

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HETEROSİKLİK AMİNLERDEN İMİN TAŞIYAN
ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Hilmi DOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2018**

Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Hilmi DOĞAN'ın hazırladığı “**Heterosiklik Aminlerden İmin Taşıyan Organosiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” konulu bu çalışma 14/12/2018 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. Fatih ASLAN

.....

Üye : Prof. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK

.....

Üye : Prof. Dr. Veli KASIM

.....

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

Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 18089

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.....	3
2.1. İmin taşıyan organosiklotrifosfazen.....	3
2.1.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	3
2.1.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	4
2.1.3. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
3.1. Materyal.....	10
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	10
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	10
3.2. Yöntem.....	10
3.2.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) ile anilin, anilin türevi ve heterosiklik primer aminlerin tepkimesi	10
3.2.1.1. Bileşik 2 ile 3-aminobenzotiazolün tepkimesi.....	11
3.2.1.2. Bileşik 2 ile 2-aminoprimidinin tepkimesi.....	11
3.2.1.3. Bileşik 2 ile 2-amino-3-hidroksipiridinin tepkimesi.....	11
3.2.1.4. Bileşik 2 ile 2-amino-4-metil-triazolün tepkimesi.....	11
3.2.1.5. Bileşik 2 ile 2-amino-3,5-dikloro-piridinin tepkimesi.....	11
3.2.1.6. Bileşik 2 ile 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazolün tepkimesi.....	12
3.2.1.7. Bileşik 2 ile anilinin tepkimesi.....	12
3.2.1.8. Bileşik 2 ile 5-amino-2-merkpto-benzimidazolün tepkimesi.....	12
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	13
4.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) sentezi ve analiz sonuçları.....	13
4.1.1. Bileşik 2 ile 2-aminobenzotiazolün tepkimesi ve analiz sonuçları.....	15
4.1.2. Bileşik 2 ile 2-aminoprimidinin tepkimesi ve analiz sonuçları.....	18
4.1.3. Bileşik 2 ile 2-amino-3-hidroksi-piridinin tepkimesi ve analiz sonuçları.....	21
4.1.4. Bileşik 2 ile 2-amino-4-metil-triazolün tepkimesi ve analiz sonuçları.....	24
4.1.5. Bileşik 2 ile 2-amino-3,5-dikloro-piridinin tepkimesi ve analiz sonuçları.....	27
4.1.6. Bileşik 2 ile 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-triazolün tepkimesi ve analiz sonuçları..	30
4.1.7. Hekza[4-(feniliminometil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi.....	34
4.1.8. Hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazo-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi.....	37
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	45



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HETEROSİKLİK AMİNLERDEN İMİN TAŞIYAN ORGANOSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Hilmi DOĞAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatih ASLAN
Yıl: 2018, Sayfa: 45

Bu çalışmada, altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-formilbenzaldehyitten elde edilen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (**2**) ile anilin, 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ve heterosiklik primer amin olan 3-aminobenzotiazol, 2-aminoprimidin, 2-amino-3-hidroksipiridin, 2-amino-4-metil-triazol, 2-amino-3,5-dikloro-piridin, 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazolün tepkimeleri gerçekleştirildi. Tepkimelerin tamamından altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı belirlendi. Yalnız, anilin ve bir anilin türevi olan 5-amino-2-merkaptobenzimidazolden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu tespit edildi. Bileşiklerin yapıları IR ve NMR spektroskopisiyle belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazen, siklotrifosfazen, organofosfazen, heterosiklik amin, Schiff bazı

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOSCYCLOTRIPHOSPHAZENES CARRYING IMINE FROM HETEROCYCLIC AMINS

Hilmi DOĞAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ASLAN
Year: 2018, Page: 54

In this study, hexa(4-formyl-phenoxy)cyclotriphosphazene (2) obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with 4-formyl-phenol was reacted with primary amines such as aniline, an aniline derivative and some heterocyclic amines for the organoscyclotriphosphazenes containing six imine groups. It was detected that the organoscyclotriphosphazenes bearing six imine groups occurred from aniline and an aniline derivative. But, it was determined that the organoscyclotriphosphazenes bearing six imine groups did not occur from all selected some heterocyclic primary amine derivatives. The organoscyclotriphosphazenes bearing both formyl and imine groups were obtained from these heterocyclic primary amines. The structure of these compounds were determined by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy.

KEY WORDS: Phosphazene, cyclotriphosphazenes, organophosphazene, amine.

TEŐEKKÖR

Tez çalıőmamın gerçekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Öđretim Üyesi Doç. Dr. Fatih ASLAN'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	4
Şekil 2.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	5
Şekil 2.3. İmin taşıyan organofosfazen sentezi.....	6
Şekil 2.4. Salisiladehitten imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	6
Şekil 2.5. 5-bromo-salisiladehitten ve 5-kloro-salisiladehitten imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	7
Şekil 2.6. 4-formil-fenolden ve vanilinden imin taşıyan organofosfazen sentezi.....	8
Şekil 2.7. 4-formil-fenolden ve vanilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfazen sentezi.....	9
Şekil 4.1. Bileşik 2'nin sentezi ve açık yapısı.....	13
Şekil 4.2. Bileşik 2'nin IR spektrumu.....	14
Şekil 4.3. Bileşik 2'nin ¹ H NMR spektrumu.....	14
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	15
Şekil 4.5. Bileşik 2a'nın oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	16
Şekil 4.6. Bileşik 2a'nın IR spektrumu.....	16
Şekil 4.7. Bileşik 2a'nın ¹ H NMR spektrumu.....	17
Şekil 4.8. Bileşik 2a'nın ³¹ P NMR spektrumu.....	18
Şekil 4.9. Bileşik 2b'nin sentez tepkimesi ve açık yapısı.....	19
Şekil 4.10. Bileşik 2b'nin IR spektrumu.....	19
Şekil 4.11. Bileşik 2b'nin ¹ H NMR spektrumu.....	20
Şekil 4.12. Bileşik 2b'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.13. Bileşik 2c'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	22
Şekil 4.14. Bileşik 2c'nin IR spektrumu.....	22
Şekil 4.15. Bileşik 2c'nin ¹ H NMR spektrumu.....	23
Şekil 4.16. Bileşik 2c'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.17. Bileşik 2d'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	25
Şekil 4.18. Bileşik 2d'nin IR spektrumu.....	25
Şekil 4.19. Bileşik 2d'nin ¹ H NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.20. Bileşik 2d'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.21. Bileşik 2e'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	28
Şekil 4.22. Bileşik 2e'nin IR spektrumu.....	28
Şekil 4.23. Bileşik 2e'nin ¹ H NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.24. Bileşik 2e'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.25. Bileşik 2f'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	31
Şekil 4.26. Bileşik 2f'nin IR spektrumu.....	32
Şekil 4.27. Bileşik 2f'nin ¹ H NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.28. Bileşik 2f'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.29. Bileşik 2g'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı.....	35
Şekil 4.30. Bileşik 2g'nin IR spektrumu.....	35
Şekil 4.31. Bileşik 2g'nin ¹ H NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.32. Bileşik 2g'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.33. Bileşik 2h'nin sentez tepkime denklemi.....	37
Şekil 4.34. 2h'nin IR spektrumu.....	38
Şekil 4.35. Bileşik 2h'nin ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.36. 2h'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Bileşik 2 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	13
Çizelge 4.2. Bileşik 2a 'nın IR ve NMR analiz sonuçları.....	16
Çizelge 4.3. Bileşik 2b 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	19
Çizelge 4.4. Bileşik 2c 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	22
Çizelge 4.5. Bileşik 2d 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	25
Çizelge 4.6. Bileşik 2e 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	28
Çizelge 4.7. Bileşik 2f 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	31
Çizelge 4.8. Bileşik 2g 'nin IR ve NMR, analiz sonuçları.....	35
Çizelge 4.9. Bileşik 2h 'nin IR ve NMR analiz sonuçları.....	38



SİMGELER DİZİNİ

g	gram
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
mL.	Mililitre



1. GİRİŞ

Fosfazen kimyasında en fazla organofosfazen heksaklorosiklotrifosfazen ile alkol, fenol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum nükleofilik bileşiklerinden sentezlenmiş ve halen sentezlenmeye devam edilmektedir. Çünkü, organosiklotrifosfazenler yapısındaki organik gruba göre kimyasal, spektroskopik ve biyolojik özelliklere sahip olmaktadır. Bu organofosfazenler içerisinde imin taşıyan organosiklotrifosfazenlerin sayısı mevcut olan formilfenol ve primer aminlere göre değerlendirildiğinde oldukça azdır.

İmin taşıyan organosiklotrifosfazenler ile ilgili literatürdeki çalışmalarda genellikle anilin, bazı anilin türevleri ve birkaç alifatik primer aminler kullanılmıştır. Bu tür aminler ile altı formil taşıyan organosiklotrifosfazenin tepkimesinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenlerin oluştuğu bilinmektedir. Fakat, bazı anilin türevlerinden özellikle elektron çekici grupların olması halinde hem formil hem imin taşıyan organosiklotrifosfazenlerin oluştuğu da tespit edilmiştir. Bu tür organosiklotrifosfazenin sentezinde heterosiklik aminler kullanılmış bir çalışma mevcut değildir. Heterosiklik primer aminler amino grubunun direk heterosiklik halkaya bağlı olduğu bileşik türüdür. Heterosiklik ve heterosiklik olmayan primer aminler arasında kimyasal olarak önemli farklılıklar vardır. Bunların başında da bu primer aminlerin bazlıkları arasındaki farklılık gelmektedir. Primer aminlerin bazlık derecesi imin oluşumunda oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle altı formil grup taşıyan organosiklotrifosfazendeki bütün formil grupların heterosiklik aminlerle imine dönüşüp dönüşmeyeceği mevcut bilgiler içerisinde yoktur. Bu bilginin ortaya çıkartılması fosfazen kimyası için önemli bir konudur.

Bu tez çalışmasında, hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ile anilin, bir anilin türevi olan 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ve heterosiklik primer amin olan 3-aminobenzotiazol, 2-aminoprimidin, 2-amino-3-hidroksipiridin, 2-amino-4-metil-triazol, 2-amino-3,5-dikloro-piridin, 5-amino-1,3,4-triazol-2-triazolün tepkimeleri altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için gerçekleştirildi.

Bu heterosiklik primer aminler ile heterosiklik olmayan primer aminlerden oluşacak organosiklotrifsofazenin yapısını karşılaştırmak için hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifsofazen ile anilin ve heterosiklik grup taşıyan anilin türevi olan 5-amino-2-merkaptobenzimidazolün aynı şartlarında tepkimeleri de gerçekleştirildi. Anilin ve heterosiklik yapı bulunduran 5-amino-2-merkaptobenzimidazolden altı imin taşıyan organosiklotrifsofazen oluştuğu anlaşılırken, kullanılan heterosiklik primer aminlerin tamamından hem formil hem imin taşıyan organosiklotrifsofazen oluştuğu belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

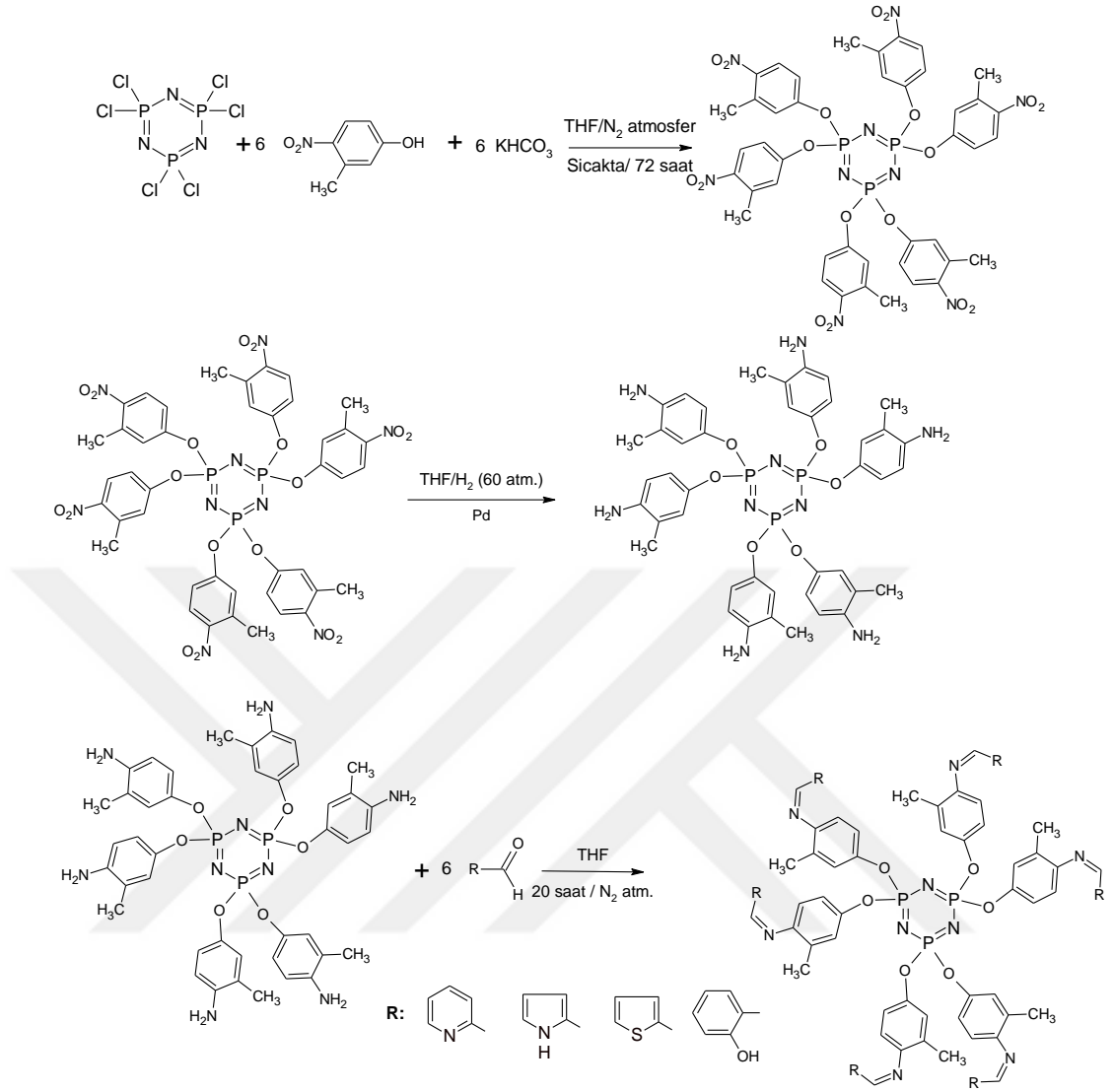
Tez çalışmasının konusu formil taşıyan organosiklotrifosfazen ile primer aminlerin tepkimelerinden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi olduğundan dolayı tezin bu bölümünde formil taşıyan organosiklotrifosfazen ile primer aminlerin tepkimeleri hakkındaki yayınlanmış çalışmalardan detaylı bir şekilde bahsedilecektir.

2.1. İmin taşıyan organosiklotrifosfazen

İmin taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiklerin sentezi ile ilgili literatürde sayılı çalışmalar vardır. Literatürdeki çalışmalarda imin taşıyan organosiklotrifosfazenler üç yöntemle sentezlenmiştir. Aşağıda bu yöntemler yapıldığı yıllara göre sırayla ayrı başlıklar altında verilmiştir.

2.1.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

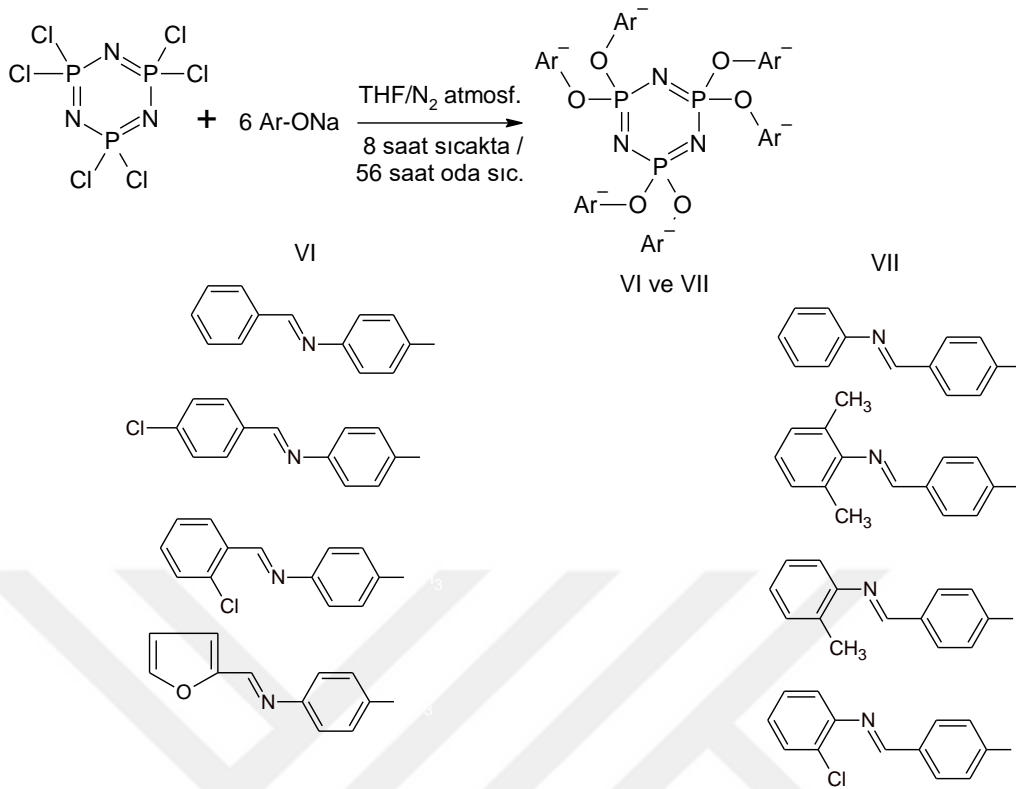
Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi Beratni ve Facchin tarafından 1989 yılındaki çalışmada gerçekleştirilmiştir (Bertani ve Facchin, 1989). Bu çalışmada, nitrofenolden türetilen organosiklotrifosfazenden amino organosiklotrifosfazen elde edilmiş ve bu organofosfazenin aldehitle tepkimesinden atı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde edilmiştir. Bu yöntem imin taşıyan organosiklotrifosfazen senteziyle ilgili ilk çalışmadır. Bu çalışmadan başka bu yöntemle imin taşıyan organofosfazen sentezi gerçekleştirilmemiştir. Bu yöntemle imin taşıyan organosiklotrifosfazen için heksaklorosiklotrifosfazenden başlayarak üç tepkimede gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerin tamamı havasız ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ait tepkimeler Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Amino taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organofosfazen sentezi

2.1.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezi

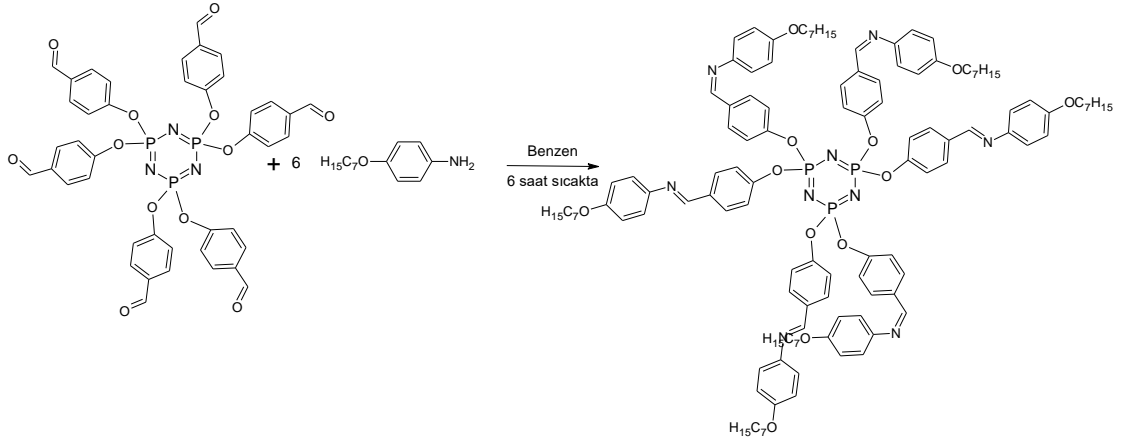
İmin taşıyan fenol ile heksaklorosiklotrifosfazenin tepkimesinden imin taşıyan organofosfazen 1999 yılında Odabaşoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Odabaşoğlu ve ark., 1999). Literatürde bu yöntemle imin taşıyan organofosfazen sentezi ile ilgili başka bir çalışma yoktur.



Şekil 2.2. İmin taşıyan fenollerden imin taşıyan organofosfazen sentezi

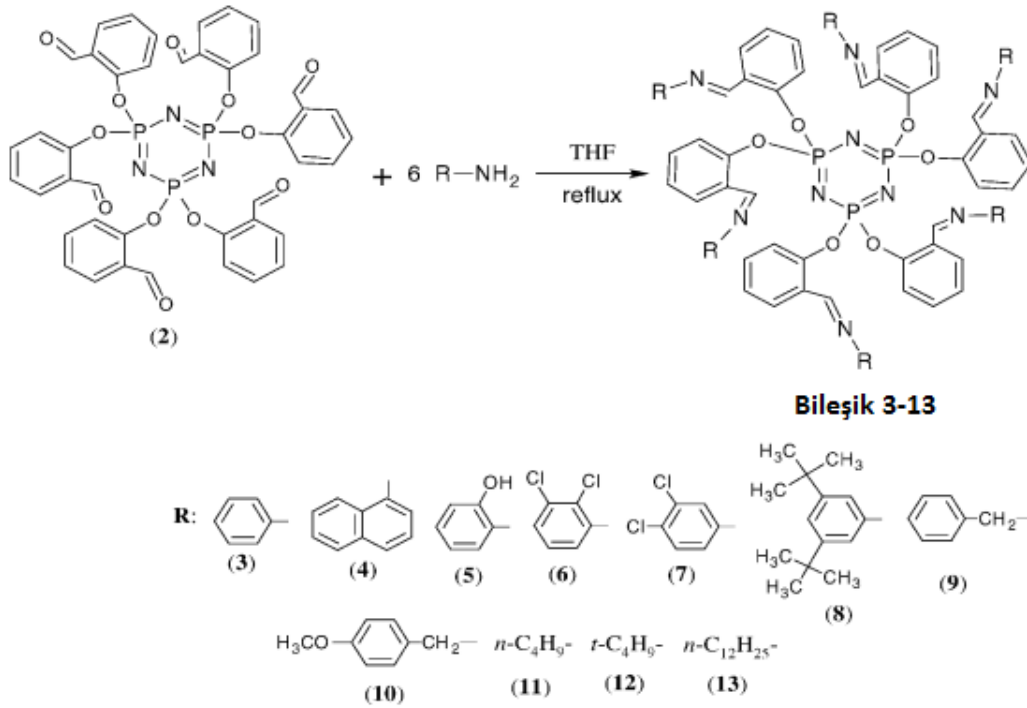
2.1.3. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenden imin taşıyan organosiklotrifosfazeten sentezi

Aldehit taşıyan organofosfazen ile primer aminlerin tepkimesinden imin taşıyan organofosfazen bileşikleri ilk olarak Moriya ve arkadaşları tarafından 1998 ve 2000 yıllarında sentezlenmiştir (Moriya ve ark., 1998; Moriya ve ark., 2000). Bu yöntem diğerlerine göre birçok üstünlükleri olduğundan dolayı daha sonraki yıllarda bu yöntem kullanılarak birçok organofosfazen sentezlenmiştir.



Şekil 2.3. İmin taşıyan organofosfazen sentezi

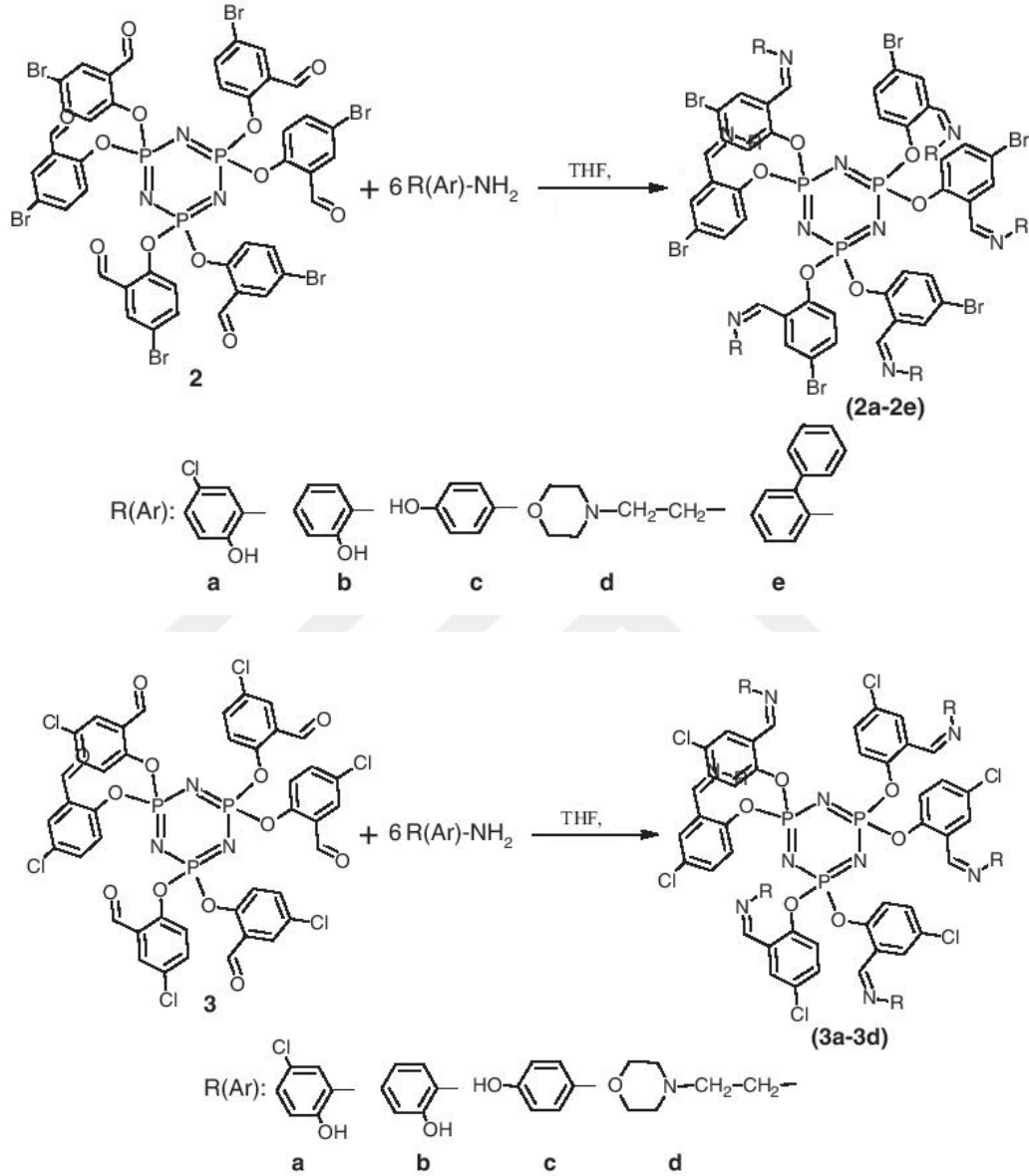
Aslan ve arkadaşları 2008 yılında hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ile bazı anilin, anilin türevleri ve alifatik primer aminlerden birçok imin taşıyan organosiklotrifosfazen sentezlemiştir (Aslan ve ark., 2008).



Şekil 2.4. Salisiladehitten imin taşıyan organofosfazen sentezi

Öztürk ve arkadaşları 2013 yılında 5-bromsalisiladehit ve 5-klorosalisilaldehitten türettikleri formil taşıyan organosiklotrifosfazenlerin bazı

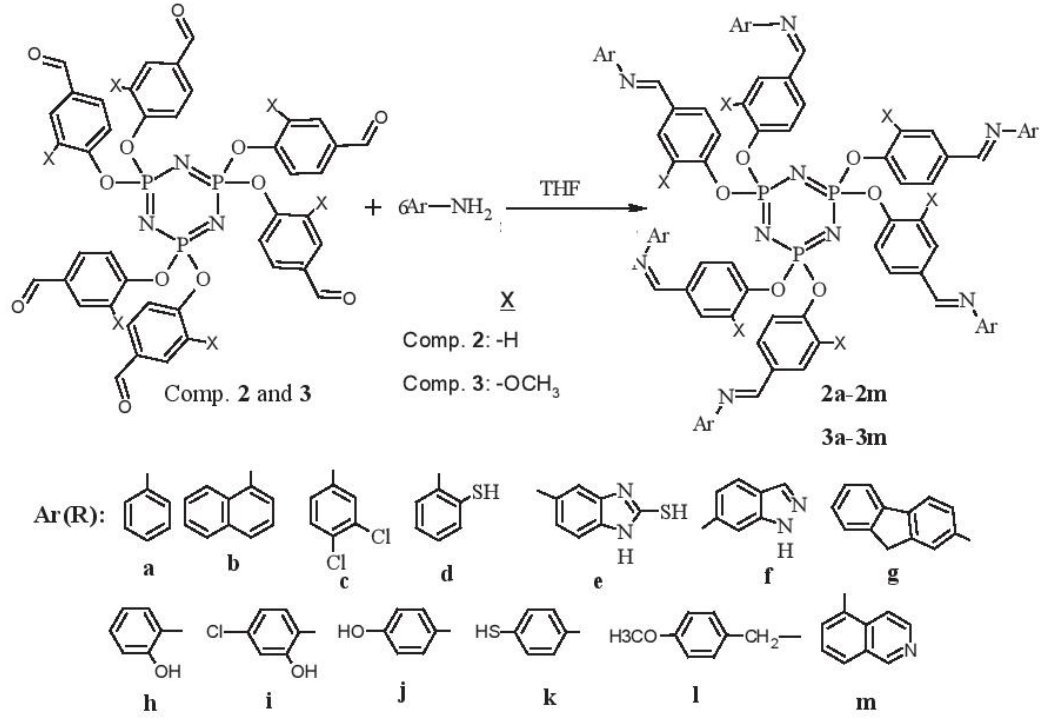
anilin türevleriyle tepkimelerinden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenler sentezlenmiştir (Öztürk ve ark., 2013).



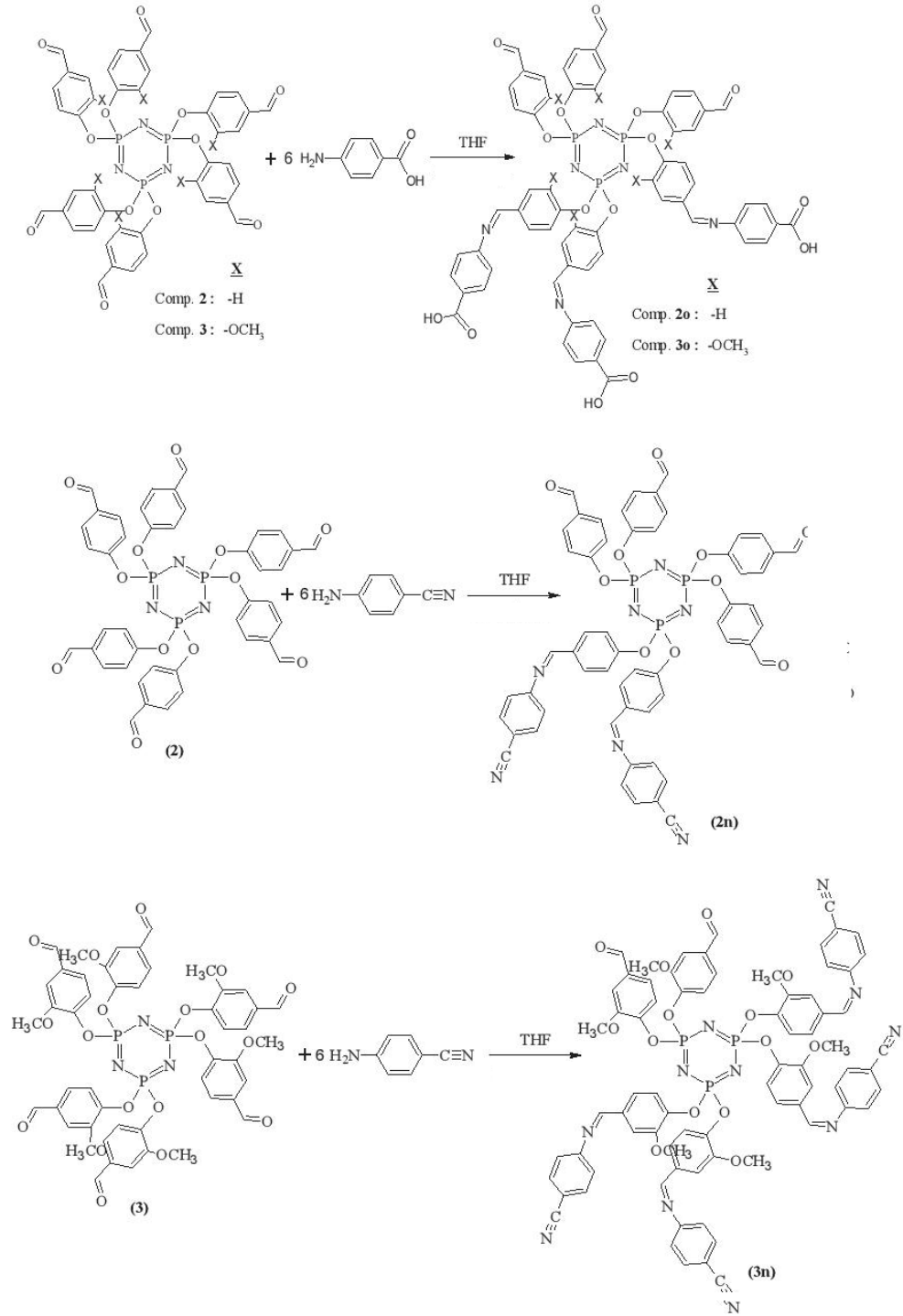
Şekil 2.5. 5-bromo-salisiladehitten ve 5-kloro-salisiladehitten imin taşıyan organofosfazen sentezi

Aslan ve arkadaşları 2017 yılındaki bir çalışmasında hekza(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(3-metoksi-4-formilfenoksi)siklotrifosfazenler ile anilin ve anilin türevlerinin tepkimelerinden birçok

organosiklotrifosfazen sentezlemiştir (Aslan ve ark., 2017). Ayrıca, bu çalışmada hem formil hem imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğunu da tespit etmişlerdir.



Şekil 2.6. 4-formil-fenolden ve vanilinden imin taşıyan organofosfazen sentezi



Şekil 2.7. 4-formil-fenolden ve vanilinden hem imin hem formil taşıyan organofosfazen sentezi

Literatürde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen için başka bir yöntem bulunmamaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Çalışmamızın temel maddesi olan heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) %99 saflıkta Aldrich firmasından temin edildi ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tepkimede çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) alındığı gibi kullanıldı. Formil taşıyan organosiklotrifosfazenin sentezinde kullanılan 4-formil-fenol Aldrich firmasından temin edildi ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen literatürdeki yöntemle sentezlendi (Aslan ve ark., 2017). Anilin, 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ve heterosiklik primer amin olan 3-aminobenzotiazol, 2-aminoprimidin, 2-amino-3-hidroksipiridin, 2-amino-4-metil-triazol, 2-amino-3,5-dikloro-piridin ve 5-amino-1,3,4-triazol-2-triazol bileşikleri satın alındı ve alındığı şekliyle tepkimelerde kullanıldı. Tepkimelerin tamamı oda şartlarında gerçekleştirildi. Bu çalışmada argon veya azot atmosferi kullanılmadı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen organosiklotrifosfazenin yapısını belirlemek için kullanılan 1H ve ^{31}P NMR spektrumları Agilent NMR-400 marka ve model spektrometresinden alındı. FTIR spektrumları Perkin Elmer two ATR li spektrometreden alındı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) ile anilin, anilin türevi ve heterosiklik primer aminlerin tepkimesi

100 ml tek boyunlu balondaki heza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (0,20 g; 0,232 mmol) THF (25 mL) çözeltisine çok az miktarda karboksilik asit ilave edildi. Bu çözeltiye anilin, anilin türevi ve heterosiklik primer amin (2,785 mmol) ilave

edildi. Tepkimeler 24 saat oda şartlarında devam ettirildi. Bu süre sonunda spektroskopik analizler gerçekleştirildi.

3.2.1.1. Bileşik 2 ile 3-aminobenzotiazolün tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 3-aminobenzotiazol (0,42 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.2. Bileşik 2 ile 2-aminoprimidinin tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 2-aminoprimidin (0,26 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.3. Bileşik 2 ile 2-amino-3-hidroksipiridin tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 2-amino-3-hidroksipiridin (0,31 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.4. Bileşik 2 ile 2-amino-4-metil-triazolün tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 2-amino-4-metil-triazol (0,32 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.5. Bileşik 2 ile 2-amino-3,5-dikloro-piridin tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 2-amino-3,5-dikloro-piridin (0,45 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.6. Bileşik 2 ile 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazolün tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazol (0,37 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

3.2.1.7. Bileşik 2 ile anilinin tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile anilin (0,26 mL, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

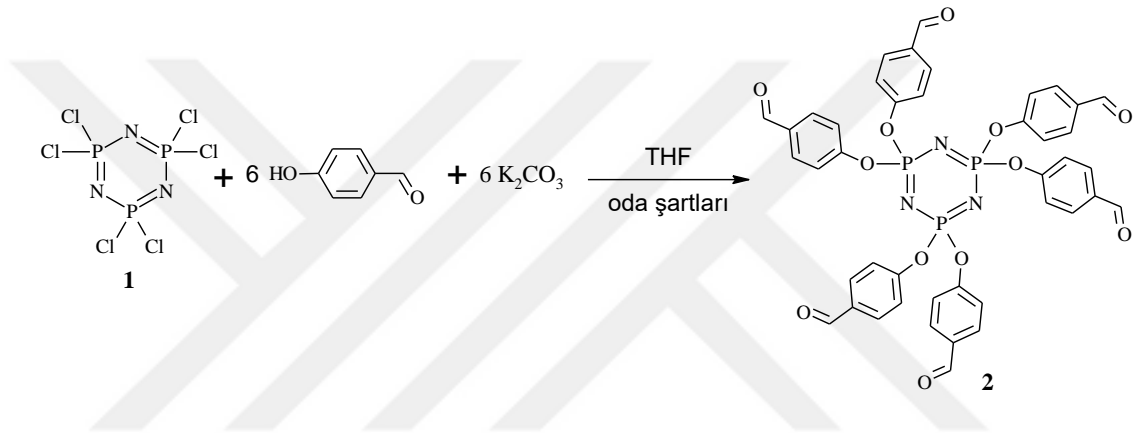
3.2.1.8. Bileşik 2 ile 5-amino-2-merkaptobenzimidazolün tepkimesi

Bileşik 2'nin THF (25 mL) çözeltisine ile 5-amino-2-merkaptobenzimidazol (0,46 g, 2,785 mmol) ilave edildi. Tepkimeden hem imin hem formil grup taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu spektroskopik analiz sonuçlarından anlaşıldı.

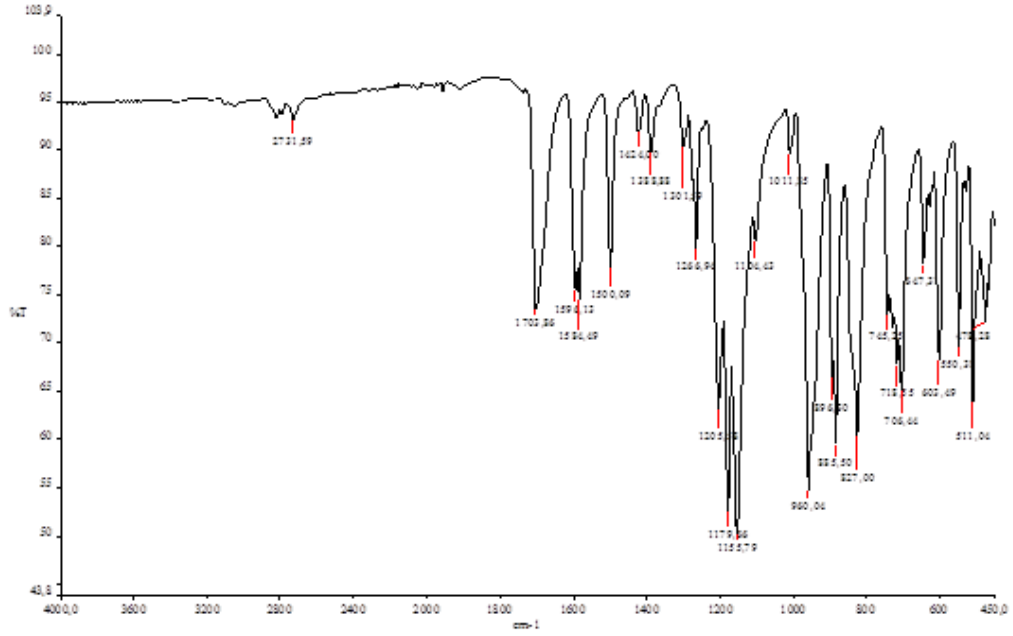
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (2) sentezi ve analiz değerleri

Bileşik **2** literatürdeki yöntemine göre oda şartlarında sentezlendi (Aslan ve ark., 2017). Bileşik **2** için tepkime denklemi Şekil 4.1’de ve analiz değerleri Çizelge 4.1’de verildi. Bileşiğin spektroskopik analizine ait spektrumlar Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verildi.

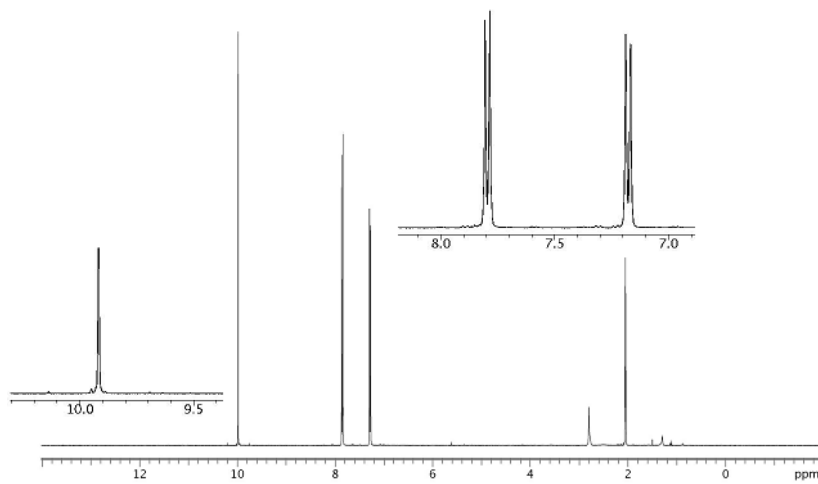
Şekil 4.1. Bileşik **2**’nin sentezi ve açık yapısıÇizelge 4.1. Bileşik **2**’nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1704 cm ⁻¹ (-HC=O) 1206, 1180, 1156 cm ⁻¹ (P=N) 960cm ⁻¹ (P-O-Aril)	9.92 ppm (H-C=O) 8.0 ile 7.0 ppm (Ar H, iki dublet)	7.95 ppm (tekli bir pik)

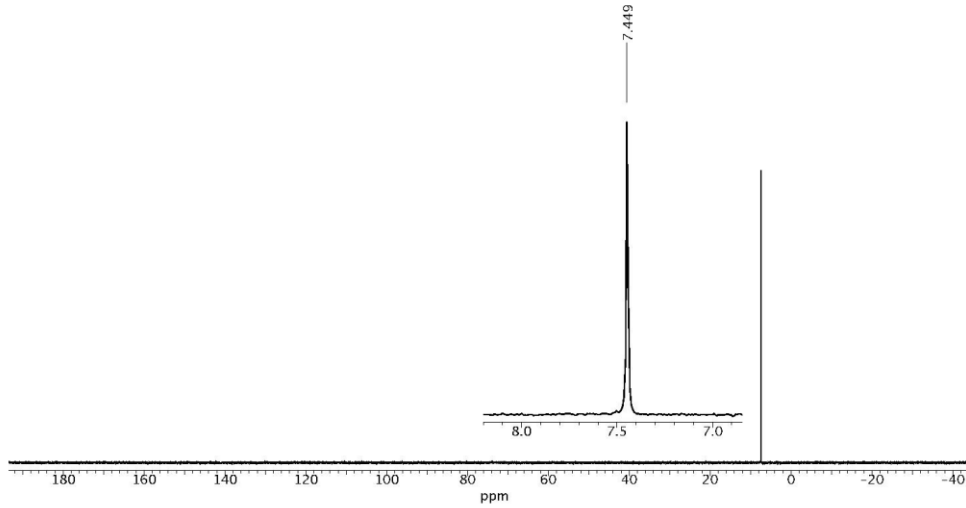


Şekil 4.2. Bileşik 2'nin IR spektrumu

Bileşik 2'nin IR spektrumundaki en önemli olan pikler HC=O, P=N ve P-O-Aril bağlardır. Bu bağlara ait pikler; HC=O için 1704 cm^{-1} tek pik, P=N için 1206, 1180 ve 1156 cm^{-1} de üç pik ve P-O-Aril için 960 cm^{-1} de tek pik olarak görülmektedir. Bu spektrumdan fosfazen halkasına formilfenol grubunun bağlandığını ama kaç tane formilfenoksi grubunun bağlandığı hakkında kesin bir bilgi çıkartılamamaktadır.

Şekil 4.3. Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu

Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumunda bileşiğe ait bütün protonların pikleri yapıya uygun olarak görüldü. $\text{HC}=\text{O}$ ait proton piki 9,92 ppm de ve aromatik protonların pikleri 7.79 ve 7.17 ppm de ikili olarak görüldü. Spektrumda 2 ile 3 ppm arasında görülen pikler çözücü olarak kullanılan DMSO-D aittir.



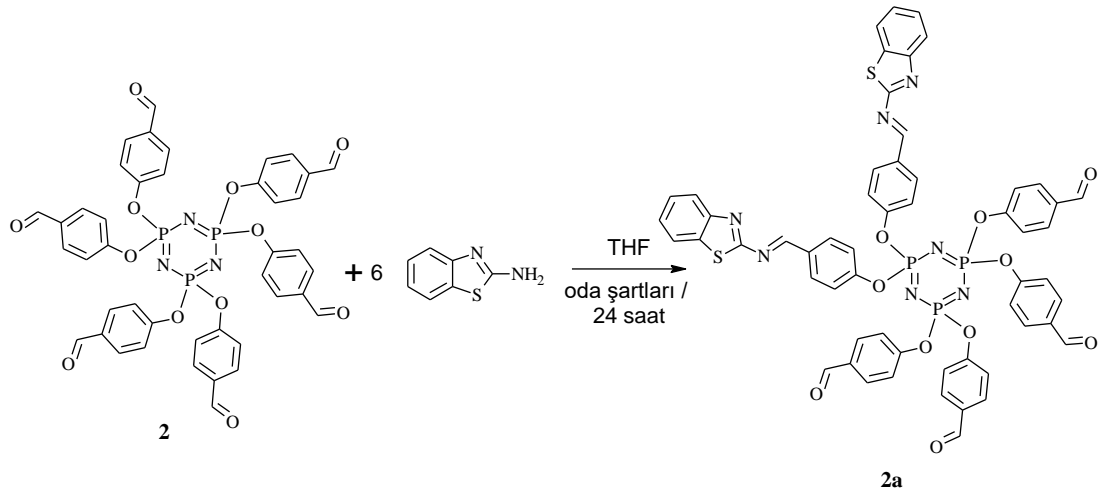
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik 2'nin yapısında bağlı olan formilfenoksi grubunun sayısı hakkında kesin bilgiyi veren ^{31}P NMR spektrumudur. Bu spektrumda 7,45 ppm de tekli bir pik görülmesi bileşik 2 için önerilen yapıyı tam olarak desteklemektedir.

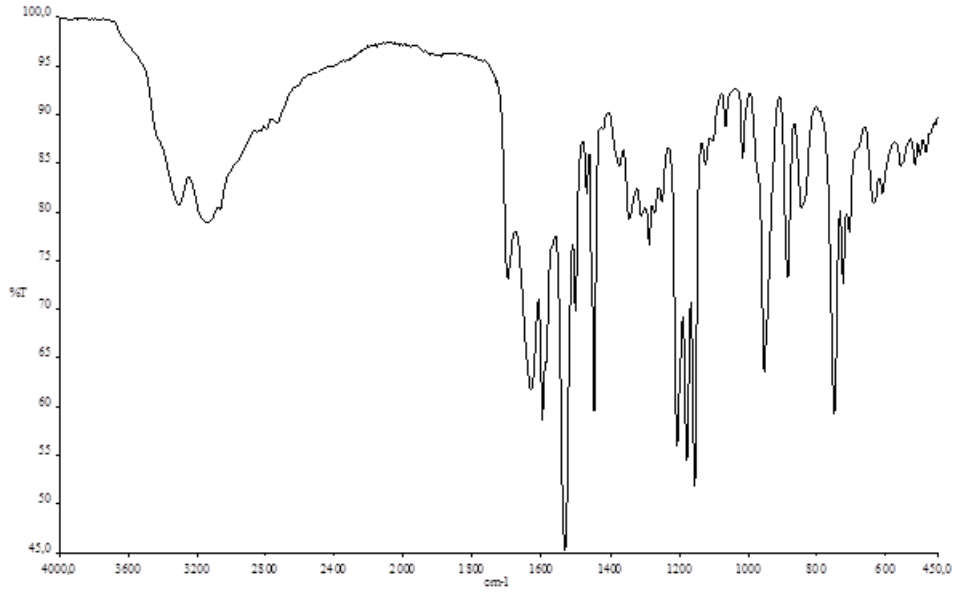
Bileşik 2 için elde edilen spektroskopik analizlerin tamamı bileşik 2 için önerilen yapıyı kesin olarak desteklemektedir.

4.1.1. Bileşik 2 ile 2-aminobenzotiazolün tepkimesi ve analiz sonuçları

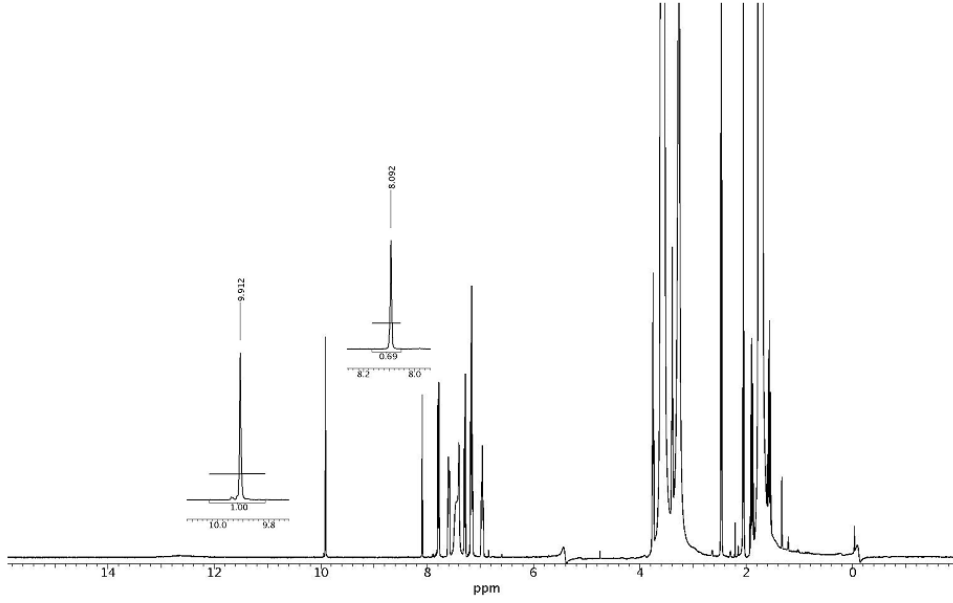
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik 2 ile heterosiklik primer amin olan 2-aminobenzotiazolün tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı IR ve ^1H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-di(benzotiazol-2-ilimino)siklotrifosfazen (**2a**) olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.5. Bileşik **2a**'nın oluşum tepkimesi ve açık yapısıÇizelge 4.2. Bileşik **2a**'nın IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1698,7 cm ⁻¹ (-HC=O) 1630,68 (HC=N) 1207, 1178, 1156 cm ⁻¹ (P=N) 960cm ⁻¹ (P-O-Aril)	9,912 ppm (H-C=O) 8,092 (HC=N) 8.0 ile 7.0 ppm (Aromatik protonların pikleri)	7.49 ppm (tekli bir pik)

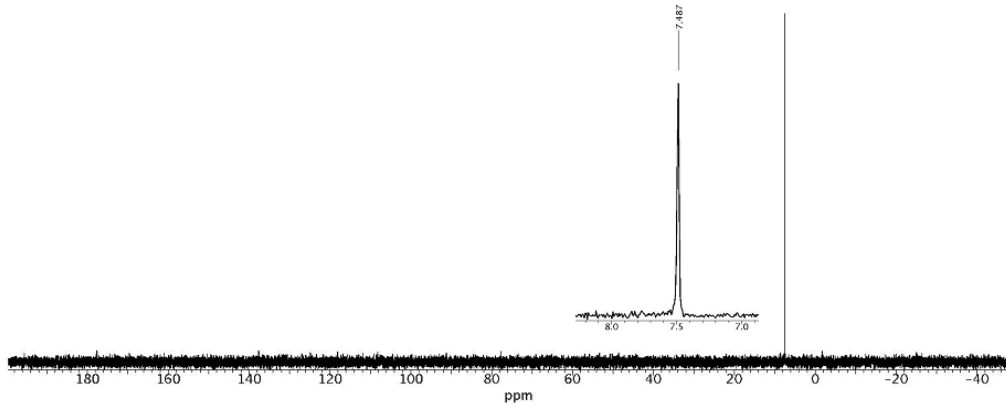
Şekil 4.6. Bileşik **2a**'nın IR spektrumu

Bileşik **2a**'nın FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.2'de verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2a**'nın yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 2-aminobenzotiazol kullanıldığı halde bu primer aminde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi.



Şekil 4.7. Bileşik **2a**'nın ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2a**'nın ¹H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Bileşik **2a**'nın yapısında tepkimede oluşan imin protonu vardır. Bu imin piki 2-aminobenzotiazolden kaynaklanmamaktadır. Çünkü bu primer aminin yapısında imin protonu mevcut değildir. Bu spektrumda imin ve formil proton piklerinin integral alanının toplamı 1,69 dur. Bileşik **2a**'nın imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 6 dır. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 4 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2a**'nın açık yapısını yazabildik.

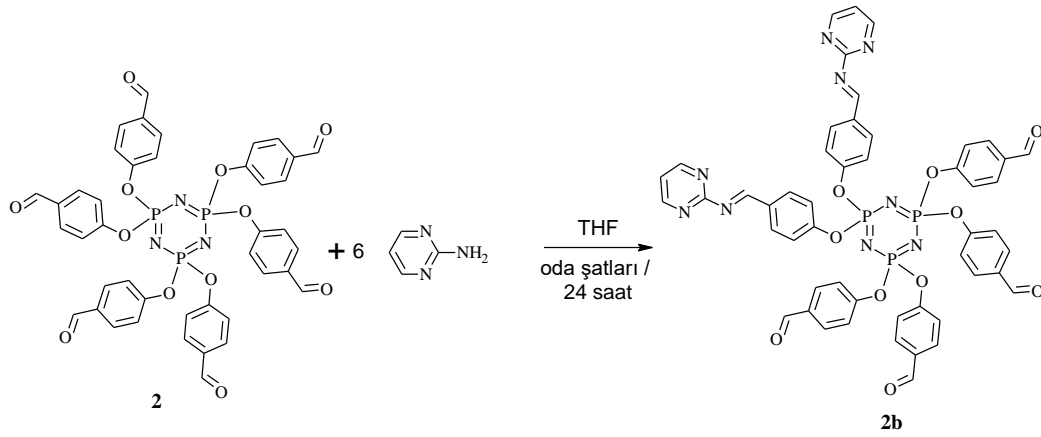


Şekil 4.8. Bileşik **2a**'nın ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **2a**'nın ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.2'de verildi. Bileşik **2a** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi bir tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2a**'nın ³¹P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2a**'nın açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.2. Bileşik 2 ile 2-aminoprimidin tepkimesi ve analiz sonuçları

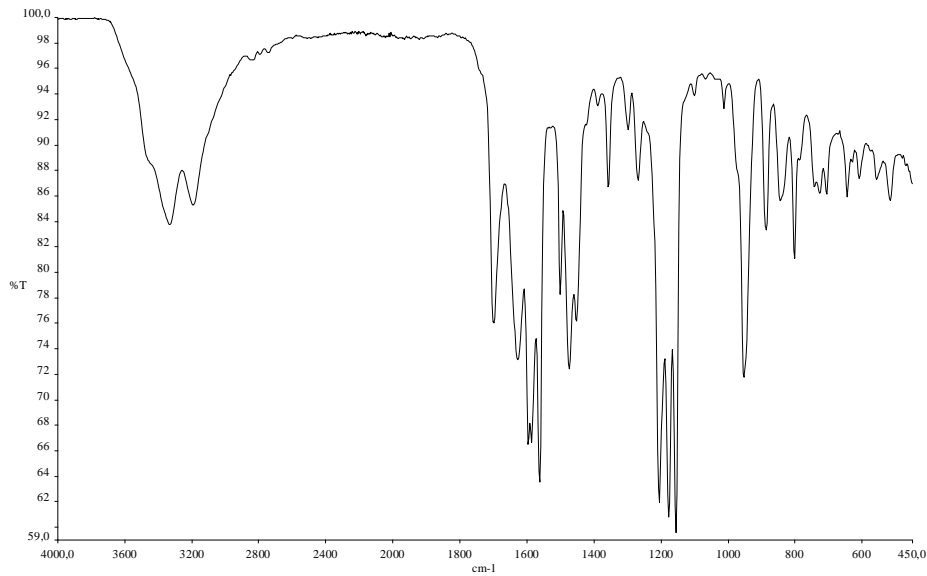
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 2-aminoprimidin tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı IR ve ¹H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-di(pirimidin-2-ilimino)siklotrifosfazen (**2b**) olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.9. Bileşik 2b'nin sentez tepkimesi ve açık yapısı

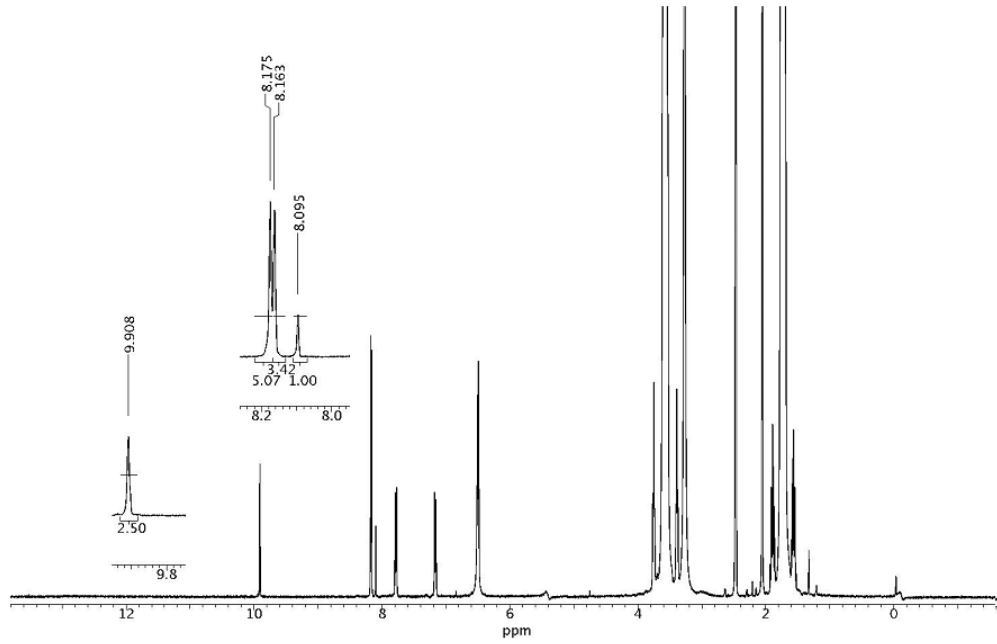
Çizelge 4.3. Bileşik 2b'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1699 cm ⁻¹ (-HC=O)	9.91 ppm (H-C=O)	7.49 ppm (tekli bir pik)
1628 (HC=N)	8.17 (İkili, HC=N, pirimidin)	
1207, 1178, 1156 cm ⁻¹ (P=N)	8.095 (tekli, HC=N, Fosfazen),	
954 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	7.80 (ikili, Aril H)	
	7.16 (İkili, Aril H)	
	6.45 (primidin H)	



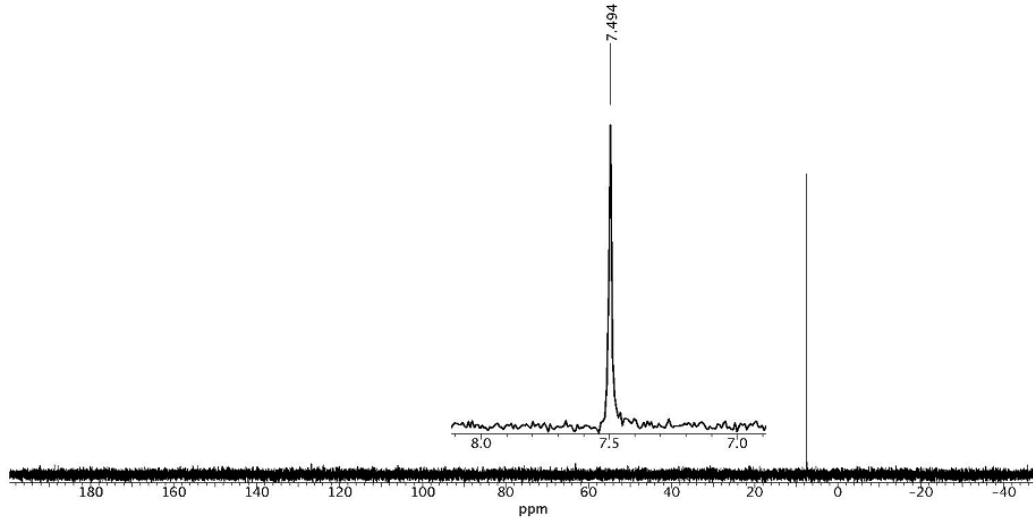
Şekil 4.10. Bileşik 2b'nin IR spektrumu

Bileşik **2b**'nin FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.3'te verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2b**'nin yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 2-aminopirimidin kullanıldığı halde bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi. İmin yapısı 2-aminopirimidinin yapısında da mevcuttur. 1628 cm⁻¹ deki pik hem tepkimede oluşan imin hem primer aminin yapısındaki imin yapısına aittir.



Şekil 4.11. Bileşik **2b**'nin ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2b**'nin ¹H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik, primidin ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Ayrıca, pirimidin yapısındaki imin protonu ikili olarak 8.17 ppm de görülmektedir. Bu spektrumda imin ve formil proton piklerinin integral alanın oranı 3,5 dır. Bileşik **2b**'nin imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 6 dır. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 4 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2b**'nin açık yapısını yazabildik.

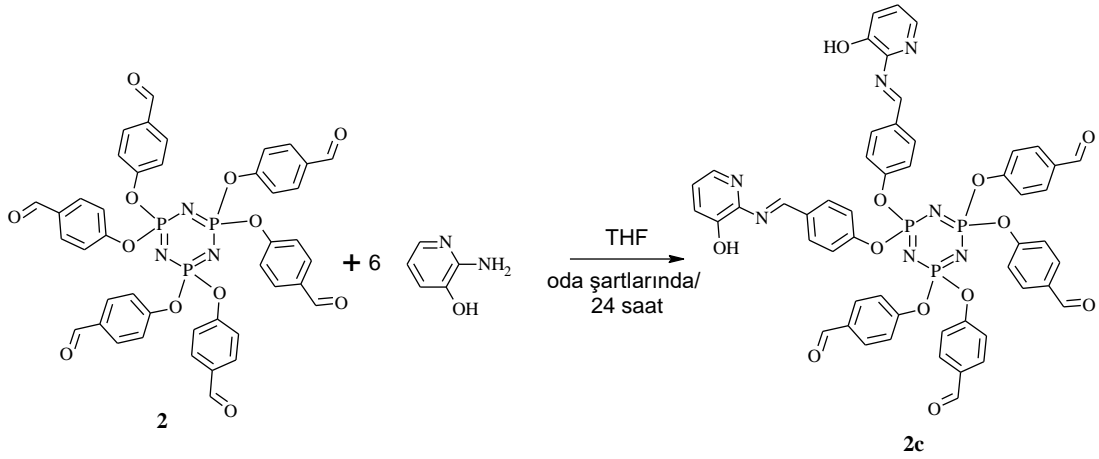


Şekil 4.12. Bileşik **2b**'nin ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **2b**'nin ³¹P NMR spektrumunda bir tekli pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.3'te verildi. Bileşik **2b** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi bir tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2b**'nin ³¹P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2b**'nin açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.3. Bileşik 2 ile 2-amino-3-hidroksi-piridinin tepkimesi ve analiz sonuçları

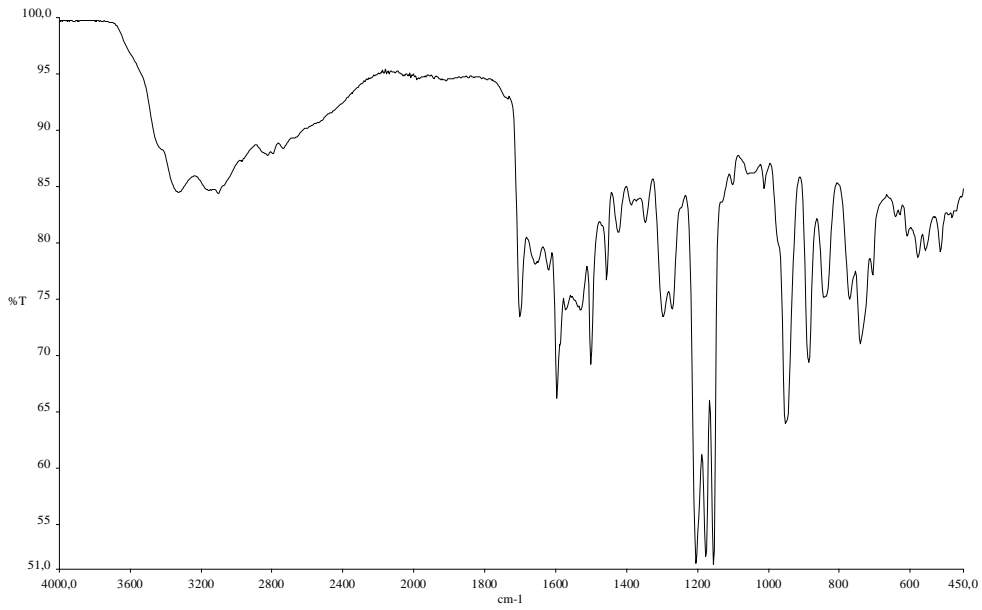
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 2-aminop-3-hidroksi-piridinin tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı IR ve ¹H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-di(3-hidroksi-piridin-2-ilimino)siklotrifosfazen (**2c**) olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.13. Bileşik 2c'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı

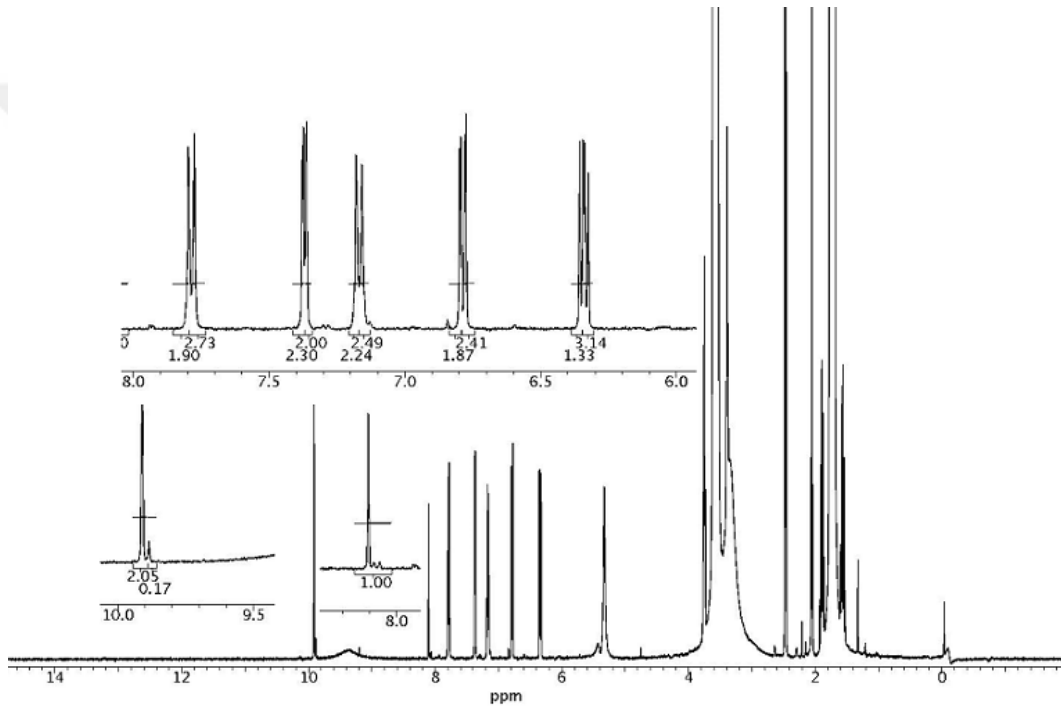
Çizelge 4.4. Bileşik 2c'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1702 cm ⁻¹ (-HC=O)	9.91 ppm (H-C=O)	7.62 ppm (tekli zayıf pik)
1657 (HC=N piridin)	8.104 (HC=N)	7.49 (tekli şiddetli pik)
1619 (HC=N)	7.78 (ikili, HC=N piridin)	
1205, 1177, 1156 cm ⁻¹ (P=N)	7.38 (ikili, Aril H)	
953 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	7.18 (ikili, Aril H)	
	6.80 (ikili, piridin H)	
	6.38 (ikil, piridin H)	



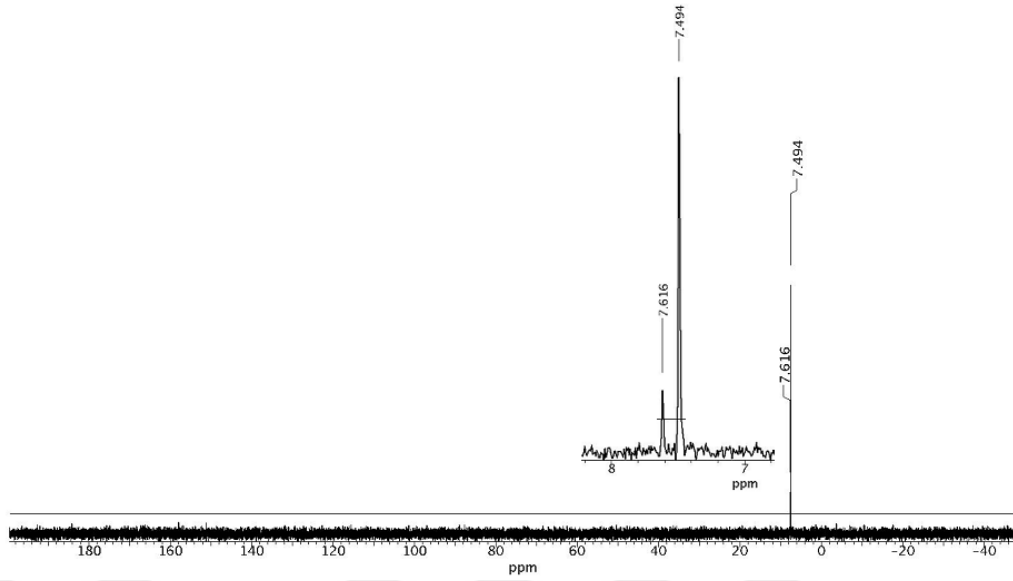
Şekil 4.14. Bileşik 2c'nin IR spektrumu

Bileşik **2c**'nin FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.4'te verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2c**'nin yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 3-hidroksi-2-amino-piridin kullanıldığı halde bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi. İmin yapısı 3-hidroksi-2-amino-piridin yapısında da mevcuttur. 1657 cm⁻¹ deki pik piridin yapısındaki imin bağına karşılık gelirken 1619 cm⁻¹ deki pik tepkimede oluşan imin bağına aittir.



Şekil 4.15. Bileşik **2c**'nin ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2c**'nin ¹H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik, piridin ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Ayrıca, piridin yapısındaki imin protonu ikili olarak 7.78 ppm de görülmektedir. Bu spektrumda imin ve formil proton piklerinin integral alanın toplamı 3,0 dır. Bileşik **2c**'nin imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 6 dır. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 4 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2c**'nin açık yapısını yazabildik.

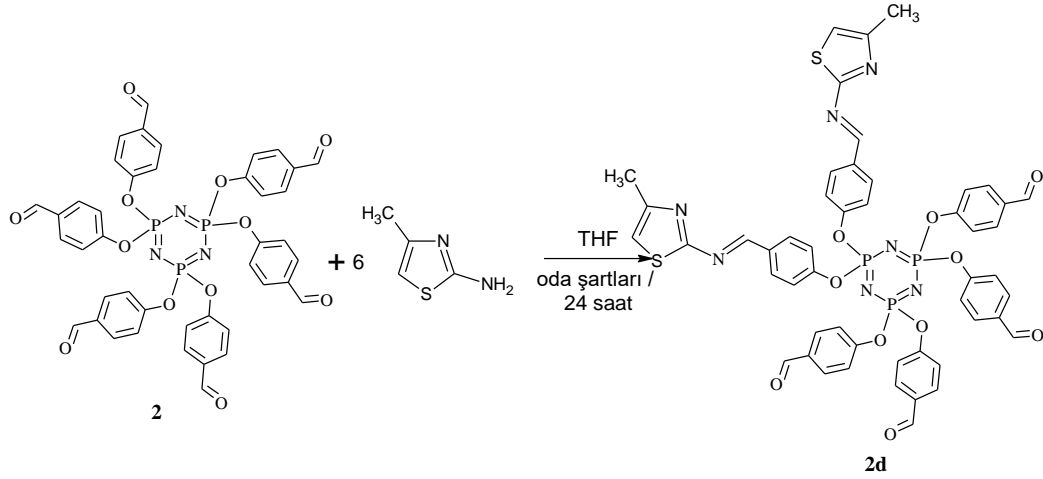


Şekil 4.16. Bileşik **2c**'nin ^{31}P NMR spektrumu

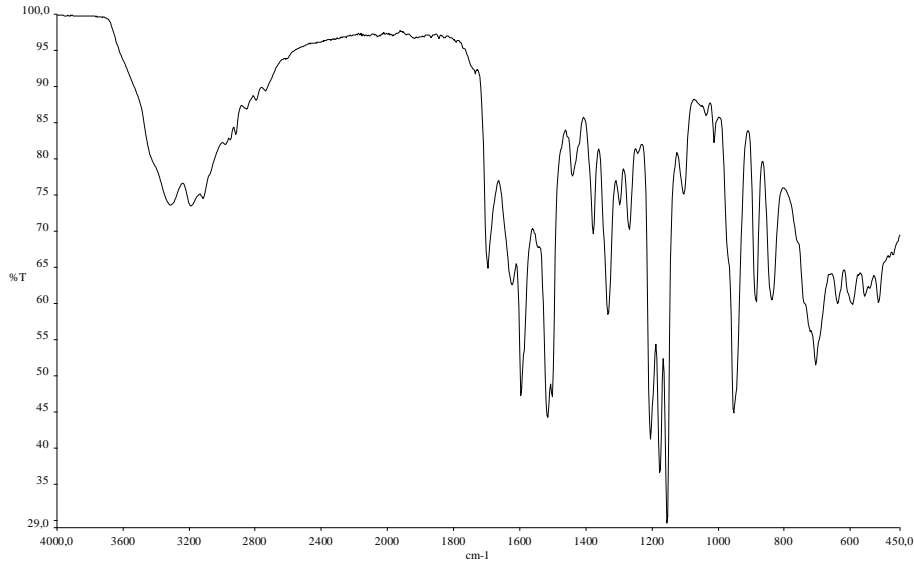
Bileşik **2c**'nin ^{31}P NMR spektrumunda tekli iki pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.4'te verildi. Bu piklerden biri çok şiddetli birisi ise çok zayıftır. Bileşik **2c** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2c**'nin ^{31}P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmamasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2c**'nin açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.4. Bileşik **2** ile 2-amino-4-metil-triazolün tepkimesi ve analiz sonuçları

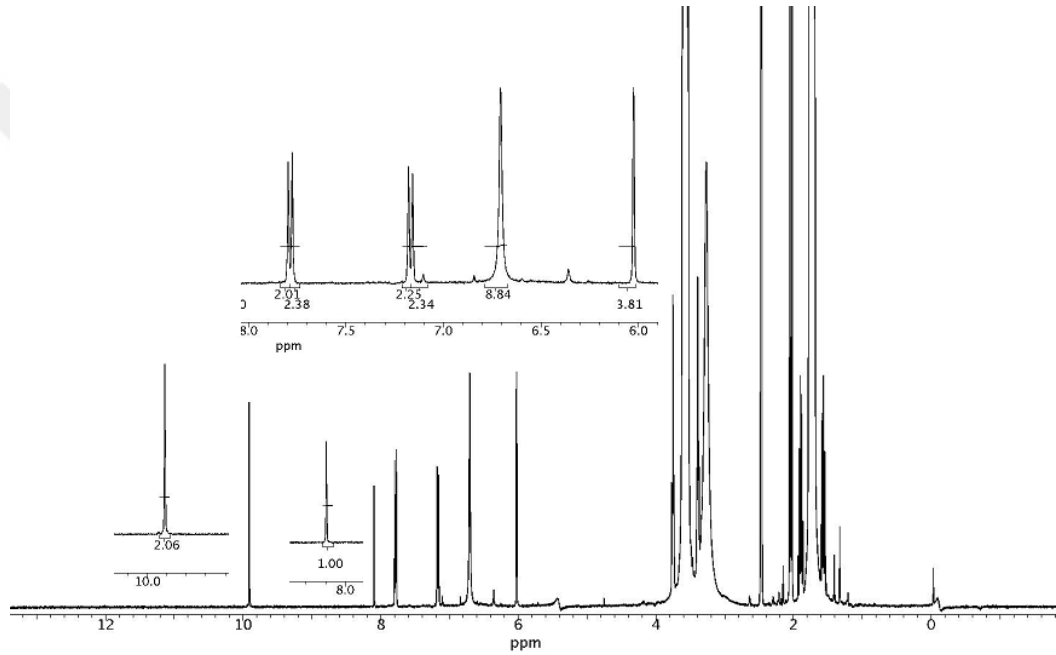
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 2-amino-4-metil-triazolün tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat, tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı IR ve ^1H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-di(4-metil-triazol-2-ilimino)siklotrifosfazen (**2d**) olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.17. Bileşik **2d**'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısıÇizelge 4.5. Bileşik **2d**'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1697 cm ⁻¹ (-HC=O)	9.91 ppm (H-C=O)	7.49 ppm (tekli bir pik)
1643 (HC=N, amin)	8.096 (HC=N)	
1625 (HC=N)	7.78 (ikili, Aril H)	
1206, 1178, 1155 cm ⁻¹ (P=N)	7.16 (ikili, Aril H)	
954 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	6.70 (tekli, Triazol H)	

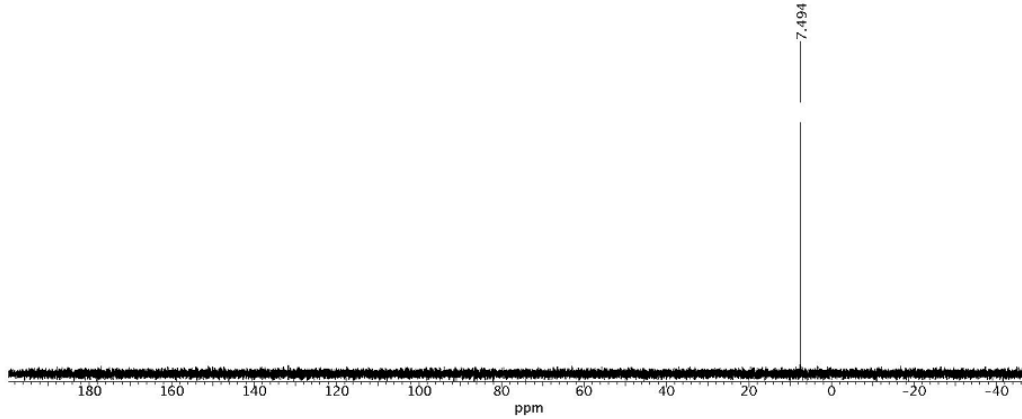


Bileşik **2d**'nin FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.5'te verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2d**'nin yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 4-metil-2-amino-triazol kullanıldığı halde bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi. İmin yapısı 4-metil-2-amino-triazolün yapısında da mevcuttur. 1643 cm^{-1} deki pik triazolün yapısındaki imin bağına karşılık gelirken 1625 cm^{-1} deki pik tepkimede oluşan imin bağına aittir.



Şekil 4.19. Bileşik **2d**'nin ^1H NMR spektrumu

Bileşik **2d**'nin ^1H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik, triazol ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Triazolün yapısında imin yapısı mevcuttur fakat bu yapıda imin protonu mevcut değildir. Bu spektrumda imin ve formil proton piklerinin integral alanın toplamı 3,0 dır. Bileşik **2d**'nin imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 6 dır. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 4 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2d**'nin açık yapısını yazabildik.

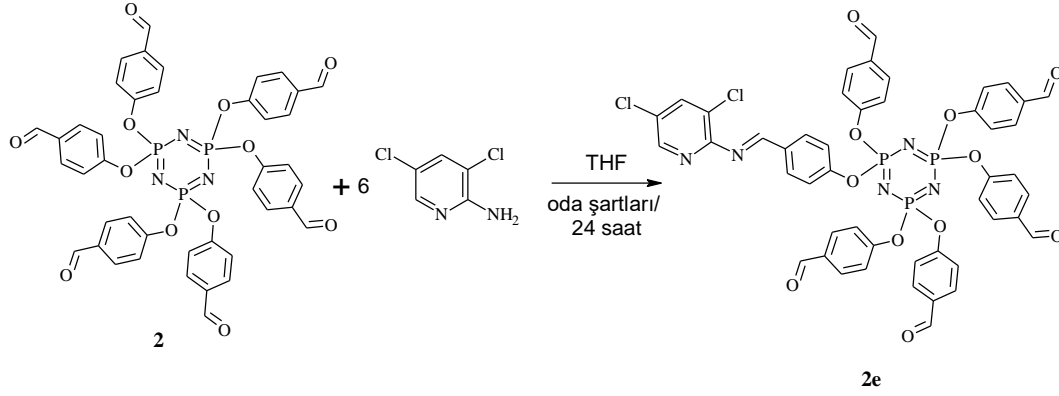


Şekil 4.20. Bileşik **2d**'nin ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **2d**'nin ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.5'te verildi. Bileşik **2d** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi bir tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2d**'nin ³¹P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2d**'nin açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.5. Bileşik **2** ile 2-amino-3,5-dikloro-piridinin tepkimesi ve analiz sonuçları

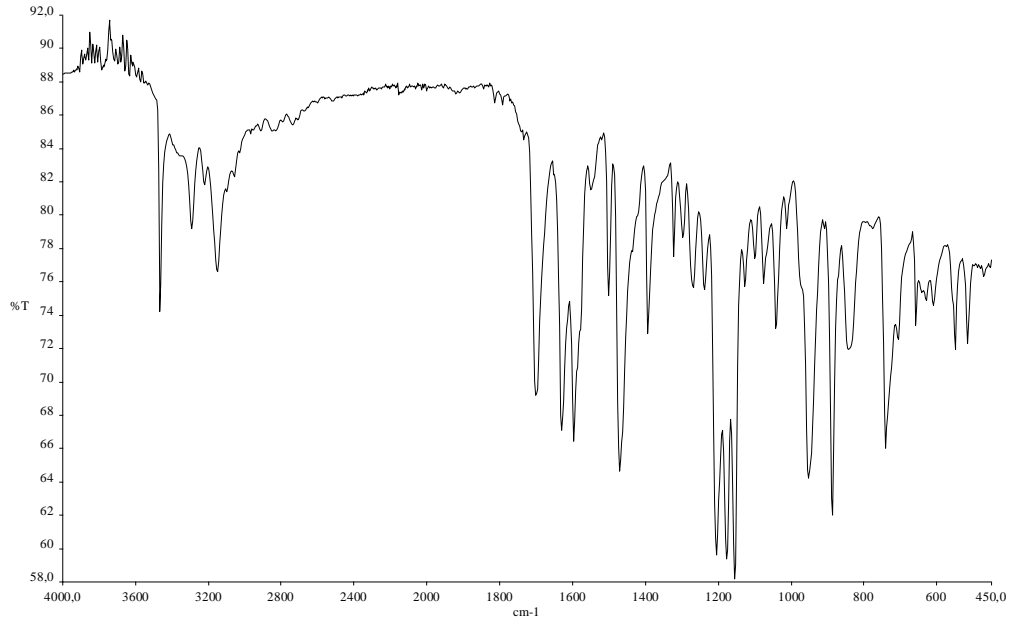
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 2-amino-3,5-dikloro-piridinin tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı IR ve ¹H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4,6-penta(4-formil-fenoksi)-6-(3,5-dikloro-piridin-2-ilimino)siklotrifosfazen (**2e**) olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.21. Bileşik 2e'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısı

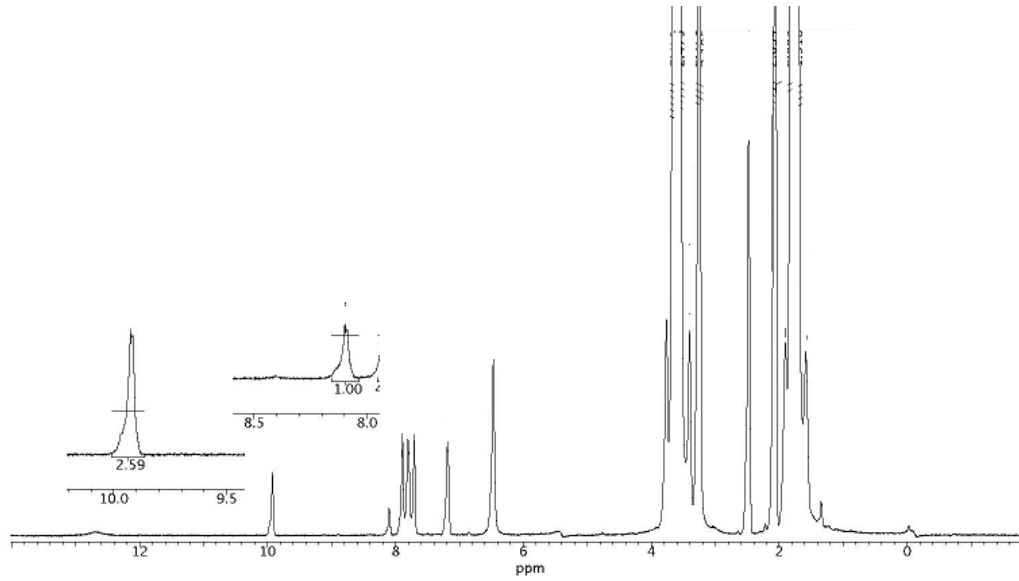
Çizelge 4.6. Bileşik 2e'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	^1H	^{31}P
1703 cm^{-1} (-HC=O)	9.92 ppm (H-C=O)	7.48 ppm (tekli bir pik)
1632 (HC=N, piridin)	8.097 ve 8.093 (HC=N piridin ve oluşan)	
1620 (HC=N)	8.0 ile 7.0 ppm (Aril ve piridin H)	
1206, 1177, 1156 cm^{-1} (P=N)		
954 cm^{-1} (P-O-Aril)		



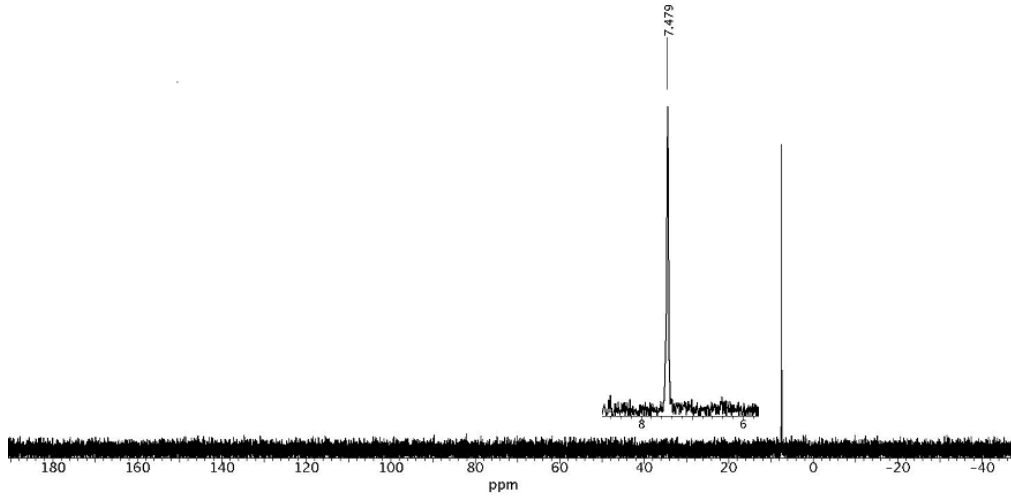
Şekil 4.22. Bileşik 2e'nin IR spektrumu

Bileşik **2e**'nin FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.6'da verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2e**'nin yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 2-amino-3,5-dikloro-piridin kullanıldığı halde bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi. İmin yapısı 2-amino-3,5-dikloro-piridin yapısında da mevcuttur. 1632 cm⁻¹ deki pik piridinin yapısındaki imin bağına karşılık gelirken 1620 cm⁻¹ deki pik tepkimede oluşan imin bağına aittir.



Şekil 4.23. Bileşik **2e**'nin ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2e**'nin ¹H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik, piridin ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Piridinin yapısında da protonlu imin yapısı mevcuttur. Dolayısıyla yapıda iki farklı imin protonu vardır. Bu spektrumda imin ve formil protonların piklerinin integral alanının toplamı 3,59 dır. Bileşik **2e**'nin imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 7 dir. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 5 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2e**'nin açık yapısını yazabildik.

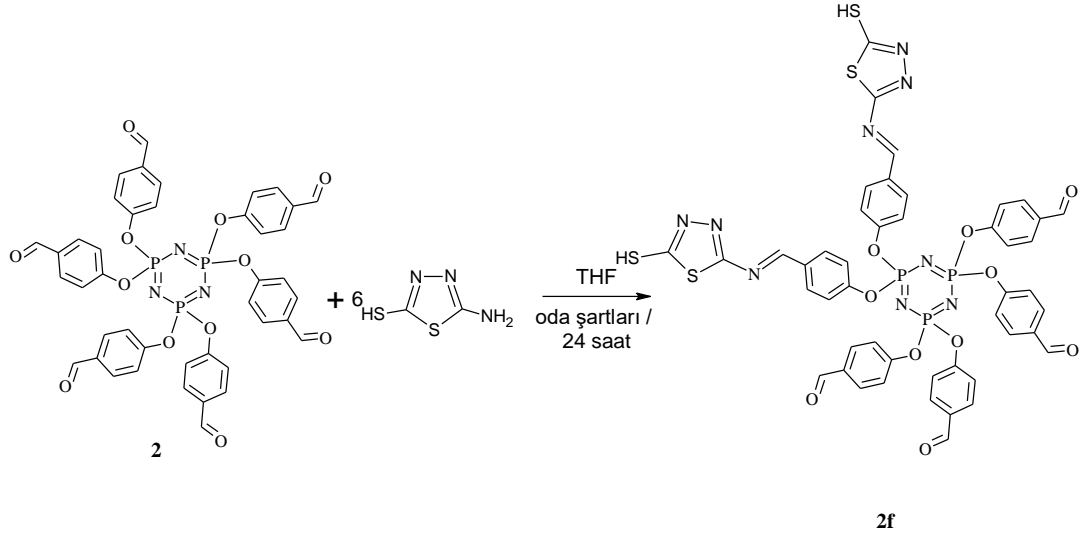


Şekil 4.24. Bileşik **2e**'nin ³¹P NMR spektrumu

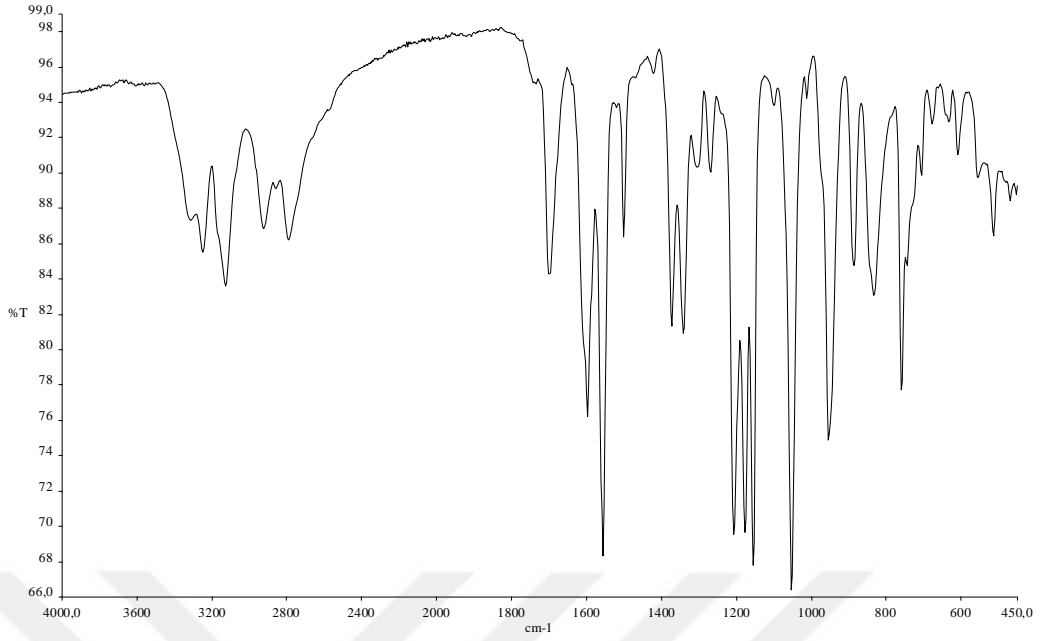
Bileşik **2e**'nin ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.6'da verildi. Bileşik **2e** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi bir tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2e**'nin ³¹P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2e**'nin açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.6. Bileşik **2** ile 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-triazolün tepkimesi ve analiz sonuçları

Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 5-amino-1,3,4-triadiazol-2-triazolün tepkimesi gerçekleştirildi. Fakat tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluşmadığı IR ve ¹H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin hem formil hem imin gruplar taşıyan 2,2,4,4-tetra(4-formil-fenoksi)-6,6-di(1,3,4-tiadiazol-2-triazol-5-ilimino)siklotrifosfazen (**2f**) olduğu anlaşıldı.

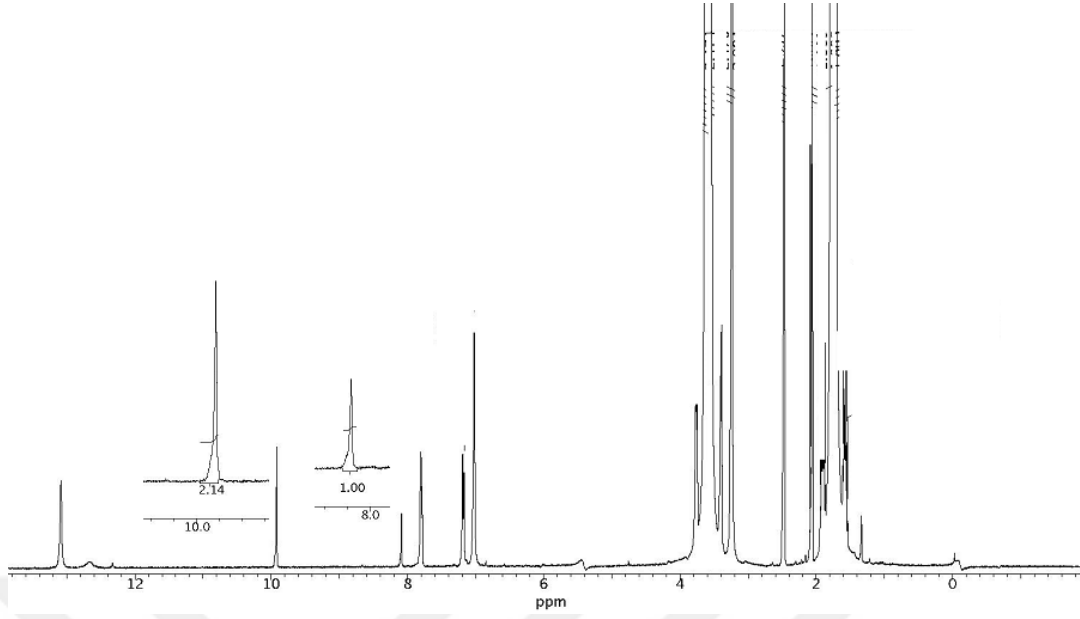
Şekil 4.25. Bileşik **2f**'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısıÇizelge 4.7. Bileşik **2f**'nin IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1701 cm ⁻¹ (-HC=O) 1613 (HC=N) 1208, 1178, 1156 cm ⁻¹ (P=N) 955 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	13.81 (-SH) 9.92 ppm (H-C=O) 8.085 (HC=N) 7.79 (ikili, Aril H) 7.17 (ikili, Aril H) 7.018 (triazol H)	7.47 ppm (tekli bir pik)



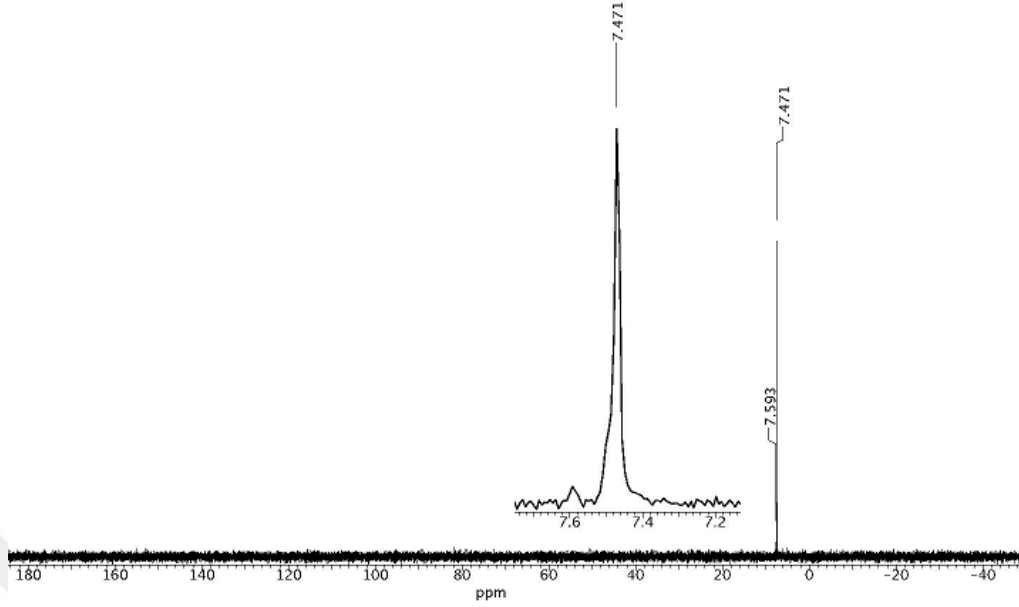
Şekil 4.26. Bileşik **2f**'nin IR spektrumu

Bileşik **2f**'nin FTIR spektrumunda HC=O, HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.7'de verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2f**'nin yapısında hem formil hem imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimede altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-triazolün kullanıldığı halde bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluşmadığı belirlendi. İmin yapısı 5-amino-1,3,4-triadiazol-2-triazolün yapısında da mevcuttur.



Şekil 4.27. Bileşik **2f**'nin ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2f**'nin ¹H NMR spektrumunda HC=O, HC=N, aromatik, tiadiazol ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da hem imin hem formil proton pikleri tekli olarak görülmektedir. Tiadiazolün yapısında imin yapısı mevcuttur. Fakat bu yapıda imin protonu mevcut değildir. Bu spektrumda imin ve formil proton piklerinin integral alanın toplamı 2,78 dir. Bileşik **2f**'nin imin ve formil protonlarının sayısı toplamı 6 dır. Bu iki değerden bileşiğin yapısında 2 imin protonu 4 formil protonu olduğu anlaşıldı. Bu değerlendirme neticesinde bileşik **2f**'nin açık yapısını yazabildik.

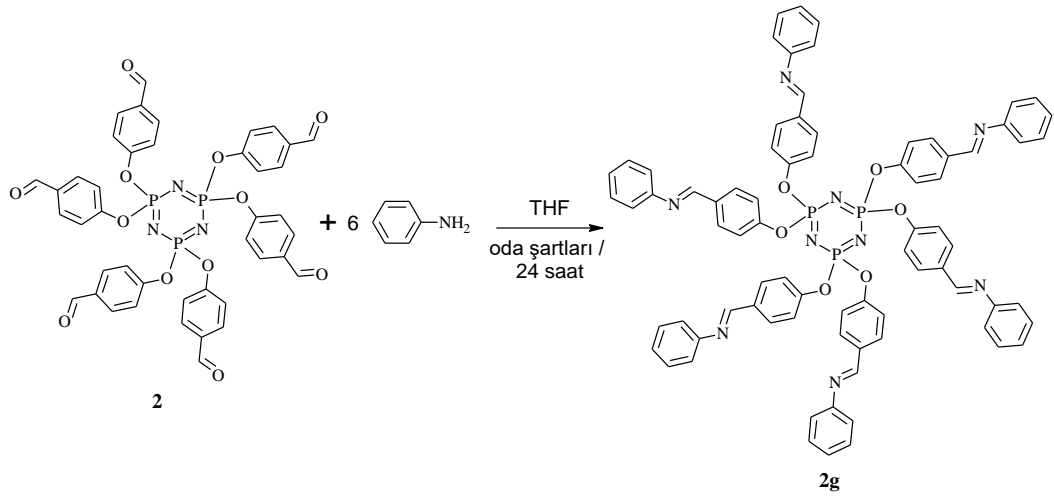


Şekil 4.28. Bileşik **2f**'nin ³¹P NMR spektrumu

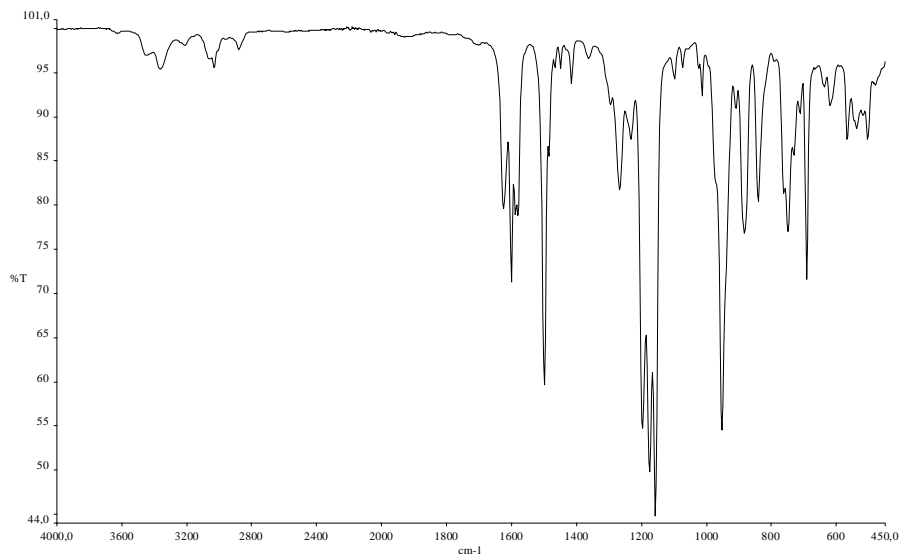
Bileşik **2f**'nin ³¹P NMR spektrumunda tekli bir pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.7'de verildi. Bileşik **2f** için önerilen yapıya göre bu spektrumda ikili ve üçlü iki farklı pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi bir tekli pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2** ile bileşik **2f**'nin ³¹P NMR spektrumunda pikleri arasında çok küçük fark olmasındadır. Dolayısıyla, bu spektrumdan bileşik **2f**'nin açık yapısını yazılabilecek bir bilgi elde edilemedi.

4.1.7. Hekza[4-(feniliminometil)fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi

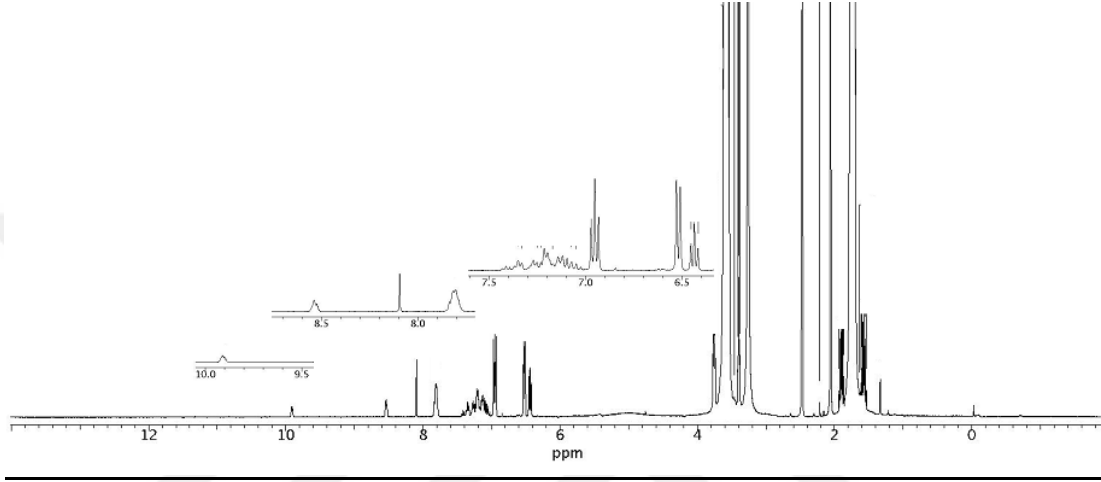
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile primer amin olan anilinin tepkimesi gerçekleştirildi. Tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen oluştuğu IR ve ¹H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin altı imin gruplar taşıyan hekza(4-aniliniimino-fenoksi)siklotrifosfazen (**2g**) olduğu anlaşıldı.

Şekil 4.29. Bileşik **2g**'nin oluşum tepkimesi ve açık yapısıÇizelge 4.8. Bileşik **2g**'nin IR ve NMR, analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	^1H	^{31}P
1626 cm^{-1} (HC=N) 1199, 1176, 1158 cm^{-1} (P=N) 958 cm^{-1} (P-O-Aril)	8.093 ppm (H-C=N) 8.0-6.0 ppm (Ar H)	8.54 ile 7.82 ppm (çoklu pik)

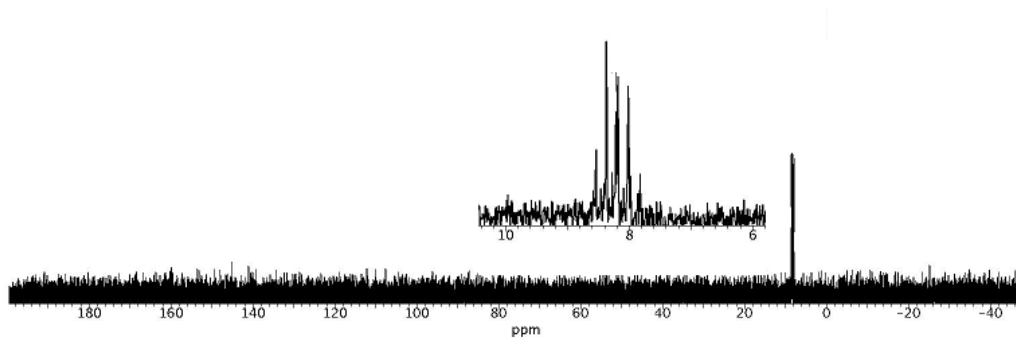
Şekil 4.30. Bileşik **2g**'nin IR spektrumu

Bileşik **2g**'nin FTIR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.8'de verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2g**'nin yapısında formil yapısının olmadığı ve imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimeden altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda anilin kullanıldığında, bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi.



Şekil 4.31. Bileşik **2g**'nin ¹H NMR spektrumu

Bileşik **2g**'nin ¹H NMR spektrumunda HC=N, aromatik ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da şiddetli imin piki görülür iken çok zayıf şiddette formil proton piki tekli olarak görülmektedir. Bu spektrumdan bileşik **2g**'nin yapısında yalnız imin yapısının mevcut olduğu belirlendi. Dolayısıyla, bileşik **2g**'nin yapısında altı imin taşıyan bir organofosfazen olduğu bu spektrumdan anlaşıldı.

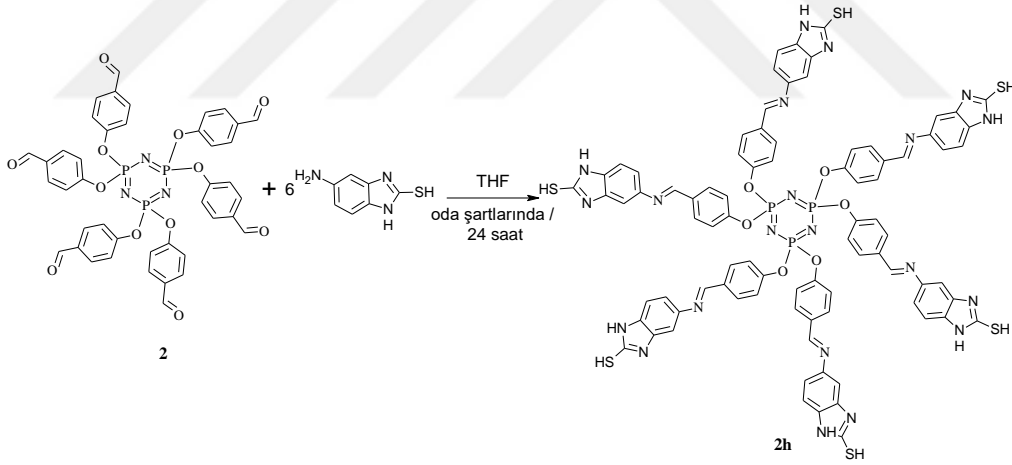


Şekil 4.32. Bileşik **2g**'nin ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **2g**'nin ^{31}P NMR spektrumunda çoklu pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.8'de verildi. Bileşik **2g** için önerilen yapıya göre bu spektrumda bir tekli pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi çoklu pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2g**'nin yapısındaki grupların farklı konumlarda olmasından kaynaklandığı belirlendi. Bu spektrumdan bileşik **2g**'nin yapısında farklı farklı organik gruplar olsa idi bu farklılık IR ve ^1H NMR spektroskopisiyle de desteklemesi gerekirdi.

4.1.8. Hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazo-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazenin sentezi

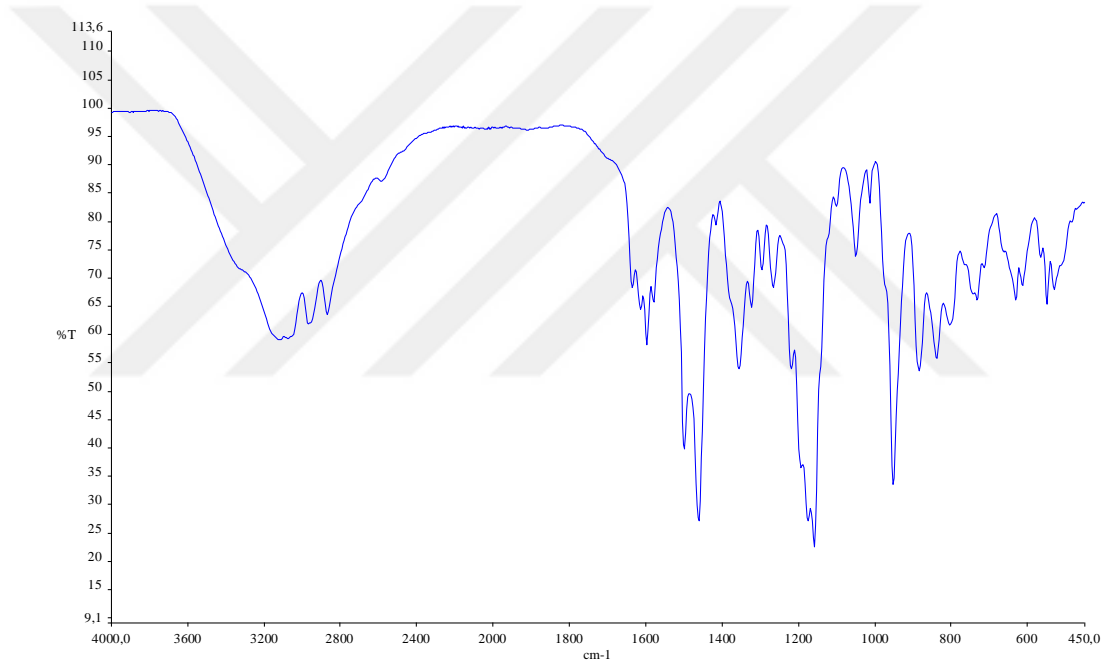
Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için bileşik **2** ile primer amin olan 5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazolün tepkimesi gerçekleştirildi. Tepkime neticesinde altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen olduğu IR ve ^1H NMR analizlerinden anlaşıldı. Oluşan bileşiğin altı imin gruplar taşıyan hekza[4-{(2-tiyol-1H-benzimidazo-5-ilimino)metil}fenoksi]siklotrifosfazen (**2h**) olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.33. Bileşik **2h**'nin sentez tepkime denklemi

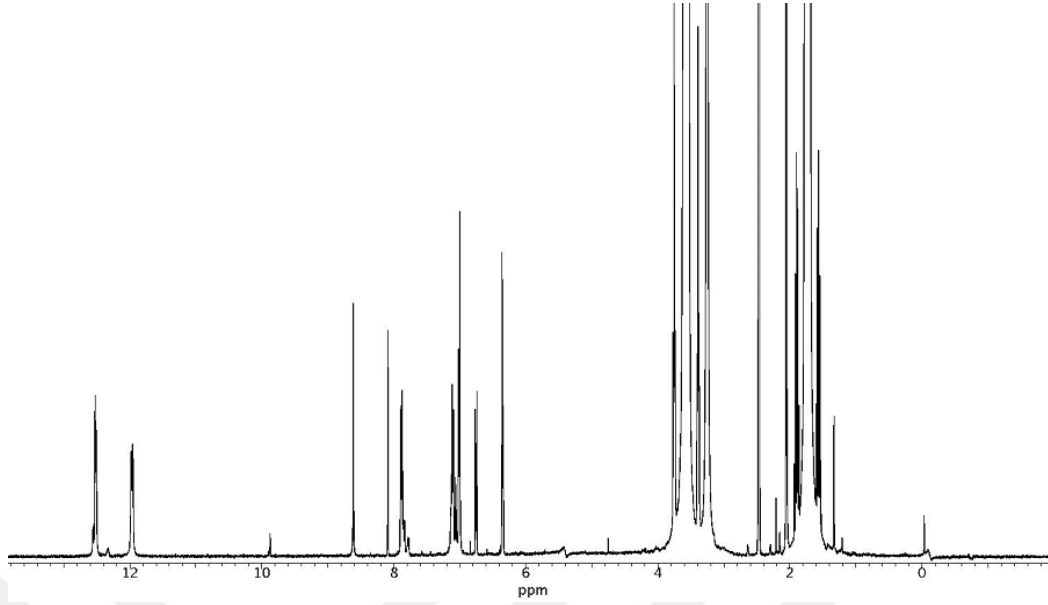
Çizelge 4.9. Bileşik 2h IR ve NMR analiz sonuçları

IR Değerleri	NMR Değerleri	
	¹ H	³¹ P
1636 cm ⁻¹ (C=N, benzimidazol) 1615cm ⁻¹ (HC=N) 1193, 1176, 1159 cm ⁻¹ (P=N) 953 cm ⁻¹ (P-O-Aril)	12.6 ve 12.0 ppm (N-H ve S-H) 8.09 ppm (H-C=N) 8.0-6.0 ppm (Aril H)	8.20-8.03 ppm (üç pik)



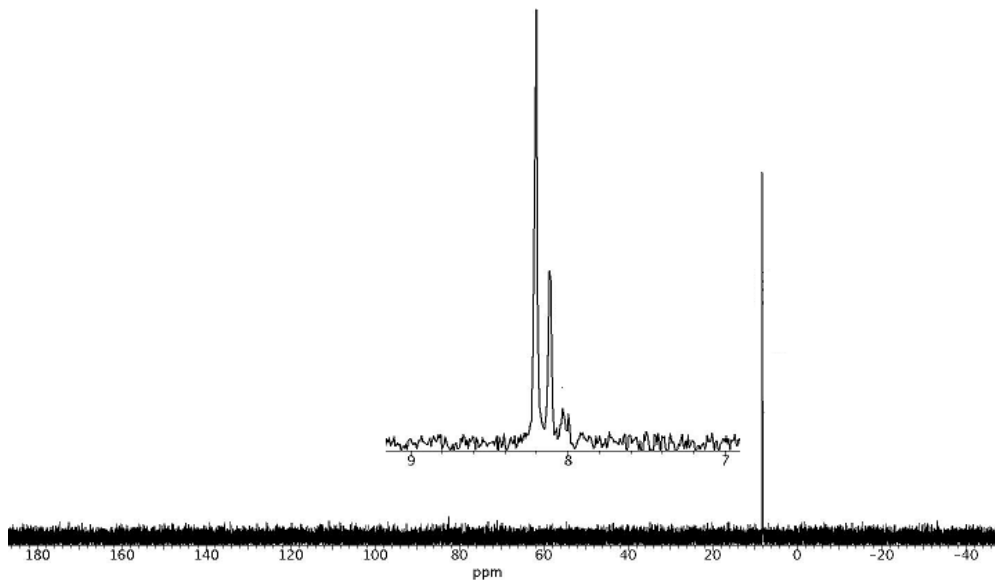
Şekil 4.34. 2h'nin IR spektrumu

Bileşik **2h**'nin FTIR spektrumunda HC=N, P=N ve P-O-Aril bağlarına ait pikler görüldü ve bu piklere ait değerler Çizelge 4.9'da verildi. Bu spektruma göre, bileşik **2h**'nin yapısında formil yapısının olmadığı ve imin yapısının mevcut olduğu anlaşıldı. Dolayısıyla, tepkimeden altı imin taşıyan organofosfazen oluşacak miktarda 5-amino-2-tiyol-1H-benzimidazolün kullanıldığında, bu primer aminden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazenin oluştuğu belirlendi.



Şekil 4.35. Bileşik 2h'nin ^1H NMR spektrumu

Bileşik **2h**'nin ^1H NMR spektrumunda NH, SH, HC=N, aromatik ve çözücülere ait protonların pikleri görüldü. Bu spektrumda da şiddetli imin piki görülür iken çok zayıf şiddette formil proton piki tekli olarak görülmektedir. Bu spektrumdan bileşik **2h**'nin yapısında yalnız imin yapısının mevcut olduğu belirlendi. Dolayısıyla, bileşik **2h**'nin yapısında altı imin taşıyan bir organofosfazen olduğu bu spektrumdan anlaşıldı.



Şekil 4.36. 2h'nin ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **2h**'nin ^{31}P NMR spektrumunda çoklu pik görüldü ve bu değer Çizelge 4.9'da verildi. Bileşik **2h** için önerilen yapıya göre bu spektrumda bir tekli pik görülmesi gerekirdi. Fakat, spektrumda da görüldüğü gibi üç pik görülmektedir. Bunun nedeni olarak bileşik **2h**'nin yapısındaki grupların farklı konumlarda olmasından kaynaklandığı belirlendi. Bu spektrumdan bileşik **2h**'nin yapısında farklı farklı organik gruplar olsa idi bu farklılık IR ve ^1H NMR spektroskopisiyle desteklemesi gerekirdi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen elde etmek için heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-formilbenzaldehyitten elde edilen hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen (**2**) ile anilin, 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ve heterosiklik primer amin olan 3-aminobenzotiazol, 2-aminoprimidin, 2-amino-3-hidroksipiridin, 2-amino-4-metil-triazol, 2-amino-3,5-dikloro-piridin, 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazolün tepkimesi gerçekleştirildi. Bu tepkime neticesinde oluşan organofosfazenlerin yapısıyla kullanılan primer aminlerin arasındaki ilişkiyle ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Tepkimeler oda şartlarında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen bileşik **2** ile bütün primer aminlerin tepkime gerçekleştirdi. Yani, bileşik **2** ile kullanılan primer aminlerden tepkime vermeyen yoktur.
2. Primer aminlerin miktarı bileşik **2**'deki bütün formillerin imine dönüşecek şekilde hesaplandı.
3. Bileşik **2** ile anilin ve heterosiklik yapı bulunduran anilin türevidir olan 5-amino-2-merkaptobenzimidazolün tepkimesinde bileşik **2**'deki altı formil grubunun da imine dönüştüğü belirlendi.
4. Bileşik **2** ile heterosiklik primer amin olan 3-aminobenzotiazol, 2-aminoprimidin, 2-amino-3-hidroksipiridin, 2-amino-4-metil-triazol, 2-amino-3,5-dikloro-piridin ve 5-amino-1,3,4-tridiazol-2-triazolünün tepkimelerinden bileşik **2**'deki altı formil grubunun da imine dönüşmediği belirlendi. Yani, bu tepkimelerden elde edilen organosiklotrifosfazenin yapısında hem formil hem imin taşıyan organik yapının mevcut olduğu anlaşıldı.
5. Elde edilen hem formil hem imin taşıyan organosiklotrifosfazenlerin açık yapısı ^1H NMR spektrumlarıdaki formil ve imin proton piklerinin integral alanlarının değerinin toplamı ve bileşiklerdeki formil ve imin protonlarının sayısının toplam değerlerinden kolaylıkla hesaplandı.
6. Bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumlarında bir tekli pik görüldü. Fakat bileşikler için önerilen yapıya göre ikili ve üçlü şeklinde iki farklı piklerin görülmesi gerekirdi. Bunun sebebi olarak bileşik **2** ile oluşan hem formil hem imin

taşıyan organosiklotrifosfazen bileşiklerinin pik değerleri arasında çok küçük farkların olması şeklinde değerlendirildi.

7. Bu çalışmanın neticesine göre altı formil taşıyan organosiklotrifosfazen ile heterosiklik primer aminlerden altı imin taşıyan organosiklotrifosfazen hangi tepkime şartlarında oluşacağı aklımızdaki en önemli sorudur.



KAYNAKLAR

- ASLAN, F., DEMIRPENCE, Z., TATSIZ, R., TURKMEN, H., ÖZTURK, A.İ., 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., ÖZTÜRK, A. İ., SÖYLEMEZ, B., 2017. Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N₂ atmosphere. *Journal of Molecular Structure*, 1137: 387-395.
- BERTANI, R., FACCHIN, G., 1989. Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes PART I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes. *Inorganica Chimica Acta*, 165: 73-82.
- MORIYA, K., YAMANE, T., SUZUKI, T., MASUDA, T., MIZUSAKI, H., YANO, S., KAJIWARA, M., 2002. Mesomorphic Phase Transition of A Cyclotetraphosphazene Containing schiff Base Moieties: Comparison with The Corresponding Cyclotriphosphazene. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem*, 177: 1427-1432.
- MORIYA, K., KAWANISHI, Y., YANO, S., KAJIWARA, M. 2000. Mesomorphic phase transition of a cyclotetraphosphazene containing Schiff base moieties: comparison with the corresponding cyclotriphosphazene. *Chem. Commun*, 1111-1112.
- MORIYA, K., SUZUKI, T., KAWANISHI, Y., MASUDA, T., MIZUSAKI, H., NAKAGAWA, S., IKEMATSU, H., MIZUNO, K., YANO, S., KAJIWARA, M. 1998. Liquid-Crystalline Phase Transition in Organophosphazenes Appl. Organometal. Chem. *Applied Organometallic Chemistry*, 12: 771–779.
- ODABASIOGLU, M., TURGUT, G., KARAER, H., 1999. Preparation and Characterization of Chromophore Group Containing Cyclotriphosphazenes: Imino Chromophore Carrying Some Cyclotriphosphazenes. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem*, 152: 9-25.
- OZTURK, A. İ., ASLAN, F., YILMAZ, Ö., ALĞIN 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.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilmi DOĞAN
Uyruğu : T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çan 11/05/1989
Telefon : 05313819618
e-Mail : hilmidogannn@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Abdulkadir Konukoğlu Lisesi	2006
Üniversite	: Trakya Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi	Devam

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015/-	Zümrüt Tekstil	Kimyager

UZMANLIK ALANI

Anorganik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce