



Araştırma Makalesi / Research Article

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW
AMINOPHOSPHAZANE FROM 5-AMINO-1,10-PHENANTHROLINE WITH
AMINOLYSIS REACTION**

Fikriye TUNCEL ELMALI*, Rumeysa ATAŞ, Nebahat DEMİRHAN

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL

Geliş/Received: 28.03.2006 Kabul/Accepted: 23.01.2007

ABSTRACT

In this work a new aminophosphazene, called tris(5-amino-1,10-phenanthrolino)-2,4,6-trichlorocyclo-triphosphazene has been synthesized by the reaction of 5-amino-1,10-phenanthroline with hexachlorocyclo-triphosphazene. The structure of the new compound characterized by FTIR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR, LC-MS, UV-Vis and fluorescence spectroscopy.

Keywords: Phosphazene, 1,10-phenanthroline, ligand.

**AMİNOLİZ REAKSİYONU İLE 5-AMİNO-1,10-FENANTROLİNDEN YENİ BİR
AMİNOFOSFAZEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen ile 5-amino-1,10-fenantrolinin reaksiyonundan, tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen olarak isimlendirilen yeni bir amino fosfazen bileşiği sentezlendi. Yeni bileşiğin yapısı FTIR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR, LC-MS, UV-Vis ve floresans spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.

Anahtar Sözcükler: Fosfozen, 1,10-fenantrolin, ligand.

1. GİRİŞ

Fosfazen kimyasında siklofosfazenler, inorganik heterohalkalı sistemlerin en önemli sınıfını oluşturur. Halosiklofosfazenler ile primer ve sekonder aminlerin reaksiyonları en yaygın olarak çalışılan konular arasındadır. Bu sınıfın üyelerinden biri olan heksaklorosiklotrifosfazen inorganik heterohalkalı sistemlerin ilk bilinen bileşiğidir [1-3].

Siklofosfazenler üç ana sebepten dolayı araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Birincisi, nükleofilik ajanların substitusyonunun klorosiklofosfazendeki P-Cl bağı etrafında oluşmasıdır. İkincisi, siklofosfazenlerin ligand olarak geçiş metalleri ile yaptığı ve ilginç yapısal özellik gösteren koordinasyon bileşikler, üçüncüsü ise siklofosfazenlerden halka açılma polimerizasyonu ile oluşan lineer polimerin 700'den daha fazla çeşitte polifosfazenin hazırlanışında kullanılmış olmasıdır [4].

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: ftuncel@yildiz.edu.tr, tel: (212) 449 19 51

Bazı fosfazen türevleri sıvı kristal, gaz-sensör, faz transfer katalizörü, optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilirler. Amino fosfazenler, silikatlarla yarı seramik madde, iplik, dokuma kumaş, ıslanmaya ve alev dayanıklı kumaş yapımında, esnek film, kalp kapakçığı ve vücudun diğer kısımları için yapay organ yapımında, antitümör aktivitesine sahip olduğundan antikanserjen ilaçlarda, sıvı kristal ve gaz-sensör özelliği gösteren malzeme ve ameliyatlarda değişik ipliği olarak kullanılmaktadır [5,6].

1,10-Fenantrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. 1,10-fenantrolinin substitüe türevlerinin ve metal komplekslerinin, redoks, fotoredoks ve katalizör olarak polimer başlatıcı özellik taşıdıkları bilinmektedir [7,8].

Bu çalışmada amacımız, heksaklorosiklotrifosfazen (4) ile 5-amino-1,10-fenantrolinden (3) aminoliz reaksiyonu ile yeni bir fosfazen ligandı sentezlemek ve spektroskopik yöntemlerle yapısını aydınlatmaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

1,10-Fenantrolin monohidrat, heksaklorosiklotrifosfazen, NaHCO₃, ninhidrin %0.04, H₂SO₄ (oleum %25 SO₃), dumanlı HNO₃, palladyum aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), etil metil keton.

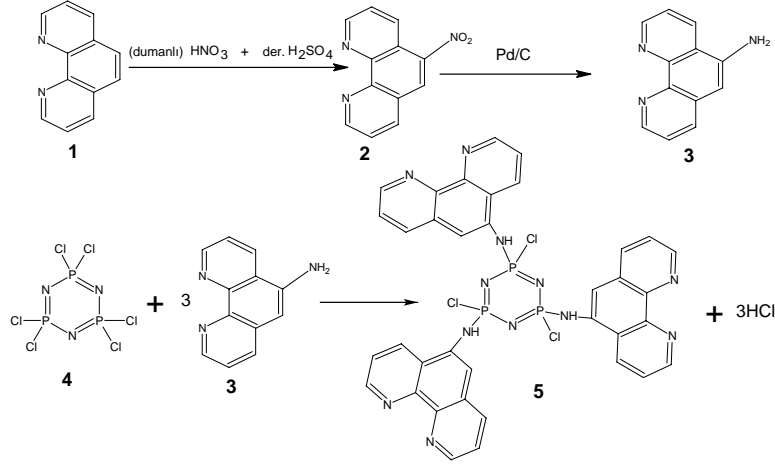
FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile). ¹H-NMR ve ³¹P-NMR spektrometre: Varian Inova NMR (500 mHz) (¹H-NMR'da internal standart olarak SiMe₄ ve ³¹P-NMR'da external standart 85% H₃PO₄). Kütle Spektrometre (LC/MS): Agilent 1100 MSD. UV- Vis. Spektrofotometre: Philips PU 8700. Time Master PTI C71 Model Spektrofluorometre. TLC'de UV-vis model, 50 Hz UVP. Erime noktası cihazı Electrothermal IA 9100. Destile Su Cihazı Maxima Ultra- Pure Water.

5-Amino-1,10- fenantrolin (3), 1,10-fenantrolinin (1) nitrolama ürünü olan 5-nitro-1,10-fenantrolinin (2) Pd/C ve hidrazin hidrat ile indirgenmesinden elde edilmiştir [9,10].

2.1. Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen (5) Sentezi

1 Mmol (0.348 g) heksaklorosiklotrifosfazen 25 ml etil metil keton içinde çözüldü ve bu çözeltiye 2.34 g NaHCO₃ ilave edildi. Bu karışıma 6 mmol (1.17 g) 5-amino-1,10-fenantrolinin 250 ml etil metil keton içindeki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla, 15 dakika süreyle, ilave edildi ve son karışım azot atmosferi altında 6.5 saat reflüks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü. Organik çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı kalıntı asetonitril/karbondioklorür (1:1) karışımı ile ekstrakte edildi. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra geri kalan ürün kolon kromatografisi [asetonitril/karbondioklorür (1:1), selülozun dolgu boyu (50 cm), 75x2.5 cm kolon] ile saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün hidroscopik özellik gösterdiğinden 40°C vakum etüvünde 8 saat bekletilerek kurutuldu. E.N: 130-132°C. Verim 0.227g (%27). (5): FTIR(KBr): 3361(OH), 3234(NH), 3050(Ar-CH), 1651(C=N), 1191-1242 (N=P-N asimetric), 578-527 (P-Cl) cm⁻¹. LC-MS m/z: 841.4 (M + H₂O). ¹H-NMR: 7.2-7.7 ppm (m, Ar-CH), 8.1- 9.1 ppm (m, Ar-CH) ve 8.9 ppm (s, NH). D₂O exch. ¹H-NMR spektrumunda 8.9 ppm deki NH piki kaybolmaktadır. ³¹P-NMR (% 85 lik H₃PO₄ dış ref.) (dikloroetan), 17.5 ppm (s).

Synthesis and Characterization of a New ...



Şema 1

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Başlangıç maddesi olan 5-amino-1,10-fenantrolin, 5-nitro-1,10-fenantrolinin Zn ve Sn gibi metallerin eşliğinde HCl ile reaksiyonundan elde edilmiştir [10]. Biz bu çalışmada, 5-nitro-1,10-fenantrolindeki nitro grubunu, Pd/C ve hidrazin hidrat ile metanollü ortamda amine indirgeyerek, %85 verimle 5-amino-1,10-fenantrolini sentezledik. Bu yöntem, 5-amino-1,10-fenantrolin sentezi için yeni bir yöntemdir. Daha sonra 5-amino-1,10-fenantrolin ile heksaklorosiklotrifosfazen'in aminoliz reaksiyonu sonucu yeni bir fosfazen türevi olan tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen maddesini sentezledik. Yaptığımız ön denemeler sonucunda, HCl tutucu olarak NaHCO₃, çözücü etil metil keton ve reaksiyon süresi 6.5 saat olduğunda optimum şartların sağlandığını tespit ettik (Şema 1).

Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen'in FTIR spektrumunda, 3234 cm⁻¹ de NH gerilme, 1242, 1191 cm⁻¹ de P=N ve 578,527 cm⁻¹ de P-Cl absorpsiyon bandlarının varlığı, istenen maddenin sentezlendiğini göstermektedir.

Elde edilen maddenin dikloroetan çözücü olarak kullanıldığında alınan ¹H-NMR spektrumunda 7.2-7.7 ppm ve 8.1- 9.1 ppm arasında görülen multipl piklerin fenantrolin halkasına ve 8.9 ppm deki küçük ve yayvan pikin NH grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. D₂O exch. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 8.9 ppm de NH grubuna ait pikin kaybolduğu görülmüştür.

Sentezlenen maddenin LC-MS spektrumu incelendiğinde, m/z: 841.4 (M⁺ + H₂O) de beklenen moleküler iyon piki 1 mol su ile bir arada tespit edilmiştir. Bu bize moleküler yapı içinde 1 mol suyun kuvvetli bir hidrojen bağı ile solvate halde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, MS spektrumundan üç klor atomunun peş peşe ayrıldığı saptanmıştır. Bu veriler, substitüe olmayan üç klor atomunun simetrik olarak trimer etrafında yerleştiğini göstermektedir.

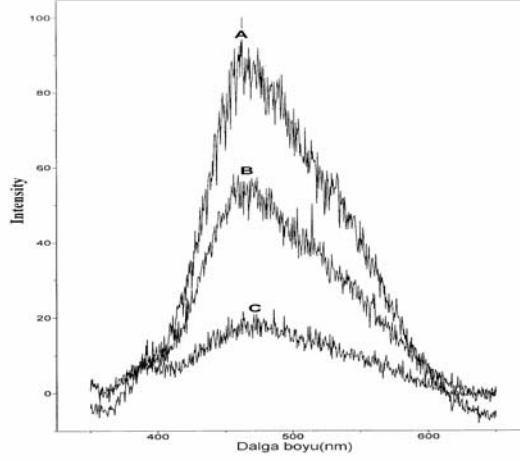
% 85 lik H₃PO₄ dış referans kullanılarak alınan ³¹P-NMR spektrumunda 17.5 ppm deki singlet pikin varlığı elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Sentezlenen maddenin asetonitril- karbontetraklorür (1:1) ortamında alınan UV-Vis spektrumunda 255 ve 293 nm'de (n- π*) ve (π- π*) geçişlerine ait bantlar görülmektedir.

Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen'in PTI-Time Master C71 model spektrofotometre kullanılarak, 5.10⁻⁵ - 10⁻⁴ M konsantrasyon aralığında, asetonitril: karbontetraklorür (1:1) ve DMSO (dimetil sulfoksit) çözücü ortamında ve oda sıcaklığında, tres

time resolved emisyon spektrumu alındı. Bu spektrumda, 10^{-4} M konsantrasyonda (Çözücü: asetonitril-karbondioksit) ve 462 nm dalga boyunda maksimum emisyon gözlemlendi (Şekil 1).

Biz yaptığımız bu çalışma sonunda FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, LC-MS ve UV-Vis spektrum sonuçlarından, aminoliz reaksiyonunun gerçekleştiğini ve yeni bir fosfazen türevi olan (5) maddesinin sentezlendiğini düşünmekteyiz. Daha sonraki çalışmalarımızda molekülün floresans özelliğinden, analitik amaçlar için yararlanmayı düşünmekteyiz.



Şekil 1. Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen'in oda sıcaklığında, emisyon spektrum değerleri. Asetonitril: karbondioksit (1:1) de 10^{-4} M (A) ve 5×10^{-5} M (B) ve DMSO de 5×10^{-5} M (C).

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Y.T.Ü. tarafından APK 24-01-02-07 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ganapathiappan S., Krishnamurthy S.S., "Studies of Phosphazenes. Part 31. Kinetic Studies of the Reactions of Hexachlorocyclophosphazene with Aromatic Primary Amines: Evidence for the Intermediacy of a Reactive Three-co-ordinated Phosphorus(V) Species", J. Chem. Soc., Dalton Trans, 585-590, 1987.
- [2] Allen C.W., MacKay J.A., "Reactions of 2-Substituted Ethylamines with Hexachlorocyclophosphazene", Inorg. Chem., 25, 4628-4632, 1986.
- [3] Kılıç, A., "The Reactions of Hexachlorocyclophosphazene", J. of Qafqaz Univ., Volume 3, Number 1, 133-148, 2000.
- [4] Chandrasekhar V., Vivekanandan K., Nagendran, et.al., "Cycloalkylaminocyclo- and Polyphosphazenes: X - ray Crystal Structures of gem - Tetrakis(cyclohexylamino) dichloro cyclophosphazene and Octakis(cyclopropylamino)cyclophosphazene", Inorg. Chem., 37, 6192-6198, 1998.
- [5] Chandrasekhar V., Vivekanandan K., Nagendran S., et.al., "Cycloalkylaminocyclo- and Polyphosphazenes: X-ray Crystal structures of gem-Tetrakis(cyclopropylamino)cyclophosphazene", Inorg. Chem., 37, 6192-6198, 1998.

Synthesis and Characterization of a New ...

- [6] Allcock H.R., Allen R.W., O'Brien J.P., "Synthesis of Platinum Derivatives of Polymeric and Cyclic Phosphazenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 12, 3984-3991, 1977.
- [7] Masood Md. A., Hodgson D.J., "Synthesis and Characterization of The Multidentate Ligand 2,9-Bis(N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline (bpmp) and its Copper(I) and Copper(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, 32, 4839-4844, 1993.
- [8] Bolger J., Gourdon A., Ishow E. Launay, J.P., "Mononuclear and Binuclear Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes", *Inorg. Chem.*, 35, 2937-2944, 1996.
- [9] Amouyal E., Homsy A., Chambron J.C., Sauvage J.P., "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-N⁴N⁵)ruthenium(II)", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1841-1845, 1990.
- [10] Gillard R.D., Hill R.E.E., "Optically Active Co-ordination Compounds. Part XXXIV. Modification of Reaction Pathways in 1,10-Phenanthroline and its Derivatives by Metal Ions", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1217-1236, 1974.