fosfor atomundan azot atomuna bir elektron transferinin söz konusu olduğu bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda da, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) bağının ise kovalent karakter gösterdiği belirtilmiştir. Doğal bağ orbitalleri ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucu, P-N bağı oluşumuna negatif hiperkonjugasyonun katkısının önemli olduğu, bunun yanında baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlemlendiği söylenmiştir.

Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonu çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla, fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda yapılan NICS ölçümleri sonucu, halkada zayıfta olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiş ve siklofosfazen halkasının potansiyel anorganik benzen halkası olabileceği önerilmiştir [Chaplin, 2005].

### 2.3. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (Tetramer)

Tetramer bileşikler fosfor atomları üzerindeki sübstitüentlere bağlı olarak yapılarına göre yapısal farklılıklar gösterirler. Tetramerin konformasyonlarının iki tanesi aşağıdadır. Bunlar, sandalye konformasyonu (T formu) ve kayık konformasyonlarıdır (K formu) (şekil 2.5) [Wagner and Vos 1968].



Şekil 2.5. a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu

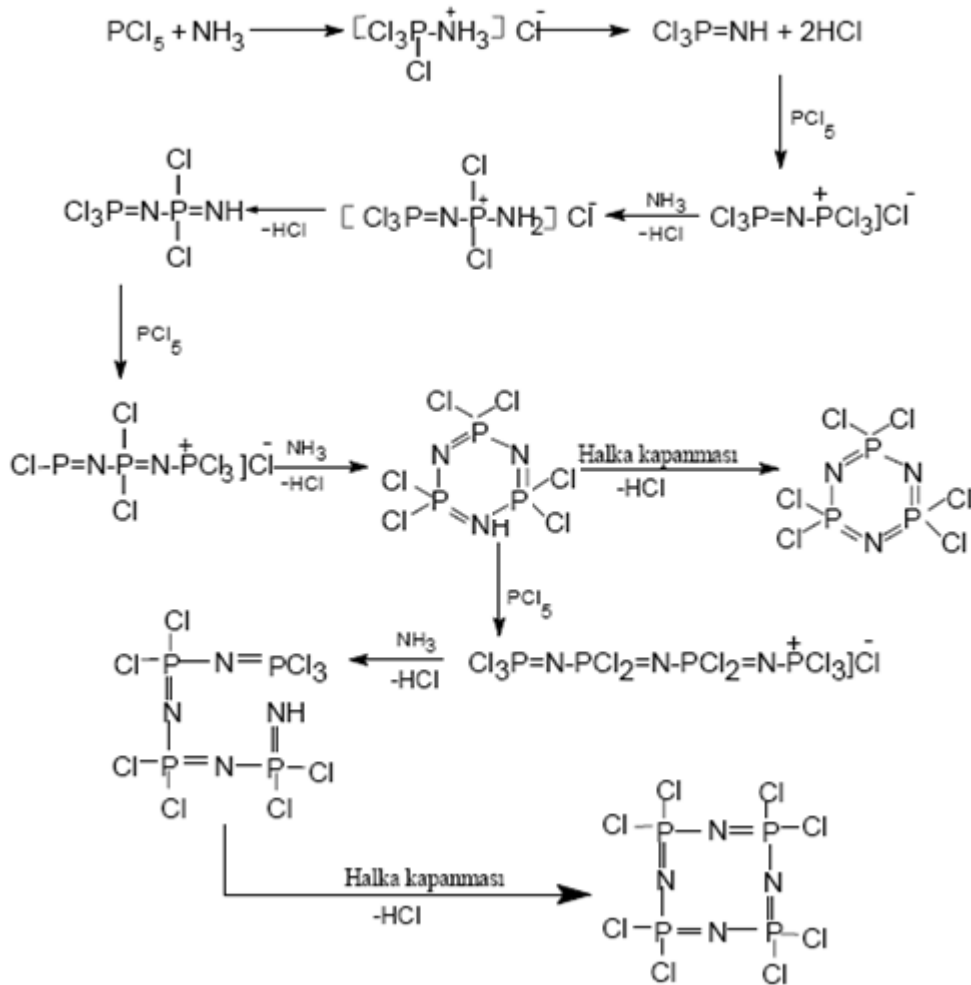
Sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğü halde benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir. Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için  $\pi$  bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda birçok teorik çalışma yapılmıştır. Craig ve Paddock, fosforların dxz orbitalleri ile azot atomlarının  $p_z$  orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüştüklerini ve bu örtüşme sonucu  $d\pi-p\pi$  sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir. Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre ise [Dewar *et al* 1960], önce fosforun dxz ve dyz atomik orbitallerinin lineer örtüştüğü, daha sonra bu hibrit orbitallerin azotun  $p_z$  orbitalleri ile örtüserek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar.

## 2.4. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler,  $PX_3$ ,  $PX_5$  gibi fosfor halojenürlerle amonyum halojenürlerin kaynama noktası yüksek organik çözücülerdeki (simetrik tetrakloroetan, klorbenzen) reaksiyonuyla sentezlenir [Emsley ve Udy, 1971]. Genel olarak reaksiyon sonucunda yaklaşık % 95 halkalı bileşikler, %5 civarında düz zincirli bileşikler oluşur. Halkalı bileşikler 2/3 oranında trimer ve tetramer, 1/3 oranında diğer oligomerlerden oluşur. Halkalı ve düz zincirli polimerik bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır. Halkalı bileşiklerin veya istenilen türün oranını artırmak amacı ile birçok çalışma yapılmıştır. Reaksiyon mekanizması net olarak bilinmemektedir. Aynı reaksiyon şartları kullanılmasına rağmen farklı deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde bu bileşiklerin sentezi ile ilgili ayrıntılı çalışmalar vardır ve bunların büyük bir kısmı patentlidir. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktiflere, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizörlere bağlı olarak değişmektedir [Emsley ve Udy 1971].

### 2.4.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler içinde kaynamasından elde edilir [Emsley, 1971]. Bu reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir (Şekil 2.6).



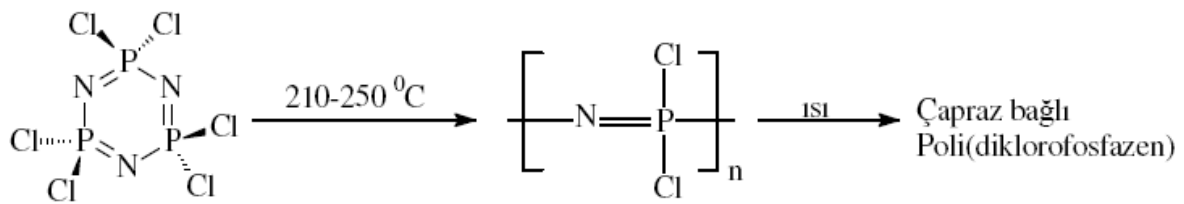
Şekil 2.6. Halka oluşma mekanizması

Reaksiyonun ana ürünleri olan halkalı trimer [(PNC<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] ve tetramer [(PNC<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] bileşikleri ile birlikte yan ürün olarak az miktarda büyük halkalı ve düz zincirli türevleri de elde edilir. Halkalı fosfazenler düz zincirli fosfazenlere kıyasla daha kararlıdır.

### 2.4.2. Polifosfazenlerin Sentezi

Küçük moleküllü fosfazen halkaları polifosfazenlerin sahasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Düz zincirli ve halkalı fosfazen türevleri polimer sentezinde monomer bileşikler olmakla beraber polimerler için model bileşiklerdir. Ayrıca küçük moleküllü siklofosfazen halkaları düz zincirli polimerlere süstitüe grup olarak bağlanabildiği gibi siklolineer polimerlerin ana zinciri içerisinde de yer alabilmektedir ve bu şekilde anorganik-organik polimerler elde edilmektedir [Allcock and Kugel 1965]. Fosfazen polimerlerinin çoğu poli(diklorofosfazen)'den çıkılarak sentezlenir. Aşağıda poli(diklorofosfazen) sentezlemek için en çok kullanılan yöntem verilmiştir.

*Halka Açılma Polimerizasyonu;* 1897 yılında heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve “inorganik kauçuk” olarak isimlendirilen polimerik bir maddeye dönüştüğü bulunmuştur. Ancak çapraz bağ içeren bu polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. 1965-1966 yılında Allcock ve çalışma arkadaşları trimerin çapraz bağ oluşturmada termal olarak polimerleşebilmesi için uygun bir yöntem geliştirmiştir ve oluşan polidiklorofosfazen,  $(\text{NPCl}_2)_n$ , sonraki reaksiyonlarda rahatlıkla kullanılabilmektedir [Allcock and Kugel 1965]. Ayrıca, bu polimerin bilinen organik çözücülerde çözünmediği belirlenmiştir (Şekil 2.7.)

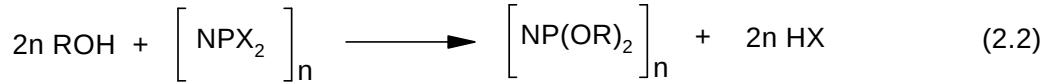


Sekil 2.7. Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi

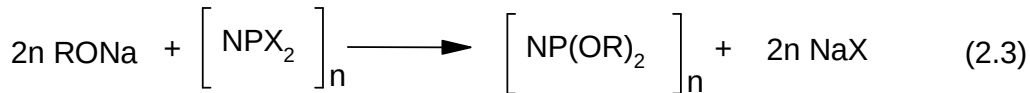
## 2.5. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden birisidir (2.2). Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimer alanında çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, (i) alkol veya fenollerin sodyum tuzları ile etkileştirilmesinden, (2.3) [Fitzsmmons, 1967] (ii) alkol veya fenoller ile pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu varlığında etkileştirilmesinden sentezlenir (2.4 ve 2.5). Bu yolla birçok fosfazen türevi sentezlenmiştir [Allcock, 1972].

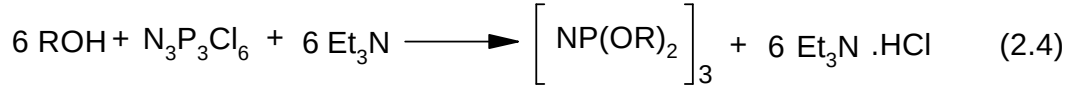
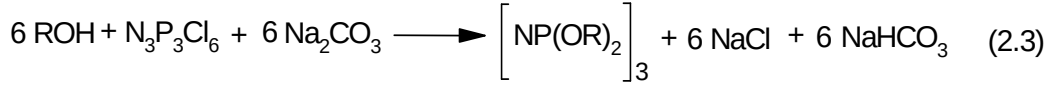
Fosfazenlerin alkoller ile olan reaksiyonlarının şeması aşağıdaki gibidir (2.2).



ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diolü ifade edebilir. Reaksiyonlarda çoğu zaman serbest alkol ya da fenoller yerine, sodyum alkolat ve sodyum fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda (2.3)' de gösterildiği gibi yan ürün olarak sodyum halojenür oluşur.



Serbest alkol ve fenoller kullanılacaksa, ortama HCl tutucu olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gibi bir tuz veya trietilamin gibi bir baz ilave edilir (2.4), (2.5). Bu nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan biridir.



*Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler:*

a) Nükleofilin türü: Dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verir. Örneğin, trimer, tetramer veya poli(dikloro)fosfazen metoksit, etoksit ve *n*-propoksit ile çok kolay reaksiyon verirken, fenoksit ile oldukça etkin şartlarda reaksiyon verir.

b) Diğer süstitüentlerin etkisi: Süstitüe olmuş grupların türüne göre etkileri farklıdır. Örneğin, *geminal*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$  ve *geminal*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$  bileşiklerinin metoksit, etoksit ve *n*-propoksit ile reaksiyonlarından, süstitüsyon derecesinin  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$  şeklinde olduğunu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir [Fitzssimmon, 1967].

c) Fosfazen halkası ya da zincir büyüklüğünün etkisi: Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin süstitüsyon reaksiyonlarından en kolay olan trimerin reaksiyonlarıdır. Örneğin trimerin bazik ortamda katekol ile reaksiyonundan spirosiklotrifosfazen bileşiği kolayca elde edilebilirken, tetramer’de oldukça kritik şartlarda izole edilebilmiş, polimerin reaksiyonu sonucu ise parçalanmanın olduğu gözlenmiştir [Allcock 1972].

d) Çözücü etkisi: Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran, pridin vb., veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru ortam gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofuran, dioksan gibi

hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve oluşan tuzları çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişir. Fakat polar çözücüler, alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını artırır. Genel olarak süstitüsyon derecesi dimetilformamit > diglim > tetrahidrofuran > benzen > dietileter seklindedir. Bu eğilim  $\text{Na}^+$  iyonunun beklenen çözünürlüğün azalması ile paralellik gösterir.

e) Bazın etkisi: Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazenlerin sentezi hariç birçok reaksiyonda HCl tutucu bir baz reaksiyon başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Pridin kullanılan reaksiyonlar neme duyarlıdır. Ayrıca pridin fosfazenlerle izole edilebilir kristal kompleksler de verebilmektedir.

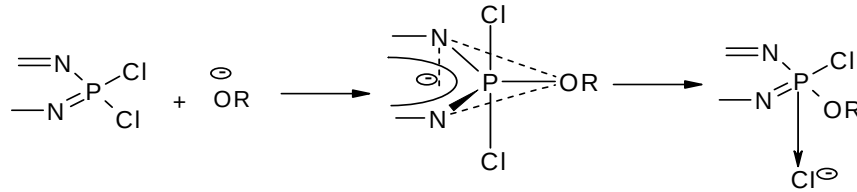
f) Sıcaklığın etkisi: Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri yalnız başlarına ya da bir alkil halejenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler [Fitzsimmons, 1964]. Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksi grubunun  $\alpha$  karbonuna, molekül içi veya moleküller arası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır. Bu mekanizma, florofenoksi ve fluoroalkoksi türevlerinde oluşmaması ile de desteklenmiştir [Allcock ve Walsh, 1972]. OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür reaksiyonların oldukça düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in sodyum ariloksitler ile reaksiyonlarında monosiklik yapıdaki bileşiklerin yanında bisiklik yapıda bileşiklerin de oluştuğu belirtilmiştir [Kılıç, 1996].

### Reaksiyon mekanizması:

Alkoliz veya fenoliz reaksiyonlarının mekanizmaları hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyon mekanizmaları ile benzerlik gösterir. Bu mekanizmalar ile ilgili bazı deneysel bulgular aşağıda verilmiştir.

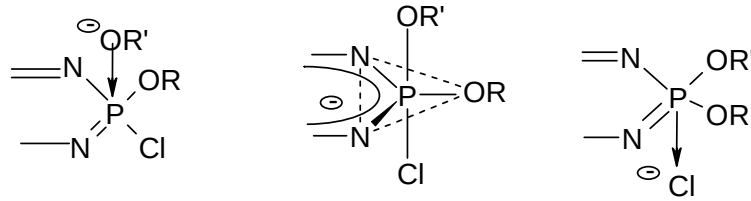
- 1) Bir halo-fosfazen ile bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı doğrudan reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri oluşur. Alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Örneğin,  $N_3P_3Cl_6$  ve  $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$ 'in sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında reaktif ürünün  $EtONa$  değil,  $EtO^-$  olduğu tespit edilmiştir [Allcock, 1972]. Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını artırmaktadır.
- 2) Süstitüsyonun derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine de bağlıdır ve dallanmış türlerin süstitüsyonu zor gerçekleşir.
- 3) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile  $CI-P-OR$  (Ar) biriminin aktifliğinin  $CI-P-CI$  biriminin aktifliğinin altına düşmesi sonucu geminal-olmayan değişim mekanizmasının gözlenmesi mümkündür. Bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [Allcock ve Birdsall 1971]. Bununla beraber oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.
- 4) Spirosiklofosfazenlerin oluşumunda geminal halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum geminal süstitüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.
- 5) Hekzaklorosiklotrifosfazen 'de klorlar bir alkil oksit olan butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı  $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_5(OBu) > N_3P_3Cl_4(OBu)_2 > N_3P_3Cl_3(OBu)_3$  sırasında azalırken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma, bütoksit gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise,  $SN_1$  tipi mekanizma olanaksızlaşır. Çünkü elektron sunulması  $P-CI$  bağının iyonlaşmasını zorlaştırır ve bunun sonucu hız azalır.

- 6) Eğer reaksiyon  $SN_2$  tipi bir mekanizma üzerinden yürürse geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yol Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi halka düzlemindeki fosfor atomu üzerine nükleofilin saldırısını içerir. Söz konusu konfigürasyonun çevrilmesi ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Butoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilir.



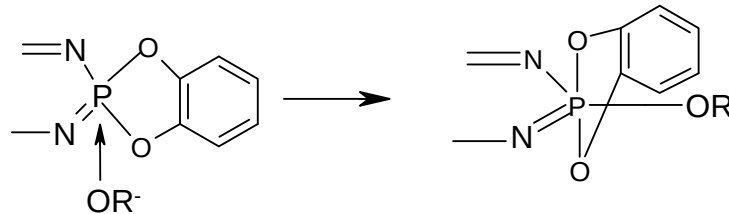
**Şekil 2.8.** Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması

İkinci ve daha mantıklı diğer yol ise, trigonal bipiramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyonun gerçekleşmesidir (Şekil 2.9).



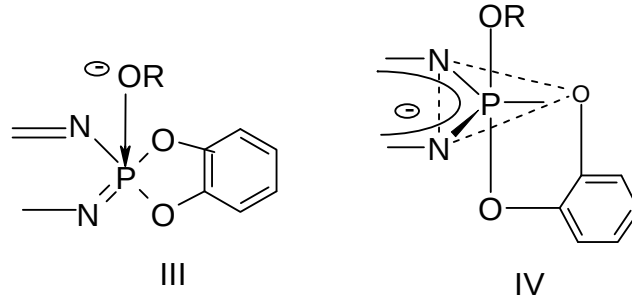
**Şekil 2.9.** Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak;  $OH^-$  ya da  $MeO^-$  gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir.  $RO^-$  tarafından fosfor atomuna yapılan saldırı sonucu, iki P-O-Ph birimi aksiyal pozisyonlara geçer ve böylece yan saldırı mekanizması engellenir (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.**  $OR^-$  grubunun aksiyel bağlanması.

$\text{HO}^-$  ve  $\text{RO}^-$  tarafından beş üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine yapılan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstitüent içeren moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonlarda bulunabilmesinin kolaylığını gösterir (Şekil 2.11). Böylece O-P-O bağı yaklaşık 90-95 ° olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforu da içeren beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar.  $\text{RO}^-$  tarafından yapılan saldırının,  $\text{OH}^-$  tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir  $\text{S}_\text{N}2$  mekanizmasıdır.  $\text{OH}^-$  ve  $\text{RO}^-$  arasındaki farklar R grubunun yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.



**Şekil 2.11.** Fosforda beş-üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları

## 2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Siklofosfazen bileşiklerinin IR spektrumundaki PN gerilme titreşimleri halka büyüklüğü ve sübstitüentlerin elektronegatifliğine bağlı olarak değişmektedir. Trimer için PN gerilme titreşimi  $1200\text{ cm}^{-1}$  civarındadır, tetramer için ise yaklaşık  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 'dir [Allcock 1972, Allen 1994]. Trimer, erime noktası  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan beyaz kristal halde bir katıdır. Havaya karşı kararlıdır,  $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta düşük basınçta süblimleştirilebilmekte ve organik çözücülerde çözünmektedir. Tetramerin ise erime noktası  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir ve trimerle benzer özellikler taşımaktadır fakat birçok çözücünde daha az çözünmektedir. Daha yüksek sayılı oligomerler erime noktaları daha düşük olan katı veya yağimsı haldeki maddelerdir. Düz zincirli fosfazen bileşikler halkalı yapılara göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır [Allen, 1994 ve Allcock, 1972]

X-ışınları kırınım çalışmaları birçok siklofosfazen bileşiğinin halkalı yapısını, kristal ve moleküler özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Trimerin elektron difraksiyon araştırmalarına ilk olarak 1943 yılında başlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda trimer halkasının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu ve P-N bağ uzunluğunun  $1.581\text{ \AA}$  olduğu bulunmuştur. Tetramer bileşiğinin ise sandalye ve kayık konformasyonları olduğu belirlenmiştir. P-N bağ uzunlukları eşittir ve bu bağ uzunluğu P-N tek bağından daha kısadır. Halkaya elektron çekici grup (flor) bağlandığında P-N bağının kısaldığı belirlenmiştir [Allcock 1972, Allen 1994].

Audrieth ve araştırma grubu tarafından halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir (Tablo 2.1) [Audrieth et al,1943].

**Tablo 2.1.** Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

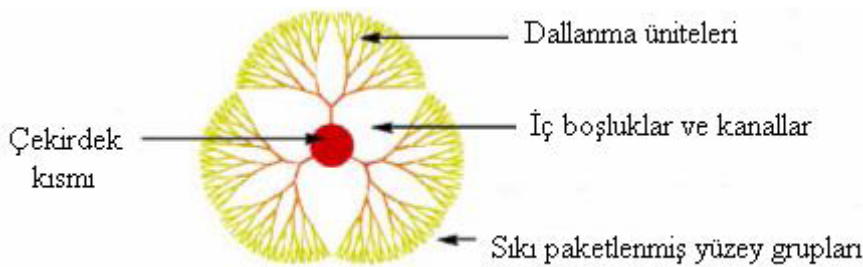
|          | Yoğunluk | M.p, $^{\circ}\text{C}$ | Kristal Yapısı |
|----------|----------|-------------------------|----------------|
| Trimer   | 1.98     | 114                     | Rombik         |
| Tetramer | 2.18     | 123.5                   | Tetragonal     |
| Pentamer |          | 40.5-41                 | Rombik         |
| Hekzamer |          | 90-91                   | Rombik, zincir |
| Heptamer |          | -18                     | Rombik, zincir |

## 2.7. Dendrimerik Halkalı Fosfazenler

Dendrimerler, polimer sınıfının bir çeşidi olup, 1-10 nm boyutunda, çevresinde birçok fonksiyonel grup taşıyan, oldukça dallanmış monodisperse makromoleküller olarak adlandırılır. Dendrimer adı ağaç benzeri anlamına gelen dendri- ön ekinden ve polimer kelimesinden gelmektedir. Dendritik yapıların gelişimi ve özelliklerinin araştırılmasında, Newkome, Frechet, Meijer, Moore ve Majoral gibi bilim adamları çok etkili olmuştur.

### 2.7.1. Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler üç temel kısımdan oluşurlar. Bunlar; çekirdek, dallanma üniteleri (tekrarlama birimleri) ve dış yüzey gruplarıdır. Dendrimerler üç boyutlu yapılarından dolayı biyolojik hücrelere benzemektedirler (Şekil 2.12)

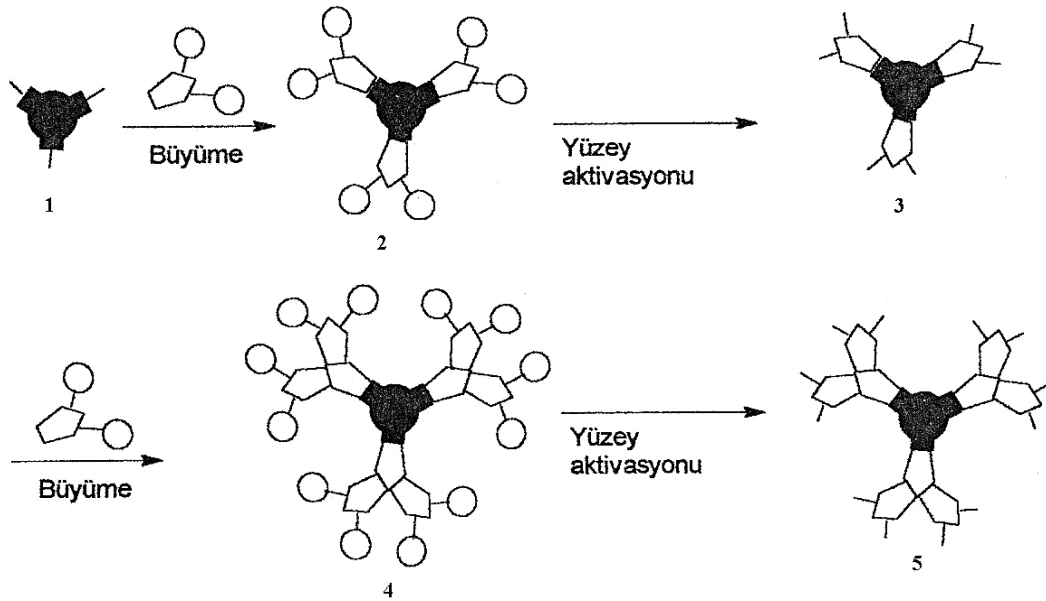


Şekil 2.12 Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi

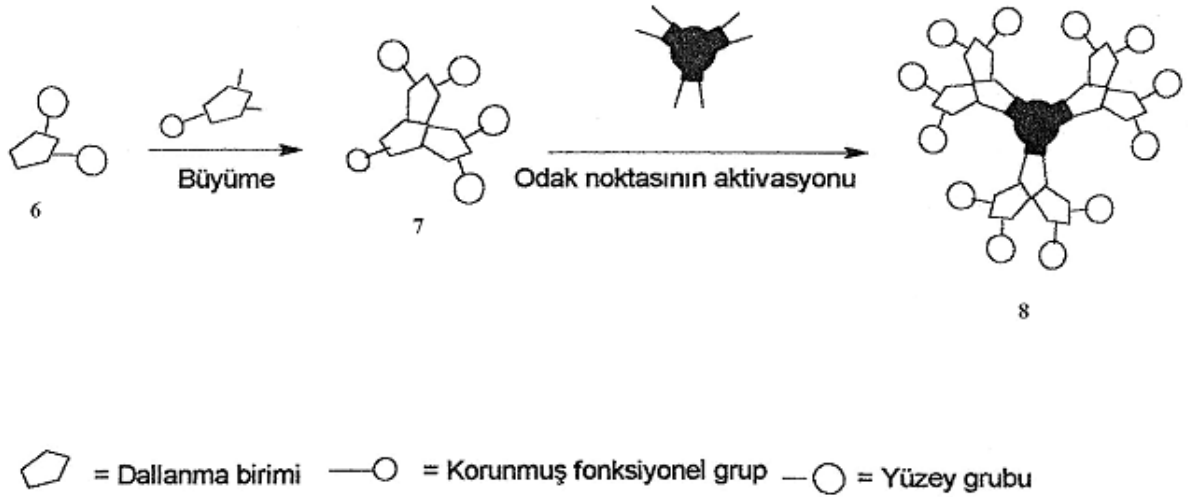
Dendrimerlerin çeşitliliği çekirdek etrafındaki fonksiyonel gruplarla sağlanır. Dallanma birimleri dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlar. Yüzey grupları kimyasal reaksiyonlardan sorumlu gruplardır. Dendronlar, üçgen şekilde büyüyen, çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır.

Dendrimerler monodispers makromoleküller oldukları için boyutu ve molekül kütlesi, sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilmektedir. Dendrimer sentezleri, büyüme ve aktivasyon reaksiyonlarının karşılıklı olarak tekrarlanması ile gerçekleşmektedir. Dendrimer sentezinde iki farklı sentez yöntemi mevcuttur. Bu yöntemlerden ilki "ıraksak", ikincisi

“yakınsak” yaklaşım metodlardır. Bu iki sentez metodu arasında önemli farklar bulunmaktadır. İraksak (diverjent) yaklaşım büyük miktarlarda dendrimerlerin üretimi için uygun bir metottur (şekil 2.13). Fakat ıraksak yaklaşım metodunda yan reaksiyonlar ve tamamlanmamış reaksiyonlardan dolayı problem meydana gelebilir. Bu durum yapısal kusurlara yol açar. Yakınsak (konverjent) metod ise, diverjent metodun kusurları nedeniyle geliştirilmiştir [Hawker ve Frechet 1990]. Bu metotta, dendrimer sentezi uç kısımdan içe doğru ilerleyerek, derece derece oluşturulur (şekil 2.14). Büyümüş dendron adı verilen yeterince dallanmış polimerik kollar, çokfonksiyonlu bir çekirdeğe bağlanır. Yakınsak yaklaşım metodu ıraksak metoda göre birkaç avantaja sahiptir. Arzu edilen ürünü saflaştırmak nispeten daha kolaydır. Final ürününde kusurların meydana gelme ihtimali minimuma indirilmiştir. Böylece olağanüstü işlevselleştirilmiş “monodispers” dendron elde edilebilmektedir. Makromolekölün yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkan sağlamaktadır.



**Şekil 2.13** Diverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi



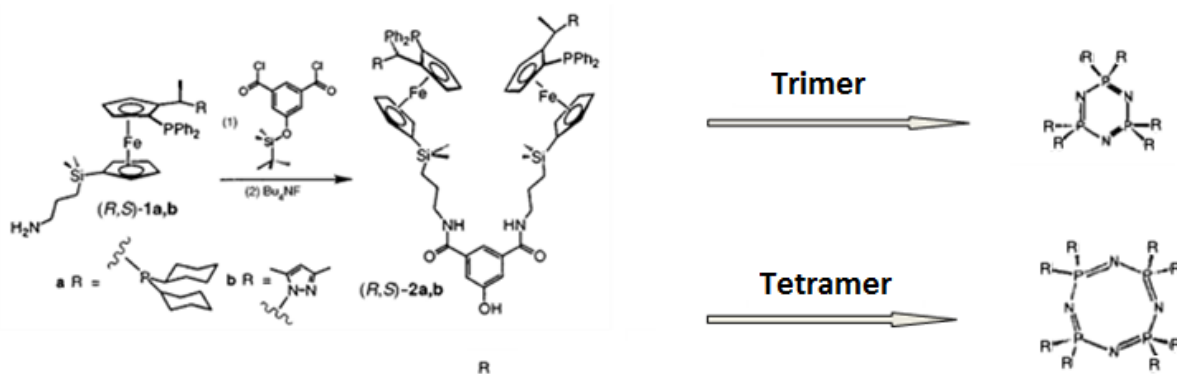
**Şekil 2.14** Konverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi

Makromolekülün yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkan sağlar. Günümüzde dendrimer kimyasındaki araştırmalar; dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra fonksiyonolize dendritik moleküllerin pratik yararlarının keşfedilmesi ile basit fonksiyonel birimlerin (örneğin foto-aktif, redoksaktif, veya katalitik) dendritik matrikse bağlandığında fiziksel/fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır. Küresel şekillerinden ve içsel boşlukların varlığından dolayı konuk molekülleri iç kısmında tutabilmektedir. İç boşlukları ve yüzey kanalları gibi çeşitli özellikleri ve proteinlerin, enzimlerin, virüslerin ideal sentetik benzerleri olması, ayrıca kolayca fonksiyonolize olmasından dolayı biyoloji ve tıp alanında büyük ilgi görmüştür. Dendrimerler, teşhis amaçlı kontrast görüntü oluşturma ajanı, aşı, ilaç nakli ajanı olarak da kullanılmaktadırlar [Matthews, 1998]. Ayrıca, nanoboyutta katmanlar halinde sentezlenen ve polimerik tekrar üniteleri içeren sentetik makromolekül olan dendrimerler belirlenmiş yapı ve şekillere sahip olacak şekilde kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Son yıllarda özellikle ışık toplama ve enerji transferi konularında kromofor grup bağlı dendritik polimerlerle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır [Wang, 2008]. Dendritik bir duyarga donör uç kromofor grupların absorpladıkları enerji boşluk yardımıyla dendrimerin çekirdeğine veya odak noktasında bulunan akseptör birimine transfer edilir. Böylece odak noktasındaki kromofor grup, sınırlandırılmış bir uçta alınan enerjinin emisyon sinyallerini araştırmak için floresans rol oynamaktadır.

### 2.7.3. Dendrimerik fosfazen bileşikler

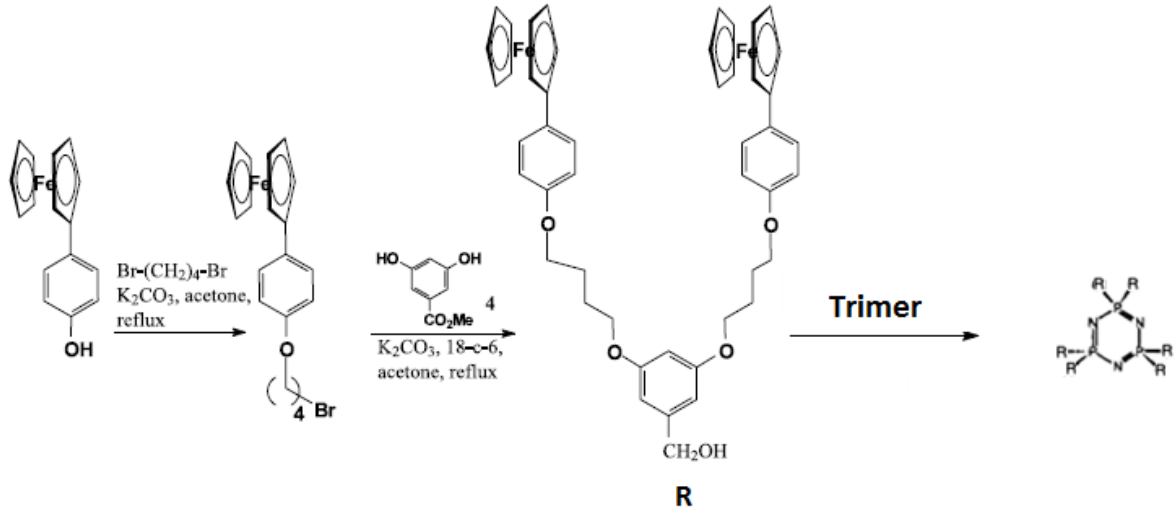
Halkalı fosfazenler, anorganik heterosiklik sistemlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Fosfazen bileşiklerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe olan grubun özelliğine göre ayarlanabilmekte ve ariloksit, alkoksit veya aminlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla kolaylıkla sentezlenebilmektedirler.

1999 yılında Togni ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikler hazırlanmıştır (şekil 2.15). Hazırlanan dendritik bileşiklerin katalizör özellikleri incelenmiş ve monomerik bileşiklerin katalizör özelliklerine göre daha avantajlı olduğu görülmüştür. Bu durumun, büyük moleküler yapılarından dolayı kolaylıkla geri kazanılıp tekrar kullanılabilirliğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir [Togni, 1999].



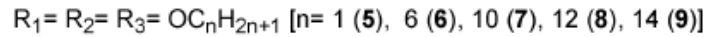
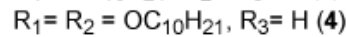
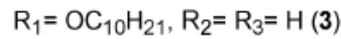
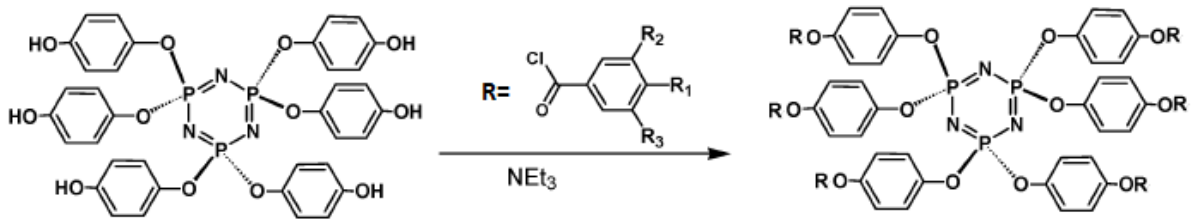
Şekil 2.15. Kiral ferrosenil grubu içeren dendrimerik halkalı fosfazen bileşikler

2003 yılında Sengupta tarafından yapılan bir çalışmada, diferrosenil benzil alkol dendronunu kullanarak yüzeyinde ferrosen grupları bulunduran halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşikler sentezlenmiştir (şekil 2.16). Elektrokimyasal olarak aktif olmayan siklotrifosfazen bileşiğine, bağlanan ferrosen gruplarıyla elektroaktif özellik kazandırılmıştır. Bu özelliği ile elektrot modifiye malzemesi, çok elektronlu redoks katalizörü, elektron deposu, batarya gibi uygulama alanlarının olabileceği ifade edilmiştir [Sengupta, 2003].



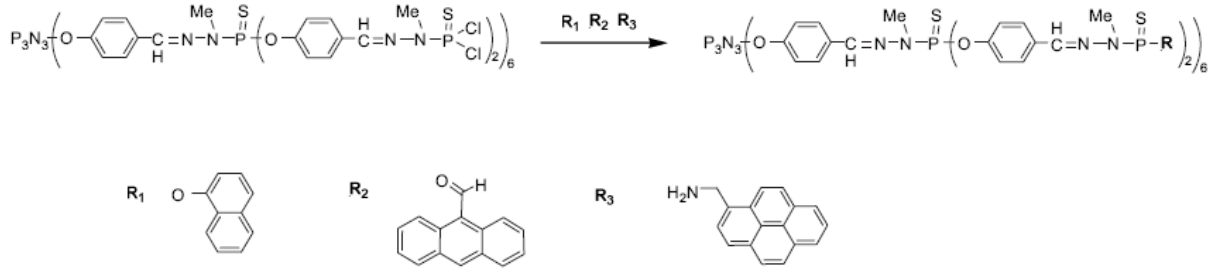
Şekil 2.16. Ferrosen türevi halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşik

2005 yılında Serrano ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada fosfazen halkasına bağlı alkiloksi uç zincirinin uzunluğu ve sayısının sıvı kristal davranış üzerine etkisi incelenmiştir (şekil 2.17). Çok sayıda terminal zincir bulunduran mezojenik grupların trimere bağlanması, boşluk dolgu özelliğini ve molekülün rijid ve esnek kısımlarının etkileşimini artırdığı için diskotik yapıya uygun molekül oluşumuna neden olmuştur [Serrano, 2005].



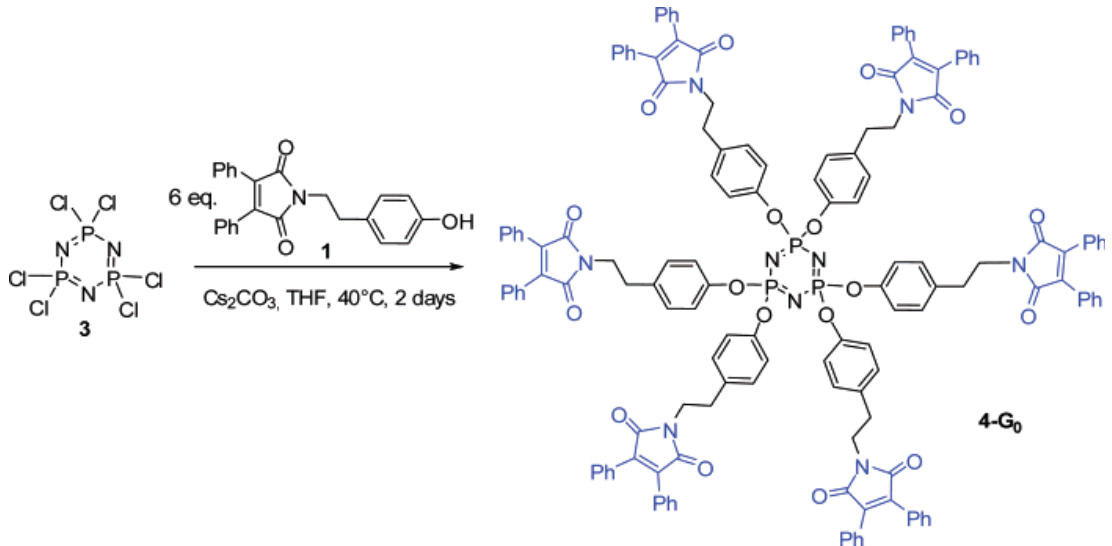
Şekil 2.17. Sıvı kristal özellik gösteren dendrimerik fosfazen bileşiği

2006 yılında yapılan bir çalışmada, naftalen, antrasen ve piren gibi potansiyel floresans bileşikler kullanılarak dendrimerik fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir (şekil 2.18). Sentezlenen bu bileşiklerin organik ışık yayan diyotlarda kullanılabilirliklerini araştırmak için elektrolüminesans ölçümleri yapılmıştır [Brauge, 2006].



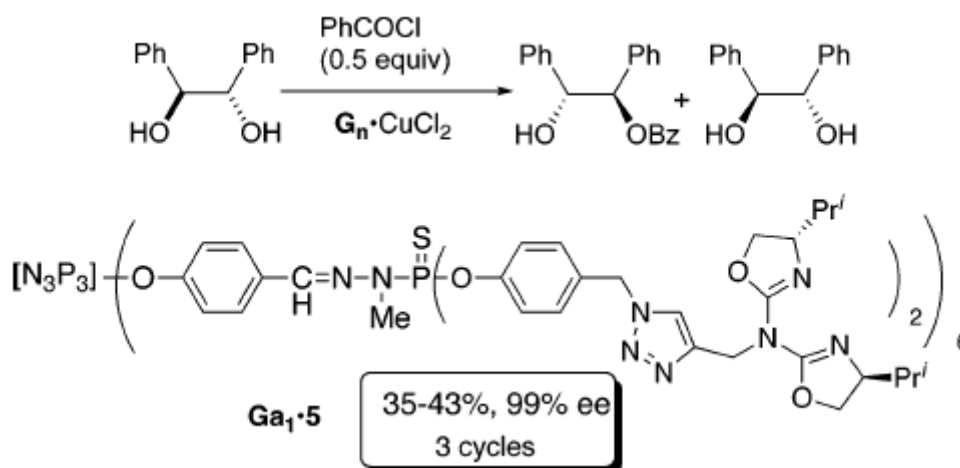
Şekil 2.18. Floresans özellik gösterebilen dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri

2007 yılında Franc ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, maleimitt türevi bileşikler ile fonksiyonlaştırılan halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik ve monomerik bileşikler sentezlenmiştir (şekil 2.19). Sentezlenen bu bileşiklerin floresans özellikleri X-ışını kırınımı verilerinden yararlanılarak açıklanmıştır [Franc, 2007].



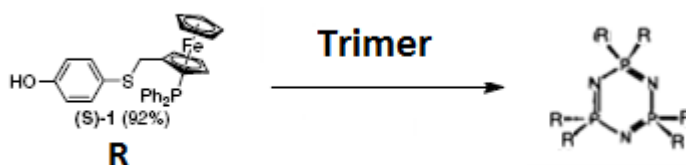
Şekil 2.19. Maleimitt türevi halkalı fosfazen bileşiği

2007 yılında Majoral ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeylerinde azabis(okzalin) grupları bulunduran halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik bileşikler ‘click’ kimyası kullanılarak sentezlenmiştir (şekil 2.20). Sentezlenen bu bileşiklerin asimetrik katalizör özellikleri araştırılmıştır [Majoral, 2007].



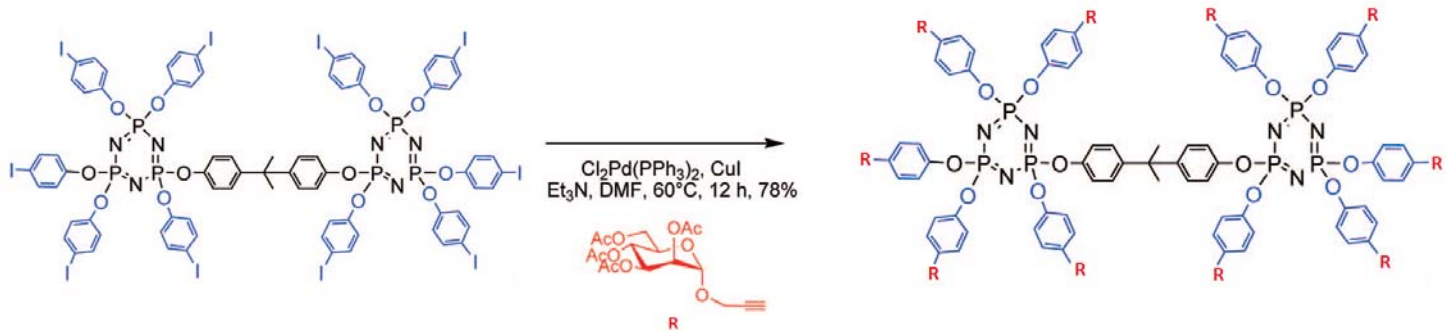
Şekil 2.20. Azabis(okzalin) grupları bulunduran halkalı fosfazen bileşikleri

2007 yılında Routaboul ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kiral ferrocenil fosfin tiyoeter sübsitü halkalı fosfazen bileşikler dördüncü jenerasyona kadar sentezlenmiştir Sentezlenen bu dendrimerik halkalı fosfazen bileşiklerinin asimetrik katalizör özellikleri incelenmiştir (şekil 2.21). Elde edilen bu organometalik halkalı dendrimerik fosfazen bileşiklerinin suda çözünür polimer destekli katalizör olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [Routaboul, 2007].



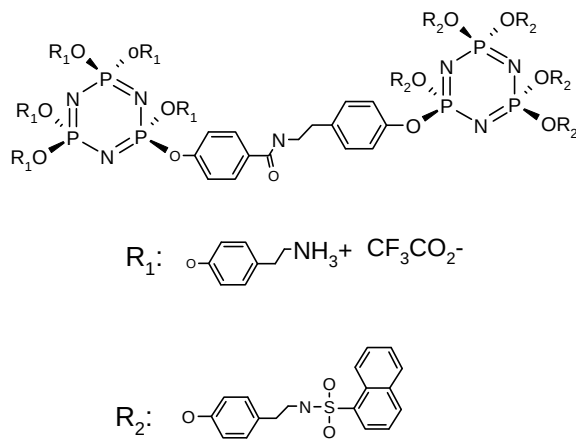
Şekil 2.21. Ferrocenil fosfin tiyoeter sübsitüe halkalı fosfazen bileşiğinin sentezi

2008 yılında Touaibia ve Roy tarafından yapılan bir çalışmada, Sonogashira ve klik reaksiyonları kullanılarak halkalı fosfazen çekirdekleri içeren “Majoral tipi” glikodendrimerler sentezlenmiştir (şekil 2.22.). Sentezlenen bu dendrimerik bileşiklerin karbonhidrat bağlayıcı proteinler için prob olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [Touaibia ve Roy, 2008].



Şekil 2.22. “Majoral tipi” halkalı fosfazen çekirdekli glikodendrimerler

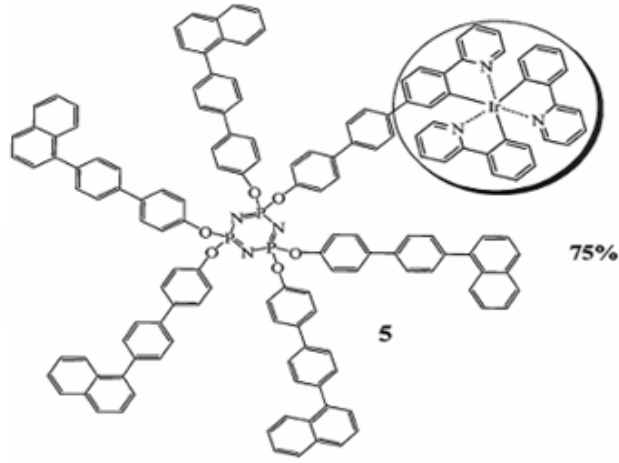
2008 yılında Majoral ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, bir tarafı floresans özellik gösteren diğer tarafı suda çözünür olan “Janus tipi” dendrimerler sentezlenmiştir (şekil 2.23). Sentezlenen bu dendrimerik bileşiklerin biyolojik çalışmalarda floresans etiket olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [Majoral, 2008]



Şekil 2.23. “Janus tipi” katyonik ve floresans dendrimerler



Son yıllarda yine OLED malzemesi olarak kullanılabilirliklerini incelemek üzere iridyum kompleksi dendrimerik fosfazen bileşikler sentezlenmiş ve iridyum kompleksinin OLED lerin verimini arttırdığı gözlenmiştir (şekil 2.26). Bu uygulama ile Bolink ve arkadaşları sentezlenen iridyum kompleksi dendrimerik fosfazen bileşiğinin görüntü ve ışımda verimi arttırdığını göstermiştir [Bolink, 2008].



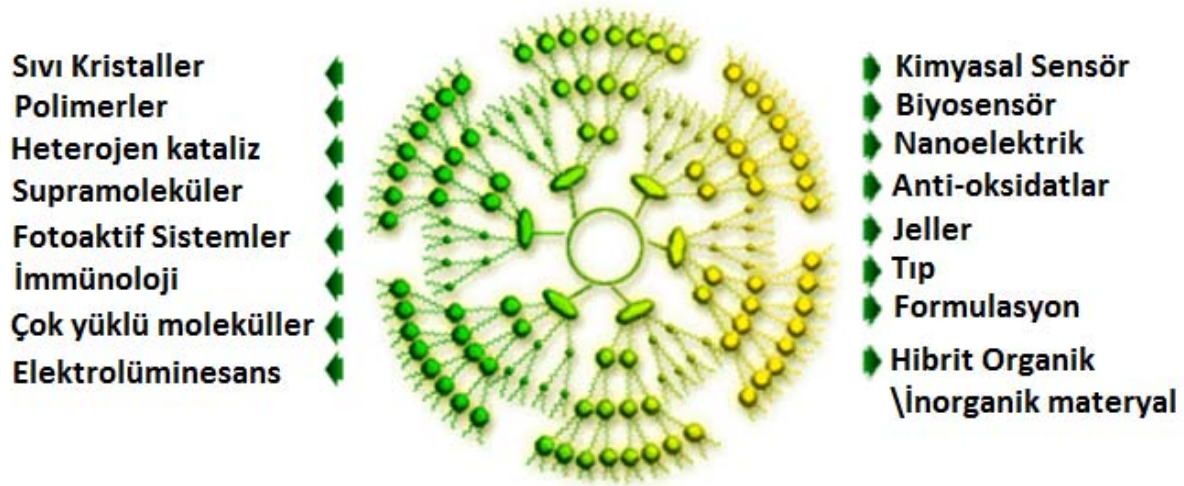
Şekil 2.26. İridyum kompleksi dendrimerik fosfazen bileşiği

## Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [Jaeger and Gleria 1998]. Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme gibi uygulama alanları araştırılmıştır. Bunların dışında fosfazenler, yüksek mol kütleli polimerlerin sentezinde, siklolineer ve/veya siklomatriks bileşiklerde, kemoterapik tedavide antikanser ajanı, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da görülmektedirler.

