

## ARAŞTIRMA MAKALESİ

**2,2-(3-(Süstitüe-florofenil)-1-(4-oksifenil)prop-2-en-1-one)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]Siklotrifosfazenlerin Dielektrik ve Termal Özellikleri**

Kenan KORAN

Firat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ.

e-posta:kkoran@firat.edu.tr

Geliş Tarihi:19.01.2018 ; Kabul Tarihi:19.08.2018

**Özet**

Bu çalışmada, yan grup olarak flor bulunan kalkonsüstitüesiklotrifosfazen bileşiklerinin dielektrik ve termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak 4'-hidroksiasetofenon ile 2-florobenzaldehit (**a**), 3-florobenzaldehit (**b**) ve 4-florobenzaldehit (**c**) NaOH varlığında etanol çözücüsünde etkileştirilerek 4'-hidroksi-süstitüekalkon bileşikleri (**1a-c**) sentezlendi. İkinci olarak heksaklorosiklotrifosfazen (**HCP**) ile 2,2'-dioksibifenolün reaksiyonundan 2,2-dikloro-4,4,6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**DPP**) bileşiği elde edildi. Daha sonra sentezlenen **1a-c** bileşikleri ile **DPP** bileşiği reaksiyona sokularak kalkonsüstitüesiklotrifosfazen bileşikleri (**BPCP 1-3**) sentezlendi. Süstitüesiklotrifosfazen bileşiklerinin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-APT ve <sup>31</sup>P-NMR spektroskopi yöntemleri ile doğrulandı ve bileşiklerin termal davranışları DSC ve TGA termal analiz metotları ile belirlendi. TGA sonuçları bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda bile kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Sentezleri gerçekleştirilen bu fosfazen bileşiklerinin (**BPCP 1-3**) dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik değerleri artan sıcaklığa karşı frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 30 kHz arasında) empedans analizörü ile belirlendi. **BPCP 1-3** bileşiklerinin artan frekans ile dielektrik özellikleri değiştiği gözlemlendi. Ayrıca bileşiklerin kapasitans ve dielektrik sabiti değerleri artan frekans ve sıcaklıkta azalmakta ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar neticesinde **BPCP 1-3** bileşiklerinin yalıtkan özellik gösterdiği tespit edildi.

**Anahtar kelimeler**

Siklotrifosfazen;  
Dielektrik Özellik;  
Termal Kararlılık;  
Dielektrik Sabiti;  
Fosfor-Azot Bileşikleri;

**Dielectric and Thermal Properties of 2,2-(3-(Substituted-fluorophenyl)-1-(4-oxophenyl)prop-2-en-1-one)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-biphenyl)]Cyclotriphosphazenes****Abstract**

In this study, it is aimed to determine the dielectric and thermal properties of side group substituted fluorine cyclotriphosphazene compounds. In this purpose, 4'-hydroxy-substituted chalcone compounds (**1a-c**) were initially synthesized by reacting 4'-hydroxyacetophenone with 2-fluorobenzaldehyde (**a**), 3-fluorobenzaldehyde (**b**) and 4-fluorobenzaldehyde (**c**) in ethanol solution in the presence of NaOH. Afterwards, 2,2-dichloro-4,4,6,6-[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-biphenyl)]cyclotriphosphazene (**DPP**) was obtained by reacting 2,2'-dioxybiphenol with hexachlorocyclotriphosphazene (**HCP**). The **DPP** compound was then reacted with the synthesized **1a-c** compounds to obtain chalcone-substituted cyclotriphosphazene compounds (**BPCP 1-3**). The structures of the substituted cyclotriphosphazene compounds were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-APT and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy methods, and the thermal behavior of the compounds was determined by DSC and TGA thermal analysis methods. The TGA results show that the compounds have a stable structure even at high temperatures. The dielectric constant, dielectric loss factor and AC conductivity values of phosphazene compounds (**BPCP 1-3**) were determined with an impedance analyzer (between 100 Hz and 30 kHz) as a function of frequency versus increasing temperature. In addition, the capacitance and dielectric constant values of the compounds decreased in increasing frequency and temperature and remained constant at high frequencies. The

**Keywords**

Cyclotriphosphazene;  
Dielectric Property;  
Thermal Stability;  
Dielectric Constant;  
Phosphorous-Nitrogen  
Compounds;

obtained results indicate that the **BPCP 1-3** compounds are non-conductive.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Fosfor-azot atomlarının bir birine bağlanmasından oluşan fosfazen bileşikler, yapılarındaki  $-P=N-$  birimlerinin tekrarlanması ile oluşan, her bir fosfor atomunda farklı grupların (R), bulunduğu lineer/halkalı yapıya sahip bileşiklerdir (Allcock, H.R. 1972; Gleria, M. 2004). Fosfazen bileşiklerine, yapısında bulunan  $-Cl$  atomlarının reaktifliğinden dolayı, yan grup olarak bağlanan organik veya inorganik grupların türü bu bileşiklerinin fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Bu yüzden, yıllardır bilimsel çalışmalara konu olmuşlardır ve bunun sonucunda farklı tipte ve sayıda fosfazen bileşikler sentezlenmiş ve fiziksel ve biyolojik özellikleri incelenmiştir (Ozayve ark. 2010, Akbaş ve ark. 2017, Elmas ve ark. 2017, Liangve ark. 2017, Şenkuytuve ark. 2017). Örneğin, bir fosfazen bileşiminde yan gruplar değiştiğinde, dielektrik (Koran ve ark. 2014, Koran ve ark. 2016), sıvı kristal (Moriya, ve ark. 2001), şarj edilebilir bataryalar için elektrolit (Xuve ark. 2006), yanmayı geciktirici materyal (Kuanve ark. 2003, Liuve ark. 2009) ve anti-kanser (Koran ve ark. 2017, Akbaş ve ark. 2016, Brandtve ark. 2001) özelliklere sahip olmaktadır.

Dielektrikler, esasen bir dış elektrik alan etkisi altında hareket edebilen serbest taşıyıcı bulundurmamalarından dolayı yalıtıcıdır ve çok düşük iletkenlikleri sebebiyle geniş bir malzeme grubuna sahiptirler (Tareev 1975, Neamen 1997, İlter ve ark. 2016). Dielektrik malzemeler birçok yalıtım malzemelerinden kondansatörlere kadar çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Bir dielektrik madde, bir dış elektrik alana maruz kaldığı durumda yük veya enerji depolayabilme yeteneği gösterirler (Symth, 1955, Biryand Demirelli. 2017). Sentezlenen bileşiklerin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmasından dolayı hem de literatürde dielektrik özellikleri incelenen fosfazen

bileşiklerine az rastlanması bu alanda yapılacak çalışmaları önemli kılmıştır (Koran ve ark. 2014).

Bu amaçla, bu çalışmada yan grup olarak kalkon bileşiminin farklı pozisyonlarında (orto, meta ve para) flor bulunan kalkon süstitüesiklotrifosfazen bileşiklerinin dielektrik ve termal özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklere florun pozisyon farklılığının etkisini de araştırmak amaçlanmıştır. Literatürde bu bileşiklerin dielektrik özellikleri ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu amaçla kalkon süstitüesiklotrifosfazen bileşikler (**BPCP 1-3**) literatürdeki metoda göre sentezlendi (Görgülüve ark. 2015). **BPCP 1-3** bileşiklerinin yapısal karakterizasyonları FT-IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$ -APT ve  $^{31}P$ -NMR spektroskopisi yöntemleri ile doğrulandı. Termal davranışları ise DSC ve TGA termal analiz metotları ile belirlendi. TGA sonuçları bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda bile kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterdi. **BPCP 1-3** bileşiklerinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik değerleri artan sıcaklığa karşı frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 30 kHz arasında) empedans analizörü ile belirlendi. **BPCP 1-3** bileşiklerinin artan frekans ile dielektrik özelliklerinin değiştiği ve bileşiklerin kapasitans değerleri ve dielektrik sabiti artan frekans ve sıcaklıkta azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı elde edilen sonuçlar neticesinde tespit edildi.

## 2. Materyal ve Metot

Sentez basamaklarında ve yapısal özelliklerin belirlenmesinde heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) Alfa Aesar, 4'-hidroksiasetofenon, silikajel, Gümüş boyası, Merck, 2-florobenzaldehit, 3-florobenzaldehit ve 4-florobenzaldehit, potasyum karbonat, sodyumhidroksit, sodyumbisülfid, n-heksan, aseton, etanol, kloroform ve tetrahidrofuran Sigma-Aldrich, NMR çalışmalarında döteryumlu çözücü olarak  $CDCl_3$ , Merck firmasından satın alınmıştır.

Bileşiklerin karakterizasyonunda ve fiziksel ölçümlerinde; FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre cihazı ile, NMR Spektrumları Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR cihazı ile, DSC ve TGA analizleri SHIMADZU marka DSC-50 ve TGA-50 termobalans cihazları ile, elementel analiz sonuçları Adıyaman Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında THERMO marka flash 2000 model CHNS cihazı ve dielektrik parametrelerin ölçümlerinde Quadtech 7600 Precision LCR meter cihazı kullanılmıştır.

## 2.1 Sentez Prosedürleri

### 2.1.1 3-(Sübstitüe-florofenil)-1-(4-oksifenil)prop-2-en-1-one Bileşiklerinin (1a-c) Sentezi

Flor sübstitüe hidroksikalkon bileşikleri Claisen-Schmidtkondenzasyon protokolüne göre sentezlendi (Funiss ve ark. 2004, Modzelewska ve ark. 2006).

3 gr (22.02 mmol) 4'-hidroksiasetofenon (**1**) 50 mL mutlak etil alkolde çözüldü ve 250 mL'lik reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon ortamı 0 °C'ye getirildi daha sonra %30'luk NaOH çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra 22,02 mmol sübstitüe aldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. Daha sonra madde sodyumbisülfütlü suda sırası ile çöktürüldü. Bol suyla yıkanıp etüvde kurutuldu ve katı maddeler **1a-c** elde edildi.

### 2.1.2. 2,2-(3-(Sübstitüe-florofenil)-1-(4-oksifenil)prop-2-en-1-one)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen Bileşiklerinin (BPCP 1-3) sentezi

2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**DPP**) bileşiği ile **BPCP 1-3** bileşikleri literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir (Görgülü ve ark. 2015).

Üç ağızlı 100 mL'lik reaksiyon balonuna 60 mL aseton ilave edildi, üzerine argon atmosferinde soğuk ortamda 1.75 mmol (**DPP**), 4.03 mmol 4'-hidroksi-sübstitüe kalkon (**1a-c**), 7 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda argon atmosferinde 15 dk oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. 24 saat

sonra reaksiyon durduruldu. Reaksiyon karışımı süzüldükten sonra süzüntü %2'lik 500 mL NaOH çözeltisi üzerine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöken katı madde süzülerek pH7 olana kadar ılık su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen ham katı ürün diklorometanda tekrar çözüldü ve petrol eterinde çöktürüldü ve etil alkol ile yıkandı.

**BPCP 1**; Beyaz katı ürün verim % 72. Bileşiğin molekül ağırlığı C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub> (MA = 985.80). Elem. Ana. Teorik; C, 65.79; H, 3.68; N, 4.26. Deneysel: C, 65.88; H, 3.76; N, 4.33%. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 940 ν<sub>P-O-C</sub>, 1171 ve 1206 ν<sub>P=N</sub>, 1595, 1511 ve 1482 ν<sub>C=C</sub>, 1666 ν<sub>C=O</sub>, 2969 ve 2929 ν<sub>C-H(Aliphatic)</sub>, 3065 ve 3033 ν<sub>C-H(Ar.)</sub>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 7.12-7.18 (8H, m, H<sup>6</sup> ve H<sup>8</sup>), 7.31-7.66 (20H, m, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, H<sup>18</sup> ve H<sup>19</sup>), 8.13-8.17 (6H, m, H<sup>9</sup>, H<sup>13</sup>), 7.83 (2H, d, H<sup>12</sup>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 147.90 C<sup>1</sup>, 128.67 C<sup>2</sup>, 129.74 C<sup>3</sup>, 126.46 C<sup>4</sup>, 129.85 C<sup>5</sup>, 121.75 C<sup>6</sup>, 154.31 C<sup>7</sup>, 116.32 C<sup>8</sup>, 130.50 C<sup>9</sup>, 131.04 C<sup>10</sup>, 188.97 C<sup>11</sup>, 121.27 C<sup>12</sup>, 143.84 C<sup>13</sup>, 135.24 C<sup>14</sup>, 165.40 ve 162.89 C<sup>15</sup>, 116.10 C<sup>16</sup>, 130.46 C<sup>17</sup>, 121.37-121.32 C<sup>18</sup> ve C<sup>19</sup>. <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 25.03 (2P, d, P<sub>a</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)), 9.65 (1P, t, P<sub>b</sub>(O<sub>4</sub>C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>)).

**BPCP 2**; Beyaz katı ürün verim % 72. Bileşiğin molekül ağırlığı C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub> (MA = 985.80). Ana. Teorik; C, 65.79; H, 3.68; N, 4.26. Deneysel: C, 65.73; H, 3.72; N, 4.30%. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 936 ν<sub>P-O-C</sub>, 1174 ve 1201 ν<sub>P=N</sub>, 1608, 1582, 1501 ve 1477 ν<sub>C=C</sub>, 1666 ν<sub>C=O</sub>, 2962 ve 2925 ν<sub>C-H(Alifatik)</sub>, 3065 ve 3038 ν<sub>C-H(Ar.)</sub>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 7.23 (4H, d, H<sup>8</sup>), 7.28-7.33 (6H, m, H<sup>6</sup> ve H<sup>17</sup>), 7.44-7.58 (16H, m, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> ve H<sup>5</sup>), 7.71 (2H, t, H<sup>18</sup>), 7.80 (2H, d, H<sup>12</sup>), 7.88 (2H, d, H<sup>19</sup>), 8.10 (2H, d, H<sup>13</sup>), 8.32 (2H, s, H<sup>15</sup>) ve 8.42 (4H, d, H<sup>9</sup>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 147.94 C<sup>1</sup>, 128.67 C<sup>2</sup>, 129.75 C<sup>3</sup>, 126.30 C<sup>4</sup>, 129.85 C<sup>5</sup>, 121.73 C<sup>6</sup>, 154.34 C<sup>7</sup>, 114.45-114.66 C<sup>8</sup>, 130.63-130.53 C<sup>9</sup> ve C<sup>10</sup>, 188.83 C<sup>11</sup>, 121.32 C<sup>12</sup>, 143.62 C<sup>13</sup>, 135.05 C<sup>14</sup>, 137.06 C<sup>15</sup>, 164.29 ve 161.84 C<sup>16</sup>, 117.44-117.65 C<sup>17</sup>, 122.80 C<sup>18</sup>, 124.63 C<sup>19</sup>. <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-d) δ/ppm: 24.79 (2P, d, P<sub>a</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)), 8.91 (1P, t, P<sub>b</sub>(O<sub>4</sub>C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>)).

**BPCP 3**; Beyaz katı ürün verim % 72. Bileşiğin molekül ağırlığı C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>3</sub> (MA = 985.80). Elem. Ana. Teorik; C, 65.79; H, 3.68; N, 4.26. Deneysel: C, 65.81; H, 3.60; N, 4.33%. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 936 ν<sub>P-O-C</sub>, 1175-1.202 ν<sub>P=N</sub>, 1605, 1576, 1500

ve 1477 $\nu_{C=C}$ , 1666  $\nu_{C=O}$ , 2969 ve 2927 $\nu_{C-H}$ (Alifatik), 3065 ve 3038 $\nu_{C-H}$ (Ar.).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ -d)  $\delta$ /ppm: 7.14 (4H, d, H<sup>8</sup>), 7.17-7.25 (8H, m, H<sup>6</sup> ve H<sup>16</sup>), 7.33-7.44 (8H, m, H<sup>4</sup> ve H<sup>5</sup>), 7.54-7.56 (8H, m, H<sup>3</sup> ve H<sup>15</sup>), 7.71 (2H, d, H<sup>12</sup>), 7.98 (2H, d, H<sup>13</sup>), 8.14-17 (4H, d, H<sup>9</sup>).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ -d)  $\delta$ /ppm: 147.96 C<sup>1</sup>, 129.68 C<sup>2</sup>, 129.71 C<sup>3</sup>, 126.26 C<sup>4</sup>, 129.84 C<sup>5</sup>, 121.77 C<sup>6</sup>, 154.38 C<sup>7</sup>, 116.25 C<sup>8</sup>, 130.55 C<sup>9</sup>, 132.03 C<sup>10</sup>, 189.14 C<sup>11</sup>, 121.34 C<sup>12</sup>, 137.86 C<sup>13</sup>, 135.13 C<sup>14</sup>, 129.95 C<sup>15</sup>, 116.47 C<sup>16</sup>, 160.54 ve 160.03 C<sup>17</sup>.  $^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ -d)  $\delta$ /ppm: 24.80 (2P, d, P<sub>a</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)), 8.92 (1P, t, P<sub>b</sub>(O<sub>4</sub>C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>)).

## 2.2. Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesi

**BPCP 1-3** bileşiklerinin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla öncelikle toz halindeki bileşikler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirildi. Elde edilen disklerin kalınlığı dijital kumpas ile ölçüldü ve altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (C<sub>p</sub>) ve dielektrik kayıp faktörü (DF) ve G<sub>p</sub> parametreleri ölçüldü. Ölçümler 100 Hz ile 30 kHz aralığında sabit sıcaklıklarda artan frekansa karşı yapıldı. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı (İlter ve ark. 2016, Biryan ve ark. 2017, Çoşkun ve Çoşkun 2017, Koran ve ark. 2017, Torgut ve ark. 2016).

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (2)$$

$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (3) \text{A: Numunenin alanı (m}^2\text{);}$$

$\epsilon'$ : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F);  $\epsilon''$ : Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (m)

$\epsilon_0$ : Boşluğun dielektrik sabiti ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m)

Elde edilen bileşikler için frekansa karşı ölçüldü dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), dielektrik kayıp ( $\epsilon''$ ) ve iletkenlik ( $\log \sigma$ ) sonuçları aşağıda grafikler halinde de verilmiştir. Çizelge 1'de artan sıcaklıklarda ve sabit frekanstaki (1000 Hz) dielektrik sonuçları gösterilmiştir.

**Çizelge 1. BPCP 1-3** Bileşiklerinin Farklı Sıcaklıklardaki 1 kHz'deki Dielektrik Sonuçları

	K	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\sigma$ (S/cm)
<b>BPCP 1</b>	298	4.22	0.041	$7.56 \times 10^{-9}$
	313	4.59	0.047	$8.39 \times 10^{-9}$
	333	4.68	0.052	$9.40 \times 10^{-9}$
	353	4.79	0.057	$1.02 \times 10^{-8}$
	373	4.84	0.063	$1.15 \times 10^{-8}$

<b>BPCP 2</b>	298	3.97	0.037	$3.56 \times 10^{-9}$
	313	4.12	0.041	$3.96 \times 10^{-9}$
	333	4.59	0.046	$4.43 \times 10^{-9}$
	353	4.70	0.051	$4.89 \times 10^{-9}$
	373	4.72	0.056	$5.42 \times 10^{-9}$
<b>BPCP 3</b>	298	3.47	0.029	$2.02 \times 10^{-9}$
	313	3.64	0.032	$2.25 \times 10^{-9}$
	333	3.71	0.036	$2.52 \times 10^{-9}$
	353	3.96	0.039	$2.78 \times 10^{-9}$
	373	4.13	0.043	$3.08 \times 10^{-9}$

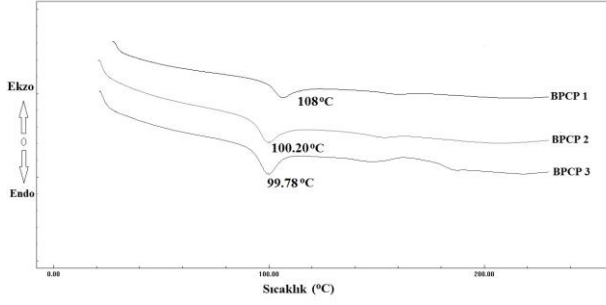
$\epsilon'$ : Dielektrik Sabiti;  $\epsilon''$ : Dielektrik Sabiti;  $\log \sigma$ : AC İletkenlik; K: Kelvin

## 3. Bulgular

Çalışmanın ilk aşamasında 4'-hidroksiasetofenon (**1**) sırasıyla 2-florobenzaldehit (**a**), 3-florobenzaldehit (**b**) ve 4-florobenzaldehit (**c**) bileşikleriyle Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne göre reaksiyona sokularak hidrosikalkon bileşikleri (**1a-c**) elde edildi (Funiss ve ark. 2004, Modzelewski ve ark. 2006). İkinci olarak heksaklorosiklotrifosfazen (**HCP**) ile 2,2'-dioksibifenolün reaksiyonundan 2,2-dikloro-4,4,6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]siklotrifosfazen (**DPP**) bileşiği elde edildi (Carriedove ve ark. 1996). Sentez basamağının son aşamasında **1a-c** bileşikleriyle **DPP** bileşiğinin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve aseton varlığında etkileştirilmesi ile kalkonsüstitüefosfazen bileşikleri **BPCP 1-3** yüksek verimle elde edildi. Bileşiklerin genel sentez gösterimi Şekil 3 de verilmiştir. **BPCP 1-3** bileşiklerinin karakterizasyonları ayrıntılı bir şekilde materyal ve metod bölümünde verilmiştir.

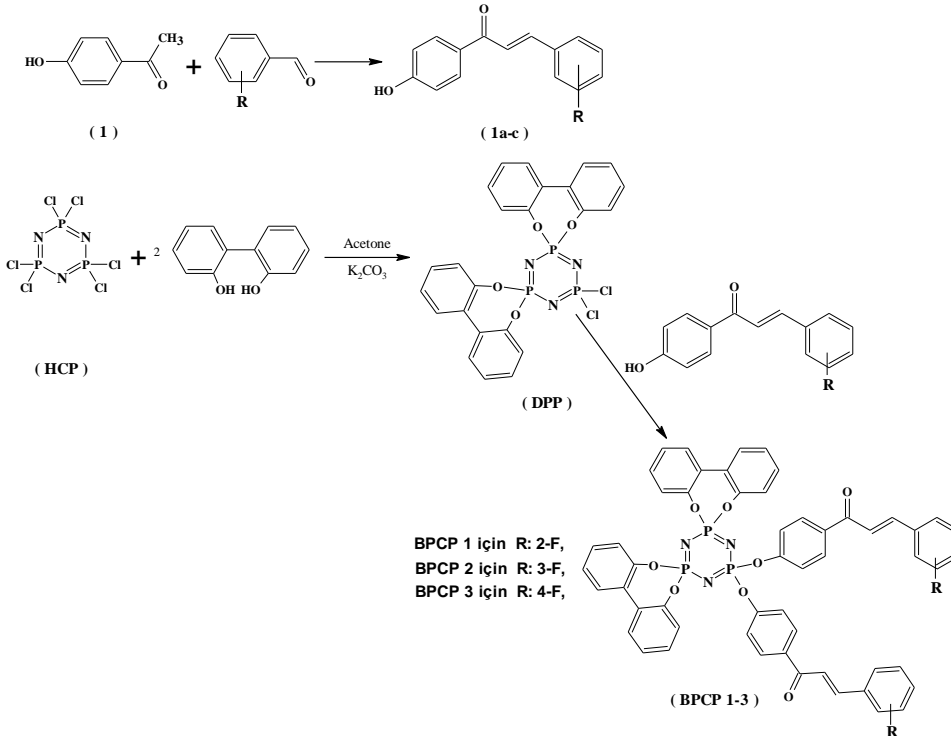
**BPCP 1-3** bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde **1a-c** bileşiklerinin yapısında bulunan -OH fonksiyonel grubunun gözlenmemesi,  $^1H$ -NMR spektrumlarındaki -OH protonunun kaybolması bunun yanında integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması ve  $^{13}C$ -APT-NMR'larında bu sonuçları desteklemesi ile bileşiklerin oluştuğu tespit edildi. **BPCP-1** bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir. Ek olarak  $^{13}C$ -APT-NMR tekniği ile de primer, sekonder ve tersiyer karbonların kaç ppm'de gözlemlendiği ayrıntılı olarak tespit edildi ve elde edilen sonuçlar literatür ile de uyumlu olduğu kanıtlandı. **BPCP-1** ve **BPCP-2**'nin  $^{13}C$ -APT NMR spektrumları sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 8'de verilmiştir. **DPP** bileşiğinin  $^{31}P$ -NMR spektrumunda eşdeğer iki fosfora ait dublet pik 16.18 ppm'de ve bir fosfora ait triplet pik 20.40 ppm'de gözlemlendi. Bu pikler **1a-c** bileşiklerinin **DPP** halkasına bağlandıktan sonra eşdeğer iki fosfora ait dublet

piklerin 6-89-7.10 ppm aralığına, bir fosfora ait pikin ise 22.08-22.16 ppm aralığına kayması ve **DPP** bileşiğine ait olan fosfor piklerin gözlenmemesi yapının oluştuğunun bir kanıtıdır. **BPCP 1-3** bileşiklerine ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4, 7 ve 9'da gösterilmiştir. Bunun yanında **BPCP 1-3** bileşiklerinin DSC eğrilerinin ve TGA eğrilerinin karşılaştırılması sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



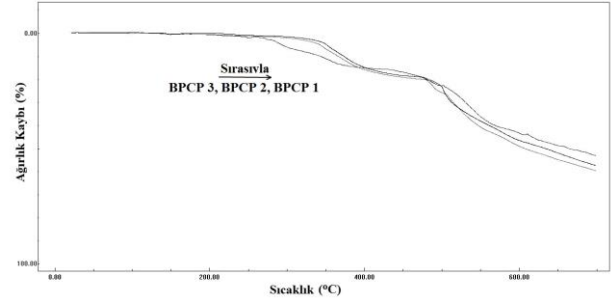
Şekil 1. BPCP 1-3 Bileşiklerinin DSC eğrileri

Bileşiklerin TGA sonuçlarına bakıldığında (Şekil 2) ilk bozulmaya başladığı sıcaklıklar 200 °C sıcaklığın üzerindedir. Bileşiklerin yaklaşık 600 °C sıcaklıkta bile neredeyse %50 oranında atık kaldığı görülmektedir. Buda süstitüefosfazen bileşikleri



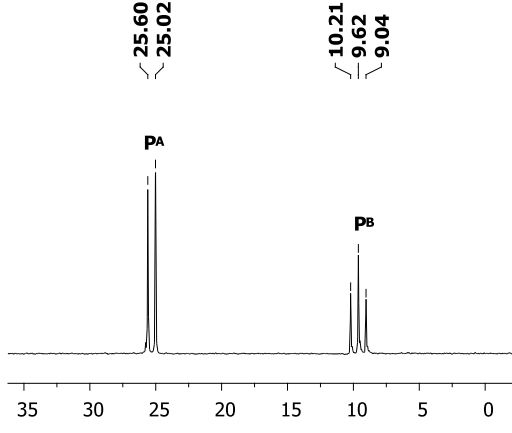
Şekil 3. Sentezlenen Bileşiklerin Genel Sentez Şeması

**BPCP 1-3**'ün yüksek sıcaklıklara karşı kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

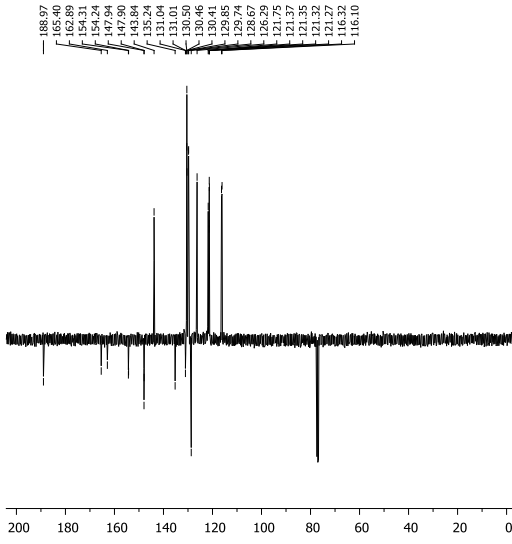


Şekil 2. BPCP 1-3 Bileşiklerinin TGA eğrileri

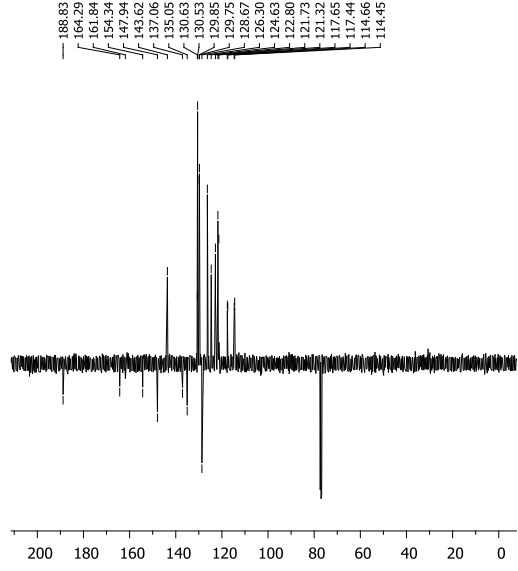
Elde edilen siklofosfazen **BPCP 1-3** bileşiklerinin dielektrik özellikleri artan sıcaklığa karşı 100 Hz-30 kHz frekans aralığında ölçüldü. Siklotrifosfazenerdeki iyonik, elektronik ve moleküler polarlanabilirliğin bir sonucu olarak dielektrik özellikler de değişim göstermektedir. Bu özellikler bileşiklerin kimyasal ve fiziksel yapılarıyla doğrudan ilişkilidir.



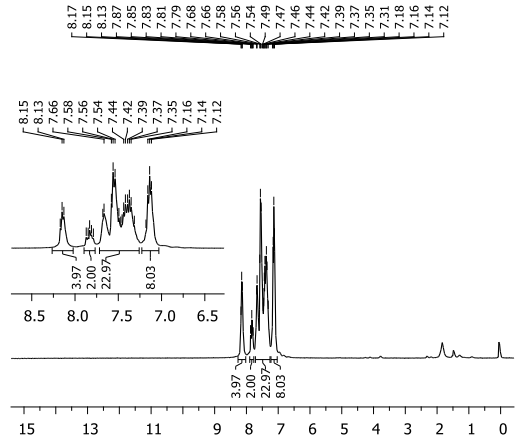
Şekil 4.BPCP 1'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



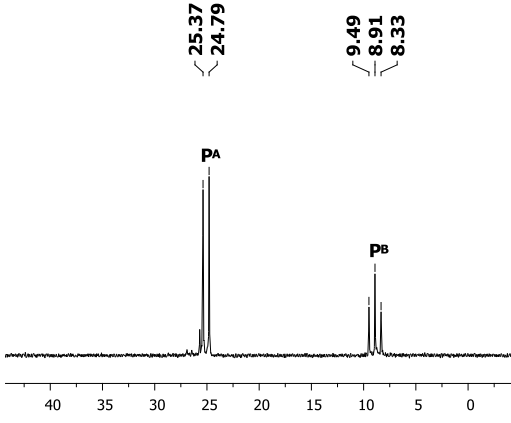
Şekil 6.BPCP 1'in  $^{13}\text{C}$  APT-NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



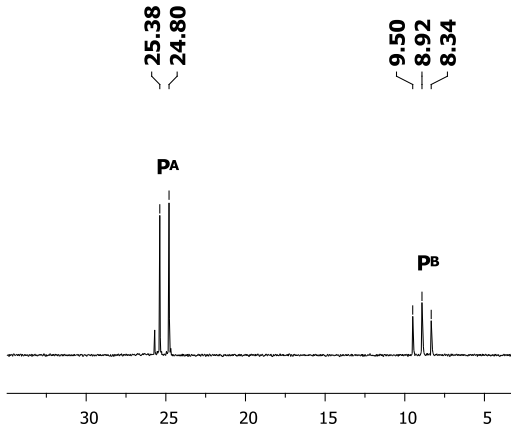
Şekil 8.BPCP 2' nin  $^{13}\text{C}$  APT-NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



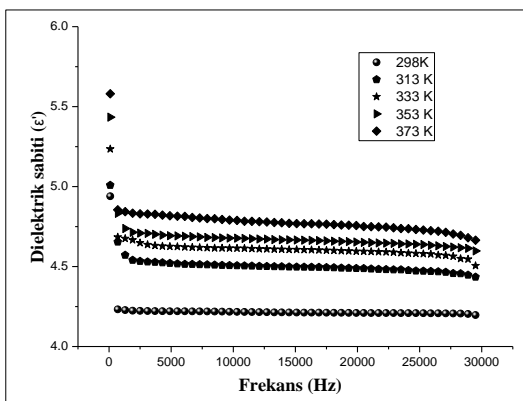
Şekil 5.BPCP 1'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).



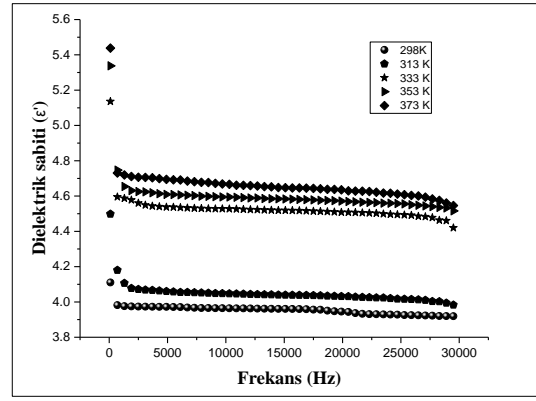
Şekil 7.BPCP 2'nin <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>-d).



Şekil 9.BPCP 3'ün<sup>31</sup>P-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>-d).



Şekil 10.BPCP 1 Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik sabitindeki değişimler

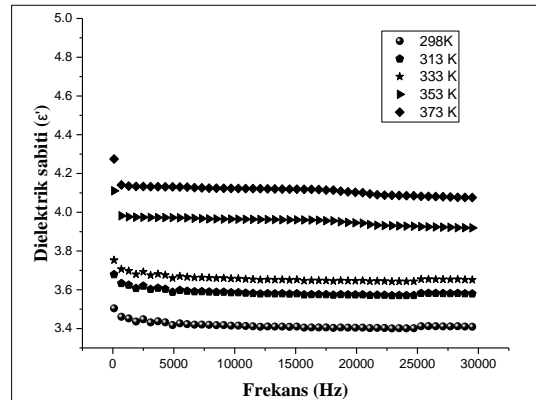


Şekil 11.BPCP 2 Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik sabitindeki değişimler

Bu bileşiklerde artan frekans ile dielektrik özellikleri değişmektedir. Dielektrik sabitinin frekans arttıkça azaldığı ve yüksek frekans değerlerinde sabit kaldığı sırasıyla Şekil 10, 11 ve 12'de görülmektedir.

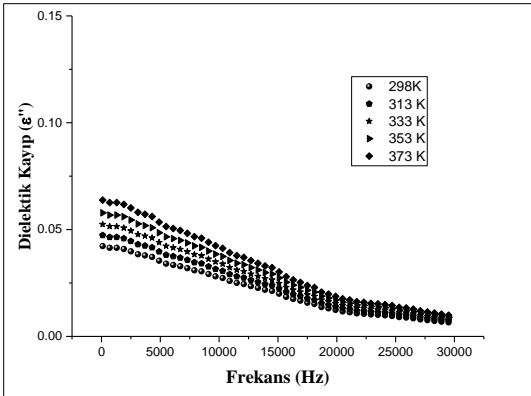
Sırasıyla orto, meta ve para pozisyonunda flor grubu bulunan kalkon bileşiklerinin fosfazen halkasına bağlandıktan sonra artan frekansa karşı dielektrik sonuçları incelendiğinde; **BPCP 1-3** bileşikleri için dielektrik sabiti artan frekans ile ilk olarak azalma göstermekte fakat yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır (Şekil 10, 11 ve 12). Bunun sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey kutuplaşma mekanizması olmaz ve bu nedenle yüksek frekanslarda dielektrik sabiti düşüş göstermemektedir.

Sıcaklık arttıkça molekülde düzensizlikler oluşur ve yük taşıyıcıların (iyonlar ve elektronlar) konsantrasyonu ve hareketliliği artar. Aynı zamanda iyon sıçraması ve yönelimi meydana gelir ve böylelikle dielektrik sonuçlarından da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  ve  $\sigma$  değerlerinde artış gözlenmektedir.



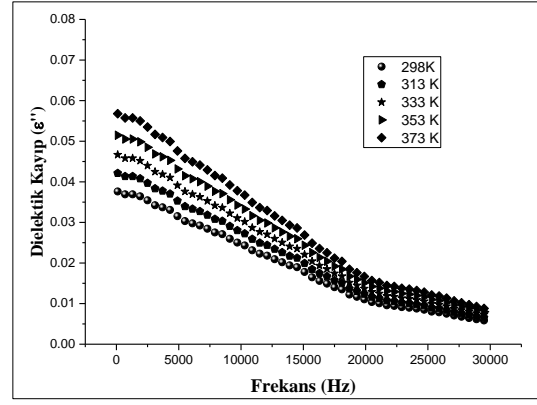
**Şekil 12.BPCP 3** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik sabitindeki değişimler

Bileşiklerin dielektrik sabitleri yüksek sıcaklıklarda da daha fazla olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkçadipollerin hareketliliği ve polarizasyon artmaktadır.Dielektrik sabitleri artan frekansla düşüş göstermiş, yüksek frekanslarda dielektrik sabitindeki bu düşme eğilimi azalmakta ancak düşük frekans bölgesinde numuneye etki eden elektriksel alan ile aynı yönde, moleküllerde yer alan yüklü dipollerin hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar bileşiklerin yapısı ile ilişkilendirildiğinde orto, meta ve para pozisyonları için dielektrik sabiti değerleri sırasıyla 4.22, 3.97, 3.47 olarak belirlenmiştir. Orto pozisyonunda dielektrik sabitinin en yüksek çıkması moleküller arası polarizasyonun bu pozisyonda en fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

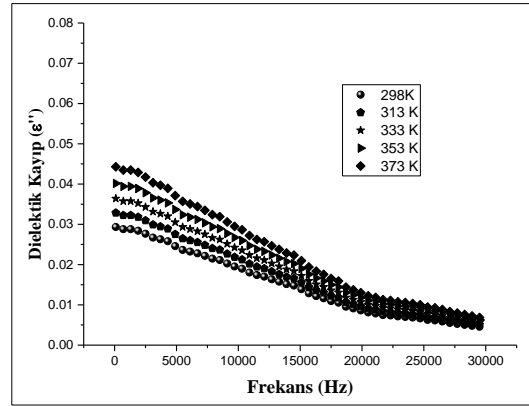


**Şekil 13.BPCP 1** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik kayıp faktörlerindeki değişimler

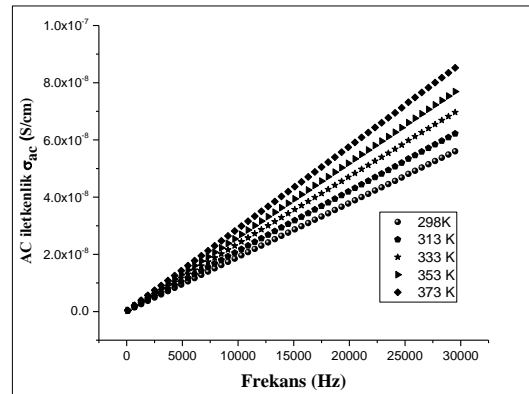
Bileşiklerin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrikkayıp faktörleri incelendiğinde sıcaklıkla artış,frekansla ise sürekli bir azalış eğilimi göstermiştir (Şekil 13, 14 ve 15).



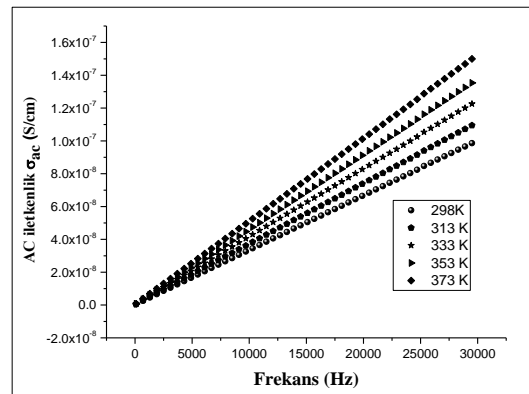
**Şekil 14.BPCP 2** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik kayıp faktörlerindeki değişimler



**Şekil 15.BPCP 3** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı dielektrik kayıp faktörlerindeki değişimler

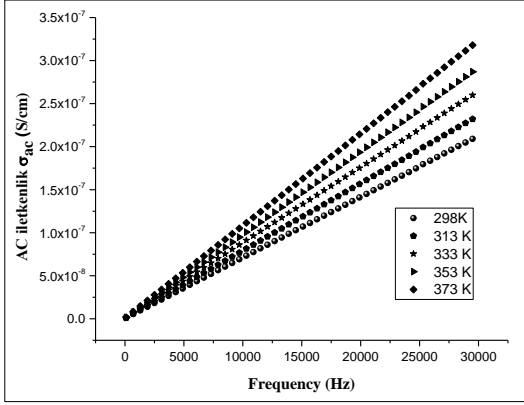


**Şekil 16.BPCP 1** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı AC iletkenliğindeki değişimler





**Şekil 17.BPCP 2** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı AC iletkenliğindeki değişimler



**Şekil 18.BPCP 3** Bileşiğinin artan sıcaklık ve frekansa karşı AC iletkenliğindeki değişimler

Bileşiklerin artan sıcaklık ve frekansa karşı AC iletkenlik değerleri incelendiğinde (Şekil 16, 17 ve 18) sıcaklık ve frekansla arttığı gözlenmiştir. **BPCP 1** bileşiği için 1 kHz sabit frekans'ta 298 K'de iletkenlik değeri ( $\sigma$ (S/cm))  $7.56 \times 10^{-9}$  S/cm iken sıcaklık 373 K'e çıktığında  $1.15 \times 10^{-8}$  S/cm'e yükselmiştir. Aynı bileşik için sıcaklık sabit iken 100 Hz  $\sigma$ (S/cm) değeri  $1.08 \times 10^{-9}$  S/cm iken 30 kHz de  $2.12 \times 10^{-7}$  S/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde bileşiklerin iletkenliğin hem frekansa hemde sıcaklığa duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla arttığı görülmüştür. Bu tür malzemelerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür maddeler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, yan grup olarak flor bulunan kalkon süstitüesiklotrifosfazen bileşiklerinin dielektrik ve termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

TGA sonuçları bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda bile kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Sentezleri gerçekleştirilen bu fosfazen bileşiklerinin (**BPCP 1-3**) dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik değerleri artan sıcaklığa karşı frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 30 kHz arasında) empedans analizörü ile belirlendi. Bu bileşiklerde artan frekans ile dielektrik özellikleri değişmektedir. Dielektrik sabitinin frekans

artıkça azaldığı ve yüksek frekans değerlerinde sabit kaldığı, dielektrik kayıp faktörleri sıcaklıkla artış, frekansla ise sürekli bir azalış eğilimi gösterdiği, AC iletkenlik değerlerinin ise sıcaklık ve frekansla arttığı gözlenmiştir. Bu artışlar literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların artan sıcaklık ve frekansla uyumluluk gösterdiği bulunmuştur (Koran ve ark. 2017, Biryant and Demirelli 2017).

Bu sonuçlar incelendiğinde bileşiklerin iletkenliği hem frekansa hem de sıcaklığa duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla arttığı görülmüştür. Bu tür malzemelerin yararlılığı b maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür maddeler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler.

#### Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından KRMYO.17.01 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Allcock, H.R., 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems. Academic Press Inc. New York.
- Akbaş, H., Karadağ, A., Aydın, A., Destegül, A., Kılıç, Z., 2017. Synthesis, structural and thermal properties of the hexapyrrolidinocyclotriphosphazenes-based protic molten salts: Antiproliferative effects against HT29, HeLa, and C6 cancer cell lines. *Journal of Molecular Liquids*, **230**, 482-495.
- Akbas, H., Okumus, A., Karadağ, A., Kılıç, Z., Hokelek, T., Koc, L.Y., Acik, L., Aydın, B., Turk, M., 2016. Phosphorus-Nitrogen compounds part 32. Structural and thermal characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and in vitro DNA binding of the phosphazene salts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **123**, 1627-1641.
- Biryant, F., Demirelli, K., 2017. Characterization, thermal behavior, and electrical measurements of poly [4-(2-bromoisobutyroylmethyl)styrene]. *Advances in Polymer Technology*, 1-19.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. Czumperlik, I.P., 2001. AIDS-related Lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene,

- potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg.Chim.Acta*, **322**, 138-144.
- Carriedo, G.A., Catuxo, L.F., Alonso, F.J.G., Elipe, P.G., González, P.A., 1996. Preparation of a new type of phosphazene high polymers containing 2,2'-dioxibiphenyl groups. *Macromolecules*, **29**, 5320-5325.
- Çoşkun, D., Çoşkun M.F., 2017. KalkonİçerikliÇaprazBağlıPolimerSenteziveAsidikHidroli. *AKÜ FEMÜBİD*, **17(1)**, 66-72.
- Elmas, G., Okumuş, A., Sevinç, P., Kılıç, Z., Açık, L., Atalan, M., Hökelek, T., 2017. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 37. Synthesis and structural characterizations, biological activities of mono and bis (4-fluorobenzyl) spirocyclo tetraphosphazenes. *New Journal of Chemistry*, **41**, 5818-5835.
- Funiss, B.S., Hannford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 2004. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed., Longman, London, 1032-1035.
- Gleria, M., Jaeger, R.D., 2004. Phosphazenes a Worldwide Insight. Nova Science Publishers Inc., New York.
- Görgülü, A. O., Koran, K., Özen, F., Tekin, S., Sandal, S., 2015. Synthesis, structural characterization and anticarcinogenic activity of new cyclo triphosphazenes containing dioxibiphenyl and chalcone groups. *Journal of Molecular Structure*, **1087**, 1-10.
- İlter, Z., Erol, G., 2016. Asetilbenzofuran metakrilat blendlerinin termal, elektriksel ve biyolojik özelliklerinin incelenmesi. *AKÜ FEMÜBİD*, **16**, 32-40.
- Koran, K., Özen, F., Biryani, F., Demirelli, K., Görgülü, A.O., 2016. Eu<sup>3+</sup>-doped chalcone substituted cyclo triphosphazenes: Synthesis, characterizations, thermal and dielectric properties. *Inorganica Chimica Acta*, **450**, 162-169.
- Koran, K., Tekin, Ç., Biryani, F., Tekin, S., Sandal, S., Görgülü, A.O., 2017. Synthesis, structural and thermal characterizations, dielectric properties and in vitro cytotoxic activities of new 2,2,4,4-tetra(4'-oxy-substituted-chalcone)-6,6-diphenyl cyclo-triphosphazene derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, **26**, 962-974.
- Koran, K., Özen, F., Torğut, G., Pihitli, G., Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O., 2014. Synthesis, characterization and dielectric properties of phosphazenes containing chalcones. *Polyhedron*, **79**, 213-220.
- Kuan, J.F., Lin, K.F., 2003. Synthesis of hexa-allylamino-cyclo triphosphazene as a Reactive Fire Retardant For Unsaturated Polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 697-702.
- Liang, W.J., Li, Y.L., Zhao, P.H., Zhao, G.Z., 2017. Facile synthesis, spectroscopic characterization, and crystal structures of dioxibiphenyl bridged cyclo triphosphazenes. *Polyhedron*, **129**, 30-37.
- Liu, R., Wang, X., 2009. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 617-624.
- Modzelewska, A., Pettit, C., Achanta, G., Davidson, N.E., Huang, P., Khan, S.R., 2006. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives. *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 3491-3495.
- Moriya, K., Suzuki, T., Yano, S., Miyajima, S., 2001. <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR studies of a liquid-crystalline cyclo triphosphazene derivative: orientational characteristics and contrasting shielding anisotropies for inorganic and organic moieties. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7920-7927.
- Neamen, D.A., 1997. Semiconductor physics and devices 2nd ed, McGraw-Hill, New York, (420-450, 517-523).
- Ozay, H., Yildiz, M., Dulger, B., Unver, H., 2010. Synthesis, spectroscopic studies and antimicrobial activity of tetrakis(4-bromo-2-formylphenoxy)cyclo triphosphazene and its imino-amino derivatives. *Asian Journal of Chemistry*, **22**, 3813-3823.
- Symth, C.P., 1955. Dielectric behaviour and structure, McGraw-Hill, New York, 52-61, 202-215.
- Şenkuytu, E., Eker, Y., Çiftçi, G.Y., 2017. 4-Hydroxycoumarin functionalized cyclo triphosphazenes: Synthesis, characterization and fluorescence Properties. *Inorganica Chimica Acta*, **459**, 45-50.
- Tareev, B., 1975. Physics of dielectric materials, Mir Publishers, Moscow.
- Torgut, G., Demirelli, K., 2016. Block copolymerization of methyl methacrylate via ATRP method using a macroinitiator produced by ring opening polymerization: Characterization, dielectric properties, and a kinetic investigation, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **53**, 669-676.
- Xu, G.X., Lu, Q., Yu, B.T., Wen, L., 2006. Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, **177**, 305-309.