

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SUDA ÇÖZÜNEBİLEN ORGANOFOSFAZENLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Yusuf KAYA

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK danışmanlığında Yusuf KAYA'ın hazırladığı “Suda Çözünebilen Organofosfazenlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi” konulu bu çalışma 12/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

.....

Üye : Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ

.....

Üye : Doç. Dr. Fatih ASLAN

.....

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Recep GÜNDOĞAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 13124

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Formil ve karboksi taşıyan organosiklotrifosfazenler	2
2.2. Suda çözünen bileşikler	3
3. MATER L ve YÖNTEM.....	4
3.1. Materyal.....	4
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	4
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	4
3.2. Yöntem.....	4
3.2.1. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi	4
3.2.2. Hekza(sodyum 4-karboksilat-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi	5
3.2.3. 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi	5
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	6
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	6
4.2. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen.....	7
4.3. Hekza(sodyum 4-karboksi-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen	12
4.4. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen	17
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	22
KAYNAKLAR.....	23
ÖZGEÇMİŞ.....	24

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SUDA ÇÖZÜNEBİLEN ORGANOFOSFAZENLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yusuf KAYA

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Yıl: 2015, Sayfa: 24

Bu çalışmamızda daha önce sentezlenmiş ve suda çözünmeyen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(5-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenlerden suda çözünen organofosfazenler sentezlendi. Önce hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(5-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenler metal içermeyen yükseltgen ile karboksil içeren hekza(4-karboksil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-karboksil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(5-bromo-2-karboksil-fenoksi)siklotrifosfazenler elde edildi. Bu bileşiklerin NaOH ile tepkimesinden suda çözünen hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(sodyum 4-karboksilat-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(sodyum 5-bromo-2-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen elde edildi. Bileşiklerin yapıları FTIR ve NMR analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Ayrıca bileşiklerin suda floresans özellikleri incelendi. Suda çözünen üç bileşikte floresans emisyon piki verdi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, karboksilik asit

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF PROPERTIES PHOTOPHYSICAL, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATER-SOLUBLE ORGANOPHOSPHAZENES

Yusuf KAYA

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ihsan ÖZTÜRK
Year: 2015, Page:24

In this study, water-insoluble organophosphazenes were obtained from previously synthesized and water-insoluble hexa(4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene, hexa(4-formyl-2-methoxy-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(5-bromo-2-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene. Hexa(4-carboxy-phenoxy)cyclotriphosphazene, hexa(2-carboxy-phenoxy)cyclotriphosphazene, hexa(4-carboxy-2-methoxy-phenoxy)cyclotriphosphazene and hexa(5-bromo-2-carboxy-phenoxy)cyclotriphosphazene were derived by the oxidation of formyl in these compound. The structure of the obtained compound was characterized by IR, NMR and elemental analysis.

KEY WORDS: Phosphazene, cyclotriphosphazenes, organophosphazene, carboxylic acid

TEŐEKKÖR

Tez çalıŐmamın gerçekleŐtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÖRK'e ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teŐekkÖr ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenden hekza(4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	2
Şekil 2.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenden hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	3
Şekil 2.3. Karboksil grubu taşıyan poliorganofosfazenden soyum tuzunun sentezi.....	3
Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....	6
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin IR spektrumu.....	6
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	7
Şekil 4.4. Hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	8
Şekil 4.5. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	8
Şekil 4.6. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazeden FTIR spektrumu.....	9
Şekil 4.7. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeden FTIR spektrumu.....	9
Şekil 4.8. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹ H NMR spektrumu....	10
Şekil 4.9. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹³ C NMR spektrumu...	11
Şekil 4.10. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeden ³¹ P NMR spektrumu..	11
Şekil 4.11. Hekza(4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	12
Şekil 4.12. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	13
Şekil 4.13. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden FTIR spektrumu.....	13
Şekil 4.14. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden FTIR spektrumu.....	14
Şekil 4.15. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹ H NMR spektrumu.....	15
Şekil 4.16. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹³ C NMR spektrumu.....	16
Şekil 4.17. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazeden ³¹ P NMR spektrumu.....	16
Şekil 4.18. Hekza(2-karboksi-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	17
Şekil 4.19. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden sentezi.....	18
Şekil 4.20. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden FTIR spektrumu.....	18
Şekil 4.21. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹ H NMR spektrumu.....	19
Şekil 4.22. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden ¹³ C NMR spektrumu.....	20
Şekil 4.23. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazeden ³¹ P NMR spektrumu.....	20

SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
mL.	Mililitre



1. GİRİŞ

Halkalı bir fosfazen türü olan heksaklorosiklotrifosfazen ile organik nükleofillerin tepkimesinden bugüne kadar çok sayıda organofosfazen türetilmiştir. Bu organofosfazenler genelde organik çözücülerde çözünmektedir. Bir bileşiğin suda çözünmesi üstün özelliktir. Çünkü su canlıların kullandığı, zarar vermeyen ve bugün için çok olan bir çözücüdür.

Suda çözünebilen organosiklofosfazenlerin sentezi ile ilgili hiç çalışma yapılmamıştır. Fakat poliorganofosfazenlerden suda çözünen poliorganofosfazen türetilmiştir (Andrianov ve ark., 2006). Organofosfazenlerin suda çözünebilmesi için, organofosfazenlerin suda çözünme kuralında belirtilen iyonların tuzlarının hazırlanması gerekmektedir.

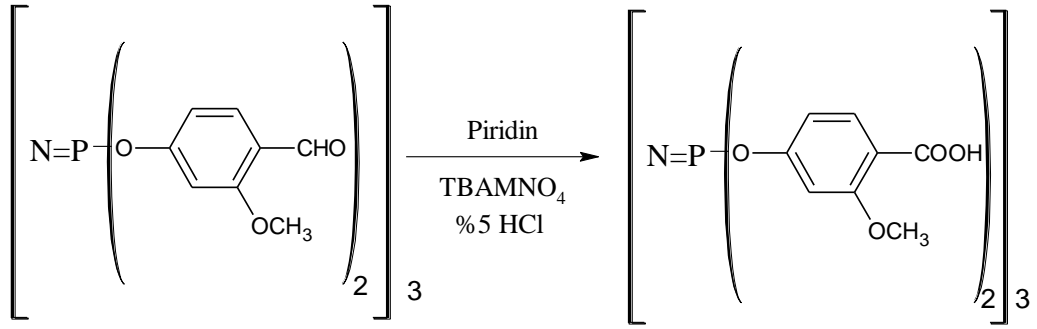
Formil taşıyan organofosfazenlerden karboksi taşıyan organofosfazenlerin türetilmesi hakkında iki çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda aldehidin yükseltgemek için metal tuzları kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan karbosi taşıyan organofosfazenlerin sodyum tuzları hazırlanmamıştır.

Bu tez çalışmamızda, üç farklı formil taşıyan organosiklotrifosfazenden karboksi taşıyan organosiklotrifosfazenler metal tuzu içermeyen yükseltgen kullanmak suretiyle türetildi. Daha sonra bu bileşiklerin metalik sodyum ile tepkimesinden suda çözünen sodyum karboksilat taşıyan organosiklotrifosfazenler türetildi. Her bir bileşik altı sodyum karboksilat tuzu içermektedir.

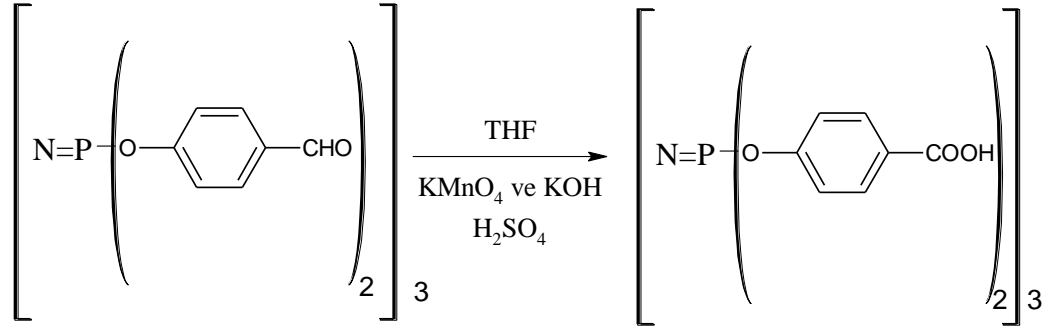
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Formil ve Karboksi Taşıyan Organosiklotrifosfazenler

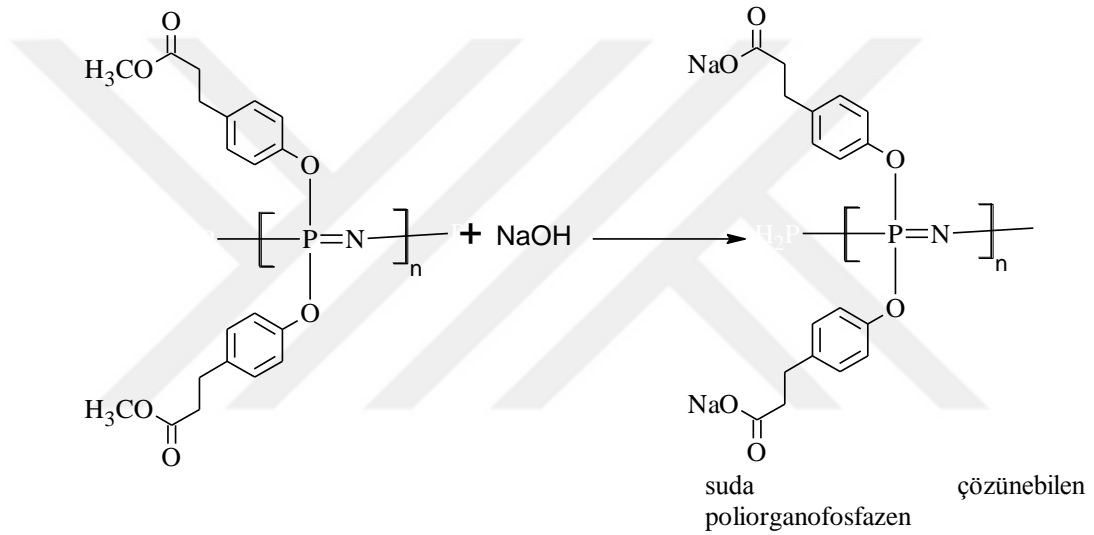
Formil taşıyan organosiklotrifosfazenler heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 4-hidroksi-2-metoksi-benzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehidin tepkimesinden sentezlenmiştir (Carradio ve ark., 1996; Aslan e ark., 2008; Tümer ve ark., 2008; Öztürk ve ark., 2013). Bu tepkimelerden türetilen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenlerdeki formillerin yükseltgenmesiyle hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-karboksi-3-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşikleri türetilmiştir (Fantin ve ark., 1996; Xu ve ark., 2014). Karboksilik asit grubu taşıyan bu bileşiklerin metalik sodyum ile tuzları hazırlanmamıştır. Literatürde karboksil grubu taşıyan poliorganofosfazenin sodyum tuzu hazırlanmıştır (Andrianov ve ark., 2006).



Şekil 2.1. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenden hekza(4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen sentezi



Şekil 2.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenden hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazene sentezi



Şekil 2.3. Karboksil grubu taşıyan poliorganofosfazenden sodyum tuzunun sentezi

2.2. Suda Çözünen Bileşikler

İnorganik bileşikler için genel olarak suda çözünme kuralı şöyledir (Aras ve Tunalı, 1999):

1. Bütün NO_3^- , CH_3COO^- ve ClO_4^- iyonların tuz bileşikleri
2. Na^+ , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının tuzları
3. AgCl ve PbCl_2 dışında bütün Cl^- iyonun tuzları

Sayılan iyonların bütün tuz bileşikleri suda çok iyi çözünmektedir. Suda çözünmeyen maddelerin bu iyonlarla tuzları oluşturulur ise o bileşik suda çözünür hale gelmiş olur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Bileşiklerin sentezinde ve saflaştırılmasında THF, etilalkol, asetonitril, diklorometan ve n-hekzan çözücülerini kullanıldı. Bütün çözücüler saflaştırma işlemi uygulanmadan satın alındığı gibi kullanıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazen(NPCl_2)₃(Aldrich, %99) ve %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) (Fluka) satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Hekza(4-formil-fenoski)siklotrifosfazen, hekza(4-formil-2-metoksi-fenoski)siklotrifosfazen ve hekza(4-bromo-2-formil-fenoski)siklotrifosfazen bileşiklerini literatürdeki gibi sentezlendi.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının analizi ve fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için VNMRS-400 NMR, Perkin Elmer FTIR-ATR, Shimadzu Mini 1240 UV-Vis. ve Shimadzu RF-1501 spektrofotometre cihazları kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

Hekza(4-formil-fenoski)siklotrifosfazenin (0.5g, 0,58 mmol) 70 mL THF deki çözeltisine hidrojen peroksit (H_2O_2) (5 mL) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkimeye NaOH (0.143 g: 3.57 mmol) 50 mL çözeltisi ilave edildi. Tepkime 24 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra homojen karışımın çözücüsü su uzaklaştırıldı. Geriye beyaz katı madde kaldı. Beyaz katıya THF

çözücüsü ilave edildi ve süzüldü. THF de çözünmeyen beyaz katı etüvde 120 °C'de kurutuldu.

3.2.2. Hekza(sodyum 4-karboksilat-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

Hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin (0.5 g, 0,48 mmol) 70 mL THF deki çözeltisine hidrojen peroksit (H₂O₂) (5 mL) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkimeye NaOH (0.118 g: 2.96 mmol) 50 mL çözeltisi ilave edildi. Tepkime 24 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra homojen karışımın çözücüsü su uzaklaştırıldı. Geriye beyaz katı madde kaldı. Beyaz katıya THF çözücüsü ilave edildi ve süzüldü. THF de çözünmeyen beyaz katı etüvde 120 °C'de kurutuldu.

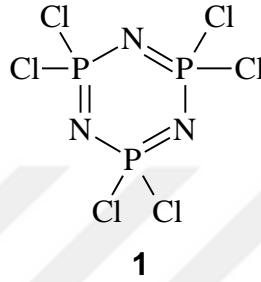
3.2.3. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazenin sentezi

Hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin (0.5 g, 0,48 mmol) 70 mL THF deki çözeltisine hidrojen peroksit (H₂O₂) (5 mL) ilave edildi. Tepkime 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkimeye NaOH (0.118 g: 2.96 mmol) 50 mL çözeltisi ilave edildi. Tepkime 24 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda THF çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra homojen karışımın çözücüsü su uzaklaştırıldı. Geriye beyaz katı madde kaldı. Beyaz katıya THF çözücüsü ilave edildi ve süzüldü. THF de çözünmeyen beyaz katı etüvde 120 °C'de kurutuldu.