Sentezlenen fosfazen polimer ve kopolimerlerin ısıya karşı dayanıklı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton- ileten membranlar (bataryalar ve yakıt hücreleri), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır [Allcock 2004 ve 2006].

Halkalı fosfazen bileşikleri kullanılarak elde edilen makromoleküllerin yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkan sağlar. Günümüzde dendrimer kimyasındaki araştırmalar; dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra fonksiyonolize dendritik moleküllerin pratik yararlarının keşfedilmesi ile basit fonksiyonel birimlerin (örneğin foto-aktif, redoksaktif, veya katalitik) dendritik matrikse bağlandığında fiziksel/fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır. Literatürde fosfazen bileşiklerinin dendrimerleri konusunda bir çok araştırma yapılmış ve bir çok uygulama alanında kullanılabileceği öngörülmüştür (şekil 2.26) [Sournies, 1995].



Şekil 2.27. Denderimerik Fosfazenlerin potansiyel uygulamaları

Genel olarak şuana kadar yapılan çalışmalara bakıldığında; fosfazen bileşiklerinin termal kararlılığı, nükleofilik ve elektrofilik reaksiyonlarla kolayca hazırlanabilmeleri ve elde edilen bileşiklerin kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara dayanıklılığı nedenleriyle yeni elektro lüminesan, biyolojik aktif ve katalizör özelliği gösteren malzemelerin hazırlanması gibi birçok alanda çalışma yapılmıştır. Yapılan bütün çalışmalar da halkalı fosfazen bileşikleri hep çekirdek olarak kullanılmış, yan dallarda organik ve inorganik sübsitüentler kullanılarak değişik özellikte bileşikler sentezlenmiştir. Bu noktadan hareketle bizim çalışmamızda hem çekirdekte hemde yan dallarda fosfazen bileşiği içeren oligomerik, dendrimerik ve polimerik bileşikler tasarlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak hem çekirdekte hem de yan dallarda fosfazen halkası içeren bileşikler sentezlenmiş termal ve fotofiziksel özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir.

### 3.MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.1. de özetlemiştir. Termal özellikleri belirlemekte kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termo gravimetrik analiz (TGA), fotofiziksel özellikleri için kullanılan floresans spektroskopisi ve kütle spektrometresi hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

**Tablo 3.1.**Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

| Adı                              | Modeli                              | Bulunduğu Yer |
|----------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Erime Noktası Tayin Cihazı       | Buchi 535                           | GYTE          |
| NMR Spektrometresi               | Varian INOVA 500 MHz                | GYTE          |
| Kütle Spektrometresi             | Bruker MicrOTOF<br>ESI-TOF          | GYTE          |
|                                  | Bruker Microflex LT<br>MALDI-TOF MS |               |
| Elementel Analiz                 | Carlo-Erba 1106                     | TÜBİTAK-MAM   |
| UV-Visible<br>Spektrofotometresi | Schimadzu 2001 UVPc                 | GYTE          |
| Floresans<br>Spektrofotometresi  | Varian Cary Eclipse                 | GYTE          |
| TGA/DSC                          | Mettler Toledo                      | GYTE          |

### 3.1.1. Floresans Spektroskopisi

Fotonların bir molekül tarafından soğurulması olarak tanımlanan ışık absorpsiyonu sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Bu durumda yaklaşık  $10^{-9}$  saniye kalan molekül enerjisini radyasyon (ışık ile) ya da radyasyonsuz olarak ortama aktararak tekrar kararlı durum olan temel duruma döner. Radyasyon ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama radyasyon olarak yayması olayı fotolüminesans ya da lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans; uyarılmış enerji seviyesinin durumuna göre iki şekilde olabilir: Floresans veya fosforesans [Rendell, 1987]. Floresans; ışık ile uyarılan aromatik organik bir molekülün, birinci uyarılmış singlet elektronik durumdan ışıma yapması olayıdır. Singlet uyarılmış durumdan, singlet temel duruma dönüş, zıt yönelimli elektronların yönelimlerini değiştirmelerini gerektirmezken, triplet durumda bu zorunludur. Pauli dışarlama ilkesi'ne göre aynı spin yönelimine sahip iki elektronun bir arada bulunmaları yasaklanmıştır. Bu durumda elektronlar çiftlendiklerinden floresansda, kuantum mekaniğince izinli geçişler söz konusudur. Triplet durumda bu elektronlar “çiftlenmemişlerdir”, yani aynı spin yönelimine sahiptirler. Triplet seviyeden yapılan ışımlar fosforesans olarak adlandırılır.

### 3.1.2. Floresans Kuantum Verimi ve Ömrü ( $\Phi_F$ , $\tau_F$ )

Kuantum verimi, sistemin moleküler seviyedeki davranışı hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Kuantum verimi, fotofiziksel olayların gerçekleştiği bir sistem dikkate alınarak hesaplanmaktadır. İncelenecek sistem floresans özelliğe sahip olmalıdır. Eğer sistemin floresans emisyon özelliği varsa, belirlenen kuantum verimi floresans kuantum verimi ( $\Phi_f$ ), fosforesans emisyonu özelliği varsa bu durumda ise fosforesans kuantum veriminden ( $\Phi_p$ ) bahsetmek gerekir. Buna göre floresans kuantum verimi ( $\Phi_f$ ); foto ışımada, yayılan foton sayısının soğurulan foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır. Bu ifade aşağıdaki denklemle de gösterilebilir.

$$\Phi_f = \text{Salınan foton sayısı} \setminus \text{Absorplanan foton sayısı}$$

Uyarılma sonucunda kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği, yani saf bir sistem için, floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi ( $\Phi_f$ ) çözücü ve ortamın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak,  $0 \leq (\Phi_f) \leq 1$  aralığında olmak mecburiyetindedir. Ayrıca molekülün yapısının da kuantum verimi üzerinde etkili olduğunu bilmek gerekmektedir.

Saf sistemlerin kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla belirlenir. Bu metoda standart bileşik kullanılır. Standart bileşikten amaç fotofiziksel özelliği iyi belirlenmiş bir floresans bileşik olmasıdır. Bu standart bileşikler, hemen hemen her çözücüde floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ ) aynı değerde olmalı veya  $\Phi_f$  değeri her çözücü için doğru olarak belirlenmeli,  $\Phi_f$  değeri sıcaklıktan bağımsız olmalı, kuantum verimi belirlenecek bileşikle yaklaşık aynı dalga boyu aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumuna sahip olmalıdır. Uygun referans veya standart bileşikler literatürde verilmiştir [Onganer and Qutevis 1992].

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \frac{F \cdot A_{Std} \cdot \eta^2}{F_{Std} \cdot A \cdot \eta_{Std}^2} \quad (3.1)$$

Bu formülde:

- $\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi.
- $\Phi_{F(std)}$  : Standart bileşiğin floresans kuantum verimi
- $F$  : Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $F_{Std}$  : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $A$  : Numunenin absorbansı.
- $A_{Std}$  : Standart bileşiğin absorbansı.
- $\eta$  : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi
- $\eta_{Std}$  : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Floresans kuantum verimi yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir. Bu nedenle floresans kuantum verim ölçümleri düşük derişimlerde gerçekleştirilir.

Floresans ömrü ( $\tau_f$ ) , bir bileşiğin ya da ilgilenilen türün uyarılmış hallerde harcadığı ortalama zaman olarak tanımlanır. Floresans ömrünü direkt olarak tayin etmede kullanılan metotlar olduğu gibi dolaylı olarak da ( $\tau_f$ ) belirlenebilir. Genel olarak floresans ömrü, floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir (3.2).

$$\Phi_F = \frac{\tau_o}{\tau_F} \quad (3.2)$$

Bu formülde;

$\Phi_F$  : Numunenin floresans kuantum verimi.

$\tau_F$  : Floresans ömrü (lifetime)

$\tau_o$  : Numunenin doğal radiatif ömrü (Natural radiative lifetime).

Floresans ömürleri ayrıca PhotoChemCAD programı kullanılarak da hesaplanabilir. [Luksiene, 2003,]

Floresans ömürleri hesaplamak için kullanılan bir başka yöntem de Strickler-Berg tarafından önerilen floresans lifetime denklemdir (3.3) [Nowis, 2005].

Bu yöntemle moleküllerin floresans ömürleri absorpsiyon ve emisyon spektrumundan elde edilen parametreleri kullanarak hesaplanır.

$$\frac{1}{\tau_N} = 2.88 \times 10^{-9} \cdot \eta^2 \frac{\int \frac{F(\lambda)}{\lambda^2} \cdot d(\lambda)}{\int F(\lambda) \lambda \cdot d(\lambda)} \int \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda} \cdot d(\lambda) \quad (3.3)$$

Bu formülde  $F(\lambda)$  molekülün floresans şiddetini ,  $\varepsilon(\lambda)$  ise bu floresans şiddetindeki molar absorptivite katsayısını göstermektedir.

### 3.1.3. Termal Özellikler

Dendrimerlerin yumuşama sıcaklıkları ( $T_g$ ), kristal erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) ve ısısal kararlılıklarını gösteren ( $T_d$ ) parametreleri bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Gerek  $T_g$  ve  $T_m$  gerekse  $T_d$ 'nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) en çok kullanılan iki metottur.

#### 3.1.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekdeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

#### 3.1.3.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile kütesindeki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; kütle, zaman ve sıcaklıktır. Dendrimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir örneğin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla kütle kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklık da zamanın bir fonksiyonu olarak kütle kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir dendrimerin % 5'lik kısmının bozunmaya başladığı sıcaklık ve bozunmadan arta kalan miktar kolaylıkla belirlenebilir.

### 3.1.4. Kütle spektrometresi

Kütle spektrometreleri, manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü partikülleri kütle/yük ( $m/z$ ) oranlarına göre diğer yüklü partiküllerden ayırt ederek analizleme esasına göre çalışmaktadır. Moleküller normalde yüklü partiküller değildir ve kütle spektrometreleri iyonlaştırma işlemi ile molekülleri uyararak yüklü iyonlaşmış moleküller haline dönüştürür. Oluşan her bir iyon özgün bir moleküler kütleye ve yüke sahiptir ve  $m/z$  değerlerinin şiddetine karşı gösterildiği bir spektrum ile bileşik tanımlanmaktadır. Her bir iyonun şiddeti detektöre ulaşan miktarı ile orantılıdır ve her bileşiğin spektrumu kendine özgündür. Bilinmeyen bir örneğin analizi sonucu elde edilen spektrum referans spektrumu ile karşılaştırılarak tanımlanır.

#### 3.1.4.1. ESI

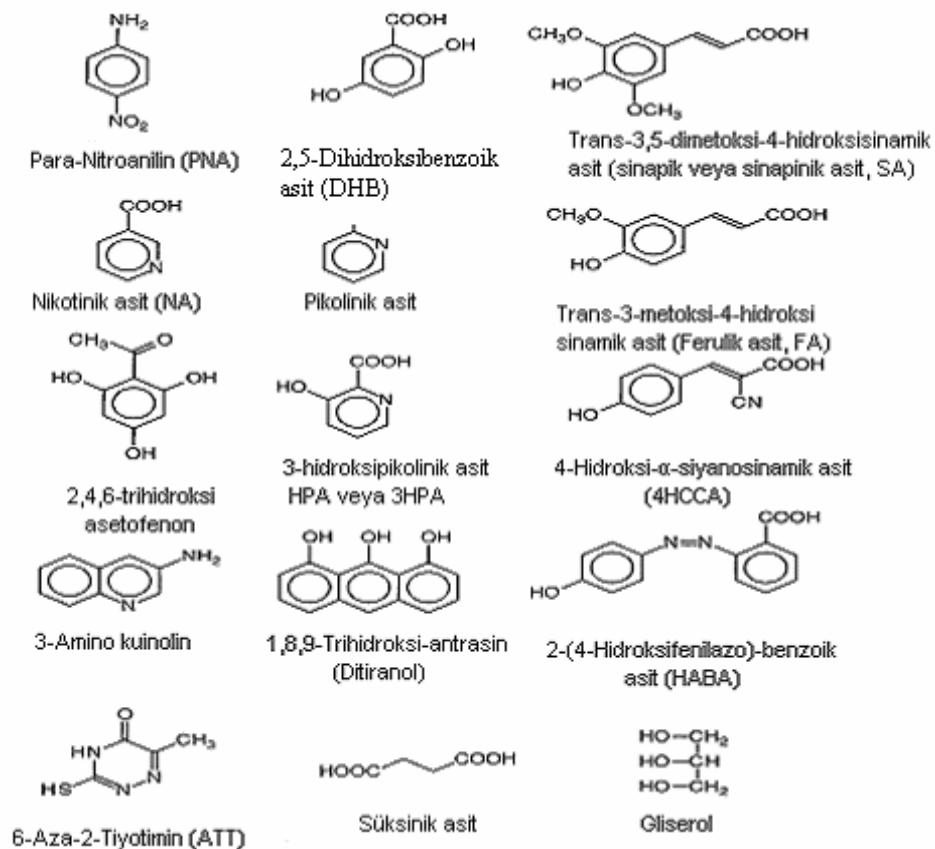
Uçucu olmayan ve ısıya karşı dayanıksız olan bileşiklerin ayrıştırılması için kullanılır. Sıvı faz kullanıldığı için yüksek ısı gerekmemektedir. Elektro sprey iyonların sıvı halden gaz hale dönüştürüldüğü iyonlaştırma işlemi esasına dayanır. Bu teoriye göre damlacıklar, + ve - yüklü iyonlar ile çözücü içermektedir. Çözücü buharlaştıkça damlacığın küçülen çapına bağlı olarak yüzeyindeki elektrik alanı artar. Damlacık yeterince buharlaştığında, damlacığın yüzeyinde biriken iyonlar yüzeyden ayrılır.

#### 3.1.4.2. MALDI

Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaşma (MALDI), Lazer Desorpsiyon İyonlaşma (LDI) tekniğinden geliştirildi. 1988'de Japon ve Alman araştırmacıların bağımsız olarak geliştirdikleri yeni bir teknikte, lazerden gelen enerjiyi absorblayan matriks olarak adlandırılan bileşik kullanarak düşük uçuculukla yüksek molekül kütleli örneği parçalamadan izlenmesini keşfetmişlerdir. Bu tekniğe matriks yardımcı lazer desorpsiyon / iyonlaşma (MALDI) tekniği adı verilmiştir.

### MALDI matriksleri

MALDI'de ultraviyole (UV) veya infrared (IR) lazer kullanılır ve matriks olarak kullanılan bileşikler benzoik veya sinamik asit türevleri gibi ya UV'de ya da IR'de absorpsiyon yapan organik bileşiklerdir. Kesikli lazer, matriks ve analitin fazla parçalanma oluşumlarını önlemek için kullanılır. MALDI matriksi olarak kullanılan kimyasal yapılar Sekil 3.1 de verilmiştir. Matriksler, MALDI işlemine temel bileşenlerdir MALDI'ye üç temel katkıları vardır. İlk olarak, matriksler analitlerin birleşmelerini minimuma indirerek analitleri birbirinden ayırır. Bu işlem, analit-matriks mol oranı yaklaşık olarak 1: 100-1: 50000 arasında olduğu durumda sağlanır. ikincisi, bütün matrikslerin ortak özelliği lazer dalga boyunda yüksek absorpsiyon yapmalarıdır. Matriks lazerden gelen enerjiyi absorblar ve onu kristal hale gelmiş analit moleküllerine transfer eder. Az miktarda matriks ve analit lazer ısınmasıyla birlikte hızlı bir şekilde katı fazdan gaz fazına geçer. Üçüncüsü ise, iyonlaşma işlemine katılarak proton transferinde rol alır ve bu işlem biraz karmaşıktır.



Sekil 3.1. MALDI matriksi olarak kullanılan kimyasal yapılar

### 3.2.Kimyasallar

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler tablo 3.2. de özetlenmiştir.

**Tablo 3.2.** Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

| Adı                           | Üretici firma    | Katalog No  | Özelliği                   |
|-------------------------------|------------------|-------------|----------------------------|
| Fosfonitrilik klorür (trimer) | Fluka Ltd.       | 79562       | ≥ 98.0 %                   |
| Tetramer                      | Sigma<br>Aldrich | -           | ≥ 98.0 %                   |
| Diklormetan                   | Merck Ltd.       | 1.06049     | Ekstra saf, ≥ 99.0%        |
| <i>n</i> -Hekzan              | Merck Ltd.       | 1.04368     | Ekstra saf, ≥ 95 %         |
| Tetrahidrofuran               | Merck Ltd.       | 8.22306     | Sentez için, >99.0 %       |
| Siklohekzen                   | Merck Ltd.       | 8.02824     | Sentez için, ≥ 99.0 %      |
| Silikajel                     | Merck Ltd.       | 1.07734     | 0.063-0200 mm              |
| Sodyum sülfat                 | Merck Ltd.       | 1.06649     | Susuz, min 99.0 %          |
| Sezyum karbonat               | Alfa Aesar       | 012887      | Susuz, 99.0 %              |
| Palladyum hidroksit           | Alfa Aesar       | 042578      | %20 on carbon              |
| Etanol                        | Merck Ltd.       | 1.00986     | Sentez için, ≥ 99.2 %      |
| Hidrokinon monobenzileter     | Fluka            | 54029       | Sentez için, ≥ 99.0 %      |
| Bisfenol A                    | Alfa Aesar       | A10324      | Sentez için, ≥ 97.0 %      |
| Fenol                         | Fluka Ltd.       | 77612       | Ekstra saf , >99.0%        |
| Sodyum hidrür                 | Merck Ltd.       | 814552      | Sentez için, 60 %          |
| Dötorokloroform               | Merck Ltd.       | 1.3420.0500 | NMR analizi için,<br>99.0% |
| D8-toluen                     | Aldrich Ltd.     | 24870729    | NMR analizi için,<br>99.0% |
| Ninhidrin                     | Merck Ltd.       | 1.06762     | Analiz için                |

### 3.3.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ile kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

**Tetrahidrofuran:** Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağzı sıkıca kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

**Ninhidrin:** 0.3 g ninhidrin 100 ml n-bütanol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

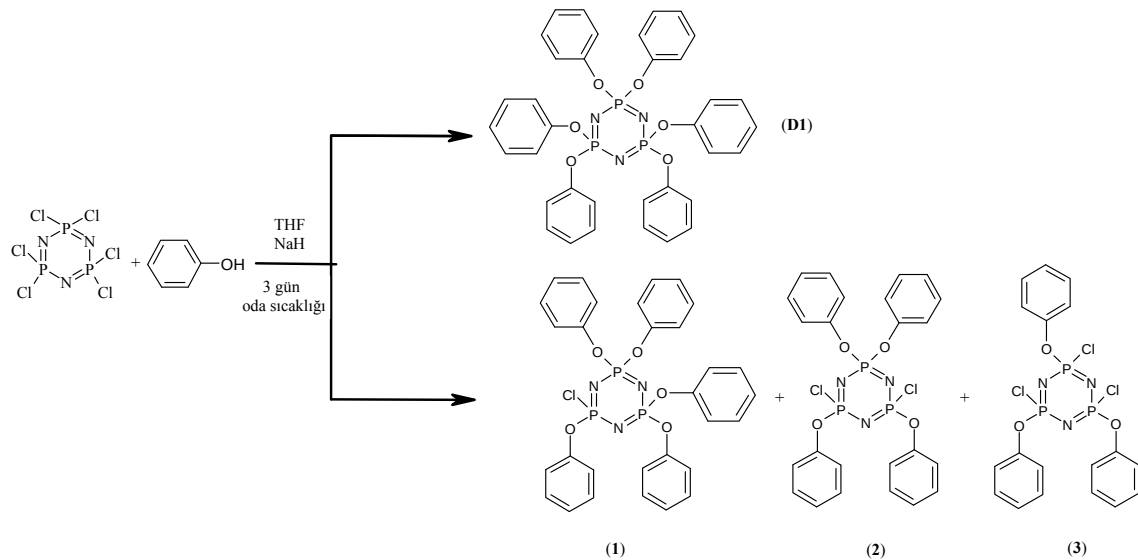
**Trimer ve tetramer:** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer), hekzanda yeniden kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

## 4.DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1. DENEYLER

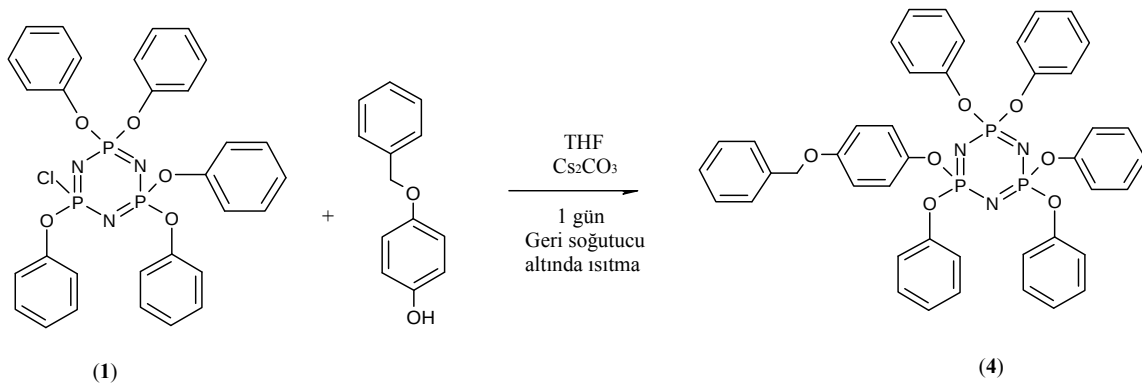
Fosfazen bileşikleri kolayca hazırlanabilmeleri ve elde edilen bileşiklerin kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara dayanıklılığı nedenleriyle yeni elektrolüminesans malzemelerin hazırlanması açısından ilgi çekici hale gelmiştir. Elektrolüminesans bileşikler, organik ışık yayan diyotlarda (OLED), organik ve inorganik analizörlerde fotokatalizör ve floresan sensor olarak kullanılmaları nedenleriyle son yıllarda önem kazanmıştır [Sengupta, 2005]. Bu nedenlerle tez kapsamında, termal kararlılığı yüksek, floresans özellik gösterebilecek ariloksi türevi oligomerik, dendrimerik ve polimerik fosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi tasarlanmıştır. Tasarlanan bileşiklerin sentezlenmesi için heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in fenol ile reaksiyonundan fenoksiklorosiklotrifosfazatrien türevi bileşikler (**1**, **2**, **3** ve **D1**) elde edildi. Daha sonra bu bileşikler (**1**, **2** ve **3**) ile 4-(benziloksi)fenolün reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen 4(benziloksi)fenol türevi siklofosfazen bileşiklerinden (**4**, **6** ve **8**) hidroksi fonksiyonlu fenoksisiklofosfazenil türevleri (**5**, **7** ve **9**) sentezlendi. Bu bileşikler oligomerik (**D2** ve **D3**), dendrimerik (**D4**, **D5** ve **D6**) ve polimerik (**D1-P**) bileşiklerin sentezlenmesinde yan grup olarak kullanıldı. Bunların dışında ikinci kuşak dendrimerik halkalı fosfazen bileşiklerin (**D7** ve **D8**) hazırlanması için **10**, **11** ve **12** nolu bileşikler sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları FT-IR, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

#### 4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Fenol' ün Reaksiyonu



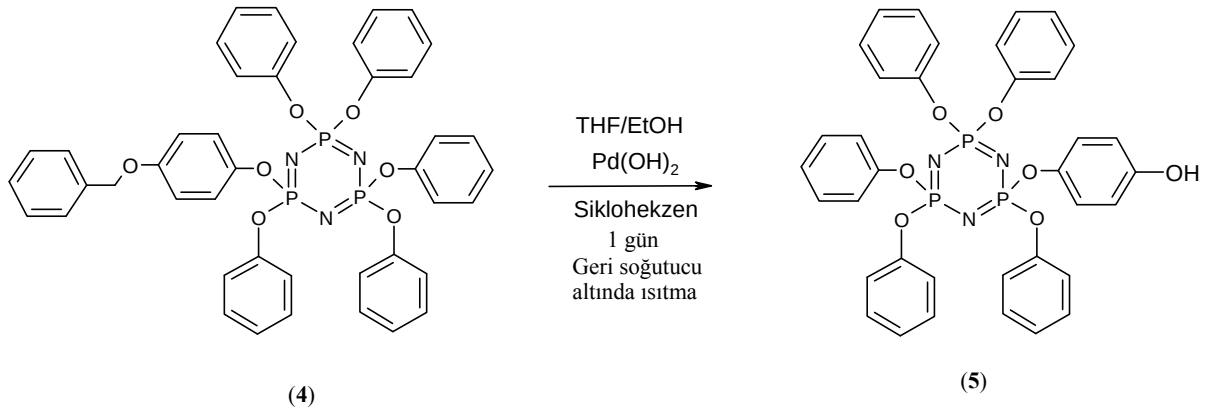
Literatürde belirtilen [Dell, 1965] yöntem uygulanarak fenol (4.50 g, 75 mmol) 50 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı, aseton-sıvı azot banyosu ile -68 °C'ye kadar soğutuldu ve karışıma 25 mL tetrahidrofuran ile çözülen NaH (2,1 g, 90 mmol) ilave edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (trimer) (5.0 g, 15 mmol), 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilerek 3 gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, petroleteri: benzen (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) ile doldurulmuş kolonda (3.5, 90 cm) katı olan **D1**, **1** ve yağsı yapıdaki **2** ve **3** ürünleri izole edildi.

#### 4.1.2. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol'ün Reaksiyonu



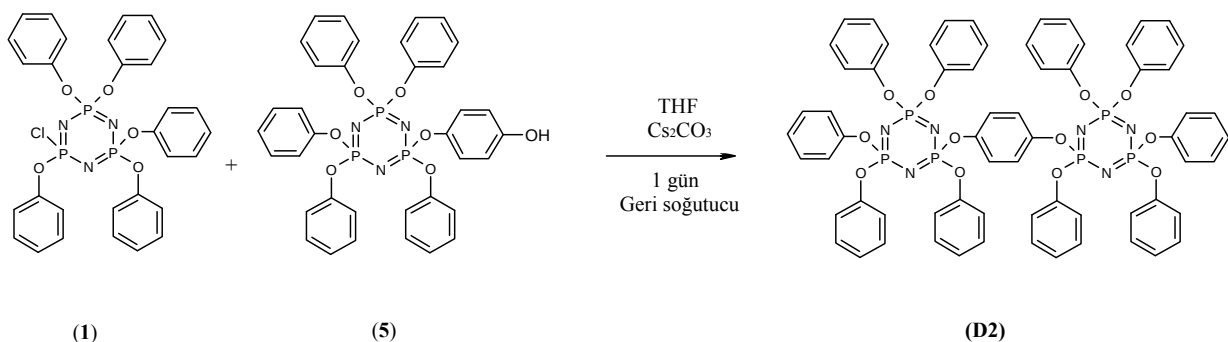
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 4-(benziloksi) fenol (0.70 g, 3.49 mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.13 g, 3.35 mmol) konuldu. Bu çözelti, 10 mL kuru tetrahidrofuran içindeki 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (2.0 g, 3.15 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (2:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve yağsı yapıdaki 2,2,4,4,6-tetrafenoksi -6-[(4-benziloksi) fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (4) izole edildi (2.31g, verim %92) .

#### 4.1.3.2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiminin Sentezi



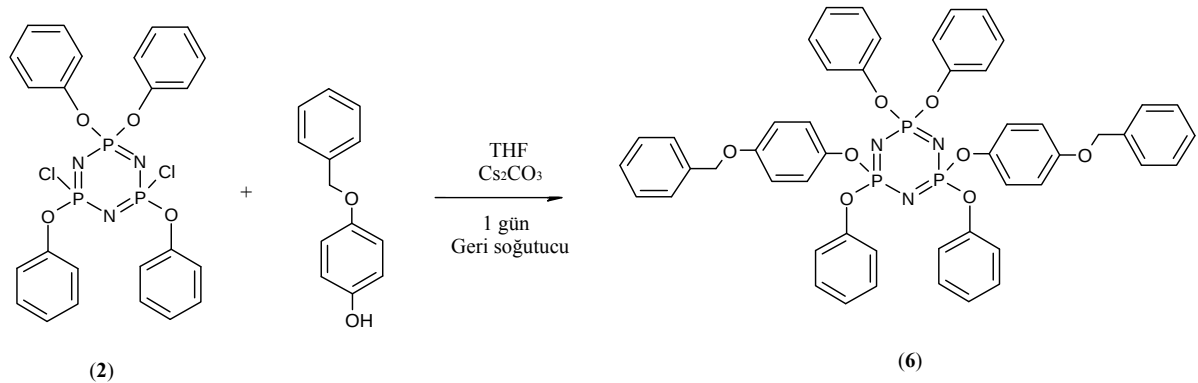
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 20 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-benziloksi)-fenoksi)siklotrifosfazatrien ( 1.0g, 1.25mmol) üzerine 10 mL sikloheksen, palladyum hidroksit (20 wt % karbon, 1.0g) ve 10 mL etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (4) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kağıdından süzülerek  $\text{Pd(OH)}_2$  ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi)-fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği (5) izole edildi (0.72g, verim %82, e.n:107 °C) .

**4.1.4. 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu**



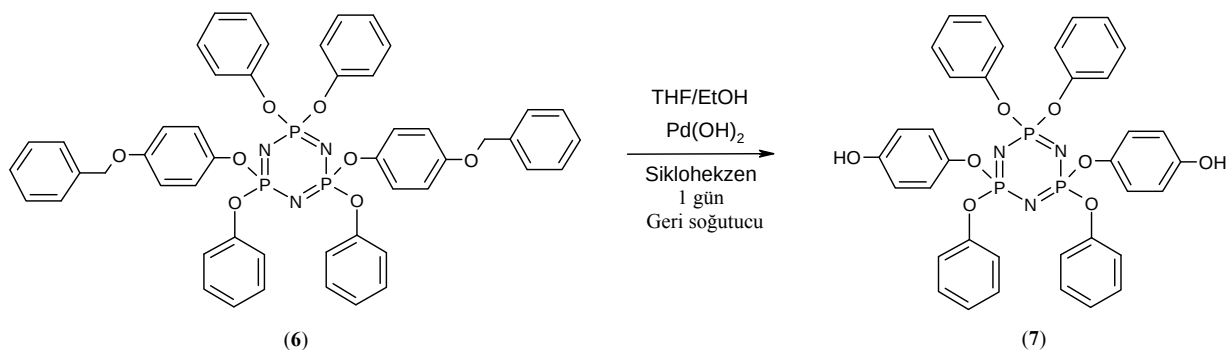
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (**1**) (0.27 g, 0.42 mmol) ve 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (**5**) (0.30g, 0.42mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.27 g, 0.84 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (**1**) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve **D2** bileşiği izole edildi (0.45g, verim %82, e.n:111 °C).

#### 4.1.5. 2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-diklorosiklofosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün Reaksiyonu



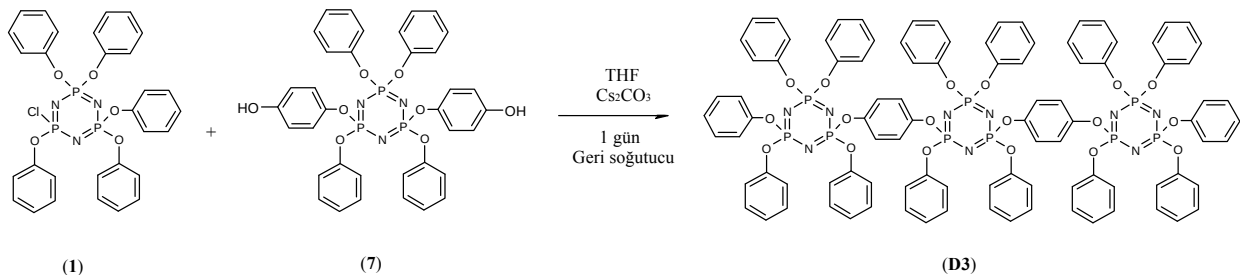
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 4-(benziloksi) fenol (1.38 g, 6.93 mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (3.38 g, 10.40 mmol) konuldu. Bu çözelti, 10 mL kuru tetrahidrofuran içindeki 2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (2.0 g, 3.46 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat, başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek  $\text{CsCl}$  tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,2,4,6-tetrafenoksi -4,6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (6) izole edildi (2.76g, verim %88) .

**4.1.6.2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiminin Sentezi**



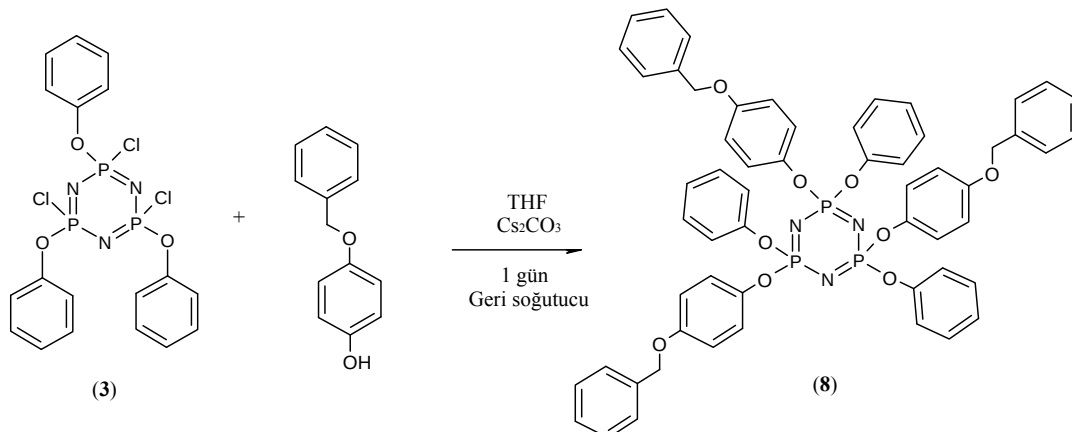
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 20 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,2,4,6-tetrafenoksi -4,6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (0.80 g, 0.85 mmol) üzerine 10 ml sikloheksen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.80g) ve 10 ml etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (6) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kâğıdından süzülerek Pd(OH)<sub>2</sub> ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,2,4,6-tetrafenoksi -4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (7) izole edildi (0.48g, verim %75).

**4.1.7. 2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu**



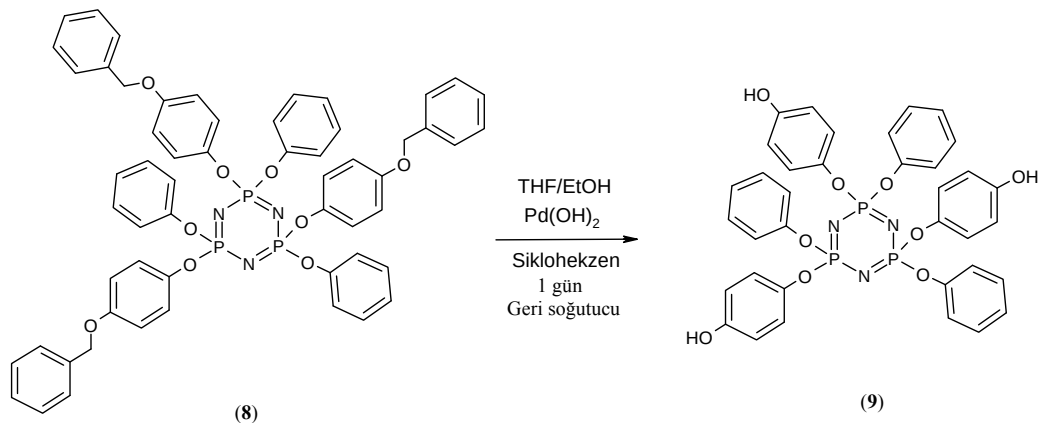
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (**1**) (0.42 g, 0.66 mmol) ve 2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (**7**) (0.24g, 0.30mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (3.2 g, 1.0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (**1**) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve **D3** bileşiği izole edildi.

#### 4.1.8. 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol'ün Reaksiyonu



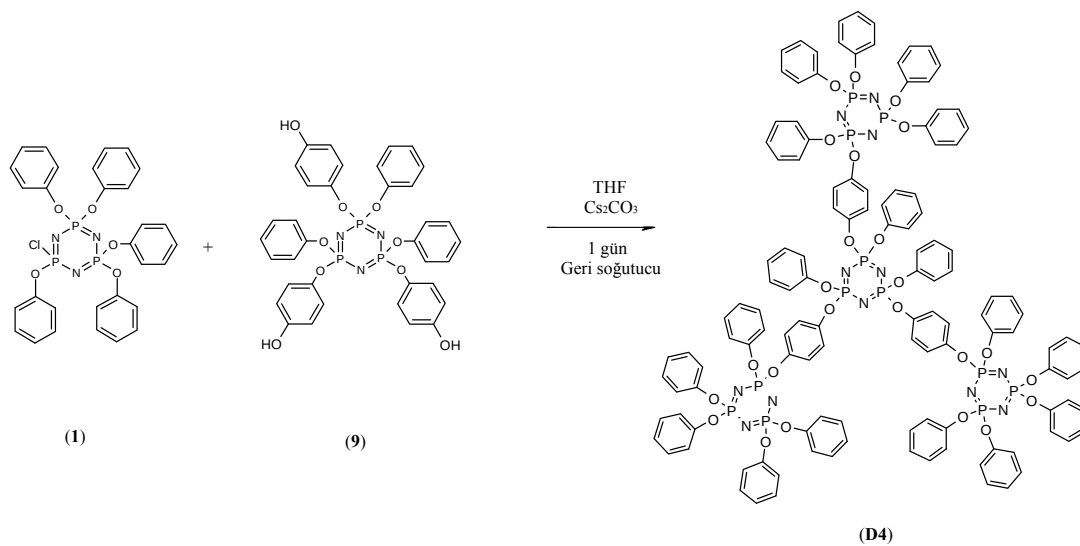
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 4-(benziloksi) fenol (2.31 g, 11.56 mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (6.27 g, 19.30 mmol) konuldu. Bu çözelti, 10 mL kuru tetrahidrofuran içindeki 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien (2.0 g, 3.85 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat, başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek  $\text{CsCl}$  tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-benzoksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (8) izole edildi (3.50g, verim %89).

#### 4.1.9. 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]- siklotrifosfazatrien bileşiminin Sentezi



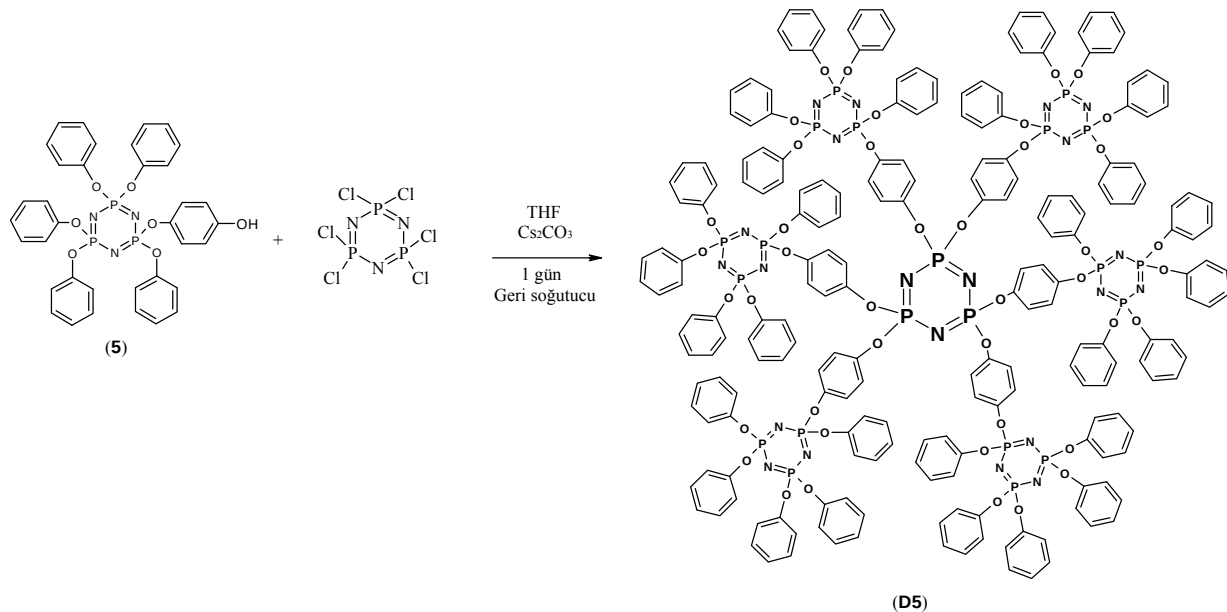
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 30 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-benzoksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (1.20 g, 1.15 mmol) üzerine 20 mL sikloheksen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 1.2g) ve 20 mL etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (8) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kağıdından süzülerek  $\text{Pd(OH)}_2$  ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (9) izole edildi (0.68g, verim %78).

**4.1.10. 2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]- siklotrifosfazatrien bileşiği ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu**



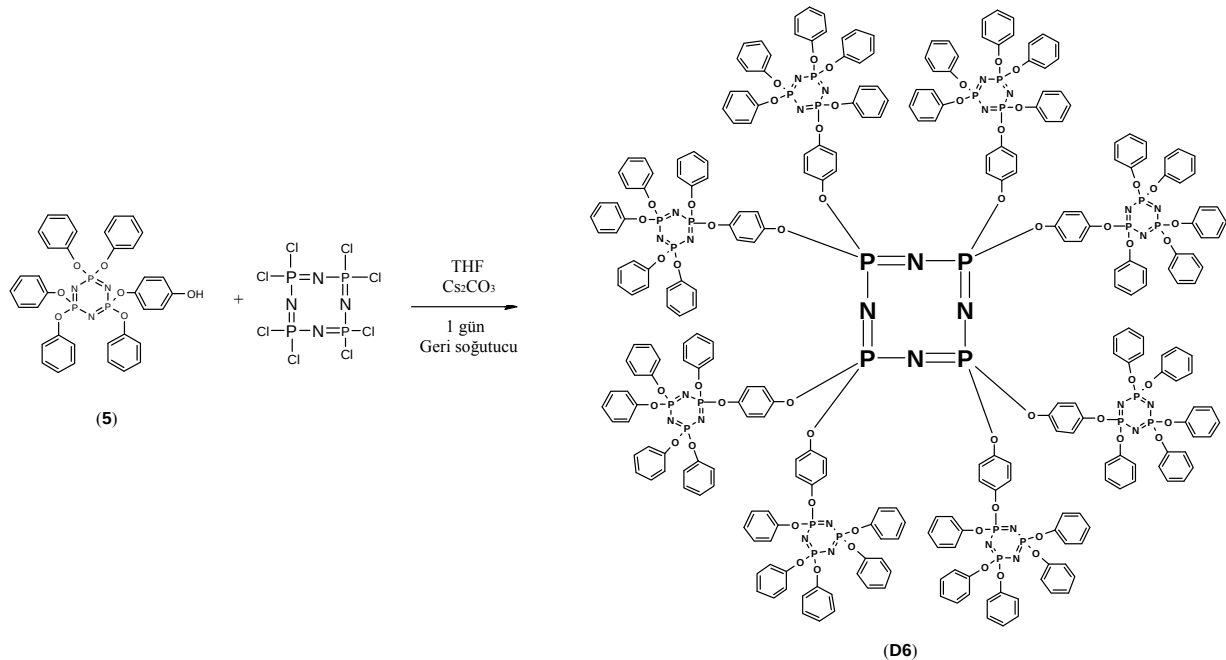
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş olan 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (**1**) (0.41 g, 0.64 mmol) ve 2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (**9**) (0.16g, 0.2mmol) ve  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.42 g, 1.3 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (**1**) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve **D4** bileşiği izole edildi. (1.27g, verim %78).

**4.1.11.2,2,4,4,6,6-Hekza[2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-oksi-fenoksi)-siklotrifosfazatrien]-siklotrifosfazatrien (D5) bileşiğinin sentezi:**



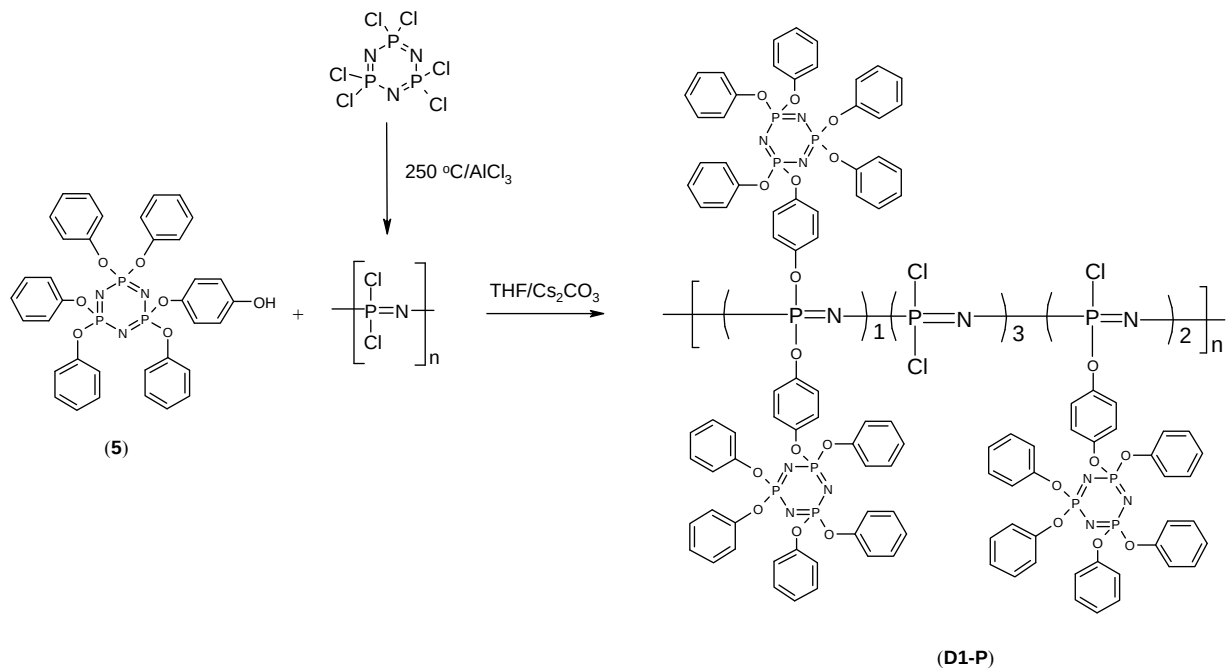
2,2,4,4,6,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (5) bileşiği (0.60 g, 0.84 mmol) 150 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımına, 40 °C'de kuru sezyum karbonat (0.29 g, 0.90 mmol) ilave edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, (0.048 g, 0.14 mmol), 100 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek tetrahidrofuranın kaynama noktasında 1 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı n-hekzan- tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve **D5** bileşiği izole edildi (0.352g, verim %57).

**4.1.12.2,2,4,4,6,6,8,8-okta[2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-oksi-fenoksi)-siklotrifosfazatrien]-siklotetrafosfazatetraen (D6) bileşığının sentezi:**



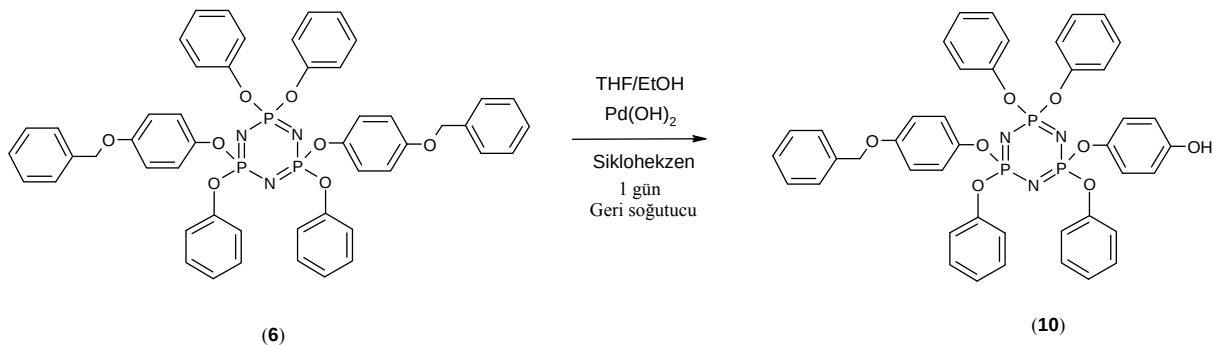
2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (**5**) bileşığı (0.72 g, 1.02 mmol) 150 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözöldü. Bu çözelti üzerine, 40 °C'de kuru sezyum karbonat (0.39 g, 1.2 mmol) ilave edildi. Oktaklorosiklotetrafosfazenin (tetramer), N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>, (0.06 g, 0.126 mmol), 100 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 1 gün tetrahidrofuran'ın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzölerek tuzlarından ayrıldı. Süzölütünün çözölücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından n-hekzan:tetrahidrofuran (1:1) çözölcü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolon kromatografisi tekniğı ile ayrıldı ve **D6** bileşığı izole edildi (0.324g, verim %44).

#### 4.1.13. Polimerin (D1-P) sentezi:



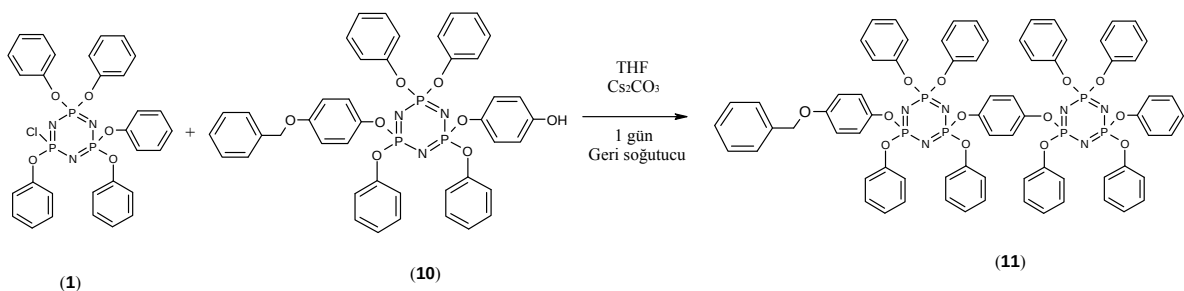
Poli(diklorofosfazen) literatürde belirtildiği gibi [Allcock 1965,] kapalı bir tüp içerisinde heksaklorosiklotrifosfazatrienin  $\text{AlCl}_3$  (ağırlıkça %3) varlığında 250 °C’de halka açılma polimerizasyon reaksiyonu ile elde edildi. Oluşan polimerin ortalama molekül kütlesi  $1.02 \times 10^5$ , polidispersitesi (PDI) 3.38 ve  $^{31}\text{P}$  NMR analizinde  $\delta = -17.6$  ppm de  $(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})$  fosfor atomları rezonansa gelmiştir. Daha sonra 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (5) bileşiği (0.7 g, 1.0 mmol) 15 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımına kuru sezyum karbonat (0.39 g, 1.27 mmol) ilave edildi. 7 ml tetrahidrofuran içerisindeki Poli(diklorofosfazen) ( $\text{NPCl}_2$ ) (38mg, 0.32mmol) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek tetrahidrofuranın kaynama noktasında 7 gün geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı tekrar oda sıcaklığına soğutulurak 5 ml konsantre HCl içerisine döküldü. Çözelti üzerinde sakız kıvamında ayrılan polimer çözeltinin dekante edilmesi ile ayrıldı ve sırasıyla 100 ml su, etanol ve hekzan ile yıkanarak 60 °C’de vakum etüvünde (200 mmHg) bir gece kurutuldu (0.27g, verim %51).

**4.1.14.2,2,4,6-tetrafenoksi-4-[(4-benziloksi)fenoksi]-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiğinin Sentezi**



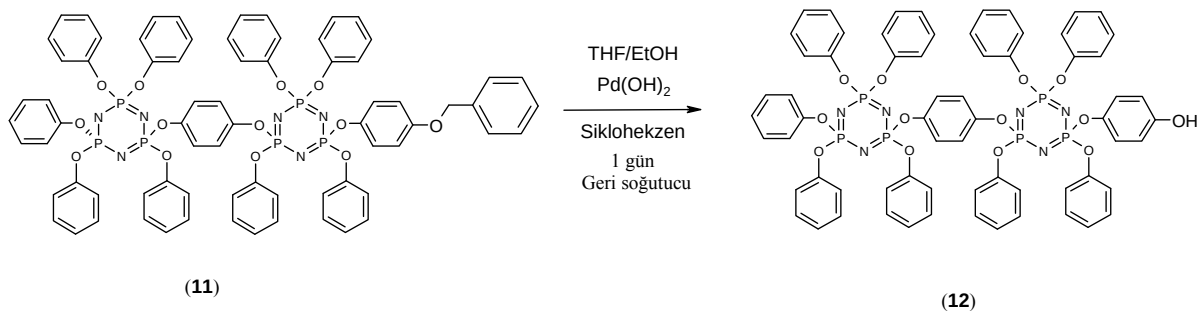
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 20 mL kuru tetrahidrofuranda 2,2,4,4-tetrafenoksi-4,6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (6) (1.6g, 1.7mmol) üzerine 10 ml sikloheksen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.4g) ve 10 ml etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (6) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kâğıdından süzülerek Pd(OH)<sub>2</sub> ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve 2,2,4,6-tetrafenoksi-4-[(4-benziloksi)fenoksi]-6-[(4-hidroksi) fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği (10) izole edildi (1.01g, verim %70).

#### 4.1.15. (11) Bileşiğinin Sentezi



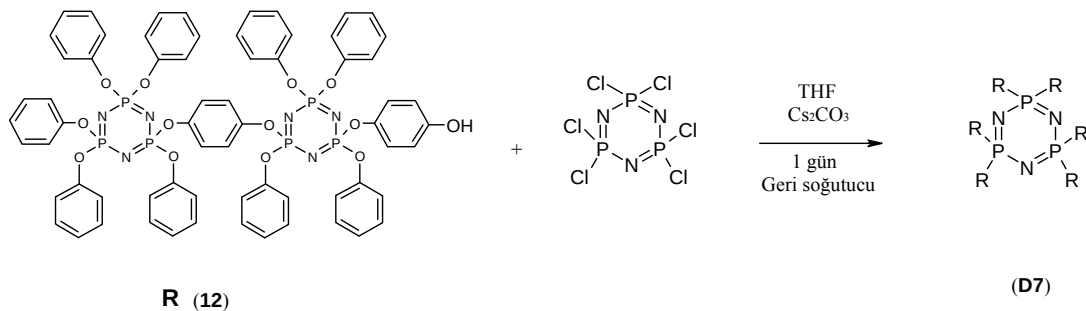
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 mL kuru tetrahidrofuranda 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (**1**) (0.87 g, 1.42 mmol) ve 2,2,4,6-tetrafenoksi-4-[(4-benziloksi)fenoksi]-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (**10**) (1.12, 1.4mmol) üzerine  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (0.66 g, 2.1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (**1**) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve **11** bileşiği izole edildi (1.61g, verim %83) .

#### 4.1.16. (12) Bileşiğinin Sentezi



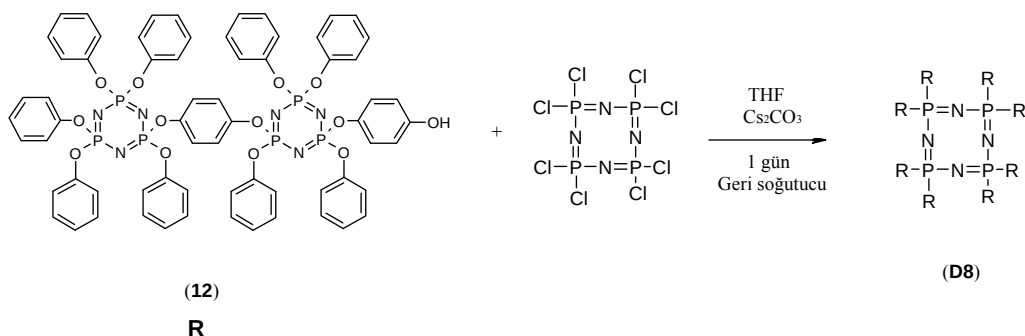
100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 20 mL kuru tetrahidrofuranda (11) bileşiği (1.4g, 1mmol) üzerine 10 ml sikloheksen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.5g) ve 10 ml etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi (11) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kâğıdından süzülerek Pd(OH)<sub>2</sub> ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve **12** bileşiği izole edildi (1.01g, verim %77) . 12A+12B diasteroizomer karışımındaki her bir izomer n-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminde preperatif TLC ile ayrıldı.

#### 4.1.17. (D7) Bileşiğinin sentezi



(12) bileşiği (0.40 g, 0.3mmol) 30 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımına, 40 °C'de kuru sezyum karbonat (0.162 g, 0.5 mmol) ilave edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ) (0.013 g, 0.04 mmol) 100 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek tetrahidrofuranın kaynama noktasında 1 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı n-hekzan- tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve **D7** bileşiği izole edildi.

#### 4.1.18. (D8) Bileşiğinin sentezi



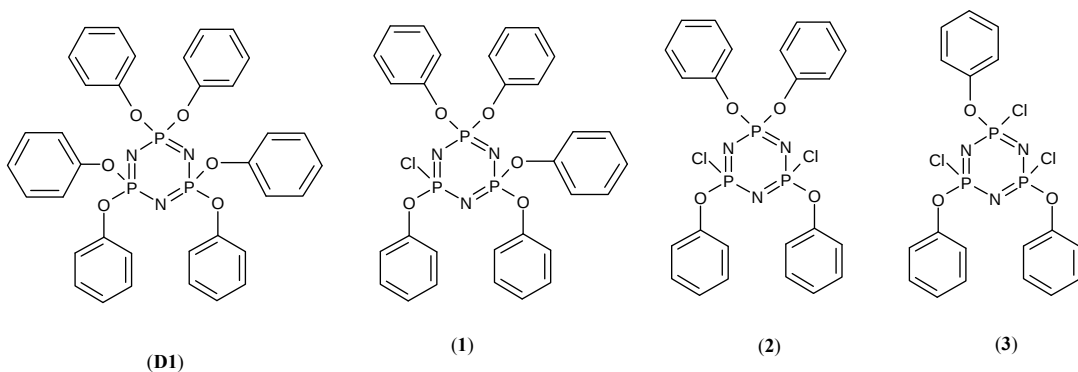
(12) bileşiği (0.2 g, 0.15mmol) 20 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Bu çözelti üzerine, 40 °C'de kuru sezyum karbonat (0.16 g, 0.5 mmol) ilave edildi. Oktaklorosiklotetrafosfazenin ( $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ ) (0.007g, 0.015 mmol) 100 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 1 gün tetrahidrofuranın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından n-hekzan:tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g.) ile doldurulmuş kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve **D8** bileşiği izole edildi.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

#### 5.1.1. (1), (2), (3) ve (D1) Bileşiklerinin Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile fenolün sırasıyla (1:6), (1:5), (1:4) ve (1:3) oranında reaksiyonu sonucu elde edilen ürün fenoksi türevi siklotrifosfazatrien bileşikleridir. (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. 1, 2, 3 ve D1 bileşiklerinin yapısı

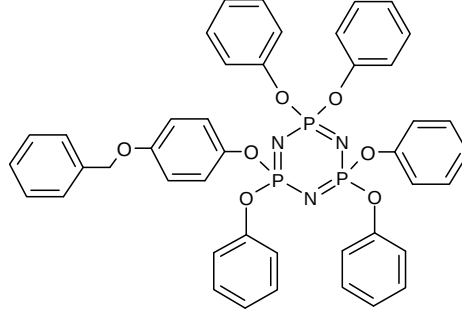
Literatürde belirtilen [Dell, 1965] yöntemle sentezlenen (1), (2), (3) ve (D1) bileşiklerine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrum verileri ve dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri Tablo 5.1 de özetlenmiştir.

Table 5.1 (1), (2), (3) ve (D1) bileşiklerinin  $^{31}\text{P}$  NMR ve ESI-MS verileri

| Bileşik                      | $\text{P(OPh)Cl}$ | $\text{P(OPh)Cl}$ | $\text{P(OPh)}_2$ | $^2J_{\text{PNP}}$<br>(Hz) | Kütle (m/z) | Kütle (m/z)<br>Deneyisel $[\text{M}+\text{H}]^+$ |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|-------------|--------------------------------------------------|
| 1 ( $\text{AB}_2$ )          | 22.62             | -                 | 7.32              | 82.16                      | 657         | 658.1                                            |
| 2a ( $\text{A}_2\text{X}$ )  | 21.33             | -                 | 6.08              | 79.5                       | 598         | 599.9                                            |
| 2b ( $\text{A}_2\text{X}$ )  | 21.31             | -                 | 5.96              | 80.6                       | -           | -                                                |
| 3 ( $\text{AB}_2$ )<br>trans | 19.72             | 19.42             | -                 | 64.02                      | 518         | 519.9                                            |
| 3 ( $\text{A}_3$ ) cis       | 19.31             | -                 | -                 | -                          | -           | -                                                |
| D1                           | -                 | -                 | 9.83              | -                          | 693         | 694.2                                            |

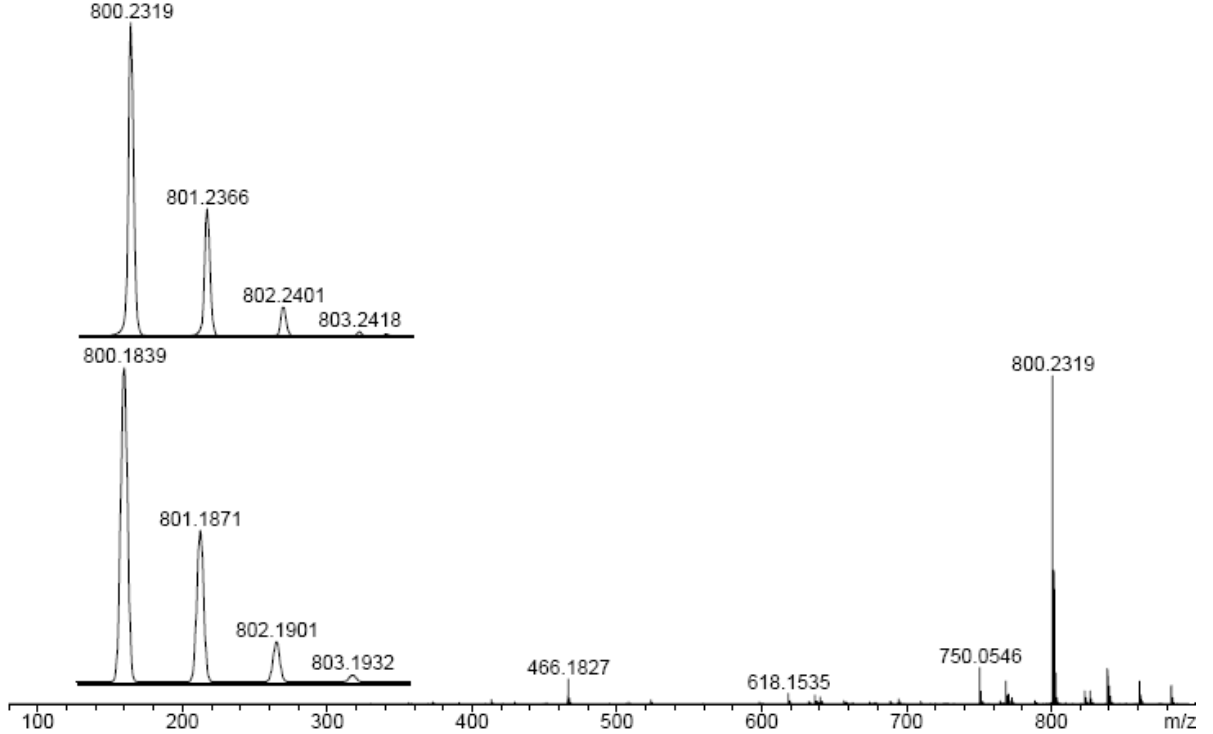
#### 5.1.2.(4) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün reaksiyonu sonucu elde edilen ürün bileşiğidir (Şekil 5.2).



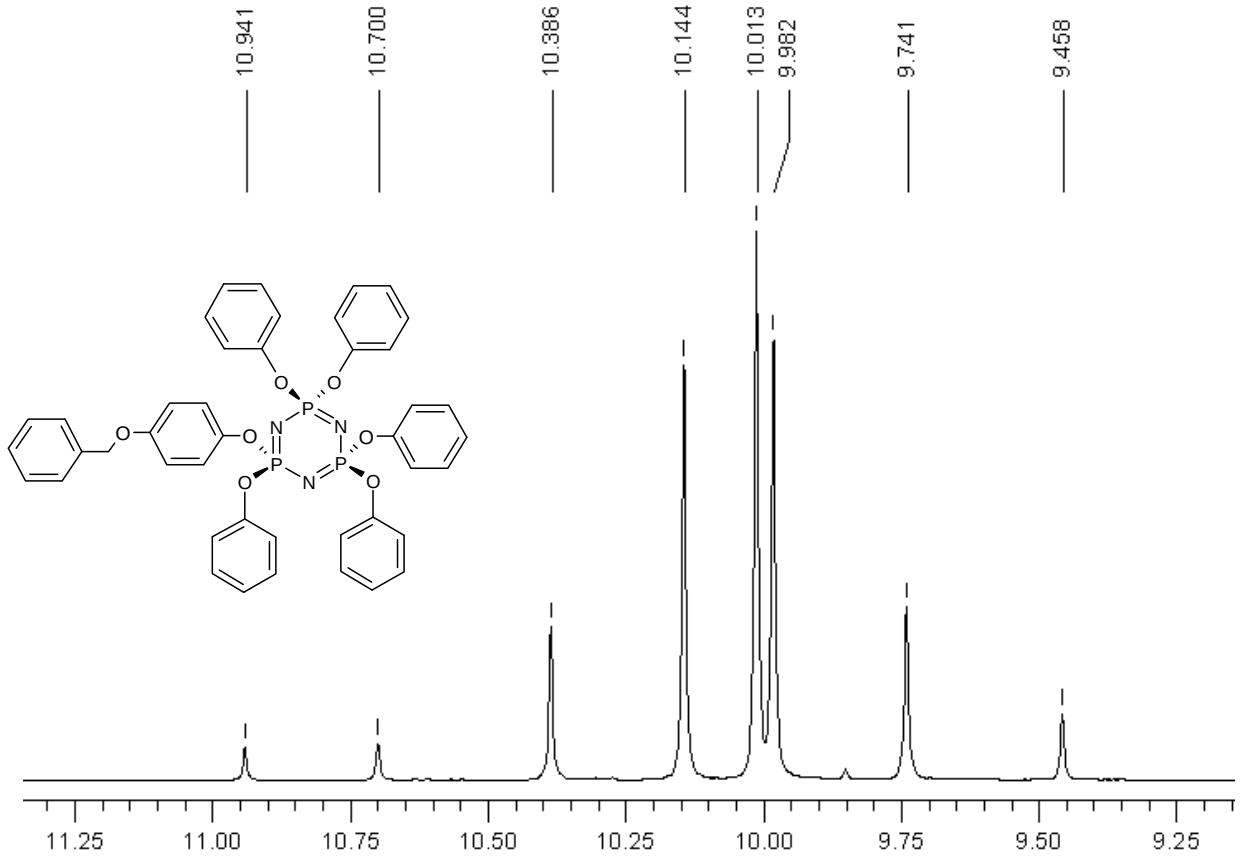
Şekil 5.2. 4 bileşiğinin yapısı

(4) bileşiğine ait ESI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  800 m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.1).



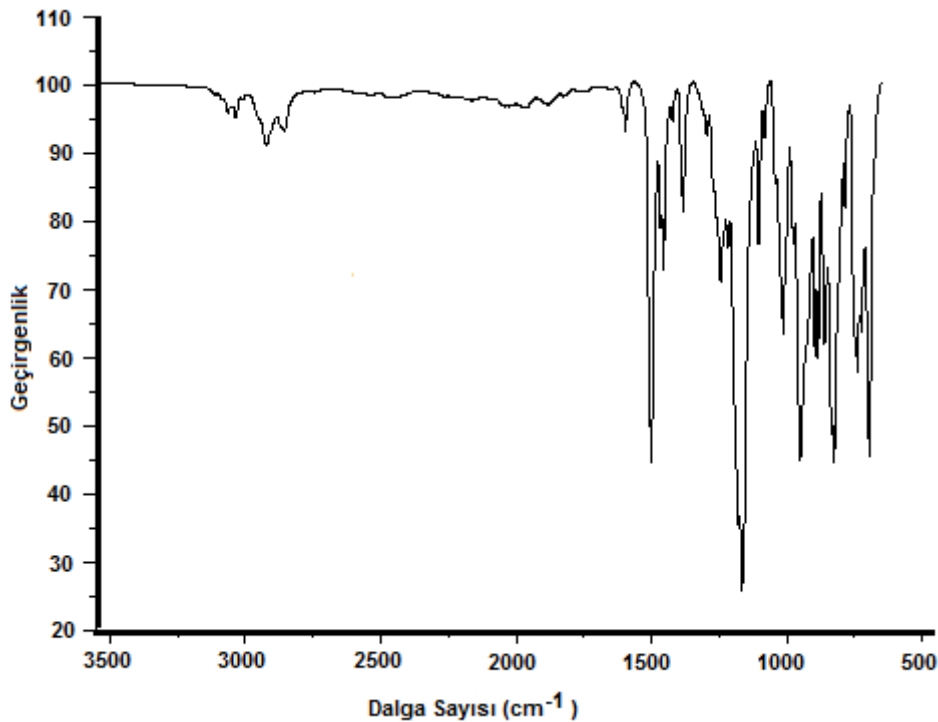
Spektrum 5.1. 4 bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **4** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır.  $\delta_{\text{A}} = 10.40$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.89$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ( $^2J_{\text{PNP}} = 89.2\text{Hz}$ ). (Spektrum 5.2).



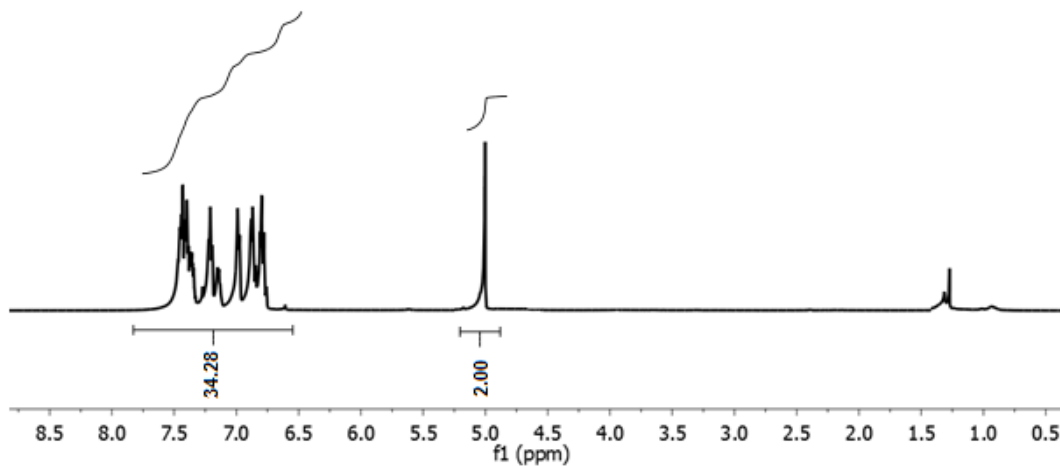
**Spektrum 5.2.** **4** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

4 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3035  $\text{cm}^{-1}$ 'de -ArCH, 2866  $\text{cm}^{-1}$ 'de -CH, 1626-1604  $\text{cm}^{-1}$  arasında -ArC=C, 1260-1211  $\text{cm}^{-1}$  arasında -P=N, 1103  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O ve 956  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise -P-O gerilmelerine ait pikler gözlenmiştir (Spektrum 5.3).



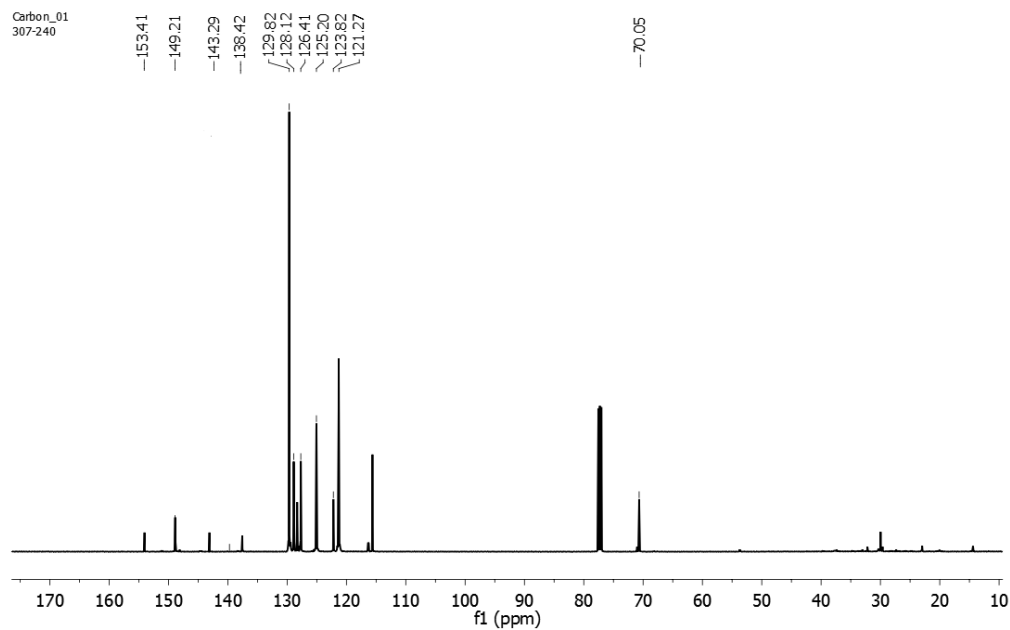
**Spektrum 5.3.** 4 Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

4 numaralı bileşiğin,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 °K'de  $\text{CDCl}_3$ 'de alınmıştır. 4 numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 6.71 ile 7.50 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 5.02 ppm'de gözlenen pik ise, alifatik -CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 2:34 olup beklenen alifatik\aromatik oranı ile uygunluk göstermektedir (Spektrum 5.4).



**Spektrum 5.4.** 4 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

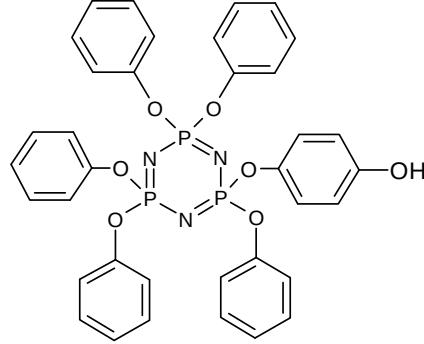
4 numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, sırasıyla  $\delta = 153.41$  (ArC), 149.20 (ArCH), 143.30 (ArC), 138.41 (ArC), 129.81 (ArCH), 128.12 (ArCH), 126.40 (ArCH), 125.22 (ArCH), 123.81 (ArCH), 121.23 (ArCH), 70.01 ( $\text{CH}_2$ ) gruplarına ait pikler gözlenmiştir (Spektrum 5.5).



**Spektrum 5.5.** 4 Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

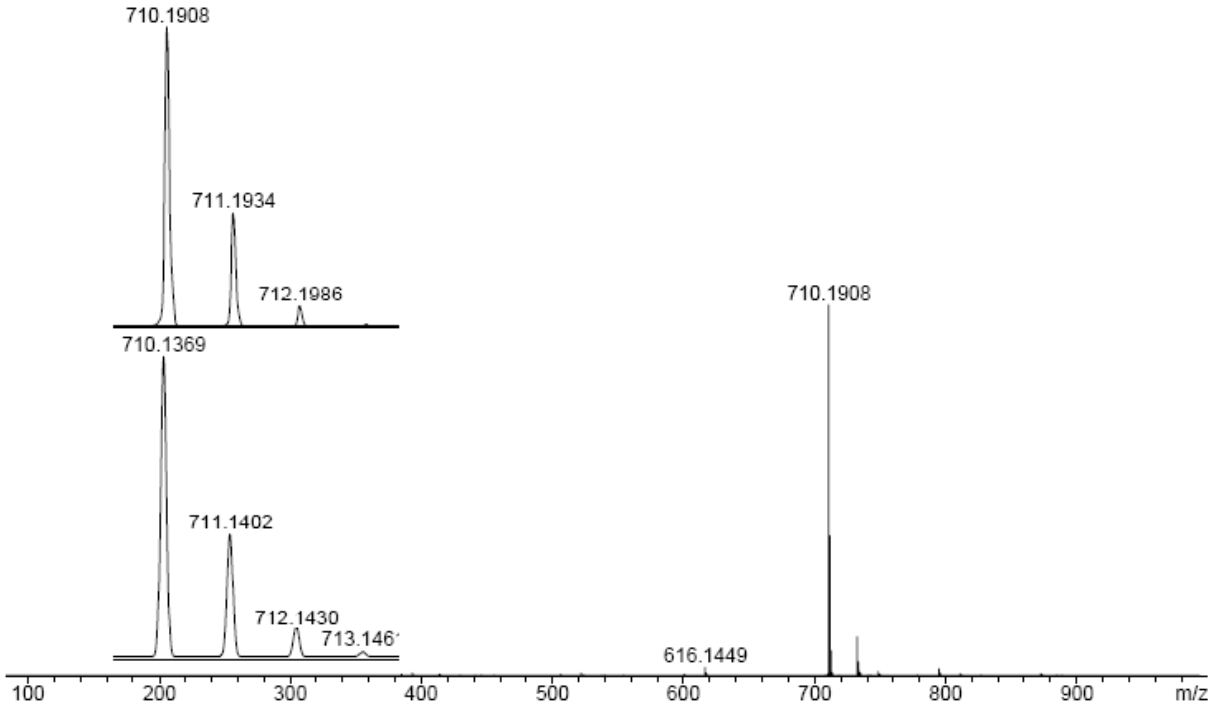
### 5.1.3.( 5) Bileşiminin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (4) bileşiminin indirgenme ürünüdür (Şekil 5.3).



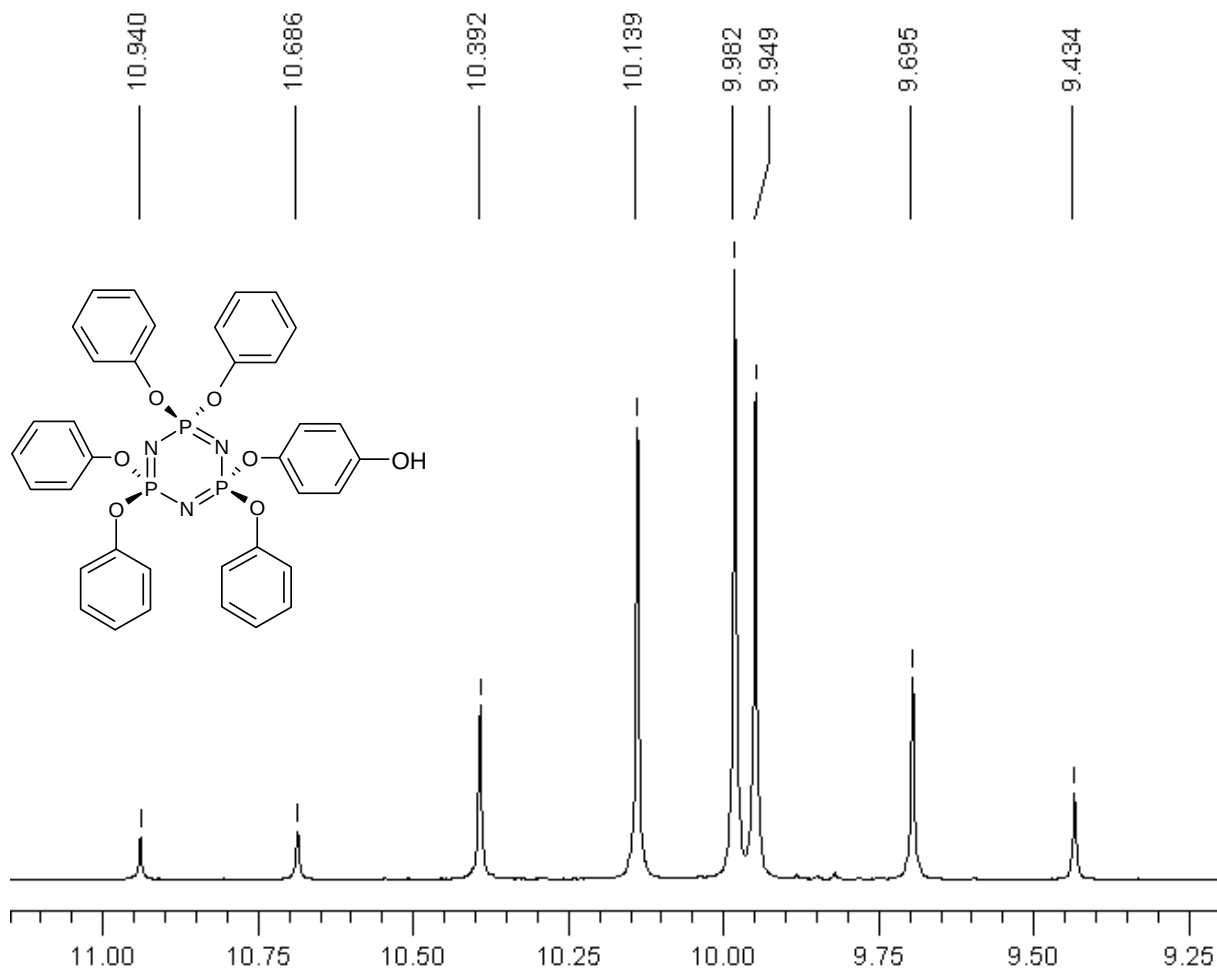
Şekil 5.3. 5 Bileşiminin yapısı

(5) bileşimine ait ESI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  710 m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.6).



Spektrum 5.6. 5 Bileşimine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **5** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda iki farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomu bulunmaktadır. 4-hidroksi-fenoksi ve fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomu [ $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOH})$ ]  $\delta = 10.02$  ppm ve fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları [ $\text{P}(\text{OPh})_2$ ]  $\delta_{\text{B}} = 9.84$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu iki farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomları birbirleri ile  $^2J_{\text{PNP}} = 86.8\text{Hz}$  ile eşleştiği görülmektedir (Spektrum 5.7).



**Spektrum 5.7.** **5** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Sentezlenen **5** bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen veriler 4 bileşiğine benzer olduğu için, sadece ölçümlerden elde edilen sayısal değerler ve değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

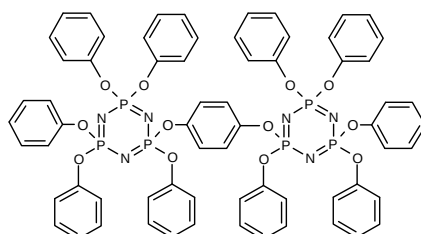
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3040 (ArCH), 1592 (ArC), 1271-1179 (P=N), 961 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.51-7.22 (m, ArCH), 5.23 (s, 1H, OH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 153.10 (ArC-OH), 150.82 (ArC), 144.30 (ArC), 129.62 (ArCH), 125.12 (ArCH), 122.32 (ArCH), 121.33 (ArCH), 116.14 (ArCH).

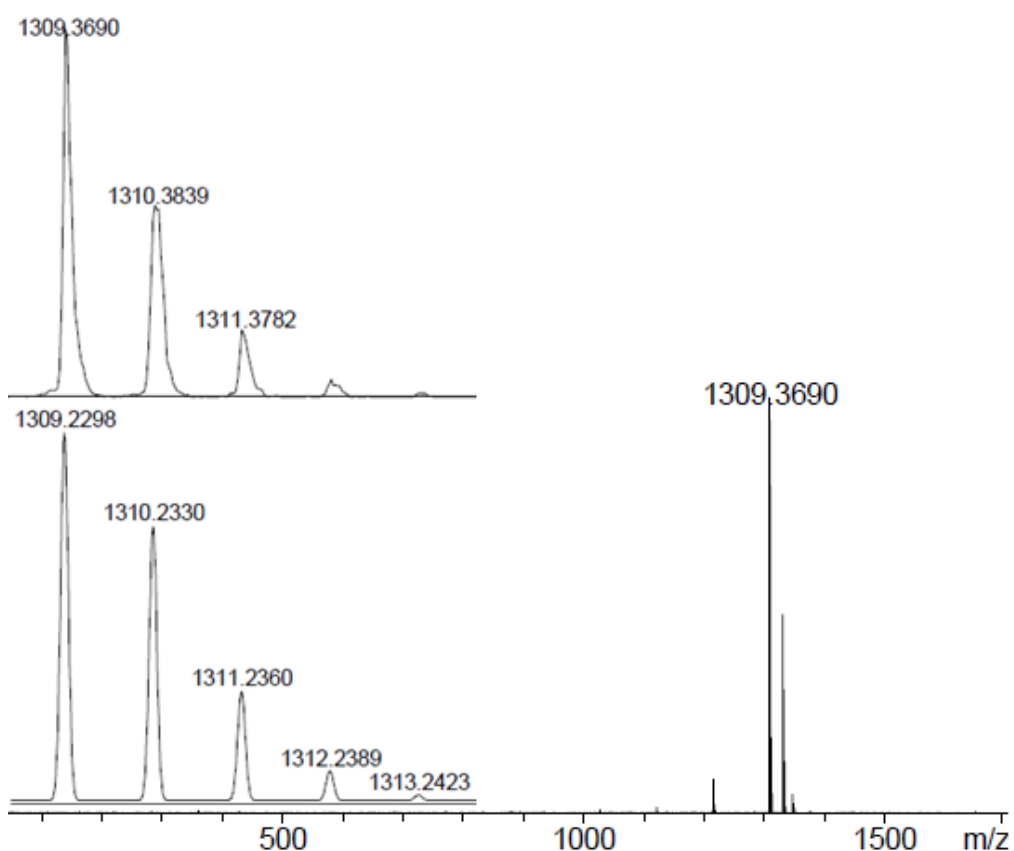
#### 5.1.4.(D2) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu sonucu **D2** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.4).



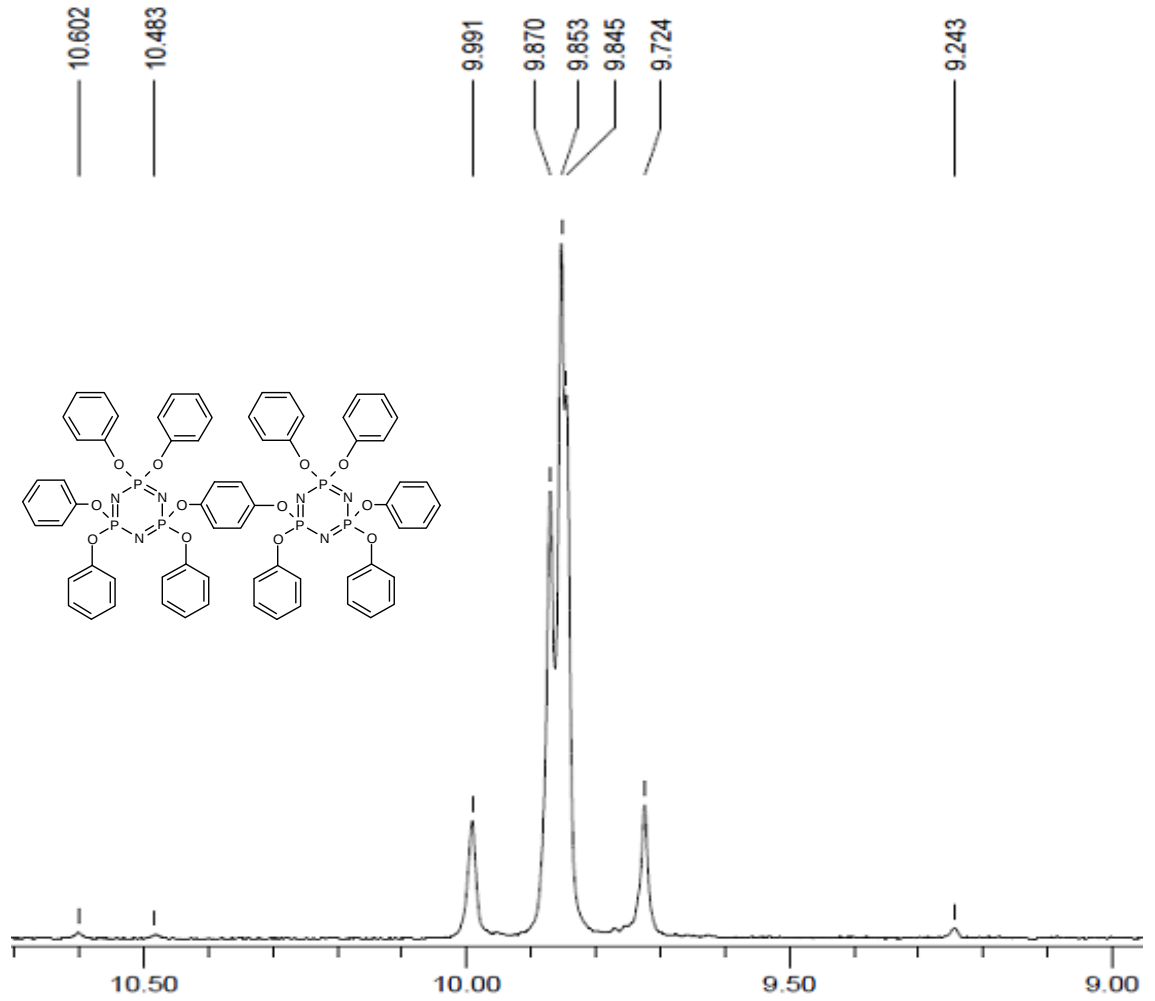
**Şekil 5.4. D2 bileşiğinin yapısı**

(D2) bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  1309 m/z' de görülmektedir (Spektrum 5.8) ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir.



**Spektrum 5.8. D2** bileşğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **D2** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır.  $\delta_{\text{A}} = 10.17$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.84$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOP-})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 82.4\text{Hz}$ )(Spektrum 5.9).



**Spektrum 5.9.** D2 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

D2 bileşığının FT-IR spektrometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.

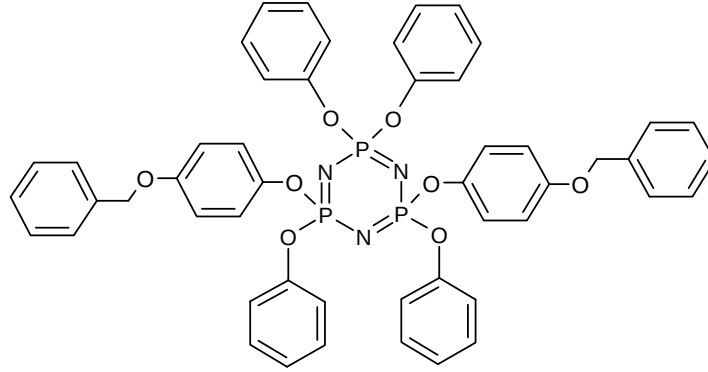
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): (KBr pellet) 3030 (ArCH), 1590 (ArC), 1268-1182 (P=N), 963 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.69-7.27 (m, ArCH),

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 128.12 (ArC), 127.16 (ArCH), 125.75 (ArCH), 125.11(ArCH), 122.02 (ArCH), 121.27 (ArCH).

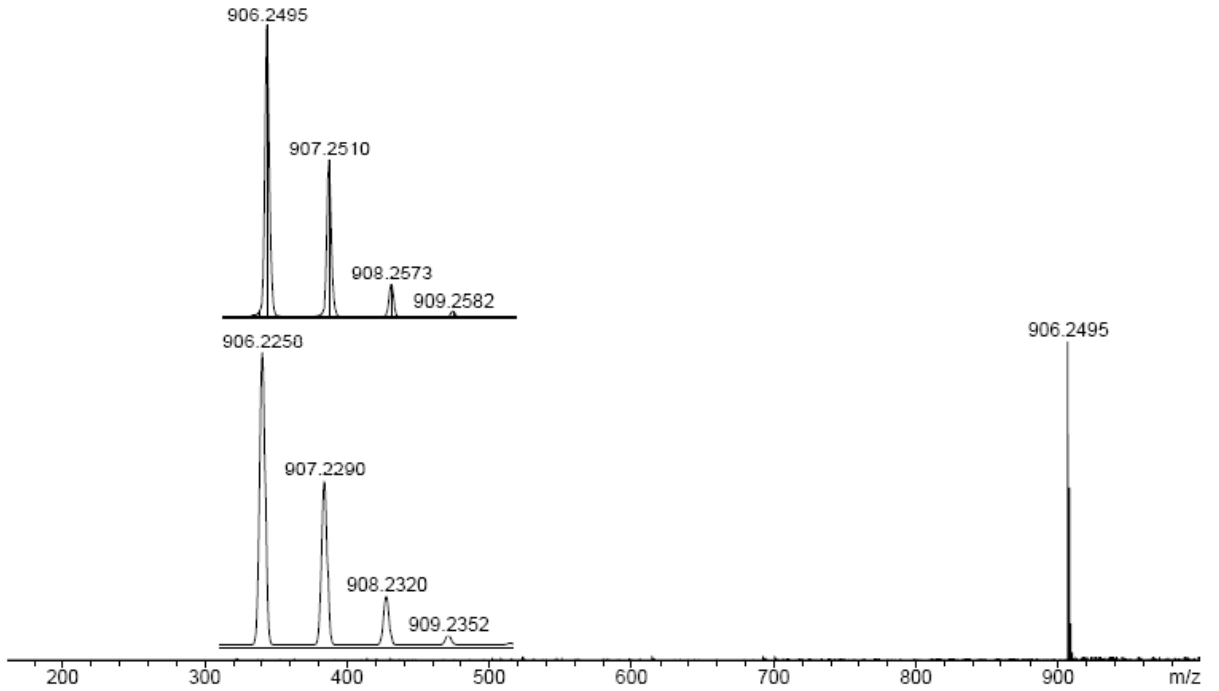
### 5.1.5. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-diklorosiklofosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün reaksiyonu sonucu **6** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.5).



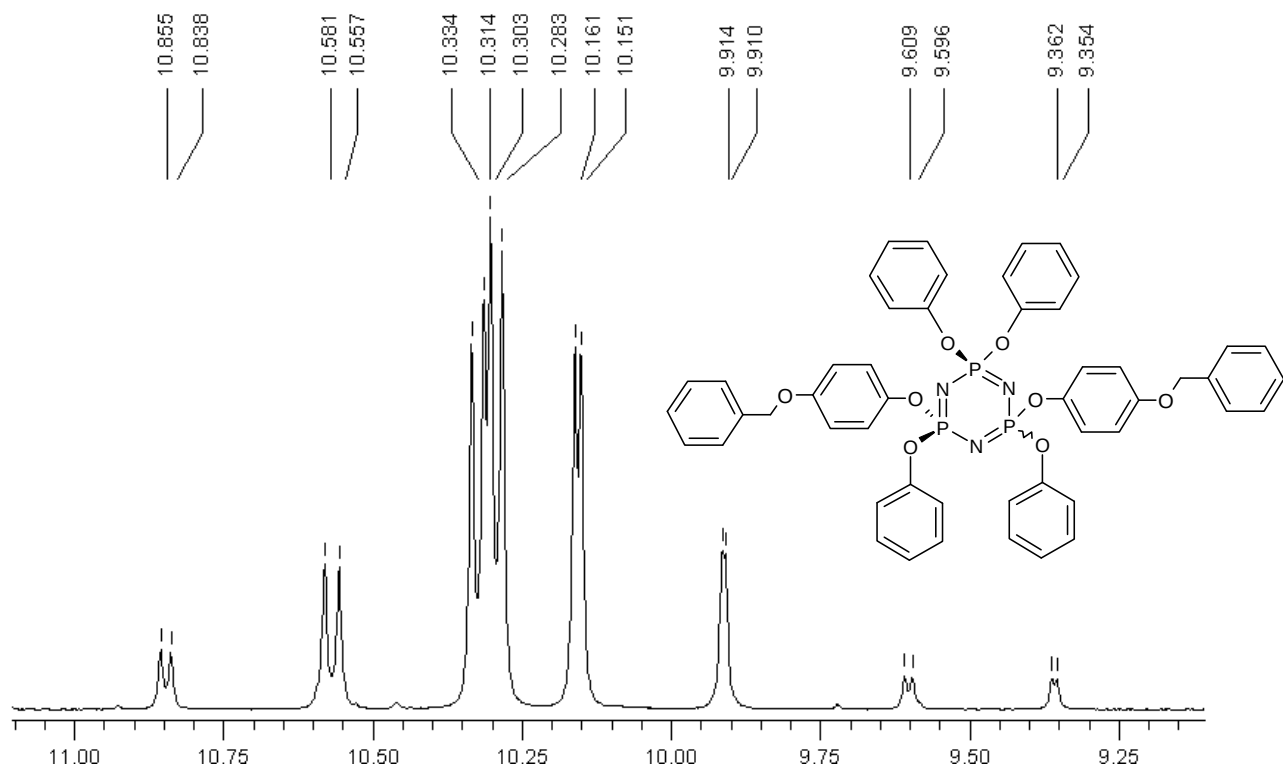
Şekil 5.5. 6 Bileşiğinin yapısı

(6) bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  906 m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.10).



Spektrum 5.10. 6 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **6** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde; kimyasal kaymaları ve eşleşme sabitleri birbirine çok yakın olan iki tane  $\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. Bu durum teorik olarak beklenen cis\trans izomerlerini içeren diastereoizomerik karışımı göstermektedir. Birinci izomerde  $\delta_A = 10.42$  ppm ve  $\delta_B = 9.91$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 89.10\text{Hz}$ ). İkinci izomerde  $\delta_A = 10.44$  ppm ve  $\delta_B = 9.91$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 89.04\text{Hz}$ ). (Spektrum 5.11).



**Spektrum 5.11.** **6** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

6 Bileşğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerdendirilmesi aşağıda verilmiştir.

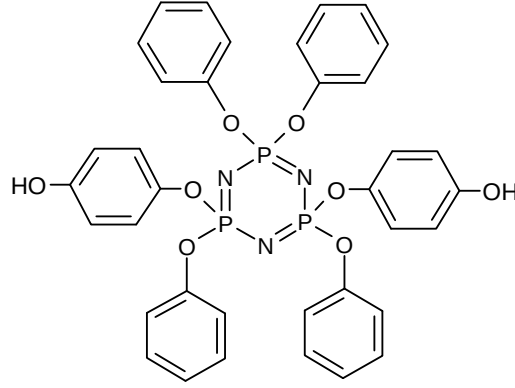
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3035 (ArCH), 2866 (CH), 1626-1604 (ArC=C), 1260-1211 (P=N), 1103 (C-O), 956 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.73-7.35 (m, ArH), 4.91 (br s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 156.04 (ArC), 144.61 (ArC), 137.16 (ArC), 129.62 (ArCH), 128.87 (ArCH), 127.68 (ArCH), 125.02 (ArCH), 122.17(ArCH ), 121.28 (ArCH), 72.27 ( $\text{CH}_2$ ).

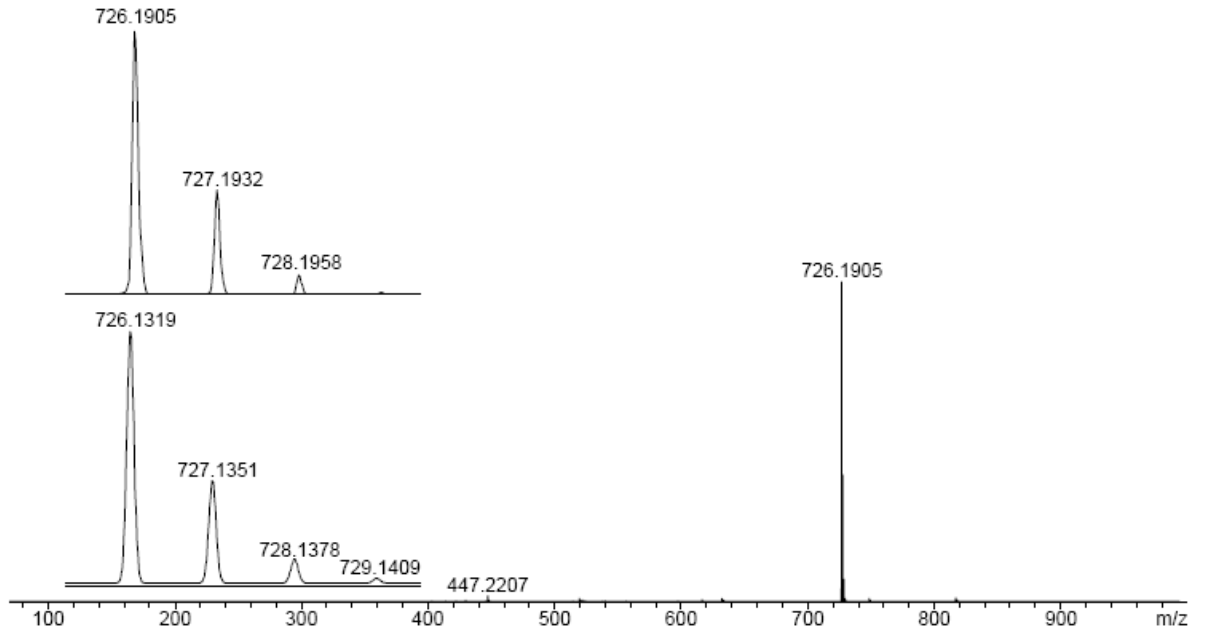
### 5.1.6. (7) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiğinin indirgenme ürünü olarak 7 bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.6).



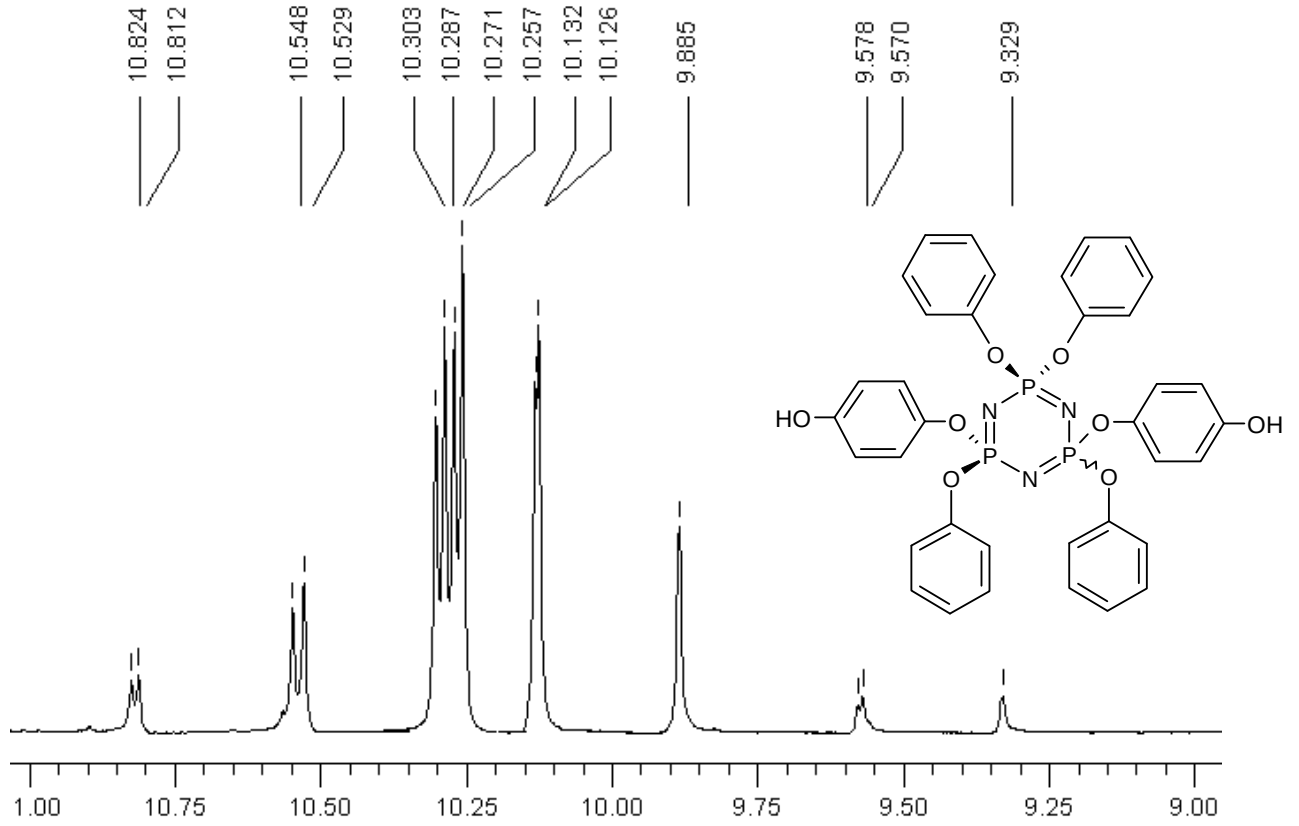
Şekil 5.6. 7 Bileşiğinin yapısı

7 bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  726 m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.12).



Spektrum 5.12. 7 bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan 7 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; kimyasal kaymaları ve eşleşme sabitleri birbirine çok yakın olan iki tane  $\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. Bu durum teorik olarak beklenen cis/trans izomerlerini içeren diastereoizomerik karışımı göstermektedir. Birinci izomerde  $\delta_{\text{A}} = 10.39$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.88$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 89.20\text{Hz}$ ). İkinci izomerde  $\delta_{\text{A}} = 10.41$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.88$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 89.31\text{Hz}$ ). (Spektrum 5.13).



**Spektrum 5.13.** 7 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

7 bileşğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.

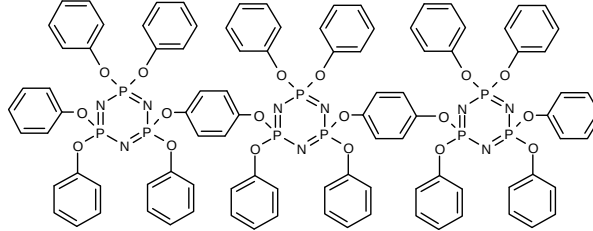
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3040 (ArCH), 1592 (ArC), 1271-1179 (P=N), 961 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.50-7.26 (m, ArCH), 5.21 (s, 2H, OH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 152.20 (ArC-OH), 149.34 (ArC), 142.25 (ArC), 133.26 (ArCH), 127.50 (ArCH), 125.16 (ArCH), 122.24 (ArCH), 118.24 (ArCH).

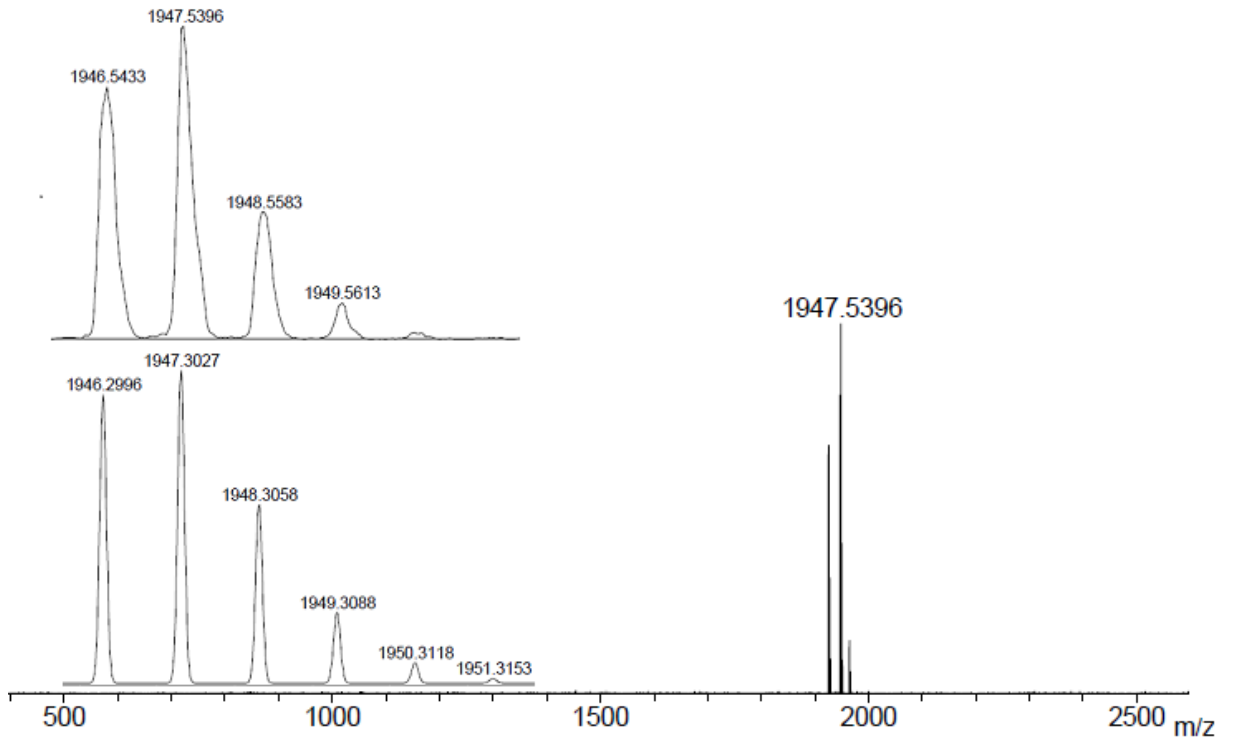
### 5.1.7.( D3) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,6-tetrafenoksi-4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien bileşiği ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu sonucu **D3** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.7).



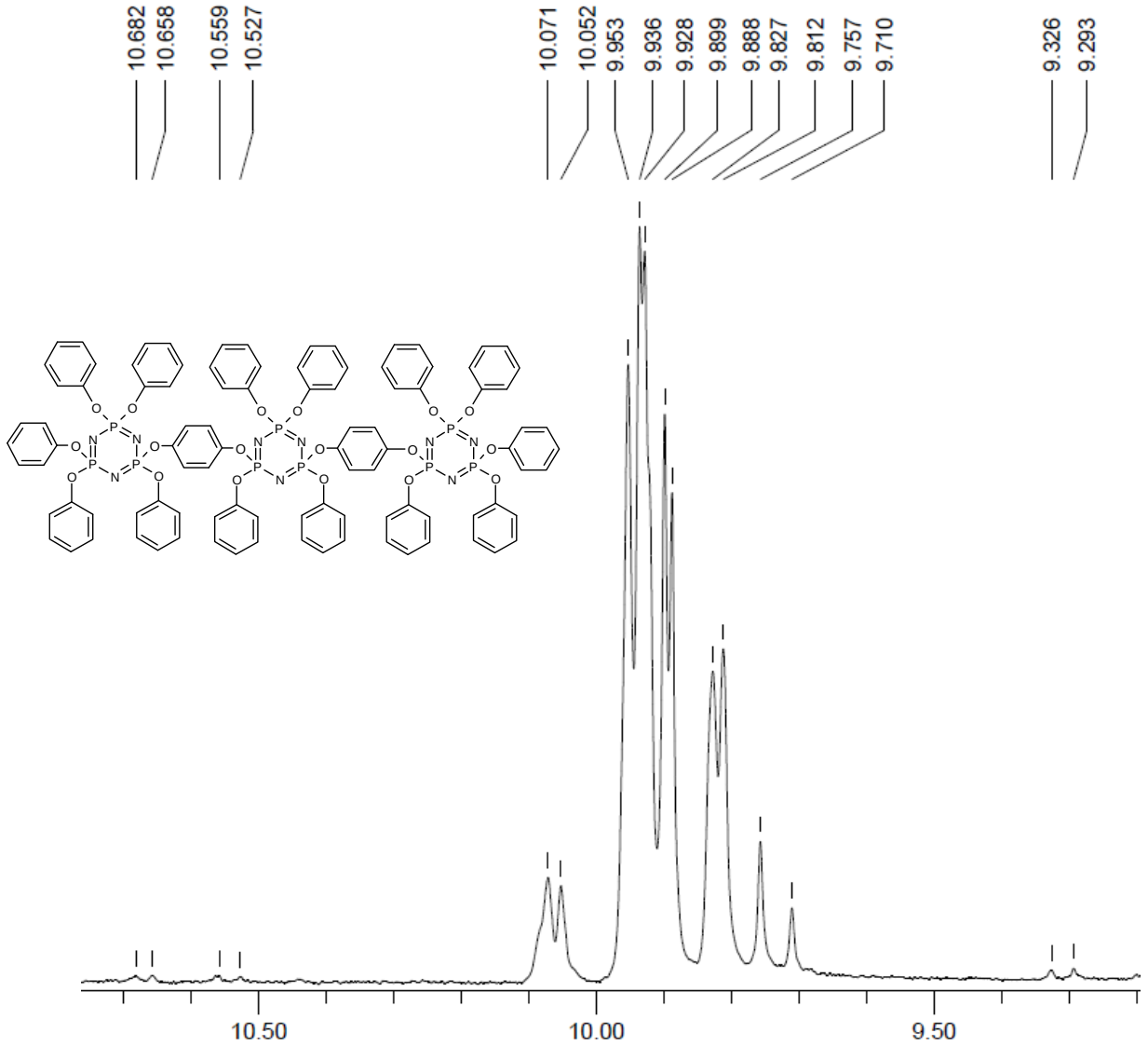
Şekil 5.7. D3 Bileşiğinin yapısı

**D3** bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+Na]^+$  1947 m/z' de gözlenmektedir (Spektrum 5.14) ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.14. D3 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **D3** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\text{AB}_2 + \text{A}'\text{B}'_2$  spin sistemi görülmektedir. Ancak beklenen spin sistemi  $2x(\text{AB}_2 + \text{A}'\text{B}'_2)$  olup, pikler iç içe girdiğinden gözlenememiştir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. Birinci izomerde  $\delta_{\text{A}} = 10.22$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.81$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 81.02\text{Hz}$ ). İkinci izomerde  $\delta_{\text{A}} = 10.24$  ppm ve  $\delta_{\text{B}} = 9.83$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 79.87\text{Hz}$ )(Spektrum 5.15).



**Spektrum 5.15.** D3 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**D3** bileşığının FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

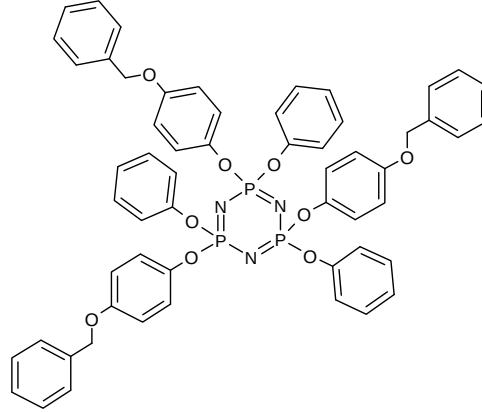
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3045 (ArCH), 1595 (ArC), 1272-1176 (P=N), 962 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.71-7.28 (m, ArCH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 129.22 (ArC), 128.25 (ArCH), 127.15 (ArCH), 124.24(ArCH), 123.12 (ArCH), 122.36 (ArCH).

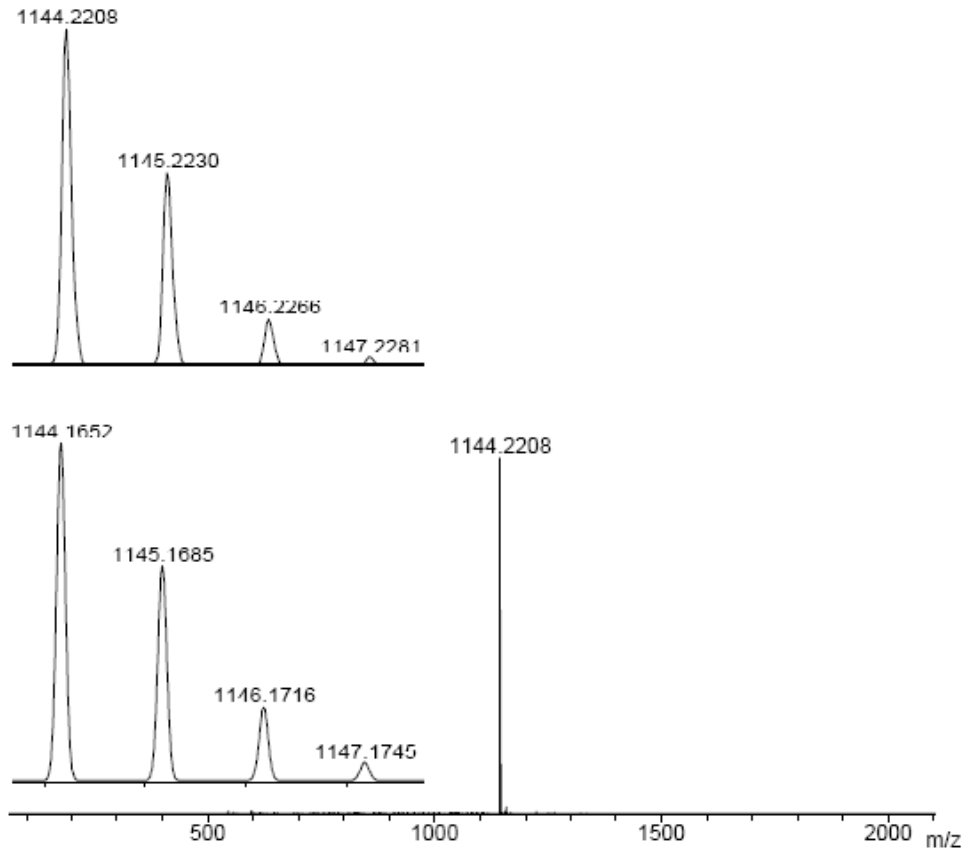
### 5.1.8. (8) Bileşiminin Yapı Analizi

2,4,6-trifenoksi-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien ile 4-(benziloksi) fenol' ün reaksiyonu sonucu **8** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.8).



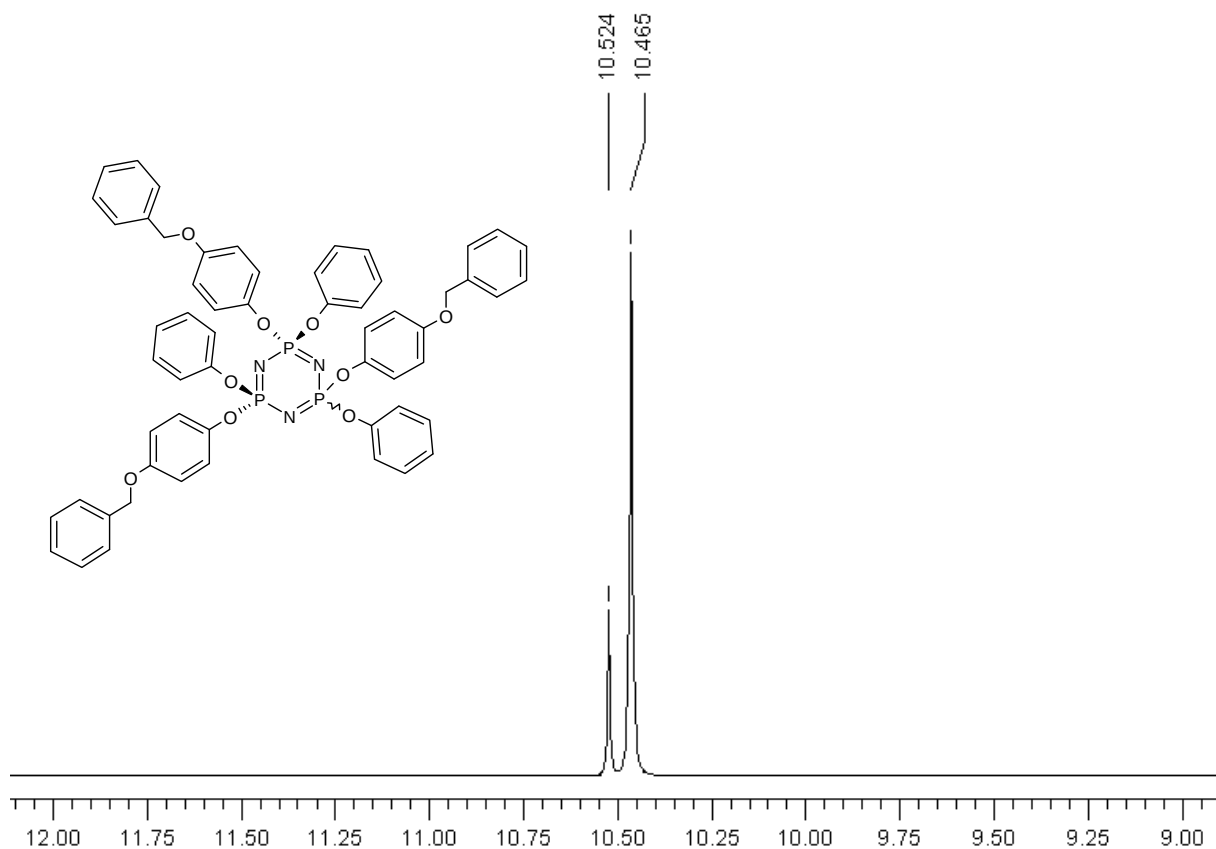
**Şekil 5.8.** 8 Bileşiminin yapısı

8 bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+Cs]^+$  **1144 m/z**' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.16).



**Spektrum 5.16.** 8 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **8** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; bir tane  $\text{A}_3$  ve bir tane yayvan pik ( $\text{AB}_2$ ) görülmektedir. İki tip spin sistemi görülmesi teorik olarak beklenen cis\trans izomerini göstermektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir;  $\delta_{\text{AB}_2}=10.46$  ppm'de rezonansa gelmiş olan trans- $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  grubunun fosfor atomuna ait tek pik  $\text{AB}_2$  beklenmesine rağmen yayvan bir pik olarak görülmektedir.  $\delta_{\text{A}_3} = 10.52$  ppm'de rezonansa gelmiş olan cis- $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  grubunun fosfor atomuna ait tek piktir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:3 olup teorik olarak beklenen cis\trans oranı ile uygunluk göstermektedir. (Spektrum 5.17).



**Spektrum 5.17.** (8) Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**8** bileşığının FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): 3035 (ArCH), 2866 (CH), 1626-1604 (ArC=C), 1260-1211 (P=N), 1103 (C-O), 956 (P-O).

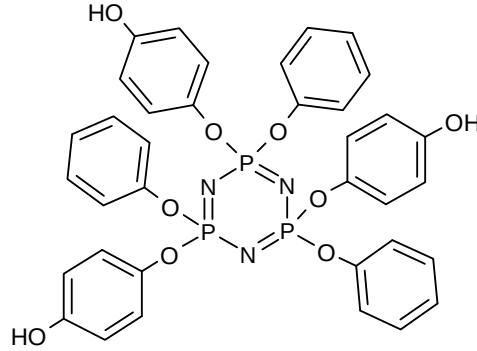
**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.73-7.52 (m, ArH), 5.01 (br s, 6H, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 153.03 (ArC), 148.80 (ArCH), 142.34 (ArC), 137.45 (ArC), 129.23 (ArCH), 127.90 (ArCH), 125.20 (ArCH), 124.34 (ArCH), 122.05 (ArCH), 121.03 (ArCH), 71.05 (CH<sub>2</sub>).

### 5.1.9.(9) Bileşiğinin Yapı Analizi

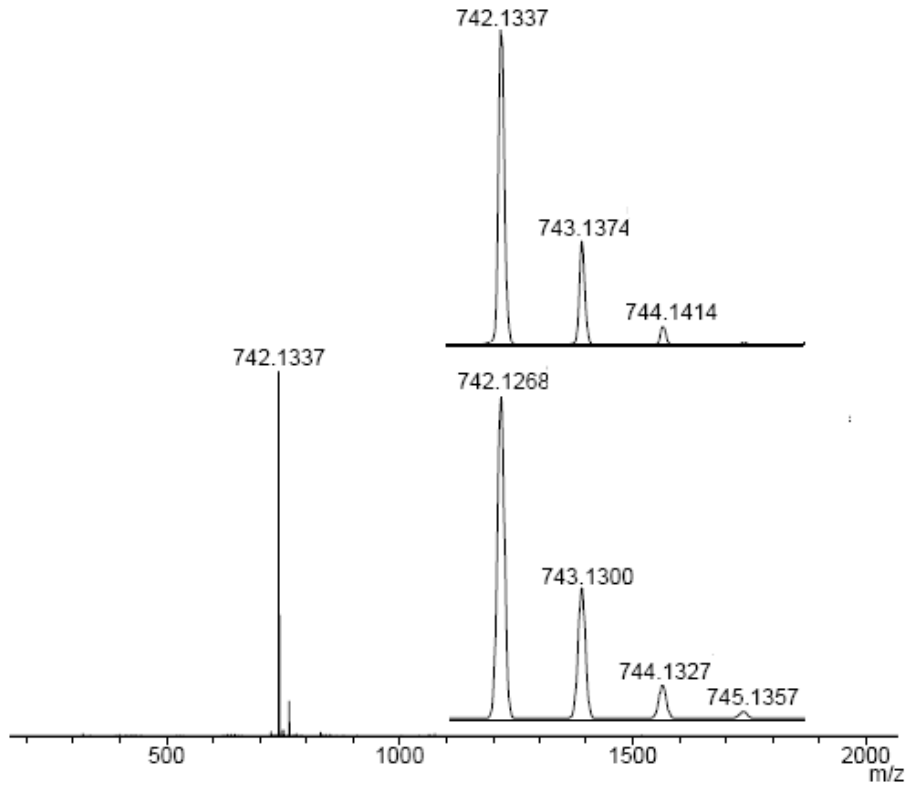
2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-benzoksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien indirgenme ürünü olarak **9** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.9).

bileşiğinin



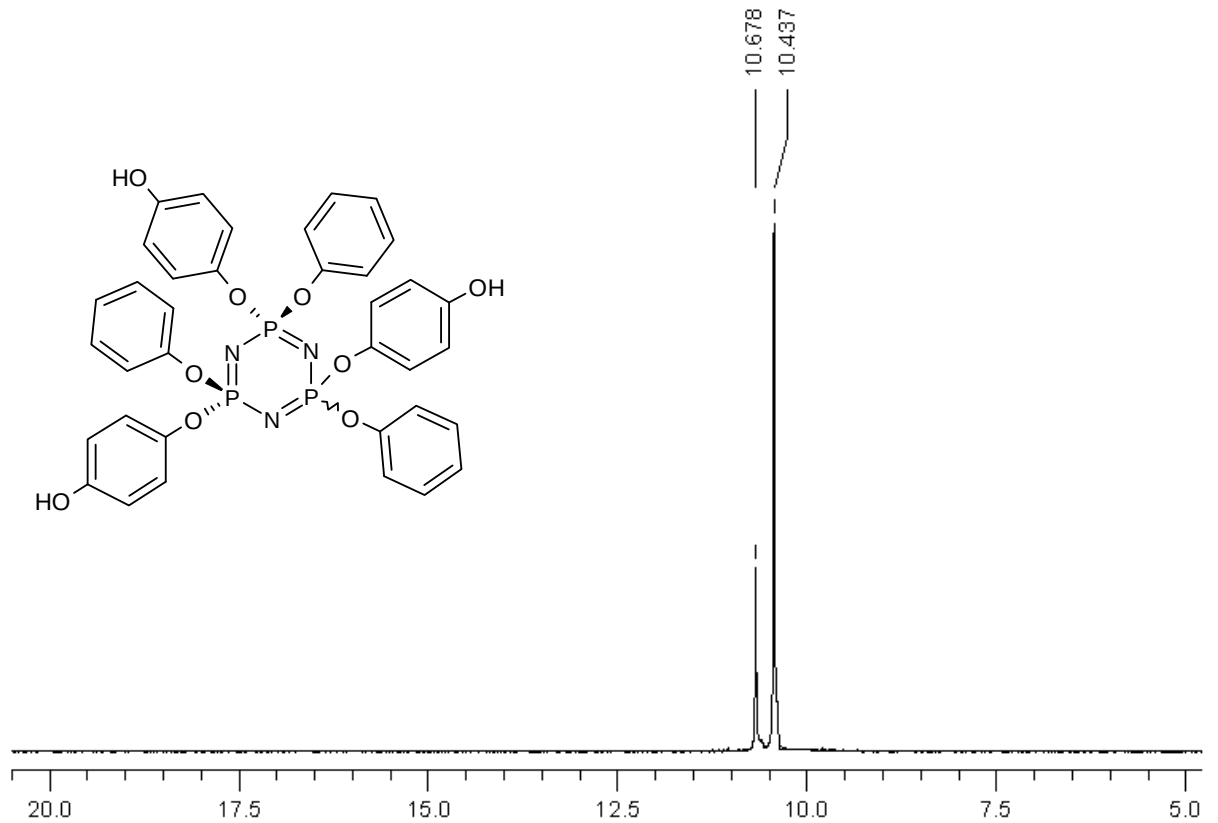
**Şekil 5.9.** 9 Bileşiğinin yapısı

**9** bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  **742 m/z**' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.18).



**Spektrum 5.18.** 9 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **9** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; bir tane  $A_3$  ve bir tane yayvan pik ( $AB_2$ ) görülmektedir. İki tip spin sistemi göstermesi teorik olarak beklenen cis/trans izomerini göstermektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir;  $\delta_{A_3}=10.68$  ppm'de rezonansa gelmiş olan cis- $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  grubunun fosfor atomuna ait tek pik görülmektedir.  $\delta_{A_3'} = 10.43$  ppm'de rezonansa gelmiş olan trans- $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  grubunun fosfor atomuna ait tek pik görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:3 olup teorik olarak beklenen cis/trans oranı ile uygunluk göstermektedir (Spektrum 5.19).



**Spektrum 5.19.** **9** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

9 bileşğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.

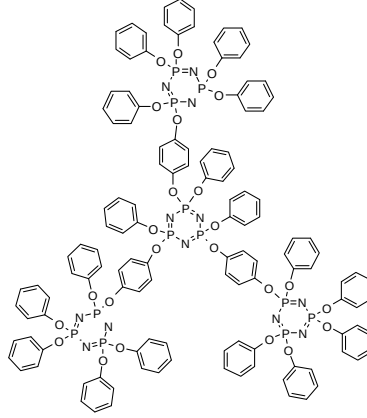
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3040 (ArCH), 1592 (ArC), 1271-1179 (P=N), 961 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.55-7.18 (m, ArCH), 5.27 (s, 3H, OH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 153.36 (ArC-OH), 149.20 (ArC), 141.15 (ArC), 136.34 (ArCH), 128.30 (ArCH), 124.20 (ArCH), 122.05 (ArCH), 120.12 (ArCH).

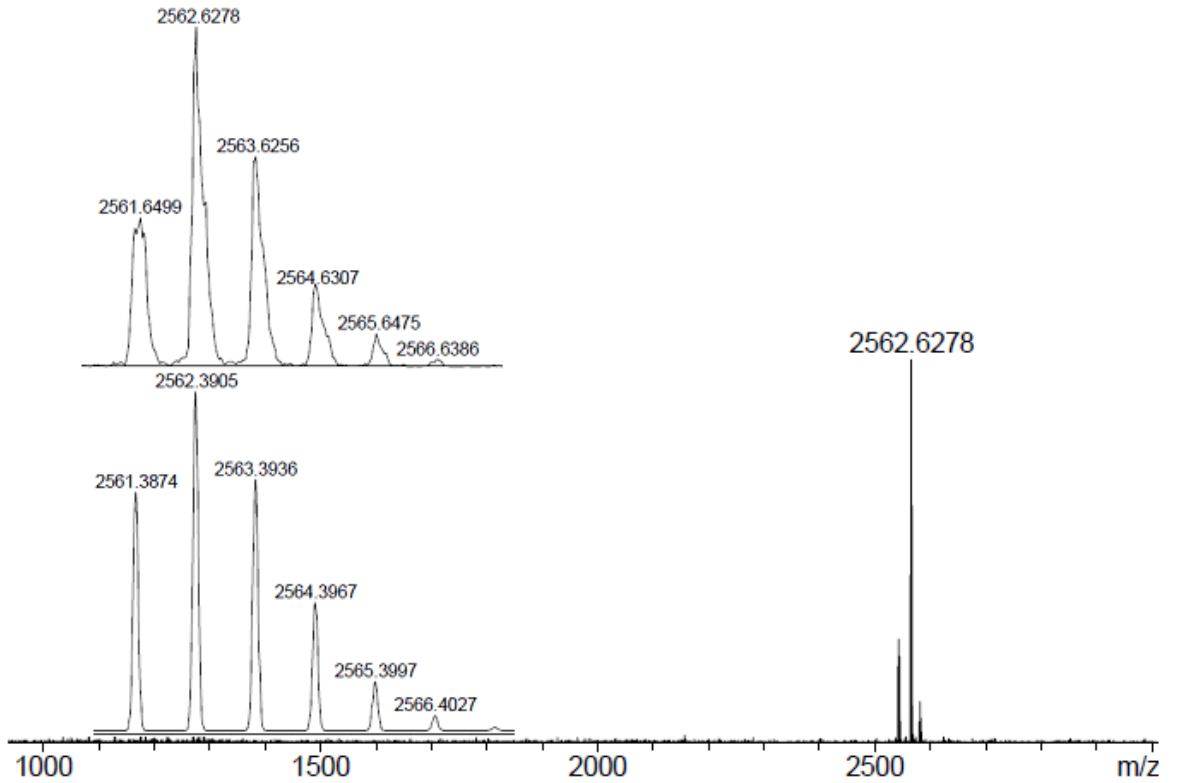
### 5.1.10.(D4) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,4,6-trifenoksi-2,4,6-[(4-hidroksi)fenoksi]- siklotrifosfazatrien bileşiği ile 2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien' in reaksiyonu sonucu **D4** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.10).



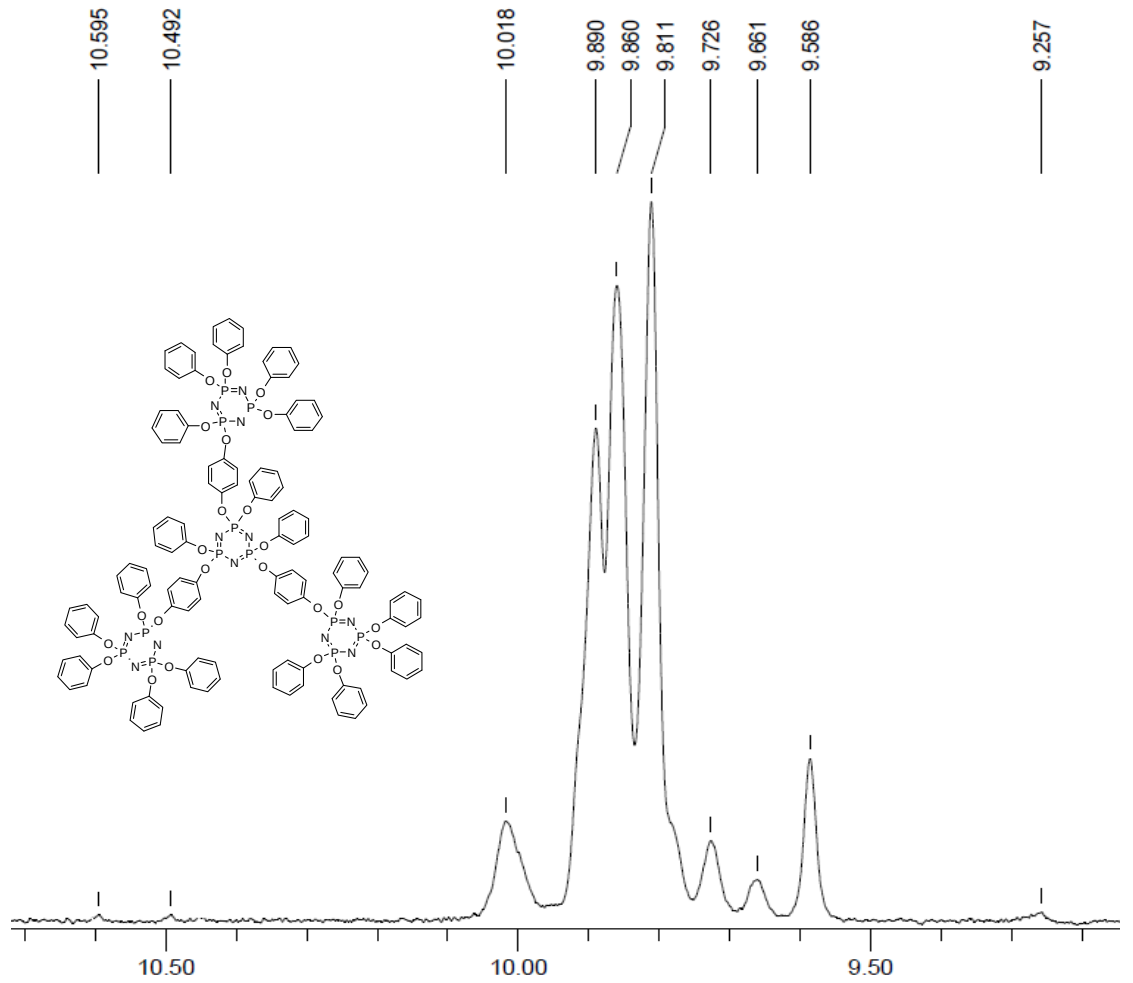
Şekil 5.10. D4 Bileşiğinin yapısı

**D4** bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+Na]^+$  **2562 m/z**' de görülmektedir(Spektrum 5.20) ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.20. D4 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **D4** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; ( $\text{AB}_2+\text{A}_3$ ) spin sistemi görülmektedir. Ancak beklenen spin sistemi ( $\text{AB}_2+\text{A}_3$ ) ve ( $\text{A}'\text{B}'_2+\text{A}'\text{B}'_2$ ) tür. Piklerin iç içe girdiği kompleks bir  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu olup,  $\delta_{\text{A}_3}=9.58$  ve  $\delta_{\text{A}_3}=9.81$  ppm'de rezonansa gelmiş olan sırasıyla cis yada trans- $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOP}-)$  grubunun fosfor atomuna ait tek pik görülmektedir. Dış fosfazen çekirdekleri  $\delta_{\text{A}}=10.19$  ppm ve  $\delta_{\text{B}}=9.72$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOP})_2$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. (Spektrum 5.21).



**Spektrum 5.21.** D4 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**D4** bileşiminin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

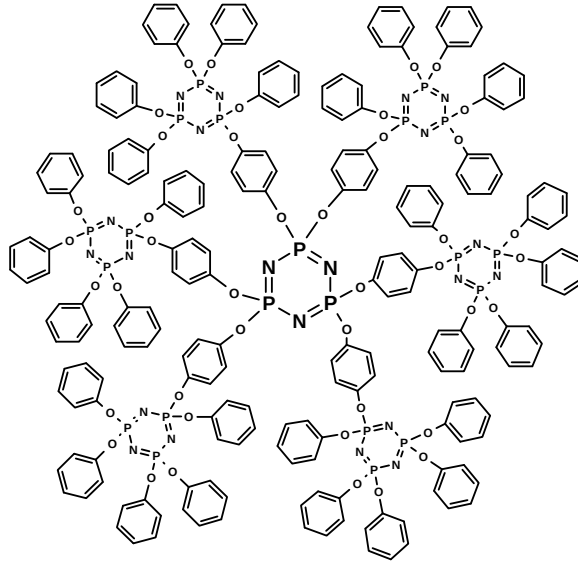
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3046 (ArCH), 1586(ArC), 1270-1166 (P=N), 960 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.64-7.28 (m, ArCH),

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 129.22 (ArC), 128.02 (ArCH), 127.42 (ArCH), 125.05(ArCH), 124.12(ArCH), 122.34 (ArCH), 120.16 (ArCH).

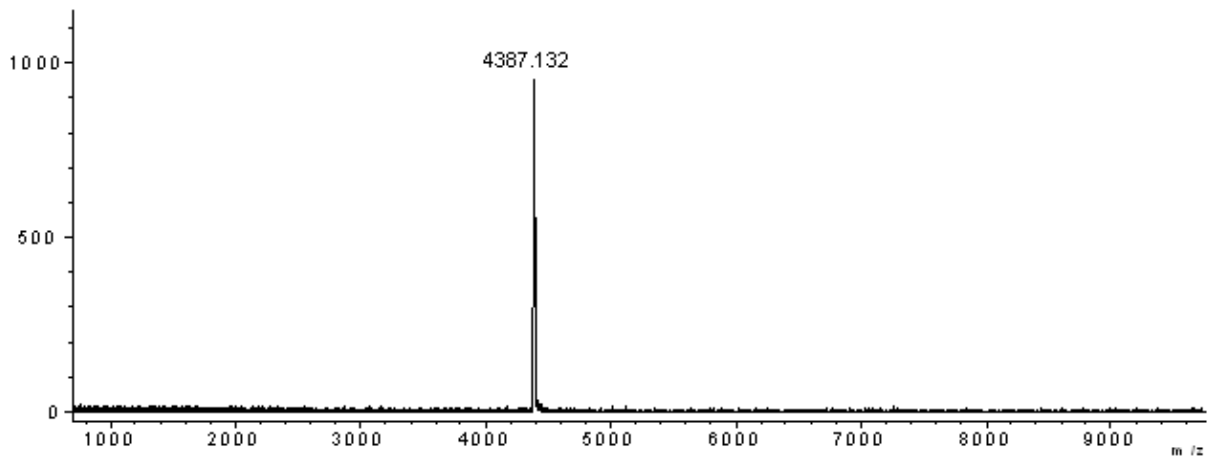
### 5.1.11. (D5) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (5) bileşiği ile trimerin reaksiyonu sonucu **D5** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.11).



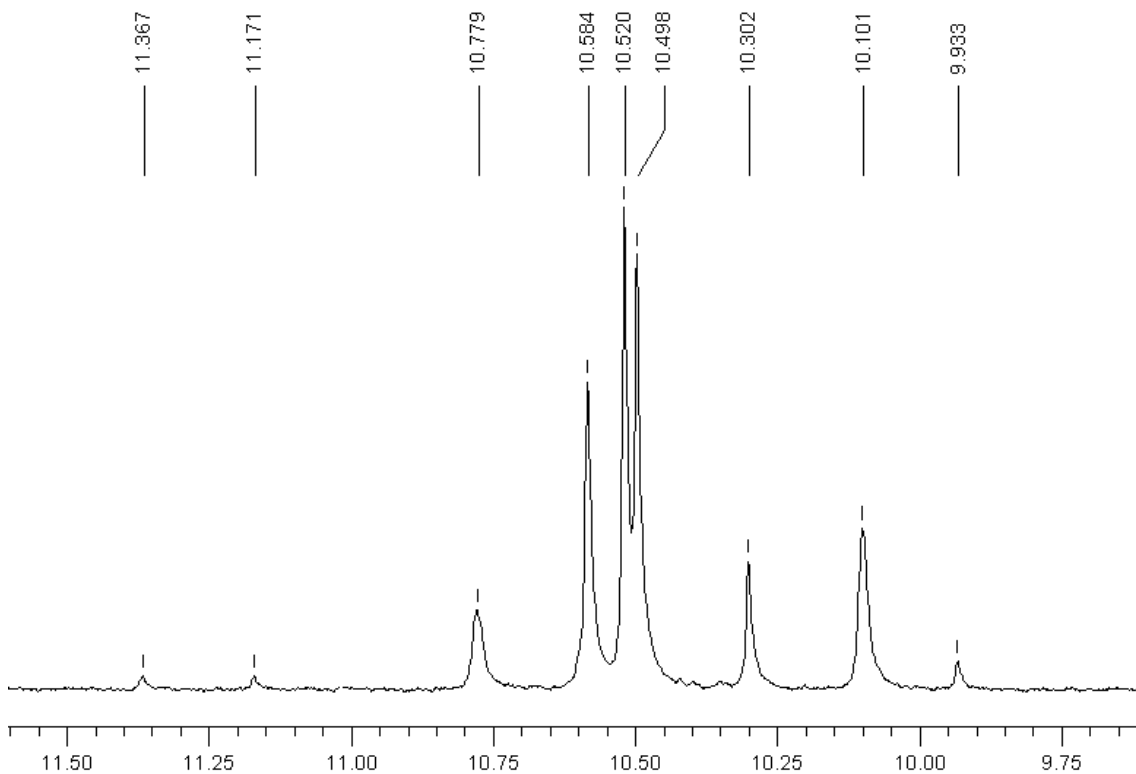
Şekil 5.11. D5 Bileşiğinin yapısı

**D5** bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  4387 m/z' de görülmektedir (Spektrum 5.22) ve hesaplanan teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.22. D5 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı, Toluen- $d_8$ 'de 298 °K de alınan **D5** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $(\text{AB}_2)_6\text{C}_3$  spin sistemi görülmektedir. Yan grupta bulunan 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-(4-oksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği üzerindeki fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları  $[\text{>P}(\text{OPh})_2]$   $\delta_{\text{A}} = 10.41$  ppm ve 4-oksi-fenoksi ve fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomu  $[\text{>P}(\text{OPh})(\text{OPhO-})]$   $\delta_{\text{B}} = 10.77$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu fosfor atomları birbirleri ile  $^2J_{\text{PNP}} = 90.88\text{Hz}$  ile eşleşerek  $\text{AB}_2$  spin sistemi oluşturmaktadır. Dendrimerik fosfazen bileşiği (17) nin çekirdeğini oluşturan trimer halkası üzerindeki fosfor atomları  $\delta = 10.1$  ppm'de rezonansa gelerek  $\text{C}_3$  spin sisteminde görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 6:1 oranında olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.23).



**Spektrum 5.23.** D5 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

D5 bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen veriler;

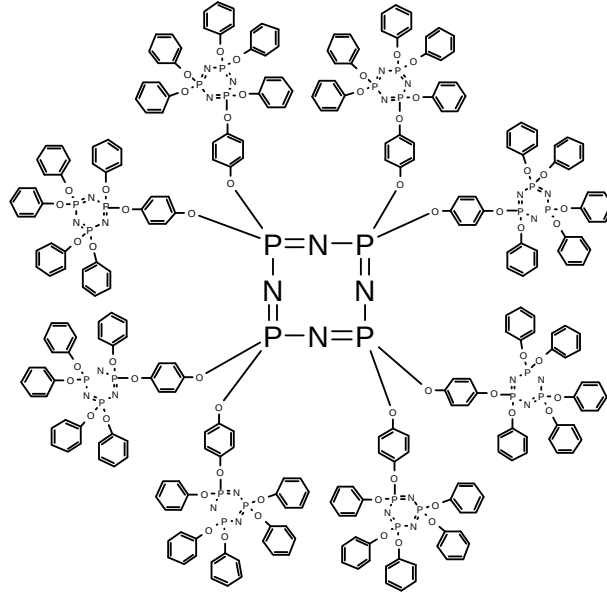
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): (KBr pellet) 3042 (ArCH), 1592 (ArC), 1262-1192 (P=N), 962 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz, Toluen- $d_8$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 11.85\text{--}12.08$  (m, ArCH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz, Toluen- $d_8$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 137.62$  (ArC), 128.84 (ArCH), 127.95 (ArC), 125.07 (ArCH), 77.5 (ArCH).

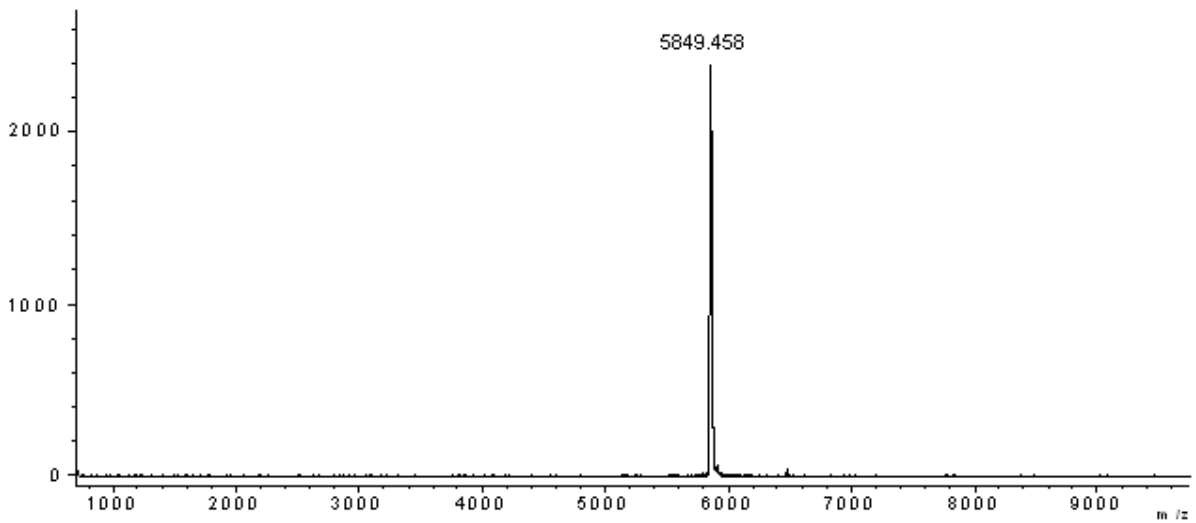
### 5.1.12. (D6) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (5) bileşiği ile tetramerin reaksiyonu sonucu D6 bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.12).



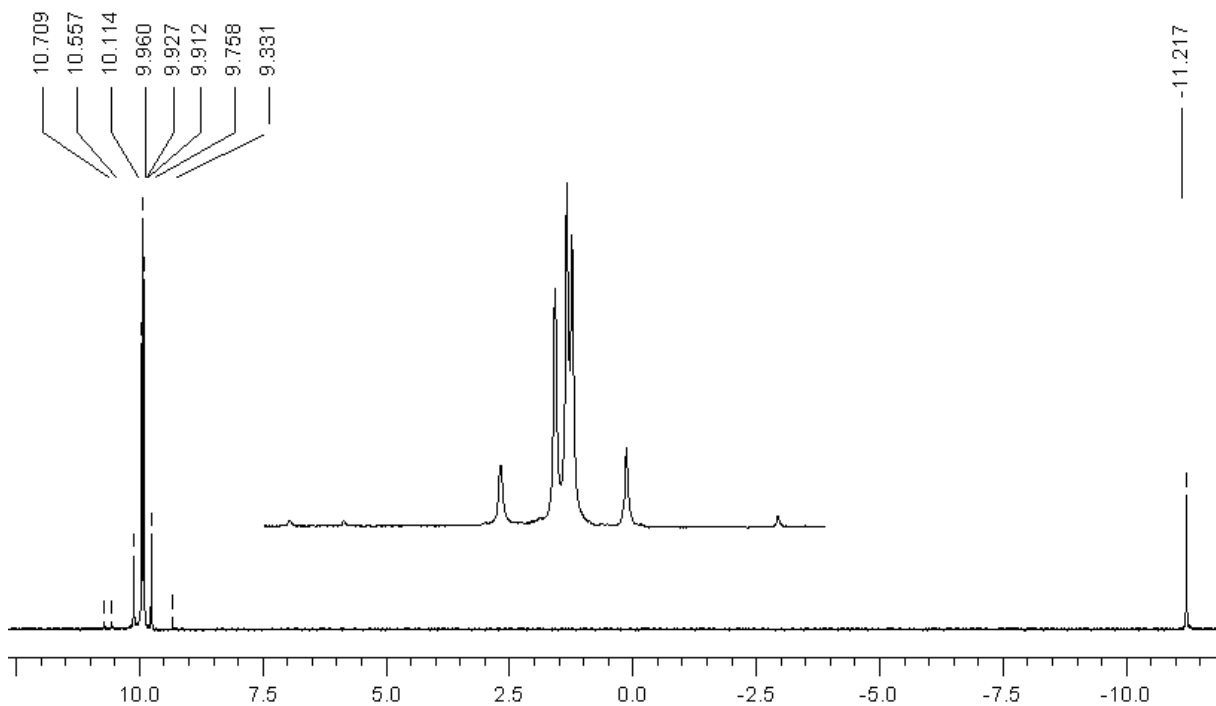
Şekil 5.12. D6 Bileşiğinin yapısı

**D6** bileşiğine ait MALDI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  **5849** m/z' de görülmektedir (Spektrum 5.24) ve hesaplanan teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.24. D6 bileşiğine ait kütle spektrumu

(D6) bileşiğinin dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı, toluen- $d_8$ 'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu  $(\text{AB}_2)_8\text{X}_4$  spin sistemindedir. Yan grup olarak kullanılan 1,1,3,3,5-pentafenoksi-5-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği üzerindeki fenoksi grubu bağlı olan fosfor atomları  $[\text{>P}(\text{OPh})_2]$ ,  $\delta_A = 9.83$  ppm ve 4-oksi-fenoksi grubunun bağlı olduğu fosfor atomu  $[\text{>P}(\text{OPh})(\text{OPhO-})]$   $\delta_B = 10.11$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu iki fosfor atomu birbiri ile  $^2J_{\text{PNP}} = 89.78$  Hz eşleşerek  $\text{AB}_2$  spin sistemi oluşturmaktadır. Dendrimerik fosfazen bileşiğinin (D6) çekirdeğini oluşturan tetramer halkasındaki fosfor atomları  $\delta = -11.21$  ppm'de rezonansa gelerek  $\text{X}_4$  spin sisteminde gözlenmiştir. Bu spektruma ait integral değerleri 6:1 oranında olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.25).



**Spektrum 5.25.** D6 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

D6 bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen veriler;

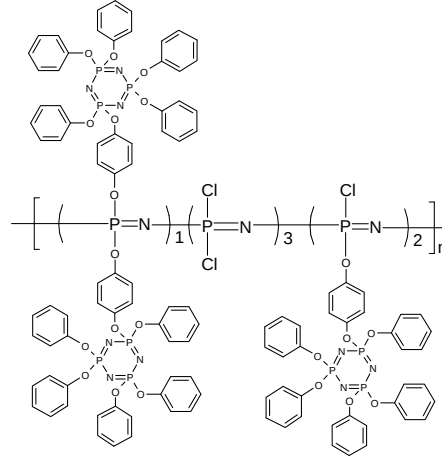
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): (KBr pellet) 3035 (ArCH), 1591 (ArC), 1268-1189 (P=N), 960 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 6.68\text{--}7.29$  (m, ArCH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta = 147.50$  (ArC), 136.01 (ArCH), 128.49 (ArC), 125.76 (ArCH), 121.13 (ArCH).

### 5.1.13. (D1-P) Bileşiğinin Yapı Analizi

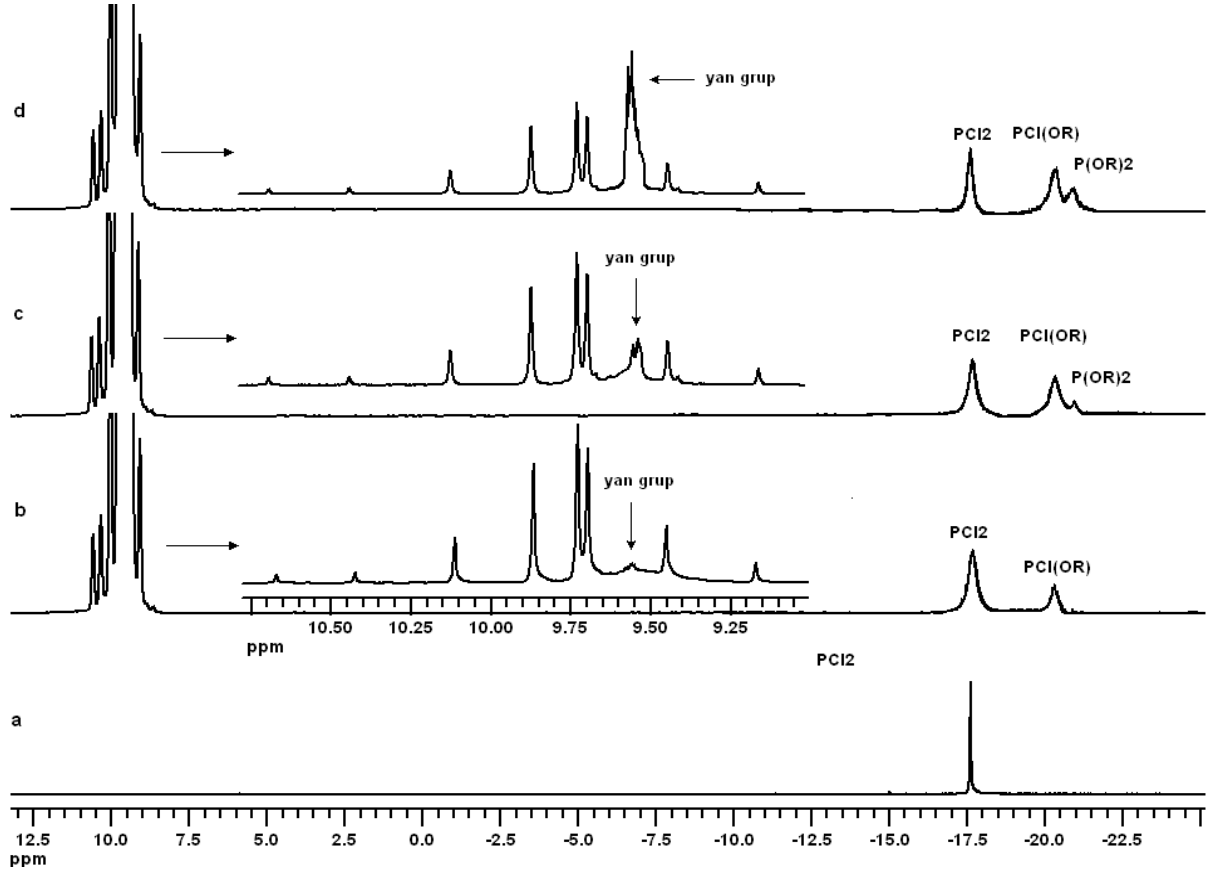
2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-(4-hidroksi-fenoksi)siklotrifosfazatrien (5) bileşiği ile polidiklorofosfazenin reaksiyonu sonucu **D1-P** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.13).



**Şekil 5.13.** D1-P Bileşiğinin yapısı

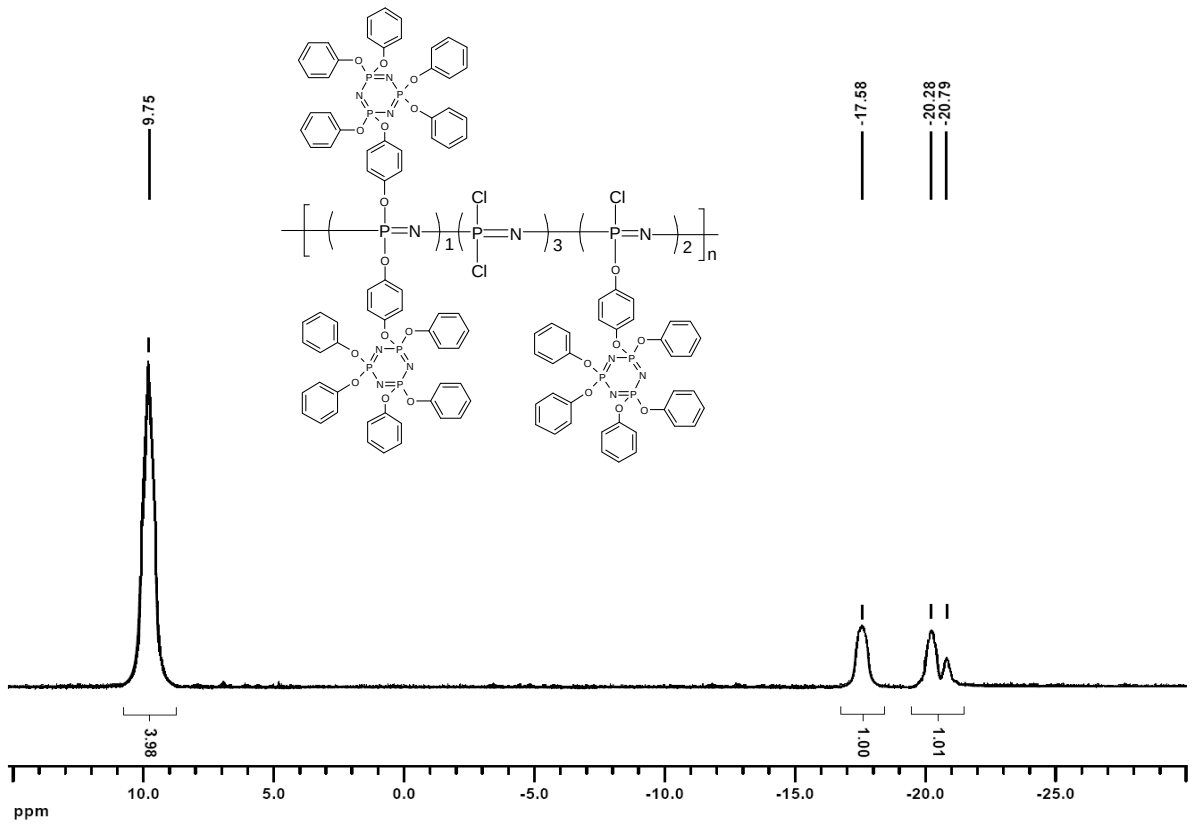
Polimerin jel geçirgenlik kromatografisiyle (GPC) ölçülen ortalama molekül ağırlığı  $4.95 \times 10^5$  ve polidispersite indeksi (PDI) ise 3.17 tür. Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan polimerin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; poli(diklorofosfazen) ( $\text{NPCl}_2$ ) ile 5 bileşiğinin reaksiyonunda polifosfazen zincirinde  $\text{NPCl}_2$ ,  $\text{NPClOR}$  and  $\text{NP(OR)}_2$  olmak üzere üç olası tür mümkündür. Polimer kompozisyonunu belirlemek için reaksiyon karışımından belirli aralıklarla numune alınıp  $^{31}\text{P}$  NMR analizi yapıldı. Reaksiyonun 5 saat oda sıcaklığında devam etmesinden sonra reaksiyon karışımından alınan numunenin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda yaklaşık olarak -20.3 ppm'de  $\text{NPClOR}$  grubuna ait yayvan bir pik görülmektedir (Spektrum 5.26b). Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında devam ettirildikten sonra alınan  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda (5.26c)  $\text{PClOR}$  grubuna ait pikin yanında yaklaşık -20.8 ppm'de  $\text{NP(OR)}_2$  grubuna ait yayvan pik görülmektedir. Daha sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 5 saat ısıtıldı ve alınan  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda -17.6 ve -20.3 ppm'deki piklerin bağıl bolluklarının azaldığı, -20.8 ppm'deki pikin bağıl bolluğunun arttığı görülmektedir (Spektrum 5.26c-d). Diğer taraftan 9.6 ppm'de yan gruplara ait piklerde artma gözlenmiştir (Spektrum 5.26b-d).

Reaksiyonun 7 gün süre ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu elde edilen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile 5 saatlik geri soğutucu altında ısıtma sonucu elde edilen  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu yaklaşık aynı integrasyon sonuçlarını vermektedir (Spektrum 5.26d).



**Spektrum 5.26.** Reaksiyonun ilerleyişine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

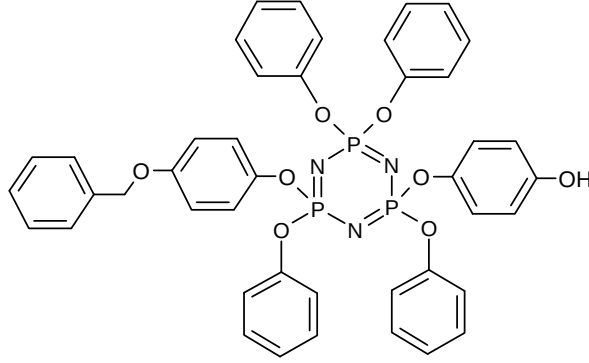
Spektrum 5.27 da, 7 gün geri soğutucu altında ısıtma sonucunda temiz olarak izole edilen polimerin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumuna bakıldığında; dört pik grubu gözlenmektedir. 9.75 ppm'de yan gruplara ait pikler gözlenirken, -17.6ppm ( $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}$ ), -20.3 ppm ( $\text{RCIP}=\text{N}$ ) ve -20.8 ppm ( $\text{R}_2\text{P}=\text{N}$ ) gruplarına ait pikler görülmektedir. Polimerin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda (Spektrum 5.27) integral değerleri 12:3:2:1 oranında olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



**Spektrum 5.27.** D1-P Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

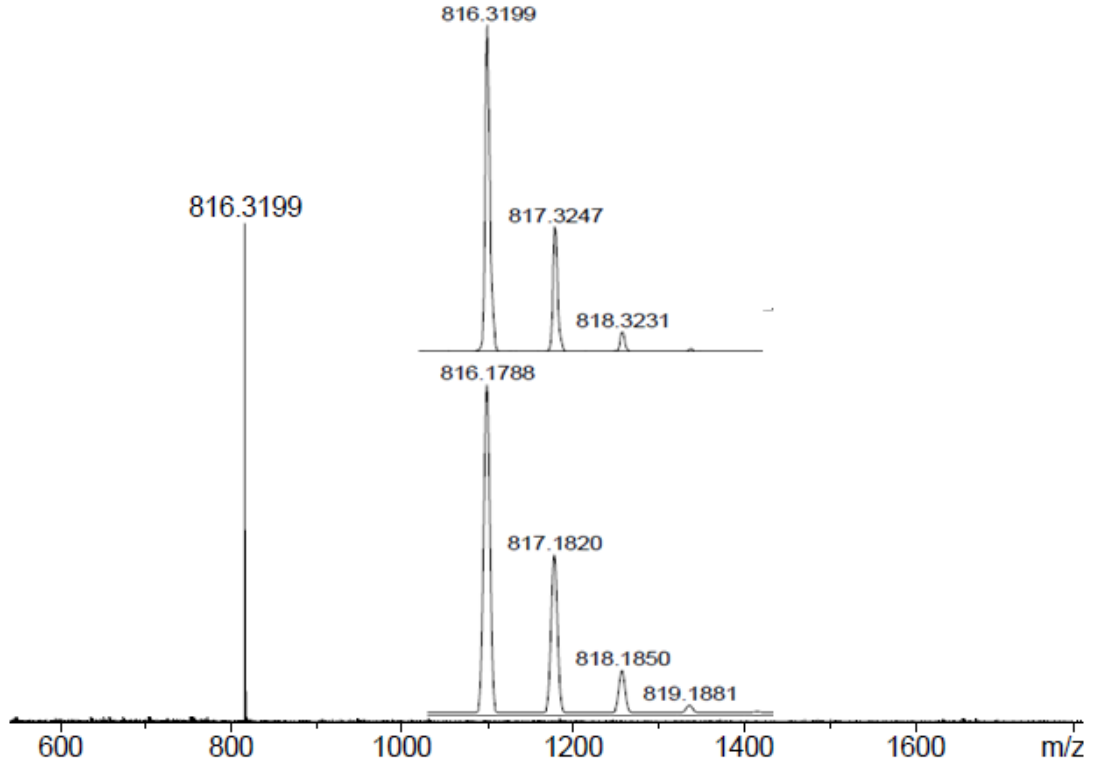
#### 5.1.14. (10) Bileşiminin Yapı Analizi

2,2,4,6-tetrafenoksi -4,6-[(4-benziloksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (6) bileşiminin bir kinon ucunun indirgenme ürünü **10** bileşimidir (Şekil 5.14).



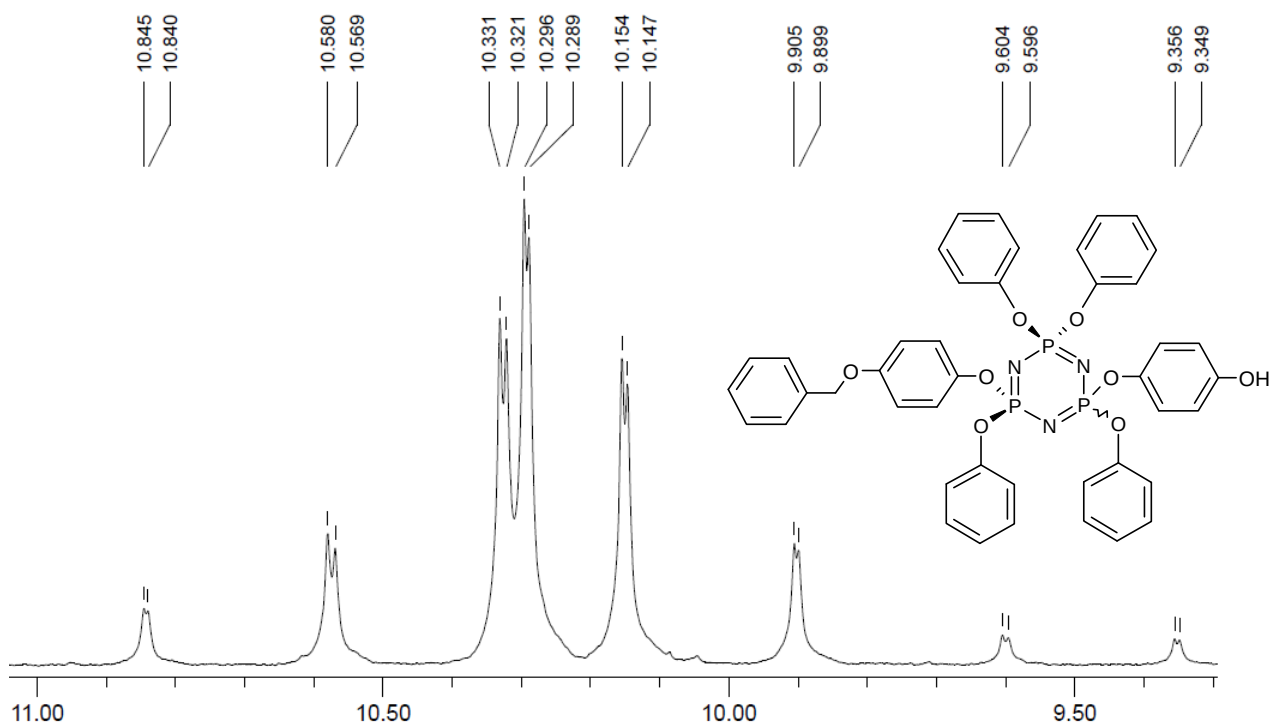
Şekil 5.14. 10 Bileşiminin yapısı

**10** bileşimine ait ESI (Elektrosprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  **816 m/z**' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.28).



Spektrum 5.28. 10 Bileşimine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **10** numaralı bileşiklerin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $2x\text{AB}_2$  spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. Beklenen spektrum ABC olmasına rağmen, yaklaşık olarak  $\delta_A = \delta_B$  den dolayı spektrum  $\text{AB}_2$  spin sistemi gözlenmiştir. İki tip spin sistemi göstermesi teorik olarak beklenen cis/trans izomerini göstermektedir. Birinci izomerde  $\delta_A = 10.43$  ppm ve  $\delta_B = 9.90$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. ( $^2J_{\text{PNP}} = 88.6\text{Hz}$ ). İkinci izomerde  $\delta_A = 10.42$  ppm ve  $\delta_B = 9.89$  ppm'de sırasıyla  $\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOCH}_2\text{Ph})$  ve  $\text{P}(\text{OPh})_2$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ( $^2J_{\text{PNP}} = 88.8\text{Hz}$ ) (Spektrum 5.29).



**Spektrum 5.29.** 10 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**10** bileşiminin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

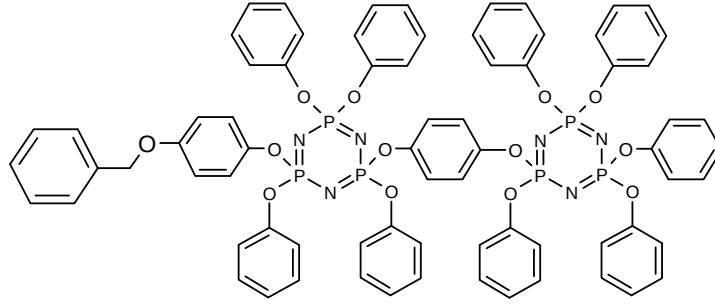
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3030 (ArCH), 2866 (CH), 1590 (ArC), 1271-1179 (P=N), 961 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.57-7.47 (m, ArCH), 5.16 (s, 1H, OH), 5.02 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 155.98(ArC-OH), 152.95 (ArC), 144.32 (ArCH), 137.19 (ArC), 129.64 (ArC), 128.91 (ArCH), 127.75 (ArCH), 125.06 (ArCH), 121.05 (ArCH), 116.06, 72.27 (CH<sub>2</sub>).

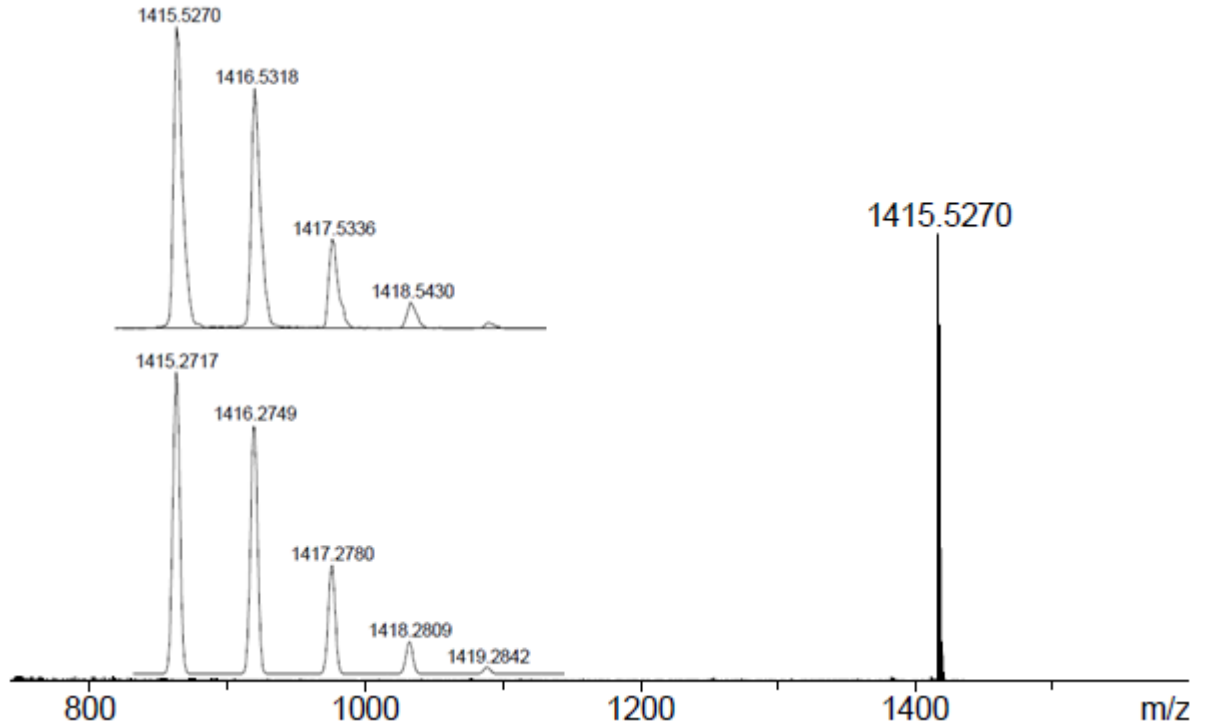
### 5.1.15.(11) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2,4,4,6-pentafenoksi-6-klorosiklotrifosfazatrien (1) ile 2,2,4,6-tetrafenoksi-4-[(4-benziloksi)fenoksi]-6-[(4-hidroksi)fenoksi]-siklotrifosfazatrien (10) bileşiğinin reaksiyonu sonucu **11** bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.15).



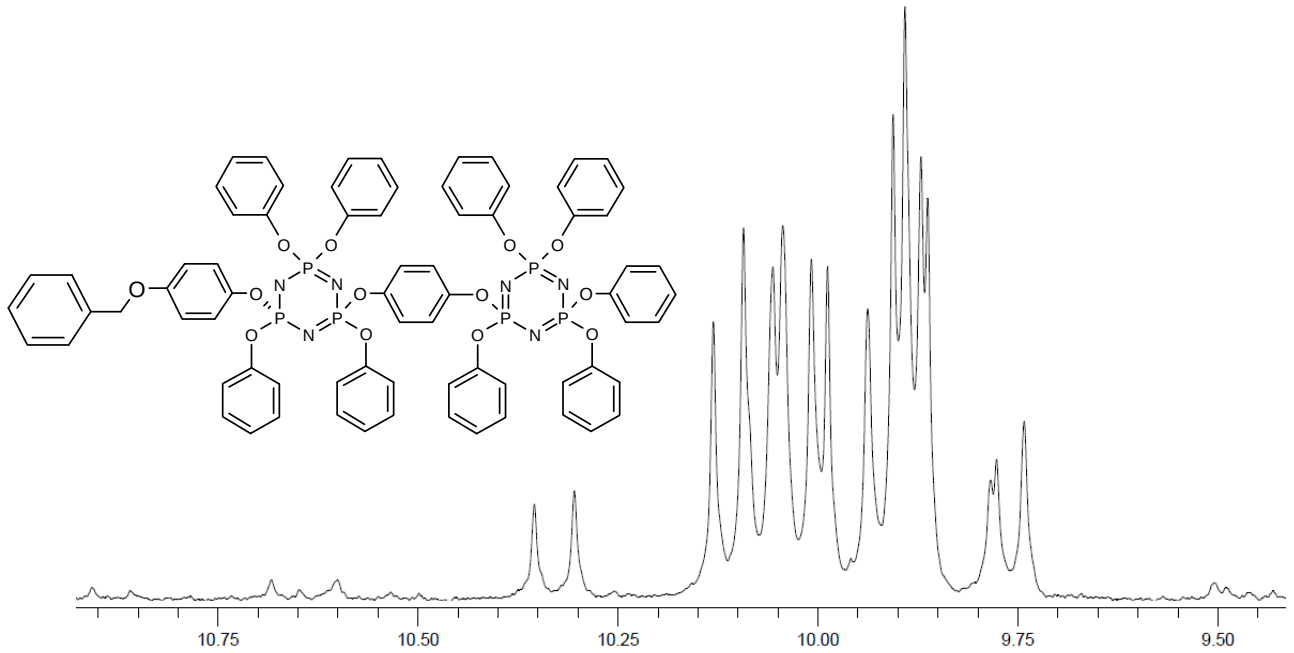
Şekil 5.15. 11 Bileşiğinin yapısı

**11** bileşiğine ait ESI (Elektrosprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  **1415** m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.30).



Spektrum 5.30. 11 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **11** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $3\text{AB}_2$  yada  $2\text{AB}_2 + \text{A}_3$  spin sistemi görülmektedir. Ancak  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları çok karışık olduğu için analiz edilemedi. (Spektrum 5.31).



**Spektrum 5.31.** 11 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

11 bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

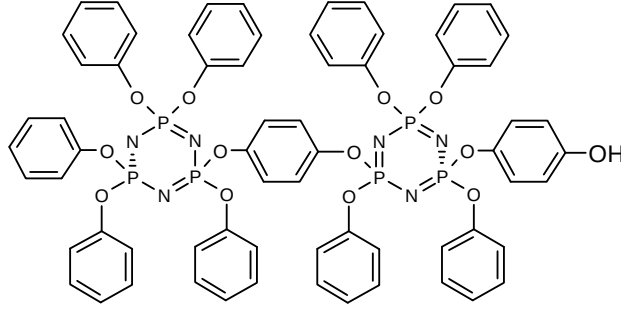
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): ): (KBr pellet) 3035 (ArCH), 2866 (CH), 1626-1604 (ArC=C), 1260-1211 (P=N), 1103 (C-O), 956 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.70-7.30 (m, ArH), 5.33 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 150.83 (ArC), 136.03 (ArC), 129.67 (ArCH), 128.85 (ArC), 127.70 (ArCH), 125.77 (ArCH), 125.16 (ArCH), 122.06 (ArCH), 121.22(ArCH ), 115.61 (ArCH), 72.27 (CH<sub>2</sub>).

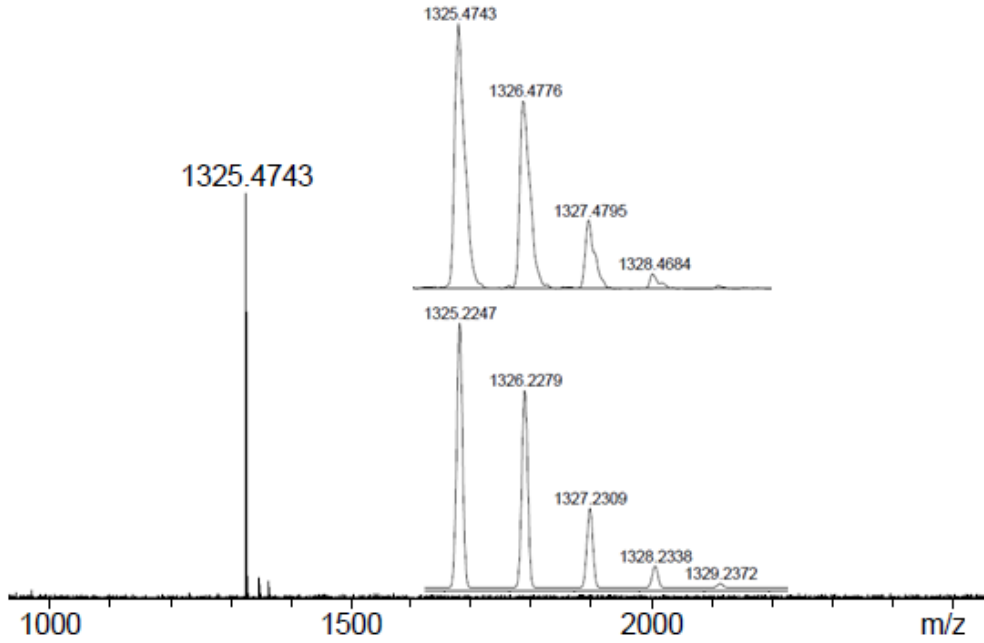
### 5.1.16.(12) Ürününün Yapı Analizi

11 Bileşiğinin indirgenme ürünüdür (Şekil 5.16).



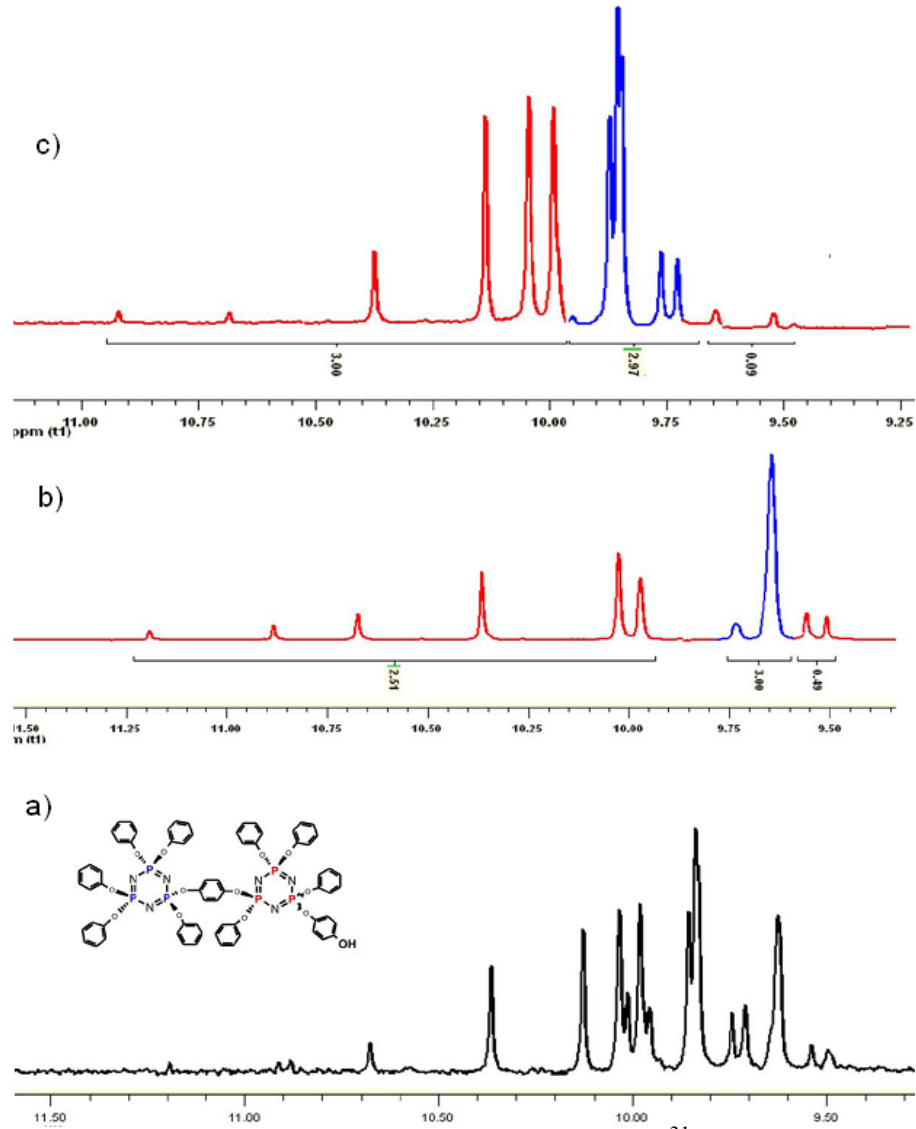
Şekil 5.16. 12 Bileşiğinin yapısı

12 bileşiğine ait ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  1325 m/z' de görülmektedir ve beklenen teorik değerle uyum göstermektedir (Spektrum 5.32).



Spektrum 5.32. 12 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı,  $\text{CDCl}_3$ 'de 298 °K de alınan **12** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $3\text{AB}_2$  ya da  $2\text{AB}_2 + \text{A}_3$  spin sistemi görülmektedir. Ancak  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları çok karışık olduğu için analiz edilemedi. **12** nolu bileşiğin her iki rasemik karışımı kolon kromatografisi kullanılarak 12A ve 12B izomerleri ayrıldı ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumlarına bakıldığında  $\text{AB}_2$  kısmına ait sinyal grupları her iki izomerde de açık bir şekilde gözlenmiştir. Diğer kısma ait olan  $\text{AB}_2$  ya da  $\text{A}_3$  pik grubu yayvan olarak gözlenmiştir. Ayrıca  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumlarının integral alanları incelendiğinde; her bir rasemik formun 1:1 oranında olduğu gözlenmektedir (Spektrum 5.33).



**Spektrum 5.33.** **12** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu a) diastereoizomerik karışım b) 12A ve c) 12B

12 bileşiğinin her iki izomerinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**12A için;**

**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3035 (ArCH), 2866 (CH), 1626-1604 (ArC=C), 1260-1211 (P=N), 1103 (C-O), 956 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.68-7.27 (m, ArCH), 5.02 (s, 1H, OH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 151.74 (ArC-OH), 129.68 (ArC); 128.48 (ArC); 125.75 (ArCH); 125.11(ArCH); 122.02 (ArCH); 121.22 (ArCH); 116.04(ArCH).

**12B için;**

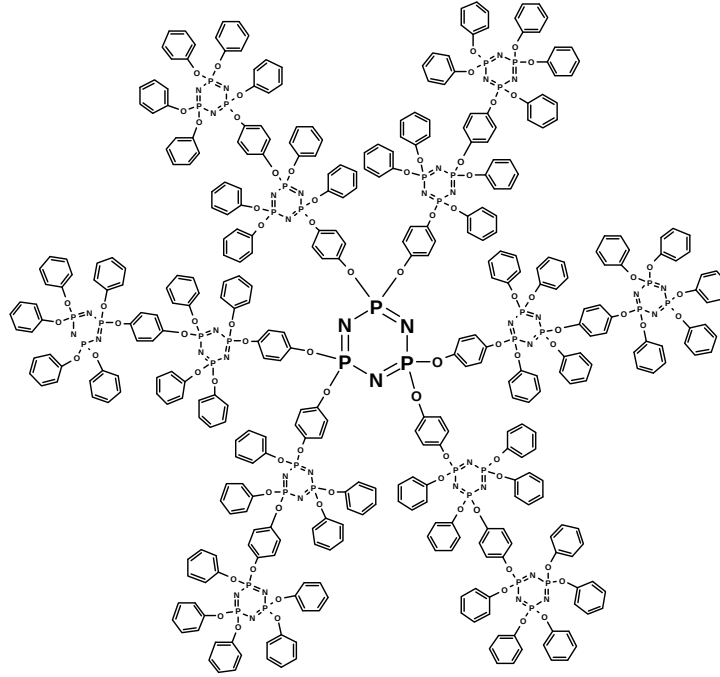
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): (KBr pellet) 3610 (OH), 3038 (ArCH), 2866 (CH), 1625-1605 (ArC=C), 1260-1210 (P=N), 1105 (C-O), 956 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.65-7.23 (m, ArCH), 5.03 (s, 1H, OH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 152.14 (ArC-OH), 129.18 (ArC); 127.08 (ArC); 123.55 (ArCH); 123.56(ArCH); 121.62 (ArCH); 121.90 (ArCH); 116.11(ArCH).

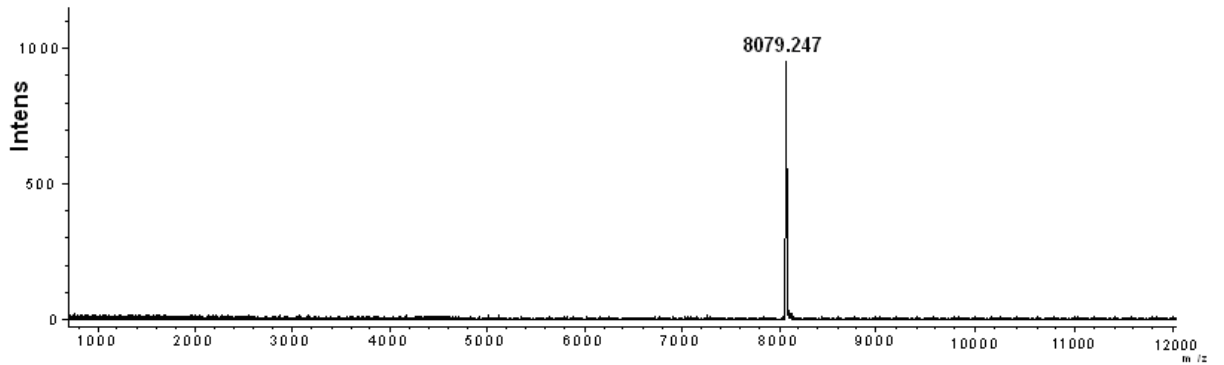
### 5.1.17. (D7) Bileşiğinin Yapı Analizi

12 bileşiği ile trimer'in reaksiyonu sonucu elde edilen ürün bileşiğidir (Şekil 5.17).



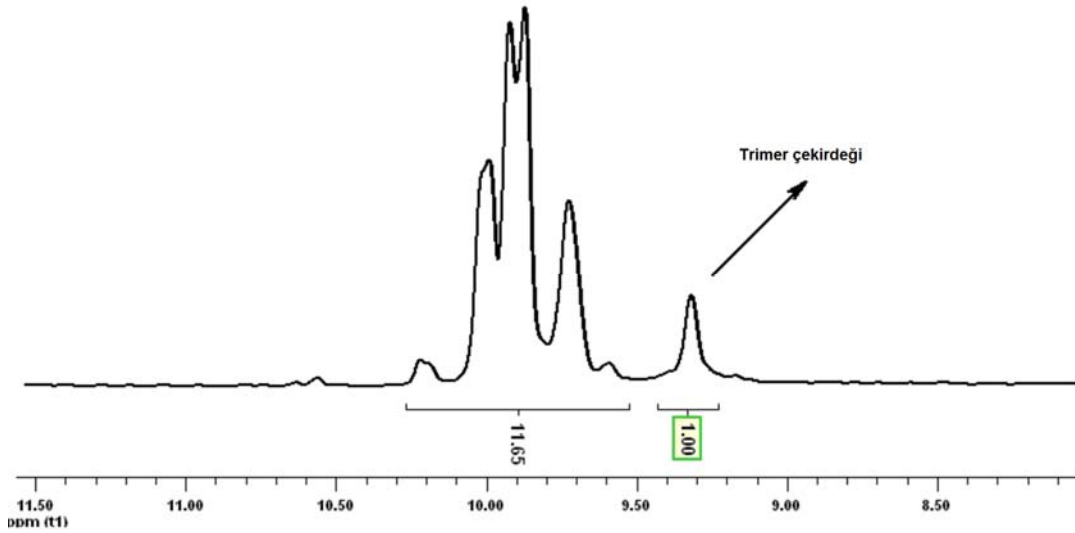
Şekil 5.17. D7 Bileşiğinin yapısı

D7 bileşiğine ait MALDI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  8079 m/z' de görülmektedir (Spektrum 5.34) ve hesaplanan teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.34. D7 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı, Toluene- $d_8$ 'de 298 °K de alınan **D7** numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; Dendrimerik fosfazen bileşiği (**D7**) nin çekirdeğini oluşturan trimer halkası yaklaşık 9.45 ppm'de yayvan tek pik şeklinde gözlenirken, yan grup olarak süstitüe olan fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları yaklaşık olarak 9.5-10.5 ppm aralığında kompleks bir  $\text{AB}_2$  spin sistemi şeklinde gözlenmekte olup eşleşme sabiti hesaplanamamıştır. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 12:1 oranında olup önerilen yapıyı desteklemektedir(Spektrum 5.35).



**Spektrum 5.35.** D7 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**D7** bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

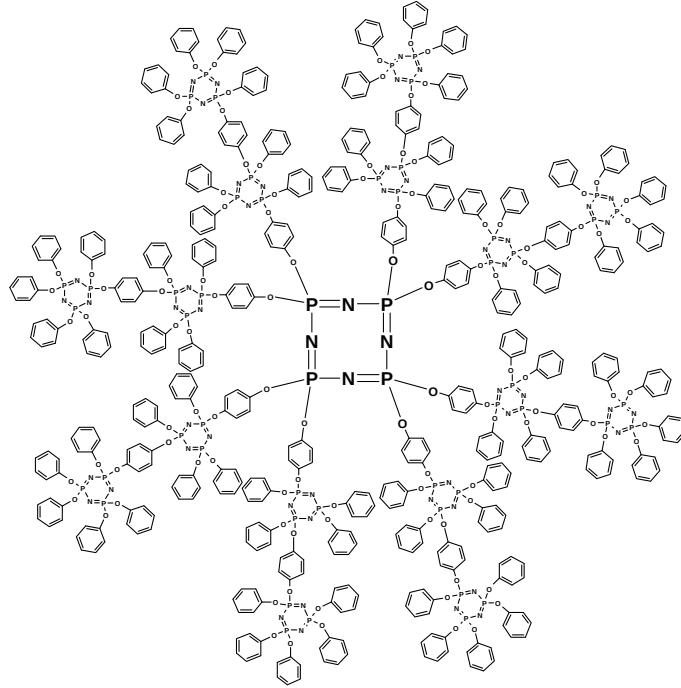
**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): (KBr pellet) 3041 (ArCH), 1591 (ArC), 1261-1185 (P=N), 961 (P-O).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.69–7.31 (m, ArCH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 150.86 (ArC), 136.03 (ArCH), 129.67 (ArC), 125.24 (ArCH), 121.28 (ArCH).

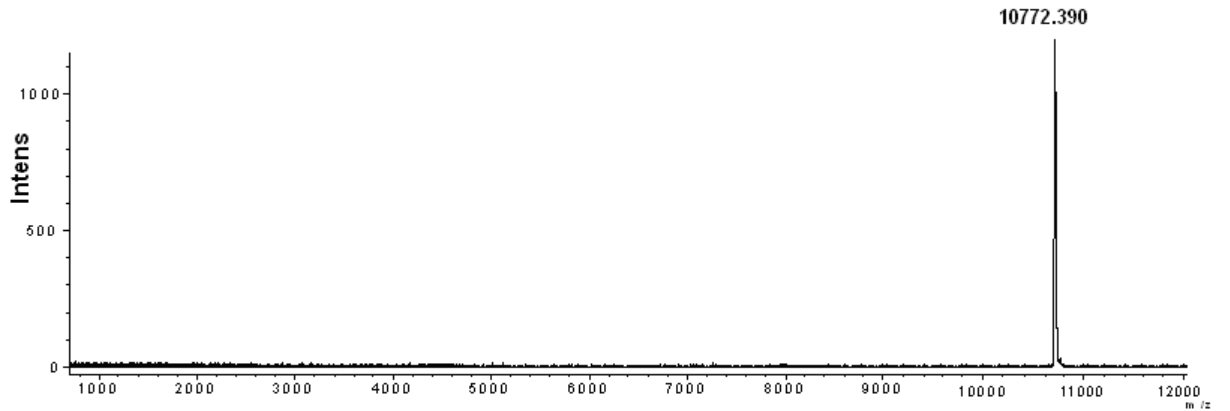
### 5.1.18. (D8) Bileşiğinin Yapı Analizi

12 bileşiği ile tetramer'in reaksiyonu sonucu elde edilen ürün bileşiğidir (Şekil 5.18).



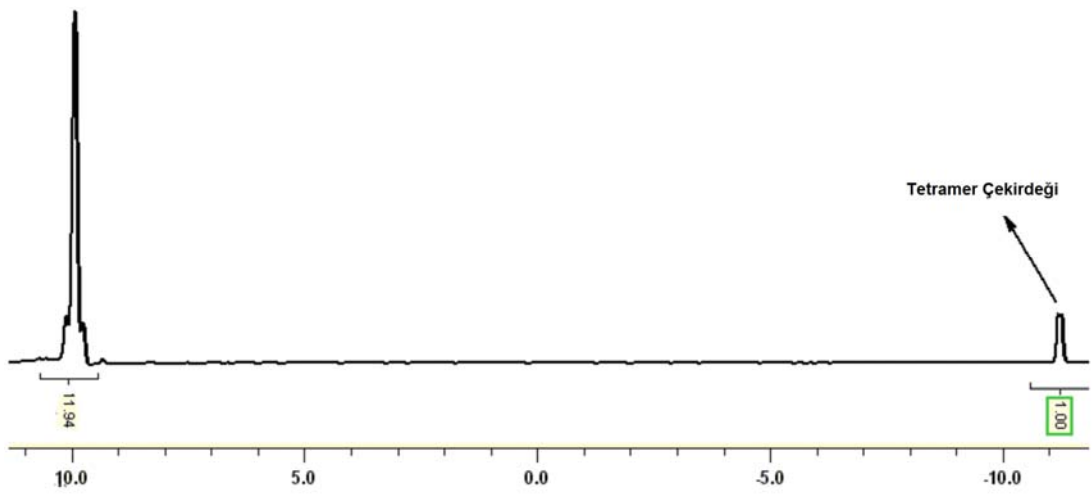
Şekil 5.18. D8 Bileşiğinin yapısı

D8 bileşiğine ait MALDI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $[M+H]^+$  10772 m/z' de görülmektedir (Spektrum 5.36) ve hesaplanan teorik değerle uyum göstermektedir.



Spektrum 5.36. D8 Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün kullanıldığı, Toluene- $d_8$ 'de 298 °K de alınan **D8** numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; Dendrimerik fosfazen bileşiği (**D8**) nin çekirdeğini oluşturan tetramer halkası yaklaşık -11.16 ppm'de tek pik şeklinde gözlenirken, yan grup olarak süstitüe olan fenoksi gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları yaklaşık olarak 9-11 ppm aralığında karışık bir yayvan pik (beklenen spin sistemi  $\text{AB}_2$ ) şeklinde gözlenmekte olup eşleşme sabiti hesaplanamamıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 12:1 oranında olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.37).



**Spektrum 5.37.** D8 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**D8** bileşiğinin FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**FT-IR** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): (KBr pellet) 3030 (ArCH), 1593 (ArC), 1263-1186 (P=N), 965 (P-O).

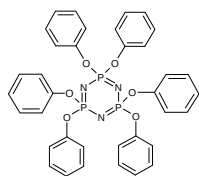
**$^1\text{H}$  NMR** (500 Mz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 6.71–7.35 (m, ArCH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$ = 150.87 (ArC), 136.07 (ArCH), 129.74 (ArC), 125.38 (ArCH), 121.32 (ArCH).

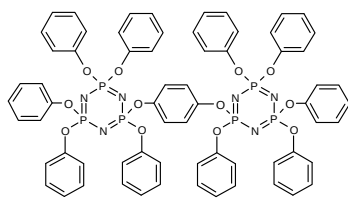
## 5.2. TERMAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fosfazen bileşikleri kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara dayanıklılığı nedeniyle yeni elektrolüminesans malzemelerin hazırlanması açısından ilgi çekici hale gelmiştir. Örneğin tamamen sübstitüe siklofosfazenler oldukça kararlı bileşiklerdir ve ağır kimyasal reaksiyon şartlarında dahi bozunmadan kimyasal kararlılıklarını koruyabilmektedirler. Diğer yandan fonksiyonel gruplar siklofosfazen halka düzleminin altına ve üstüne doğru yönlendirilerek floresans uygulamalarında istenen kararlı bir çekirdek oluşturmaktadır [Sellinger, 2008]. Bu gibi sebeplerden dolayı, fosfazen bileşiklerinin ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılabilme potansiyeli yüksektir. Tez kapsamında, termal kararlılığı yüksek, floresans özellik gösterebilecek ariloksi türevi dendrimerik fosfazen bileşikler sentezlendi. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan bu bileşiklerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle, foto fiziksel özellikleri ise UV-Vis ve floresans spektrofotometre ile araştırıldı.

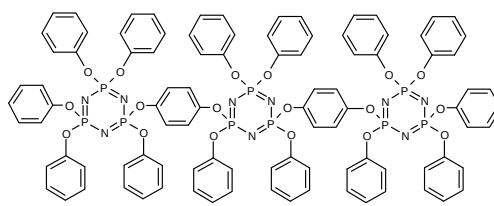
Sentezlenen ve yapıları kütle spektrometresi, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldıktan sonra, termal ve foto fiziksel özellikleri araştırılan bileşiklerin molekül yapıları aşağıda verilmiştir.



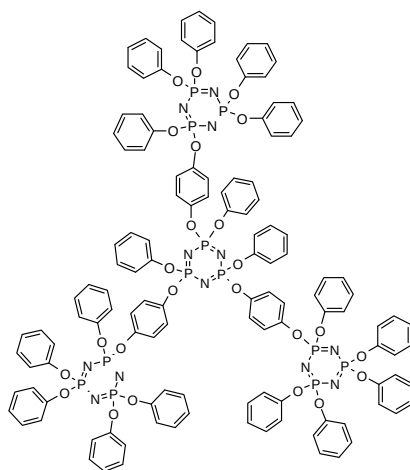
(D1)



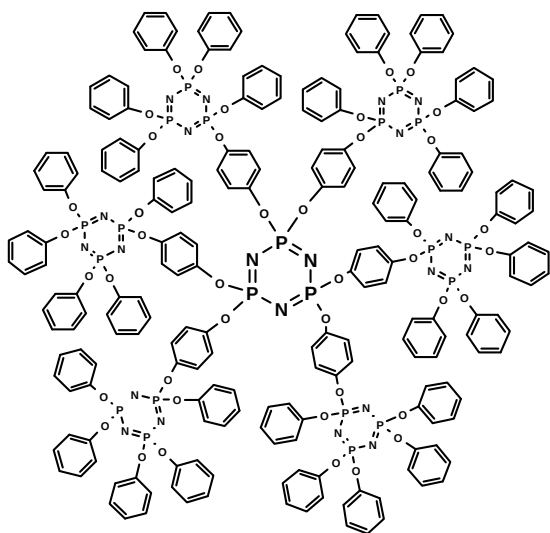
(D2)



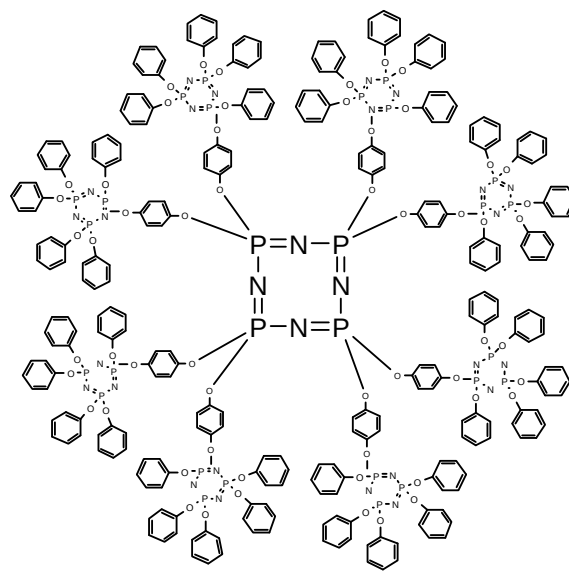
(D3)



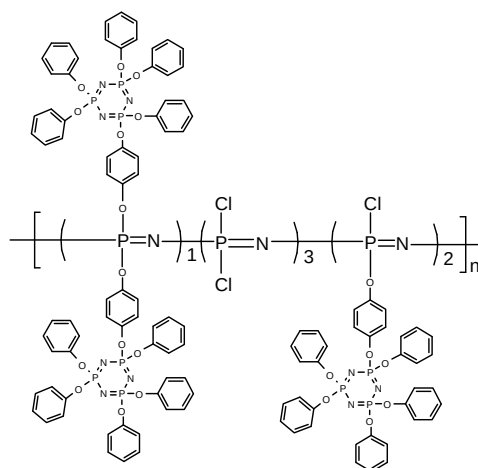
(D4)



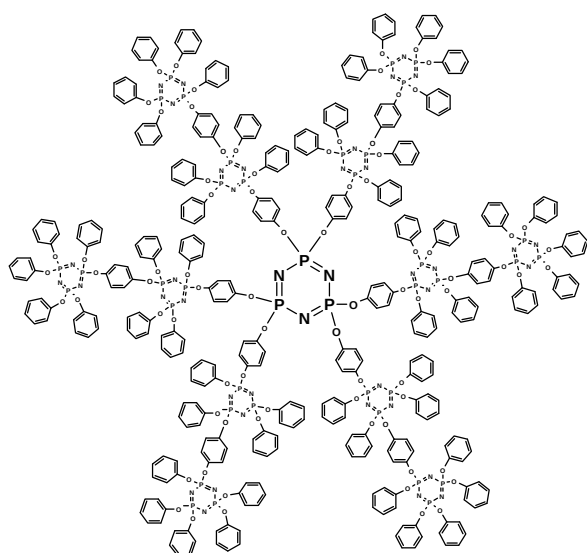
(D5)



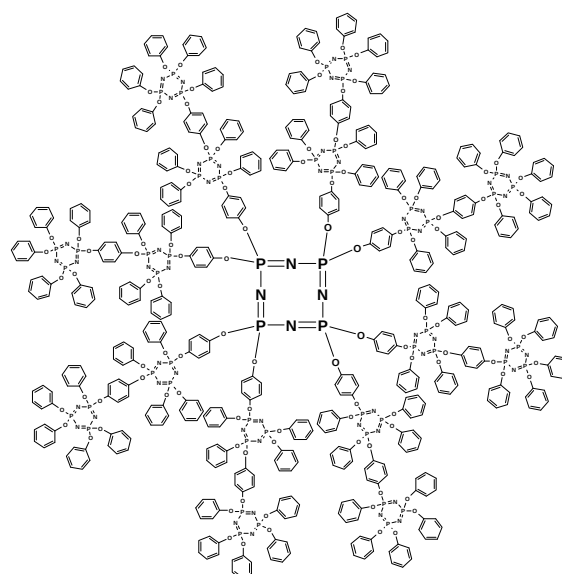
(D6)



(D1-P)



(D7)

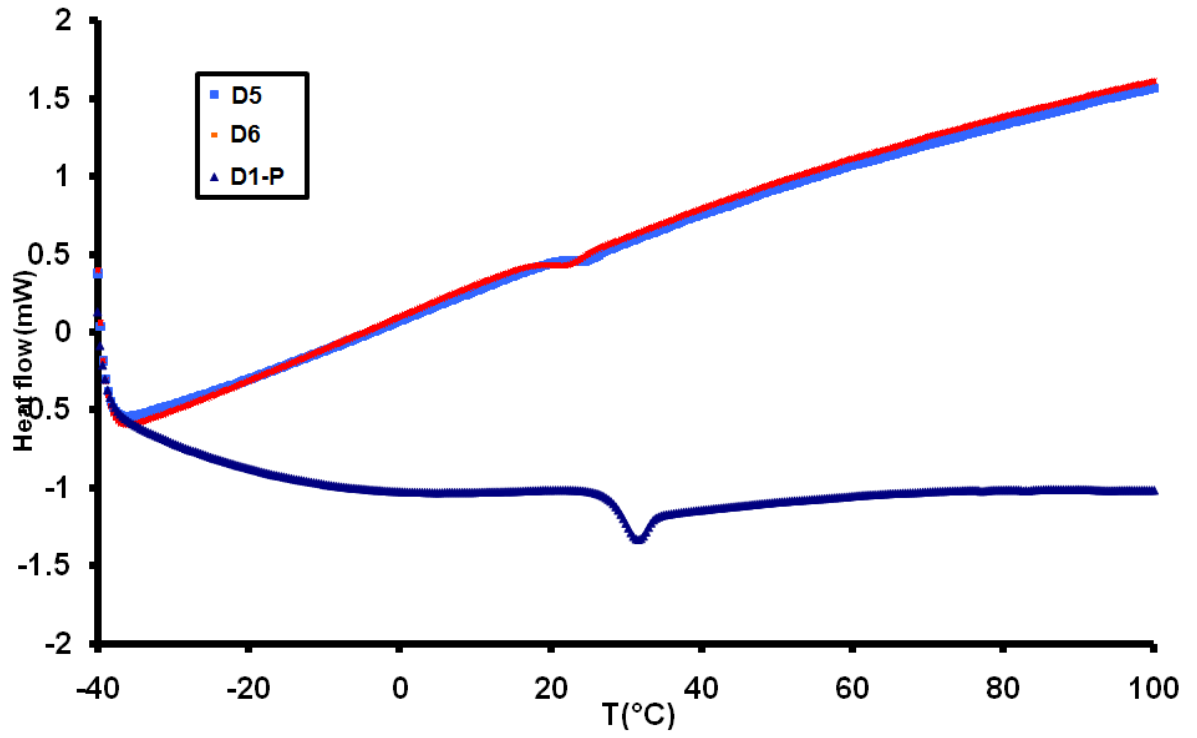


(D8)

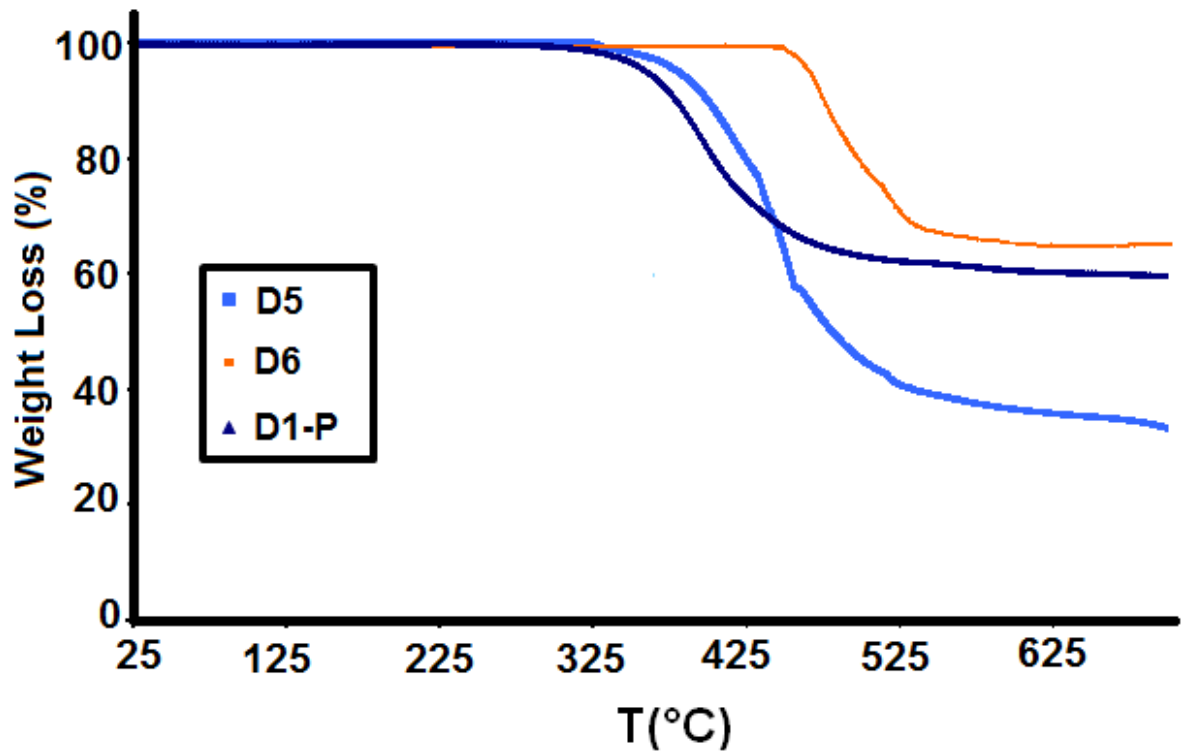
Sentezi gerçekleştirilen oligomerik (**D1**, **D2** ve **D3**), dendrimerik (**D4**, **D5**, **D6**, **D7** ve **D8**) ve polimerik (**D1-P**) fosfazen bileşiklerinin termal kararlılıklarını araştırmak için diferansiyel taramalı kalorimetri(DSC) ve termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

Bileşiklerin azot (N<sub>2</sub>) gazı altında dakikada 10 °C ısıtılarak yapılan DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) ölçümlerinde **D2** bileşiğinin 111°C 'de erime pikinin gözlemlendiği, **D3** ve **D4** bileşikler için ise sırasıyla 16.3 ve 11.6 °C'de camsı geçiş sıcaklıkları gözlemlenmiştir. **D5**, **D6**, **D1-P**, **D7** ve **D8** bileşiklerin sırasıyla 26.2, 24.5, 28.7, 29.4, 28.8°C'de camsı geçiş sıcaklıkları gözlemlenmiştir. Bu durum artan fenol birimi sayısına bağlı olarak yapının kararlılığı ve camsı geçişlerin daha yüksek sıcaklıklara ( $T_{g(D1-P)} > T_{g(D5)}$  ve  $T_{g(D8)} > T_{g(D6)}$ ) kaydığı şeklinde açıklanabilir. Aynı fenol birimli trimer çekirdekli yapılar tetramer çekirdekli yapılara göre daha yüksek ( $T_{g(D5)} > T_{g(D6)}$  ve  $T_{g(D7)} > T_{g(D8)}$ ) camsı geçiş göstermiştir. Termal davranışları incelenen bu bileşiklerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları Tablo 5.2 de özetlenmiştir. Örnek olarak **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerinin DSC termogramları şekil 5.19 da verilmiştir.

Bileşiklerin azot (N<sub>2</sub>) gazı altında dakikada 10 °C ısıtmayla 700 °C'ye kadar yapılan termogravimetrik (TGA) analiz ölçümlerinde bileşiklerin %5'lik bozunmalarının gerçekleştiği sıcaklıklar incelenmiştir. **D2**, **D3** ve **D4** bileşikler için bu değerlerin sırasıyla 371, 395 ve 403 °C olduğu gözlemlenmiştir. **D5**, **D6**, **D1-P**, **D7** ve **D8** bileşikler için bozunmalarının gerçekleştiği sıcaklıkları ise sırasıyla 422, 445, 396, 507 ve 512 °C olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda **D2-D8** bileşiklerin artan fenoksi yan grup sayısına bağlı olarak termal kararlılığının arttığından bahsedilebilirken, polimerik bileşikte (**D1-P**) süstitü olmayan -PCl<sub>2</sub> gruplarından dolayı bozunma sıcaklığının düşük sıcaklıkta olduğu görülür. Artan fenoksi grubuna bağlı olarak termal dayanımlarının arttığı gözlemlenen fosfazen türevlerinin, yanmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılma potansiyelinin olduğu söylenebilir. Termal davranışları incelenen bu bileşiklerin bozunma sıcaklıkları Tablo 5.2 de özetlenmiştir. DSC termogramlarında olduğu gibi sentezlenen bütün bileşikler yapısal olarak birbirine benzediği için TGA termogramları birbirine benzer olup örnek olarak **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerinin TGA termogramları şekil 5.20 da verilmiştir.



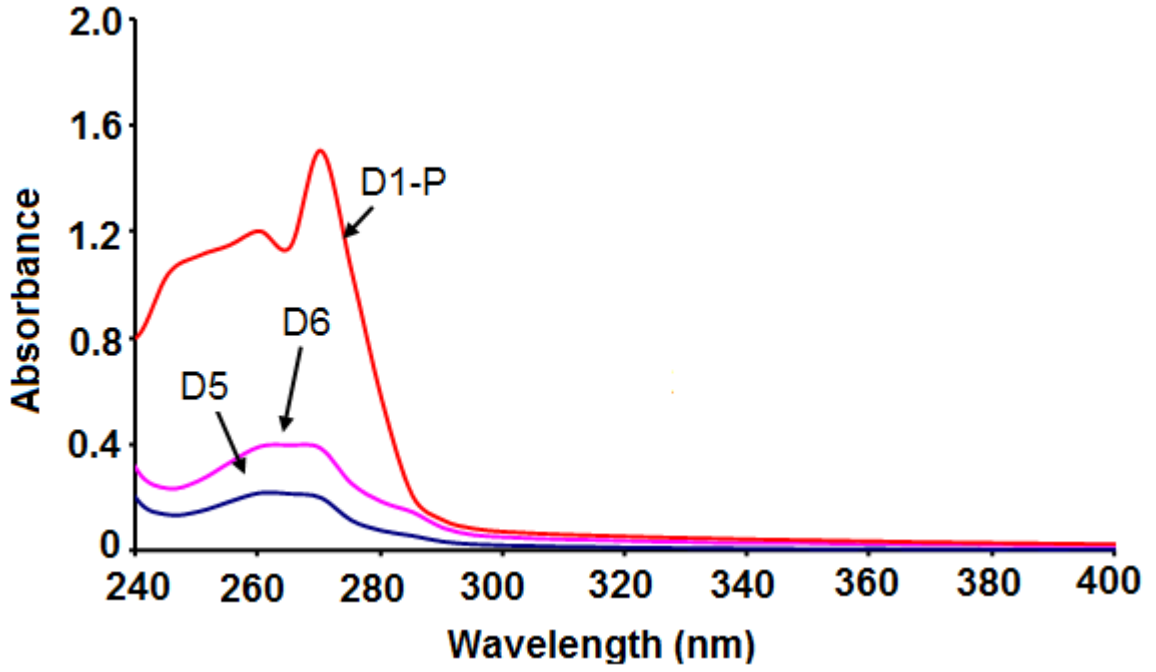
Şekil 5.19. D5, D6 ve D1-P bileşiklerine ait DSC termogramı



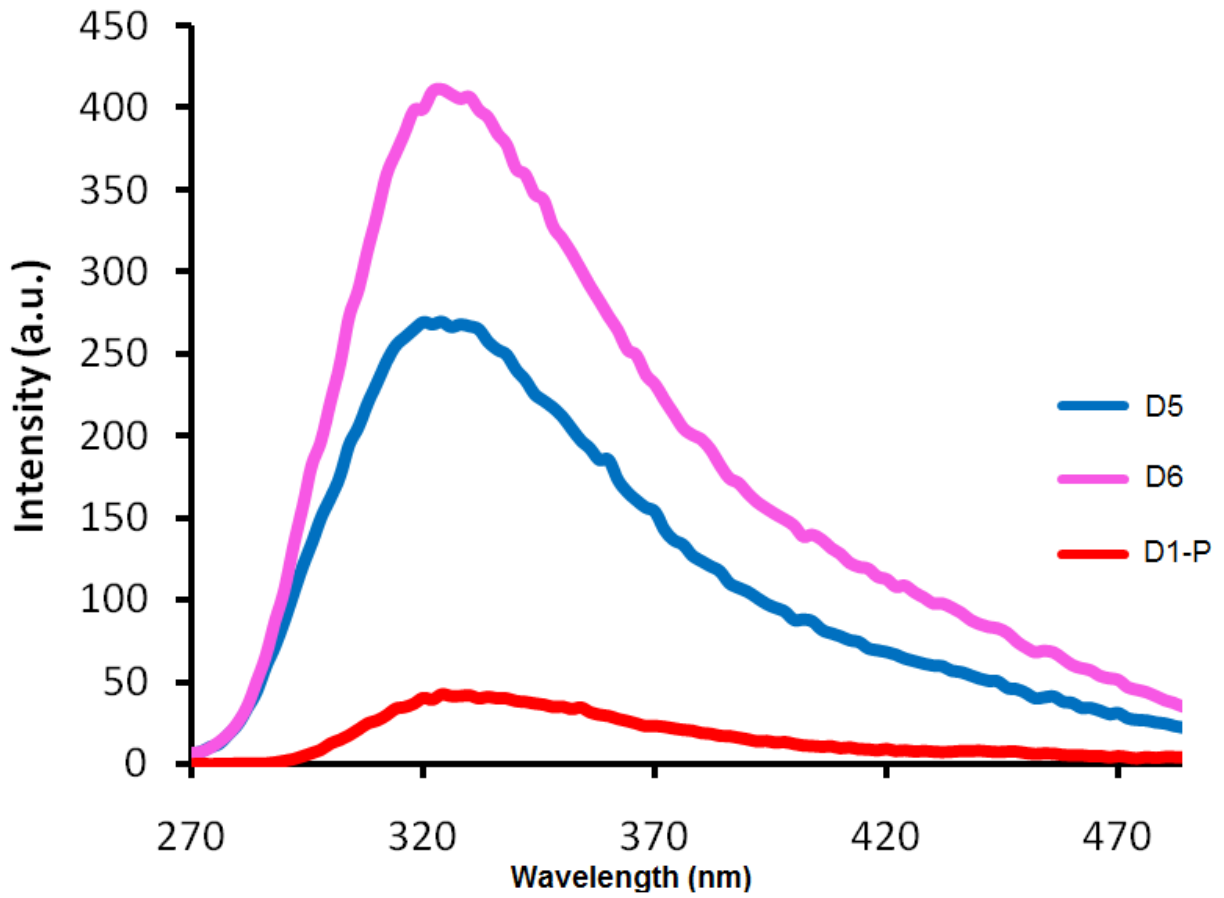
Şekil 5.20. D5, D6 ve D1-P bileşiklerine ait TGA termogramı

Sentezi gerçekleştirilen oligomerik (**D1**, **D2** ve **D3**), dendrimerik (**D4**, **D5**, **D6**, **D7** ve **D8**) ve polimerik (**D1-P**) fosfazen bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini araştırmak için UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin tetrahidrofuran, diklorometan, toluen ve dimetil formamid içinde soğurma ve floresans spektrumları incelenmiş ancak en uygun çözücü olarak diklorometan seçilmiş ve bu çözücü içinde ölçümler detaylandırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon ve floresans ölçümleri diklorometan içerisinde  $1.10^{-5}$  M konsantrasyonda çalışıldı. Bileşikler için absorpsiyon bandlarına bakıldığında; oligomerik (**D1**, **D2**, **D3** ve **D4**) ve dendrimerik (**D5**, **D6**, **D7** ve **D8**) fosfazen bileşikleri için 260 ve 270 nm iken, polimerik (**D1-P**) fosfazen bileşiği için ilave olarak 230 nm de bir absorpsiyon piki daha görülmektedir. Tez kapsamında sentezlenen bütün bileşikler yapısal olarak birbirine benzediği için genel olarak absorpsiyon spektrumları benzer olup, örnek olarak **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerine ait UV ölçümü spektrum 5.38 da verilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında genel olarak artan fenol sayısına bağlı olarak absorpsiyon bandlarının dalga boyunda bir değişme olmazken, absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu eğilim sentezlenen diğer bileşikler için de benzer şekildedir. Emisyon spektrumlarında da diklorometan içerisinde  $1.10^{-5}$  M konsantrasyonda 260 nm’de uyarılarak çalışıldı. Emisyon spektrumları da absorpsiyon spektrumlarına benzer şekilde, artan fenol sayısına bağlı olarak emisyon şiddetinde genel olarak artış gözlenmiştir. Ancak polimerik (**D1-P**) fosfazen bileşiği için bu durumun tersi gözlenmiştir. Bunun nedeni absorpsiyon spektrumunun toplanabilirlik özelliğinden dolayı toplam fenol sayısı ile artış gösterirken, emisyon spektrumunda bu durumun geçerli olmayışıdır. Ayrıca **D5** ve **D6** da yan dallar arasında olan  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin **D1-P** bileşiğinde sübsitüe olmayan -PCl<sub>2</sub> gruplarından dolayı engellenmiş olmasıdır. Fotofiziksel özellikleri incelenen bu bileşiklerin emisyon değerleri Tablo 5.2 de özetlenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi, sentezlenen bütün bileşiklerin yapısal olarak benzer olması sebebiyle emisyon spektrumları da birbirine benzer olup, örnek olarak **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerinin emisyon ölçümü spektrum 5.39 da verilmiştir. Bu spektrumlardan yararlanılarak hesaplanan kuantum verimleri ve floresans ömürleri de Tablo 5.2 özetlenmiştir.



Spektrum 5.38. **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerinin UV spektrumu



Spektrum 5.39. **D5**, **D6** ve **D1-P** bileşiklerinin emisyon spektrumu

Table 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Fotofiziksel ve Termal Parametreleri

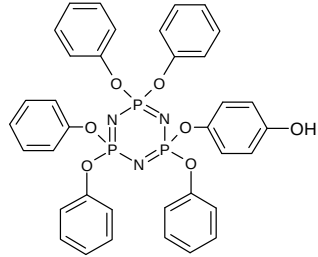
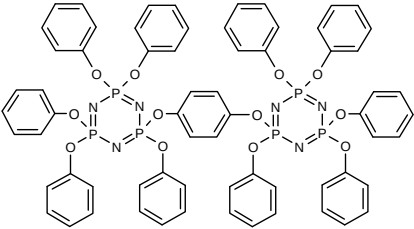
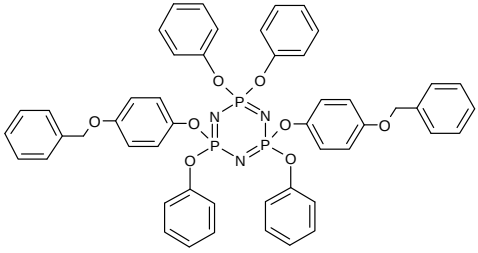
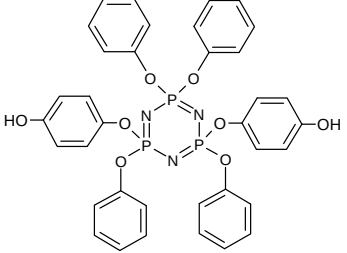
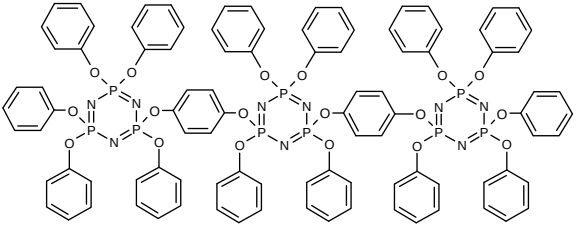
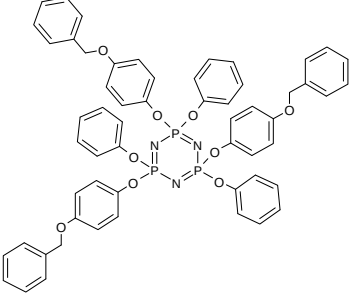
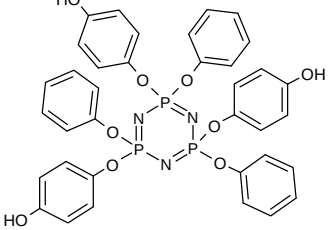
| <i>Bileşik</i> | $\lambda_{abs}$ | $\lambda_{Em}$ | $\Phi_F$ | $\tau_F (ns)$ | $T_g(^{\circ}C)$ | $T_d(^{\circ}C)$ |
|----------------|-----------------|----------------|----------|---------------|------------------|------------------|
| <b>D1</b>      | 260,270         | -              | -        | -             | 113(e.n)         | 356              |
| <b>D2</b>      | 260,270         | 298            | 0.12     | 0.04          | 111(e.n)         | 371              |
| <b>D3</b>      | 260,270         | 298            | 0.13     | 0.08          | 16.3             | 395              |
| <b>D4</b>      | 260,270         | 298            | 0.15     | 0.10          | 11.6             | 403              |
| <b>D5</b>      | 260,270         | 298            | 0.16     | 0.14          | 26.2             | 422              |
| <b>D6</b>      | 260,270         | 298            | 0.18     | 0.32          | 24.5             | 445              |
| <b>D1-P</b>    | 230,260,270     | 298            | 0.00033  | 0.00003       | 28.7             | 396              |
| <b>D7</b>      | 260,270         | 298            | 0.27     | 0.61          | 29.4             | 507              |
| <b>D8</b>      | 260,270         | 298            | 0.38     | 2.65          | 28.8             | 512              |

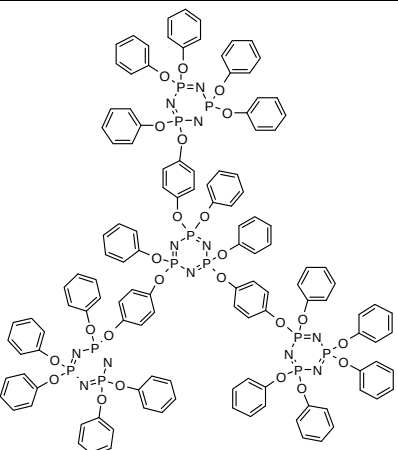
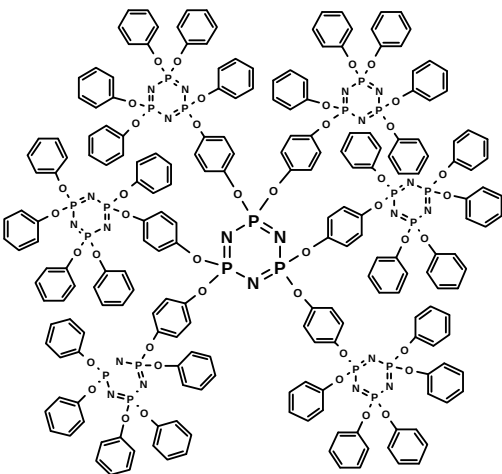
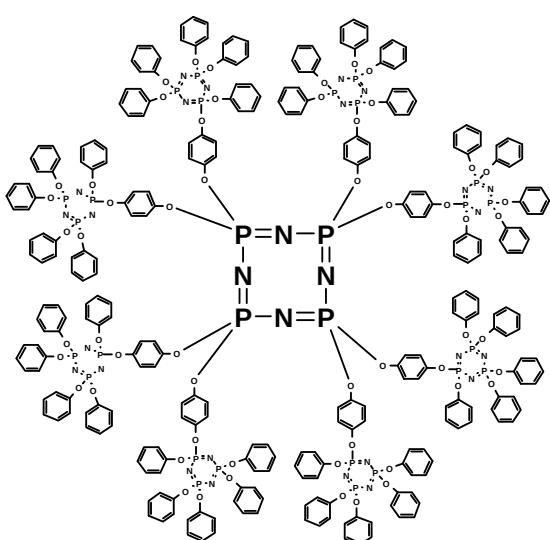
Bu tez çalışmasında, termal kararlılığı yüksek ve floresans özellik gösteren ariloksi türevi fosfazen bileşikleri sentezlendi. Bu amaçla, sentezlenen ariloksisiklofosfazenil türevleri (**5**, **7** ve **9**) kullanılarak oligomerik (**D2** ve **D3**) dendrimerik (**D4**, **D5** ve **D6**) ve polimerik (**D1-P**) bileşikleri sentezlendi. Bu çalışmaların bir kısmından elde edilen sonuçlar uluslararası hakemli saygın bir dergide yayınlanmıştır [Çoşut, 2009]. Ayrıca (**12**) bileşiği kullanılarak ikinci kuşak dendrimerik (**D7** ve **D8**) bileşikler sentezlendi. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar da yine uluslararası hakemli saygın bir dergi yayınlanmıştır [Çoşut, 2011]. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, ESI ve MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Termal dayanımları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle, foto fiziksel özellikleri ise UV-Vis ve floresans spektrofotometresi ile incelendi.

Ariloksi türevi fosfazen bileşiklerine yeni bir bakış açısı getirmeye yönelik yapılan bu çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin termal kararlılığı yüksek olduğu için alev geciktirici veya yanmaya dayanıklı malzeme yapımında ve floresans özellikliklerinden dolayı ise elektrolüminesans madde yapımında kullanılabilme potansiyeline sahip olabilecekleri görüldü.

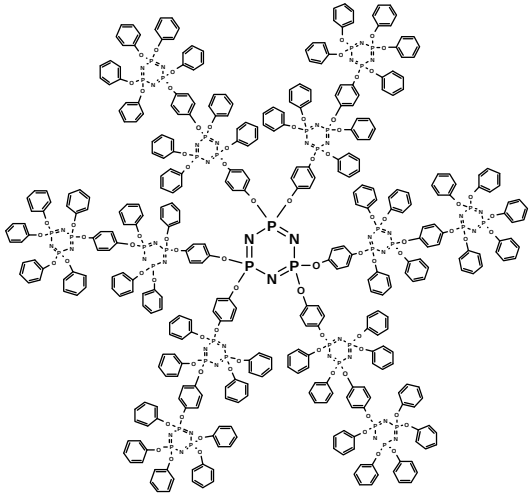
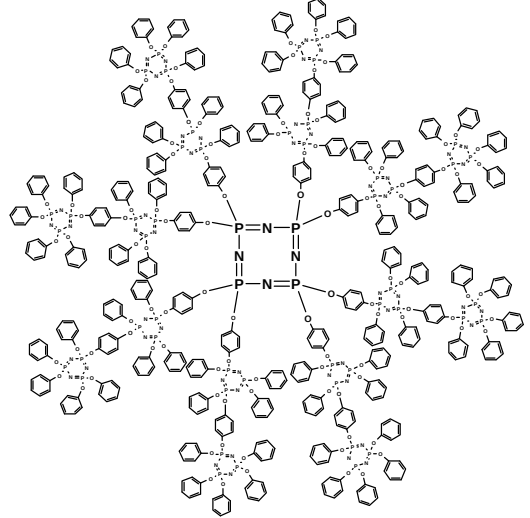
**Tablo 5.3.** Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler

| Sıra No | Bileşik No | Kapalı Formülü ve Molekül Ağırlığı | Yapısı |
|---------|------------|------------------------------------|--------|
| 1       | D1         | $C_{36}H_{30}N_3P_3O_6$<br>693     |        |
| 2       | 1          | $C_{30}H_{25}ClN_3P_3O_5$<br>635   |        |
| 3       | 2          | $C_{24}H_{20}Cl_2N_3P_3O_4$<br>578 |        |
| 4       | 3          | $C_{18}H_{15}Cl_3N_3P_3O_3$<br>520 |        |
| 5       | 4          | $C_{43}H_{36}N_3P_3O_7$<br>799     |        |

|    |    |                                    |                                                                                      |
|----|----|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 6  | 5  | $C_{36}H_{30}N_3P_3O_7$<br>709     |    |
| 7  | D2 | $C_{66}H_{54}N_6P_6O_{12}$<br>1309 |    |
| 8  | 6  | $C_{50}H_{42}N_3P_3O_8$<br>905     |    |
| 9  | 7  | $C_{36}H_{30}N_3P_3O_8$<br>725     |   |
| 10 | D3 | $C_{96}H_{78}N_9P_9O_{18}$<br>1924 |  |
| 11 | 8  | $C_{57}H_{48}N_3P_3O_9$<br>1011    |  |
| 12 | 9  | $C_{36}H_{30}N_3P_3O_9$<br>741     |  |

|    |    |                                            |                                                                                      |
|----|----|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 13 | D4 | $C_{126}H_{102}N_{12}P_{12}O_{24}$<br>2539 |    |
| 14 | D5 | $C_{216}H_{174}N_{21}P_{21}O_{42}$<br>4386 |   |
| 15 | D6 | $C_{288}H_{232}N_{28}P_{28}O_{56}$<br>5848 |  |

|    |      |                                    |  |
|----|------|------------------------------------|--|
| 16 | D1-P |                                    |  |
| 17 | 10   | $C_{43}H_{36}N_3P_3O_8$<br>815     |  |
| 18 | 11   | $C_{73}H_{60}N_6P_6O_{13}$<br>1414 |  |
| 19 | 12   | $C_{66}H_{54}N_6P_6O_{13}$<br>1324 |  |

|    |    |                                              |                                                                                     |
|----|----|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 20 | D7 | $C_{396}H_{318}N_{39}P_{39}O_{78}$<br>8079   |   |
| 21 | D8 | $C_{528}H_{424}N_{52}P_{52}O_{104}$<br>10772 |  |

## KAYNAKLAR

- [1] Allcock, H.R.; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, *Newyork*, 1972
- [2] Allcock, H.R. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 179; (2004) 661-671
- [3] Allcock, H. R., and Birdsall, W. J.; Inorg. Chem., 10 (1971) 1643-1647.
- [4] Allen, C.W., Coordination Chem. Reviews, 130, (1994) 137-173.
- [5] Allcock, H.R. and Kugel, R.L., J. Am. Chem. Soc., 87; (1965) 4216-4217.
- [6] Allcock, H.R. and Walsh, E.J. J. Am. Chem. Soc., 94; (1972) 4538-4545.
- [7] Allcock, H.R.. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. Chem.Rev., (1972) 315-356.
- [8] Audrieth F., Toy A.D.F., Steinman R., Chem Rev., 32, (1943) 209.
- [9] Brauge, L., Veriot G., Franc, G., Delonce, R., Caminade, A.M., Tetrahedron 62 (2006) 11891–11899
- [10] Brandt, K., Czomperlik, I.P., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Ture, S., Clayton, A., Davies, D.B., Hursthouse, M.B. and Sykara, D.G. J. Org. Chem., 64; (1999) 7299.
- [11] Bolink H. J., Barea E., Costa R. D., Coronado E., Sudhakar S., Zhen C. and Sellinger A., Chem. Commun. (2008) 155-163.
- [12] Bolink H. J., Santamaria S. G., Sudhakar S., Zhen C. and Sellinger A., Chem. Commun. 67, (2008) 618.
- [13] Brockway L.O. and Bright W.M., J.Am.Chem.Soc., 65, (1943) 1551.
- [14] Bandoli G., Casellato U., Gleria M., Grassi A., Montoneri E., Pappalardo G.C., Naturforsch Z., B Chem.Sci. 44 (1989) 575-581.
- [15] Chaplin A.B., Harrison J.A., Dyson P.J., Inorg. Chem. 44 (2005) 8407-8417.
- [16] Caminati, G., Turro, N.J., and Tomalia, D.A., J. Am. Chem. Soc, vol.112, (1990) 8515-8522.
- [17] Chow, H.F., Fok, L.F. and Mak, C.C., Tetrahedron Lett., vol.35, (1994) 3547-3550.
- [18] Çoşut B., Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., Polyhedron 28 (2009) 2510-2516.
- [19] Çoşut B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., Inorg Chim Acta 366 (2011) 161-172.

- [20] Dewar, M.J.S., Lucken E.A.C. and Whitehead M.A., J. Am. Chem. Soc.; (1960) 2423-2429.
- [21] Dell D, Fitzsimmons BW, Shaw RA. J Chem Soc. (1965):4070-3.
- [22] Emsley J. and Udy, J. Chem. Soc. A., (1971) 768-772.
- [23] Franc, G., Mazeres, S., Turrin, C.O., Vendier, L., Duhayon, C., Caminade, A.M., Majoral, J.P.; J. Org. Chem. 72, (2007) 8707-8715.
- [24] Fitzsimmon, B.W., Hewlet C., Hills, K. and Shaw R.A. J. Chem. Soc. A.; (1967) 679-683.
- [25] Fitzsimmon, B.W and Shaw, R.A. J. Chem. Soc.; (1964) 4459-4464.
- [26] Fischer, M., and Vögtle, F., Angew. Chem. Int. Ed. Vol.38, (1999).884-905.
- [27] Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E. and Hulliger, J. Angew. Chem. Int. Edn. 41; (2002) 2281-2284.
- [28] Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., American Chemical Society, vol 23, (1990) 4726-4729.
- [29] Jaeger, R. and Gleria, M.. Prog. Poly. Sci., 23, (1998) 179- 276.
- [30] Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. ve Yıldız, M. Heteroatom Chem., 7,4; (1996) 249-256.
- [31] Liebig J., Ann. Chem., 11, (1834) 139.
- [32] Luksiene Z. Medicina, 39, (2003) 1137-1150.
- [33] Majoral, J.P.; . Caminade, A.M., Turrin, C.O., Gissibl, A., Padie C., Hager, M., Jaroschik, Rasappan, R., Yanez, E.C., Reiser, O.; Org. Lett., 9, (2007) 15.
- [34] Majoral, J.P., Quintana, A.P., Mazere, S., Caminade, A.M., Majoral, J.P., Org. Lett. 10, (2008) 21.
- [35] Meyer K.H., Lotmar W. And Pankow G.W., Helv. Chim. Acta., 19, (1936) 930.
- [36] Matthews, O.A., Shipway, A.N., and Stoddart, J.F., , Prog. Polym. Sci. Vol.23, (1998) 1-56.
- [37] Nowis, D.; Makowski, M.; Stoklosa, T.; Legat, M.; Issat, T.; Jakub, G., *Acta Biochim Polon.*, 52, (2005) 339–352.
- [38] Onganer Y., and Qutevis E.L., J. Phys. Chem. 96, (1992) 7996-8002.
- [39] Routaboul, L., Vincendeau, S., Turrin, C.O., Caminade, A.M., Majoral, J.P., Daran J.C., Manoury, E. ; Journal of Org. Chem. 692 (2007) 1064–1073.
- [40] Rendell, D., Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London (1987).
- [41] Sengupta, S.; Tetrahedron Letters, 44, (2003) 7281-7284.

- [42] Serrano J. L., Jimnez J., Barber, J., J. Am. Chem.Soc., 127, ( 2005) 8994-9002.
- [43] Sournies F., Crasnier F., Graffeuil M., Faucher J.P., Lahana R., Labarre M.C., Labarre J.P., Spherical; Angw.Chem Int.ed Eng. ,34 ,(1995) 578.
- [44] Stokes H.N.,Z.Anorg.Chem.,19, (1899) 36.
- [45] Togni, A.; Schneider, R.; Köllner, C.;Weber, I.; Chem. Comm. (1999) 2415-2416
- [46] Touaibia, M ve Roy, R.,J. Org. Chem. 73, (2008) 23.
- [47] Wagner, A.J. and Vos, A., Acta Cryst., B24; (1968) 707-713.
- [48] Wang, J-L., Yan, J., Tang, Z-M., Xiao, Q., Ma, Y., Pei, J., , J. Am.Chem.Soc.Vol.130, (2008) 9952-9962.

## ÖZGEÇMİŞ

Bünyemin ÇOŞUT 1983 yılında Elazığ’ da doğdu. İlköğrenimini Malatya’da, lise öğrenimini 2000 yılında Malatya Kubilay Lisesi’nde tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında lisans programından birincilikle mezun oldu. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT’un danışmanlığında yüksek lisansını bitirdi. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT’un danışmanlığında doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince GYTE ve Tübitak tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2007 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Kütle laboratuvarında Uzman olarak görevini sürdürmektedir. İyi düzeyde İngilizce bilen Çoşut, evli ve bir çocuk babasıdır.



Contents lists available at ScienceDirect

Polyhedron

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/poly](http://www.elsevier.com/locate/poly)

## The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphenyl-substituted cyclic and polymeric phosphazenes

Bünyemin Çoşut, Ferda Hacivelioglu, Mahmut Durmuş, Adem Kılıç, Serkan Yeşilot\*

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, P.O. Box 141, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 February 2009

Accepted 1 May 2009

Available online 19 May 2009

#### Keywords:

Cyclophosphazene

Polyphosphazene

<sup>31</sup>P NMR

Thermal stability

Fluorescence

### ABSTRACT

An hydroxyl substituted hexa(phenoxy)cyclotriphosphazene (3) is reacted with hexachlorocyclotriphosphazene,  $N_3P_3Cl_6$ , octachlorocyclotetraphosphazene,  $N_4P_4Cl_8$  and poly(dichlorophosphazene),  $(Cl_2P=N)_n$ , to give cyclic compounds (4 and 5) and a polymeric compound (6). The newly synthesised compounds have been fully characterised by elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, gel permeation chromatography (GPC), FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. The thermal stability and fluorescence spectral properties of all these novel compounds have been investigated. It was found that the thermal stability and fluorescence spectral properties of cyclic compounds 4 and 5 are superior to those of compound 6.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Cyclic and polymeric phosphazenes are an important class of inorganic heterocyclic ring systems in basic and applied science [1,2]. They are usually prepared by nucleophilic substitution reactions of alkoxides, aryloxides or amines on halocyclophosphazenes or high polymers [3–5], and their physical and chemical properties can be tailored via the appropriate substituted groups on the phosphorus atoms [6]. The design of materials containing cyclotriphosphazene groups have attracted attention because of their special properties, such as thermal stability, catalytic properties, electrical conductivity, liquid crystal and biomedical activity [7–9]. The thermal stability and flame resistance of polyphosphazenes that bear aryloxy side groups are especially well documented, and aryloxyphosphazene polymers have been developed commercially as foams for electrical, heat, and sound insulation [10–12]. Cyclotriphosphazenes have also been investigated as flame retardant additives for organic polymers [13]. Compositions that contain cyclotriphosphazenes or polyphosphazenes with commercial polymers are relatively easy to prepare, and flame retardant poly(urethane) [14], poly(methylmethacrylate) [15], polystyrene [16] and various other polymers [17] have been produced in this way.

Luminescent compounds are attracting much current research interest because of their many applications, including emitting materials for organic light emitting diodes, light harvesting materials for photocatalysis and fluorescent sensors for organic

or inorganic analysers [18]. Cyclophosphazenes serve many advantageous purposes for useful luminescent materials for electroluminescent devices. For example, substituted cyclic phosphazenes are very stable and do not breakdown under very aggressive chemical conditions. Also the functional groups are projected above and below the cyclophosphazene plane and thus produce a rigid spherical core from which to grow the dendrons of interest. Therefore there has been considerable interest, recently, in fluorescent compounds based on cyclic phosphazene cores [19] or cycloliner polymers with cyclotriphosphazene units [20] for the development of electroluminescent devices.

In phosphazene chemistry, there are many examples of organic or inorganic side group bearing cyclophosphazenes or polyphosphazenes [3–5]. However, there are limited examples of cyclophosphazenes and polyphosphazenes [21,22] or organic polymers [23,24] that bear an organic group substituted cyclophosphazene ring as the side group. Hence, we report the synthesis and characterisation of cyclophosphazenes and polyphosphazene bearing hexaphenoxycyclotriphosphazene groups, shown in Fig. 1. The thermal stability and fluorescence spectral properties of the cyclophosphazene compounds 4 and 5 are compared with compound 6. The fluorescence quantum yields and lifetimes of these compounds are also investigated.

### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

Hexachlorocyclotriphosphazene(trimer) and octachlorocyclotetraphosphazene (Otsuka Chemical Co., Ltd.) were purified by

\* Corresponding author. Tel.: +90 262 6053137; fax: +90 262 6053101.  
E-mail address: [yesil@gyte.edu.tr](mailto:yesil@gyte.edu.tr) (S. Yeşilot).

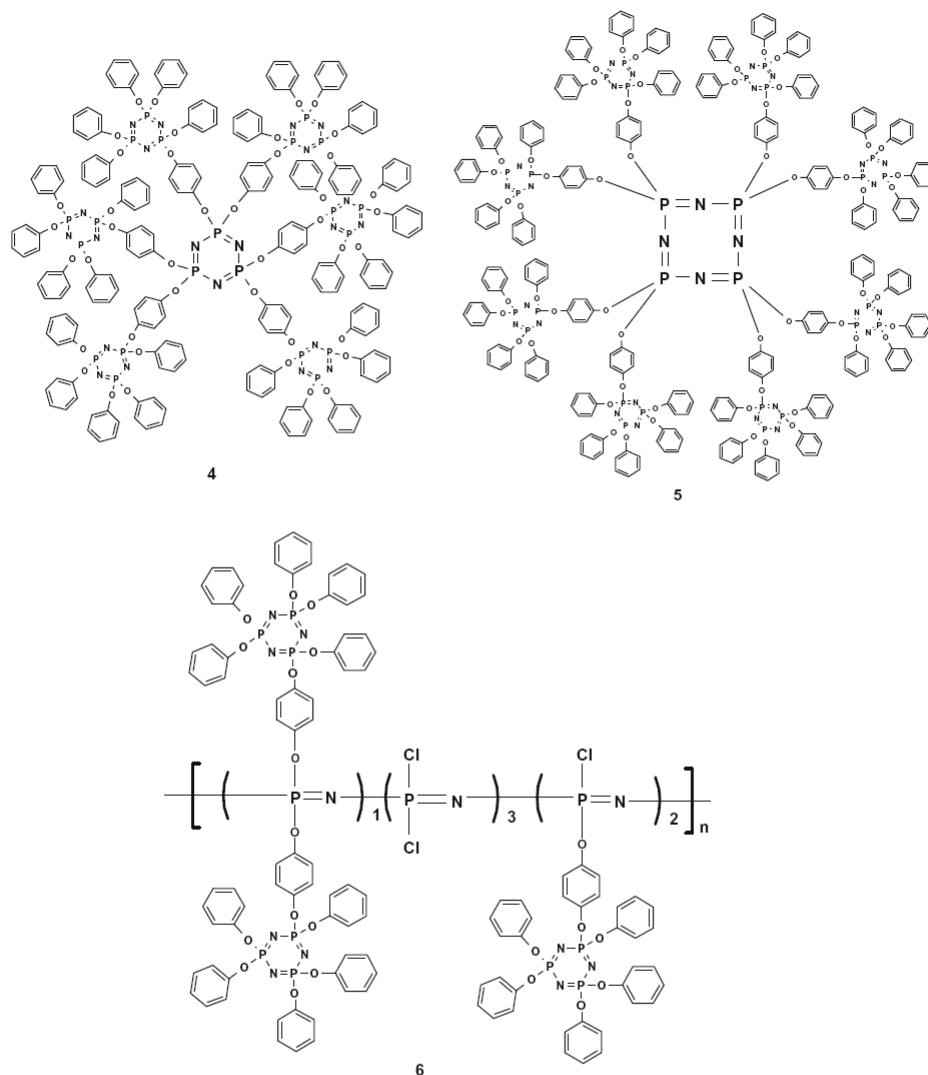


Fig. 1. Structures of the cyclic and polymeric phosphazenes 4–6.

fractional crystallization from *n*-hexane. The crystallised hexachlorocyclotriphosphazene was further purified by vacuum sublimation before the ring opening polymerisation and only 60% of the material was allowed to be sublimed. The deuterated solvents ( $\text{CDCl}_3$  and toluene) for NMR spectroscopy and the following chemicals were obtained from Merck: cyclohexene, ethanol, phenol,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , NaH, acetone, triethylamine, silica gel 60, tetrahydrofuran. 1,8,9-Anthracenetriol for the MALDI matrix was obtained from Fluka. All other reagents and solvents were reagent grade quality and obtained from commercial suppliers.

## 2.2. Equipment

Elemental analyses were carried out using a Thermo Finnigan Flash 1112 Instrument. UV/Vis spectra were recorded with a Shimadzu 2001 UV Pc spectrophotometer. Fluorescence excitation and emission spectra were recorded on a Varian Eclipse spectrofluorometer using 1 cm pathlength cuvettes at room temperature. Infrared spectra were recorded on a Bio-Rad FTS 175C FT-IR spectrophotometer using KBr dyes. Mass spectra were acquired in linear modes with an average of 50 shots on a Bruker Daltonics Microflex mass spectrometer (Bremen, Germany) equipped with

a nitrogen UV–Laser operating at 337 nm. Gel permeation chromatography was performed with an Agilent 1100 series GPC system equipped with CHEMSTATION software with the addition of a GPC Add On to calculate the average molecular weights ( $M_w$  and  $M_n$ ) against a polystyrene standard. The glove box (Plas Labs. 855-AC \ 220) was equipped with spectrograde  $N_2$ . Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel plates (Merck, Kieselgel 60, 0.25 mm thickness) with  $F_{254}$  indicator. Column chromatography was performed on silica gel (Merck, Kieselgel 60, 230–400 mesh; for 3 g crude mixture, 100 g silica gel was used in a column of 3 cm in diameter and 60 cm in length) and preparative thin layer chromatography was performed on silica gel 60 P  $F_{254}$ .  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectra were recorded in  $CDCl_3$  and toluene- $d_7$  solutions on a Varian 500 MHz spectrometer. Thermal properties of compounds were investigated on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimeter DSC 821 $^{\circ}$  (DSC) equipped with METTLER TOLEDO STAR $^{\circ}$  software at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$  under nitrogen flow ( $50\text{ ml min}^{-1}$ ).

### 2.3. Fluorescence quantum yields and lifetimes

Fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) were determined by the comparative method (Eq. (1)) [25],

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F A_{\text{Std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

where  $F$  and  $F_{\text{Std}}$  are the areas under the fluorescence emission curves of the samples (**4**, **5** and **6**) and the standard, respectively.  $A$  and  $A_{\text{Std}}$  are the respective absorbance of the samples and standard at the excitation wavelengths, respectively. The refractive indices of the solvents were employed in calculating the fluorescence quantum yields in different solvents. 2-Aminopyridine (in 0.1 M  $H_2SO_4$ ) ( $\Phi_F = 0.60$ ) [26] was employed as the standard. Both the samples and standard were excited at the same wavelength. The molar concentration of compound **6** was calculated on the basis of the molecular mass of the repeating unit. The concentration of the solutions at the excitation wavelength was fixed at  $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ . Natural radiative ( $\tau_0$ ) life times were determined using the PHOTOCHEMAD program which uses the Strickler–Berg equation [27]. The fluorescence lifetimes ( $\tau_F$ ) were evaluated using Eq. (2).

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2)$$

### 2.4. Synthesis

The 1,1,3,3,5-pentaphenoxy-5-chlorocyclotriphosfazatriene (**1**) [28], compounds (**2**, **3**) [29] and poly(dichlorophosphazene) [30] were prepared and purified according to the literature procedures.

### 2.5. Synthesis of compound **4**

The trimer  $N_3P_3Cl_6$  (0.048 g, 0.141 mmol) and compound **3** (0.60 g, 0.84 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under an argon atmosphere. After stirring for 15 min. at  $40\text{ }^{\circ}C$ , dry and finely powdered caesium carbonate (0.291 g, 0.9 mmol) was added portionwise over 15 min. with efficient stirring. The reaction mixture was stirred under an argon atmosphere at  $80\text{ }^{\circ}C$  for 24 h. The reaction mixture filtered, the volatile materials were evaporated under vacuum and the product was purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound **4** is a highly viscous oil; Yield: 0.351 g (57%). (Anal. Calc. for  $C_{216}H_{174}N_{21}O_{42}P_{21}$

(4386): C, 59.15; H, 4.00; N, 6.71. Found: C, 58.75; H, 4.08; N, 6.60%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 11.85–12.08 (m, 174H, ArCH).  $\{^1H\}^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 137.62 (ArC), 128.84 (ArCH), 127.95 (ArC), 125.07 (ArCH), 77.5 (ArCH).  $\{^1H\}^{31}P$  NMR (toluene- $d_7$ )  $\delta$  = 10.41 [m, 4P, >P(OPh) $_2$ , B $_2$ ], 10.77 [m, 2P >P(OPh)(OPhO)A], 10.1 [s, 1P, >PR $_2$ , C $_3$ ];  $^2J_{P-P}$  = 90.88 Hz. MS (MALDI-TOF)  $m/z$  (%): 4387 (100) [M+H] $^+$ .

### 2.6. Synthesis of compound **5**

Octachlorocyclooctatetraphosphazene (tetramer),  $N_4P_4Cl_8$ , (0.06 g, 0.126 mmol) and compound **3** (0.72 g, 1.02 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under an argon atmosphere. After stirring for 15 min. at  $40\text{ }^{\circ}C$ , dry and finely powdered caesium carbonate (0.39 g, 1.2 mmol) was added portionwise over 30 min with efficient stirring. The reaction mixture was stirred under an argon atmosphere at  $80\text{ }^{\circ}C$  for 48 h. The reaction mixture was filtered, the volatile materials were evaporated under vacuum and the product was purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound **5** is a highly viscous oil; Yield: 0.324 g (44%). (Anal. Calc. for  $C_{288}H_{232}N_{28}O_{56}P_{28}$  (5848): C, 59.15; H, 4.00; N, 6.71. Found: C, 59.25; H, 4.08; N, 6.61%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.68–7.29 (m, 232H, ArCH).  $\{^1H\}^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 147.50 (ArC), 136.01 (ArCH), 128.49 (ArC), 125.76 (ArCH), 121.13 (ArCH).  $\{^1H\}^{31}P$  NMR (toluene- $d_7$ )  $\delta$  = 9.83 [m, 4P, >P(OPh) $_2$ , B $_2$ ], 10.11 [m, 2P, >P(OPh)(OPhO)A], –11.21 [s, 1P, >PR $_2$ , X $_4$ ];  $^2J_{P-P}$  = 89.78 Hz. MS (MALDI-TOF)  $m/z$  (%): 5849 (100) [M+H] $^+$ .

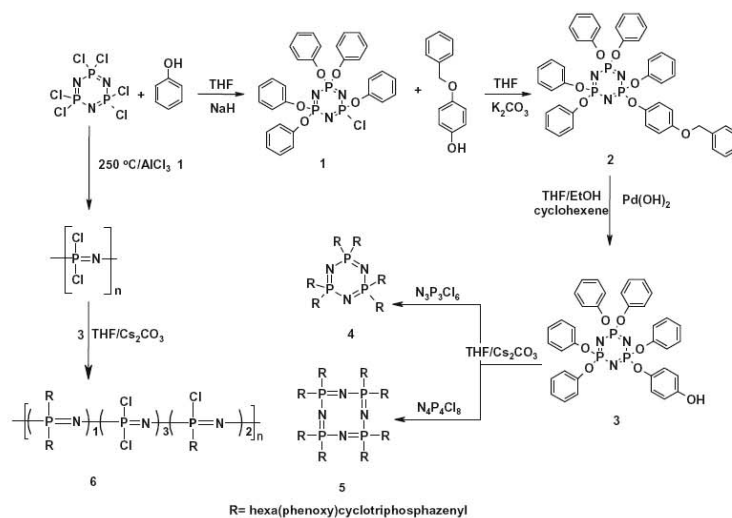
### 2.7. Synthesis of compound **6**

Compound **3** (0.7 g, 1 mmol) was added to a THF solution of poly(dichlorophosphazene) [38 mg, 0.32 mmol (based on  $NPCl_2$ )] in 7 ml THF, under a nitrogen atmosphere. Then dry and finely powdered caesium carbonate (0.27 g, 1.27 mmol) was added quickly to the reaction mixture with efficient stirring, as an HCl acceptor. The reaction mixture was stirred under a nitrogen atmosphere at room temperature for 24 h and then refluxed for 7 days. The reaction mixture was then cooled to room temperature and poured into concentrated HCl (10 ml). The soluble materials were filtered off and the remaining polymer (**6**) was washed with water ( $2 \times 100\text{ ml}$ ) and ethanol ( $2 \times 50\text{ ml}$ ), and then dried in a vacuum oven for 8 h at  $60\text{ }^{\circ}C$ . Compound **6** is white amorphous material; Yield: 0.27 g (51%) (Anal. Calc. for  $[C_{144}H_{116}Cl_8N_{18}O_{28}P_{18}]_n$  : C, 51.05; H, 3.45; N, 7.44. Found: C, 50.67; H, 3.48; N, 7.41%).  $\{^1H\}^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 9.75 [br.s., ~12P, >P(OPh) $_2$  and >P(OPh)(OPhO)], –17.6 [br.s., ~3P,  $Cl_2P=N$ ], –20.3 [br.s., ~2P,  $RCIP=N$ ], –20.8 [br.s., ~1P,  $R_2P=N$ ] (GPC):  $M_w = 4.95 \times 10^5$ ,  $M_n = 1.56 \times 10^5$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterisation

The synthetic route for the compounds presented in this work is shown in Scheme 1. Compound **1** was synthesised [28] by the reaction of phenol with trimer  $N_3P_3Cl_6$ , in the presence of NaH in THF. Compound **1** was reacted with 4-benzyloxyphenol in the presence of  $K_2CO_3$  in THF to obtain compound **2**. The 4-benzyloxyphenoxy unit of compound **2** was converted to a 4-hydroxyphenoxy group with cyclohexene in a mixture of THF/ethanol, in the presence of  $Pd(OH)_2$  as a catalyst to give compound **3** in good yield (90%), as reported in our earlier work [29]. Compounds **4** and **5** were obtained from nucleophilic displacement reactions of **3** with  $N_3P_3Cl_6$  or  $N_4P_4Cl_8$  under an argon atmosphere with caesium carbonate as the base. The products were purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. The conventional methods

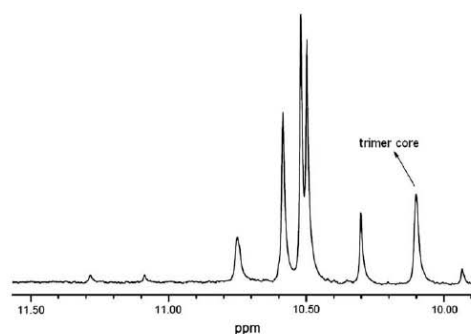


Scheme 1. Chemical structure and synthetic pathway of 1–6.

[31,32] of thermal ring opening polymerisation of the trimer yields a high molecular weight ( $>10^6$ ) polymer, but for subsequent substitution reactions careful purification procedures are required to remove the unreacted trimer and partially crosslinked polymer. Sohn and coworkers described another ring opening polymerisation method of the trimer which gives relatively lower molecular weight ( $10^4$ – $10^5$ ) poly(dichlorophosphazene) with almost quantitative yield, and can be used without purification for subsequent substitution reactions [30]. Thus poly(dichlorophosphazene) was prepared via the ring opening polymerisation of the trimer in a sealed tube at 250 °C in the presence of  $\text{AlCl}_3$  as a catalyst, as described in the literature procedure [30]. The average molecular weight of the prepared poly(dichlorophosphazene) was  $1.02 \times 10^5$ , and the polydispersity index was 3.38, as determined by GPC ( $^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = -17.6$  [s,  $\text{P}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})$ ]) and the total impurities, including starting material (trimer), tetramer and other oligomers, was less than 3%. Thus compound 3 was added a THF solution of poly(dichlorophosphazene) under a nitrogen atmosphere in a glove box with caesium carbonate, which was used as the base.

The new compounds were characterised by FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR, mass spectrometry and elemental analysis. All the results were consistent with the predicted structures, as shown in the experimental section. The FT-IR spectra feature peaks at around  $1200\text{ cm}^{-1}$  (br) ( $\text{P}=\text{N}$ ),  $960\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P}-\text{O}$ ) for a phosphazene ring and aromatic C–H stretching around  $3200$ – $3400\text{ cm}^{-1}$ , as expected [33]. The elemental analysis results and the mass spectral data for the newly synthesised cyclic compounds 4 and 5 were consistent with the assigned formulations. The mass spectra of these compounds were obtained by MALDI-TOF spectrometry. Many different MALDI matrices were investigated to find intense molecular ion peaks and low fragmentation. 1,8,9-Anthracenetriol MALDI matrix yielded the best MALDI-MS spectra. The MS spectra of 4 and 5 provided definitive characterisation. The peak group representing the protonated molecular ion of the 4 was observed at 4387 Da (Fig. 3s a) and the protonated molecular ion peak were observed at 5849 Da for 5 (Fig. 3s b). The average molecular weight and polydispersity index (PDI) of the polymer (6), determined by gel permeation chromatography, was  $4.95 \times 10^5$  and 3.17, respec-

tively. This large PDI value of compound (6) was an expected result because it originated from the preparation method of the starting polymer (PDI: 3.38). In particular,  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of 4 and 5 were analysed in two different spin systems as  $(\text{AB}_2)_6\text{C}_3$  and  $(\text{AB}_2)_6\text{X}_4$ . The proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of 4 has the expected  $\text{AB}_2$  and  $\text{C}_3$  spin system parts, shown in Fig. 2. The resonances belonging to phenoxy substituted phosphorous atoms for the  $\text{AB}_2$  pattern were observed at ca. 10.41 ppm for  $>\text{P}(\text{OPh})_2$  and at ca. 10.77 ppm for  $>\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOX})$  ( $\text{X}$  = trimer core). The resonance belonging to the trimer core phosphorus at ca. 10.1 ppm is observed in a  $\text{C}_3$  spin system, yielding a single peak as expected. The proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of 5 has the expected  $\text{AB}_2$  and  $\text{X}_4$  spin system parts shown in Fig. 3. The resonances belonging to the phenoxy substituted phosphorous atoms for the  $\text{AB}_2$  pattern were observed at ca. 9.83 ppm for  $>\text{P}(\text{OPh})_2$  and at ca. 10.11 ppm for  $>\text{P}(\text{OPh})(\text{OPhOX})$  ( $\text{X}$  = tetramer core). The resonance belonging to the tetramer core phosphorus at  $-11.21$  ppm was observed in a  $\text{X}_4$  spin system, yielding a single peak as expected [34]. The magnitude of  $^2J_{\text{PP}}$  for the cyclic compounds 4

Fig. 2. Proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of 4 in toluene- $d_7$  solution.

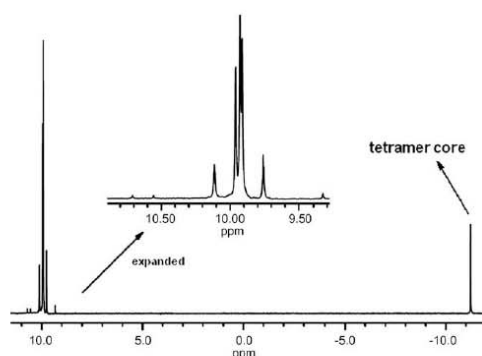


Fig. 3. Proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of **5** in toluene- $d_7$  solution.

and **5** have very similar coupling constants, 90.88 and 89.78 Hz, respectively. The integration of the  $\text{AB}_2$  part to the remaining singlet of the proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of cyclic compounds **4** and **5** gave a 6:1 phosphorus ratio that confirms the suggested structures. The structural characterisation of compound **6** was determined by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The progress of the reaction was investigated by the removal of small aliquots and diluting them approximately one to one with deuterated chloroform. The  $^{31}\text{P}$  NMR results are given in the Supplementary information in Fig. 1s. In the reaction of poly(dichlorophosphazene) with compound **3** there are three possible species,  $\text{NPCL}_2$ ,  $\text{NPClR}$  and  $\text{NPR}_2$  belong to the macromolecular phosphazene chain. The narrow singlet of poly(dichlorophosphazene) at  $-17.6$  ppm broadens at the start of the reaction (Fig. 1s a and b). Approximately at  $-20.3$  ppm there is a broad resonance that has been assigned to  $\text{NPClR}$ , that appears after 5 h room temperature reaction. After 24 h reaction at room temperature, the results are similar to the previous  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum, which is shown in Fig. 1s b. The reaction continued on refluxing and a broad resonance at approximately  $-20.8$  ppm appeared after 1 h, which has been assigned to  $\text{NPR}_2$  (Fig. 1s). On further reflux of up to 5 h, the intensities of the broad resonances at  $-17.6$  and  $-20.3$  ppm decrease whilst the intensity of the broad resonance at  $-20.8$  ppm increases (Fig. 1s c and d). On the other hand, there is a broad singlet which belongs to the side units, at approximately 9.6 ppm, which shows increasing intensity with the reaction progress (Fig. 1s b–d). Further refluxing up to 7 days did not change the results and the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum is similar to Fig. 1s d. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the isolated polymer (**6**) after 7 days reflux is given in Fig. 2s. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **6** (Fig. 2s) shows four groups of peaks; a broad singlet at 9.75 ppm belonging to the phosphorus atoms of the side unit, as expected, and an additional three broad peaks at  $-17.6$  ( $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}$ ),  $-20.3$  ( $\text{RCIP}=\text{N}$ ) and  $-20.8$  ppm ( $\text{R}_2\text{P}=\text{N}$ ), belonging to the phosphorus atoms of the macromolecular polymer chain. The integration of the proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the isolated polymer (Fig. 2s) gave approximately a 12:3:2:1 phosphorus ratio. Thus the repeating unit of compound **6** was suggested to be  $[(\text{NP}(\text{OR})_2)_1(\text{NPORCl})_2(\text{NPCL}_2)_3]_n$ .

### 3.2. Thermal properties

The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of all the compounds were clearly detected by differential scanning calorimetry (DSC) from  $-40$  to  $100$  °C with a heating rate of  $10$  °C/min under nitrogen flow. The  $T_g$  of all the new phosphazene compounds (**4–6**) are rep-

Table 1  
Thermal properties and molecular weights of **4**, **5** and **6**.

| Compound              | $T_g$ (°C) | $T_d$ (°C) | Mw                 | Mn                 | Char yield (%) |
|-----------------------|------------|------------|--------------------|--------------------|----------------|
| <b>4</b>              | 26.2       | 422        | 4387               | 4387               | 33.3           |
| <b>5</b>              | 24.5       | 445        | 5849               | 5849               | 64.6           |
| <b>6</b> <sup>a</sup> | 28.7       | 396        | $4.95 \times 10^5$ | $1.56 \times 10^5$ | 59.8           |

<sup>a</sup> Molecular weight determined by GPC.

resented in Table 1 and the DSC thermograms are given in the Supplementary information in Fig. 4s.

Phosphazenes are attractive compounds due to their higher thermal stability and flame retardancy properties when compared to their organic homologues. Owing to the excellent thermal stability and char yield performance, aryloxy substituted polyphosphazene has attracted interest for its potential application in flame retardants [35]. For such reasons we have investigated the thermal stability of the compounds **4** and **5**, and compared the results with polymer **6** by determining the weight loss of a sample upon linearly increasing the temperature by conventional TGA at  $10$  °C/min up to  $700$  °C under nitrogen flow. According to the TGA thermograms of compounds **4–6** (Fig. 5s), they exhibit very good thermal stability with decomposition temperatures ( $T_d$ ) in the range  $396$ – $445$  °C (see Table 1). The decomposition onset temperatures ( $T_{on}$ ) of compounds **4**, **5** and polymer **6** are  $396$ ,  $423$  and  $347$  °C, and the char yields reaches 33.3%, 64.6% and 59.8% at  $700$  °C, respectively. The increase of  $T_d$  from compound **4** to **5** can be explained by the increasing substitution degree of the cyclophosphazene chain. However, the partially substituted polymer **6** has a lower  $T_d$  ( $396$  °C) when compared with **4** and **5**. This is an expected result with the depolymerisation effect of the unsubstituted  $\text{P}=\text{N}$  groups on the polymer chain overriding the thermal stability [36]. On the other hand, polyaryloxyphosphazenes always contains unreacted chlorine atoms based on the rigidity and the steric hindrance of the aryloxy nucleophiles. Therefore, if they are used as a flame retardant, poisonous gases are released, which limits their further application [36]. Therefore aryloxyphosphazenes are more useful candidates for flame retardant additives to organic polymers [35]. As a result, the high char yields and  $T_d$  values of these novel phosphazene compounds (**4**, **5**) make them good flame retardants in theory [37], and we can clearly say that the cyclic derivatives **4** and **5** have excellent thermal properties because of their high purity against the polymeric analogue **6**.

### 3.3. Ground state electronic absorption and fluorescence spectra

The absorption and fluorescence spectra of the phosphazene derivatives were measured in dichloromethane with dilute solutions of  $1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  upon excitation at 260 nm. Absorption bands were observed for compounds **4** and **5** at 260 and 270 nm, and 230, 260 and 270 nm for polymer **6** (Fig. 4). The trend in absorption maximum amongst the phosphazene compounds is polymeric phosphazene derivative (**6**) > tetrameric core phosphazene derivative (**5**) > trimeric core phosphazene derivative (**4**), according to the number of phenol groups (Fig. 4). Fig. 5 shows the fluorescence emission spectra for the studied phosphazene compounds. Fluorescence emission peaks were observed at around 298 nm for all the compounds in dichloromethane. The cyclic phosphazene derivatives (**4** and **5**) showed higher fluorescence emission behaviour than the polymeric phosphazene derivative (**6**). When comparing between the cyclophosphazenes, the tetrameric core phosphazene compound (**5**) showed higher fluorescence emission than the trimeric core phosphazene compound (**4**). Fig. 5 indicates that the cyclic phosphazenes compounds (**4**, **5**) are more fluorescent than the polymeric analogue (**6**). In contrast to the absorption spectra, the fluorescence emission is

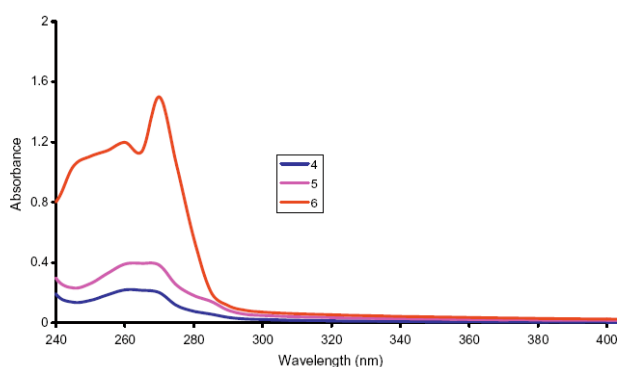


Fig. 4. The absorption spectra of **4**, **5** and **6** in dichloromethane. Concentration:  $1 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ .

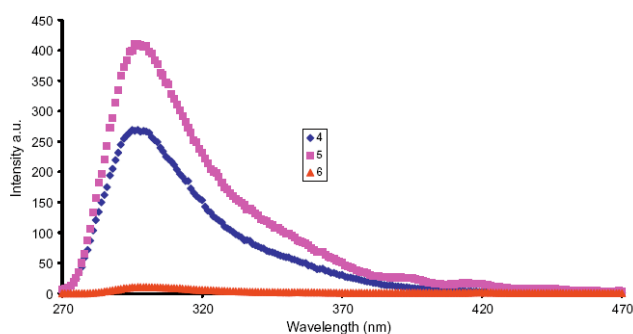


Fig. 5. The fluorescence emission spectra of **4**, **5** and **6** in dichloromethane. Concentration:  $1 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ . Excitation wavelength: 260 nm.

not related to the number of the phenol groups. We suggest that the arrangement of substituents is more effective than the number of substituents for the fluorescence emission behaviour of these compounds. This can be explained by non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions between the phenol groups. Crystal structure analysis of hexaphenoxycyclotriphosphazene has shown [38] that the six phenoxy groups reach almost perpendicularly above and below the nearly planar cyclotriphosphazene core. This structural features make it possible for the three phenoxy groups to be located on the same side of the  $(\text{PN})_3$  plane and the centroid–centroid distance of two phenyl groups are very close to the normal  $\pi$ – $\pi$  stacking contact. This type of non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interaction can explain the higher fluorescence behaviour of the cyclic phosphazene compounds when compared to a polymeric phosphazene compound which is substituted with the same group. It can also support that the partially (unsubstituted  $\text{PCl}_2$  groups on the polymer chain) substituted polymer **6** has reduced non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions. According to these results, the cyclic phosphazenes are more suitable candidates than the polymeric analogues for some applications such as organic light emitting devices.

#### 3.4. Fluorescence quantum yields and lifetimes

The fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of the phosphazene derivatives were measured in dichloromethane, and 2-aminopyridine in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution was used as the standard. The

refractive indexes of the solvents were used for calculations of  $\Phi_F$ . All the compounds were excited at 260 nm. The fluorescence quantum yield values are: 0.16 for **4**, 0.18 for **5** and 0.00033 for **6** in dichloromethane. The cyclic phosphazene derivatives (**4** and **5**) showed approximately 500 times larger  $\Phi_F$  values than the polymeric phosphazene derivative (**6**). When we made a comparison between the cyclic phosphazenes, the tetrameric core phosphazene compound (**5**) showed a slightly higher fluorescence quantum yield than the trimeric core phosphazene compound (**4**). It can be explained that the non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions between the aryloxy groups on the cyclophosphazene core compounds have caused the higher fluorescence quantum yield values of the cyclophosphazene core compounds when compared to the polymeric phosphazene compound. The fluorescence lifetime refers to the average time a molecule stays in its excited state before fluorescing, and its value is directly related to that of  $\Phi_F$ ; i.e. the longer the lifetime, the higher the quantum yield of fluorescence. Any factor that shortens the fluorescence lifetime of a fluorophore indirectly reduces the value of  $\Phi_F$ . Such factors include internal conversion and intersystem crossing. As a result, the nature and the environment of a fluorophore determine its fluorescence lifetime. The fluorescence lifetimes ( $\tau_F$ ) of phosphazene compounds were calculated using the Strickler–Berg equation [26]. A good correlation has been found between the experimental and the theoretically determined lifetimes for the unaggregated molecules [39]. Thus, we suggest that the values obtained using this equation

are an appropriate measure of the fluorescence lifetimes. The fluorescence lifetime ( $\tau_f$ ) values are: 0.14 ns for **4**, 0.32 ns for **5** and 0.00003 ns for **6** in dichloromethane. The  $\tau_f$  values for the cyclic-phosphazene derivatives (**4** and **5**) are approximately 10000 times larger than the polymeric phosphazene derivative (**6**). A comparison between the cyclophosphazenes **4** and **5** shows the tetrameric core phosphazene compound (**5**) has a longer fluorescence lifetime value ( $\tau_f$ ) than the trimeric cored phosphazene compound (**4**) in dichloromethane. The rate constants for the fluorescence ( $k_f$ ) and radiative lifetime ( $\tau_0$ ) were also measured for the synthesised phosphazene compounds in this study. The rate constants for fluorescence ( $k_f$ ) values are:  $1.11 \times 10^9$  for **4**,  $0.57 \times 10^9$  for **5** and  $12.0 \times 10^9$  for **6**, and the radiative lifetime ( $\tau_0$ ) values are: 0.89 ns for **4**, 1.76 ns for **5** and 0.083 ns for **6** in dichloromethane. The cyclophosphazene compounds **4** and **5** showed lower the rate constants for fluorescence ( $k_f$ ) and showed longer radiative lifetime ( $\tau_0$ ) values when compared to the polymeric phosphazene derivative (**6**).

#### 4. Conclusion

In summary, we have synthesised novel hexa(phenoxy)cyclotriphosphazene substituted cyclic and polymeric phosphazene compounds (**4–6**) for the first time. All the compounds were fully characterised by standard spectroscopic techniques. The thermal stability and fluorescence spectral properties of all the compounds were investigated. It was found that compounds **4** and **5** have higher thermal stability and fluorescence behaviour when compared with the polymeric phosphazene analogue (**6**). We suggest that the non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions between the phenoxy groups have resulted in the higher fluorescence behaviour of the cyclic phosphazene compounds when compared to the polymeric phosphazene compound. Thus, it can be suggested that cyclic phosphazenes are more suitable candidates than the polymeric analogue for some industrial applications such as flame retardant additives to polymers or light emitting electroluminescent devices.

#### Acknowledgement

We thank the Gebze Institute of Technology (GIT) Research Fund for partial financial support.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2009.05.027.

#### References

- [1] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [2] I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1602.
- [3] H.R. Allcock, *Phosphorus–Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972 (Chapters 6 and 7).
- [4] C.W. Allen, *Chem. Rev.* 91 (1991) 119.
- [5] R. de Jaeger, M. Gleria, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 179.
- [6] M. Gleria, R. De Jaeger (Eds.), *Phosphazenes: A World Wide Insight*, Nova Science Publishers, New York, 2004.
- [7] H.R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Wiley Interscience, New York, 2003.
- [8] H.R. Allcock, E.H. Klingenberg, *Macromolecules* 28 (1995) 4351.
- [9] R.E. Singler, R. Willingham, C. Noel, C. Friedrich, L. Bosio, E. Atkins, *Macromolecules* 24 (1991) 510.
- [10] R.L. Dieck, E.J. Quinn, US Patent 4,055,520, 1977.
- [11] K.A. Reynard, S.H. Rose, US Patent 3,883,451, 1975.
- [12] W.B. Mueller, S.D. Landry, US patent 4,870,113, 1989.
- [13] W.K. Huang, J.-T. Yeh, K.J. Chen, K.N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 662.
- [14] G.F. Levchik, Y.V. Grigoriev, A.I. Balabanovich, S.V. Levchik, M. Klatt, *Polym. Int.* 49 (2000) 1095.
- [15] B.L. Deng, Y.S. Hu, W.Y. Chiu, L.W. Chen, Y.S. Chid, *Polym. Degrad. Stab.* 57 (1997) 269.
- [16] B.L. Deng, W.Y. Chiu, L.W. Chen, C.Y. Lee, *Polym. Degrad. Stab.* 57 (1997) 261.
- [17] R. Liu, X. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2009) 1.
- [18] N. Chattopadhyay, B. Haldar, A. Mallick, S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 3089.
- [19] H.J. Bolink, S.G. Santamaria, S. Sudhakar, C. Zhen, A. Sellinger, *Chem. Commun.* 67 (2008) 618.
- [20] J. Xu, C.L. Toh, K.L. Ke, J.J. Li, C.M. Cho, X. Lu, E.W. Tan, C. He, *Macromolecules* 41 (24) (2008) 9624.
- [21] H.R. Allcock, D.C. Ngo, *Macromolecules* 25 (1992) 2802.
- [22] V. Maraval, A.M. Caminade, J.P. Majoral, J.C. Blais, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 1822.
- [23] H.R. Allcock, W.R. Laredo, E.C. Kellam, R.V. Morford, *Macromolecules* 34 (2001) 787.
- [24] S.T. Fei, R.M. Wood, D.K. Lee, D.A. Stone, H.L. Chang, H.R. Allcock, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 206.
- [25] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Ed.* 76 (1999) 1260.
- [26] R. Rusakowicz, A.C. Testa, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2680.
- [27] H. Du, R.A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J.S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* 68 (1998) 141.
- [28] D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R.A. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1965) 4070.
- [29] F. Hacıvelioğlu, M. Durmuş, S. Yeşilot, A.G. Gürek, A. Kılıç, V. Ahsen, *Dyes Pigments* 79 (2008) 14.
- [30] Y.S. Sohn, Y.H. Cho, H. Baek, O.S. Jung, *Macromolecules* 28 (1995) 7566.
- [31] H.R. Allcock, R.L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4216.
- [32] R.E. Singler, N.S. Schneider, G.L. Hagnauer, *Polym. Eng. Sci.* 15 (1975) 321.
- [33] H.R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2591.
- [34] S.S. Krishnamurthy, M. Woods, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 19 (1987) 175.
- [35] P. Potin, R.D. Jaeger, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 341.
- [36] B.X. Huang, L. Yin, Z.X. Tang, *Sci. China, Ser. B-Chem.* 51 (1) (2008) 46.
- [37] A.F. Van, K.D.W. Van, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 10 (1972) 2423.
- [38] W.C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* 1 (1971) 169.
- [39] N.K. Sühling, D. Phillips, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6 (2002) 373.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ica](http://www.elsevier.com/locate/ica)

## Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes

Büyümin Çoşut, Mahmut Durmuş, Adem Kılıç, Serkan Yeşilot\*

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze, Kocaeli, Turkey

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 July 2010

Received in revised form 14 October 2010

Accepted 26 October 2010

Available online 19 November 2010

#### Keywords:

Dendrimer

Cyclotriphosphazenes

<sup>31</sup>P NMR

Thermal stability

Fluorescence

### ABSTRACT

In the present study, we describe the synthesis of a hydroxyl substituted bridged phenoxy-cyclotriphosphazene (5),  $[N_3P_3(OPh)_2OPhO(OPh)_2N_3P_3OPhOH]$ , as a side group and its use for preparation of dendrimeric cyclic phosphazenes. For this purposes, compound 5 is synthesised in five steps from the reactions of cyclotriphosphazene with phenol derivatives. The dendrimeric compounds 6 and 7 have been prepared by the reactions of compound 5 with hexachlorocyclotriphosphazene,  $N_3P_3Cl_6$ , or octachlorocyclotetraphosphazene,  $N_4P_4Cl_8$ , respectively. Newly synthesized compounds have been fully characterized by elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. The thermal stability and fluorescence spectral properties of dendrimeric compounds 6 and 7 are investigated and compared with that of the previously reported cyclic compounds (I–II). Fluorescence quantum yields and lifetimes of dendrimeric compounds and their quenching behaviour by 1,4-benzoquinone are studied in dichloromethane.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

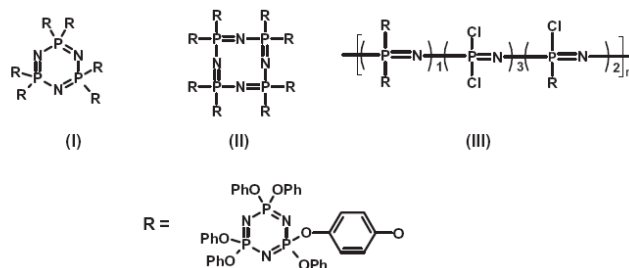
### 1. Introduction

The cyclic and polymeric phosphazenes are an important class of inorganic heterocyclic ring systems in basic and applied science [1,2]. They are usually prepared by nucleophilic substitution reactions of alkoxides, aryloxides or amines on halocyclophosphazenes or high polymers [3–5] and their physical and chemical properties can be tailored via appropriate substituted groups on phosphorus atoms [6]. The design of materials containing cyclotriphosphazene groups have attracted attention because of their special properties such as thermal stability, catalytic properties, electrical conductivity, liquid crystal and biomedical activity [7–9]. The thermal stability and flame resistance of polyphosphazenes that bear aryloxy side groups are especially well documented, and aryloxyphosphazene polymers have been developed commercially as foams for electrical, heat and sound insulation [10–12]. Cyclotriphosphazenes have also been investigated as flame retardant additives to organic polymers [13]. Compositions that contain cyclotriphosphazenes or polyphosphazenes with commercial polymers are relatively easy to prepare, and flame retardant poly(urethane) [14], poly(methylmethacrylate) [15], polystyrene [16] and various other polymers [17] have been produced in this way.

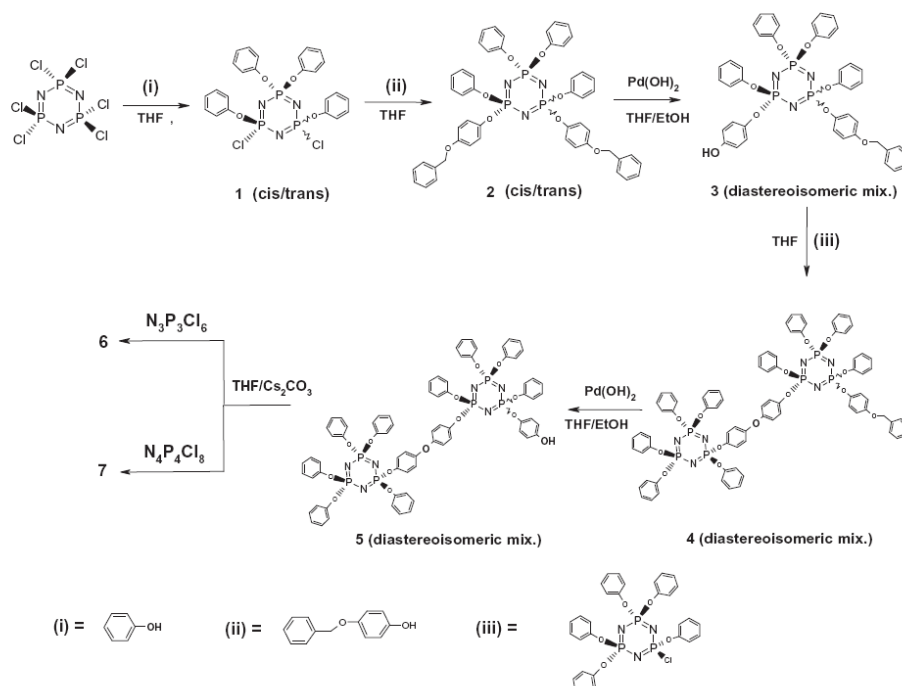
Luminescent compounds are attracting much current research interest because of their many applications including emitting

materials for organic light emitting diodes, light harvesting materials for photocatalysis and fluorescent sensors for organic or inorganic analyzers [18]. Cyclophosphazenes have many advantages as useful luminescent materials for electroluminescent devices. For example, substituted cyclic phosphazenes are very stable and do not breakdown under very aggressive chemical conditions. Also the functional groups are projected above and below the cyclophosphazene plane thus producing a rigid spherical core from which to grow the dendrons of interest. Hence there has recently been considerable interest in fluorescent compounds based on cyclic phosphazene cores [19] or cycloliner polymers with the cyclotriphosphazene units [20] for the development of electroluminescent devices. In phosphazene chemistry, there are many examples of organic or inorganic side group bearing cyclophosphazenes or polyphosphazenes [3–5]. However, there are limited examples of cyclophosphazenes and polyphosphazenes [21,22] or organic polymers [23,24] that bear organic group substituted cyclophosphazene ring as side group. We have recently reported [25] that comparison of the thermal stability and fluorescence spectral properties of cyclic and polymeric compounds bearing hexaphenoxycyclotriphosphazene groups is shown in Scheme 1. The thermal stability and fluorescence spectral properties of cyclic structures (I or II) have been found to be superior to those of polymeric structure (III) when substituted with the same inorganic group (R). It was found that the dendrimeric arrangement of side groups was more effective than numbers of attached side groups for the thermal stability and fluorescence spectral properties which was reported in the previous study [25]. Hence, we have

\* Corresponding author. Tel.: +90 262 6053137; fax: +90 262 6053101.  
E-mail address: [yesil@gyte.edu.tr](mailto:yesil@gyte.edu.tr) (S. Yeşilot).



Scheme 1. Structures of previously reported cyclic and polymeric compounds.



Scheme 2. Chemical structure and synthetic pathway of compounds 1–7.

undertaken a study to extend the side group length that contains the phenoxy substituted cyclophosphazenes.

In this report, we describe the molecular design, synthesis and characterization of compound **5** [ $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_5\text{OPhO}(\text{OPh})_5\text{N}_3\text{P}_3\text{O-PhOH}$ ], as a side group (Scheme 2). The nucleophilic substitution reaction of compound **5** with  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  or  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$  provided yields of dendrimeric compounds **6** and **7** 62% and 68%, respectively (Fig. 1). The thermal stability and fluorescence spectral properties of compounds **7** and **8** are compared with that of previous compounds (I–II). Fluorescence quantum yields and lifetimes of dendrimeric compounds and their quenching behaviour by benzoquinone are investigated in dichloromethane.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Hexachlorocyclotriphosphazene (trimer) and octachlorocyclotetraphosphazene (tetramer) (Otsuka Chemical Co., Ltd.) were purified by fractional crystallization from *n*-hexane. The deuterated solvents ( $\text{CDCl}_3$  and toluene- $d_8$ ) for NMR spectroscopy and the following chemicals were obtained from Merck; 4-(benzyloxy)phenol, cyclohexene, ethanol, phenol,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , NaH, acetone, triethylamine, silica gel 60 and tetrahydrofuran. 1,8,9-Anthracenetriol for MALDI matrix was obtained from Fluka. All other

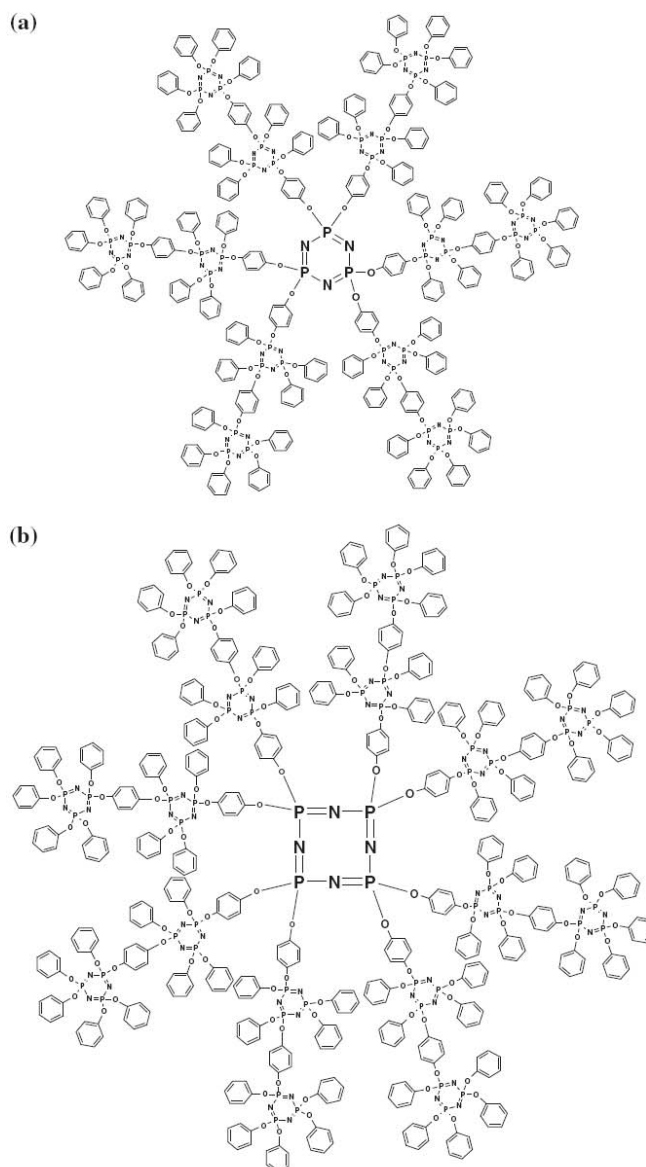


Fig. 1. Structures of (a) compound 6 and (b) compound 7.

reagents and solvents were reagent grade quality and obtained from commercial suppliers.

## 2.2. Equipment

Elemental analyses were carried out using a Thermo Finnigan Flash 1112 Instrument. UV–Vis spectra were recorded with a

Shimadzu 2001 UV spectrophotometer. Fluorescence excitation and emission spectra were recorded on a Varian Eclipse spectrofluorometer using 1 cm pathlength cuvettes at room temperature. Infrared spectra were recorded on a Bio-Rad FTS 175C FT-IR spectrophotometer using KBr pellets. Mass spectra were acquired in linear modes with average of 50 shots on a Bruker Daltonics Microflex mass spectrometer equipped with a nitrogen UV-Laser

operating at 337 nm. Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel plates (Merck, Kieselgel 60, 0.25 mm thickness) with  $F_{254}$  indicator. Column chromatography was performed on silica gel (Merck, Kieselgel 60, 230–400 mesh; for 3 g crude mixture, 100 g silica gel was used in a column of 3 cm in diameter and 60 cm in length) and preparative thin layer chromatography was performed on silica gel 60 P  $F_{254}$ .  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$  or toluene- $d_8$  solutions on a Varian 500 MHz spectrometer. Thermal properties of compounds were investigated on Mettler Toledo TGA/SDTA 851 thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC) DSC 821<sup>e</sup> equipped with Mettler Toledo Star<sup>e</sup> software at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  under nitrogen flow ( $50\text{ ml min}^{-1}$ ).

### 2.2.1. Fluorescence quantum yields and lifetimes

Fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) were determined by the comparative method (Eq. (1)) [26]

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (1)$$

where  $F$  and  $F_{\text{Std}}$  are the areas under the fluorescence emission curves of the samples (6 and 7) and the standard, respectively.  $A$  and  $A_{\text{Std}}$  are the respective absorbance of the samples and standard at the excitation wavelengths, respectively. The refractive indices ( $n$ ) of the solvents were employed in calculating fluorescence quantum yields in different solvents. 2-Aminopyridine (in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ( $\Phi_F = 0.60$ ) [27] was employed as the standard. Both the samples and standard were excited at the same wavelength. The concentration of the solutions at the excitation wavelength fixed at  $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ . Natural radiative ( $\tau_0$ ) life times were determined using PhotochemCAD program which uses the Strickler–Berg equation [28]. The fluorescence lifetimes ( $\tau_F$ ) were evaluated using Eq. (2).

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (2)$$

The rate constant for fluorescence ( $k_F$ ) values were calculated using Eq. (3).

$$k_F = \Phi_F / \tau_F \quad (3)$$

### 2.2.2. Fluorescence quenching by 1,4-benzoquinone (BQ)

Fluorescence quenching experiments on the phenoxy substituted dendrimeric phosphazene derivatives (6 and 7) were carried out by the addition of different concentrations of BQ to a fixed concentration of the compounds, and the concentrations of BQ in the resulting mixtures were  $0$ ,  $2.4 \times 10^{-6}$ ,  $4.8 \times 10^{-6}$ ,  $7.2 \times 10^{-6}$ ,  $9.6 \times 10^{-6}$  and  $12 \times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$ . The fluorescence spectra of phenoxy substituted dendrimeric phosphazene derivatives (6 and 7) at each BQ concentration were recorded, and the changes in fluorescence intensity related to BQ concentration by the Stern–Volmer (S–V) equation [29] (Eq. (4)):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[\text{BQ}] \quad (4)$$

where  $I_0$  and  $I$  are the fluorescence intensities of fluorophore in the absence and presence of quencher, respectively.  $[\text{BQ}]$  is the concentration of the quencher and  $K_{SV}$  is the Stern–Volmer constant which is the product of the bimolecular quenching constant ( $k_q$ ) and the  $\tau_F$  and is expressed in Eq. (5).

$$K_{SV} = k_q \cdot \tau_F \quad (5)$$

The ratios of  $I_0/I$  were calculated and plotted against  $[\text{BQ}]$  according to Eq. (4), and  $K_{SV}$  is determined from the slope.

## 2.3. Synthesis

1,1,3,5-Tetraphenoxy-3,5-dichlorocyclotriphosphazatriene (1), 1,1,3,3,5-pentaphenoxy-5-chlorocyclotriphosphazatriene (iii) and hexaphenoxycyclotriphosphazene were prepared and purified according to the literature procedures [30].

### 2.3.1. Synthesis of compound 2

4-(Benzyloxy) phenol (1.38 g, 6.93 mmol), dry and finely powdered cesium carbonate (3.38 g, 10.4 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under argon atmosphere. The solution was transferred to a 50 ml dropping funnel and slowly dropped to the solution of 1,1,3,5-tetraphenoxy-3,5-dichlorocyclotriphosphazatriene (2.0 g, 3.46 mmol) (1) in 10 ml dry THF under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed under argon for 24 h and followed by TLC indicating no starting material remaining. The precipitated salt ( $\text{CsCl}$ ) was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography [silica gel 60 (70–230 mesh) as adsorbent and dichloromethane:*n*-hexane (1:2) as the eluent]. 1,1,3,5-tetraphenoxy-3,5-[(4-benzyloxy)phenoxy]-cyclotriphosphazatriene (2) was obtained as viscous oil; Yield: 1.86 g (84%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_3$  (905): C, 66.59; H, 5.37; N, 4.48. Found: C, 66.70; H, 5.28; N, 4.20%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.73–7.35 (m, 38H, ArCH), 4.91 (br s, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 156.04 (ArC), 144.61 (ArC), 137.16 (ArC), 129.62 (ArCH), 128.87 (ArCH), 127.68 (ArCH), 125.02 (ArCH), 122.17 (ArCH), 121.28 (ArCH), 77.27 ( $\text{CH}_2$ ). MS (ESI)  $m/z$  (%): 906 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 2.3.2. Synthesis of compound 3

Compound 2 (1.6 g, 1.7 mmol) was dissolved in 8 ml dry THF under argon atmosphere and 6 ml cyclohexene, palladium hydroxide (20 wt% on carbon, 0.4 g) and 6 ml ethanol were added to this solution. The mixture was refluxed for 24 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was filtered off and solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound 3 was obtained as viscous oil; Yield: 1.2 g (84%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_3$  (815): C, 63.54; H, 4.85; N, 5.05. Found: C, 63.60; H, 4.80; N, 5.20%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.57–7.47 (m, 33H, ArCH), 5.16 (s, 1H, OH), 5.02 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 155.98 (ArC-OH), 152.95 (ArC), 144.32 (ArC), 137.19 (ArC), 129.64 (ArCH), 128.91 (ArCH), 127.75 (ArCH), 125.06 (ArCH), 121.05 (ArCH), 116.06 (ArCH), 77.27 ( $\text{CH}_2$ ). MS (ESI)  $m/z$  (%): 816 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 2.3.3. Synthesis of compound 4

1,1,3,3,5-Pentaphenoxy-5-chlorocyclotriphosphazatriene (iii) (0.87 g, 1.4 mmol) and compound 3 (1.12, 1.4 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under argon atmosphere. After stirring for 15 min at  $40^\circ\text{C}$ , dry and finely powdered cesium carbonate (0.66 g, 2.1 mmol) was added portion wise over 15 min with efficient stirring. The mixture was stirred at  $80^\circ\text{C}$  for 24 h under argon atmosphere. Then the reaction mixture was filtered off and solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound 4 was obtained as viscous oil; Yield: 1.5 g (77%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{P}_6$  (1414): C, 62.10; H, 4.51; N, 5.87. Found: C, 62.15; H, 4.58; N, 5.61%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.70–7.30 (m, 58H, ArCH), 5.33 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.83 (ArC), 136.03 (ArC), 129.67 (ArCH), 128.85 (ArC), 127.70 (ArCH), 125.77 (ArCH), 125.16 (ArCH), 122.06 (ArCH), 121.22 (ArCH), 115.61 (ArCH), 77.27 ( $\text{CH}_2$ ). MS (ESI)  $m/z$  (%): 1415 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 2.3.4. Synthesis of compound 5

Compound **4** (1.4 g, 1 mmol) was dissolved in 5 ml dry THF under argon atmosphere and 3 ml cyclohexene, palladium hydroxide (20 wt% on carbon, 0.5 g) and 3 ml ethanol were added to this solution. The mixture was refluxed for 24 h under argon atmosphere and then filtered off. The solvents were removed under reduced pressure. Two isomeric compounds were purified by preparative TLC on silica gel using hexane: THF (1:1) as the eluent. The *racemic*-compounds **5a** and **5b** were obtained as viscous oil.

**5a**: Yield: 1.10 g (78%). *Anal.* Calc. for  $C_{66}H_{54}N_6O_{13}P_6$  (1324): C, 59.83; H, 4.11; N, 6.34. Found: C, 59.90; H, 4.18; N, 6.31%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.68–7.27 (m, 53H, ArCH), 5.02 (s, 1H, OH);  $\{^1H\}^{13}C$  NMR( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 151.74 (ArC-OH), 129.68 (ArC), 128.48 (ArC), 125.75 (ArCH), 125.11 (ArCH), 122.02 (ArCH), 121.22 (ArCH), 116.04 (ArCH). MS (ESI)  $m/z$  (%): 1325 (100)  $[M+H]^+$ .

**5b**: Yield: 1.10 g (78%). *Anal.* Calc. for  $C_{66}H_{54}N_6O_{13}P_6$  (1324): C, 59.83; H, 4.11; N, 6.34. Found: C, 59.90; H, 4.18; N, 6.31%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.65–7.23 (m, 53H, ArCH), 5.03 (s, 1H, OH);  $\{^1H\}^{13}C$

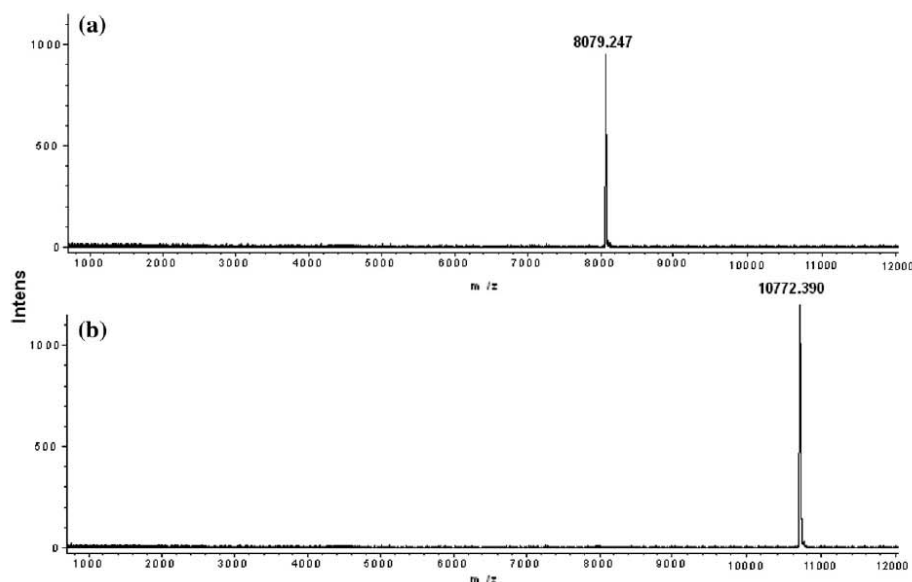


Fig. 2. Positive ion and linear mode MALDI-MS spectra of (a) **6** and (b) **7** were obtained in 1,8,9-anthracenetriol (20 mg/mL THF) MALDI matrix using nitrogen laser accumulating 50 laser shots.

Table 1  
 $^{31}P$  NMR parameters of compounds 2–7.<sup>a</sup>

| Compounds        | Chemical shifts/ppm |                     |                        |                                                                      |                            | $J_{(PP)}$<br>(Hz) |
|------------------|---------------------|---------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------|
|                  | $>P(phenoxy)_2$     | $>P(phenoxy)(X)(Y)$ | X                      | Y                                                                    | Cores (N=P) <sub>3,4</sub> |                    |
| <b>2a</b>        | 9.89                | 10.40               | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhOCH <sub>2</sub> Ph                                               | –                          | 89.1               |
| <b>2b</b>        | 9.88                | 10.39               | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhOCH <sub>2</sub> Ph                                               | –                          | 89.1               |
| $\Delta\delta^b$ | 0.01                | 0.01                |                        |                                                                      | –                          |                    |
| <b>3a</b>        | 9.90                | 10.43               | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhOH                                                                | –                          | 88.61              |
| <b>3b</b>        | 9.89                | 10.42               | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhOH                                                                | –                          | 88.87              |
| $\Delta\delta^b$ | 0.01                | 0.01                |                        |                                                                      | –                          |                    |
| <b>4a</b>        | 10.77               | 9.76                | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ] <sup>c</sup> | –                          | 86.6               |
| <b>4b</b>        | 10.58               | 9.70                | OPhOCH <sub>2</sub> Ph | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ] <sup>c</sup> | –                          | 86.5               |
| $\Delta\delta^b$ | 0.19                | 0.06                |                        |                                                                      | –                          |                    |
| <b>5a</b>        | 10.83               | 9.78                | OPhOH                  | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ] <sup>c</sup> | –                          | 86.8               |
| <b>5b</b>        | 10.37               | 9.81                | OPhOH                  | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ] <sup>c</sup> | –                          | 86.2               |
| $\Delta\delta^b$ | 0.36                | –0.03               |                        |                                                                      | –                          |                    |
| <b>6</b>         | <sup>d</sup>        | <sup>d</sup>        | OPhO                   | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ]              | 9.45                       | –                  |
| <b>7</b>         | <sup>e</sup>        | <sup>e</sup>        | OPhO                   | OPhO[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OPh) <sub>5</sub> ]              | –11.16                     | –                  |

<sup>a</sup> 202.38 MHz  $^{31}P$  NMR measurements in  $CDCl_3$  solutions at 298 K and spectra analyzed as  $A_2B$  or  $AB_2$  spin systems.

<sup>b</sup>  $\Delta\delta$  is the difference in chemical shift (ppm) of diastereoisomers.

<sup>c</sup> Signals observed more complicated and coupling constants not calculated.

<sup>d</sup> Signals displayed between 9.5 and 10.5 ppm and coupling constants not calculated.

<sup>e</sup> The broad signal displayed between 9 and 11 ppm and coupling constants not calculated.

NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 152.14 (ArC-OH), 129.18 (ArC); 127.08 (ArC); 123.55 (ArCH); 123.56 (ArCH); 121.62 (ArCH); 121.90 (ArCH); 116.11 (ArCH). MS (ESI)  $m/z$  (%): 1325 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 2.3.5. Synthesis of compound 6

Trimer, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, (0.013 g, 0.04 mmol) and compound 5 (0.40 g, 0.3 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under argon atmosphere. After stirring for 15 min at 40 °C, dry and finely powdered cesium carbonate (0.162 g, 0.5 mmol) was added portion wise over 15 min with efficient stirring. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 24 h under argon atmosphere. The reaction mixture filtered off and solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by preparative TLC on silica gel using *n*-hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound 6 was obtained as highly viscous oil; Yield: 0.2 g (62%). Anal. Calc. for C<sub>396</sub>H<sub>318</sub>N<sub>39</sub>O<sub>78</sub>P<sub>39</sub> (8078): C, 58.87; H, 3.97; N, 6.76. Found: C, 58.76; H, 3.90; N, 6.80%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.69–7.31 (m, 318H, ArCH); [<sup>1</sup>H]<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.86 (ArC), 136.03 (ArCH), 129.67 (ArC), 125.24 (ArCH), 121.28 (ArCH), MS (MALDI)  $m/z$  (%): 8079 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

### 2.3.6. Synthesis of compound 7

Tetramer, N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> (0.007 g, 0.015 mmol) and compound 5 (0.2 g, 0.15 mmol) were dissolved in dry THF (10 ml) under argon atmosphere. After stirring for 15 min at 40 °C, dry and finely powdered cesium carbonate (0.16 g, 0.5 mmol) was added portion wise over 30 min with efficient stirring. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 48 h under argon atmosphere. The reaction mixture filtered off and solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent. Compound 7 was obtained as highly viscous oil; Yield: 0.11 g (68%). Anal. Calc. for C<sub>528</sub>H<sub>424</sub>N<sub>52</sub>O<sub>104</sub>P<sub>52</sub> (10771): C, 58.87; H, 3.97; N, 6.76. Found: C, 58.80; H, 3.93; N, 6.70%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.71–7.35 (m, 424H, ArCH); [<sup>1</sup>H]<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.87 (ArC), 136.07 (ArCH), 129.74 (ArC), 125.38 (ArCH), 121.32 (ArCH), MS (MALDI)  $m/z$  (%): 10772 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

## 3. Results and discussion

The synthetic route of the studied compounds is shown in Scheme 2. Compound (*cis/trans*) 1 is synthesized [30] by the reaction of phenol with trimer in the presence of NaH as base in THF. Compound 1 is reacted with 4-benzyloxyphenol in the presence of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in THF to obtain compound 2. Compounds 1 and 2 possess two chiral centres and exist as a mixture of *cis* and *trans* isomers as expected, but no attempt is made to separate these isomers. One of the 4-benzyloxyphenoxy units of compound (*cis/trans*) 2 is converted to 4-hydroxyphenoxy group with cyclohexene in a mixture of THF/ethanol in the presence of Pd(OH)<sub>2</sub> as a catalyst to give compound 3 in good yields (84%). Compound 3 is reacted with 1,1,3,3,5-pentaphenoxy-5-chlorocyclotriphenylphosphazatriene (iii) in the presence of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in THF to obtain compound 4. The 4-benzyloxyphenoxy unit of compound 4 is converted to 4-hydroxyphenoxy group with cyclohexene in a mixture of THF/ethanol in the presence of Pd(OH)<sub>2</sub> as a catalyst to give compound 5 in good yields (78%). Compounds 3, 4 and 5 are obtained in the forms of diastereoisomeric mixtures and exist as two racemic mixtures as expected. However, only the two racemic forms (5a and 5b) of compound 5 are separated by preparative TLC on silica gel using hexane:THF (1:1) as the eluent for comparison of fluorescence behaviours. Compounds 6 and 7 are obtained from nucleophilic displacement reactions of 5 with N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> or N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> in the presence of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as the base under argon atmosphere.

The new compounds 2–7 are characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR, mass spectrometry and elemental analysis. All the results are consistent with the predicted structures as shown in the Section 2. In the FT-IR spectra, the new compounds show characteristic vibrations due to the P=N and P=O groups at around 1200 cm<sup>-1</sup> (br) and 960 cm<sup>-1</sup>, respectively. The aromatic C–H stretching bands are observed at around 3200–3400 cm<sup>-1</sup> as expected [31]. The mass spectra of compounds 6 and 7 are obtained by MALDI-TOF spectrometry. Many different MALDI matrices are investigated to find an intense molecular ion peaks and low fragmentation. The 1,8,9-anthracenetriol MALDI matrix yielded the best MALDI-MS

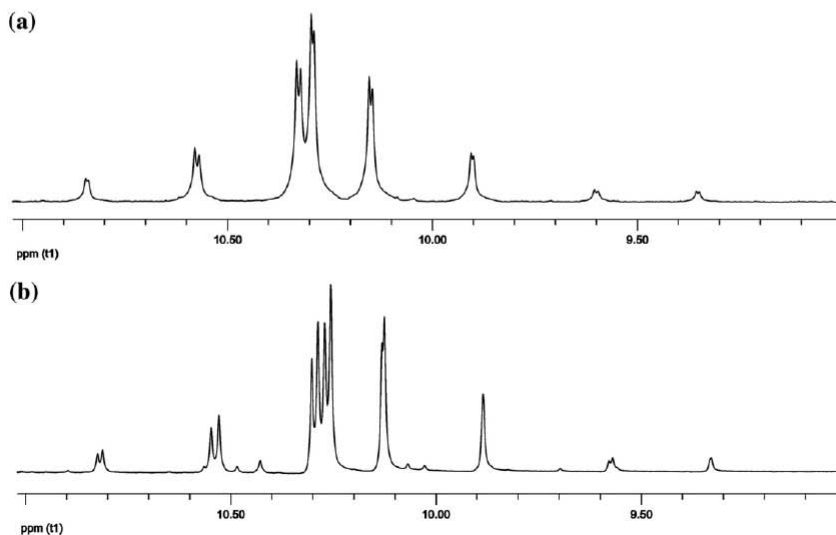


Fig. 3. Proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR spectra of (a) compound 2 and (b) compound 3 in CDCl<sub>3</sub> solution.

spectra. The MS spectra of **6** and **7** provided definitive characterization. The protonated molecular ion peaks are observed at 8079 and 10772 Da for compounds **6** and **7**, respectively (Fig. 2).

In particular,  $^{31}\text{P}$  NMR spectra are analyzed and the  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts and phosphorus–phosphorus coupling constants ( $^2J_{\text{PnP}}$ ) of compounds **2–7** are summarised in Table 1. Since compounds **2–7** all show non-first order  $^{31}\text{P}$  NMR spectra, it is necessary to carry out a simulation analysis to get the appropriate spectral parameters. Thus all coupling constants are obtained by

simulation of the NMR spectra. The proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **2** shows two  $\text{A}_2\text{B}$  spin systems (Fig. 3a), which was characterised by a small shift in the phosphorus–phosphorus coupling constant ( $^2J_{\text{PnP}}$ ) in Table 1. By the analogy with compound **1** [30], compound **2** can have the two non-geminal phenoxy or the 4-benzyloxyphenoxy units in either *cis* or *trans* relationships to each other, both structures contain two equivalent chiral centres which lead to the diastereoisomers observed in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum (Fig. 3a). The diastereoisomers in compound **2**

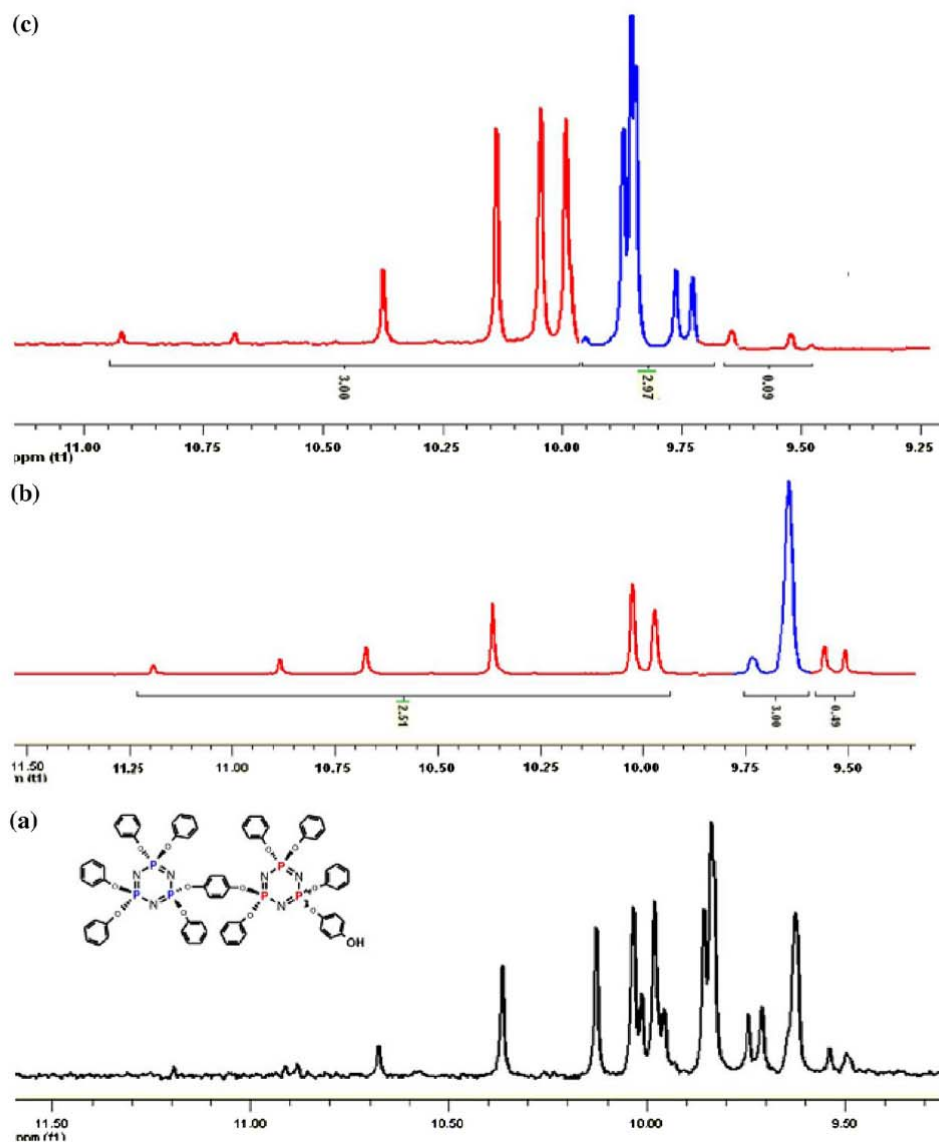


Fig. 4. Proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **5** (a) diastereoisomer mixture, (b) and (c) compounds **5a** and **5b** in  $\text{CDCl}_3$  solution.

can only be meso or racemate, in which the two non-geminal phenoxy or the 4-benzyloxyphenoxy units are *cis* or *trans* relationships, respectively. Furthermore, integration of phosphorus resonances of meso and racemic forms in the  $^{31}\text{P}$  NMR gives 1:1 ratio which means that they exist in approximately the same ratio. Although compound **3** can have the two phenoxy units in either *cis* or *trans* relationships to each other similar to compound **2**, it does not contain two equivalent chiral centres and the diastereoisomers in compound **3** can be two different racemates due to having two different chiral centres. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **3** is shown and the expected  $2 \times \text{A}_2\text{B}$  spin system is observed in an approximate 1:1 ratio for the two different racemates in Fig. 3b. The compounds **4** and **5** show similar  $^{31}\text{P}$  NMR spectra which consist of three  $\text{AB}_2$  and/or two  $\text{AB}_2$  and  $\text{A}_3$  spin systems but they are more complicated to analyze (Fig. 4a for compound **5**). After separating the two racemic forms of compound **5**, the proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of compounds **5a** and **5b** exhibited a typical  $\text{AB}_2$  spin system (a set of eight singlets) which can be separated from other peaks (Fig. 4b and c). The set of eight peaks in Fig. 4b and c may be assigned to a hydroxyl substituted trimer part  $[\text{N}_3\text{P}_3\text{--PhOH}]$  because their  $^{31}\text{P}$  NMR parameters and spectral profiles are very similar to a hydroxyl substituted phenoxycyclotriphosphazene,  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_3\text{PhOH}$ , which was published our previously work [25]. The integration of the  $\text{AB}_2$  part to the other

remaining peaks of proton decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of compounds **5a** and **5b** give approximately 1:1 phosphorus ratio that confirmed each racemic form. In general, the *cis* and *trans*-isomers of cyclotriphosphazene derivatives can be distinguished by using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy [20,32,33]. However, the two racemic forms (**5a** and **5b**) exhibit a complicated  $^1\text{H}$  NMR spectra (not shown) so that all protons are observed in very similar spectral profiles which are indistinguishable from those of the racemic forms in spite of the two phenoxy units in either *cis* or *trans* relationships to each other. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **6** is displayed as a single broad line at ca. 9.45 ppm for the trimer core as expected [25] and the other lines in the range 10.5–9.5 ppm are observed as a more complicated  $\text{AB}_2$ -type spectrum and coupling constants were

**Table 2**  
Thermal properties and molecular weights of **1**, **II**, **6** and **7**.

| Compound               | $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\text{M}+\text{H}]^+$ | % Char yield |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------|
| <b>1</b> <sup>a</sup>  | 26.2                         | 422                          | 4387                    | 33.3         |
| <b>II</b> <sup>a</sup> | 24.5                         | 445                          | 5849                    | 64.6         |
| <b>6</b>               | 29.4                         | 507                          | 8079                    | 47.7         |
| <b>7</b>               | 28.8                         | 512                          | 10,772                  | 62.7         |

<sup>a</sup> Data taken from Ref. [25].

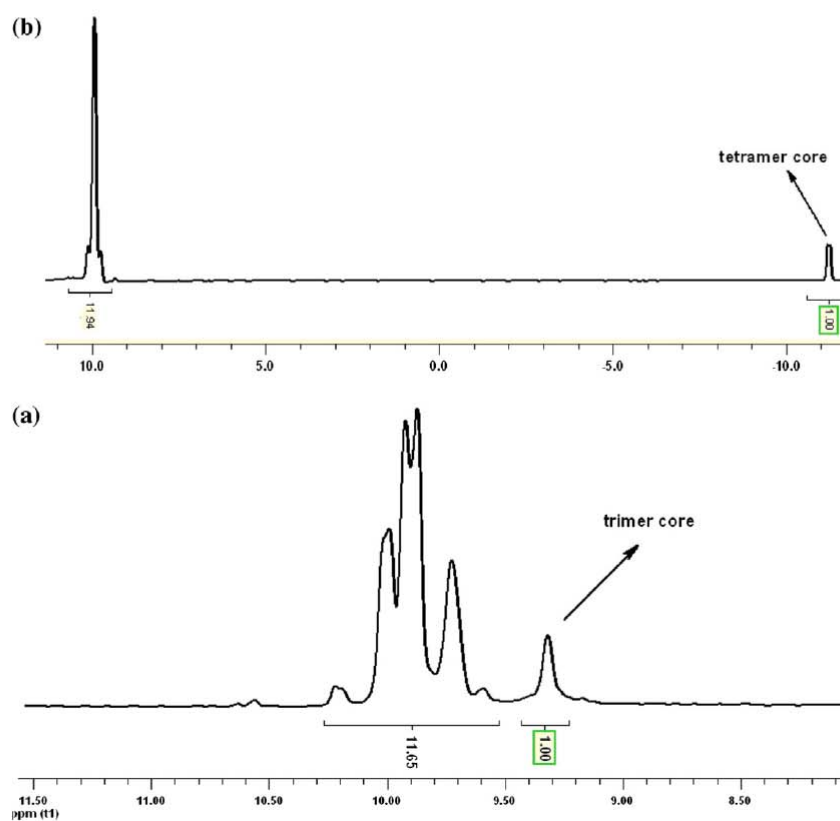


Fig. 5. Proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of (a) compound **6** (b) compound **7** in toluene- $d_8$  solution.

not calculated in Fig. 5a. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of compound **7** shows two sets of signals consisting of a broad line at between 11 and 9 ppm for side groups (compound **5**) and a single line at ca.  $-11.6$  ppm for tetramer core as expected [34] (Fig. 5b). The integration of the broad signals part to the remaining singlet of

the proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of dendrimeric compounds **6** and **7** gives nearly a 12:1 phosphorus ratio that confirms the suggested structures.

Phosphazenes are attractive compounds due to their higher thermal stability and flame retardancy properties when compared

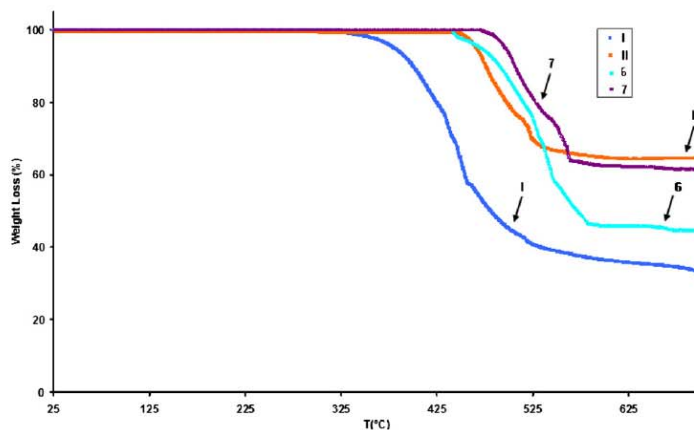


Fig. 6. TGA curves of **I**, **II**, **6** and **7** from 25 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min under  $\text{N}_2$  flow of 50 mL/min.

**Table 3**  
Photophysical parameters of compounds **I**, **II**, **6** and **7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

| Comp.     | $\lambda_{\text{abs}}$ | $\lambda_{\text{em}}$ | $\Phi_{\text{F}}$ | $\tau_{\text{F}}$ (ns) | $\tau_{\text{D}}$ (ns) | $^{\text{a}}k_{\text{F}}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) ( $\times 10^8$ ) | $K_{\text{SV}}$<br>$10^4 (\text{M}^{-1})$ | $k_{\text{a}}$<br>$10^{14} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
|-----------|------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>I</b>  | 260.270 <sup>b</sup>   | 298 <sup>b</sup>      | 0.16 <sup>b</sup> | 0.14 <sup>b</sup>      | 0.89 <sup>b</sup>      | 11.42 <sup>b</sup>                                                 | 6.49                                      | 4.63                                                      |
| <b>II</b> | 260.270 <sup>b</sup>   | 298 <sup>b</sup>      | 0.18 <sup>b</sup> | 0.32 <sup>b</sup>      | 1.76 <sup>b</sup>      | 5.62 <sup>b</sup>                                                  | 5.68                                      | 1.77                                                      |
| <b>6</b>  | 260.270                | 298                   | 0.27              | 0.61                   | 2.24                   | 4.42                                                               | 3.25                                      | 0.53                                                      |
| <b>7</b>  | 260.270                | 298                   | 0.38              | 2.65                   | 6.99                   | 1.43                                                               | 4.47                                      | 0.17                                                      |

<sup>a</sup>  $k_{\text{F}}$  is the rate constant for fluorescence. Values calculated using  $k_{\text{F}} = \Phi_{\text{F}}/\tau_{\text{F}}$ .

<sup>b</sup> Data taken from Ref. [25].

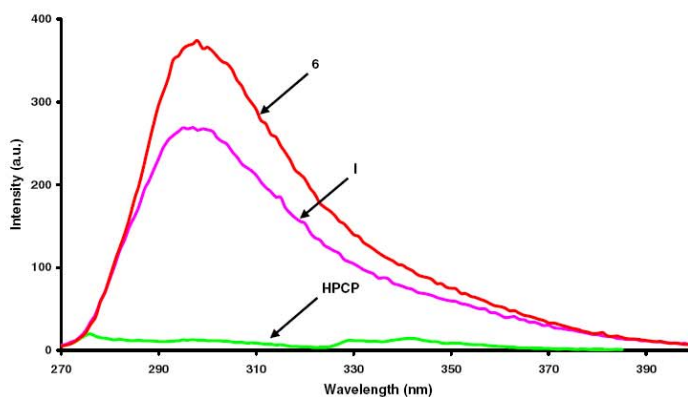


Fig. 7. Fluorescence emission spectra of compounds HPCP (hexaphenoxycyclotriphosphazene), **I** and **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Concentration:  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Excitation wavelength: 260 nm.

as the organic homologues. Owing to the excellent thermal stability and char yield performance, aryloxy substituted polyphosphazene has attracted interest for its potential application as a flame retardant [35]. Differential scanning calorimetry (DSC) studies were carried out between  $-40$  and  $100$  °C with heating rate of  $10$  °C/min under nitrogen flow to determine the transition temperatures of the dendrimers. The  $T_g$  of all phosphazene compounds (**I**, **II** and **6**, **7**) are shown in Table 2. Thermogravimetric analysis (TGA) is utilized to evaluate the thermal stability of the dendrimeric compounds. The onset decomposition temperatures ( $T_d$ ) are recorded at a heating rate of  $10$  °C/min. The curves of the TGA measurements are shown in Fig. 6 and  $T_d$  values are collected in Table 2. According to TGA thermograms of compounds (**I**, **II**, **6** and **7**), they exhibit very good thermal stability with decomposition temperatures ( $T_d$ ) in the range of  $422$ – $512$  °C (Table 2). The increase of  $T_d$  from compound **I** to **7** can be explained with the increasing substitution degree of phenoxy groups. Therefore aryloxycyclophosphaz-

enes could be useful candidates for flame retardant additives to organic polymers [35]. As a result, the high char yields and  $T_d$ 's of dendrimeric phosphazene compounds (**I**, **II**, **6** and **7**) make them a good flame retardant in theory [36], and it could suggest that the dendrimeric derivatives have excellent thermal properties.

The absorption and the fluorescence spectra of dendrimeric compounds were measured with dilute solutions ( $1 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ) in CH $_2$ Cl $_2$ . All compounds were excited at  $260$  nm for fluorescence emission studies. All spectroscopic data, fluorescence quantum yields ( $\Phi_f$ ) and fluorescence lifetimes are summarised in Table 3. It is well known [6] that chlorophosphazenes (N $_3$ P $_3$ Cl $_6$  or N $_4$ P $_4$ Cl $_8$ ) are photochemically inert and do not interfere with the photophysical properties associated with the attached chromophores. Single crystal X-ray analysis of hexakis(aryloxy)cyclotriphosphazenes shows that the six aryloxy groups lie almost perpendicularly above and below the nearly planar cyclotriphosphazene core and these structural features make it possible for

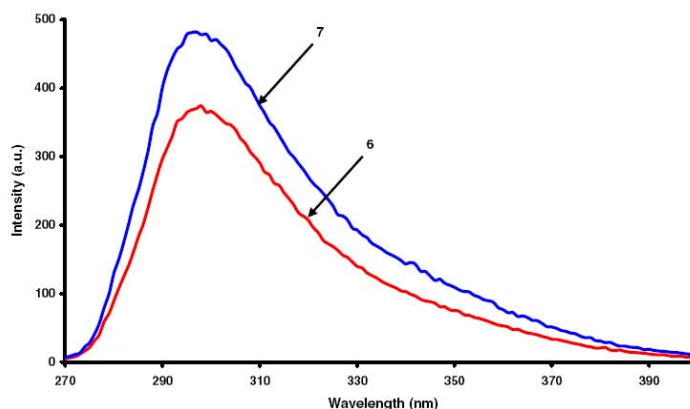


Fig. 8. Fluorescence emission spectra of compounds **6** and **7** in CH $_2$ Cl $_2$ . Concentration:  $1.0 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ . Excitation wavelength:  $260$  nm.

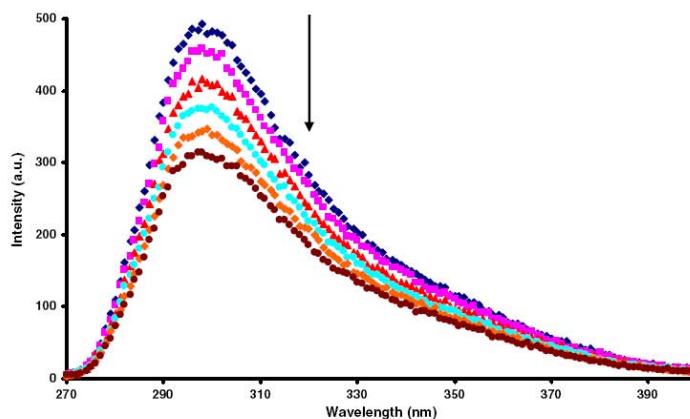


Fig. 9. Fluorescence emission spectral changes of **7** ( $1.00 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ) on addition of different concentrations of BQ in CH $_2$ Cl $_2$ . [BQ] =  $0$ ,  $2.4 \times 10^{-6}$ ,  $4.8 \times 10^{-6}$ ,  $7.2 \times 10^{-6}$ ,  $9.6 \times 10^{-6}$  and  $12 \times 10^{-6}$  mol dm $^{-3}$ .

the three aryloxy groups to be located on the same side of the  $(\text{PN})_3$  plane, able to align through intramolecular non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions [20]. However, the absorption and emission spectra of hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPCP) are similar to those of the individual phenols indicating that there are no interactions between the phenol units either in the ground state or in the emission state. Fig. 7 shows the comparison among the fluorescence emission spectra of HPCP, dendrimeric compounds **1** and **6** based on cyclotriphosphazene cores. Although HPCP does not exhibit fluorescence emission, the dendrimeric compounds have significantly more emission signals. With increasing side group length, dendrimeric compound **6** exhibits higher fluorescence emission than dendrimeric compound **1** (Fig. 7). This situation can be explained as the increasing of the non-covalent  $\pi$ – $\pi$  interactions between the aryloxy groups on the cyclotriphosphazene core compounds. As expected [25], increasing the numbers of the side groups for compounds **7** (eight side groups) caused the higher fluorescence emission than compound **6** (six side groups) (Fig. 8). Additionally, in order to observe the presence of isomers, and their influence on the photophysical properties, the emission spectra were studied under the same conditions ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The diastereoisomeric mixture of compound **5** and isolated racemic compounds of **5a** and **5b** show very weak fluorescence emissions and they are strictly identical. Hence, it can be said that the photophysical properties of the dendrimers (**6** and **7**) built with these small molecules (**5**, **5a** and **5b**) do not depend on the presence of isomers. The fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of the phosphazene derivatives are measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 2-aminopyridine in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution is used as a standard. Although there are many parameters that affect the fluorescence quantum yields [37], the fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of dendrimeric compounds are increased with respect to the increment of the side groups and their values are: 0.16 for **1**, 0.18 for **II**, 0.27 for **6** and 0.38 for **7**, respectively (Table 3). Fluorescence lifetime refers to the average time a molecule stays in its excited state before fluorescing, and its value is directly related to that of  $\Phi_F$ ; i.e. the longer the lifetime, the higher the quantum yield of fluorescence. Any factor that shortens the fluorescence lifetime of a fluorophore indi-

rectly reduces the value of  $\Phi_F$ . Such factors include internal conversion and intersystem crossing. As a result, the nature and the environment of a fluorophore determine its fluorescence lifetime. Fluorescence lifetimes ( $\tau_F$ ) of dendrimeric compounds are calculated using the Strickler–Berg equation. Using this equation, a good correlation has been found between experimentally and theoretically determined lifetimes for the unaggregated molecules [38] as is the case in this work. Thus we suggest that the values obtained using this equation are an appropriate measure of fluorescence lifetimes. In addition the rate constants for fluorescence ( $k_F$ ) and radiative lifetime ( $\tau_0$ ) are also measured for all dendrimeric compounds in this study (Table 3). It is found that the changes in data of the fluorescence lifetimes ( $\tau_F$ ), the rate constants for fluorescence ( $k_F$ ) and radiative lifetime ( $\tau_0$ ) for dendrimeric compounds are consistent with the increase in their fluorescence quantum yields (Table 3).

The fluorescence quenching behaviour by 1,4-benzoquinone (BQ) of dendrimeric phosphazene compounds (**1**, **II**, **6** and **7**) are investigated in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . As an example, the quenching of compound **7** by BQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is depicted in Fig. 9. It can be said that the presence of BQ quencher, an energy transfer occurs between the excited dendrimeric phosphazene derivatives (**1**, **II**, **6** and **7**) and the BQ. However, at this stage, we cannot comment on the possibility of interfacial energy transfer between dendrimeric compounds and BQ. The fluorescence quenching of dendrimeric phosphazene derivatives (**1**, **II**, **6** and **7**) by BQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was found to obey Stern–Volmer kinetics. The slope of the plots shown in Fig. 10 gives the Stern–Volmer constant ( $K_{SV}$ ) values. The  $K_{SV}$  and the bimolecular quenching constant ( $k_q$ ) values are summarised in Table 3. The  $k_q$  values are of the order of  $10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which exceed the proposed value of  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for diffusion-controlled (dynamic) quenching (according to the Einstein–Smoluchowski approximation at room temperature [39]). This is also an indication that the mechanism of BQ quenching by dendrimeric phosphazene compounds is not diffusion-controlled (i.e. not dynamic quenching, but static quenching). Increasing the length of the side groups leads to decreasing of the  $k_q$  values of the dendrimeric phosphazene compounds.

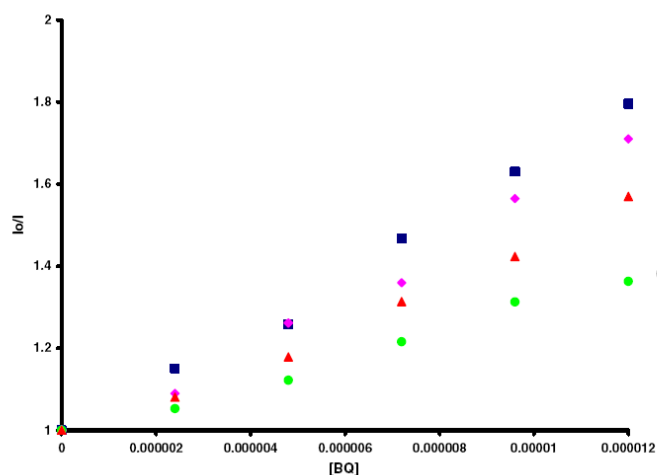


Fig. 10. Stern–Volmer plots for BQ quenching of **1**, **II**, **6** and **7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $[\text{BQ}] = 0, 2.4 \times 10^{-6}, 4.8 \times 10^{-6}, 7.2 \times 10^{-6}, 9.6 \times 10^{-6}$  and  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### 4. Conclusions

In conclusion, we have reported the synthesis of a hydroxyl substituted dimeric phenoxycyclotriphosphazene (**5**) and its dendrimeric derivatives (**6** and **7**) based on cyclic phosphazenes. All compounds have been characterized by standard spectroscopic techniques. The thermal stability and fluorescence spectral properties of dendrimeric compounds (**6** and **7**) have been investigated and also compared with previously reported dendrimeric compounds (**I** and **II**). It is found that the dendrimeric compounds possess high thermal stability and char yields. It is also found that dendrimeric compounds show significantly more fluorescence emission with the increasing length of side groups. In this way, it can be said that these compounds appear to be promising candidates for some industrial applications such as flame retardant additives to polymers or light emitting electroluminescent devices.

#### References

- [1] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [2] I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1602.
- [3] H.R. Allcock, *Phosphorus–Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972 (Chapters 6 and 7).
- [4] C.W. Allen, *Chem. Rev.* 91 (1991) 119.
- [5] R. de Jaeger, M. Gleria, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 179.
- [6] M. Gleria, R. De Jaeger (Eds.), *Phosphazenes: A World Wide Insight*, Nova Science Publishers, New York, 2004.
- [7] H.R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Wiley-Interscience, New York, 2003.
- [8] H.R. Allcock, E.H. Klingenberg, *Macromolecules* 28 (1995) 4351.
- [9] R.E. Singler, R. Willingham, C. Noel, C. Friedrich, L. Bosio, E. Atkins, *Macromolecules* 24 (1991) 510.
- [10] R.L. Dieck, E.J. Quinn, US Patent 4,055,520, 1977.
- [11] K.A. Reynard, S.H. Rose, US Patent 3,883,451, 1975.
- [12] W.B. Mueller, S.D. Landry, US Patent, 4,870,113, 1989.
- [13] W.K. Huang, J.-T. Yeh, K.J. Chen, K.N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 662.
- [14] G.F. Levchik, Y.V. Grigoriev, A.I. Balabanovich, S.V. Levchik, M. Klatt, *Polym. Int.* 49 (2000) 1095.
- [15] B.L. Denq, Y.S. Hu, W.Y. Chiu, L.W. Chen, Y.S. Chid, *Polym. Degrad. Stabil.* 57 (1997) 269.
- [16] B.L. Denq, W.Y. Chiu, L.W. Chen, C.Y. Lee, *Polym. Degrad. Stabil.* 57 (1997) 261.
- [17] R. Liu, X. Wang, *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2009) 1.
- [18] N. Chattopadhyay, B. Haldar, A. Mallick, S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 3089.
- [19] H.J. Bolink, S.G. Santamaria, S. Sudhakar, C. Zhen, A. Sellinger, *Chem. Commun.* 67 (2008) 618.
- [20] J. Xu, C.L. Toh, K.L. Ke, J.J. Li, C.M. Cho, X. Lu, E.W. Tan, C. He, *Macromolecules* 41 (2008) 9624.
- [21] H.R. Allcock, D.C. Ngo, *Macromolecules* 25 (1992) 2802.
- [22] V. Maraval, A.M. Caminade, J.P. Majoral, J.C. Blais, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 1822.
- [23] H.R. Allcock, W.R. Laredo, E.C. Kellam, R.V. Morford, *Macromolecules* 34 (2001) 787.
- [24] S.T. Fei, R.M. Wood, D.K. Lee, D.A. Stone, H.L. Chang, H.R. Allcock, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 206.
- [25] B. Coşut, F. Hacıvelioğlu, M. Durmuş, A. Kılıç, S. Yeşilot, *Polyhedron* 28 (2009) 2510.
- [26] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Ed.* 76 (1999) 1260.
- [27] R. Rusakowicz, A.C. Testa, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2680.
- [28] H. Du, R.A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J.S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* 68 (1998) 141.
- [29] J. Rose, *Advanced Physico-chemical Experiments*, Sir Isaac Pitman & Sons Ltd., London, 1964, pp. 257–488.
- [30] D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R.A. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1965) 4070.
- [31] H.R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2591.
- [32] H.-S. Wu, S.-S. Meng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 675.
- [33] Y.W. Chen-Yang, B.D. Tsai, *Polyhedron* 12 (1993) 59.
- [34] S.S. Krishnamurthy, M. Woods, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 19 (1987) 175.
- [35] P. Potin, R.D. Jaeger, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 341.
- [36] A.F. Van, K.D.W. Van, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 10 (1972) 2423.
- [37] D.F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1107.
- [38] T. Nyokong, K. Suhling, D. Phillips, *J. Porphyrins, Phthalocyanines* 6 (2002) 373.
- [39] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, second ed., M. Decker, New York, 1993, p. 207.