

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İMİN TAŞIYAN ORGANOFOSFAZENLERDEN BAZI GEÇİŞ
METALLERİN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Nagihan HAYIRKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2016**

Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK danışmanlığında Nagihan HAYRIKUŞ'un hazırladığı "**İmin Taşıyan Organofosfazenlerden Bazı Geçiş Metallerin Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**" 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. Cumhuri 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.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	5
3.1. Materyal.....	5
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	5
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	5
3.2.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Co(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması.....	5
3.2.2. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Ni(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması.....	6
3.2.3. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Cu(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması.....	6
3.2.4. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Zn(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması.....	6
3.2.5. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Cd(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması.....	7
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	8
4.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden.....	8
4.2. Co(II) koordinasyon bileşiği.....	9
4.3. Ni (II) koordinasyon bileşiği.....	12
4.4. Cu(II) koordinasyon bileşiği.....	15
4.5. Zn(II) koordinasyon bileşiği.....	18
4.6. Cd(II) koordinasyon bileşiği.....	21
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	25
KAYNAKLAR.....	26
ÖZGEÇMİŞ.....	27

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İMİN TAŞIYAN ORGANOFOSFAZENLERDEN BAZI GEÇİŞ METALLERİN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nagihan HAYIRKUŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Yıl: 2016, Sayfa: 27

Hekza(4-(2-hidroksifenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ile 2-hidroksianilin tepkimesinden türetilmiştir. Altı imin taşıyan bu organofosfazen ile $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, geçiş metal tuzlarının tepkimelerinden organofosfazenlerin koordinasyon bileşikleri sentezlendi. Hekza(4-(2-hidroksifenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazene Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) altı tanesi bağlanır iken Cd(II) üç tane bağlandığı analiz sonuçlarından anlaşıldı. Bileşikler hiçbir çözücüde çözünmemektedir. Bileşiklerin yapıları FTIR ve elementel analiz yöntemleri ile belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, koordinasyon bileşikleri

ABSTRACT

MSc Thesis

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

İmin Taşıyan Organofosfazenlerden Bazı Geçiş Metallerin Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
Nagihan HAYIRKUŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK
Year: 2016, Page:27

Hexa(4-(2-hydroxyphenyliminomethyl)phenoxy)cyclotriphosphazene was derived from the reaction of hexa(4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene with 2-hydroxyaniline. The coordination compounds of the organocyclotriphosphazene were obtained by the reaction of the organocyclotriphosphazene containing six imine groups with $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. While six of $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ connected to the hexa(4-(2-hydroxyphenyliminomethyl)phenoxy)cyclotriphosphazene, three of $\text{Cd}(\text{II})$ connected to the compound. The structures of the compounds were characterized by FTIR and elemental analysis.

KEY WORDS: Phosphazene, Cyclotriphosphazenes, Organophosphazene, Schiff base, fluorescence.

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

	Sayfa No
Şekil 2.1. Rodamin bağlı organofosfazenin Fe iyonu koordinasyonu.....	2
Şekil 2.2. Benzimidazol-piridin taşıyan organofosfazenin Fe metal koordinasyonu.....	3
Şekil 2.3. İmin taşıyan hidrazin bağlı organofosfazenlerin Cu/Ca koordinasyon bileşiği.....	3
Şekil 2.4. Pridinolksi taşıyan organofosfazenlerin metal koordinasyon bileşikleri.....	4
Şekil 2.5. Altı imin taşıyan organofosfazenlerin koordinasyon bileşiği.....	4
Şekil 4.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen sentez tepkimesi.....	8
Şekil 4.2. Bileşik L'nin FTIR spektrumu.....	8
Şekil 4.3. Co koordinasyon bileşiğinin sentezi.....	9
Şekil 4.4. Co koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu.....	10
Şekil 4.5. Ligand ve Co koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	10
Şekil 4.6. Co koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar.....	11
Şekil 4.7. Ni koordinasyon bileşiğinin sentezi.....	12
Şekil 4.8. Ni koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu.....	13
Şekil 4.9. Ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	13
Şekil 4.10. Ni koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar.....	14
Şekil 4.11. Cu koordinasyon bileşiğinin sentezi.....	15
Şekil 4.12. Cu koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu.....	16
Şekil 4.13. Ligand ve Cu koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	16
Şekil 4.14. Cu koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar.....	17
Şekil 4.15. Zn koordinasyon bileşiğinin sentezi.....	18
Şekil 4.16. Zn koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu.....	19
Şekil 4.17. Ligand ve Zn koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	19
Şekil 4.18. Zn koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar.....	20
Şekil 4.19. Cd koordinasyon bileşiğinin sentezi.....	21
Şekil 4.20. Cd koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu.....	22
Şekil 4.21. Ligand ve Cd koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	22
Şekil 4.22. Cd koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar.....	23

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Ligandın Co koordinasyon bileşimine ait FTIR ve elementel analiz değerleri.....	9
Çizelge 4.2. Ligandın Ni koordinasyon bileşimine ait FTIR ve elementel analiz değerleri.....	12
Çizelge 4.3. Ligandın Cu koordinasyon bileşimine ait FTIR ve elementel analiz değerleri.....	15
Çizelge 4.4. Ligandın Zn koordinasyon bileşimine ait FTIR ve elementel analiz değerleri.....	18
Çizelge 4.5. Ligandın Cd koordinasyon bileşimine ait FTIR ve elementel analiz değerleri.....	21



SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared
mL.	Mililitre



1. GİRİŞ

Fosfor ve azotun oluşturduğu P=N yapısındaki halofosfazenler nükleofilik özellik gösteren organik bileşiklerle tepkimelerinden çok sayıda organofosfazen sentezlenmiş ve yeni organofosfazenler üretmek mümkündür. Çünkü sayılamayacak kadar çok sayıda nükleofilik organik bileşik vardır.

Organofosfazenlerin geçiş metallere koordinasyon bileşikleri azda olsa üretilmiştir. Koordinasyon bileşiği sentezlenen organofosfazen bileşiklerin yapılarında azot içeren heterosiklik organik gruplar bulunmaktadır. Bu koordinasyon bileşiklerinde koordinasyon genelde halka dışındaki gruplarda olmaktadır. Fakat bazı çalışmalarda fosfazendeki azotun da geçiş metaline bağlandığı belirtilmektedir. Geçiş metallere oluşturulan koordinasyon bileşikleri en fazla oksim, Schiff bazı, diazo, heterosiklik bileşikler ve fosfinlerden üretilmiştir.

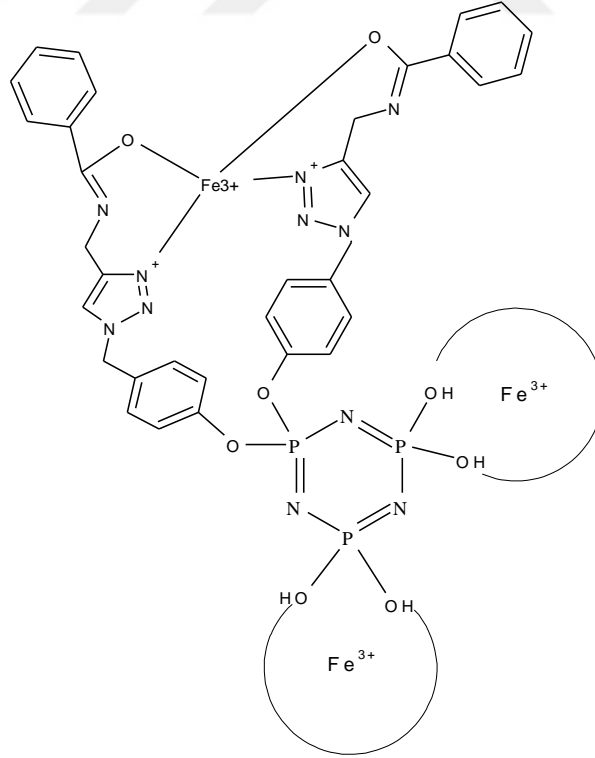
İmin taşıyan organofosfazenlerden koordinasyon bileşiği üretilmesi ile ilgili literatürde bir çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada metal olarak Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonları kullanılmıştır. İmin taşıyan organofosfazen bileşiğine belirtilen metallere altı tanesinin bağlandığı belirtilmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin çoğunda bir ve iki metal bağlı olduğu bilinir. 2'den daha fazla metal içeren koordinasyon bileşikleri organosiklotrifosfazen ve organosiklotetrafosfazen bileşiklerinden elde etmek mümkündür. Çünkü bu bileşikler altı ve sekiz koordine olabilecek gruplar bulundurulur.

Bu tez çalışmamızda, altı imin taşıyan hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen bileşiği ile Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal asetatların tepkimelerinden altı geçiş metal taşıyan organofosfazenler üretilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

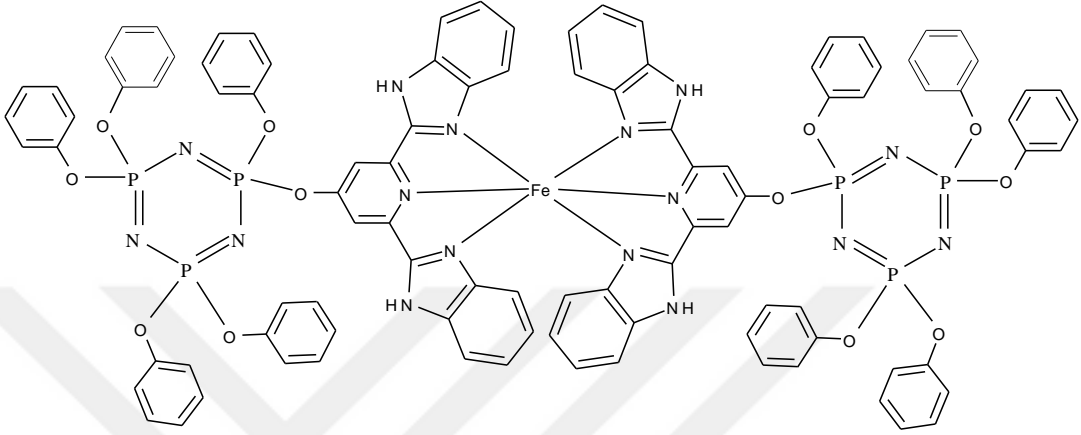
Halofosfazenler ile organik nükleofillerin nükleofilik yer değiştirme tepkimesi neticesinde organofosfazenler türetilmektedir. bu organofosfazenlerde fosfazen halkasına bağlı olan gruplarda geçiş metallere koordine olabilecek yapılar olabilir. Literatürde organofosfazenlere geçiş metallerin koordine olduğu bileşiklerin türetilmesi ile alakalı çok az sayıda çalışma vardır. Fakat, Schiff bazı, oksim, diazo, fosfin gibi organik yapıların koordinasyon bileşiklerinin sentezi hakkında sayılamayacak kadar çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda 1 veya 2 metal bağlı bileşikler türetilmiştir. Aşağıda, sentezlenen organofosfazenden elde edilen koordinasyon bileşiklerin açık yapısı görülmektedir.

Kağıt ve arkadaşları rodamın grup bağlı organosiklotrifosfazenin Fe^{3+} metali ile koordinasyon bileşiği elde edilmiştir. elde edilen koordinasyon bileşiğinde 3 Fe^{3+} metal iyonu içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.1) (Kağıt ve ark., 2014).



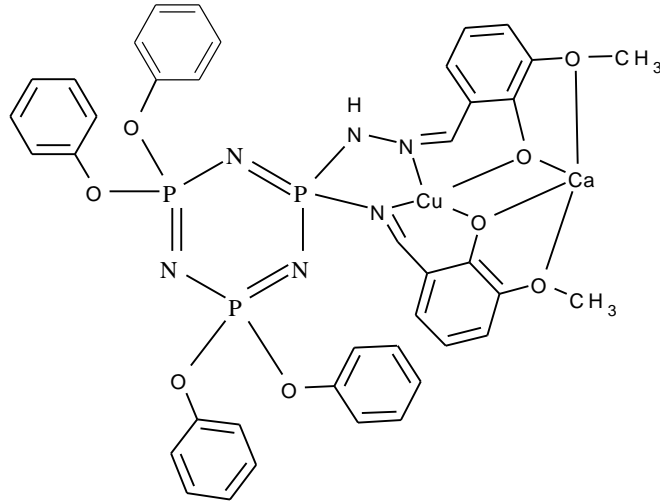
Şekil 2.1. Rodamin bağlı organofosfazenin Fe iyonu koordinasyonu

Davidson ve arkadaşları benzimidazol ve piridin gruplarını birlikte taşıyan bir organik grubun bağlı olduğu organofosfazenin Fe metali ile koordinasyon bileşiği sentezlemişlerdir. Bu bileşikte iki organofosfazen grup bir Fe metaline bağlanmaktadır (Şekil 2.2) (Davidson ve ark., 2012).



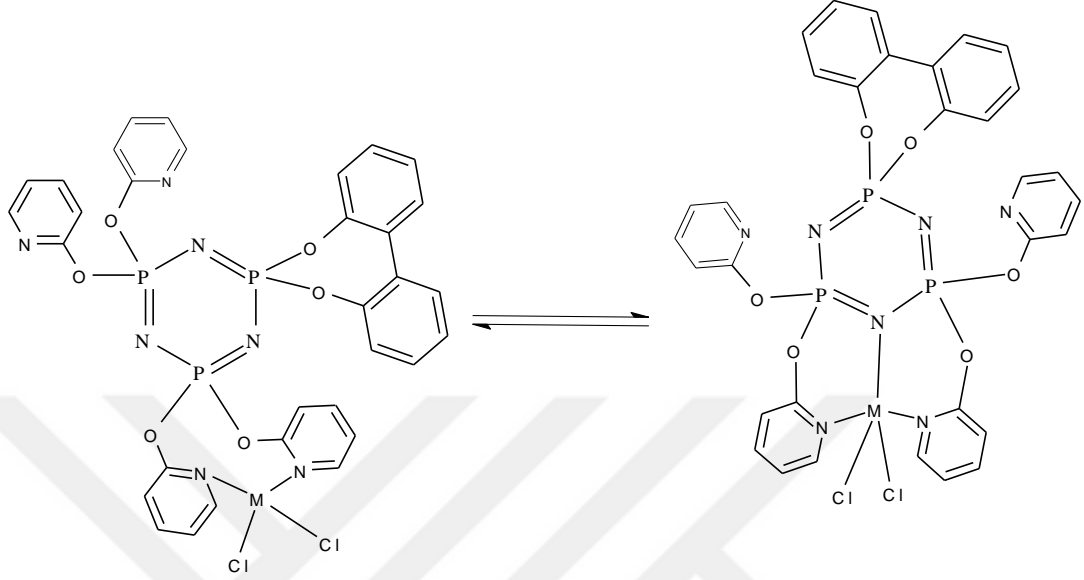
Şekil 2.2. Benzimidazol-piridin taşıyan organofosfazenin Fe metal koordinasyonu

Chandrasekhar ve arkadaşları imin taşıyan hidrazin bağlı organofosfazenlerden Cu ve Ca iyonlarının bağlandığı organofosfazenler üretmişleridir (Şekil 2.3) (Chandrasekhar ve ark., 2012).



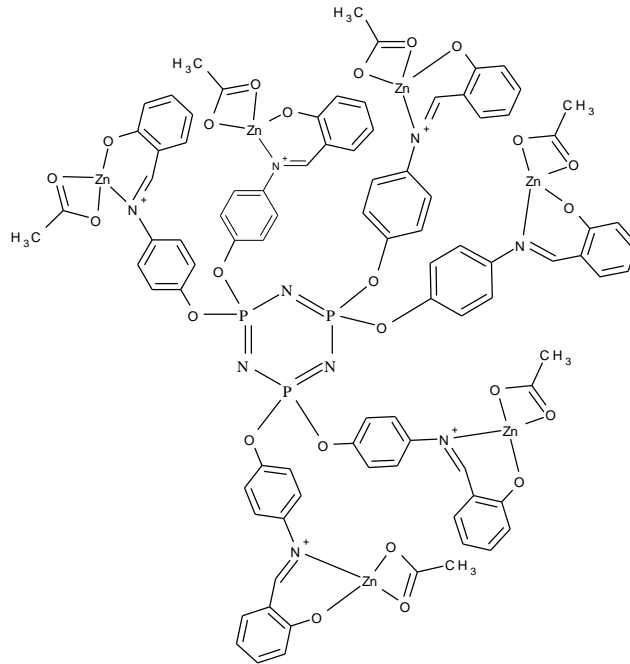
Şekil 2.3. imin taşıyan hidrazin bağlı organofosfazenlerin Cu/Ca koordinasyon bileşiği

Ainscough ve arkadaşları pridinoksi grupları taşıyan organofosfazenlerin d^{10} yapısındaki geçiş metal bileşiklerinin koordinasyon bileşikleri sentezlemiştir (Şekil 2.4) (Ainscough ve ark., 2012).



Şekil 2.4. Pridinoksi taşıyan organofosfazenlerin metal koordinasyon bileşikleri

Bertani ve arkadaşları altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenden bazı geçiş metallerle koordinasyon bileşikleri sentezlemiştir. Bu bileşiklerde altı metal taşıyan organosiklotrifosfazen olduğu belirtilmiştir (Bertani ve ark., 1989).



Şekil 2.5. Altı imin taşıyan organofosfazenlerin koordinasyon bileşiği

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

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

Hekzaklorosiklotrifosfazen(NCl_2)₃(Aldrich, %99) satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Koordinasyon bileşiklerinde $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerini kullanıldı. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen bileşiği literatürdeki gibi sentezlendi.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının analizinde Perkin Elmer FTIR-ATR ve Leco elementel analiz cihazları kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Co(II) koordinasyon bileşiğinin hazırlanması

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,398 g, 1.60 mmol) metanoldeki çözeltisine hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenin (0,25 g, 0.177 mmol) asetondaki çözeltisi ilave edildi. Karışım 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışıma metanol ilave edildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve oda şartlarında kurutuldu. yeşil renkli bir madde elde edildi.

3.2.2. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Ni(II) koordinasyon bileşiminin hazırlanması

Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (0,398 g, 1.60 mmol) metanoldeki çözeltisine hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendenin (0,25 g, 0.177 mmol) asetondaki çözeltisi ilave edildi. karışım 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışıma metanol ilave edildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve oda şartlarında kurutuldu. yeşil renkli bir madde elde edildi.

3.2.3. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Cu(II) koordinasyon bileşiminin hazırlanması

Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0,320 g, 1.60 mmol) metanoldeki çözeltisine hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendenin (0,25 g, 0.177 mmol) asetondaki çözeltisi ilave edildi. karışım 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışıma metanol ilave edildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve oda şartlarında kurutuldu. yeşil renkli bir madde elde edildi.

3.2.4. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Zn(II) koordinasyon bileşiminin hazırlanması

Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (0,351 g, 1.60 mmol) metanoldeki çözeltisine hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendenin (0,25 g, 0.177 mmol) asetondaki çözeltisi ilave edildi. karışım 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışıma metanol ilave edildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve oda şartlarında kurutuldu. yeşil renkli bir madde elde edildi.

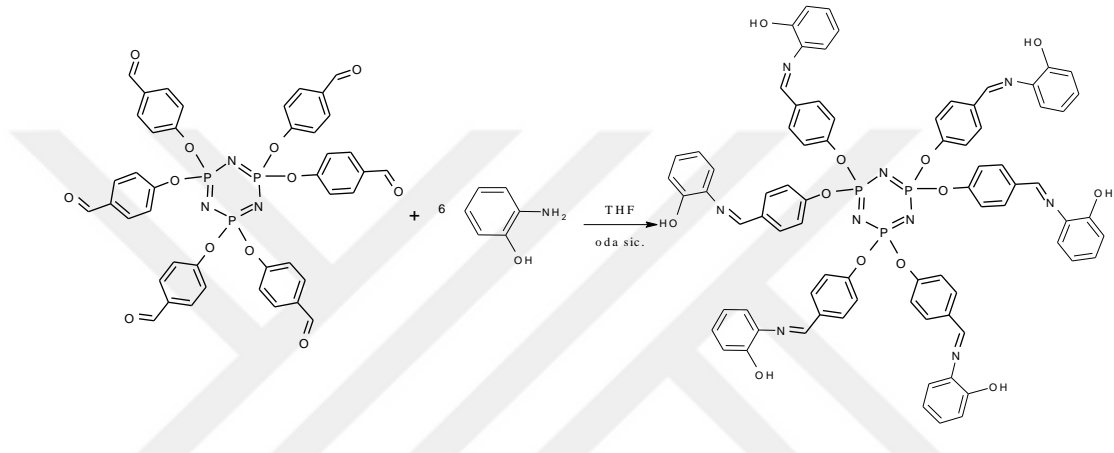
3.2.5. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenden Cd(II) koordinasyon bileşiminin hazırlanması

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,426 g, 1.60 mmol) metanoldeki çözeltisine hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenin (0,25 g, 0.177 mmol) asetondaki çözeltisi ilave edildi. karışım 24 saat oda şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra karışıma metanol ilave edildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve oda şartlarında kurutuldu. yeşil renkli bir madde elde edildi.

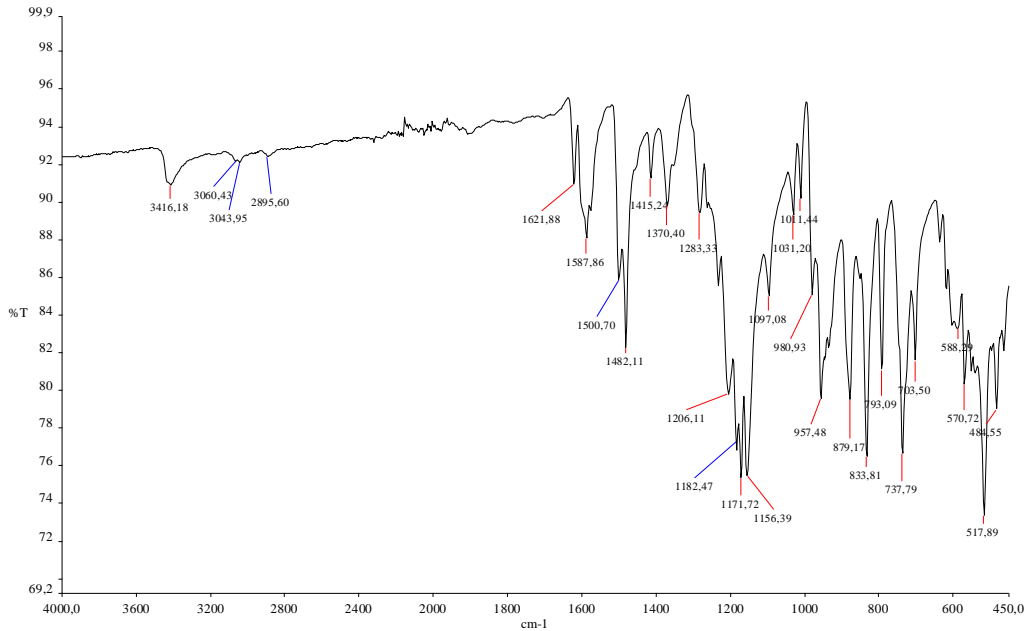
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L)

Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) bileşiği hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ile 2-hidroksianilin'in tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.1). Bileşiğin yapısı FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi.



Şekil 4.1. Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen sentez tepkimesi

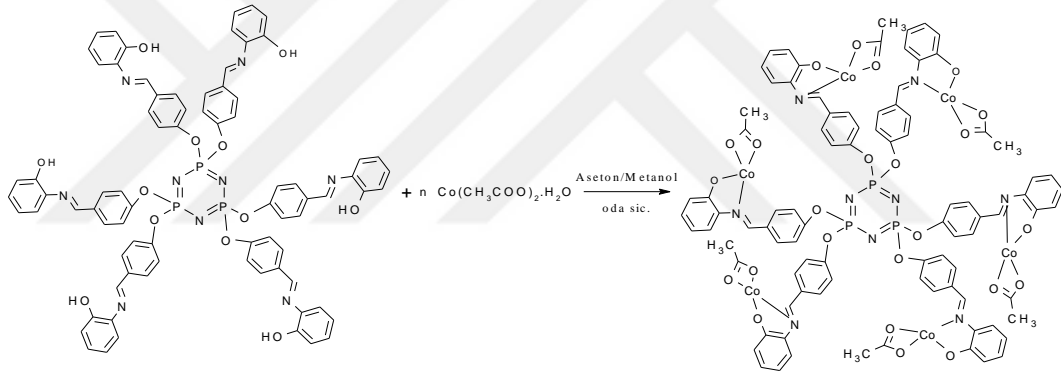


Şekil 4.2. Bileşik L'nin FTIR spektrumu

Bileşik L'nin FTIR spektrumunda yapıda karakteristik olan -OH, HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla 3416, 1622, 1206, 1183, 1172, 1156 ve 957 cm^{-1} de görülmektedir.

4.2. Co(II) Koordinasyon Bileşiği

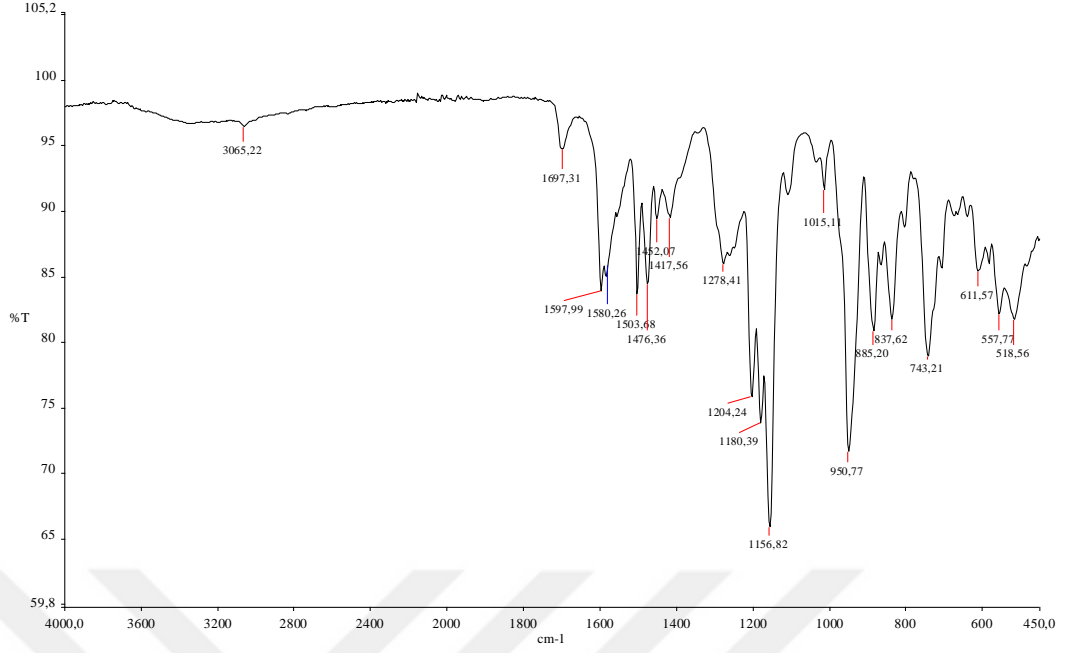
Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) ile $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan organofosfazen içeren koordinasyon bileşiği elde edildi (Şekil 4.4.). Koordinasyon bileşiği hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı bileşiğin yapısı FTIR ve elementel analiz yöntemleriyle belirlendi. Analizler neticesinde hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendeki altı imin grubunun birer Co metali bağladığı anlaşıldı.



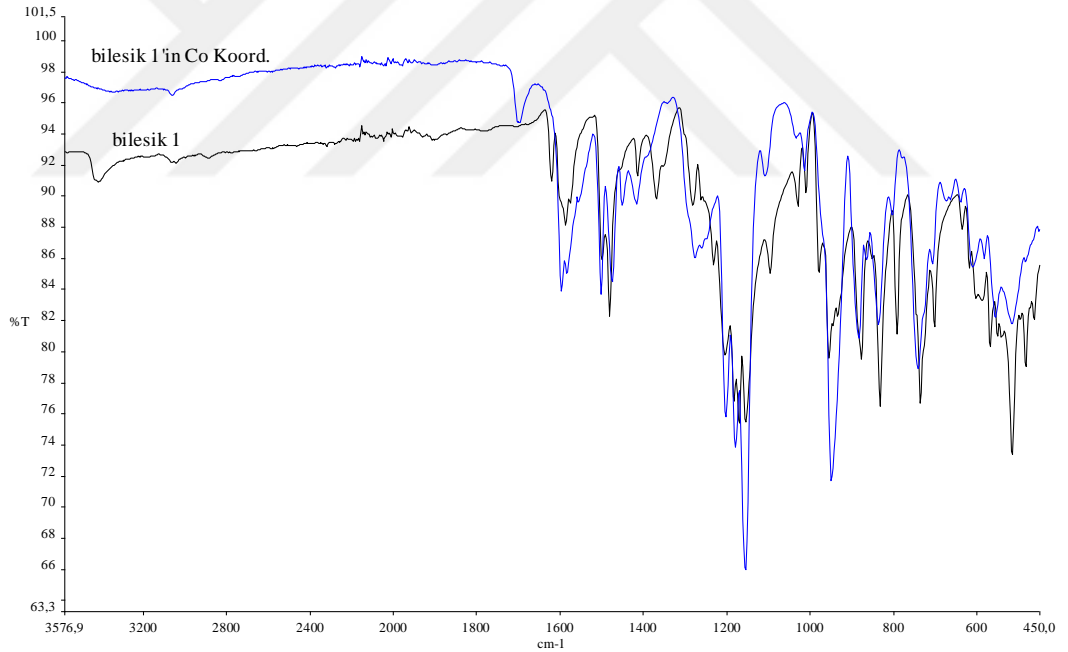
Şekil 4.3. Co koordinasyon bileşiğinin sentezi

Çizelge 4.1. Ligandın Co koordinasyon bileşiğine ait FTIR ve elementel analiz değerleri

Bileşiğin FTIR Değerleri (cm^{-1})	Elementel Analiz Sonuçları			
	Teorik Değerler		DeneySEL Değerler	
3065 C-H (arom.), 1697 C=O 1598 HC=N (Metal bağ.) 1204, 1180, 1157 P=N 951 P-OAr	%C	51.23	%C	51.27
	%H	3.44	%H	3.903
	%N	5.97	%N	6.189



Şekil 4.4. Co koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumu

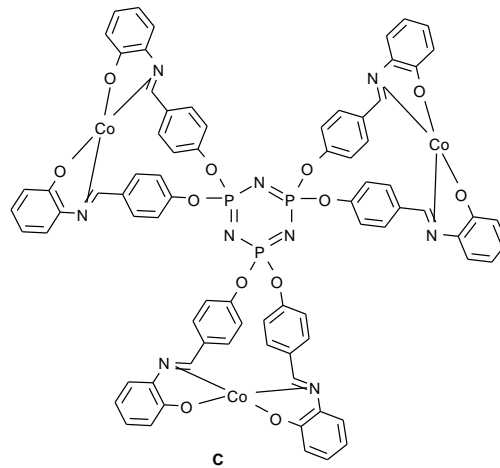
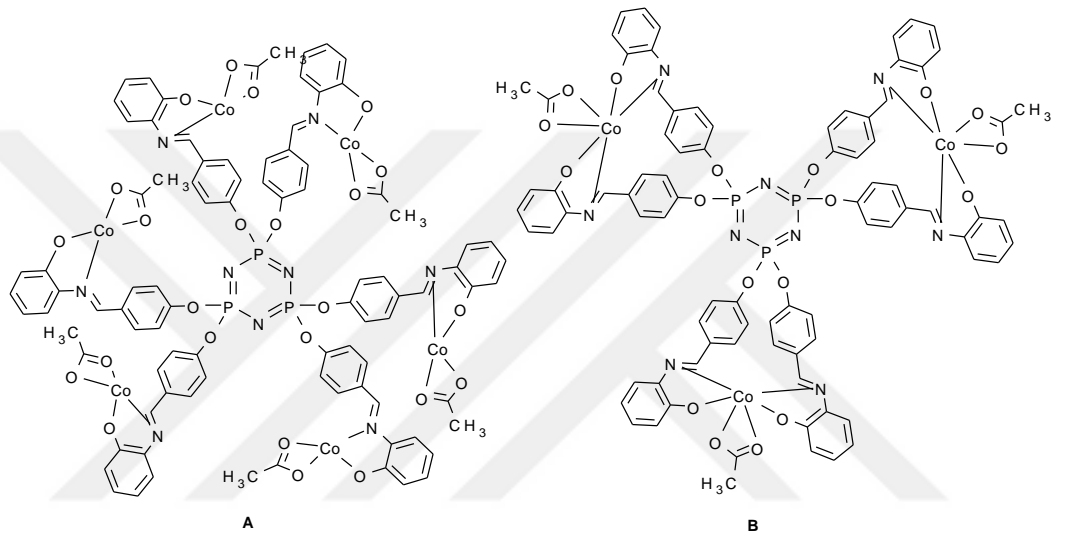


Şekil 4.5. Ligand ve Co koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları

Co koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumunda yapıya ait karakteristik olan C=O, metal bağlı HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler görüldü. Bu pikler 1697, 1598, 1204, 1180, 1157 ve 951 cm^{-1} dalga sayısında görüldü (Şekil 4.4). Şekil 4.5'de de ligand ve Co koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları ikisi aynı spektrumda

görülmektedir. Bu spektrumdan da liganddaki altı imin grubuna altı Co metalinin bağlandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında asetat grubunun da aldığı C=O pikinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ligandın spektrumunda 3416 cm^{-1} de görülen -OH pik, Co koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemektedir.

Bileşiğin FTIR sonuçlarına göre, bileşik için A, B ve C olmak üzere üç yapı önerildi. Önerilen yapılar ve torik elementel değerleri Şekil 4.6'da görülmektedir.

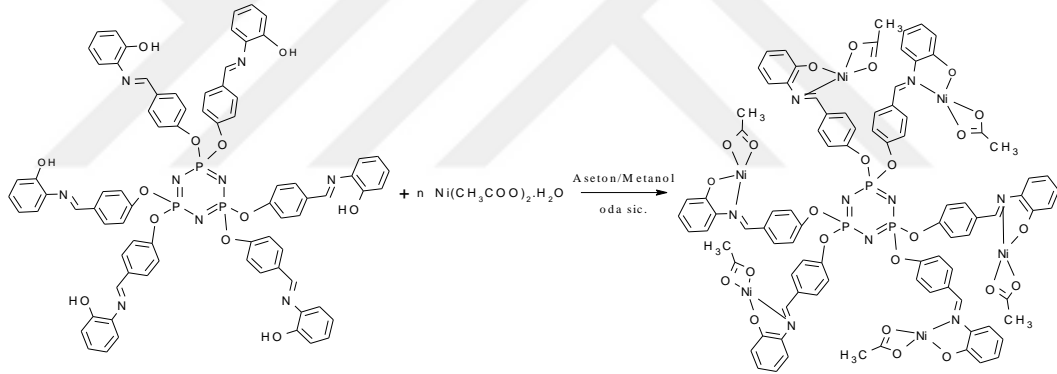


Şekil 4.6. Co koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar

Bileşik için yapılan elementel analiz ölçümlerinde %C 51,27, %H 3,903 ve %N 6,189 olarak elde edildi. Bu sonuçlara en yakın olanı A yapısıdır. Belirlenen yapıyı hem FTIR hem de elementel analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşik su da dahil olmak üzere hiçbir çözücünde çözünmemektedir.

4.3. Ni (II) Koordinasyon Bileşiği

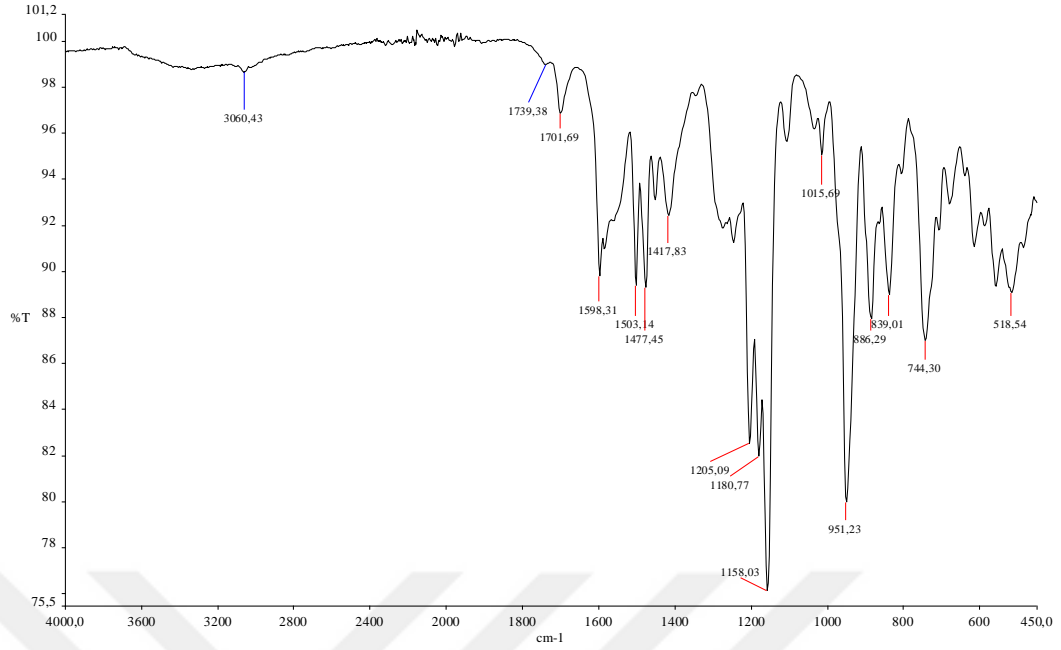
Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) ile $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ dan organofosfazen içeren koordinasyon bileşiği elde edildi (Şekil 4.7). Koordinasyon bileşiği hiçbir çözücünde çözünmediğinden dolayı bileşiğin yapısı FTIR ve elementel analiz yöntemleriyle belirlendi. Analizler neticesinde hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendeki altı imin grubunun birer Ni metali bağladığı anlaşıldı.



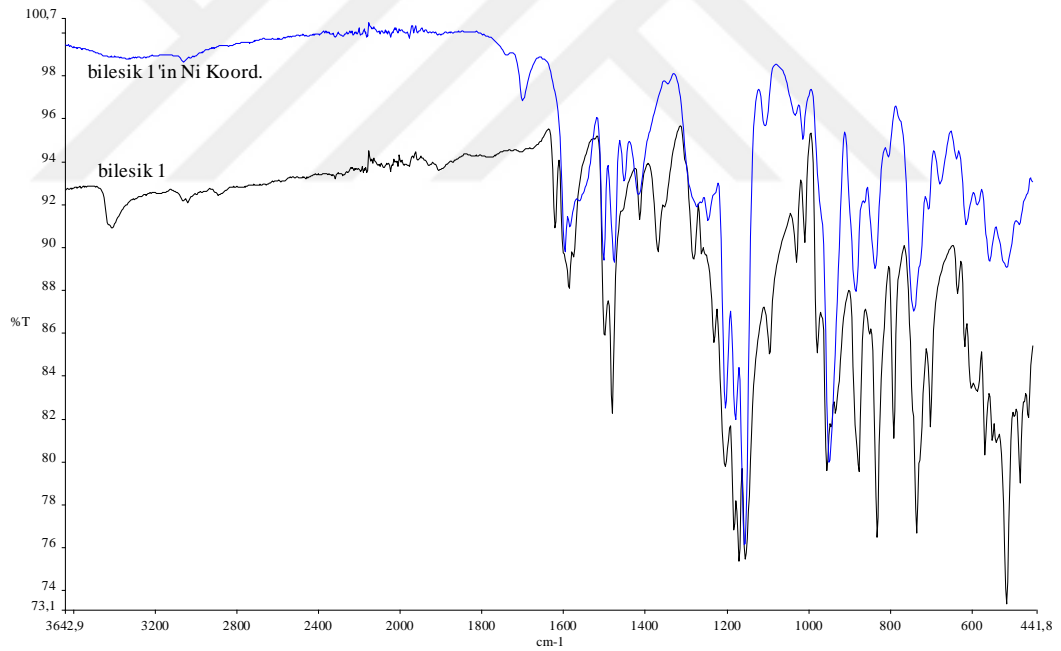
Şekil 4.7. Ni koordinasyon bileşiğinin sentezi

Çizelge 4.2. Ligandın Ni koordinasyon bileşiğine ait FTIR ve elementel analiz değerleri

Bileşiğin FTIR Değerleri (cm^{-1})	Elementel Analiz Sonuçları			
	Teorik Değerler		Deneysel Değerler	
3060 C-H (arom.), 1739 ve 1702 C=O 1598 HC=N (Metal bağ.) 1205, 1181, 1158 P=N 951 P-OAr	%C	51.26	%C	50.07
	%H	3.44	%H	4.045
	%N	5.98	%N	5.983



Şekil 4.8. Ni koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu

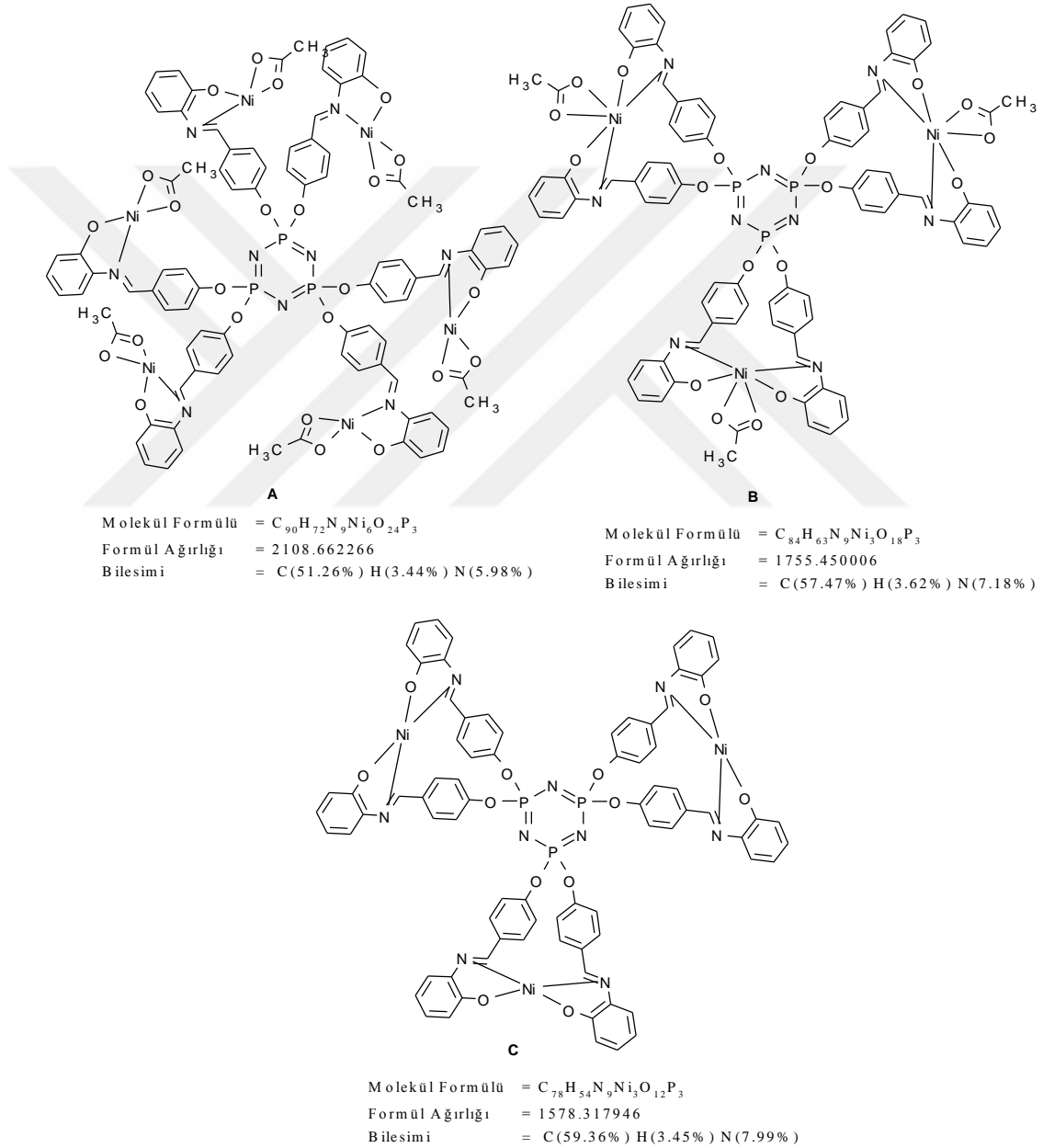


Şekil 4.9. Ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları

Ni koordinasyon bileşiğin FTIR spektrumunda yapıya ait karakteristik olan C=O, metal bağlı HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler görüldü. Bu pikler 1702, 1598, 1205, 1181, 1158 ve 951 cm^{-1} dalga sayısında görüldü (Şekil 4.8). Şekil 4.9'da da ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerin FTIR spektrumları ikisi aynı spektrumda görülmektedir. Bu spektrumdan da liganddaki altı imin grubuna altı Ni metalinin

bağlandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında asetat grubunun da aldığı C=O pikinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ligandın spektrumunda 3416 cm^{-1} de görülen -OH pik, Ni koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemektedir.

Bileşiğin FTIR sonuçlarına göre, bileşik için A, B ve C olmak üzere üç yapı önerildi. Önerilen yapılar ve torik elementel değerleri Şekil 4.10'da görülmektedir.

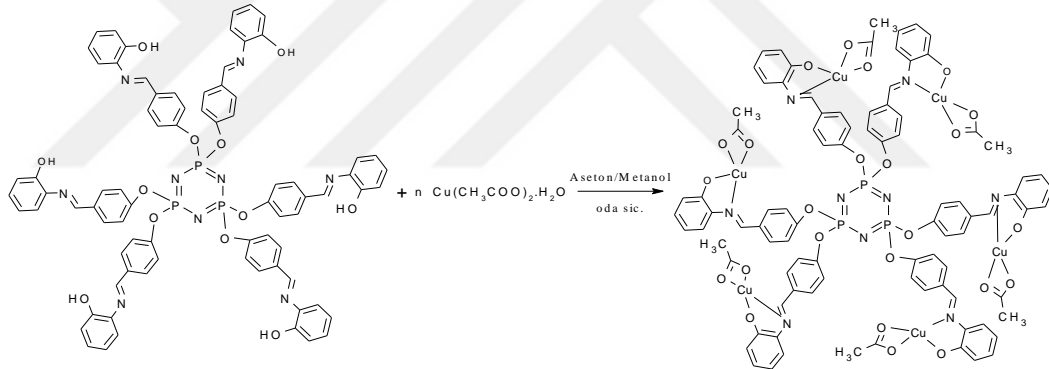


Şekil 4.10. Ni koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar

Bileşik için yapılan elementel analiz ölçümlerinde %C 50,07, %H 4,045 ve %N 5,983 olarak elde edildi. Bu sonuçlara en yakın olanı A yapısıdır. Belirlenen yapıyı hem FTIR hem de elementel analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşik su da dahil olmak üzere hiçbir çözücüde çözünmemektedir.

4.3. Cu(II) Koordinasyon Bileşiği

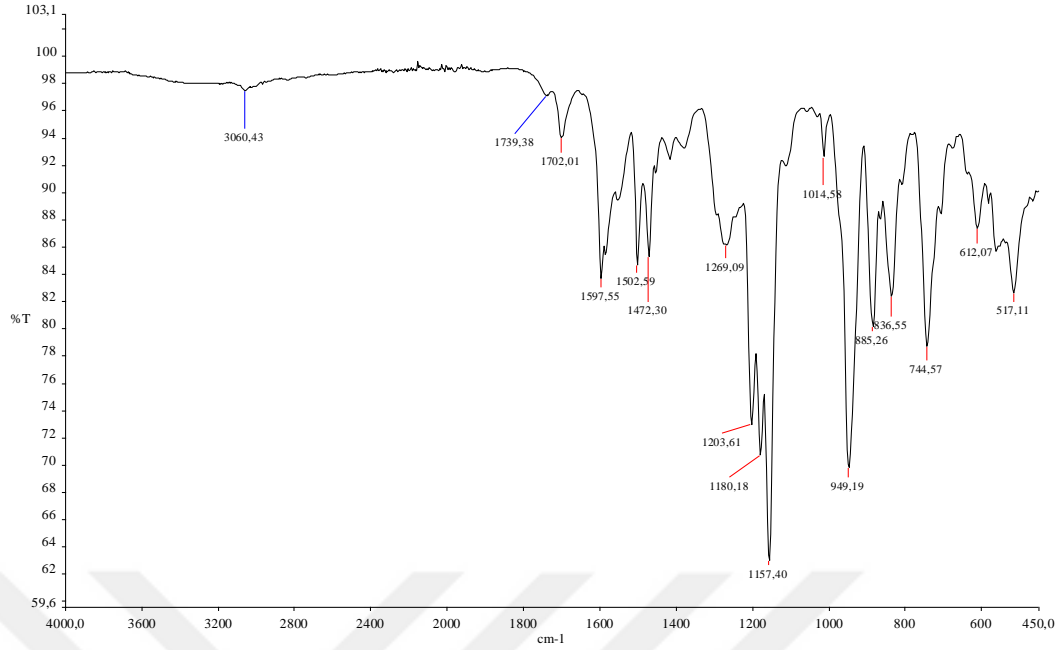
Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) ile $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan organofosfazen içeren koordinasyon bileşiği elde edildi (Şekil 4.11). Koordinasyon bileşiği hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı bileşiğin yapısı FTIR ve elementel analiz yöntemleriyle belirlendi. Analizler neticesinde hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendeki altı imin grubunun birer Cu metali bağladığı anlaşıldı.



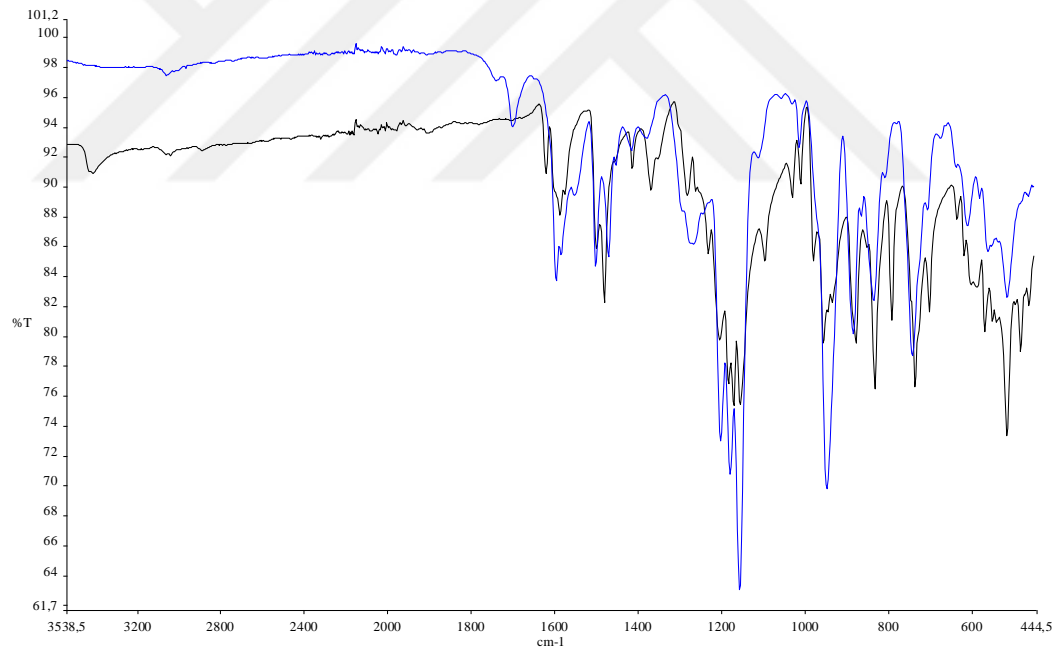
Şekil 4.11. Cu koordinasyon bileşiğinin sentezi

Çizelge 4.3. Ligandın Cu koordinasyon bileşiğine ait FTIR ve elementel analiz değerleri

Bileşiğin FTIR Değerleri (cm^{-1})	Elementel Analiz Sonuçları			
	Teorik Değerler		Deneysel Değerler	
3060 C-H (arom.), 1739 ve 1702 C=O 1598 HC=N (Metal bağ.) 1204, 1180, 1157 P=N 949 P-OAr	%C	50.56	%C	53.79
	%H	3.39	%H	3.694
	%N	5.90	%N	6.860



Şekil 4.12. Cu koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumu

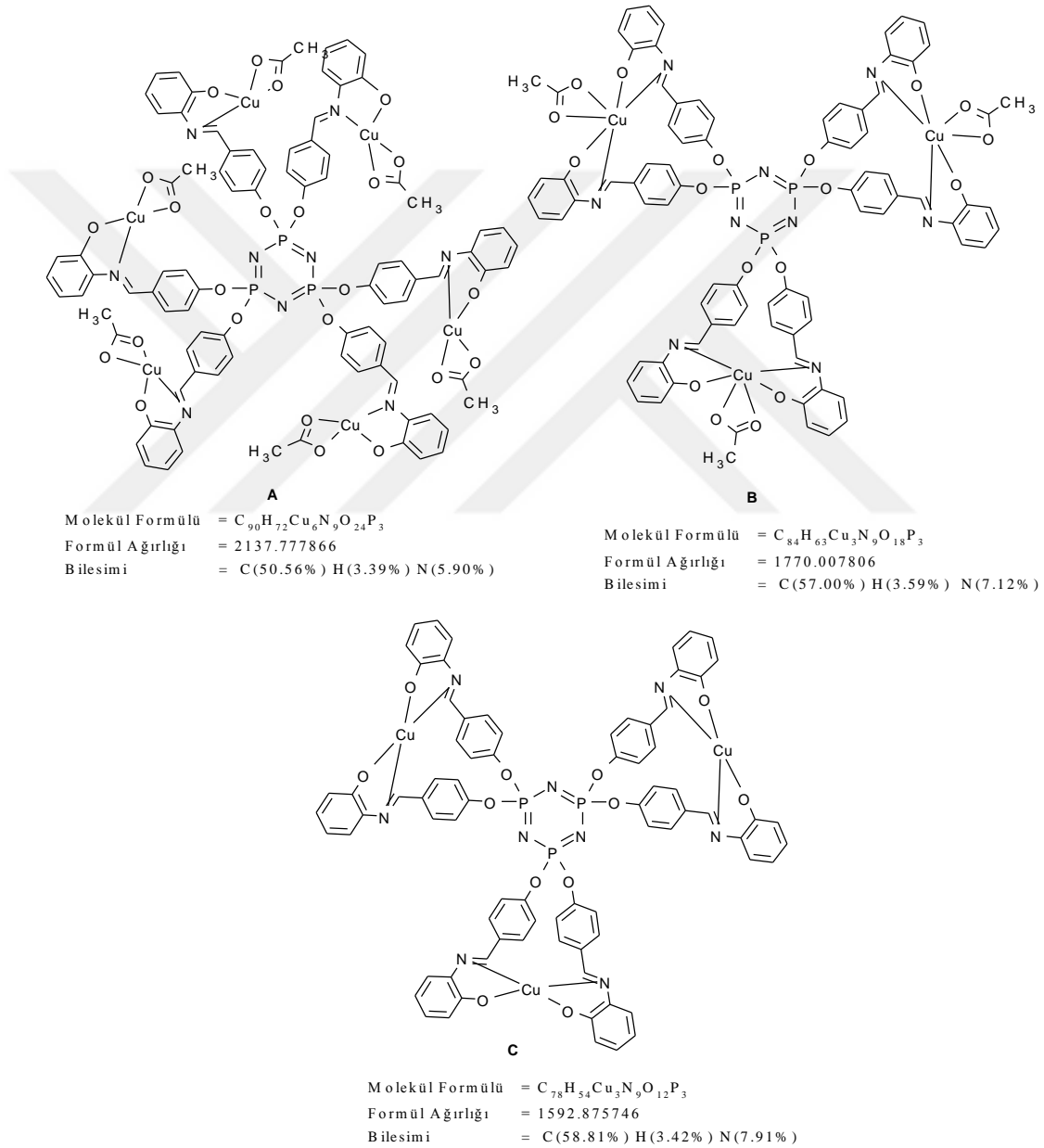


Şekil 4.13. Ligand ve Cu koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları

Cu koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumunda yapıya ait karakteristik olan C=O, metal bağlı HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler görüldü. Bu pikler 1702, 1598, 1205, 1181, 1158 ve 951 cm^{-1} dalga sayısında görüldü (Şekil 4.8). Şekil 4.9'da da ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları ikisi aynı spektrumda görülmektedir. Bu spektrumdan da liganddaki altı imin grubuna altı Ni metalinin

bağlandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında asetat grubunun da aldığı C=O pikinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ligandın spektrumunda 3416 cm^{-1} de görülen -OH pik, Ni koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemektedir.

Bileşiğin FTIR sonuçlarına göre, bileşik için A, B ve C olmak üzere üç yapı önerildi. Önerilen yapılar ve torik elementel değerleri Şekil 4.14’de görülmektedir.

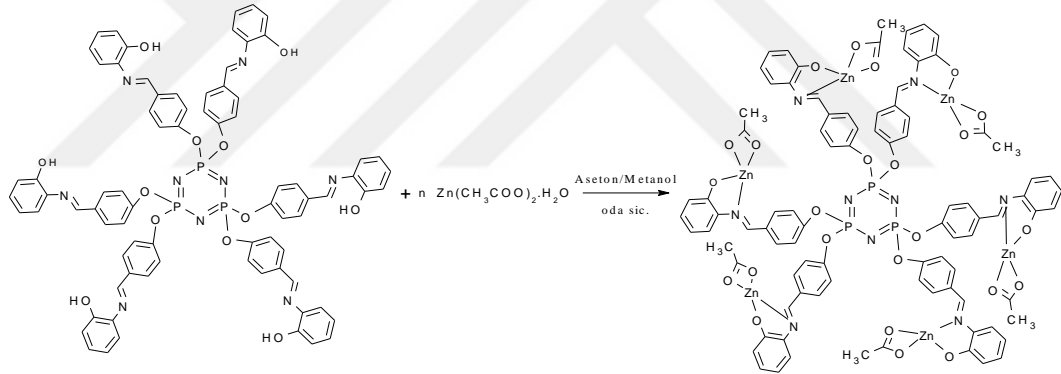


Şekil 4.14. Cu koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar

Bileşik için yapılan elementel analiz ölçümlerinde %C 53,79, %H 3,694ve %N 6,860 olarak elde edildi. Bu sonuçlara en yakın olanı A yapısıdır. Belirlenen yapıyı hem FTIR hem de elementel analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşik su da dahil olmak üzere hiçbir çözücünde çözünmemektedir.

4.4. Zn(II) Koordinasyon Bileşiği

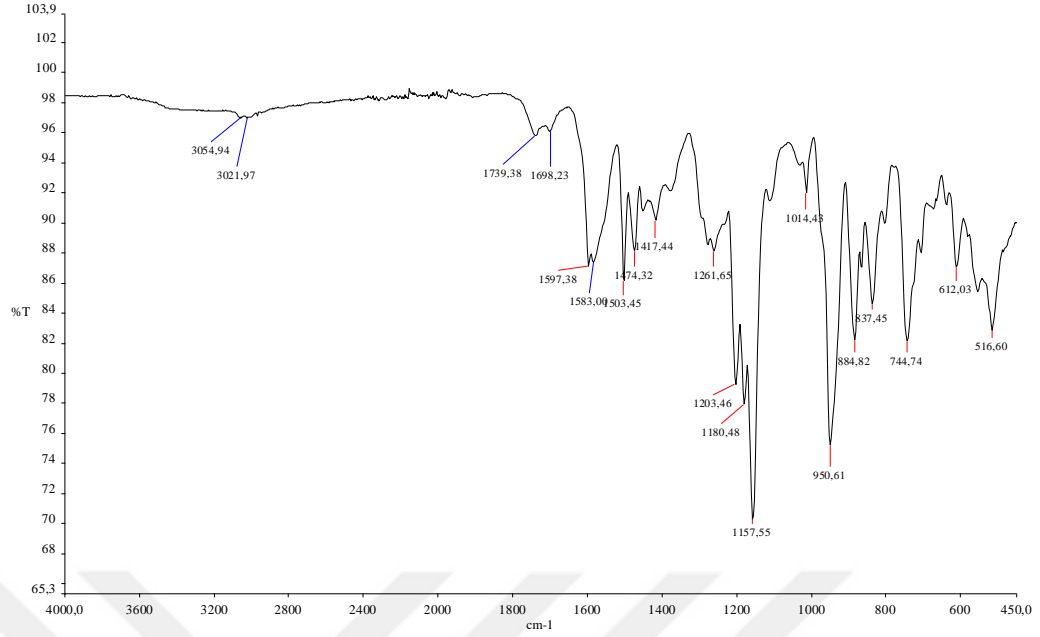
Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) ile $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dan organofosfazen içeren koordinasyon bileşiği elde edildi (Şekil 4.15). Koordinasyon bileşiği hiçbir çözücünde çözünmediğinden dolayı bileşiğin yapısı FTIR ve elementel analiz yöntemleriyle belirlendi. Analizler neticesinde hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendeki altı imin grubunun birer Zn metali bağladığı anlaşıldı.



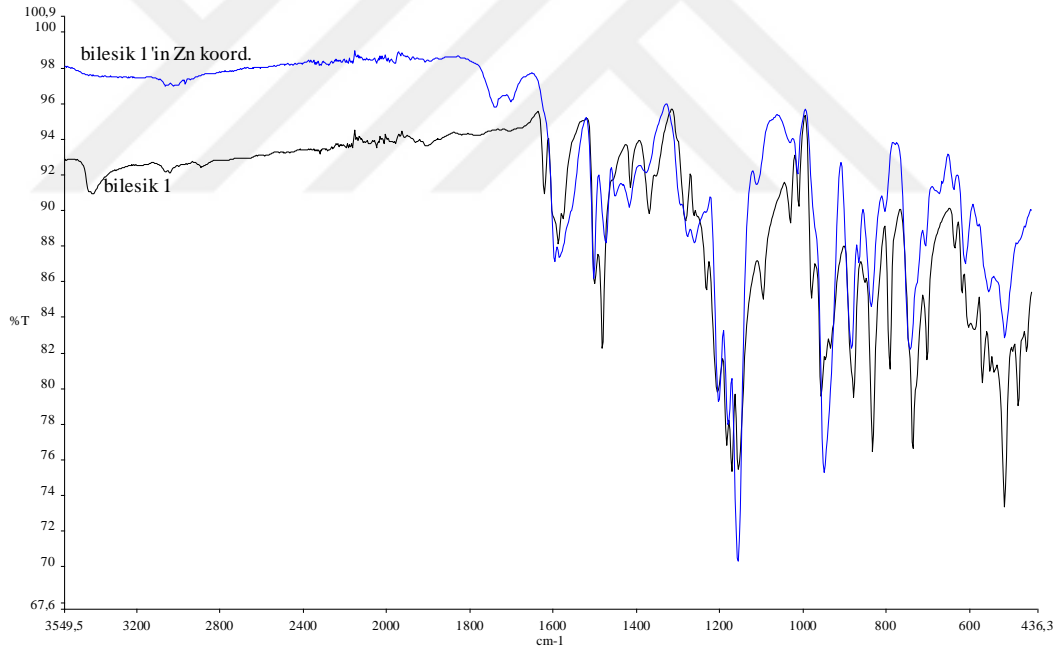
Şekil 4.15. Zn koordinasyon bileşiğinin sentezi

Çizelge 4.4. Ligandın Zn koordinasyon bileşiğine ait FTIR ve elementel analiz değerleri

Bileşiğin FTIR Değerleri (cm^{-1})	Elementel Analiz Sonuçları			
	Teorik Değerler		Deneysel Değerler	
3054 C-H (arom.), 1739 ve 1698 C=O 1597 HC=N (Metal bağ.) 1203, 1180, 1157 P=N 951 P-OAr	%C	50.30	%C	50.26
	%H	3.38	%H	3.873
	%N	5.87	%N	5.654



Şekil 4.16. Zn koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu

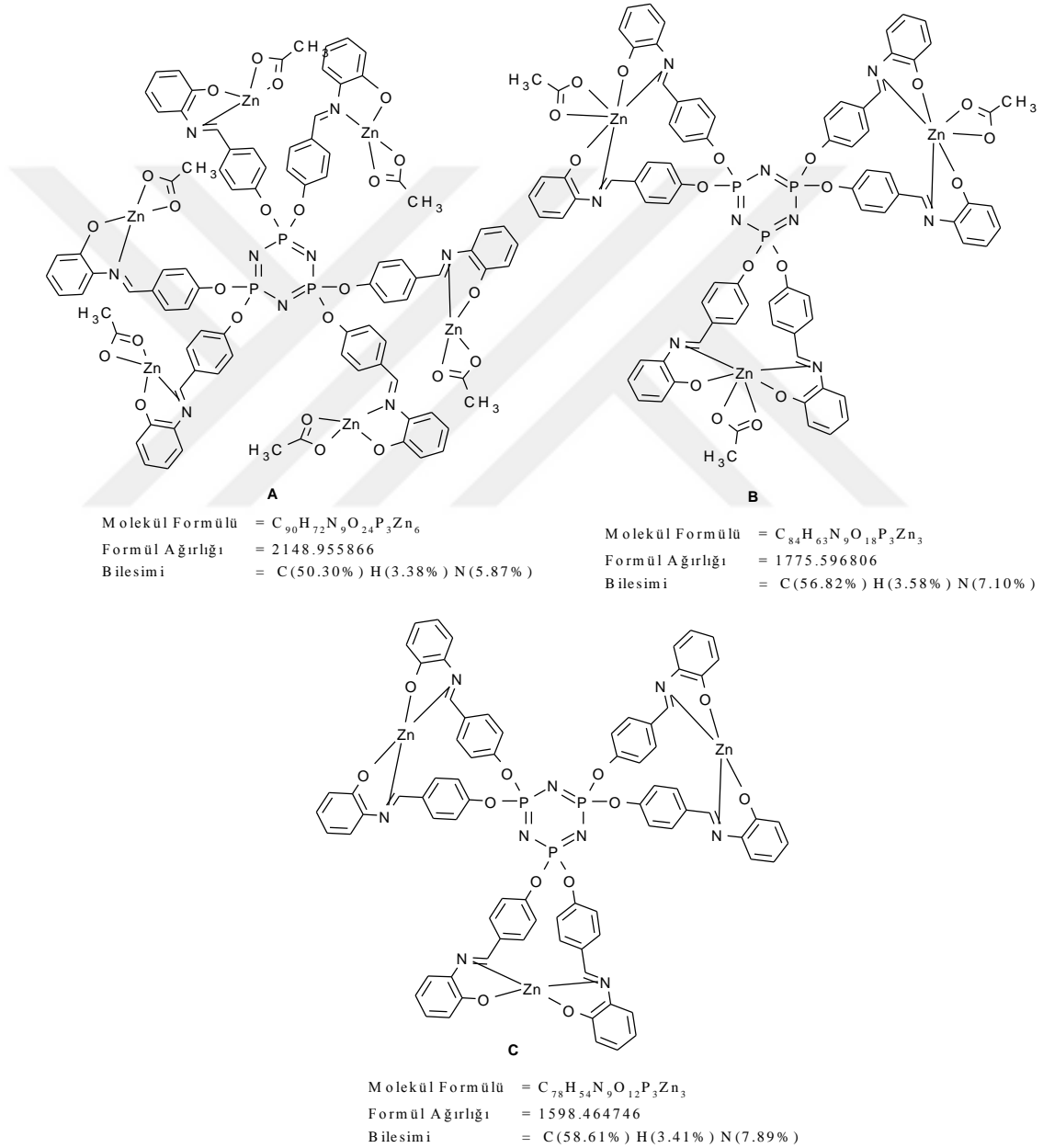


Şekil 4.17. Ligand ve Zn koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları

Zn koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda yapıya ait karakteristik olan C=O, metal bağlı HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler görüldü. Bu pikler 1698, 1597, 1203, 1180, 1157 ve 951 cm^{-1} dalga sayısında görüldü (Şekil 4.16). Şekil 4.17'de de ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları ikisi aynı spektrumda görülmektedir. Bu spektrumdan da liganddaki altı imin grubuna altı Zn

metalinin bağlandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında asetat grubunun da aldığı C=O pikinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ligandın spektrumunda 3416 cm^{-1} de görülen -OH pik, Zn koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemektedir.

Bileşiğin FTIR sonuçlarına göre, bileşik için A, B ve C olmak üzere üç yapı önerildi. Önerilen yapılar ve torik elementel değerleri Şekil 4.18’de görülmektedir.

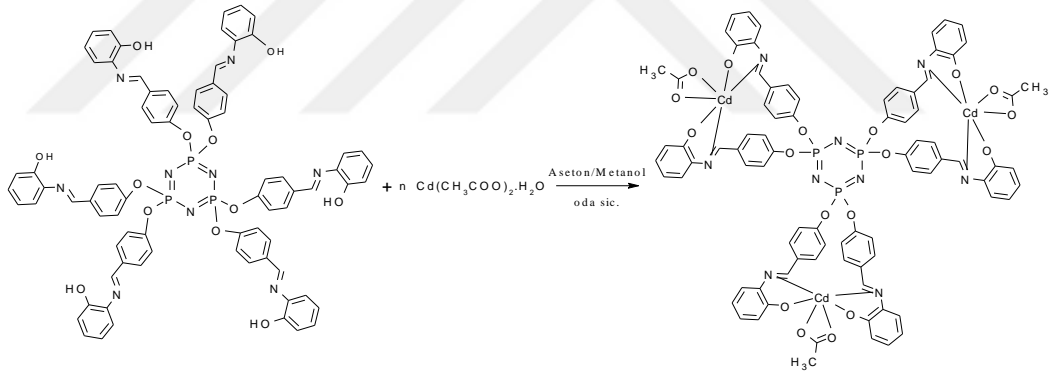


Şekil 4.18. Zn koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar

Bileşik için yapılan elementel analiz ölçümlerinde %C 50,26, %H 3,873ve %N 5,654 olarak elde edildi. Bu sonuçlara en yakın olanı A yapısıdır. Belirlenen yapıyı hem FTIR hem de elementel analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşik su da dahil olmak üzere hiçbir çözücünde çözünmemektedir.

4.5. Cd(II) Koordinasyon Bileşiği

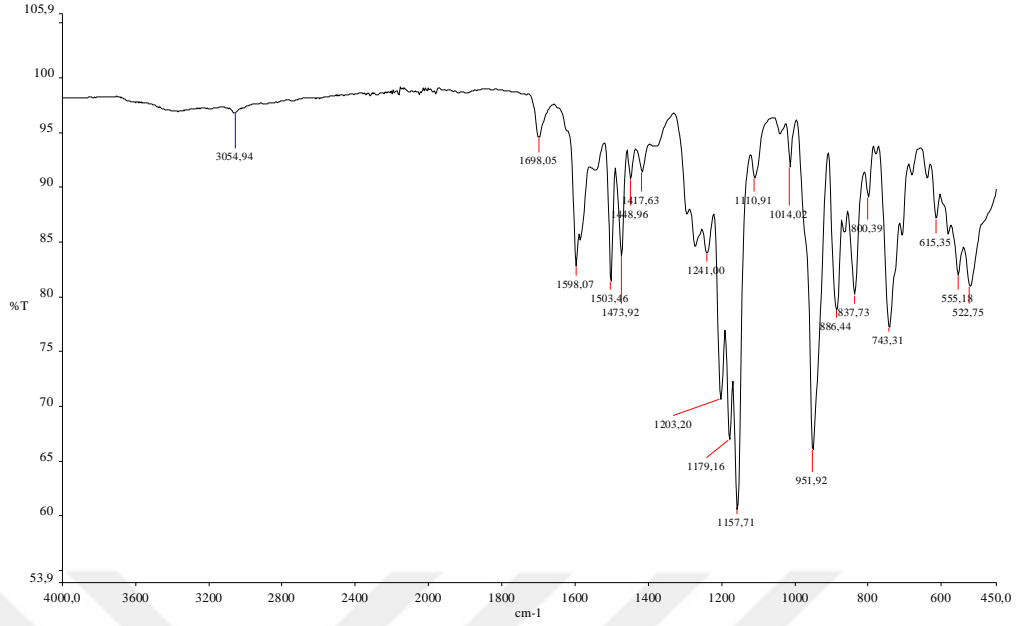
Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen(L) ile $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan organofosfazen içeren koordinasyon bileşiği elde edildi (Şekil 4.19). Koordinasyon bileşiği hiçbir çözücünde çözünmediğinden dolayı bileşiğin yapısı FTIR ve elementel analiz yöntemleriyle belirlendi. Analizler neticesinde hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazendeki altı imin grubuna üç Cd metali bağladığı anlaşıldı. Yani her bir fosfordaki imin grupları birer Cd metali bağlamıştır.



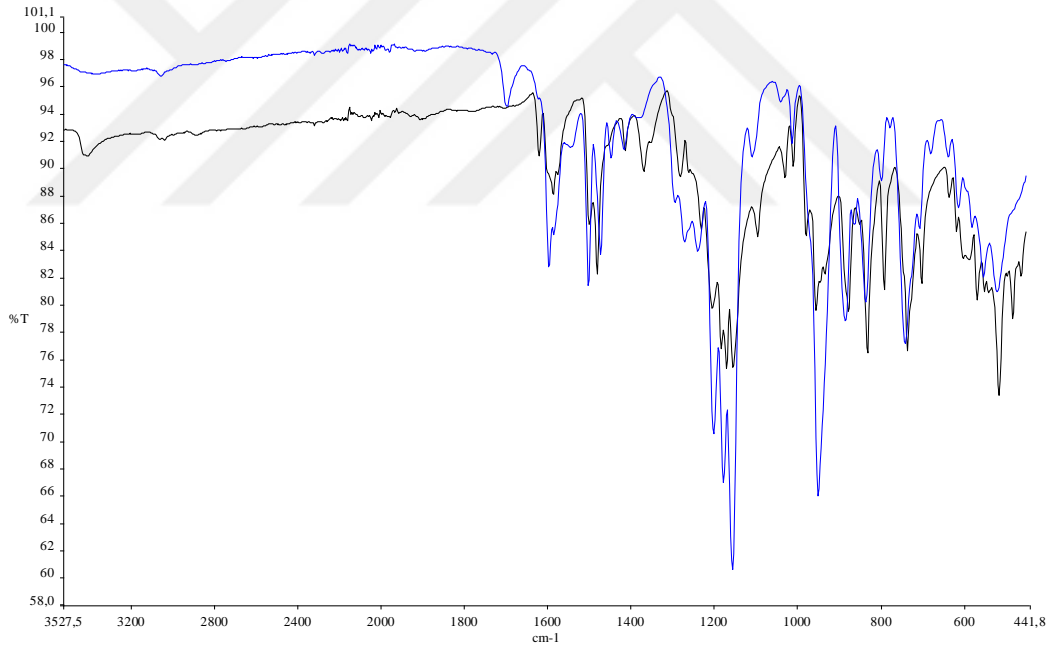
Şekil 4.19. Cd koordinasyon bileşiğinin sentezi

Çizelge 4.5. Ligandın Cd koordinasyon bileşiğine ait FTIR ve elementel analiz değerleri

Bileşiğin FTIR Değerleri (cm^{-1})	Elementel Analiz Sonuçları			
	Teorik Değerler		Deneysel Değerler	
3054 C-H (arom.), 1739 ve 1698 C=O 1597 HC=N (Metal bağ.) 1203, 1180, 1157 P=N 951 P-OAr	%C	52.64	%C	53.17
	%H	3.31	%H	3.647
	%N	6.58	%N	6.510



Şekil 4.20. Cd koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumu

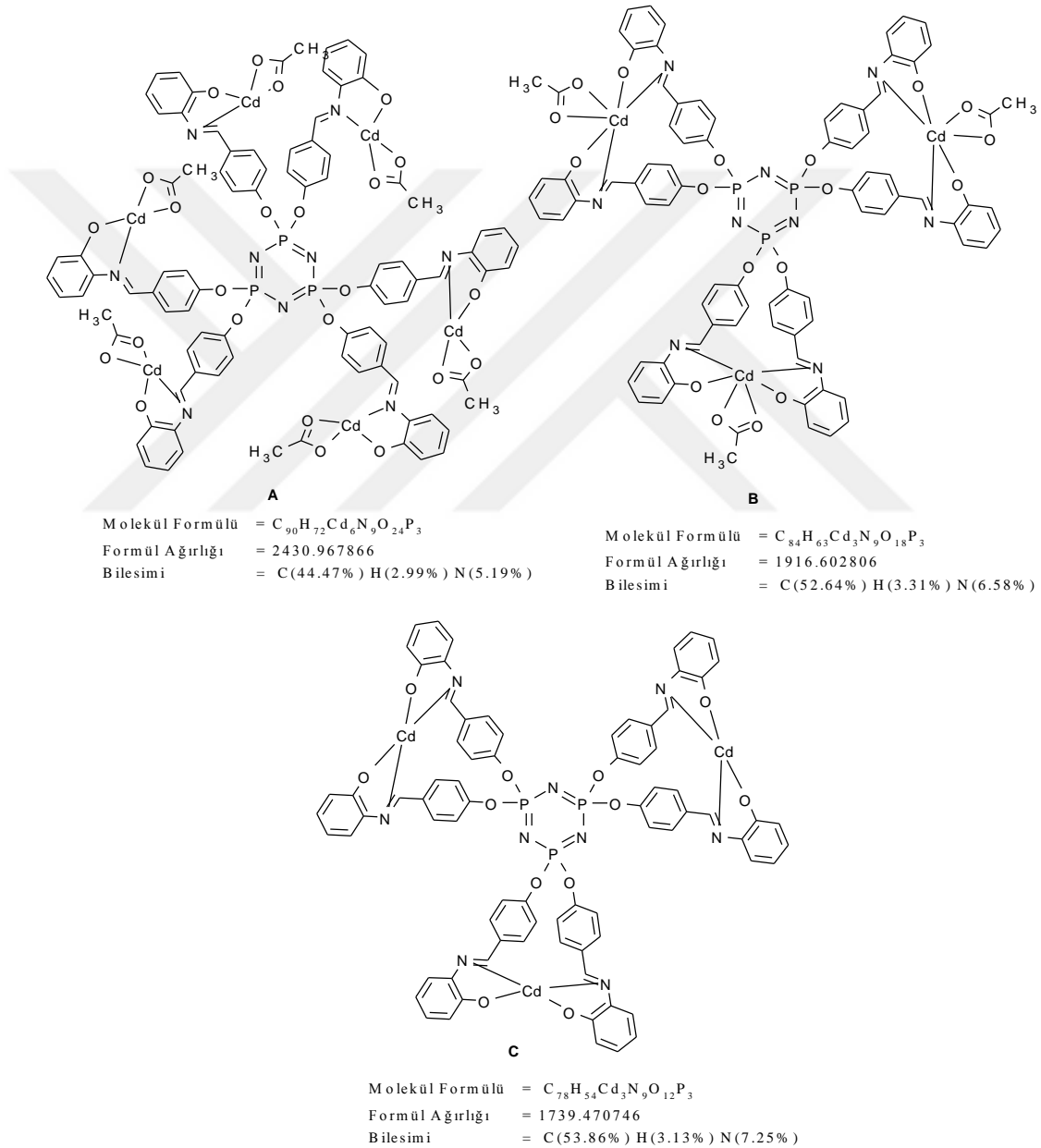


Şekil 4.21. Ligand ve Cd koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları

Cd koordinasyon bileşiminin FTIR spektrumunda yapıya ait karakteristik olan C=O, metal bağlı HC=N, P=N ve P-OAr bağlarına ait pikler görüldü. Bu pikler 1698, 1597, 1203, 1180, 1157 ve 951 cm^{-1} dalga sayısında görüldü (Şekil 4.20). Şekil 4.21'de de ligand ve Ni koordinasyon bileşiklerinin FTIR spektrumları ikisi aynı spektrumda görülmektedir. Bu spektrumdan da liganddaki altı imin grubuna altı Zn

metalinin bağlandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin yapısında asetat grubunun da aldığı C=O pikinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ligandın spektrumunda 3416 cm^{-1} de görülen -OH pik, Cd koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemektedir.

Bileşiğin FTIR sonuçlarına göre, bileşik için A, B ve C olmak üzere üç yapı önerildi. Önerilen yapılar ve torik elementel değerleri Şekil 4.18’de görülmektedir.



Şekil 4.22. Cd koordinasyon bileşiği için önerilen yapılar

Bileşik için yapılan elementel analiz ölçümlerinde ölçümlerinde %C 53,17, %H 3,647ve %N 6,510 olarak elde edildi. Bu sonuçlara en yakın olanı B yapısıdır. Belirlenen yapıyı hem FTIR hem de elementel analiz sonuçları desteklemektedir. Bileşik su da dahil olmak üzere hiçbir çözücüde çözünmemektedir.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazenin geçiş metallere olan Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturuldu. Bütün koordinasyon bileşiklerinde iminlerin hepsinin metale bağlandığı ve metale asetatın da bağlandığı görüldü.

Hekza(4-(2-hidroksi-fenilminometil)fenoksi)siklotrifosfazen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarından altı tane bağlar iken Cd(II) metal iyonundan 3 tane bağladığı elementel analiz sonucundan anlaşıldı.

Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenlerin bazı metallere altı, bazı metallere üç tane bağlayacağı sonucuna varıldı. Bu tür organofosfazenlere bağlanan metal sayısının metalin iyon çapıyla değişeceği görülmektedir.

Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından bir diğeri de altı metal bağlı bileşiklerin sentezidir. Literatürdeki koordinasyon bileşiklerinde organofosfazen dışındaki başka bir bileşiğin altı metal bağladığı yok veya bir kaç tanedir.

KAYNAKLAR

- KAGIT, R., YILDIRIM, M., OZAY, O., YESILOT, S., AND OZAY, H., 2014. Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe³⁺ Ions. *Inorg. Chem.*, 53:2144–215.
- AINSCOUGH, E. W., BRODIE, A. M., EDWARDS, P. J. B., JAMESON, G. B., OTTER, C. A., AND KIRK, S., 2012. Zinc, Cadmium, and Mercury Complexes of a Pyridyloxy-Substituted Cyclotriphosphazene: Syntheses, Structures, and Fluxional Behavior. *Inorg. Chem.*, 51:10884–10892.
- CHANDRASEKHAR, V., SENAPATI, T., DEY, A., DAS, S., KALISZ, M., and CLÉRAC, R., 2012. Cyclo- and Carbophosphazene-Supported Ligands for the Assembly of Heterometallic (Cu²⁺/Ca²⁺, Cu²⁺/Dy³⁺, Cu²⁺/Tb³⁺) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Inorg. Chem.*, 51:2031–2038.
- BERTANI, R., FACCHIN, G., GLERIA, M. 1989. Organometallic and coordination chemistry on phosphazene part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) complexes on Schiff base-containing cyclophosphazene. *Inorganica Chimica Acta* 165:73-82.
- DAVIDSON, R. J., AINSCOUGH, E. W., BRODIE, A. M., JAMESON, G. B., ATERLAND, M. R., MOUBARAKI, B., MURRAY, K. S., GORDON, K. C., HORVATH, R., JAMESON, G. N.L., 2012. An iron(II) spin crossover grafted cyclotriphosphazene. *Polyhedron*, 55:37–44.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nagihan HAYRIKUŞ
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi :
Telefon :
e-Mail :

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	
Üniversite	:	
Yüksek Lisans	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya