T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

AKRİLONİTRİL SÜBSTİTÜE SPİROSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI: AYGIT ÜRETİMİ

Leyla BABALİ ÖZEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2025

ANTALYA

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

AKRİLONİTRİL SÜBSTİTÜE SPİROSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI: AYGIT ÜRETİMİ

Leyla BABALİ ÖZEN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2025

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLONİTRİL SÜBSTİTÜE SPİROSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI: AYGIT ÜRETİMİ

Leyla BABALİ ÖZEN

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez TÜBİTAK ve Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından KBAG-119Z608 ve FDK-2022-6056 nolu projeler ile desteklenmiştir.

OCAK 2025

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLONİTRİL SÜBSTİTÜE SPİROSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI: AYGIT ÜRETİMİ

Leyla BABALİ ÖZEN

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 22 / 01 /2025 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ: Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

Doç. Dr. Kenan KORAN

Dr.Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

Dr.Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ

ÖZET

AKRİLONİTRİL SÜBSTİTÜE SPİROSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI: AYGIT ÜRETİMİ

Leyla BABALİ ÖZEN

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Ocak 2025; 226 sayfa

Tez kapsamında, ilk olarak 4-metoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **4-MeO-Ph-AN-Ar** Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonu ile elde edildi ve sonrasında mikrodalga yöntemi ile bu bileşiklerdeki metoksi grubunun demetilasyonu gerçekleştirilerek 4-hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **4-HO-Ph-AN-Ar** sentezlendi. Ardından ara basamakta, spirosiklotrifosfazen bileşiklerini elde etmek için kullanılacak olan 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**BPP**) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**DPP**) bileşikleri, heksaklorosiklotrifosfazen **(HCCP)**'nin 2,2'bifenol ile etkileştirilmesiyle sentezlendi. Son olarak, elde ettiğimiz **4-HO-Ph-AN-Ar** türevlerinin sırasıyla **DPP** ve **BPP** bileşikleriyle tepkimesi sonucu **DPP-4-O-Ph-AN-Ar)** ve **BPP-4-O-Ph-AN-Ar** akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin eldesi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm ara ve sonuç ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-APT-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca son ürün olan spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin karakterizasyonu için, bu yöntemlere ilave olarak ^{31}P-NMR ve kütle spektrometrisi (MALDI TOF MS) yöntemleri kullanıldı.

Elde edilen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen türevlerinin termal kararlılıkları ve optik özellikleri detaylı bir şekilde incelendi. Elde edilen veriler doğrultusunda, fosfazen temelli uygun optoelektronik aygıtların (diyot, fotodiyot, güneş pilleri gibi…) tasarımında kullanılmak üzere, kararlı ve yüksek performanslı organik yarı iletken malzemelerin üretimi için uygun yorumlar getirilerek bir adet Schottky diyot üretildi.

ANAHTAR KELİMELER: Fenil akrilonitril, Fosfazen, Optik özellik, Termal özellik,

JÜRİ: Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

Prof. Dr. Kenan KORAN

Dr.Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

Dr.Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF ACRYLONITRILE SUBSTITUTED SPIROCYCLOTRIPHOSPHACENES: DEVICE FABRICATION

Leyla BABALİ ÖZEN

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

January 2025; 226 pages

In this thesis, first of all methoxy-substituted phenylacrylonitrile compounds **4-MeO-Ph-AN-Ar** were synthesized by the Knoevenagel condensation reaction, and then the demethylation of the 4-methoxy group in these compounds was carried out using a microwave method to optain 4-hydroxy-substituted phenylacrylonitrile **4-HO-Ph-AN-Ar** compounds**.** Subsequently, spirocyclictrifosphazene compounds were synthesized in the intermediate stage by reacting 2,2-dichloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2″-dioxy-1',1'-biphenyl)]cyclotriphosphazane **(BPP)** and 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-bis[spiro(2',2"-dioxy-1',1"-biphenyl)]cyclotriphosphazane **(DPP)** with hexachlorocyclotriphosphazane **(HCCP)** in the presence of 2,2'-biphenol. Finally, the reactions of the obtained **4-HO-Ph-AN-Ar** derivatives with **DPP** and **BPP** compounds resulted in the synthesis of **DPP-4-O-Ph-AN-Ar** and **BPP-4-O-Ph-AN-Ar** which are acrylonitrile substituted spirocyclictrifosphazene compounds.

The structures of all intermediate and final products were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, and ^{13}C-APT-NMR spectroscopic techniques. Additionally, ^{31}P-NMR and mass spectrometry (MALDI-TOF MS) were used to characterize the final spirocyclictrifosphazene compounds.

The thermal stability and optical properties of the obtained acrylonitrile substituted spirocyclictrifosphazene derivatives were thoroughly investigated. Based on the data obtained, appropriate comments were made regarding the production of stable and high-performance organic semiconductor materials for the design of optoelectronic devices (such as diodes, photodiodes, and solar cells). A Schottky diode is fabricated.

KEYWORDS: Phenylacrylonitrile, Phosphazene, Optical Properties, Thermal Properties

COMMITTEE: Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ

Prof. Dr. Kenan KORAN

Asst. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL

Asst. Prof. Dr. Nadir KİRAZ

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca benden bilgi ve ilgisini esirgemeyen, çalışmalarımda rehberlik eden ve tezin başlangıcından sonlandırılmasına kadar her aşamasında emeği ve özverisi olan tez danışmanım değerli, Sayın Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Akademik kariyerime başlamamda ilham veren ve öncülük eden, kalbimde her zaman saygın bir yeri olan, merhum Prof. Dr. Yılmaz EMRE'e en derin teşekkürlerimi sunuyor; kendisini saygı ve minnetle anıyorum. Tez çalışmam boyunca bana rehberlik eden ve yapıcı eleştirileriyle çalışmamı geliştirmeme yardımcı olan saygıdeğer tez izleme komitesi üyelerim, Antalya Bilim Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Öğretim Üyesi Sayın Seda DEMİREL TOPEL'e ve Akdeniz Üniversitesi Öğretim Üyesi Dr. Öğretim Üyesi Sayın Nadir KİRAZ'a, teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Tezimin optik analiz çalışmalarını gerçekleştirerek bana yardımcı olan, her zaman desteklerini esirgemeyen ve samimiyetiyle katkı sağlayan Malatya Turgut Özal Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Bayram GÜNDÜZ'e, Yüksek lisans eğitimimin ilk gününden bu yana yapabileceğime inanarak güç veren, destekleyen ve uzakta olsa da her zaman desteğini ve ilgisini hissettiren Marmara Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ'e, tez çalışmam boyunca rehberlik eden ve değerli katkılarıyla çalışmamı geliştirmeme yardımcı olan, uzakta olsalar da her zaman yanımda hissettiğim Fırat Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Kenan KORAN'a ve Doç. Dr. Fatih BİRYAN'a, bölümümüzün her türlü imkânlarından faydalanmamı sağlayan Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü yöneticilerine ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm öğretim üyelerine, tez çalışmamda sentezlenen türevlerin spektrumlarının gerçekleştirildiği Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarı yöneticilerine ve tüm öğretim üyelerine, beraber yürüdüğümüz akademik yolculukta, doktora tez çalışmalarım sırasında doğrudan veya dolaylı katkılarıyla destek veren lisansüstü eğitim gördüğüm meslektaşlarıma ve kalbimde her zaman özel bir yeri olacak olan Dr. Eylül ODABAŞ KANSIZ'a, akademik yolculuğumda, her zaman beni başarabileceğime inandıran, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeden bana güç veren fedakar canım anneme; babamın "Ne yaparsan yap, en iyisini yap kızım" sözüyle çıktığım bu yolda, kalbimin derinliklerinde her zaman kaybetme korkusunu hissettiğim canım babama, bu süreçte her zaman yanımda olan, neşesiyle ve desteğiyle olayların pozitif yanını görmemi sağlayan, maddi ve manevi desteğini asla esirgemeyen, birlikte büyüme şansına sahip olduğum canım kardeşim Hatice BABALİ ELCİK'e, akademik hayatımın en başından itibaren her anımda yanımda olan, en keyifli ve stresli dönemlerimde bana her zaman destek olan, "Birlikte Gelişim" ilkesiyle yürüdüğümüz bu yolda, tüm nezaketi ve sabrıyla yanımda duran sevgili eşim Doç. Dr. Furkan ÖZEN'e; akademik hayatımda dünyaya gelerek, fedakârlıkla bana her adımda eşlik eden, güç veren ve sabırla bekleyen canım evlatlarım Melih Sami ÖZEN ve Mete Kerim ÖZEN'e,

Bu tez çalışmasını, FDK-2022-6056 nolu proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve bilime katkı sunarak ülkemizdeki bilim insanı sayısını artırmak için çabalayan "2211-C Genel Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı" ile destekleyen TÜBİTAK-BİDEB yönetimine sonsuz teşekkürlerimi sunarım…

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Akrilonitril Sübstitüe Spirosiklotrifosfazenlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Optik Özelliklerinin Araştırılması: Aygıt Üretimi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/03/2025

Leyla BABALİ ÖZEN

İmzası

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

^{o}C : Santigrat derece

cm^{-1} : Dalga sayısı

d : Dublet

dd : Dubletin dubleti

dk. : Dakika

Hz : Hertz

J : Etkileşme sabiti

g : Gram

m : Multiplet

mL : Mililitre

ppm : Milyonda bir kısım (NMR spektrumunda ölçü birimi)

s : Singlet

t : Triplet

Δ : Isı

δ_{ppm} : Kimyasal Kayma Değeri

Kısaltmalar

Ondalık ayıracı olarak virgül (,) kullanılmaktadır.

^{13}C-NMR : Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

^{1}H-NMR : Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

^{31}P-NMR : Fosfor Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

APT : Attached Proton Test

Ar : Aril

$CDCl_3$: Döteryumlu Kloroform

$CHCl_3$: Kloroform

DMSO : Dimetilsülfoksit

DMSO-d_6 : Döteryumlu Dimetil Sülfoksit

DMF : Dimetilformamid

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

Eg : Yasak band aralığı enerjisi

EtOH : Etanol

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

HCl : Hidrojen Klorür

K_2CO_3 : Potasyum Karbonat

KBr : Potasyum Bromür

MALDI : Matris Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon

Me : Metil Grubu

MeO : Metoksi

Mw : Mikrodalga

NaOH : Sodyum Hidroksit

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

PTFE : Politetrafloroetilen

Ph : Fenil

Py.HCl : Piridinyumhidroklorür

R : Alkil Grubu

TGA : Termogravimetrik Analiz

TMS : Tetrametil Silan

TOF-MS : Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi

UV-VIS : Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
AKADEMİK BEYAN iv
SİMGELER ve KISALTMALAR v
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xxv
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK TARAMASI 5
2.1. Akrilonitril Bileşiklerinin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri 5
2.1.1. Akrilonitril türevlerinin sentez yöntemleri 6
2.3. Fosfor-Azot Bileşikleri 10
2.3.1. Geçmişten günümüze fosfazenler 10
2.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) fiziksel ve yapısal özellikleri 11
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Reaksiyonları 14
2.4.1. Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları 14
2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu 18
2.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin Friedel-Crafts arilleme reaksiyonları 18
2.4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin difonksiyonel bileşiklerle reaksiyonları 19
2.5. Siklotrifosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri 19
2.5.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi 20
2.5.2. Ultraviole (UV-Vis) spektroskopisi 21
2.5.3. ^{31}P-NMR spektroskopisi 21
2.5.4. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi 23
2.5.5. Kütle spektrometresi 24
2.6. Siklotrifosfazenlerin Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi 25
2.6.1. Termal özellikleri 25
2.6.2. Optik malzemeler ve uygulamaları 26
2.8. Konu ile İlgili Literatür Çalışmaları 33
2.9. Çalışmanın Amacı 36
3. MATERYAL ve METOT 37

3.1. Materyal 37
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 37
3.1.2. Kullanılan cihazlar 37
3.2.1. 4-Metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin 1(a-h) sentez yöntemi . 38
3.2.2. 4-Hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin 2(a-h) sentez yöntemi 39
3.2.4. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen'in (DPP) (3) sentezi 46
3.2.5. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin sentez yöntemi 46
3.2.6. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (BBP) (4) sentezi ve karakterizasyonu 48
3.2.7. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin sentez yöntemi 48
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 51
4.1. 4-Metoksi Sübstitüe Fenil Akrilonitril Bileşiklerinin 1(a-h) Spektral Analizi 51
4.1.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1a)'nın sentezi ile ilgili bulgular 51
4.1.2. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1b)'nin sentezi ile ilgili bulgular 54
4.1.3. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1c)'nin sentezi ile ilgili bulgular 57
4.1.4. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1d)'nin sentezi ile ilgili bulgular 60
4.1.5. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1e)'nin sentezi ile ilgili bulgular 63
4.1.6. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1f)'nin sentezi ile ilgili bulgular 66
4.1.7. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1g)'nin sentezi ile ilgili bulgular 69
4.1.8. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1h) 'nin sentezi ile ilgili bulgular 72
4.2. 4-Hidroksi Sübstitüe Fenil Akrilonitril Türevlerinin 2(a-h) Spektral Analizi 75

4.2.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2a)'nın sentezi ile ilgili bulgular 75
4.2.2. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2b)'nin sentezi ile ilgili bulgular 78
4.2.3. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2c)'nin sentezi ile ilgili bulgular 81
4.2.4. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2d)'nin sentezi ile ilgili bulgular 84
4.2.5. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2e)'nin sentezi ile ilgili bulgular 87
4.2.6. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2f)'nin sentezi ile ilgili bulgular 90
4.2.7. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2g)'nin sentezi ile ilgili bulgular 93
4.2.8. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2h) 'nin sentezi ile ilgili bulgular ... 96
4.3. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen'in (DPP) (3) Spektral Analizi 99
4.4. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) Türevlerinin Spektral Analizi 103
4.4.1. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3a)'nın sentezi ile ilgili bulgular 103
4.4.2. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3b)'nin sentezi ile ilgili bulgular 108
4.4.3. 2,3,2,2-(2-(3-Metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3c)'nin sentezi ile ilgili bulgular . 113
4.4.4. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3d)'nin sentezi ile ilgili bulgular 118
4.4.5. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3e)'nin sentezi ile ilgili bulgular 123
4.4.6. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3f)'nin sentezi ile ilgili bulgular 128

4.4.7. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3g)'nin sentezi ile ilgili bulgular 133
4.4.7. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3h)'nin sentezi ile ilgili bulgular 138
4.5. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (BPP) (4) Sentezi İle İlgili Bulgular 143
4.6. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"bifenilil)]-siklotrifosfazen 4(a-g) Türevlerinin Spektral Analizi 147
4.6.1. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4a)'nın sentezi ile ilgili bulgular 147
4.6.2. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4b)'nin sentezi ile ilgili bulgular 152
4.6.3. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4c)'nin sentezi ile ilgili bulgular 157
4.6.4. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro (2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4d)'nin sentezi ile ilgili bulgular . 162
4.6.5. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro (2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4e)'nin sentezi ile ilgili bulgular . 167
4.6.6. 4,4,6,6-bis[(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4f)'nin sentezi ile ilgili bulgular 172
4.6.7. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro (2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4g)'nin sentezi ile ilgili bulgular . 177
4.7. Spirosiklotrifosfazen Türevlerinin Termal Analiz Sonuçları 192
4.7.1. 3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)-siklotrifosfazen 3(a-h) türevlerinin termal analiz sonuçları 192
4.7.2. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin termal analiz sonuçları 193
4.8. Spirosiklotrifosfazenlerin Optik Ölçüm Sonuçları 195
4.8.1. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin optik ölçümleri 195

4.8.2. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin optik özelliklerinin incelenmesi 195
4.8.3. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin optik özelliklerinin incelenmesi ... 201
4.9. Optoelektronik Aygıtın Üretimi ve Fotoelektriksel Özellikleri 205
5. SONUÇLAR 209
6. KAYNAKLAR 215
ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sentez reaksiyonları ve elde edilen bileşiklerin genel yapıları 3

Şekil 2.1. Akrilonitrilin kimyasal formülü 5

Şekil 2.2. Arilakrilonitril bileşiklerin *E/Z* geometrik izomerleri 5

Şekil 2.3. Baz-katalizli Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu mekanizması 7

Şekil 2.4. Sübstitüe fenilasetonitril ve 2,4,5-trimetoksibenzaldehitten akrilonitril türevlerinin sentezi 7

Şekil 2.5. γ-hidroksialkinnitril bileşiğinden yola çıkarak akrilonitril türevlerinin sentezi 8

Şekil 2.6. Vinil halojenür ve alkali siyanürden akrilonitril türevlerinin sentezi 8

Şekil 2.7. Alkinlerin siyanasyonu ile akrilonitril türevlerinin sentezi 9

Şekil 2.8. Alkinlerin arilbromürler ve $K_4[Fe(CN)_6]$ ile Pd katalizörlüğünde arilsiyanasyonu sonucu akrilonitril türevlerinin sentezi 9

Şekil 2.9. Alkenlerin doğrudan C–H siyanasyonu ile akrilonitril türevlerinin sentezi 9

Şekil 2.10. a) Asiklik fosfazenler, **b)** Siklofosfazenler (trimer ve tetramer), **c)**Polifosfazenler 10

Şekil 2.11. Siklotrifosfazen bileşiklerinde bağ uzunlukları ve açıları 11

Şekil 2.12. (a) Benzen halkasındaki p_π-p_π örtüşmesi **(b)** Siklotrifosfazen halkasındaki d_π-p_π örtüşmesi. 12

Şekil 2.13. Siklotrifosfazenlerde σ-bağ yapısı 12

Şekil 2.14. a) Fosfazenlerdeki d_π-p_π veya π_a bağ yapısı ve **b)** Fosfazenlerdeki π_b bağ yapısı 13

Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazenin aminlerle reaksiyonları 14

Şekil 2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in alkol veya fenollerle reaksiyonu. 15

Şekil 2.17. Halka düzleminde nükleofil saldırısı 17

Şekil 2.18. Trigonal bipiramidal geçiş hali üzerinden yürüyen mekanizma 18

Şekil 2.19. Hekzaklorosiklofosfazenin nötral hidroliz mekanizması 18

Şekil 2.20. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin Friedel-Crafts arilleme reaksiyonları 19

Şekil 2.21. Trimerin difonksiyonel bileşiklerle verdiği ürünlerin yapıları 19

Şekil 2.22. AB_2 spin sistemine sahip bir fosfazen bileşiğinin ^{31}P-NMR spektrumu (ppm) 22

Şekil 2.23. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malmezelerin enerji bant diyagramları..... 26

Şekil 2.24. a) Işık veya fotonların yarıiletken bantlarında detaylı olarak soğrulması (absorbans) ve yayılması (emisyon); **b)** Bant aralığı enerjisinin altındaki ve üstündeki fotonların soğurulması 27

Şekil 2.25. n-tipi yarı iletken oluşumu 28

Şekil 2.26. p-tipi yarı iletken oluşumu 28

Şekil 2.27. Silisyum altlığı üzerine yapılan organik fotodiyotların örnek şematik yapısı 31

Şekil 2.28. Işığa duyarlı temsili bir fotodiyot gösterimi 31

Şekil 2.29. Alkoksi grup taşıyan fenilakrilonitril sübstitüte siklotrifosfazen sentezi 34

Şekil 2.30. Fenil akrilonitril sübstitüe siklotrifosfazenlerin sentez reaksiyonu 35

Şekil 3.1. 4-Metoksi sübstitüe fenil akrilonitril türevlerinin **1(a-h)** sentez reaksiyonu.. 38

Şekil 3.2. Knoevenagel-Kondenzasyonu ile 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **1(a-h)** oluşum mekanizması 39

Şekil 3.3. (4-metoksifenil)-1-(4-klorofenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 3. deneme için ^{1}H-NMR spektrumu (spektrumları orijinal al) 40

Şekil 3.4. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 5. deneme için ^{1}H-NMR spektrumu 41

Şekil 3.5. (4-metoksifenil)-1-(4-klorofenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 5. deneme için ^{1}H-NMR spektrumu 42

Şekil 3.6. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme için ^{1}H-NMR spektrumu 43

Şekil 3.7. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme için FT-IR spektrumu 44

Şekil 3.8. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme için ^{13}C-APT-NMR spektrumu 44

Şekil 3.9. 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **2(a-h)** genel sentez reaksiyonu 45

Şekil 3.10. 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **2(a-h)** muhtemel demetilasyon mekanizması 45

Şekil 3.11. DPP **(3)** bileşiğinin sentez reaksiyonu 46

Şekil 3.12. 2,2-difenoksiakrilonitril -4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen 3(a-h) bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu 47

Şekil 3.13. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(BPP) (4)** bileşiğinin sentez reaksiyonu 48

Şekil 3.14. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotri fosfazen **4(a-g)** bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu 49

Şekil 4.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) 51

Şekil 4.2. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 52

Şekil 4.3. 2-(4-klorofenil)-3-(4-Metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 53

Şekil 4.4. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 54

Şekil 4.5. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 55

Şekil 4.6. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 56

Şekil 4.7. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (**1c**) 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 57

Şekil 4.8. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 58

Şekil 4.9. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1c)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 59

Şekil 4.10. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 60

Şekil 4.11. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 61

Şekil 4.12. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 62

Şekil 4.13. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 63

Şekil 4.14. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 64

Şekil 4.15. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 65

Şekil 4.16. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 66

Şekil 4.17. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 67

Şekil 4.18. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 68

Şekil 4.19. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 69

Şekil 4.20. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 70

Şekil 4.21. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 71

Şekil 4.22. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 72

Şekil 4.23. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 73

Şekil 4.24. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 74

Şekil 4.25. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) 75

Şekil 4.26. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 76

Şekil 4.27. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 77

Şekil 4.28. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 78

Şekil 4.29. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 79

Şekil 4.30. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 80

Şekil 4.31. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 81

Şekil 4.32. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 82

Şekil 4.33. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 83

Şekil 4.34. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 84

Şekil 4.35. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 85

Şekil 4.36. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 86

Şekil 4.37. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 87

Şekil 4.38. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 88

Şekil 4.39. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 89

Şekil 4.40. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 90

Şekil 4.41. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 91

Şekil 4.42. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 92

Şekil 4.43. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 93

Şekil 4.44. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 94

Şekil 4.45. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm) 95

Şekil 4.46. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 96

Şekil 4.47. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)....97

Şekil 4.48. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2h**)'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)....98

Şekil 4.49. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3)**'ün FT-IR spektrumu (KBr disk)....99

Şekil 4.50. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)....100

Şekil 4.51. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....101

Şekil 4.52. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{13}C-NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....102

Şekil 4.53. a) 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) **b)** (4-hidroksifenil)-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) ile2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın FT-IR spektrumları....103

Şekil 4.54. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3a**)'nın ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....104

Şekil 4.55. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....105

Şekil 4.56. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3a**)'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....106

Şekil 4.57. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *1012.72 g/mol*)....107

Şekil 4.58. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)....108

Şekil 4.59. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....109

Şekil 4.60. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)....110

Şekil 4.61. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm) 111

Şekil 4.62. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3b)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *971,89 g/mol*) 112

Şekil 4.63. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro (2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 113

Şekil 4.64. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, CDCI3, ppm) 114

Şekil 4.65. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3c**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm) 115

Şekil 4.66. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 116

Şekil 4.67. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro (2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 971,89 g/mol*) 117

Şekil 4.68. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr dsik) 118

Şekil 4.69. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu ($CDCl_3$, ppm) 119

Şekil 4.70. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3d**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 120

Şekil 4.71. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 121

Şekil 4.72. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1079,83 g/mol*) 122

Şekil 4.73. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 123

Şekil 4.74. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 124

Şekil 4.75. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 125

Şekil 4.76. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$) 126

Şekil 4.77. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3e)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *1079,83 g/mol*) 127

Şekil 4.78. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)'**nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 128

Şekil 4.79. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3f**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 129

Şekil 4.80. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)'**nin ^{1}H NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 130

Şekil 4.81. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3f**)'nin 13C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 131

Şekil 4.82. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *979,81 g/mol*) 132

Şekil 4.83. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil) siklotrifosfazen **(3g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 133

Şekil 4.84. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)] siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 Hz, $CDCl_3$, ppm,) 134

Şekil 4.85. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 135

Şekil 4.86. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 136

Şekil 4.87. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *979,81 g/mol*)..... 137

Şekil 4.88. *2,2*-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 138

Şekil 4.89. *2,2*-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 139

Şekil 4.90. *2,2*-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 140

Şekil 4.91. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 141

Şekil 4.92. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA*: *943,83 g/mol***)..... 142

Şekil 4.93. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 143

Şekil 4.94. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 144

Şekil 4.95. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 145

Şekil 4.96. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{13}C-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 146

Şekil 4.97. a).4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) **b)** (4-hidroksifenil)-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) ile 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın FT-IR spektrumları 147

Şekil 4.98. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 148

Şekil 4.99. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4a**)'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 149

Şekil 4.100. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 150

Şekil 4.101. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *1337,91 g/mol*) 151

Şekil 4.102. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) ... 152

Şekil 4.103. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 153

Şekil 4.104. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4b**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 154

Şekil 4.105. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 155

Şekil 4.106. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 1256,23 g/mol*) 156

Şekil 4.107. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 157

Şekil 4.108. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4c**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 158

Şekil 4.109. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 159

Şekil 4.110. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz , $CDCl_3$, ppm) 160

Şekil 4.111. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 1256,23 g/mol*) 161

Şekil 4.112. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4d**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) ... 162

Şekil 4.113. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 163

Şekil 4.114. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 164

Şekil 4.115. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 165

Şekil 4.116. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4d**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA**: 1472,12 g/mol*) 166

Şekil 4. 117. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 167

Şekil 4.118. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4e)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 168

Şekil 4.119. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 169

Şekil 4.120. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 170

Şekil 4.121. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA**: 1472,12 g/mol*) 171

Şekil 4.122. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk) 172

Şekil 4.123. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 173

Şekil 4.124. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 174

Şekil 4.125. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4f)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) 175

Şekil 4.126. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1272,12 g/mol*)..... 176

Şekil 4.127. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk).... 177

Şekil 4.128. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 178

Şekil 4.129. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4g**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 179

Şekil 4.130. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4g**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)..... 180

Şekil 4.131. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro-(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1272,12 g/mol*)..... 181

Şekil 4. 132. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksifenil) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3h**)' nin TGA/DTA eğrisi 192

Şekil 4. 133: 3(a-h) ve HCCP'nin termal analiz eğrileri..... 193

Şekil 4. 134. 2,2-(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)-4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril))siklotrifosfazen (**4g**)' nin TGA/DTA eğrisi 194

Şekil 4. 135. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı absorbans eğrileri. 196

Şekil 4. 136. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri. 197

Şekil 4. 137. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı dT/dλ eğrileri..... 198

Şekil 4. 138. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin *E*'ye karşılık $(\alpha h\upsilon)^2$ grafiği..... 199

Şekil 4. 139. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı absorbans eğrileri. 201

Şekil 4. 140. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri. 202

Şekil 4. 141. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı dT/dλ eğrileri. 203

Şekil 4. 142. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin *E*'ye karşılık $(\alpha h\upsilon)^2$ grafiği..... 204

Şekil 4. 143. Üretilen n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotun şematik yapısı. 207

Şekil 4. 144. Üretilen n-Si/**4a**/Al diyotun **a)** doğrusal olmayan (I-V) ve **b)** yarı-logaritmik (lnI-V) akım-gerilim eğrileri. 208

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Siklotrifosfazen türevlerinin (P-N) (cm^{-1}) değerleri 20

Çizelge 2.2. Halosiklofosfazenlerin maksimum ultraviole absorbsiyonları 21

Çizelge 2.3. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri (δ)..... 23

Çizelge 3.1. Sentezlenen 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerin **1(a-h)** erime noktaları ve verimleri 38

Çizelge 3.2. Sentezlenen 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerin **2(a-h)** erime noktaları (E.N) ve verimleri 45

Çizelge 3.3. Sentezlenen 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **3(a-h)** bileşiklerinin erime noktaları ve verimleri 47

Çizelge 3.4. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil] siklotrifosfazen **4 (a-g)** bileşiklerinin erime noktaları ve verimleri 49

Çizelge 4. 1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR gerilme titreşimleri (cm^{-1}) 182

Çizelge 4. 2. Sentezlenen bileşiklerdeki -OCH_3, OH, H2 ve H3 protonlarına ait ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)..... 184

Çizelge 4. 3. Sentezlenen bileşiklerdeki OCH_3, C1, C2, C3 ve C4 karbonlarına ait ^{13}C-APT-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm) 187

Çizelge 4.4. Elde edilen spirosiklotrifosfazen türevlerinin ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm) 190

Çizelge 4. 5. 3(a-h) ve **4(a-g)** türevlerinin türevlerinin termal analiz sonuçları..... 194

Çizelge 4. 6:2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)**'nin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri. 200

Çizelge 4. 7. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri. 205

Çizelge 4. 8. 3a(*p-Cl*)**, 3b**(*p- CH_3*), **4a**(*p-Cl*) ve **4f** *(p-F)* bileşiklerinin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri. 206

1. GİRİŞ

Akrilonitril bileşikleri elektron donör-akseptör yapısına sahip konjuge moleküllerdir. Bu özellikleri sayesinde fotofiziksel özelliklere sahip olup optoelektronik uygulamalarda büyük ilgi görmektedirler. Bu moleküller, floresans, kemosensör, biyosensör, organik lazerler, optik güç sınırlayıcı malzemeler, optik veri depolama ortamları, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), boyaya duyarlı güneş pilleri, akıllı organik optoelektronik malzemeler, organik ince film transistörleri (TFT'ler), organik solar hücreler, fotovoltaik cihazlar ve yarı iletken cihazlar gibi birçok teknolojik ürünün üretiminde kullanılmaktadır.

Fosfazen kimyası, heksaklorosiklotrifosfazatrien **(HCCP)** ana iskeletinin kolaylıkla modifiye edilebilmesi sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu temel yapıdaki klor atomlarının alkoksit ve ariloksitler ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları vermesi, yeni siklotrifosfazen türevlerinin elde edilmesine olanak tanır. Elde edilen fosfazen çekirdekli bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, bağlanan yan gruplara göre optimize edilebilir. Bu durum, siklotrifosfazen türevlerinin farklı endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılar. Örneğin, yanmayı geciktirici materyaller, şarj edilebilir batarya elektrolitleri, boyaya duyarlı güneş pilleri, diyot, fotodiyot uygulamaları gibi ileri teknolojik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadırlar.

Hem siklotrifosfazenlerin hem de akrilonitril bileşiklerinin sahip oldukları teknolojik özellikler bu iki bileşik sınıfını dikkat çekici ve önemli kılmaktadır. Bu iki grubun aynı bileşik yapısında bulunması bu özelliklerin daha da iyileştirilmesine veya daha farklı özelliklerin ortaya çıkmasına olanak sağlayacaktır. Literatürde tez kapsamında sentezlenen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen türevlerine ait hiç bir çalışmaya rastlanmamıştır. Elde edilen yeni spirosiklotrifosfazen türevlerinin, literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldığında önemli farklılıkları ve üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir:

- Literatürde spiro kısmı oluşturan **BPP** ve **DPP**'ye bağlı akrilonitril sübstitüe bileşiklere rastlanılmaması,

- Metoksi sübstitüe akrilonitril bileşiklerindeki **(4-MeO-Ph-AN-Ar)** metoksi grubunun farklı bir yöntemle (mikrodalga yöntemi) hidroksil grubuna dönüştürülmesi (demetilizasyon) **(4-HO-Ph-AN-Ar)**,

- Literatürde akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **(BPP-4-O-Ph-AN-Ar, DPP-4-O-Ph-AN-Ar)** optik özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesine ait herhangi bir çalışmaya rastlanılmaması,

- Yeni akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen esaslı optoelektronik aygıtlara rastlanılmaması

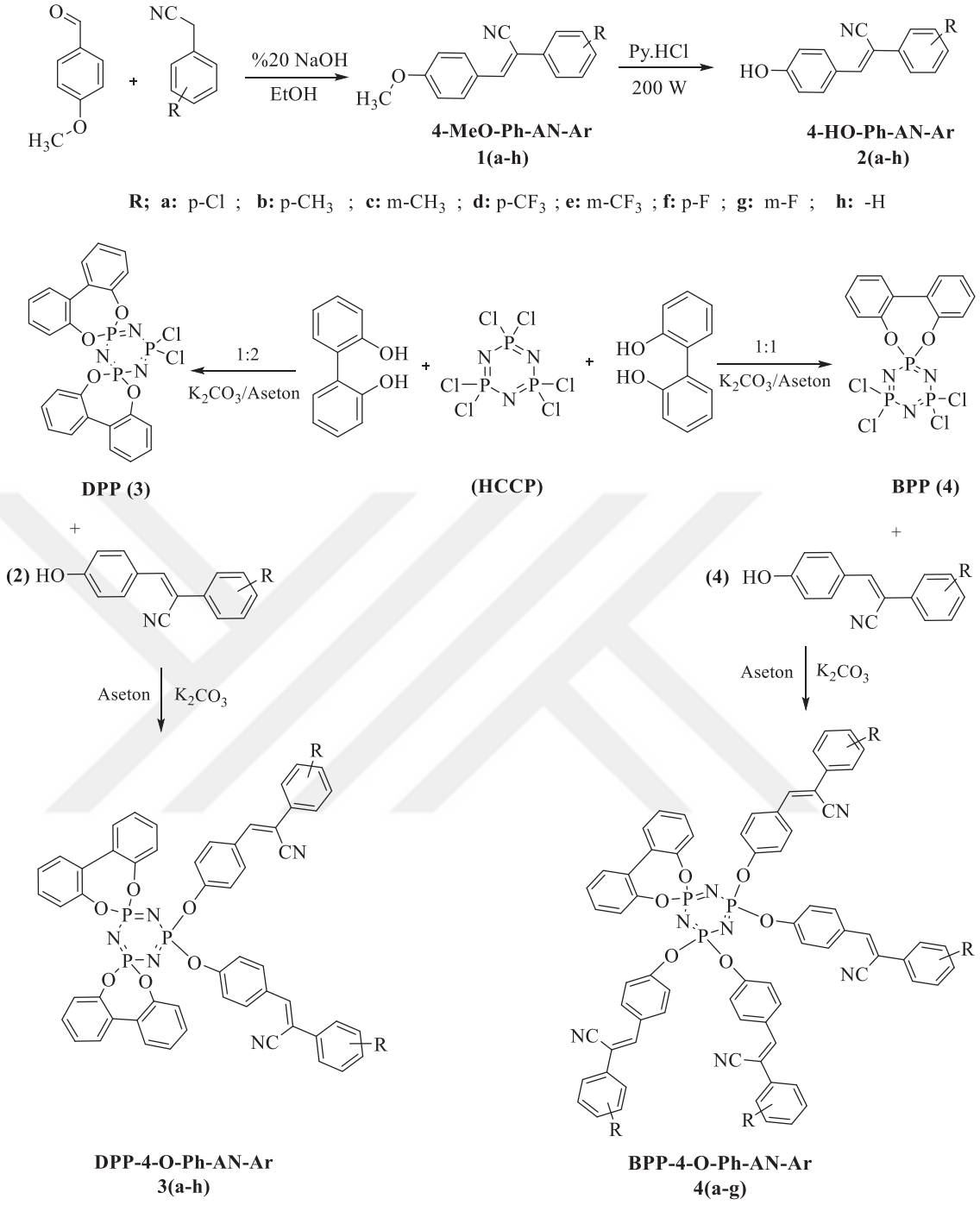
Tez kapsamında, ilk olarak metoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri (**4-MeO-Ph-AN-Ar**) Knoevenagel Kondenzasyon Reaksiyonu ile elde edilmiş ve sonrasında mikrodalga yöntemi ile bu bileşiklerdeki metoksi grubunun demetilasyonu gerçekleştirlerek hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri (**4-HO-Ph-AN-Ar**)

sentezlenmiştir. Ardından ara basamakta, spirosiklotrifosfazen bileşiklerini elde etmek için kullanacağımız 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotri fosfazen (**BPP**) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklo trifosfazen (**DPP**) bileşikleri heksaklorosiklotrifosfazen **(HCCP)**'nin 2,2'bifenol ile etkileştirilmesiyle sentezlenmiştir. Son olarak, elde ettiğimiz **4-HO-Ph-AN-Ar** türevlerinin sırasıyla **BPP** ve **DPP** bileşikleriyle tepkimesi sonucu **BPP-4-O-Ph-AN-Ar ve DPP-4-O-Ph-AN-Ar** akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin eldesi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen sentez reaksiyonları ve bu reaksiyonlardan elde edilen bileşiklerin genel yapıları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Sentezlenen tüm ara ve sonuç ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-APT-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca son ürün olan spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin karakterizasyonu için, bu yöntemlere ilave olarak ^{31}P-NMR ve kütle spektrumu (MALDI TOF MS) yöntemleri kullanılmıştır.

Akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin termal kararlılıkları ve optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, fosfazen temelli uygun optoelektronik aygıtların (diyot, fotodiyot, güneş pilleri gibi) tasarımında kullanılmak üzere, kararlı ve yüksek performanslı organik yarı iletken malzemelerin üretimi için uygun yorumlar getirilerek bir adet Schottky diyot üretilmiştir

.

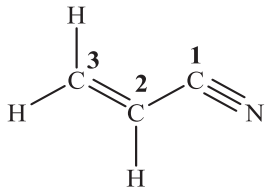


Şekil 1.1. Sentez reaksiyonları ve elde edilen bileşiklerin genel yapıları

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Akrilonitril Bileşiklerinin Fiziksel Yapısı ve Özellikleri

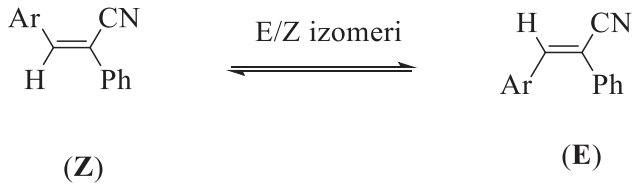
α,β doymamış nitriller olarak bilinen akrilonitriller, vinilik kısma nitril grubunun bağlı olduğu organik bileşiklerdir (Sırım 2020; Unsal Tan ve Zengin 2022) (Şekil 2.1). Akrilonitril bileşikleri, 2-propenitril, propenitril, akrilik asit nitril, propilen nitril, vinil siyanür veya propenoik asit nitril olarak da bilinmektedir (Brazdil 2000).



Şekil 2.1. Akrilonitrilin kimyasal formülü

Akrilonitril keskin soğan veya sarımsak kokusunu anımsatan renksiz ve uçucu bir sıvıdır. Oda sıcaklığında benzen, toluen, etanol, eter, aseton ve karbon tetraklorür gibi organik çözücülerde iyi çözünmektedir (Léonard vd. 1999).

Akrilonitril bileşiklerinin yapısında bulunan nitril grubu (C≡N) ve karbon-karbon çift bağı (C=C) bu bileşiklerin kimyasal olarak aktif iki önemli bölgesidir. Özellikle α, β-doymamış arilakrilonitril türevleri, yapılarındaki çift bağ nedeniyle ürün olarak *E/Z* formda geometrik izomerler oluşturma eğilimindedir (Guillot vd. 2005) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Arilakrilonitril bileşiklerin *E/Z* geometrik izomerleri

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak *E* ve *Z* izomerlerinin oluşum oranları değişiklik gösterebilir. Termodinamik olarak daha kararlı olan *Z* izomeri, genellikle reaksiyon ortamında baskın olarak bulunur (Loupy vd. 2005).*E* ve *Z* izomerleri, belirli şartlar altında (örneğin, UV ışığı veya termal enerji altında katalizör varlığında) birbirine dönüşebilir (Guillot vd. 2005).

E ve *Z* izomeri akrilonitril bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde belirgin farklılıklar yaratarak, farklı davranışlar sergilemelerine neden olur. Bu davranışlar akrilonitril izomerlerinin ilaç tasarımı, organik sentez ve optoelektronik uygulamalar gibi farklı alanlarda kullanımına yol açmıştır. Örneğin, geniş biyolojik aktivite (antioksidan, antiviral, antikanser, antimikrobiyal, antitüberküloz, antibakteriyel, gibi) sergiledikleri bildirilmiştir (Özen vd. 2016a; Kornicka vd. 2023). Ayrıca bu bileşiklerin, asetilkolinesteraz (AChE) ve gram pozitif bakterilerin bir sınıfı olan Sortare A (Srt A) enzimini inhibe etme yeteneğine sahip olduğu gösterilmiştir (Oh vd. 2004;

Shinkre vd. 2008). CMONS (*Siyano-Metoksi-Nitro-Stilben*) molekülünün değişik çözücülerde kristallenmesiyle farklı CMONS polimorfizmleri elde edilmiş ve bu yapıların NLO (non-lineer optik) özellikler göstermesi üzerine, bu bileşiklerden optik cihazların üretimine yönelik önemli çalışmalar yapılmıştır (Sanz vd. 2001; Jha vd. 2018).

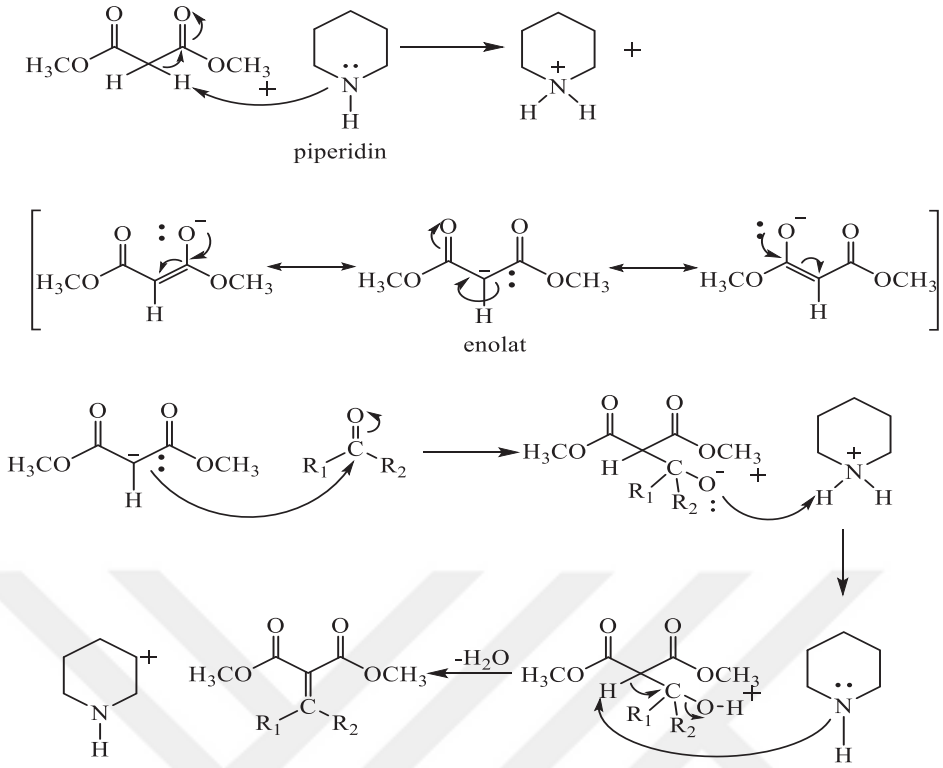
2.1.1. Akrilonitril türevlerinin sentez yöntemleri

Doğal olarak bulunmayan akrilonitril türevleri, çeşitli kimyasal stratejiler kullanılarak sentezlenmektedir (Cheng vd. 2008). Bu bileşikler genellikle karbonil bileşiklerinden, alkenlerden, vinil halojenürlerden, alkin nitril türevlerinden ve alkinlerden türetilmektedir. Akrilonitrillerin sentezi için farklı katalizörler ve başlangıç maddeleri kullanılarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Özellikle karbonil bileşiklerinin uygun asitler veya bazlar eşliğinde aktive edilmesi, alkin türevlerinin fonksiyonelleştirilmesi veya vinil halojenürlerin çapraz bağlama reaksiyonları gibi stratejiler, akrilonitril türevlerinin elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır (Knoevenagel 1894; Fleming vd. 2002; Unsal Tan ve Zengin 2022).

Akrilonitriller genel olarak, karbonil bileşikleri, alkinnitriller, vinil halojenürler, vinil anyonlar, alkinler ve alkenler gibi çok çeşitli başlangıç maddelerinden yola çıkılarak farklı yöntemler kullanılark elde edilebilirler. Bu bileşiklerin üretiminde sıklıkla kullanılan temel yöntemlerden biri Knoevenagel reaksiyonudur (Fleming ve Shook 2002).

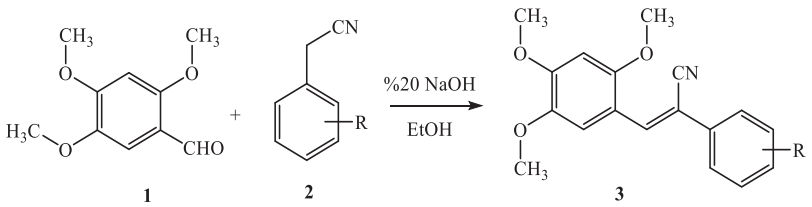
Yamanaka vd. (1983), karbonil bileşikleri ile aktif metilen grubu içeren bileşiklerin zayıf bazik amin katalizörler eşliğinde yoğunlaşarak α,β-doymamış karbonil bileşikleri oluşturduğunu keşfetmiştir. Knoevenagel reaksiyonu, aldehitler veya ketonların dietil malonat, etil siyanoasetat, metil malonat gibi aktif metilen bileşikleriyle reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir (Tietze vd. 1992; Ren vd. 2002; Di Mola vd. 2012). Bu süreçte genellikle piridin, piperidin veya dietilamin gibi zayıf bazlar katalizör olarak kullanılır. Reaksiyon genellikle bazik koşullar altında (NaOH, KOH, NaOEt veya K_2CO_3) ve polar çözücüler (MeOH, EtOH veya THF) kullanılarak gerçekleştirilir (Sączewski vd. 2004; Guillot vd. 2005; Loupy vd. 2005). Reaksiyon mekanizmasında, bazın aktif metilen bileşiğinden bir proton çekmesiyle oluşan enolat iyonu, karbonil bileşiğinin elektrofilik karbonuna nükleofilik saldırı gerçekleştirir. Son aşamada su veya alkol elimine olarak α,β-doymamış karbonil bileşiği elde edilir. Knoevenagel kondensasyonu özel adıyla da bilinen bir tür yoğunlaşma reaksiyonu, α,β-doymamış esterler, nitriller ve ketonların sentezinde yaygın olarak kullanılan temel bir organik reaksiyondur (Ebitani 2014; Heravi vd. 2020).

Tokala vd. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, baz katalizli Knoevenagel kondensasyon reaksiyonunun mekanizması detaylı olarak incelenmiş ve aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleştiği rapor edilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Baz-katalizli Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu mekanizması

Özen vd. (2016b), etil alkol içindeki 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (1) ile fenilasetonitril türevlerinin (2) çözeltisini 70°C'ye kadar ısıtarak, daha sonra reaksiyon karışımına bulanıklık gözlenene kadar damla damla %25'lik NaOH çözeltisi ekleyerek 3-(2,4,5-trimetoksifenil) akrilonitril (3) türevlerini elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Sübstitüe fenilasetonitril ve 2,4,5-trimetoksibenzaldehitten akrilonitril türevlerinin sentezi

Fleming vd. (2003), bazik ortamda γ-hidroksialkinnitrillere Grignard reaktiflerinin stereoselektif koordinasyon kontrollü konjuge katılımı ile tri- ve tetra-substitüe alken-nitrillerin eldesini gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.5).

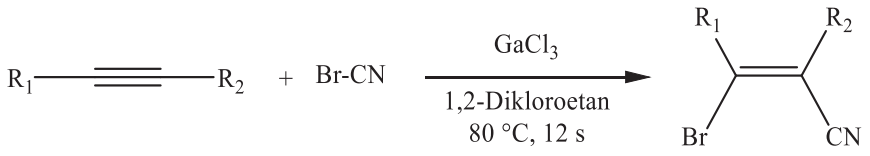
Şekil 2.5. γ-hidroksialkinnitril bileşiğinden yola çıkarak akrilonitril türevlerinin sentezi

Sakakibara vd. (1995), nikel katalizörü kullanarak DMF içinde vinil halojenür ve alkali siyanür arasındaki reaksiyon sonucunda akrilonitril bileşiklerini elde etmişlerdir. Ayrıca, çalışma kapsamında, reaksiyon için en etkili çözücü sistemlerinin belirlenmesi amacıyla farklı çözücü sistemleri incelenmiş ve orta derece siyanür çözünürlüğüne sahip KCN-DMF sisteminin, 50°C'de test edilen diğer prosedürlere kıyasla yüksek verim ve stereoselektivite sağladığını bildirmişlerdir (Şekil 2.6).

Şekil 2.6. Vinil halojenür ve alkali siyanürden akrilonitril türevlerinin sentezi

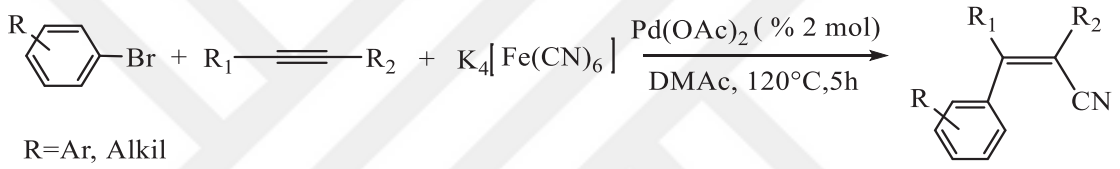
Alkinlerin metal katalizörlüğünde doğrudan siyanürle reaksiyona sokulması, akrilonitril türevlerinin sentezlenmesi için son derece etkili ve basit bir yöntem olup, bu konu literatürde pek çok çalışmanın odağı olmuştur. Çünkü bu yöntem hem pratik hem de yüksek düzeyde regio- ve stereoselektif ürün elde etme imkânı sunmaktadır.

Murai vd. (2011), çeşitli denemeler sonucunda 1,2-dikloroetan içerisinde Galyum (III) klorür katalizörlüğünde doğrudan BrCN kullanarak, karbon-karbon üçlü bağına brom ve siyano gruplarını aynı anda katarak regio- ve stereoselektif akrilonitril türevlerini elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.7).



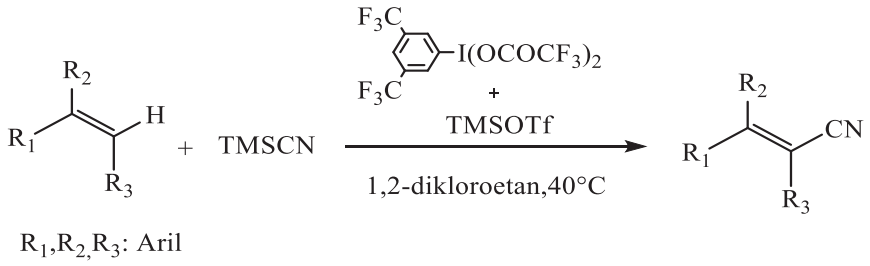
Şekil 2.7. Alkinlerin siyanasyonu ile akrilonitril türevlerinin sentezi

Cheng vd. (2008), N,N-dimetilasetamid içerisinde arilbromür ve alkin türevlerinin, siyanür kaynağı $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında Pd katalizli arilsiyanasyonu ile akrilonitril türevlerini elde etmişlerdir. Bu yöntem, basit başlangıç materyallerinden yola çıkarak çevre dostu bir siyanasyon reaktifinin kullanılmasıyla sübstitüe α,β-doymamış nitril bileşiklerinin sentezi için stereoselektif bir yöntem sunmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Alkinlerin arilbromürler ve $K_4[Fe(CN)_6]$ ile Pd katalizörlüğünde arilsiyanasyonu sonucu akrilonitril türevlerinin sentezi

Wang ve Studer (2018), metal kullanmadan doğrudan alken C-H siyanasyonu üzerine yoğunlaşmışlardır. Çalışmaları sonucunda 1,1-disübstitüe, 1,2-disübstitüe ve trisübstitüe alkenlerin eldesi için, 3,5-bis(trifloromethil)feniliyodoester, trimetilsililtrifloromethansülfonat (TMSOTf) varlığında ve siyanür kaynağı olarak trimetilsilil siyanür (TMSCN) kullanarak yüksek stereoselektif siyanatlı türevleri elde ettiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Alkenlerin doğrudan C–H siyanasyonu ile akrilonitril türevlerinin sentezi

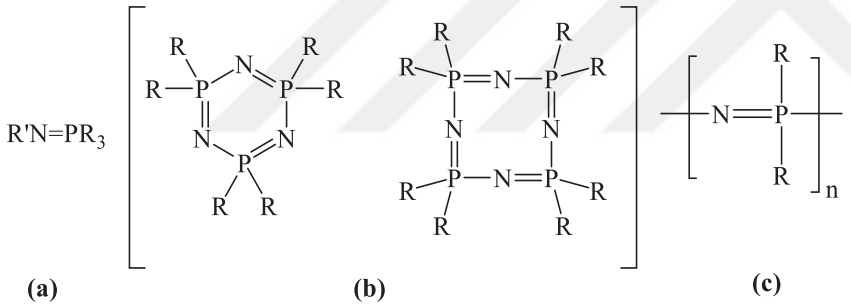
2.3. Fosfor-Azot Bileşikleri

Fosfor ile azot atomları arasındaki bağ sayısına göre, fosfor-azot bileşikleri çeşitli gruplara ayrılır.

- P-N bağını içeren bileşikler **fosfazan** olarak
- P=N bağını içeren bileşikler **fosfazen** olarak
- P≡N bağını içerenler ise **fosfazin** olarak adlandırılır (Allcock vd. 1977a).

Fosfor-azot kimyasının önemli sınıfı olan fosfazen bileşikleri, hem teorik hem de uygulama alanları açısından alternatif çalışma imkanına sahip olmaları nedeniyle yoğun bir şekilde incelenmektedirler (Fitzsimmons ve Shaw 1962).

Fosfazenler, ardışık fosfor ve azot atomları arasında -P=N- çift bağının bulunduğu kısa zincirli, halkalı veya polimer şeklinde olabilen bileşik sınıfıdır (Allen 1994; De Jaeger ve Gleria 1998) (Şekil 2.10). En çok çalışılan fosfazen bileşikleri üç ve dört -P=N- biriminin tekrarlandığı siklofosfazenler olarak bilinen siklotrifosfazen ve siklotetrafosfazen türevleridir (Şekil 2.10b). Siklofosfazenlerde her bir fosfor atomu üzerinde iki sübstitüent (halojen, amino, alkil, aril, ariloksi, alkiloksi,…) bulunurken, azot atomları üzerinde sübstitüent bulunmaz (Allcock vd. 1977a).



Şekil 2.10. a) Asiklik fosfazenler, **b)** Siklofosfazenler (trimer ve tetramer), **c)**Polifosfazenler

2.3.1. Geçmişten günümüze fosfazenler

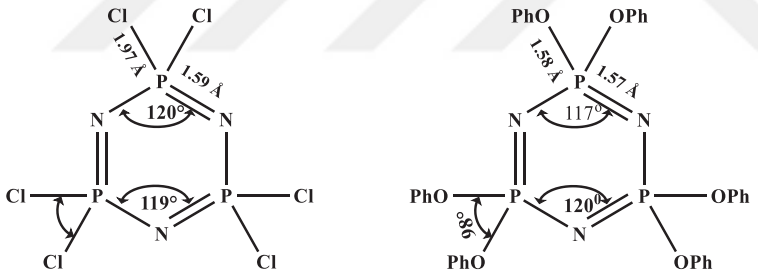
Fosfazen kimyasının tarihi gelişimi üç ayrı döneme ayrılabilir. İlk dönem, 1800-1940 yılları arasında gerçekleşmiş olup, bu süreçte halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonlarının geliştirilmesine odaklanılmıştır (Allcock 1972b). Fosfazen ailesinin ilk bileşiği olan klorofosfazen, $(NPCl_2)n$, 1834 yılında fosforpentaklorürün amonyak ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmiştir (Liebig 1834). 1899 yılında, heksaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı önerilmiştir (Stokes 1899). Fosfazenlerin ilk X-ışını yapı analizi 1936 yılında gerçekleştirilmiş (Meyer vd. 1936), trimerin yapısı ise 1943 yılında tekrar incelenmiştir (Brockway ve Bright 1943). Yapılan incelemeler sonucunda, altı üyeli bir halka düzleminde azot ve fosfor atomlarının sırayla yer aldığı ve her fosfor atomunun iki klor atomu ile bağlandığını ortaya koymuştur.

İkinci dönem, 1950 ile 1970 yılları arasını kapsar ve bu dönemde siklofosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonlarına odaklanılmıştır. Özellikle $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin, basit alkoksitler, ariloksitler ve primer ya da sekonder aminler gibi organik bileşiklerle gerçekleştirdiği nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları detaylı şekilde incelenmiştir (Shaw vd. 1962; Kim ve Allcock 1987; Allen 1994).

Son dönem, 1970'lerden günümüze kadar olan süreyi kapsamaktadır. Bu dönemde, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu gibi tekniklerle fosfazenlerin yapısal özellikleri incelenmiş, polimerizasyon reaksiyonları üzerine çalışmalar yapılmış ve fosfazen bileşiklerinin organometalik kimyası araştırılmıştır (Davies vd. 2000; Asmafiliz vd. 2012; Özcan vd. 2019; Tanrıkulu vd. 2024).

2.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) fiziksel ve yapısal özellikleri

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) bileşiğinde fosfor atomu dört koordinasyonlu beş değerlikli iken, azot atomu iki koordinasyonlu üç değerliklidir (Allen 1991). Hekzaklorosiklotrifosfazendeki tüm P-N bağ uzunlukları 1.59 Å ve P-Cl bağ uzunlukları 1.97 Å'dur. N-P-N, P-N-P ve Cl-P-Cl bağ açıları sırasıyla 120°, 119° ve 102°'dir (Allcock 1972a) (Şekil 2.11). Siklotrifosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarına bağlanan sübstitüentlerin elektronegatiflikleri bağ uzunluklarını ve açılarını etkilemektedir (Krishnamurthy, Sau, ve Woods 1978).



Şekil 2.11. Siklotrifosfazen bileşiklerinde bağ uzunlukları ve açıları

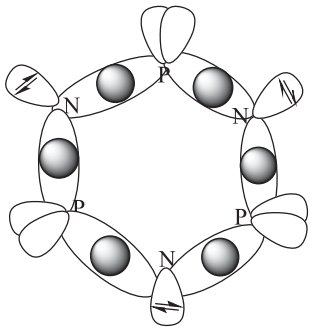
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), renksiz ve kristal yapılı bir moleküldür. Erime noktası 114.6°C olup, n-hekzan ve petrol eteri gibi organik çözücülerde kolayca kristallenir. Hava ortamında kararlıdır ve çözelti ortamı dışında hidrolize karşı oldukça dirençlidir (Allen 1991; Davies vd. 2000).

Hekzaklorosiklotrifosfazen altı üyeli halkalı yapıya sahip olup, *6π* elektronu içermektedir. Bu nedenle Hückel kuralına uygun olup aromatik olması beklenir, ancak benzendeki gibi bir aromatiklik gözlenmemektedir. Bunun nedeni, fosfazen halkasındaki π bağlarını oluşturan orbitallerin uygun simetride örtüşmemesi ve bundan dolayı da delokalizasyonunun kesintiye uğramasıdır (Craig ve Paddock 1958; Craig 1959; Dewar vd. 1960) (Şekil 2.12).

Şekil 2.12. (a) Benzen halkasındaki p_π-p_π örtüşmesi **(b)** Siklotrifosfazen halkasındaki d_π-p_π örtüşmesi.

Fosfor atomu, azot atomuna göre daha büyük bir hacime sahip olduğu için iyonlaşma enerjisi daha düşüktür. Bu durum, fosforun valans elektronlarını daha kolay paylaşabilmesini sağlar. Ayrıca, azot atomunun elektronegatifliği fosfora kıyasla daha yüksek olduğundan, azot-fosfor bağlarında bir polarite farkı ve çekim kuvveti oluşur. Bu farklılıklar, fosfazenlerin fosfor-azot kimyasındaki özelliklerinin temelini oluşturur. (Corbridge 1971). Fosfazenlerde, fosfor atomunun 3d orbitalleri, π-bağlarının oluşumunu sağlar. Trimer halkasında, fosfor ve azot atomları ardışık olarak bağlanarak "σ ve π" bağlarından oluşan bir iskelet oluşturur. Hekzaklorosiklotrifosfazenin elektronik yapısı, Dewar vd. (1960) tarafından geliştirilen ve uzun yıllar kabul gören "dπ-pπ" modeli ile açıklanmıştır. Bu modele göre, trimer halkasında fosfor ve azot atomları arasında üç farklı etkileşim bulunur: sigma bağı (σ), düzlem içi (d_π-p_π veya π_a) ve düzlem dışı (π_b) etkileşimleri.

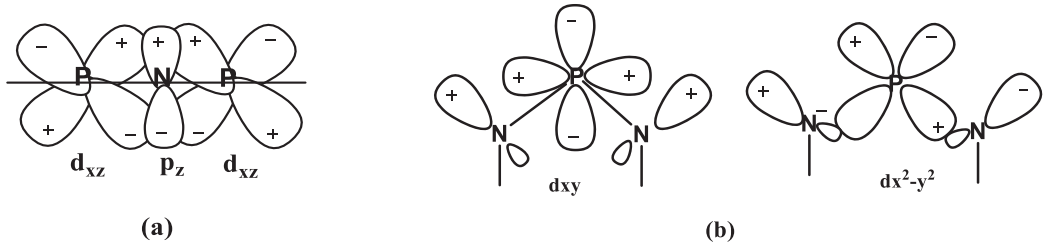
Sigma bağı (σ), fosfor atomunun iki sp^3 orbitalleriyle, azot atomunun iki sp^2 orbitalinin girişimiyle meydana gelir. Fosforda kalan iki sp^3 orbitali ligantla (Cl) σ bağı oluştururken, azot atomundaki diğer sp^2 orbitali bir çift serbest elektron taşır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Siklotrifosfazenlerde σ-bağ yapısı

Fosforun bağ yapmadan kalan elektronlarından biri uyarılarak boş $3d_{xz}$ orbitaline geçer. Bu elektronlar fosfor-azot atomları arasındaki π bağlarının oluşumunda kullanılırlar. Fosforun $3d_{xz}$ orbitali ile azotun tek elektron taşıyan p_z orbitali girişim yaparak düzlem içi (d_π-p_π veya π_a) bağlarını meydana getirirler. Bu bağ, klasik bir çift bağ gibi molekülün halkası ile aynı düzlemde bulunur (Şekil 2.14a).

Fosforun boş $3d_{xy}$ ve $3d_{x2y2}$ orbitalleri azotun bir serbest elektron çifti tarafından doldurularak halka düzleminde π-bağlarına ilave bir bağ meydana getirir. Bu etkileşim π_b sistemi olarak adlandırılmaktadır. π_b sistemi düzleme göre simetriktir (Şekil 2.14b). Bu iki farklı π etkileşimi, fosfazenlerdeki elektronların hem halka düzleminde hem de düzlem dışında hareket etmesine olanak tanır. Sonuç olarak, bu durum bağ yapısına klasik bir çift bağdan daha fazla esneklik ve stabilite kazandırmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. a) Fosfazenlerdeki d_π-p_π veya π_a bağ yapısı ve **b)** Fosfazenlerdeki π_b bağ yapısı

Siklofosfazenlerdeki P-N bağ rezonansı, aromatik sistemlerdeki bağ rezonansından belirgin şekilde farklılık göstermektedir. Aromatik yapılar, π bağlarını p-orbitalleri aracılığıyla oluştururken, fosfazenlerdeki π bağları d-orbitalleri tarafından meydana getirilmektedir. Fosfazenlerde, fosfor atomunun d orbitallerini kapsayan bir delokalizasyon söz konusudur (Craig 1959). Aromatik karbon sistemlerinde pπ-pπ etkileşimleri, düzlemsel bir rezonans oluştururken, d_π-p_π sistemlerinde orbitallerin simetrisinden dolayı halkada bir bükülme meydana gelir. Fosfor-azot bileşiklerinin reaksiyonları ve moleküler geometrileri, d orbitallerinin etkileşimleriyle açıklanmaktadır (Craig ve Paddock 1958; Dewar vd. 1960).

Siklofosfazenlerin elektronik yapısını açıklamak için önerilen modeller uzun süre boyunca geçerliliğini korumuştur. Ancak, P-N arasındaki bağlanmanın konjugasyonla açıklanması hala tartışmalıdır. Chaplin vd. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağları yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağ oluşumuna katkısının sanıldığından daha az olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, bazı siklofosfazen ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon özellikleri, benzen halkasındaki elektron delokalizasyonunun hesaplandığı gibi, çekirdek bağımsız kimyasal kayma (NICS) parametreleri kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve en düşük enerjili geometrik yapılar belirlenmiştir. NICS ölçümleri, fosfazen halkasına -F, -Cl, -OPh gibi elektron çekici grupların bağlandığı zaman, halkada zayıf da olsa bir elektron delokalizasyonu olduğunu ortaya koymuş ve siklofosfazen halkasının potansiyel bir anorganik benzen halkası olabileceği öne sürülmüştür (Chaplin vd. 2005).

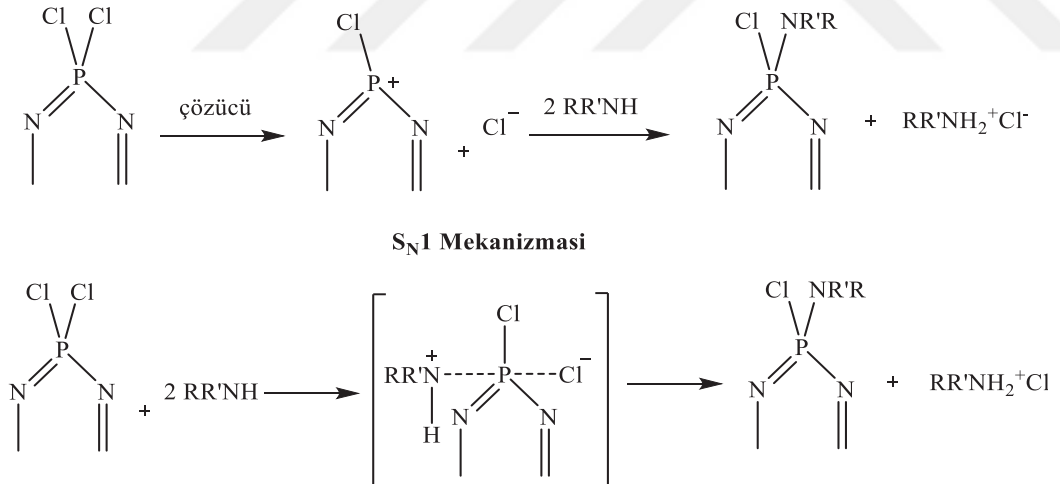
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Reaksiyonları

2.4.1. Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin verdiği en önemli tepkimelerden biri nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarıdır (Allcock ve Walsh 1972a). Hekzaklorosiklotrifosfazende altı yer değiştirebilir klor atomu vardır. Bu klor atomları kolaylıkla S_N1 veya S_N2 mekanizmaları üzerinden -OR, -OAr, -SR, -SPh, $-NR_2$,… gibi birçok nükleofilik grupla yerdeğiştirme reaksiyonu verebilir (Emsley vd. 1971). Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının yoğun şekilde çalışılmasının en önemli nedeni, reaksiyon sonucunda yan ürün oluşumunun minimum seviyede olmasıdır. Ayrıca reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin kararlı olması ve kolayca saflaştırılarak karakterize edilebilmesidir (Hall 1976).

2.4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin aminlerle reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin aminlerle reaksiyonu sonucunda HCl'nin ayrılmasıyla amino sübstitüe siklotrifosfazen bileşikleri oluşur. Bu reaksiyonlar için $S_N1(P)$ ve $S_N2(P)$ olmak üzere iki farklı mekanizma önerilmiştir. Reaksiyon ortamında aşırı miktarda HCl asitinin oluşması fosfazen halkasının parçalanmasına sebep olabileceği için, aminin fazlası kullanılır (Allcock vd. 1977b) (Şekil 2.15).

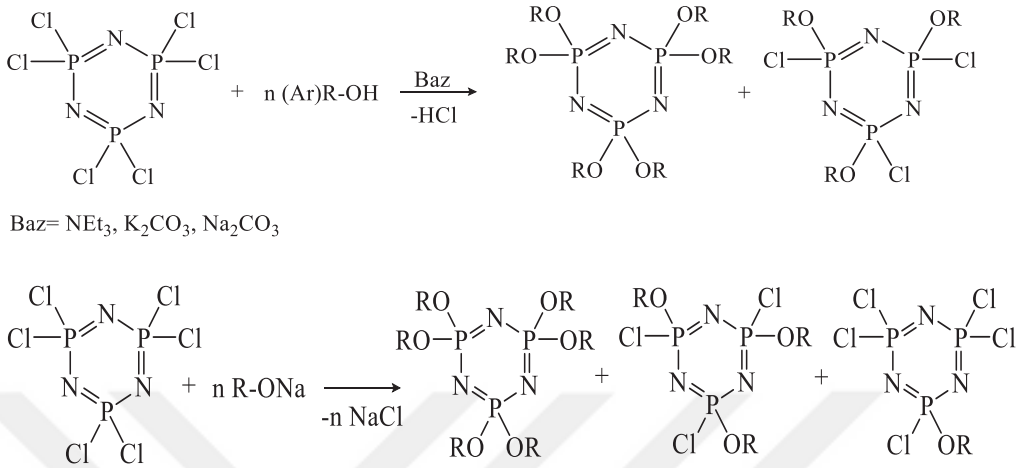


Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazenin aminlerle reaksiyonları

2.4.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin alkoksit ve ariloksitler ile reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği aminlerle verdiği tepkimeler gibi alkol veya fenollerle de nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verir (Allcock 1972b). ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diol'u ifade etmektedir. Bu tür reaksiyonlarda genellikle serbest alkol veya fenoller yerine, reaktifliği artırmak amacıyla sodyum alkolat ve

sodyum fenolatlar tercih edilmektedir. Reaksiyon sırasında, Şekil 2.16'de gösterildiği gibi, yan ürün olarak sodyum halojenür oluşur. Ayrıca, tepkime sırasında açığa çıkan HCl'i tutmak için için çoğunlukla sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi bir tuz veya trietilamin gibi bir baz kullanılmaktadır (Allcock vd. 1966; Sournies vd. 1990)



Şekil 2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in alkol veya fenollerle reaksiyonu.

2.4.1.3. Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler

Nükleofilin türü: Dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına kıyasla daha kolay reaksiyon verir. Metoksit, etoksit ve n-propoksit kolaylıkla reaksiyona girerken, fenoksit ile reaksiyon daha zorlu koşullar gerektirir (Nagy ve Réffy 1966).

Diğer sübstitüentlerin etkisi: Sübstitüe grupların etkisi, türlerine ve sayısına göre değişir. Örneğin, $N_3P_3Cl_3Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_3Ph_4$ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile reaksiyonları, sübstitüsyon derecesinin $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_4Ph_4$ şeklinde olduğu görülmüştür. Fenil gruplarının, komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir (Fitzsimmons vd. 1967).

Fosfazen halkası ya da zincir büyüklüğünün etkisi: Hekzaklorosiklotrifosfazeler, diğer siklofosfazenlere (tetramerler) göre daha küçük bir yapıya sahip olduklarından ve dolayısıyla fosfor atomları arasındaki sterik engellerin azlığına bağlı, daha kolay sübstitüsyon reaksiyonu verirler. Böylelikle nükleofillerin fosfor atomlarına daha kolay yaklaşır. Tetramer ve polifosfazenler gibi haha büyük yapılarda ise, fosfor atomlarının sayısının artmasına bağlı sterik engellerin artmasıyla reaksiyonlar daha zorlayıcı şartlar altında gerçekleşir (Allcock 1972a).

Çözücü etkisi: Bu tür sübstitüsyon reaksiyonlarında dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran ve pridin gibi birçok susuz çözücü kullanılabilir. Çözücünün kuru olması önemlidir, çünkü fosfor-halojen bağlarının hidrolizini engellemek için ortam kuru olmalıdır. Çözücülerin seçiminde polarite ve sodyum tuzlarının çözünürlüğü de dikkate alınarak seçilmelidir. İdeal bir çözücü, alkoksit veya ariloksitleri çözmeli, ancak oluşan tuzları çözmemelidir. Bu nedenle eterler sıkılıkla kullanılır. Ayrıca çözücünün polaritesi

de reaksiyon hızını değiştirir ve mekanizması üzerinde değişikliğe sebep olabilir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterse de, polar çözücüler, alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını teşvik ederek reaksiyon hızını artırır. Sübstitüsyon derecesi genellikle DMF>THF>benzen>dietileter şeklinde sıralanır. Bu sıralama, Na^+ iyonunun çözünürlük miktarındaki azalma ile paralellik gösterir (Coşut 2012).

Bazın etkisi: Reaksiyonun başlatılmadan önce, HCl'nin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla, HCl tutucu bir bazın reaksiyon ortamına eklenmesi gerekmektedir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları, eter ya da tetrahidrofuran çözücülerine metalik sodyum ilave edilerek elde edilebilir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl, ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Eğer kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa, tuz oluşumunu hızlandırmak için potasyum ya da sodyum hidroksitler tercih edilebilir. Ancak, bu yöntem yan reaksiyonlara yol açabileceğinden, daha ılıman koşullar altında sodyum karbonat, pridin veya trietilamin gibi tuz tutucular kullanılabilir. Pridin, neme duyarlı olup, fosfazenlerle kristal kompleksler oluşturma eğilimindedir.

Sıcaklığın etkisi: Bu tür reaksiyonlar için genellikle düşük sıcaklıklar tercih edilmelidir. Yüksek sıcaklıklar, molekül içi göçme reaksiyonlarını hızlandırarak istenmeyen dönüşümler ve yan reaksiyonlara yol açabilir. Örneğin, OR grubunun metoksi ve etoksi olması durumunda reaksiyonlar, oda sıcaklığında bile gerçekleşebilmektedir. Bu sebeple, reaksiyonların daha kontrollü bir şekilde yapılabilmesi için düşük sıcaklıklar önerilmektedir. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in sodyum ariloksitler ile reaksiyonlarında, monosiklik yapıdaki bileşiklerin yanı sıra, bisiklik yapıda bileşiklerin de yan ürün olarak oluştuğu belirtilmiştir (Kılıç 1996).

2.4.1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin sübstitüsyon reaksiyon mekanizması

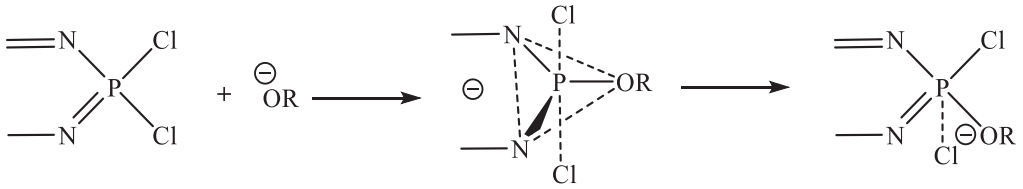
Hekzaklorosiklotrifosfazenin alkol/fenol ile baz kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonları genellikle yavaş ilerler ve bu reaksiyonlarda oluşan ürünler çoğunlukla sübstitüe fosfazen yerine yan ürünler veya bozunma ürünleridir. Buna karşılık, baz varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar daha hızlıdır (Allcock ve Harris 1982). Bu durum, reaksiyon ortamında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksit olarak oluştuğunu göstermektedir. $N_3P_3Cl_6$'nin sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi de oluşan reaktif türün EtONa değil, EtO^- olduğunu ortaya koymuştur (Allcock ve Walsh 1972). Etoksit iyonunun iyonlaşması polar çözücülerde daha hızlı gerçekleşmesi de sübstitüsyon hızını artırmaktadır.

Basit ve düz zincirli alkoller, trimerdeki klor atomları ile hızlı ve tam bir yer değiştirme reaksiyonu gösterirken (Fitzsimmons vd. 1967) , fenoksi gibi büyük dallanmış gruplar trimerdeki klor atomları ile daha yavaş ve kısmi bir yer değiştirme reaksiyonu verirler (Allcock vd.1992). Dallanmış türlerin sübstitüsyonu, sterik engel nedeniyle daha zor koşullarda ve genellikle daha yavaş gerçekleşir. Bu yüzden fenoksit iyonlarının sübstitüsyon reaksiyonları daha yavaş ilerler ve çoğunlukla nongeminal bağlanma yoluyla gerçekleşir.

Fenoksit gruplarının trimere bağlanma mekanizması, elektron yoğunluğu ve bağların reaktivitesindeki etkilerle açıklanabilir. Fenoksit grubu, klor atomu ile yer değiştirerek oksijen atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektronları fosfor atomuna doğru kaydırır (Nagy ve Réffy, 1967). Bu kayma, Cl–P–Cl birimindeki reaktivitenin azalmasına ve Cl–P–OR birimindeki elektron yoğunluğunun artmasına yol açar. Artan elektron yoğunluğu, reaktiviteyi düşürür ve sterik engeller nedeniyle de diğer fosfor atomlarına non-geminal bağlanmayı tercih eder. Fakat reaksiyon koşullarının zorlaştırılmasıyla (sıcaklık, süre) fenoksit gruplarının eşdeğer miktarı da ayarlanarak bağlanma sağlanabilir. Bu durumda aynı fosfor atomuna ikinci fenoksi grubunun geminal bağlanması mümkün hale gelir. Bu bağlanma, reaktivitenin düşmesi ve sterik engeller nedeniyle daha uzun süre ve yüksek sıcaklık gerektirir. Sonuç olarak, fenoksit gruplarının trimere non-geminal bağlanmaları genellikle daha ılıman reaksiyon koşullarında gerçekleşirken, geminal sübstitüsyon bağlanmaları daha zorlu koşullarda ve daha uzun sürede gözlenir. Bu mekanizmanın temelinde, fenil gruplarının rezonans etkisi nedeniyle oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfor atomuna doğru itmesinin etkili olduğu düşünülmektedir (Allcock ve Birdsall 1971).

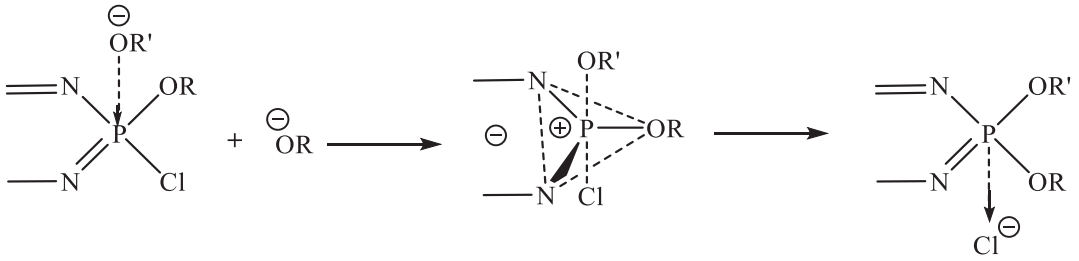
Sübstitüsyon reaksiyonu, nükleofilin sterik yapısına bağlı olarak S_N1 veya S_N2 mekanizmaları ile gerçekleşebilir. Örneğin, hekzaklorosiklotrifosfazendeki klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde reaksiyon hızı şu şekilde azalırken $(NPCl2)_3 > N_3P_3Cl_5(OBu) > N_3P_3Cl_4(OBu)_2 > N_3P_3Cl_3(OBu)_3$, aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde arttığı görülmüştür. Halkaya bağlanan bütoksi grubunun etkisiyle P-Cl bağının iyonlaşmasını zorlaşır ve bunun sonucu reaksiyon hızı yavaşladığı için S_N1 tipi sübstitüsyon mekanizması olanaksızlaşır.

Sübstitüsyon reaksiyonu, S_N2 mekanizması ile gerçekleşirse, geçiş haline ulaşmak için iki farklı yol bulunmaktadır. Birincisi, Şekil 2.17'de gösterildiği üzere, halka düzlemindeki fosfor atomuna nükleofilin saldırması sonucu konfigürasyonun tersine çevrilerek klor atomunun ayrılmasıdır (Kumara ve Krishnamurthy 1986). Konfigürasyonun tersine çevrilmesi, ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Örneğin, bütoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması, bu mekanizmanın geçerli olduğuna dair bir kanıt olarak sunulabilir.



Şekil 2.17. Halka düzleminde nükleofil saldırısı

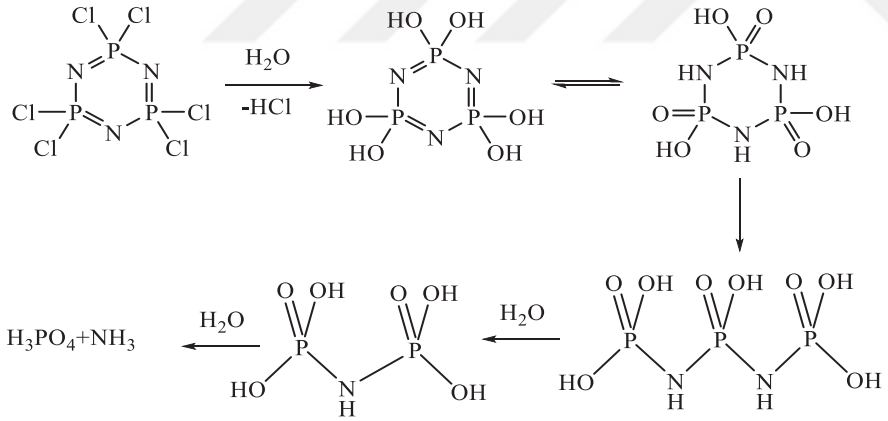
İkincisi ve daha mantıklı diğer yol ise Şekil 2.18'de görüldüğü gibi, trigonal bipramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyonun gerçekleşmesidir (Allcock ve Walsh 1972b).



Şekil 2.18. Trigonal bipiramidal geçiş hali üzerinden yürüyen mekanizma

2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

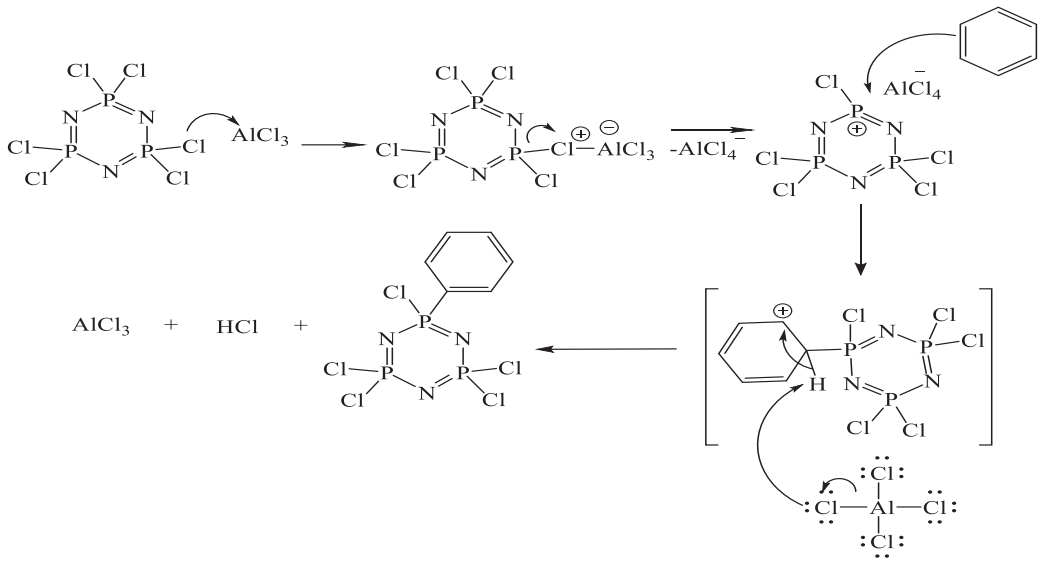
Siklotrifosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hidroliz olurken, en hızlı hidroliz bazik ortamda gerçekleşir. Katı halde siklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) neme ve suya karşı kararlı olup çözelti ortamında hızla hidroliz olur (Krishnamurthy vd. 1978). Siklotrifosfazen halkasındaki tüm klor atomlarının alkil, aril, alkoksi, ariloksi, gibi gruplarla yer değiştirmesi sonucu oluşan ürünler genellikle hidrolize karşı daha dayanıklıdır (Allcock ve Walsh 1972b) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Hekzaklorosiklofosfazenin nötral hidroliz mekanizması

2.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin Friedel-Crafts arilleme reaksiyonları

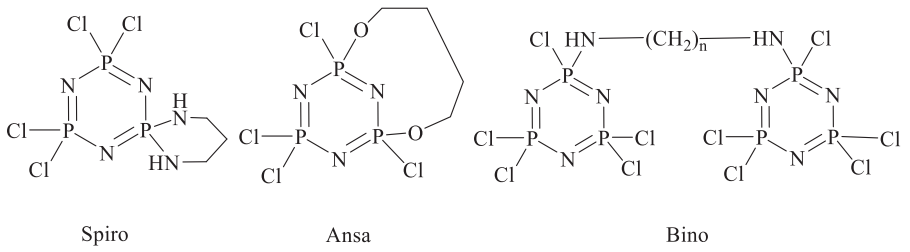
Siklotrifosfazenler aluminyum klorür varlığında Friedel-Crafts Reaksiyonları ile arillenebilirler. Literatürde, ilk fenil türevi olan 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien ($P_3N_3Ph_2Cl_4$) bileşiği, trimerin benzen ile $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (Bode ve Bach 1942) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin Friedel-Crafts arilleme reaksiyonları

2.4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerin difonksiyonel bileşiklerle reaksiyonları

Trimerle diamin, diol, ditiyol,… gibi difonksiyonel grup taşıyan bileşikler reaksiyona girerse üç farklı türde ürün oluşur. Sübstitüentin iki ucu trimerdeki aynı fosfor atomuna bağlanırsa "*spiro*", farklı fosfor atomlarına bağlanırlarsa "*ansa*" özel adıyla bilinen fosfazen türevleri meydana gelir. İki trimer halkasının difonksiyonel bileşikle bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu ise "*bino*" türevleri oluşur (Allcock 1972a) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Trimerin difonksiyonel bileşiklerle verdiği ürünlerin yapıları

2.5. Siklotrifosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri

Organik kimyada spektroskopik yöntemlerin geliştirilmesi ve uygulanması, bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Organik bileşiklerde olduğu gibi, siklofosfazen türevlerinin yapıları da FT-IR, UV-Vis ve NMR teknikleri kullanılarak açıklanabilir. Bu spektroskopik teknikler sayesinde, moleküldeki atom veya grupların tanımlanması ve dolayısıyla molekül yapısının belirlenmesi mümkün olmaktadır.

2.5.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Siklotrifosfazenlerde üç karakteristik FT-IR bandı görülmektedir. Bunlar; 1400-1200 cm^{-1} arasında gözlenen P-N-P asimetrik gerilme titreşimi, 950-700 cm^{-1} arasında gözlenen P-N-P simetrik gerilme titreşimi ve 1255-1160 cm^{-1} de gözlemlenen P=N gerilme titreşimlerimleridir (Daasch 1954; Chittenden ve Thomas 1966) .

Bağlanan grubun elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin frekansları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çizgel 2.1'de görüldüğü gibi genel olarak, elektronegatifliği yüksek olan ligantlar P-N karakteristik titreşim frekansını artırırlar. Ligant olarak OR bulunduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1}'in üzerinde iken, NH_2, NHR, Ph ve Me ligantlarıyla bu frekans 1200 cm^{-1}'in altında gözlemlenmektedir (Meyer vd. 1936). Flor atomu ligant olarak kullanıldığında ise titreşim bandının (-P=N-P-) 1297 cm^{-1}'ye kadar yükseldiği görülür. Bu artış, florun fosfor atomlarının elektronlarını kuvvetle çekerek -P=N- bağını güçlendirmesinden kaynaklanmaktadır (Migrdichian 1957). Çünkü F atomunun fosfor atomu üzerindeki elektronları kuvvetlice çekmesiyle, fosfor atomunun elektron yoğunluğu azalır. Bu da fosfor atomunun azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronları çekme eğilimini artırır. Sonuç olarak, fosforun dxz ve dyz orbitallerinin büzülmesiyle mesafe kısaldığı için azot atomu ile arasındaki π bağlarının oluşabilmesi için daha iyi bir örtüşme sağlanır. Bu durum, halka düzleminin üzerinde ve altındaki d_π-p_π etkileşimlerini güçlendirir ve bağ uzunluğunun kısalmasına yol açar. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar ise P=N bağını zayıflatırlar (Krishnamurthy vd. 1978) (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Siklotrifosfazen türevlerinin (P-N) (cm^{-1}) değerleri

Sübstitüe Trimer ($N_3P_3X_6$)	
-F	1297
-Cl	1218
-Br	1175
-Me	1180
-OMe	1235
-OEt	1225
-OBu	1225
-NHMe	1180
-Ph	1190
- NHPr	1183

2.5.2. Ultraviole (UV-Vis) spektroskopisi

Halosiklotrifosfazenlerin UV-VIS spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorbsiyonlar gözlenmektedir. Bu absorbsiyonların dalga boyları genellikle 200 nm'den aşağıda ya da 200 nm civarındadır. Halka büyüklüğünün artmasıyla dalga boyunda herhangi bir kayma gözlenmezken, flordan broma doğru ligantların değişimi ile dalga boyunda batokromik kayma meydana gelir (Allcock ve Walsh 1972a) (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Halosiklofosfazenlerin maksimum ultraviole absorbsiyonları

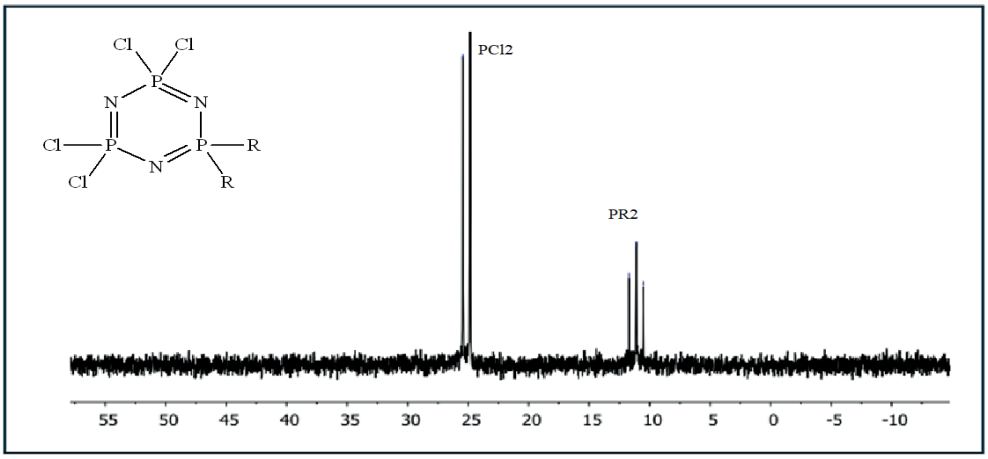
Bileşik	λ_{max}, nm
$(NPF_2)_3$	149,4
$(NPF_2)4$	147,5
$(NPCl_2)_3$	175
$(NPCl_2)_4$	175
$(NPBr_2)_3$	200
$(NPBr_2)_4$	199
$(NPCl_2)n$	<220

2.5.3. ^{31}P-NMR spektroskopisi

^{31}P-NMR spektroskopisi, fosfazenlerin analizinde kullanılan en yaygın yapı belirleme yöntemidir. ^{31}P çekirdeği, bağıl bolluğu %100 ve spin kuantum sayısı I= ½ olan NMR aktif bir çekirdektir. Bu teknik, yapıya bağlı grupların bağlanma durumları hakkında değerli bilgiler sağlar.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) bileşiğinde fosfor atomları eşdeğer olduğu için ^{31}P-NMR spektrumunda tek bir sinyal görülür. Bu tip spektrumlara "A_n" türü spektrum denir. Ancak, fosfor atomlarındaki klor atomlarının çeşitli sübstitüentlerle ile yer değiştirdiğinde fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve spin sistemleri değişir. Çoğu siklotrifosfazen, yalnızca iki farklı şekilde substitüe edilmiş fosfor merkezlerine sahip oldukları için AB_2 veya AX_2 türü spektrumlar verirler, ABC, ABX veya AMX türündeki spektrumlar ise nadirdir (Wu ve Meng 1998). Bunun sonucunda da farklı fosfor atomlarının kimyasal kaymaları ^{31}P-NMR spektrumunda değişiklik gösterir. Nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları, bu kimyasal kaymalardaki farklılıklardan anlaşılabilir.

Örneğin; geminal $N_3P_3Cl_4R_2$ yapısına sahip fosfazen bileşiğinin protonla eşleşmemiş (decoupled) ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, AB_2 tipi bir spektruma sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2.22). İki PCl_2 grubundaki fosfor atomları nedeniyle bir üçlü (triplet) sinyal ve PR_2 grubundaki fosfor atomu nedeniyle bir ikili (dublet) sinyal gözlenir (Krishnamurthy ve Woods 1987; Dal 2002).



Şekil 2.22. AB_2 spin sistemine sahip bir fosfazen bileşiğinin ^{31}P-NMR spektrumu (ppm)

Siklik trimer halkasına bağlanan halojen atomlarının elektronegatifliği arttıkça (Cl> Br, F istisna), eşdeğer δP–Cl değerlerinin aşağı alana kaydığı gözlemlenmiştir. Trimer halkasındaki klor atomlarının sübstitüentlerle yer değiştirmesi ile doğrudan bağlandıkları fosfor atomunun (δPXCl, δPR_2) kimyasal kayma değerlerinde belirgin değişikliklere yol açarken, komşu fosfor atomunda (δPCl_2) önemli bir farklılık gözlenmez. Sübstitüentlerin fosfor kimyasal kaymalarına etkisi oldukça karmaşık olup elektronegatiflik, bağ açıları ve fosforun p ve d orbitallerindeki yük dağılımlarının etkileşiminden kaynaklanır. Bu nedenle, yalnızca ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerlerini bağlanan grubun elektronegatifliğiyle açıklamak yetersizdir. Örneğin, Çizelge 2.3.'teki kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, klor atomunun metil ve fenil halkalarıyla yer değiştirmesi sonucu bağlı olduğu fosfor atomunun (δPXCl) kimyasal kayma değerleri sırasıyla 39,2 ve 28,9 ppm gözlemlenirken, aynı fosfor atomunun metoksi ($-OCH_3$) ve fenoksi ($-OC_6H_5$) gruplarıyla yer değiştirmesi durumunda ise kimyasal kayma değerleri sırasıyla 16,7 ve 12,7 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu farklılık, fosfor atomlarının metoksi ve fenoksi gruplarındaki oksijen atomundan elektron çekebilmesi, ancak metil ve fenil gruplarındaki karbon atomlarından elektron çekememesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü fenoksi grubundaki oksijenin p-orbitalleriden fosforun boş d-orbitallerine doğru kaydırılan elektron bulutu ile fosfor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırır (Nagy ve Réffy 1966). Fakat d-orbitallerinin simetrisi nedeniyle bu etki tüm halkaya dağılamaz çünkü, fosfor atomu üzerinden bu orbitaller arasında konjugasyon mümkün olamaz. Fosfor ile oksijen atomları arasındaki örtüşme ve rezonans integrallerinin değerleri, p- ve d-orbitallerinin aynı düzlemde olduğu normal dπ–pπ bağlarına kıyasla daha düşüktür. Ancak fosfor atomu ile karbon atomları arasında böyle bir etkileşim söz konusu olmadığından, tersine bir sonuç gözlemlenmektedir (Allcock ve Harris 1981). Bu etkinin fenoksi grubunda, metoksi grubuna kıyasla daha belirgin olması, fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşündürmektedir (Allcock and Birdsall 1971). Ayrıca, hacimli fenoksi gruplarının bağlanma sayısına bağlı olarak ortaya çıkan sterik engeller ve orbitallerin örtüşebilmesine bağlı olarak elektron aktarımındaki değişiklikler sonuçlarda farklılıklara yol açabilir. Bu nedenle sentezlenen yeni siklofosfazen bileşiklerinin ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri, literatürdeki kaynaklarla karşılaştırılarak doğrulanabilir (Wu ve Meng 1988). Sentezi gerçekleştirilen bazı fosfazen türevleri seçilerek, elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri (δ)

Bileşik	δPCl2	δPXCl	δPR2	Elektonegatiflik
$N_3P_3Br_6$	-49,5	-	-	2,8
$N_3P_3Cl_6$	19,3	-	-	3,0
$N_3P_3F_6$	13,9	-	-	4,0
$N_3P_3Cl_3(NH_2)$	20,04	19	-	3,0
$N_3P_3Cl_5(Me)$	21,3	39,2	-	2,5
$N_3P_3Cl_4(Me)_2$	18	-	31,6	2,5
$N_3P_3Cl_5(OMe)$	22,5	16,7	-	3,5
$N_3P_3Cl_5(OEt)$	21,3	13,6	-	3,5
$N_3P_3Cl_5(Ph)$	21,2	28,9	-	2,7
gem-$N_3P_3Cl_2(Ph_4)$	14,8	-	17,1	2,5
$N_3P_3Cl_5(OPh)$	22,88	12,7	-	3,5
gem-$N_3P_3Cl_4(OPh)_2$	24,03	-	-0,13	3,5
gem-$N_3P_3Cl_2(OPh)_4$	28,3	-	4,2	3,5

2.5.4. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi

Bir fosfazenin sübstitüe yan grubundaki bir proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun çevresindeki atomların ve bağların karakteristik özellikleri ile belirlenir. Fosfazen bileşiklerinde, fosfazene bağlı yan grupların ^{1}H-NMR spektrumları, bu grupların yapısal ve geometrik durumları hakkında önemli bilgiler sağlar. Örneğin, trimere ligand olarak bağlanan NMe_2 grubunun, metil protonlarının kimyasal kayması δ =2.73 ile 2.21 ppm arasında karakteristiktir. Diğer bağlanan sübstitüentlerin NMe_2 grubunun ^{1}H-NMR kimyasal kayma değeri üzerindeki etkisi ise oldukça sınırlıdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkı, *cis* ve *trans* izomerlerin ayırt edilmesine olanak tanır. Bu durum sübstitüe grupta bulunan protonun kimyasal kayma değerinin, fosfazen halkasının varlığından çok fazla etkilenmediğini göstermektedir ($[NP(NMe)_2]_3$ için δ =2.73 ppm iken, $[NP(NMe)_2]_7$ için δ = 2.92 ppm) (Allcock 1972a; De Jaeger ve Gleria 1998).

Siklotrifosfazenlerin yapılarının incelenmesinde ^{13}C-NMR spektroskopisi, kimyasal kayma değerleri ve fosforla etkileşim değerleri (J_{P-C}) hakkında bilgi sağlarken, ^{1}H ve ^{31}P-NMR spektroskopilerine kıyasla daha az kullanılmaktadır (Krishnamurthy ve Woods 1987). Ayrıca siklotrifosfazen halkasına bağlı sübstitüentlerdeki karbon atomlarının yapısı ve kimyasal çevreleri aydınlatılarak, bu yapıların varlığına dair önemli bilgiler elde edilir.

2.5.5. Kütle spektrometresi

Kütle spektrometreleri, yüklü partikülleri manyetik veya elektriksel alanda hareket ettirerek, kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırma ve analiz etme prensibine dayanır. Moleküller doğal hallerinde yüklü olmadıkları için, bu cihazlarda iyonlaştırma işlemi uygulanarak moleküller uyarılır ve yüklü iyonlara dönüştürülür. Her bir iyon, kendine özgü bir moleküler kütleye ve yüke sahiptir; bu iyonların m/z değerleri spektrumda şiddetleri ile ilişkilendirilerek gösterilir. İyonların spektrumdaki şiddeti, detektöre ulaşan miktarıyla orantılıdır ve her bileşiğin spektrumu benzersizdir. Bu özellik sayesinde, bilinmeyen bir örneğin spektrumu referans spektrumlarıyla karşılaştırılarak bileşiklerin tanımlanması mümkün olur (Olson vd. 1977).

Analiz edilecek örneğin iyonlaştırma yöntemi, bileşiğin yapısı, molekül ağırlığı, çözünürlüğü ve kullanım alanları gibi faktörlere bağlı olarak en uygun iyonlaştırma yönteni seçilir. Örneğin, biyomoleküllerin analizi için ESI tekniği yaygın olarak kullanılırken, yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler için MALDI (Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyon) yöntemi sıklıkla tercih edilir (Yao 2012).

2.5.5.1. Elektro Sprey İyonizasyon (ESI)

Elektro Sprey İyonizasyon, iyonların sıvı fazdan gaz fazına geçişini sağlayan bir iyonlaştırma yöntemidir ve ESI iyonlaştırma tekniği, özellikle uçucu olmayan ve ısıya dayanıklı olmayan bileşiklerin analizi için tercih edilir. Bu teknikte sıvı faz kullanıldığı için yüksek sıcaklık gereksinimi bulunmaz. Süreç, iyonların sıvı fazdan gaz fazına dönüştürülmesi prensibine dayanır. Sıvı damlacıklar, pozitif ve negatif yüklü iyonlarla birlikte bu iyonların çözünmesini sağlayan çözücü molekülleridir. Çözücünün buharlaşmasıyla, damlacıkların çapı küçülür ve yüzeylerindeki elektrik alan şiddeti artar. Damlacık tamamen buharlaştığında, yüzeyde biriken iyonlar gaz fazına geçerek ayrılır (Coşut 2012).

2.5.5.2. Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaştırma (MALDI)

Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaştırma (MALDI), büyük moleküllerin, parçalanmadan ve bir bütün olarak (intact) gaz fazında iyon haline getirilmesini mümkün kılan "yumuşak" (soft) bir iyonlaştırma tekniğidir. Bu teknik, 1988 yılında Japon ve Alman araştırmacılar tarafından geliştirilen Lazer Desorpsiyon İyonlaşma (LDI) tekniğinden türetilmiştir. MALDI, düşük uçuculuğa sahip büyük moleküllerin analiz edilmesini sağlamak için kullanılır ve analitlerin fazla parçalanmasını engeller. Bu teknikte, lazer ışığından (genellikle UV veya FT-IR lazerleri) gelen enerji, analit ile birlikte kullanılan "matriks" adlı bileşik tarafından absorplanır. Matriksler, lazer ışığını emerek enerjiyi analit moleküllerine aktarır ve bu sayede analitler ayrılır. Genellikle, UV-Vis veya FT-IR ışınına duyarlı organik maddeler, örneğin benzoik veya sinamik asit türevleri, matriks olarak kullanılır. Bu matriksler analitlerin birbirinden ayrılmasını sağlarken, aynı zamanda analitlerin fazla parçalanmalarını önler. Bu sayede, MALDI, yüksek moleküler kütleye sahip bileşiklerin doğru bir şekilde analiz edilmesine olanak

tanır. Analiz edilmek istenen numune uygun matriks çözeltisiyle belirli bir oranda karıştırıldıktan sonra MALDI örnek plakası yüzeyindeki noktasal bölgelere damlatılır ve kristallendirilir. Bu kristaller içerisindeki analit molekülleri, lazer ışığı tarafından iyonlaştırıldıktan sonra TOF (Time-of-Flight) tekniğiyle m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılır ve tayin edilir (Li vd. 2022).

Uçuş Zamanı (TOF) Analizi: Bu analizde, iyonlar elektriksel alan yardımıyla hızlandırılır ve belirlenen dedektöre doğru yönlendirilir. İyonların dedektöre ulaşma süreleri, kütle/yük oranlarına (m/z) bağlı olarak değişir. Hafif iyonlar daha hızlı, ağır iyonlar ise daha yavaş hareket eder. Bu uçuş zamanına dayalı olarak iyonların kütle/yük oranları hesaplanır ve analiz edilir. TOF analizi, özellikle kütle spektrometrisinde kullanılır ve moleküler kütlenin belirlenmesinde etkili bir yöntemdir.

Oldukça geniş bir kütle aralığında analiz yapmaya imkân veren MALDI-TOF-MS tekniğiyle, büyük organik, anorganik ve organometalik komplekslerin (örneğin fitalosiyanin gibi) analizleri, protein, peptit ve biyomakromoleküllerin analizleri, sentetik polimer analizleri ve sentez ürünü organik ve inorganik moleküllerin yüksek çözünürlüklü kütle analizleri gbi çalışmalar yapılabilmektedir.

2.6. Siklotrifosfazenlerin Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

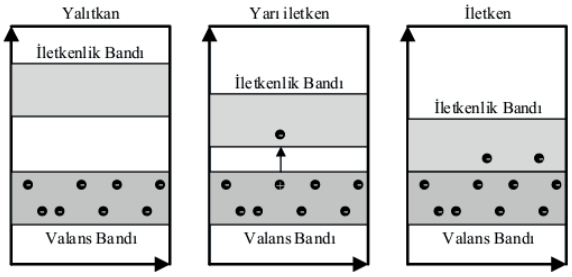
2.6.1. Termal özellikleri

Termal analiz (TA), bir numunenin önceden belirlenen bir program doğrultusunda ısıtılması veya soğutulması sırasında meydana gelen fiziksel değişimlerin eş zamanlı olarak kaydedildiği tekniklerin genel adıdır. Isıtma sonucunda erime, süblimleşme, buharlaşma, faz geçişleri, termal bozunma, oksidasyon, heterojen kataliz, kristal yapıda kayma ve çift bozunma gibi olaylar TA teknikleri kullanılarak tek tek veya aynı anda analiz edilebilir (İçbudak 1996).

Siklofosfazenlerin kendi içerisinde polimerizasyon-depolimerizasyon süreçleri, kinetik açıdan birçok araştırmacı grup tarafından incelenmiş ve elde edilen sonuçlar termal analiz tekniklerinden Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) kullanılarak da desteklenmiştir (Schneider vd. 1976a, b). TGA'de ısının sürekli artışıyla birlikte kütlede bir azalma gözlemlenir. Bu durum, fosfazen bileşiğinin ilk ne zaman ayrışmaya başladığını ve belirli bir sıcaklıkta ne kadar süreyle kararlı kalabileceğini belirlemeye yardımcı olurken, aynı zamanda belirli bir sıcaklığa kadar kütlesinin ne kadar bozunmadan kaldığını da ortaya koymaktadır. Kütle kaybının temel nedeni, depolimerizasyon sonucu oluşan düşük moleküler ağırlıklı ürünlerin ve reaktif yan grupların ayrılmasıdır. Siklofosfazenlerin DTA' de ise sıcaklık değişimleri sırasında meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar gözlemlenerek, faz geçişleri ve termal özellikler değerlendirilmektedir (De Jaeger ve Gleria 1998; Allcock 1972a).

2.6.2. Optik malzemeler ve uygulamaları

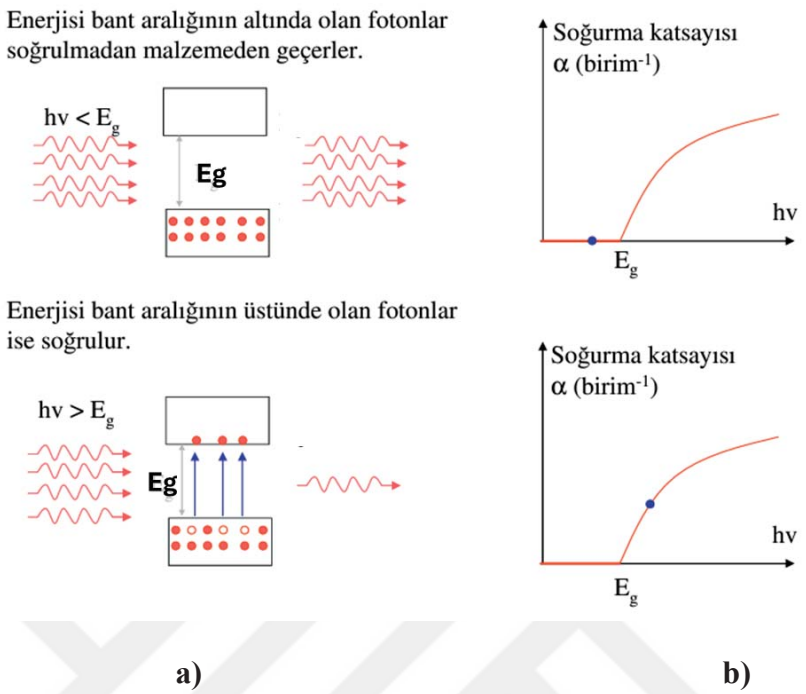
Katı malzemeler, elektrik iletkenlik özelliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarı iletken olmak üzere üç gruba ayrılır. Bu farklılıklar bant teorisiyle açıklanır. Atomlar arası bağı oluşturan elektronların bulunduğu temel enerji seviyesi, valans bandı olarak adlandırılır. Valans bandının hemen üzerinde yer alan ve elektronların yasak enerji bandını aşarak geçtiği iletkenlik seviyeleri, iletim bandı olarak bilinir (Colinge ve Colinge 2005). Valans bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı ise yasak enerji bandı (E_g) olarak tanımlanır (Şekil 2.23). Yani bir elektronun değerlik bandından iletim bandına geçebilmesi için ihtiyaç duyduğu minimum enerji miktarına, yasak enerji bant aralığı (E_g) denir. Yalıtkanlarda valans bandı tamamen dolu iken iletim bandı tümüyle boş olduğu için mesafenin uzun olmasına bağlı olarak yasak enerji aralığı da (E_g) çok büyüktür, elektrik alan uygulansa bile elektron akışı gerçekleşmez. İletkenlerde, valans bandı ile iletim bandı neredeyse iç içe geçmiş durumdadır; bu nedenle elektronlar serbestçe hareket edebilir ve yasak enerji bandı (E_g) yok denecek kadar küçüktür. Yarı iletkenler ve yalıtkanlarda ise yasak enerji bandı mevcuttur. Normal koşullarda yalıtkan özellik gösteren yarı iletkenlerin valans bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı, yalıtkanlara kıyasla çok daha küçüktür (Kara 2008).



Şekil 2.23. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malmezelerin enerji bant diyagramları

Yarı iletkenler, ısı, ışık, manyetik alan veya gerilim gibi dış etkilere maruz kaldıklarında iletkenlik kazanabilirler. Örneğin, yarı iletkenler ışık fotonlarına maruz kaldığında, elektromanyetik dalgaları (fotonları) absorbe eder. Bu soğurma işlemi, elektromanyetik dalgaların malzeme içerisindeki elektriksel yük bulutlarıyla etkileşimi sonucunda enerjinin kaybedilmesi olarak tanımlanır. Soğurmanın gerçekleşmesi için yarıiletken üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın enerjisinin ($h\nu$), yarıiletkenin yasak enerji bandı (E_g) değerine eşit veya bu değerden büyük olması gerekmektedir (Şekil 2.24). Enerjisi E_g'den küçük olan fotonlar yarıiletken tarafından soğurulmadan geçerken, enerjisi E_g'ye eşit veya büyük olan fotonlar, Şekil 2.24'de görüldüğü gibi, yarıiletken tarafından soğurulur (Enderlein ve Horing 1997). Bu enerji transferi sonucunda elektronlar, yasak enerji bandını (E_g) aşacak kadar enerji kazanır, valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında fazla yük taşıyıcıları oluşur. Yarı iletkenlerdeki iletkenlik, bu fazla yük taşıyıcıları olan elektronlar ve onların geride bıraktığı boşluklar (holler) sayesinde sağlanır (Anonim 1). Holler, valans bandından iletim bandına geçen elektronların bıraktığı boşluklar olarak tanımlanır (Şekil 2.24.a). Yarıiletkenlerin Eg değerleri, soğurma spektrumlarından faydalanılarak belirlenebilir (Göktaş 2013). Bunun için temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2/(E)$ grafiğinden E_g (Şekil 2.24.b) hesaplanır. Yarıiletkenlerin soğurma sınır bölgeleri, elektromanyetik spektrumda

Eg değerine bağlı olarak morötesi, kızılötesi veya görünür bölgeye yakın temel soğurma bölgelerinde yer alabilmektedir (Anonim 2; Brennan 1999).



Şekil 2.24. a) Işık veya fotonların yarıiletken bantlarında detaylı olarak soğrulması (absorbans) ve yayılması (emisyon); **b)** Bant aralığı enerjisinin altındaki ve üstündeki fotonların soğurulması

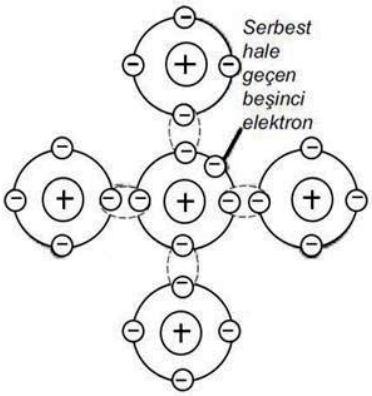
Bant aralığı açısından, elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmesi için gerekli yasak enerji aralığı (Eg) değerlerine göre;

- Yasak enerji aralığı **Eg < 2 eV** olan malzemeler genellikle ***iletken*** ,
- Yasak enerji aralığı **Eg = 2-4 eV** olan malzemeler genellikle ***yarı iletken***,
- Yasak enerji aralığı **Eg > 4 eV** olan malzemeler genellikle ***yalıtkan*** özellik gösterirler.

Optoelektronik cihazların tasarımında çoğunlukla silisyum gibi doğada bol bulunan ve geniş bant aralığına sahip yarı iletken malzeler tercih edilir. Silisyum, yaklaşık 1.1 eV'lik bant aralığına sahip olması nedeniyle, yüksek sıcaklık ve ışık koşullarında daha kararlı olabilir ve farklı dalga boylarına tepki verebilir. Bunun yanı sıra, germanyum (Ge) ve galyum arsenit (GaAs) gibi diğer yarı iletken malzemeler de belirli optoelektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemeler genellikle daha dar bant aralıklarına sahip olduklarından, yalnızca belirli uygulamalar için ideal olabilirler. Çünkü daha fazla ısıya ve ışığa duyarlı olmaları nedeniyle daha kararsız hale gelebilirler (Caferov 2000).

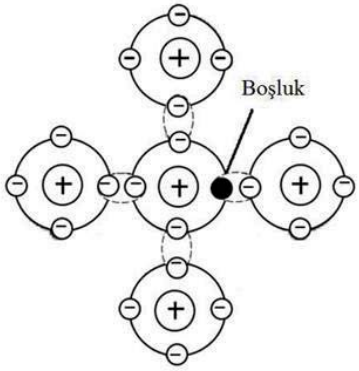
Silisyum (Si) yarı iletkeninin, elektriksel iletkenliğini geliştirmek ve belirli uygulamalarda daha verimli hale getirmek amacıyla dışarıdan katkı maddeleri eklenerek p-Si tipi ve n-Si tipi olmak üzere iki forma dönüştürülebilir.

- n-tipi yarı iletkenler, yapılarında fazladan serbest elektron bulunduran yarı iletken malzemelerdir. Silisyum (Si) dört valans elektronuna sahip atom olup, beş valans elektronuna sahip arsenik (As) veya fosfor (P) gibi safsızlık maddeleri ile katkılandırıldığında, bu atomların beşinci elektonu bağ yapabileceği bir elektron çifti bulunmadığı için kristal yapıda serbest hale gelir. Serbest halde bulunan elektronu çok olduğu için bunlara çoğunluk taşıyıcılar denir. İletkenlik malzeme içerisinde serbestçe hareket negatif yüklü elektronlar ile sağlanır. Ortamda azınlık yük taşıyıcıları olarak holler bulunsa da, elektrik iletiminde çoğunluk yük taşıyıcılarının elektronlar olduğu bu tür yarı iletkenlere n-tipi silisyum yarı iletkeni denir (Anonim 3) (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. n-tipi yarı iletken oluşumu

- p-tipi yarıiletkenlerde, n-tipi yarıiletkenlerin aksine, üç valans elektronuna sahip bor (B) veya galyum (Ga) gibi safsızlık maddeleri ile katkı yapılır. Bu katkı maddeleri sayesinde elektron fazlalığı yerine holler (boşluklar) oluşur, bu da malzemenin alıcı (akseptör) özelliği göstermesine neden olur. Bu nedenle, p-tipi yarıiletkene bir gerilim uygulandığında, elektronlar pozitif elektroda, boşluklar ise negatif elektroda doğru göç eder ve böylece pozitif yük taşıyıcıları tarafından sağlanan elektriksel iletim gerçekleşir. Elektrik iletiminde mevcut yük taşıyıcılarının çoğunluğunun boşluklar olduğu bu tür yarıiletkenlere p-tipi silisyum yarı iletkeni denir (Anonim 3). Piyasada hazır halde satılan bu dönüştürülmüş n-tipi ve p-tipi yarı iletkenler, araştırmalarda altlık olarak kullanmak amacıyla temin edilmektedir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. p-tipi yarı iletken oluşumu

Optoelektroniktronik cihazların çalışma düzenini sağlamak ve yarıiletken devrelerin performansını optimize etmek için yarı iletken/metal kontaklar kullanılır. En sık kullanılan yarıiletken altlıklar (Si, Ge gibi…) ile bir metalin (genellikle Al, Ag ve Au gibi…) kontak durumuna getirilmesi halinde oluşan yapı metal yarıiletken kontağı adını alır. Bu kontaklar, metal ile yarı iletken arasındaki elektronik bağlantıyı kurarak, akımın her iki malzeme arasında düzgün bir şekilde akmasına olanak tanır. Yarı iletken bir malzeme, metal ile temas ettiğinde, enerji seviyeleri eşitlenmeye çalışır ve bu süreç, denge sağlanana kadar devam eder. Bu tür bir bağlantıda, yarı iletken ve metal arasındaki enerji seviyeleri farklı olduğunda, belirli bir enerji bariyeri oluşur. Bu bariyer, yalnızca bir yönde akımın geçişine izin verir ve bu doğrultucu özellik, oluşan temasın *Schottky kontağı* olarak adlandırılmasına neden olur (Chan 1989). Bunun aksine, eğer sistemde metal ile yarıiletken arasında herhangi bir potansiyel farkı yoksa ve taşıyıcıların hareketi her iki yönde de eşit seviyede gerçekleşiyorsa, bu tür kontaklara *ohmik* kontak denir. Schottky kontaklar, düşük kapasite ve hızlı tepki süresi gerektiren özellikle hızlı anahtarlama ve düşük voltaj kaybı gerektiği durumlarda kullanılırken, ohmik kontaklar transistörler, basit diyotlar ve entegre devreler gibi malzemelerde elektriksel iletkenliği artırmak için kullanılır (Sze 1981).

2.6.2.1. Organik optoelektronik malzemeler ve fotodiyotlar

Organik optoelektronik malzemelerin ortak elektronik özelliği yapılarındaki π konjuge sistemidir. Bu konjuge moleküller, yapılarındaki çift bağların kırılmasıyla sınır molekül orbitallerinin (HOMO ve LUMO) enerji seviyeleri üzerinden hareket ederek molekül içi ve moleküller arası yük taşınmasında, ışık absorpsiyonunda ve emisyonunda, yük enjeksiyonunda, ekstraksiyonunda ve tuzağında önemli roller üstlenmektedir. Molekül içerisinde iletim bu bantlar sayesinde gerçekleşir (Rockett 2007).

Bu nedenle sınır moleküler orbitallerinin ve bu orbitallerin konjuge bir moleküldeki yapının karakteri, dağılımı, optik özellikleri iyileştirmede çok önemlidir (Bronstein vd. 2020). Konjuge yapılar, moleküller arasında π-elektronlarının serbestçe hareket etmesine olanak tanıdığı için, düşük bant aralıkları HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farklarının küçülmesi ile elektronik geçişlerin daha kolay gerçekleşmesini sağlanır. Bant aralığının küçülmesi, ışık absorpsiyonunu daha geniş bir spektrumda özellikle görünür ışık ve ultraviyole ışık bölgelerinde etkin kılar. Örneğin elektron yoğunluğunu mezomeri olarak arttıran (N, O veya S) ya da indüktif olarak (örneğin, alkil zincirleri R) elektron iten substitüentler, HOMO enerjisini yükselterek ve katı hal iyonizasyon potansiyelini düşürür ve bu da elektronların malzemenin içinden daha zor ayrılmasına sebep olur. Tersine, elektron çekici gruplar (örneğin, –F, –COR veya –C≡N grupları), HOMO ve LUMO enerji seviyelerini düşürerek molekülün elektronları daha düşük enerji seviyelerinde tutmasına neden olur. Bu durumda, iletken malzemenin içinden elektronların ayrılması daha kolay hale gelir (Bronstein vd. 2020; Zhang ve Wang 2021). Bu da malzemenin fotovoltaik, ışık emisyonu ve diğer optik özelliklerinin iyileşmesine yol açar. Bu nedenle, konjuge yapıların optik özelliklerdeki rolü, organik optik cihazların tasarımında kritik öneme sahiptir.

Ayrıca organik materyallerin elektronik, optik ve taşıma (elektron-boşluk) özellikleri, molekülün çevresel faktörleri, moleküler geometri, moleküller arası mesafeler

ve moleküler paketleme gibi faktörlere son derece bağlıdır (Newman vd. 2004). Bu nedenle, atomların yapısal özelliklerinde veya atomlar arasındaki etkileşimlerde yapılan küçük bir değişiklik, elektronik, optik ve taşıma (elektron-boşluk) özellikleri gibi parametreleri önemli ölçüde iyileştirebilir (Mróz vd. 2013). Baskı ve gerilim gibi dış kuvvetler de atomların düzenini bozarak, moleküllerin denge pozisyonlarından sapmalarına neden olabilir. Aynı şekilde, malzemenin yüzeyine uygulanan değişiklikler, alt yüzeydeki atomların pozisyonlarını değiştirerek, malzemenin elektronik ve optik özelliklerinde farklılıklar yaratabilir (Parola vd. 2016). Bu bilgiler doğrultusunda farklı çözücülerden ve malzemelerden tasarlanan farklı organik yarıiletken malzemelerin optik özellikleri ve elektronik parametreleri araştırılarak literatürde mevcut olan organik yarıiletken fotodiyotların elektronik parametreleri ile karşılaştırılır.

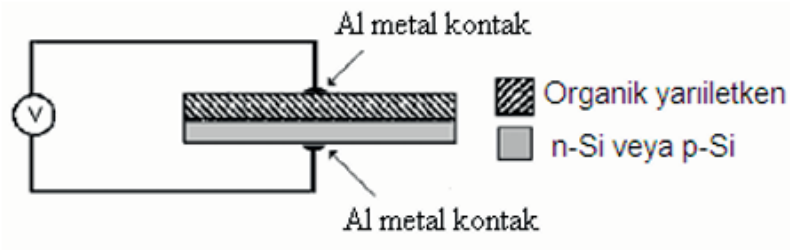
Organik optoelektronik malzemeler, ince film transistörler (ekran teknolojileri, LCD, LED), ışık yayan diyotlar (OLED'ler), güneş hücreleri (fotovoltaikler), sensörler, ışıkla uyarılabilen ve kırılma indislerini değiştirebilen optik (fotorefraktif) cihazlar ve daha birçok alanda kullanım potansiyellerine sahip malzemelerdir (Stallinga vd. 2002; Forrest ve Thompson 2007). Organik yarı iletkenler, düşük maliyetli üretim imkanı sunması ve geniş alanlı ve/veya esnek alt tabakalara çözelti yöntemiyle oda sıcaklığında kaplanabilmesi gibi avantajları nedeniyle elektronik malzemelerde aktif bileşenler olarak kullanılırlar (Knipp vd. 2003). Bu nedenle, metal ve organik yarı iletkenler arasındaki ara yüzeyin elektronik özelliklerinin anlaşılması, malzeme uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir (Berleb vd. 2000).

Organik bileşikler, metal-yarı iletken kontaklar arasında bir arayüz katmanı (ince film) işlevi görürler (Sze 1981) (Şekil 2.27). Arayüz katmanı oluşturulurken çözeltiye dayalı yöntemlerde organik katkı maddelerinin kullanımı oldukça yaygındır (Baraz vd. 2017). Bu yöntemler, organik bileşiklerin çözeltiden ince filmler şeklinde kaplanmasını sağlayarak, yüzey özelliklerini iyileştirir ve istenilen morfolojiye ulaşılmasını kolaylaştırır. Organik katkı maddeleri, bu süreçte, film kalitesini artırarak, elektriksel ve optik özellikleri optimize etmekte önemli bir rol oynamaktadır (Kim vd. 2013; Kurban ve Gunduz 2017). Bu sayede, opto-elektronik devre elemanlarının performansını yükselterek, yeni nesil cihazların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu gelişmeler, özellikle diyotlar ve fotodiyotlar gibi optoelektronik devre elemanlarında önemli iyileştirmeler sağlayarak, organik malzemelerin bu tür cihazlardaki performansını artırmaktadır.

Diyotlar ve fotodiyotlar, farklı işlevlere sahip yarı iletken bileşenlerdir. Diyotlar, elektrik akımının yalnızca bir yönde geçişini sağlar. Özellikleri arasında ileri akım, ters akım ve ters kırılma gerilimi bulunur. Genellikle doğrultma ve anahtarlama uygulamalarında kullanılırlar. Diyodun yapısına ve kontakların tipine bağlı olarak, Schottky fotodiyodu, metal yarıiletken-metal fotodiyodu, p-i-n fotodiyodu, ve fototransistörler gibi fotodiyotların birkaç tipi vardır.

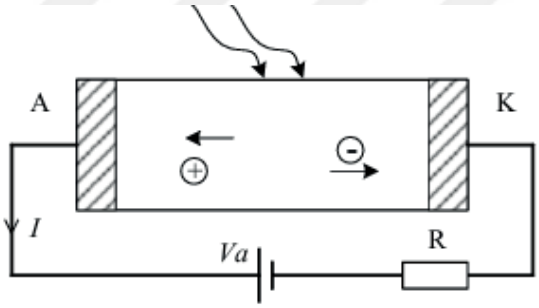
Fotodiyotlar, ince filmler ve metal-yarıiletken kontakların karşılıklı olarak birleştirilmesiyle elde edilen, ışığa duyarlı ve ışık şiddetini elektriksel enerjiye çevirebilen özel diyotlardır. Işık altında elektriksel akım üretirler ve ışığın şiddetiyle doğru orantılı olarak çalışırlar. Fotodiyotlar, ışık algılama ve fotodeteksiyon uygulamalarında, örneğin optik iletişim ve güvenlik sistemlerinde kullanılır. Yani diyotlar elektriksel sinyalleri yönlendirirken, fotodiyotlar ışık enerjisini elektrik akımına dönüştürür. Fotodiyotlar ışığa

duyarlı olup genellikle ters yönde çalışıken, diyotlar daha çok doğrultma işlevi görür. Şekil 2.27'de, silisyum altlığı üzerine yerleştirilen organik fotodiyotların örnek şematik yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Silisyum altlığı üzerine yapılan organik fotodiyotların örnek şematik yapısı

Bir fotodiyotun çalışma prensibine göre, elektronlar ve hollerin (boşluklar) karşılıklı olarak hareket ettiği elektriksel iletimin sağlandığı bölge olan diyotun eklem bölgesine ışık geldiğinde, yeteri kadar enerjiye sahip olan fotonlar (hυ>Eg) soğrulur. Fotonların yarı iletken malzeme içindeki yayılımı, ışığın dalga boyuna bağlıdır. Kısa dalga boyuna sahip ultraviyole ışınları genellikle yüzeyde emilirken, daha uzun dalga boylu ışınlar yarı iletkenin daha derinlerine nüfuz edebilir. Soğrulma sonucu üretilen fazlalık elektronlar ve boşluklar sırasıyla katot ve anotta ters yönde hareket ederek, diyotun farklı taraflarında bir elektriksel alan oluşturarak foto akım üretirler (Bhattacharya 1997) (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Işığa duyarlı temsili bir fotodiyot gösterimi

Foto akımı oluşum aşamaları şu şekilde özetlenebilir;

1. Yarı iletken malzemede ışığın (fotonun) soğrulması ve serbest taşıyıcıların üretilmesi; ışık, yarı iletken malzeme tarafından emilir. Bu enerji, malzeme içindeki elektronlara aktarılır, böylece valans bandından iletim bandına geçerek serbest taşıyıcılar (elektronlar ve holler) oluşur.

2. Belirli bir bölgede oluşan elektrik alanı içerisinde taşıyıcıların toplanması; diyot birleşim bölgesindeki elektrik alanı, serbest taşıyıcıları (elektronlar ve holler) yönlendirir. Elektronlar katot yönüne, holler ise anota doğru hareket eder.

3. Kontaklarda taşıyıcıların bir araya gelmesi; elektronlar katotta, holler ise anotta toplanır. Bu birikim, elektriksel bir akım oluşturur ve fotodiyotun fotoakım üretmesini sağlar.

Fotodiyot üretiminde, uygun malzeme kombinasyonlarının seçimi ve üretim süreçlerinin optimizasyonu, cihazın genel verimliliği üzerinde doğrudan etkili olduğu için tasarım ve üretim aşamalarında dikkate alınması gereken kritik unsurlardır (Wen vd. 2006). Malzeme özelliklerinin doğru bir şekilde seçilmesi, üretim parametrelerinin optimize edilmesi ve bu süreçlerin entegrasyonu, fotodiyotların performansını iyileştirerek daha verimli ve güvenilir cihazların elde edilmesini sağlar (Yakuphanoglu 2007). Yarı iletken/metal kontaklarda genellikle alüminyum (Al), gümüş (Ag) ve altın (Au) tercih edilmektedir. Alüminyum, düşük maliyeti ve iyi iletkenlik özelliklerinden dolayı özellikle p-tipi yarı iletkenlerle uyumlu bir kontak oluşturur ve oksidasyona karşı dayanıklılık sağlar. Altın ise yüksek iletkenlik ve kimyasal stabilite sunarak, özellikle yüksek performans gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Hem p-tipi hem de n-tipi yarı iletkenlerle iyi kontak özellikleri gösterirken, maliyeti alüminyumdan daha yüksektir.

Yüzey ve ara yüzey özellikleri , yüzeyin nasıl hazırlandığına, kullanılan tekniklere, malzeme kalitesi ve hazırlama süreçleri gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Rhoderick 1978). Eğer malzeme, hassas bir şekilde hazırlanmaz ise, metal ve yarıiletken arasında bir oksit tabakası oluşur. Bilinmeyen kirleticilerle kaplı yüzeyler üzerine yerleştirilen kontaklar, ara yüzey durumlarına bağlı olarak malzemenin performansını, kararlılığını, verimliliğini, mekanik ve elektriksel özelliklerini etkileyebilmektedir (Kanbur vd. 2005).

Son yıllarda literatürde organik yarı iletken malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir. Bu malzemeler, düşük maliyetli olmaları, kolay türevlendirilebilmeleri ve bant aralığı enerjileri ile çözünürlüklerinin molekül yapılarına eklenecek fonksiyonel gruplar aracılığıyla hassas bir şekilde ayarlanabilmesi gibi avantajları nedeniyle giderek daha fazla tercih edilmektedir. Günümüzde organik yarı iletkenler, organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve güneş pilleri gibi ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kolay işlenebilir, esnek ve hafif yapıya sahip olan bu malzemeler elektronik cihazlarda ana bileşen olarak kullanımı son derece cazip hale getirmektedir.

Tez kapsamında, yarıiletken malzemelerin elektronik ve optoelektronik özelliklerinin, moleküler yapılarındaki modifikasyonlarla nasıl optimize edilebileceğini kapsamlı bir şekilde araştırabilmek için sentezlenen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen türevlerinin **3(a-h)** ve **4(a-g)** DMSO çözücüsünde UV ışınlarına bağlı optik ölçümleri alınarak bu malzemelerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmalar, elde edilen bileşiklerin ışığa verdiği tepkiyi anlamak ve optik özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiş olup, özellikle UV bölgesindeki soğurma, geçirgenlik ve kırılma indisi gibi diğer optik davranışlar üzerine odaklanılmıştır.

Elde edilen verilerden optimal şartların en uygun olduğu öngörülen, 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **(4a)** bileşiği kullanılarak n-tipi silisyum tabanlı bir Schottky diyot başarıyla üretilmiştir. Aygıtın karanlıkta ve farklı aydınlatma şiddetleri altında ışıkla

etkileşimleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu sayede akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin optik cihazlarda kullanım potansiyeline ilişkin önemli veriler elde edilmiş ve farklı uygulama alanlarına yönelik yeni bakış açıları kazandırılmıştır.

2.7. Akrilonitril ve Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Uygulama Alanları

Akrilonitril bileşikleri, elektron donör-akseptör yapıya sahip konjuge moleküllerdir ve bu özellikleri nedeniyle opto-elektronik uygulamalarda büyük ilgi çekerler. Moleküllerin fotokimyasal özellikleri, özellikle güçlü floresans etki, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) (Mao vd. 2009), boyaya duyarlı güneş pillleri (Mikroyannidis vd. 2010), akıllı organik opto-elektronik malzemeler (Zhu ve Zhao 2013), yarı iletken cihazlar (Martinez-Ruiz vd. 2000; Zhan vd., 2003) gibi optoelektronik cihazlarda kullanılması dikkat çekmektedir. Ayrıca bu bileşikler antibakteriyel, sitotoksik (Sączewski vd. 2004) antifungal, antitümör (Quiroga vd. 2007), antitüberküloz (Sanna vd. 2000) ve antioksidan (Parmar vd 1999; Sallam vd. 2020) gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir.

Siklotrifosfazenler, klor atomları yerine farklı yan grupların yerleşmesiyle çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilir. Bu farklılıklar, bileşiklerin uygulama alanlarının çeşitlenmesine neden olmaktadır. Siklotrifosfazen türevlerinin kullanım alanları arasında organik ışık yayan diyotlar (OLED) (Schrögel vd. 2011), biyomedikal malzemeler (Xu et vd. 2020), alev geciktiriciler (Qu vd. 2020), elektrik iletkenleri (Koran 2019), lityum-iyon piller (Yeşilot vd. 2020) floresan problar (Uslu vd. 2020) bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, siklotrifosfazenler, çeşitli hastalıkların tedavisinde antikanser (Çiftçi vd. 2016), antibakteriyel (You vd. 2019) ve antimikrobiyal (Önder ve Ozay 2021) ajanlar olarak incelenmekte ve yeni ilaç adayları olarak önerilmektedir. Fosfazen bileşiklerinin bu çok yönlü uygulama alanları, bu türevlerin önemini açıkça ortaya koymaktadır.

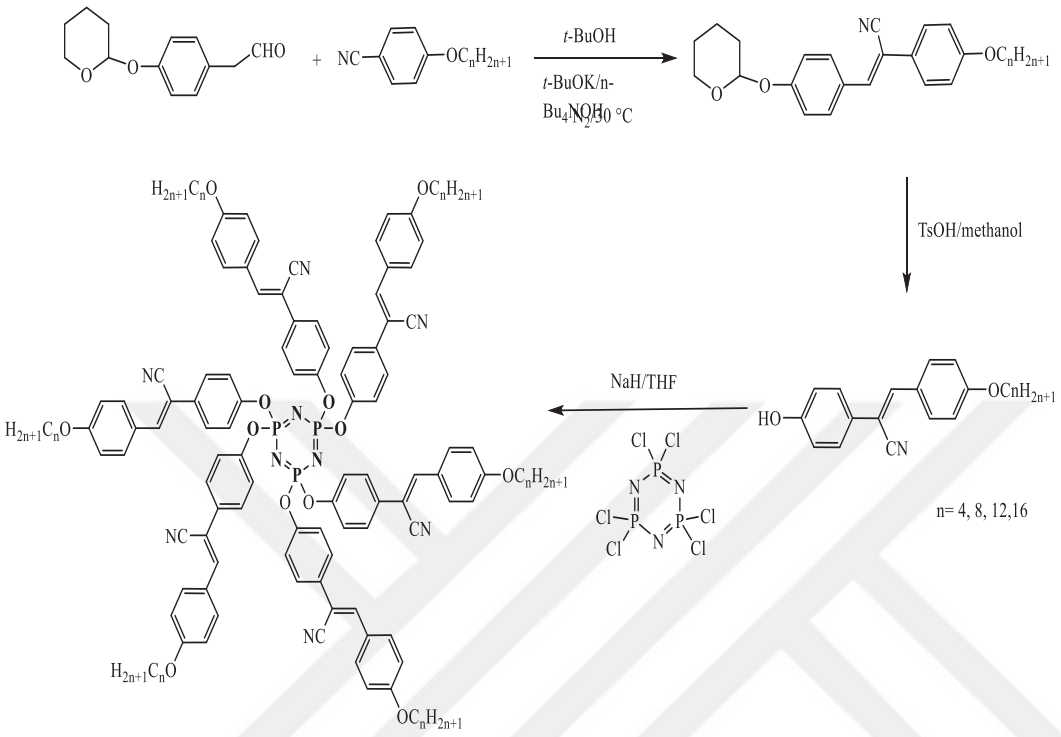
Hem siklotrifosfazenlerin hem de akrilonitril bileşiklerinin sahip oldukları üstün teknolojik özellikler, bu iki bileşik sınıfını dikkat çekici ve önemli kılmaktadır. Bu iki yapının bir arada bulunduğu yeni bileşiklerin sentezi, her iki sınıfın özelliklerinin birleşimini sağlayarak daha yenilikçi teknolojilerde kullanılmalarını ve ileri materyal tasarımlarında da potansiyel birer bileşen olarak değerlendirilmesini mümkün kılacaktır.

2.8. Konu ile İlgili Literatür Çalışmaları

Akrilonitril ve siklotrifosfazenler üzerine literatürde ayrı ayrı birçok çalışma olmasına karşın, akrilonitril sübstitüe siklotrifosfazen türevleri üzerine yapılan yalnızca iki çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaları özetlemek gerekirse;

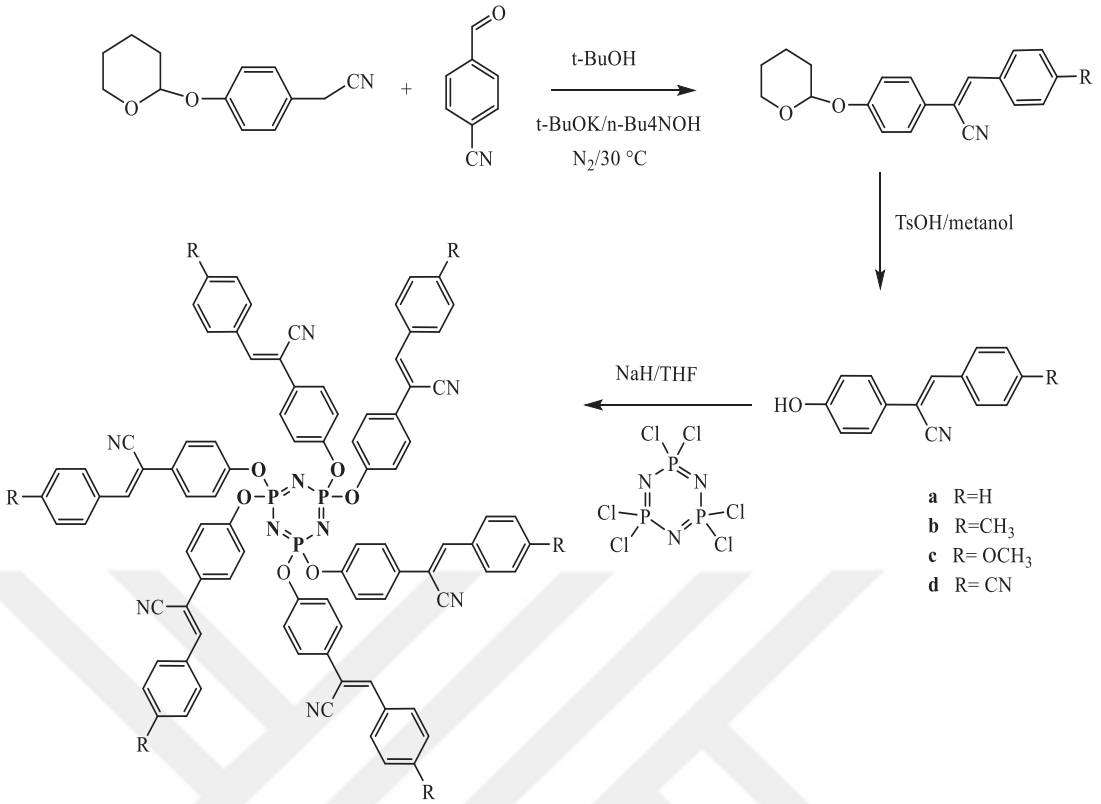
Bao vd. (2010) literatürdeki yönteme göre sentezledikleri farklı uç zincir uzunluklarına sahip 4-hidroksifenilakrilonitril türevlerinin, trimer ile NaH varlığında

THF içerisinde 72 saat boyunca reaksiyona girmesi sonucu yüksek verimle yeni bir siklotrifosfazen sınıfının sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Alkoksi grup taşıyan fenilakrilonitril sübstitüte siklotrifosfazen sentezi

Bao vd. (2012) 4-(tetrahidro-2-piranoksifenil)asetilonitril ile 4-siyanobenzaldehit bileşiklerinin *t*-BuOH çözücüsü içerisinde *t*-BuOK/n-Bu_4NOH baz varlığında azot atmosferinde Knoevenagel tipi kondensasyon yöntemiyle elde ettikleri 4-hidroksifenilakrilo- nitril bileşiğinin trimer ($N_3P_3Cl_6$) ile NaH varlığında THF içersinde reaksiyonu sonucu fenil akrilonitril sübstitüe siklofosfazen bileşiklerini elde etmişlerdir (Şekil 2.22).



Şekil 2.30. Fenil akrilonitril sübstitüe siklotrifosfazenlerin sentez reaksiyonu

Literatürde, siklotrifosfazen ve akrilonitril bileşiklerini aynı yapıda bulunduran çalışmalar az sayıda olmasına rağmen, akrilonitril spirosiklotrifosfazen türevleri ile ilgili hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Spiro yapısı ve akrilonitril bileşiklerinin aynı bileşikte bulunduğu spirosiklotrifosfazen türevleri özgün molekülerdir. Bu iki bileşik türünün bir arada bulunmasının, ortaya çıkan yeni bileşiklerin teknolojik özelliklerinin daha da geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

Bu amaç doğrultusunda öncelikle hekzaklorosiklotrifosfazenin **(HCCP)** 2-2'-bifenol ile reaksiyonundan 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotri-fosfazen (**BPP**) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklo-trifosfazen (**DPP**) bileşikleri elde edilerek spiro kısmı sentezlenmiştir. Elde edilen bu spirosiklotrofosfazene bağlı aktif klor atomları ile fenoksi akrilonitril bileşiği arasındaki yer değiştirme tepkimesiyle akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazenlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu yeni bileşiklerin optik özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi, aynı zamanda yenilikçi organik optoelektronik aygıtların üretimi için uygun materyallerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında, hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin sentezi için literatürdeki yöntemlerden farklı olarak, metoksi grubunun demetilasyonu mikrodalga sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemi, geleneksel yöntemlere kıyasla daha kısa sürede ve yüksek verimle pratik bir sentez süreci sunarak önemli bir avantaj sağlamıştır. Ayrıca, bu yöntemle sentez sırasında çevre ve insan sağlığı

açısından zararlı olan çözücü kimyasallar kullanılmamış, zaman ve enerjiden tasarruf edilerek yeşil bir yaklaşım benimsenmiştir.

2.9. Çalışmanın Amacı

Tez çalışması kapsamında özgün bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel uygulama alanlarının araştırılması ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik şu ana hedefler belirlenmiştir:

(i) Başlangıç bileşikleri olan metoksi sübstitüe fenil akrilonitril türevlerinin **1(a-h)** Knoevenagel Kondenzasyonu Reaksiyonuyla sentezi,

(ii) Elde edilen metoksi sübstitüe akrilonitril bileşiklerinin demetilasyonu ile 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril **2(a-h)** bileşiklerinin sentezi,

(iii) Hekzaklorosiklotrifosfazen **(HCCP)** ile 2-2'- bifenol bileşiğinin sırasıyla (1:1) ve (1:2) oranlarında etkileştirilmesiyle 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **BPP (4)** ve 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **DPP (3)** bileşiklerinin sentezi,

(iv) Hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril **2(a-h)** bileşiklerinin **DPP (3)** ile reaksiyonu sonucu **3(a-h)** ve **BPP (4)** ile reaksiyonu sonucu **4(a-g)** türevlerinin sentezi,

(v) Sentezlenen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **(DPP-4-O-Ph-AN-Ar ve BPP-4-O-Ph-AN-Ar)** termal davranışlarının, optik özelliklerinin incelenmesi ve bu özelliklere yüksek performanslı organik yarı iletken malzemelerin (diyot, foto diyot, güneş pili gibi…) üretimi amaçlanmıştır.

Ayrıca, tüm ara ve sonuç ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-APT-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiş ve son ürün olan spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin karakterizasyonu için, bu yöntemlere ilave olarak ^{31}P-NMR ve kütle spektrumu (MALDI TOF MS) yöntemleri kullanılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), 2,2'-bifenol, 4-metoksibenzaldehit, 4-klorofenilasetonitril, 3-metilfenilasetonitril, 4-metilfenilasetonitril, 3-(trifloromethil)fenilasetonitril, 4-(trifloromethil) fenilasetonitril, 4-florofenilasetonitril, 3-florofenilasetonitril, benzilsiyanit, silikajel, piridinyum hidroklorür Aldrich firmasından, K_2CO_3, HCl, NaOH, n-hekzan, kloroform, diklorometan, aseton, etil alkol ve etil asetat Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elde edilen ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında çeşitli spektroskopik yöntemlerden (FT-IR, ^{1}H, ^{13}C-APT ve ^{31}P-NMR ve MALDI-TOF MS) yararlanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazıyla tespit edilmiştir.

^{1}H, ^{13}C-APT, ^{31}P-NMR ölçümleri Fırat Üniversitesi NMR Merkez laboratuvarında Bruker DPX–400 High Performance Digital FT-NMR cihazında alınmış olup, çözücü olarak DMSO-d_6 ve $CDCl_3$ ve standart olarak da tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Eşleşme sabitleri (J) Hz, kimyasal kayma değerleri ise ppm cinsinden verilmiştir. MALDI-TOF kütle analizi Bruker Microflex LT ile Gebze Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

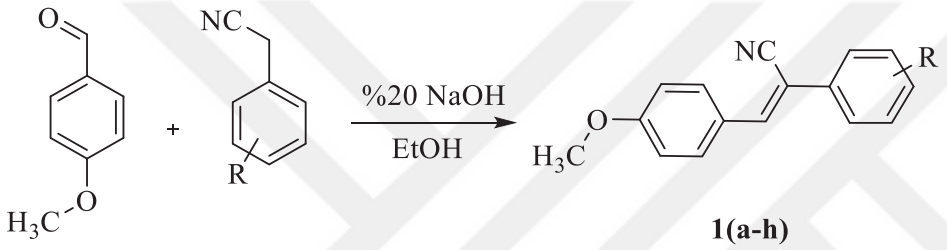
TGA/DTA ölçümleri, azot atmosferinde, gümüş kroze kapta ve referans olarak α-Al_2O_3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 4-7 mg numune kullanılarak, 10°C/dak ısıtma hızı ile 10-600°C sıcaklık aralığında ölçümler alınmıştır. Ölçümler, SHIMADZU marka TGA-60 termobalans ve DTA-60 termobalans cihazları ile yapılmıştır.

UV ölçümleri Malatya Turgut Özal Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Mühendislik Temel Bilimleri Bölümünde Shimadzu model UV-1800 Spektrofotometresi ile oda sıcaklığında 190-1100 nm aralığında dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Fotofiziksel ölçümler için, 3.5 mL hacimli ve 10 mm optik yol uzunluğuna sahip Hellma QS-100 silindirik küvet kullanılmıştır. Hazırlanan Schottky diyotun akım-voltaj ölçümleri, karanlık koşullarda ve farklı dalga boylarında (50 ve 100 nm) UV aydınlatma altında, FY-UV 500 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Al diyotunun akım-voltaj ölçümleri ise KEITHLEY 2400 Akım-Voltaj Kaynağı ile oda sıcaklığında, karanlık koşullarda ve 50 nm ile 100 nm arasındaki farklı UV dalga boylarında aydınlatma altında yapılmıştır.

3.2. Sentez Yöntemleri

3.2.1. 4-Metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin 1(a-h) sentez yöntemi

4-metoksibenzaldehit (0,040 mol) ve fenilasetonitril türevleri (0,040 mol) 100 mL etanol içerisinde çözülerek 30 dakika reflaks edildi. Süre sonunda reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla %20'lik NaOH ilave edilerek 30 dakika daha karıştırıldı (Buu vd. 1969; Basaran vd. 2008; Bao vd. 2010). Reaksiyon ilerledikçe açık sarı renkte oluşan 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril **1(a-h)** türevlerinin balonun dibine çöktüğü gözlendi. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürünler süzülerek, bol su ile yıkandı ve oda şartlarında kurutulduktan sonra etil alkolden kristallendirildi (Şekil 3.1). Sentezlenen sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin tamamı sarı renkte olup, erime noktaları ve verimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



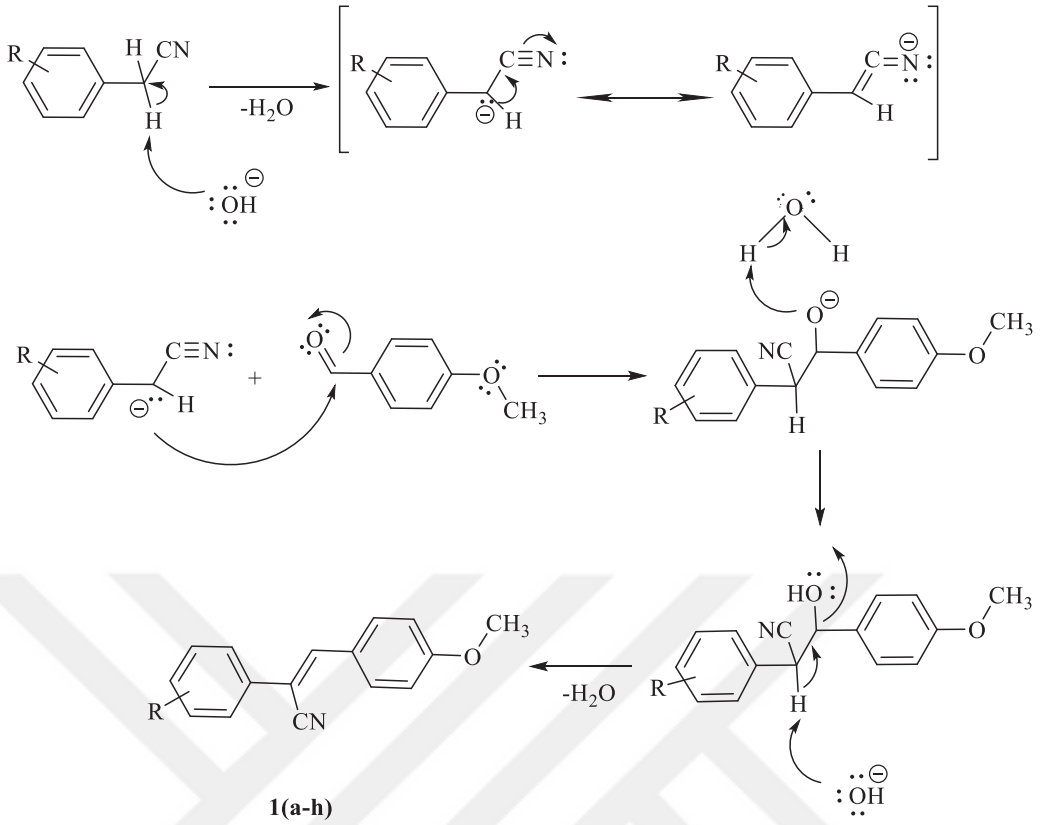
R; a:p-Cl; **b:** p-CH_3; **c:** m-CH_3; **d:** p-CF_3; **e:** m-CF_3 ; **f:** p-F; **g:**m-F; **h:** -H

Şekil 3.1. 4-Metoksi sübstitüe fenil akrilonitril türevlerinin **1(a-h)** sentez reaksiyonu

Çizelge 3.1. Sentezlenen 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerin **1(a-h)** erime noktaları ve verimleri

Bileşik	Erime noktası (°C)	Verim (%)	Bileşik	Erime noktası (°C)	Verim (%)
1a (*p-Cl*)	85	93	**1e** (*m-CF3*)	87	90
1b (*p-CH3*)	98	91	**1f** (p-F)	75	92
1c (*m-CH3*)	Kahverengi sıvı	91	**1g** (*m-F*)	95	92
1d (*p-CF3*)	128	94	**1h** (*H*)	98	86

4-Metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **1(a-h)** oluşum mekanizması Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Mekanizmada, baz fenil asetonitril molekülünün α-karbonundaki asidik hidrojeni proton şeklinde kopararak karbanyon oluşturur. Oluşan karbanyon nükleofil olarak, 4-metoksialdehit türevinin karbonil karbonuna katılıp ardından yapıdan suyun ayrılması ile konjuge yapıdaki kararlı Knoevenagel kondenzasyon ürünü oluşur.



Şekil 3.2. Knoevenagel-Kondenzasyonu ile 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **1(a-h)** oluşum mekanizması

3.2.2. 4-Hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin 2(a-h) sentez yöntemi

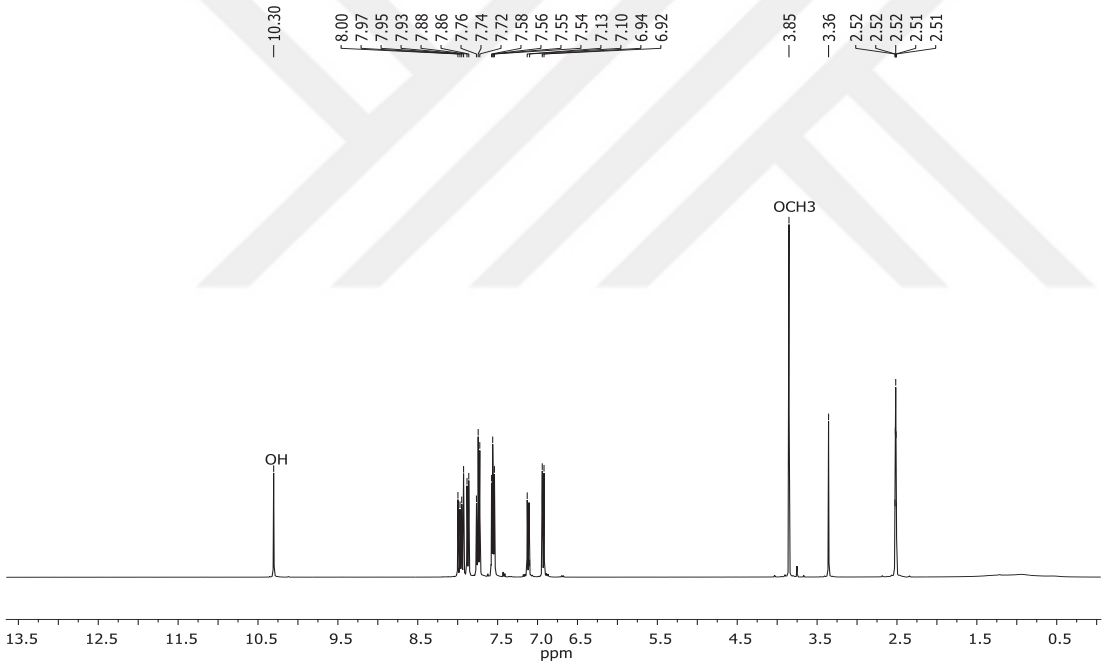
3.2.2.1. 4-Hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin sentezi için uygun koşulların optimizasyonu

Demetilasyon reaksiyonu için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğu denenmiş fakat istenilen ürünler istenilen verim ve saflıkta sentezlenememiştir. Bu nedenle tez kapsamında kullanılacak hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevlerinin sentezi için yeni bir yöntem araştırması yapılmıştır. Bu amaçla ev tipi mikrodalga fırın modifiye edilerek yeni bir deney düzeneği hazırlanmıştır. Mikrodalga fırında yapılan çok sayıda denemenin ardından gerekli ortam şartı ve güç ayarlaması yapılıp, metoksi sübstitüe fenilakrilonitrillerden başarılı bir şekilde hidroksi sübstitüe fenilakrilonitriller sentezlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları için, 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril bileşiği üzerinde yapılan birkaç çalışma aşağıda verilmiştir.

1. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür (Py.HCl) eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *500 Watt* gücünde *10 dakika* süreyle reaksiyona tabii tutuldu, reaksiyon sonunda maddenin kararak yandığı tespit edildi.

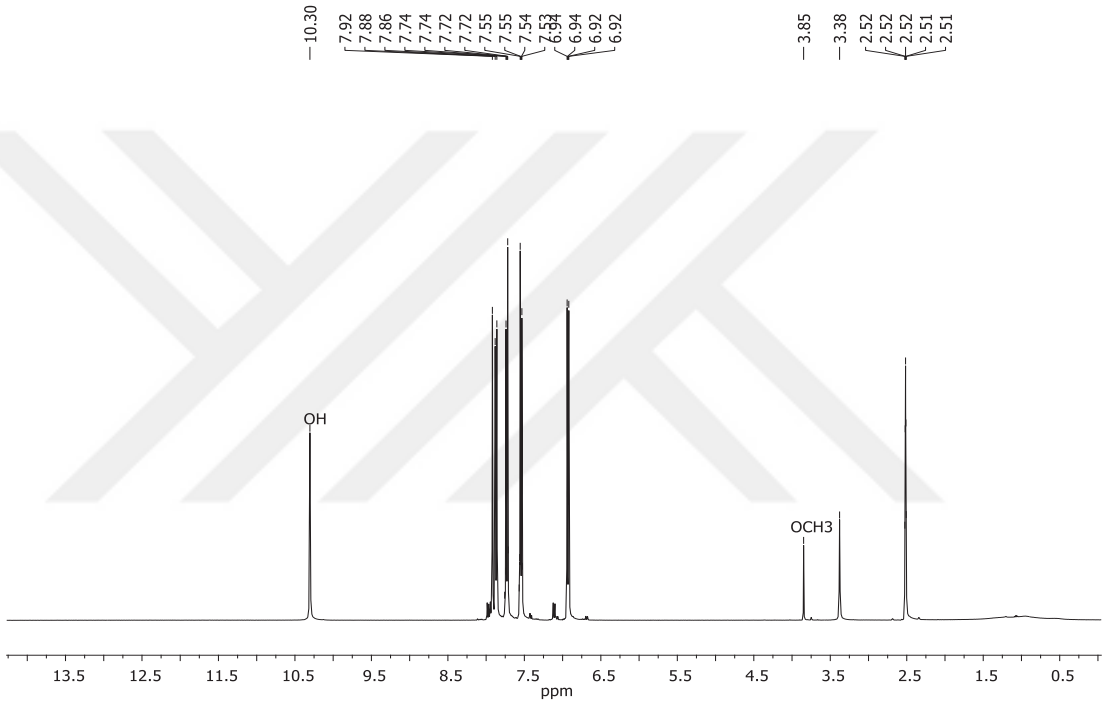
2. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *320 Watt* gücünde *10 dakika* süreyle ısıtıldığında, reaksiyon sonunda maddenin kararak yandığı tespit edildi.

3. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *90 Watt gücünde 10 dakika* süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen açık yeşil renkli katının üzerine etil alkol ilave edilerek çözüldü. Ardından elde edilen sıvı karışım, %20'lik 150 mL HCl çözeltisi üzerine yavaşça eklenerek çöktürüldü. Elde edilen sarımsı madde kuruduktan sonra tekrar asetonda çözülerek, evaporatörde asetonun fazlası uçuruldu. Geriye kalan katı, etil asetatta çözülüp n-hekzan'da çöktürülerek saflaştırıldı. Sonuçta beyaza yakın sarı renkte bir madde elde edildi. Maddenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,85 ppm'de metoksi pikinin gözlemlenmesi demetilasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir (Şekil 3.3).



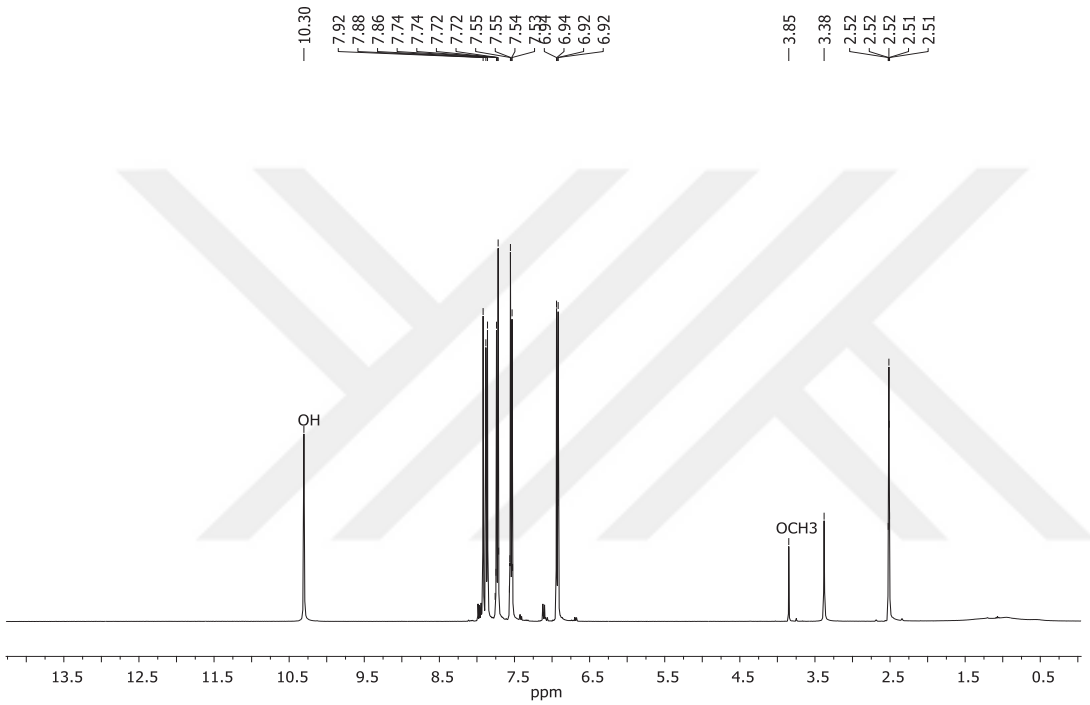
Şekil 3.3. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 3. deneme ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

4. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *100 Watt gücünde 20 dk.* süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen koyu sarı renkli katının üzerine etil alkol ilave edilerek çözüldü. Ardından, elde edilen sıvı karışım, %20'lik 150 mL HCl çözeltisi üzerine yavaşça eklenerek çöktürüldü. Elde edilen sarımsı madde kuruduktan sonra tekrar asteonda çözülerek, evapore edildi ve sonrasında etil asetatta çözülüp n-hekzan'da çöktürülerek saflaştırıldı. Sonuçta beyaza yakın sarı renkte bir madde elde edildi. Maddenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,85 ppm'de metoksi pikinin gözlemlenmesi demetilasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir (Şekil 3.4).



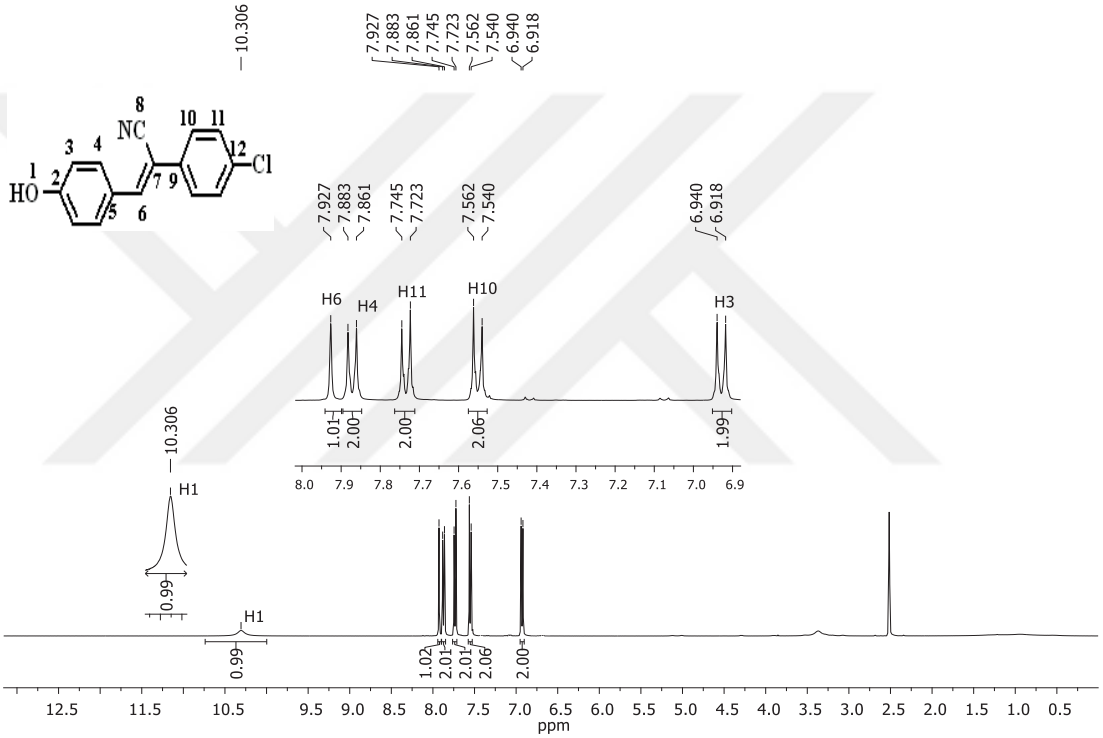
Şekil 3.4. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 4. deneme ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

5. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *150 Watt gücünde 10 dk.* süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen açık sarı renkli katının üzerine etil alkol ilave edilerek çözüldü. Ardından, elde edilen sıvı karışım, %20'lik 150 mL HCl çözeltisi üzerine yavaşça eklenerek çöktürüldü ve süzüldü. Oluşan açık sarı renkli ham katı madde bol suyla yıkanıp süzüldükten sonra kurutuldu. Ham katı madde, aseton/n-hekzan (2:1) karışımından kolon uygulanarak saflaştırıldı. Maddenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,85 ppm'de metoksi pikinin gözlemlenmesi demetilasyonun gerçekleşmediğini göstermiştir (Şekil 3.5).

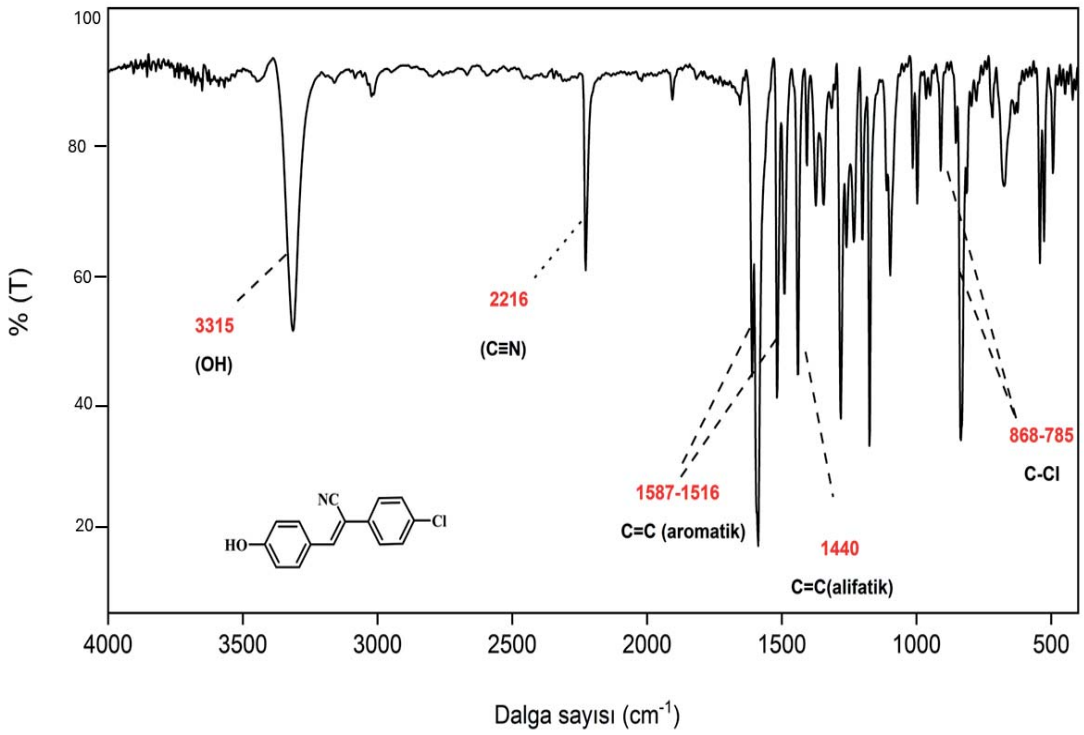


Şekil 3.5. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 5. deneme ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

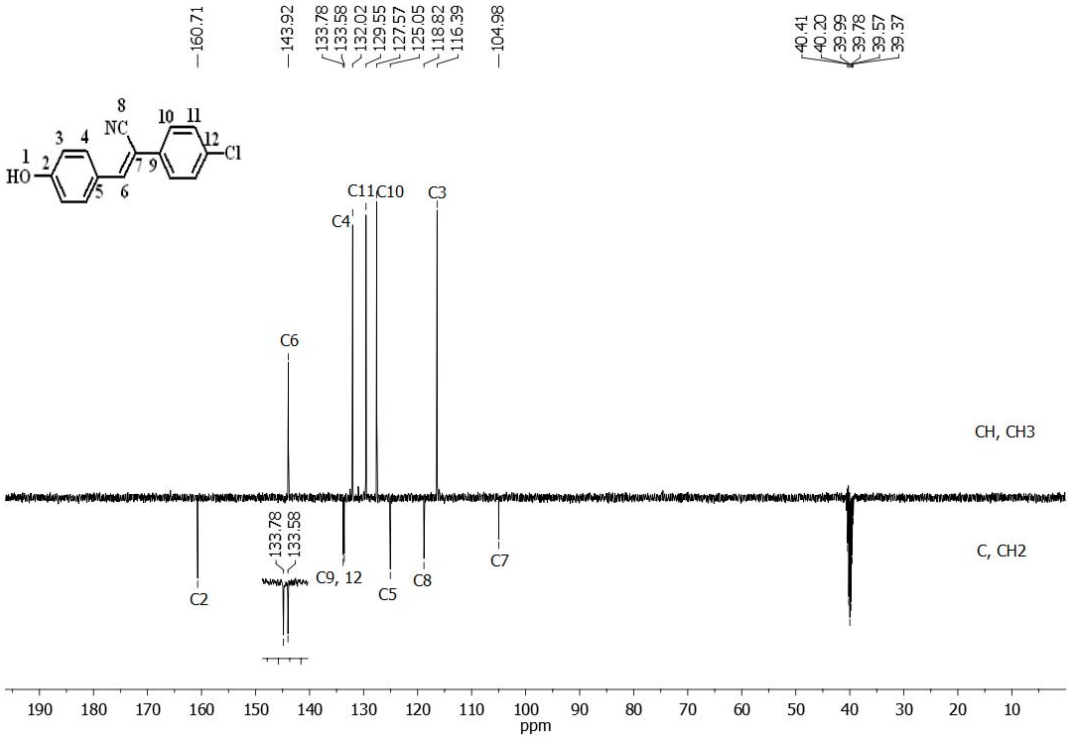
6. Deneme: 50 mL'lik reaksiyon balonuna 0,5 g (1,85 mmol) 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril ve 1,0 g (0,01 mol) piridinyum hidroklorür eklenerek homojen bir karışım elde edildi. Karışım, çözücüsüz ortamda mikrodalga fırınında *200 Watt gücünde 10 dk.* süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda elde edilen açık sarı renkli katının üzerine etil alkol ilave edilerek çözüldü. Ardından, elde edilen sıvı karışım, %7,5'lik 150 mL HCl çözeltisi üzerine yavaşça eklenerek çöktürülerek süzüldü. Oluşan beyaz renkli ham katı ürün bol suyla yıkanıp süzüldükten sonra kurutuldu. Ham katı ürün, aseton/n-hekzan (2:1) karışımından kolon uygulanarak saflaştırıldı ve beyaz renkli ürün elde edildi. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, 3,85 ppm'de metoksi grubuna ait pikin *gözlemlenmemesi* demetilasyonun gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.6). Ayrıca, FT-IR ve ^{13}C-APT-NMR spekturumları alınarak yapının oluştuğu kanıtlanmıştır (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8).



Şekil 3.6. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

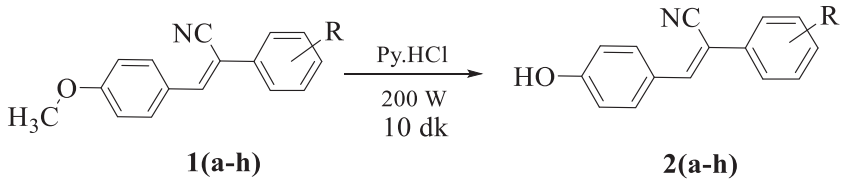


Şekil 3.7. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme FT-IR spektrumu (KBr disk)



Şekil 3.8. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril bileşiğinin sentezi için yapılan 6. Deneme ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

Elde edilen tüm 4-hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril türevleri **2(a-h)**, altıncı denemede kullanılan yöntem ve koşullara uygun olarak sentezlenmiştir. Bu türevlerin genel sentez reaksiyonu Şekil 3.9'da verilmiştir. Elde edilen 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril türevlerinin **2(a-h)** erime noktaları ve verimleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.



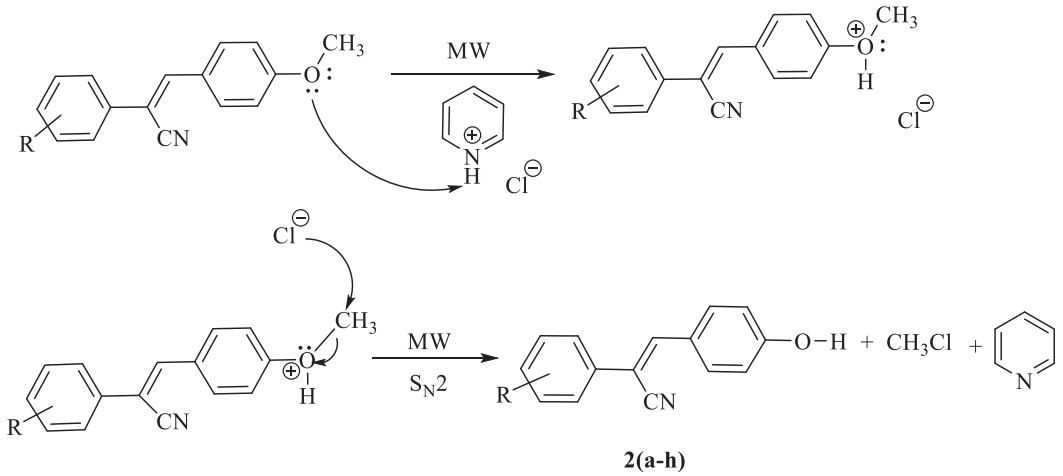
R; a:p-Cl; **b:**p-CH_3; **c:**m-CH_3; **d:**p-CF_3; **e:**m-CF_3; **f:**p-F; **g:**m-F; **h:**-H

Şekil 3.9. 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **2(a-h)** genel sentez reaksiyonu

Çizelge 3.2. Sentezlenen 4-hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerin **2(a-h)** erime noktaları (E.N) ve verimleri

Bileşik	E.N (°C)	Verim (%)	Bileşik	E.N (°C)	Verim (%)
2a (*p-Cl*)	205	76	**2e** (*m-CF_3*)	165	68
2b (*p-CH_3*)	204	70	**2f** (p-F)	210	68
2c (*m-CH_3*)	138	62	**2g** (*m-F*)	184	64
2d (*p-CF_3*)	198	68	**2h** (*H*)	201	72

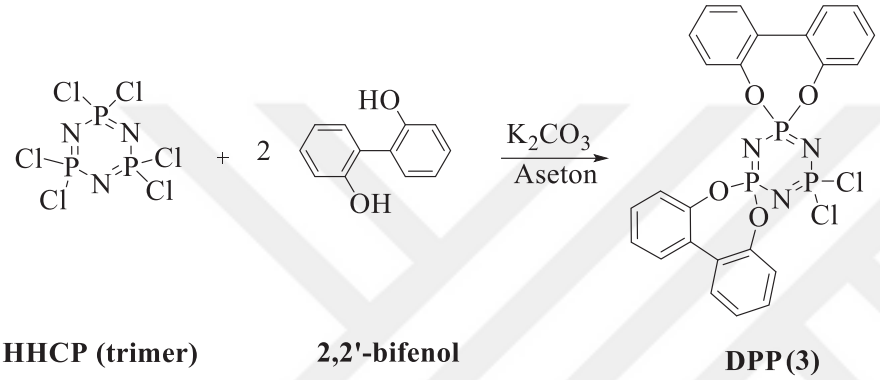
4-Hidroksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin sentezi için olası demetilasyon mekanizması Şekil 3.10'da önerilmiştir.



Şekil 3.10. 4-metoksi sübstitüe fenil akrilonitril bileşiklerinin **2(a-h)** muhtemel demetilasyon mekanizması

3.2.4. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (DPP) (3) sentezi

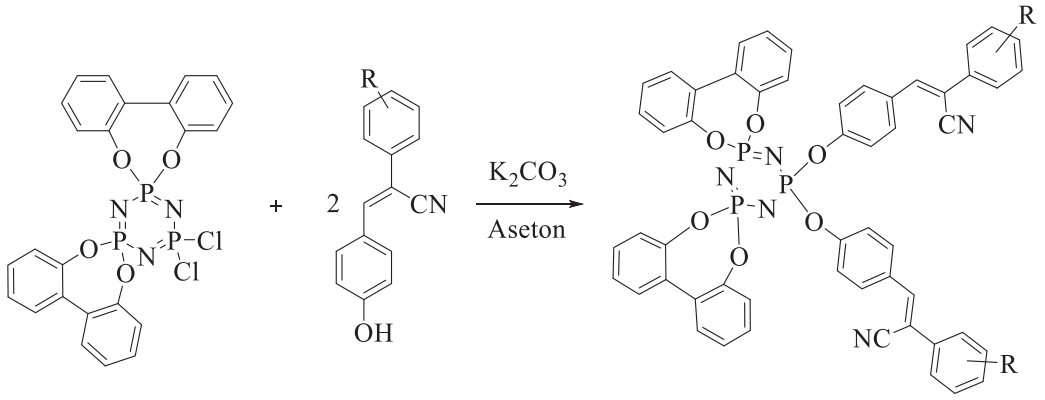
Argon atmosferinde 2,2'-bifenol 10,7 g (0,058 mol) 20 mL aseton içerisinde çözülerek üzerine katı halde K_2CO_3 20 g (0,015 mol) ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0°C'ye soğutularak 5-10 dk. karıştırıldı. Süre sonunda karışımın üzerine HCCP(trimer) 10,2 g (0,030 mol) eklenerek oda sıcaklığında argon atmosferinde 2 saat daha karıştırıldı (Carriedo vd. 1996). Reaksiyon sona erdikten sonra vakum altında süzülen katı madde aseton ile yıkandı. Katı madde diklorometan ile ekstrakte (5x50 mL) edilerek organik faza alındı ve daha sonra diklorometan evaparatörde uçuruldu. Elde edilen beyaz renkli ham ürünün asetondan kristallendirilmesi sonucu % 85 verimle 14,32 g **DPP (3)** bileşiği elde edildi (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. DPP (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu

3.2.5. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin sentez yöntemi

4-Hidroksi sübstitüe akrilonitril türevleri **2(a-h)** (2 mol) 20 mL aseton içerisinde çözülerek üzerine katı halde K_2CO_3 (4 mol) ilave edildi. Yaklaşık 30 dakika sonra karışıma asetonda çözülmüş DPP **(3)** (1 mol) ilave edilerek reaksiyon bir gece reflaks edildi. Bu sürenin sonunda, reaksiyona girmeyen K_2CO_3 süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra karışımın içerisindeki asetonun yaklaşık üçte ikisi evaporatör ile uzaklaştırıldı ve madde n-hekzan'da çöktürüldü. Ham ürün, kloroform/n-hekzan (5:1) karışımından kolon uygulanarak saflaştırıldı (Şekil 3.12). Elde edilen tüm 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)** bileşikleri beyaz renkte olup, erime noktaları ve verimleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.



R; a:p-Cl; **b:**p-CH_3; **c:**m-CH_3; **d:**p-CF_3; **e:**m-CF_3; **f:**p-F; **g:**m-F; **h:**-H

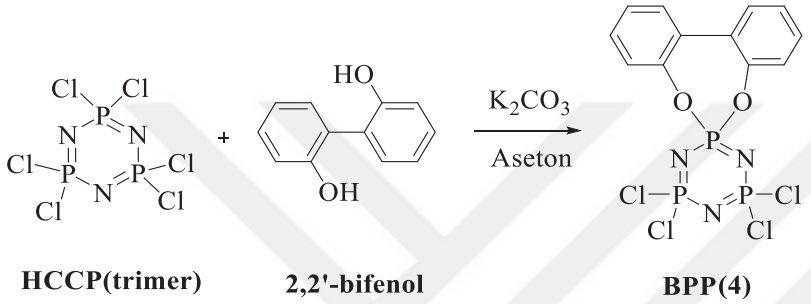
Şekil 3.12. 2,2-difenoksiakrilonitril -4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)** bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu

Çizelge 3.3. Sentezlenen 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **3(a-h)** bileşiklerinin erime noktaları ve verimleri

Bileşik	E.N (°C)	Verim (%)	Bileşik	E.N (°C)	Verim (%)
3a (*p-Cl*)	138	78	**3e** (*m-CF_3*)	130	72
3b (*p-CH_3*)	197	63	**3f** *(p-F)*	140	68
3c (*m-CH_3*)	120	63	**3g** *(m-F)*	145	55
3d (*p-CF_3*)	156	72	**3h** (*H*)	115	68

3.2.6. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (BBP) (4) sentezi ve karakterizasyonu

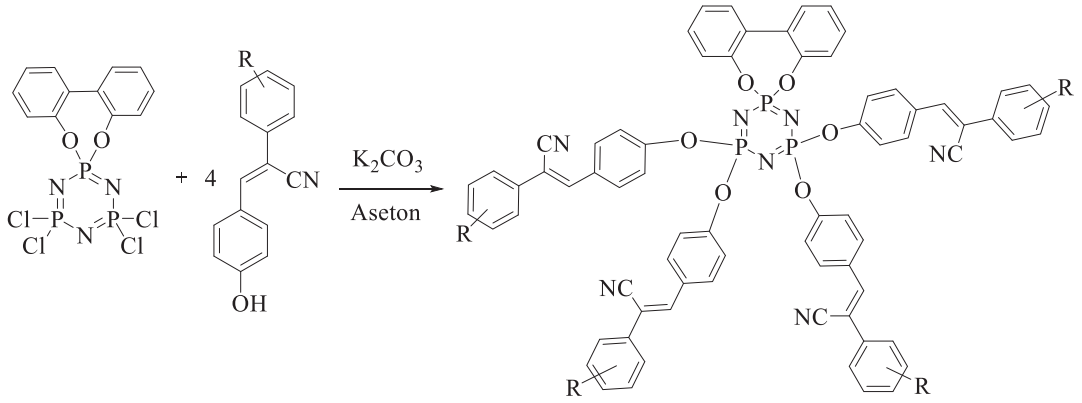
Argon atmosferinde 2,2'-bifenol 5,47 g (0,030 mol) aseton içerisinde çözülerek üzerine katı halde K_2CO_3 20,4 g (0,148 mol) ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0ºC'ye soğutularak 5-10 dk. karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışımın üzerine HHCP(trimer) 10,2 g (0,030 mol) eklenerek oda sıcaklığında argon atmosferinde 15 dk. daha karıştırıldı (Carriedo vd. 1996). Reaksiyon sona erdikten sonra karışım vakum altında süzülerek elde edilen katı bol miktarda aseton ile yıkandı. Süzgeç kağıdındaki katı kısım diklorometan ile ekstrakte (5x50 mL) edilerek, evarapratörde uçuruldu. Ardından beyaz renkli ham ürünün asetondan kristallendirilmesi sonucu % 90 verimle 12,17 g **BPP (4)** bileşiği elde edildi EN: 192,5°C (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(BPP) (4)** bileşiğinin sentez reaksiyonu

3.2.7. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin sentez yöntemi

4-Hidroksi sübstitüe akrilonitril türevleri **2(a-h)** (4 mol) 20 mL aseton içerisinde çözülerek üzerine katı halde K_2CO_3 (8 mol) ilave edildi. Yaklaşık 30 dakika sonra asetonda çözülmüş **BPP (4)** (1 mol) ilave edilerek reaksiyon bir gece reflaks edildi (Cho, Baek ve Sohn, 1999). Süre sonunda, reaksiyona girmeyen K_2CO_3 süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra karışımın içerisindeki asetonun yaklaşık üçte ikisi evaporatör ile uzaklaştırılarak n-hekzan'da çöktürüldü. Ham ürün, kloroform/n-hekzan (5:1) karışımından kolon uygulanarak saflaştırıldı (Şekil 3.14). Elde edilen 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **4(a-g)** bileşikleri beyaz renkte olup erime noktaları ve verimleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.



R; a:p-Cl; **b:**p-CH_3; **c:**m-CH_3; **d:**p-CF_3; **e:**m-CF_3; **f:**p-F; **g:**m-F; **h:**-H

Şekil 3.14. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotri fosfazen **4(a-g)** bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu

Çizelge 3.4. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil] siklotrifosfazen **4 (a-g)** bileşiklerinin erime noktaları ve verimleri

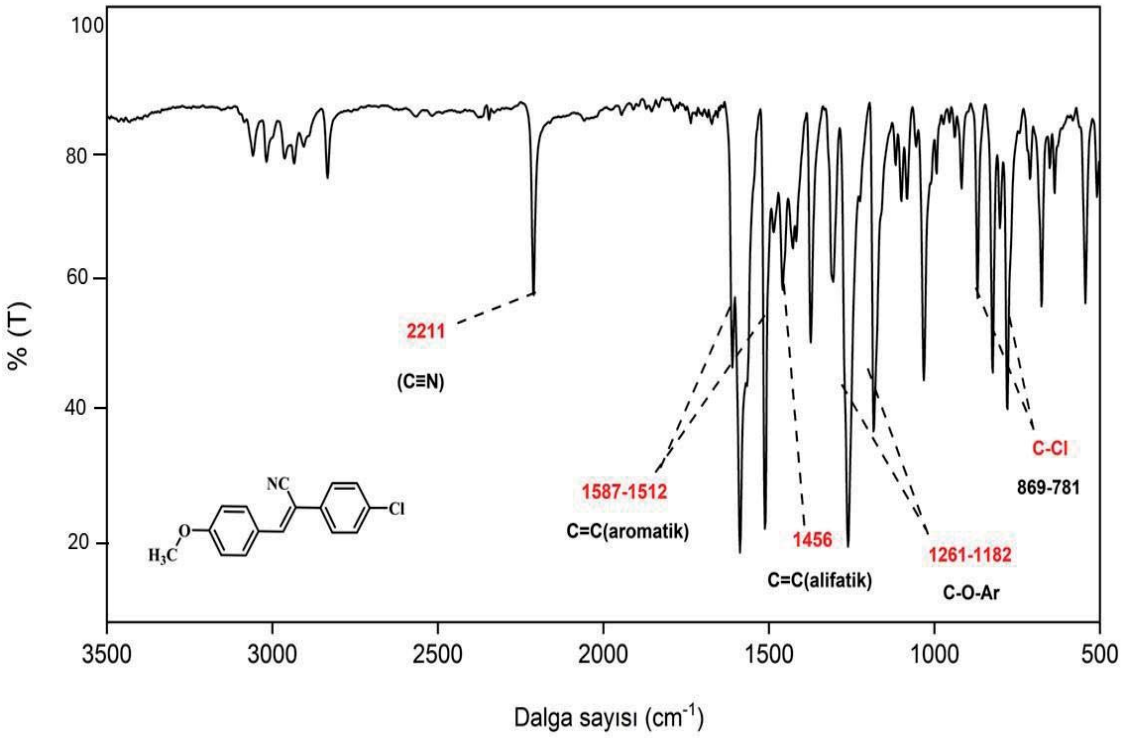
Bileşik	E.N (°C)	Verim (%)
4a (*p-Cl*)	135	61
4b (*p-CH_3*)	199	58
4c (*m-CH_3*)	122	56
4d (*p-CF_3*)	152	62
4e (*m-CF_3*)	123	62
4f (*p-F*)	143	65
4g (*m-F*)	136	55

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. 4-Metoksi Sübstitüe Fenil Akrilonitril Bileşiklerinin 1(a-h) Spektral Analizi

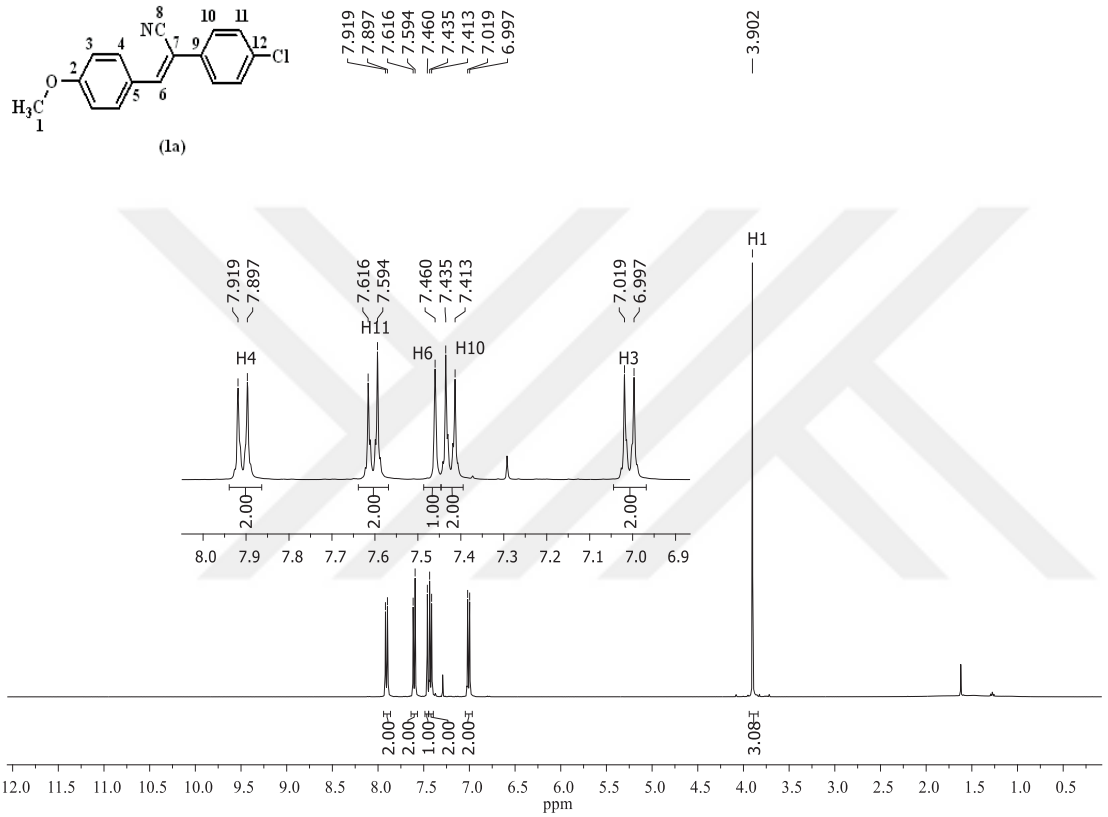
4.1.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1a)'nın sentezi ile ilgili bulgular

(1a) bileşiğinin Şekil 4.1'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2211 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1587-1512 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1456 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1261-1182 cm^{-1}'de, C-Cl gerilme titreşimleri 869-781 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 4-klorofenilasetonitril'e ait 2253 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1a)** konjugasyona bağlı olarak 2211 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



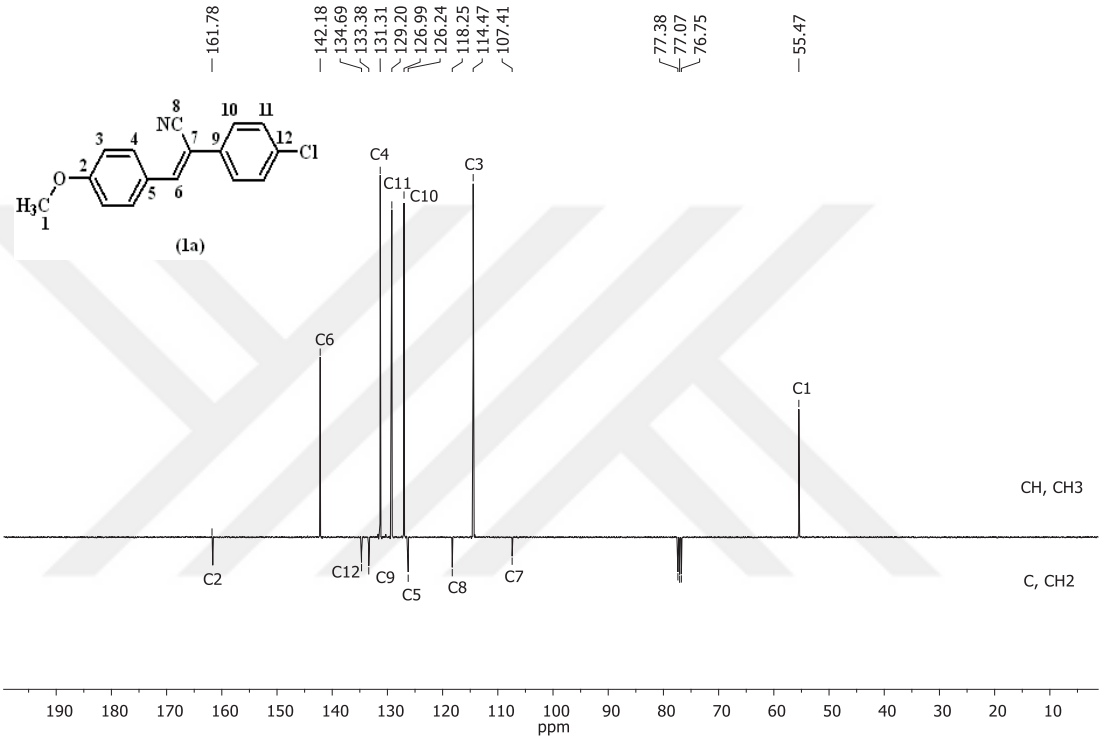
Şekil 4.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1a) bileşiğinin Şekil 4.2'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,90 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,01 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,91 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,43 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,61 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,46 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

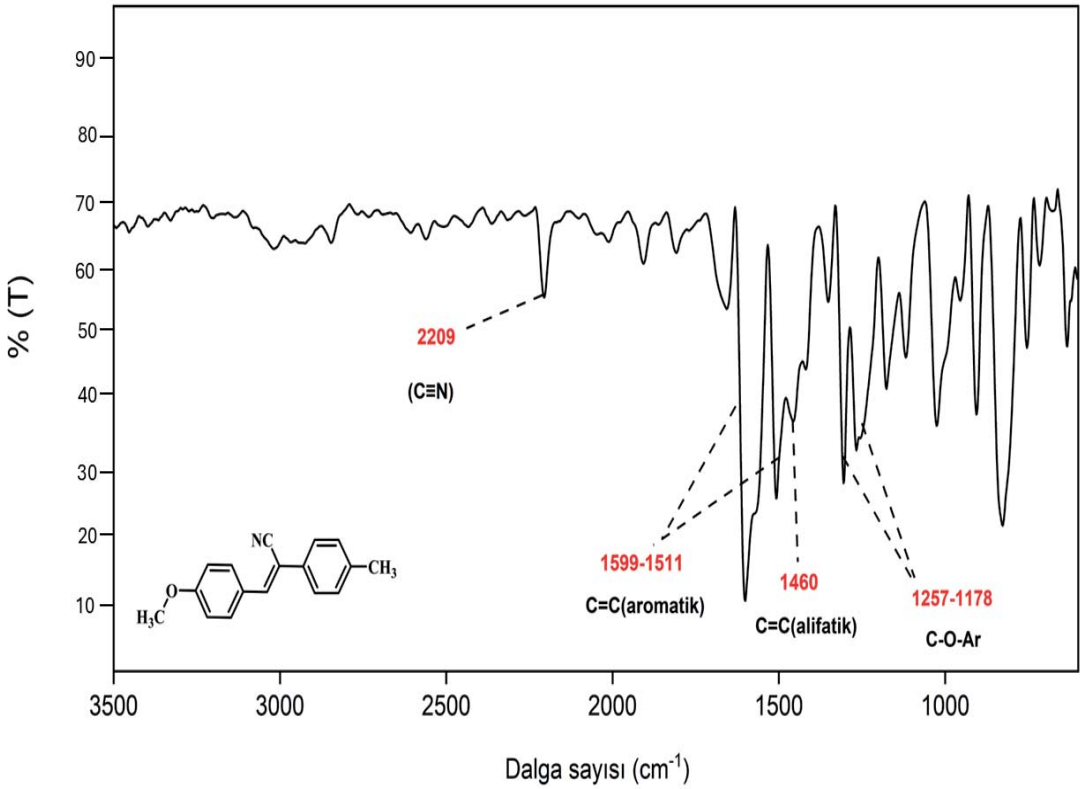
(1a) bileşiğinin Şekil 4.3'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,47 ppm'de, nitril karbonu 118,25 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,41 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 142,18 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,64 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,47 (C3), 131,31 (C4), 126,24 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Klor atomunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C12_{(ipso)}$ karbonu 134,69 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 133,38 (C9), 126,99 (C10), 129,20 (C11) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. 2-(4-klorofenil)-3-(4-Metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

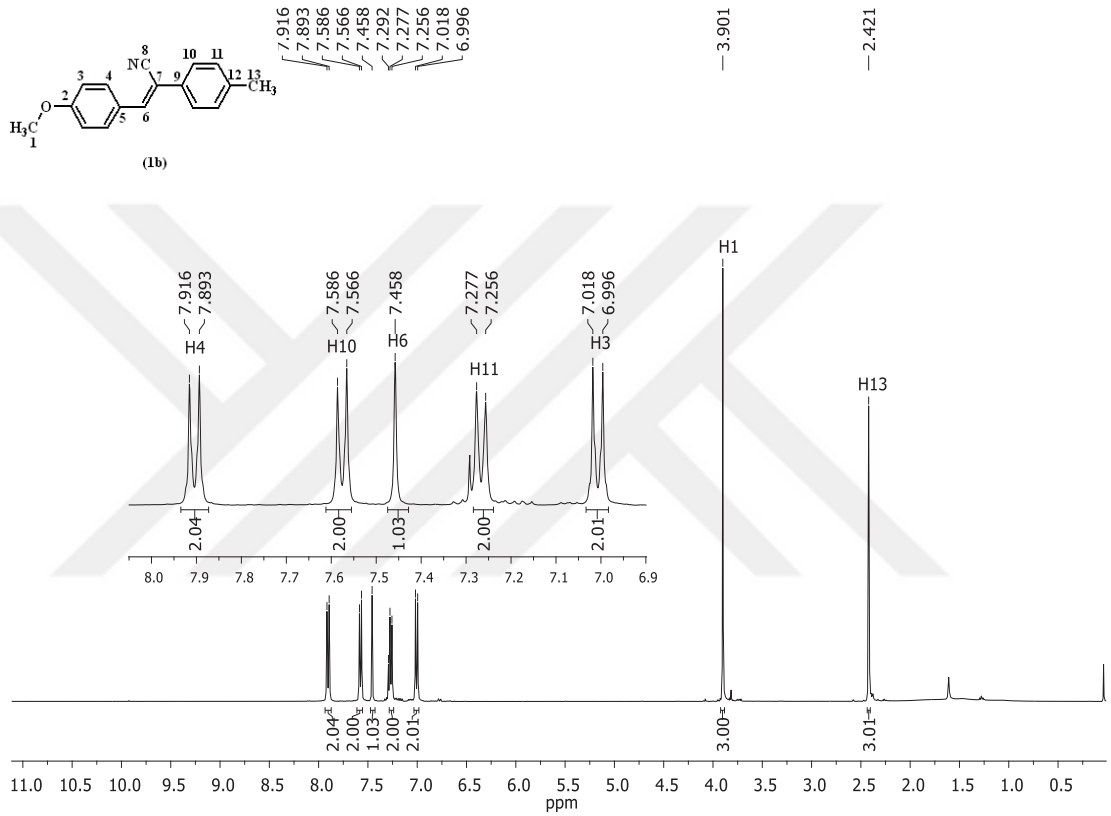
4.1.2. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1b)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1b) bileşiğinin Şekil 4.4'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2209 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1599-1511 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1460 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1257-1178 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 4-metilfenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1b)** konjugasyona bağlı olarak 2209 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



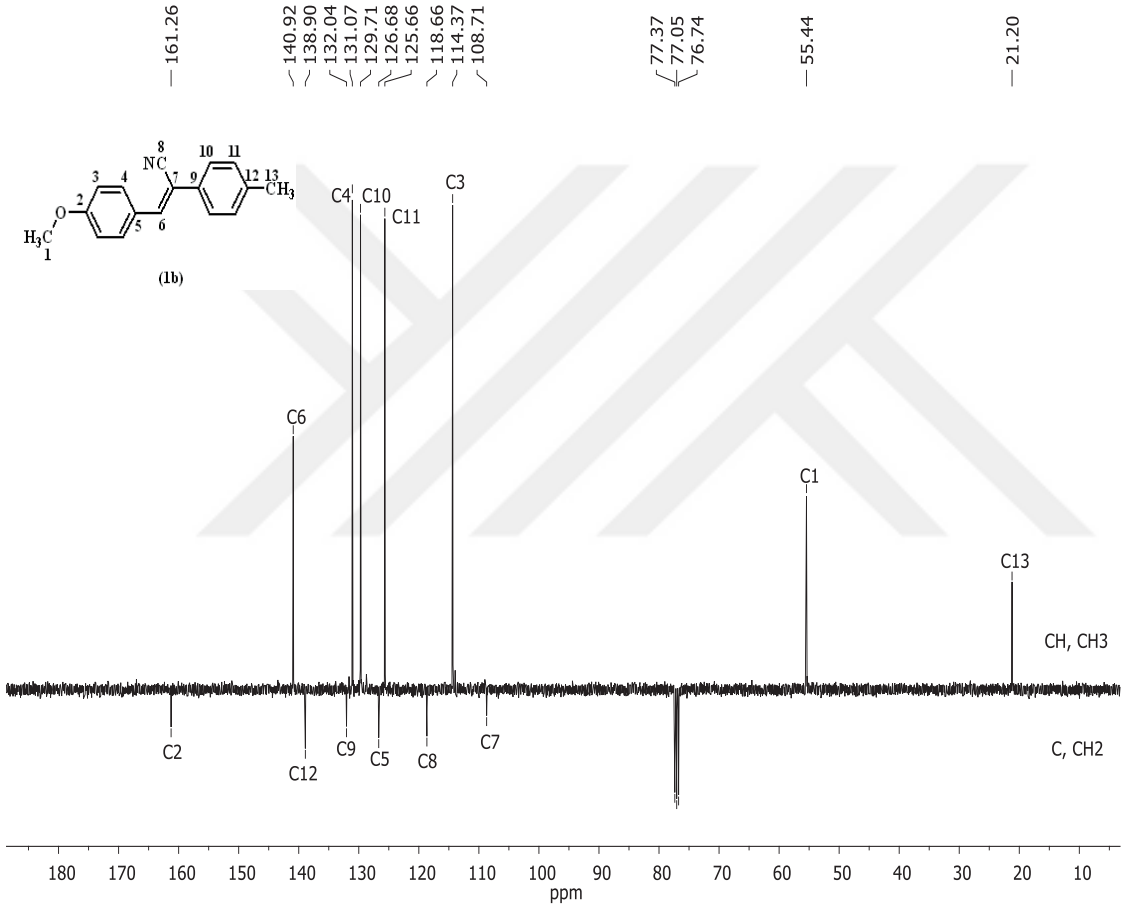
Şekil 4.4. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1b) bileşiğinin Şekil 4.5'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,90 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,01 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,90 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C13 metil protonları 2,42 (s, 3H) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,58 (d, J=8,0 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,26 (d, J=8,0 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,46 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

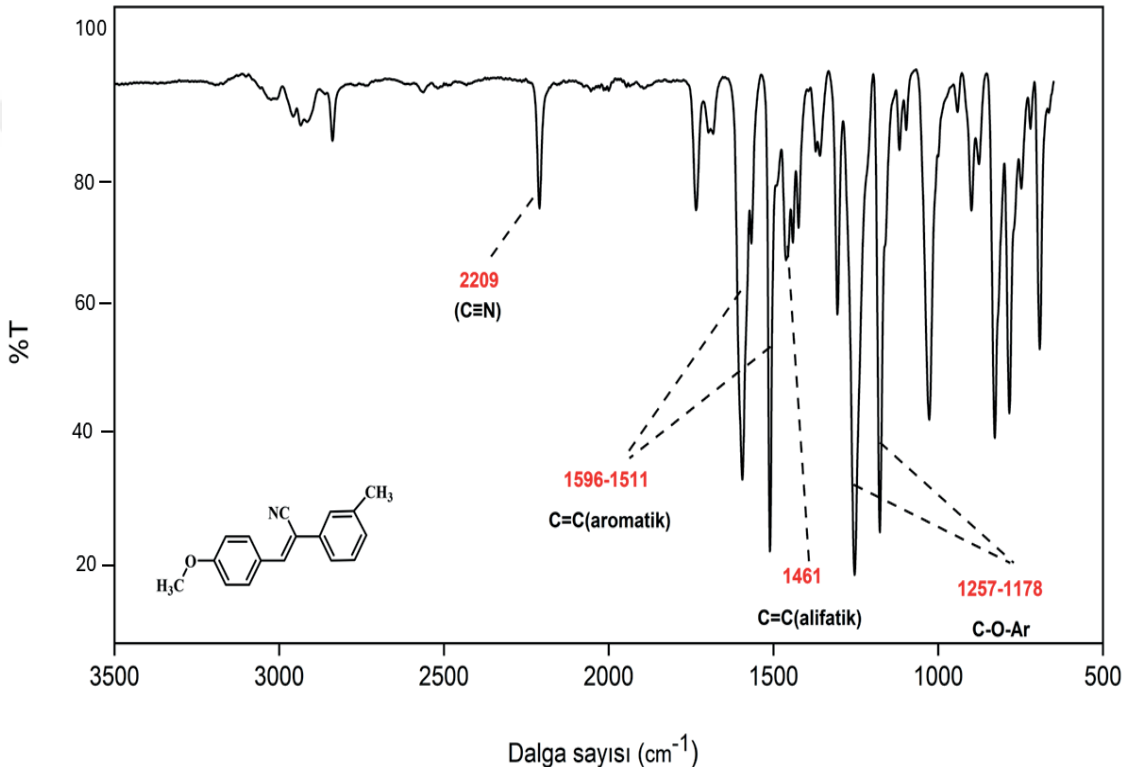
(1b) bileşiğinin Şekil 4.6'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,44 ppm'de, nitril karbonu 118,66 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 108,71ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 140,92 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,26 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,37 (C3), 131,07 (C4), 126,68 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metil karbonu 21,20 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C12_{(ipso)}$ karbonu ise 138,90 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 132,04 (C9), 129,71 (C10), 125,66 (C11) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

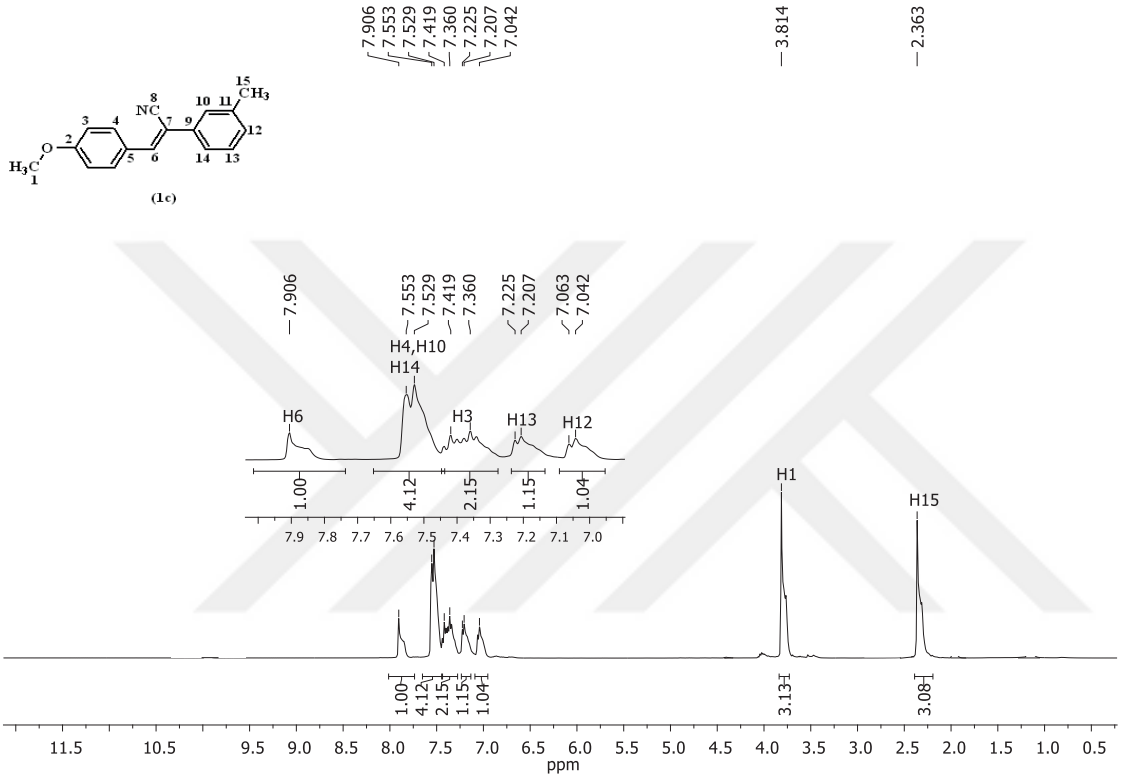
4.1.3. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1c)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1c) bileşiğinin Şekil 4.7'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2209 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1596-1511 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1461 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1257-1178 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 3-metilfenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1c)** konjugasyona bağlı olarak 2209 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



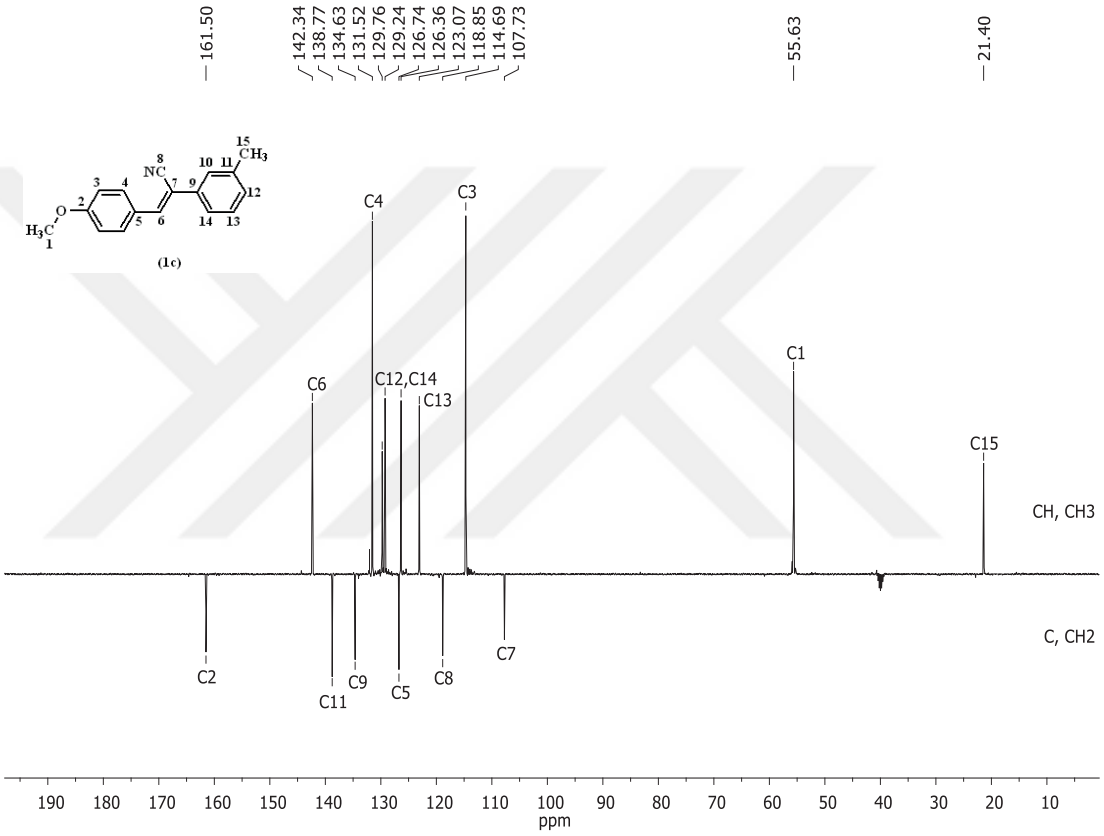
Şekil 4.7. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (**1c**) 'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1c) bileşiğinin Şekil 4.8'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,81 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,42-7,36 (2H) ppm'de, C4, C10 ve C14 protonları 7,55-7,42 (m, 4H) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C12 protonu 7,06-7,04 (1H) ppm'de, C13 protonu 7,22-7,20 (1H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,91 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

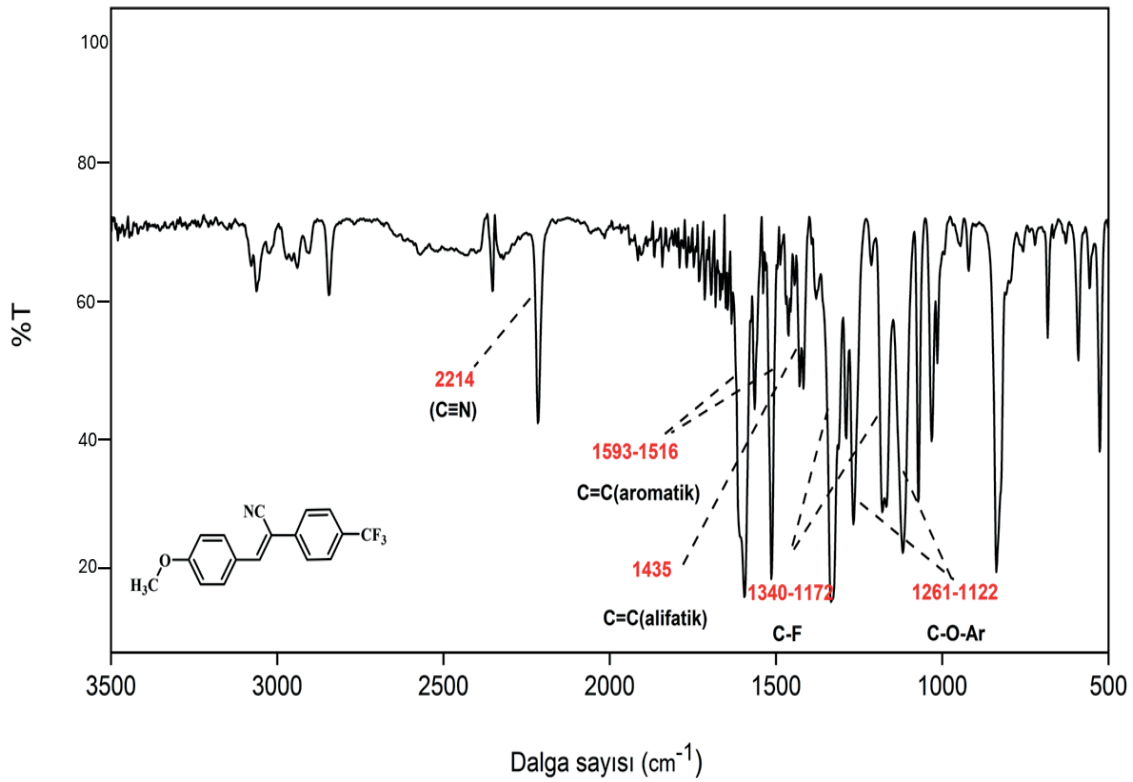
(1c) bileşiğinin Şekil 4.9'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,63 ppm'de, nitril karbonu 118,85 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 108,73 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 142,34 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,50 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,69 (C3), 131,52 (C4), 126,74 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metil karbonu 21,40 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C11_{(ipso)}$ karbonu ise 138,77 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 132,04 (C9), 129,71 (C10), 129,24 (C12), 123,07 (C13), 126,36 (C14) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. 2-(3-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1c)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

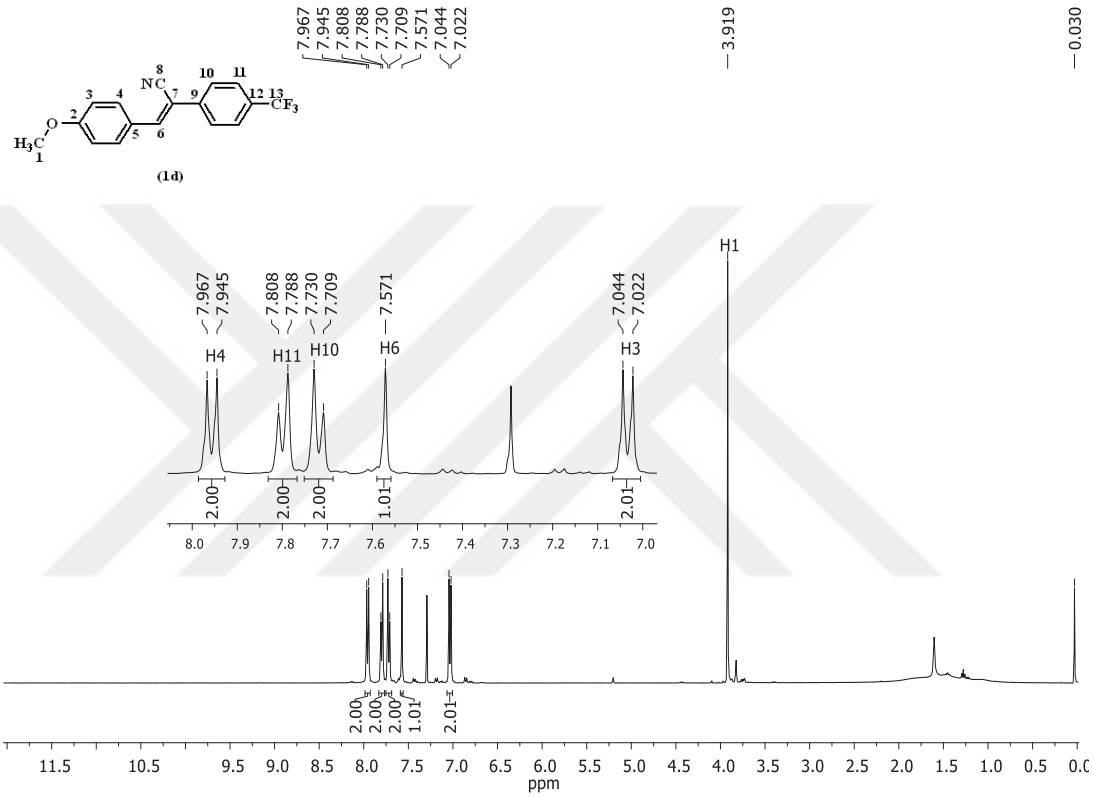
4.1.4. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1d)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1d) bileşiğinin Şekil 4.10'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2214 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1593-1516 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1435 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1261-1122 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1340-1172 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 4-trifloromet ilfenilasetonitril'e ait 2253 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1d)** konjugasyona bağlı olarak 2214 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



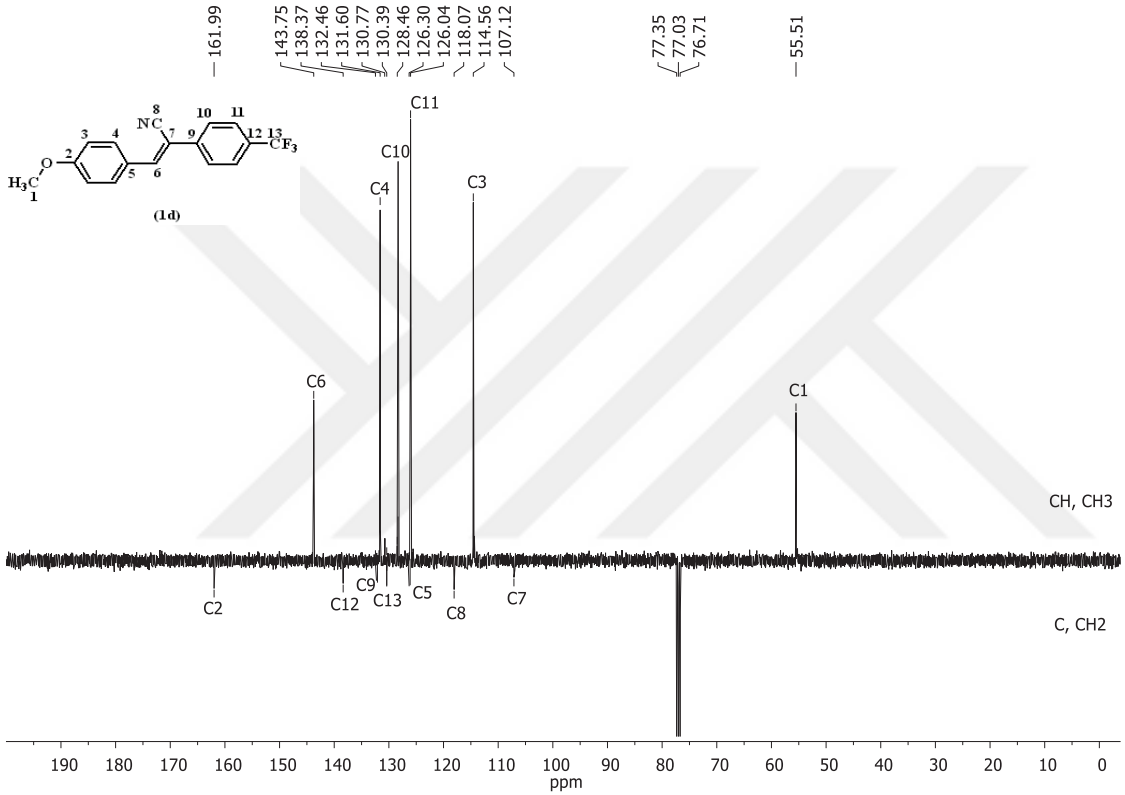
Şekil 4.10. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1d) bileşiğinin Şekil 4.11'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,92 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,03 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,96 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, CF_3 grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,72 (d, J=8,4 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,80 (d, J=8,0 Hz, 2H) ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7.57 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. 2-(4-trifloromethilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

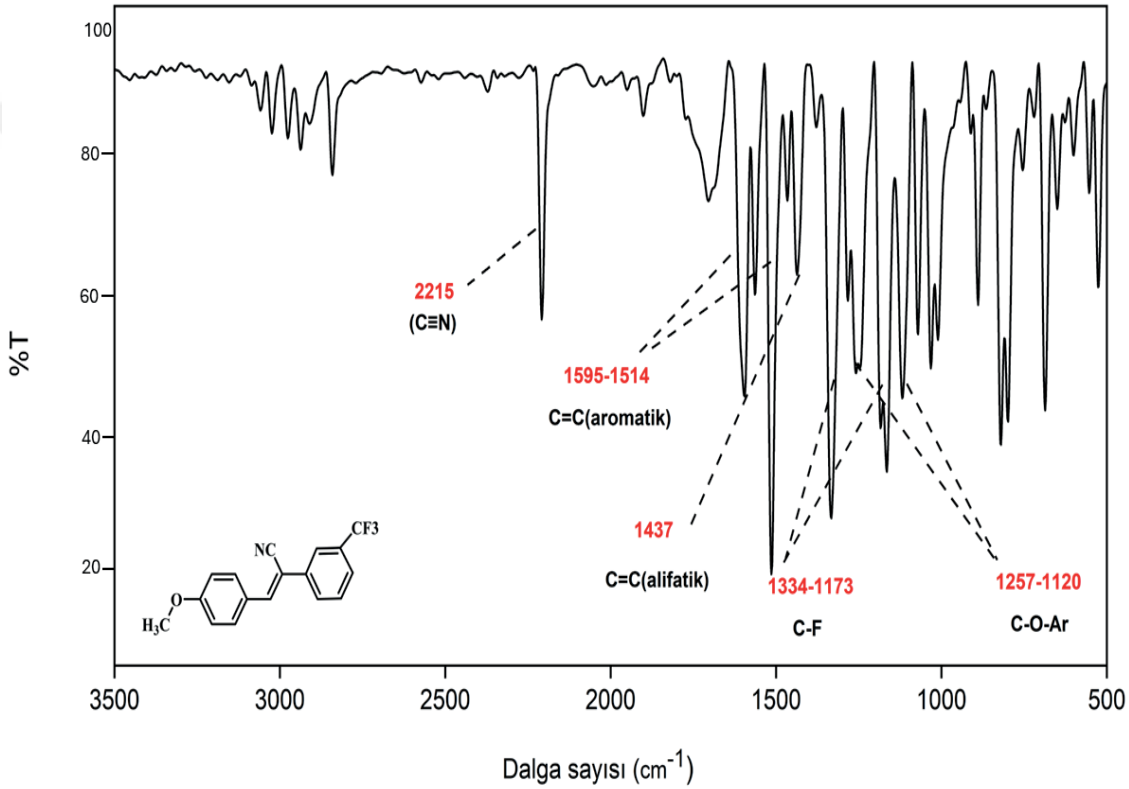
(1d) bileşiğinin Şekil 4.12'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,51 ppm'de, nitril karbonu 118,07 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,12 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 142,75 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,99 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,56 (C3), 131,60 (C4), 126,24 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. CF_3 grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C12_{(ipso)}$ karbonu 138,37 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 130,57 (C9), 130,73 (C10), 126,04 (C11), 130,39 (C13) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. 2-(4-trifloromethilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

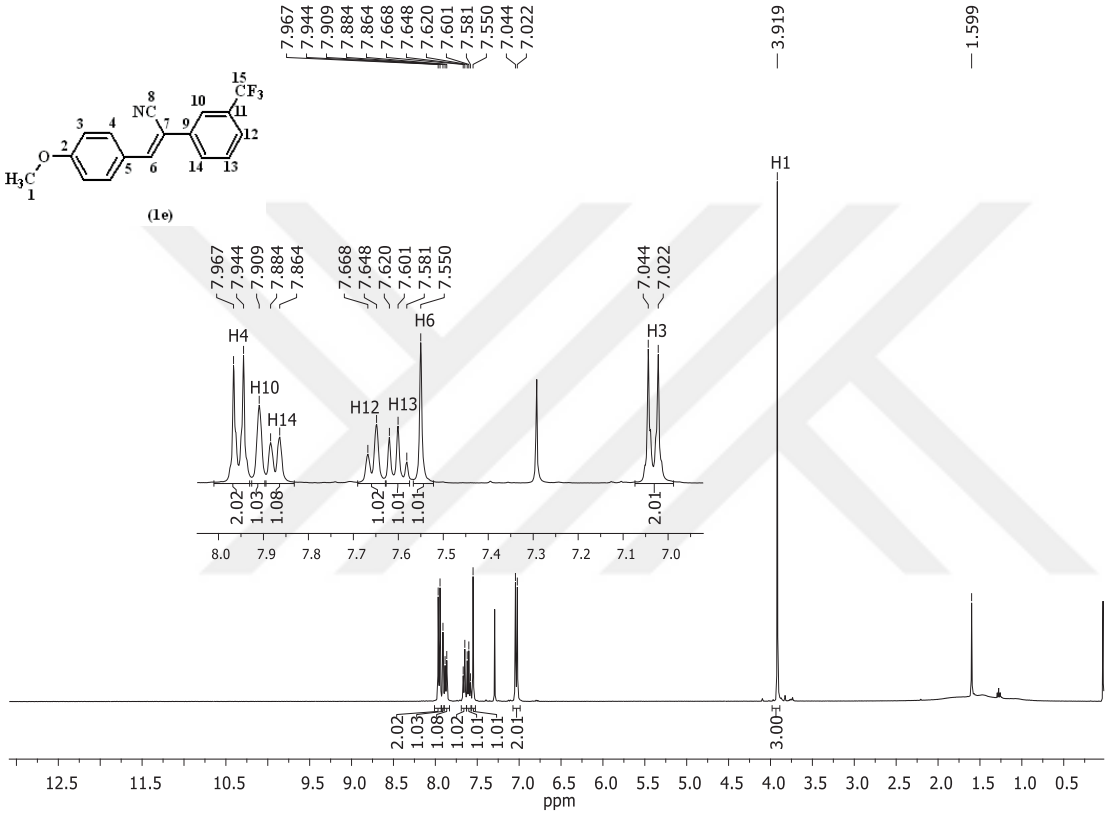
4.1.5. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1e)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1e) bileşiğinin Şekil 4.13'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2215 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1595-1514 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1437 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1257-1120 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1334-1173 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 3-trifloromet ilfenilasetonitril'e ait 2257 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1e)** konjugasyona bağlı olarak 2215 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



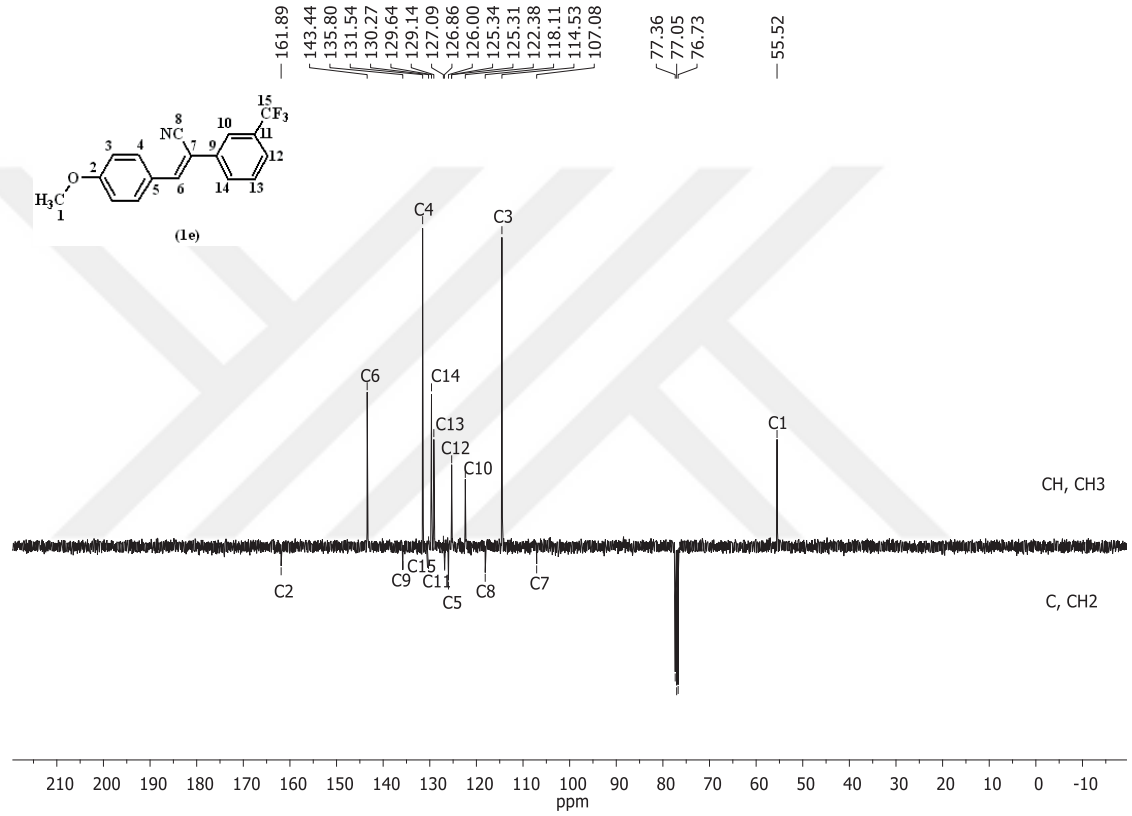
Şekil 4.13. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1e) bileşiğinin Şekil 4.14'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,92 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,03 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,96 (d, J=9,2 Hz, 2H) ppm'de, CF_3 grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonu 7,91 (s, 1H) ppm'de, C12 protonu 7,66 (d, J=8,0 Hz, 1H) ppm'de, C13 protonu 7,60 (t, J=7,6 Hz, 1H) ppm'de, C14 protonu 7,87 (d, J=8,0 Hz, 1H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonları 7,55 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

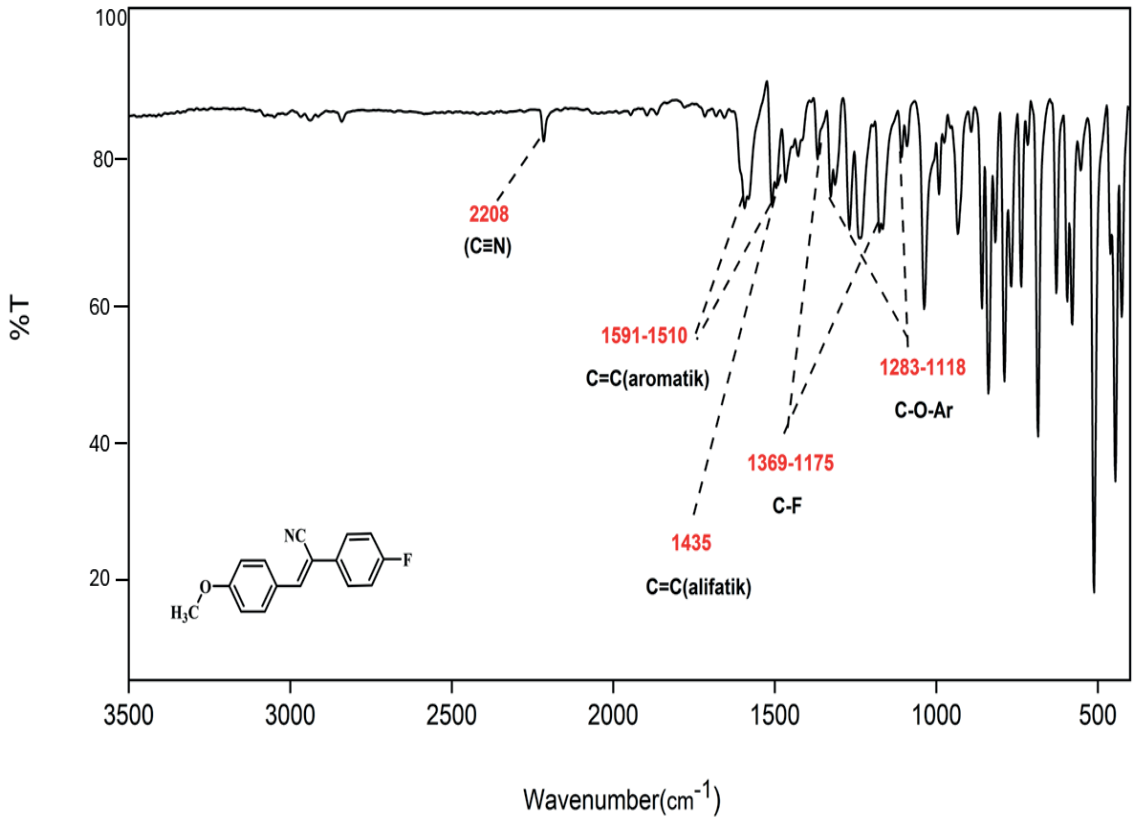
(1e) bileşiğinin Şekil 4.15'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,52 ppm'de, nitril karbonu 118,11 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,08 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,44 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,89 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,53 (C3), 131,54 (C4), 125,34 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Metil karbonu 21,40 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C11_{(ipso)}$ karbonu ise 138,77 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 132,04 (C9), 129,71 (C10), 129,24 (C12), 123,07 (C13), 126,36 (C14), 126,86 (C15) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

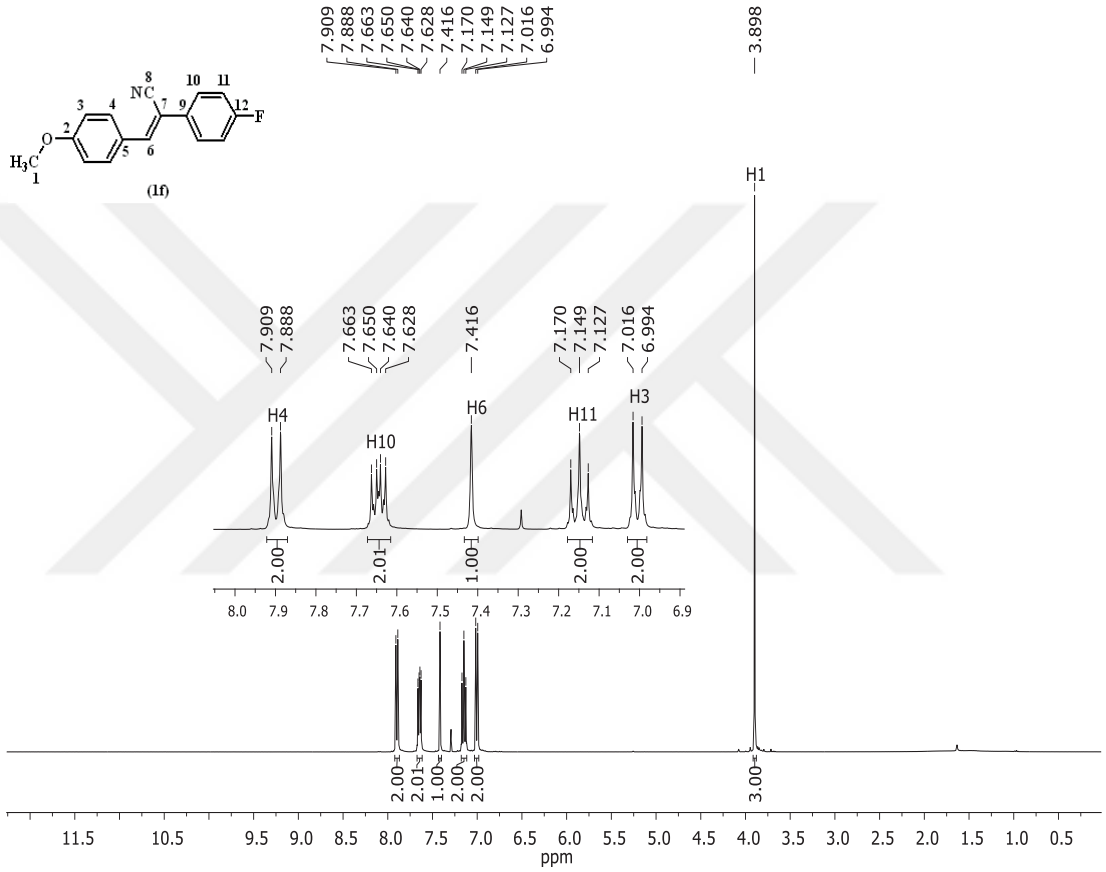
4.1.6. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1f)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1f) bileşiğinin Şekil 4.16'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2208 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1591-1510 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1435 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1283-1118 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1369-1175 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 4-florofenilasetonitril'e ait 2256 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1f)** konjugasyona bağlı olarak 2208 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



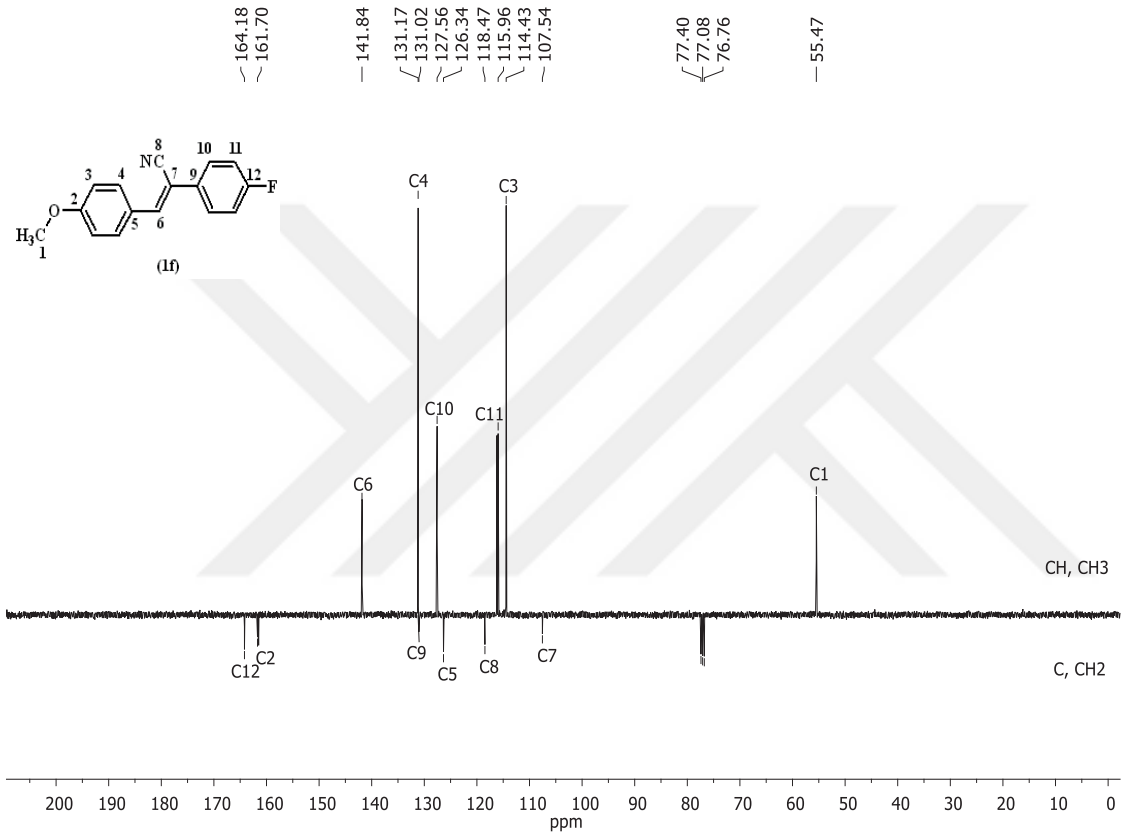
Şekil 4.16. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1f) bileşiğinin Şekil 4.17'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,90 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,01 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,90 (d, J=8,4 2H) ppm'de, flor grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,65 (dd, J=9,2, Hz,J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,15 (t, J=8,0 Hz, 2H) ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7.42 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

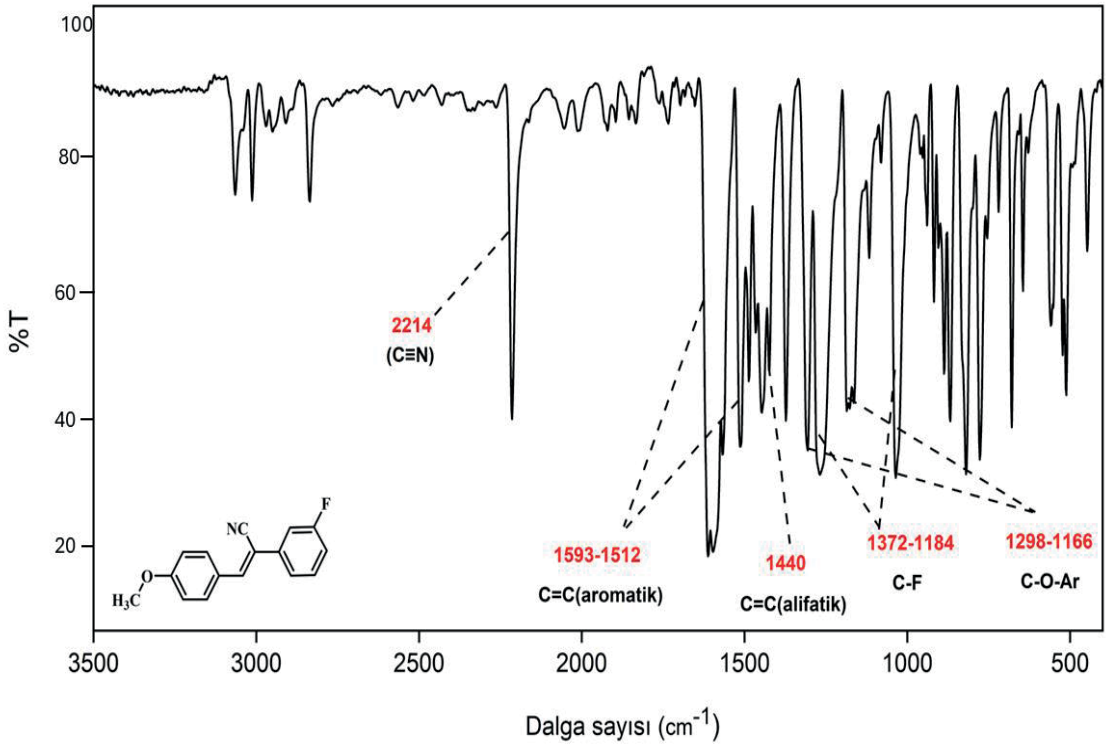
(1f) bileşiğinin Şekil 4.18'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,47 ppm'de, nitril karbonu 118,11 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,54 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 141,84 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 164,18 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,43 (C3), 131,17 (C4), 126,34 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Flor atomunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C12_{(ipso)}$ karbonu ise 161,70 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 131,02 (C9), 127,56 (C10), 115,96 (C11) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

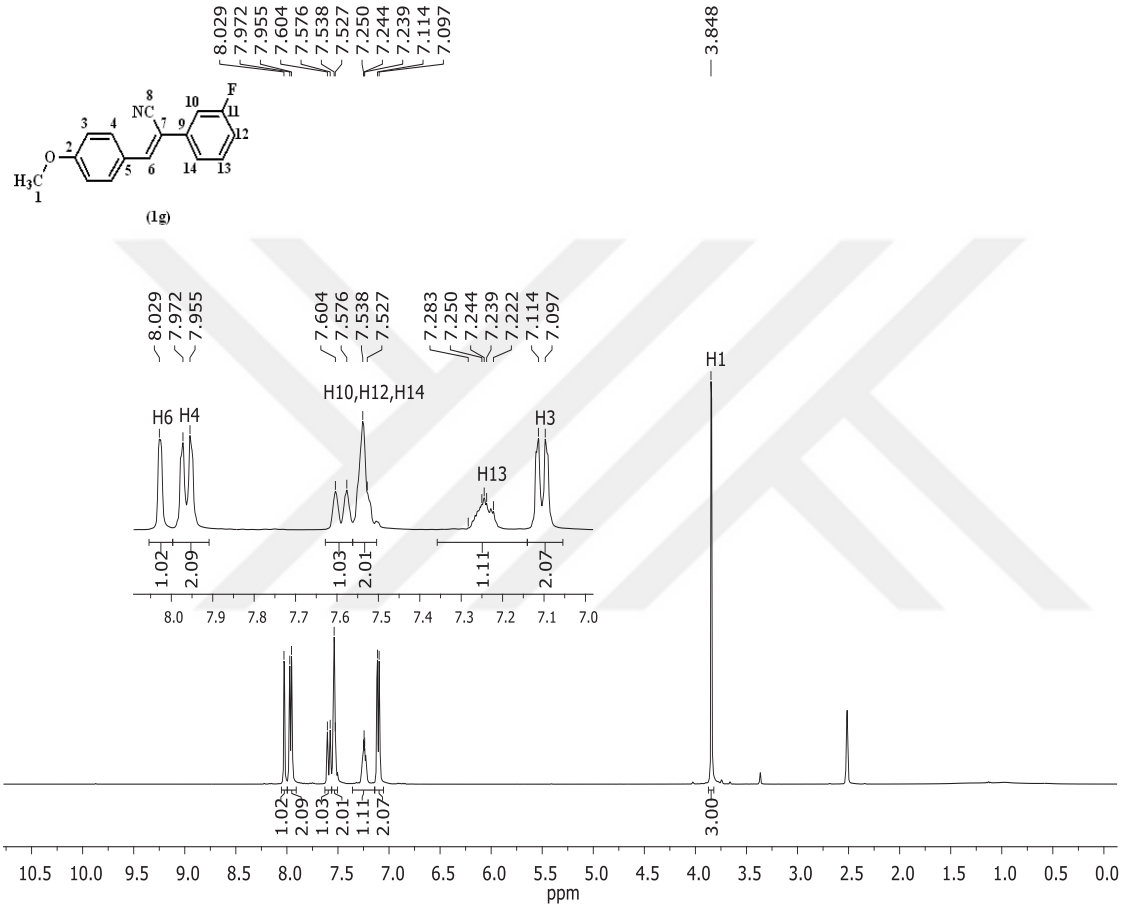
4.1.7. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1g)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1g) bileşiğinin Şekil 4.19'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2214 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1593-1512 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1440 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1298-1166 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1372-1184 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki 3-florofenilasetonitril'e ait 2256 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1g)** konjugasyona bağlı olarak 2214 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



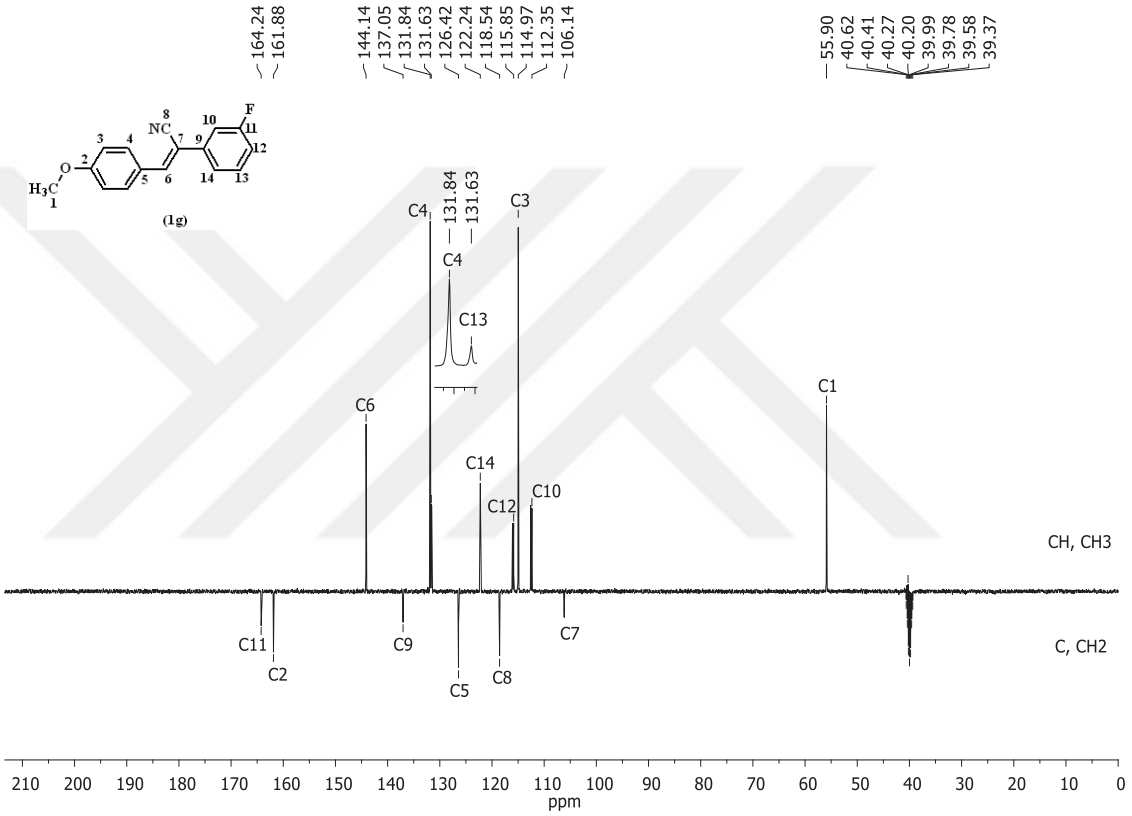
Şekil 4.19. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1g) bileşiğinin Şekil 4.20'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,85 (s, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,10 (d, J=6,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,96 (d, J=6,8 Hz, 2H) ppm'de, flor atomun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10, C12 ve C14 protonları 7,60-7,53 (m, 3H) ppm'de, C13 protonu 7,28-7,22 (m, 1H) ppm'de ve nitril grubuna komşu olefinik C6 protonları 8,03 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

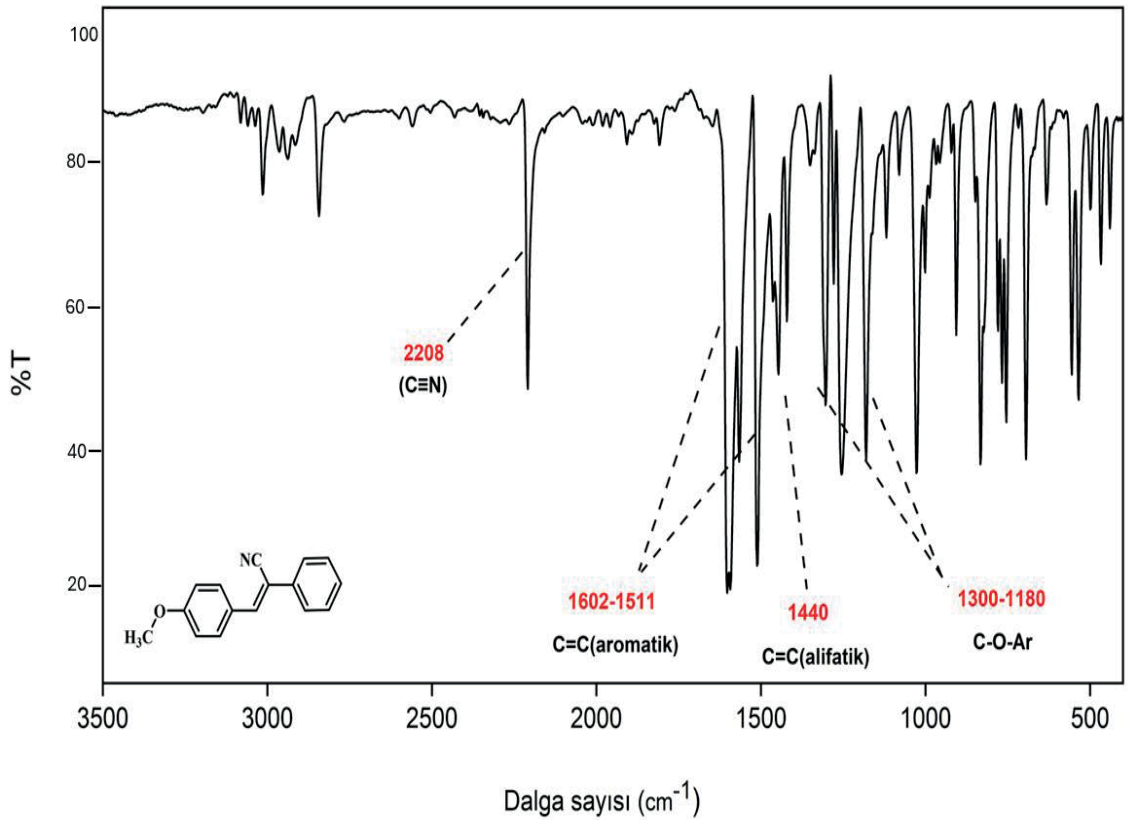
(1g) bileşiğinin Şekil 4.21'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,52 ppm'de, nitril karbonu 118,11 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,08 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,44 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,89 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,53 (C3), 131,54 (C4), 125,34 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Flor atomunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C11_{(ipso)}$ karbonu 126,00 ppm'de, fenil halkasına ait diğer karbonlar da 135,80 (C9), 122,38 (C10), 125,31 (C12), 129,14 (C13), 129,64 (C14) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.21. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

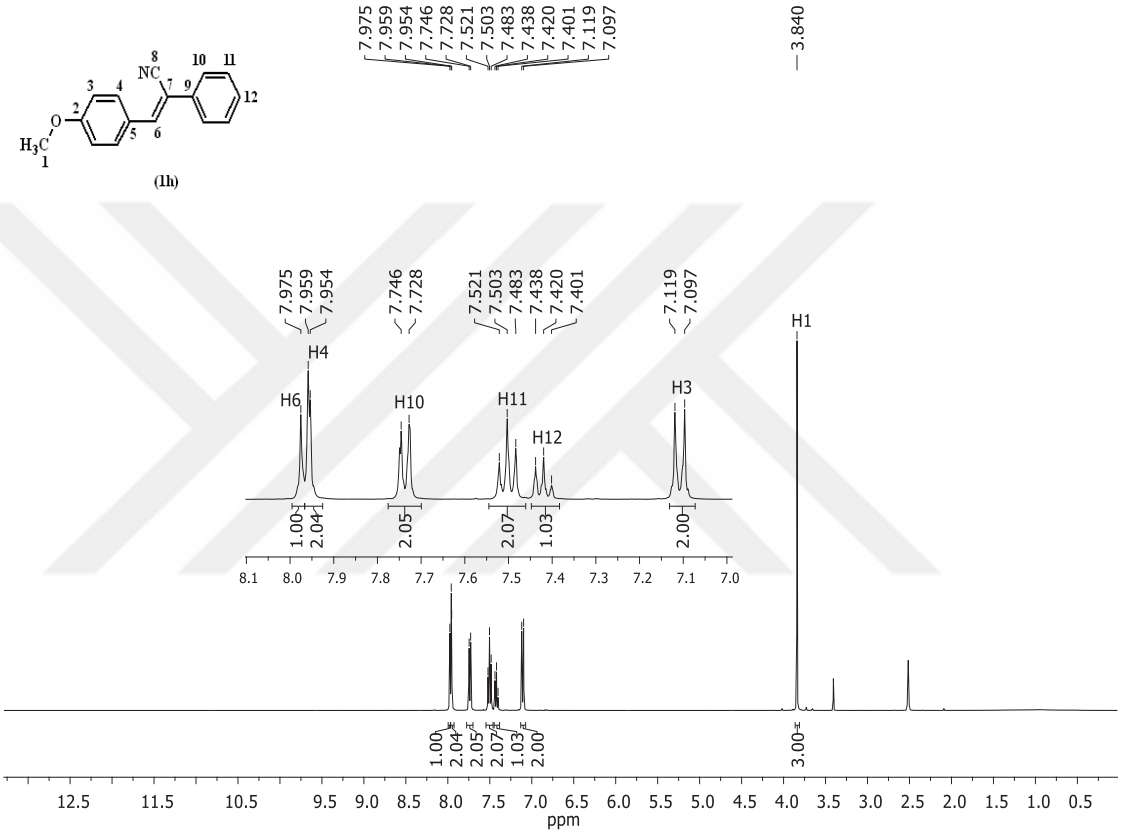
4.1.8. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (1h) 'nin sentezi ile ilgili bulgular

(1h) bileşiğinin Şekil 4.22'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik C≡N gerilme titreşimi 2208 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1602-1511 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1440 cm^{-1}'de, C-O-Ar gerilme titreşimlerine ait pikler 1300-1180 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'e ait karbonil (C=O) gerilme titreşiminin 1682 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda aldehit bulunmadığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, başlangıçtaki fenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1}'de gözlenen nitril (C≡N) gerilme titreşiminin, sentezlenen bileşikte **(1h)** konjugasyona bağlı olarak 2208 cm^{-1}'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



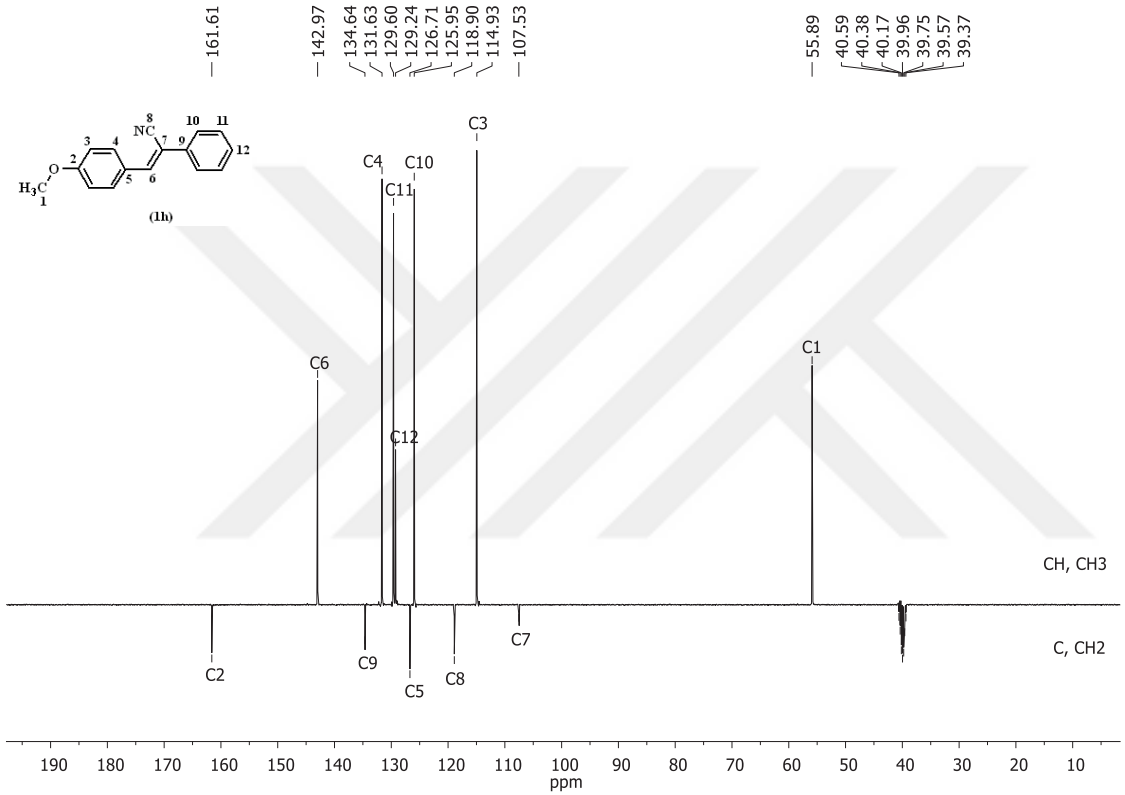
Şekil 4.22. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(1h) bileşiğinin Şekil 4.23'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi protonları 3,84 (s, OCH_3, 3H) ppm'de, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 7,11 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,96 (d, 2H) ppm'de, diğer fenil halkasındaki C10 protonları 7,74 (d, J=7,2 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,50 (t, J=7,2 Hz, 2H) ppm'de, C12 protonları 7,42 (t, J=7,2 Hz, 1H) nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,98 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.23. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

(1h) bileşiğinin Şekil 4.24'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, metoksi karbonu 55,89 ppm'de, nitril karbonu 118,90 ppm'de, nitril grubunun bağlandığı C7 karbonu 107,53 ppm' de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 142,97 ppm'de rezonansa gelmiştir. Metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın $C2_{(ipso)}$ karbonu 161,64 ppm'de, bu fenil halkasına ait diğer karbonlar ise 114,93 (C3), 131,63 (C4), 126,71 (C5) ppm'de rezonansa gelmiştir. Diğer fenil halkasına ait diğer karbonlar da 134,64 (C9), 125,95 (C10), 129,260 (C11), 129,24 (C12) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi de yapının oluştuğunu göstermektedir.

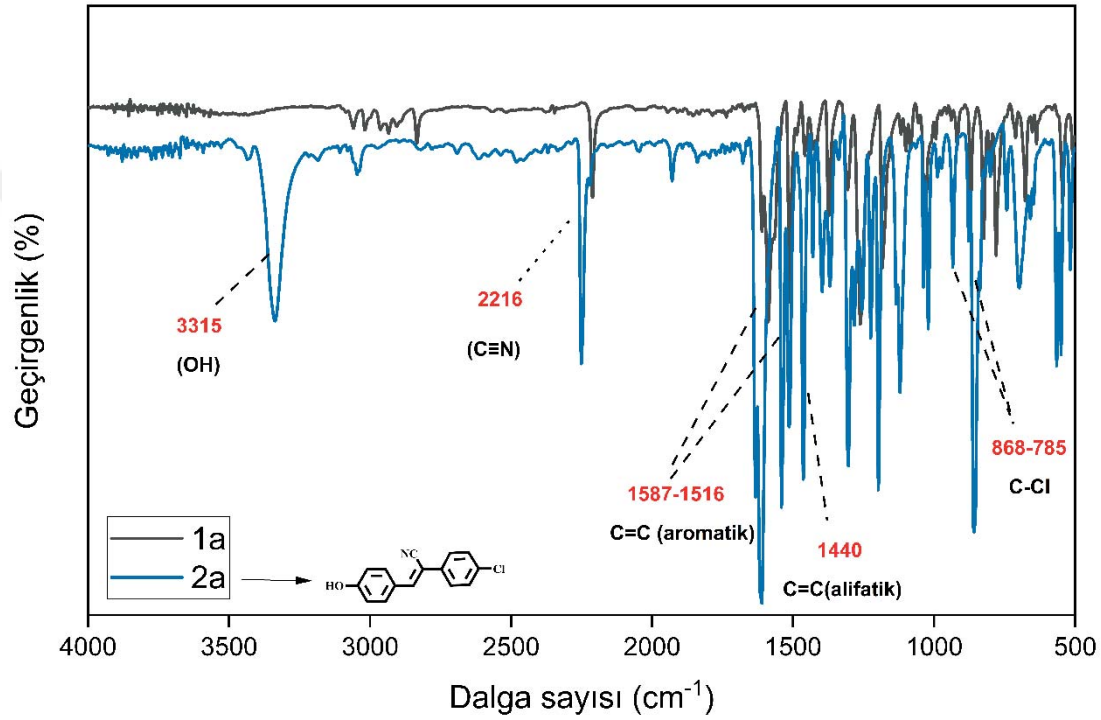


Şekil 4.24. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

4.2. 4-Hidroksi Sübstitüe Fenil Akrilonitril Türevlerinin 2(a-h) Spektral Analizi

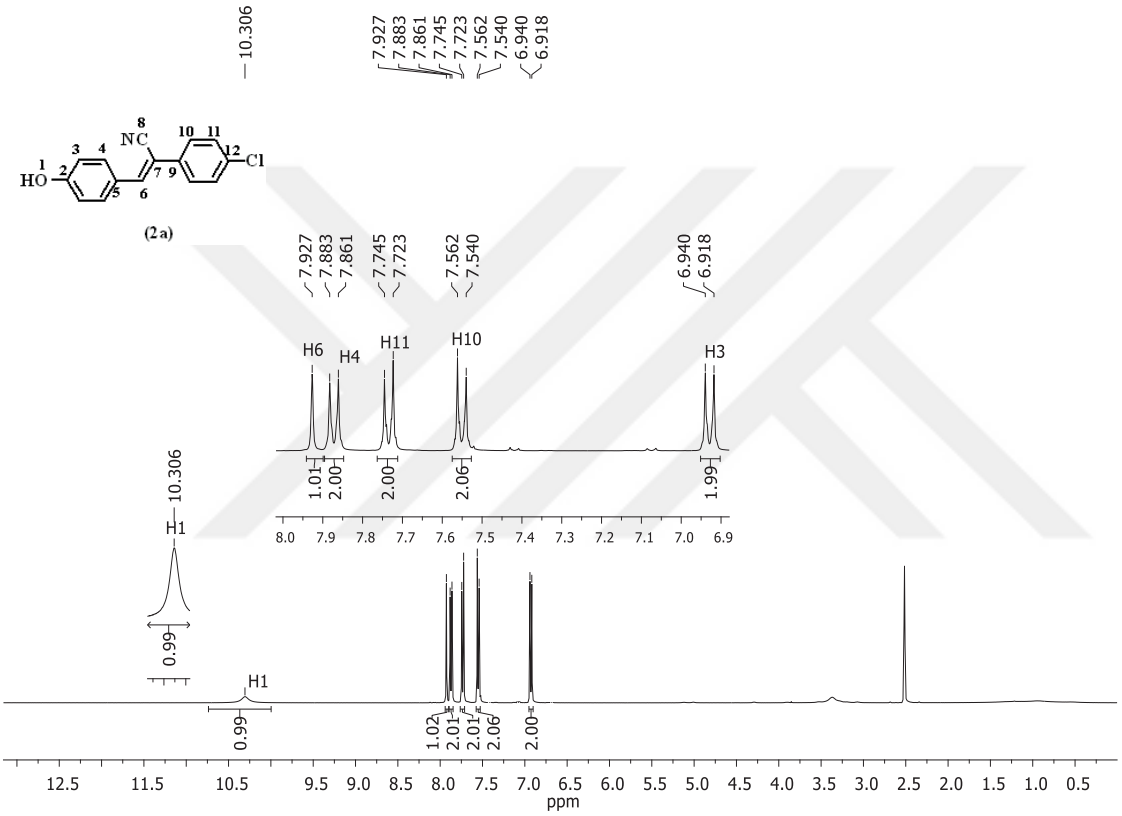
4.2.1. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2a)'nın sentezi ile ilgili bulgular

(2a) bileşiğinin Şekil 4.25'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3315 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2216 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1587-1516 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1440 cm^{-1}'de, C-Cl gerilme titreşimleri 868-785 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



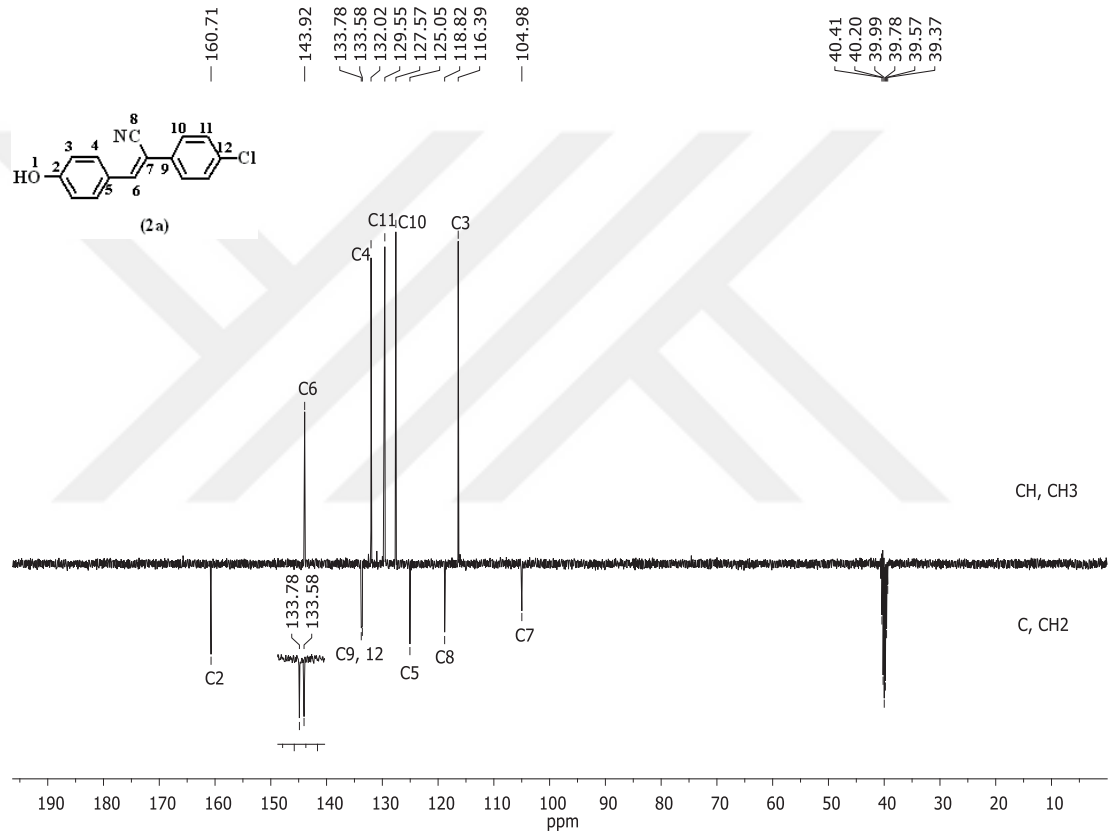
Şekil 4.25. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2a) bileşiğinin Şekil 4.26'daki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,32 (s, OH,1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,93 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,87 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,55 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,73 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,93 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3.90 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının molekülde proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.26. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

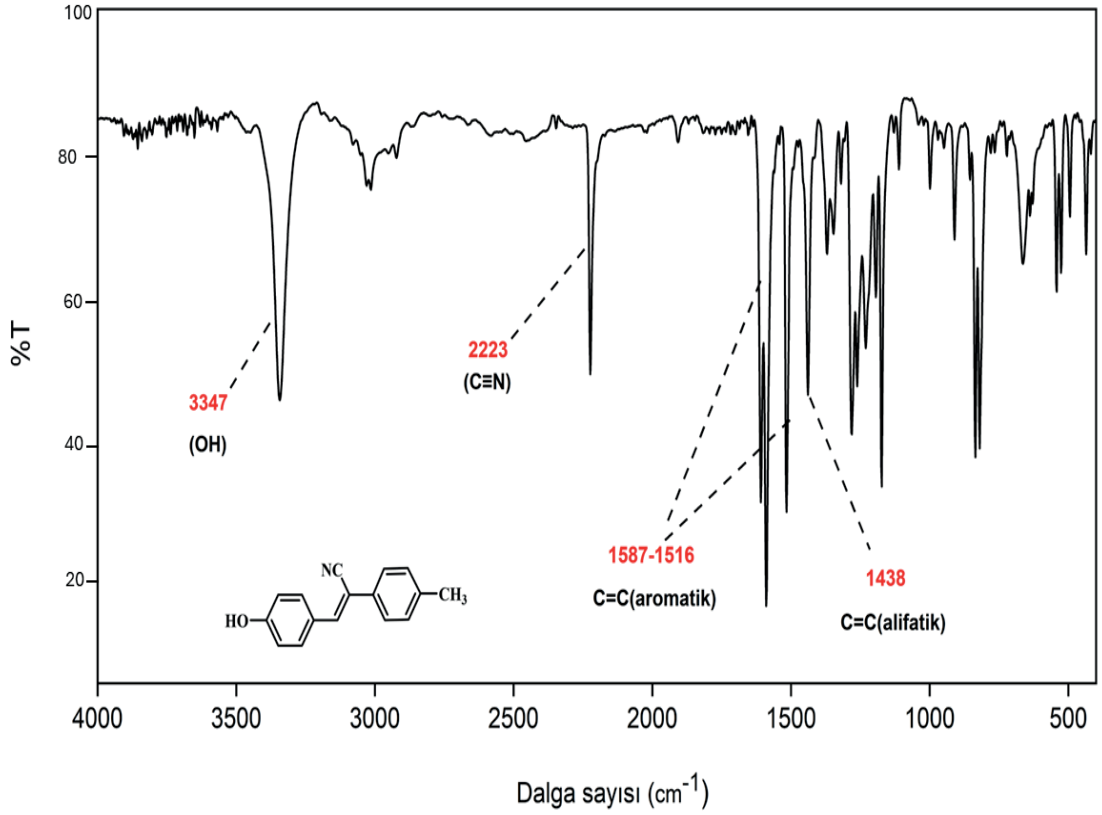
(2a) bileşiğinin Şekil 4.27'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,71 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 118,25 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 104,98 ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu C12 karbonu 133,78 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,92 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,39 (C3), 132,02 (C4) ve 125,05 (C5) ppm'de, klor atomun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 133,58 (C9), 127,57 (C10) ve 129,55 (C11) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-klorofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1a)**'nın metoksi karbonuna ait pikin 55,47 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. 2-(4-klorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2a)**'nın ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

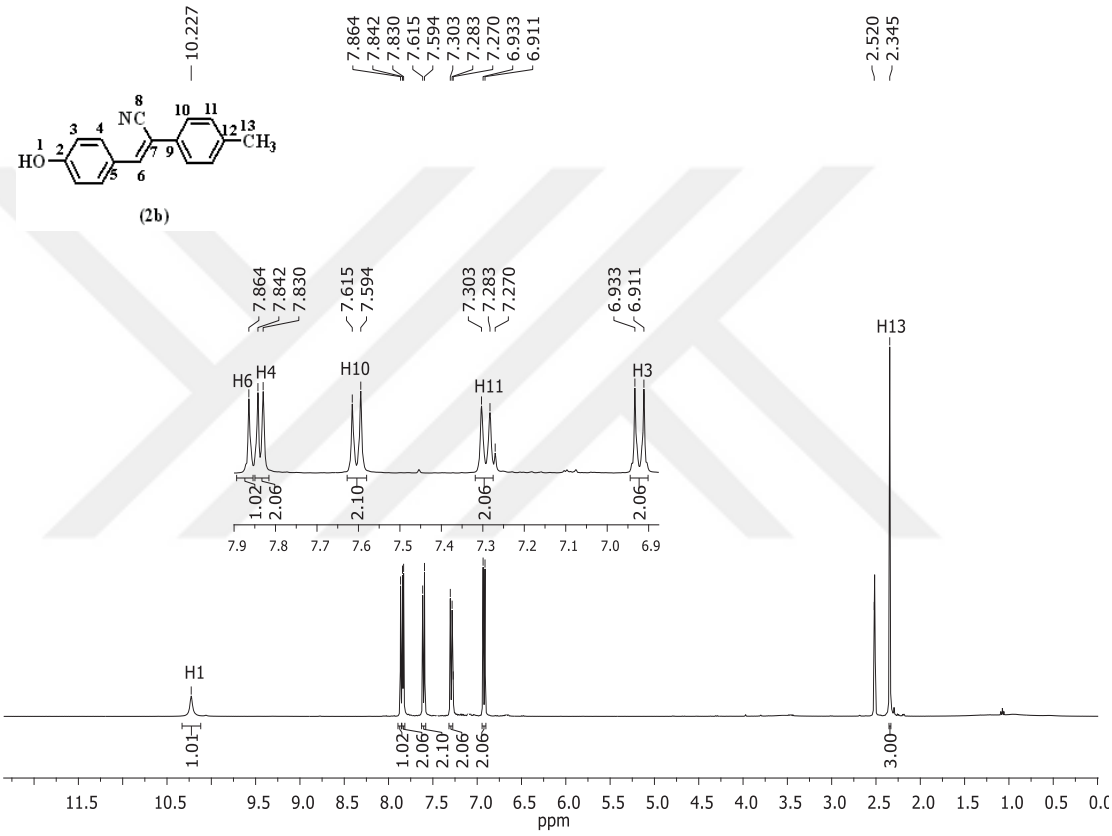
4.2.2. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2b)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2b) bileşiğinin Şekil 4.28'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik -OH gerilme titreşimine ait pik 3347 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2223 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1587-1516 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1438 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



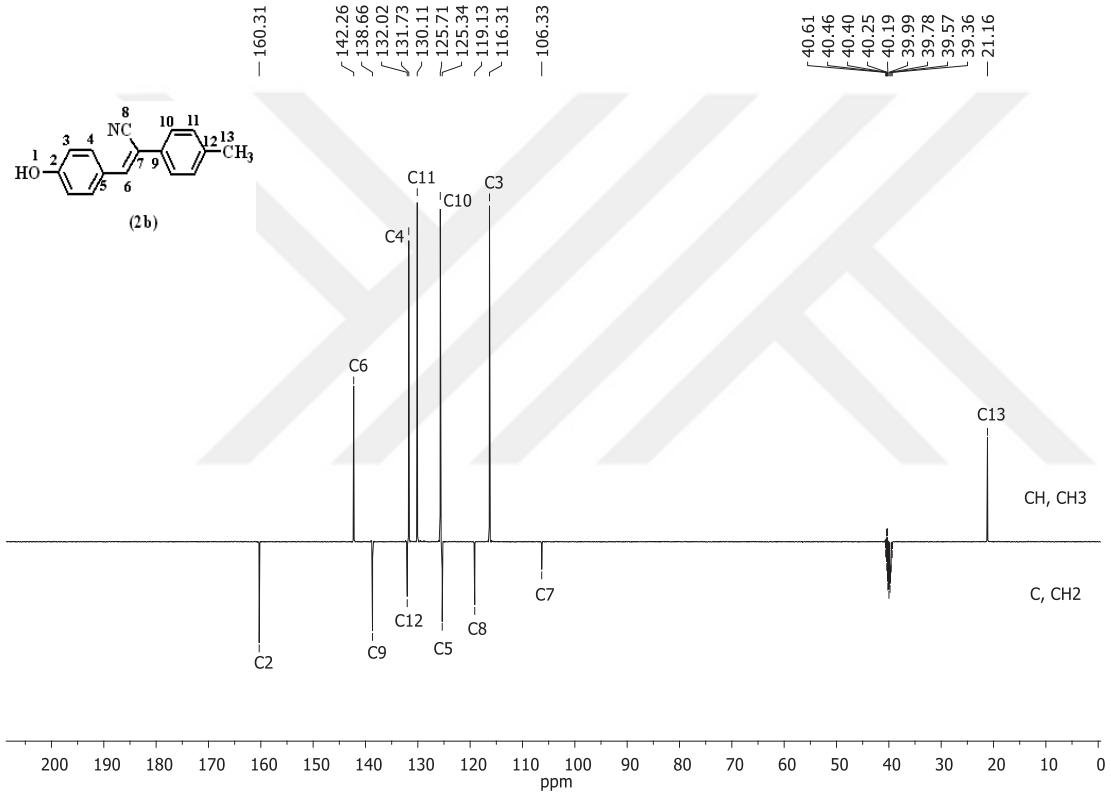
Şekil 4.28. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2b) bileşiğinin Şekil 4.29'daki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,23 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,92 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,83 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C13 metil protonları 2,34 (s, 3H) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,60 (d, J=8,4 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,29 (d, J= 8,0 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna komşu olefinik C6 protonu 7,86 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)'**nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3.90 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.29. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

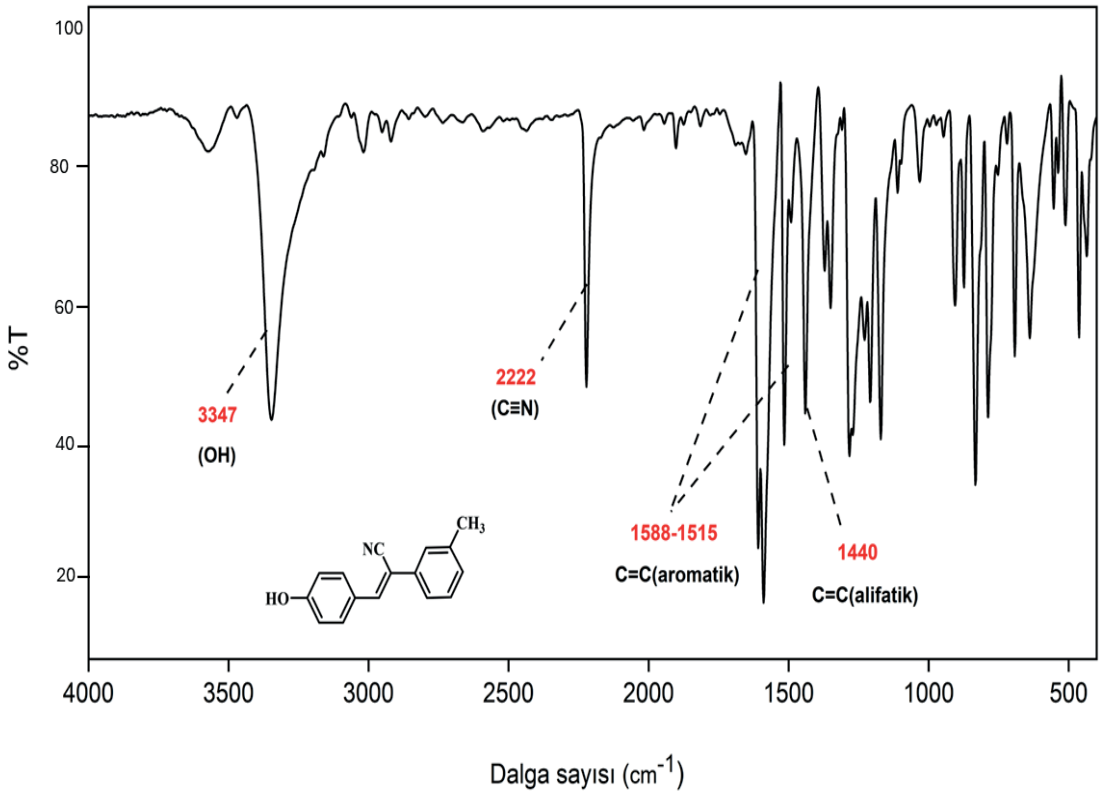
(2b) bileşiğinin Şekil 4.30'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,31 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 119,13 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 106,33 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 142,26 ppm'de metil karbonu C13 21,16 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 132,02 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,31 (C3), 131,73 (C4) ve 125,34 (C5) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 138,66 (C9), 125,71 (C10) ve 130,11 (C11) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1b)**'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,44 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

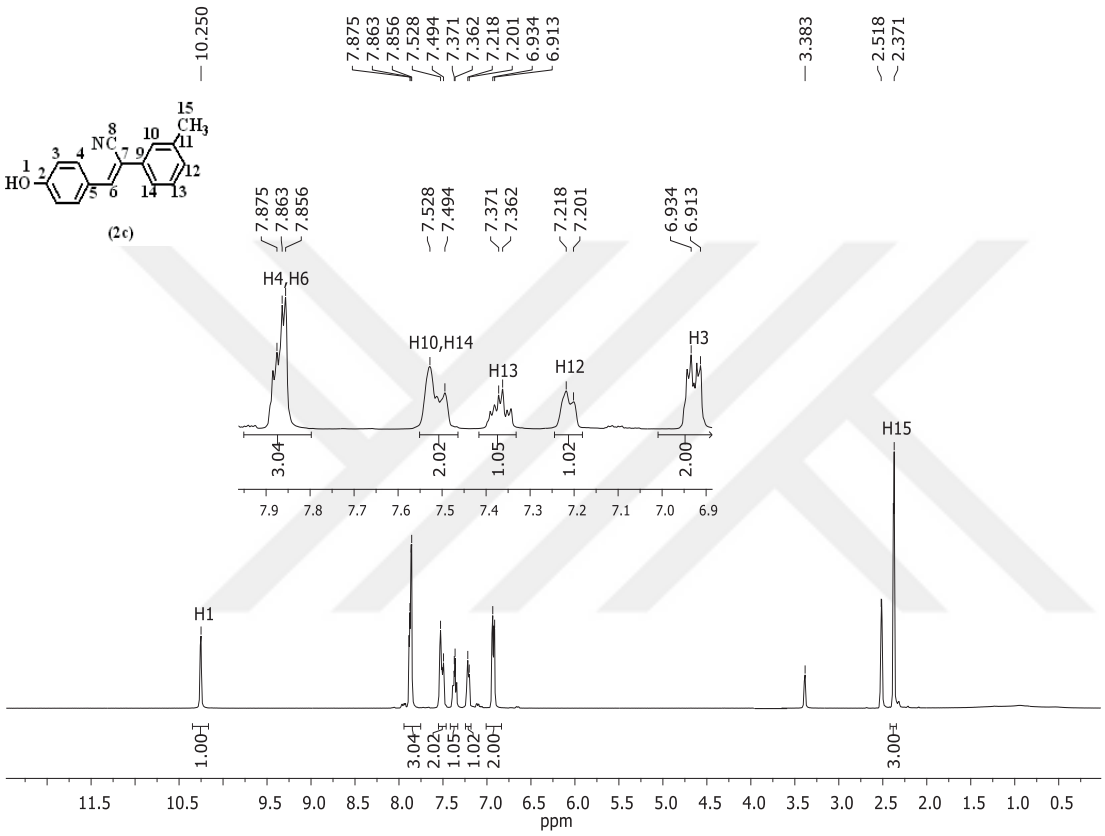
4.2.3. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2c)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2c) bileşiğinin Şekil 4.31'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik -OH gerilme titreşimine ait pik 3347 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2222 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1588-1515 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1440 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



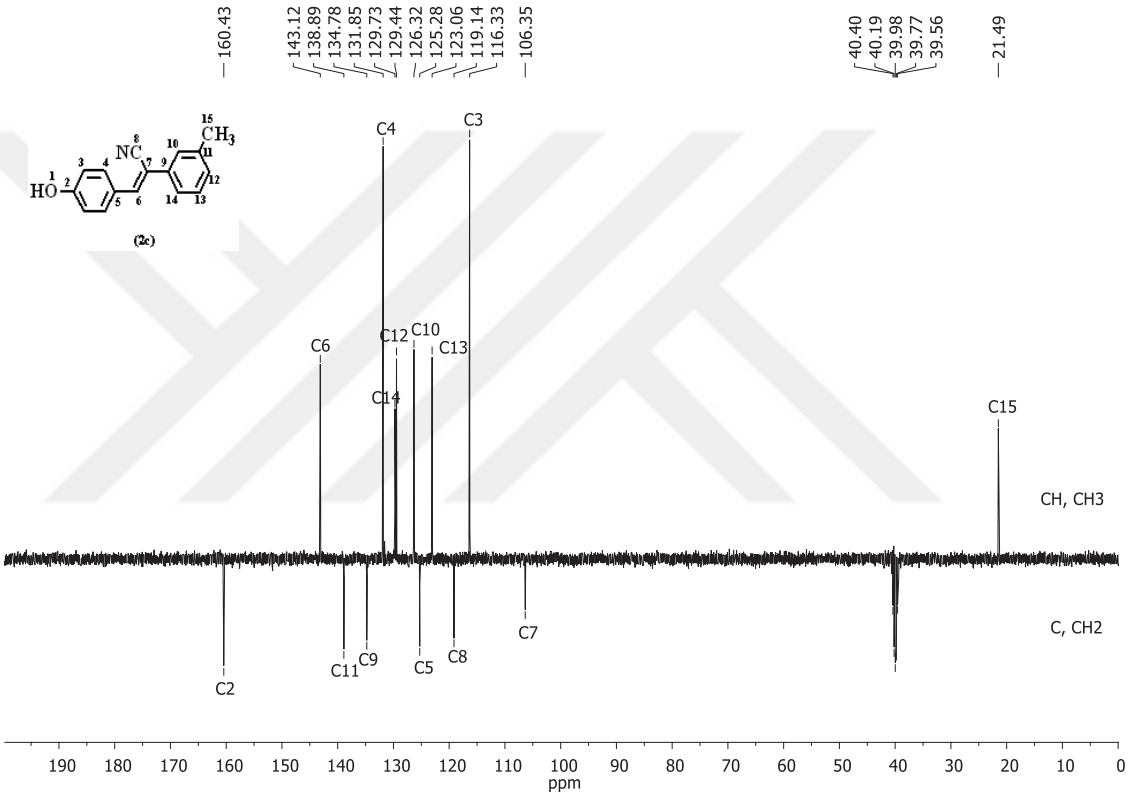
Şekil 4.31. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2c) bileşiğinin Şekil 4.32'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksi protonu 10,25 (s, OH, 1H) ppm'de, C3 protonları 6,92 (d, 2H) ppm'de, C4 protonları ve olefinik C6 protonları 7,87-7,85 (m, 3H) ppm'de, C15 metil protonları 2,37 (s, 3H), metil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 ve C14 protonları 7,53-7,49 (m, 2H) ppm'de, C13 protonu 7,36 (1H) ppm'de, C12 protonu 7,20 (1H) ppm'de ve rezonansa gelmiştir. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(1c)'**nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3.81 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.32. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

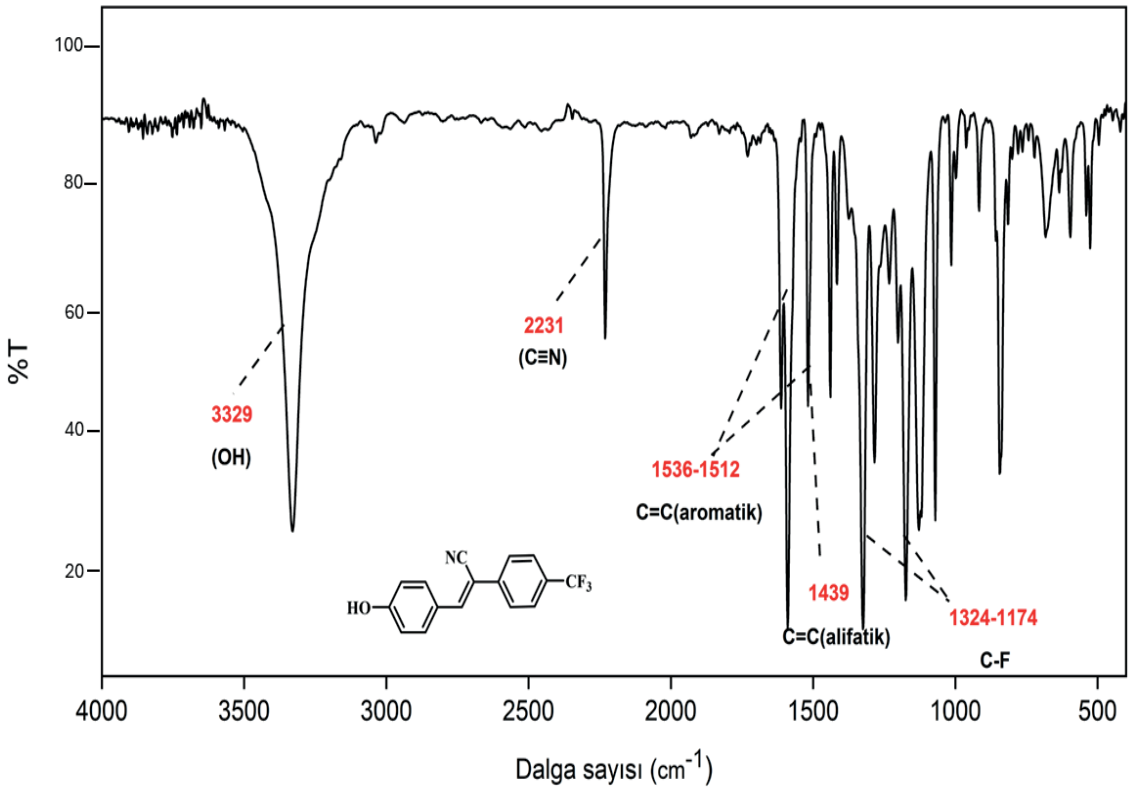
(2c) bileşiğinin Şekil 4.33'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,43 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 119,14 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 106,35 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,12 ppm'de metil karbonu C15 21,49 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C11 karbonu 138,89 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,33 (C3), 131,85 (C4) ve 125,28 (C5) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 134,78 (C9), 129,73 (C10) ve 129,44 (C12), 123,06 (C13), 126,32 (C14) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-metilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1c)**'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,63 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerin bazılarında kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

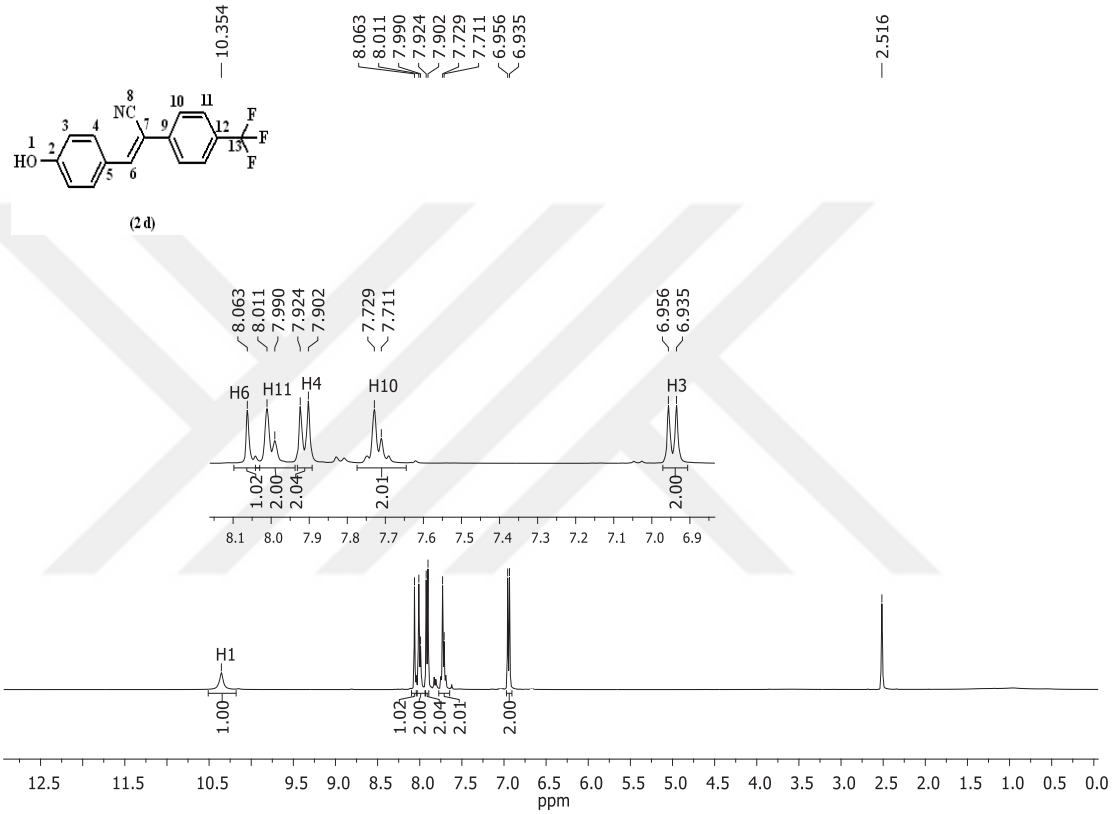
4.2.4. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2d)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2d) bileşiğinin Şekil 4.34'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3329 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2231 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1536-1512 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1439 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1324-1174 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



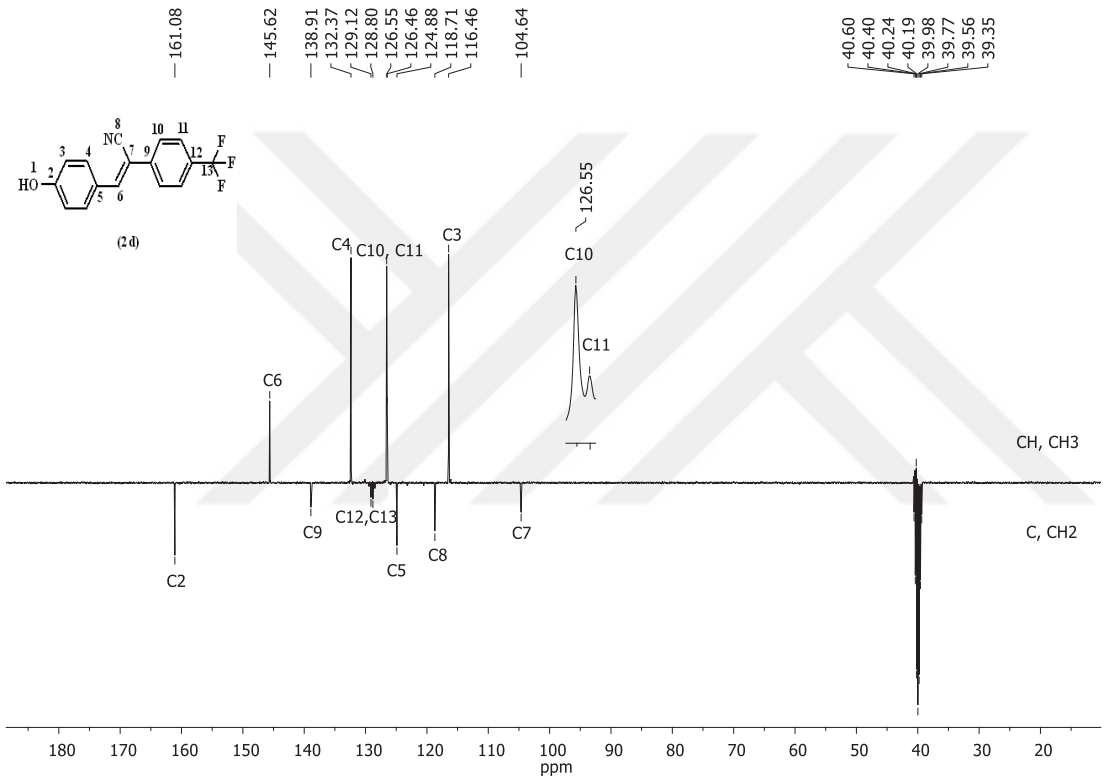
Şekil 4.34. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2d) bileşiğinin Şekil 4.35'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,35 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,94 (d, J=8,4 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,91 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, triflometil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,71 (d, J=7,8 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,99 (d, J= 8,4 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 8,06 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1d)**'nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3,92 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.35. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

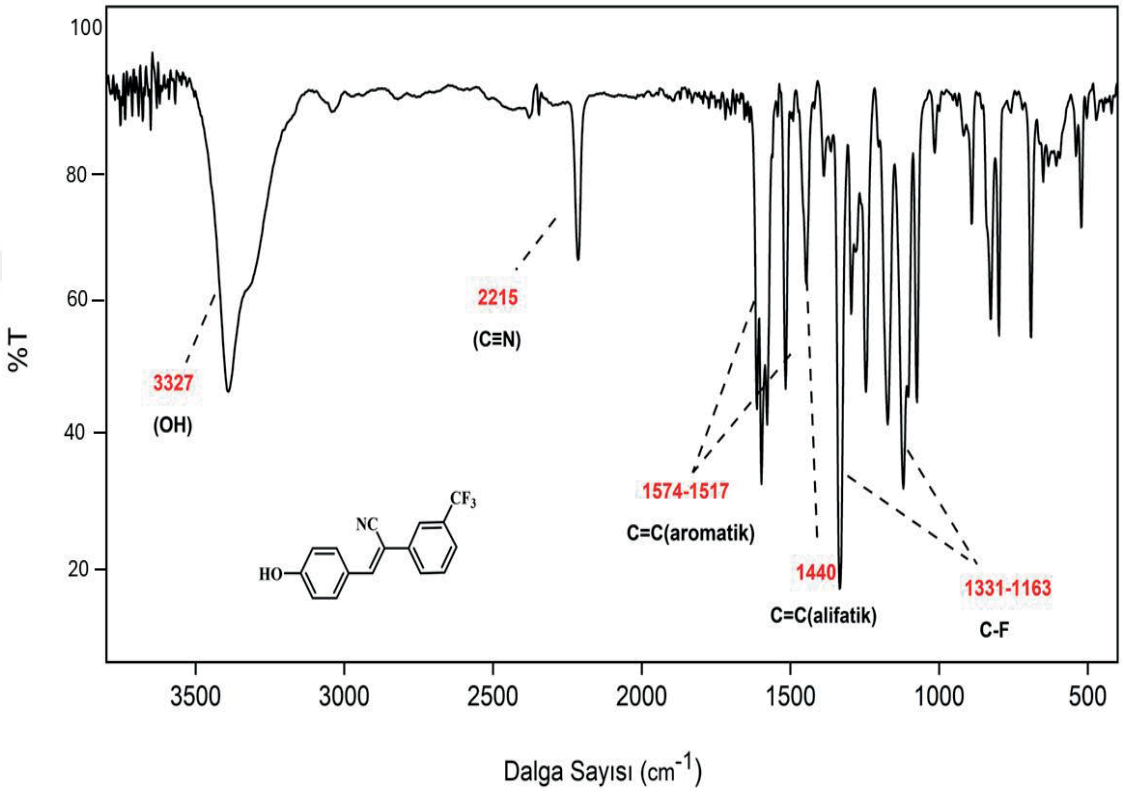
(2d) bileşiğinin Şekil 4.36'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,08 pm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 118,71 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 104,64 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 145,62 ppm'de, triflorometil karbonu C13 128,80 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 129,12 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,46 (C3), 132,37 (C4) ve 124,88 (C5) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 138,91 (C9), 126,55 (C10) ve 124,50 (C11) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca (4-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (**1d**)'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,51 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.36. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

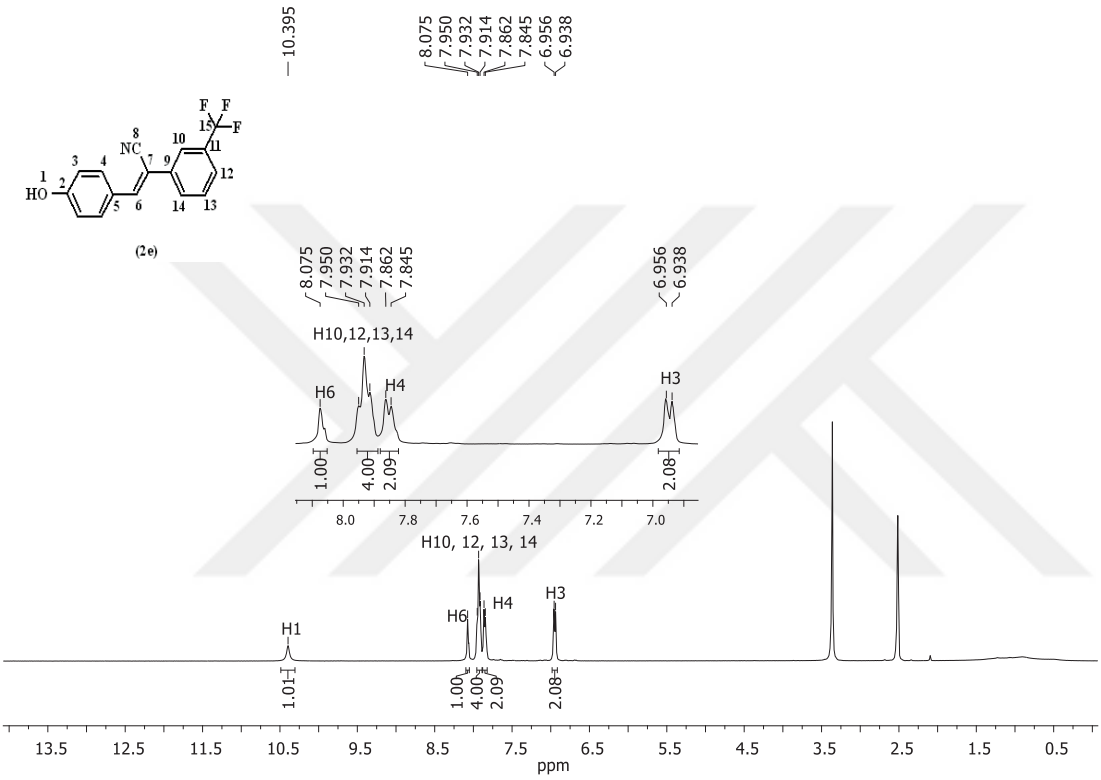
4.2.5. 2-(3-trifloromethilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2e)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2e) bileşiğinin Şekil 4.37'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3327 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2215 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1574-1517 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1439 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1331-1163 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



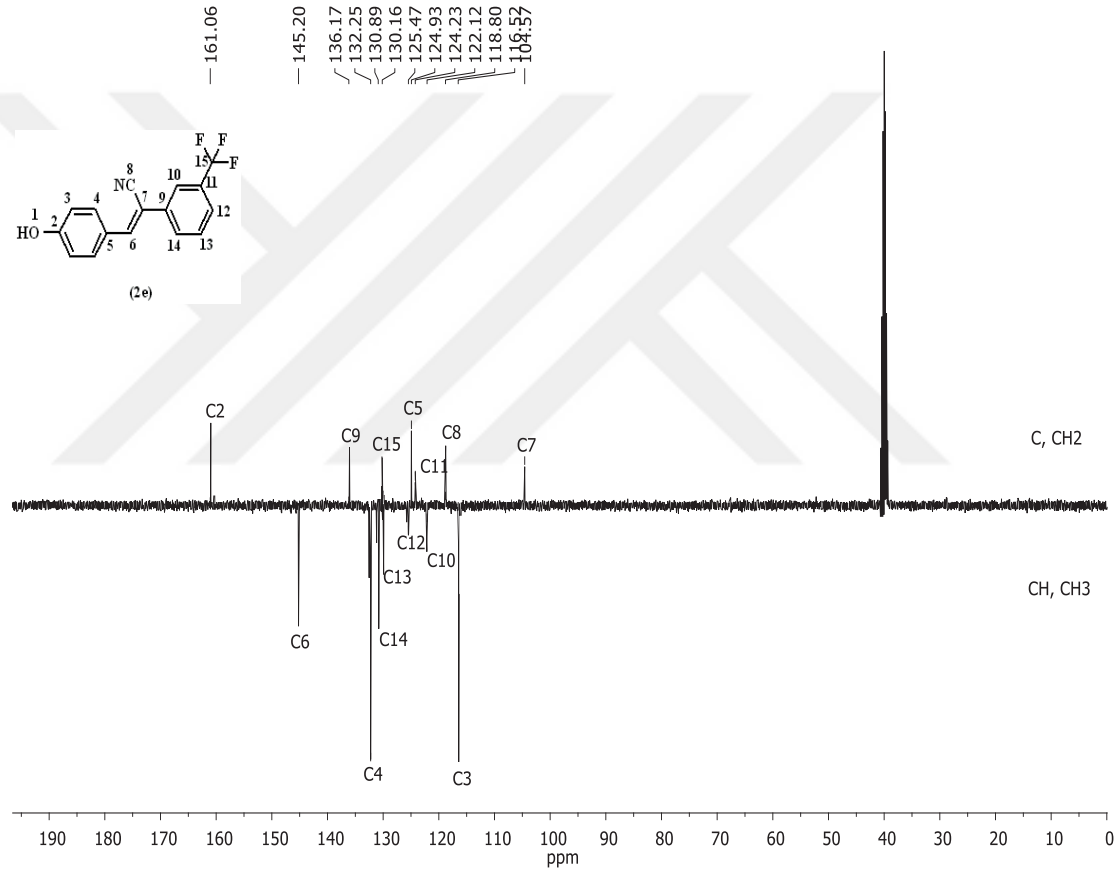
Şekil 4.37. 2-(3-trifloromethilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2e) bileşiğinin Şekil 4.38'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,40 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,94 (2H) ppm'de, C4 protonları 7,85 (2H) ppm'de, trifloromet il grubunun bağlı olduğu bağlı olduğu fenil halkasındaki C10, C12, C13 ve C14 protonları 7,95-7,91 (m, 4H) ppm'de ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 8,07 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1e)**'nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3,92 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.38. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

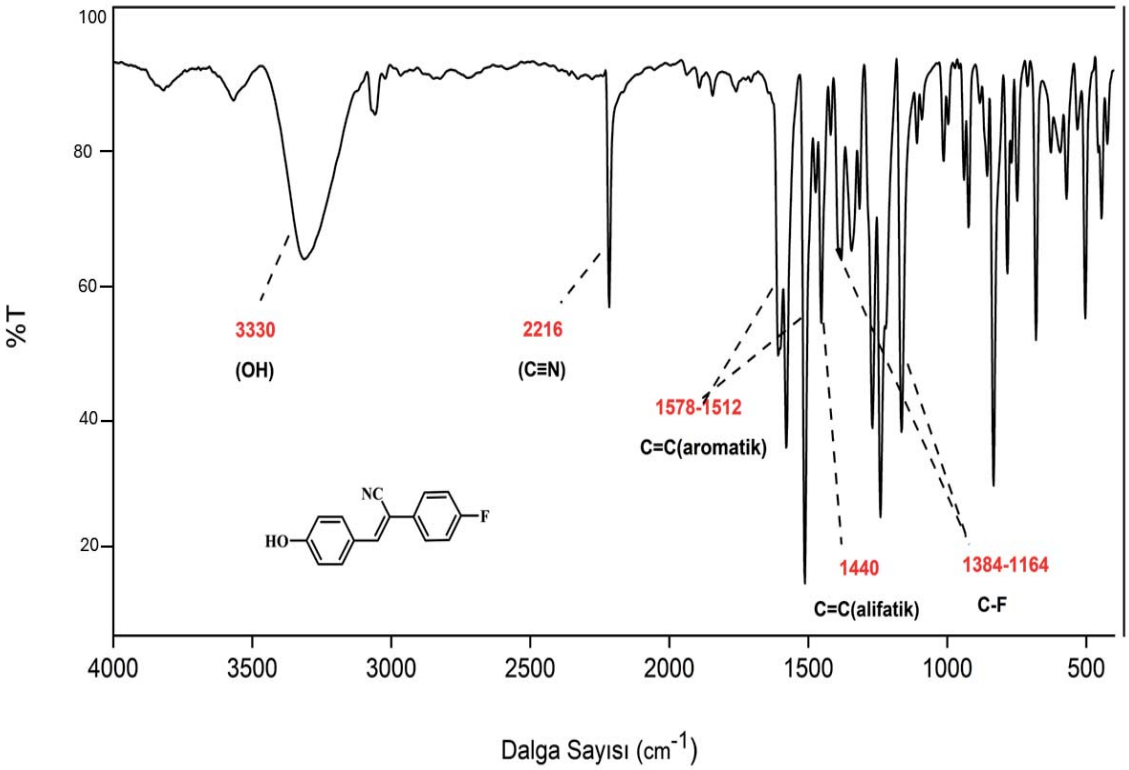
(2e) bileşiğinin Şekil 4.39'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,97 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 118,54 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 104,75 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 145,20 ppm'de, triflorometil karbonu C15 130,70 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C11 karbonu 124,36 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,43 (C3), 132,52 (C4) ve 125,01 (C5) ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 136,04 (C9), 122,23 (C10) ve 125,50 (C12), 129,91 (C13), 130,87 (C14) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-triflorometilfenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril (**1e**)'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,52 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerin bazılarında kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.39. 2-(3-triflorometilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

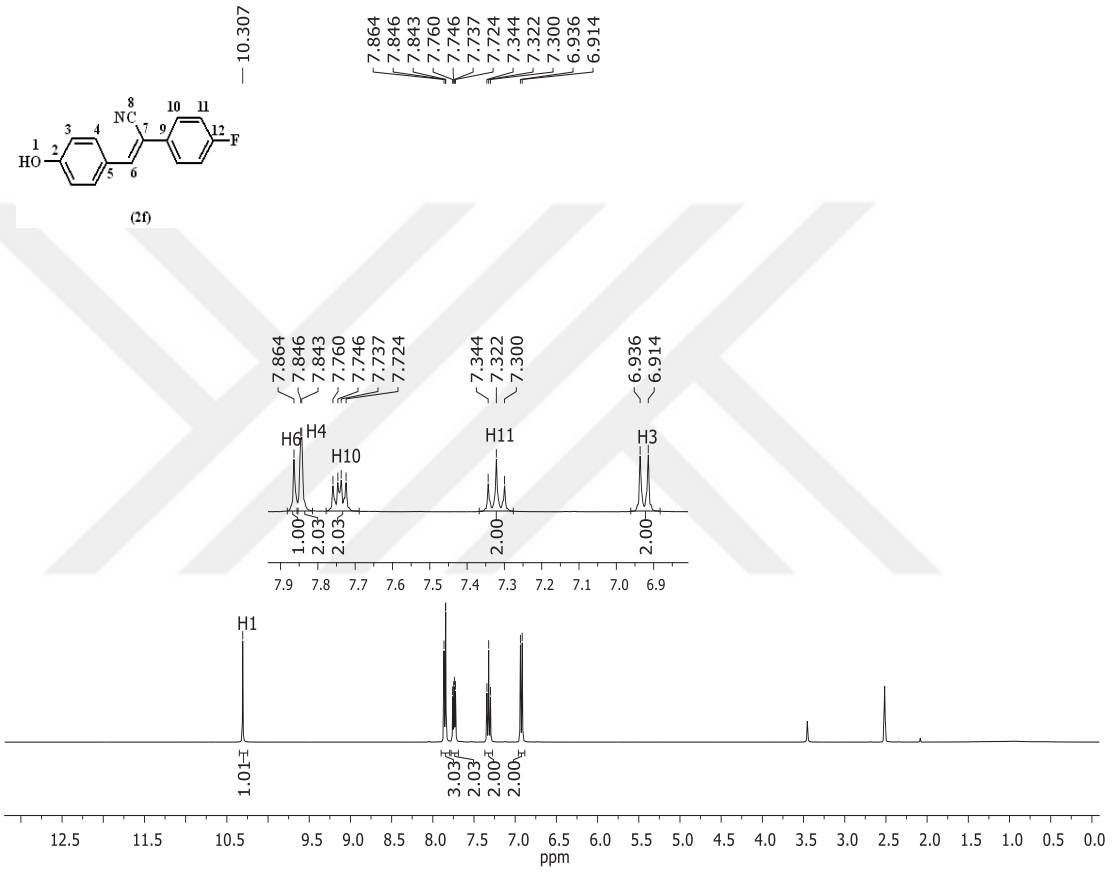
4.2.6. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2f)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2f) bileşiğinin Şekil 4.40'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3330 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2216 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1578-1512 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1440cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1384-1164 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



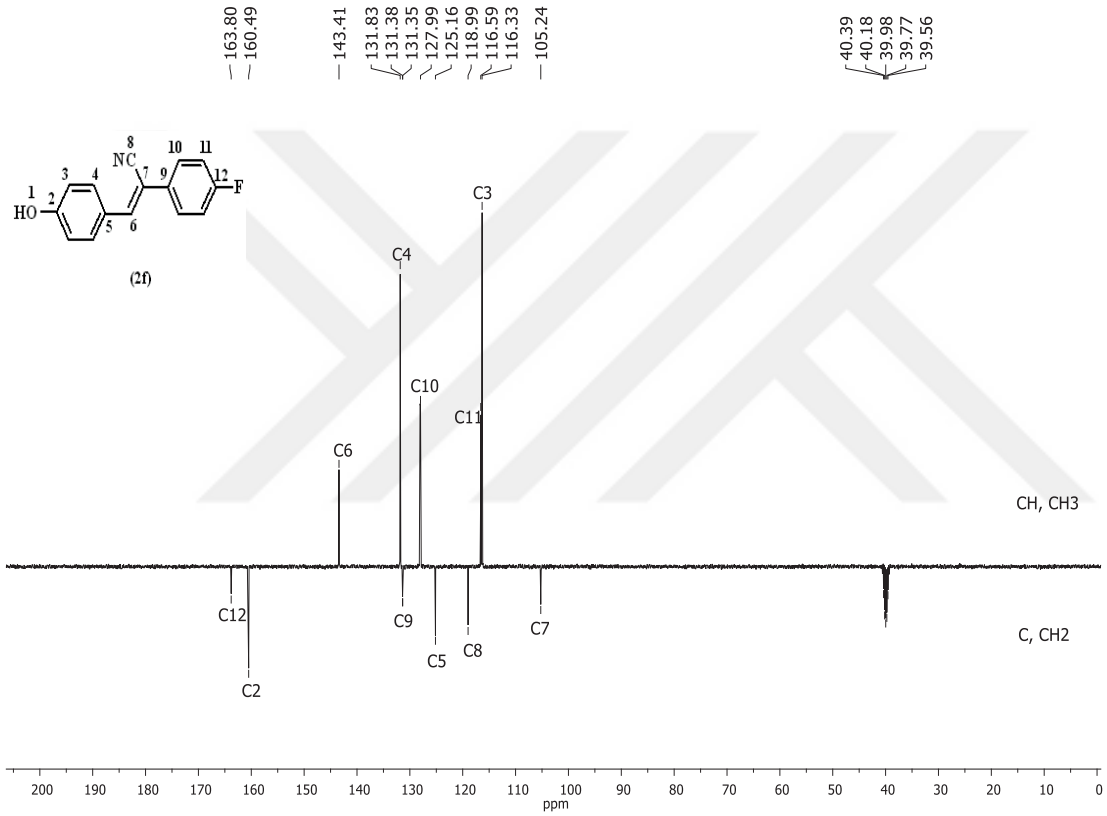
Şekil 4.40. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2f) bileşiğinin Şekil 4.41'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,31 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,92 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,84 (2H) ppm'de, flor grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 protonları 7,73 (dd, J=9,2 Hz, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, C11 protonları 7,30 (t, J= 8,8 Hz, 2H) ppm'de ve nitril grubuna komşu olefinik C6 protonu 7,86 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**' nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3,90 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.41. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

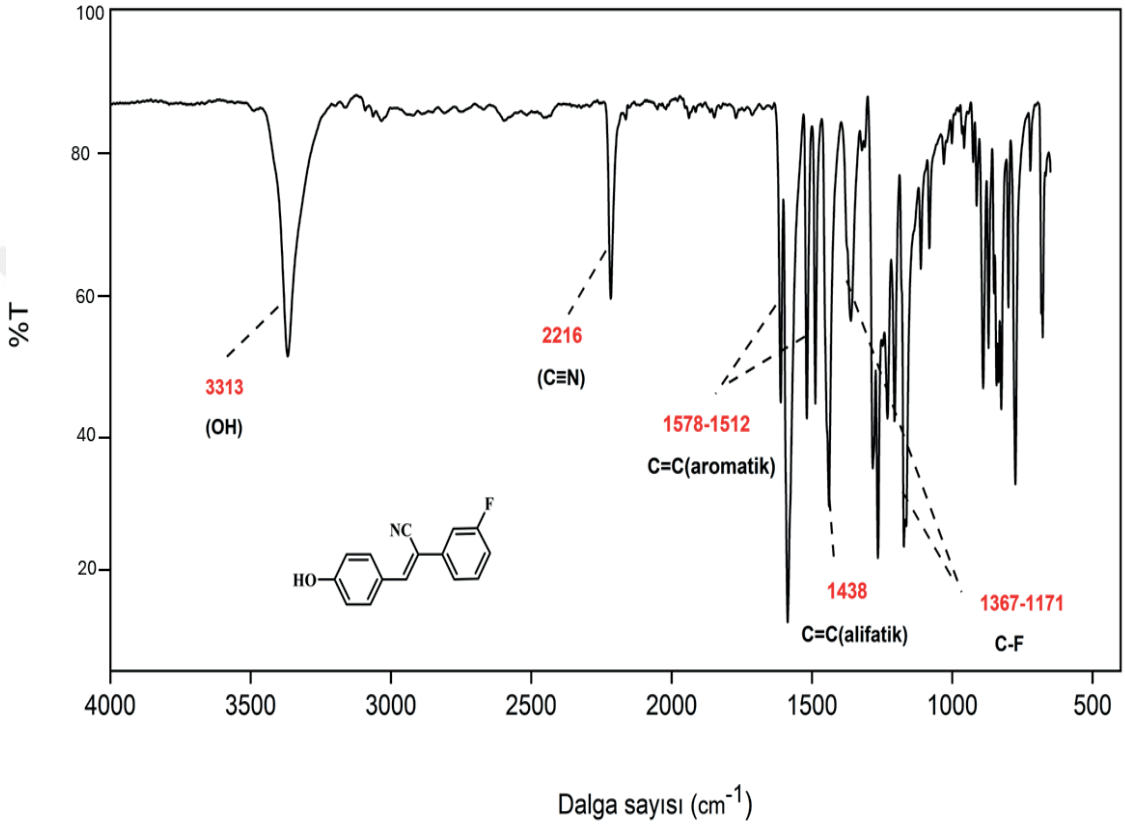
(2f) bileşiğinin Şekil 4.42'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,49 pm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 118,99 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 105,24 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,41 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C12 karbonu 163,80 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,33 (C3), 131,83 (C4) ve 125,16 (C5) ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 131,35 (C9), 127,99 (C10) ve 116,59 (C11) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1f)**'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,47 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.42. 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

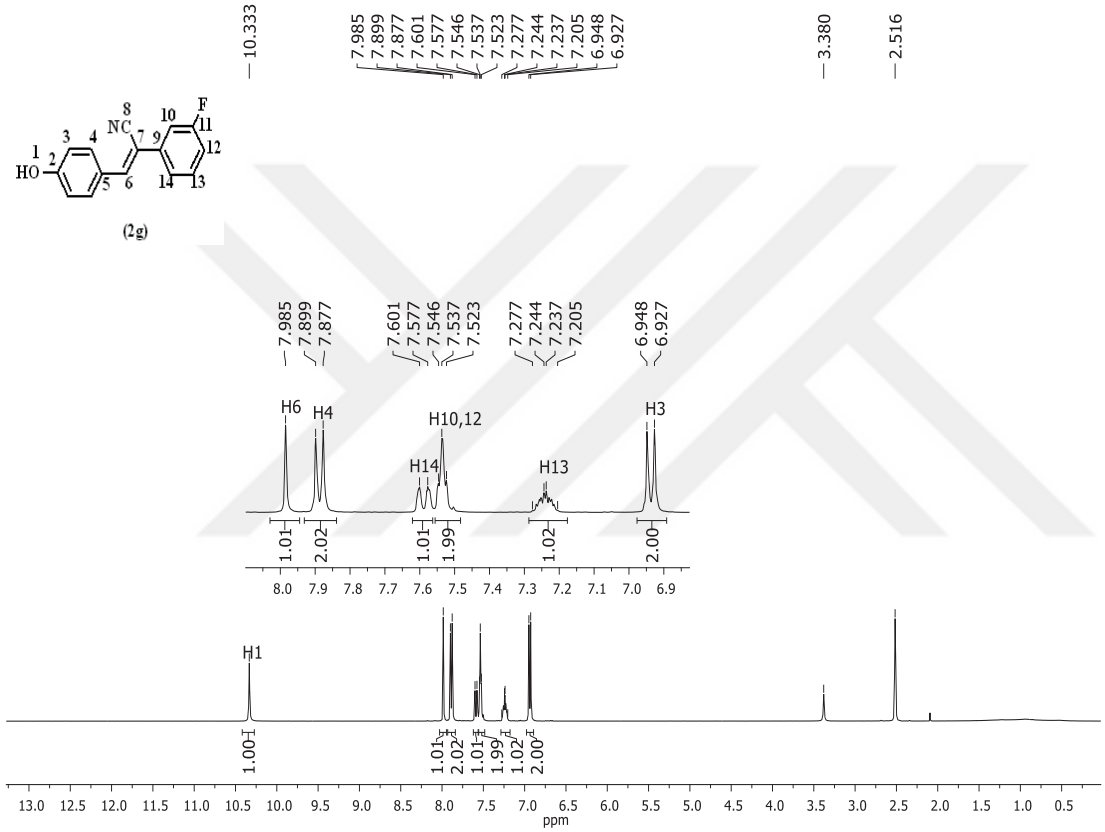
4.2.7. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2g)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2g) bileşiğinin Şekil 4.43'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3313 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2216 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1578-1512 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1438 cm^{-1}'de, C-F gerilme titreşimleri 1367-1171 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



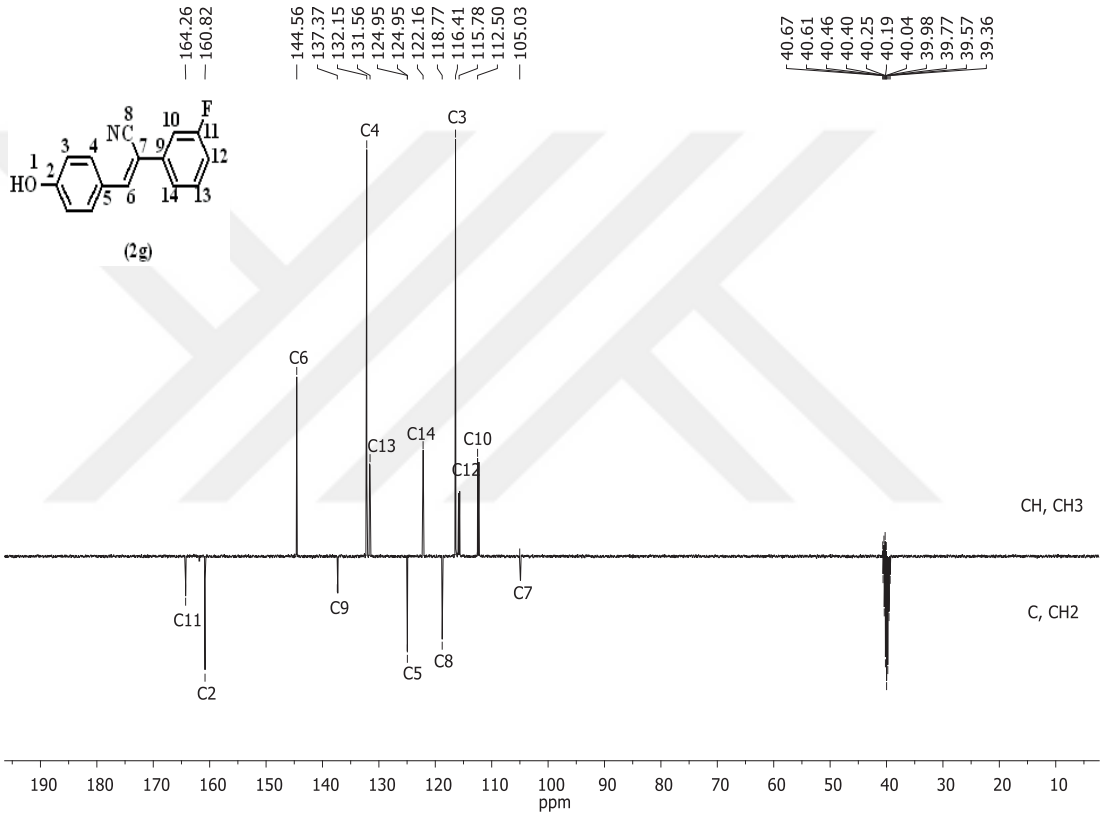
Şekil 4.43. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2g) bileşiğinin Şekil 4.44'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,33 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,94 (d, J=8,4 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,89 (d, J=8,8 Hz, 2H) ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu bağlı olduğu fenil halkasındaki C10 ve C12 protonları 7,55-7,52 (2H) ppm'de, C13 protonu 7,28-7,20 (m, 1H) ppm'de, C14 protonu 7,59 (d, J=9,6 Hz, 1H) ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 8,07 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)'**nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3,85 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.44. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

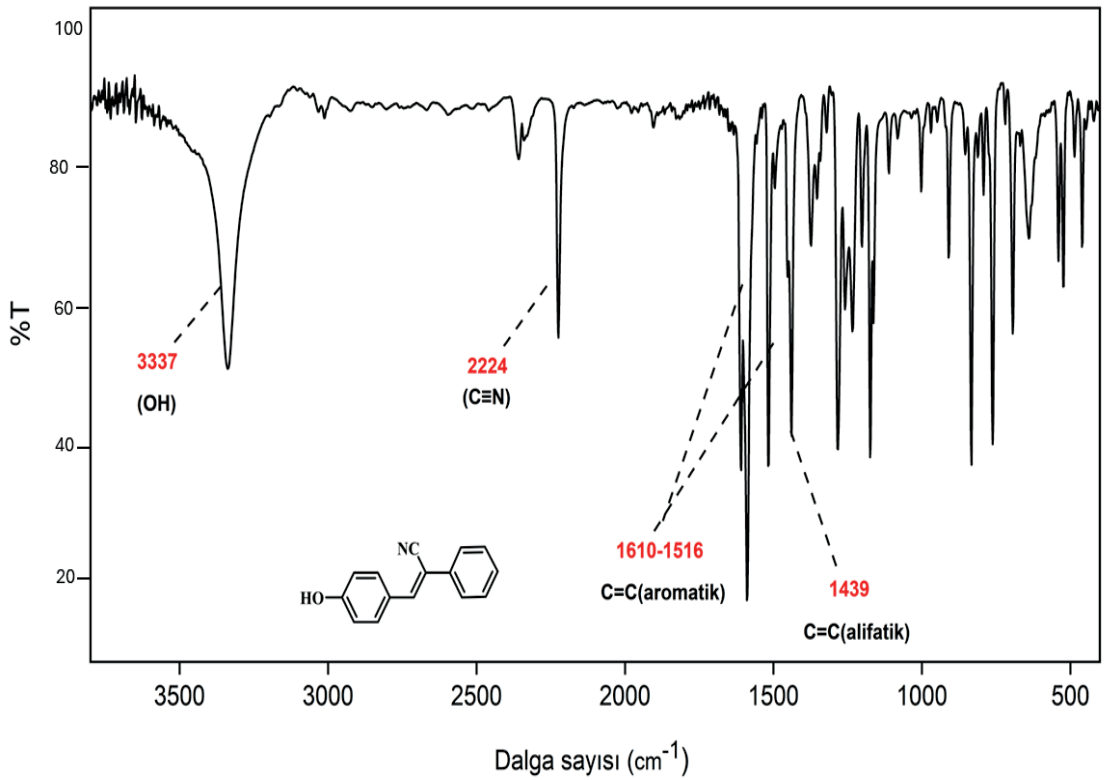
(2g) bileşiğinin Şekil 4.45'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu C2$_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 118,77 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 105,03 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 144,56 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C11 karbonu 160,82 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,33 (C3), 131,83 (C4) ve 124,95 (C5) ppm'de, flor aromunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar ise 137,37 (C9), 112,50 (C10), 164,26 (C11), 112,50 (C12), 131,56 (C13) ve124,95 (C14) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-florofenil)-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1g)**'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,52 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.45. 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d$_6$, ppm)

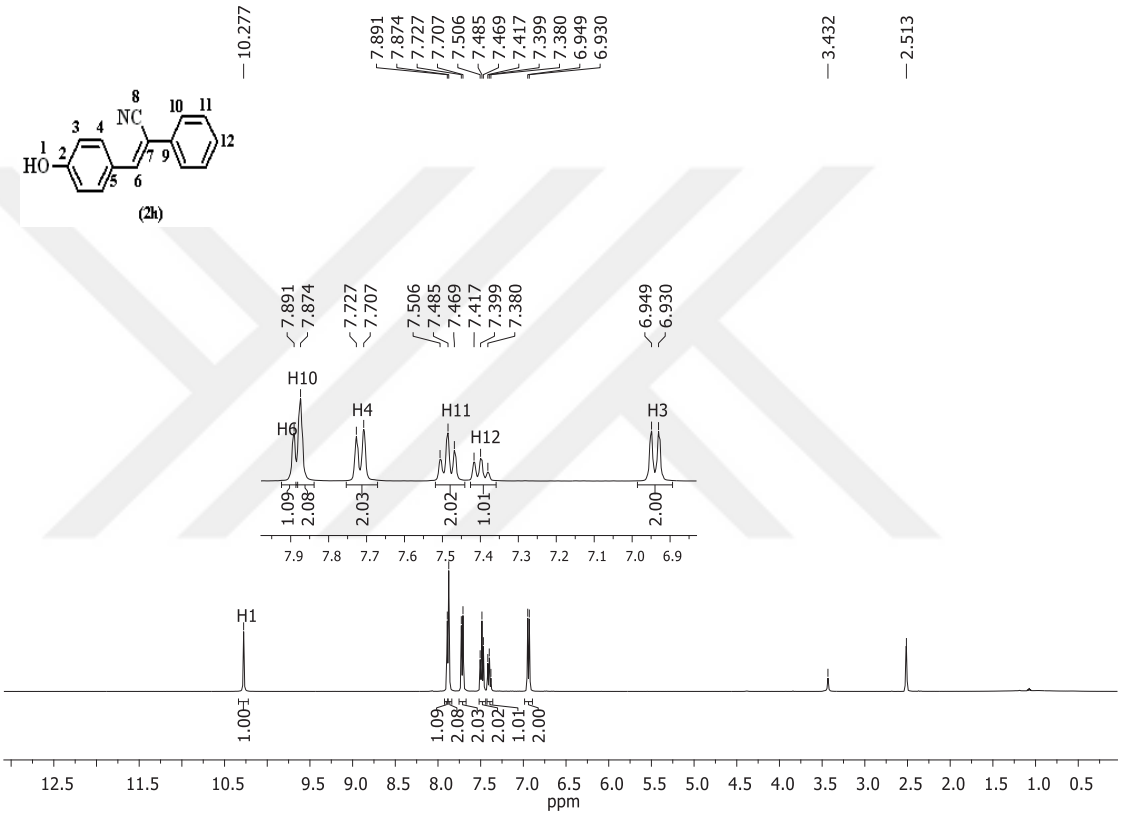
4.2.8. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (2h) 'nin sentezi ile ilgili bulgular

(2h) bileşiğinin Şekil 4.46'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik OH gerilme titreşimine ait pik 3337 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşimine ait pik 2224 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1610-1516 cm^{-1}'de, alifatik C=C gerilme titreşimleri 1439 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



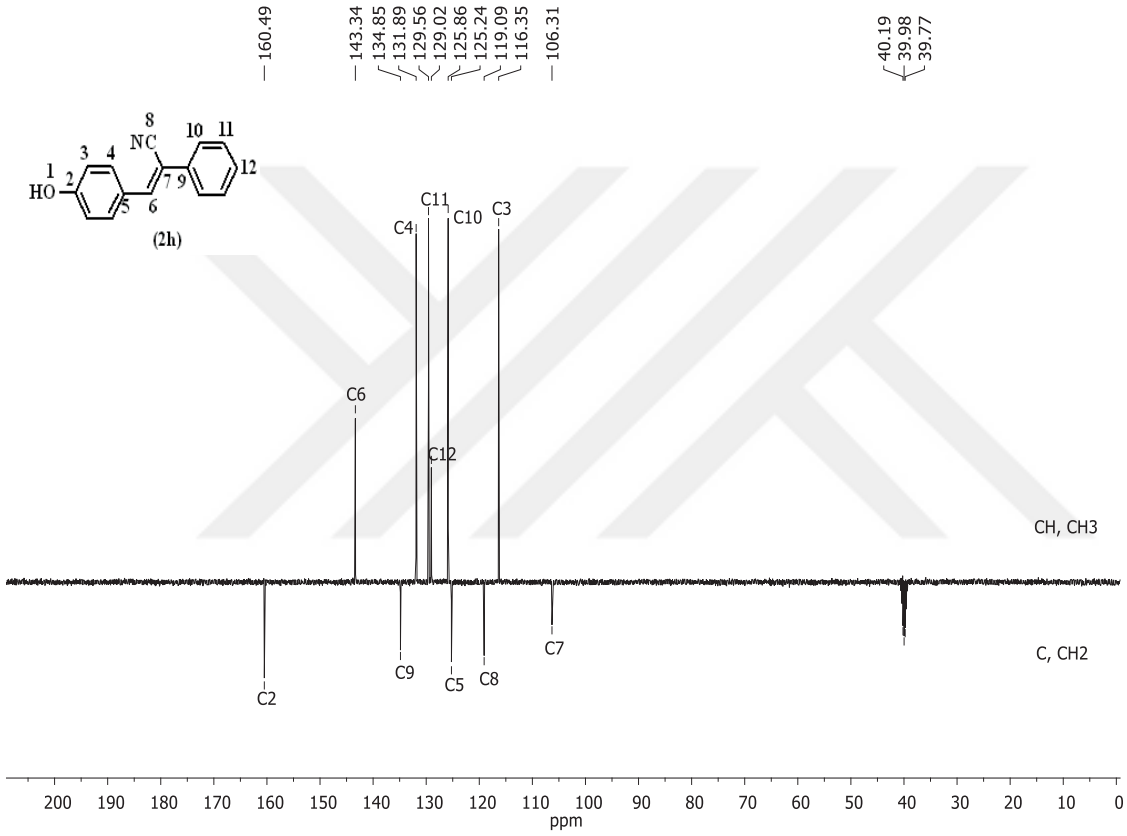
Şekil 4.46. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(2h) bileşiğinin Şekil 4.47'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil protonu 10,23 (s, OH, 1H) ppm'de, hidroksil grubunun bağlı olduğu fenil halkasındaki C3 protonları 6,94 (d, J=7,6 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,72 (d, J=8,0 Hz, 2H) ppm'de, diğer fenil halkasındaki C10 protonu 7,87 (2H), C11 protonu 7,48 (t, J=7,2 Hz, 2H), C12 protonu 7,39 (d, J=7,2 Hz, 2H), ve nitril grubuna konjuge olefinik C6 protonu 7,89 ppm'de (s, 1H) rezonansa gelmiştir. 2-fenil-3-(4-metoksifenil)-akrilonitril (**1h**)'nin metoksi protonlarına ait singlet pikin 3,84 ppm'de gözlenmemesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.47. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

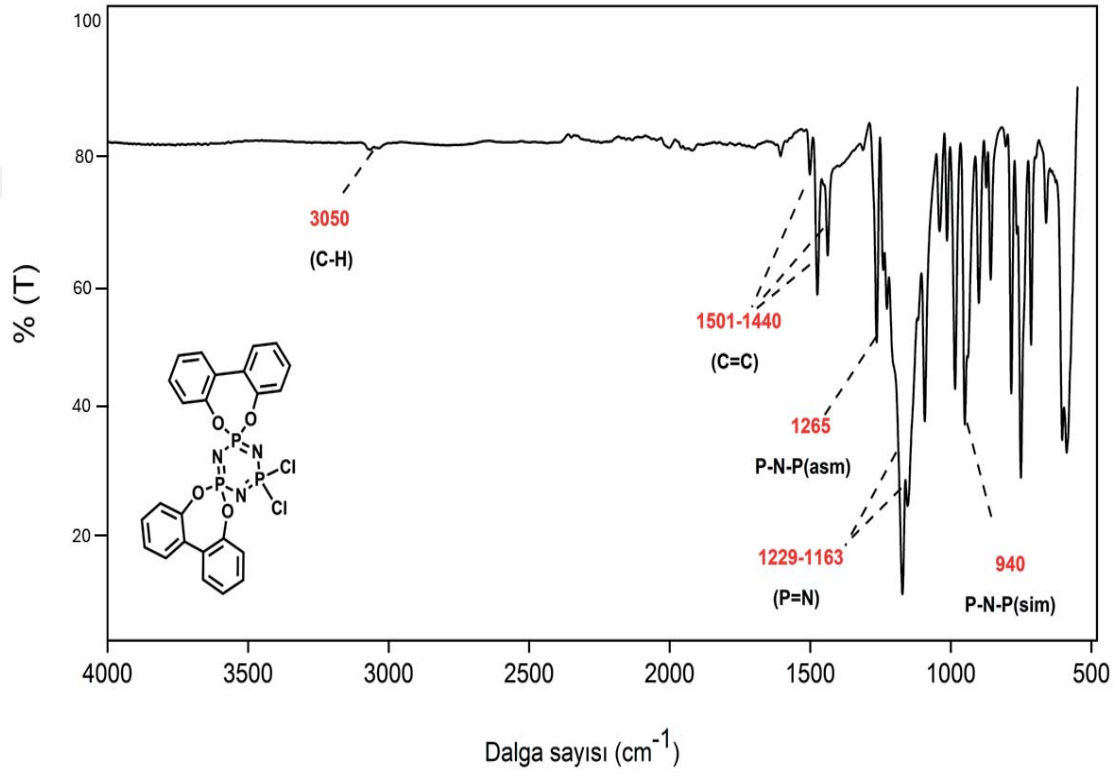
(2h) bileşiğinin Şekil 4.48'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, hidroksil grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de, nitril grubuna ait C8 karbonu 119,09 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C7 karbonu 106,31 ppm'de, nitril grubuna konjuge olefinik C6 karbonu 143,34 ppm'de rezonansa gelmiştir. Hidroksil grubunun bağlı olduğu aromatik halkaya ait karbonlar sırasıyla 116,35 (C3), 131,89 (C4) ve 125,24 (C5) ppm'de, diğer aromatik halkaya ait karbonlar ise 134,34 (C9), 125,86 (C10) ve 129,56 (C11), 129,02 (C12) ppm' de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-fenil-3-(4-metoksifenil)akrilonitril **(1h)**'nin metoksi karbonuna ait pikin 55,89 ppm'de gözlenmemesi ve oluşan üründe karbona ait piklerde azda olsa kayma gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.48. 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2h**)'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d_6, ppm)

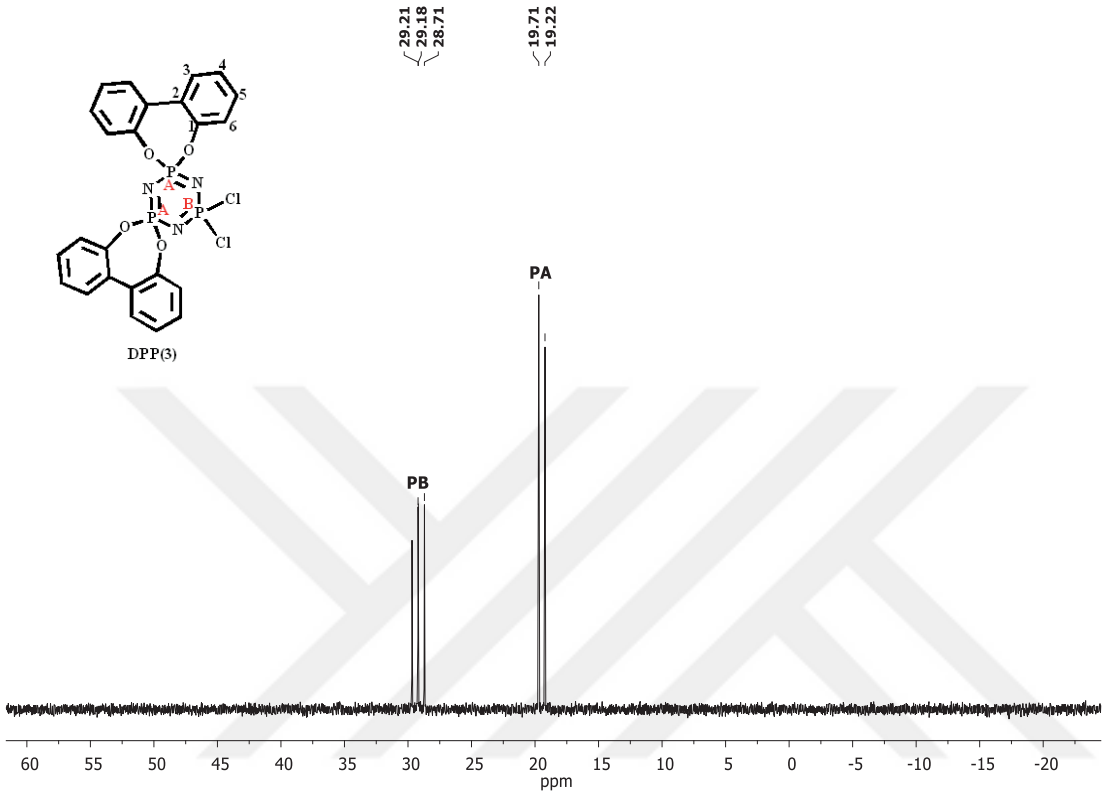
4.3. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen'in (DPP) (3) Spektral Analizi

DPP (3) bileşiğinin Şekil 4.49'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3050 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1501-1440 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1265 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1229-1163 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 940 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, **DPP** bileşiğinin sentezinde kullanılan 2,2'-bifenol bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin gözlenmemesi, 2,2'-bifenoksi yapısının fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



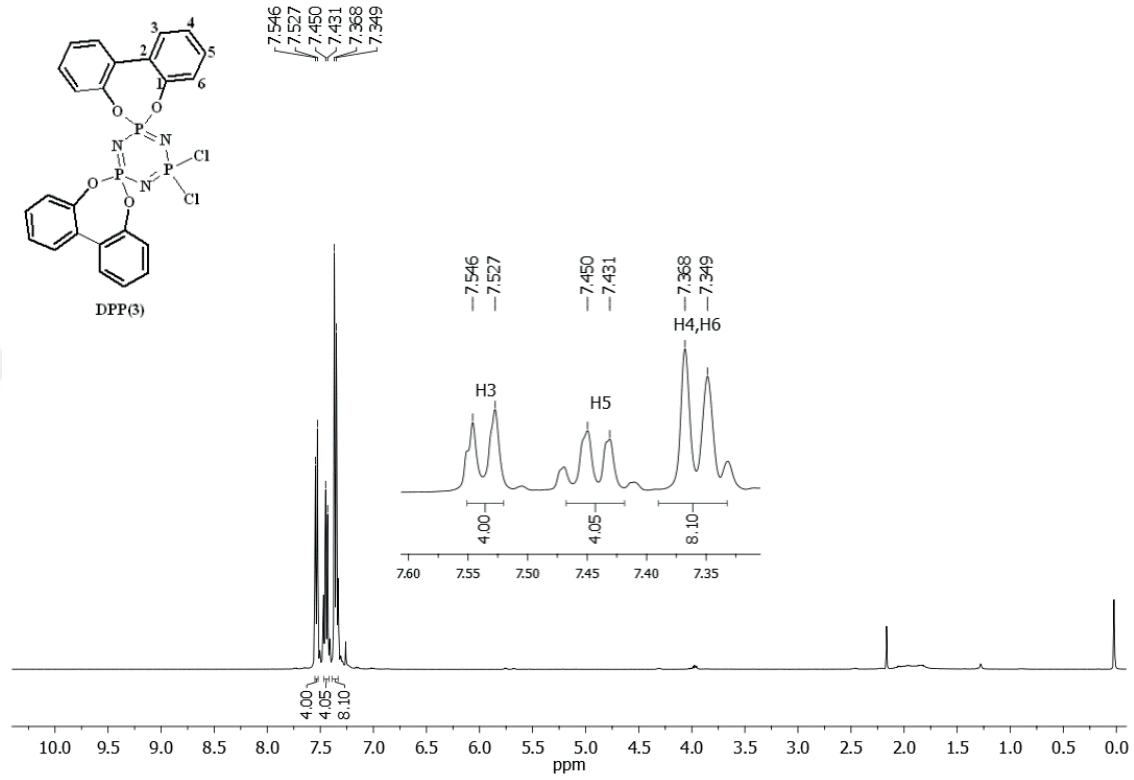
Şekil 4.49. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3)**'ün FT-IR spektrumu (KBr disk)

DPP (3) bileşiğinin Şekil 4.50'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 19,46 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 29,18 [t, 1P, PCl_2] ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrumda başka pikin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



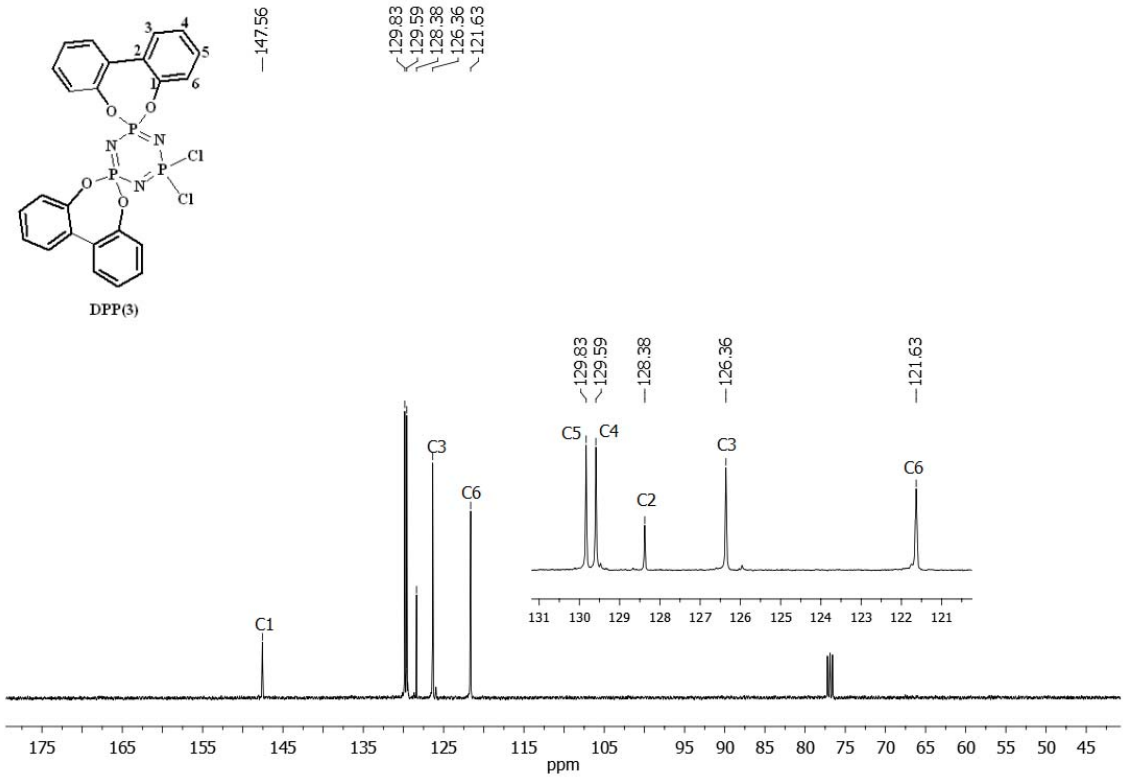
Şekil 4.50. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

DPP (3) bileşiğinin Şekil 4.51'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasına ait C4 ve C6 protonları 7,36-7,34 (8H) ppm'de, C5 protonları 7,45 (4H) ppm'de ve C3 protonları 7,53 (d, J:7,6 Hz, 4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıçtaki 2,2'-bifenol'ün OH protonuna ait herhangi bir sinyalin gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.51. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)

DPP (3) bileşiğinin Şekil 4.52'deki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasına ait C1$_{(ipso)}$ karbonu 147,56 ppm'de, C2$_{(ipso)}$ karbonu 128,38 ppm'de, C4 karbonu 129,59 ppm'de, C5 karbonu 129,83 ppm'de ve C6 karbonu 121,63 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrumda karbon sayılarıyla uyumlu sayıda piklerin gözlenmesi yapının saf olarak elde ediğini göstermektedir.

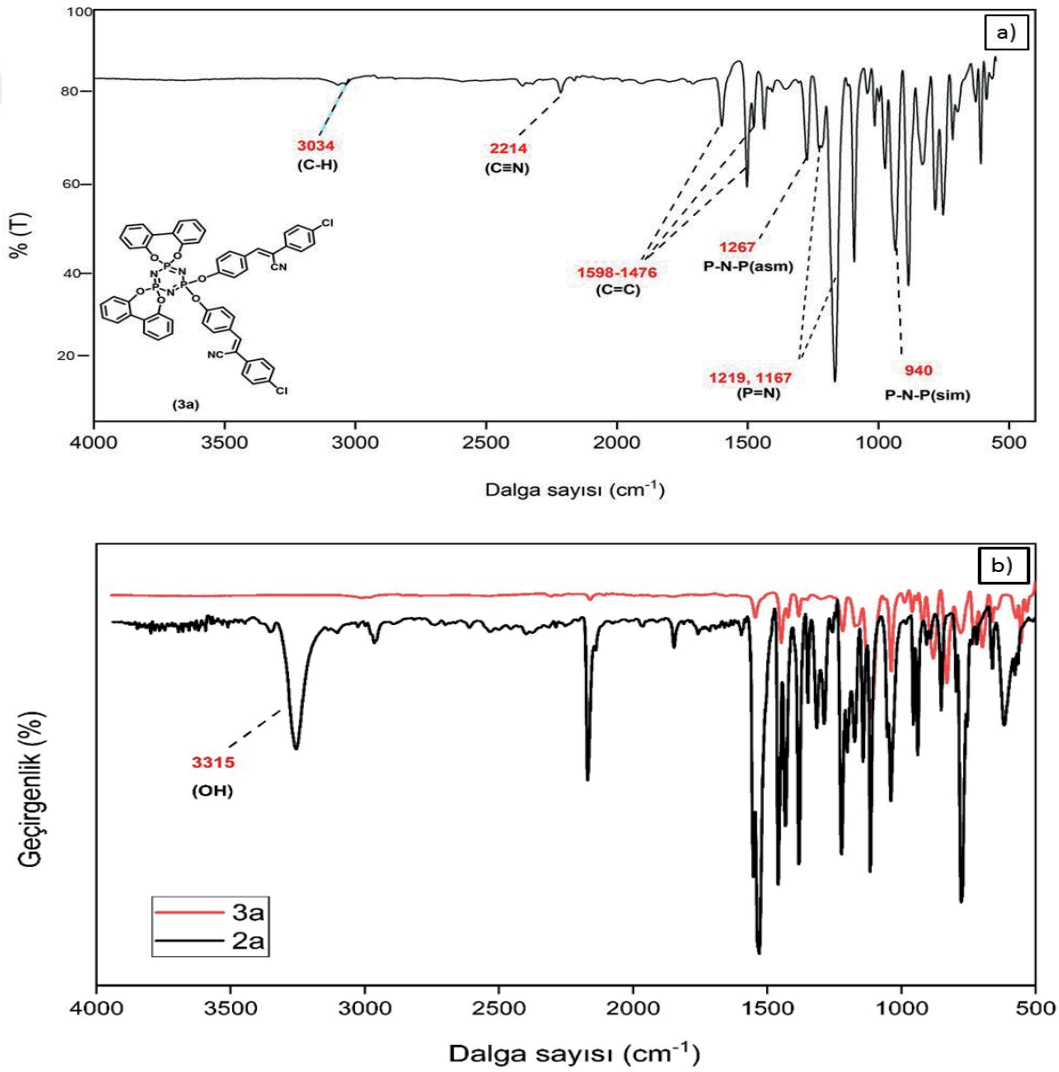


Şekil 4.52. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**)'ün ^{13}C-NMR Spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

4.4. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) Türevlerinin Spektral Analizi

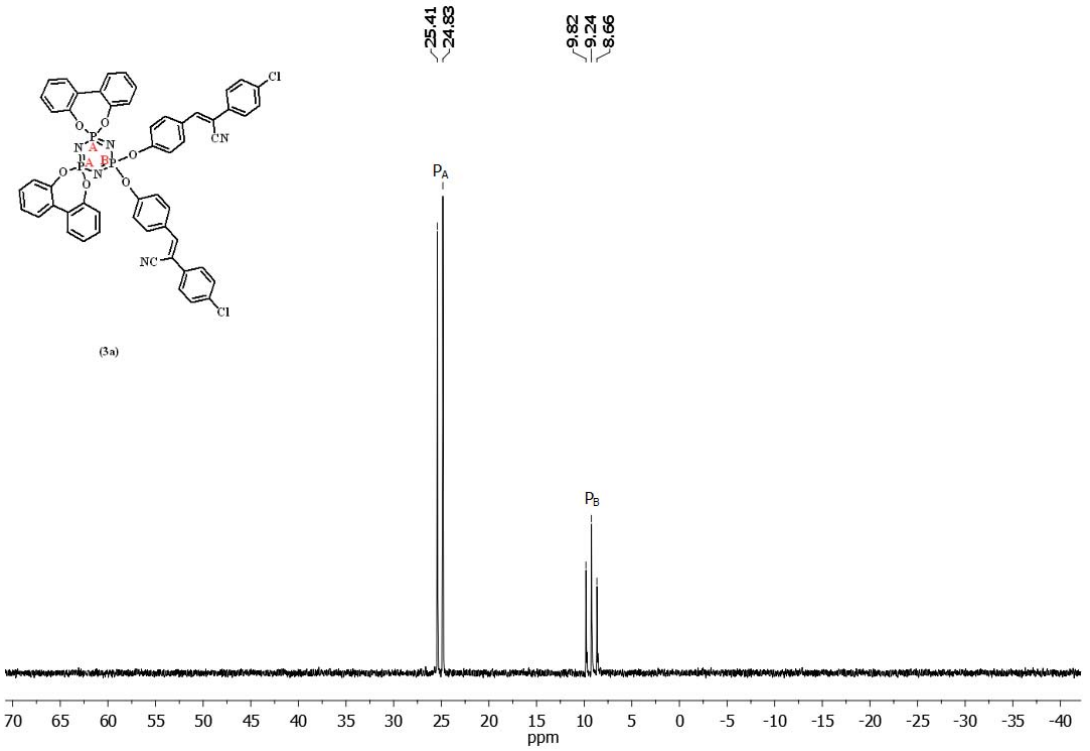
4.4.1. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (3a)'nın sentezi ile ilgili bulgular

(3a) bileşiğinin Şekil 4.53a'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3034 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1598-1476 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1267 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1219-1167 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 940 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 4-hidroksifenil-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3315 cm^{-1}'de gözlenmemesi fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.53b).



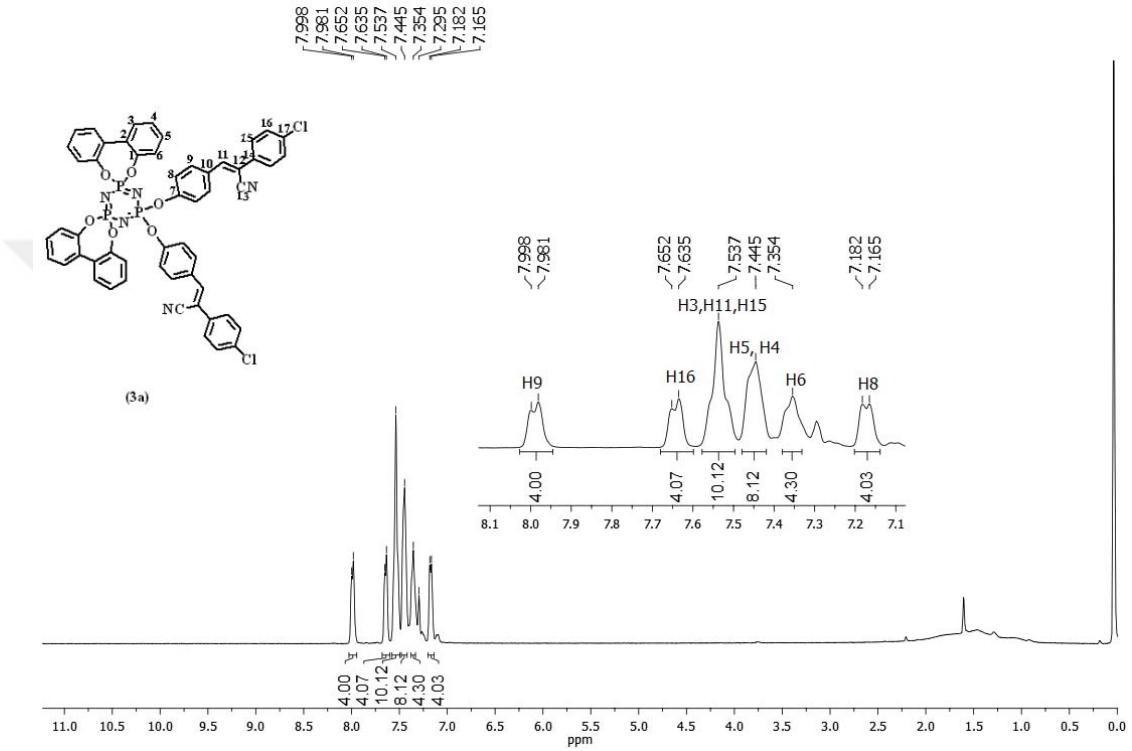
Şekil 4.53. a) 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) **b)** (4-hidroksifenil)-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) ile2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın FT-IR spektrumları

(3a) bileşiğinin Şekil 4.54'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 25,12 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 9,24 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun (P_A) dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,12 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun (P_B) ise reaksiyon sonrası 9,24 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



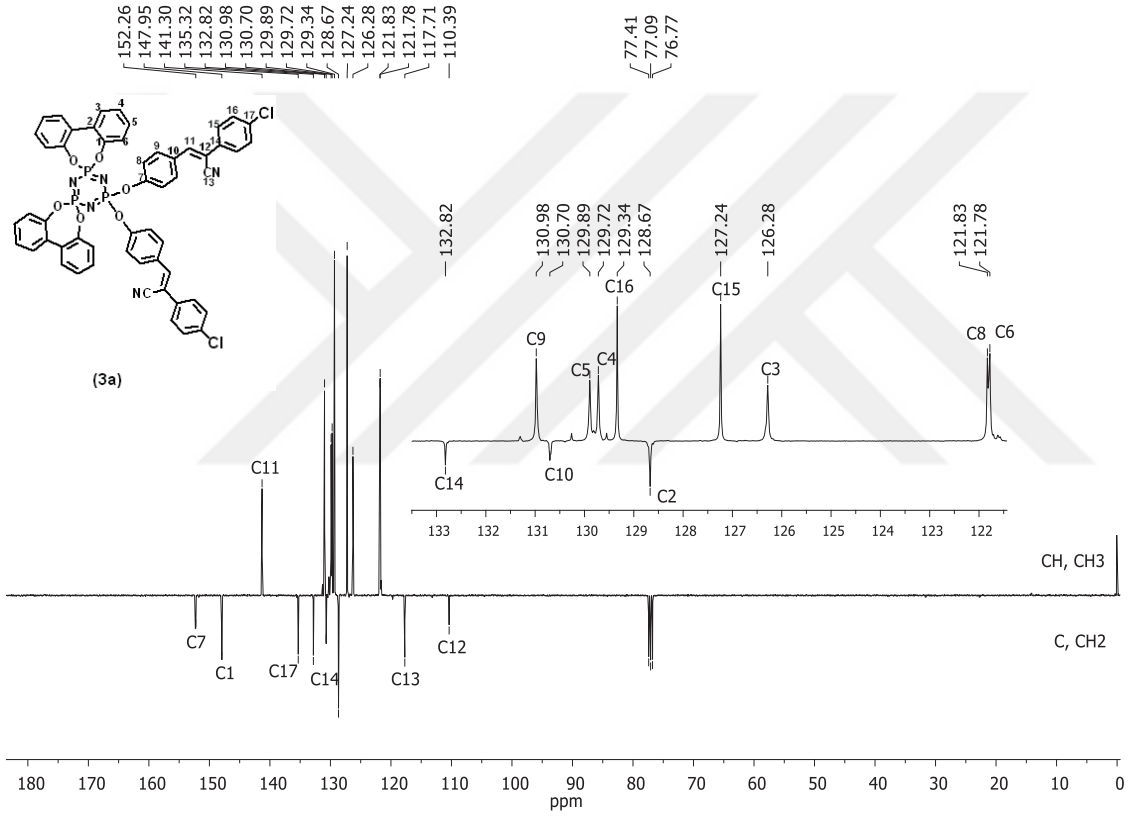
Şekil 4.54. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3a**)'nın ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3a) bileşiğinin Şekil 4.55'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları, C3 ve C15 protonları 7,54 (10H), ppm'de, C4 ve C5 protonları 7,45 (8H) ppm'de, C6 protonları 7,35 (4H) ppm'de, C8 protonların 7,17 (d, J=6,8 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 7,98 (d, J=6,8 Hz, 4H) ppm'de ve C16 protonları 7,64 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-hidroksifenil-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**)'nın hidroksil protonuna ait pikin 10,32 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



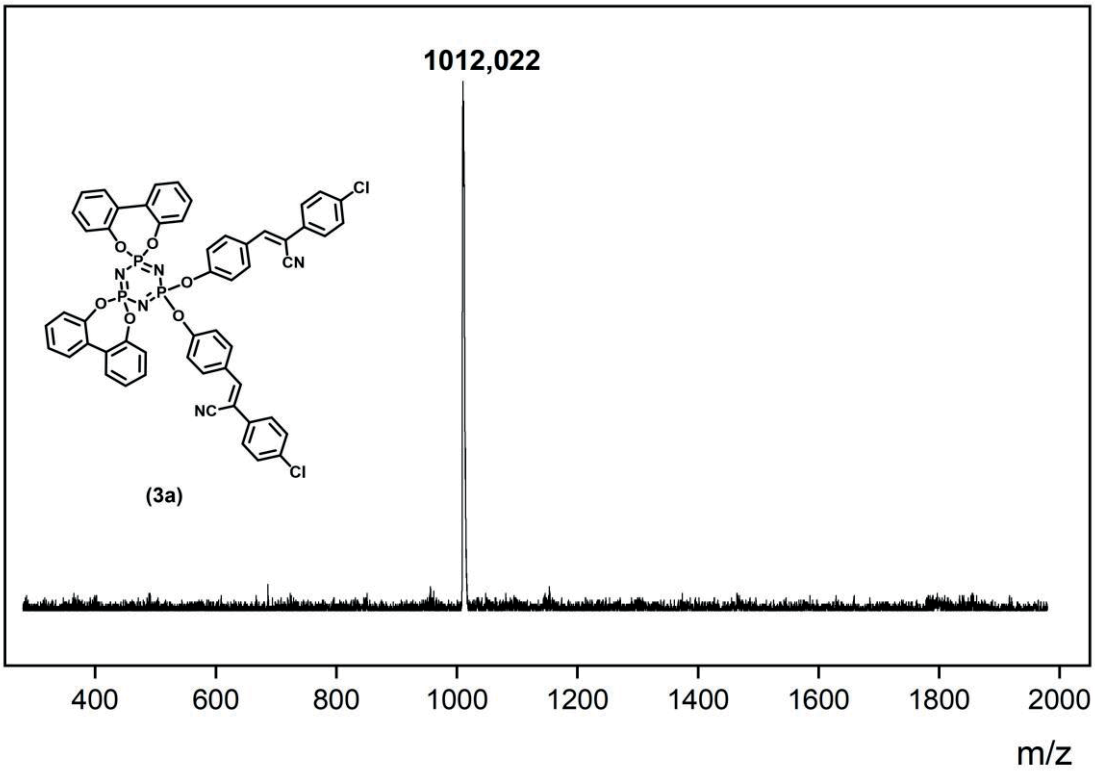
Şekil 4.55. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3a) bileşiğinin Şekil 4.56'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,71 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,30 ppm'de, olefinik C11 karbonu141,30 ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu C17 karbonu 135,17 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,95 ($C1_{ipso}$), 128,67 ($C2_{ipso}$), 126,28 (C3), 129,72 (C4), 129,89 (C5) ve 121,78 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,26 ($C7_{ipso}$), 121,83 (C8), 130,84 (C9), 130,70 (C10), 132,82 ($C14_{ipso}$), 127,24 (C15) ve 129,34 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2a** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,71 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 151,95 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.56. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3a**)'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

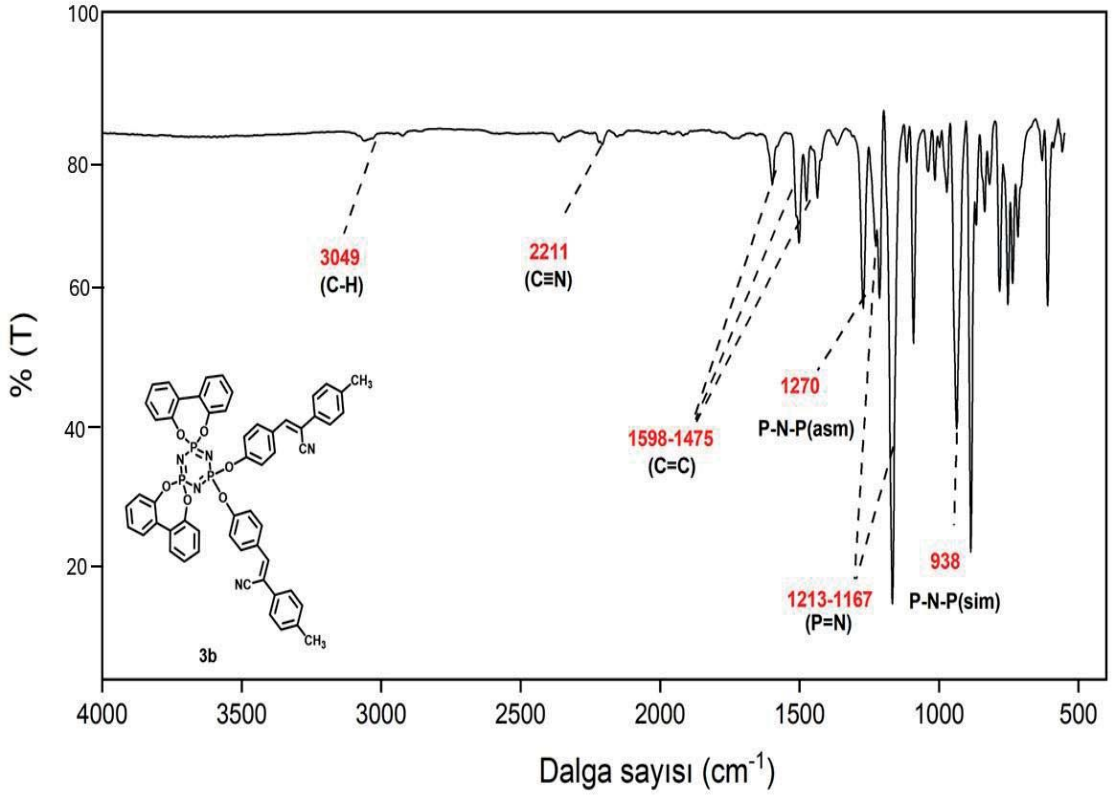
(3a) bileşiğinin Şekil 4.57'deki MALDI-TOF MS spektrumu incelendiğinde, yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.57. 2,2-(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3a)**'nın MALDI-TOF MS Spektrumu (*Teorik MA: 1012.72 g/mol*)

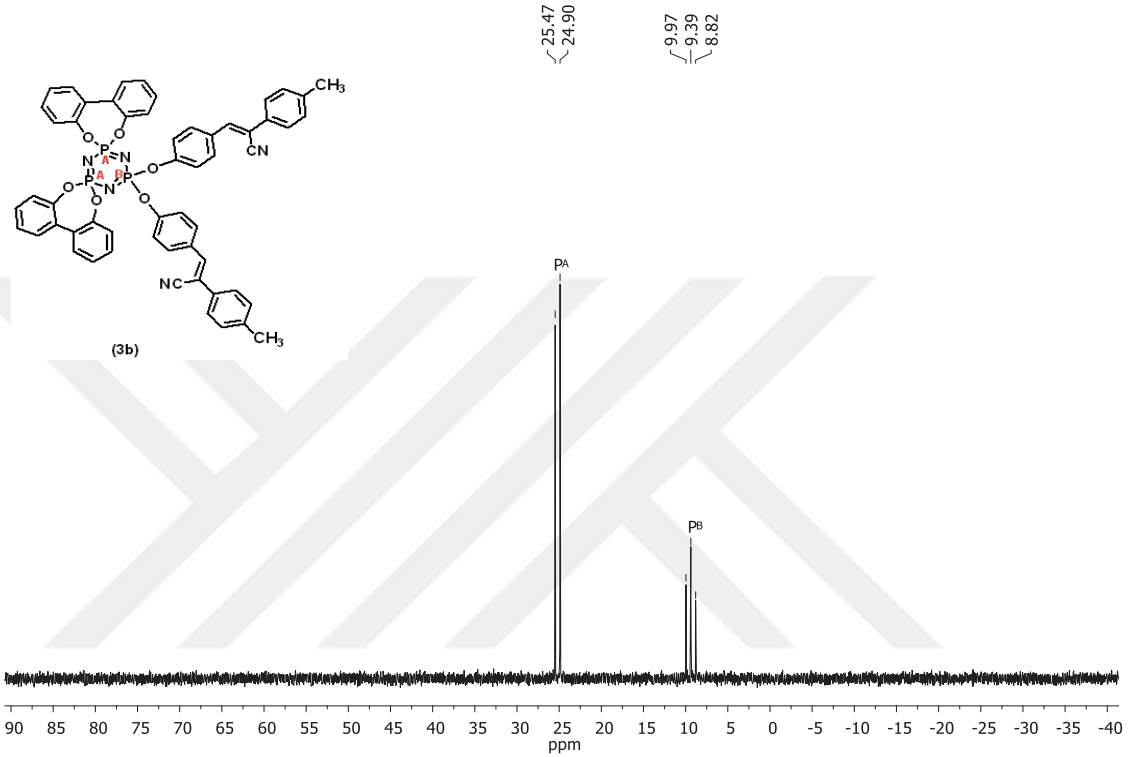
4.4.2. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3b)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3b) bileşiğinin Şekil 4.58'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3049 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2211 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1598-1475 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1270 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1213-1167 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 938 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2b**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3347 cm^{-1}'de gözlenmemesi ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



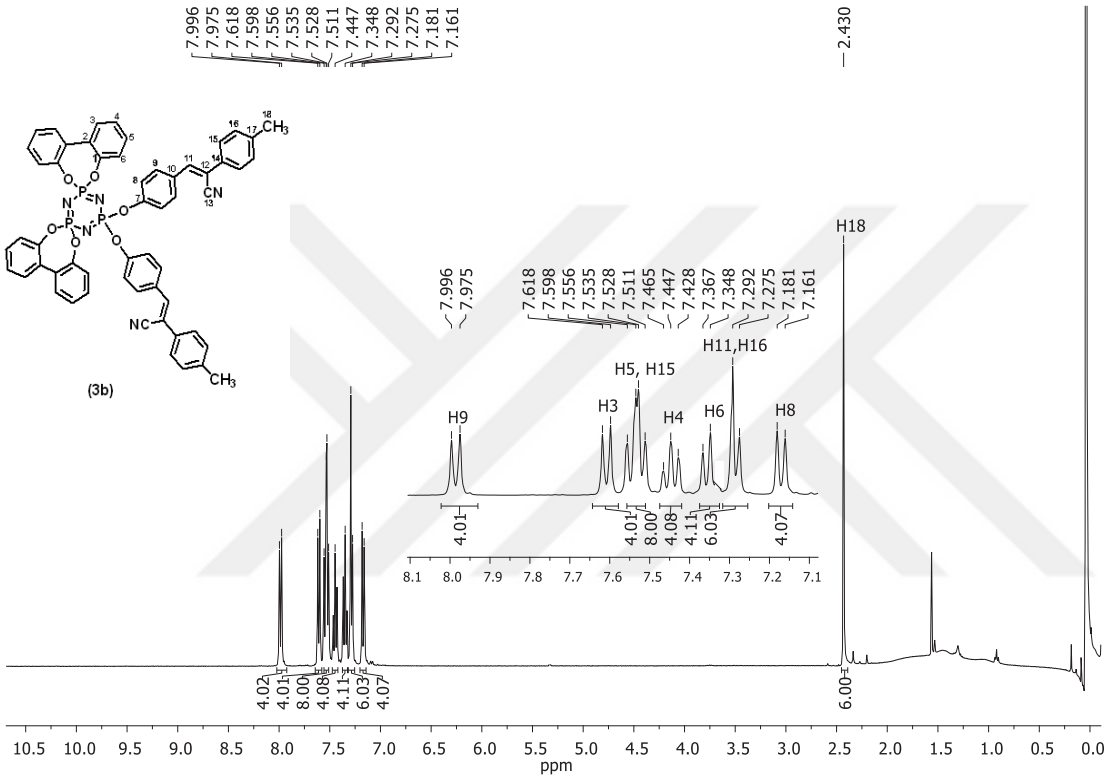
Şekil 4.58. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3b) bileşiğinin Şekil 4.59'daki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 25,47 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 9,39 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,47 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 9,39 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



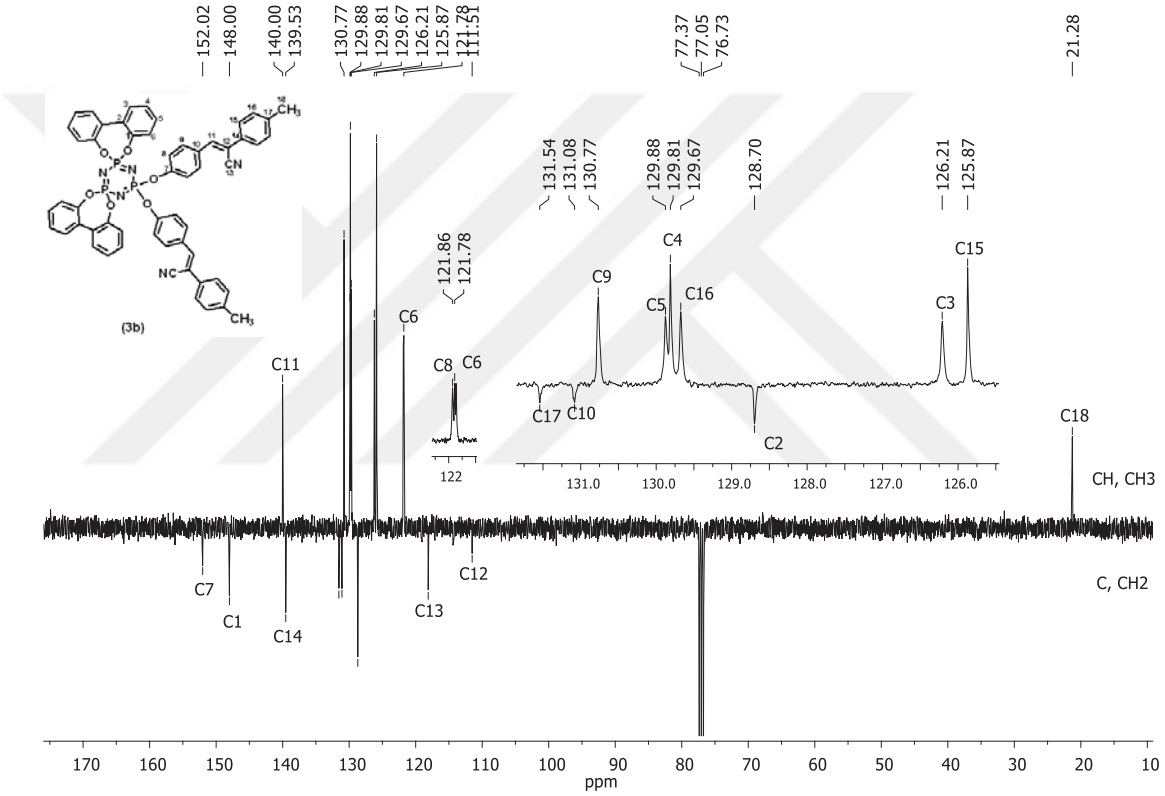
Şekil 4.59. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3b) bileşiğinin Şekil 4.60'daki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları ve C16 protonları 7,29-7,27 (6H) ppm'de, C3 ve C15 protonları 7,56-7,53 (8H) ppm'de, C4 protonları 7,45 (t, J=7,2 Hz, 4H) ppm'de, C5 ve C15 protonları 7,55-7,51 (8H) ppm'de, C6 protonları 7,60 (d, J=7,6 Hz, 4H) ppm'de, C8 protonları 7,17 (d, J=8,0 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 7,17 (d, J=8,4, 4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,23 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



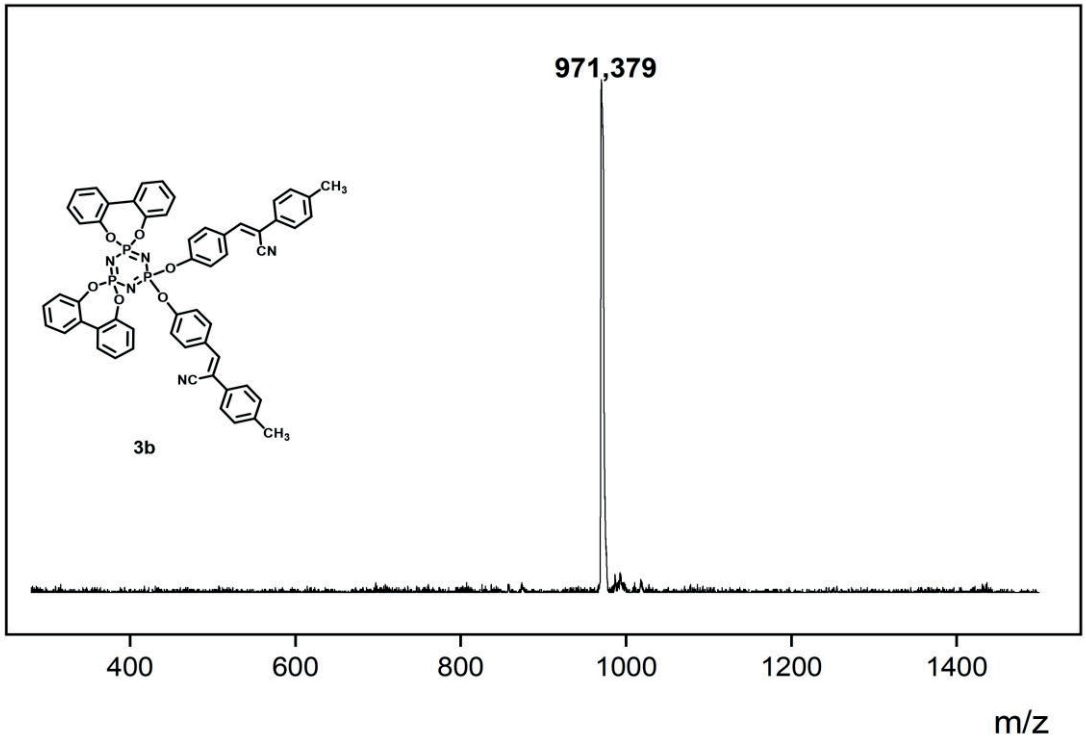
Şekil 4.60. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3b) bileşiğinin Şekil 4.61'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 118,11 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 111,51 ppm'de, olefinik C11 karbonu 140,00 ppm'de, C18 metil karbonu 21,28 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C17 karbonu 131,54 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 148,00 ($C1_{ipso}$), 128,70 ($C2_{ipso}$), 126,24 (C3), 129,81 (C4), 129,88 (C5) ve 121,78 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,02 ($C7_{ipso}$), 121,86 (C8), 130,77 (C9), 131,08 (C10), 139,53 ($C14_{ipso}$), 125,87 (C15) ve 129,67 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2b** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,31 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,02 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.61. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3b**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

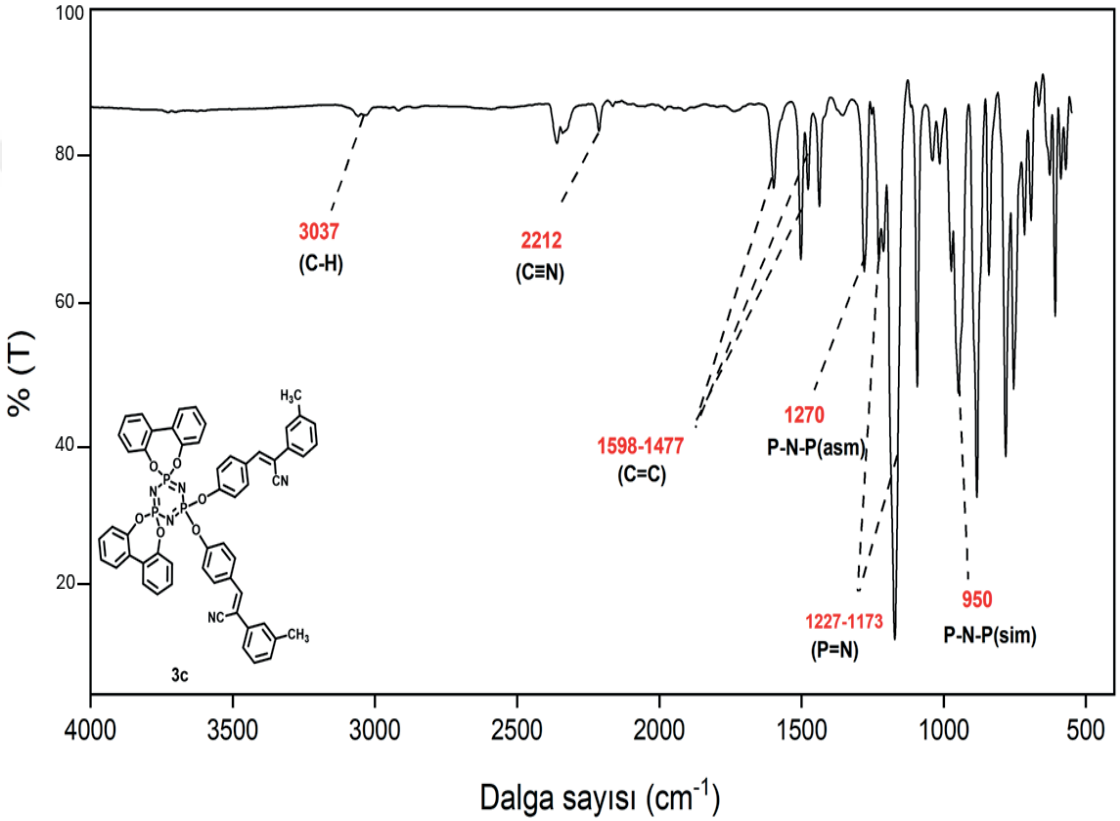
(3b) bileşiğinin Şekil 4.62'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.62. 2,2-(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3b)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (*Teorik MA: 971,89 g/mol*)

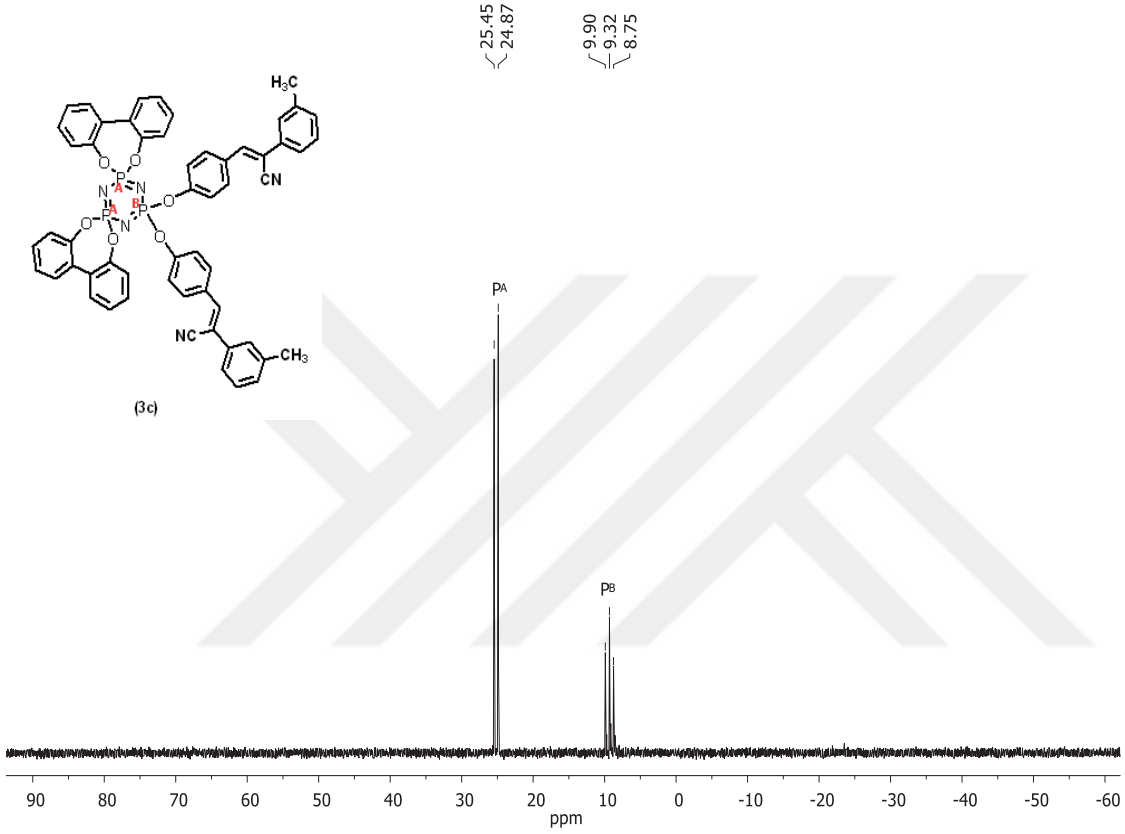
4.4.3. 2,3,2,2-(2-(3-Metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3c)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3c) bileşiğinin Şekil 4.63'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3037 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2212 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1598-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1270 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1227-1173 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 950 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2c**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3347 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



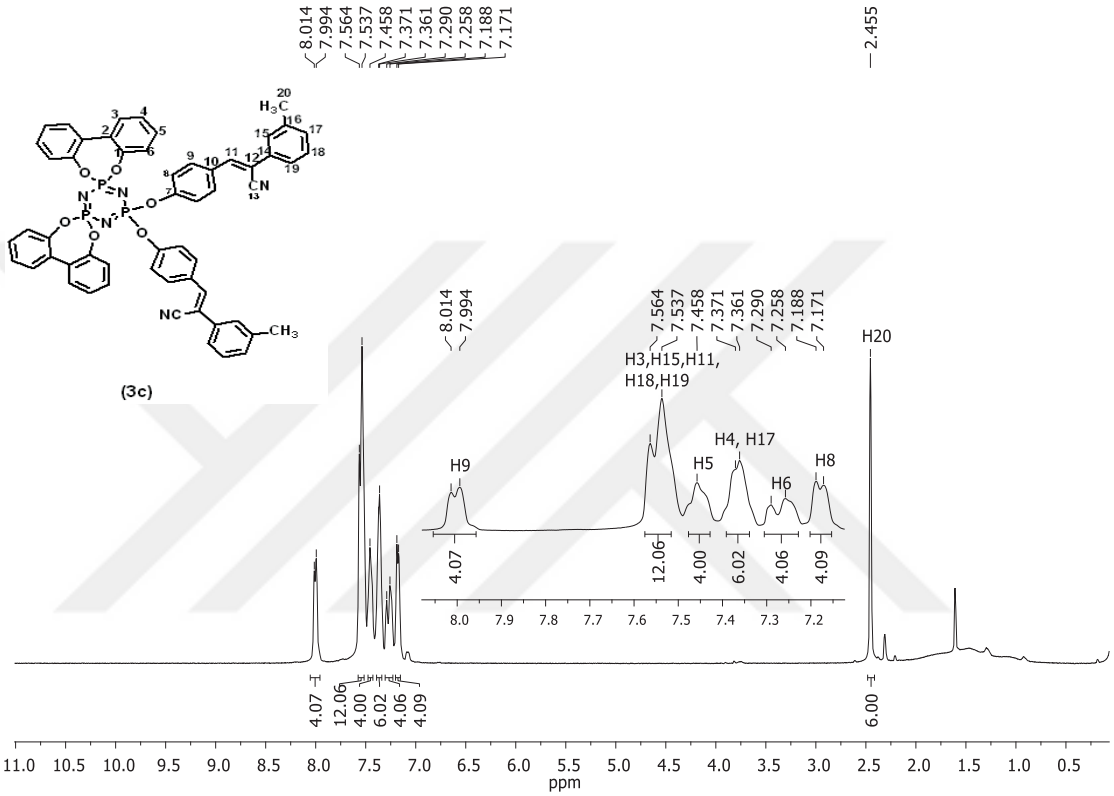
Şekil 4.63. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3c) bileşiğinin Şekil 4.64'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, P_A atomu 25,41 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, P_B atomu 9,32 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,41 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 9,32 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



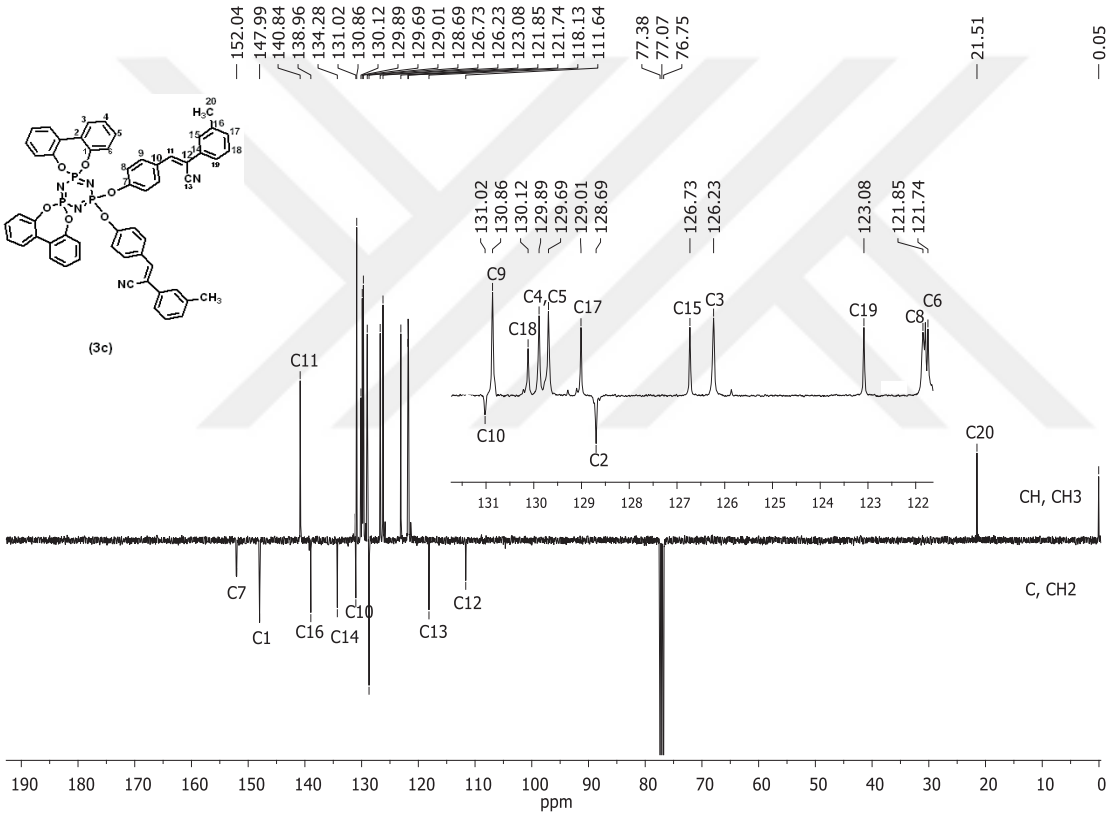
Şekil 4.64. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, CDCl3, ppm)

(3c) bileşiğinin Şekil 4.65'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları, C4 ve C17 protonları 7,37-7,36 (6H) ppm'de, C3, C11, C15, C18 ve C19 protonları 7,56-7,53 (12H) ppm'de, C5 protonları 7,46 (4H) ppm'de, C6 protonları 7,29-7,26 (4H) ppm'de, C8 protonları 7,17 (4H) ppm'de, C9 protonları 8,01 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,25 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



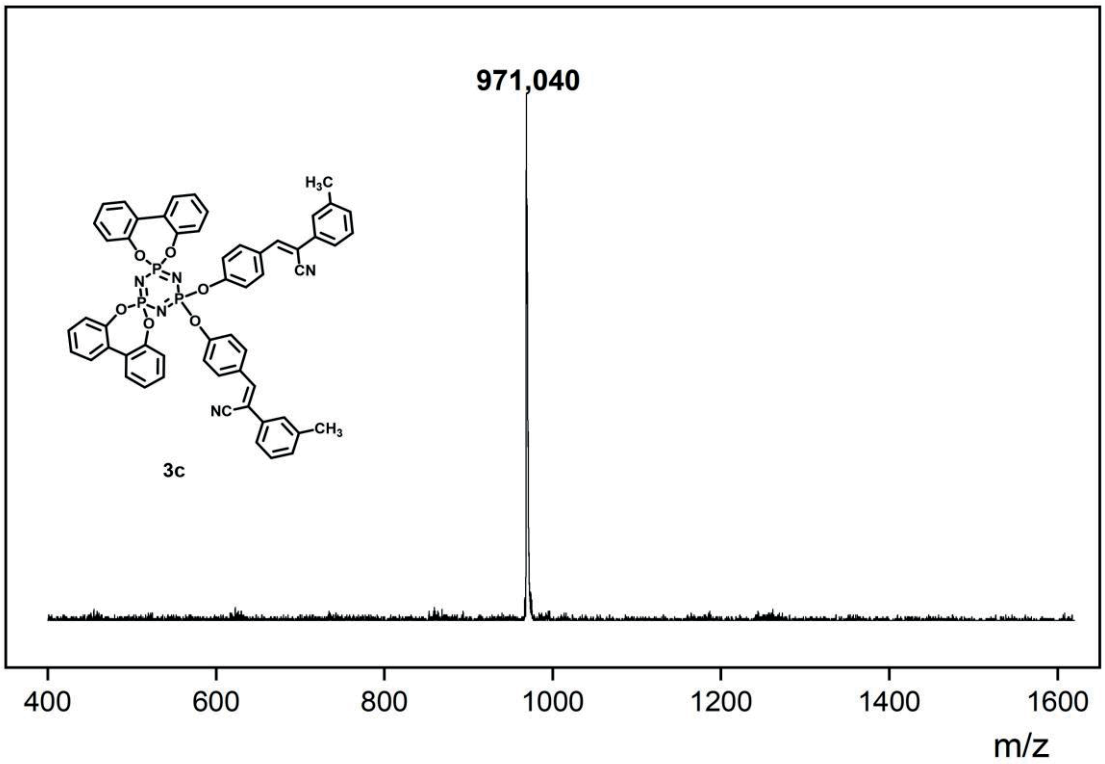
Şekil 4.65. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3c**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCI_3$, ppm)

(3c) bileşiğinin Şekil 4.66'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 118,13 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 111,64 ppm'de, olefinik C11 karbonu 140,84 ppm'de, C20 metil karbonu 21,51 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C16 karbonu 138,96 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,99 ($C1_{ipso}$), 128,69 ($C2_{ipso}$), 126,03 (C3), 126,69 (C4), 129,89 (C5) ve 121,74 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,04 ($C7_{ipso}$), 121,85 (C8), 130,86 (C9), 131,02 (C10), 134,28 ($C14_{ipso}$), 126,73 (C15), 129,01 (C17), 130,12 (C18) ve 120,08 (C19) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2c** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,43 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,04 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.66. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

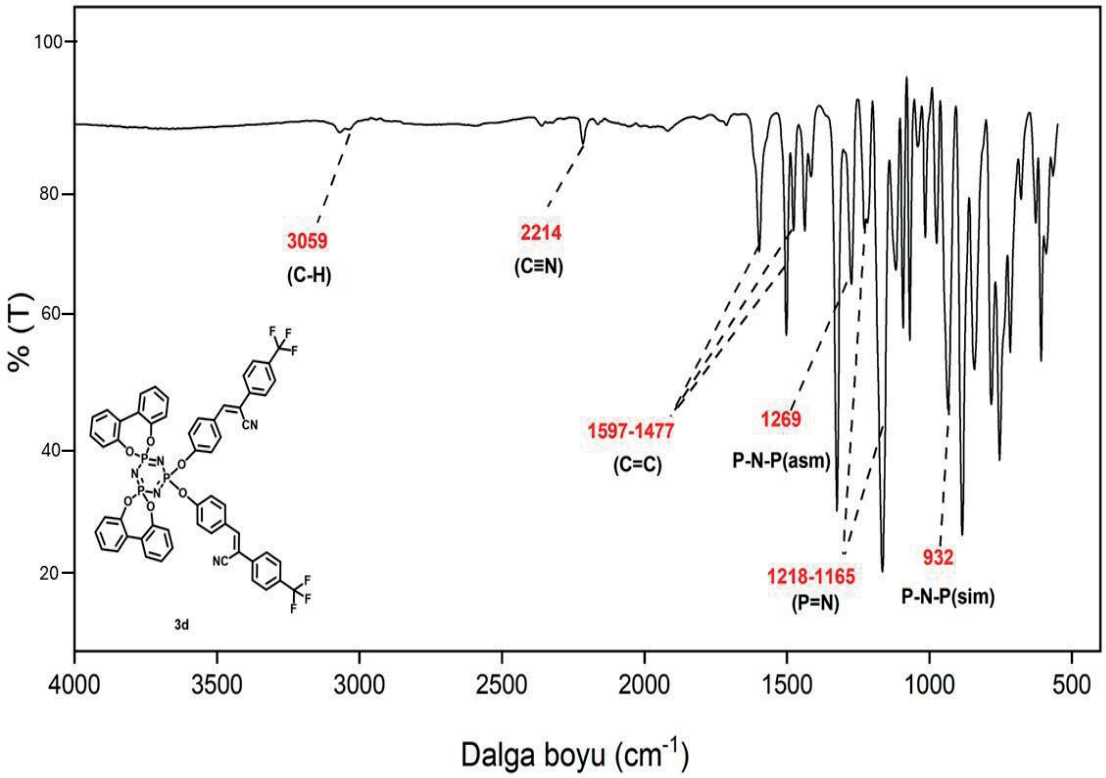
(3c) bileşiğinin Şekil 4.67'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.67. 2,3, 2,2-(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3c)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 971,89 g/mol*)

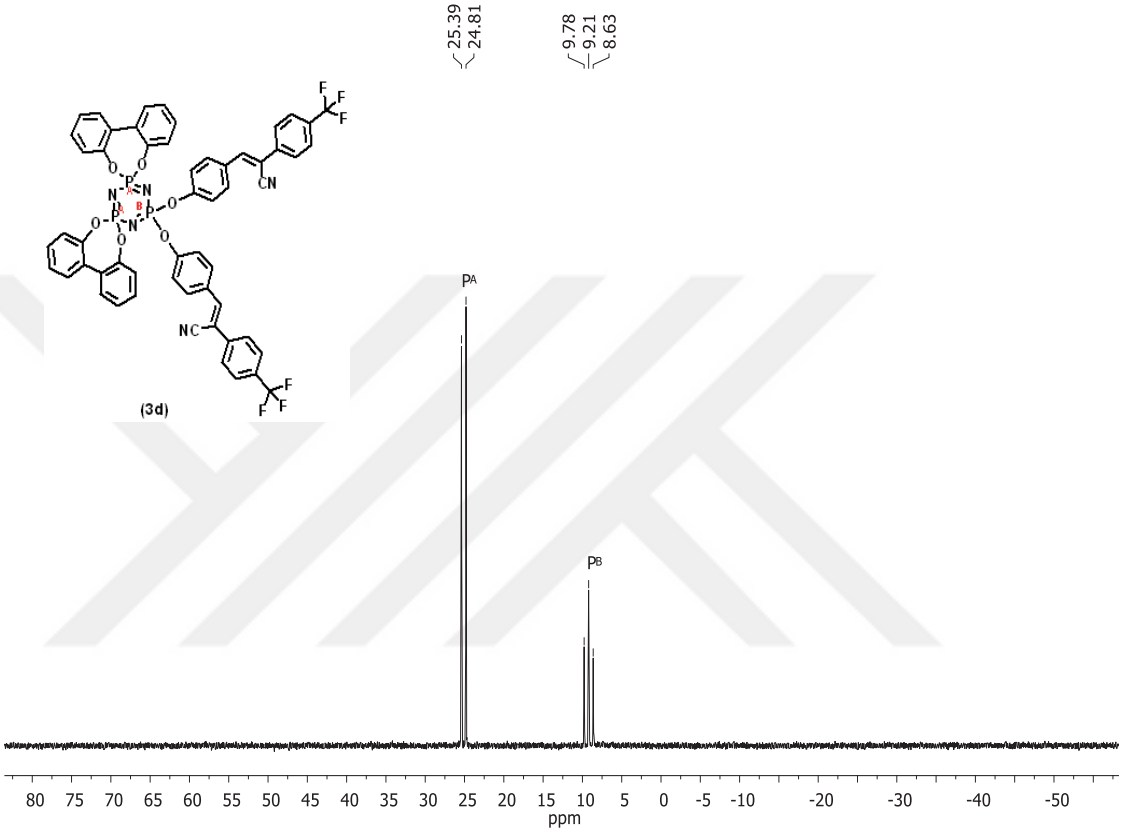
4.4.4. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3d)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3d) bileşiğinin Şekil 4.68'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3059 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1599-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1269 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1218-1165 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 932 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2d**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3329 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



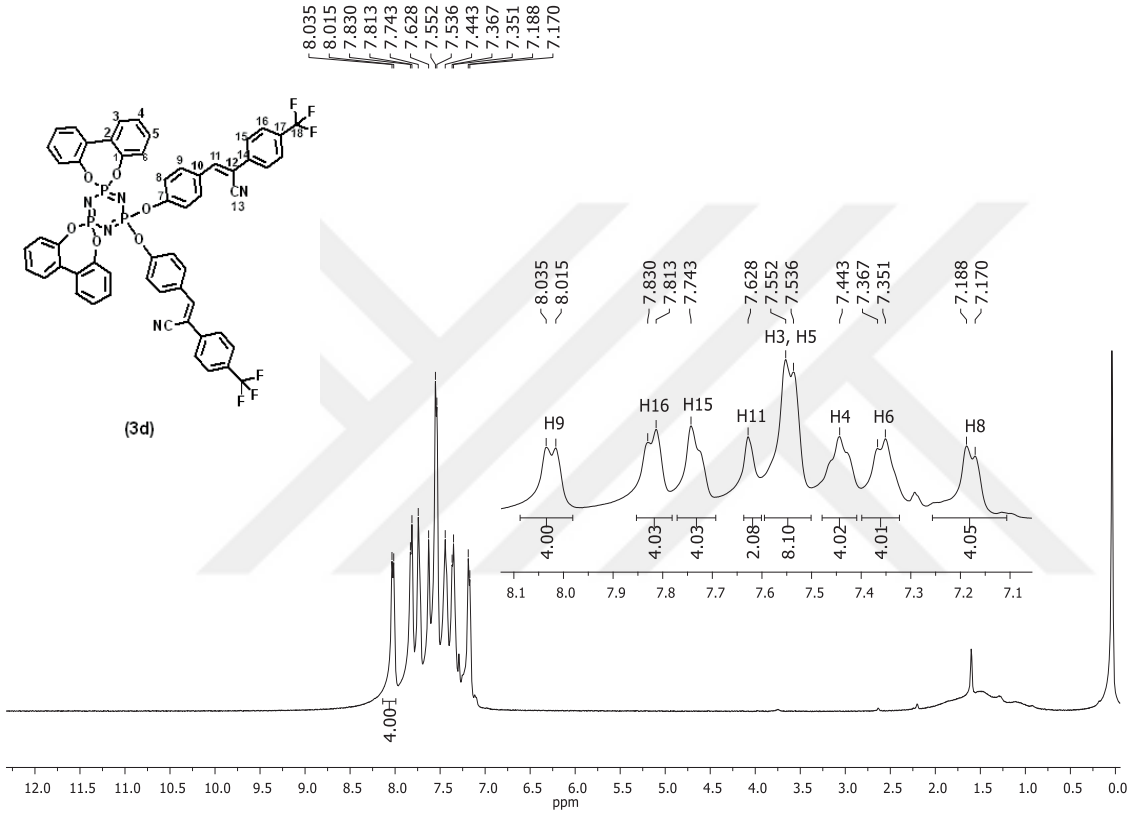
Şekil 4.68. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin FT-IR spektrumu (KBr dsik)

(3d) bileşiğinin Şekil 4.69'daki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, P_A atomu 25,10 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, P_B atomu 9,21 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun (P_A) dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,10 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun (P_B) ise reaksiyon sonrası 9,21 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



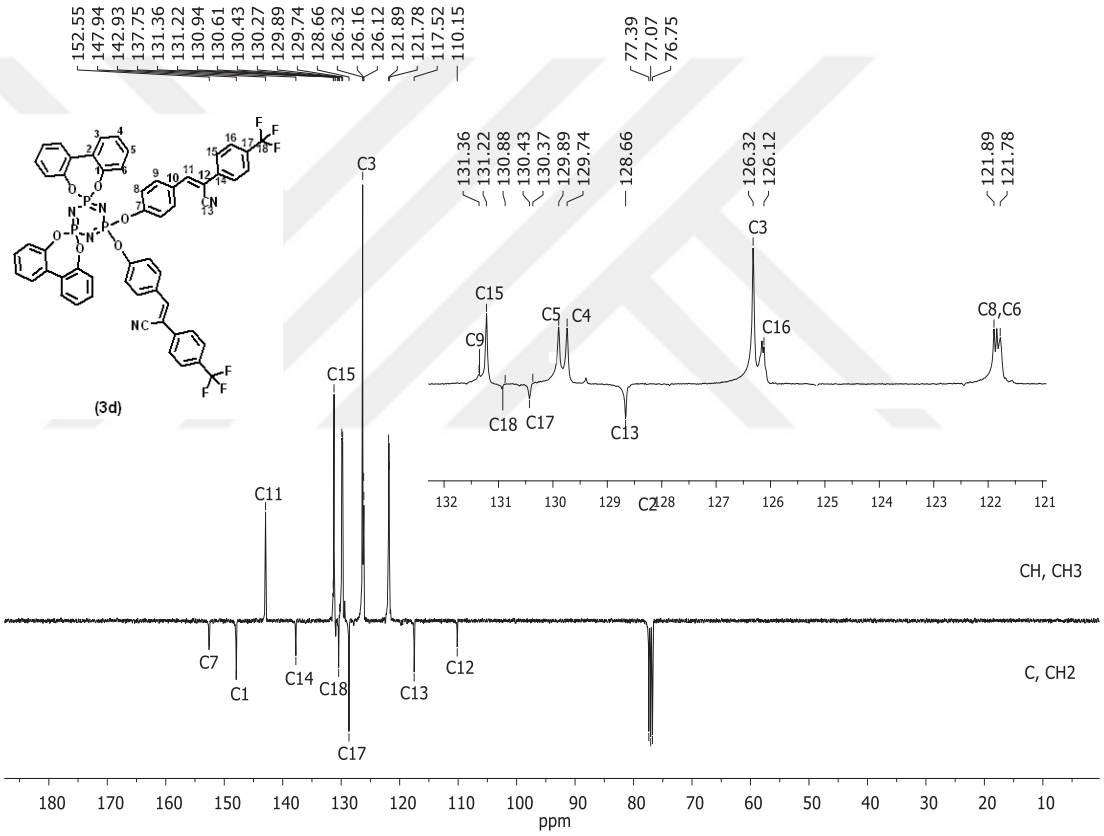
Şekil 4.69. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu ($CDCl_3$, ppm)

(3d) bileşiğinin Şekil 4.70'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları 7,63 (s, 2H) ppm'de, C3 ve C5 protonları 7,55-7,53 (8H) ppm'de, C4 protonları 7,44 (4H) ppm'de, C6 protonları 7,36 (4H) ppm'de, C8 protonları 7,18 (d, J=8,0 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 8,02 (d, J=8,0 Hz, 4H) ppm'de, C15 protonları 7,74 (4H) ppm'de, C16 protonları 7,82 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. 2-(4-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,35 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



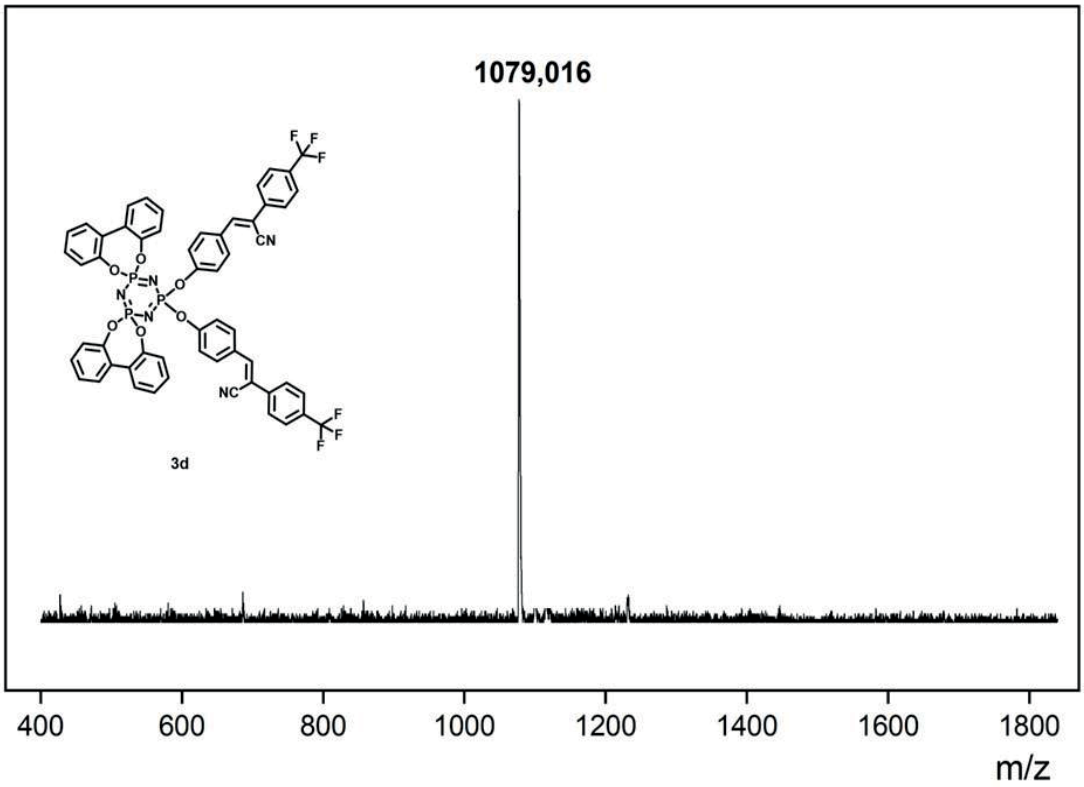
Şekil 4.70. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3d**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3d) bileşiğinin Şekil 4.71'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,52 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,15 ppm'de, olefinik C11 karbonu 142,93 ppm'de, C18 triflorometil karbonu 130,37 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C17 karbonu 130,43 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,94 ($C1_{ipso}$), 128,66 ($C2_{ipso}$), 126,32 (C3), 129,74 (C4), 129,89 (C5) ve 121,78 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,55 ($C7_{ipso}$), 121,89 (C8), 131,36 (C9), 129,34 (C10), 137,75 ($C14_{ipso}$), 131,22 (C15) ve 126,12 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2b** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,08 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,55 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.71. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin ^{13}C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

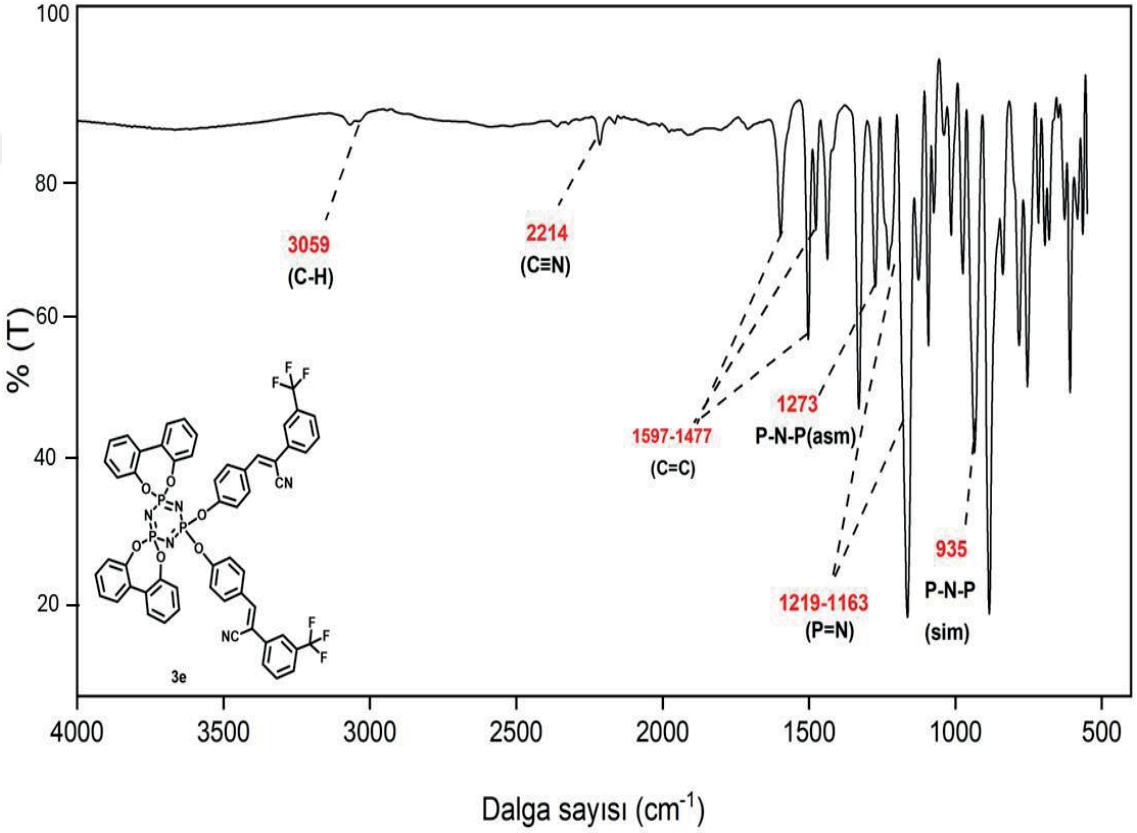
(3d) bileşiğinin Şekil 4.72'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.72. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3d)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1079,83 g/mol*)

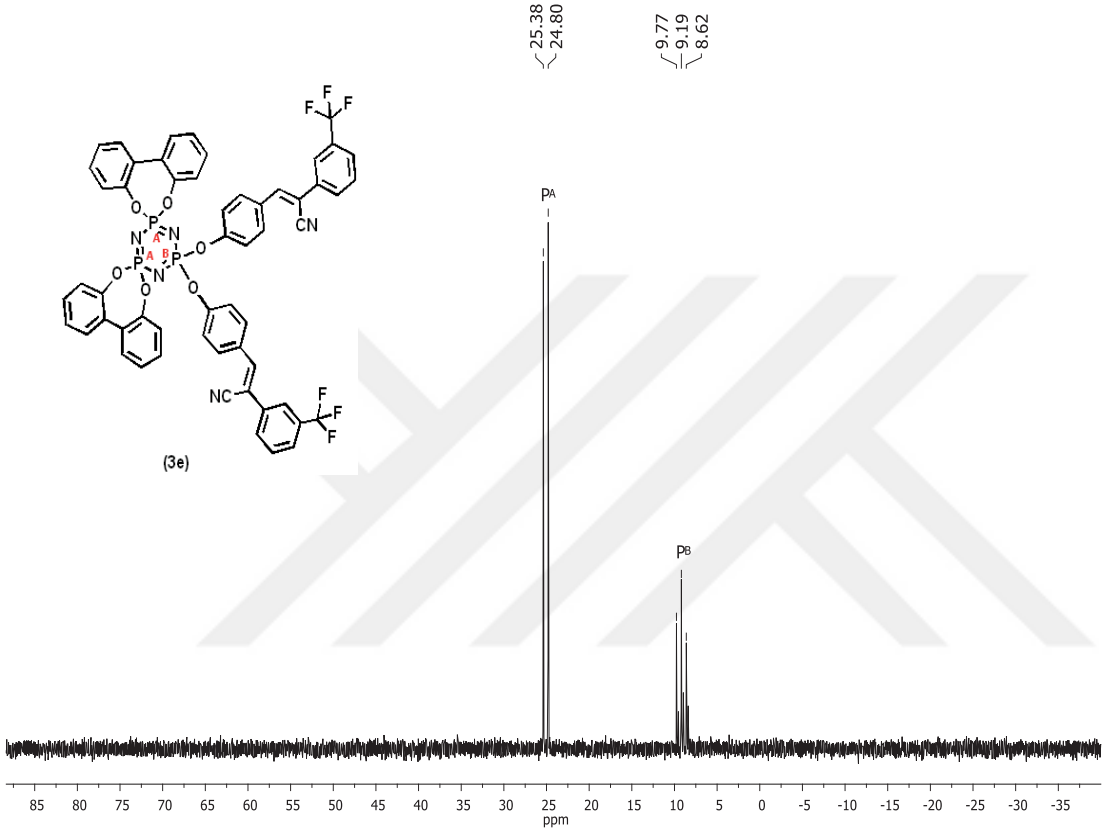
4.4.5. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3e)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3e) bileşiğinin Şekil 4.73'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3059 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1273 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1219-1163 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 935 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-triflorofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2e**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3327 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



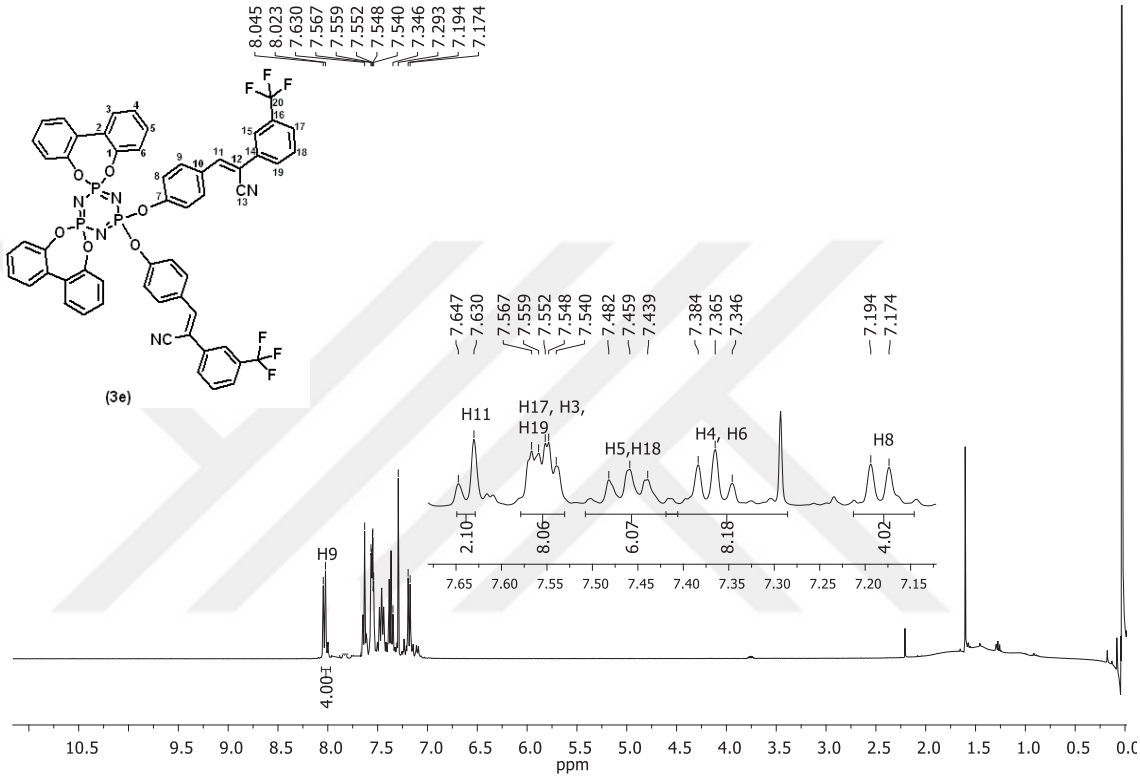
Şekil 4.73. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3e) bileşiğinin Şekil 4.74'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 25,09 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 9,19 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,09 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 9,19 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



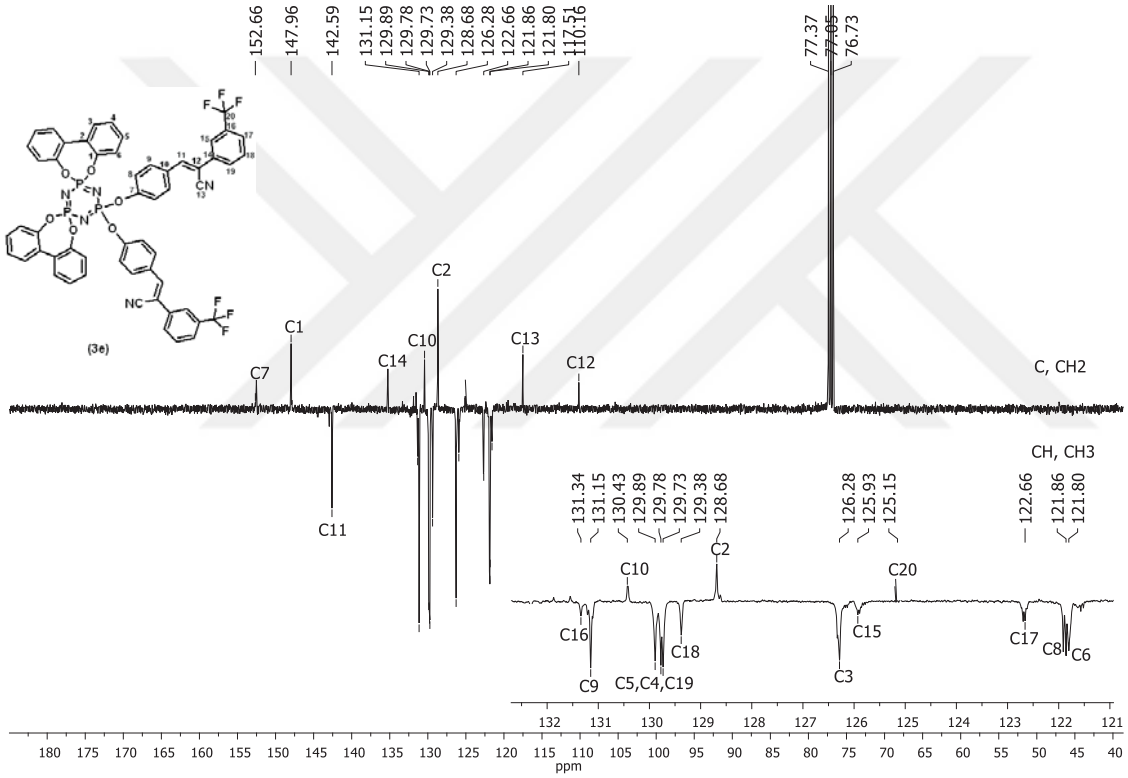
Şekil 4.74. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3e) bileşiğinin Şekil 4.75'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları 7,63 (2H) ppm'de, C3, C17 ve C19 protonları 7,59-7,54 (8H), C4 ve C6 protonları 7,38-7,34 (8H) ppm'de, C5 ve C18 protonları 7,48-7,44 (8H) ppm'de, C8 protonları 7,18 (d, J= 8,8 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 7,18 (d, J=8,8 Hz, 4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,40 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



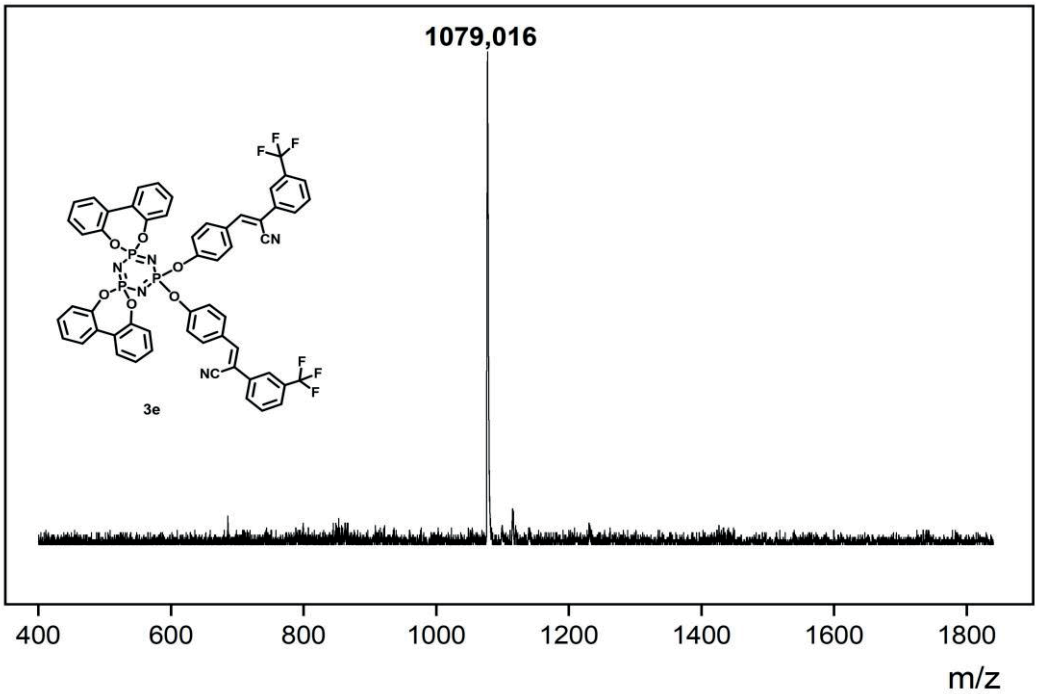
Şekil 4.75. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)

(3e) bileşiğinin Şekil 4.76'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,51 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,16 ppm'de, olefinik C11 karbonu 142,59 ppm'de, C20 triflorometil karbonu 125,15 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C16 karbonu 131,34 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,96 ($C1_{ipso}$), 128,68 ($C2_{ipso}$), 126,28 (C3), 129,78 (C4), 129,89 (C5) ve 121,80 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,66 ($C7_{ipso}$), 121,86 (C8), 130,15 (C9), 130,43 (C10), 135,25 ($C14_{ipso}$), 125,15 (20), 125,93 (C15) ve 122,66 (C17), 129,38 (C18) ve 129,73 (C19) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2e** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,97 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,66 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.76. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3e**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)

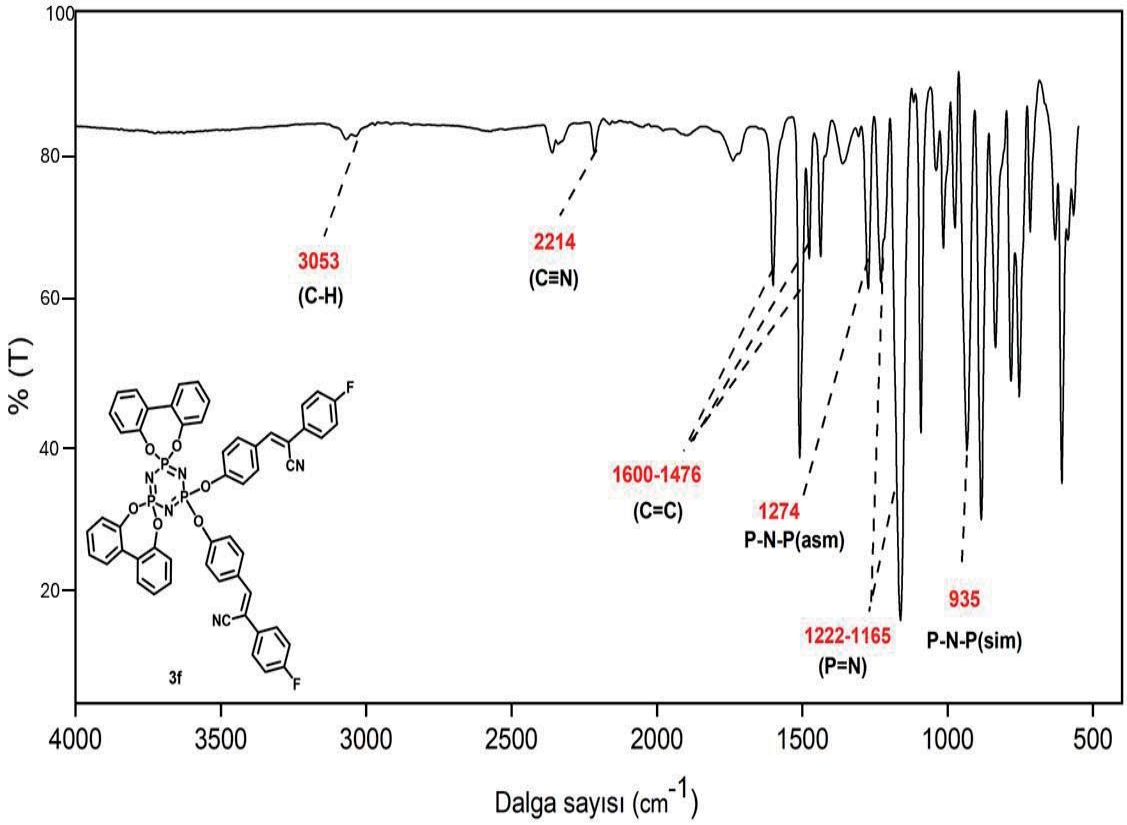
(3e) bileşiğinin Şekil 4.77'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir,



Şekil 4.77. 2,2-(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3e)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *1079,83 g/mol*)

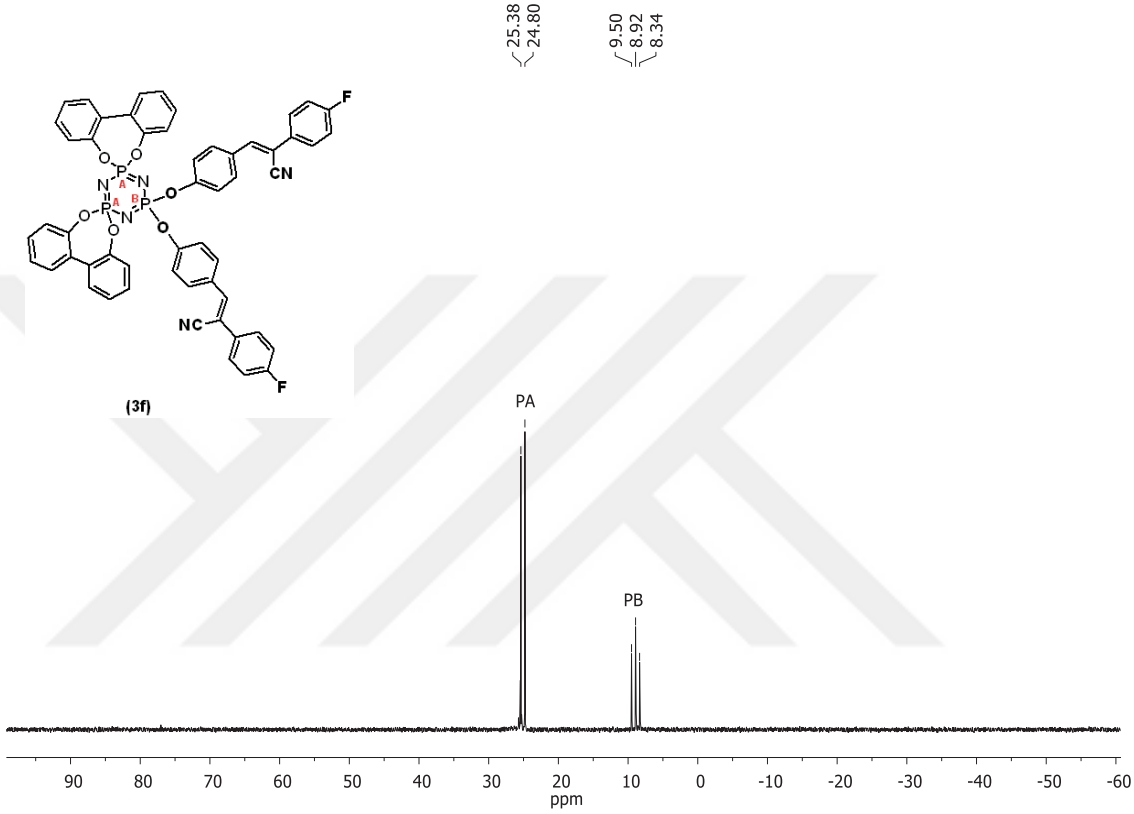
4.4.6. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3f)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3f) bileşiğinin Şekil 4.78'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3053 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1600-1476 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1274 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1222-1165 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 935 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2f**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3330 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



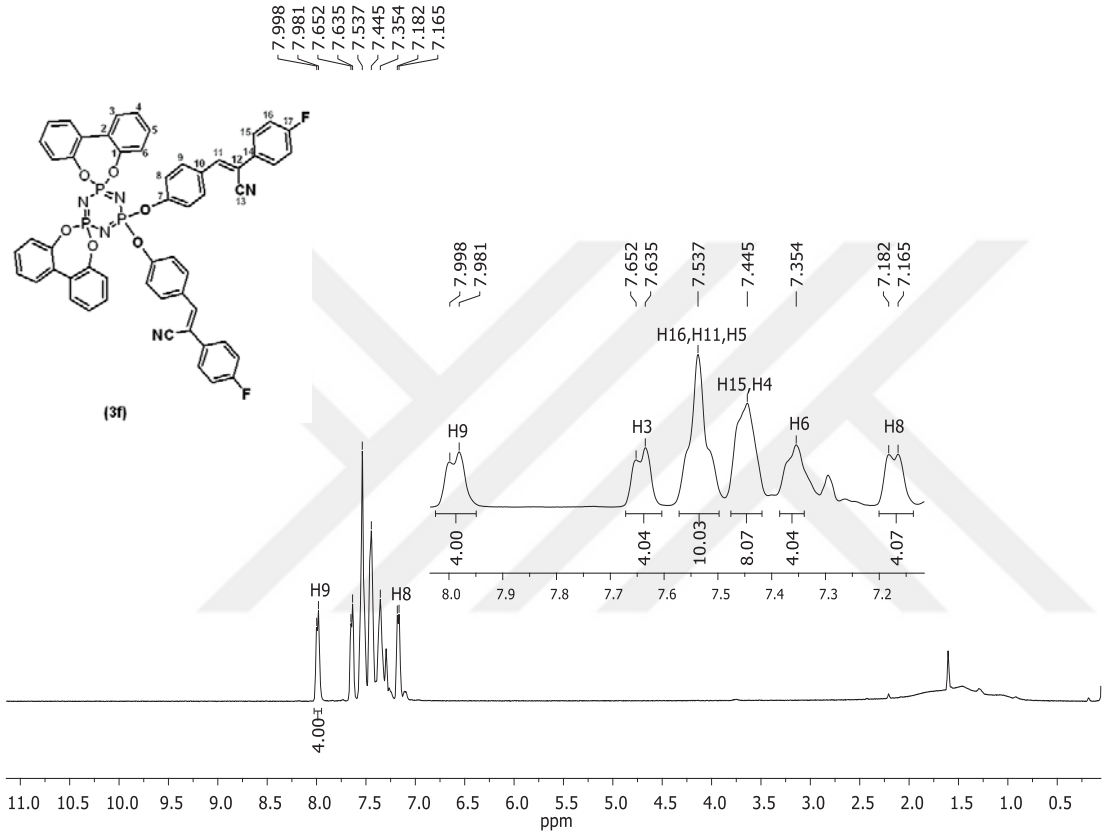
Şekil 4.78. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)'**nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3f) bileşiğinin Şekil 4.79'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, **P_A** atomu 25,09 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, **P_B** atomu 8,92 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,09 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,92 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



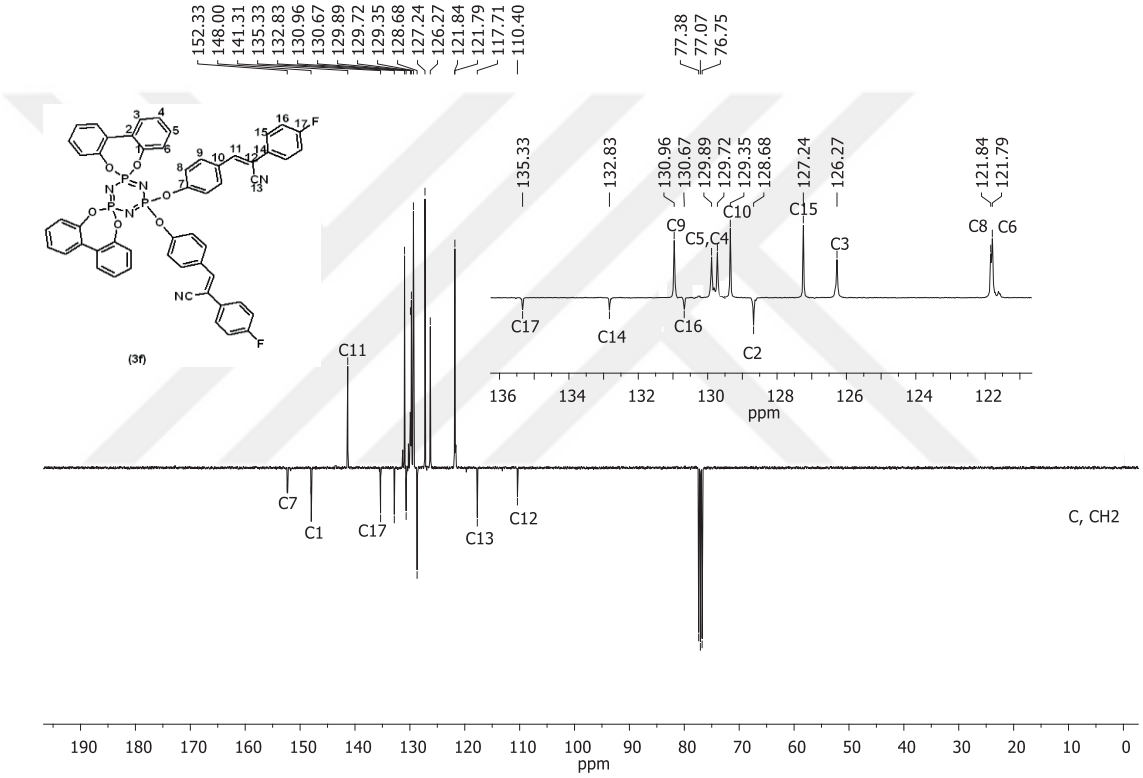
Şekil 4.79. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3f**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3f) bileşiğinin Şekil 4.80'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları, C5 ve C16 protonları 7,54 (10H) ppm'de, C3 protonları 7,64 (d, J:6,8 Hz, 4H) ppm'de, C4 ve C15 protonları 7,45 (8H) ppm'de, C8 protonları 7,17 (d, J=6,8 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 7,79 (d, J:6,8 Hz, 4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)** 'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,31 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



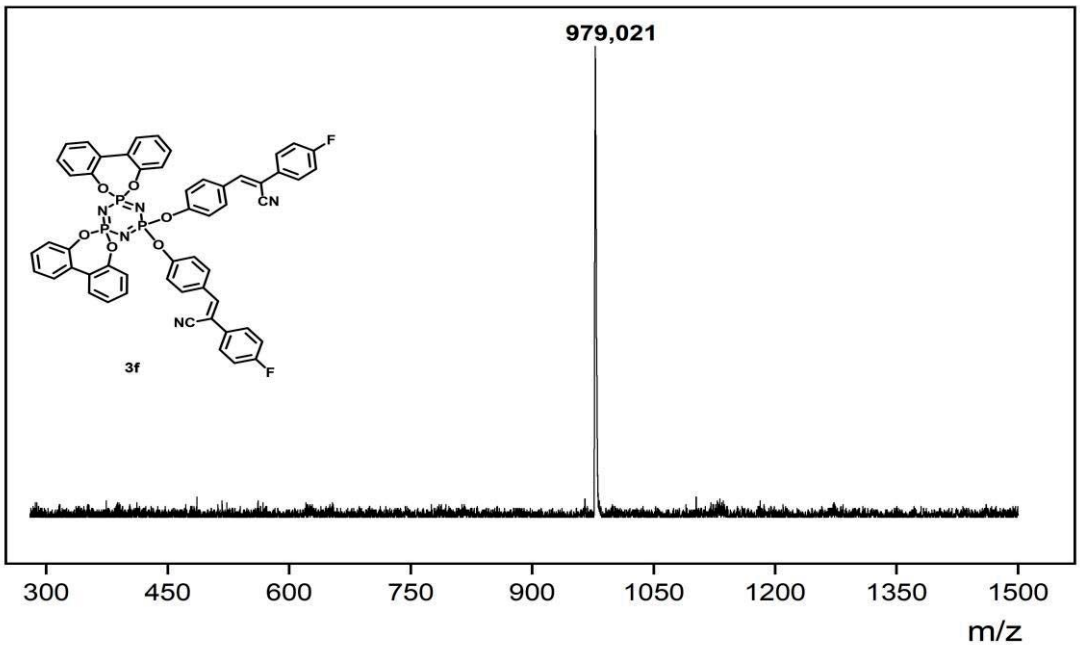
Şekil 4.80. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)'**nin ^{1}H NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3f) bileşiğinin Şekil 4.81'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,71 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,40 ppm'de, olefinik C11 karbonu 141,31 ppm'de, C18 trifloromet il karbonu 130,37 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C17 karbonu 164,42 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 148,00 ($C1_{ipso}$), 128,68 ($C2_{ipso}$), 126,27 (C3), 129,72 (C4), 129,89 (C5) ve 121,79 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,33 ($C7_{ipso}$), 121,84 (C8), 130,96 (C9), 129,35 (C10), 141,31 ($C14_{ipso}$), 127,24 (C15) ve 130,67 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2f** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,33 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.81. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3f**)'nin 13C-APT-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

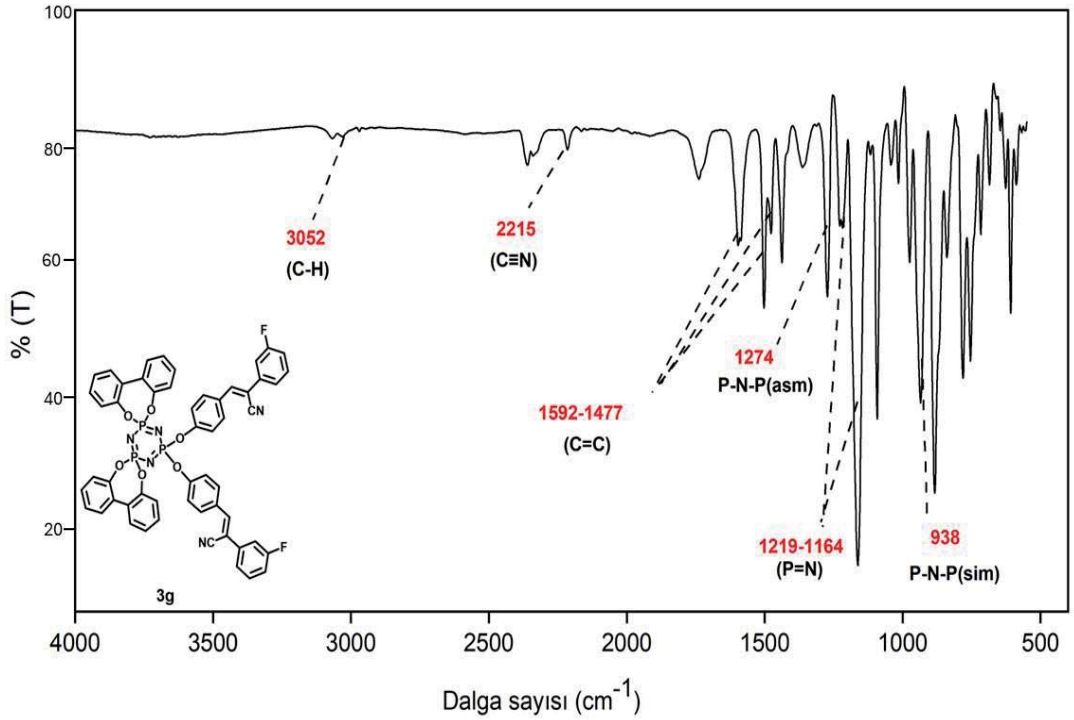
(3f) bileşiğinin Şekil 4.82'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.82. 2,2-(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **(3f)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *979,81 g/mol*)

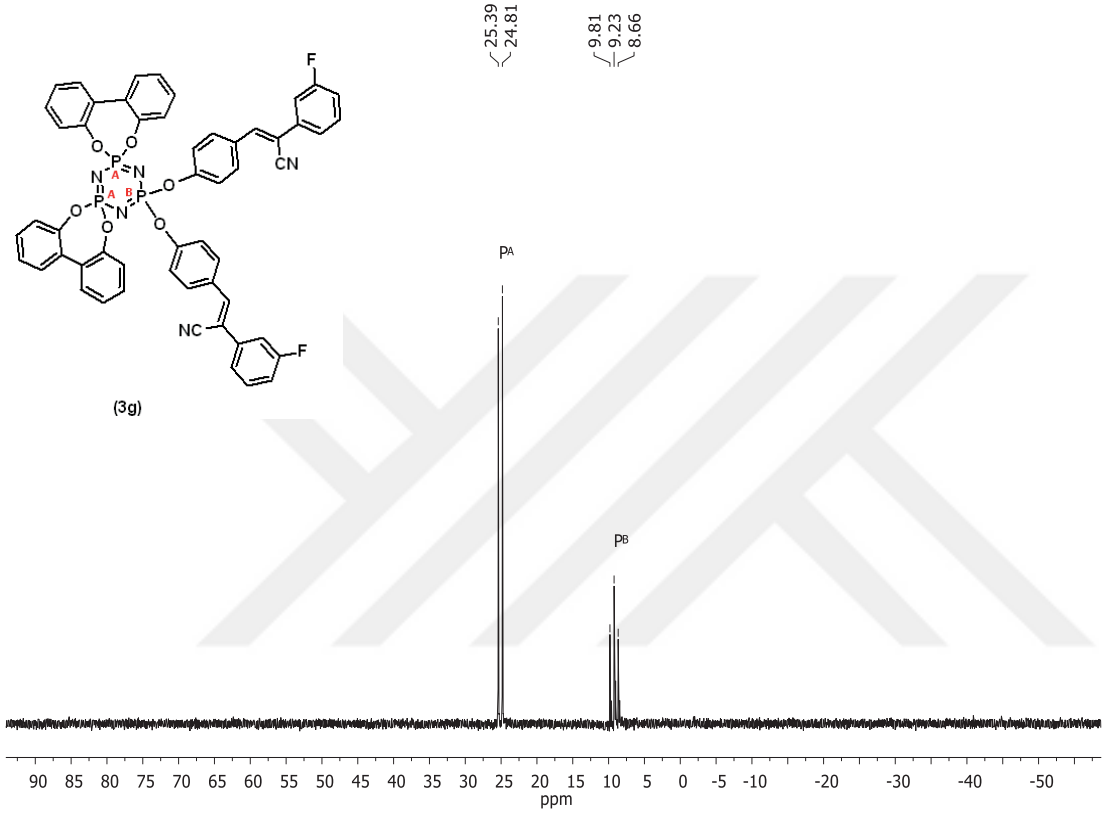
4.4.7. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3g)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3g) bileşiğinin Şekil 4.83'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3052 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2215 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1592-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1274 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1219-1164 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 938 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2g**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3313 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



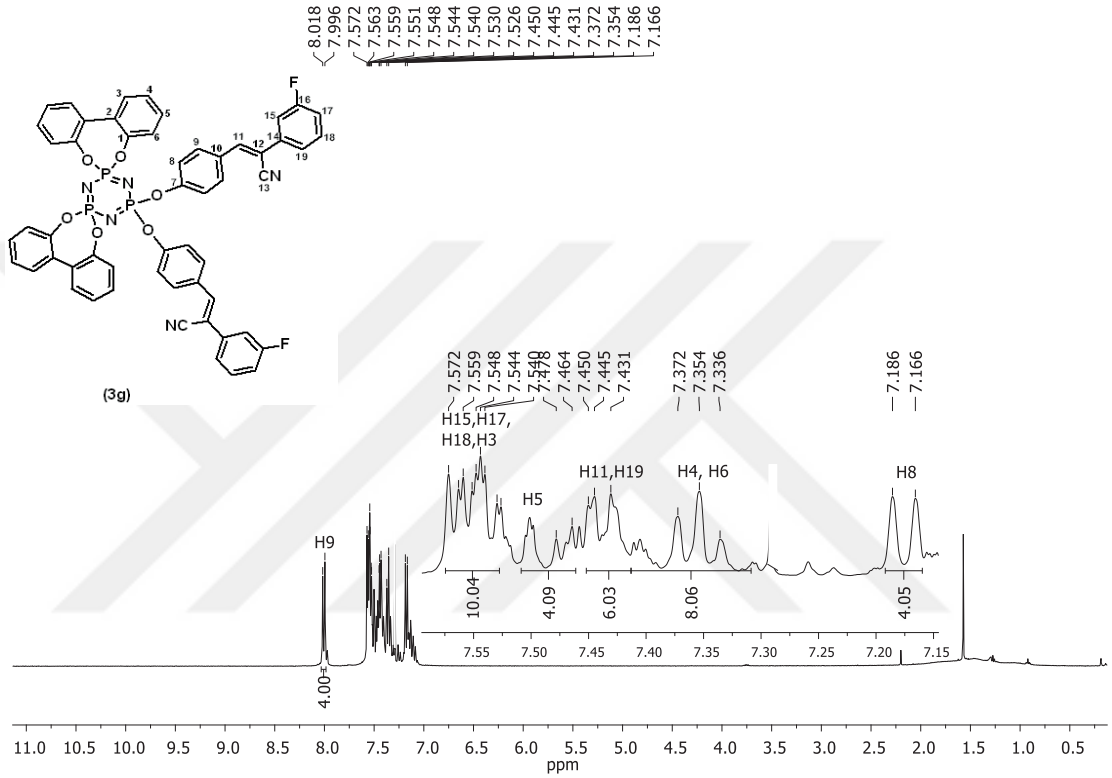
Şekil 4.83. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil) siklotrifosfazen **(3g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3g) bileşiğinin Şekil 4.84'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 25,10 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 9,23 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,10 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 9,23 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



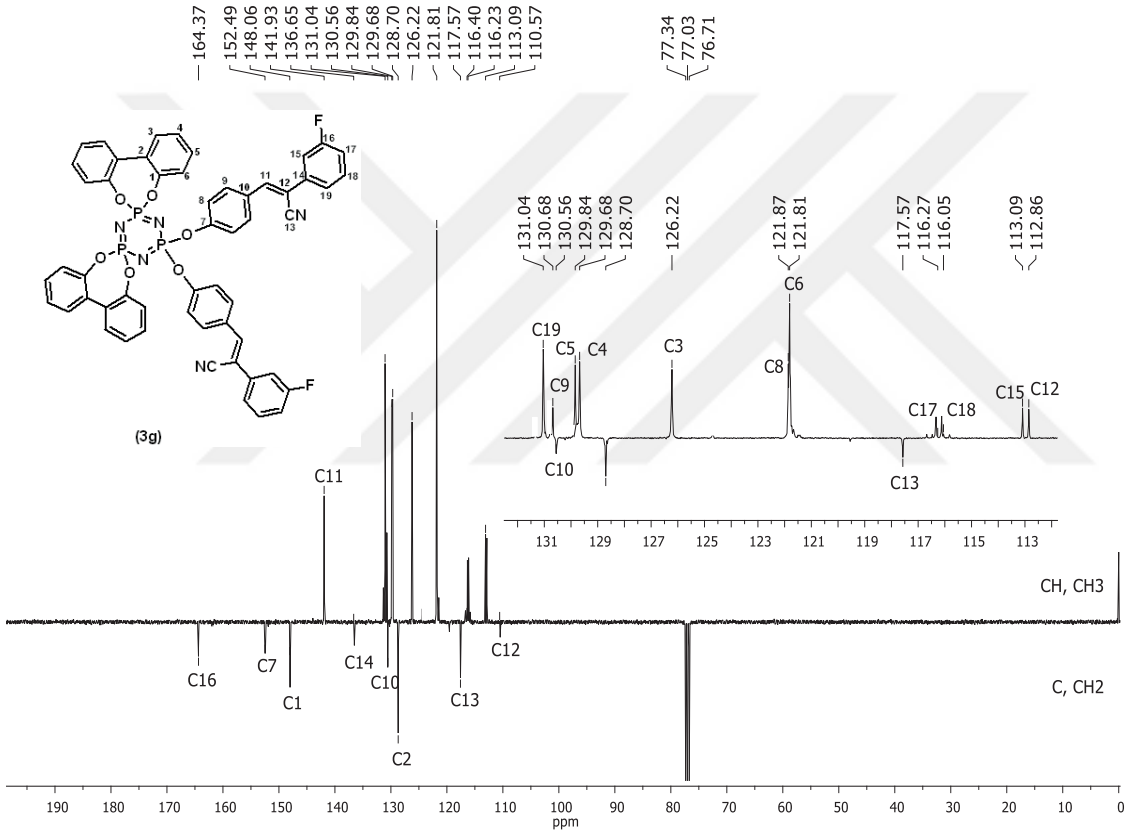
Şekil 4.84. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)] siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 Hz, $CDCl_3$, ppm,)

(3g) bileşiğinin Şekil 4.85'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 ve C19 protonları 7,45-7,43 (6H) ppm'de, C3, C15, C17 ve C18 protonları 7,57-7,53 (10H) ppm'de, C5 protonları 7,46 (4H) ppm'de, C8 protonları 7,18 (d, J=8,0 Hz, 4H) ppm'de, C9 protonları 8,00 (d, J=8,8 Hz, 4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,33 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



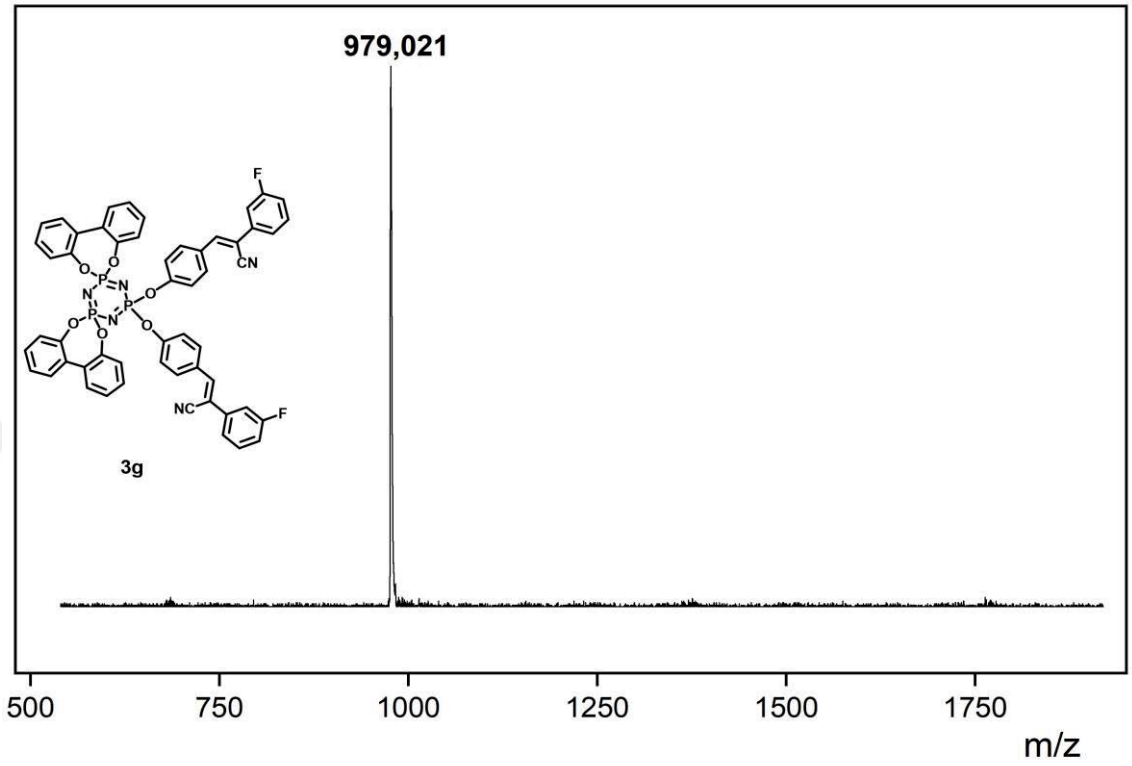
Şekil 4.85. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3g) bileşiğinin Şekil 4.76'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,57 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 112,86 ppm'de, olefinik C11 karbonu 141,93 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C16 karbonu 164,37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 148,06 ($C1_{ipso}$), 128,70 ($C2_{ipso}$), 126,22 (C3), 129,68 (C4), 129,84 (C5) ve 121,81 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,49 ($C7_{ipso}$), 121,87 (C8), 130,68 (C9), 130,56 (C10), 136,64 ($C14_{ipso}$), 113,09 (C15), 116,27 (C17), 116,05 (C18) ve 131,04 (C19) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2g** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,49 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.86. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

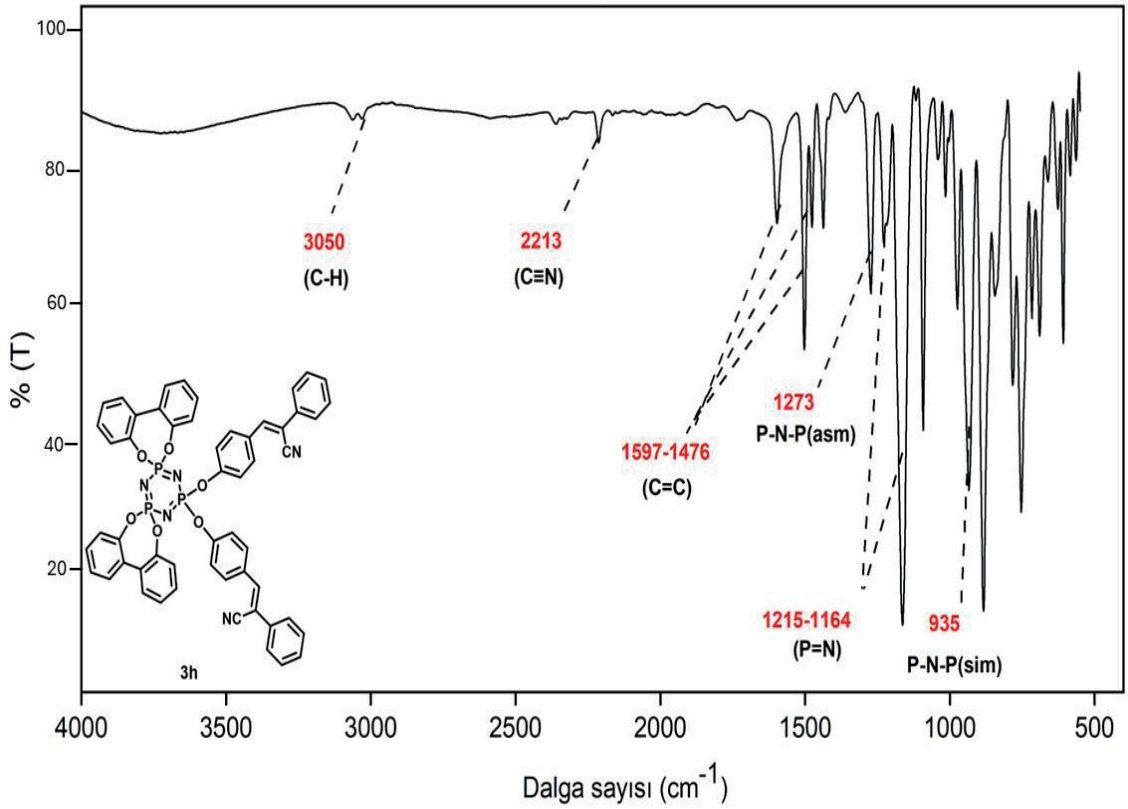
(3g) bileşiğinin Şekil 4.87'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.87. 2,2-(2-(3-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3g)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *979,81 g/mol*)

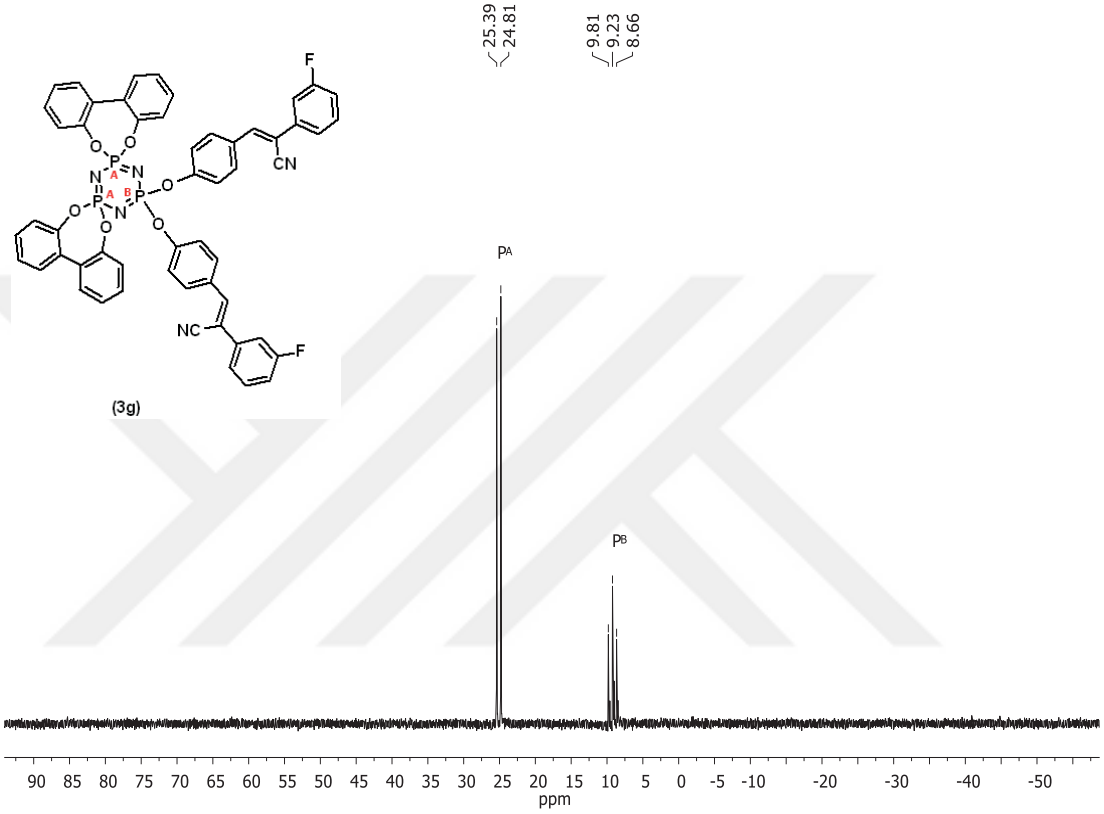
4.4.7. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (3h)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(3h) bileşiğinin Şekil 4.88'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3050 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2213 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1476 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 12730cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1215-1164 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 935 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2h**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3337 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



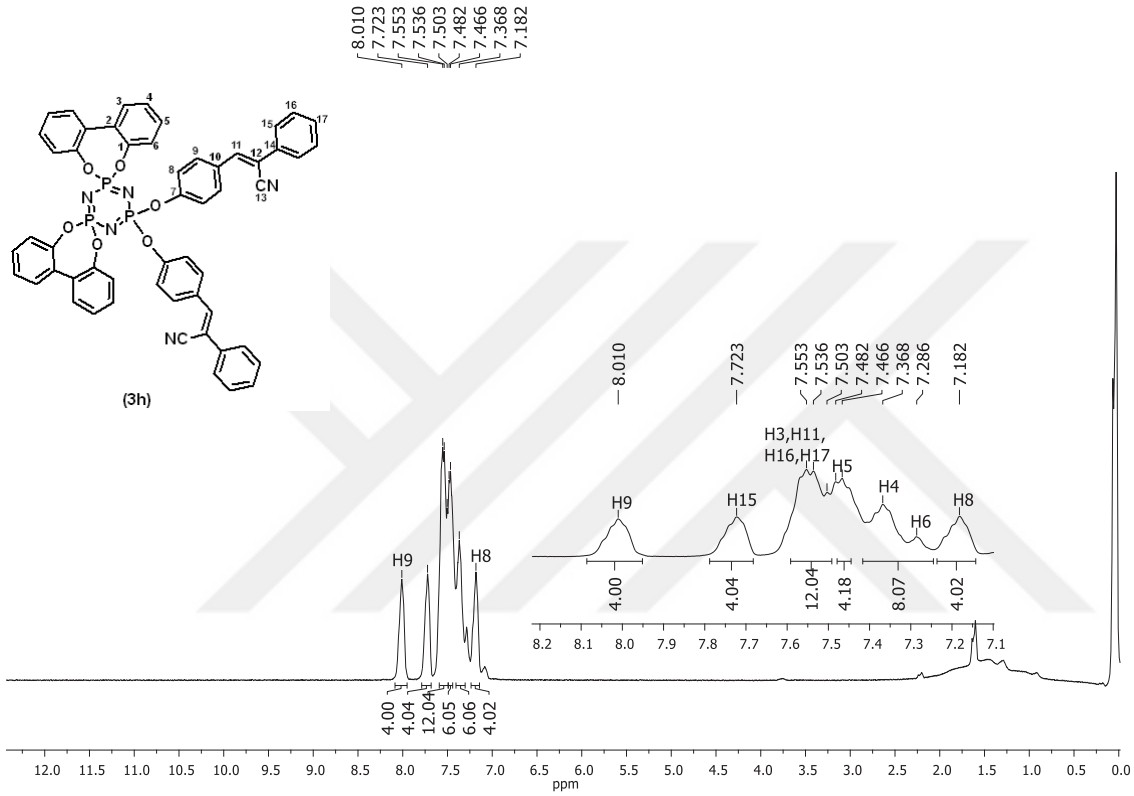
Şekil 4.88. *2,2*-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(3h) bileşiğinin Şekil 4.89'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 25,15 [d, 2P, $P(O_4C_{24}H_{16})$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 9,30 [t, 1P, $P(O_2C_{30}H_{18}Cl_2N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **DPP (3)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** dublet olarak 19,71 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 25,15 ppm'e kayması, triplet olarak 29,18 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 9,30 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



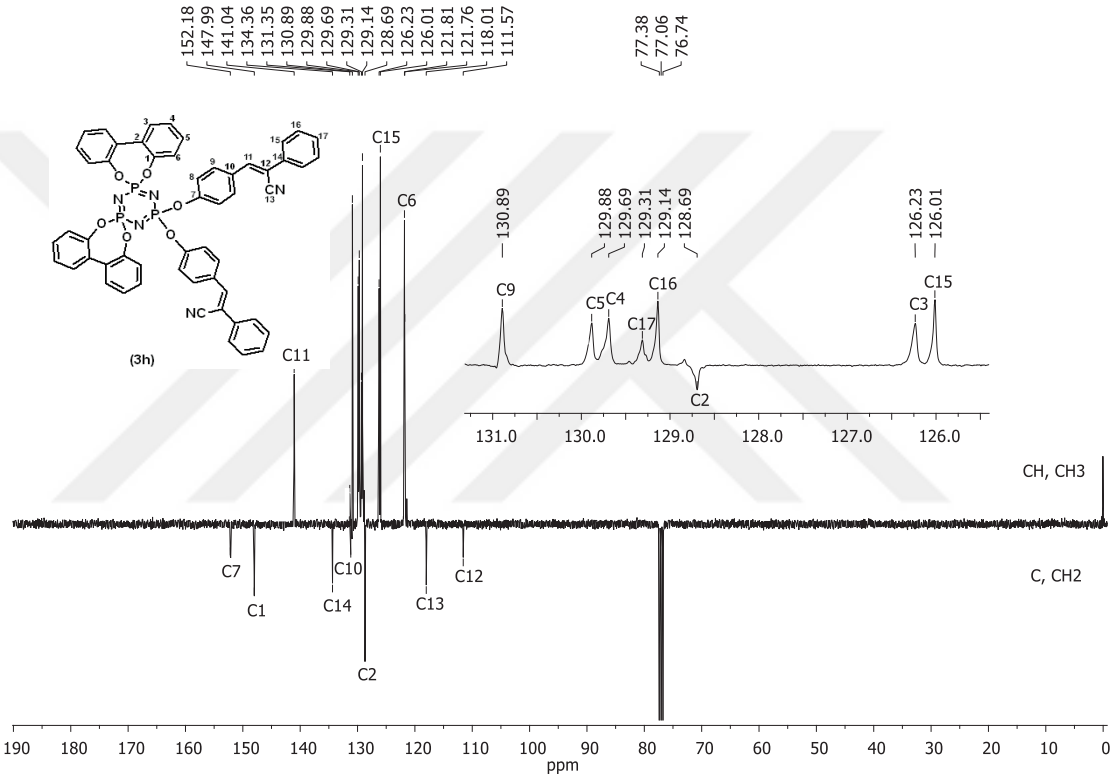
Şekil 4.89. *2*,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3h) bileşiğinin Şekil 4.90'daki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları, C3, C16 ve C17 protonları 7,55-7,50 (12H) ppm'de, C4 ve C6 protonları 7,36-7,28 (8H) ppm'de, C5 protonlar 7,47 (4H) ppm'de, C8 protonları 7,18 (4H) ppm'de, C9 protonları 8,01 (4H) ppm'de, C15 protonları 7,72 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-fenil-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2h)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,23 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



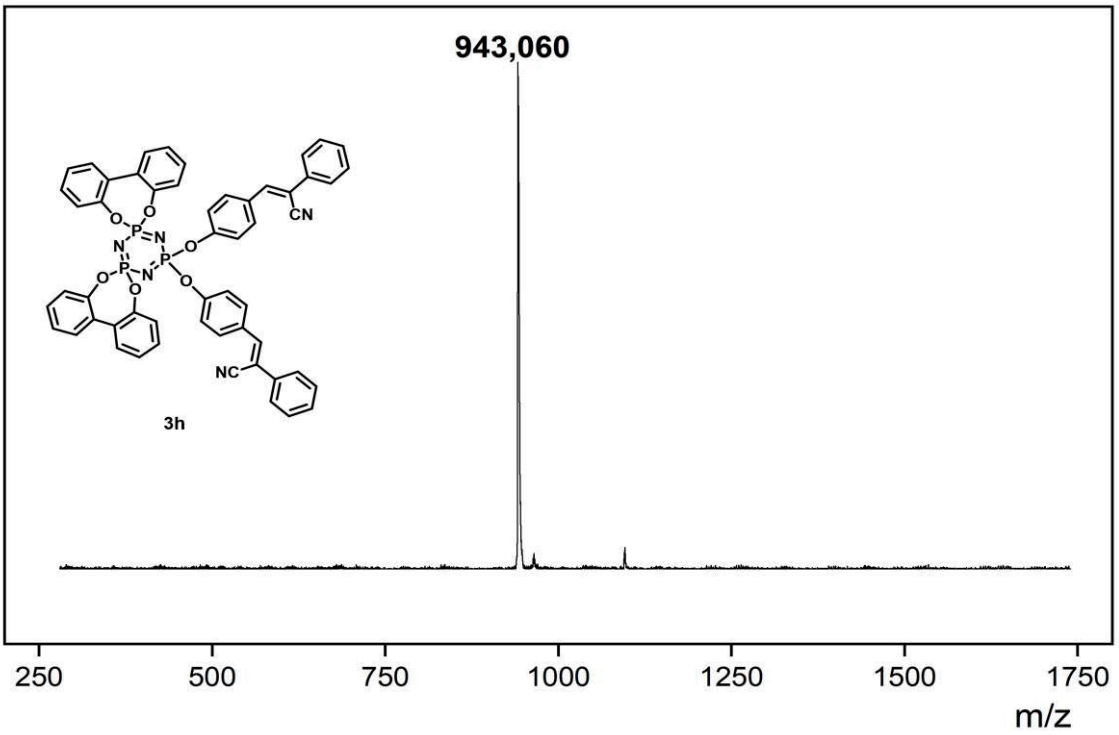
Şekil 4.90. *2,2*-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(3h) bileşiğinin Şekil 4.91'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 118,01 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 111,57 ppm'de, olefinik C11 karbonu 141,04 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,99 ($C1_{ipso}$), 128,69 ($C2_{ipso}$), 126,23 (C3), 129,69 (C4), 129,88 (C5) ve 121,76 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,18 ($C7_{ipso}$), 121,81 (C8), 130,89 (C9), 131,35 (C10), 134,36 ($C14_{ipso}$), 126,01 (C15) ve 129,31 (C17) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2h** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,18 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.91. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

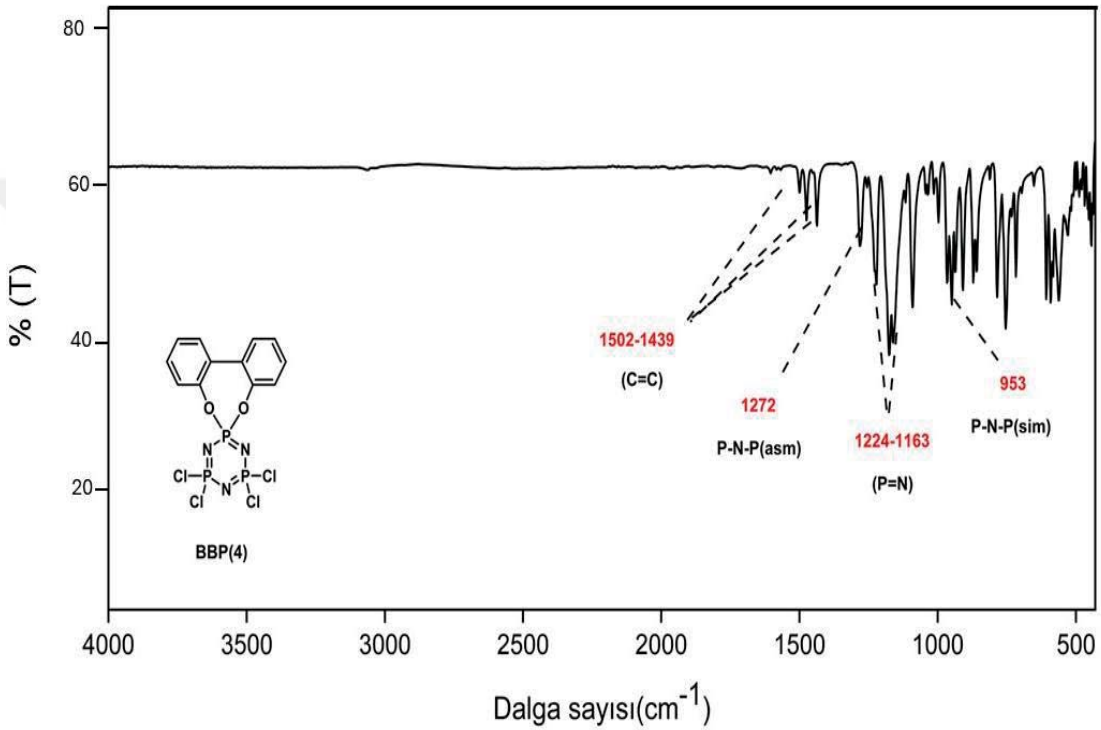
(3h) bileşiğinin Şekil 4.92'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.92. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(3h)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA*: *943,83 g/mol***)

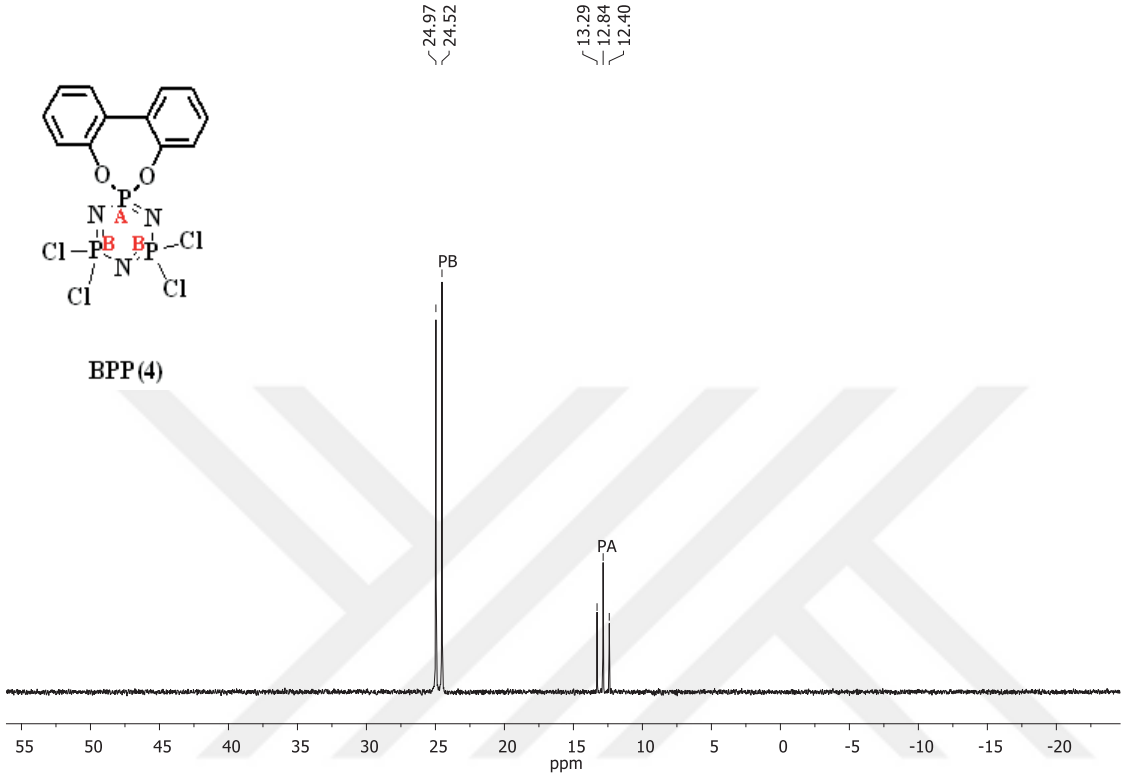
4.5. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (BPP) (4) Sentezi İle İlgili Bulgular

BPP (4) bileşiğinin Şekil 4.93'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1502-1439 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1272 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1224-1163 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 953 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2,2'-bifenol bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3168 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



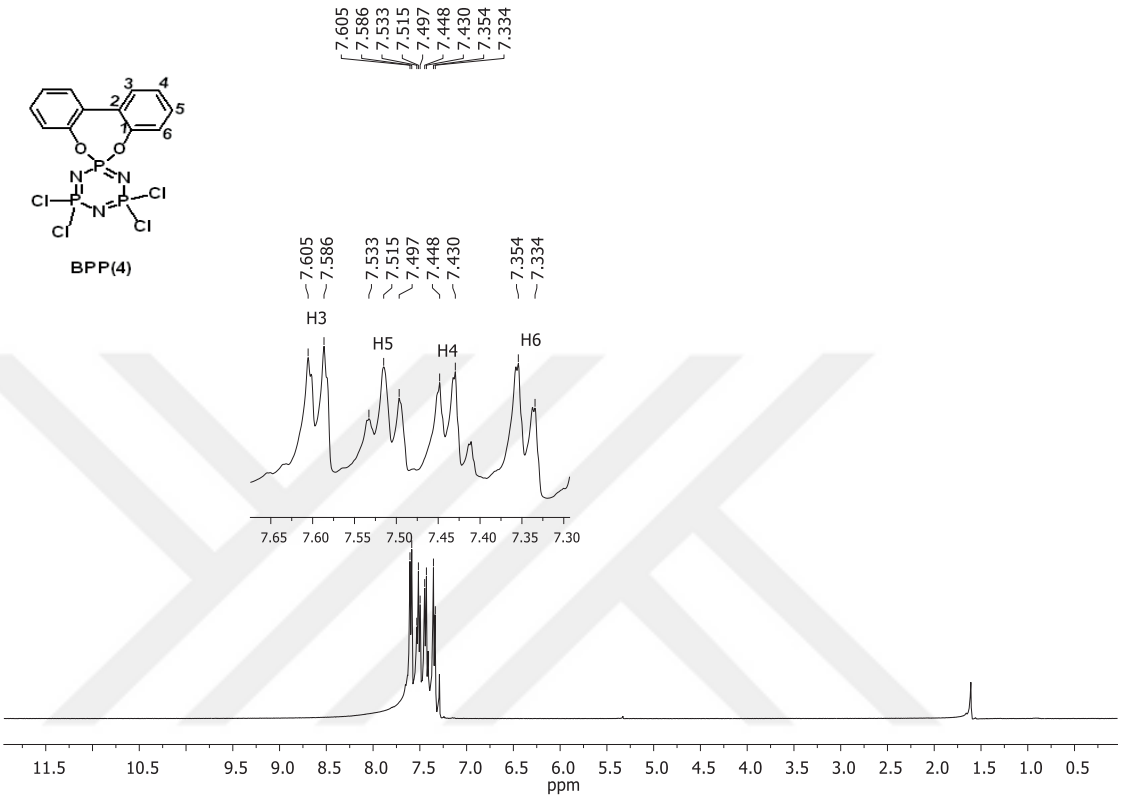
Şekil 4.93. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

BPP (4) bileşiğinin Şekil 4.94'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde, $\mathbf{P_A}$ atomu 12,84 [t, 1P, P ($O_2C_{12}H_8$)] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 24,74 [d, 2P, PCl_4] ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrumda başka pikin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



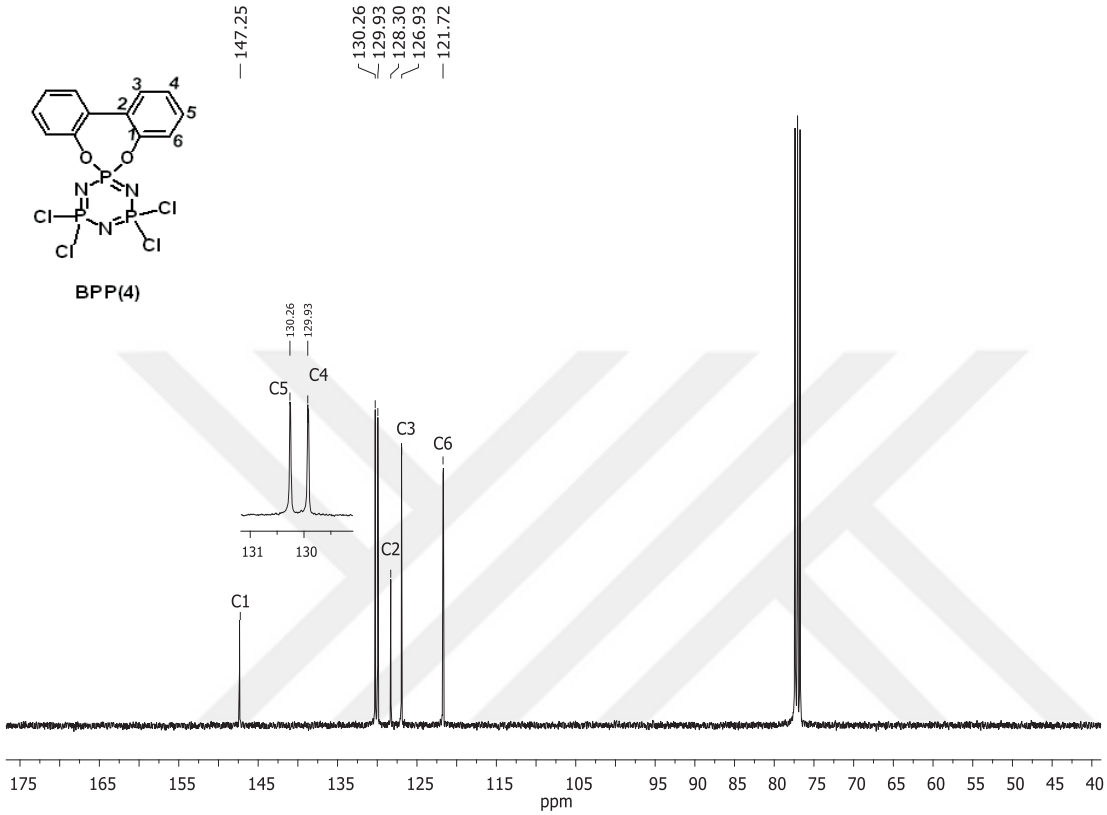
Şekil 4.94. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

BPP (4) bileşiğinin Şekil 4.95'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasına ait C3 protonları 7,59 (d, J= 7.6 Hz, 2H) ppm'de, C4 protonları 7,44 (d, J= 7.2 Hz, 2H) ppm'de, C5 protonları 7,51 (t, J=7,2 Hz, 2H) ppm'de, C6 protonları 7,34 (t, J=7,6 Hz, 2H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıçtaki 2,2'-bifenol'ün OH protonuna ait herhangi bir sinyalin gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.95. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

BPP (4) bileşiğinin Şekil 4.96'daki ^{13}C-APT-NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasına ait C1$_{(ipso)}$ karbonu 147,25 ppm'de, C2$_{(ipso)}$ karbonu 128,30 ppm'de, C4 karbonu 126,93 ppm'de, C4 karbonu 129,93 ppm'de, C5 karbonu 130,26 ppm'de ve C6 karbonu 121,72 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrumda karbon sayılarıyla uyumlu sayıda piklerin gözlenmesi yapının saf olarak elde ediğini göstermektedir.

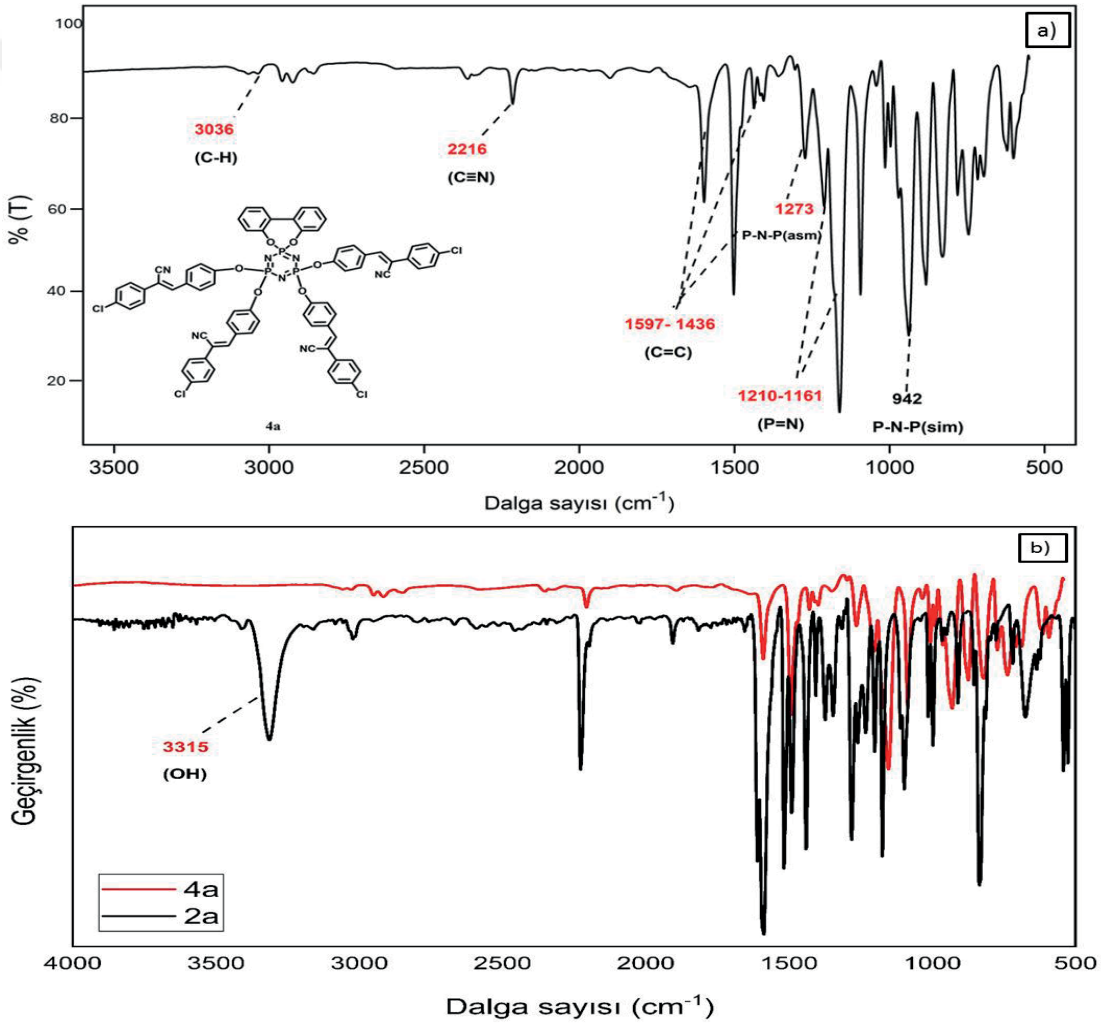


Şekil 4.96. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen'in **(BPP) (4)**'nin ^{13}C-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

4.6. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"bifenilil)]-siklotrifosfazen 4(a-g) Türevlerinin Spektral Analizi

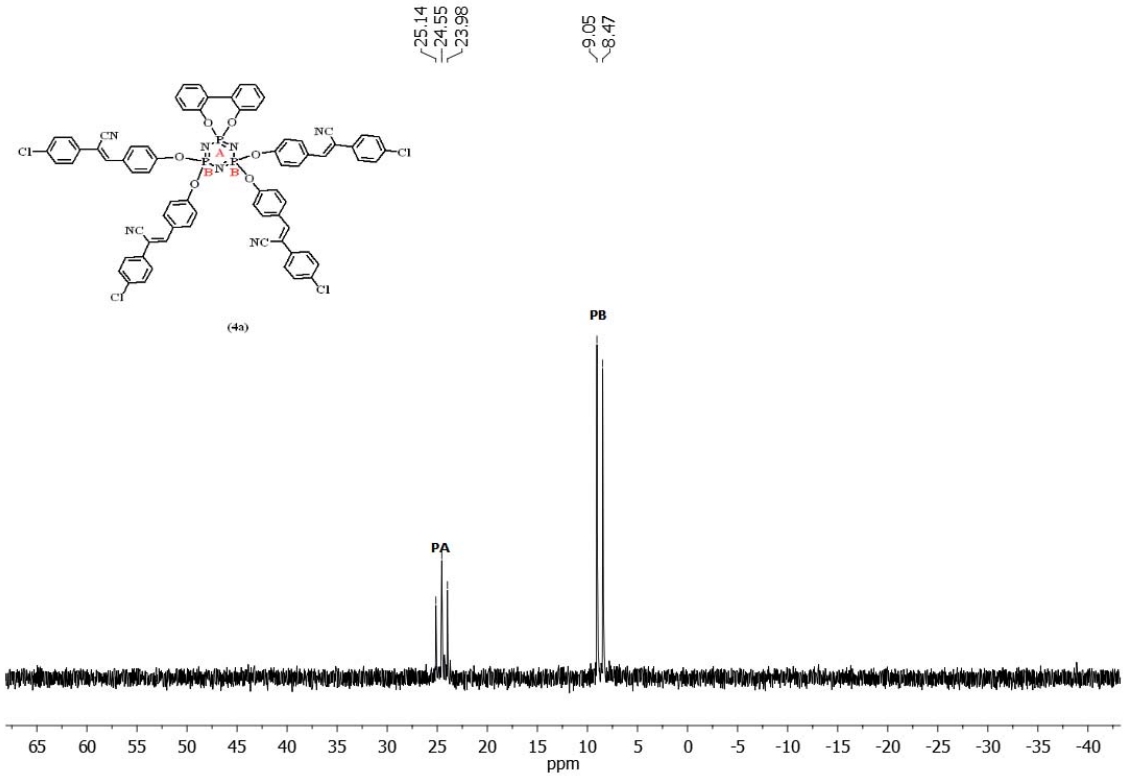
4.6.1. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4a)'nın sentezi ile ilgili bulgular

(4a) bileşiğinin Şekil 4.97a'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3036 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2216 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1436 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1273 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1210-1161 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 942 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, (4-hidroksifenil)-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3315 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.97b).



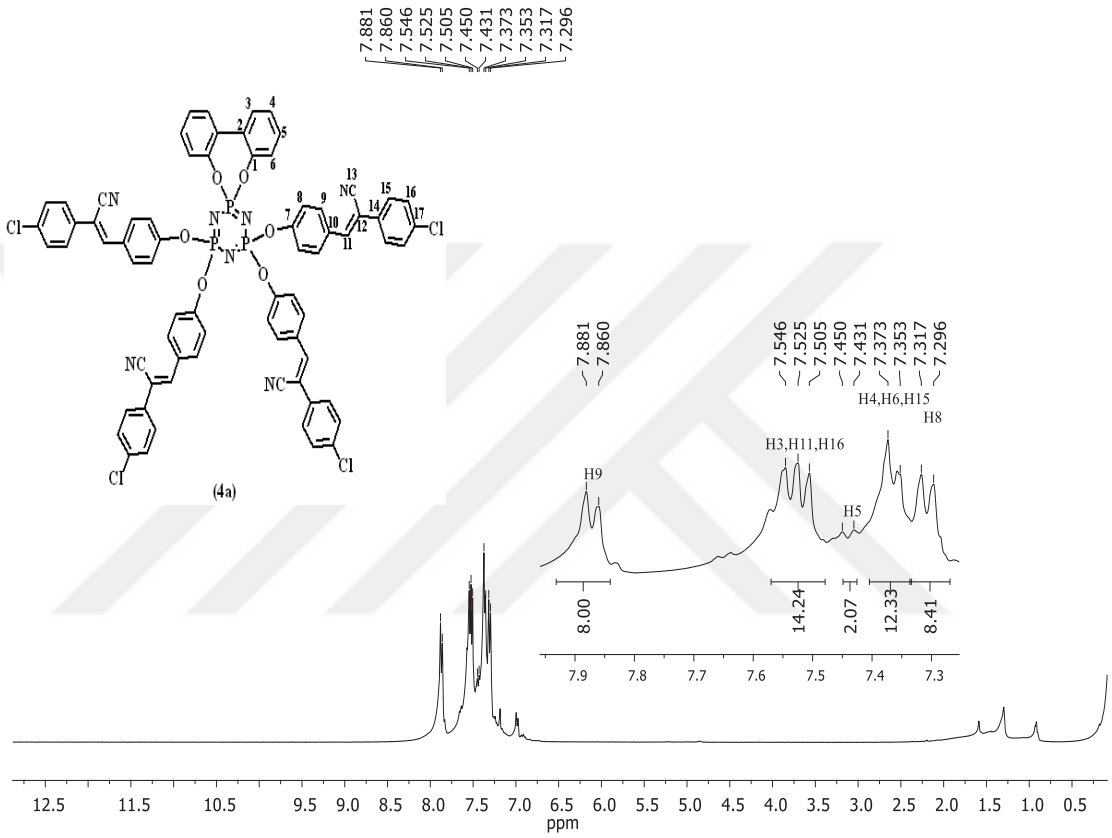
Şekil 4.97. a).4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın FT-IR spektrumu (KBr disk) **b)** (4-hidroksifenil)-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**) ile 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın FT-IR spektrumları

(4a) bileşiğinin Şekil 4.98'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde $\mathbf{P_A}$ atomu 24.55 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 8,76 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,55 ppm'e kayması, triplet olarak 24,74 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,76 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



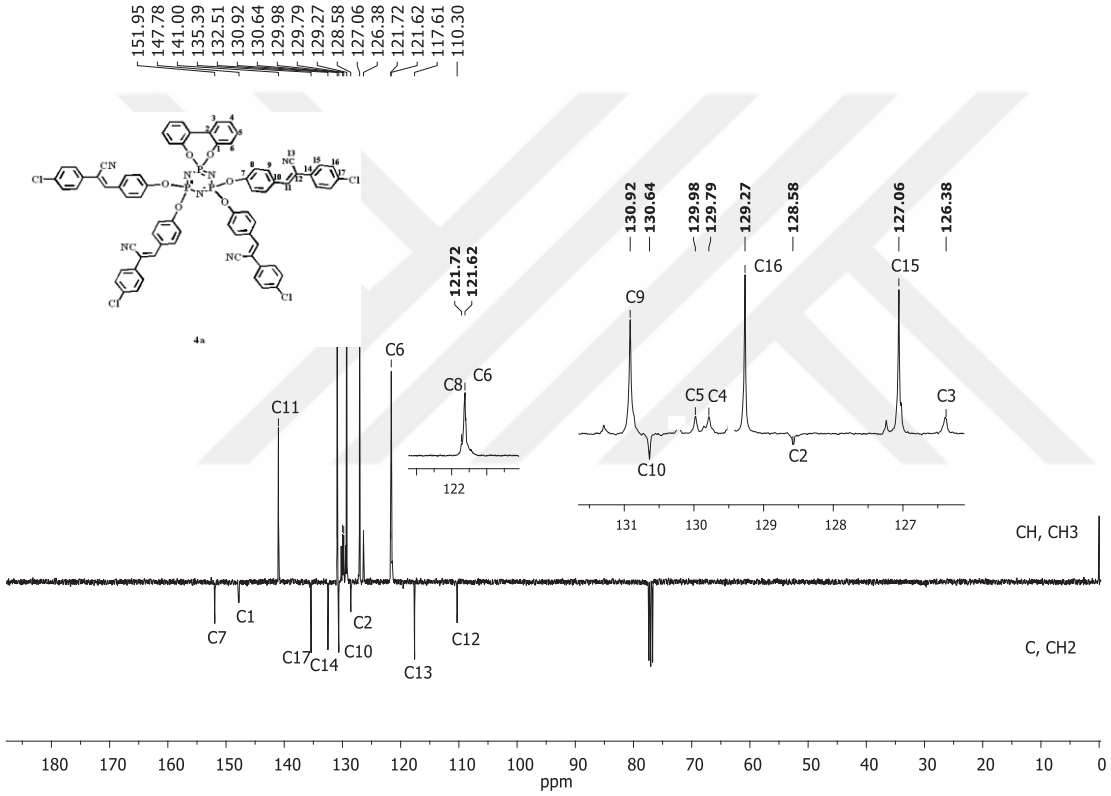
Şekil 4.98. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4a) bileşiğinin Şekil 4.99'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları, C3 ve C16 protonları 7,54-7,50 (14H), ppm'de, C4, C6 ve C15 protonları 7,37-7,35 (12H) ppm'de, C5 protonları 7,44 (2H) ppm'de, C8 protonları 7,30 (d, J=8,4 Hz, 8H), C9 protonları 7,87 (d, J=8,4 Hz, 8H) ppm'de rezonansa gelmiştir. 4-hidroksifenil-2-(4-klorofenil)akrilonitril (**2a**)'nın hidroksil protonuna ait pikin 10,32 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



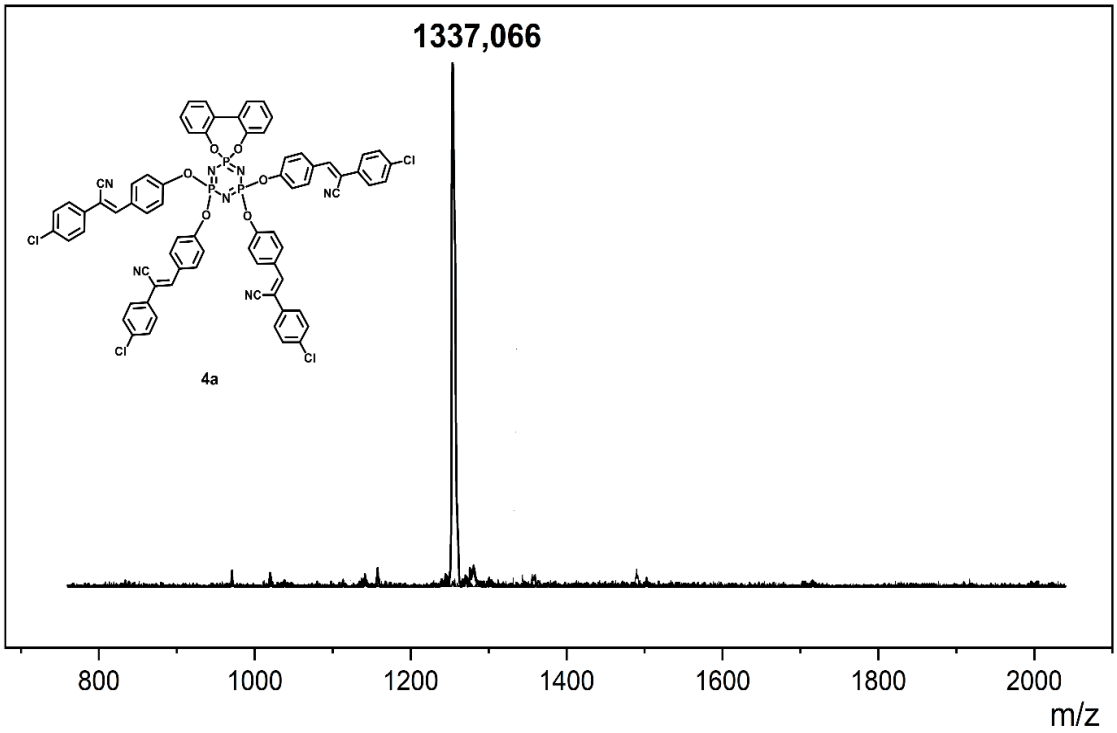
Şekil 4.99. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4a**)'nın ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4a) bileşiğinin Şekil 4.100'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,61 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,30 ppm'de, olefinik C11 karbonu141,00 ppm'de, klor atomunun bağlı olduğu C17 karbonu 135,39 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,78 ($C1_{ipso}$), 128,58 ($C2_{ipso}$), 126,38 (C3), 129,79 (C4), 129,98 (C5) ve 121,62 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 151,95 ($C7_{ipso}$), 121,72 (C8), 130,92 (C9), 130,64 (C10), 132,51 ($C14_{ipso}$), 127,06 (C15) ve 129,27 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2a** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu C2(ipso) karbonu 160,71 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına C7(ipso) karbonundan bağlanmasıyla 151,95 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.100. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

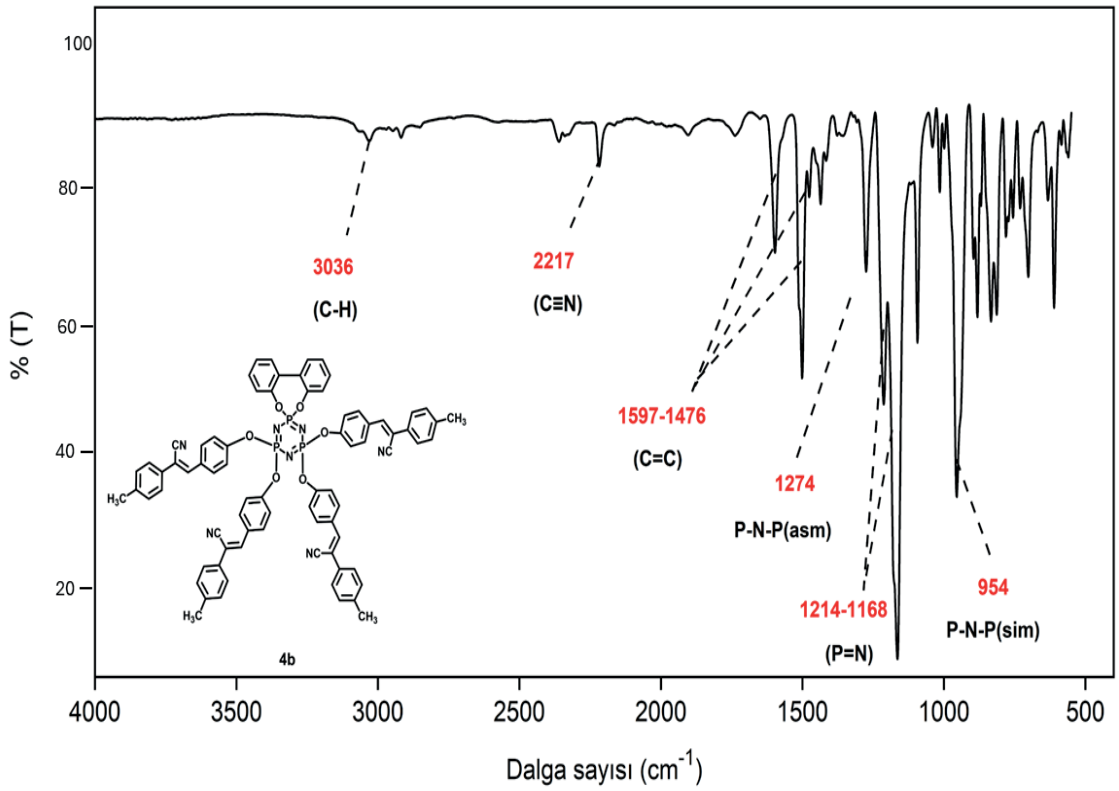
(4a) bileşiğinin Şekil 4.101'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka pikin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.101. 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4a)**'nın MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA:*** *1337,91 g/mol*)

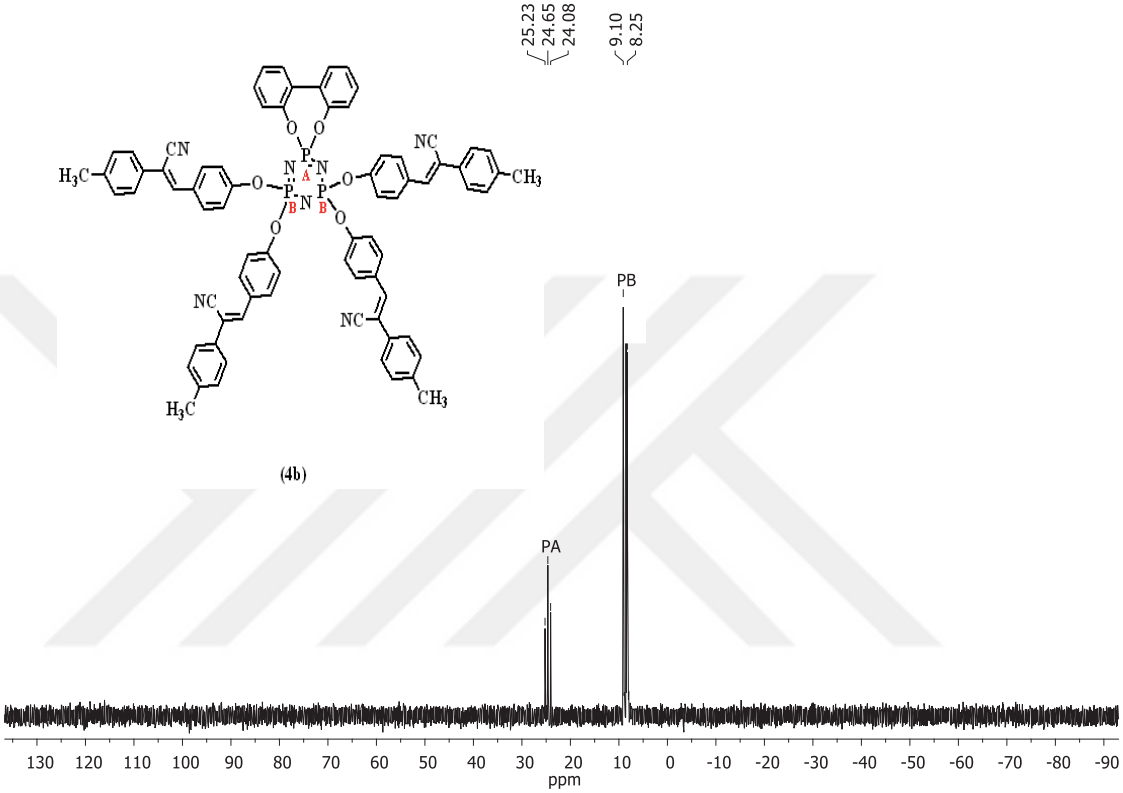
4.6.2. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4b)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4b) bileşiğinin Şekil 4.100'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3036 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2217 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1476 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1274 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1214-1168 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 954 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2b**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3347 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



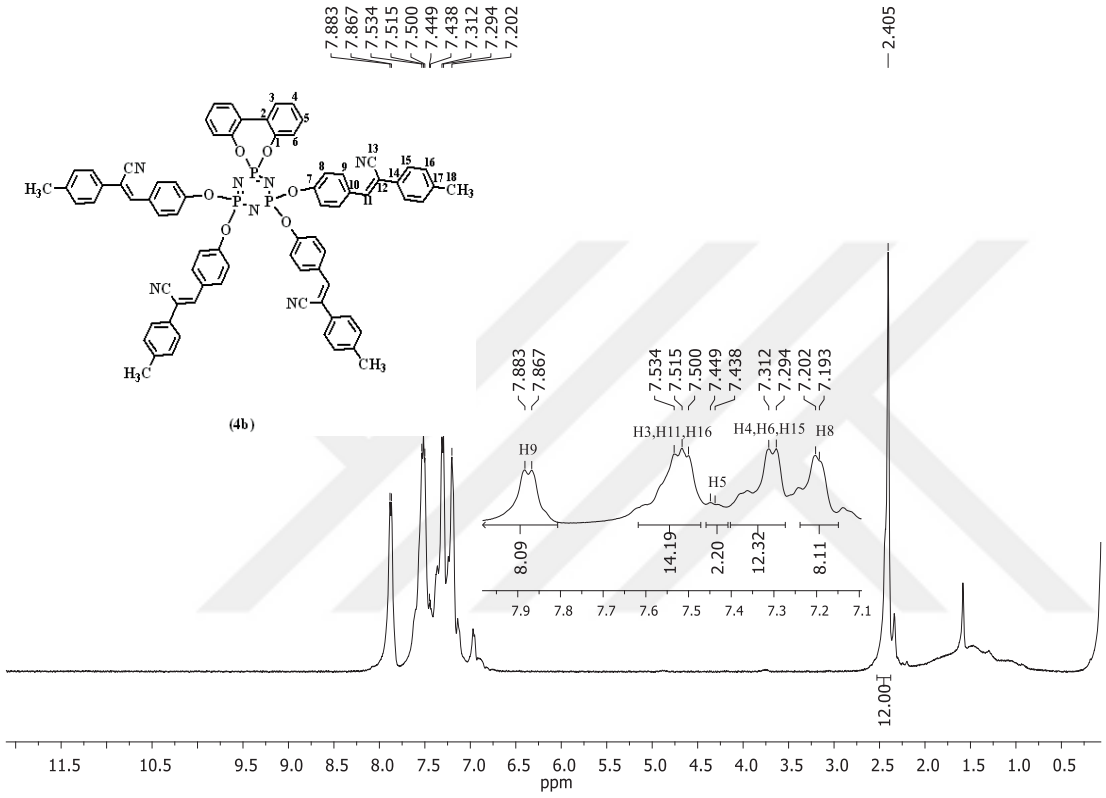
Şekil 4.102. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4b) bileşiğinin Şekil 4.103'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde **P_A** atomu 24.65 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, **P_B** atomu 8,67 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,65 ppm'e kayması, triplet olarak 24,74 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,67 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



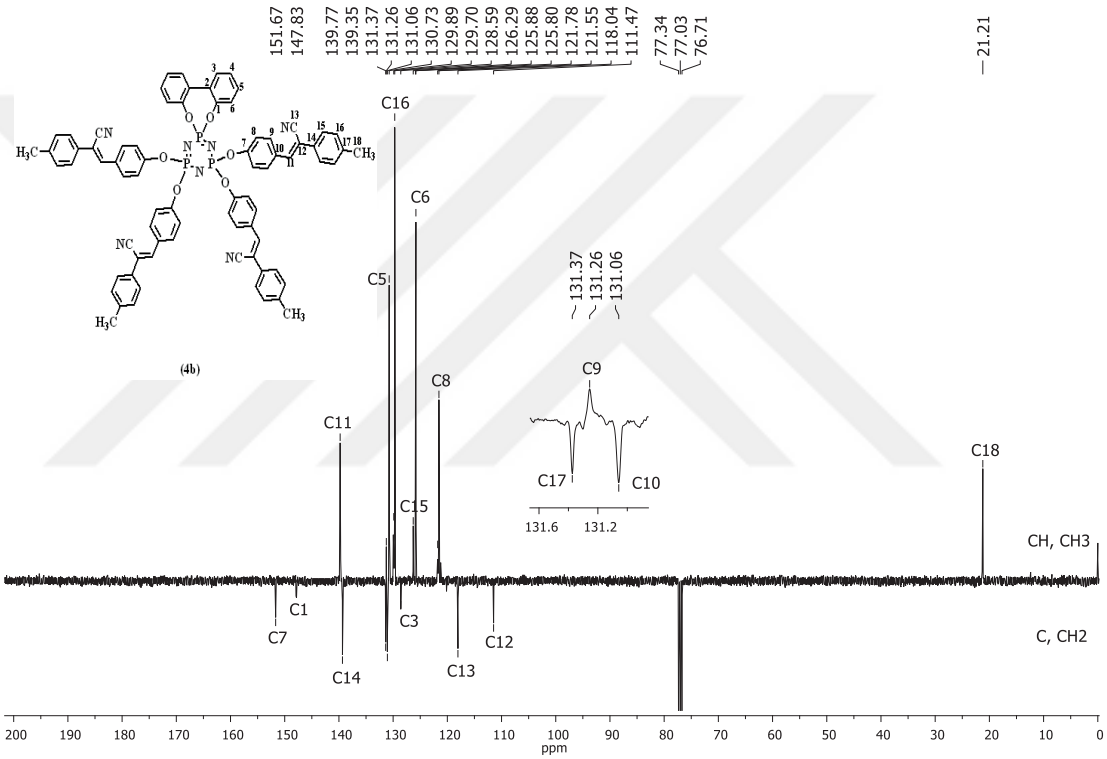
Şekil 4.103. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4b) bileşiğinin Şekil 4.104'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11, C3 ve C16 protonları 7,53-7,50 (m, 14H) ppm'de, C4, C6 ve C15 protonları 7,31-7,29 (12H) ppm'de, C4 protonları 7,51 (d, J:8,0 Hz, 4H) ppm'de, C5 protonları 7,44 (2H) ppm'de, C8 protonları 7,19 (8H) ppm'de, C9 protonları 7,87 (8H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2b)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,23 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



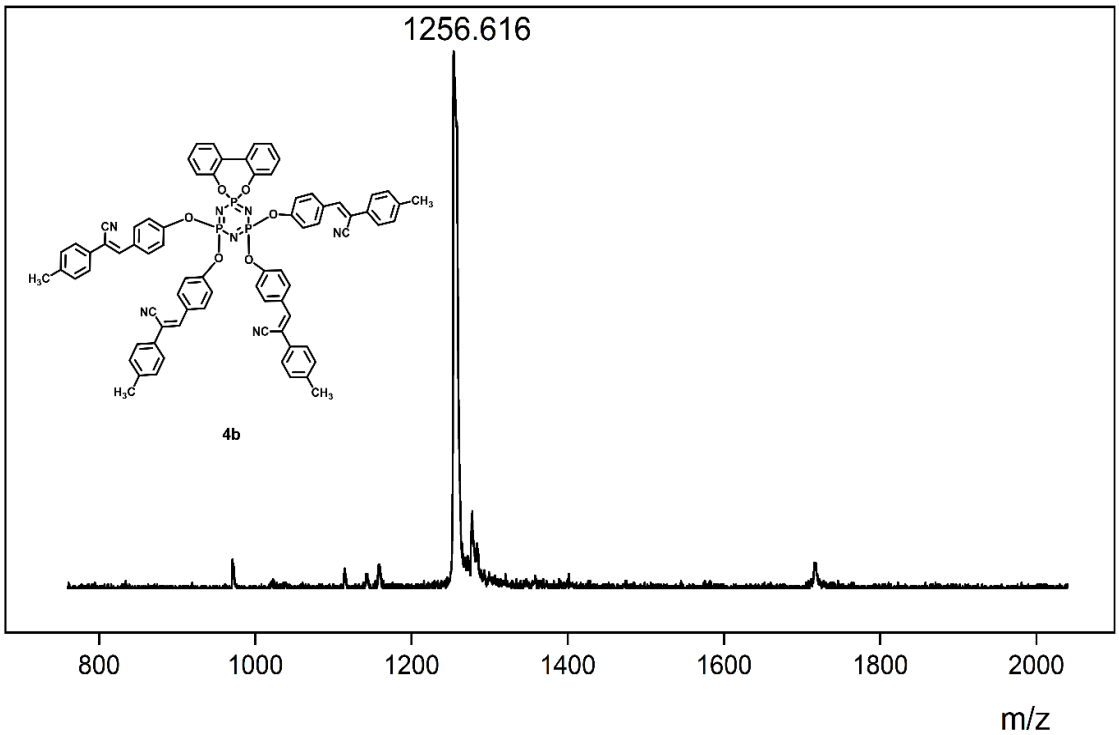
Şekil 4.104. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4b**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4b) bileşiğinin Şekil 4.105'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 118,04 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 111,47 ppm'de, olefinik C11 karbonu 139,77 ppm'de, C18 metil karbonu 21,21 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C17 karbonu 131,37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,83 ($C1_{ipso}$), 128,59 ($C2_{ipso}$), 126,29 (C3), 129,89 (C4), 130,73 (C5) ve 121,78 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 151,67 ($C7_{ipso}$), 121,55 (C8), 131,26 (C9), 131,06 (C10), 139,35 ($C14_{ipso}$), 125,80 (C15) ve 129,70 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2b** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,31 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,02 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.105. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

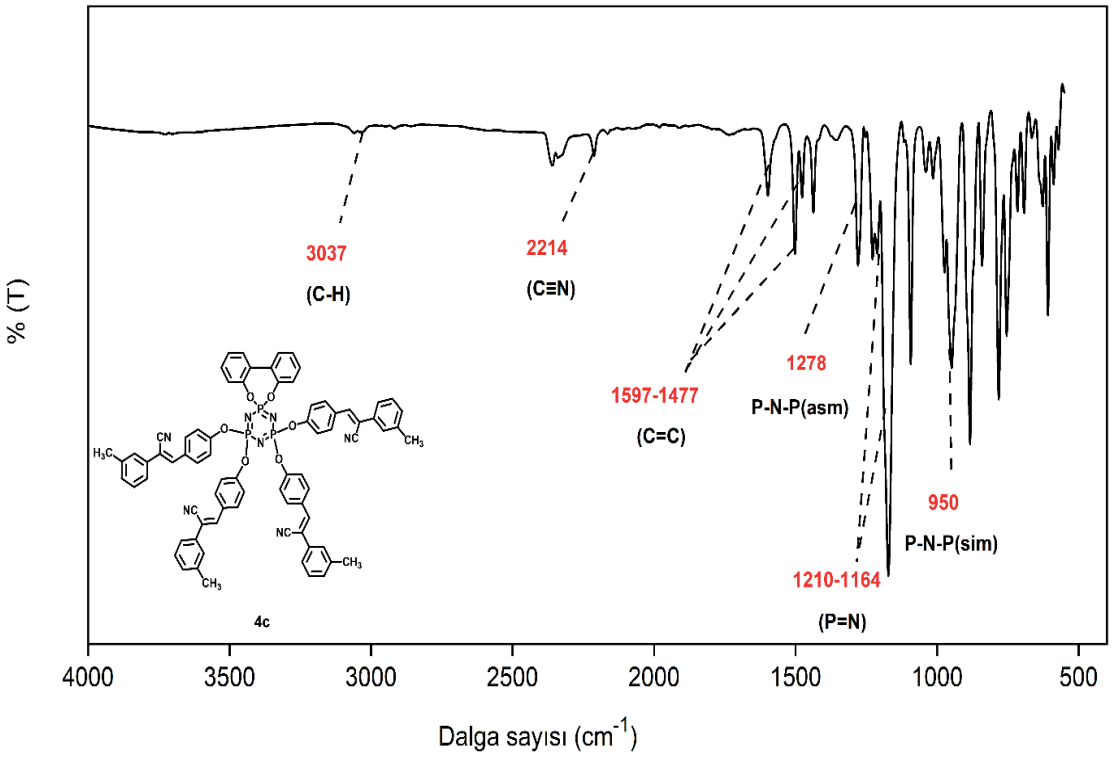
(4b) bileşiğinin Şekil 4.106'daki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.106. 4,4,6,6-bis[(2-(4-metilfenil)-3-(4-fenoksi)-akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4b)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 1256,23 g/mol*)

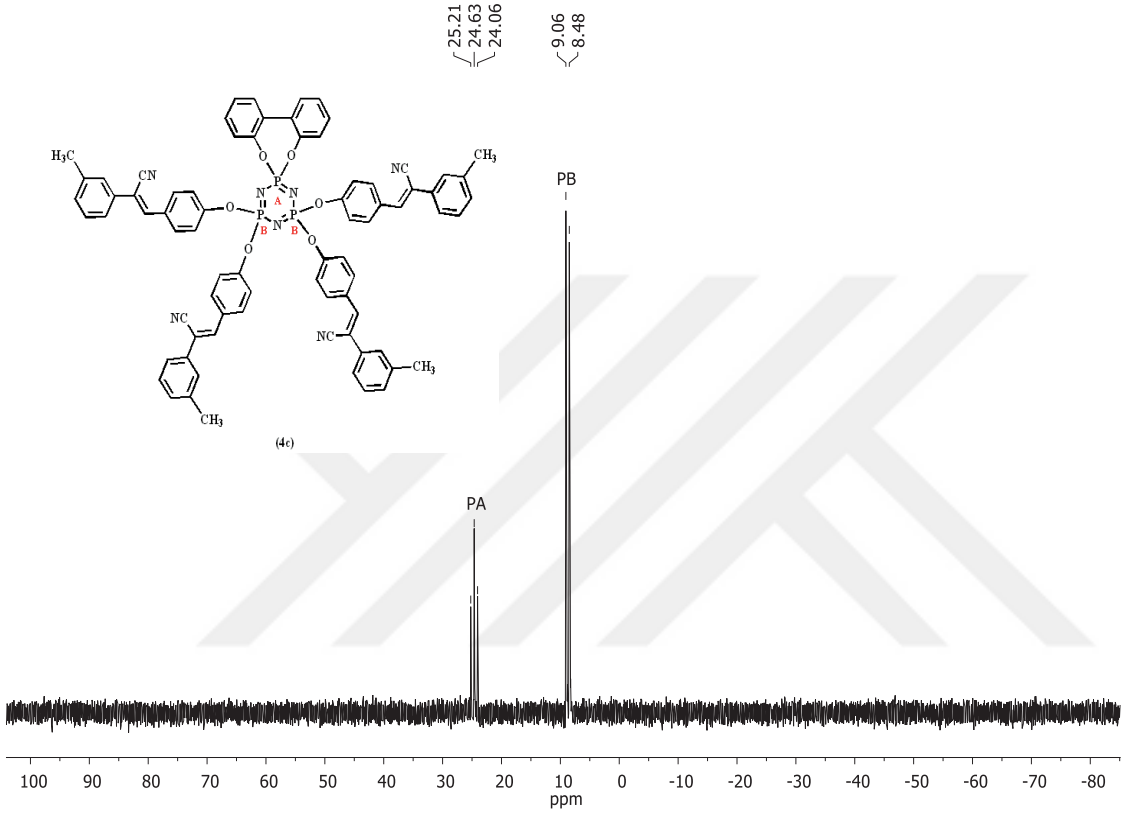
4.6.3. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4c)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4c) bileşiğinin Şekil 4.107'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3037 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1278 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1210-1164 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 950 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)** bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3347 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



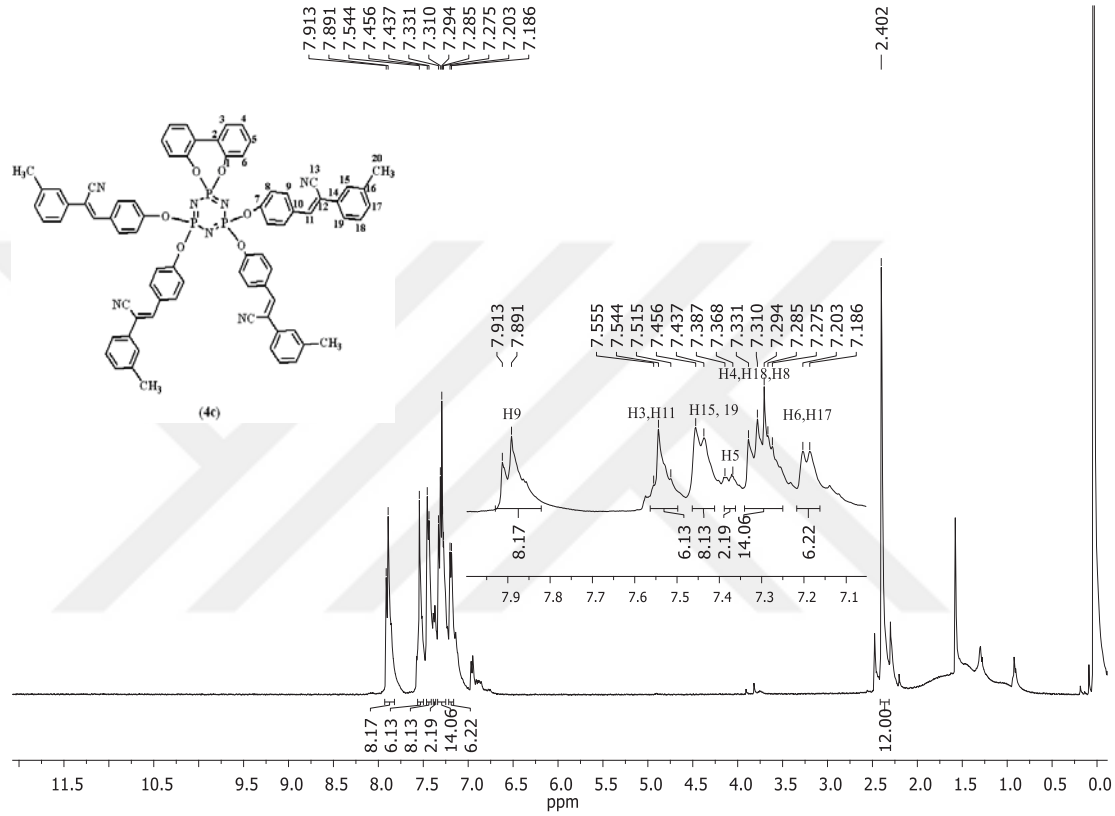
Şekil 4.107. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4c) bileşiğinin Şekil 4.108'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde $\mathbf{P_A}$ atomu 24.63 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 8,77 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,63 ppm'e kayması, triplet olarak 24,74 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,77 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



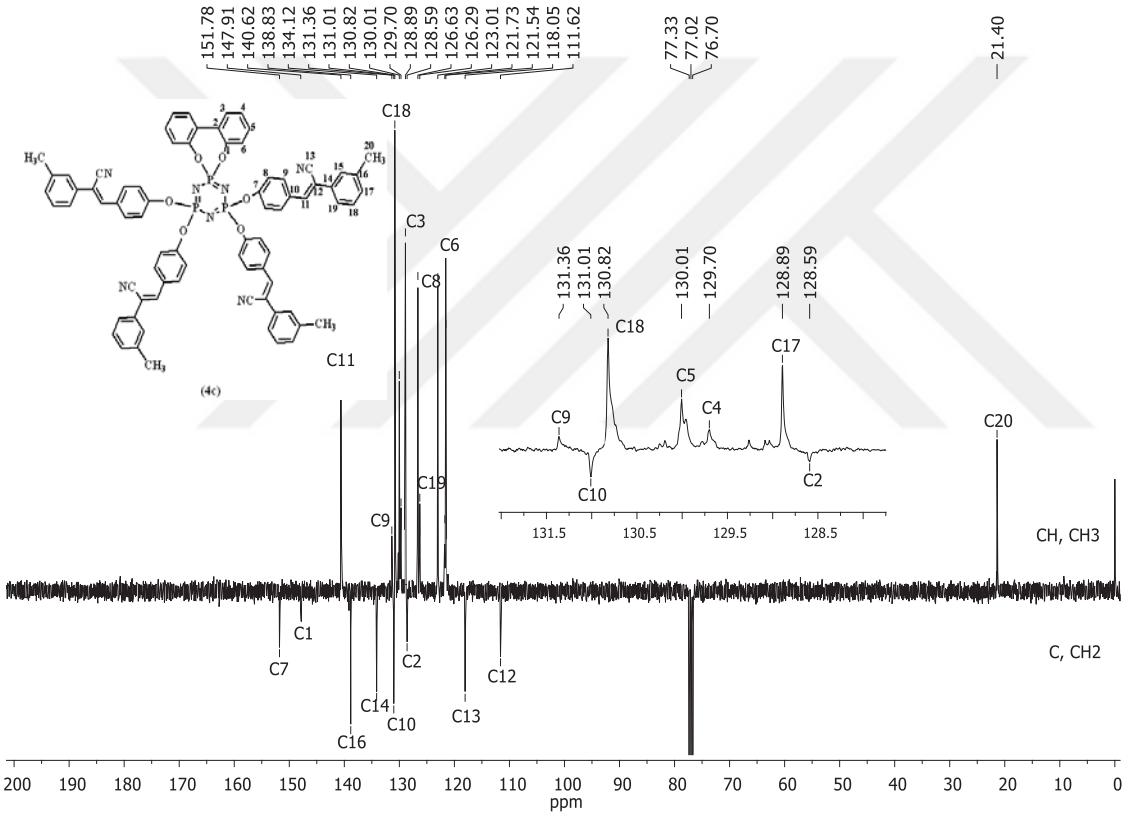
Şekil 4.108. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4c**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4c) bileşiğinin Şekil 4.65'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 ve C3 protonları 7,55- 7,51 (6H) ppm'de, C4, C8 ve C18 protonları 7,33-7,27 (14H) ppm'de, C5 protonları 7,37 (2H) ppm'de, C6, ve C17 protonları 7,19 (6H) ppm'de, C9 protonları 7,90 (8H) ppm'de, C15 ve C19 protonları 7,46-7,44 (8H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-metilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2c)** 'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,25 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



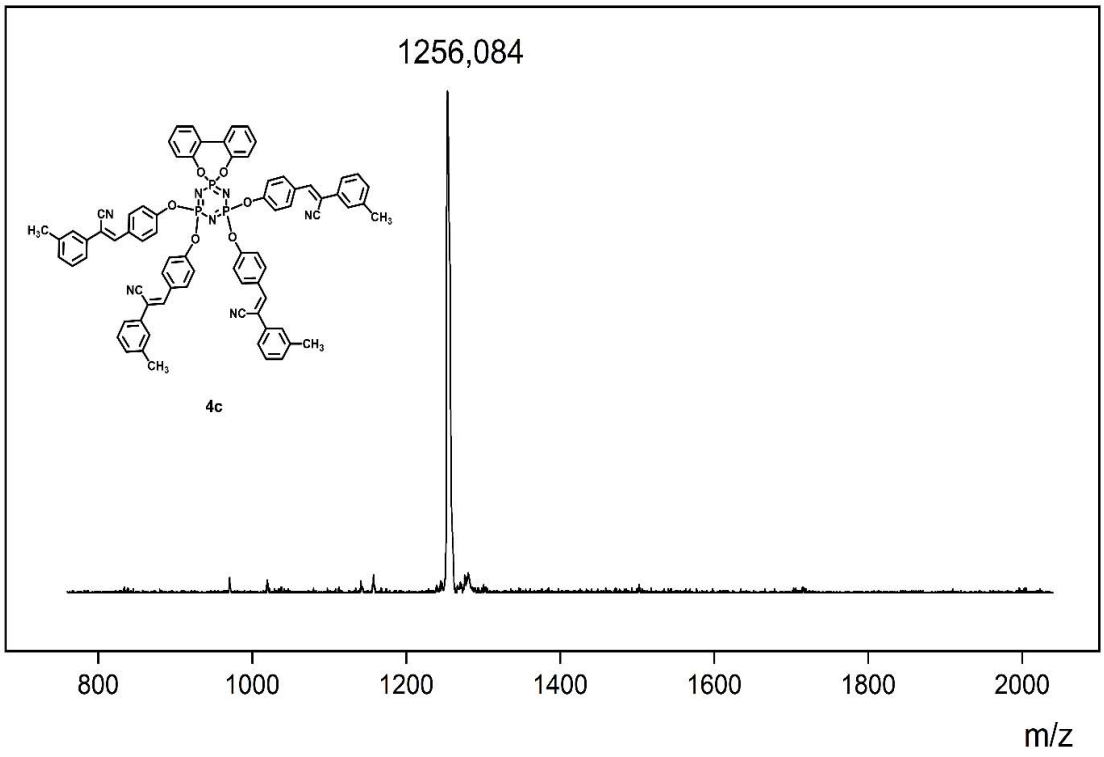
Şekil 4.109. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4c) bileşiğinin Şekil 4.110'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 118,05 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 111,62 ppm'de, olefinik C11 karbonu 140,62 ppm'de, C20 metil karbonu 21,40 ppm'de, metil grubunun bağlı olduğu C16 karbonu 138,83 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,91 ($C1_{ipso}$), 128,59 ($C2_{ipso}$), 126,29 (C3), 129,70 (C4), 130,01 (C5) ve 121,54 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 151,78 ($C7_{ipso}$), 121,73 (C8), 131,36 (C9), 131,01 (C10), 134,12 ($C14_{ipso}$), 126,63 (C15), 128,89 (C17), 130,82 (C18) ve 123,01 (C19) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2c** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,43 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,04 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.110. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz , $CDCl_3$, ppm)

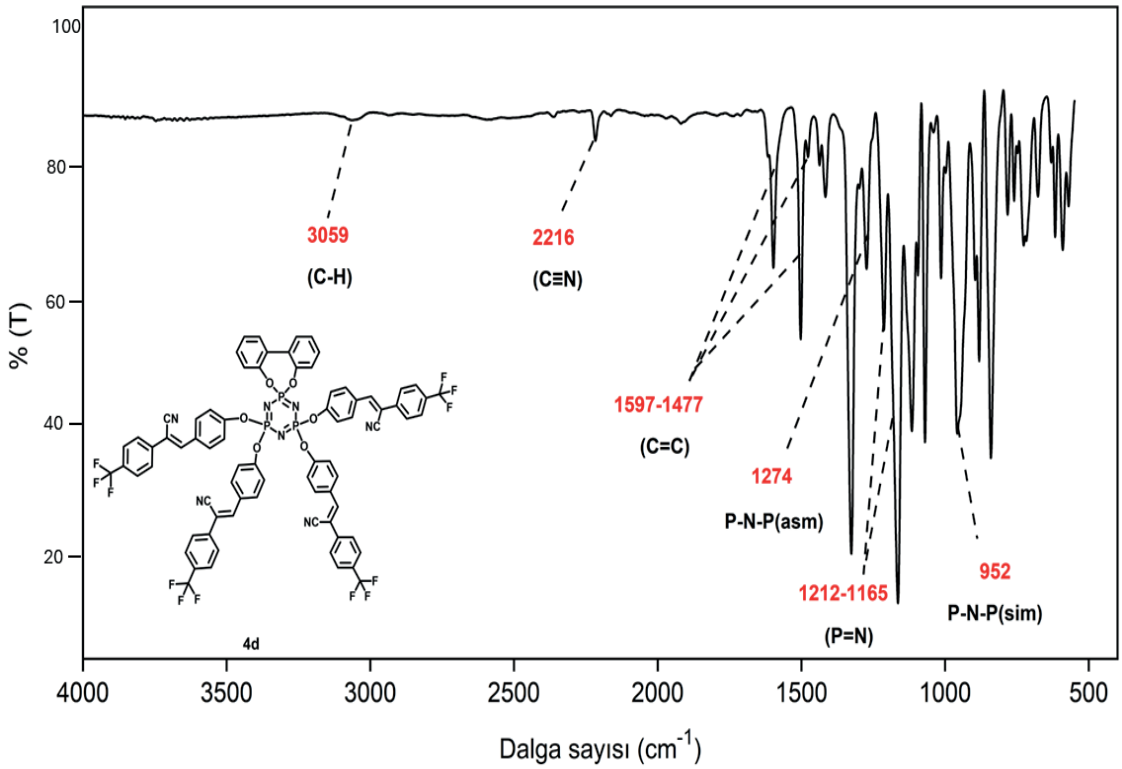
(4c) bileşiğinin Şekil 4.111'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.111. 4,4,6,6-Bis-[(2-(3-metilfenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4c)**'nin MALDI-TOF MS spektrumu (***Teorik MA****: 1256,23 g/mol*)

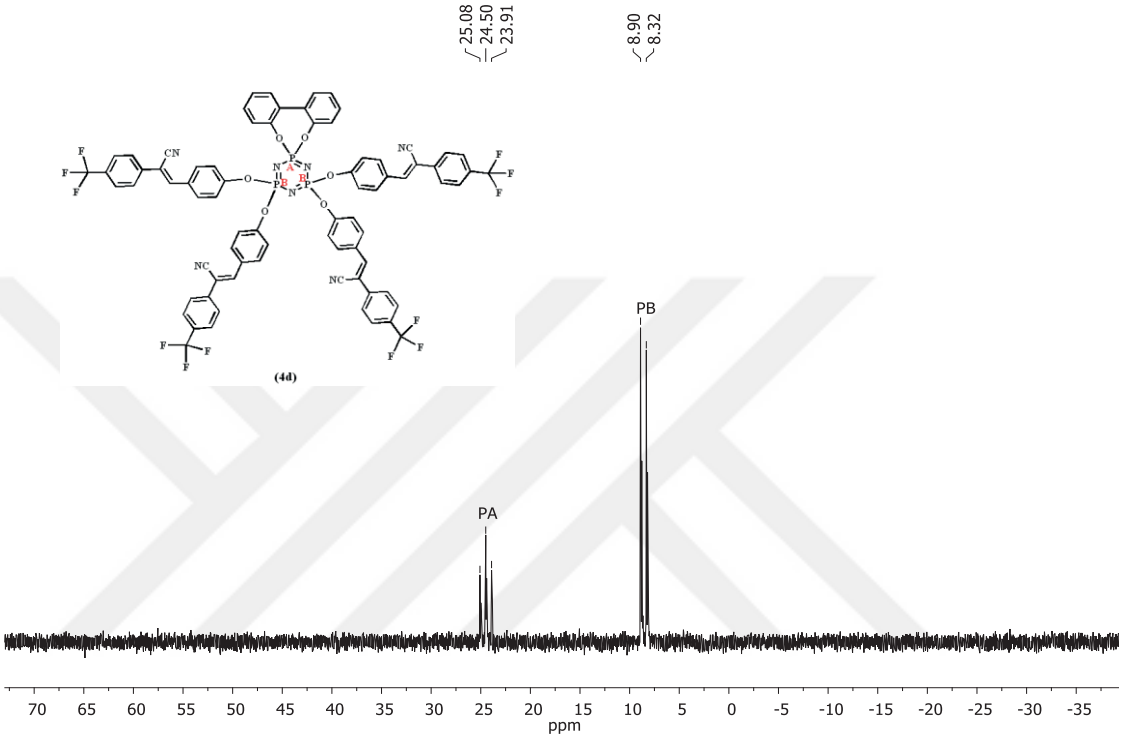
4.6.4. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4d)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4d) bileşiğinin Şekil 4.112'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3059 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2216 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1477 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1274 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1212-1165 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 952 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-trifloromethilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)** bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3329 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



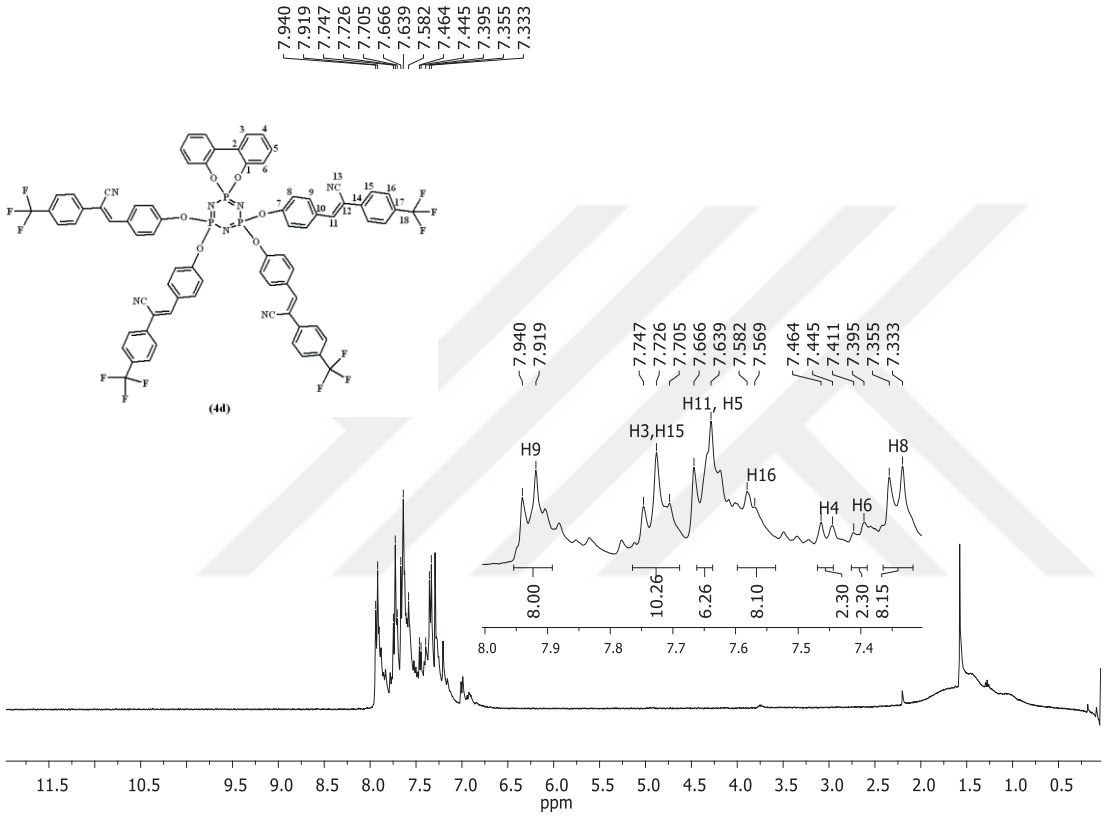
Şekil 4.112. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4d**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4d) bileşiğinin Şekil 4.113'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde $\mathbf{P_A}$ atomu 24.50 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 8,61 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,63 ppm'e kayması, triplet olarak 24,50 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B) i**se reaksiyon sonrası 8,61 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



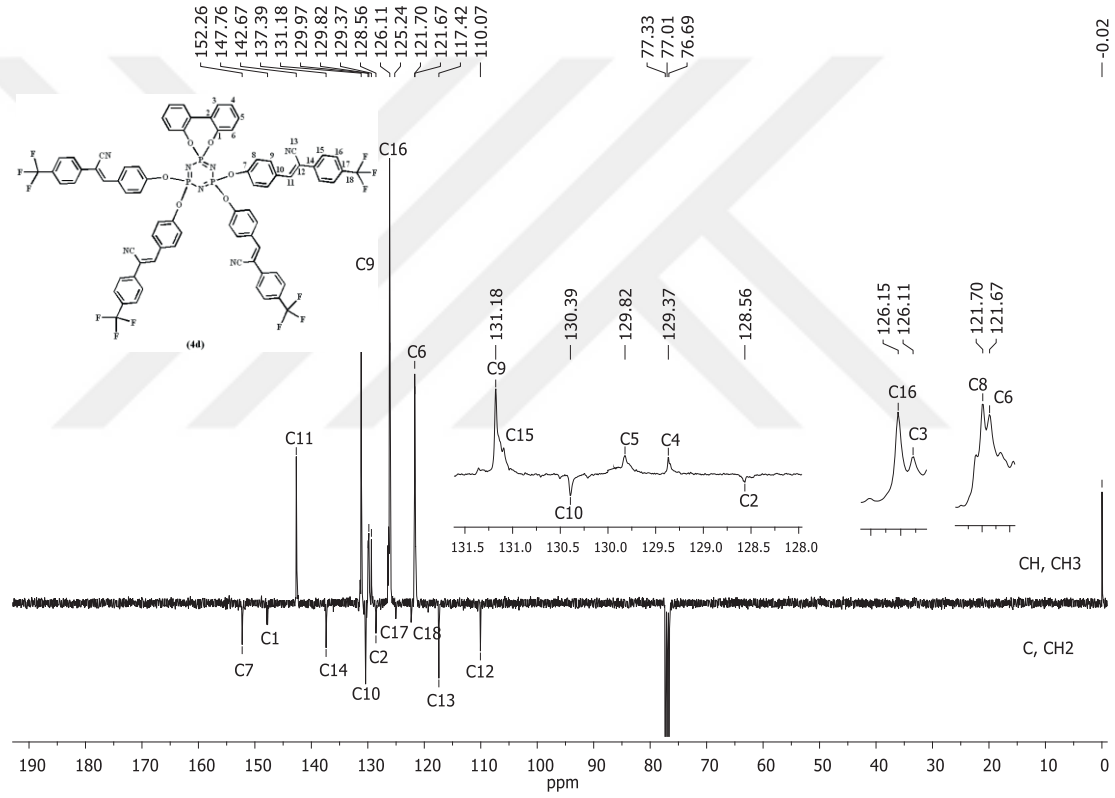
Şekil 4.113. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4d) bileşiğinin Şekil 4.114'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 ve C5 protonları 7,66-7,63 (6H) ppm'de, C3 ve C15 protonları 7,75-7,70 (10H) ppm'de, C4 protonları 7,45 (2H) ppm'de, C6 protonları 7,40 (2H) ppm'de, C8 protonları 7,34 (d, J=8,8 Hz, 8H) ppm'de, C9 protonları 7,93 (d, J=8,8 Hz, 8H) ppm'de, C16 protonları 7,57 (8H) ppm'de rezonansa gelmiştir. 2-(4-triflorometilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2d)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,35 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



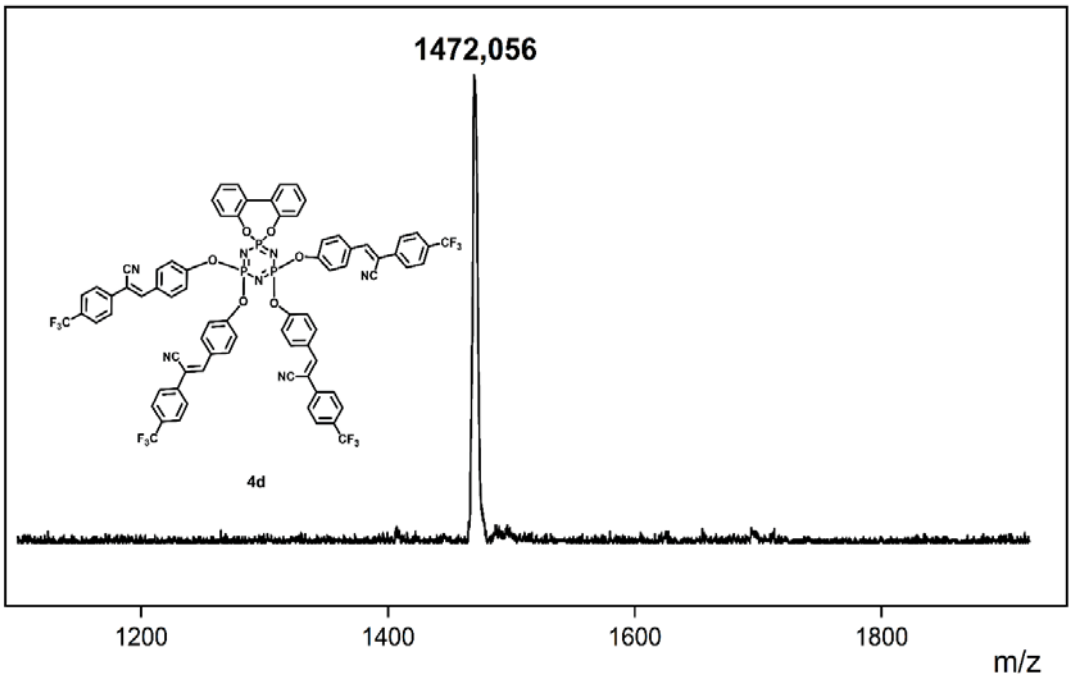
Şekil 4.114. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4d) bileşiğinin Şekil 4.115'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 11742, ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,07 ppm'de, olefinik C11 karbonu 142,67 ppm'de, C18 triflorometil karbonu 129,82 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C17 karbonu 125,24 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,76 ($C1_{ipso}$), 128,56 ($C2_{ipso}$), 126,15 (C3), 126,33 (C4), 126,44 (C5) ve 121,67 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,26 ($C7_{ipso}$), 121,70 (C8), 131,18 (C9), 130,39 (C10), 137,39 ($C14_{ipso}$), 129,97 (C15) ve 126,03 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2b** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,08 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,55 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.115. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril) -2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4d)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

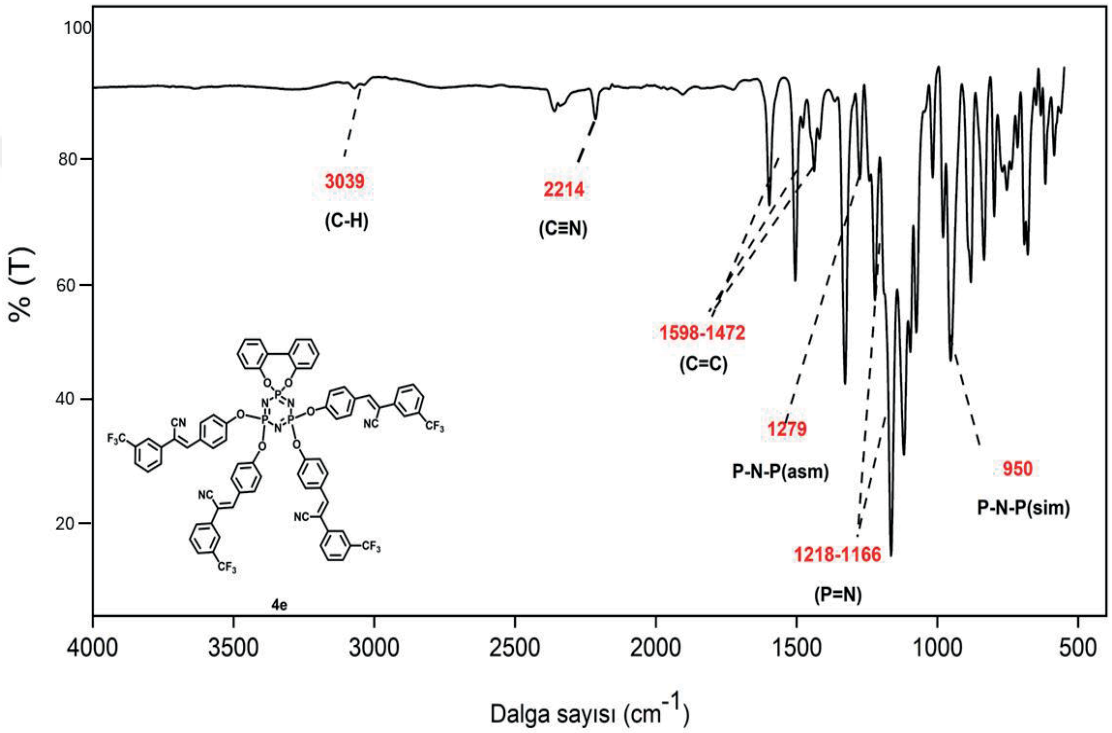
(4d) bileşiğinin Şekil 4.116'daki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.116. 4,4,6,6-bis[(2-(4-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4d**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1472,12 g/mol*)

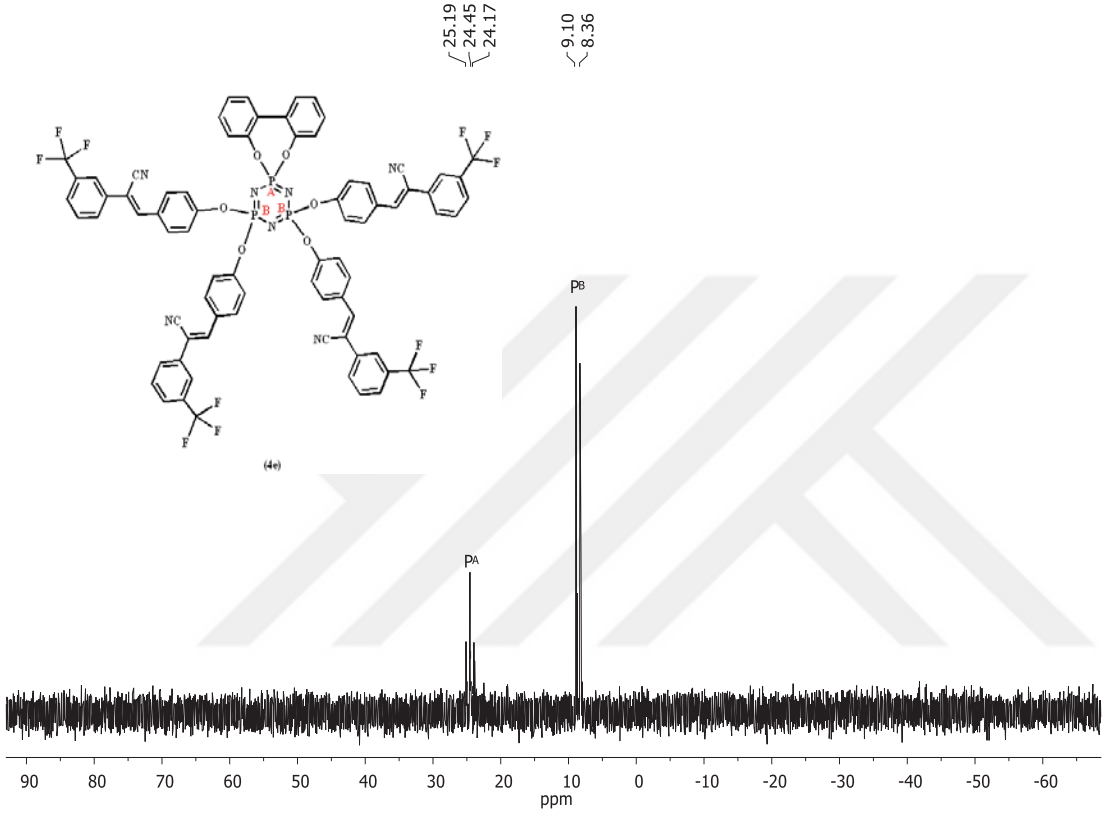
4.6.5. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4e)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4e) bileşiğinin Şekil 4.117'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3039 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2214 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1598-1472 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1279 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1218-1166 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 950 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2e**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3327 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



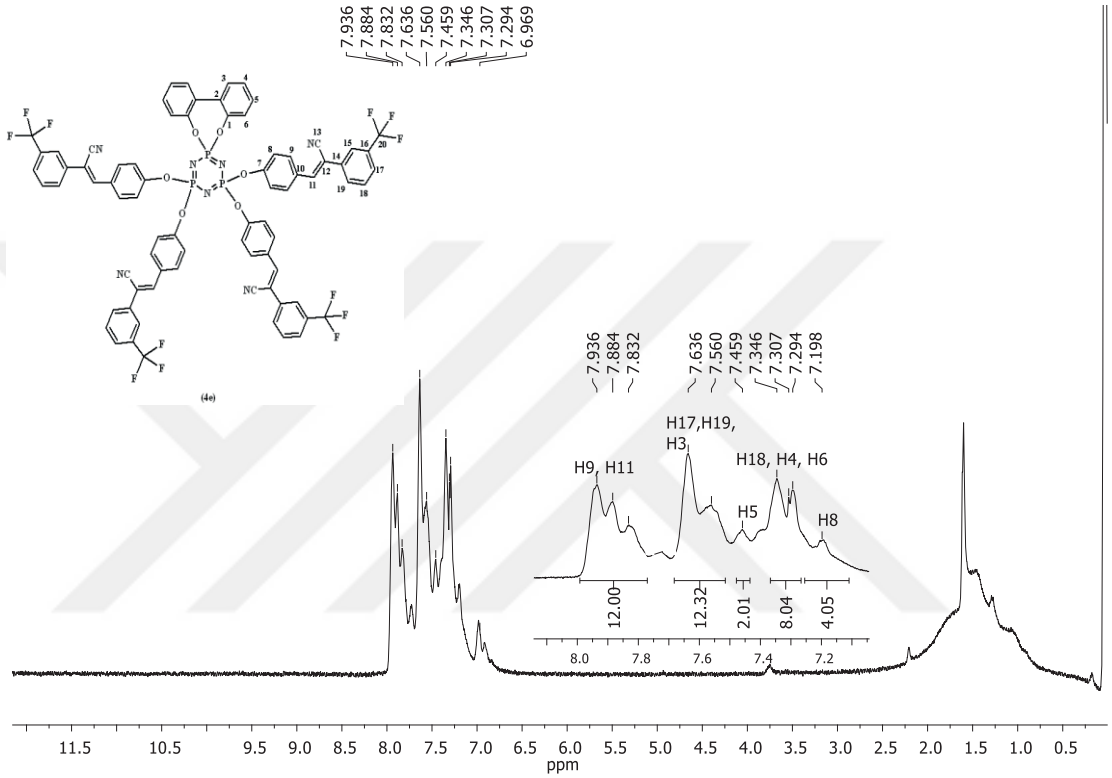
Şekil 4. 117. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4e) bileşiğinin Şekil 4.113'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde $\mathbf{P_A}$ atomu 24.45 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 8,73 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,63 ppm'e kayması, triplet olarak 24,45 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,73 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



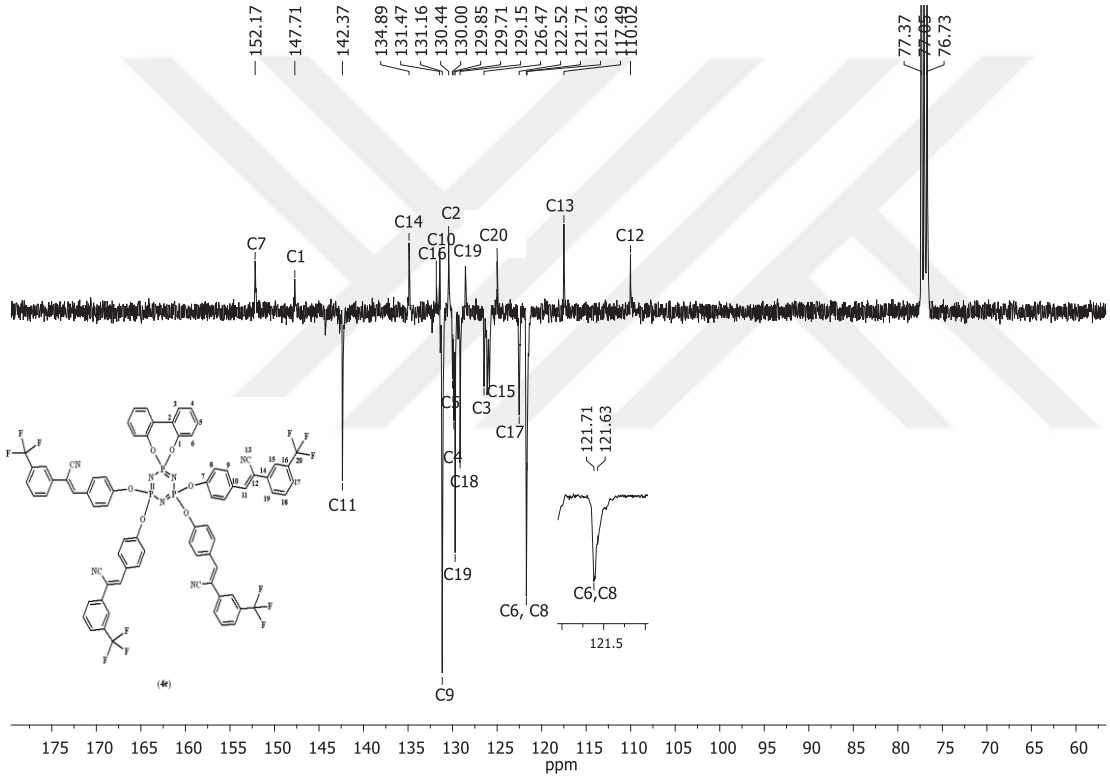
Şekil 4.118. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4e)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4e) bileşiğinin Şekil 4.65'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 ve C9 protonları 7,94- 7,83 (12H) ppm'de, C3, C17 ve C19 protonları 7,63-7,56 (12H) ppm'de, C5 protonları 7,46 (2H) ppm'de, C4, C6 ve C18 protonları 7,35-7,30 (8H) ppm'de, C8 protonları 7,20 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-trifloromet ilfenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2e)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,40 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



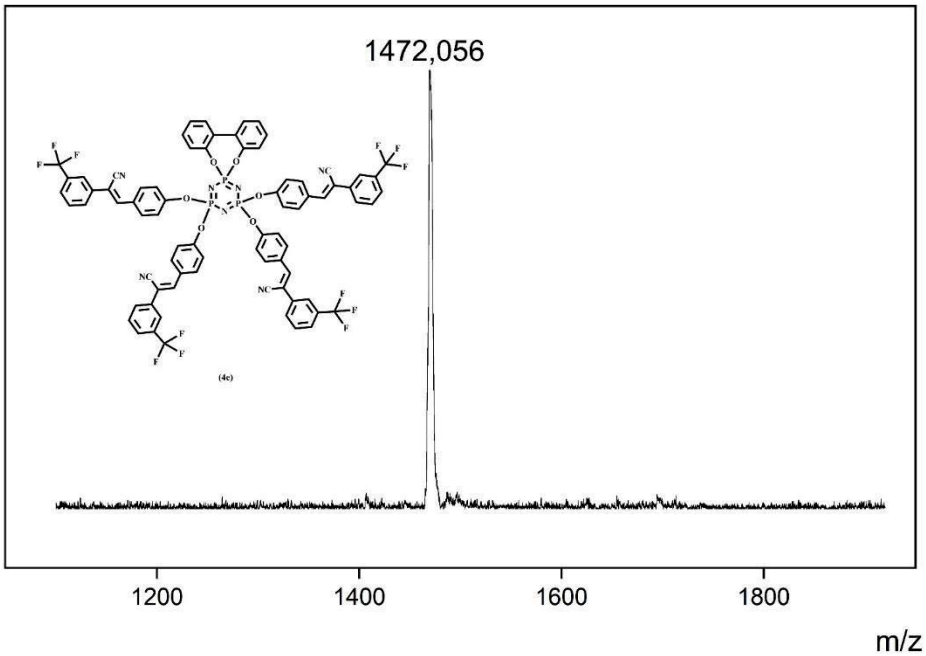
Şekil 4.119. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4e)**'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4e) bileşiğinin Şekil 4.120'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,49 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,02 ppm'de, olefinik C11 karbonu 142,37 ppm'de, C20 triflorometil karbonu 125,03 ppm'de, triflorometil grubunun bağlı olduğu C16 karbonu 131,47 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,71 ($C1_{ipso}$), 129,15 ($C2_{ipso}$), 126,47 (C3), 129,85 (C4), 130,00 (C5) ve 121,63 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,17 ($C7_{ipso}$), 121,71 (C8), 131,16 (C9), 130,44 (C10), 134,89 ($C14_{ipso}$), 125,03 (C15) ve 122,52 (C17), 129,71 (C18) ve 129,70 (C19)ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2e** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,97 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,66 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.120. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

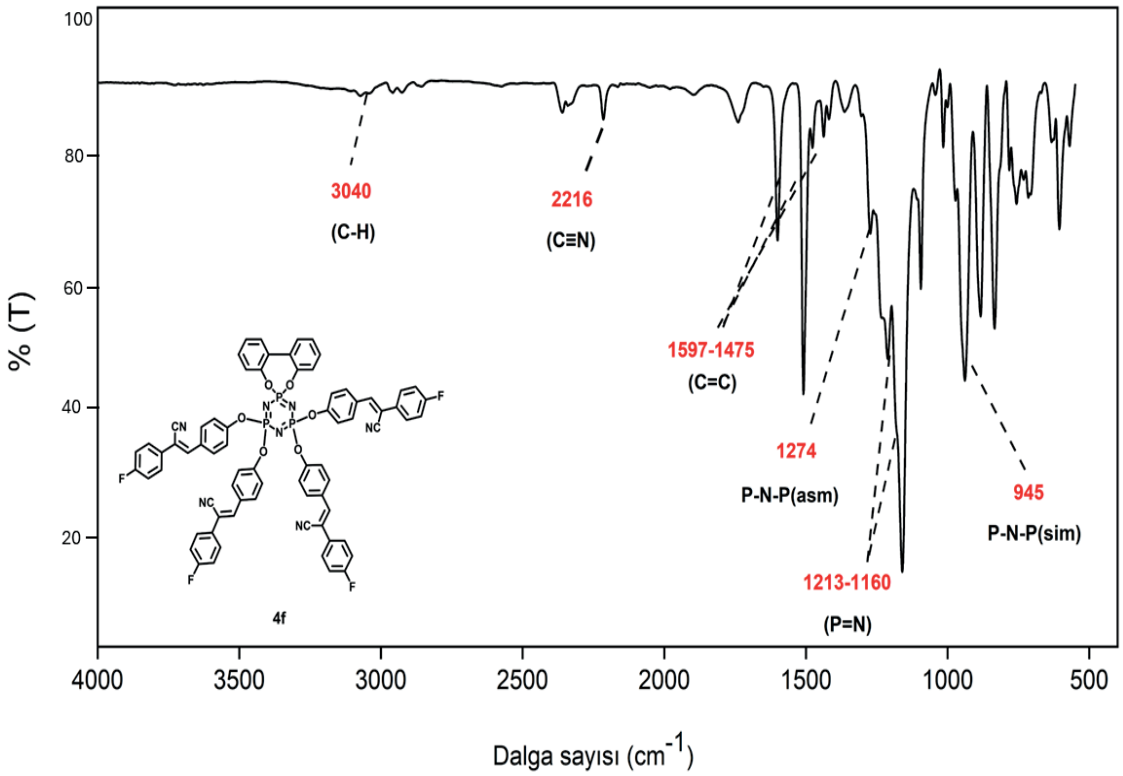
(4e) bileşiğinin Şekil 4.121'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda her hangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.121. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4e**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1472,12 g/mol*)

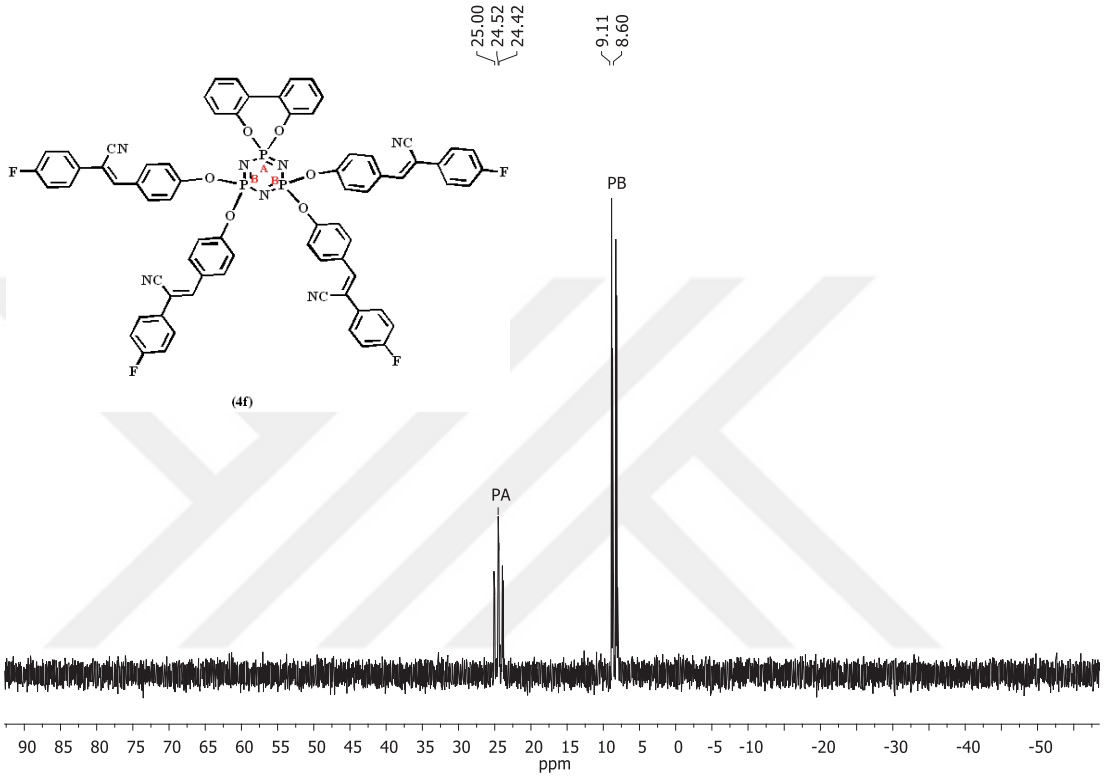
4.6.6. 4,4,6,6-bis[(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4f)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4f) bileşiğinin Şekil 4.122'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3040 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2216 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597-1475 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1274 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1213-1160 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 945 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2f**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3330 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



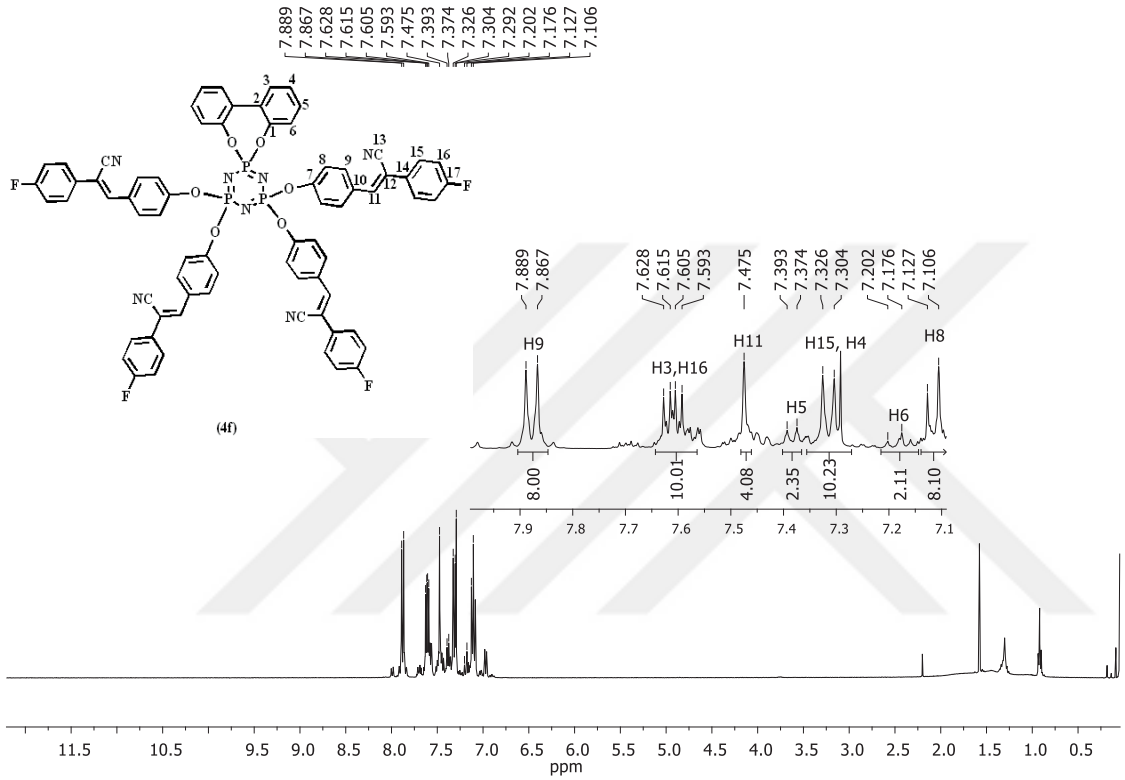
Şekil 4.122. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4f)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4f) bileşiğinin Şekil 4.123'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde **P_A** atomu 24.52 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, **P_B** atomu 8,85 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,52 ppm'e kayması, triplet olarak 24,52 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,85 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir



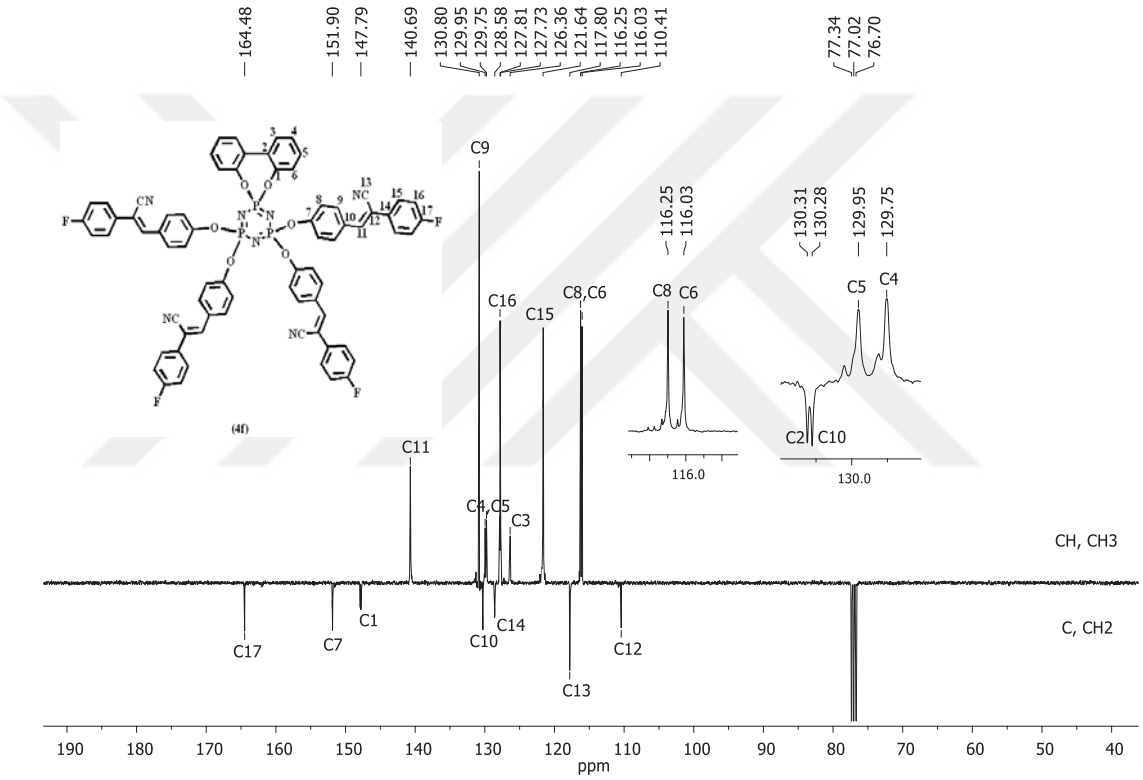
Şekil 4.123. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4f) bileşiğinin Şekil 4.124'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonu 7,48 (s, 4H) ppm'de, C3 ve C16 protonları 7,63-7,60 (10H) ppm'de, C4 ve C15 protonları 7,33-7,30 (10H) ppm'de, C5 protonları 7,38 (2H) ppm'de, C6 protonları 7,19 (2H) ppm'de, C8 protonları 7,12 (8H) ppm'de, C9 protonları 7,87 (8H) ppm'de, rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(4-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2f)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,31 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



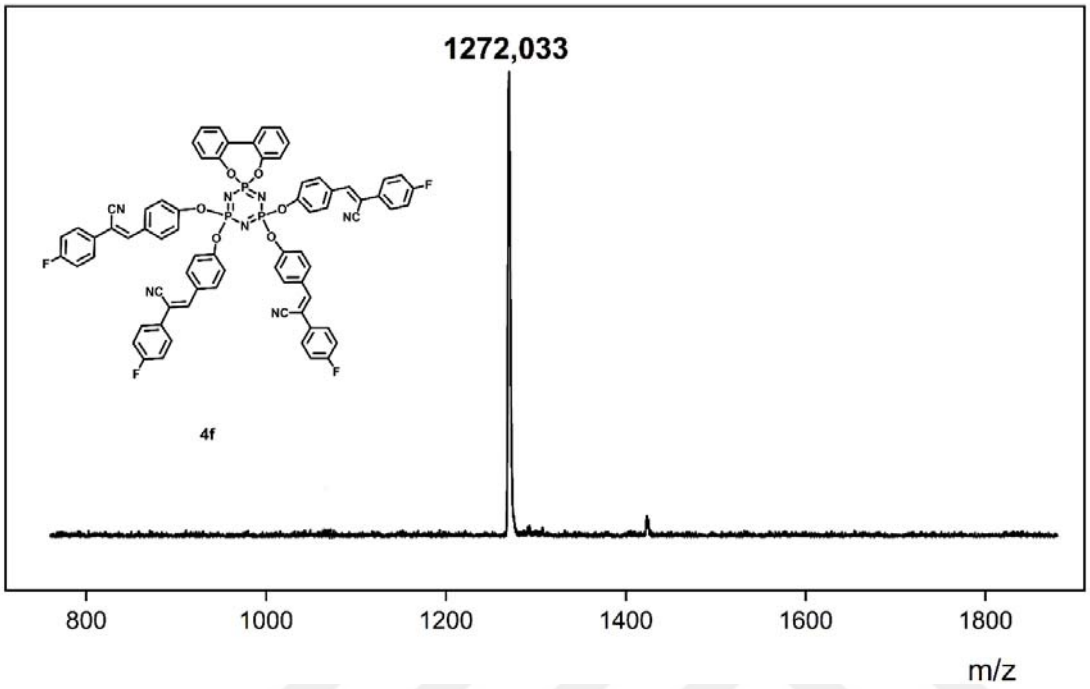
Şekil 4.124. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4f) bileşiğinin Şekil 4.125'deki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,80 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,41 ppm'de, olefinik C11 karbonu 140,69 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C17 karbonu 164,4 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,79 ($C1_{ipso}$), 130,31 ($C2_{ipso}$), 126,36 (C3), 129,75 (C4), 129,95 (C5) ve 116,03 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 151,90 ($C7_{ipso}$), 116,25 (C8), 130,80 (C9), 128,82 (C14), 130,28 ($C10_{ipso}$), 121,64 (C15) ve 130,67 (C16) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2f** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,33 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.125. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4f)**'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

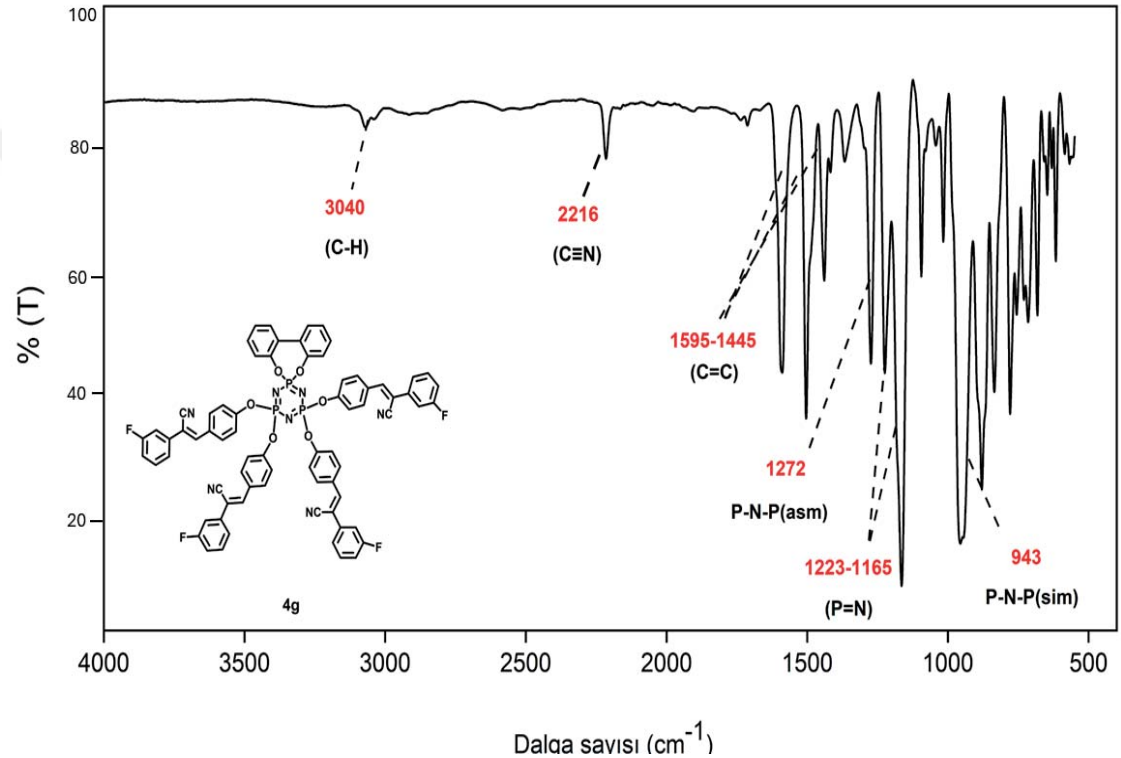
(4f) bileşiğinin Şekil 4.126'daki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.126. 4,4,6,6-bis(2-(4-florofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4f**)'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1272,12 g/mol*)

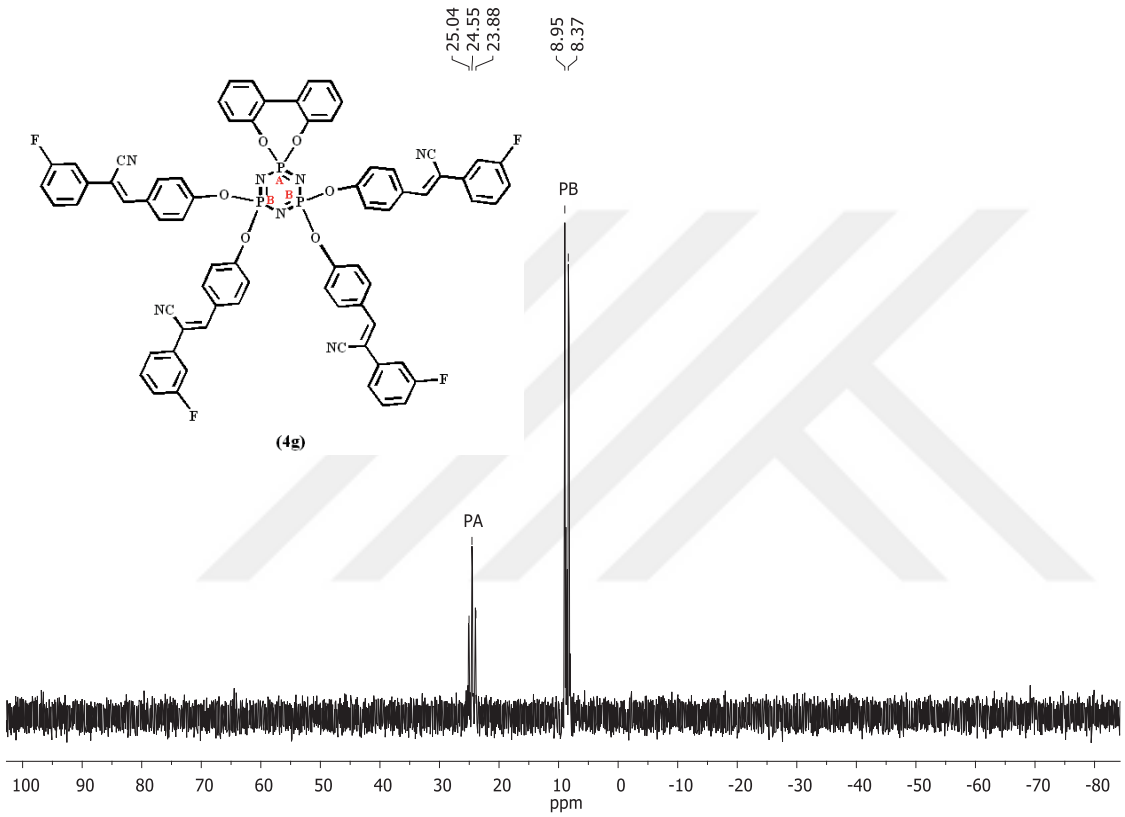
4.6.7. 4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (4g)'nin sentezi ile ilgili bulgular

(4g) bileşiğinin Şekil 4.127'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3040 cm^{-1}'de, C≡N gerilme titreşim piki 2216 cm^{-1}'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1595-1445 cm^{-1}'de, P-N-P asimetrik piki 1272 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1223-1165 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik piki 943 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril (**2g**) bileşiğine ait OH gerilme titreşiminin 3313 cm^{-1}'de gözlenmemesi, ortamda bulunmadığını ve dolayısıyla fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



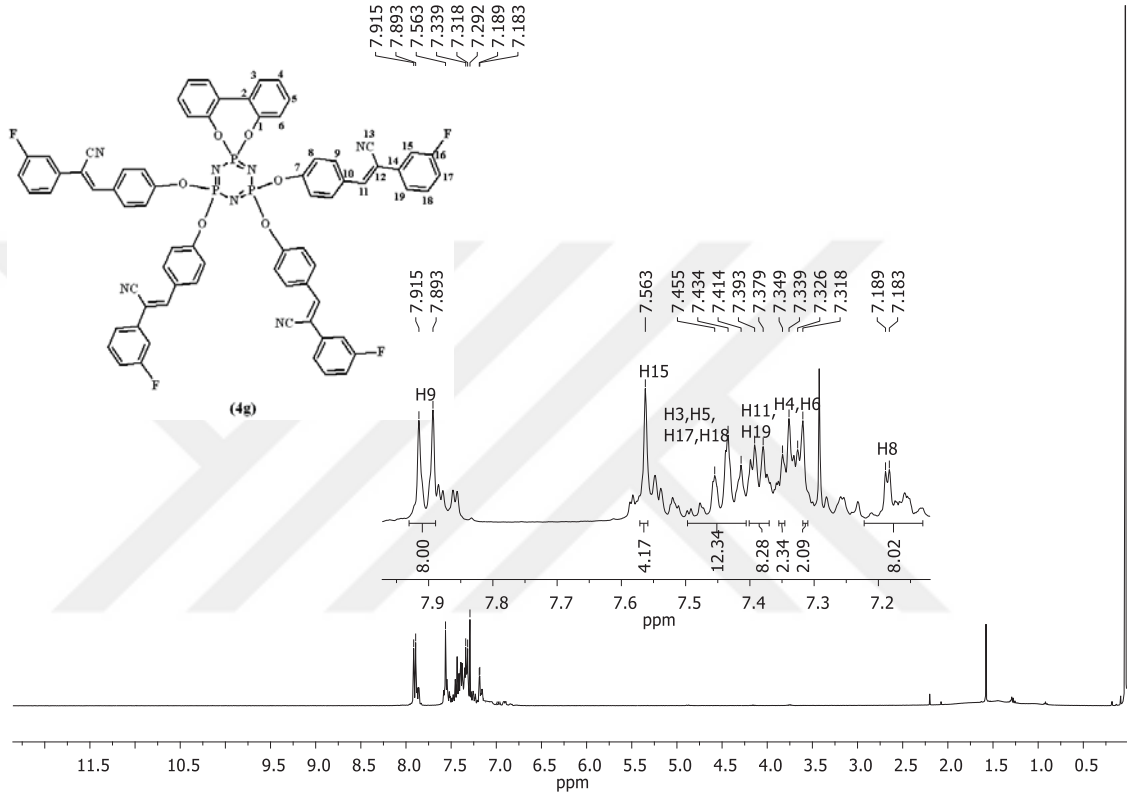
Şekil 4.127. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin FT-IR spektrumu (KBr disk)

(4g) bileşiğinin Şekil 4.128'deki ^{31}P-NMR spektrumu incelendiğinde $\mathbf{P_A}$ atomu 24.55 [t, 1P, $P(O_2C_{12}H_8)$] ppm'de, $\mathbf{P_B}$ atomu 8,66 [d, 2P, $P(O_4C_{60}H_{36}Cl_4N_2)$] ppm'de rezonansa gelmiştir. Başlangıç maddesi **BPP (4)** bileşiğinde, bifenoksi grubuna bağlı fosforun **(P_A)** triplet olarak 12,84 ppm'de gözlenirken reaksiyon sonrası 24,55 ppm'e kayması, triplet olarak 24,52 ppm'de gözlenen klor atomlarının bağlı olduğu fosforun **(P_B)** ise reaksiyon sonrası 8,66 ppm'e kayması ve spektrumda başka herhangi bir pikin gözlenmemesi bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



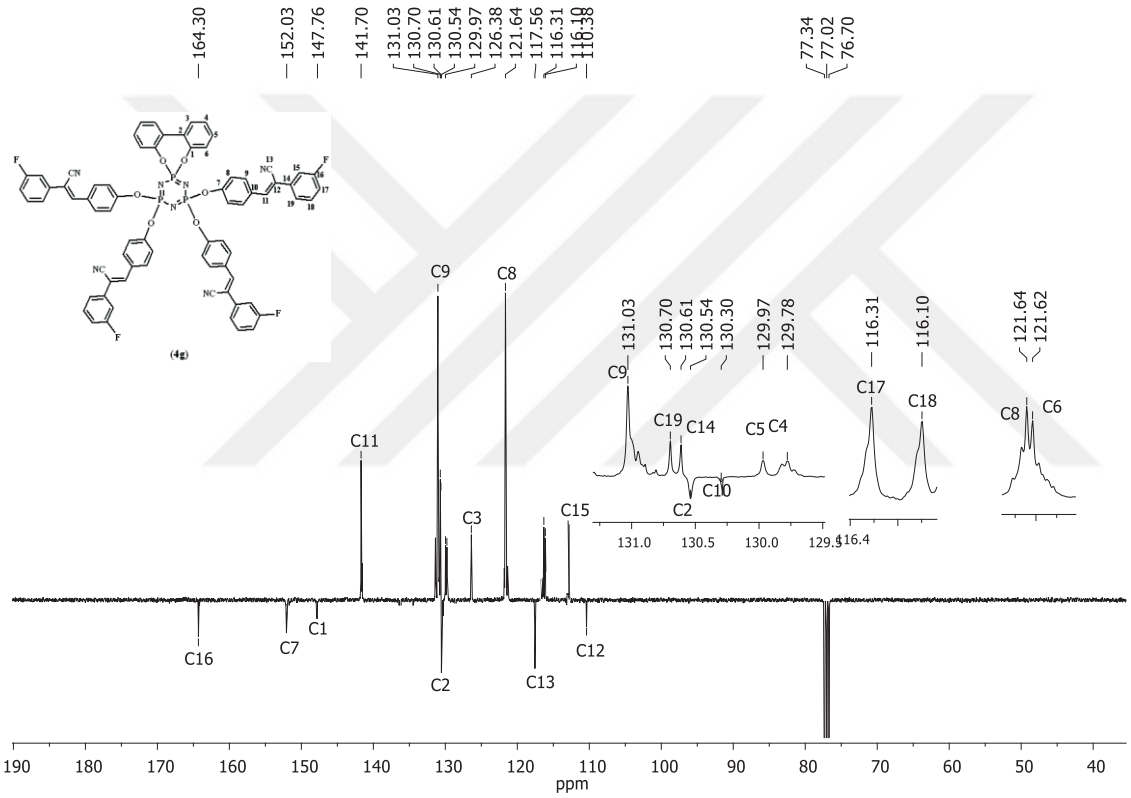
Şekil 4.128. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin ^{31}P-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4g) bileşiğinin Şekil 4.129'daki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna konjuge olefinik C11 protonları ve C19 protonları 7,39-7,38 (8H) ppm'de, C3,C5,C17 ve C18 protonları 7,45-7,41 (12H) ppm'de, C4 ve C6 protonlar 7,35-7,32 (4H) ppm'de, C8 protonları 7,18 (8H) ppm'de, C9 protonları 7,90 (4H) ppm'de, C15 protonları 7,57 (4H) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca 2-(3-florofenil)-3-(4-hidroksifenil)akrilonitril **(2g)**'nin hidroksil protonuna ait pikin 10,33 ppm'de gözlenmemesi bağlanmanın meydana geldiğini ve spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



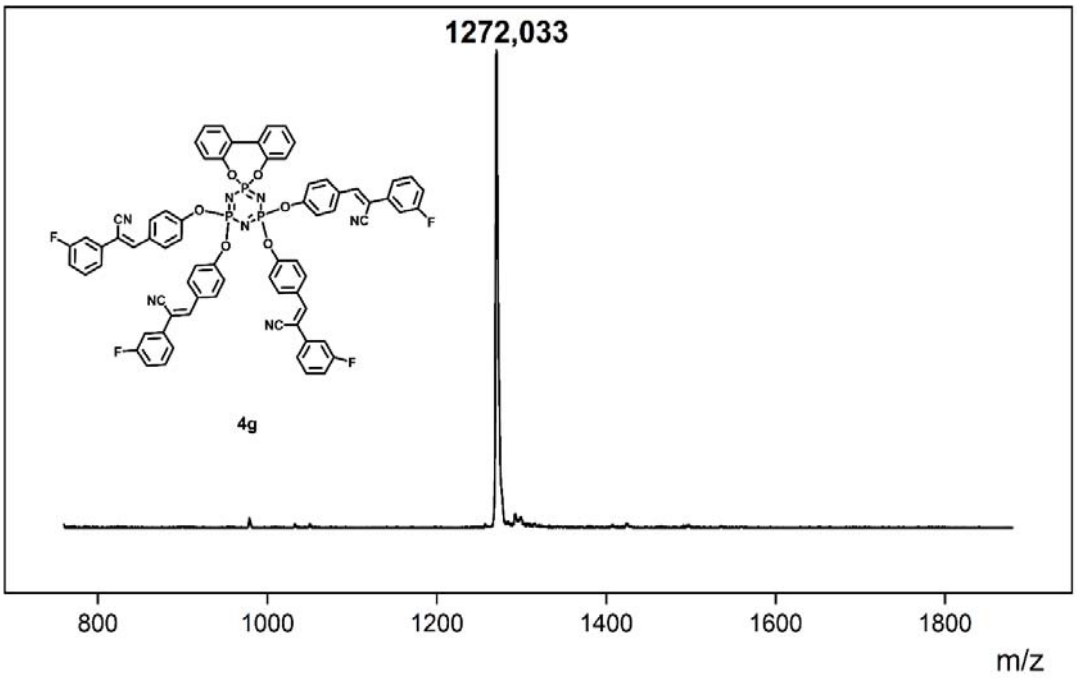
Şekil 4.129. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4g**)'nin ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4g) bileşiğinin Şekil 4.130'daki ^{13}C-APT NMR spektrumu incelendiğinde, nitril grubuna ait C13 karbonu 117,56 ppm'de, nitril grubunun bağlı olduğu C12 karbonu 110,38 ppm'de, olefinik C11 karbonu 141,70 ppm'de, flor atomunun bağlı olduğu C16 karbonu 164,30 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfazene bağlı 2,2'-bifenoksi'e ait aromatik karbonlar sırasıyla 147,76 ($C1_{ipso}$), 130,54 ($C2_{ipso}$), 126,38 (C3), 129,78 (C4), 129,84 (C5) ve 121,62 (C6) ppm'de, akrilonitril grubuna ait aromatik karbonlar ise 152,03 ($C7_{ipso}$), 121,64 (C8), 131,03 (C9), 130,30 (C10), 130,61 ($C14_{ipso}$), 112,71 (C15), 116,31 (C17), 116,10 (C18) ve 130,70 (C19) ppm'de rezonansa gelmiştir. Ayrıca başlangıçta **2g** bileşiğindeki OH grubunun bağlı olduğu $C2_{(ipso)}$ karbonu 160,49 ppm'de rezonansa gelirken, fosfazen halkasına $C7_{(ipso)}$ karbonundan bağlanmasıyla 152,49 ppm'e kayması ve elde edilen bileşikteki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyallerinin uyum içinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.130. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen (**4g**)'nin ^{13}C-APT NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$, ppm)

(4g) bileşiğinin Şekil 4.131'deki kütle spektrumu incelendiğinde yapının teorik değerle uyuşması ve spektrumda herhangi başka piklerin gözlenmemesi yapının saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.131. 4,4,6,6-bis(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **(4g)**'nin MALDI-TOF MS Spektrumu (***Teorik MA****: 1272,12 g/mol*)

Spektroskopik analizlerden elde edilen FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-APT-NMR ve ^{31}P-NMR verileri çizelgeler halinde aşağda özetlenmiştir.

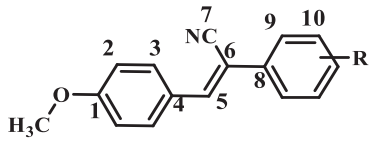
Çizelge 4. 1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR gerilme titreşimleri (cm^{-1})

Bileşik	OH	C≡N	C=C	C-O-R	P-N-P(asm)	P-N-P(sim)	P=N
DPP (3)	-	-	1501-1440	-	1265	940	1229-1163
BPP (4)	-	-	1502-1439	-	1272	953	1224-1163
1a (*p-Cl*)	-	2211	1587-1456	1261-1182		-	-
2a (*p-Cl*)	3315	2216	1587-1440	-		-	-
3a (*p-Cl*)	-	2214	1598-1476	-	1267	940	1219-1167
4a (*p-Cl*)	-	2216	1597-1436	-	1273	942	1210-1161
1b (*p-CH_3*)	-	2209	1599-1460	1257-1178	-	-	
2b (*p-CH_3*)	3347	2223	1587-1438	-	-	-	
3b (*p-CH_3*)	-	2211	1598-1475	-	1270	938	1213-1167
4b (*p-CH_3*)	-	2217	1597-1476	-	1274	950	1214-1168
1c (*m-CH_3*)	-	2209	1596-1461	1257-1178	-	-	-
2c (*m-CH_3*)	3347	2222	1588-1440	-	-	-	-
3c (*m-CH_3*)	-	2212	1598-1477	-	1270	950	1227-1173
4c (*m-CH_3*)	-	2214	1597-1477	-	1278	950	1210-1164
1d (*p-CF_3*)	-	2214	1593-1435	1261-1122	-	-	-
2d (*p-CF_3*)	3329	2231	1536-1439	-	-	-	-
3d (*p-CF_3*)	-	2214	1597-1477	-	1269	932	1218-1165
4d (*p-CF_3*)	-	2216	1597-1477	-	1274	952	1212-1165

Çizelge 4.1. (Devamı). Sentezlenen bileşiklerin FT-IR gerilme titreşimleri (cm^{-1})

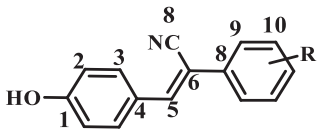
Bileşik	OH	C≡N	C=C	C-O-R	P-N-P(asm)	P-N-P(sim)	P=N
1e (*m-CF₃*)	-	2215	1595-1437	1257-1120	-	-	-
2e (*m-CF₃*)	3327	2215	1531-1463	-	-	-	-
3e (*m-CF₃*)	-	2214	1597-1477	-	1273	935	1219-1163
4e (*m-CF₃*)	-	2214	1598-1472	-	1279	950	1218-1166
1f (p-F)	-	2208	1591-1435	1283-1118	-	-	-
2f (p-F)	3330	2216	1578-1440	-	-	-	-
3f (p-F)	-	2214	1600-1476	-	1274	935	1122-1165
4f (p-F)	-	2216	1597-1475	-	1274	945	1213-1160
1g (*m-F*)	-	2214	1393-1440	1298-1166	-	-	-
2g (*m-F*)	3313	2216	1578-1438	-	-	-	-
3g (*m-F*)	-	2215	1592-1477	-	1274	938	1219-1164
4g (*m-F*)	-	2216	1595-1445	-	1272	943	1223-1165
1h (*H*)	-	2208	1602-1440	1300-1180	-	-	-
2h (*H*)	3337	2224	1610-1439	-	-	-	-
3h (*H*)	-	2213	1597-1476	-	1273	935	1215-1164

Çizelge 4. 2. Sentezlenen bileşiklerdeki -OCH_3, OH, H2 ve H3 protonlarına ait ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)



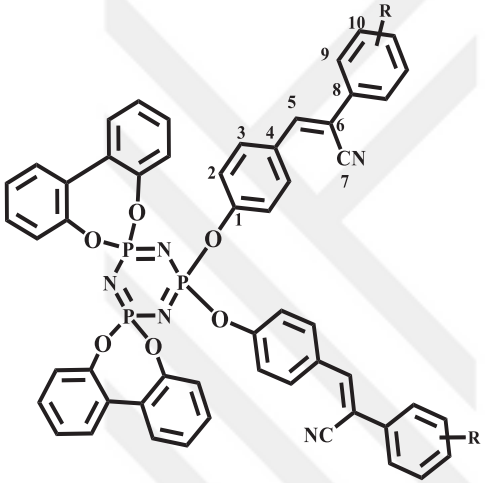
4-MeO-Ph-AN-Ar

1(a-h)



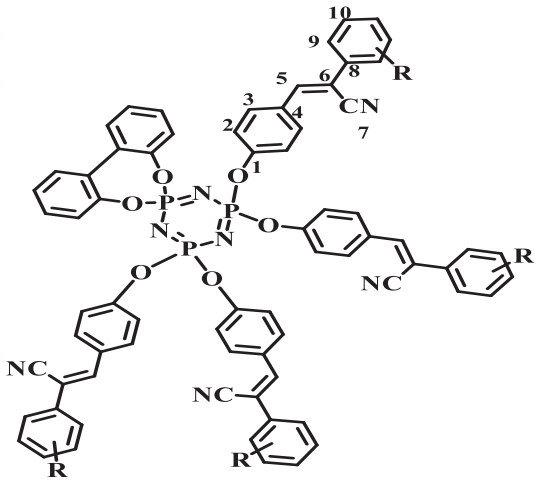
4-HO-Ph-AN-Ar

2(a-h)



DPP-4-O-Ph-AN-Ar

3(a-h)



BPP-4-O-Ph-AN-Ar

4(a-g)

Bileşik	OCH_3	OH	H2	H3
1a (*p-Cl*)	3,90	-	7,01	7,91
2a (*p-Cl*)	-	10,32	6,93	7,87
3a (*p-Cl*)	-	-	7,14	7,98
4a (*p-Cl*)	-	-	7,30	7,87

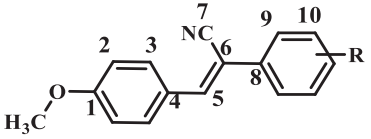
Çizelge 4.2. (Devamı). Sentezlenen bileşiklerdeki -OCH_3, OH, H2 ve H3 protonlarına ait ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Bileşik	OCH_3	OH	H2	H3
1b (*p-CH_3*)	3,90	-	7,01	7,90
2b (*p-CH_3*)	-	10,23	6,92	7,83
3b (*p-CH_3*)	-	-	7,17	7,98
4b (*p-CH_3*)	-	-	7,19	7,87
1c (*m-CH_3*)	3,81	-	7,42-7,36	7,55-7,53
2c (*m-CH_3*)	-	10,25	6,92	7,87-7,85
3c (*m-CH_3*)	-	-	7,17	8,01
4c (*m-CH_3*)	-	-	7,33-7,27	7,90
1d (*p-CF_3*)	3,92	-	7,03	7,96
2d (*p-CF_3*)	-	10,35	6,94	7,91
3d (*p-CF_3*)	-	-	7,18	8,02
4d (*p-CF_3*)	-	-	7,34	7,93
1e (*m-CF_3*)	3,92	-	7,03	7,96
2e (*m-CF_3*)	-	10,40	6,94	7,81
3e (*m-CF_3*)	-	-	7,18	8,03
4e (*m-CF_3*)	-	-	7,20	7,94-7,83

Çizelge 4.2. (Devamı). Sentezlenen bileşiklerdeki -OCH_3, OH, H2 ve H3 protonlarına ait ^{1}H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

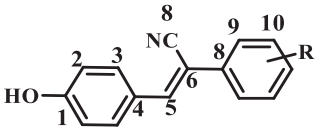
Bileşik	OCH_3	OH	H2	H3
1f (p-F)	3,90		7,01	7,90
2f (p-F)	-	10,31	6,92	7,84
3f (p-F)	-	-	7,17	7,79
4f (p-F)	-	-	7,12	7,87
1g (*m-F*)	3,85	-	6,85	7,96
2g (*m-F*)	-	10,33	6,94	7,89
3g (*m-F*)			7,18	8,00
4g (*m-F*)			7,18	8,01
1h (*H*)	3,84	-	7,11	7,96
2h (*H*)	-	10,23	6,94	7,72
3h (*H*)	-	-	7,18	8,01

Çizelge 4. 3. Sentezlenen bileşiklerdeki OCH_3, C1, C2, C3 ve C4 karbonlarına ait ^{13}C-APT -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)



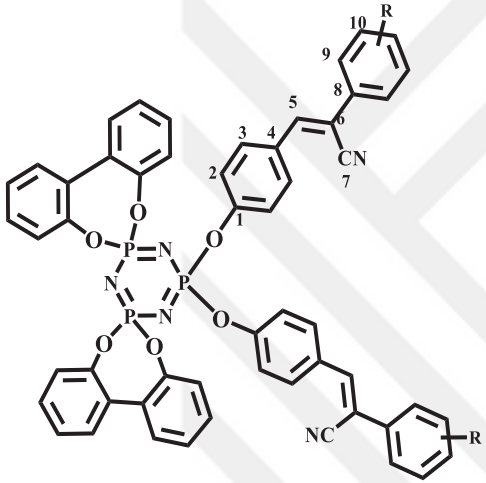
4-MeO-Ph-AN-Ar

1(a-h)



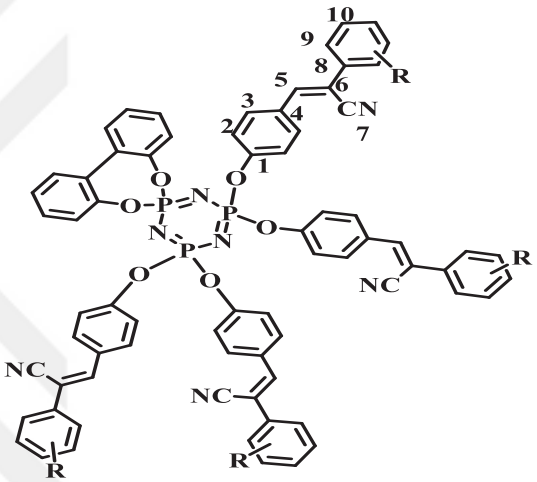
4-HO-Ph-AN-Ar

2(a-h)



DPP-4-O-Ph-AN-Ar

3(a-h)



BPP-4-O-Ph-AN-Ar

4(a-g)

Bileşik	OCH_3	C1	C2	C3	C4
1a (*p-Cl*)	55,47	161,64	114,47	131,31	126,24
2a (*p-Cl*)	-	160,71	116,39	125,05	125,05
3a (*p-Cl*)	-	152,26	121,83	130,84	130,70
4a (*p-Cl*)	-	151,95	121,72	130,92	130,64

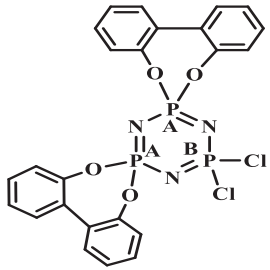
Çizelge 4.3. (Devamı). Sentezlenen bileşiklerdeki OCH_3, C1, C2, C3 ve C4 karbonlarına ait ^{13}C -APT-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Bileşik	OCH_3	C1	C2	C3	C4
1b (*p-CH₃*)	55,44	161,26	114,37	131,07	126,68
2b (*p-CH₃*)	-	160,31	116,31	131,03	125,34
3b (*p-CH₃*)	-	152,02	121,86	130,77	131,08
4b (*p-CH₃*)	-	151,67	121,55	131,26	131,06
1c (*m-CH₃*)	55,63	161,50	114,69	131,52	126,74
2c (*m-CH₃*)	-	160,43	116,33	131,85	124,88
3c (*m-CH₃*)	-	152,04	121,85	130,86	131,02
4c (*m-CH₃*)	-	151,75	121,73	131,36	131,01
1d (*p-CF₃*)	55,51	161,99	114,56	131,60	126,24
2d (*p-CF₃*)	-	160,08	116,46	132,37	124,88
3d (*p-CF₃*)	-	152,55	121,89	131,36	129,34
4d (*p-CF₃*)	-	152,26	121,70	131,18	130,39
1e (*m-CF₃*)	55,52	161,89	114,53	131,54	125,34
2e (*m-CF₃*)	-	160,97	116,43	132,52	125,01

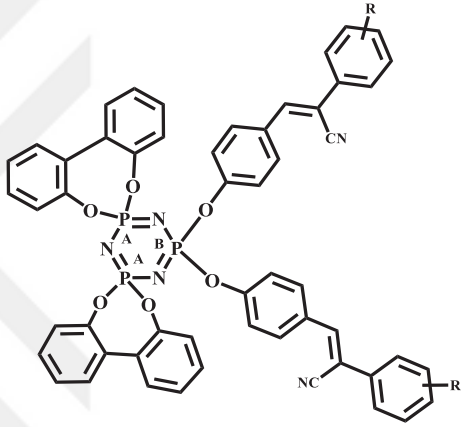
Çizelge 4.3. (Devamı). Sentezlenen bileşiklerdeki OCH_3, C1, C2, C3 ve C4 karbonlarına ait ^{13}C-APT-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Bileşik	OCH_3	C1	C2	C3	C4
3e (*m-CF₃*)	-	152,66	121,86	130,15	130,43
4e (*m-CF₃*)	-	152,17	121,71	130,06	130,44
1f (p-F)	55,47	164,18	114,63	131,17	126,34
2f (p-F)	-	160,49	116,33	131,83	125,16
3f (p-F)	-	152,33	121,84	130,96	129,35
4f (p-F)	-	151,90	121,64	130,80	130,28
1g (*m-F*)	55,52	161,89	114,54	131,54	125,34
2g (*m-F*)	-	160,82	116,41	132,15	124,95
3g (*m-F*)	-	152,49	121,86	130,68	130,56
4g (*m-F*)	-	152,03	121,64	131,03	130,30
1h (*H*)	55,89	161,64	114,93	131,63	126,71
2h (*H*)	-	160,49	116,35	132,15	124,95
3h (*H*)	-	152,08	121,81	130,89	131,35

Çizelge 4.4. Elde edilen spirosiklotrifosfazen türevlerinin ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)



DPP (3)

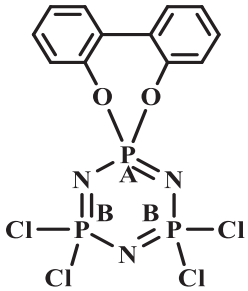


DPP-4-O-Ph-AN-Ar

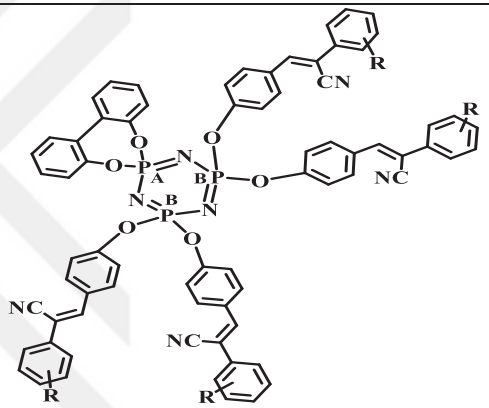
3(a-h)

Bileşik	P_A	P_B
DPP(3)	19,9	29,18
3a (*p-Cl*)	25,41	9,24
3b (*p-CH₃*)	25,47	9,39
3c (*m-CH₃*)	25,41	9,32
3d (*p-CF₃*)	25,10	9,21
3e (*m-CF₃*)	25,09	9,19
3f (p-F)	25,09	8,92
3g (*m-F*)	25,10	9,23
3h (*H*)	25,15	9,30

Çizelge 4.4. (Devamı). Elde edilen spirosiklotrifosfazen türevlerinin ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)



BPP (4)



BPP-4-O-Ph-AN-Ar
4(a-g)

Bileşik	P_A	P_B
BBP(4)	12,84	24,74
4a (*p-Cl*)	24,55	8,76
4b (*p-CH₃*)	24,65	8,67
4c (*m-CH₃*)	24,63	8,77
4d (*p-CF₃*)	24,50	8,61
4e (*m-CF₃*)	24,45	8,73
4f (p-F)	24.52	8,85
4g (*m-F*)	24.55	8,66

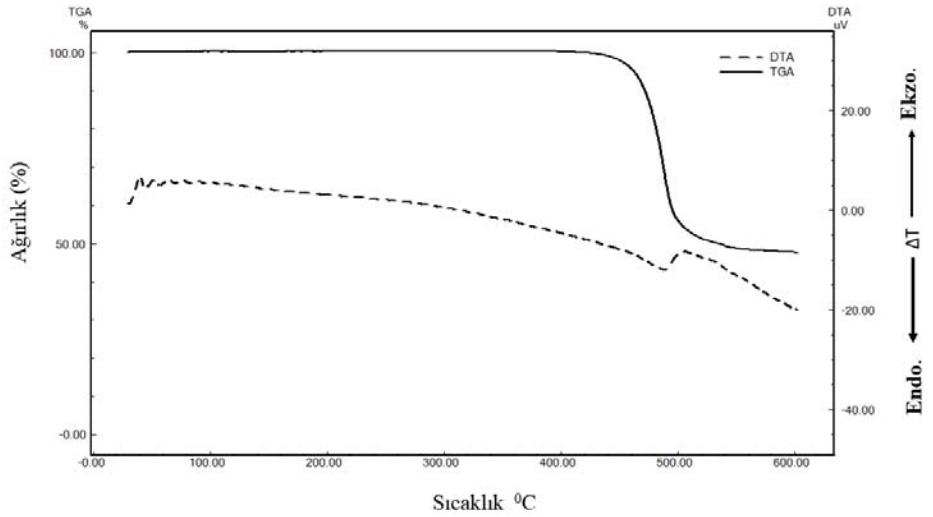
4.7. Spirosiklotrifosfazen Türevlerinin Termal Analiz Sonuçları

Spirosiklotrifosfazenlerin termal bozunma analizinde Başlık 3.1.2'de belirtilen yöntem ve tekniklere uygun olarak, numuneler 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar ısıtılmış ve bu süreçte eş zamanlı olarak TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) eğrileri kaydedilmiştir. Bu yöntemle, maddelerin ilk ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar spirosiklotrifosfazen türevlerinin termal dayanıklılığını anlamaya yardımcı olmuştur.

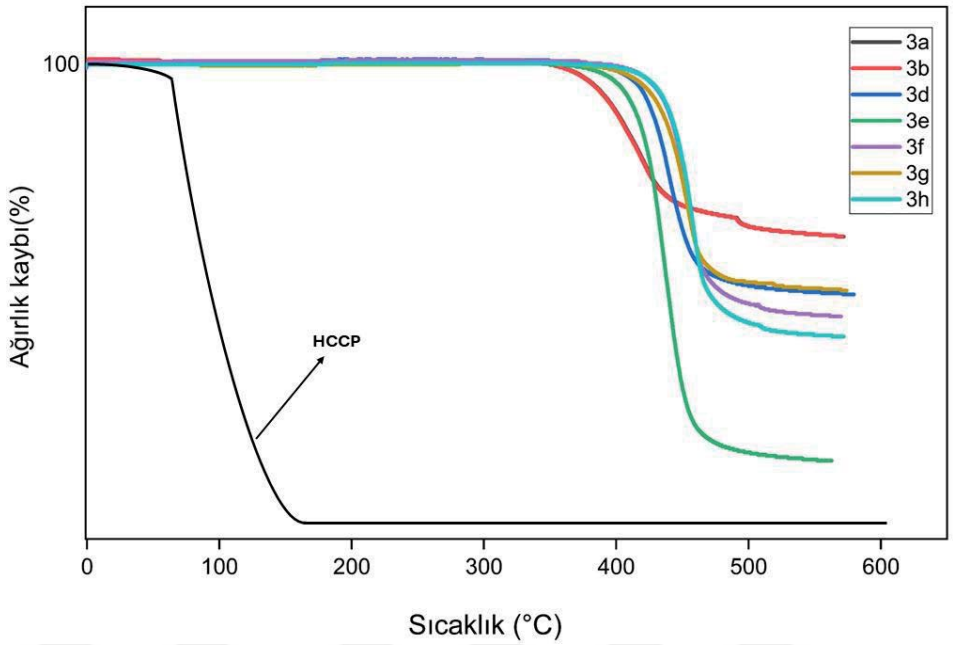
4.7.1. 3-(4-fenoksi)akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)-siklotrifosfazen 3(a-h) türevlerinin termal analiz sonuçları

Siklofosfazenlerin en dikkat çekici özelliklerinden biri, yüksek ısı direncidir. Nagy ve Réffy (1966) tarafından yapılan çalışmada, heksafenoksi sübstitüe siklotrifosfazenin HCCP'e göre ısıya karşı daha yüksek stabilite gösterdiği ölçüm ve verilerle kanıtlanmıştır. Bu nedenle, elde edilen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazenlerin bu özelliklerini daha ayrıntılı incelemek amacıyla termo analitik ölçümler alınmış ve değerlendirmeler yapılmıştır.

(**3h**) bileşiğinin Şekil 4.132'deki TGA/DTA ölçüm eğrileri incelendiğinde, TGA eğrisinden bozunmanın 433 °C'de başladığı ve 545 °C'de sona erdiği görülmüştür. 600 °C'de yaklaşık %50 oranında ağırlık kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisinden, ilk ağırlık kaybının süblimasyon nedeniyle ısı alarak endotermik bir şekilde gerçekleştiği, ardından, moleküldeki kimyasal bağların kırılmasıyla daha düşük enerji seviyelerine inmeleri sonucu ısı vererek bozunma süreçlerinin ekzotermik olarak devam ettiği görülmüştür. DTA eğrileri, fosfazen halkalarına bağlı aromatik halkaların çokluğuna bağlı olarak yayvan bir görüntü almış ve termal bozunma geniş bir sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 4.132). Diğer tüm türevler için TGA/DTA eğrileri alınmış (Şekil 4.133) ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.



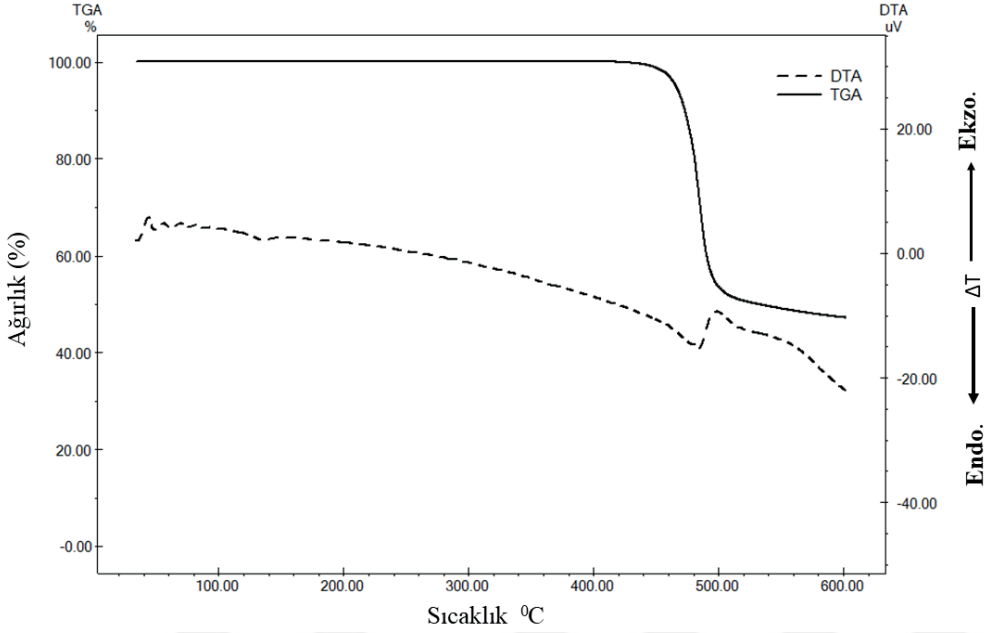
Şekil 4. 132. 2,2-(2-(fenil)-3-(4-fenoksifenil) akrilonitril)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen (**3h**)' nin TGA/DTA eğrisi



Şekil 4. 133: 3(a-h) ve HCCP'nin termal analiz eğrileri

4.7.2. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin termal analiz sonuçları

(**4g**) bileşiğinin Şekil 4.134'deki TGA/DTA ölçüm eğrileri incelendiğinde, bozunmanın 440 °C'de başladığı ve 533 °C'de sona erdiği görülmüştür. 600 °C'de yaklaşık %49 oranında ağırlık kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisinden, ilk ağırlık kaybının süblimasyon nedeniyle ısı alarak endotermik bir şekilde gerçekleştiği, ardından, moleküldeki kimyasal bağlarını kırılmasıyla daha düşük enerji seviyelerine inmeleri sonucu ısı vererek bozunma süreçlerinin ekzotermik olarak devam ettiği görülmüştür. DTA eğrileri, fosfazen halkalarına bağlı aromatik halkaların çokluğuna bağlı olarak yayvan bir görüntü almış ve termal bozunma geniş bir sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir. Diğer tüm türevler için TGA/DTA eğrileri alınmış ve elde edilen veriler, Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 134. 2,2-(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)-4,4,6,6-bis[(2-(3-triflorofenil)-3-(4-fenoksi fenil)akrilonitril))siklotrifosfazen (**4g**)' nin TGA/DTA eğrisi

Çizelge 4. 5. 3(a-h) ve **4(a-g)** türevlerinin termal analiz sonuçları

Bileşikler	$T_{baş}$ (^{O}C)	T_{son} (^{O}C)	600 ^{0}C'deki atık miktarı
HCCP	60	180	0
3a (*p-Cl*)	474	541	49
4a (*p-Cl*)	412	531	62
3b (*p-CH_3*)	370	522	68
4b (*p-CH_3*)	397	466	95
4c (m-*CH_3*)	378	485	87
3d (*p-CF_3*)	391	538	33
4d (*p-CF_3*)	408	522	63
3e (*m-CF_3*)	398	529	30
4e (*m-CF_3*)	421	527	36
3f (p-F)	421	543	43
4f (p-F)	419	530	53
3g (*m-F*)	402	534	44
4g (*m-F*)	419	530	53
3h (*H*)	433	545	50

4.8. Spirosiklotrifosfazenlerin Optik Ölçüm Sonuçları

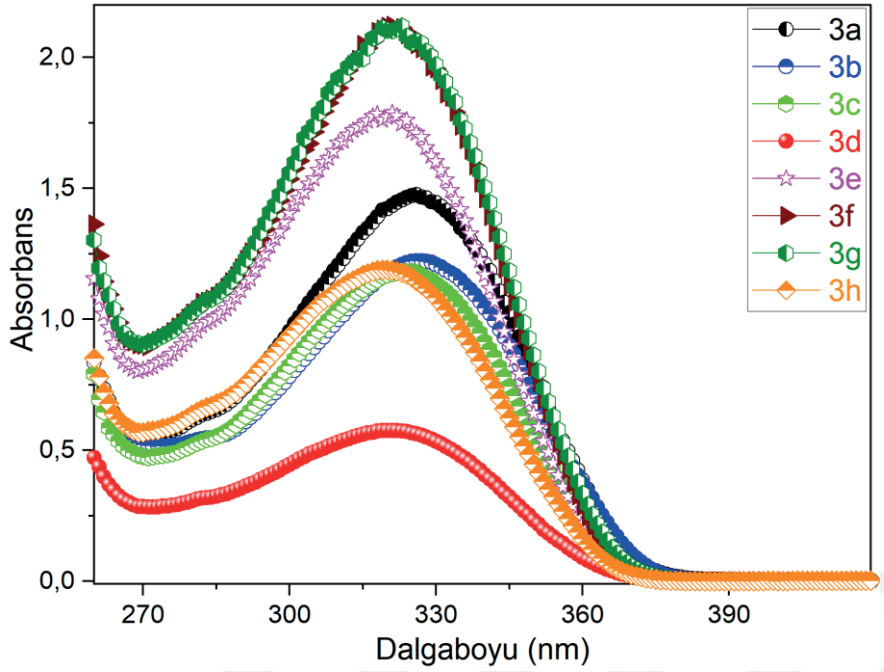
4.8.1. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin optik ölçümleri

Sentezlenen 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen **3(a-h**) türevlerinin optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla kloroform, aseton ve dimetil sülfoksit (DMSO)'da çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler vortex karıştırıcı ile karıştırılıp PTFE (Politetrafloroetilen) filtreden geçirilerek homojen olmaları sağlanmaya çalışılmıştır. Fakat kloroform ve aseton içerisinde maddelerin tam olarak çözünmediği tespit edilerek, en iyi çözünürlüğün sağlandığı DMSO'da hazırlanan çözeltilerden optik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Optik ölçümler için, 3.5 mL hacimli ve 10 mm optik yol uzunluğuna sahip Hellma QS-100 silindirik küvet kullanılmıştır. Bileşiklerin DMSO çözücüsündeki optik ölçümleri, oda sıcaklığında Shimadzu UV-1800 spektrofotometre ile 1100-190 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Kloroform ve aseton çözeltilerinden elde edilen spektral ölçümler, dalgalı, kararsız ve eksik eğrili sonuçlar verdiği için dikkate alınmamıştır.

4.8.2. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotri fosfazen 3(a-h) türevlerinin optik özelliklerinin incelenmesi

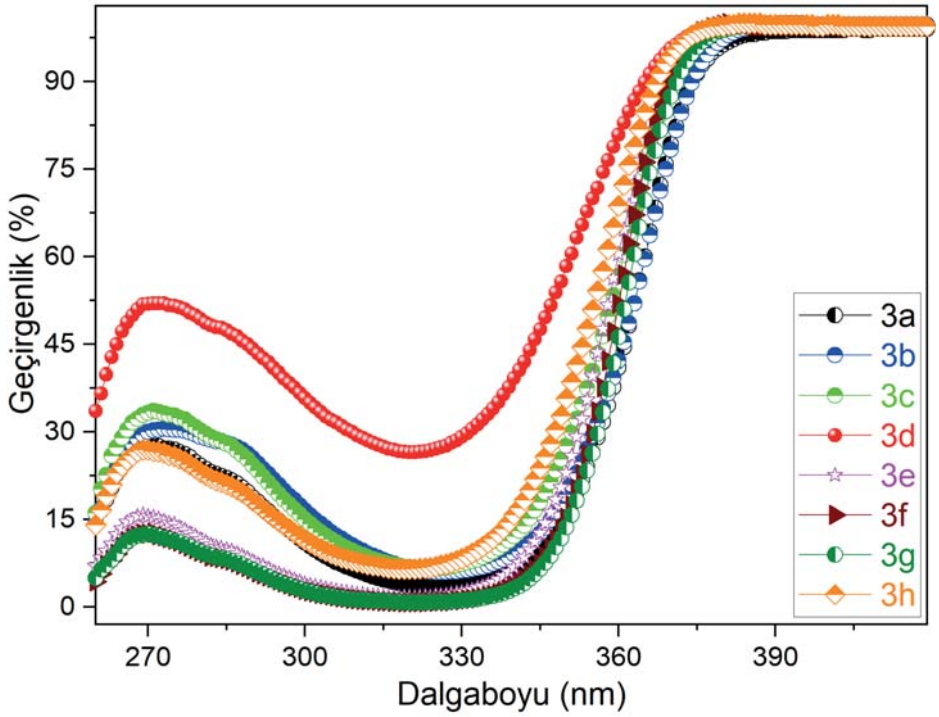
Yarıiletken malzeme yüzeyine ulaşan fotonlar, yüzeydeki elektronlarla etkileşime girerek çeşitli optik olayların meydana gelmesine neden olur. Bu optik olaylar; saçılma, geçirgenlik, soğurma, kırılma ve yansıma şeklinde sınıflandırılabilir. Bir yarı iletkenin bant yapısını belirlemek ve analiz etmek için en pratik yöntemlerden biri optik soğurma ölçümleridir. Bu sebeple **3(a-h)** bileşiklerinin optik özellikleri, dalga boyuna karşı alınan absorbans ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerin Şekil 4.135'deki absorbans (soğurma) eğrileri incelendiğinde, farklı dalga boylarında tek baskın pik sergiledikleri gözlenmiştir. **3(a-c)** bileşikleri yaklaşık 327 nm'de maksimum absorbans pikine sahipken, **3(d-h)** bileşiklerinde bu pik 321 nm civarında gözlenmiştir. Farklı dalga boylarında maksimum pik sergilemeleri farklı optik özellikler sergileyeceklerini göstermektedir. Ayrıca, 380 nm den büyük dalga boylarında absorbans değerlerinin minimuma ulaşarak sabit kalması, bu bileşiklerin kararlı bir optik davranışa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, bileşiklerin fotofiziksel ve optoelektronik uygulamalardaki potansiyelini değerlendirmek için önemlidir.



*R: **a:** p-Cl, **b:** p-CH_3, **c:**m-CH_3, **d:** CF_3, **e:** m-CF_3, **f:** p-F, **g:** m-F, **h:** H

Şekil 4. 135. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı absorbans eğrileri.

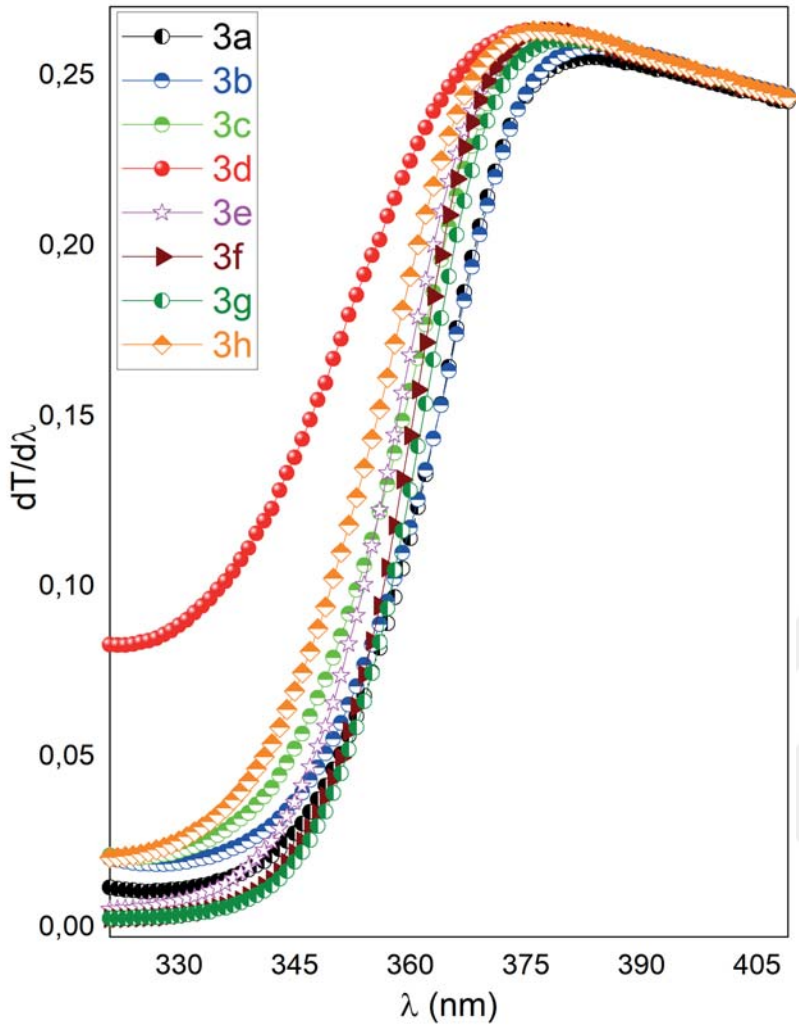
Sentezlenen **3(a-h)** bileşiklerinin transmitans (geçirgenlik) özellikleri de incelendi. Bileşiklerin Şekil 4.136'daki dalga boyuna karşı transmitans eğrileri incelendiğinde, bileşiklerin düşük dalga boylarında (265-300 nm) küçük transmitans değerlerine sahip oldukları tespit edildi. Ayrıca, transmitans **3(a-c)** türevlerinde yaklaşık 327-380 nm dalga boyu aralığında keskin bir şekilde arttarken, **3(d-h)** türevlerinde yaklaşık 321-380 nm dalga boyu aralığında keskin bir artış göstermektedir. Son olarak, hem **3(a-c)** hem de **3(d-h)** bileşiklerinde 380 nm den daha büyük dalga boylarında ise transmitans maksimum düzeyde sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar, bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin dalga boyuna duyarlı olduğunu ve belirli aralıklarda farklı optik geçirgenlik özellikleri sergileyerek potansiyel optoelektronik uygulamalar için uygun olabileceklerini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. 136. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri.

Soğurma bant kenarı (eşiği), bir malzemenin (genellikle bir yarı iletken veya optik malzeme) elektromanyetik spektrumda belirli bir enerji veya frekanstaki fotonları emmeye başladığı sınır noktasıdır. Bu terim, malzemenin bant aralığıyla doğrudan ilişkilidir ve genellikle elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmesi için gerekli olan minimum enerjiyi tanımlar. Örneğin, bir yarı iletkende bu nokta, foton enerjisinin bant aralığını aştığı ve emilimin başladığı noktadır. Bu sınırın altındaki enerjili fotonlar, malzeme tarafından emilemez. Bu yüzden bu değer ne kadar çok küçük olursa o kadar önemli avantajlar sağlar. Bant kenarının küçük olması, malzemenin düşük enerjili (uzun dalga boylu) fotonları da soğurabilmesine olanak tanır. Bu durum, özellikle güneş pilleri, kızılötesi detektörler ve düşük enerjili ışık kaynaklarıyla çalışan optoelektronik cihazlar gibi uygulamalarda büyük bir fayda sağlar. Böylece, malzeme daha geniş bir spektrum aralığında kullanılabilir hale gelir ve enerji dönüşüm verimliliğini artırılabilir.

3(a-h) bileşiklerinin absorbans bant kıyı değerleri ($E_{Abs\text{-}edge}$), dalga boyuna karşı transmitans değerlerinin birinci türevlerinden elde edilerek incelenmiştir. Şekil 4.137'de dalga boyuna karşı dT/dλ absorbans eğrileri ve Çizelge 4.6'de de hesaplanan absorbans bant kıyı değerleri ($E_{Abs\text{-}edge}$) verilmiştir. Çizelge 4.6'da görüleceği üzere, en düşük absorbans bant kıyı değerine **3a** (R: *p-Cl*) ve **3b** (R: *p-*CH_3) bileşikleri sahip iken, en yüksek absorbans bant kıyı değerine **3d** (R: *p-*CF_3) bileşiği sahiptir. Bu durum, bileşiklerin moleküler yapılarındaki farklılıkların optik geçiş enerjilerini etkileyerek absorbans özelliklerini belirlediğini ortaya koymaktadır. Özellikle **3d** bileşiğinin yüksek bant kıyı değeri, geniş bir optik soğurma aralığına sahip olduğunu ve bu nedenle farklı fotofiziksel uygulamalarda öne çıkabileceğini göstermektedir.



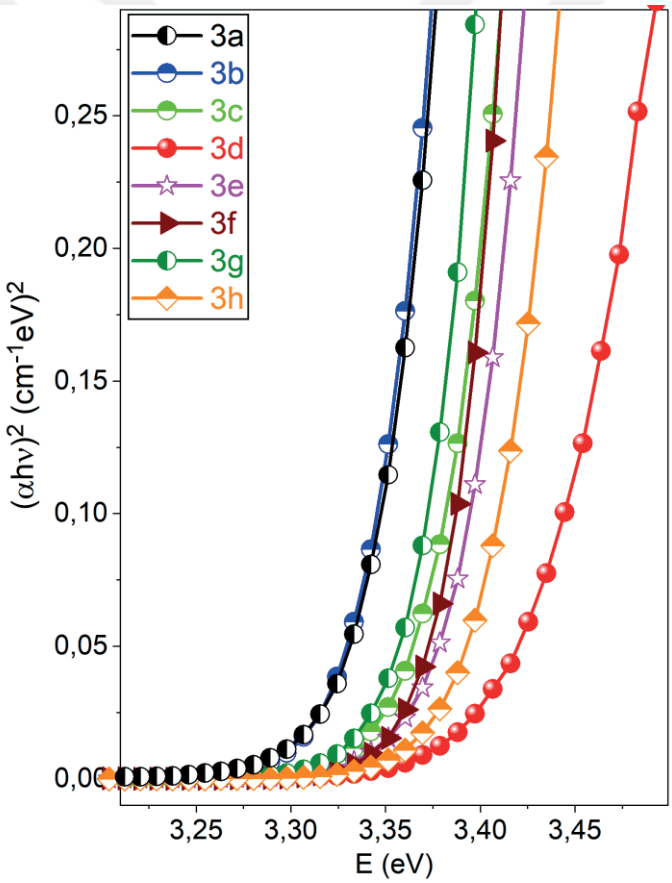
Şekil 4. 137. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin dalga boyuna karşı dT/dλ eğrileri.

Yarı iletken malzeme üzerine düşen fotonlar iletildiğinde, bu durum foton enerjisinin (hυ) yasak enerji (Eg) aralığından düşük olduğunu gösterir. Öte yandan, fotonlar soğuruluyorsa, bu, foton enerjisinin yasak enerji aralığından daha büyük olduğunu ifade eder. Bu nedenle, optik bant aralığı (Eg) Tauc bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Tauc bağıntısı, foton enerjisinin, yarıiletken malzemenin yasak bant aralığıyla ilişkisini belirlemeye yardımcı olur ve bu sayede optik bant aralığının değeri net bir şekilde ortaya konulabilir. Optik bant aralığı (Eg), aşağıda belirtilen Tauc bağıntısı kullanılarak Origin yazılım programı ile hesaplanmıştır (Tauc ve Menth 1972; Gündüz 2015,2016);

Optik bant aralığı (E_g) Tauc bağıntısı;

$$\alpha = \frac{B(h\upsilon - E_g)^m}{h\vartheta} \tag{4.1}$$

ile hesaplandı. Burada B sabit, hυ foton enerji, E_g ise malzemenin optik bant aralığıdır. Sentezlenen **3(a-h)** bileşiklerinin optik bant aralığı (E_g) değerleri, Origin yazılım programı ile çizilen E'ye karşılık gelen *(αhυ)²* grafiği kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerin Şekil 4.138'teki E'ye karşı *(αhυ)²* grafiği incelendiğinde lineer bir bölge gözlemlenmektedir. Bileşiklerin optik bant aralığı (E_g) değerleri, doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) değerleri olup Çizelge 4.6'de hesaplanarak verilmiştir. Çizelge 4.6'den görüleceği üzere, en düşük optik bant aralığı değerine (3.290 eV) **3b** bileşiği sahip iken, en yüksek optik bant aralığı değerine de (3.370 eV) **3d** bileşiği sahiptir. Bileşiklerin absorbans bant kıyı değerleri ($E_{Abs\text{-}edge}$) ile doğrudan optik bant aralığı değerlerinin (E_{gd}) uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu durum sentezlenen **3(a-h)** bileşiklerinin sistematik ve tutarlı bir optik davranış sergilediklerini ortaya koymaktadır. Bu bulgu, bileşiklerin kararlılığını doğrulamakla birlikte, optoelektronik ve fotonik uygulamalar için yapı-özellik ilişkilerinin önemli bir göstergesidir.



Şekil 4. 138. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)'**nin *E*'ye karşılık $(\alpha h\upsilon)^2$ grafiği.

Optoelektronik ve fotonik aygıtlarda yüksek kırılma indisine sahip malzemelerin kullanımı tercih edilir. Çünkü ışığın materyal içinde daha az kayıp ile hareket etmesini sağlar. Yüksek kırılma indisi, aygıt içerisindeki ışığın daha kontrollü bir şekilde yönlendirilmesini ve hapsedilmesini mümkün kılar. Örneğin, fotonik aygıtlarda ışığın daha uzun süre tutulmasını sağlayarak etkin bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Ayrıca, fotonik diyotlarda daha güçlü optik etkileşimler oluşturarak performansı artırır. Bu bağlamda sentezlenen **3(a-h)** bileşiklerinin kırılma indisi değerleri, Moss, Ravindra, Herve-Van Damme, Reddy, Kumar ve Singh bağıntıları (Tripathy 2015; Gündüz 2015,2016) ile hesaplanarak Çizelge 4.6 de verilmiştir. Bu kırılma indisi değerleri **3(a-h)** bileşiklerinin en önemli optoelektronik parametreleridir.

Çizelge 4. 6. 2,2-difenoksiakrilonitril-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]-siklotrifosfazen **3(a-h)**'nin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri.

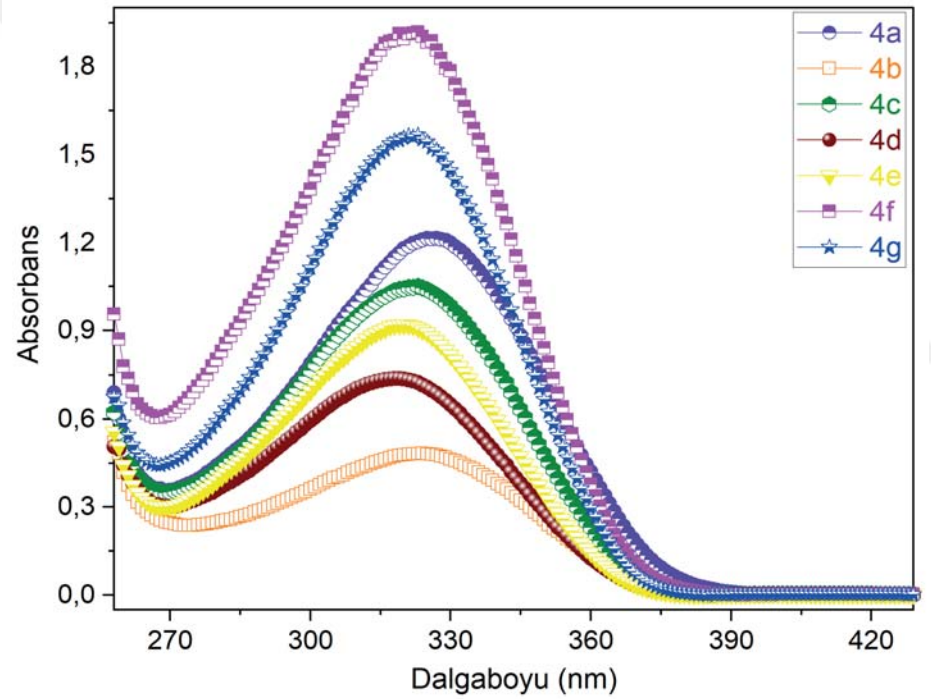
Bileşik	$E_{Abs-edge}$ (eV)	E_{gd} (eV)	Kırılma indisi değerleri					
			Moss	Ravindra	Herve-Vandamme	Reddy	Kumar and Singh	Ortalama
3a	3,238	3,292	2,318	2,043	2,246	2,693	2,293	2,319
3b	3,238	3,290	2,318	2,044	2,247	2,694	2,294	2,319
3c	3,246	3,327	2,312	2,021	2,237	2,685	2,285	2,308
3d	3,307	3,370	2,304	1,995	2,226	2,676	2,276	2,295
3e	3,280	3,345	2,309	2,010	2,232	2,681	2,281	2,303
3f	3,280	3,339	2,310	2,014	2,234	2,683	2,283	2,304
3g	3,272	3,318	2,313	2,027	2,239	2,687	2,287	2,311
3h	3,298	3,347	2,308	2,009	2,232	2,681	2,281	2,302

*R: **a:** p-Cl, **b:** p-CH_3, **c:**m-CH_3, **d:** CF_3, **e:** m-CF_3, **f:** p-F, **g:** m-F, **h:** H

;

4.8.3. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen 4(a-g) türevlerinin optik özelliklerinin incelenmesi

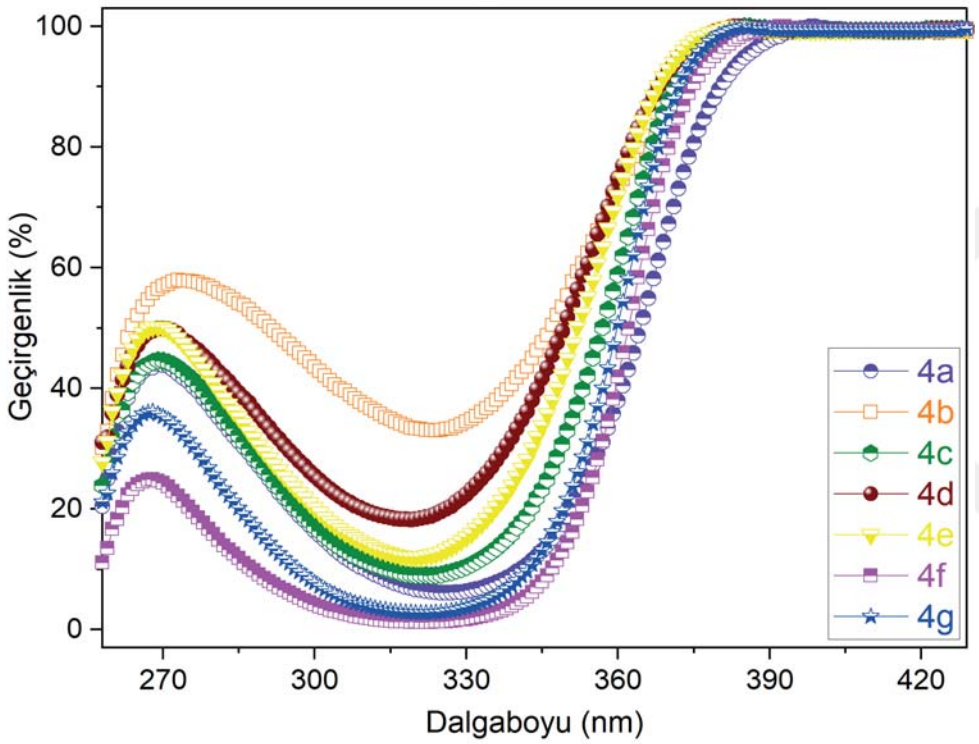
Sentezlenen **4(a-g)** bileşiklerinin Şekil 4.139'daki dalga boylarına karşı absorbans eğrileri incelendiğinde, farklı dalga boylarında tek baskın pik sergiledikleri gözlenmiştir. Benzer şekilde farklı dalga boylarında maksimum pik sergilemeleri, farklı optik özellikleri sergileyeceklerini göstermektedir. Maksimum absorbans pikleri yaklaşık 319 nm'den 325 nm'ye kadar her bir bileşik için değişkenlik göstermektedir. Ayrıca, absorbans değerlerinin dalga boylarına bağlı olarak 390 nm'den sonra minimum düzeyde sabit kalarak kararlı bir davranış sergiledikleri gözlemlenmiştir. Her bir bileşiğin tek baskın pik sergilemesi ve maksimum absorbans değerlerinin 319 nm ile 325 nm arasında değişmesi, moleküler yapılarındaki ince farkların optik geçişlerde etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, absorbans değerlerinin 390 nm sonrasında minimum düzeyde sabit kalması, bileşiklerin kararlı ve tutarlı bir optik davranış sergilediğini doğrulamaktadır.



*R: **a:** p-Cl, **b:** p-CH_3, **c:**m-CH_3, **d:** CF_3, **e:** m-CF_3, **f:** p-F, **g:** m-F.

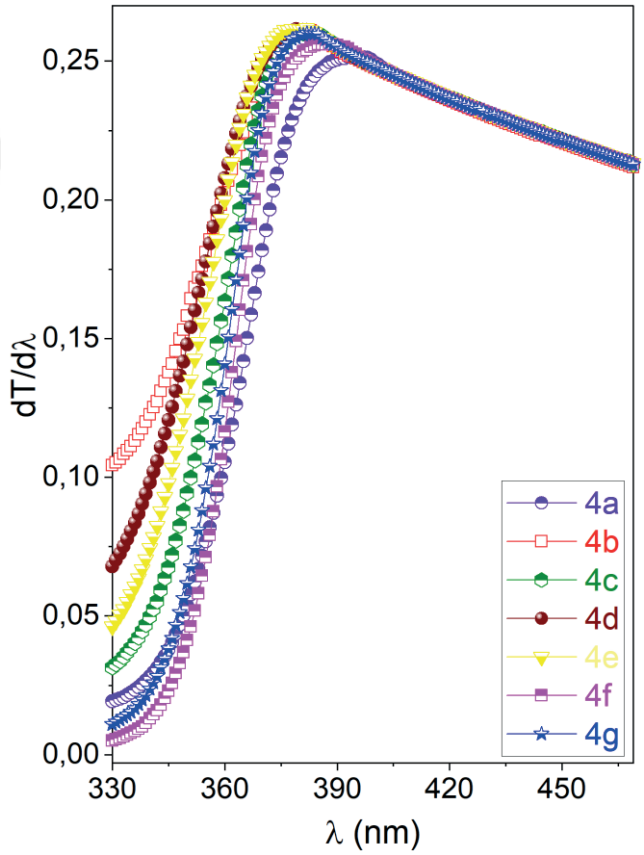
Şekil 4. 139. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı absorbans eğrileri.

4(a-g) bileşiklerinin Şekil 4.140'daki dalga boyuna karşı geçirgenlik değerleri incelendiğinde, düşük dalga boylarında (265-300 nm) küçük transmitans değerlerine sahip oldukları tespit edildi. Ayrıca **4(a-g)** bileşiklerinde transmitansın yaklaşık 319-380 nm aralığında artan dalga boyu ile keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu artış, bileşiklerin bu aralıkta güçlü optik geçişlere sahip olduğunu göstermektedir. Daha büyük dalga boylarında ise değerlerin maksimum seviyeye ulaşarak sabit kalması, bileşiklerin kararlı bir optik özellik sunduğunu ve belirli bir spektral bölgede doyuma ulaştığını ifade etmektedir. Bu bulgular, bileşiklerin optik uygulamalar için stabil ve öngörülebilir performans potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



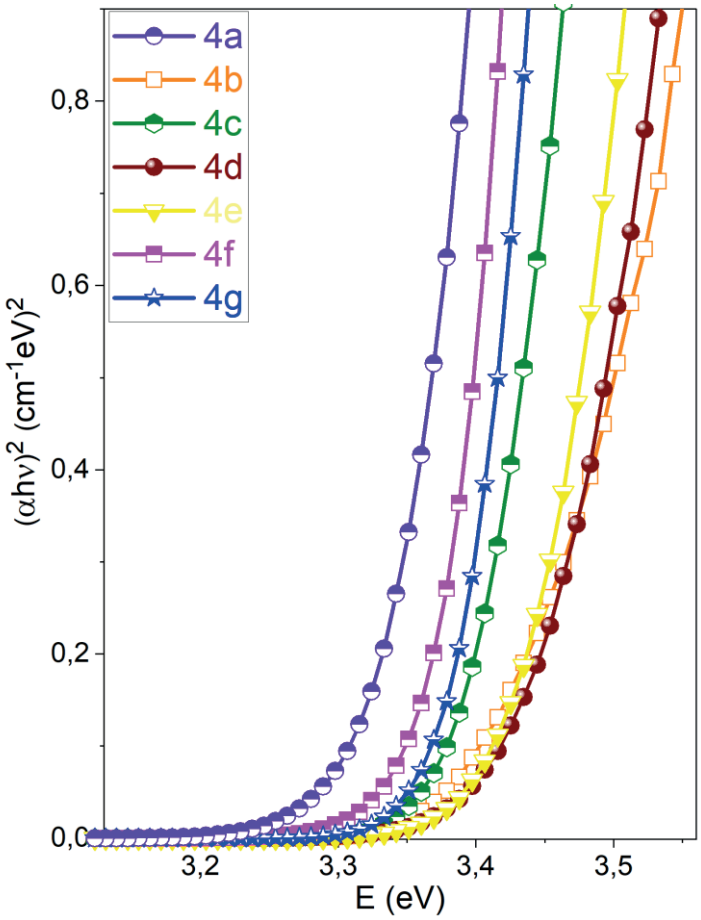
Şekil 4. 140. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri.

4(a-g) bileşiklerinin absorbans bant kıyı değerleri ($E_{Abs\text{-}edge}$), dalga boyuna karşı transmitans değerlerinin birinci türevlerinden elde edilerek incelenmiştir. Şekil 4.141'de dalga boyuna karşı dT/dλ absorbans eğrileri verilmiştir. Ayrıca absorbans bant kıyı değerleri $E_{Abs\text{-}edge}$ hesaplanarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere, en düşük absorbans bant kıyı değerine **4a** (R: *p-Cl*) bileşiği sahip iken, en yüksek absorbans bant kıyı değerine de **4b** (R: *p-*CH_3) ve **4c** (R: *m-*CH_3) bileşiği sahiptir. Bu durum, bileşiklerin moleküler yapılarının optik geçiş enerjilerini etkileyerek absorbans sınırlarını belirlediğini göstermektedir. Özellikle **4b** ve **4c** bileşiklerinin yüksek bant kıyı değerleri, geniş spektrumlu optik soğurma kapasitelerine işaret ederken, **4a** bileşiği daha düşük enerji aralığında absorbans göstererek farklı optik uygulamalarda kullanılabilir potansiyel sunmaktadır.



Şekil 4. 141. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin dalga boyuna karşı dT/dλ eğrileri.

4(a-g) bileşiklerinin optik bant aralığı (E_g) değerleri de diğer **3(a-h)** türevlerindeki gibi, E'ye karşılık gelen *(αhυ)²* grafiği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.142'deki moleküllerin E'ye karşılık gelen *(αhυ)²* grafiği incelendiğinde lineer bir bölge gözlemlenmektedir. Ayrıca, moleküllerin optik bant aralığı (E_g) değerleri, doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) değerleri olup hesaplanarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere, en düşük optik bant aralığı değerine (3.268 eV) **4a** bileşiği sahip iken, en yüksek optik bant aralığı değerine (3.379 eV) **4d** bileşiği sahiptir. Bu durum, bileşiklerin optik bant aralıklarının moleküler yapılarına bağlı olarak değiştiğini ve enerji geçişleri açısından farklı özellikler sergilediklerini ortaya koymaktadır. **4a** bileşiğinin düşük bant aralığı, daha uzun dalga boylarında optik soğurma kapasitesini artırırken, **4d** bileşiğinin yüksek bant aralığı daha kısa dalga boylarında etkin olduğunu göstermekte ve bu bileşiklerin optoelektronik uygulamalar için farklı enerji aralıklarında kullanılabilir olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 4. 142. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin *E*'ye karşılık $(\alpha h\upsilon)^2$ grafiği.

Sentezlenen **4(a-g)** bileşiklerinin kırılma indisi değerleri, Moss, Ravindra, Herve-Van Damme, Reddy, Kumar ve Singh bağıntıları (Tripathy 2015; Gündüz 2015,2016) ile hesaplanarak incelenmiştir (Çizelge 4.7). Bu kırılma indisi değerleri, **4(a-g)** bileşiklerinin en önemli optoelektronik parametreleridir.

Çizelge 4. 7. 2,2,4,4-tetrafenoksiakrilonitril-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **4(a-g)'**nin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri.

Bileşik	$E_{Abs-edge}$ (eV)	E_{gd} (eV)	Kırılma indisi değerleri					
			Moss	**Ravindra**	**Herve-Vandamme**	**Reddy**	**Kumar and Singh**	**Ortalama**
4a	3,155	3,268	2,322	2,058	2,253	2,699	2,298	2,326
4b	3,263	3,355	2,307	2,004	2,230	2,679	2,279	2,300
4c	3,263	3,343	2,309	2,011	2,233	2,682	2,282	2,303
4d	3,255	3,379	2,303	1,989	2,223	2,674	2,274	2,292
4e	3,246	3,370	2,304	1,995	2,226	2,676	2,276	2,295
4f	3,221	3,310	2,315	2,032	2,241	2,689	2,289	2,313
4g	3,246	3,333	2,311	2,018	2,235	2,684	2,284	2,306

***R: a:** p-Cl, **b:** p-CH_3, **c:**m-CH_3, **d:** CF_3, **e:** m-CF_3, **f:** p-F, **g:** m-F

Elde edilen veriler ışığında, sentezlenen fenil akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **3(a-h)** ve **4(a-g)** doğrudan optik bant aralığına sahip olmalarının yanı sıra belirgin yarıiletken özellikler gösterdikleri görülmektedir. **3(a-h)** ve **4(a-g)** bileşiklerinin elektronik yapı özellikleri ve optik bant aralıkları sayesinde ışık-soğurma, taşıyıcı taşınımı ve enerji dönüşümü gibi temel süreçlerde etkin rol oynayabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu bileşiklerin optoelektronik aygıtlarda, özellikle fotodetektörler, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve lazerler gibi teknolojik uygulamalarda kullanım için önemli bir potansiyel arz edeceği öngörülmektedir.

4.9. Optoelektronik Aygıtın Üretimi ve Fotoelektriksel Özellikleri

Kararlı ve yüksek performanslı organik yarı iletkenlerin tasarlanması ve sentezlenmesi için güncel yöntemlerden biri, konjuge π sistemine sahip organik omurgayı elektron çeken veya elektron veren gruplarla modifiye etmektir (Bronstein vd. 2020; Zhang ve Wang 2021). Bu özellikteki **3(a-h)** ve **4(a-g)** türevleri arasından optoelektronik aygıtlar için en düşük bant aralığı, düşük absorbans bant kıyı değeri ve yüksek kırılma indisi değerlerine sahip türevlerin **3a**(*p-Cl*)**, 3b**(*p- CH_3*), **4a**(*p-Cl*) ve **4f**(*p-F*) olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8).

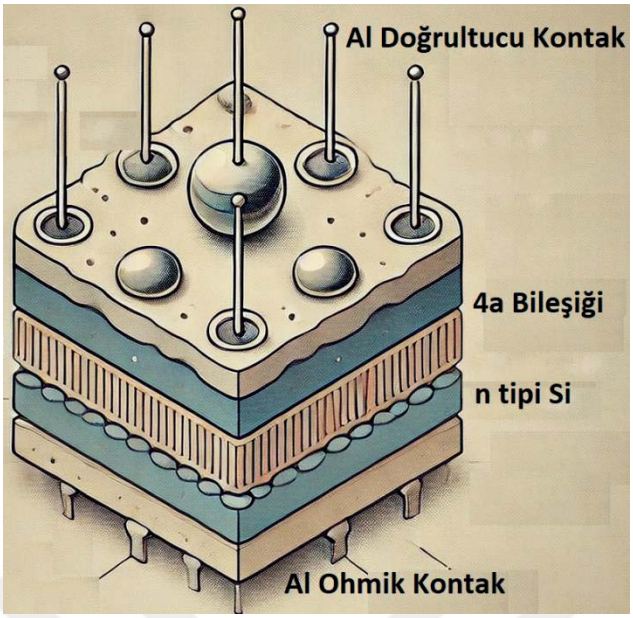
Çizelge 4. 8. 3a(*p-Cl*)**, 3b**(*p- CH_3*), **4a**(*p-Cl*) ve **4f** *(p-F)* bileşiklerinin absorbans bant kıyısı ($E_{Abs-edge}$), doğrudan optik bant aralığı (E_{gd}) ve çeşitli bağıntılardan elde edilen kırılma indisi değerleri.

Bileşik	Absorbans Bant Kıyı Değeri $E_{Abs-edge}$ (eV)	Optik bant aralığı E_{gd} (eV)	Ortalama kırılma indisi değeri
3a (*p-Cl*)	3,292	3,238	2,319
3b (*p-CH_3*)	3,290	3,238	2,319
4a (*p-Cl*)	3,268	3,155	2,326
4f *(p-F)*	3,221	3,310	2,313

*Bu tablo, **3a, 3b, 4a ve 4f** türevlerinin optoelektronik aygıt üretiminde öncelikli olarak tercih edilebileceğini doğrulamaktadır.

Bu çalışmada, n-Si/**4a**/Al diyotunun hazırlanmasında daha yüksek verim elde etmek için n-tipi silisyum kullanılmıştır. Çünkü n-tipi yarı iletkenlerde iletkenlik, elektronlar aracılığıyla sağlanır (Meng ve H u 2012). Bu nedenle, elektron fazlalığı yaratan organik π-konjuge sistemine sahip moleküller kullanmak, malzemenin elektronik özelliklerini iyileştirir. π-konjuge sisteminde yer alan elektron çekici gruplar, bağlı oldukları moleküllerdeki elektron yoğunluğunu kendilerine doğru çekerler. Örneğin, halojenler (Nakano vd. 2015), siyano grupları (Gao vd. 2014), ve tiyadiazol (An vd. 2014) gibi gruplar, bu etkiyi yaratarak molekülün LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerji seviyesini düşürür. LUMO seviyesinin düşmesi, molekülün dışarıdan gelen elektronları (örneğin UV ışığı altında, ya da dışarıdan uygulanan elektriksel alan veya voltaj yoluyla) daha kolay kabul etmesine neden olur. Dışarıdan gelen bu fazla elektronlar, n-tipi malzemenin taşıma kapasitesini artırır ve böylece malzemenin iletkenliğini iyileştirir

İlk olarak, n-Si tabakasının yüzeyindeki oksit tabakası HF/H_2O çözeltisi ile giderildi, ardından deiyonize su içerisinde ultrasonik banyo kullanılarak durulandı ve son olarak metanol ve aseton banyolarında kimyasal olarak temizlendi. Hazırlanan n-Si vakum sistemine yerleştirildi ve arka yüzeyine ohmik kontak oluşturmak amacıyla Al metali buharlaştırıldı. Ardından n-Si'nin parlak yüzeyi üzerinde **4a** bileşiği kullanılarak aktif tabaka filmi oluşturularak, film kurumaya bırakıldı. Son adımda, hazırlanan **4a** bileşiği aktif tabakası üzerine Al metali buharlaştırıldı. Böylece, n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotu hazırlandı. Hazırlanan diyotun akım-voltaj ölçümleri, karanlıkta ve farklı aydınlatma koşullarında (50 ve 100 mW/cm²) gerçekleştirildi. Üretilen diyotun şematik yapısı, Şekil 4.143'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4. 143. Üretilen n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotun şematik yapısı.

n-Si/**4a**/Al diyotunun ileri ve ters bölgelerdeki akım-gerilim (I-V) karakteristikleri, karanlıkta ve 50 ile 100 mW/cm² aydınlatma altında ölçülmüş ve Şekil 4.141(a,b)'de sırasıyla doğrusal olmayan (I-V) ve yarı-logaritmik (lnI-V) akım-gerilim eğrileri olarak gösterilmiştir. Şekil 144a'da görüldüğü gibi, n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotu ileri-besleme bölgesinde ideal olmayan (doğrultucu) diyot davranışı sergilemektedir. Şekil 4.144a'da karanlık ve aydınlatma koşullarındaki I-V eğrileri karşılaştırıldığında, n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotunun ışığa çok yüksek hassasiyet gösterdiği ve I-V karakteristiğinin ışıktan büyük ölçüde etkilendiği söylenebilir. Bu durum, **4a** bileşiğinin ışığa çok yüksek hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 144b'den görülebileceği gibi, n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotunun ileri bias (besleme) bölgelerindeki akım değerleri, aydınlatma altında karanlıktaki akım değerlerinden büyüktür. Bu durum, n-Si/**4a** bileşiği/Al diyotunun akımının ışıkla arttığını, yani foto-akımın oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak, üretilen bu aygıtın ışığa duyarlı bir diyotun doğru (forward) bias bölgesinde çalışması, tipik bir ışık algılayan diyot özelliği gösteren bir elemandır ve LED (Işık Yayan Diyot) olarak tanımlanabilir. LED'ler, doğru bias altında ışık yayarlar ve ışık şiddeti arttıkça iletilen akım da artar.

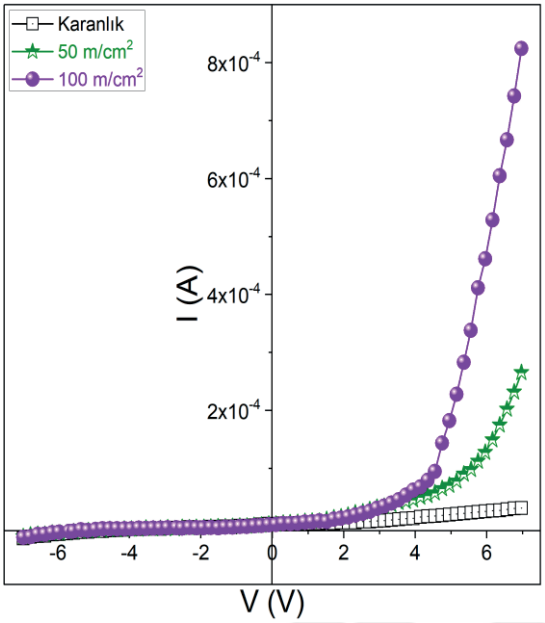
Hazırlanan n-Si/**4a**/Al Schottky diyotunun karanlıkta ve farklı aydınlatma şartları altındaki I-V ilişkisi aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır (Gündüz vd. 2012).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \tag{4.2}$$

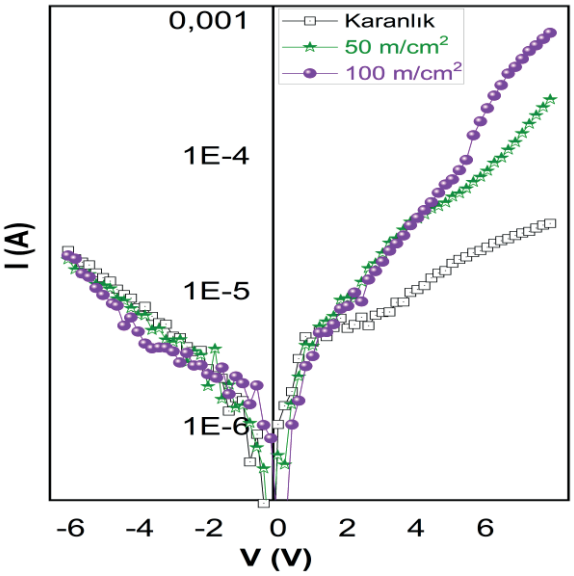
ifadesi ile verilmektedir. Buradaki n idealite faktörü olup,

$$n = \frac{q}{kT}\frac{dV}{d(\ln I)} \tag{4.3}$$

denklemi ile verilir. Karanlık, 50 ve 100 mW/cm^2 aydınlatma şiddetleri için n-Si/**4a**/Al diyotunun idealite faktör I-V eğrisinden hesaplandı ve sırasıyla 4.68, 4.59 ve 4.48 olarak bulundu.



a)



b)

Şekil 4. 144. Üretilen n-Si/**4a**/Al diyotun **a)** doğrusal olmayan (I-V) ve **b)** yarı-logaritmik (lnI-V) akım-gerilim eğrileri.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, yüksek π elektron yoğunluklu akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve literatüre yeni bileşikler kazandırılmıştır. Çalışma kapsamında, HCCP'nin 2,2'-bifenol ile etkileştirilmesi sonucu **DPP (3)** ve **BPP (4)** temelli yapılar oluşturulmuş; bu ana iskelete bağlanan sübstitüentlerle yenilikçi organik yarı iletkenler tasarlanmıştır. Bileşiklere eklenen organik yan gruplar (hidroksi fenil akrilonitril) aracılığıyla, yapıların termal kararlılığını ve optik özelliklerini iyileştirmek amaçlanmıştır.

Tez kapsamında, 4-metoksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **(4-MeO-Ph-AN-Ar) 1(a-h**) Knoevenagel Kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi ve metoksi grubunun demetilasyonu ile 4-hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri **(4-HO-Ph-AN-Ar)** (**2(a-h**) elde edildi. Ara basamakta, spirosiklotrifosfazen bileşikleri 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)siklotrifosfazen **DPP (3) ve** 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen **BPP (4)**) sentezlendi ve son aşamada, **4-HO-Ph-AN-Ar** türevlerinin **BPP** ve **DPP** ile reaksiyonları sonucunda akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşikleri **DPP-4-O-Ph-AN-Ar 3(a-h**) ve **BPP-4-O-Ph-AN-Ar 4 (a-g**) elde edildi. Sentezlenen tüm ara ve sonuç ürünlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-APT-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca son ürün olan spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin karakterizasyonu için, bu yöntemlere ilave olarak ^{31}P-NMR ve kütle spektrumu yöntemleri kullanıldı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları KBr ile disk haline getirilerek kaydedilmiştir. Bu sayede başlangıç maddesi olarak kullanılılan 4-metoksi/hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumları ve bunların spirosiklotrifosfazen türevlerinin FT-IR spektrumları arasındaki farklılıklar daha net bir şekilde belirlenmiştir (Çizelge 4.1).

1(a-h) bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, bu türevlerin eldesinde kullanılan 4-metoksibenzaldehit'e ait 1654 cm^{-1}'deki karbonil grubuna ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi ortamda aldehitin olmadığını ve diğer başlangıç maddesi olan sübstitüe fenilasetonitril türevlerine ait nitril (-CN) gerilme pikinin yaklaşık 2253 cm^{-1}'den sentezlenen bileşiklerde **1(a-h)** yaklaşık 2215-2208 cm^{-1}'e kayması literatür değerleri ile uyum içinde bu bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir (Özen vd. 2016). Ayrıca literatürle uyumlu olarak, bileşiklerdeki C=C çift bağlarına ait gerilme titreşimlerin 1602-1435 cm^{-1} ve C-O-Ar'e ait gerilme titreşimlerinin 1300-1118 cm^{-1} aralığında gözlenmesi FT-IR spektrumuna göre yapıların oluştuğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (Çizelge 4.1).

1(a-h) bileşiklerinin demetilasyonu ile elde edilen **2(a-h)** türevlerinin FT-IR spektrumlarında, karakteristik OH grubuna ait keskin gerilme titreşimlerinin 3347-3313 cm^{-1} aralığında gözlenmesi demetilizayonun gerçekleştiğini gösteren en önemli kanıttır. Ayrıca **2(a-h)** bileşiklerinde, hidroksil grubunun mezomerik etkisiyle C≡N gerilme titreşimlerinin 2230-2215 cm^{1}'e, C=C gerilme titreşimlerin 1610-1438 cm^{-1}'e yapıların oluştuğunu göstermektedir (Çizelge 4.1).

Ara basamakta elde edilen **DPP (3)** ve **BBP (4)** bileşiklerinin FT-IR spektrumlarına ait veriler incelendiğinde, fosfazen halkasına ait olan P-N-P asimetrik gerilme titreşimleri 1272-1265 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimleri 1229-1163 cm^{-1}'de ve P-N-P simetrik gerilme titreşimleri 953-940 cm^{-1}'de ve bifenoksi halkasına ait C=C gerilme titreşimleri de 1502-1439 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir (Çizelge 4.1).

DPP (3) ve **BBP (4)** bileşiklerindeki klor atomlarının **2(a-h)** türevleri ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **3(a-h)** ve **4(a-g)** FT-IR spektrumlarına ait veriler incelendiğinde, **2(a-h)** bileşiklerinde 3347-3313 cm^{-1} aralığında gözlenen OH gerilme titreşimleri spirosiklotrifosfazen **3(a-h)** ve **4(a-g)** türevlerinde gözlenmemiştir. Bu durum, hidroksil grubundaki hidrojen atomunun ayrılarak, yerine fosfazen halkasındaki fosfor atomunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca **3(a-h)** ve **4(a-g)** türevlerinde fosfazen halkasına ait P-N-P asimetrik piki 1279-1267 cm^{-1}'de, P=N gerilme titreşimleri 1227-1160 cm^{-1}'de, P-N-P simetrik gerilme titreşimleri ise 952-932cm^{-1}'de ve bifenoksi halkasına ait C=C gerilme titreşimleri de 1600-1436 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Çizelge 4.1).

1(a-h) bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, bu türevlerin eldesinde kullanılan 4-metoksibenzaldehit'e ait metoksi grubu protonları 3,89 ppm'de rezonansa gelirken, **1(a-h)** türevlerinde 3.92-3.81 ppm aralığında gözlenmesi konjuge sistemin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 4-metoksibenzaldehit'in -CHO protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi **1(a-h)** bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir (Çizelge 4.2).

Metoksi grubunun demetilasyonu ile hidroksile dönüşmesi sonucu elde edilen hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **2(a-h)** bileşiklerinin ^{1}H-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, metoksi grubuna ait protonların 3.92-3.84 ppm aralığında gözlenmemesi, hidroksi grubuna ait protonların 10,40-10,23 ppm aralığında gözlenmesi ve ayrıca spektrumdaki pik integral alanlarının moleküldeki proton sayısıyla uyum içerisinde olması yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca OH grubunun bağlı olduğu aromatik halka protonları (H2 ve H3), **1(a-h)** bileşiğindeki aromatik halka protonlarına göre yukarı alanda rezonansa gelmiştir (Çizelge 4.2). Bu durum, mezomerik etkiyle hidroksil grubunun metoksi grubuna göre halkanın elektron yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir.

DPP (3) ve **BBP (4)** bileşiklerindeki klor atomlarının **2(a-h)** türevleri ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen fenoksi spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **3(a-h)** ve **4(a-g)** ^{1}H-NMR spektrumlarına ait veriler incelendiğinde; **2(a-h)** bileşiklerindeki OH grubuna ait 10,40-10,23 ppm'deki singlet pikin kaybolması ve fosfazene bağlı fenoksi halkasındaki H2 ve H3 protonlarının daha düşük alana kayması akrilonitril türevlerinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir (Çizelge 4.2). H2 ve H3 protonlarının daha düşük alanda rezonansa gelmesi, spirosiklotrifosfazen türevlerinde oksijen atomuna fosfor atomunun bağlanmasıyla oksijen atomu üzerindeki elektronların fenil halkasıyla rezonansının azalmasından kaynaklanmaktadır.

1(a-h) bileşiklerinin ^{13}C-APT-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, bu türevlerin eldesinde kullanılan 4-metoksibenzaldehit'in karbonil karbonuna (C=O) ait pikin gözlenmemesi, CH_3O karbonlarının 55,89-55,44 ppm aralığında, CN karbonlarının 118,90-118,11 ppm aralığında rezonansa gelmesi ve ayrıca

elde edilen bileşiklerdeki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyal sayısının uyum içinde olması bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir (Çizelge 4.3).

Metoksi grubunun demetilasyonu ile hidroksile dönüşmesi sonucu elde edilen hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril **2(a-h)** bileşiklerinin ^{13}C-APT-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, **1(a-h)** bileşiklerinde gözlenen metoksi karbonlarının **2(a-h)** bileşiklerinde gözlenmemesi yapının oluştuğunu gösteren en büyük kanıttır. Demetilasyon sonrası C1 karbonun 160,97-160,08 ppm ve nitril karbonların 118,90-118,11 ppm aralığına kayması da bu durumu desteklemektedir. Bu durum ^{1}H-NMR verileri ile de uyum halindedir. Ayrıca elde edilen bileşiklerdeki karbon sayıları ile spektrumdaki karbon sinyal sayısının uyum içinde olması bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir (Çizelge 4.3).

DPP (3) ve **BBP (4)** bileşiklerindeki klor atomlarının **2(a-h)** türevleri ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen fenoksi spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **3(a-h**) ve **4(a-g**) ^{13}C-APT-NMR spektrumlarına ait veriler incelendiğinde; **2(a-h)** bileşiklerindeki C1 karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri 160,97-160,08 ppm olarak tespit edilirken, bu bileşiklerin spirosiklotrifosfazen türevlerinde **3(a-h)** ve **4(a-g)** C1 karbonları 152,66-151,75 ppm aralığında belirlenmiştir (Koran vd, 2017, Gholamrezazadeh vd. 2024, Şahin vd. 2024) (Çizelge 4.3).

Ayrıca, **2(a-h)** bileşiklerinin ^{13}C-APT-NMR spektrumlarında C2, C3 ve C4 karbonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin, spirosiklotrifosfazen türevlerinde **3(a-h)** ve **4(a-g)** düşük alana kaydığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Bu kaymanın nedeni, hidroksil grubunun hidrojeninin çıkarak, spirosiklotrifosfazen türevlerinde yerine fosfor atomunun bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum ^{1}H-NMR verileri ile de uyumludur.

Sentezlenen **DPP (3)** bileşiğinin (dış referans %85' lik H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 K) ^{31}P-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, 29,18 ppm' de görülen üçlü pik [PCl_2] P_B fosfor atomuna, 19,9 ppm' de gözlenen ikili pik ise [$P(O_2C_{12}H_8)$] P_A atomlarına aittir (Çizelge 4.4). Bileşikteki klor atomlarıyla **2(a-h)** türevlerinin yer değiştirmesi sonucu elde edilen **3(a-h)** türevlerinde, 29,18 ppm' de görülen üçlü pikin 9,39-9,19 ppm aralığında, 19,9 ppm' de görülen ikili pikin 25,47-25,09 aralığında rezonansa geldiği görülmüştür (Çizelge 4.4). Burada kaymanın sebebi, fosfor atomuna bağlanan grupların elektron itici veya çekici özelliklerine bağlı olarak rezonansın düşük veya yüksek alana kaymasından kaynaklanmaktadır. Fosfor atomuna, klor gibi elektronegatifliği yüksek atomlar bağlandığında, fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu azalır ve bu durum rezonansın düşük alanda gözlemlenmesine neden olur. Klor atomlarının ayrılması ve yerine fenoksi gruplarının bağlanmasıyla fosfor atomu, oksijen atomundan elektronları çekerek rezonansını daha yüksek alana kaydırmasıdır. Bunun sebebi, fosfor atomlarının fenoksi grubundaki oksijen atomunun p oribatlleri ile fosfazen halkasındaki azot atomlarının ayrı ayrı boş d-orbitalleri üzerinden $d\pi-p\pi$ bağları oluşturuyor olmasıdır. Molekülün tamamına yayılan bir konjugasyon olmadığından, fosfazen halkasındaki azot atomları yalnızca indüktif etki yapar. Bu nedenle de akrilonitril grubunun bağlı olduğu fosfor atomu daha yüksek rezonans alanda rezonansa gelirken, bifenoksi grubunun bağlı olduğu fosfor atomunda ise belirgin bir değişim gözlemlenmez. Bu olgu literatürde, varyasyon yöntemiyle yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarıyla da doğrulanmıştır. (Nagy ve Réffy 1967). Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi aynı durum **BBP (4)** bileşiğinin **4(a-g)** türevlerinde de tespit edilmiştir.

Elde edilen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen **3(a-g)** ve **4(a-h)** bileşiklerinin termal analiz eğrileri incelendiğinde, hekzaklorosiklotrifosfazenin **(HCCP)** –PCl_2 bağları nedeniyle bozunma sıcaklık aralığının düşük olduğu (60-190°C) belirlenmiştir (Rhili vd., 2021). Şekil 4.133'de görüldüğü üzere, HCCP bileşiğinin 200°C'nin üzerinde tamamen bozunduğu gözlenmiştir.

HCCP'ye 2,2'-bifenoksi ve akrilonitril gibi organik grupların bağlanmasıyla elde edilen **3(a-h)** ve **4(a-g)** türevlerinin termal dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir (Nagy ve Réffy 1966). **3(a-h)** ve **4(a-g)** türevlerinin termal davranışları Çizelge 4.5 de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlenen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen türevlerinin yanmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılma potansiyellerinin olduğu söylenebilir.

Bu sonuçlar, siklotrifosfazen (HCCP) halkasına bağlanan yan gruplar aracılığıyla termal özelliklerinin iyileştirilebildiğini göstermektedir. Literatürde de tamamen sübstitüe ariloksi sübstitüe siklotrifosfazenlerin ağır kimyasal reaksiyon koşullarında dahi bozunmadan kimyasal kararlılıklarını koruyabildikleri ve oldukça kararlı bileşikler olduğu bilinmektedir (Nagy ve Réffy 1966; Allcock 1972a).

Tez kapsamında, akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin **3(a-h)** ve **4(a-g)** DMSO içinde UV ışınlarına bağlı optik özellikleri detaylı olarak incelendi ve optoelektronik uygulamalardaki potansiyelleri değerlendirilerek, optoelektronik malzemelerdeki performanslarını optimize etmeye yönelik önemli sonuçlar elde edildi.

Optik bant aralığı Eg = 2-4 eV olan maddeler yarı iletken özellik göstermektedir**.** Sentezlenen **3(a-h)** ve **4(a-g)** bileşiklerinin Eg değerlerinin 3,268-3,379 eV aralığında olması bu türevlerin yarı iletken özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu doğrultuda, optoelektronik aygıt üretimi için en uygun adaylar olarak belirlenen ***3a, 3b, 4a*** ve ***4f*** türevleri üzerinde çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, yüksek molekül ağırlıklı spirosiklotrifosfazen bileşiklerinin çözünürlük, film kaplama ve sızıntı akımı gibi bazı zorluklar içermesine rağmen, yalnızca 4,4,6,6-bis(2-(4-klorofenil)-3-(4-fenoksi)akrilonitril)-2,2-[(spiro(2',2"-dioksi-1',1"-bifenilil)]siklotrifosfazen ***(4a)*** bileşiğinden başarılı bir şekilde n-Si/**4a**/Al Schottky diyodu elde edilmiştir. Türevler π-konjuge yapıya sahip oldukları için, diyotun hazırlanmasında daha yüksek verim elde edilebileceği öngörülerek n-tipi silisyum altlık tercih edilmiştir. Hazırlanan diyot ışığa duyarlı olup, akım birden bire yüksek bir değere çıkmaktadır ve bu durum ışığın kapanmasına kadar devam etmektedir. Işıkla artan akım, ışığın kapanmasıyla tekrar azalmaktadır. Schottky diyotunun karanlıkta, 50 ve 100 mW/cm^2 aydınlatma şiddetleri altındaki idealite faktörü sırasıyla 4,68, 4,59 ve 4,48 olarak bulundu. Bu değerler, literatürdeki benzer mevcut çalışmalarla uyum içindedir (Koran vd. 2020, Kattan vd. 2024). Bu sonuç, diyotun hazırlanmasında üretim şartlarının başarılı bir şekilde optimize edildiğini ve malzeme yapısındaki değişikliklerle elektronik parametrelerin iyileştirildiğini göstermektedir.

Ayrıca fotodiyotların termal kararlılığı, optik algılama performansını, ölçüm doğruluğunu ve cihaz güvenilirliğini doğrudan etkileyen kritik bir faktördür. Kullanılan malzemelerin termal olarak kararlı olması, tasarımın optimize edilmesi ve etkili bir ısıl yönetim stratejisinin uygulanması, fotodiyotların farklı sıcaklık koşullarında istikrarlı

çalışmasını sağlar. Bu durum, özellikle telekomünikasyon, savunma sanayii ve enerji dönüşümü gibi yüksek hassasiyet gerektiren alanlarda büyük bir önem taşımaktadır.

Fotodiyot prensibiyle çalışan fotovoltaik cihazlar, termal kararlılık sayesinde yüksek sıcaklıklarda da verimli enerji dönüşümü gerçekleştirebilir. Malzemelerin bant aralığı, sıcaklığın artmasıyla daralabilir ve bu durum, fotodiyotun algılayabildiği dalga boyu aralığında değişikliklere yol açabilir. Yüksek sıcaklık, fotonların elektrik akımına dönüşüm verimliliğini düşürebilir ve böylece fotodiyotun algılama performansında azalmaya neden olabilir. Ayrıca, sıcaklık artışı yarı iletken malzemelerde taşıyıcıların yeniden birleşme sürelerini etkileyerek, fotodiyotun tepki süresini ve dinamik aralığını sınırlandırabilir. Bu nedenle, termal olarak kararlı malzemeler kullanılarak bant aralığındaki değişimler en aza indirilebilir ve fotodiyotun spektral tepkisi sıcaklık değişimlerinden bağımsız hale getirilebilir.

Yüksek sıcaklıklara ve zorlu çevresel koşullara dayanıklı malzemeler, optik cihazların uzun ömürlü ve güvenilir olmasını sağlar. Bu bağlamda, sübstitüe siklotrifosfazen bileşikleri hem termal hem de kimyasal açıdan oldukça kararlı yapılara sahiptir. Literatürde siklotrifosfazenlerin termal kararlılığı ile ilgili birçok araştırma bulunmaktadır (Xu vd. 2008; Ng vd. 2013; Song vd. 2014; Davarcı ve Şenkuytu 2017).

Siklotrifosfazen bileşikleri, termal olarak kararlı yapıları sayesinde UV ve görünür ışık altında fotokimyasal bozunmaya karşı yüksek direnç gösterebilir. Bu özellik, optik malzemelerin kullanım ömrünü uzatarak uzun süreli stabilite sağlar. Özellikle yüksek sıcaklıklara maruz kalan optik sistemlerde, siklotrifosfazen bazlı malzemeler cihazların dayanıklılığını ve performansını artırabilir (Chelike vd. 2020).

Bu malzemeler, optik dalga kılavuzları ve diğer fotonik uygulamalarda uzun süreli performans sunabilecek potansiyel bileşikler arasında yer almaktadır. Termal olarak dayanıklı siklotrifosfazenlerin kullanımı, yüksek sıcaklık ortamlarında çalışan optik cihazların tasarımında önemli avantajlar sunarak, bu sistemlerin daha güvenilir ve uzun ömürlü olmasını sağlayabilir (Xu vd. 2008).

Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmalarda, siklotrifosfazen bileşiklerine yeni bir perspektif kazandırılmış ve sentezlenen akrilonitril sübstitüe spirosiklotrifosfazen türevlerinin yüksek termal kararlılığa sahip optoelektronik malzemelerin üretiminde potansiyel olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Öneriler

Bu tez kapsamında 8 adet metoksi sübstitüe fenilakrilonitril, 8 adet hidroksi sübstitüe fenilakrilonitril ve 17 adet fenoksi sübstitüe spirosiklotrifosfazen bileşiği sentezlenmiş olup, toplamda 33 adet bileşik sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Elde edilen akrilonitril bileşiklerinin biyolojik özelliklerinin (antikanser, antibakteriyel, antioksidan gibi…) incelenmesi faydalı olabilir.

Ayrıca, bu akrilonitril bileşiklerinin optik özelliklerinin incelenmesi, özellikle diyot, fotodiyot ve güneş pilleri üretimi için yeni malzeme tasarımlarının yapılmasına olanak sağlayabilir. Optoelektronik uygulamalara yönelik potansiyelleri araştırılabilir.

Fosfazen türevlerinin antikanser, antibakteriyel, antioksidan gibi özelliklerinin detaylı şekilde araştırılması, biyolojik etkilerini daha iyi anlamamıza yardımcı olabilir. Bu tür çalışmalar, bu türevlerin biyomedikal alanlarda kullanım potansiyellerini artırabilir.

Tek kristali elde edilebilen türevler için X-ray çalışması ve DFT hesaplamaları yapılarak bileşiklerdeki yapısal etkileşimler ve morfolojik özellikler hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlanabilir. Bu çalışmalar, literatüre yeni bir bakış açısı kazandırarak, bu tür bileşiklerin tasarımında kullanılan yöntemleri ve potansiyel uygulamaları derinleştirebilir.

Bu öneriler, elde edilen bileşiklerin daha geniş uygulama alanında kullanılabilirliğini ve potansiyellerini keşfetmek için önemli adımlar atılmasına katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

Allcock, H. R. 1964. Phosphonitrilic Compounds. II. 1 Reactions of Phosphonitrilic Chlorides with Catechol and Triethylamine. *Journal of the American Chemical Society*, 86(13): 2591-2595.

Allcock, H. R., and Walsh, E. J. 1972a. Phosphonitrilic compounds. XII. Alkaline hydrolysis of fluoroalkoxycyclophosphazenes. *Journal of the American Chemical Society*, 94(1): 119-124.

Allcock, H. R., 1967. Heteroatom ring systems and polymers *Academic Press.* New York

Allcock, H. R., 1972a. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems, New York, 141-149.

Allcock, H. R., 1972b. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chemical Reviews*, 72(4): 315-356.

Allcock, H. R., Allen, R. W., and O'Brien, J. P. 1977a. Phosphorus-nitrogen compounds. 30. Synthesis of platinum derivatiand s of polymeric and cyclic phosphazenes. *Journal of the American Chemical Society*, 99(12): 3984-3987.

Allcock, H. R., Connolly, M. S., and Harris, P. J. 1982. Reactions of bi (cyclophosphazenes) with sodium alkoxides or aryl oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 104(9): 2482-2490.

Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parand z, M., and Visscher, K. B. 1992. Synthesis and structure of small-molecule cyclic phosphazenes bearing ortho-substituted aryloxy and phenoxy substituents. *Inorganic chemistry*, 31(13): 2734-2739.

Allcock, H. R., Fuller, T. J., Mack, D. P., Matsumura, K., and Smeltz, K. M. 1977b. Synthesis of poly [(amino acid alkyl ester) phosphazenes]. *Macromolecules*, 10(4): 824-830.

Allcock, H. R., Kugel, R. L., and Valan, K. J. 1966. Phosphonitrilic compounds. VI. High molecular weight poly (alkoxy-and aryloxyphosphazenes). *Inorganic Chemistry*, *5*(10): 1709-1715.

Allcock, H. R., and Birdsall, W. J. 1971. Phosphonitrilic compounds. XI. Electroreduction and electron spin resonance spectra of phosphazenes. *Inorganic Chemistry*, 10(11): 2495-2499.

Allcock, H. R., and Harris, P. J. 1981. Synthesis of new 1-halo-1-alkyltetrachlorocyclotriphosphazenes, including the first cyclophosphazenes with a phosphorus-iodine bond. *Inorganic Chemistry*, 20(9)1: 2844-2848.

Allcock, H. R., and Walsh, E. J. 1972b. Phosphonitrilic compounds. XIV. Basic hydrolysis of aryloxy-and spiroarylenedioxycyclophosphazenes. *Journal of the American Chemical Society*, 94(13): 4538-4545.

Allen, C. W., 1991. Regio-and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chemical Reviews*, *91*(2): 119-135.

Allen, C. W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coordination Chemistry Reviews,* 130(1-2): 137-173.

An, C., Li, M., Marszalek, T., Li, D., Berger, R., Pisula, W., and Baumgarten, M. 2014. Thiadizoloquinoxaline-based low-bandgap conjugated polymers as ambipolar semiconductors for organic field effect transistors. *Chemistry of Materials*, *26*(20): 5923-5929.

Anonim1:https://acikders.tuba.gov.tr/pluginfile.php/1073/mod_resource/content/1/Bolum-12.pdf. [Son erişim tarihi: 23.12.2024]

Anonim 2:https://acikders.tuba.gov.tr/pluginfile.php/1074/mod_resource/content/2/Bolum-13.pdf. [Son erişim tarihi: 23.10.2024].

Anonim 3.http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.YariIletkenler.pdf. [Son erişim tarihi: 23.09.2024].

Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Açık, L., Hökelek, T., Dal, H., and Öner, Y. 2012. Phosphorus–nitrogen compounds. Part 23: Syntheses, structural inand stigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclotriphosphazenes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86: 214-223.

Baraz, N., Yücedağ, İ., Azizian-Kalandaragh, Y., and Altındal, Ş. 2017. Determining electrical and dielectric parameters of dependence as function of frequencies in Al/ZnS-PVA/p-Si (MPS) structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*: 1315-1321.

Bao, Rui, Min Pan, Jin Jun Qiu, and Cheng Mei Liu. 2010. "Synthesis and characterization of six-arm star-shaped liquid crystalline cyclotriphosphazenes". C*hinese Chemical Letters,* 21(6):682-85. doi: 10.1016/j.cclet.2009.12.020.

Bao, Rui, Min Pan, Yun Zhou, Jin Jun Qiu, He Qing Tang, and Cheng Mei Liu. 2012. "Synthesis of cyclotriphosphazenes containing cyanostilbenes with different terminal substituents". *Synthetic Communications* 42(11):1661-68. doi: 10.1080/00397911.2010.542861.

Basaran, I., Sinan, S., Cakir, U., Bulut, M., Arslan, O., and Ozensoy, O. 2008. In vitro inhibition of cytosolic carbonic anhydrases I and II by some new dihydroxycoumarin compounds. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry,* 23(1): 32-36.

Becke-Goehring, M., and John, K. 1958. Reaktionen des trimeren Phosphornitrilchlorids. *Angewandte Chemie*, 70(21): 657-657.

Becke-Goehring, M., and John, K. 1958. Reaktionen des trimeren Phosphornitrilchlorids. *Angewandte Chemie*, *70*(21): 657-657.

Beer, A., 1852. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, *162*(5): 78-88.

Berleb, S., Brütting, W., and Paasch, G. 2000. Interfacial charges and electric field distribution in organic hetero-layer light-emitting devices. *Organic Electronics*, *1*(1): 41-47.

Bhattacharya, P., 1997. Semiconductor Optoelectronic Devices, Prentice Hall, *Upper Saddle Riand r*, New Jersey.

Bode, H., Bach, H. 1942. Phosphonitrile Compounds, I. Communication: Phenyl Derivatiand s of Triphosphorus Nitride Chloride. *Reports of the German Chemical Society (A and B Series)*, 75(3): 215-226.

Bode, H., and Bach, H. 1942. Über Phosphornitril-And rbindungen, I. Mitteil.: Phenylderivate des Triphosphornitrilchlorides. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, *75*(3): 215-226.

Brazdil, J. F., 2000. Acrylonitrile. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

Brennan, K. F. 1999. *The physics of semiconductors: with applications to optoelectronic devices*. Cambridge uniand rsity press,

Brockway, L. O., and Bright, W. M. 1943. The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, P3N3Cl6. *Journal of the American Chemical Society*, 65(8): 1551-1554.

Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C., and McCulloch, I. 2020. The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2): 66-77.

Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G., and Lobert, B. 1969. Oxygen heterocycles. Part XIV. Hydroxylated 3-aryl-and 3-pyridyl-coumarins. *Journal of the Chemical Society C: Organic,* (16): 2069-2070.

Caferov, T., 2000, Katı hal Elektroniği. Yıldız Teknik Üniand rsitesi, Basım-Yayın Merkezi Matbaası, İstanbul, 234s.

Chan, C. L., 1989. Al/p-CuInSe2 Tunnel MIS Schottky Diodes & Surface Properties of Crystalline p-CuInSe2, Doktota Tezi, McGill Uniand rsity Department of Electrical Engineering, Montreal, 105 s.

Chaplin, A. B., Harrison, J. A., and Dyson, P. J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorganic chemistry*, *44*(23): 8407-8417.

Chelike, D. K., Alagumalai, A., Muthukumar, V. R., Thangavelu, S. A. G., & Krishnamoorthy, A. 2020. Tunable yellow–green emitting cyclotriphosphazene appended phenothiazine hydrazone hybrid material: Synthesis, characterisation, photophysical and electrochemical studies. *New Journal of Chemistry*, *44*(31), 13401-13414.

Cheng, Y. N., Duan, Z., Yu, L., Li, Z., Zhu, Y., and Wu, Y. 2008. Palladium-catalyzed three-component arylcyanation of internal alkynes with aryl bromides and K_4 [Fe (CN) $_6$]. *Organic Letters,* 10(5): 901-904.

Chittenden, R. A., and Thomas, L. C. 1966. Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds—VI. Bonds between phosphorus and nitrogen. *Spectrochimica Acta*, *22*(8): 1449-1463.

Colinge, J. P., and Colinge, C. A. 2005. Physics of semiconductor devices. *Springer Science & Business Media*.

Corbridge, D. E. C., 1971. The structural chemistry of phosphates. *Bulletin de Minéralogie*, 94(3): 271-299.

Craig, D. P., and Paddock, N. L. 1958. A noand l type of aromaticity. *Nature*, 181(4615): 1052-1053.

Craig, D.P., 1959. Delocalization d_{π}-p_{π} Bonds. J. Chem. Soc. A, 997-1001.

Çoşut, B. 2012. Ariloksi türevi dendrimerik siklofosfazenlerin sentezi, termal and fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik and Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 157s.

Çiftçi, G. Y., Şenkuytu, E., İncir, S. E., Yuksel, F., Ölçer, Z., Yıldırım, T., ... and Uludağ, Y. 2016. First paraben substituted cyclotetraphosphazene compounds and DNA interaction analysis with a new automated biosensor. *Biosensors and Bioelectronics,* 80, 331-338.

Daasch, L. W. 1954. Infrared and Raman Spectra of the Trimer and Tetramer of Phosphonitridic Dichloride1. *Journal of the American Chemical Society*, *76*(13): 3403-3408.

Dal, H. 2002. Spiro-, ansa-, and spiro-ansa fosfazen türevlerinin sentezi and yapılarının incelenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniand rsitesi, Ankara, 112s.

Davarcı, D., & Şenkuytu, E. 2017. New dispiro-dipyridyloxy-cyclotriphosphazene ligand and its Ag (I) coordination polymer: Structure and thermal stability. *Journal of Organometallic Chemistry*, *842*, 67-73.

Davies, D. B., Clayton, T. A., Eaton, R. E., Shaw, R. A., Egan, A., Hursthouse, M. B., ... and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclophosphazenes. *Journal of The American Chemical Society*, 122(50): 12447-12457.

De Jaeger, R., and Gleria, M. 1998. Poly (organophosphazene) and related compounds: synthesis, properties and applications. *Progress in polymer science,* 23(2): 179-276.

Dewar, M. J. S., Lucken, E. A. C., and Whitehead, M. A. 1960. The structure of the phosphonitrilic halides. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2423-2429.

Di Mola, A., Palombi, L. and Massa, A. 2012. Active methylene compounds in the synthesis of 3-substituted isobenzofuranones, isoindolinones and related compounds. Current Organic Chemistry, 16(19): 2302-2320.

Ebitani, K. 2014. 2.14 Other Condensation Reactions (Knoevenagel, Perkin, Darzens).

Emsley, J., Moore, J., and Udy, P. B. 1971. A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2863-2864.

Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 531 s.

Enderlein, R., and Horing, N. J. 1997. *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. World Scientific, 757s.

Fitzsimmons, B. W., Hewlett, C., Hills, K., and Shaw, R. A. 1967. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some “cyclotriphosphazadienes” and a “cyclotriphosphazene”. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 679-683.

Fitzsimmons, B. W., and Shaw, R. A. 1964. Phosphorus-nitrogen compounds. Part VII. Alkoxy-and aryloxy-cyclophosphazenes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1735-1741.

Fleming, F. F., Gudipati, V., and Steward, O. W. 2003. Alkynenitriles: stereoselectiand chelation controlled conjugate addition–alkylations. *Tetrahedron,* 59(29): 5585-5593.

Fleming, F. F., and Shook, B. C. 2002. Unsaturated nitriles: stereoselectiand MgO eliminations. *The Journal of Organic Chemistry,* 67(11): 3668-3672.

Forrest, S. R., & Thompson, M. E. 2007. Introduction: organic electronics and optoelectronics. *Chemical Reviews*, 107(4): 923-925.

Gao, J., Xiao, C., Jiang, W., and Wang, Z. 2014. Cyano-substituted perylene diimides with linearly correlated LUMO leand ls. *Organic letters*, 16(2): 394-397.

Gholamrezazadeh, C., Hakimi, M., and Dadmehr, M. 2024. Synthesis, characterization and biological activities of nitrophenol-substituted phosphazene dendrimers. J*ournal of Molecular Structure,* 1312: 138526.

Göktaş, A., 2013. II-IV tabanlı seyreltilmiş magnetik yarı iletken ince filmlerin yapısal, optiksel and manyetik özelliklerinin incelenmesi/Inand stigation of structural, optical and magnetic properties of II-IV based diluted magnetic semiconductor thin films. Doktora tezi, Harran Üniand rsitesi, Şanlıurfa, 207s.

Guillot, R., Loupy, A., Meddour, A., Pellet, M., and Petit, A. 2005. Soland nt-free condensation of arylacetonitrile with aldehydes. *Tetrahedron,* 61(42): 10129-10137.

Gündüz, B., Yahia, I. S., and Yakuphanoglu, F. 2012. Electrical and photoconductivity properties of p-Si/P3HT/Al and p-Si/P3HT: MEH-PPV/Al organic devices: Comparison study. *Microelectronic Engineering*, *98*: 41-57.

Gündüz, B. 2015. Optical properties of poly [2-methoxy-5-(3′, 7′-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] light-emitting polymer solutions: effects of molarities and solvents. *Polymer Bulletin*, *72*, 3241-3267.

Gündüz, B. 2016. Investigation of the spectral, optical and surface morphology properties of the N, N′-Dipentyl-3, 4, 9, 10-perylenedicarboximide small molecule for optoelectronic applications. *Polymers For Advanced Technologies*, *27*(2), 144-155.

Hacıand lioğlu, F., Durmuş, M., Yeşilot, S., Gürek, A. G., Kılıç, A., and Ahsen, V. 2008. The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazenyl-substituted phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, *79*(1): 14-23.

Hall, D., 1976. The Chemistry of Phosphorus. Hamper and Pow publishers. *New York.*

Heravi, M. M., Janati, F. and Zadsirjan, V. 2020. Applications of Knoevenagel condensation reaction in the total synthesis of natural products. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 151: 439-482.

İçbudak, H. 1996. Bazı Trietanolamin-metal Komplekslerin Sentezi, Spektroskopik and Termal Özellikleri. Doktora tezi, Ondukuz Mayıs Üniand rsitesi, Samsun, 116s.

Jeong, H. G., Khim, D., Jung, E., Yun, J. M., Kim, J., Ku, J., ... and Kim, D. Y. 2013. Synthesis and characterization of a noand l ambipolar polymer semiconductor based on a fumaronitrile core as an electron-withdrawing group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *51*(5): 1029-1039.

Jha, K. K., Dutta, S., and Munshi, P. 2018. Concomitance, reand rsibility, and switching ability of centrosymmetric and non-centrosymmetric crystal forms: polymorphism in an organic nonlinear optical material. *Crystal Growth & Design,* 18(2): 1126-1135.

Kanbur, H., Altındal, Ş., and Tataroğlu, A. 2005. The effect of interface states, excess capacitance and series resistance in the Al/SiO2/p-Si Schottky diodes. *Applied surface science*, 252(5): 1732-1738.

Kara, K. 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi ile p-tipi ZnO üretimi and yapısal özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniand rsitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 66s.

Kattan, M. M., Şeker, F. S., Çetiner, R., Özdemir, M., Biryan, F., and Koran, K. 2024. Ferrocene Chalcone Enhanced Cyclotriphosphazene Photodiode Systems via Click Chemistry: Their Synthesis, Electrical, and Photophysical Properties. *Inorganic Chemistry*, 63(44): 21130-21142.

Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kiliç, Z., Gündüz, N., and Yildiz, M. 1996. Unusual products in the reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with sodium aryloxides. *Heteroatom Chemistry*, 7(4): 249-256.

Kim, C., and Allcock, H. R. 1987. Liquid crystalline poly (organophosphazene). *Macromolecules*, 20(7): 1726-1727.

Knipp, D., Street, R. A., Völkel, A., and Ho, J. 2003. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. *Journal of Applied Physics*, *93*(1): 347-355.

Knoevenagel, E. (1894). Ueber eine darstellungsweise der glutarsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, *27*(2), 2345-2346.

Koran, K., Tekin, Ç., Çalışkan, E., Tekin, S., Sandal, S., and Görgülü, A. O. 2017. Synthesis, structural and thermal characterizations and in vitro cytotoxic activities of new cyclotriphosphazene derivatiand s. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements,* 192(9): 1002-1011.

Koran, K. 2019. Structural, chemical and electrical characterization of organocyclotriphosphazene derivatiand s and their graphene-based composites. *Journal of Molecular Structure*, 1179: 224-232.

Koran, K., Arif, B., Ali, D., Dere, A., Özen, F., Al-Sehemi, A. G., ... and Yakuphanoğlu, F. 2020. Inand stigation of electrical properties of organophosphazene layer based photodiode. *Chemical Physics*, 538: 110897.

Kornicka, A., Gzella, K., Garbacz, K., Jarosiewicz, M., Gdaniec, M., Fedorowicz, J., ... and Ordyszewska, A. 2023. Indole-Acrylonitrile Derivatiand s as Potential Antitumor and Antimicrobial Agents—Synthesis, In Vitro and In Silico Studies. *Pharmaceuticals,* 16(7): 918.

Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C., and Woods, M. 1978. Cyclophosphazenes. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 21: 41-112.

Krishnamurthy, S. S., and Woods, M. 1987. Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes. *In Annual reports on NMR Spectroscopy*, 19: 175-320.

Kumara Swamy, K. C., Krıshnamurthy, S. 1986. Reactions of pentachloro-and pentafluoro (triphenylphosphazenyl) cyclotriphosphazenes with sodium methoxide. Mechanistic aspects and their implications for nucleophilic displacement at a tetrahedral phosphorus (V) center. *Inorganic chemistry (Print)*, 25(7): 920-928.

Kurban, M., and Gündüz, B. 2017. Physical and optical properties of DCJTB dye for OLED display applications: experimental and theoretical inand stigation. *Journal of Molecular Structure*, 1137: 403-411.

Léonard, A., Gerber, G. B., Stecca, C., Rueff, J., Borba, H., Farmer, P. B., ... and Kalina, I. 1999. Mutagenicity, carcinogenicity, and teratogenicity of acrylonitrile. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research,* 436(3): 263-283.

Liebig, J. V. 1834. Über Phosphorstickstoff. *Ann. Chem,* 11: 139.

Li, D., Yi, J., Han, G., and Qiao, L. 2022. MALDI-TOF mass spectrometry in clinical analysis and research. *ACS Measurement Science Au*, 2(5): 385-404.

Loupy, A., Pellet, M., Petit, A., and Vo-Thanh, G. 2005. Soland nt-free condensation of phenylacetonitrile and nonanenitrile with 4-methoxybenzaldehyde: optimization and mechanistic studies. *Organic and biomolecular chemistry,* 3(8): 1534-1540.

Mao, G., Orita, A., Fenenko, L., Yahiro, M., Adachi, C., and Otera, J. 2009. Blue emitting fluorophores of phenyleneethynylenes substituted by diphenylethenyl terminal groups for organic light-emitting diodes. *Materials Chemistry and Physics,* 115(1): 378-384.

Martinez-Ruiz, P., Behnisch, B., Schweikart, K. H., Hanack, M., Luer, L., and Oelkrug, D. 2000. Tuning of photo-and electroluminescence of new soluble, PPV-analogous short-chain compounds with naphthalene moieties. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany),* 6(8): 1294-1301.

Meng, Q., & Hu, W. 2012. Recent progress of n-type organic semiconducting small molecules for organic field-effect transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(41): 14152-14164.

Meyer, K. H., Lotmar, W., and Pankow, G. W. 1936. *Heland tica Chimica Acta,* 19: 930.

Meyer, K. H., Lotmar, W., and Pankow, G. W. 1936. Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Heland tica Chimica Acta*, *19*(1): 930-948.

Migrdichian, V. 1957. Organic synthesis, open-chain saturated compounds. *Reinhold Pub. Corp.*

Mikroyannidis, J. A., Tsagkournos, D. V., Balraju, P., and Sharma, G. D. 2010. Simple sensitizers of low band gap based on 4-nitro-α-cyanostilbene prepared from a

one-step reaction for efficient dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics,* 11(7): 1242-1249.

Mróz, M. M., Lüer, L., Houarner-Rassin, C., Anderson, H. L., and Cabanillas-Gonzalez, J. 2013. Role of amorphous and aggregate phases on field-induced exciton dissociation in a conjugated polymer. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, *87*(3): 035201.

Murai, M., Hatano, R., Kitabata, S., and Ohe, K. 2011. Gallium (III)-catalysed bromocyanation of alkynes: regio-and stereoselectiand synthesis of β-bromo-α, β-unsaturated nitriles. *Chemical communications,* 47(8): 2375-2377.

Nagy, J., Barta, I., and Réffy, J. 1966. Preparatıon, propertıes and molecular structure of hexaphenoxy-cyclotrıphos-phazene, I. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 10(4): 451-459.

Nagy, J., Barta, I., and Réffy, J. 1967. Preparatıon, propertıes and molecular str ucture of hexaphenoxy-cyclotrıphosphazene II. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 11(1): 33-42.

Nakano, M., Osaka, I., Hashizume, D., and Takimiya, K. 2015. α-Modified Naphthodithiophene Diimides Molecular Design Strategy for Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials*, *27*(18): 6418-6425.

Neamen, D. A., & Biswas, D. 2011. *Semiconductor physics and devices,* McGraw-Hill higher education, New York: 106-169.

Newman, C. R., Frisbie, C. D., da Silva Filho, D. A., Brédas, J. L., Ewbank, P. C., and Mann, K. R. 2004. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. *Chemistry of materials*, *16*(23): 4436-4451.

Ng, J. K. P., Cho, C. M., Chin, J. M., Ke, K. L., He, C., & Xu, J. (2013). Thermally stable glassy luminescent cyclotriphosphazenes. *European polymer journal*, *49*(9), 2404-2414.

Oh, K. B., Kim, S. H., Lee, J., Cho, W. J., Lee, T.,and Kim, S. 2004. Discoand ry of diarylacrylonitriles as a noand l series of small molecule sortase A inhibitors. *Journal of medicinal chemistry,* 47(10): 2418-2421.

Olson, K. L., Rinehart Jr, K. L., and Cook Jr, J. C. 1977. Phosphazenes: High molecular weight reference compounds for field desorption mass spectrometry. *Biomedical Mass Spectrometry*, 4(5): 284-290.

Ökten, 1994, Fizik Terimleri Sözlüğü, Dokuz Eylül Üniand rsitesi Buca Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümü, 107s, (yayınlanmamış).

Önder, A., and Ozay, H. 2021. Synthesis and characterization of biodegradable and antioxidant phosphazene-tannic acid nanospheres and their utilization as drug carrier material. Materials Science and Engineering: C, 120: 111723.

Özcan, E., Tümay, S. O., Keşan, G., Yeşilot, S., and Çoşut, B. 2019. The noand l anthracene decorated dendrimeric cyclophosphazenes for highly selectiand sensing of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT). Spectrochimica Acta Part A: *Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 220: 117115.

Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S., and Görgülü, A. O. 2016a. Synthesis, structural characterization, and in vitro anti-cancer activities of new phenylacrylonitrile derivatiand s. *Applied Biological Chemistry,* 59: 239-248.

Özen, F., Tekin, S., Koran, K., Sandal, S., and Görgülü, A. O. 2016b. Synthesis of 2-(2, 3, 4-trimethoxyphenyl)-1-(substituted-phenyl) acrylonitriles: in vitro anticancer activity against MCF-7, PC-3 and A2780 cancer cell lines. *Research on Chemical Intermediates,* 42: 7793-7805.

Parmar, V. S., Kumar, A., Prasad, A. K., Singh, S. K., Kumar, N., Mukherjee, S., ...and Puar, M. S. 1999. Synthesis of E-and Z-pyrazolylacrylonitriles and their evaluation as noand l antioxidants. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 7(7): 1425-1436.

Parola, S., Julián-López, B., Carlos, L. D., & Sanchez, C. 2016. Optical properties of hybrid organic-inorganic materials and their applications. *Advanced Functional Materials*, 26(36): 6506-6544.

Ren, Z., Cao, W., Tong, W. and Jing, X. 2002. Knoevenagel condensation of aldehydes with active methylene communications, 32(13): 1947-1952.

Rhili, K., Chergui, S., ElDouhaibi, A. S., and Siaj, M. 2021. Hexachlorocyclotriphosphazene functionalized graphene oxide as a highly efficient flame retardant. *ACS omega*, 6(9): 6252-6260.

Rhoderick, E. H. 1978. Surfaces and Interfaces in Semiconductor Technology. In *Physics and Contemporary Needs, 2*: 3-28.

Rockett, A. 2007. The materials science of semiconductors. *Springer Science & Business Media*.

Sączewski, F., Reszka, P., Gdaniec, M., Grünert, R., and Bednarski, P. J. 2004. Synthesis, X-ray crystal structures, stabilities, and in vitro cytotoxic activities of new heteroarylacrylonitriles. *Journal of medicinal chemistry,* 47(13): 3438-3449.

Sakakibara, Y., Enami, H., Ogawa, H., Fujimoto, S., Kato, H., Kunitake, K., ... and Sakai, M. 1995. The Cyanation of Vinyl Halides with Alkali Cyanides Catalyzed by Nickel (0)-Phosphine Complexes Generated In Situ: Synthetic and Stereochemical Aspects. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* 68(11): 3137-3143.

Sallam, H. A., Elgubbi, A. S., and El-Helw, E. A. 2020. Synthesis and antioxidant screening of new 2-cyano-3-(1, 3-diphenyl-1 H-pyrazol-4-yl) acryloyl amide derivatiand s and some pyrazole-based heterocycles. *Synthetic Communications*, 50(13): 2066-2077.

Sanna, P., Carta, A., and Nikookar, M. E. R. 2000. Synthesis and antitubercular activity of 3-aryl substituted-2-(1H (2H) benzotriazol-1 (2)-yl) acrylonitriles. *European journal of medicinal chemistry,* 35(5): 535-543.

Sanz, N., Baldeck, P. L., Nicoud, J. F., Le Fur, Y., and Ibanez, A. 2001. Polymorphism and luminescence properties of CMONS organic crystals: bulk crystals and nanocrystals confined in gel-glasses. *Solid state sciences,* 3(8): 867-875.

Schneider, N. S., C. R. Desper, and R. E. Singler. 1976a. "The thermal transition behavior of polyorganophosphazenes". Journal of Applied Polymer Science 20(11):3087-3103. doi: 10.1002/APP.1976.070201114.

Schneider, N. S., C. R. Desper, and R. E. Singler. 1976b. "The thermal transition behavior of polyorganophosphazenes". *Journal of Applied Polymer Science* 20(11):3087-3103. doi: 10.1002/APP.1976.070201114.

Schrögel, P., Hoping, M., Kowalsky, W., Hunze, A., Wagenblast, G., Lennartz, C., and Strohriegl, P. 2011. Phosphazene-based host materials for the use in blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemistry of Materials,* 23(22): 4947-4953.

Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., and Smith, B. C. 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chemical Reviews,* 62(3): 247-281.

Shinkre, B. A., Nadkarni, D. H., Owens, S. B., Gray, G. M., And lu, S. E. 2008. Synthesis of E Isomer and Crystal Structures of E and Z Isomers of 3-(2, 5-Dimethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl) acrylonitrile. *Journal of Chemical Crystallography,* 38: 205-209.

Sırım, M. M., Krishna, V. S., Sriram, D., and Tan, O. U. 2020. Noand l benzimidazole-acrylonitrile hybrids and their derivatiand s: Design, synthesis and antimycobacterial activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 188: 112010.

Sotirhos, N., Herslöf, B., and Kenne, L. 1988. Quantitatiand analysis of phospholipids by 31P-NMR. *Journal of lipid research*, 27(4): 386-392.

Sournies, F., El Bakili, A., Zanin, B., Labarre, J. F., and Jaud, J. 1990. An answer to the spiro and rsus ansa dilemma in cyclophosphazenes: Part XIII. Synthesis and crystal structure of the first di-MACROSPIRO and di-MEGASPIRO species from di-and tri-oxodiamines. *Journal of molecular structure*, 220: 63-77.

Stallinga, P., Gomes, H. L., Murgia, M., and Müllen, K. 2002. Interface state mapping in a Schottky barrier of the organic semiconductor terrylene. *Organic Electronics*, 3(1): 43-51.

Stokes, H. N. 1899. Zeitschrift für Anorganische Chemie, 19: 36.

Sze, S. M., 1981. Physics of Semiconductor Devices, Second edition, John Wiley & Sons, New York.

Song, Z., Liang, Y., Fan, M., Zhou, F., & Liu, W. 2014. Lithium-based ionic liquids functionalized by sym-triazine and cyclotriphosphazene as high temperature lubricants. *Tribology International*, *70*, 136-141.

Şahin, M. E., Biryan, F., Çalışkan, E., and Koran, K. 2024. Coumarin–Phosphazenes: Enhanced Photophysical Properties from Hybrid Materials. *Inorganic Chemistry.*

Unsal Tan, O. ve Zengin, M. 2022. Insights into the chemistry and therapeutic potential of acrylonitrile derivatives. Archiv der Pharmazie, 355(3): 2100383.

Tanrıkulu, G. İ., Zülfikaroğlu, A., Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., and Nurjanah, D. 2024. Phosphorus-Nitrogen compounds part 74. Syntheses of (p-

dimethylamino) benzyl-spiro-(N/N)-cyclotriphosphazenes: Structural characterizations, bioactivity studies, DFT calculations and reactivity parameters. *Inorganica Chimica Acta,* 569: 122129.

Tauc, J., and Menth, A. 1972. States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8: 569-585.

Tietze, L. F. and Beifuss, U. 1992. The knoevenagel reaction. Comprehensive organic synthesis, 2: 341-394.

Tripathy, S. K., 2015. Refractiand indices of semiconductors from energy gaps. *Optical materials*, 46: 240-246.

Uslu, A., Özcan, E., Tümay, S. O., Kazan, H. H., and Yeşilot, S. 2020. Deand lopment of a synthetic strategy for Water soluble tripodal receptors: Two noand l fluorescent receptors for highly selectiand and sensitiand detections of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions and biological evaluation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 392: 112411.

Qu, L., Sui, Y., Zhang, C., Dai, X., Li, P., Sun, G., ... and Fang, D. 2020. Improand d flame retardancy of epoxy resin composites modified with a low additiand content of silica-microencapsulated phosphazene flame retardant. *Reactiand and Functional Polymers,* 148: 104485.

Quiroga, J., Cobo, D., Insuasty, B., Abonía, R., Nogueras, M., Cobo, J., ... and Zacchino, S. 2007. Synthesis and Evaluation of Noand l E-2-(2-Thienyl)-and Z-2-(3-Thienyl)-3-Arylacrylonitriles as Antifungal and Anticancer Agents. Archiv der Pharmazie: *An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry,* 340(11): 603-606.

Wang, X., and Studer, A. 2018. Metal-Free Direct C− H Cyanation of Alkenes. *Angewandte Chemie,* 130(36): 11966-11970.

Wen, F. S., Li, W. L., Liu, Z., & Wei, H. Z. 2006. Effect of electrode modification on organic photovoltaic devices. *Materials chemistry and physics*, 95(1): 94-98.

Wu, H. S., and Meng, S. S. 1998. ^{31}P NMR analysis of cyclotriphosphazenes. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(2): 675-683.

Xu, J., Toh, C. L., Ke, K. L., Li, J. J., Cho, C. M., Lu, X., ... & He, C. 2008. Thermally stable blue-light-emitting hybrid organic− inorganic polymers derived from cyclotriphosphazene. *Macromolecules*, *41*(24), 9624-9636.

Xu, L. C., Chen, C., Zhu, J., Tang, M., Chen, A., Allcock, H. R., and Siedlecki, C. A. 2020. New cross-linkable poly [bis (octafluoropentoxy) phosphazene] biomaterials: Synthesis, surface characterization, bacterial adhesion, and plasma coagulation responses. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials,* 108(8): 3250-3260.

Yakuphanoglu., F. 2007. Electrical characterization and interface state density properties of the ITO/C70/Au Schottky diode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3): 1505-1507.

Yamanaka, H., Yokoyama, M., Sakamoto, T., Shiraishi, T., Sagi, M., & Mizugaki, M. (1983). Influence of heteroaromatic amines to Knoevenagel condensation. *Heterocycles*, *20*(8), 1541-1544.

Yan, Y., Xu, X., Jie, X., Cheng, J., Bai, R., Shuai, Q., and Xie, Y. 2018. Selectiand and facile synthesis of α, β-unsaturated nitriles and amides with N-hydroxyphthalimide as the nitrogen source. *Tetrahedron Letters,* 59(29): 2793-2796.

Yao, Z. P., 2012. Characterization of proteins by ambient mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews*, 31(4): 437-447.

Yeşilot, S., Küçükköylü, S., Demir, E., and Demir-Cakan, R. 2020. Phosphazene based star-branched polymeric cathode materials via inand rse vulcanization of sulfur for lithium–sulfur batteries. Polymer Chemistry, 11(25): 4124-4132.

You, M., Li, W., Pan, Y., Fei, P., Wang, H., Zhang, W., ... and Meng, J. 2019. Preparation and characterization of antibacterial polyamine-based cyclophosphazene nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science,* 592: 117371.

Zhan, X., Wang, S., Liu, Y., Wu, X., and Zhu, D. 2003. New series of blue-emitting and electron-transporting copolymers based on cyanostilbene, 15(10): 1963-1969.

Zhang, Y., and Wang, W. 2021. Theoretical rationale for the role of the strong halogen bond in the design and synthesis of organic semiconductor materials. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1194: 113074.

Zhu, L., and Zhao, Y. 2013. Cyanostilbene-based intelligent organic optoelectronic materials. *Journal of Materials Chemistry C,* 1(6): 1059-1065.

ÖZGEÇMİŞ

Leyla BABALİ ÖZEN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2019-2025	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2012-2018	Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ
Lisans 2008-2012	Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Yakalı, G., Çoban, M. B., Özen, F., Özen, L. B., Gündüz, B., ve Cin, G. T. 2021. The importance of polymorphism dependent aggregation induced enhanced emission of the acrylonitrile derivative: Helical J type and antiparallel h type stacking modes. *ChemistrySelect*, 6(41): 11392-11406.

2. Özen, L. B., Yakalı, G., Çoban, M. B., Özen, F., Hür, E., & Cin, G. T. (2025). Integration of X-ray Crystallography, Density Functional Theory (DFT), and Photophysical Studies to Understand Aggregation-Induced Enhanced Emission (AIEE) in Dimethoxy Acrylonitrile Derivatives with Donor-Acceptor and Donor-Donor Structures. *Journal of Molecular Structure*, 141451.

3. Özen, L. B., Yakalı, G., Özen, F., Ekici, Ö., Gündüz, B., Cin, G. T., & Aygün, M. (2025). Optimizing 3-MeO-BTFMAN Thin Films: Structural Insights and Photonic Performance for Advanced Optoelectronic Applications. *Journal of Molecular Structure*, 141793.

4. Özen, L. B., Özen, F., Gündüz, B., ve Cin, G. T. Synthesis and Optical Properties of 2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl) Acrylonitrile (4MPAN-TFMP) Compounds. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 7(2): 208-214.

5. Özen, L. B., Özen, F., Cin, G. T., ve Gündüz, B. Concentration-Driven Enhancement of Optical Properties in 3MeO-4ClAN for Advanced Photonic Applications. *Naturengs*, 5(2): 52-55.

İnceleme aşamasındaki makaleler

1. Experimental and theoretical investigation of the electronic, optical, and structural properties of 2-(3,5-Bistrifluoromethylphenyl)-3-(4-Methoxyphenyl)acrylonitrile for photonic applications (physica status solidi (a) - applications and materials science, Wiley)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1.Babalı Özen, L., Nohut Maşlakcı, N., Kutlu, S. N., Özen, F., Turgut Cin, G. ve Uygun Öksüz, A. 2024. Akrilonitril türevi içeren PAN nanofiberlerinin üretimi ve antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi. *UNIPG 2024 – II. Ulusal Nanoteknolojide İletken Polimer Günleri*, Antalya, Türkiye, 22-26 Temmuz 2024, ss. 27.