Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi
26(2), 125-131, 2014

Firat Unv. Journal of Science
26(2), 125-131, 2014

2,2-Bis(2-Formilfenoksi)-4,4,6,6-Bis(Spiro(2',2''-Dioxy-1',1''-Bifenilil))Siklotrifosfazenin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

A. Orhan GÖRGÜLÜ[1], Murat YILMAZ[1], *Furkan ÖZEN[1], Kenan KORAN[1]
[1]Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ–TÜRKİYE
*furkanozen23@gmail.com

(Geliş/Received: 17.02.2014; Kabul/Accepted: 28.08.2014)

Özet

Hekzaklorosiklotrifosfazen **(1)** ile 2,2'-bifenol argon atmosferinde reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil))siklotrifosfazen **(2)** bileşiği elde edildi. **2** bileşiği 2-hidroksibenzaldehit ile K_2CO_3'lı ortamda etkileştirilerek 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil))siklotrifosfazen **(3)** bileşiği elde edildi. Elde edilen **3** bileşiği aromatik primer aminlerle (Ar-NH_2 veya Ar-CH_2-NH_2) etkileştirilerek Schiff Bazı taşıyan siklotrifosfazen bileşikleri **(4-11)** elde edildi. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil))siklotrifosfazen **(3)** bileşiği sırasıyla 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2-naftil)etilamin, 2-hidrosifenilamin, 4-hidrosifenilamin, 4-nitrilfenilamin, 2-fenilfenilamin, 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminopirimidin-kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) NMR ve elementel analiz ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen, Fosfazen, Siklofosfazen, Schiff Bazı

The Synthesis and Characterization of Some Schiff Base Derivates of 2,2-Bis(2-Formylphenoxy)-4,4,6,6-Bis(Spiro(2',2''-Dioxy-1',1''-Bifenilyl)) Cyclotriphosphazene

Abstract

In this study, hexachlorocylotriphosphazene (**1**) was reacted with biphenyl-2,2'-diol. From this reaction, 2,2-dichloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilyl))cyclotriphosphazene (**2**) was obtained. Since hexachlorocylotriphosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture in argon atmosphere. 2,2-bis(2-formilphenoxy)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilyl))cyclotriphosphazene **(3)** was synthesized from the reaction of (**2**) with 2-hydroxybenzaldehyde Schiff Base containing compounds **(4-13)** were synthesized by the reaction of 2,2-bis(2-formilphenoxy)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilyl))cyclotriphosphazene **(3)** with 4-methoxy benzylamine, 2-chloro-benzylamine, 4-chlorobenzylamine, 2-naphthylethylamine, 2-hydroxyphenylamine, 4-hydroxyphenylamine, 4-nitrilephenylamine, 2-phenylphenylamine, 2-hydroxy-4-chlorophenylamine and 2-aminopyrimidine respectively. The structures of the compounds were characterized by FT-IR, (^{1}H, ^{13}C and ^{31}P) NMR spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: Hexachlorocyclotriphosphazene, Phosphazene, Cyclophosphazene, Schiff Base

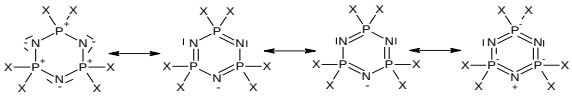
1. Giriş

Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman fosfazan (H_2N-PH_4), çift olduğu zaman fosfazen ($HN=PH_3$), üç olduğu durumda ise fosfazin ($N\equiv PH_2$) olarak adlandırılmaktadır. Fosfazenler de monofosfazenler, siklofosfazenler ve polifosfazenler olmak üzere üç grupta incelenebilir.

Monofosfazenler, $RN=PR_3$ yapısına sahiptirler. Birçok temel özellikleri halkalı ve polimerik fosfazenlere benzer. Halkalı fosfazenlere göre daha kararsız yapıdadırlar. Bağ yapıları incelendiğinde halkalı ve polimerik fosfazenlerde görülen bağ yapısının hemen hemen aynısı olduğu söylenebilir.

Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir [1-6]. Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane sübstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Bu tür P-N

yapısı daha büyük moleküllü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar trimer, tetramer veya daha az olmakla beraber daha büyük halkalı fosfazenler şeklindedir. Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının detaylı olarak incelenmesi hala güncelliğini koruyan aktif bir araştırma konusudur. Konunun genel bir değerlendirmesini yapabilmek için rezonans yapılarının yazılması gerekir. Siklotrifosfazenin rezonans yapıları aşağıda verilmiştir.



Sübstitüent olarak halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkil amino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir. Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar;

1. Antikanser ajanı olarak: Bazı çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen deneylerde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [7-9].

2. Bakteri ve mikroorganizmalara karşı uygulama alanları: Fosfazenin türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisit olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [10-12]

3. Kontakt lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [13].

4. Organ naklinde uygulamaları: Konu üzerinde yapılan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyolojik uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [14].

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri gözlenmiştir [15].

6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [16].

Bu çalışmada, hekzaklorosiklotrifosfazenin, 2,2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil))-siklotrifosfazen bileşiği **(2)** elde edildi[17]. **2** Bileşiğinin 2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)) siklotrifosfazen bileşiği **(3)**, sentezlenmiştir. Bu bileşiğin **(3)**, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2-naftil)etilamin, 2-hidrosifenilamin, 4-hidrosifenilamin, 4-nitrilfenilamin, 2-fenilfenilamin, 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminopirimidin ile reaksiyonları sonucu Schiff Bazı taşıyan fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. R(-)-1-siklohekziletilamin ve 4-metilbenzil amin bileşiklerinden ise Schiff Bazı elde edilememiştir.

2. Materyal ve Metot

Hekzaklorosiklotrifosfazen 4-hidroksi-benzaldehit, 2,2'-bifenol, 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2-naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminopirimidin Aldrich firmasından, potasyum karbonat, THF, n-hekzan, kloroform Merck firmasından temin edilmiştir.
Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda CHNS–932 (LECO) marka elementel analiz cihazı, Perkin Elmer FT-IR spektrofotometresi, Bruker DPX–400 High Performance Digital FT-NMR spektrometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak $CDCl_3$-d kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları Fırat Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

2.1. Sentez ve Karakterizasyon

2.1.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazenin (2) Sentezi ve Karakterizasyonu

Reaksiyon sistemi argon atmosferinde hazırlandıktan sonra 20 g (144.80 mmol) K_2CO_3, üzerine 50 mL aseton ve 10.7 g (57.49 mmol) 2,2'-bifenol eklenerek reaksiyon ortamı buz ile 0^oC'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile 5-10 dk. karıştırıldı ve 10.2 g (29.38 mmol) hekzaklorosiklotrifosfazen aseton çözücüsünde çözündükten sonra damla damla eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında

ve argon atmosferinde 2 saat devam edildi [17]. Reaksiyon sona erdikten sonra vakum altında süzüldü süzgeç kağıdında kalan kısım aseton ile yıkandı, süzme ve yıkama işlemi sona erdikten sonra süzgeç kağıdında kalan madde diklorometan ile ekstrakte (5x50 mL) edildi. Diklorometan dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırılmasıyla beyaz katı madde elde edildi. **2** bileşiği asetonda kristallendirildi. **2** bileşiği 14.32 g, verim % 85, $C_{24}H_{16}O_4Cl_2N_3P_3$, MA: 574.23 g/mol. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3034, 3071 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2923 $\nu_{C\text{-}H(alifatik)}$, 1438, 1475, 1500, 1582, 1604 $\nu_{C=C}$, 1163, 1179 $\nu_{P=N}$ ve 951 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 19.9 (d, 2P, $P(O_2C_{12}H_8)$), 29.6 (dd, 1P, PCl_2), **^{1}H-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 7.35-7.55 (m, 16H, $C_{12}H_8$). **^{13}C-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 121.63 (C^6), 126.36 (C^2), 128.38 (C^3), 129.59 (C^4), 129.83 (C^5) ve 147.56 (C^1) .

2.1.2. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil))siklotrifosfazenin (3) Sentezi ve Karakterizasyonu

Havası alınmış 100 mL'lik tek ağızlı bir balona 3.50 g (6.10 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''bifenilil)siklotrifosfazen **(2)**, üzerine 25 mL THF, 1.49 g (12.20 mmol) 2-hidroksi benzaldehit ve 1.5 g (24.40 mmol) K_2CO_3 reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlandı [17]. Çözelti süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp, n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra 3.1 g beyaz katı madde elde edildi. **Verim:** % 68. **Elementel Analiz (%Deneysel/ Teorik);** C: 60.55/61.22, H: 3.45/3.52, N: 5.50/5.64. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3093 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 1694 $\nu_{C=O}$, 1602, 1581 $\nu_{C=C}$, 1230, 1171 $\nu_{P=N}$ ve 938 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 24.85 (d,2P), 10.80 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 10.44 (s, 2H, H^{13}), 8.06 (d, 2H, H^{11}), 7.05 (t, 2H, H^{10}), 7.33-7.73 (m, 20H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9). **^{13}C-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 188.69 (C^{13}), 152.60 (C^7), 147.85 (C^1), 135.44 (C^9), 129.80 (C^5), 129.69 (C^3), 128.62 (C^{11}), 128.55 (C^{10}), 128.48 (C^6), 126.26 (C^4), 126.13 (C^{12}) ve 122.66 (C^8).

2.1.3. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-metoksi-benzilimin)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazenin (4) Sentezi ve Karakterizasyonu

100 mL'lik balona 50 mL THF koyduktan sonra üzerine 0.20 g (0.27 mmol) 2,2-bis(2-formil-fenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro-(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotri-fosfazen **(3)** ile 0.07 g (0.54 mmol) 4-metoksibenzil amin, üzerine 2 damla da asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda, çözülüp n-hekzan da çöktürülerek eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde **(4)** elde edildi. Aşağıda sentezlenen bütün bileşikler aynı yöntemle sentezlendi. Sadece kullanılan aminler, madde miktarları, verimler ve spektrumları farklılık göstermektedir. **Verim:** % 81 (0.20 g). **Elementel Analiz (%Deneysel/ Teorik);** C: 65.50/65.92, H: 4.20/4.51, N: 6.67/7.12. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3093 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2936 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1657 $\nu_{C=N}$, 1611, 1584 $\nu_{C=C}$, 1250, 1176 $\nu_{P=N}$ ve 940 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 25.28 (d, 2P), 10.46 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 8.60 (s, 2H, H^{13}), 7.53-6,74 (m, 28H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}), 4.37 (s, 4H, H^{14}), 3.81 (s, 6H, H^{19}). **^{13}C-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 168.82, (C^{18}), 161.05 (C^{13}), 156.86 (C^7), 147.94 (C^1), 131.72 (C^9), 131.28 (C^{15}), 130.34 (C^{16}), 129.80 (C^5), 129.58 (C^3), 129.58 (C^{11}), 128.71(C^{10}), 128.62 (C^6), 126.96 (C^4), 125.96 (C^{12}), 125.96 (C^8), 121.85 (C^2), 114.10 (C^{17}), 66.63 (C^{14}) ve 55.26 (C^{19}).

5 bileşiği reaksiyon sonunda 0.08g krem rengi katı madde elde edildi. **Verim:** % 33. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 62.30/62.91, H: 3.50/3.86, N: 7.01/7.07. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3075 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2886, 2787 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1659 $\nu_{C=N}$, 1632, 1604, 1582 $\nu_{C=C}$, 1272, 1174 $\nu_{P=N}$ ve 944 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 25.09 (d, 2P), 10.13 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 8.36 (s, 2H, H^{13}), 7.66-6,95 (m, 32H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}, H^{18}, H^{19}), 5.41 (s, 4H, H^{14}). **^{13}C-NMR (ppm, CDCl$_3$-d): δ_{ppm},** 166.04 (C^{13}), 161.60 (C^7), 147.65 (C^1), 136.91 (C^9), 133.39 (C^{15}),

132.11 (C^{20}), 130.10 (C^{18}), 129.99 (C^5), 129.76 (C^3), 129.47 (C^{19}), 129.44 (C^{17}), 129.33 (C^{16}), 128.69 (C^{11}), 128.43 (C^{10}), 128.21 (C^6), 126.90 (C^4), 126.50 (C^{12}), 126.13 (C^8), 121.73 (C^2) ve 61.94 (C^{14}).

6 bileşiği reaksiyon sonunda 0.11 g açık krem rengi katı madde elde edildi. **Verim:** % 45. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 62.35/62.91, H: 3.63/3.86, N: 6.94/7.07. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3060 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2881, 2787 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1659 $\nu_{C=N}$, 1632, 1604, 1581 $\nu_{C=C}$, 1272, 1174 $\nu_{P=N}$ ve 943 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 25.09 (d, 2P), 10.13 (dd,1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 8.17 (s, 2H, H^{13}), 7.66-6,95 (m, 28H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}), 4.05 (s, 4H, H^{14}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm}**, 166.09 (C^{13}), 161. 65 (C^7), 147.33 (C^1), 133.49 (C^9), 130.22 (C^{18}), 129.91 (C^5), 129.71 (C^3), 129.58 (C^{17}), 129.50 (C^{16}), 129.28 (C^{15}) 129.03 (C^{11}), 128.44 (C^{10}), 128.44 (C^6), 127.37 (C^4), 127.05 (C^{12}), 126.44 (C^8), 121.69 (C^2) ve 42.30 (C^{14}).

7 bileşiği reaksiyon sonunda 0.10 g turuncu renkli katı madde elde edildi. **Verim:** % 38. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 70.32/70.70, H: 4.36/4.60, N: 6.34/6.66. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3043 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2923, 2713 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1654 $\nu_{C=N}$, 1632, 1561 $\nu_{C=C}$, 1272 ve 1173 $\nu_{P=N}$, 949 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 25.09 (d, 2P), 10.23 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm}**, 8.44 (s, 2H, H^{13}), 7.80-7.29 (m, 38H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}, H^{19} H^{20}, H^{21}, H^{22}, H^{24}), 4.34 (s, 2H, H^{14}), 1.60 (s, 6H, H^{25}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 166.73 (C^{13}), 154.40 (C^7), 139.16 (C^1), 133.15 (C^9), 132.89-124.65 (C^2, C^3, C^4, C^5, C^6, C^8, C^{10}, C^{11}, C^{12}, C^{15}, C^{16}, C^{17}, C^{18}, C^{19}, C^{20}, C^{21}, C^{22}, C^{23}, C^{24}), 51.20 (C^{14}) ve 22.25 (C^{25}).

8 bileşiği reaksiyon sonunda 0.08 g açık kahverengi katı madde elde edildi. **Verim:** % 36. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 64.02/64.73, H: 3.46/3.91, N: 7.24/7.55. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3422 $\nu_{O\text{-}H}$, 3071 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2928 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1621 $\nu_{C=N}$, 1601 $\nu_{C=C}$, 1277, 1230 $\nu_{P=N}$ ve 944 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 25.06 (d, 2P), 10.60 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 9.09 (s, 2H, H^{20}), 8.33 (s, 2H, H^{13}), 7.64-6.95 (m, 32H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}), 6.64 (s, 2H, H^{18}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 152.37 (C^{13}), 152.20 (C^7), 150.69 C^{19}, 147.83 (C^1), 135.61 (C^9), 132.54 (C^{14}), 129.73 (C^5), 129.61 (C^3), 128.96 (C^{11}), 128.61 (C^{10}), 128.55 (C^{17}), 127.88 (C^6), 126.15 (C^4), 126.10 (C^{12}), 122.63 (C^8), 121.68 (C^2), 120.10 (C^{15}), 116.48 (C^{18}) ve 114.80 (C^{16}).

9 bileşiği reaksiyon sonunda 0.18 g kahverengi katı madde elde edildi. **Verim:** % 78. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 64.02/64.73, H: 3.34/3.91, N: 7.12/7.55. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3341 $\nu_{O\text{-}H}$, 3071 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2924 $\nu_{C\text{-}H(Alifatik)}$, 1619 $\nu_{C=N}$, 1586 $\nu_{C=C}$, 1271, 1230 $\nu_{P=N}$ ve 945 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 24.97 (d, 2P), 10.83 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 8.77 (s, 2H, H^{17}), 8.27 (s, 2H, H^{13}), 7.74-6.62 (m, 32H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{15}), 6.514 (s, 2H, H^{16}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 156.66 (C^{13}), 151.52 (C^7), 147.58 (C^1), 143.17 (C^{17}), 131.89 (C^9), 130.00 (C^5), 129.68 (C^3), 129.12 (C^{11}), 127.64 (C^6), 126.44 (C^4), 126.16 (C^{12}), 122.58 (C^8), 122.16 (C^{14}), 121.75 (C^2), 116.22 (C^{15}) ve 115.94 (C^{16}).

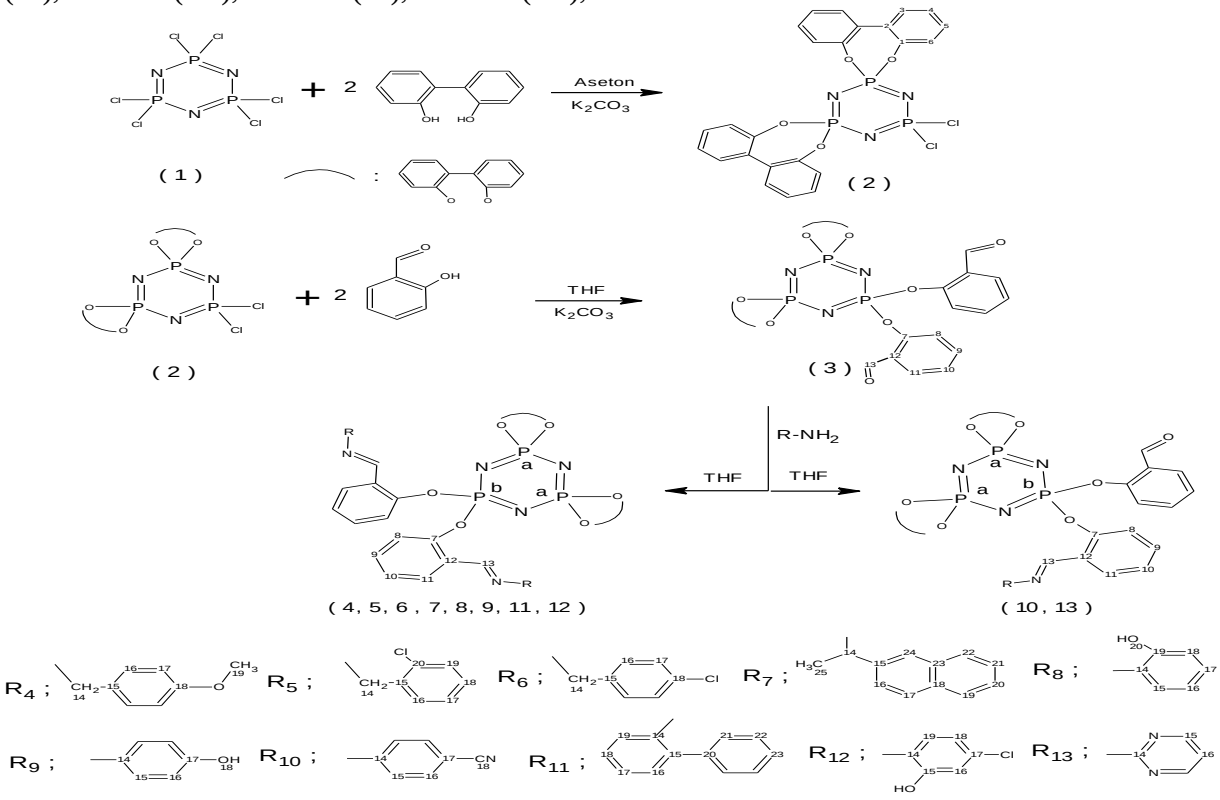
10 bileşiği reaksiyon sonunda 0.16 g beyaz renkli katı madde **()** elde edildi. **Verim:** % 68. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 69.24/69.14, H: 3.60/3.87, N: 8.84/8.96. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3071 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 2217 $\nu_{C\equiv N}$, 1692 ν_{COH}, 1620 $\nu_{C=N}$, 1604 $\nu_{C=C}$, 1274, 1231 $\nu_{P=N}$ ve 940 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 24.98 (d, 2P), 11.10 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm}**, 10.44 (s, 1H, H^{24}), 8.62 (s, 1H, H^{13}), 8.30 (s, 1H, H^{22}), 7.52-6.90 (m, 27H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{15}, H^{16}, H^{19} H^{20}, H^{21}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 188.69 (C^{24}), 157.86 (C^{13}), 155.98 (C^{14}), 150.71 (C^{17}), 150.41 (C^{18}), 147.81 (C^1), 147.66 (C^{16}), 135.40 (C^9), 133.81 (C^{20}), 133.35 (C^{21}), 129.79 (C^5), 129.64 (C^3), 128.49 (C^{11}), 128.46 (C^{22}), 128.36 (C^{10}), 128.31 (C^{20}), 128.11 (C^6), 126.31 (C^4), 126.12 (C^{12}), 122.89 (C^8), 122.79 (C^{19}), 121.64 (C^2), 120.12 (C^{25}), 119.03 (C^{15}) ve 108.71 (C^{12}).

11 bileşiği reaksiyon sonunda 0.10 g beyaz renkli katı madde elde edildi. **Verim:** % 38. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 70.21/71.06, H: 4.06/4.23, N: 6.47/6.68. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3060 $\nu_{C\text{-}H(Ar)}$, 1622 $\nu_{C=N}$, 1602, 1577 $\nu_{C=C}$, 1272, 1229 $\nu_{P=N}$ ve 943 $\nu_{P\text{-}O\text{-}C}$. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 25.14 (d, 2P), 10.83 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 8.76 (s,

2H, H^{13}), 8.29 (s, 2H, H^{19}), 7.71-6.70 (m, 38H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{17}, H^{18}, H^{21}, H^{22}, H^{23}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 154.95 (C^{13}), 150.35 (C^{14}), 150.28 (C^7), 147.62 (C^1), 139.42 (C^{20}), 135.42 (C^9), 132.37 (C^{18}), 130.11 (C^{15}), 130.02 (C^{16}), 129.92 (C^{23}), 129.79 (C^5), 129.66 (C^3), 129.08 (C^{22}), 129.03 (C^{21}), 128.52 (C^{11}), 128.31 (C^{10}), 128.12 (C^6), 127.64 (C^{19}), 126.80 (C^{17}), 126.41 (C^4), 126.24 (C^{12}), 122.32 (C^8) ve 121.64 (C^2).

12 bileşiği reaksiyon sonunda 0.13 g turuncu renkli katı madde elde edildi. **Verim:** % 52. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 70.21/71.06, H: 4.06/4.23, N: 6.47/6.68. **FT-IR (KBr, cm^{-1});** 3370 ν_{O-H}, 3067 $\nu_{C-H(Ar)}$, 3067 $\nu_{C-H(Alifatik)}$, 1618 $\nu_{C=C}$, 1274, 1230 $\nu_{P=N}$ ve 945 ν_{P-O-C}. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 24.83 (d, 2P), 10.78 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 10.50 (s, 2H, H^{20}), 8.85 (s, 2H, H^{13}), 7.70-6.82 (m, 30H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{17}, H^{19}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm}**, 153.70 (C^{13}), 150.93 (C^{15}), 150.66 (C^7), 150.58 (C^{14}), 147.75 (C^1), 136.42 (C^9), 133.00 (C^{18}), 129.70 (C^5), 129.66 (C^3), 128.53 (C^{11}), 128.50 (C^{10}), 128.44 (C^6), 128.16 (C^{17}), 126.24 (C^4), 126.17 (C^{12}), 122.60 (C^8), 121.60 (C^2), 116.62 (C^{19}) ve 115.88 C^{16}.

13 bileşiği reaksiyon sonunda 0.12 g beyaz renkli katı madde elde edildi. **Verim:** % 54. **Elementel Analiz (%Deneysel/Teorik);** C: 59.53/61.32, H: 3.45/3.55, N: 10.20/10.22. **FT-IR (KBr, cm^{-1})**; 3066 $\nu_{C-H(Ar)}$, 1601, 1581 $\nu_{C=C}$, 1274, 1230 $\nu_{P=N}$ ve 945 ν_{P-O-C}. **^{31}P-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 24.85 (d, 2P), 10.78 (dd, 1P). **^{1}H-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 10.43 (s, 1H, H^{23}), 8.31 (s, 1H, H^{15}), 8.06 (s, 1H, H^{13}), 7.70-7.04 (m, 26H, H^2, H^3, H^4, H^5, H^8, H^9, H^{10}, H^{11}, H^{16}, H^{18}, H^{19} H^{20}, H^{21}). **^{13}C-NMR (ppm, $CDCl_3$-d): δ_{ppm},** 188.72 (C^{23}), 161.20 (C^{13}), 158.30 (C^{15}), 157.86 (C^{14}), 152.61 (C^7), 152.54 (C^{17}), 147.86 (C^1), 135.50 (C^9, C^{20}), 129.83 (C^5), 129.61 (C^3), 128.62 (C^{11}), 128.53 (C^{21}), 128.47 (C^{10}, C^{19}), 128.19 (C^6), 126.28 (C^4), 128.17 (C^{12}), 125.81 (C^{22}), 122.66 (C^8), 121.84 (C^{18}), 121.68 (C^2) ve 111.51 (C^{16}).



Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin genel reaksiyon şeması

3. Sonuçlar ve Tartışma

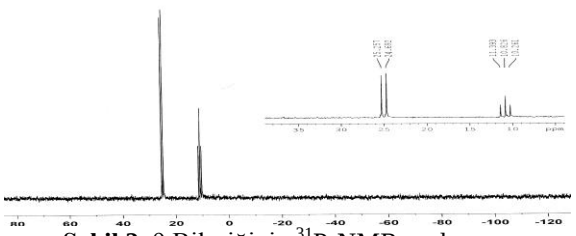
1. Hekzaklorosiklotrifosfazen neme karşı hassas olduğu için (**2)** bileşiğinin sentezi argon atmosferinde gerçekleştirildi. Sübstitüsyon sonucu meydana gelen tüm ürünler kararlı yapıdadır. Bu nedenle, Schiff Bazı ve türevlerinin sentezi için argon atmosferine ihtiyaç duyulmamıştır.

2. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde hekzaklorosiklotrifosfazenin **(1)**, 2,2'-bifenol ile reaksiyonu sonucu 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil) siklotri-fosfazen (**2**) bileşiği % 82 verimle elde edildi.

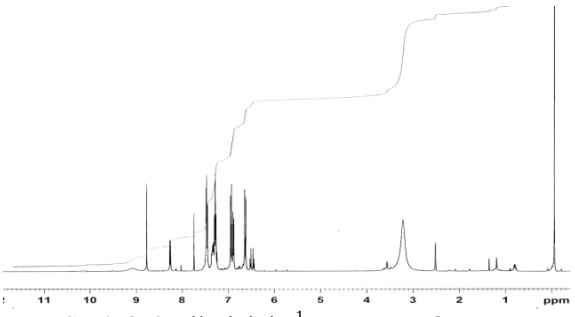
3. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazenin, 2-hidroksibenz-aldehit ile reaksiyonu sonucu 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil))siklotrifosfazen **(3)** bileşiği % 68 verimle elde edildi.

4. 3 Bileşiği 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2-naftil)etilamin, 2-hidrosifenilamin, 4-hidrosi-fenilamin, 2-fenilfenilamin ve 2-amino-4-klorofenol ile olan reaksiyonu sonucu FT-IR'da bileşikte oluşan C=N bağının varlığı ve C=O bağının gözlenmemektedir. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumunları da bu yapıyı desteklemesi reaksiyonları sonucunda iki mol amin bileşiğinin de **3** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Fakat **3** bileşiğinin 4-nitrilfenilamin ve 2-aminopirimidinle olan rekasiyonundan hem C=N, hemde C=O'nin gözlenmesi, **3** bileşiğinin birer mol amin bileşiğiyle reaksiyona girdiğini göstermektedir.

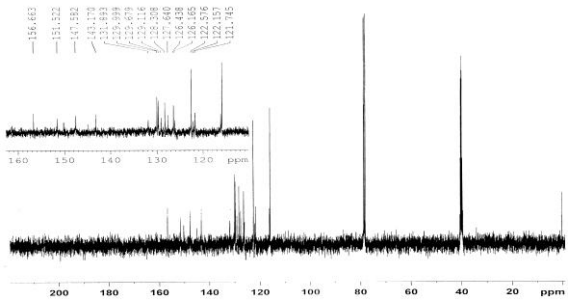
5. Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR, ^{31}P, ^{1}H, ^{13}C-NMR spektrumları sentez ve karakterizasyon kısmında ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Aşağıda örnek olarak sadece **9** bileşiğine ait ^{31}P, ^{1}H, ^{13}C-NMR spektrumları şekil 2-4'de verilmiştir.



Şekil 2. 9 Bileşiğinin ^{31}P-NMR spektrumu



Şekil 3. 9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4. 9 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4. Kaynaklar

1. Gleria, M., and De Jaeger, R., (2001), Aspects Of Phosphazene Research, *J. Inorg. And Organometa. Polymers*, **11**, 1-45.
2. Allcock, H. R., (1972), Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York.
3. Koran, K., Ozen, F., Torğut, G., Pıhtılı, G., Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., (2014), Synthesis, Characterization and Dielectric Properties Of Phosphazenes Containing Chalcones, *Polyhedron*, **79**, 213-220.
4. **[4].** 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.
5. 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.
6. Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., (2006), Synthesis And Charecterization Of Benzyl And Benzoyl Substitueted Oxime-Phospazenes, *Polyhedron*, **25,** 3526–3532

7. Andrianov, A. K., (2009), Polyphosphazenes For Biomedical Applications, pp: 249-275, New Jersey.

8. Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Açık, L., Dal, H., Ramazanoğlu, N., Koç, L.Y., (2012), Phosphorus−Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-Cyclotetraphosphazenes, *Inorg. Chem.*, **51**, 12841−12856.

9. Siwy, M., Seuk, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D. And Opolski, A., (2006), Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy) Cyclotriphosphazene Derivatives, *J. Med. Chem.*, **49**, 806-810.

10. Bertani, R., Facchin and Gleria, M., (1989), Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-Containing Cyclophosphazenes, *Inorganic Chemica Acta*, **165**, 73-82.

11. Akbas¸, H., Okumus, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L. Y., Açık, L., Celik, Z. B., (2013), Phosphoruse Nitrogen Compounds Part 27. Synthesis, Structural Characterizations, Antimicrobial And Cytotoxic Activities And DNA İnteractions Of New Phosphazenes Bearing Secondary Amino Andpendant (4-fluorobenzyl)Spiro Groups, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **70**, 294-307.

12. Odabaşoğlu, M., Turgut,G., ve Karaer, H., (1999), Preparation and Characterization Of Chromophor Group Containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Cyclotriphosphazenes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **152,** 9-25.

13. Andrianov, A. K., (2009), Polyphosphazenes For Biomedical Applications, pp: 139-140, New Jersey.

14. Huili, C., and Chang, T.C., (1990), Studies On The Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **28**, 3625-3638.

15. Huili, C., and Chang, T.C., (1991), Studies On The Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, *Eur. Polym. J.*, **27**, 35-39.

16. Salman, S.R., Farrant, R.D., Lindon, J.C., (1991), Studies Of Taitomerism İn 2-Hydroxynphtaldehyde Schiff Bases By Multinuclear Magnetic Resonance, *Spectroscopy Letters*, **24**, 1071-1078.

17. 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