

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE 1-FORMİL-2-NAFTOLÜN  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> VARLIĞINDAKİ TEPKİMEYİNDEN  
ORGANOSİKLOTRİFOSFAZEN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ**

**Burcu TAŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**

2015

Doç. Dr. Fatih ASLAN danýþmanlýðýnda Burcu TAB'ýn hazýrladýðý "**Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-Formil-2-Naftolün K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Varlýðýndaki Tepkimesinden Organosiklotrifosfazen Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi**" konulu çalyþma 28/11/2014 tarihinde aþaðýdaki jüri tarafýndan oy birliði ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalýnda YÜKSEK LÝSANS TEZÝ olarak kabul edilmiþtir.

Ýmza

Danýþman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

.....

Üye : Prof. Dr. Hasan TÜRKMEN

.....

Üye : Doç. Dr. Ali Ýhsan ÖZTÜRK

.....

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalýnda Yapýldýðýný ve Enstitümüzün Kurallarýna Göre Düzenlendiðini Onaylarým.**

**Prof. Dr. Sinan UYANIK**  
Enstitü Müdürü

**Bu çalyþma HÜBAK tarafýndan desteklenmiþtir.**  
**Proje No: 13022**

**Not:** Bu tezde kullanýlan özgün ve baþka kaynaktan yapýlan bildiriþlerin, çizelge, þekil ve fotoðraflarý kaynak gösterilmeden kullanýmý, 5846 sayýlý Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÝÇÝNDEKÝLER

	<b>Savfa No</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEPEKKÜR.....	iii
BEKÝLLER.....	iv
DÝZÝNÝ.....	vi
ÇÝZELGELER.....	vi
DÝZÝNÝ.....	vii
SÝMGELER.....	vii
DÝZÝNÝ.....	vii
1.....	1
GÝRÝP.....	1
2.....	1
ÇALIPMALAR.....	3
2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması.....	3
2.2. Formil Taþýyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimleri.....	4
2.3. Ýmin Taþýyan Organofosfazenler.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal.....	8
3.1.1. Kullanýlan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler.....	8
3.1.2. Kullanýlan Cihazlar.....	9
3.2. Yöntem.....	8
3.2.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin (2) sentezi.....	8
3.2.2. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin(2) fotofiziksel analizi.....	9
4. ARAÞTIRMA BULGULARI ve TARTIÞMA.....	10
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....	10
4.2. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2).....	11
4.3. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin(2) fotofiziksel analizi.....	14
5. SONUÇLAR.....	ve 16
ÖNERÝLER.....	17
KAYNAKLAR.....	17
ÖZGEÇMÝÞ.....	18

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HEKZAKLOROSYKLOTRİYFOSFAZEN İLE 1-FORMİL-2-NAFTOLÜN $K_2CO_3$ VARLIĞINDAKİ TEPKİMESİNDEN ORGANOSYKLOTRİYFOSFAZEN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

Burcu TAŞ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN

Yıl: 2014, Sayfa: 17

Hekzaklorosiklotrifosfazen  $[(NPCl_2)_3]$  (1) ile 1-formil-2-naftolün tepkimesi  $K_2CO_3$  varlığında oda şartlarında asetonitril çözücüsünde gerçekleştirildi. Bu tepkimeden hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen (2) %12 verimde elde edildi. Verimin düşük olmasının nedeninin teknik saflıkta olan 1-formil-2-naftolün safsızlık içermesindenir. Teknik saflıkta olan 1-formil-2-naftol saflaştırma işlemi uygulandığında daha yüksek verimde hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen elde edilecektir. Tepkimede Ar veya  $N_2$  gazı kullanılmadı. Bileşik 2'nin yapısı NMR ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ), IR ve elementel analiz yöntemleri ile belirlendi. Analiz sonuçları bileşik için önerilen yapıyı desteklemektedir. Bileşik 2'nin fotofiziksel özellikleri oda şartlarında THF çözeltilisinde incelendi. Bileşik 2 311 nm de emisyon pik verdiğinden dolayı floresan özelliğe sahiptir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Siklotrifosfazen, organofosfazen, hekzaklorosiklotrifosfazen, floresan

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SYNTHESIS, AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES DETERMINATION OF ORGANOCYCLOTRIPHOSPHAZENE FROM THE REACTION OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH 1-FORMYL-2-NAPHTHOL IN THE PRESENCE OF $K_2CO_3$

Burcu TAŞ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN  
Year: 2014, Page: 17

Hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](**1**) were reacted with 1-formyl-2-naphthol in the presence of  $K_2CO_3$  in room conditions in acetonitrile solvent. In these reaction, hexa(1-formyl-2-naphthoxy)cyclotriphosphazene (**2**) was obtained at 12% yield. We think that compound **2** was obtained at low yield because of the use of impure 1-formyl-2-naphthol. When 1-formyl-2-naphthol was used after purification, compound **2** can be obtained in high yield. The reaction was not performed under Ar or N<sub>2</sub> gas atmosphere. The structures of the compound **2** were determined by IR and NMR spectroscopy. The results of analysis support the proposed structure. Photophysical properties of compound **2** were investigated in THF solution at room conditions. Compound **2** has fluorescent properties because compound **2** given emission peak at 311 nm.

**KEY WORDS:** Cyclotriphosphazenes, organophosphazene, hexachlorocyclotriphosphazene, fluorescence.

## **TEPEKKÜR**

Tez çalıřmamıń gerçekleştirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine tepekkür ederim.

## BEKÝLLER DÝZÝNÝ

	<b>Sayfa No</b>
Þekil 1.1. Fosfazen bileþik gruplarýn ýn yapýsý.....	1
Þekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatlarýn tepkime denklemini.....	4
Þekil 2.2. halofosfazen ile fenolün baz varlýðýndaki tepkime denklemini.....	5
Þekil 2.3. Carriedo ve arkadaþlarýn yaptýðý çalyþmada hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi.....	6
Þekil 2.4. Tümer ve ark. Çalyþmasýnda elde ettikleri bileþide ait tepkime denklemini.....	7
Þekil 2.5. Yuan ve arkadaþlarýn ýn çalyþmasýnda elde ettikleri bileþide ait tepkime Denklemini.....	7
Þekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açýk yapýsý.....	10
Þekil 4.2. 1 bileþiðinin IR spektrumu.....	10
Þekil 4.3. 1 bileþiðinin 31P NMR spektrumu.....	11
Þekil 4.4. 2'nin sentez tepkime denklemini.....	11
Þekil 4.5. 2'nin IR spektrumu.....	13
Þekil 4.6. 2'nin 1H NMR spektrumu.....	13
Þekil 4.7. 2'nin 31P NMR spektrumu.....	14

## ÇÝZELGELER DÝZÝNÝ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1. Bileşik 2'nin IR ve NMR analiz değerleri.....	12
Çizelge 4.2. Bileşik 2'nin fotofiziksel analiz değerleri.....	15

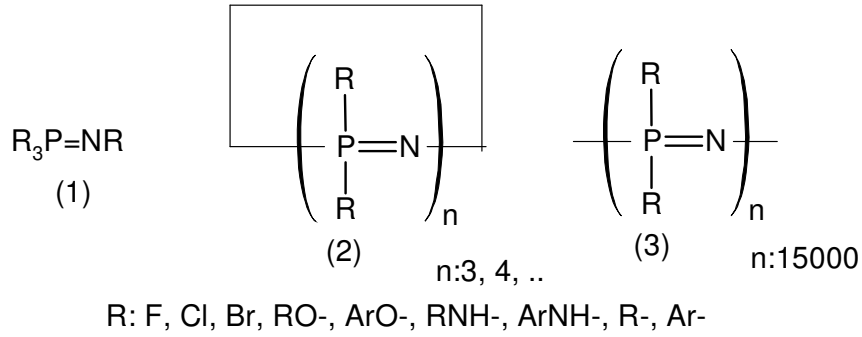


## SÝMGELER DÝZÝNÝ

g	gram
NMR	Nýklear Magnetik Rezonans
IR	Ýnfrared
mL.	Mililitre

## 1. GÝRÝP

Periyodik tabloda VA grubu elementlerinden olan azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu fosfazenler (-)<sub>3</sub>P=N- kimyasal yapıya sahiptir (Gleria ve ark., 2001). Lineer, halkalı ve poli olmak üzere üç farklı kimyasal yapıyı vardır (Đekil 1.1). Fosfazen fosforuna halojenler, çok çeşitli organik nükleofiller veya organometalik bileşikler bağlanmaktadır (Allen, 1994).



Đekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapıları

Fosfazen türlerinde  $[-N=PR_2-]$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineerlerde tekrarlayan birim sayısının bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenlerdir. Lineer fosfazenler açık ortamda hemen bozulan ve en az çalıştırma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalıştırma yapılmıştır (Aslan ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer  $[(NCl_2)_3]$  ve tetramer  $[(NCl_2)_4]$  fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılarıdır (Allcock, 1972).

Fosfazen kimyasına giriş, Liebnig ve Wöhler  $NH_4Cl$  ile  $PCl_5$  arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiminin  $(NCl_3)_2$

## **1. GÝRÝP**

### **Burcu TAP**

formülünde olduđunu, 1895 yýlýnda da Stokes halkalý yapý olduđunu bulmuđtur. Bu yýllardan günümüze kadar fosfazen kimyasý üzerinde detaylý olarak arařtırmalar yapılmýđtır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasýndaki geliřmeler üç döneme ayrýlýr (Allcock ve ark., 1987). 1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliřtirilmiřtir. 1950 de bařlayan ve 1970 li yýllarýn öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalý fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları incelenmiřtir. Bu çalıřmalarýn çođu (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ve (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileřiklerle nukleofilik yer deđiřtirme reaksiyonları etrafýnda olmuđtur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-ýřýný difraksiyonuyla fosfazenlerin yapýsý detaylý olarak incelemesi, yüksek molekül ađýrlýklý polimer kimyasýnýn geliřimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasýnýn incelemesi yapıldýđý dönemdir. Özellikle son yýllarda kullaným alanýna uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalıřmalar yođunlařmýđtır. Týpta, yanmayý geciktiren veya önleyen malzeme yapýmýnda ve mikrolitografi gibi geniř uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalıřmalarýn odaklanmasýna neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katý halde modern teknolojide yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluřturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiř metal katalizörlerin immobilizasyon tařýyıcıları olarak, katý elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak iřlev yapabilmektedir (Allcock ve ark., 1987).

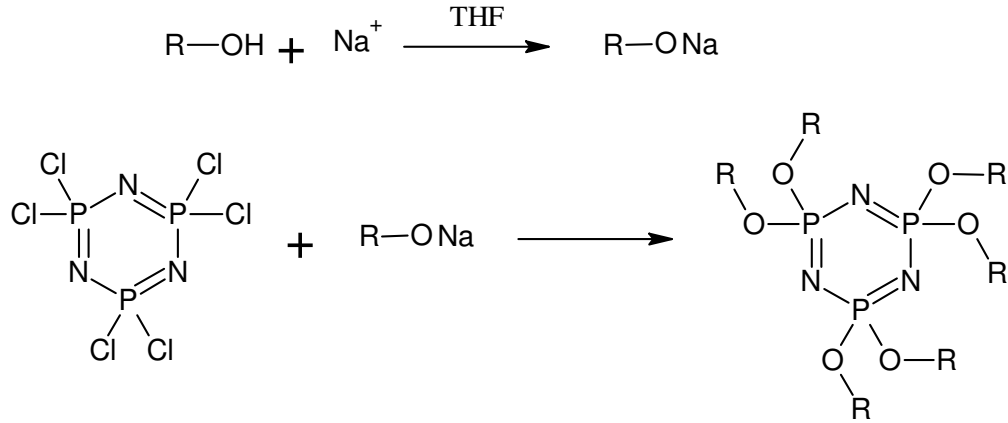
Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen ile 1-formil-2-naftolün tepkimesinden yeni organosiklotrifosfazen bileşiği elde edildi. Bu tepkimede heksa(1-formil-2-nafatoksi)siklotrifosfazen %12 verimle elde edildi. Bileşiğin spektroskopik analiz sonuçları önerilen yapıya uygundur.

## 2. ÖNCEKÝ ÇALIŞMALAR

Halofosfazenler ile organik nükleofillerin tepkimelerinden organofosfazenler sentezlenmektedir. Bugüne kadar 10.000 üzerinde halkalı ve lineer farklı organofosfazen sentezlendiği tahmin edilmektedir. Bu organofosfazenler içerisinde formil, imin ve oksim gibi gruplar taşıyan organofosfazenlerin sayısı oldukça azdır. Çalışma konumuz olan organofosfazenlerin sentezinin hemen hemen hepsinde Ar veya N<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda tepkimeler sıcakta gerçekleştirilmiştir.

### 2.1. Halofosfazenler ile Fenollerin Tepkime Mekanizması

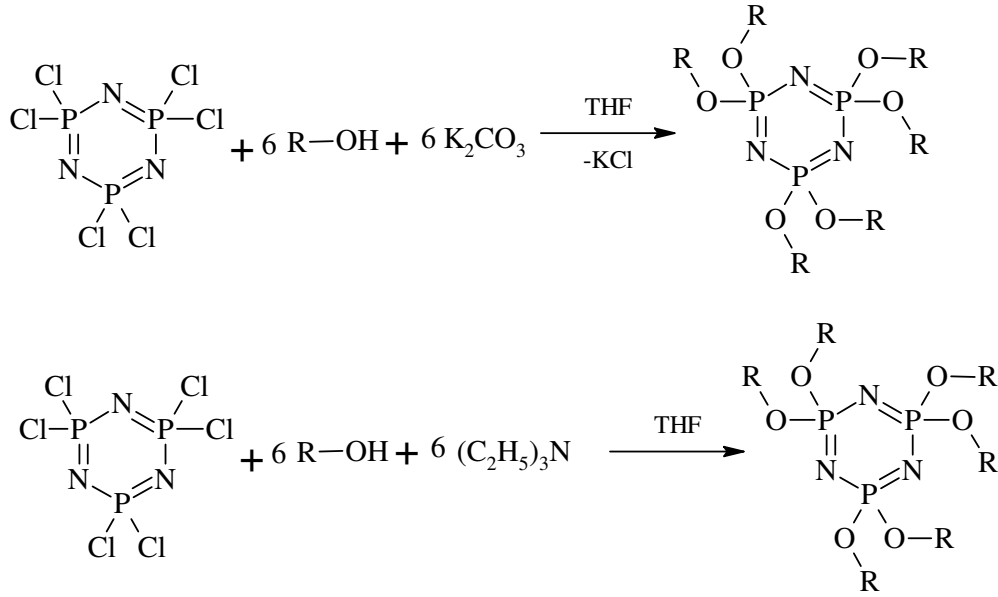
Halofosfazenler ile fenollerin tepkimesi iki metotta biriyle gerçekleştirilmektedir. Birinci metotta, önce fenolün metalik sodyumla tuzu hazırlanır daha sonra halofosfazenle tepkimesi gerçekleştirilir. Bu tepkime neticesinde organofosfazen ve NaCl oluşmaktadır. Yer değiştirmede fenolat nükleofilik olarak davranmaktadır.



Bekil 2.1. Halofosfazen ile sodyum fenolatların tepkimesi

İkinci metotta, halofosfazen ile fenolün 1A grubunun karbonatları veya trietilamin gibi bazlardan birinin varlığında gerçekleştirilen tepkimedir. Bu tepkimede birinci gibi önce fenolat tuzları oluşumu daha sonra yer değiştirme gerçekleşmektedir. Bu tepkimede kullanılan bazın HCl tutucu görevi yaptırdığı baz

araştırmacılar tarafından iddia edilmektedir. Bu görüşe göre nükleofil fenol olmaktadır. Bu halde tepkimede oluşan organofosfazenin verimine bazın etkisinin olmaması gerekir. Eğer tepkime fenolle halofosfazenin tepkimesinden HCl oluşumu ve oluşan HCl baz ile tutulması şeklinde olsa idi birinci metotta fenolün tuzunun hazırlanmasına ve ikinci metotta baz ilave edilmesine gerek kalmazdı. Gerçekte tepkime fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir. Zaten nükleofil fenol değil fenolat anyonudur. Her iki tepkimede de yer değiştirme fenolat anyonu üzerinden gerçekleşmektedir.



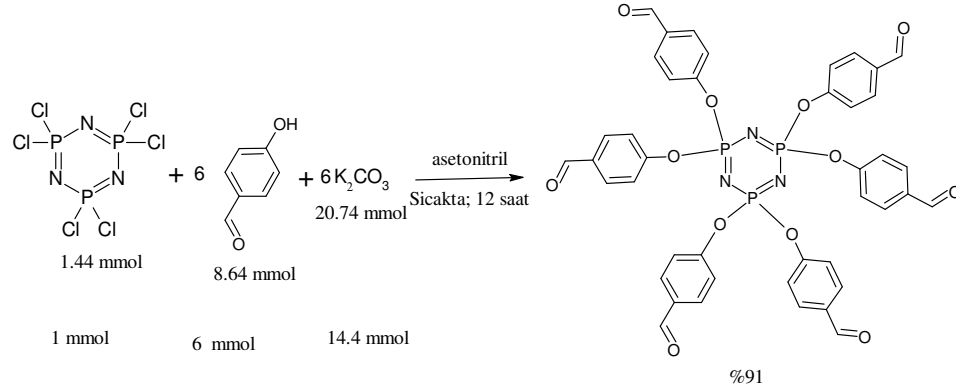
Bekil 2.2. Halofosfazen ile fenolün baz varlığındaki tepkime denklemi

## 2.2. Formil Taşıyan Fenollerle Halofosfazenlerin Tepkimeleri

Formil taşıyan organofosfazenler heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, sodyum 4-formil-3-metoksifenolat, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 5-bromo-2-formilbenzaldehyd ve 5-klor-2-formilbenzaldehydin tepkimelerinden türetilmiştir. Yapılan çalışmalarda her iki metot da kullanılmıştır. Fakat daha fazla ikinci metot kullanılmıştır. Bu çalışmaların tamamı havasız ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlediğimiz bileşik daha önce türetilmemiştir.

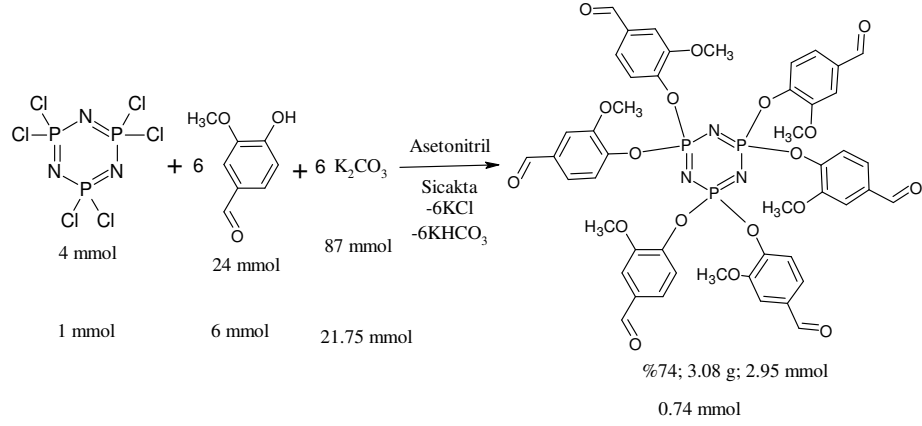
Carriedo ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehidin THF çözücüsünde  $K_2CO_3$  varlığında sıcağındaki tepkimeden

%91 verimle hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen elde etmiþlerdir (Þekil 2.3). Bu tepkimede 4-hidroksibenzaldehit  $N_3P_3Cl_6$  ýn 6 mol katý,  $K_2CO_3$   $N_3P_3Cl_6$  ýn 14,4 mol katý kullanýlmýþtır (Carriedo ve ark., 1996). Çil ve arkadaşları aynı bileþiði 4-hidroksibenzaldehit  $N_3P_3Cl_6$  ýn 6,07 mol katý,  $K_2CO_3$   $N_3P_3Cl_6$  ýn 12,16 mol katý kullandýklarýnda oda sýcaklýðýnda %92 verimle elde etmiþlerdir (Çil ve ark., 2006). Her iki çalıþmada tepkime havasýz ortamda 48 saat devam ettirilmiþtir.



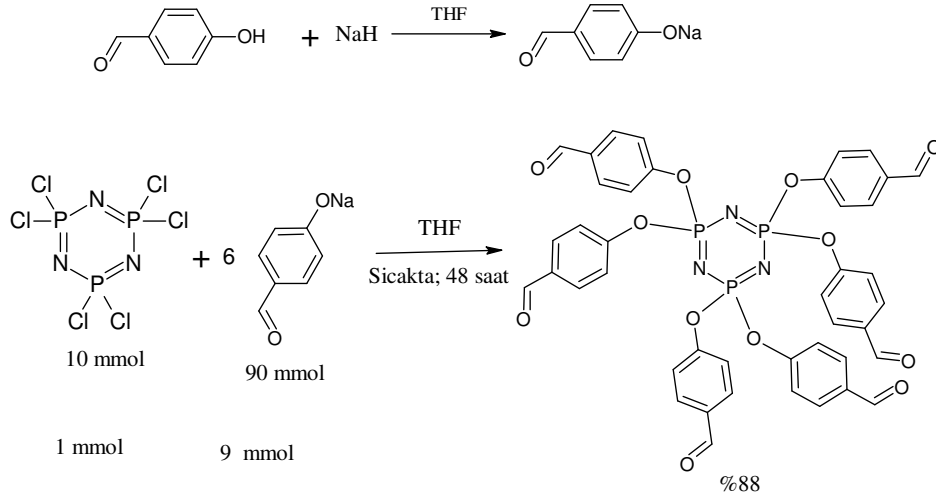
Þekil 2.3. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi

Tümer ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin asetonitril çözücüsünde  $K_2CO_3$  varlýðýnda 48 saatlik sýcaktaki tepkimeden %74 verimle hekza(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen elde etmiþlerdir (Tümer ve ark., 2008). Bu tepkimede 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit  $N_3P_3Cl_6$  ýn 6 mol katý,  $K_2CO_3$   $N_3P_3Cl_6$  ýn 21,75 mol katý kullanýlmýþtır. Tepkime havasýz ortamda gerçeþletirilmiþtir.



Pekil 2.4. Hekza(2-metoksi-4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez tepkimesi

Yuan ve arkadaşları, hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen bileşimini hezasklorosiklotrifosfazen ile sodyum 4-formilfenolatın THF de sıcakta 48 saat süren tepkimesinden %88 verimle elde etmişlerdir (Yuan ve ark., 2005). Bu tepkimede havasız ortamda gerçekleştirilmiştir.



Pekil 2.5. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sodyum fenolattan sentez tepkimesi

### 2.3. İmin Taþýyan Organofosfazenler

Aminler ile aldehit veya ketonların asit katalizörlüðündeki tepkimesinden -HC=N- yapýsýnda imin bileşikleri türetilir. Bu tür bileşiklere Schiff bazýda denir. Aromatik aldehit ve aromatik aminlerden türetilen imin bileşikleri daha kararlıdır.

Formil taþýyan organofosfazen ile primer aminlerin tepkimelerinden imin taþýyan organofosfazenlerin sentezi ile ilgili az sayýda olsa da çalyþma vardýr. Bu çalyþmalarda, formil taþýyan organofosfazen olarak hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-bromo-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-kloro-2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen, hekza(4-amino-3-metil-fenoksi)siklotrifosfazen, 1-{2-[1,3-di(oksitratehilenoxy)-3,5,5-tri(2-formil-feniloksi)siklotrifosfazen]oksietilamino}antraquinon ve 1,3-oksitetraetiloksi-1,3,5,5-tetra(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen kullanýlmýþtır (Aslan ve ark., 2008).



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Bileşiklerin sentezinde ve saflaştırılmasında kullanılan asetonitril(Merck), etil alkol(Tekkim), diklorometan(Tekkim) ve aseton(Tekkim) çözücüleri saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimeye kullanılan  $(\text{NPCI}_2)_3$ (%99, Aldrich) ve 1-formil-2-naftol(Aldrich, teknik cins) satın alındı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

Hekza(1-formil-2-tafatoksi)siklotrifosfazen literatürde belirtildiği yöntemle sentezlendi (Aslan ve ark., 2008). Tepkime oda sıcaklığında ve oda atmosferinde gerçekleştirildi.

##### 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 spektroflore metre cihazları kullanıldı.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin(2) sentezi

250 ml tepkime balonundaki hezaklorosiklotrifosfazen (2 g; 5,75 mmol) ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 'ün (9,54 g; 69,00 mmol) asetonitrildeki (150 ml) karışımına 1-formil-2-naftol (12 g; 69,00 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda çözücü uzaklaştırıldı. Karışıma diklorometan (300 ml) ilave edildi ve karışım süzüldü. Süzütünün çözücüsü 5 ml kalıncıya kadar uzaklaştırıldı. Bu çözelti 200 ml etil alkole yavaş yavaş ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Bu çöktürme işleminde somon renginde bir katı çöktü. Katı kısım

süzülerek ayrıldı. Somon rengindeki katı n-hekzanda yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bileşik 2 0,80 g (%12) elde edildi. Bu katının erime noktası 225 °C dir.

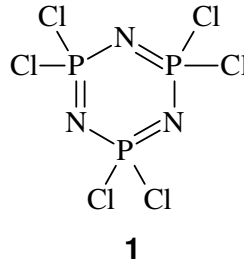
### **3.2.2. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin(2) fotofiziksel analizi**

Bileşikten 0,010 g alındı ve 10 mL THF de çözüldü. Daha sonra bu çözümden 0,1 mL alınarak THF çözücüsüyle 3 mL tamamlandı. Elde edilen son çözeltide Ultraviyole ve görünür alan ve floresan analizleri gerçekleştirildi. Bu çözeltinin konsantrasyonu  $2,87 \times 10^{-5}$  M veya 0,0287 mM dir.

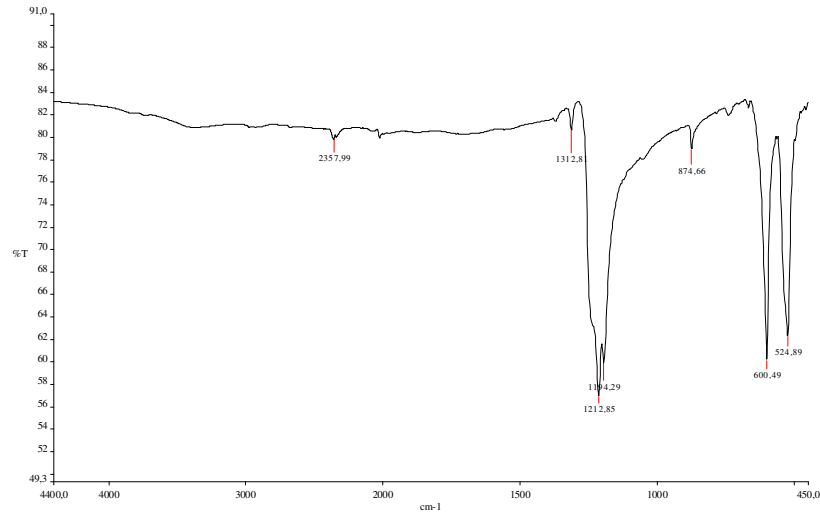
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1)

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

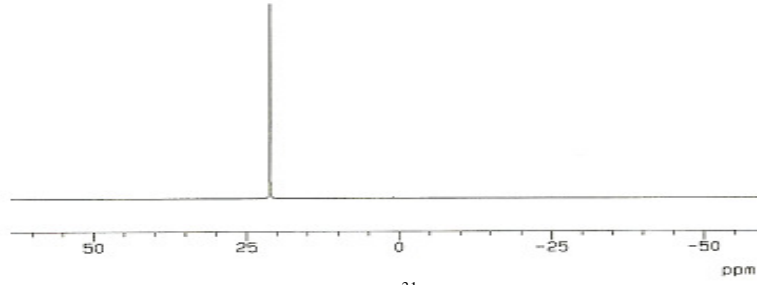


Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**1**) açık yapısı



Şekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

**1** bileşiğinin IR spektrumunda  $1213$  ve  $1194\text{ cm}^{-1}$ de  $\text{P}=\text{N}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$ de  $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ ,  $600$  ve  $524\text{ cm}^{-1}$ de  $\text{P}-\text{Cl}$  bağlarına ait pikler görüldü.

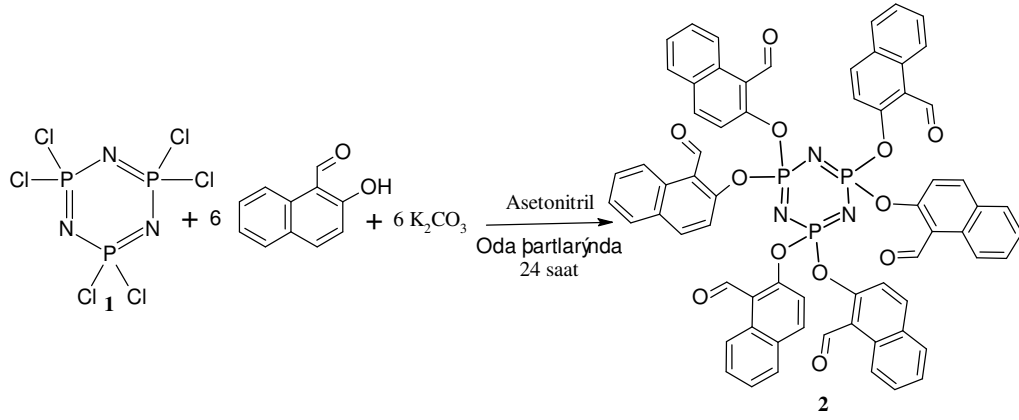
Þekil 4.3. **1** bileþiðinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

**1**'in <sup>31</sup>P NMR spektrumunda 21,2 ppm de tekli bir pik grld. Bu spektrumdan bileþik **1**'de kimyasal çevresi bakmndan tek bir fosfor bulunduðu anlaþld.

#### 4.2. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen (**2**)

Bileþik **2** hezkaklorosiklotrifosfazen ile 1-formil-2-naftoln asetonitril çözücüsünde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlðndaki tepkimesinden elde edildi. Bileþik **2** %12 verimle edildi. Literatrde hezkaklorosiklotrifosfazen ile formil taþyan fenollerin tepkimesinden organofosfazenler %70 ile %90 arasndaki bir verimle elde edilmiþtir (Carriedo, 1996; Aslan ve ark., 2008). Bileþik **2** sentezinde kullandðmz 1-formil-2-naftol saflð teknik seviyededir. 1-formil-2-naftol hiþbir firmada saf olarak bulunmamakta yalnz teknik olarak satlmaktadr. Bu maddenin ince tabaka kromatografisiyle yaptðmz incelmede hemen hemen eþit miktarda iki farkl madde olduðu anlaþld. Bileþik **2** daha yksek verimde elde etmek iþin 1-formil-2-naftol nce saflaþtrlmas gerektiði dþnlmektedir.

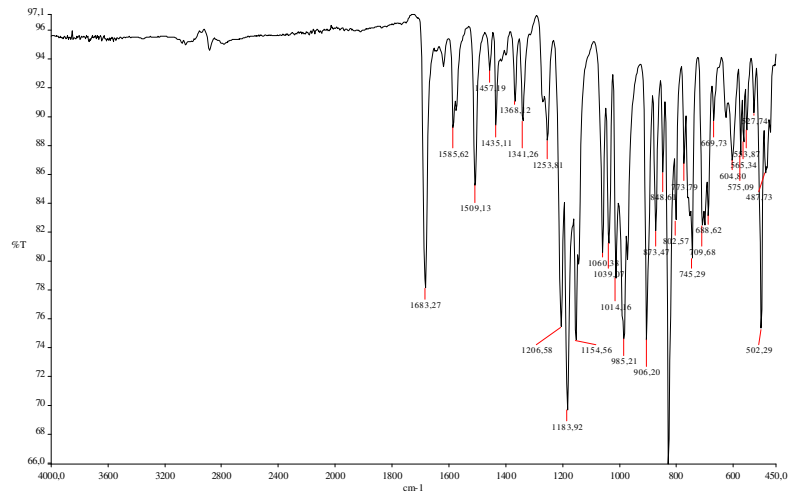
Bileþiðin yaps IR ve NMR spektroskopileriyle belirlendi. Elde edilen spektrumlar 1161,97 mol aðrlðna sahip hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin yapy desteklemektedir. Bileþiðin sentez tepkimesi Þekil 4.4 de grlmektedir. Bileþiðin analizine ait deðerler izelge 4.1 de verilmiþtir.



Đekil 4.4. Bileğik 2'nin sentez tepkime denklemleri

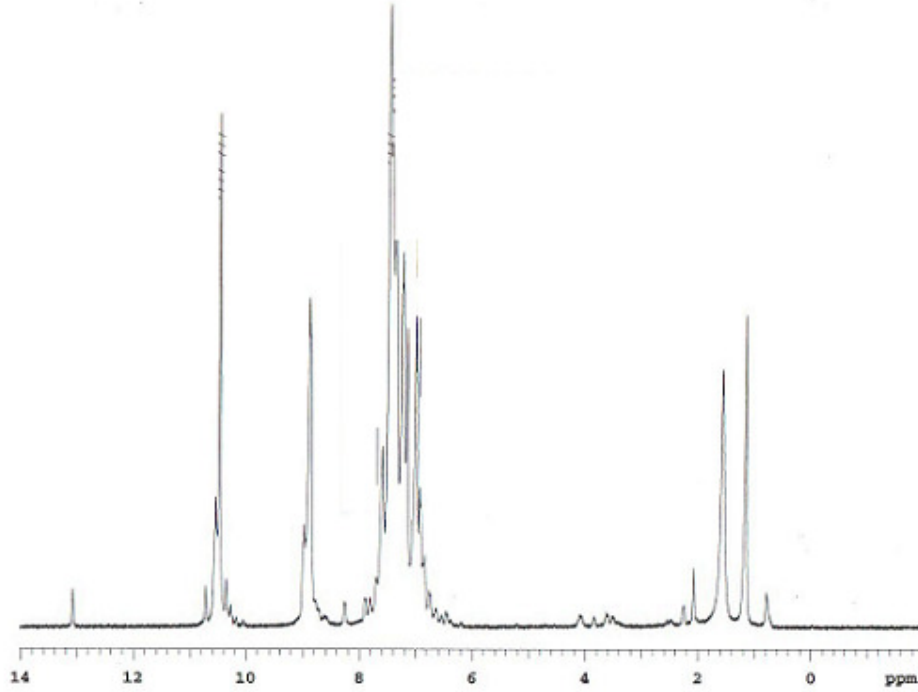
Đizelge 4.1. Bileğik 2'nin IR ve NMR analiz değerleri

IR Değerleri (cm <sup>-1</sup> )	NMR Değerleri (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
2850 (H-CO)	13,10 ppm (ekli zayıf, -COOH) 10.40 ppm (tekli Điddetli, -COH) 8.90-6,50 ppm (Aril H)	21,70 ppm (üÇlü pik, zayıf) 7,80 ppm (tekli pik, Điddetli) 6,00 ppm (ikili pik, zayıf)
1683 (HC=O)		
1206, 1184, 1155 (P=N)		
685 (P-O-Aril)		



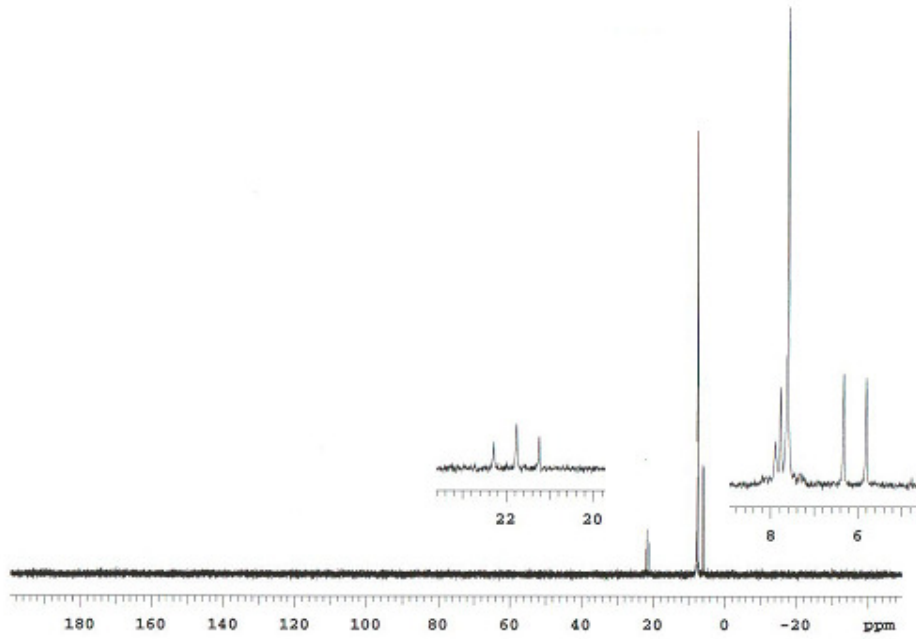
Đekil 4.5. Bileğik 2'nin IR spektrumu

Bileşik 2'nin IR spektrumunda HC=O, P=N ve P-O-Ar bağlarına ait pikler görülmekte ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.1 verildi. IR spektrumundaki önemli olan piklerden bileşiğin yapısında formil gruplarının olduğu, fosfazen yapısının mevcut olduğu ve fosfazen halkasına naftol grubunun bağlandığı anlaşıldı.



Pekil 4.6. Bileşik 2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

2'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda formil ve aromatik proton pikleri görülmekte ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.1 de verildi. Bu analiz sonucuna göre, bileşiğin yapısında 1-formil-2-naftoksi grubunun mevcut olduğu anlaşıldı. Spektrumdaki 13,0 ppm deki zayıf tekli pikin karboksilik asit proton pikinden kaynaklanmaktadır. Karboksilik asidin teknik saflıktaki 1-formil-2-naftoksi içerisinde 1-karboksiloksi-2-naftol bileşiğinden kaynaklandığı kanaatine varıldı. Tepkime esnasında formil grubunun karboksilik aside yükseltgenmesi söz konusu değildir. 13,0 ppm deki zayıf pik 1-formil-2-naftoksidedeki -OH protonuna ait olduğu düşünülür ise bu pikin analizde çökmemesi gerekir. Çünkü, bileşik 2 saflaştırılmasında kullanılan alkol ve aseton çözücülerinde bileşik 2 çöker iken 1-formil-2-naftol çözünmektedir. O halde 13,0 ppm deki pik 1-formil-2-naftolün -OH protonuna ait olması mümkün değildir.



Bekil 4.7. Bileþik 2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

2'nin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda çok zayıf üçlü, çok þiddetli tekli ve çok zayıf ikili pikler görüldü ve bu piklere ait deðerler Çizelge 4.1 de verildi. Bu spektrumdan bileþik 2'nin içerisinde çok çok az miktarda safsızlık olduðu anlaşıldı. Spektrumlardaki zayıf þiddetlerdeki üçlü ve ikili pikler bir organofosfazene ait iken þiddetli tekli pik bileþik 2'ye aittir. Diðer analizler ile birlikte bu analiz sonucu da önerilen yapıyı desteklemektedir.

#### 4.3. Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazenin(2) fotofiziksel analizi

Bileþik 2'nin fotofiziksel analizi oda sıcaklığında THF çözeltisinde gerçekleştirildi. Analiz deðerleri Çizelge 4.2 de verildi. Bileþiðin Ultraviyole ve görünür alan spektrumunda üç pik görüldü. Piklerden ikisi ultraviyole biri görünür bölgede çıktı. Piklerden ultraviyole bölgede çıkan pikler molar absorpsiyon katsayısı 4000 olmasından dolayı  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişine aittir. Görünür bölgede çıkan pikin molar absorpsiyon katsayısı 90 olmasından dolayı  $n-\pi^*$  elektronik geçişine aittir.

Bileşik 2 floresan analizinde emisyon piki cihaz tarafından tespit edildi. Spektrumda hem uyarılma hem de emisyon pikleri ultraviyole bölgesinde görüldü. Uyarılma ve emisyon pikleri arasındaki kayma 28 nm dir.

Çizelge 4.2. Bileşik 2'nin fotofiziksel analiz değerleri

Ultraviyole ve Görünür Alan değerleri $\lambda(\text{nm})(\log\epsilon)$	Floresan Değerleri		
	Uyarılma (Ex, nm)	Emisyon (Em, nm)	Stokes Kayma Değeri (nm)
253(4,80), 312(4,40), 539(1,96)	283(7,52)	311(7,51)	28



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERÝLER

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-formil-2-naftolün  $K_2CO_3$  varlığındaki tepkimesinden de formil taşıyan organosiklotrifosfazen sentezlenmektedir. Bu tepkimede kullanılan 1-formil-2-naftol bütün kimyasal satan firmalarda teknik saflıkta satılmaktadır. Bu saflıktaki 1-formil-2-naftol içerisinde başka bir madde daha olduğu ince tabaka kromatografisiyle belirlendi. 1-formil-2-naftol satın alındığı gibi kullanıldığından hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen(2) %12 verimle elde edildi. Daha yüksek verimde organosiklotrifosfazen üretmek için 1-formil-2-naftolün saflaştırılması gerekmektedir.

Bileşik 2 oda şartlarında Ar veya  $N_2$  gazları kullanılmadan sentezlendi. Literatürde organosiklotrifosfazenler Ar veya  $N_2$  ortamında ve birçoğu sıcakta elde edilmiştir. Bileşik 2 sentezinde kullanılan hekzaklorosiklotrifosfazen, 1-formil-2-naftol ve oluşan bileşik hava şartlarında bozunmadığından kullanılan yöntemle organosiklotrifosfazen türetilmesinde Ar veya  $N_2$  ortamının kullanılmasına gerek yoktur. Fakat organosiklotrifosfazen sodyum fenolat veya Grignard gibi bileşiklerden türetilen ise sodyum fenolat veya Grignard bileşikleri hava şartlarında bozunacağından Ar veya  $N_2$  ortamının kullanılması gerekmektedir.

Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen(2) floresan özelliğe sahiptir. Fakat bileşiğin uyarıldığı ve yaydığı ışınlar ultraviyole bölgededir. Bileşiğin ultraviyole ve görünür alan spektrumunda görünür bölgede de elektronik geçişe ait pik görüldü.

Hekza(1-formil-2-naftoksi)siklotrifosfazen(2) düşük verimde elde edildiğinden bu bileşikten imin taşıyan yeni organosiklotrifosfazenler türetilmedi.

## KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and RIDING, G. H., 1987. The organometallic Chemistry of Phosphazenes. *Polyhedron*, 2:119-157.
- ALLEN, C. W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes, *Coordination Chemistry Reviews*, 130:137-173.
- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., ÖZTURK, A.Ý., ARSLAN, M. 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base, *Z Anorg Allg Chem* 634, 1140-1144.
- ASLAN, F., ÖZTURK, A. Ý., ARSLAN, M., 2003. The Reaction of *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents, *Heteroatom Chemistry Volume 14, Number 2*, 138-143.
- CARRIEDO, G.A., CATUXO, L.F., ALONSO, F.J.G., ELÝPE, P.G., GONZALEZ, P.A., SANCHEZ, G. J., 1996. On The Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes From Phenols, *Appl. Polym. Sci.* 59, 1879-1885.
- CIL, E., ARSLAN, M., GORGULU, A.O., 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazene, *Polyhedron*, 25, 3526-3532.
- FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., GLERIA, M., MEDICI, A., MINTO, F., PEDRINI, P., 1996. Cylophosphazene Containing Acetyl(Aspirin) Substituents, *Tetrahedron*, 52, 9535-9540.
- GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V., NUDELMAN, A., 1997. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvent as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, 62, 7512-7515.
- OZTURK, A. Ý., ASLAN, F., CIL, E., ARSLAN, M., KILIC, A., 2003. The Synthesis and Characterization of Cycloalkoxy-Linear Phosphazenes, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 178:2097-2105.
- OZTURK, A. Ý., ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALDIN M., ARSLAN, M., 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, 188:5, 585-595,
- TÜMER, Y., BATI, H., ÇALIŞKAN, N., YÜKSEKTEPE, Ç., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene, *Z. Anorg Allg Chem.*, 634, 597-599.
- YUAN, W., ZHU, L., HUANG, X., ZHENG, S., TANG, X., 2005. Synthesis, Characterization and Degradation of Hexa-Armed Star-Shaped Poly(L-lactide)s and Poly(D,L-Lactide)s Initiated With Hydroxyl-terminated Cyclotriphosphazene, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 503-509.

## ÖZGEÇMÝŞ

### KÝPÝSEL BÝLGÝLER

**Adý Soyady** : Burcu TAĐ  
**Uyruğu** : T.C  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : ANKARA-1976  
**Telefon** : 0505 7724780  
**e-Mail** : burcuesma06@hotmail.com

### EDÝTÝM

Derece	Adý, Ýlçe, Ýl	Bitirme Yýlý
Lise	: Gazi Lisesi-Ulus-ANKARA	1994
Üniversite	: Gazi Üniversitesi(Kimya)-ANKARA	2000
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi-(Kimya)-ĐANLIURFA	2015

### ÝĐ DENEYÝMLERÝ

Yýl	Kurum	Görevi
2003	MEB	Öğretmen

### UZMANLIK ALANI

KÝMYA