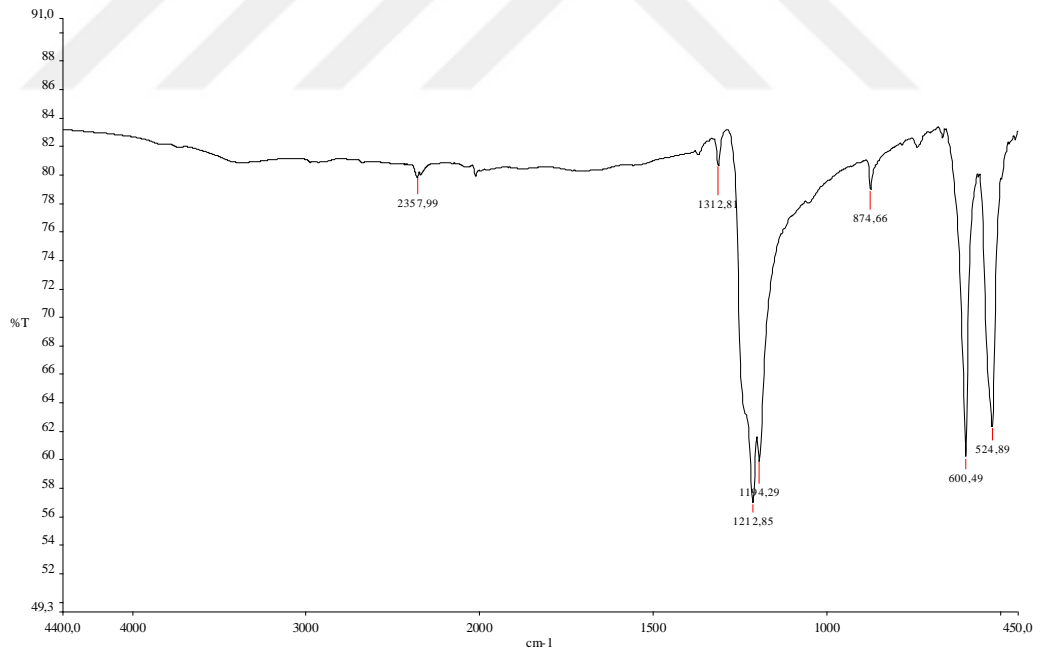
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

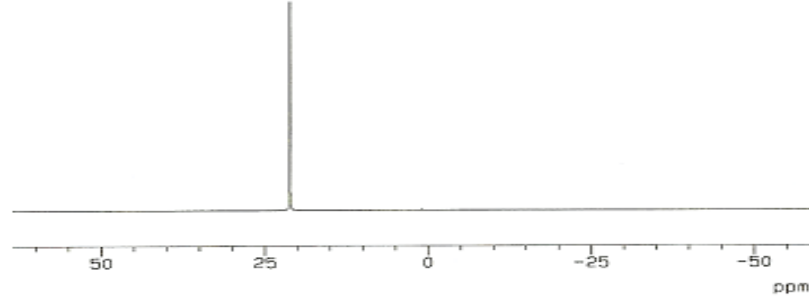
Reaksiyonu incelenen $(\text{NPCl}_2)_3$ (**1**) beyaz bir katı bileşiktir. Hazır olarak satın alınan bileşik **1**'in IR ve ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı

Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

1 bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1194 cm^{-1} 'de P=N, 873 cm^{-1} 'de P-N-P, 600 ve 524 cm^{-1} 'de P-Cl bağlarına ait pikler görülmektedir (Allcock, 1972).



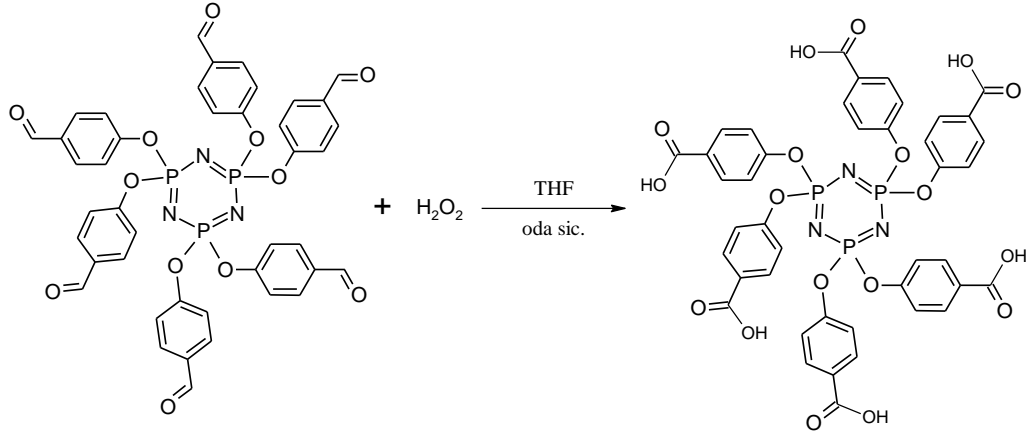
Şekil 4.3. **1** bileşiğinin IR spektrumu

1'in ³¹P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tekli bir pik görüldü. Bu spektrumdan bileşik **1**'de kimyasal çevresi bakımından tek bir fosfor bulunduğu anlaşıldı.

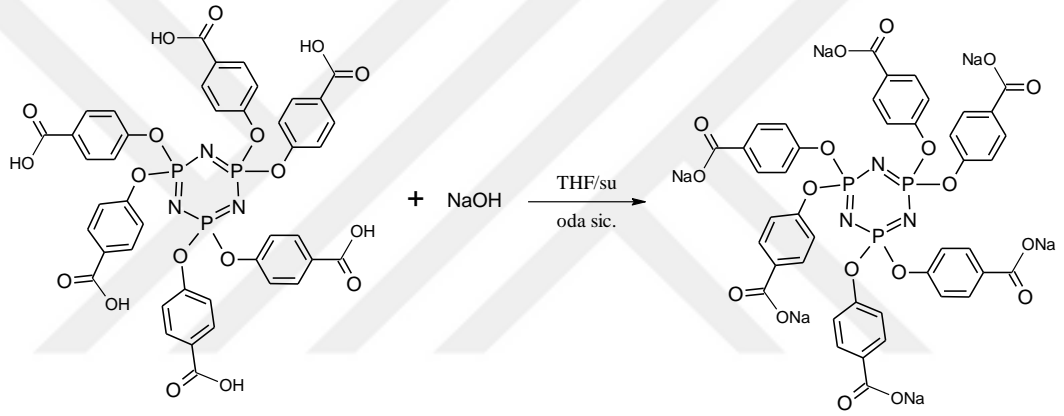
1'in ultraviyole ve görünür alan spektrumunda 271 nm de 573,5 molar absorpsiyona sahip tek pik görüldü. Bileşiğe ait spektroflorometredeki analizde uyarılmaya ait floresans emisyon piki görüldü. 268 nm deki(logε:7) uyarılma ait emisyon piki 608 nm de (logε:6) görüldü. Bu sonuca göre, **1** bileşiği görünür bölgede floresans özellik göstermektedir.

4.2. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen

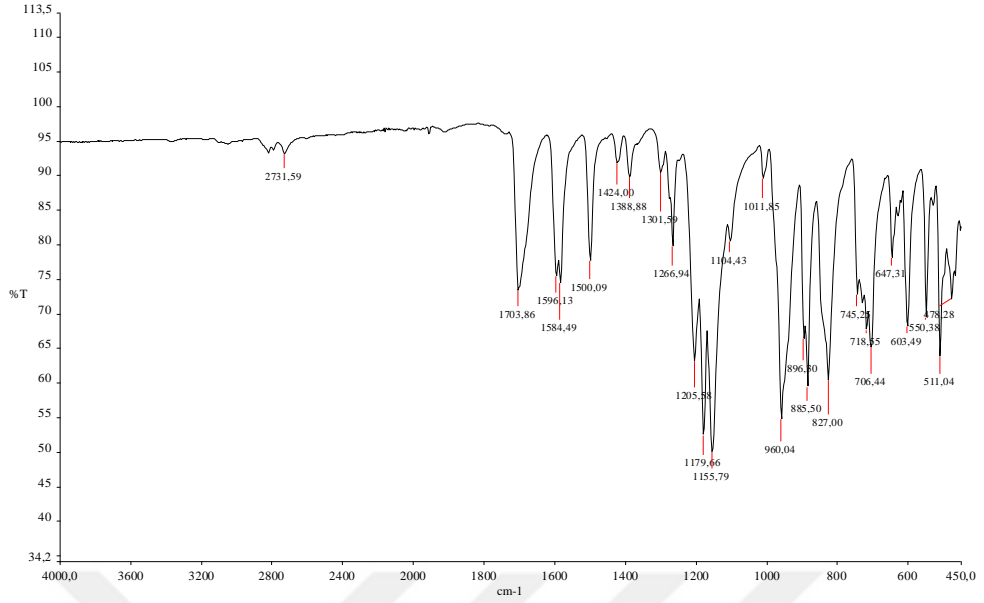
Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazendeki formillerin hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi neticesinde oluşan hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazen ile NaOH tepkimesinden elde edildi. Elde edilen beyaz katı bileşik suda çözünmektedir. Bileşiğin yapısı FTIR ve NMR spektroskopisi ile belirlendi. Bileşik için önerilen yapıyı analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşiğin floresans özelliğinin ölçümlerinde ultraviyole bölgesinde floresans emisyon piki verdiği belirlendi.



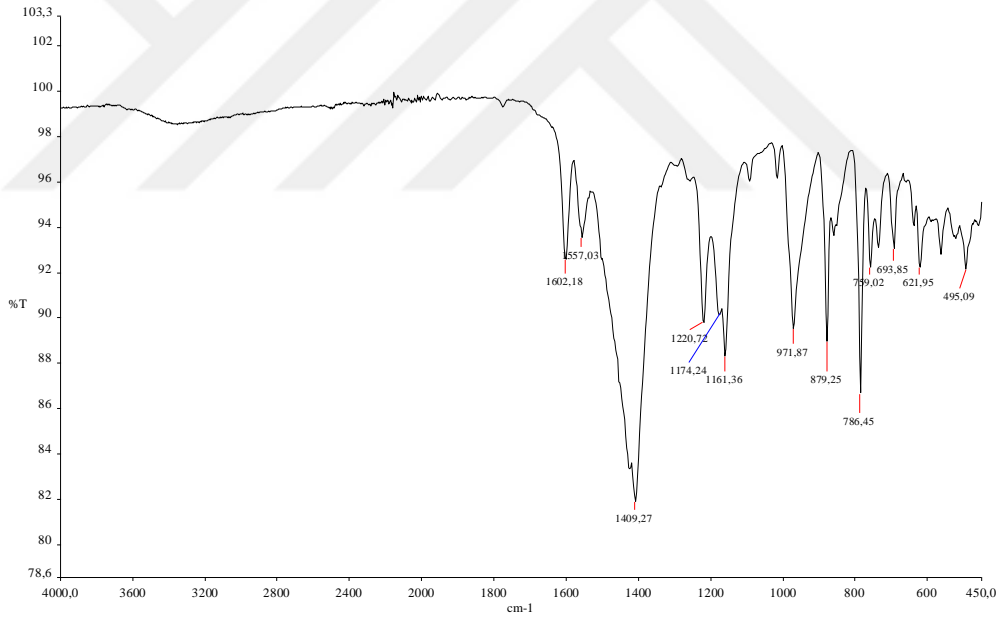
Şekil 4.4. Hekza(4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazeni sentezi



Şekil 4.5. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazeni sentezi



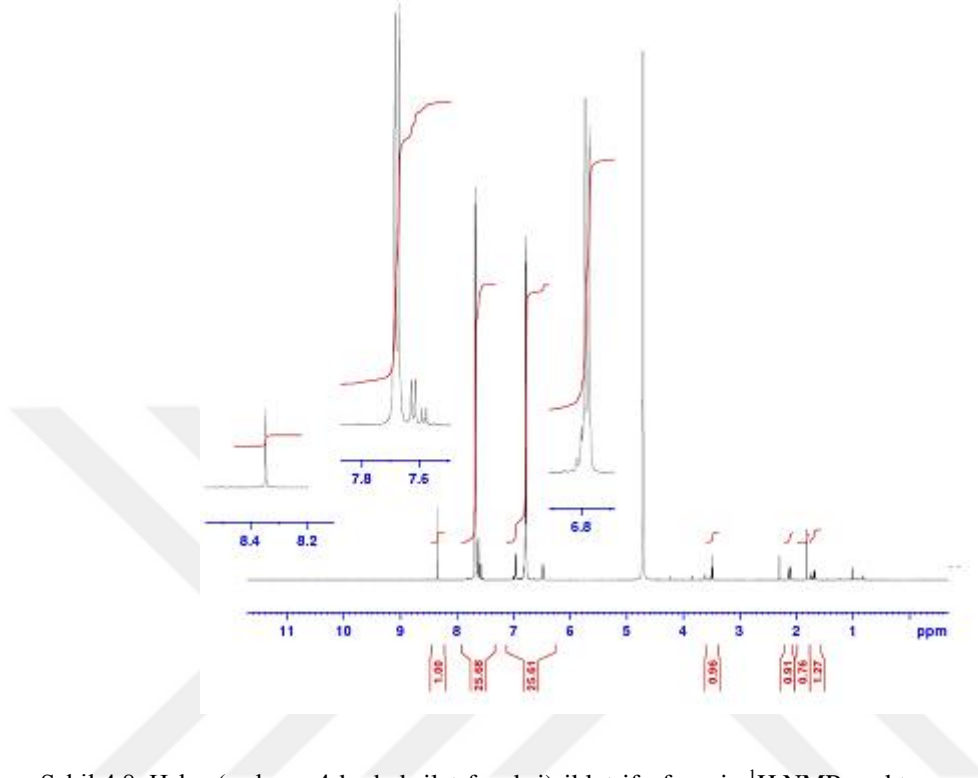
Şekil 4.6. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin FTIR spektrumu



Şekil 4.7. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin FTIR spektrumu

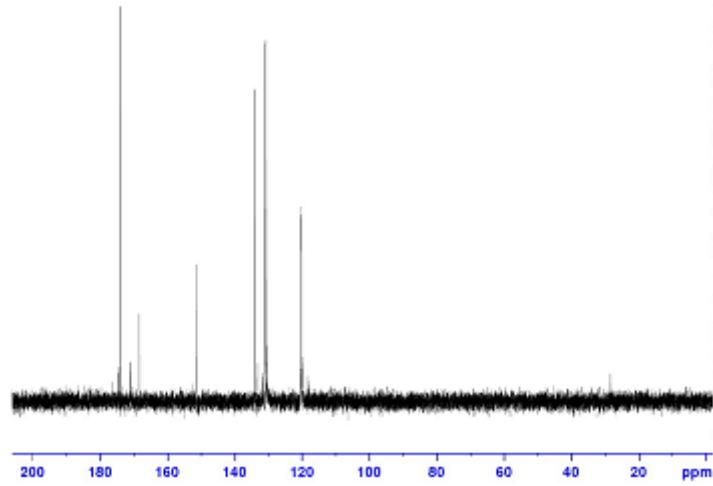
Bileşiklerin FTIR spektrumlarında fenoksi süstitüe siklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu $1200-1150\text{ cm}^{-1}$ deki P=N ve $970-950\text{ cm}^{-1}$ deki P-O-Ar bağlarına ait piklerden anlaşılmaktadır. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinden elde edilen hekza(sodyum 4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin FTIR spektrumunda aldehit ve karboksi karbonil piki görünmemektedir (Şekil 4.7). Bu da

bize bileşğin yapısında ne aldehit ne de karboksi yapısının mevcut olduğunu belirtmektedir.



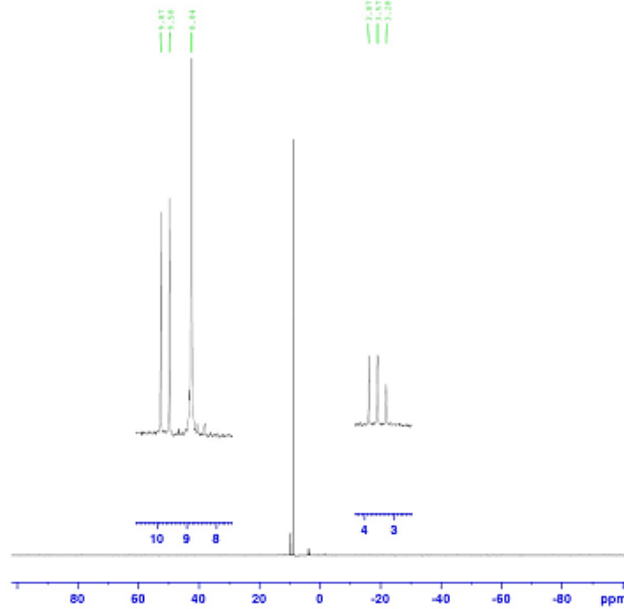
Şekil 4.8. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin ^1H NMR spektrumu

Hekza(sodyum 4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşğinin D_2O çekilen ^1H NMR spektrumunda 8.5 ppm üzerinde herhangi bir proton piki görülmemektedir (Şekil 4.8). Bu sonuç bileşğın yapısında ne aldehit ne de karboksi yapısının var olduğunu belirtir. Spektrumda aromatik protonlara ait pikler 7.66 ve 6.80 ppm de ikili iki pik şeklinde görünmektedir. 8.34 ppm deki pik NaOH protonuna, 4.6 ppm deki pik ise NMR çekildiği çözücü olan D_2O içerisindeki H_2O protonuna ait piktir.



Şekil 4.9. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{13}C NMR spektrumu

Hekza(sodyum 4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda biri karboksilat diğerleri aromatik olmak üzere 5 karbon piki görünmektedir. Bileşimin içerisinde çok az miktarda safsızlık olduğu spektrumdan anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{31}P NMR spektrumu

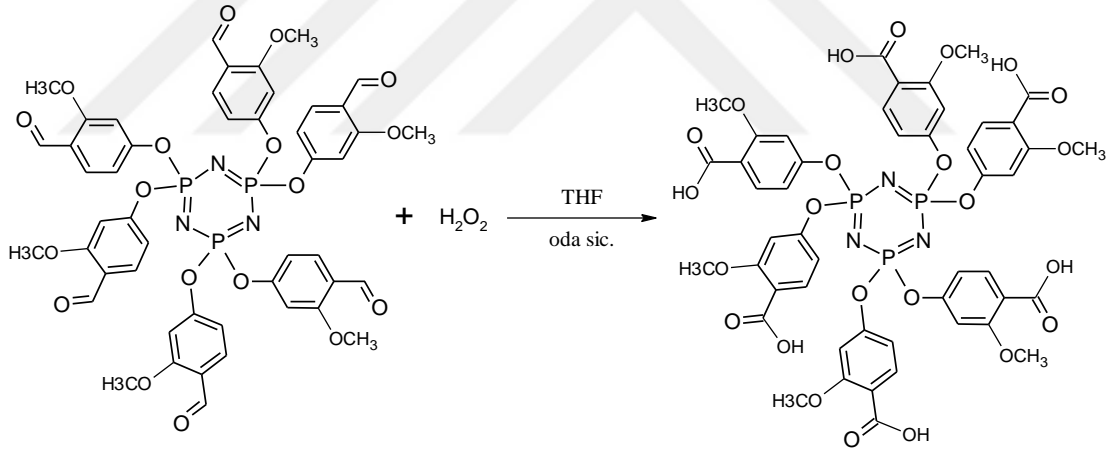
Hekza(sodyum 4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{31}P NMR spektrumunda 8.84 ppm de tekli çok şiddetli bir pik, çok zayıf ikili ve çok zayıf üçlü pikler

görülmektedir. Bileşimin içerisinde çok az safsızlık olmakla birlikte bu spektrumdaki çok şiddetli tekli pik önerilen yapıyı desteklemektedir.

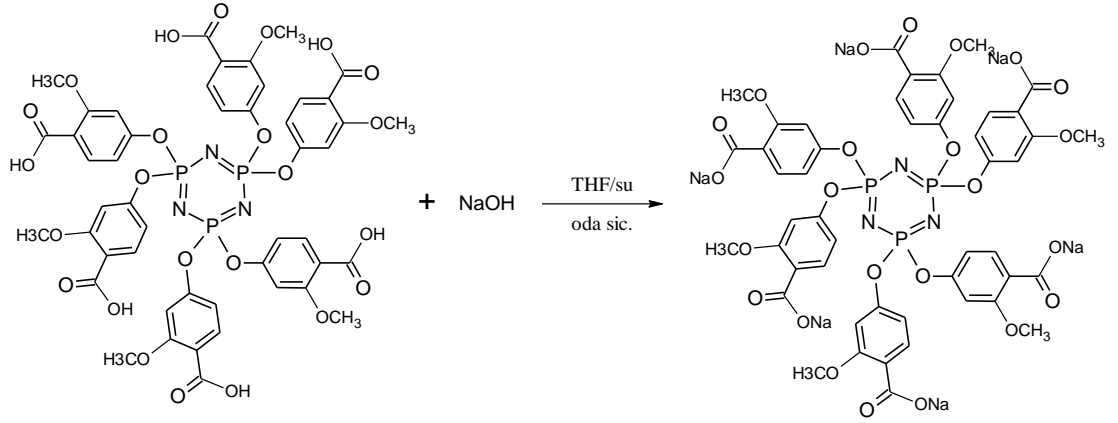
Bileşimin suda floresans ölçümleri de yapıldı. Bileşik 318 nm dalga boyun karşılık 373 nm floresans emisyon piki verdi. Bu emisyon pik nedeniyle bileşik floresans özellik göstermektedir.

4.3. Hekza(sodyum 4-karboksi-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen

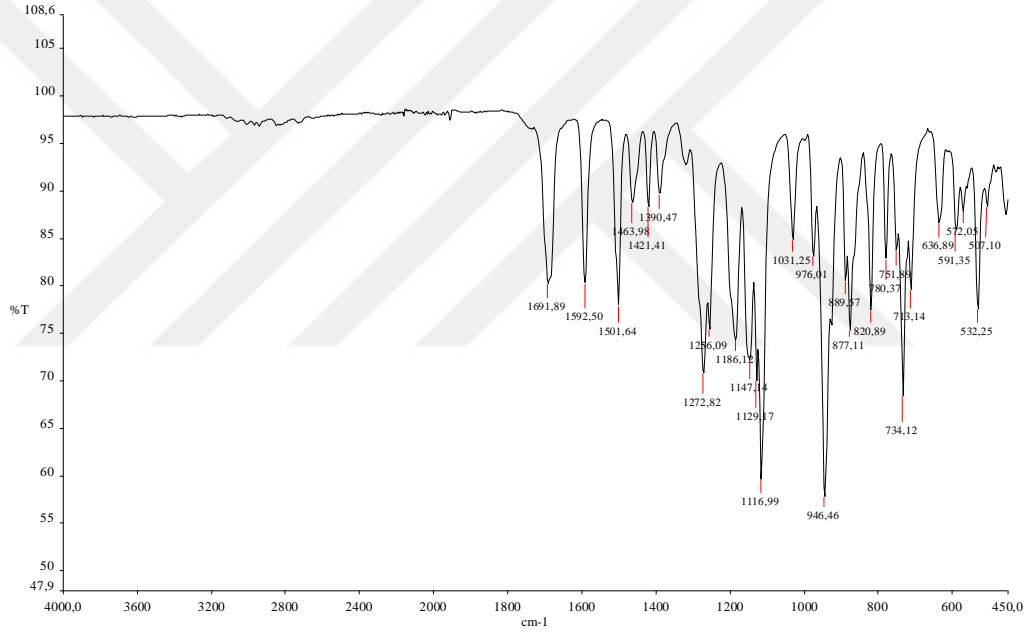
Hekza(sodyum 4-karboksilat-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin yükseltgenmesinden elde edilen hekza(4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ile NaOH tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.11). Elde edilen beyaz bileşik suda çözünmektedir. Bileşik floresans emisyon piki verdiği için dolayı bileşik floresans özelliğe sahiptir.



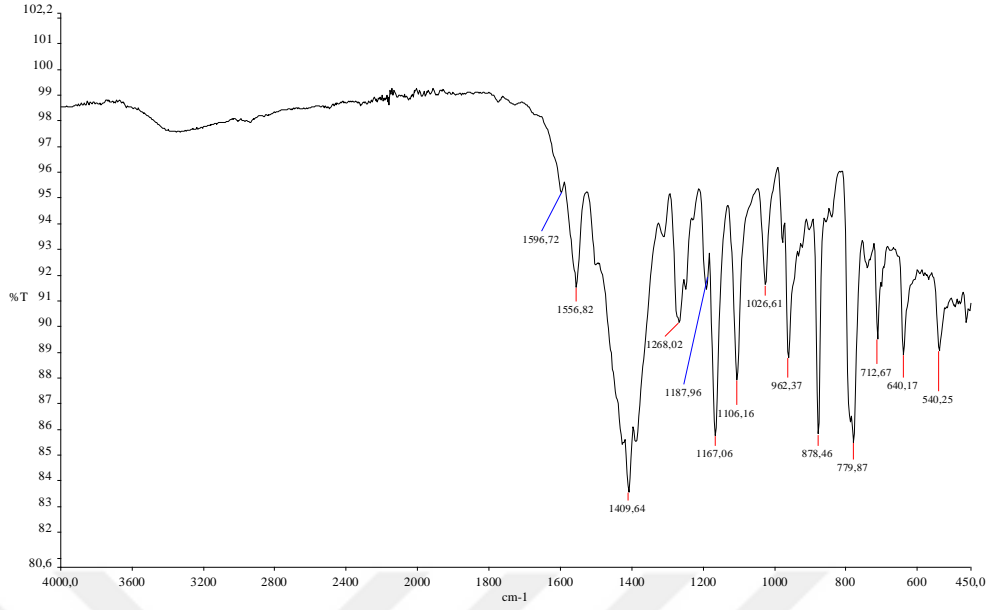
Şekil 4.11. Hekza(4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen sentezi



Şekil 4.12. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazene sentezi

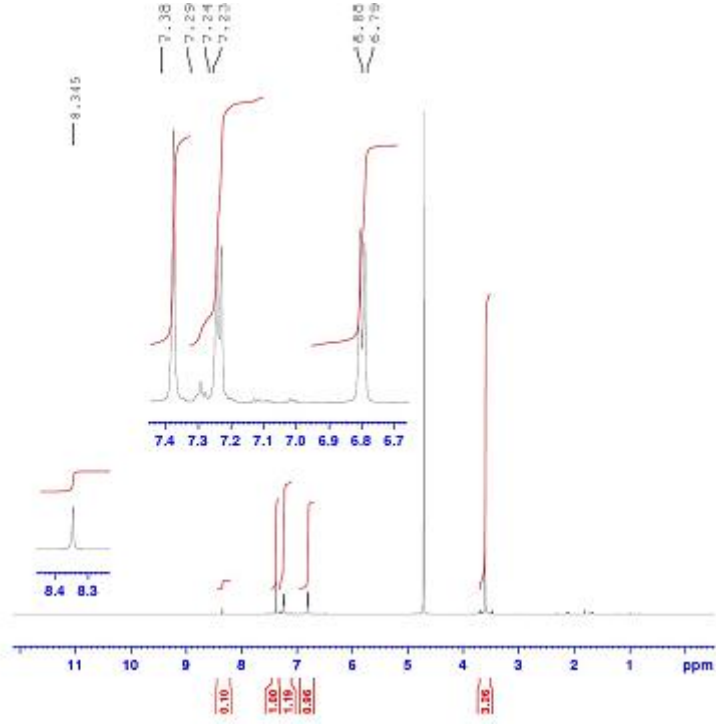


Şekil 4.13. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazene FTIR spektrumu



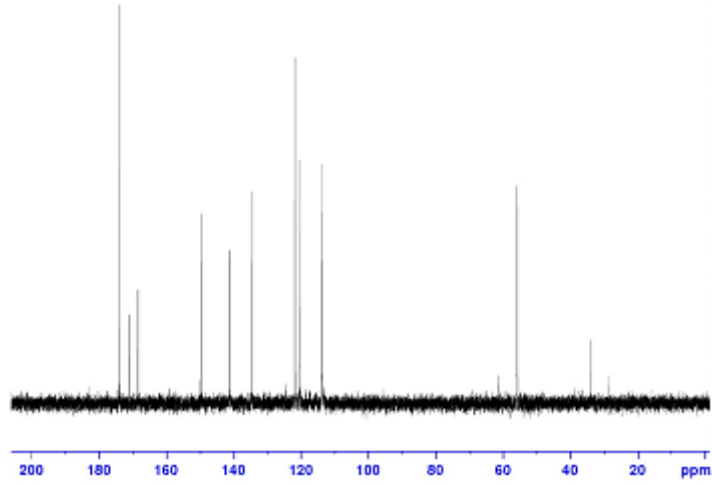
Şekil 4.14. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin FTIR spektrumu

Bileşiklerin FTIR spektrumlarında fenoksi süstitüe siklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu $1200-1150\text{ cm}^{-1}$ deki P=N ve $970-950\text{ cm}^{-1}$ deki P-O-Ar bağlarına ait piklerden anlaşılmaktadır. Hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinden elde edilen hekza(sodyum 4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin FTIR spektrumunda aldehit ve karboksi karbonil piki görünmemektedir (Şekil 4.13). Bu da bize bileşiğin yapısında ne aldehit ne de karboksi yapısının mevcut olduğunu belirtmektedir.



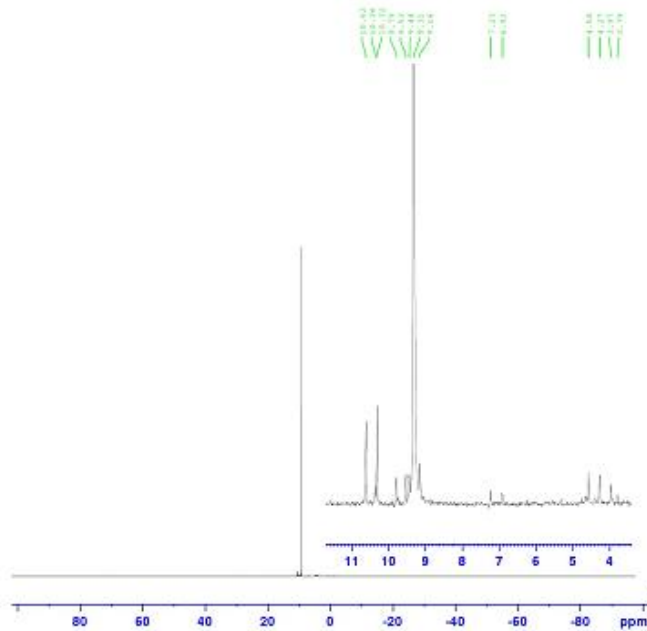
Şekil 4.15. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^1H NMR spektrumu

Hekza(sodyum 4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazene bileşiminin D_2O çekilen ^1H NMR spektrumunda 8.5 ppm üzerinde herhangi bir proton piki görülmemektedir (Şekil 4.15). Bu sonuç bileşimin yapısında ne aldehit ne de karboksil yapısının var olduğu belirtir. Spektrumda aromatik protonlara ait pikler 7.38 ppm de tekli, 7.24 ppm de ikili, 7.66 ve 6.80 ppm de ikili pikler şeklinde görünmektedir. Yapıdaki metoksi proton piki 3.60 ppm de tekli olarak görünmektedir. Bu pikler fosfazene bağlı süstitüe fenoksi yapısıyla uygundur. 8.34 ppm deki çok zayıf tekli pik NaOH protonuna 4.6 ppm deki tekli pik ise NMR çekildiği çözücü olan D_2O içerisindeki H_2O protonuna ait piktir. Spektrumdaki piklerin kimyasal kaymaları ve piklerin şekli önerilen yapıyla uyumludur.



Şekil 4.16. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{13}C NMR spektrumu

Hekza(sodyum 4-karboksi-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{13}C NMR spektrumunda bir karboksilat, altı aromatik ve bir metoksi karbon piki görünmektedir. 170 ppm civarında iki pik görünmektedir. Bu spketrum da önerilen yapıyı desteklemektedir.



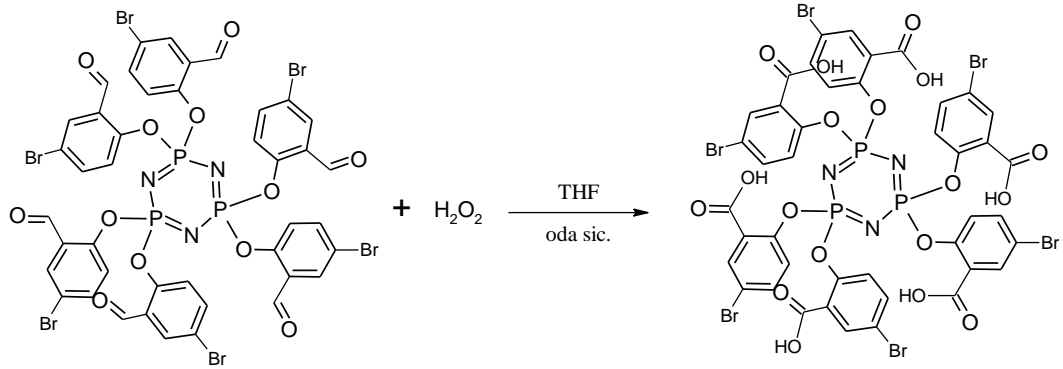
Şekil 4.17. Hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{31}P NMR spektrumu

Hekza(sodyum 4-karboksi-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{31}P NMR spektrumunda 9.31 ppm de tekli çok şiddetli bir pik, çok zayıf ikili ve çok zayıf üçlü pikler görünmektedir. Bileşiğin içerisinde çok az safsızlık olmakla birlikte bu spektrumdaki çok şiddetli tekli pik önerilen yapıyı desteklemektedir.

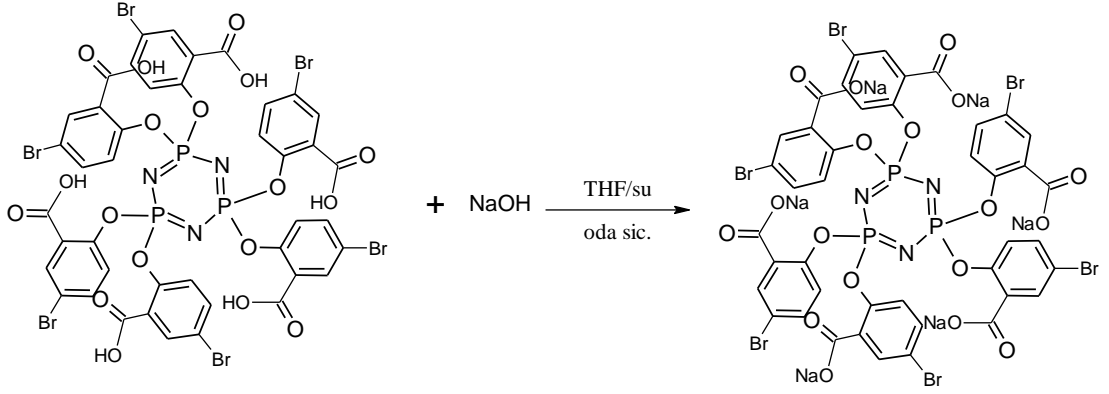
Bileşiğin floresans özelliği suda belirlendi. Bileşik 262 nm dalga boyuna karşılık 378 nm floresans emisyon piki verdi. Bu bileşiğin görünür bölgede emisyon piki verdiği için dolaylı olarak floresans özellik gösterdiği anlaşıldı.

4.3. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen

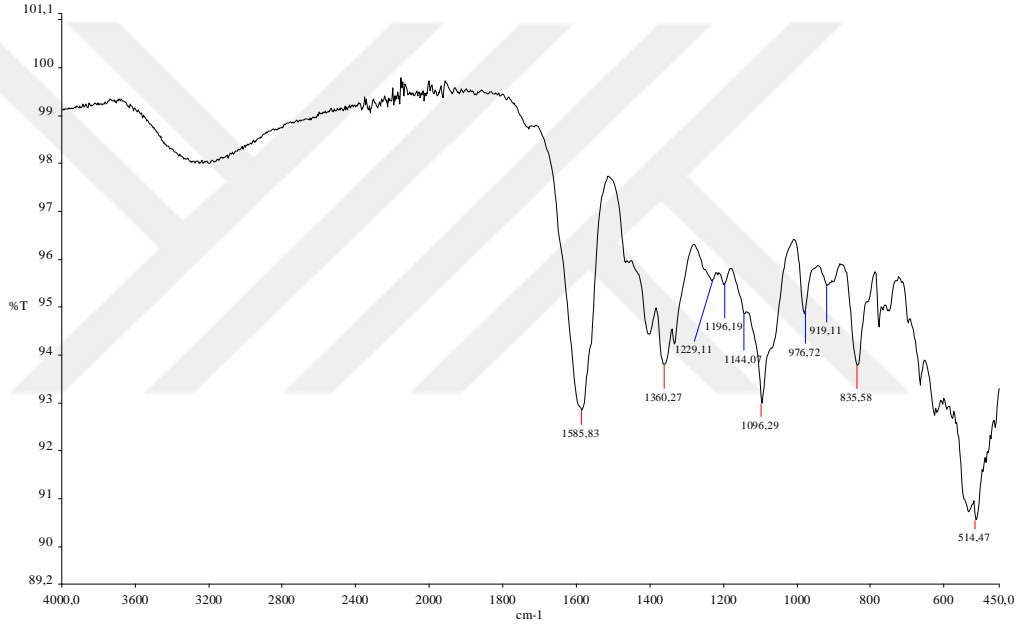
Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazenin yükseltgenmesi neticesinde oluşan hekza(2-karboksi-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ile NaOH tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Elde edilen kahverengi renge katı bileşik suda çözünmektedir. Bileşiğin yapısı FTIR ve NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bileşiğin floresans ölçümleri suda gerçekleştirildi. Ölçümler neticesinde bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.18. Hekza(2-karboksi-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen sentezi

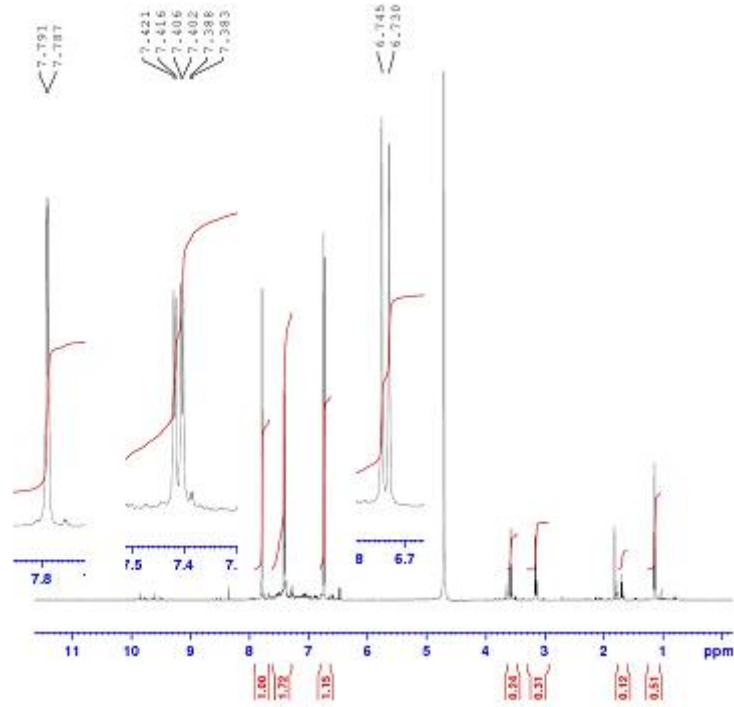


Şekil 4.19. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen sentezi



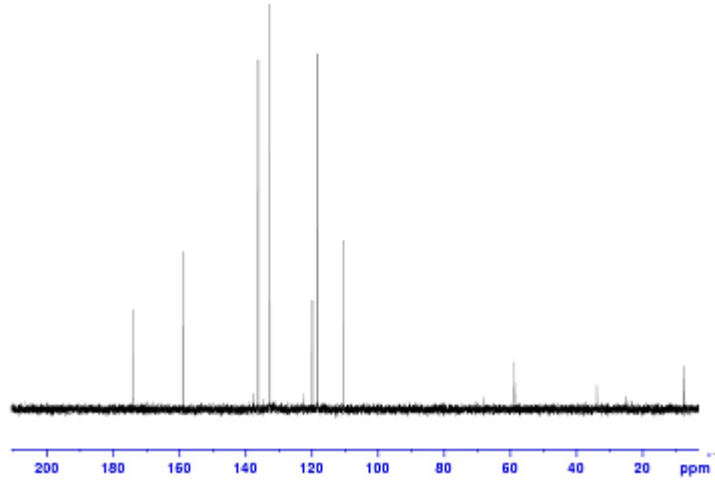
Şekil 4.20. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen FTIR spektrumu

Bileşiklerin FTIR spektrumlarında fenoksi süstitüe siklotrifosfazen yapısının mevcut olduğu $1200-1150\text{ cm}^{-1}$ deki $P=N$ ve $970-950\text{ cm}^{-1}$ deki $P-O-Ar$ bağlarına ait piklerden anlaşılmaktadır. Hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinden elde edilen hekza(sodyum 2-karboksi-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin FTIR spektrumunda aldehit ve karboksi karbonil piki görünmemektedir (Şekil 4.18). Bu da bize bileşiğin yapısında ne aldehit ne de karboksi yapısının mevcut olduğunu belirtmektedir.



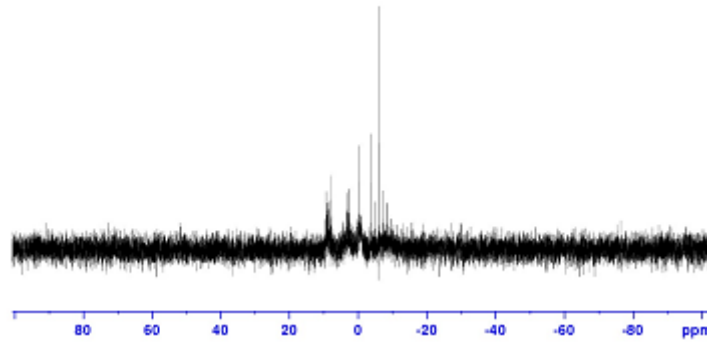
Şekil 4.21. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ¹H NMR spektrumu

Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin D₂O çekilen ¹H NMR spektrumunda 8 ppm üzerinde herhangi bir proton piki görülmektedir (Şekil 4.21). Bu sonuç bileşiğin yapısında ne aldehit ne de karboksi yapısının var olduğunu belirtir. Spektrumda aromatik protonlara ait pikler 7.79 ppm de tekli, 7.40 ppm de ikili ve 6.74 ppm de ikili pikler şeklinde görünmektedir. Bu pikler fosfazene bağlı süstitüe fenoksi yapısıyla uygundur. 8.34 ppm deki çok çok zayıf tekli pik NaOH protonuna 4.6 ppm deki tekli pik ise NMR çekildiği çözücü olan D₂O içerisindeki H₂O protonuna ait piktir. Spektrumdaki piklerin kimyasal kaymaları ve piklerin şekli önerilen yapıyla uyumludur.



Şekil 4.22. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ^{13}C NMR spektrumu

Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin D_2O çekilen ^{13}C NMR spektrumunda 7 pik görünmektedir (Şekil 4.20). Bu pik sayısı bileşikteki karbon sayısıdır. Altı aromatik karbon piki 158 ile 110 ppm aralığında 6 tane pik olarak görünmektedir. Karboksilat karbon piki 174 ppm de görünmektedir. Bu spektrum da önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.23. Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ^{31}P NMR spektrumu

Hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazenin ^{31}P NMR spektrumunda çoklu pik görünmektedir. Bu piklerin en şiddetlisi 5.97 ppm de görünmektedir. Bu piklerden fosfazen halkasına farklı organik grupların bağlı olduğu

veya bileşimin saf olmadığı anlaşılmaktadır. Fakat ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları bileşimin safsızlık içermediği dolayısıyla bileşimin saf olduğunu çok açık bir şekilde göstermektedir. o halde bu çoklu pikler neye karşılık gelebilir? Bu bileşiğe ait tekli bir pik yerine çoklu pikler görünmesinin nedeni olarak fenoksi grubunun orto konumundaki sodyumun fosfazen halkasındaki azot veya fenoksi grubundaki Br ile koordinasyon yapması gösterildi.

Bileşimin floresans özelliği suda belirlendi. Bu ölçümde 340 nm dalga boyuna karşılık 861 nm floresans emisyon piki verdi. Bileşik görünür bölgede floresans özelliğe sahiptir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Suda çözünen organofosfazenler hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-formil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-formil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiklerinin hidrojen peroksit (H_2O_2) ile yükseltgenmesinden oluşan hekza(4-karboksil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-karboksil-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-karboksil-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen ve NaOH den hazırlandı. Bütün bileşiklerde altı tana sodyum karboksilat olduğu analiz sonucundan anlaşıldı. literatürde formil grup taşıyan organofosfazenlerin yükseltgenmesinden karboksil taşıyan organofosfazen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerin hiç birinde H_2O_2 kullanılmamıştır. Bu çalışma neticesinde formil gruplarının H_2O_2 ile de karboksile yükseltgenebileceği görüldü.

Karboksil içeren organofosfazenlerin THF deki çözeltisine suda çözülen NaOH ilavesiyle zayıf asit kuvvetli baz tepkimesi neticesinde karboksilik asitlerin sodyum tuzları elde edildi. Bilindiği üzere sodyum iyonun bileşikleri suda çok iyi çözünmektedir. Elde edilen bileşiklerin hepsi suda çözüldü.

Suda çözünen organofosfazenlerin suda floresans özellikleride incelendi. Bileşiklerin hepsi floresans emisyon piki verdiği görüldü. Hekza(sodyum 4-karboksilat-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(sodyum 4-karboksilat-3-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen görünür bölgede emisyon pik verir iken hekza(sodyum 2-karboksilat-4-bromo-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiği görünür bölgede emisyon piki verdi.

Bu çalışmamızın neticesinde oda şartlarında metal içermeyen yükseltgen kullanarak formil taşıyan organofosfazenlerden sodyum karboksilat içeren organofosfazenlerin oluşabileceği belirlendi.

KAYNAKLAR

- ALEXANDER K. ANDRIANOV,* ALEXANDER MARIN, AND JIANPING C., 2006. Synthesis, Properties, and Biological Activity of Poly[di(sodiumcarboxylatoethylphenoxy)phosphazene]. *Biomacromolecules*, 7:394-399.
- ARAS, N., TUNALI, N.K., 1999. *Kimya Temel Kavramları*. Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., 157.
- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., ÖZTURK, A.İ. and ARSLAN, M. 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base. *Z Anorg Allg Chem.*, 634: 1140-1144.
- CARRIEDO, G.A., CATUXO, L.F., ALONSO, F.J.G., ELÍPE, P.G., GONZALEZ, P.A. and SANCHEZ, G. J., 1996. On The Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes From Phenols. *Appl. Polym. Sci.*, 59: 1879-1885.
- FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., GLERIA, M., MEDICI, A., MINTO, F. and PEDRINI, P., 1996. Cylophosphazene Containing Acetyl(Aspirin) Substituents. *Tetrahedron*, 52: 9535-9540.
- OZTURK, A. I. , ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALGIN M., ARSLAN, M. and MUTLU, H. I., 2013. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of Hexa(4-Bromo-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Hexa(4-Chloro-2-Formyl-Phenoxy)Cyclotriphosphazene and Fully Substituted Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing a Schiff Base at Room Temperature. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 188: 585-595.
- TUMER, Y., BATI, H., CALIŞKAN, N., YUKSEKTEPE, C., BUYUKGUNGOR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene. *Z. Anorg Allg Chem.*, 634: 597-599.
- XU, G., XU, M., LI, B., 2014. Synthesis and Characterization of a Novel Epoxy Resin Based on cyclotriphosphazene and Its Thermal Degradation and Flammability Performance. *Polymer Degradation and Stability*, 109:240-248.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yusuf KAYA
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Şanlıurfa 06.03.1985
Telefon : 532 665 08 06
e-Mail : ykaya2691@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şanlıurfa lisesi, Şanlıurfa	2002
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Şanlıurfa	2009
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009	Milli Eğitim Bakanlığı/Şanlıurfa	Kimya Öğretmenliği
2010	Başbakanlık/Tekirdağ	Memur
2013	Başbakanlık/Adıyaman	Memur

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya