



Hekza-(2-Formil-5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen'in Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Furkan ÖZEN*¹, Kenan KORAN¹, Fatih ASLAN², Mustafa ARSLAN³

¹Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2300, Merkez/ELAZIĞ/ TÜRKİYE
²Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Osmanbey Yerleşkesi, 63160, ŞANLIURFA/ TÜRKİYE
³Yıldız Teknik Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Davutpaşa Kampüsü, 34220 Esenler - İstanbul / TÜRKİYE

(Dergiye gönderilme tarihi: 12 Ocak 2014, kabul tarihi 8 Temmuz 2014)

Özet

Hekzaklorosiklotrifosfazen (1) ile 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehidin THF'de K₂CO₃ beraberliğinde oda sıcaklığında argon atmosferindeki reaksiyonundan hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) elde edildi. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazenin (2), 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamid, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-aminobenzotiazol, 4-aminofenol ve 4-aminoasetofenon ile reaksiyonundan Schiff bazı taşıyan fosfazen bileşikler (3-10) sentezlendi. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen ile 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminobenzimidazol'un reaksiyonundan Schiff bazı elde edilemedi.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, hekzaklorosiklotrifosfazen, Schiff bazı ve fosfazenler

The Derivates Synthesis and Characterization of Some Schiff Base of Hexa-(2-Formyl-5-Methoxyphenoxy)Cyclotriphosphazene

Abstract

Hexa(2-formyl-5-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene (2) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene (1) with 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde in presence of K₂CO₃ at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing phosphazene compounds (3-10) were synthesized by the reaction of hexa[(2-formyl-5-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene (2) with 2-aminophenol, 4-aminobenzoic acid, 2-amino-5-methyl-1,3-thiazole, 4-aminobenzamide, 5-amino-1,3,4-thiazole-2-thiol, 2-aminobenzothiazole, 4-iminophenol and 4-iminoasetophenon respectively. The structures of the compounds were characterized by IR, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy and elemental analysis. Schiff base compounds could not be obtained from hexa[(2-formyl-5-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene (2) with 2-amino-4-chlorophenol and 2-aminobenzimidazole.

Key Words: Phosphazene, hexachlorocyclotriphosphazene, Schiff base and phosphazenes.

¹*Email: furkanozen23@gmail.com Tlf: 0555 482 20 94

1. Giriş

Fosfor ve azot atomu arasında bulunan çift bağ ile karakterize edilen fosfazen bileşikler, yapılarındaki $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük molekül yapılarından, polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan, inorganik bileşikler kapsar. Fosfazen molekülündeki fosfor atomuna bağlı halojenler kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonu verdiklerinden fosfazenlerin kimyası oldukça ilgi çekmektedir (Allcock K. G., 1964). Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane süstitüentini bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Bu tür P-N yapılı moleküller daha büyük molekülü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar trimer, tetramer veya daha az olmakla beraber daha büyük halkalı fosfazenler şeklindedir. Bunlardan en fazla çalışmanın olduğu bileşik grubu siklotrifosfazenlerdir (Özen ve ark. 2012; Koran ve ark. 2012). Oksim, grubu taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Oksim grubu taşıyan siklofosfazenler genellikle karbonil grubu taşıyan siklotrifosfazenlerden sentezlenmiştir (Aslan ve ark. 2008; Çil ve ark. 2006)

Fosfazenlerin ve Schiff bazlarının çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Polimerik olmayan halkalı ve lineer fosfazenler antikansorejen ajanlar, böcek öldürücü, pestisitler ve gübre gibi biyolojik olarak önemli maddeler; katalizör, boyalar ve crown eter için destek; yer değiştirme reaksiyonları için faz transfer katalizörü; fosfazen dendimerleri için çıkış maddesi; anyonik polimerizasyon için termal başlatıcılar; ışığa hassas maddeler gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Gleria ve ark. 2001). Schiff bazlarının da fosfazenler gibi çok geniş kullanım alanı bulunmaktadır. En çok kullanıldığı yerler sitotoksite, anticonvulsant, antiproliferatif, antikanser ve antifungal aktivite gibi biyolojik alandır (Akmal S. ve ark. 2007). Bu çalışmada, hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen, 2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, 2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoik asit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, 2,4-bis[2-(2-imino-5-metiliazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, 2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen, hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen ve 2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen formil ve imin grubu taşıyan yeni organofosfazen bileşikler sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada istenmesine rağmen hekza(2-(2-imino-4-klorofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(2-(2-iminobenzimidazol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen bileşikler elde edilememiştir.

2. Genel Bilgiler

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları

Fosfazenlerin en önemli reaksiyonlarından biri alkollerle olan reaksiyonlarıdır. Alkoller ile olan reaksiyonu ariloksi grupları ve tiyoller ile olan reaksiyonlarla benzerlik gösterdiği için, bu üç reaksiyon birlikte incelenmiştir (Rojo ve ark., 2000). Alkoks, ariloksi ve merkaptanların halofosfazenler ile

reaksiyonu sonucu organosüstitüe fosfazenler oluşmaktadır. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir (2.2, 2.3).



Pratikte merkaptan, fenol ve alkol yerine bunların sodyum tuzları kullanılır. Reaksiyon aşağıda belirtildiği gibidir (2.4).



Serbest alkol, fenol veya tiyol kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri ortamdan uzaklaştırmak için trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz reaksiyon ortamına ilave edilir. Burada X; flor, klor veya brom olabilir. Halofosfazenlerin polimerizasyon derecesini gösteren n sayısı için herhangi bir limit yoktur.

Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları organofosfazenlerin sentezinde kullanılan en kolay yöntemlerden birisidir. Literatürde sıkça rastlanılan bu ürünler kolaylıkla karakterize edilebilir. Bu tür bileşiklerin, özellikle alkoksifosfazenlerin termal ve hidrolitik kararlılıklarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren bazı alanlarda kullanılmaktadır (Carriedo ve ark. 1997). Değişik alkoks, ariloksi, alkiltiy ve ariltiy fosfazenler sentezlenmiştir. Örneğin fosfazen bileşiğine şu alkoks grupları bağlanmıştır; CH_3O- , C_2H_5O- , $n-C_3H_7O-$, $i-C_3H_7O-$, $n-C_4H_9O-$, $PHCH_2O-$, $CH_2=CH_2O-$ (Diaz, C. V., 1999; Carriedo 1996; Carriedo 1999). Karbonil, imin, oksim, siyanür, hidroksil gibi kromofor grup taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar da bulunmaktadır. En fazla çalışma yapılan bileşiklerden biri de *p*-hidroksibenzaldehit ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu üzerine yapılmıştır (Çil ve ark., 2006; Turgut Cin ve ark., 1999)

3. Materyal ve Metod

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitrilic chloride), 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-aminobenzamit, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-5-metiliazol, 4-aminobenzoik asit, 5-amino-1,3,4-tiyazol-2-tiyol, 4-aminoasetofenon Aldrich firmasından, potasyum karbonat, tetrahidrofur (THF), n-hekzan, kloroform Merck firmasından temin edilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda Elementel analiz için CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı, FT-IR ölçümleri için ATİ Unicam Mattson 1000 FT-IR spektrofotometresi, 1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR ölçümleri için Bruker DPX-300 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

4. Sentez ve Karakterizasyon

4.1. Hekza(2-Formil-5-Metoksifenoksi)Siklotri-Fosfazen (2)'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Nemi uzaklaştırılmış argonla dolu havasız reaksiyon balonuna 100 mL THF çözücüsündeki heksaklorosiklotri-fosfazen (1) (2 g, 5.75 mmol) ve K_2CO_3 karışımında, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (5.26 g, 34.5 mmol) 24 saat boyunca oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözülüp, CH_2Cl_2/n -hekzan (5:1) çözücü karışımında çöktürüldü. Elde edilen beyaz katı hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) süzülüp kurutuldu. **Verim:** % 87 (5.2 g). **Elementel Analiz (%)**

Deneysel/Teorik); C: 55.33/55.34, H: 4.08/4.06, N: 4.42/4.03. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3093 $\nu_{\text{C-H(Ar)}}$, 2939 $\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$, 1688 $\nu_{\text{C=O}}$, 1604 ve 1574 $\nu_{\text{C=C}}$, 1233 $\nu_{\text{P=N}}$, 984 $\nu_{\text{P-O-C}}$. **$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.34 (s). **$^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.80 (s, 6H, H⁹), 7.65 (d, 6H, H⁵), 6.91 (d, 6H, H⁴), 6.78 (s, 6H, H²), 3.69 (s, 18H H⁷). **$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.65 (C⁸), 165.26 (C³), 152.97 (C¹), 131.08 (C⁵), 120.91 (C⁴), 112.72 (C⁶), 106.69 (C²), 56.27 (C⁷).

4.2. 2,4,6-Tris[2-(2-İminofenol)-5-Metoksifenoksi]-2,4,6-Tris(2-Formil-5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen (3)'ün Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-aminofenol (0.19 g, 1.74 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Koyu sarı katı madde (3) elde edildi. **Verim:** %76 (0.3 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 57.01/56.28, H: 4.05/4.98, N: 6.59/6.54. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3407 $\nu_{\text{O-H}}$, 3060 $\nu_{\text{C-H(Ar)}}$, 2989 $\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$, 1681 $\nu_{\text{C=O}}$, 1612 $\nu_{\text{HC=N}}$, 1595 ve 1568 $\nu_{\text{C=C}}$, 1227 $\nu_{\text{P=N}}$, 984 $\nu_{\text{P-O-C}}$. **$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.28 (s). **$^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.79 (s, 3H, H²²), 9.28 (s, 3H, H¹⁴), 8.46 (s, 3H, H⁸), 7.60–6.36 (m, 30H, H¹⁹, H¹⁸, H¹⁶, H¹³, H¹², H¹¹, H¹⁰, H⁴, H²), 3.54 (s, 18H, H⁷, H²¹). **$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.41 (C²²), 165.17 (C³), 163.00 (C⁸), 153.20 (C¹⁴), 151.16 (C¹), 150.50 (C¹⁵), 139.46 (C⁹), 131.00 (C⁵), 130.63 (C¹⁹), 126.36 (C¹¹), 123.33 (C¹³), 120.95 (C⁴), 120.41 (C¹⁸), 118.50 (C¹⁰), 117.52 (C¹²), 106.59 (C¹²), 106.00 (C¹⁶), 56.05 (C⁷). Spektrumda 186.41 ppm'de hem karbonil karbonuna ait pikin (C=O) hem de 163.00 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait pikin gözlenmesi yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

4.3. 2,4,6-Tris[2-(4-İminobenzoikası)-5-Metoksifenoksi]-2,4,6-Tris(2-Formil-5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen (4)'ün Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminobenzoikası (0.24 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (4) elde edildi. **Verim:** %68 (0.27 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 59.81/59.96, H: 4.21/4.08, N: 6.74/6.08. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3410 $\nu_{\text{O-H}}$, 3065 $\nu_{\text{C-H(Ar)}}$, 2972, 2856 $\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$, 1684 $\nu_{\text{C=O}}$, 1608 $\nu_{\text{HC=N}}$, 1591, 1572 ve 1506 $\nu_{\text{C=C}}$, 1236 $\nu_{\text{P=N}}$, 981 $\nu_{\text{P-O-C}}$. **$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.36 (s). **$^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 12.30 (s, 3H, H¹³), 9.77 (s, 3H, H²⁰), 8.30 (s, 3H, H⁸), 7.97–6.53 (m, 21H, H¹⁶, H¹⁷, H¹⁹, H¹¹, H¹⁰, H⁵, H⁴, H²), 3.93 (s, 18H, H⁷, H²¹). **$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.64 (C²⁰), 167.98 (C¹³), 167.40 (C³), 165.25 (C¹⁸), 163.32 (C⁸), 153.66 (C⁹), 153.61 (C¹), 153.01 (C¹⁴), 131.69 (C¹¹), 131.09 (C⁵), 130.91 (C¹⁶), 128.24 (C¹⁰), 120.94 (C⁴), 113.33 (C⁶), 112.69 (C¹²), 106.73 (C²), 106.65 (C¹⁹), 56.24 (C⁷) ve 56.05 (C²¹). Spektrumda 186.64 ppm'de hem karbonil karbonuna ait pikin (C=O) hem de 163.32 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait pikin gözlenmesi yapının tamamen

süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

4.4. 2,4-Bis[2-(2-İmino-5-Metiltiazol)-5-Metoksifenoksi]-2,4,6,6-Tetra(2-Formil-5-Metoksifenoksi)-Siklotri Fosfazen (5)'in Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-amino-5-metiltiazol (0.20 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (5) elde edildi. **Verim:** % 65 (0.27 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 52.23/53.89, H: 4.11/4.10, N: 10.41/10.80, S: 9.45/8.99. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3060 $\nu_{\text{C-H(Ar)}}$, 2972, 2917 $\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$, 1684 $\nu_{\text{C=O}}$, 1607 $\nu_{\text{HC=N}}$, 1577, ve 1506 $\nu_{\text{C=C}}$, 1236 $\nu_{\text{P=N}}$, 981 $\nu_{\text{P-O-C}}$. **$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.37 (s). **$^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.80 (s, 2H, H¹⁹), 8.65 (s, 4H, H⁸), 7.18–6.49 (m, 20H, H¹⁷, H¹⁶, H¹⁴, H¹¹, H⁵, H⁴, H²), 3.53 (s, 18H, H⁷, H²¹), 2.02 (s, 14H, H¹²). **$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.64 (C¹⁹), 168.47 (C³), 165.25 (C¹⁵), 164.04 (C⁸), 150.19 (C¹), 147.72 (C¹⁰), 130.88 (C⁵), 120.87 (C⁴), 116.11 (C¹⁶), 112.63 (C⁶), 106.26 (C²), 100.88 (C¹¹), 56.17 (C⁷) ve 17.50 (C¹²). Spektrumda 186.64 ppm'de hem karbonil karbonuna ait pikin (C=O) hem de 164.04 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait pikin gözlenmesi yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

4.5. Hekza(2-(4-İminobenzamit)-5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen (6)'nın Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminobenzamit (0.26 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açıksarı katı madde (6) elde edildi. **Verim:** % 69 (0.35 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 60.22/61.75, H: 5.19/4.49, N: 13.82/12.00. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3331, 3218 $\nu_{\text{N-H2}}$, 3050 $\nu_{\text{C-H(Ar)}}$, 2970, 2917 $\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$, 1653 $\nu_{\text{H2N-C=O}}$, 1607 $\nu_{\text{HC=N}}$, 1564, ve 1509 $\nu_{\text{C=C}}$, 1236 $\nu_{\text{P=N}}$, 981 $\nu_{\text{P-O-C}}$. **$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.40 (s). **$^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 8.22 (s, 6H, H⁸), 7.89–6.51 (m, 42H, H¹¹, H¹⁰, H⁵, H⁴, H²), 5.61 (s, 12H, H¹³), 3.45 (s, 18H, H⁷). **$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 168.53 (C¹³), 167.85 (C³), 163.03 (C⁸), 154.17 (C⁹), 154.11 (C¹²), 152.13 (C¹), 131.69 (C⁵), 129.58 (C¹¹), 128.99 (C¹⁰), 121.36 (C⁴), 120.61 (C⁶), 112.91 (C²) ve 55.64 (C⁷). 2 bileşiminde gözlenen 186.75 ppm'deki karbonil karbonuna (C=O) ait pik kaybolmuştur. Bu da yapının tam süstitüe olduğunu göstermektedir.

4.6. 2,4,6-Tris[2-(5-İmino-1,3,4-Tiazol-2-Tiol)-5-Metoksifenoksi]-2,4,6-Tris(2-Formil-5-Metoksifenoksi)-Siklotrifosfazen (7)'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol (0.24 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün

boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (**7**) elde edildi. **Verim:** % 61 (0.24 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 36.74/36.25, H: 3.25/2.90, N: 18.27/19.22, S: 27.48/26.40. **FT-IR (KBr, cm⁻¹);** 3065_{V_{C-H(Ar)}}, 2928, 2875_{V_{C-H(Alifatik)}}, 1687_{V_{C=O}}, 1604_{V_{HC=N}}, 1572 ve 1555_{V_{C=C}}, 1234_{V_{P=N}}, 983_{V_{P-O-C}}. **³¹P-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.21 (s). **¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 13.19 (s, 3H, H¹⁹), 9.78 (s, 2H, H¹⁷), 8.32 (s, 4H, H⁸), 7.68-6.76 (m, 18H, H¹⁵, H¹⁴, H⁵, H⁴, H²), 3.70 (s, 18H, H⁷, H¹⁸), **¹³C-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.56 (C¹⁷), 181.36 (C⁹), 165.26 (C³), 165.04 (C⁸), 161.95 (C¹⁰), 152.93 (C¹), 131.28 (C⁵), 131.08 (C¹⁵), 120.90 (C⁴), 112.1 (C⁶), 106.70 (C²), 106.51 (C¹²), 56.31 (C⁷) ve 56.27 (C¹⁸). Spektrumda 186.56 ppm'de karbonil karbonuna (C=O) ait pik ile 165.04 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait piklerin birlikte bulunması yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

4.7. 2-[2-(2-İminobenzotiazol)-5-Metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-Penta(2-Formil-5-Metoksifenoksi)-Siklotrifosfazen (**8**)'in Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-aminobenzotiazol (0.26 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (**8**) elde edildi. **Verim:** % 62 (0.30 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 58.02/58.53, H: 3.96/4.26, N: 10.31/11.38, S: 9.71/10.42. **FT-IR (KBr, cm⁻¹);** 3065_{V_{C-H(Ar)}}, 2928, 2865_{V_{C-H(Alifatik)}}, 1683_{V_{C=O}}, 1602_{V_{HC=N}}, 1566, 1532 ve 1507_{V_{C=C}}, 1236_{V_{P=N}}, 982_{V_{P-O-C}}. **³¹P-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.26 (s). **¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.81 (s, 1H, H²³), 8.90 (s, 5H, H⁸), 7.67-6.78 (m, 38H, H¹⁴, H¹³, H¹², H¹¹, H⁵, H⁴, H²), 3.63 (s, 18H, H⁷, H¹⁸). **¹³C-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 186.65 (C²³), 166.90 (C⁹), 165.26 (C³), 164.25 (C⁸), 153.22 (C¹), 152.96 (C¹⁶), 151.67 (C¹⁰), 131.34 (C⁵), 131.08 (C²⁰), 125.90 (C¹⁵), 125.49 (C¹⁴), 122.98 (C¹³), 121.32 (C¹²), 118.18 (C¹¹), 112.68 (C⁶), 106.72 (C²), 56.27 (C⁷) ve 56.23 (C²²). Spektrumda 186.56 ppm'de hem karbonil karbonuna ait pikin (C=O) hem de 164.25 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait pikin gözlenmesi yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

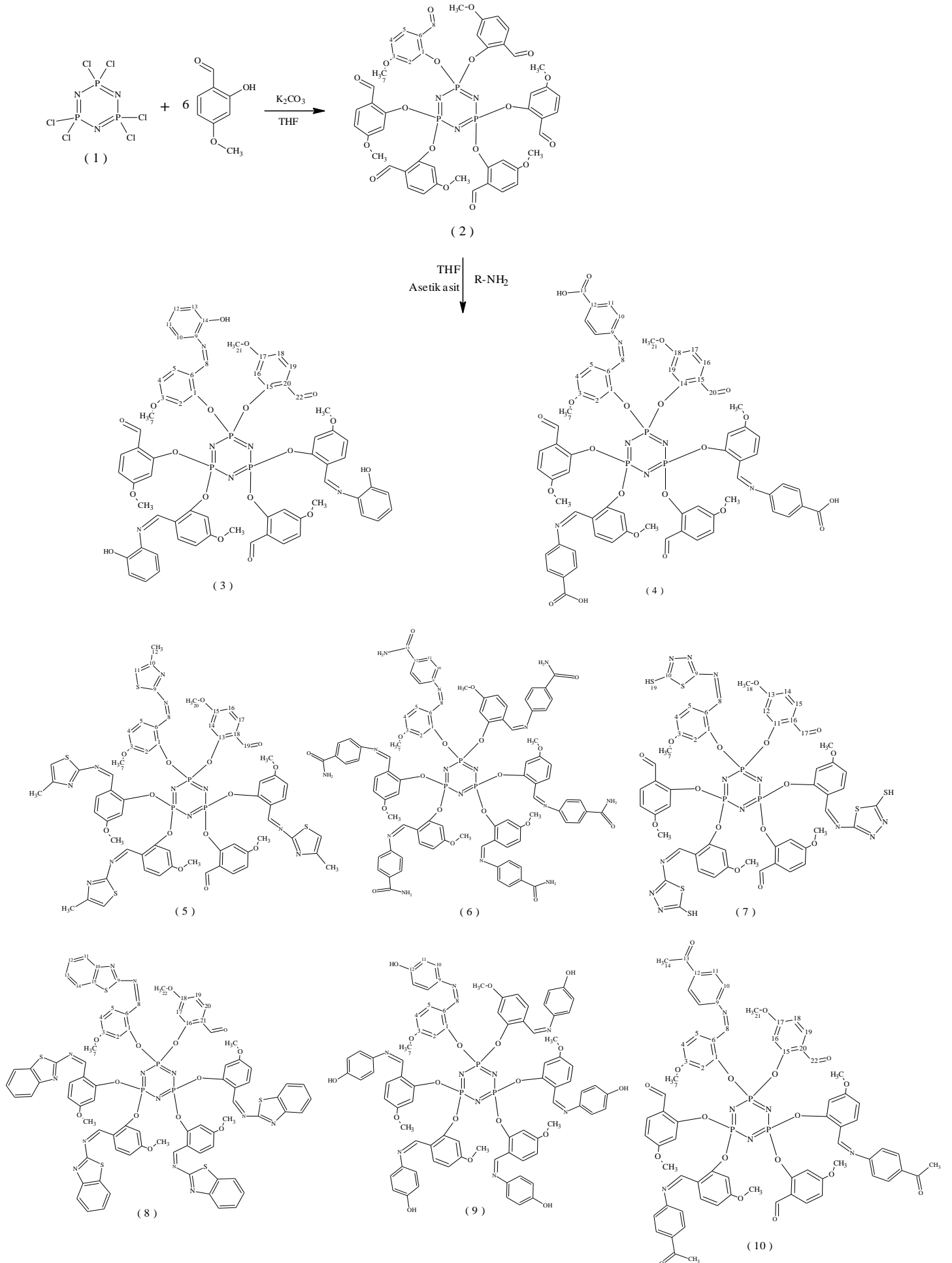
4.8. Hekza(2-(4-İminofenol)-5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen (**9**)'un Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminofenol (0.19 g, 1.75 mmol)'ün 50 mL

THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra kahve rengi katı madde (**9**) elde edildi. **Verim:** % 76 (0.35 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 62.46/63.52, H: 4.80/4.57, N: 8.10/7.94. **FT-IR (KBr, cm⁻¹);** 3380_{V_{O-H}}, 3045_{V_{C-H(Ar)}}, 2956, 2924_{V_{C-H(Alifatik)}}, 1612_{V_{HC=N}}, 1574, ve 1508_{V_{C=C}}, 1236_{V_{P=N}}, 979_{V_{P-O-C}}. **³¹P-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.58 (s). **¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.41 (s, 6H, H¹²), 8.32(s, 6H, H⁸), 7.85 (d, 6H, H⁵), 6.85-6.40 (m, 36H, H⁶, H⁴, H³), 3.36 (s, 18H, H⁷). **¹³C-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 162.24 (C³), 156.54 (C⁸), 150.90 (C¹), 149.55 (C¹²), 142.80 (C⁹), 128.86 (C⁵), 122.47 (C¹⁰), 120.80 (C⁴), 115.94 (C¹¹), 112.73 (C⁶), 105.93 (C²) ve 55.47 (C⁷).

4.9. 2,4,6-Tris[2-(4-İminoasetofenon)-5-Metoksifenoksi]-2,4,6-Tris(2-Formil-5-Metoksifenoksi)-Siklotrifosfazen (**10**)'un Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminoasetofenon (0.23 g, 1.75 mmol)'un 50 mL THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık sarı katı madde (**10**) elde edildi. **Verim:** % 58 (0.23 g). **Elementel Analiz (% Deneysel/Teorik);** C: 62.07/61.01, H: 4.56/4.55, N: 5.74/6.03. **FT-IR (KBr, cm⁻¹);** 3065_{V_{C-H(Ar)}}, 2923, 2859_{V_{C-H(Alifatik)}}, 1681_{V_{C=O}}, 1608_{V_{HC=N}}, 1588, ve 1501_{V_{C=C}}, 1234_{V_{P=N}}, 982_{V_{P-O-C}}. **³¹P-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 7.20 (s). **¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 9.81 (s, 3H, H²²), 8.38 (s, 3H, H⁸), 7.67-6.78 (m, 27H, H¹⁹, H¹⁸, H¹⁶, H¹¹, H¹⁰, H⁵, H⁴, H²), 3.63 (s, 18H, H⁷, H¹⁸), 2.38 (s, 12H, H¹⁴). **¹³C-NMR (ppm, DMSO-d₆):** δ_{ppm} , 195.49 (C¹³), 186.65 (C²²), 165.26 (C³), 163.29 (C⁸), 155.7 (C⁹), 152.93 (C¹), 151.39 (C¹⁵), 134.35 (C¹²), 131.09 (C¹⁹), 131.04 (C⁵), 129.77 (C¹¹), 125.29 (C¹⁰), 120.98 (C⁴), 120.16 (C¹⁸), 113.03 (C⁶), 112.71 (C²⁰), 106.71 (C²), 56.21 (C⁷), 55.89 (C²¹) ve 26.30 (C¹⁴). Spektrumda 186.65 ppm'de hem karbonil karbonuna ait pikin (C=O) hem de 163.29 ppm'de imin karbonuna (C=N) ait pikin gözlenmesi yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

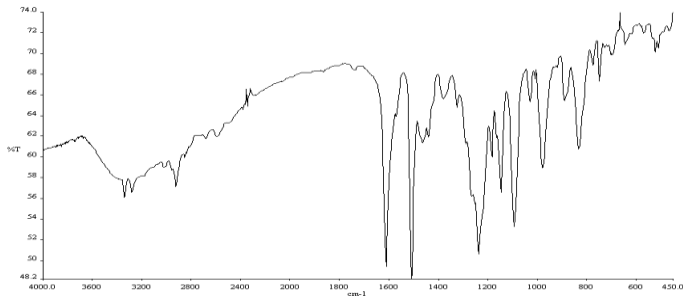


Şekil 4.1. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2)'nin reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı bileşikleri

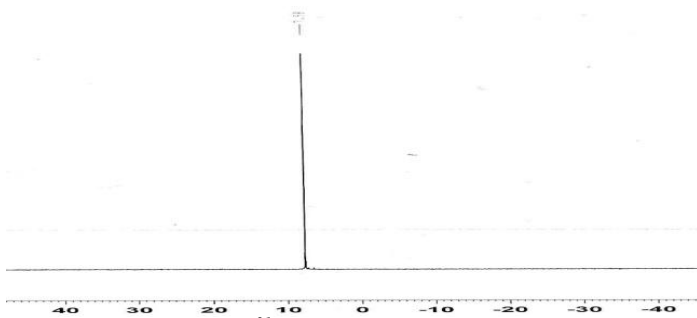
5. Sonuçlar

1. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde heksaklorosiklotrifosfazenin 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) % 87 verimle elde edildi. Bu çalışmada, gerçekleştirilen tepkimelerin tamamında çalışmanın başında düşünüldüğü gibi tam süstitüe imin taşıyan fosfazen türevleri sentezlemektir. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)-siklotrifosfazen (**2**) ile 2-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamit, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-amino-benzotiazol, 4-aminofenol, 4-aminoasetofenon, 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminobenzimidazol aminlerle reaksiyona sokuldu. Bunlardan 2-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamit, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-aminobenzotiazol, 4-aminofenol ve 4-aminoasetofenon ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikte oluşan C=N bağının varlığı Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir.

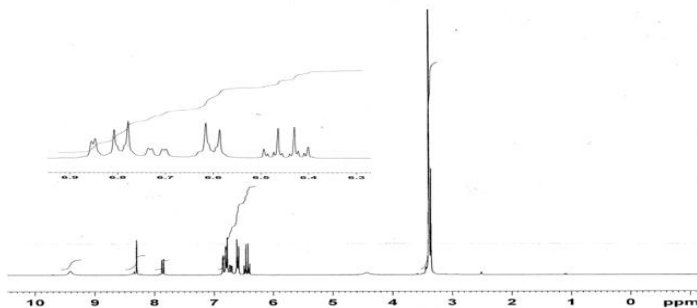
2. ^1H , ^{13}C -NMR, FT-IR ve elementel analiz sonuçlarından sadece 4-aminobenzamit ve 4-aminofenolle (**6**, **9**) olan reaksiyonundan tam süstitüe bileşilerin elde edildiği diğerlerinde ise imin grubunun oluşmasının yanında formil guruplarının da var olan bu yapıların (**4**, **5**, **7**, **8**, **10**) tam süstitüe olmadıklarını göstermektedir. Aşağıda tam süstitüe olan **9** bileşiğine ait spektrum sonuçları verilmiştir



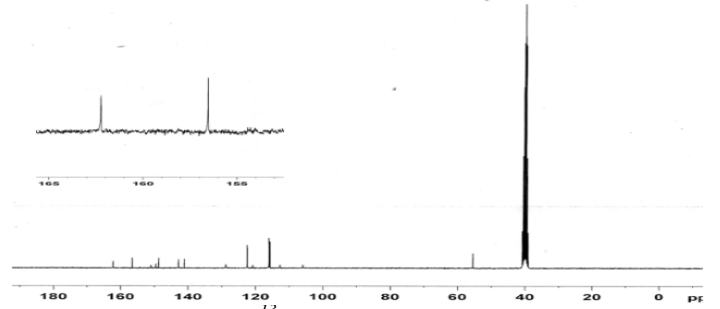
Şekil 4.1. **9** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. **9** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 4.3. **9** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.4. **9** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

3. **2** bileşiğinin benzer şartlar altında 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminobenzimidazol ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda ise saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilememiştir.

4. Fosfazenlerin karakteristik piki olan P=N gerilme titreşimlerine ait pikin süstitüsyon ile beraber daha yüksek enerjiye kaydığı görülmektedir. Schiff bazı türevlerinde ise genel olarak yüksek enerjiye çok az bir kayma şeklinde gerçekleşmiştir.

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK'ın 107T407' nolu BİDEP 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Allcock K. G., Shaw R. A. Ve Wells F. B. G., 1964, "Phosphorus-Nitrogen Compounds Part V. Friedel-Crafts Arylation of Hexachlorocyclotriphosphazatrien", *J. Chem. Soc.*, 121-130,
- Ozen, F., Cil, E., and Arslan, M., 2012, "Synthesis of Novel Oxime and Oxime Derivatives Phosphazenes from Hexachlorocyclotriphosphazene", *J. Chem. Soc. Pak.*, 34, 690-698.
- Koran, K., Ozkaya, A., Ozen, F., Cil, E., Arslan, M., 2013, "Synthesis, characterization, and biological evaluation of new oxime-phosphazenes", *Res Chem Intermed*, 39, 1109-1124.
- Aslan, F., Demirpençe, Z., Tatsız, R., Türkmen, H., Oztürk, A.I., Arslan, M., 2008, "The Sythesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base", *Anorg. Allg. Chem.*, 634, 1140-1144.
- Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O., 2006, "Synthesis of oxime bearing cyclophosphazenes and their reactions with alkyl and acyl halides", *Heteroatom Chemistry*, 17 (2), 112-117.
- Gleria, M., and D. Jaeger R., 2001, "Aspects of Phosphazene Research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11, 1-45.
- Akmal S. Gaballa, Mohsen S. Asker, Atiat S. Barakat and Said M. Teleb, 2007, "Synthesis, characterization and biological activity of some platinum(II) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde, 2-furaldehyde and phenylenediamine", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67, 114-121.
- Rojo, G., Martin G., Lopez, F. A., Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Martinez J. I. F., 2000, "Second-Harmonic Response and Relaxation Behavior of High Glass-Transition Temperature Polyphosphazene Films", *Chem. Mater.*, 12, 3603-3610.
- Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., 1997, "Improved Synthesis of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Based on Facile Chlorine Substitution with Phenols Promoted by Cesium Carbonate", *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 371-377.

- Diaz, C. V., Izquierdo, I. G., 1999, "Iron and Ruthenium Derivatives of Cyclophosphazenes Coordinated Through Nitrile Spacer Ligands", *Polyhedron*, 18, 1479-1484.
- Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez P. A., 1996, "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2"-Dioxybiphenyl Groups", *Macromolacules*, 16, 5320-5325.
- Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., Alvarez, J. L. G., 1998, "Synthesis of New Phosphazene High Molecular Weight Polymers Containing Functionalized and Optically Active Spirocyclic Groups", *Macromolacules*, 31, 10, 3189-3196.
- Çil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., 2006, "Synthesis and charecterization of benzyl and benzoyl substituted oxime-phospazenes", *Polyhedron*, 25, 3526-3532.
- Turgut Cin G., Odabaşoğlu M., Karaer H., 1999, "Preparation And Characterization Of Chromophor Group Containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Cyclotriphosphazenes", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 152, 9-25.