

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZA(2-FORMİL-5-METOKSİFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN SCHİFF BAZI
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Furkan ÖZEN

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

OCAK-2010

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZA(2-FORMİL-5-METOKSİFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN SCHİFF BAZI
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Furkan ÖZEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23 Aralık 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: 01 Ocak 2010

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Ökkeş YILMAZ (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü)

OCAK-2010

ÖNSÖZ

Son zamanlarda teknolojik kullanımının artması ile reaksiyonları ve karakterizasyon çalışmalarının yoğunluk kazandığı bileşik gruplarından birisi de fosfazenlerdir. Üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı fosfazen bileşiği olan Hekzaklorosiklotifosfazen'in elde edilişi, reaksiyonları ve reaksiyonları üzerine etki eden faktörler üzerinde çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışması ile heksaklorosiklotifosfazendeki klorların tamamı 2-hidroki-4-metoksibenzaldehit bileşiği yer değiştirdikten sonra farklı aminler kullanılarak schiff bazı reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her kademedede elde edilen ürünlerin yapıları saflaştırıldıktan sonra IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Bu TEZ çalışmasını bana öneren ve çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a ve Yrd. Doç.Dr. Fatih ASLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm M.Ali TANYILDIZI, Kenan KORAN ve M.Emrah ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği veren Kimya Bölümü'ne, Laboratuvar Teknisyenimiz Abdurrahman ÖKSÜZ ve Bölüm Şefimiz Mehmet ORHAN'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği veren ve sabır gösteren aileme özellikle teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 107T407'nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Furkan ÖZEN
Elazığ, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi.....	3
2.2. Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi.....	4
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen	4
2.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Stereokimyası	5
2.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişi.....	8
2.3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları	8
2.3.4. Schiff Bazı Oluşum Reaksiyonu.....	9
2.3.5. Karbonil ve İmin Grupları Taşıyan Siklotrifosfazen Türevleri ...	10
3. MATERYAL VE METOD.	15
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15
3.2. Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler	15
3.3. Spektroskopik Çalışmalar.....	15
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	15
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	15
3.5.1. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) Sentezi	16
3.5.2. 2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfaze(3) Sentezi.....	16
3.5.3. 2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoikasit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(4) Sentezi.....	17
3.5.4. 2,4-bis[2-(2-imino-5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra (2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(5) Sentezi.....	17
3.5.5. Hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(6) Sentezi...	18
3.5.6. 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris (2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(7) Sentezi	19
3.5.7. 2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta (2-formil-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(8)	19
3.5.8. Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(9) Sentezi.....	20

3.5.9.	2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(10) Sentezi.....	20
3.5.10.	Hekza(2-(2-imino-4-klorofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(11) Sentezi.....	21
3.5.11.	Hekza(2-(2-iminobenzimidazol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(12) Sentezi.....	21
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1.	Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) Karakterizasyonu	24
4.2.	2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(3) Karakterizasyonu.....	28
4.3.	2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoikasit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(4) Karakterizasyonu.....	32
4.4.	2,4-bis[2-(2-imino-5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra (2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(5) Karakterizasyonu.....	36
4.5.	Hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(6) Karakterizasyonu	40
4.6.	2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris (2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(7) Karakterizasyonu	44
4.7.	2,2-bis[(4-(benzoidoksi)imino)(fenil)metil]fenoksi-4.4.6.6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(8) Karakterizasyonu	48
4.8.	Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(9) Sentezi Karakterizasyon	53
4.9.	2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(10) Karakterizasyonu.....	57
5.	SONUÇLAR	61
6.	KAYNAKLAR	63
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	66

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HEKZA(2-FORMİL-5-METOKSİFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Furkan ÖZEN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mustafa ARSLAN

Yıl: 2010, Sayfa: 66

Hekzaklorosiklotrifosfazen(1) ile 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehidin THF'de K_2CO_3 beraberliğinde oda sıcaklığında argon atmosferindeki reaksiyonundan hekza(2-formil-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(2) elde edildi. Schiff bazı taşıyan 2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(3), 2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoikasit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(4), 2,4-bis[2-(2-imino-5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra(2-formil-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(5), hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(6), 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(7), 2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta(2-formil-5-metoksifenoksi) siklotrifosfazen(8) hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(9) ve 2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(10), hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazenin(2) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, sırasıyla 2-aminofenol, 4-aminobenzoikasit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamit, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-aminobenzotiazol, 4-aminofenol ve 4-aminoasetofenon ile reaksiyonundan sentezlendi. Elde edilen ürünlerin yapıları IR, (1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR ve elementel analiz ile aydınlatıldı. 2-amino-4-klorofenol ve 2-aminobenzimidazol ile hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazenin reaksiyonundan Schiff bazı elde edilemedi.

ANAHTAR KELİMELELER: Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfazen, schiff bazı, schiff bazı ve fosfazenler.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE DERIVATES SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME SCHIFF BASE OF HEXA(2-FORMYL-5-METHOXYPHENOXY)CYCLOTRIPHOSPHAZENE

Furkan ÖZEN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Year: 2010, Page: 66

Hexa(2-formyl-5-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene(**2**) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene(**1**) with 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde in presence of K_2CO_3 at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing 2,4,6-tris[2-(2-iminophenol)-5-methoxyphenoxy]-2,4,6-tris(2-formyl-5-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene(**3**), 2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoic acid)-5-methoxyphenoxy]-2,4,6-tris(2-formyl-5-methoxyphenoxy) cyclotriphosphazene(**4**), 2,4-bis[2-(2-imino-4-methyl-1,3-thiazole)-5-methoxyphenoxy]-2,4,6-tetra(2-formyl-5-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene(**5**), hexa[2-[(4-iminobenzamide)-5-methoxyphenoxy]cyclotriphosphazene(**6**), 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-thiazole-2-thiol)-5-methoxyphenoxy]-2,4,6-tris(2-formyl-5-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene(**7**), 2-[2-(2-iminobenzothiazole)-5-methoxyphenoxy]-2,4,4,6,6-penta(2-formyl-5-methoxyphenoxy) cyclotriphosphazene(**8**) hexa[2-[(4-iminophenol)-5-methoxyphenoxy]cyclotriphosphazene(**9**) and 2,4,6-tris[2-(4-iminoasetophenon)-5-methoxyphenoxy]-2,4,6-tris(2-formyl-5-methoxyphenoxy) cyclotriphosphazene were synthesized by the reaction of hexa[(2-formyl-5-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) with 2-aminophenol, 4-aminobenzoic acid, 2-amino-5-methyl-1,3-thiazole, 4-aminobenzamide, 5-amino-1,3,4-thiazole-2-thiol, 2-aminobenzothiazole, 4-iminophenol and 4-iminoasetophenon respectively. The structures of the compounds were characterized by IR, 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy and elemental analysis. Schiff base compounds could not be obtained from hexa[(2-formyl-5-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) with 2-amino-4-chlorophenol and 2-aminobenzimidazole.

KEY WORDS: Phosphazenes, cyclotriphosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, schiff base, schiff base and phosphazenes.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Trimerin yapısı.....	4
Şekil 2.2. Hekzaklorosiklofosfazenin (Trimer) Stereokimyası.....	5
Şekil 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal olmayan yerdeğiştirme.....	6
Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler.....	7
Şekil 2.5. Halofosfazenlerin p-hidroksibenzaldehit ile bazik ortamdaki reaksiyonu	10
Şekil 2.6. Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu.....	11
Şekil 2.7. Halofosfazenlerin salisilaldehit ile reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8. Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen Sentezi.....	12
Şekil 2.9. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	13
Şekil 2.10. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....	14
Şekil 4.1.1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	23
Şekil 4.2.1 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	23
Şekil 4.3.2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	26
Şekil 4.4.2 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	26
Şekil 4.5.2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	27
Şekil 4.6.2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	27
Şekil 4.7.3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	30
Şekil 4.8.3 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 4.9.3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 4.10.3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 4.11.4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	34
Şekil 4.12.4. Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 4.13.4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 4.14.4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 4.15.5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.16.5. Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.17.5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.18.5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.19.6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	42

	Sayfa No
Şekil 4.20.6.Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.21.6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	43
Şekil 4.22.6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	43
Şekil 4.23.7.Bileşiğinin IR Spektrumu.....	46
Şekil 4.24.7.Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	47
Şekil 4.25.7 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	47
Şekil 4.26.7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	47
Şekil 4.27.8.Bileşiğinin IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.28.8.Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.29.8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.30.8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.31.9.Bileşiğinin IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.32.9.Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.33.9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.34.9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.35.10.Bileşiğinin IR Spektrumu.....	59
Şekil 4.36.10.Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.37.10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.38.10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	60

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo.3. 1 Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri.....	22
Tablo 4.1 2 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Sonuçları.....	25
Tablo 4.2 3 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	29
Tablo 4.3 4 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	33
Tablo 4.4 5 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	37
Tablo 4.5 6 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 4.6 7 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	45
Tablo 4.7 8 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	49
Tablo 4.8 9 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	54
Tablo 4.9 10 Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	58
Tablo 5.1 Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	62
Tablo 5.2 Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm ⁻¹).....	62

KISALTMALAR LİSTESİ

THF: Tetrahidrofüran

s : Singlet

d : Dublet

m : Multiplet

Ar : Aromatik

1.GİRİŞ

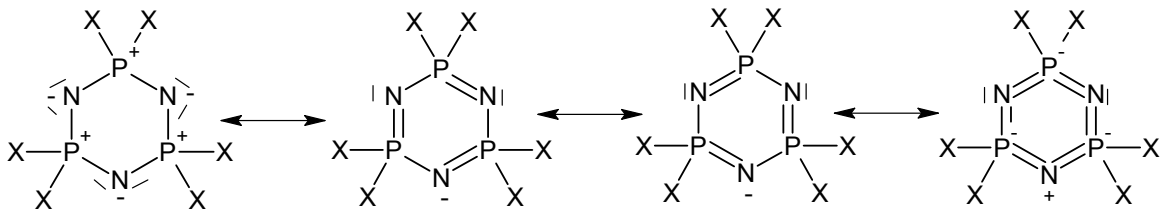
Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman H_2N-PH_4 fosfazan, çift olduğu zaman fosfazen $HN=PH_3$, üç olduğu durumda fosfazin $N\equiv PH_2$ olarak adlandırılmaktadır. Fosfazenler de monofosfazenler, siklofosfazenler ve polifosfazenler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

Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir [1-4]. Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane süstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Bu tür P-N yapısı daha büyük moleküllü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar trimer, tetramer veya daha az olmakla beraber daha büyük halkalı fosfazenler şeklindedir.

Süstitüent olarak halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkil amino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir.

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

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının detaylı olarak incelenmesi hala güncelliğini koruyan aktif bir araştırma konusudur. Konunun genel bir değerlendirmesini yapabilmek için rezonans yapılarının yazılması gerekir. Siklotrifosfazenin rezonans yapıları aşağıda verilmiştir.



π (π) bağları azot atomlarına doğru kuvvetlice polarize olurlar. Sonuçta fosfor atomlarındaki π -elektron yoğunluğu yok olur veya azalır. Azotlar π -elektronlarından birer tanesini fosforlara verirler. Burada fosfor alıcı, azot ise verici gibidir. Bu model fosfazen türevlerinin genel yapılarının basitleştirilmesine yardımcı olur. Trimerlerin her süstitüsüonu, $N_3P_3X_6$, genel olarak fosfor atomlarında yaklaşık düzgün dört yüzlü olacak şekilde fakat düzlemsel yapıda gerçekleşir. Fosfazenlerin yapısındaki fosfor-azot çift bağlarının hepsi eşit (158 pm) ve tek bağdan (177 pm) yaklaşık 20 pm daha kısadır. Genelde halkadaki bağların uzunluğu, süstitüentin elektronegatifliğinin artışına bağlı

olarak kısalır. En kısa bağlar, fosfor atomuna flor gibi son derece elektronegatif bir süstitüentın bağlanması durumunda görülür. En uzun bağlarında fosfor üzerinde dimetilamino gibi elektron verici gruplar olduğu zaman gözlenir[5]. Bu durum farklı şekillerde açıklanabilir. Elektronegatif ligantlar fosforun d orbitallerini çekerek π sisteminde orbital örtüşmesini arttırır. Böylece bağ kısalır. Diğer bir açıklama da şöyledir: elektronegatif element azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin fosforun dxy veya dx^2-y^2 orbitallerine doğru çekilmesine neden olur. Bağıın kısalması fosfazenlerde $d_{\pi}-p_{\pi}$ bağlanma düşüncesinin kuvvetli olduğunu göstermektedir[5]. Karışık süstitüentli fosfazen türevlerinde bağ uzunluğu değişimleri ve düzlemsellikten sapma gözlenir. Y'nin elektron verme özelliğinin (δ veya π elektronu) X'den daha büyük olduğu 2,2-N₃P₃X₄Y₂ bileşiğinde PY₂ merkezine komşu olan P-N bağı daha uzun, Y₂PNPX₂ grubunda bulunan diğer bağlar N₃P₃X₆'de bulunanlarla esas itibariyle eşdeğer olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü X = F ve Y = C₆H₅'nin bulunduğu bir örnekle açıklanabilir. Bu durumda sırasıyla P-N bağ uzunlukları 161.7, 153.9 ve 155.5 pm'dir.

Bu olay basitçe şu şekilde açıklanabilir; $\equiv$ PY₂ merkezi azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti yoğunluğu açısından, $\equiv$ PX₂ merkezinden daha az etkindir. Böylece Y₂PNPX₂ grubunda gözlenen bağ uzunluğu değişimleri ortaya çıkar.

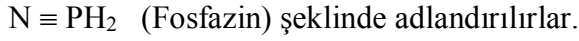
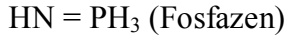
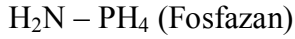
Elektronik yapı ile ilgili diğer önemli bir durum da süstitüsyon reaksiyonlarında gözlenen ve fosfor atomuna halka dışı süstitüsyonda π elektronu vericilerinin bulunmasıdır. Aminsiklofosfazenlerdeki halka dışı azot atomlarının halkadaki fosfor atomlarına π elektronu verme özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. İki yapısal kriter ekzosiklik π elektronu verilmesi üzerine kurulmaktadır. Azot atomlarının geometrik yapısı düzlem üçgendir ve halka dışı fosfor-azot bağ uzunlukları (yaklaşık olarak 161 pm) tek bağ uzunluklarından daha kısadır.

Fosfazen halkasının reaksiyonları, daha ziyade fosfor üzerindeki klor, flor gibi atomların uygun süstitüent ile yer değiştirmesine dayanmaktadır.

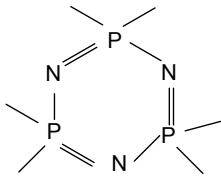
2.GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

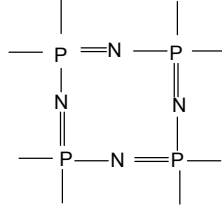
Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır.



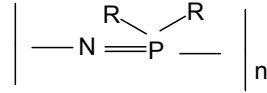
Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi önekler getirilir. Eğer halkalı bir sistem ise ayrıca siklo öneki de getirilir



Siklotrifosfazen



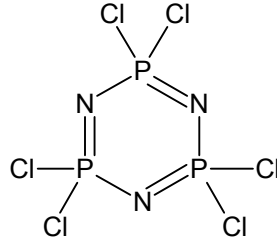
siklotetrafosfazen



polifosfazen

Yapıda sübsitüentlerin olması durumunda ilk olarak sübsitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra $-\text{N}=\text{P}-$ grubunun sayısını vermek üzere, di, tri, tetra, gibi öneki söylendikten sonra fosfazen terimi eklenir. Halkalılarda ise sübsitüentlerin isminden sonra siklo- öneki getirilir.

Halkalı bileşiklerde IUPAC isimlendirme sistemi de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistemde λ işareti kullanılır. İlk olarak bağlı bulunan sübsitüentler yerleriyle birlikte yazılır. Azot atomlarının (fosfor-azot çift bağı) konumları belirtildikten sonra λ işaretleri kullanılır. Fosforların yerleri bu işaretlerin önüne, fosforun kaç bağ yaptığı da bu işaretin sağ üst köşesine yazılır ve son olarak da halkanın kaçlı olduğunu belirtecek şekilde fosfazen kelimesi eklenir. Örnek olarak aşağıda bazı bileşikler verilmiştir.



2.2.4.4.6.6-hekzaklorosiklotrifosfazen

Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise geminal, farklı fosfor üzerinde ise non-geminal bileşiktir.

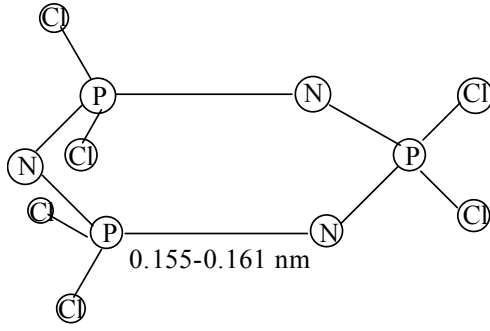
2.2. Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi

Fosfazenlerin ve Schiff bazlarının çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Polimerik olmayan halkalı ve lineer fosfazenler antikansorejen ajanlar, böcek öldürücü, pestisitler ve gübre gibi biyolojik olarak önemli maddeler; katalizör, boyalar ve crown eter için destek; yer değiştirme reaksiyonları için faz transfer katalizörü; fosfazen dendimerleri için çıkış maddesi; anyonik polimerizasyon için termal başlatıcılar; ışığa hassas maddeler gibi birçok kullanım alanı vardır[6]. Schiff bazlarının da fosfazenler gibi çok geniş kullanım alanı bulunmaktadır. En çok kullanıldığı yerler cytotoxic anticonvulsant, antiproliferative, anticancer ve antifungal aktivite gibi biyolojik alanlardır[7].

2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen

Üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı fosfazen bileşiği olan Hekzaklorosiklotrifosfazen'in elde edilişi, reaksiyonları ve reaksiyonları üzerine etki eden faktörler incelenmektedir.

Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X- ışını yapı incelemesi 1936` da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [8]. Trimerin yapısı  $(NPCl_2)_3$  Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943`de bir elektron difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [9].

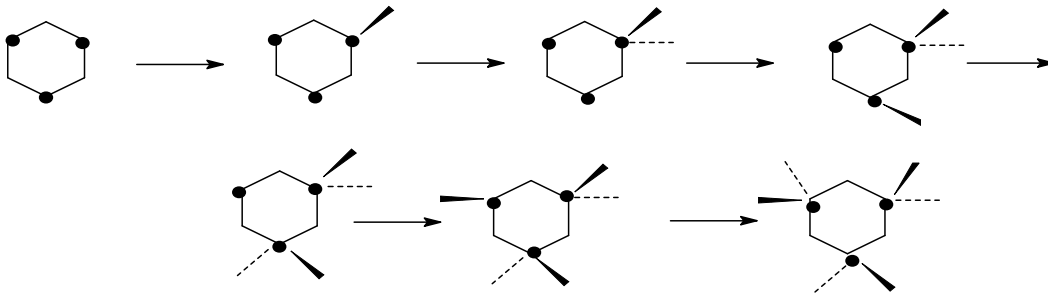


Şekil 2.1: Trimerin yapısı

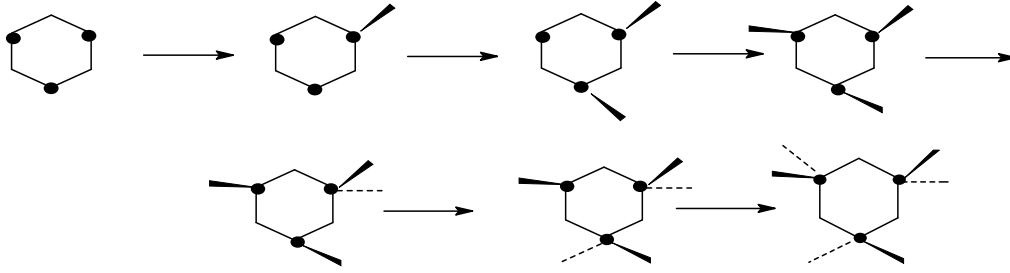
Trimerin X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1).

2.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'nin (Trimer) Stereokimyası

Trimerde klor atomlarının yer değişimini gösteren iki farklı tepkime mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci süstitüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme, Şekil 2.2) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme, Şekil 2.3) meydana gelmesine bağlıdır [10].



Şekil 2.2: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal yer değiştirme



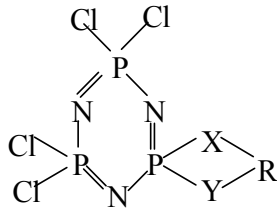
Şekil 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal olmayan yer değiştirme

Trimerin tepkime mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yer değiştirme yolu (Şekil 2.2) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yer değiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yer değiştirme meydana gelir. Fakat yer değiştiren grup klordan daha büyük ise yer değiştirme farklı fosfor atomunda (geminal olmayan) meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için geminal olmayan yer değiştirme tercih edilir.

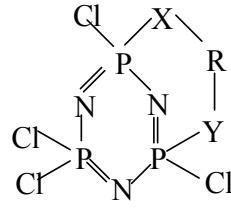
Eğer fosfordaki elektron yoğunluğu yer değiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şekil 2.4) verirler.

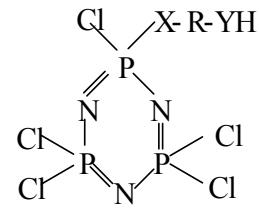
- a) Spiro:** İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır.
- b) Ansa:** İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.
- c) Açık zincir yapısı:** Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır.
- d) Köprülü:** İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar.



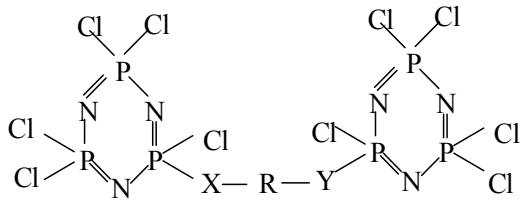
Spiro



Ansa



Açık zincir yapısı

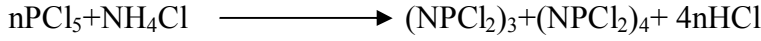


Köprülü

Şekil 2.4: Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler

2.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'nin Elde Edilişi

Fosforpentaklorür ile amonyumklorür arasında meydana gelen reaksiyon sonucu hekzaklorosiklotrifosfazen oluşmaktadır. Beyaz renkli, kararlı ve kristal yapıda bir bileşiktir. Reaksiyon şöyle gösterilebilir.[11]

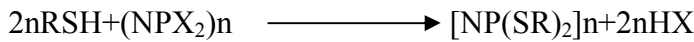
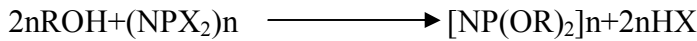


Reaksiyon klorobenzen veya tetrakloreten gibi halojenli bir çözücüde gerçekleştirilir.

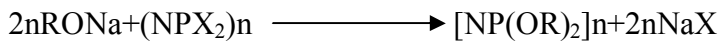
2.3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları

Fosfazenlerin en önemli reaksiyonlarından biri alkollerle olan reaksiyonlarıdır. Alkoller ile olan reaksiyonu ariloksi grupları ve tiyoller ile olan reaksiyonlarla benzerlik gösterdiği için, bu üç reaksiyon birlikte incelenmiştir[12] .

Alkoksi, ariloksi ve merkaptanların halofosfazenler ile reaksiyonu sonucu organosüstitüe fosfazenler oluşmaktadır. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



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

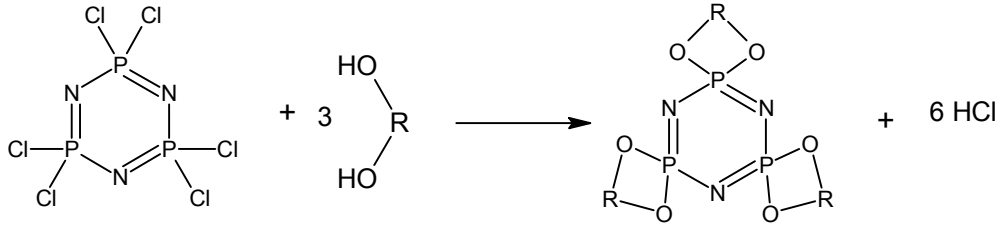


Serbest alkol, fenol veya tiyol kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri ortamdan uzaklaştırmak için trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz reaksiyon ortamına ilave edilir. Burada X; flor, klor veya brom olabilir. Halofosfazenlerin polimerizasyon derecesini gösteren n sayısı için herhangi bir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

Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları organofosfazenlerin sentezinde kullanılan en kolay yöntemlerden birisidir. Kararlı ürünler elde edilir. Literatürde sıkça rastlanılan bu ürünler kolaylıkla karakterize edilebilir. Bu tür bileşiklerin, özellikle alkoksifosfazenlerin termal ve hidrolitik kararlılıklarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren bazı alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle bu ürünlerin değişik türevleri ve polimerleri üzerine çalışmalar ve araştırmalar devam etmektedir.

Değişik alkoksi, ariloksi, alkiltiyo ve ariltiyo fosfazenler sentezlenmiştir. Örneğin fosfazen ünitesine şu alkoksi grupları bağlanmıştır; $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{PHCH}_2\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{O}-$ [13].

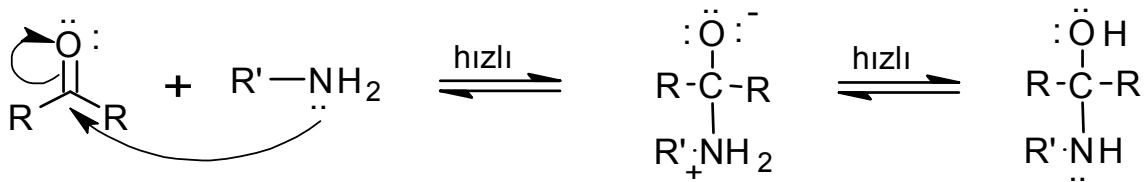
Yine süstitüent olarak C₆H₅O-, m-MeC₆H₄O-, p-MeC₆H₄O-, m-CF₃C₆H₄O-, m-FC₆H₄O-, m-ClC₆H₄O-, p-ClC₆H₄O-, m-CF₃OC₆H₄O-, o, m ve p-NO₂C₆H₄O-, p-BrC₆H₄O- ve p-MeOC₆H₄O- kullanılmıştır. Aşağıda verilen reaksiyonda bir fosfor atomuna iki oksijen bağlanmaktadır. Tiyoller de benzer reaksiyonu vermektedir.

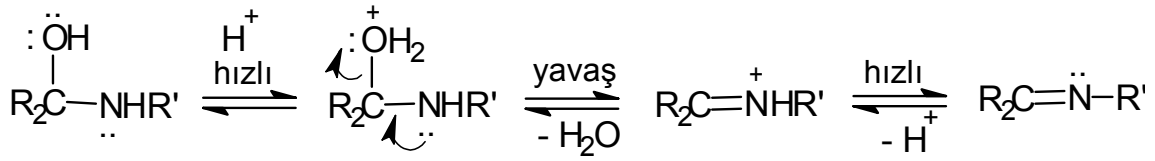


Klasik uygulamada ilk önce alkol'ün metalik sodyum ile veya sodyum hidrür ile alkolatı oluşturulmakta daha sonra bu alkolat fosfazen ile etkileştirilmektedir. Bu yöntem ile özellikle de metalik sodyum ile alkolat alınırken birçok yan ürün oluşmakta, dolayısıyla verim de düşük çıkmaktadır. Bunun yerine özellikle de fenol türevleri ile reaksiyonlarda direkt potasyum karbonat veya sezyum karbonat kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sentezlenen ürünler için kolon kromatografisi gibi ek bir saflaştırma işlemine gerek kalmamaktadır. Ayrıca ürünler yüksek verimle elde edilmektedir. Reaksiyon süresi de oldukça kısalmaktadır. Son zamanlarda bu yöntemle fosfazen türevlerinin sentezine literatürde sıkça rastlanmaktadır [14-25].

2.3.4 . Schiff Bazı Oluşum Reaksiyonu

NH₃ ile tepkimelerden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan süstitüe iminler (schiff bazı) meydana gelir. Aromatik aldehitlerle(benzaldehit gibi) aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, ancak diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.



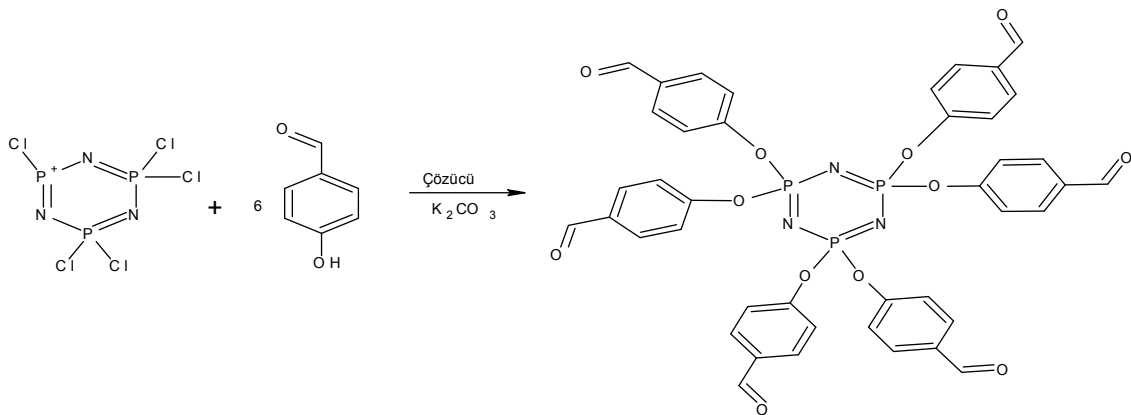


İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. Şayet çözelti çok asidik ise amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizininde hız belirleyen basamak haline gelir. İkinci basamakta ise asit derişimin artması ikinci basamağın hızını artırır. -OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken, -H₂O⁺ zayıf bir baz ve kolay ayrılan bir grup olup, H₂O şeklinde kolayca ayrılabilir. Bu işlem için en uygun pH 4-5 aralığıdır[26].

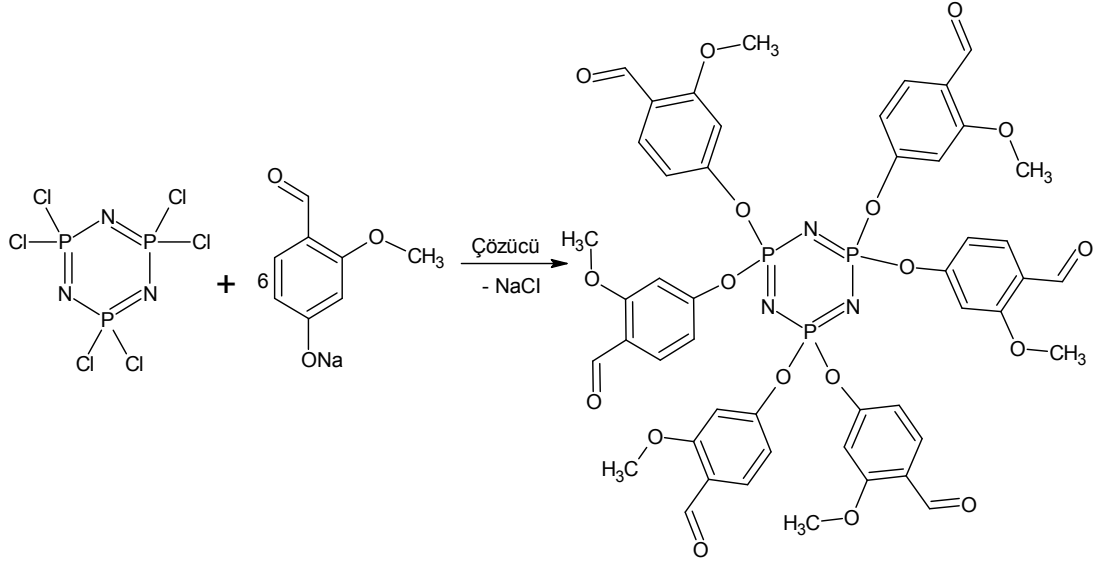
2.3.5.Karbonil ve İmin Grupları Taşıyan Siklotrifosfazen Türevleri

Karbonil, imin, oksim, siyanür, hidroksil gibi kromofor grup taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar bulunmaktadır [27–29]. Karbonil taşıyan fenoksi heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarından sentezlenmiştir.

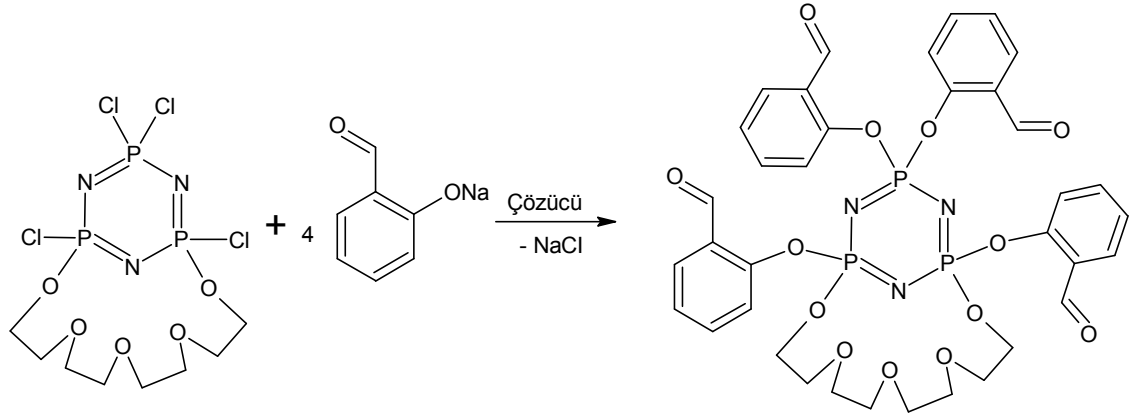
En fazla çalışma *p*-hidroksibenzaldehit ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu üzerine yapılmıştır (Şekil 2.1)[30]. Benzer reaksiyonlar da mümkündür (Şekil 2.2–2.3). Karbonil gruplarının indirgenme, yükseltgenme ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda yeni birçok fosfazen türevi sentezlenebilir.



Şekil 2.5: Halofosfazenlerin *p*-hidroksibenzaldehit ile bazik ortamdaki reaksiyonu

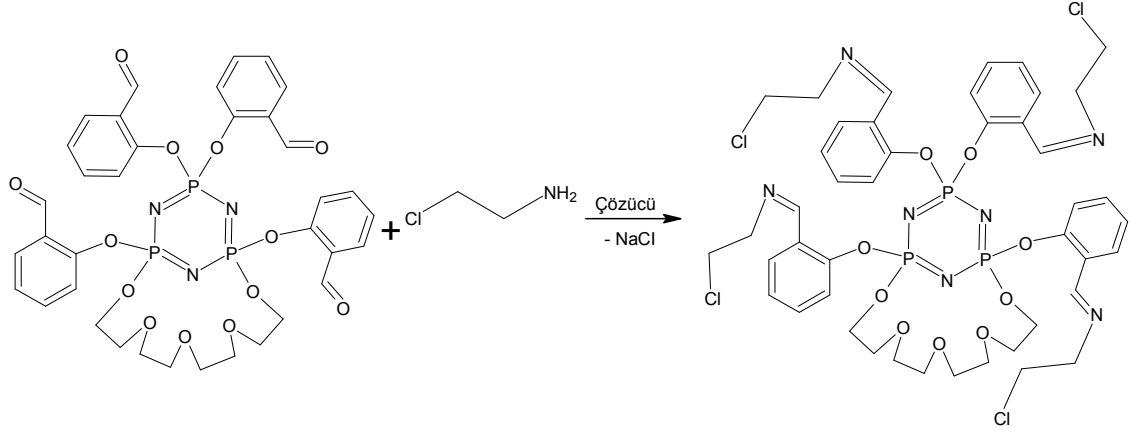


Şekil 2.6: Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu



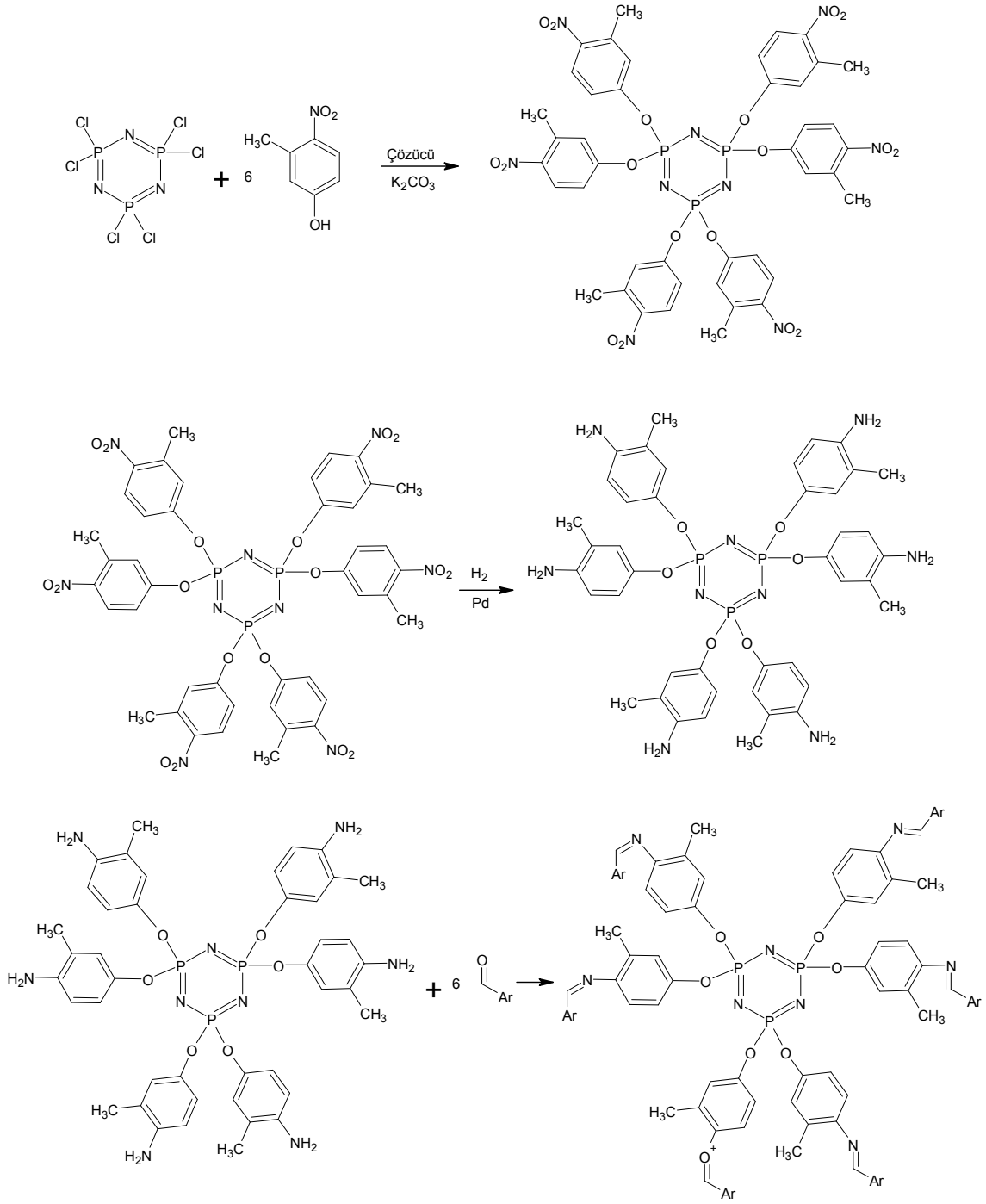
Şekil 2.7: Halofosfazenlerin salisilaldehit ile reaksiyonu

İmin (Schiff bazı) grubu taşıyan organofosfazenler literatürde üç şekilde sentezlenmiştir. Birincisi, karbonil taşıyan fenoksifosfazenlerin primer aminle reaksiyonundan (Şekil 2.10). Bu yöntemle 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetrasiklotrifosfazenin salisilaldehit ile reaksiyonundan 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetra(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen sentezlenmiş daha sonra 2-kloretilaminin reaksiyonundan Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen elde edilmiştir[31]. Diğer bir çalışmada hekza(4-formilfenoksi)siklotrifosfazenin *o*-hidroksianilin ve *p*-hidroksianilin ile reaksiyonundan tam süstitüe schiff bazı taşıyan fosfazen sentezlenmiştir [32–33].



Şekil 2.8: Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

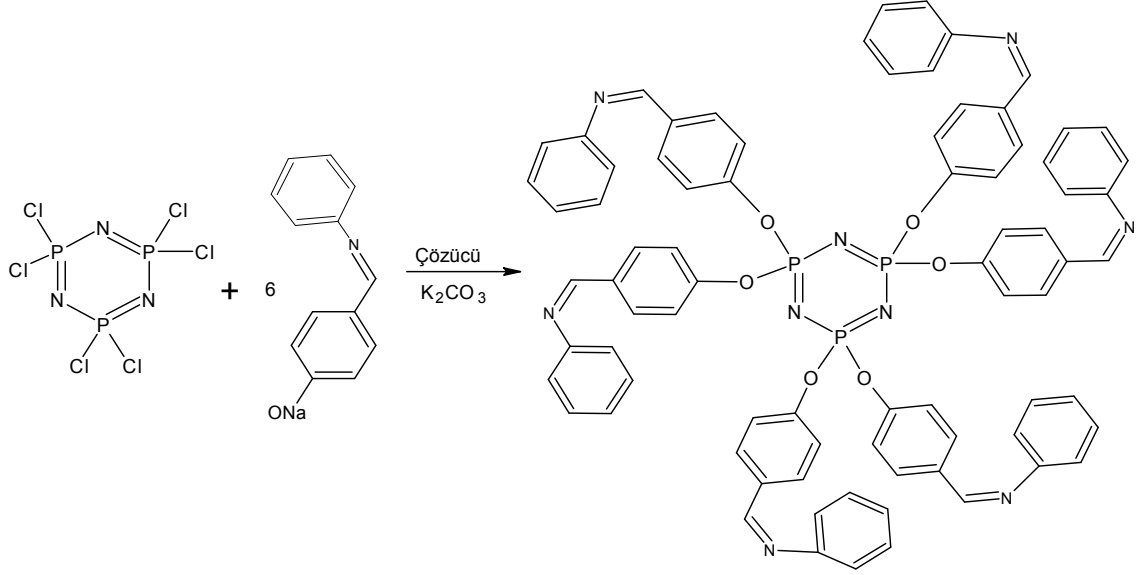
İkincisi, nitro grubu taşıyan fenoksifosfazenlerdeki nitro grubunun amine indirgenmesi sonucu oluşan amino fenoksi fosfazenlerin aldehitlerle reaksiyonundan (Şekil 2.5). Hekzaklorosiklotrifosfazen'nin 4-nitro-3-metilfenolün reaksiyonundan elde edilen hekza(4-nitro-3-metilfenoksi)siklotrifosfazendeki nitro grubunun amine dönüştürülmesinden sonra piridilaldehit, pirolilaldehit, salisilaldehit, tienilaldehit ve *p*-metoksibenzaldehitlerle reaksiyonlarından tam süstitüe Schiff bazı taşıyan fosfazenler elde edilmiştir [34].



Şekil 2.9: Nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

Üçüncüsü, hidroksil grubu taşıyan Schiff bazlarının halofosfazenlerle reaksiyonundan (Şekil 2.6). 4-hidroksianilin veya 4-hidroksibenzaldehitin aminlerle oluşturulan hidroksi

grubu taşıyan Schiff bazlarının heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarından Schiff bazı taşıyan fosfazenler türetilmiştir [35].



Şekil 2.10: Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşikleriyle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitrilicchloride trimer), 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit, 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-aminobenzamit, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzoikası, 5-amino-1,3,4-tiyazol-2-tiyol, 4-aminoasetofenon Aldrich firmasından, potasyum karbonat THF, n-hekzan, kloroform Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2 Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler

Reaksiyon balonları, mezür, dönerli buharlaştırıcı, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, geri soğutucu, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi kullanılmıştır.

3.3 Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda Elementel analiz için CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı, IR ölçümleri için ATİ Unicam Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR ölçümleri için Bruker DPX-300 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak DMSO-d ve CDCl_3 -d kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları İnönü Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

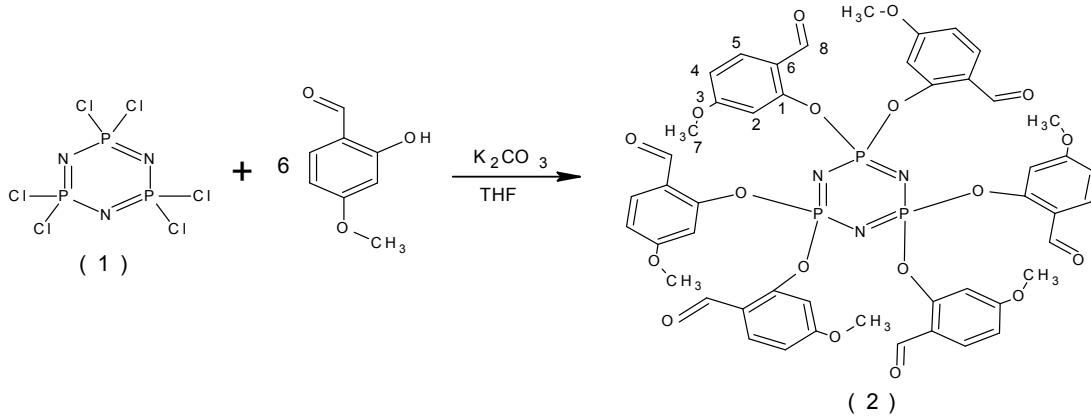
3.4 Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Satın alınan kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

3.5 Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

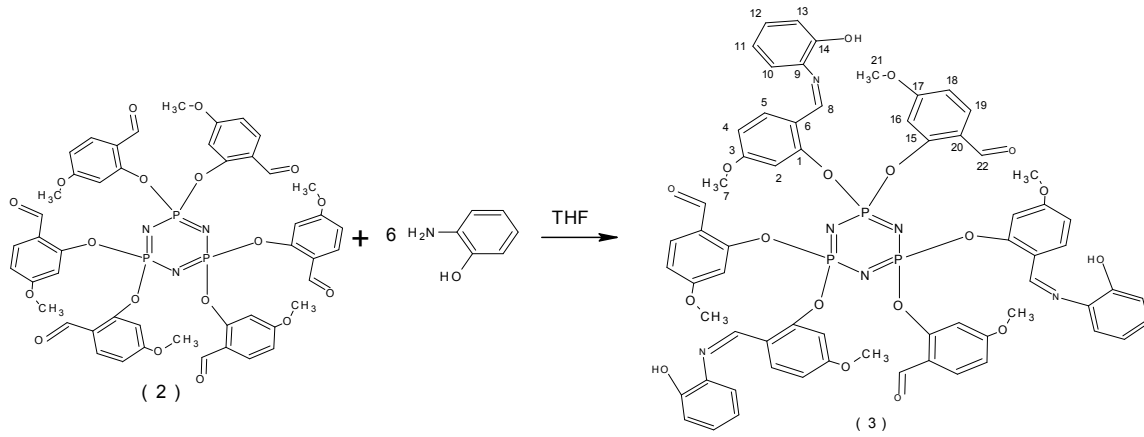
3.5.1 Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) Sentezi

Nemi uzaklaştırılmış argonla dolu havasız ortam reaksiyon balonuna 100 ml THF çözücüsündeki heksaklorosiklotrifosfazen (1) (2 g, 5.75 mmol) ve K₂CO₃ karışımında, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (5.26, 5.75 mmol) 24 saat boyunca oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Bu süre sonunda karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra diklormetanda çözülüp, CH₂Cl₂/n-hekzan(5:1) çözücü karışımında saflaştırıldı. Elde edilen beyaz katı hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) bileşiği süzülüp kurutuldu (5.2 g, %87).



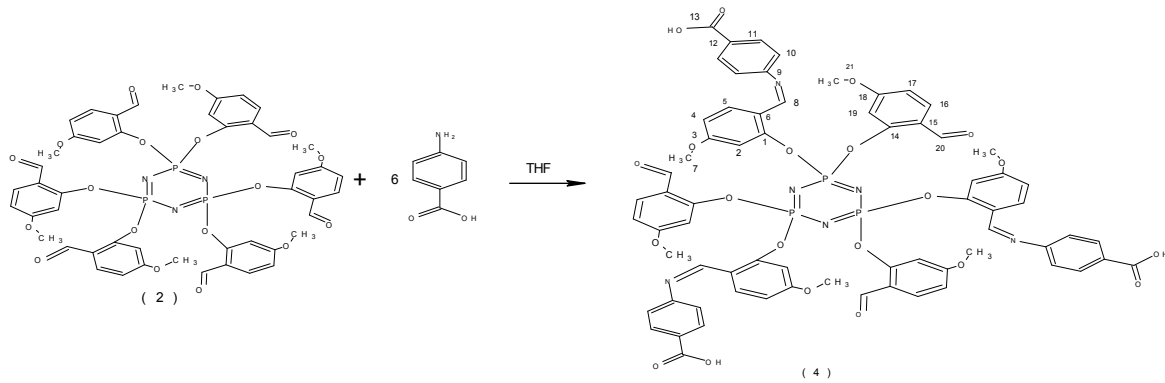
3.5.2 2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(3) Sentezi

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-aminofenol (0.19 g, 1.74 mmol)'ün 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra koyu sarı katı madde (3) elde edildi (0.30 g, 76%).



3.5.3. 2,4,6-tris[2-(4-aminobenzoikasıit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(4) Sentezi

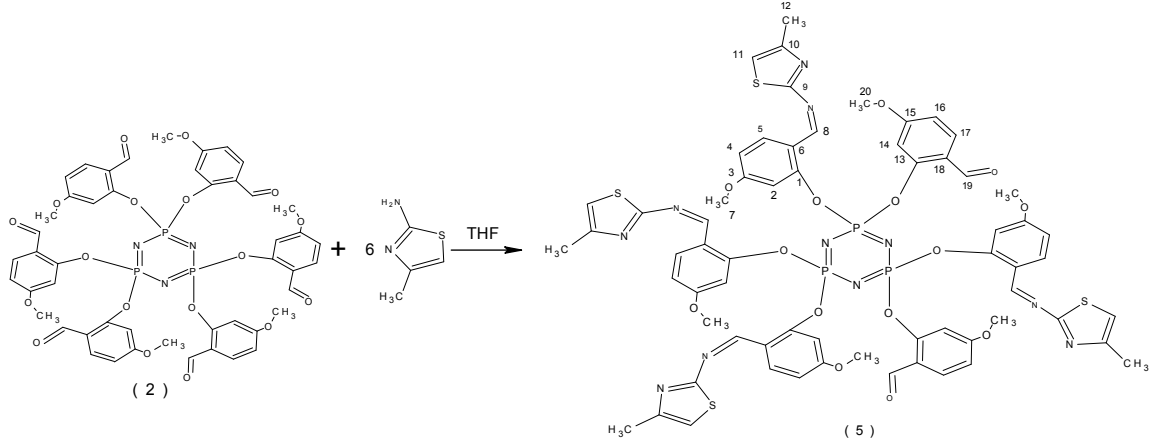
Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminobenzoikasıit (0.24 g, 1.75 mmol)'ın 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözölüp n-hekzanda çöktürölerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (**4**) elde edildi (0.27 g, 68%).



3.5.4. 2,4-bis[2-(2-imino-5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(5) Sentezi

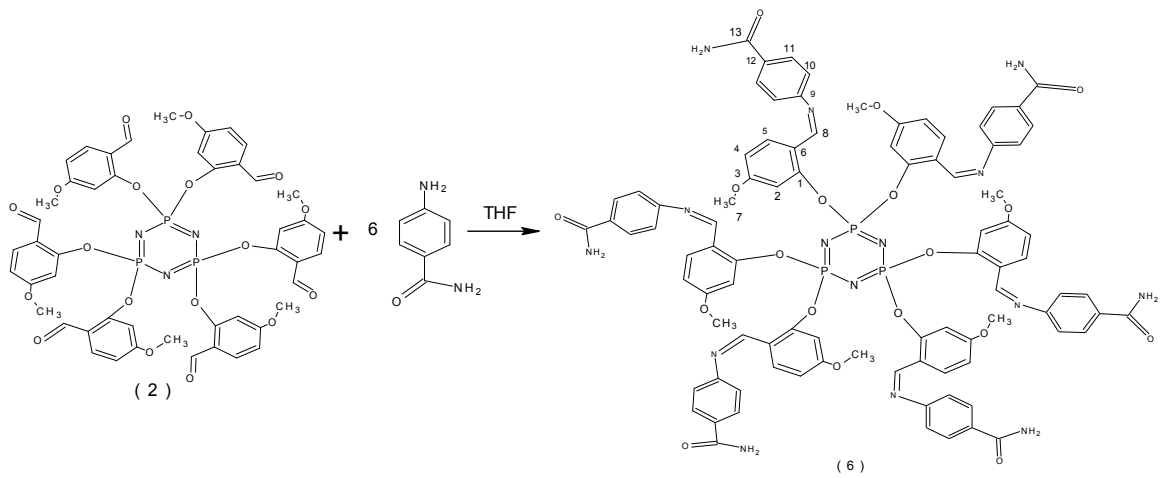
Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-amino-5-metiltiazol (0.20 g, 1.75 mmol)'ün 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü

dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde **(5)** elde edildi (0.27 g, 65%).



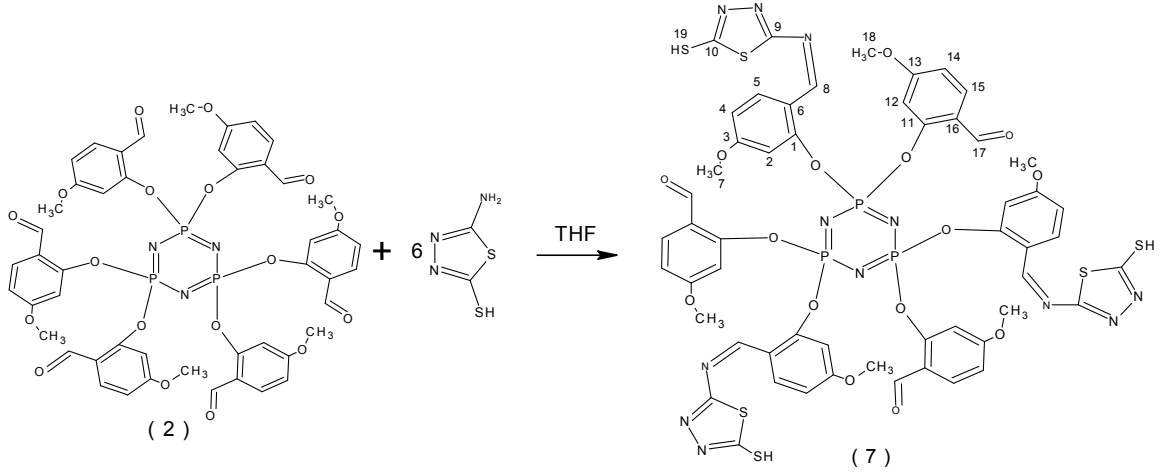
5.3.5. Hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(6) Sentezi

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen **(2)** (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminobenzamit (0.26 g, 1.75 mmol)'in 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık sarı katı madde **(6)** elde edildi (0.35 g, 69%).



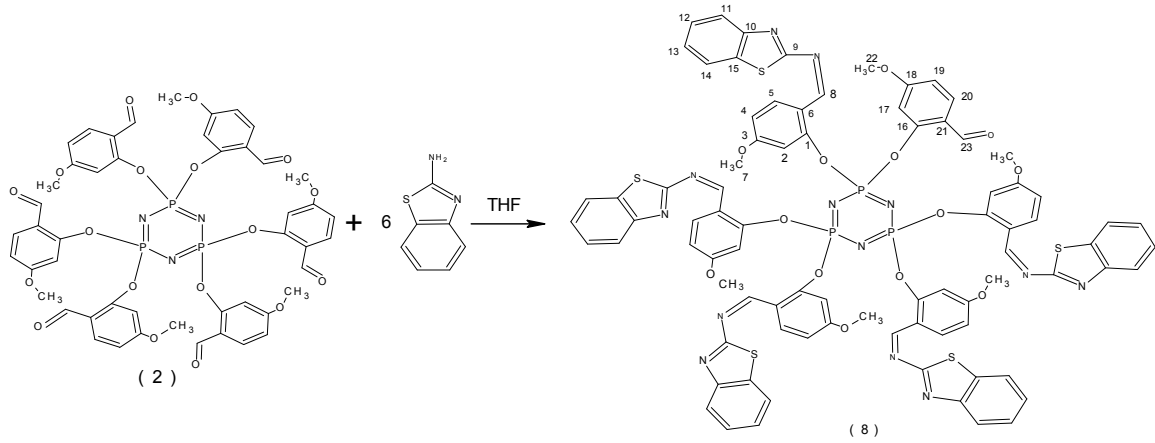
5.3.6. 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(7) Sentezi

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol (0.24 g, 1.75 mmol)'ün 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözölüp n-hekzanda çöktürölerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (**7**) elde edildi (0.24 g, 61%).



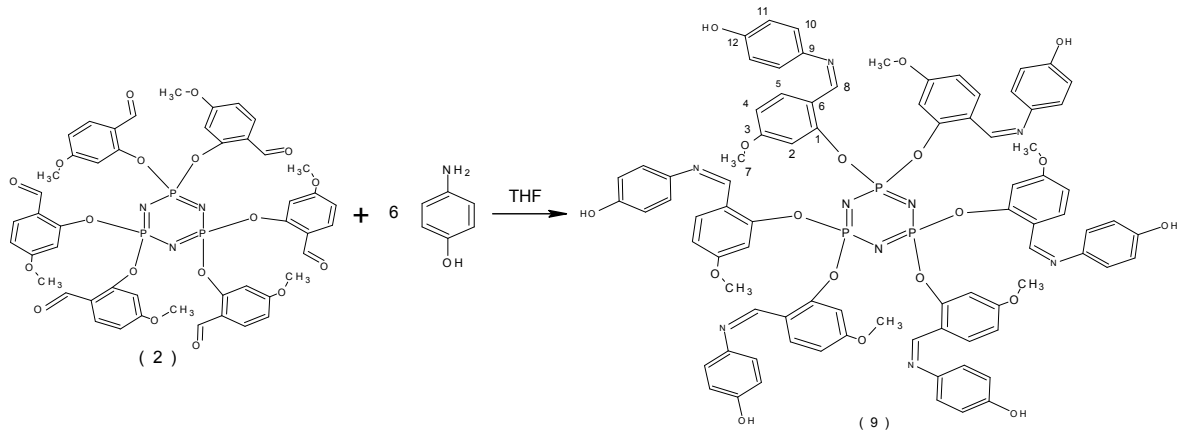
3.5.7. 2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(8) Sentezi

Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-aminobenzotiazol (0.26 g, 1.75 mmol)'ün 50 ml THF'deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözölüp n-hekzanda çöktürölerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (**8**) elde edildi (0.30 g, 62%).



3.5.8. Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(9) Sentezi

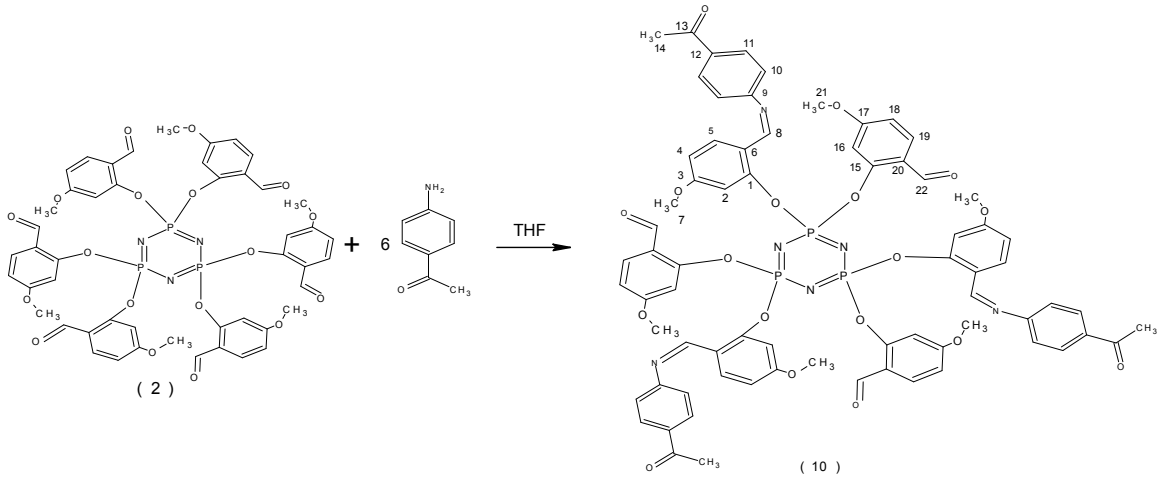
Hekza(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminofenol (0.19 g, 1.75 mmol)’ün 50 ml THF’deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra kahverengi katı madde(9) elde edildi (0.35 g, 76%).



3.5.9. 2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(10) Sentezi

Hekza(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) (0.3 g, 0.29 mmol) ve 4-aminoasetofenon (0.23 g, 1.75 mmol)’un 50 ml THF’deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda

çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık sarı katı madde **(10)** elde edildi (0.23 g, 58%).



3.5.10. Hekza(2-(2-imino-4-klorofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(11) Sentezi

Hekza(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(**2**) ((0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-amino-4-klorofenol (0.25 g, 1.75 mmol)’ün 50 ml THF’deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra koyu sarı katı madde elde edildi. Ancak yapılan analiz değerlendirmeleri sonucu Schiff bazının oluşmadığı anlaşıldı.

3.5.11. Hekza(2-(2-iminobenzimidazol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(12) Sentezi

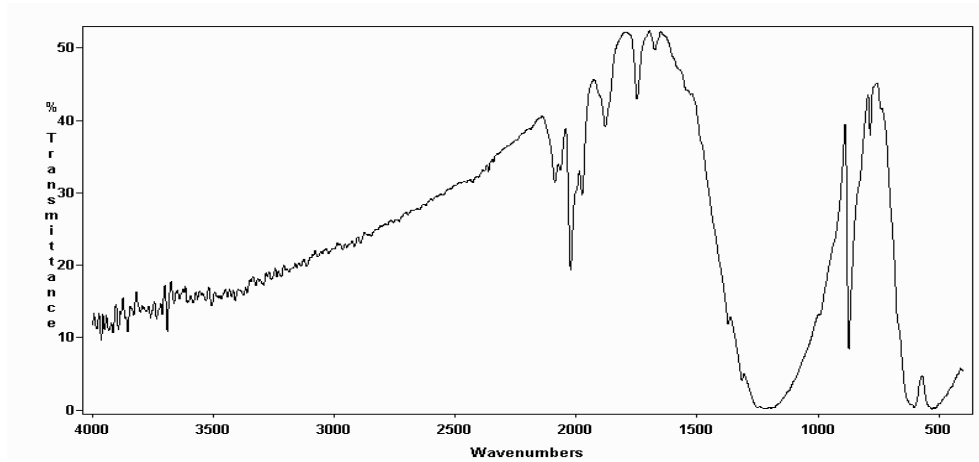
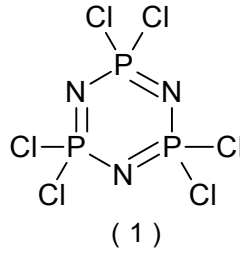
Hekza(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(**2**) ((0.3 g, 0.29 mmol) ve 2-aminobenzimidazol (0.20 g, 1.75 mmol) 50 ml THF’deki karışımına 2 damla asetik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra koyu sarı katı madde elde edildi. Ancak yapılan analiz değerlendirmeleri sonucu Schiff bazının oluşmadığı anlaşıldı.

Tablo.3–1: Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

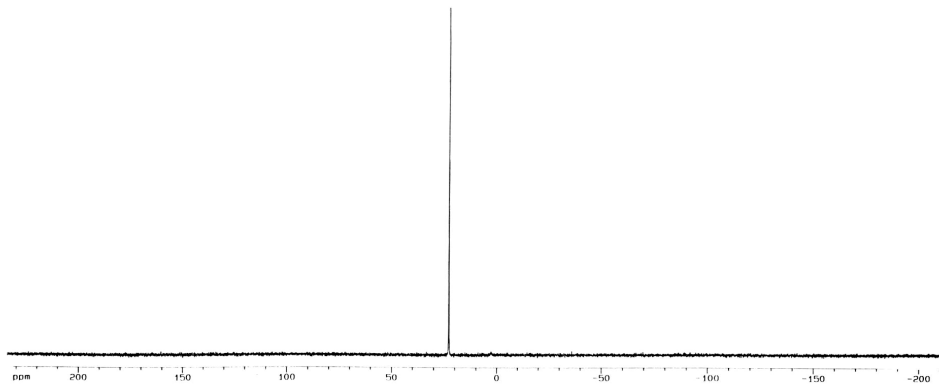
Bil.No:	Bileşiğin IUPAC Sistemine Göre İsmi
1	2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen
2	Hekza(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
3	2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
4	2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoikasit)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
5	2,4-bis[2-(2-imino–5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
6	Hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
7	2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
8	2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
9	Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen
10	2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil–5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Piyasadan hazır olarak satın alınan Hekzaklorosiklotrifosfazen (1) bileşiğinin IR ve ^{31}P NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4 1: 1 Bileşiği'nin IR Spektrumu



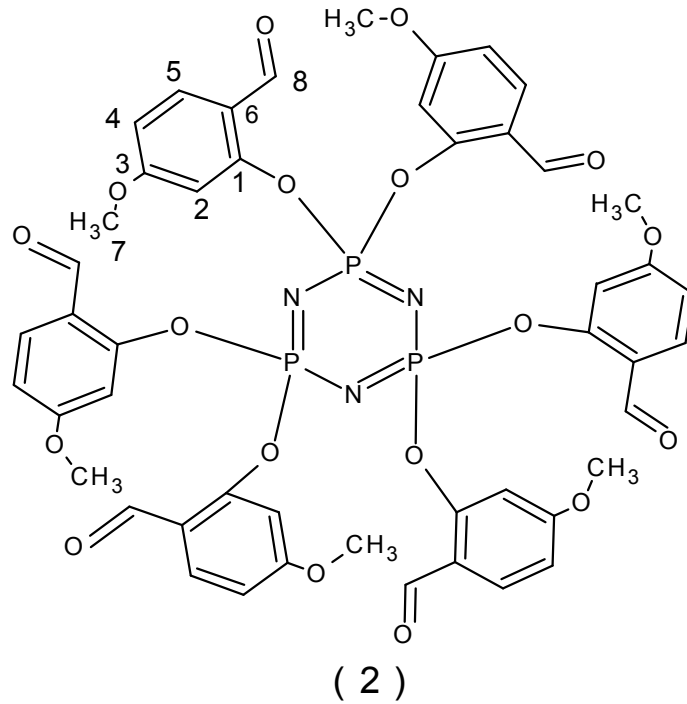
Şekil-4.2: 1 Bileşiği'nin ^{31}P -NMR Spektrumu

1 Bileşiğinin IR spektrumunda asimetrik P=N-P gerilme titreşimine ait pik 1218 cm^{-1} 'de, simetrik P-N-P gerilme piki 867 cm^{-1} 'de ve P-Cl gerilme piki de 526 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 21.12 ppm'de bir singlet vardır. Bu da fosfazen iskeletindeki eşdeğer haldeki fosforlara aittir.

4.1. Hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(2) Karakterizasyonu

2 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.3–4.6'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–1: 2 Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3093: C-H(Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2939: C-H (Alifatik)	9.80 (s): H ⁸	186.65: C ⁸	P: 7.37
1688: C=O	7.65 (d): H ⁵	165.26: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik) C: 55.33/55.34 H: 4.08 /4.06 N: 4.42 / 4.03
1604,1574: C=C	6.91(d): H ⁴	152.97: C ¹	
1233: P=N	6.78(s): H ²	131.08: C ⁵	
984: P-O-C	3.69(s): H ⁷	120.91: C ⁴	
889, 845: C-H	3.42: DMSO	112.72: C ⁶	
		106.69: C ²	
		56.27: C ⁷	

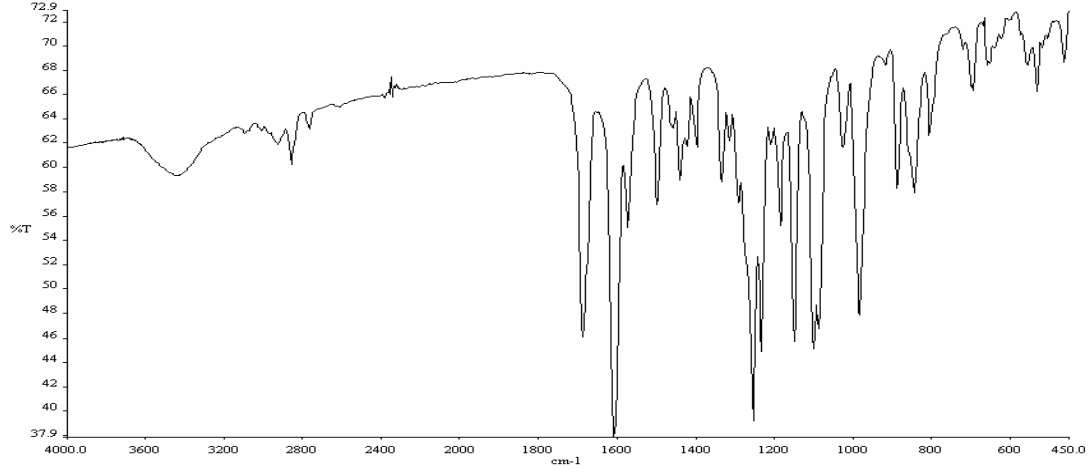
2 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3093 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2939 cm⁻¹'de, C=O titreşimine ait pik 1688 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1574 cm⁻¹ ve 1604 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1233 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 845 cm⁻¹ ve 889 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 9.80 ppm'deki singlet pik aldehit protonuna(H⁸), 7.65 ppm'deki dublet H⁵'e, 6.91 ppm'deki dublet H⁴, 6.78 ppm'deki singlet H²'e ve 3.69 ppm'deki singlet metoksi grubundaki protonlara H⁷, 3.42 ppm'deki pik DMSO'un suyuna, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya ait piktir.

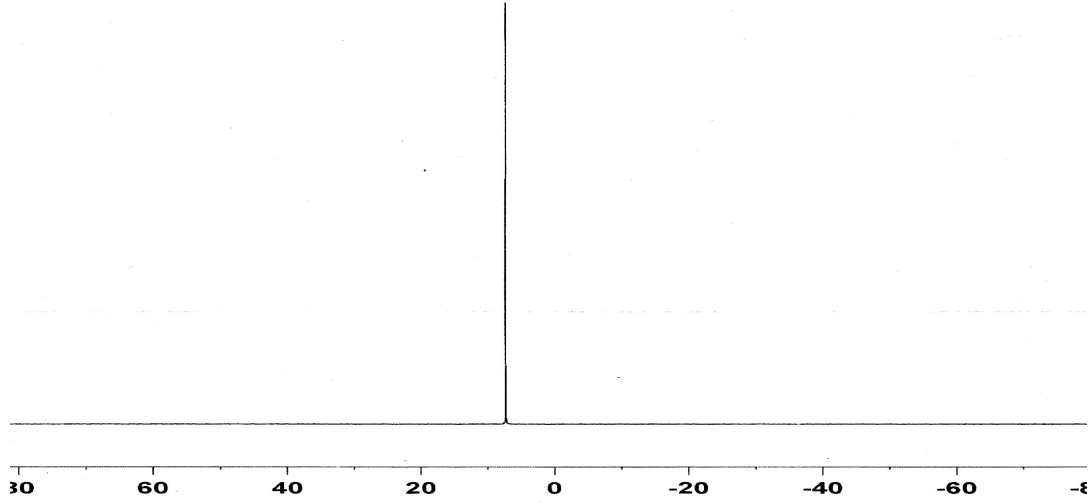
¹³C-NMR spektrumunda 186.65 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C⁸), 165.26 ppm'deki pik C³'e, 152.97 ppm'deki pik C¹'e, 131.08 ppm'deki pik C⁵'e, 120.91 ppm'deki pik C⁴'e, 112.72 ppm'deki pik C⁶'a, 106.69 ppm'deki pik C²'e ve 56.27 ppm'deki pik metoksi karbonuna (C⁷) aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir.

³¹P NMR spektrumunda 7.37 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.4). ³¹P NMR spektrumunda tek pik görülmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu,

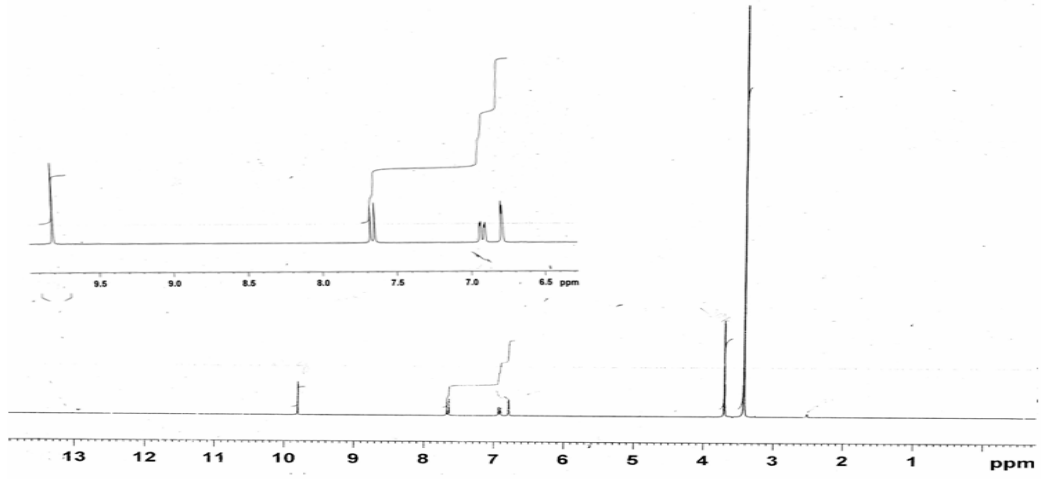
elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında heksaklorosiklotrifosfazenin tam süstitüe olduğunu gösterir.



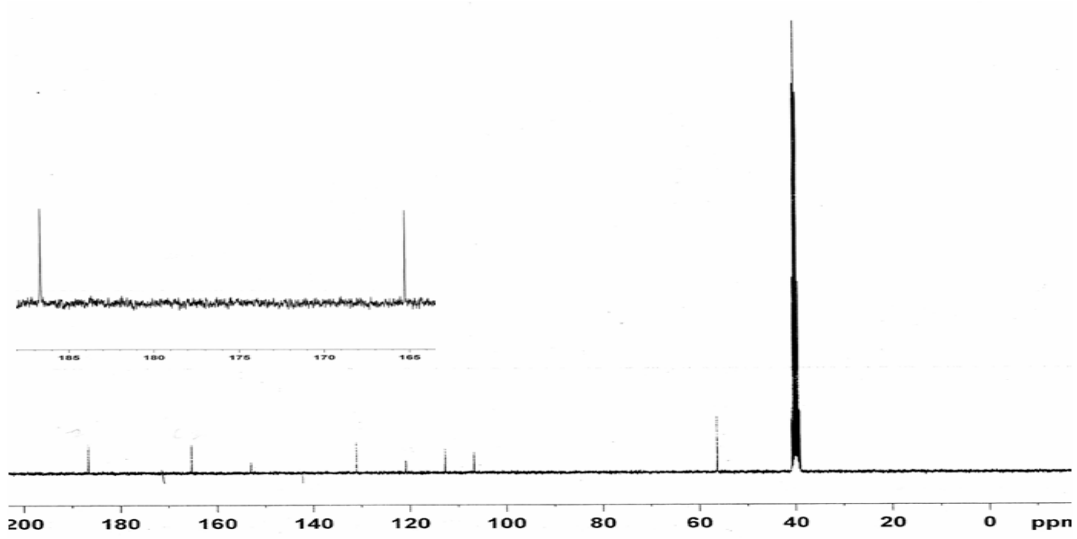
Şekil 4.3: 2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.4: 2 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



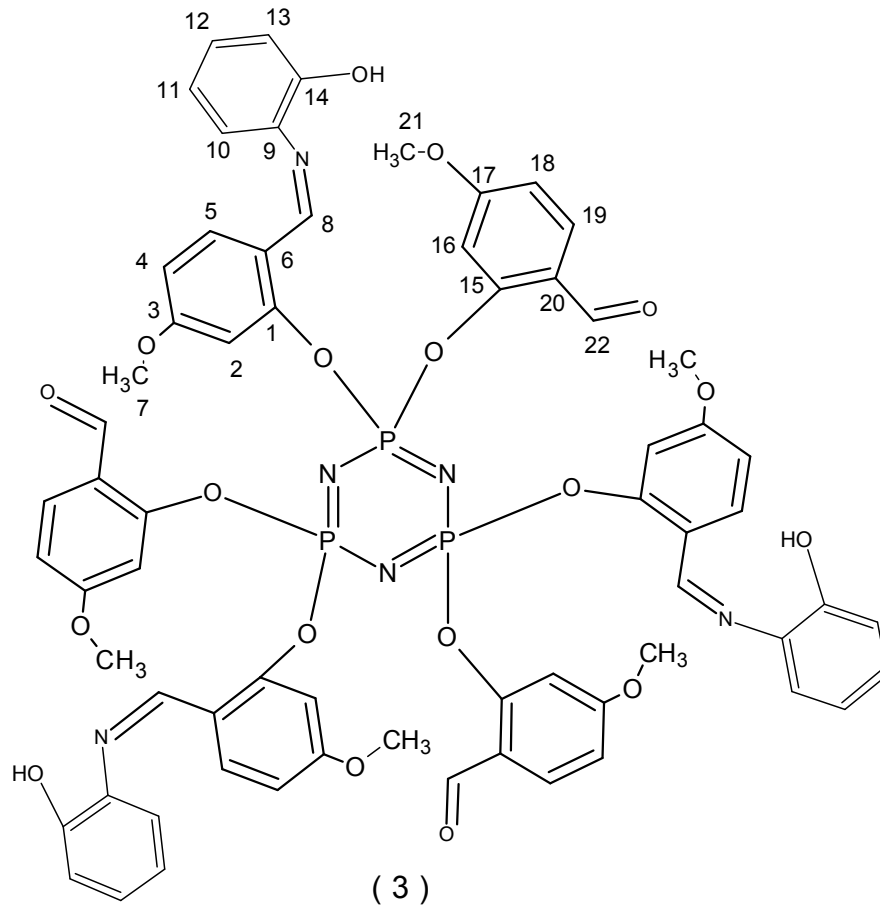
Şekil 4.5: 2 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.6: 2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.2. 2,4,6-tris[2-(2-iminofenol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(3) Karakterizasyonu

3 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.7–4.10'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-2'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–2: 3 Bileşiği’nin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3407: O-H	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
3060: C-H(Ar)	9.79 (s): H ²²	186.41: C ²²	P: 7.28
2926, 2987: C-H (Alifatik)	9.28 (s): H ¹⁴	165.17: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1681: C=O	8.46 (s): H ⁸	163.00: C ⁸	
1612: HC=N	7.60–6.36 (m): H ¹⁹ , H ¹⁸ , H ¹⁶ , H ¹³ , H ¹² , H ¹¹ , H ¹⁰ , H ⁴ , H ²	153.20: C ¹⁴	C: 57.01/56.28
1595, 1568, 1506: C=C		151.16: C ¹	
1227: P=N	3.54: H ⁷ , H ²¹	150.50: C ¹⁵	H: 4.05 /4.98
984: P-O-C	3.40: DMSO	139.46: C ⁹	
891, 854: C-H		131.00: C ⁵	N: 6.59 / 6.54
		130.63: C ¹⁹	
		126.36: C ¹¹	
		123.33: C ¹³	
		120.95: C ⁴	
		120.41: C ¹⁸	
		118.50: C ¹⁰	
		117.52: C ¹²	
		106.59: C ¹²	
		106.00: C ¹⁶	
		56.05: C ⁷	
		55.88: C ²¹	

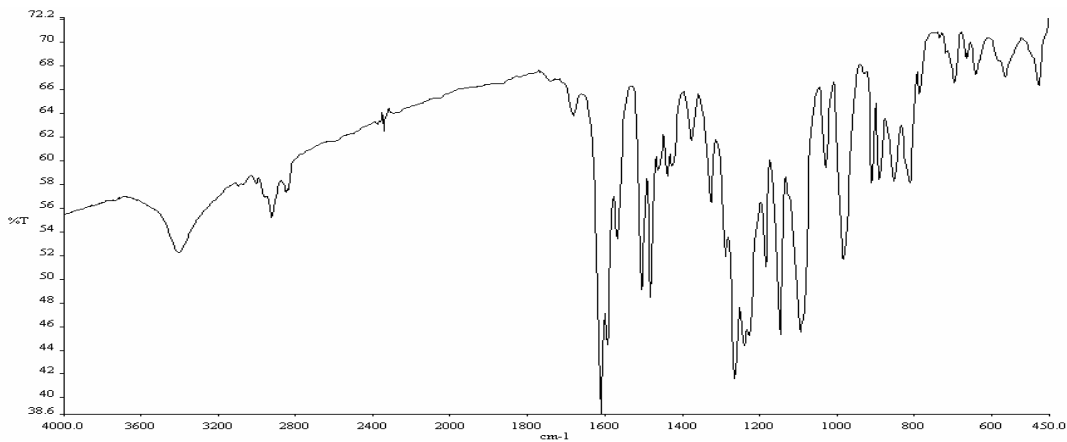
3 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halkaya bağlı O-H’a ait pik 3407 cm⁻¹’de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 cm⁻¹’de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2926 cm⁻¹ ve 2987 cm⁻¹’de, karbonil (C=O) piki 1681 cm⁻¹’de, C=N piki 1612 cm⁻¹’de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1595 cm⁻¹, 1568 cm⁻¹ ve 1506 cm⁻¹’de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimine ait pik 1227 cm⁻¹’de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 984 cm⁻¹, de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 854 cm⁻¹ ve 891 cm⁻¹’de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 9.79 ppm’deki singlet aldehit protonuna (H²²), 9.28 ppm’deki singlet O-H protonuna (H¹⁴), 8.46 ppm’deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.60–

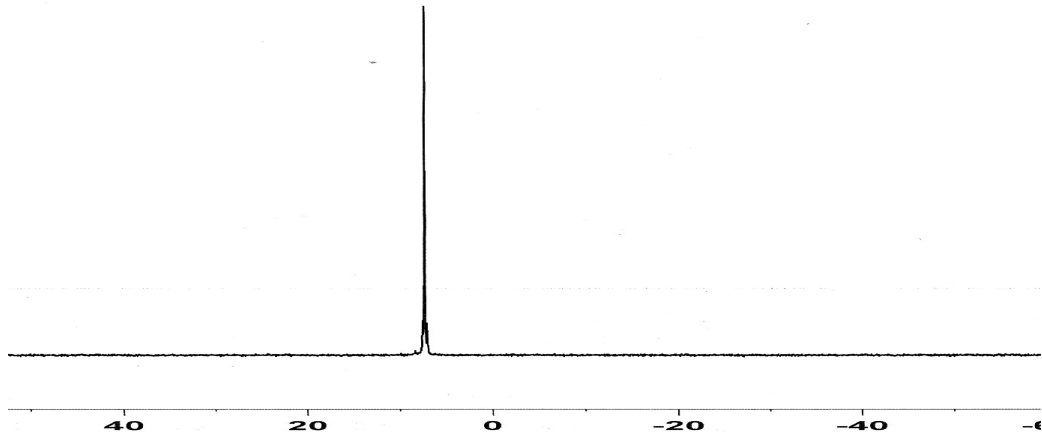
6.36 ppm aralığındaki pikler ise sırasıyla H¹⁹, H¹⁸, H¹⁶, H¹³, H¹², H¹¹, H¹⁰, H⁴ ve H² aromatik halka protonlarına, 3.46 ppm'deki singlet metil protonuna (H⁷), 3.42 ppm'deki pik DMSO'un suyuna, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya ait piktir. 1 ppm ile 2 ppm arasında çıkan pikler tam olarak uzaklaştırılamayan madde içindeki çözücünden kaynaklanmaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda 186.41 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C²²), 165.17 ppm'deki pik C³'e, 163.00 ppm'deki pik imin karbonuna (C⁸), 153.20 ppm'deki pik C¹⁴'e, 151.16 ppm'deki pik C¹'e, 150.50 ppm'deki pik C¹⁵'e, 139.46 ppm'deki pik C⁹'a, 131.00 ppm'deki pik C⁵'e, 130.63 ppm'deki pik C¹⁹'a, 126.36 ppm'deki pik C¹¹'e, 123.33 ppm'deki pik C¹³'e, 120.95 ppm'deki pik C⁴'e, 120.41 ppm'deki pik C¹⁸'e, 118.50 ppm'deki pik C¹⁰'a, 117.52 ppm'deki pik C¹²'e, 106.59 ppm'deki pik C²'e, 106.00 ppm'deki pik C¹⁶'e, 56.05 ppm'deki pik metil karbonuna (C⁷) ve 55.88 ppm'deki pik metil karbonuna (C²¹) aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. 186.41 ppm'de C=O karbonuna ait ve 163.00 ppm'de imin karbonuna ait pik gözlenmesi yapının tam süstitüe olmadığını göstermektedir. 143.33 ppm, 138.78 ppm 115.66-112.68 ppm aralığındaki pikler reaksiyona girmeyen amin safsızlığından kaynaklanmaktadır.

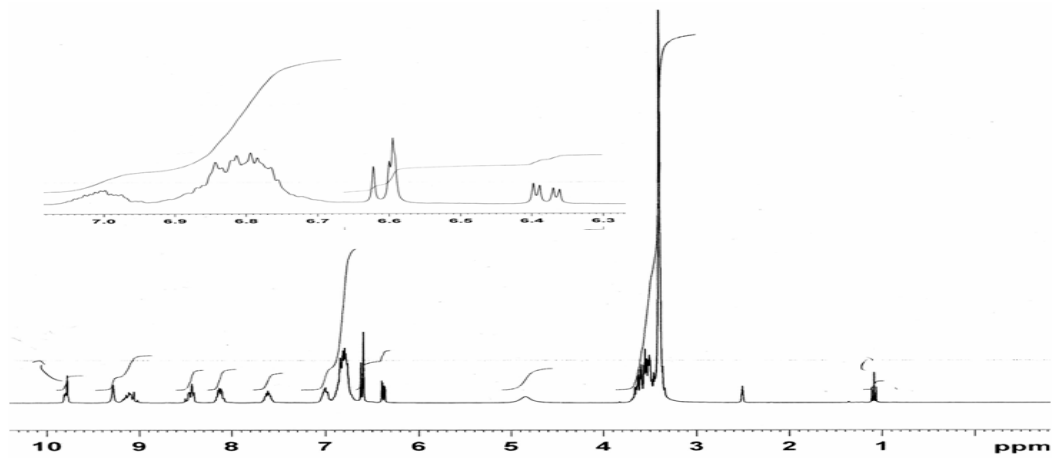
³¹P NMR spektrumunda 7.28 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.8). ³¹P NMR spektrumunda tek pik görülmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu bu da bağlanmanın nongeminal yapıda gerçekleştiğini gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içersindedir.



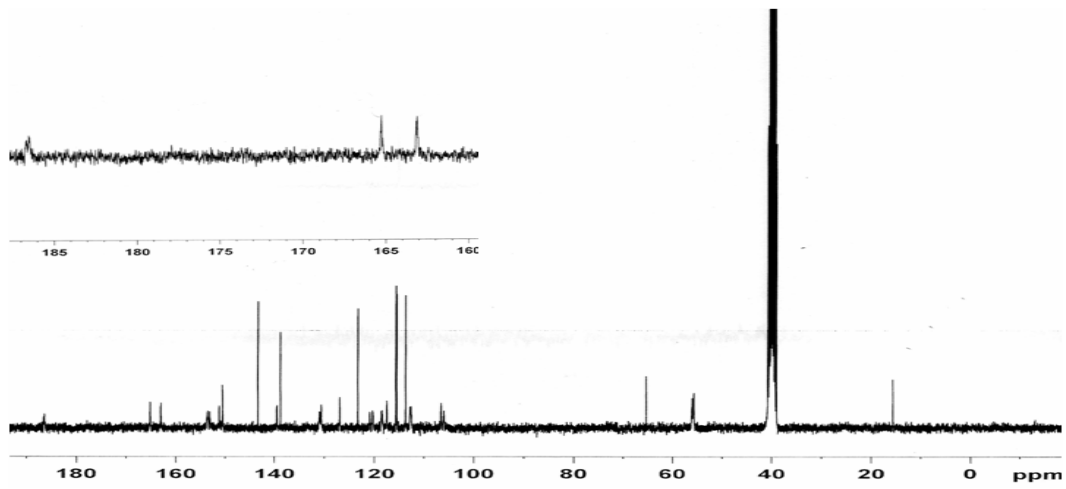
Şekil 4.7: 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.8: 3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



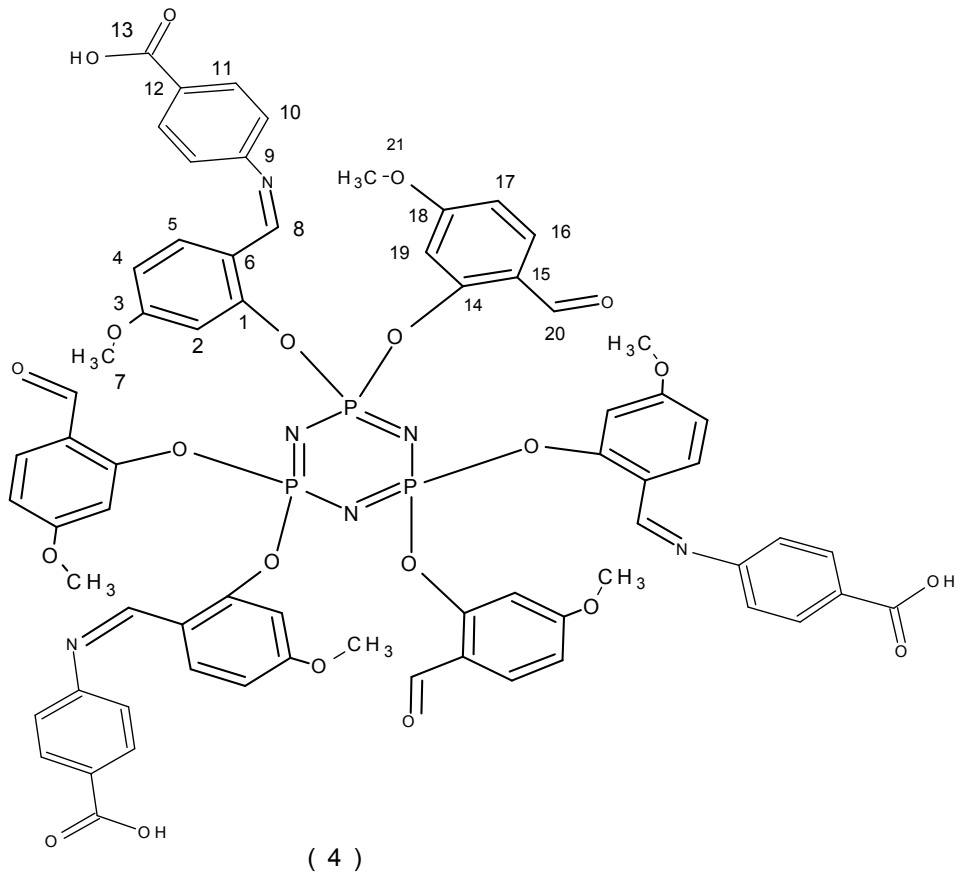
Şekil 4.9: 3 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.10: 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.3. 2,4,6-tris[2-(4-iminobenzoikası)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(4) Karakterizasyonu

4 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.11–4.14'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-3'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–3: 4 Bileşiği’nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
2950: O-H	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
3065: C-H(Ar)	12.30 (s): H ¹³	186.64: C ²⁰	P: 7.36
2856, 2972: C-H (Alifatik)	9.77 (s): H ²⁰	167.98: C ¹³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1684: C=O	8.30 (s): H ⁸	167.40: C ³	
1608: HC=N	7.97–6.53(m): H ¹⁶ , H ¹⁷ , H ¹⁹ , H ¹¹ , H ¹⁰ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	165.25: C ¹⁸	C: 59.81 / 59.96 H: 4.21 / 4.08 N: 6.74 / 6.08
1591, 1572, 1506: C=C		163.32: C ⁸	
1236: P=N	3.93 (s): H ⁷ , H ²¹	153.66: C ⁹	
981: P-O-C	3.53: DMSO	153.61: C ¹	
844, 881: C-H		153.01: C ¹⁴	
		131.69: C ¹¹	
		131.09: C ⁵	
		130.91: C ¹⁶	
		128.24: C ¹⁰	
		120.94: C ⁴	
		113.33: C ⁶	
		112.69: C ¹²	
		106.73: C ²	
		106.65: C ¹⁹	
		56.24: C ⁷	
		56.05: C ²¹	

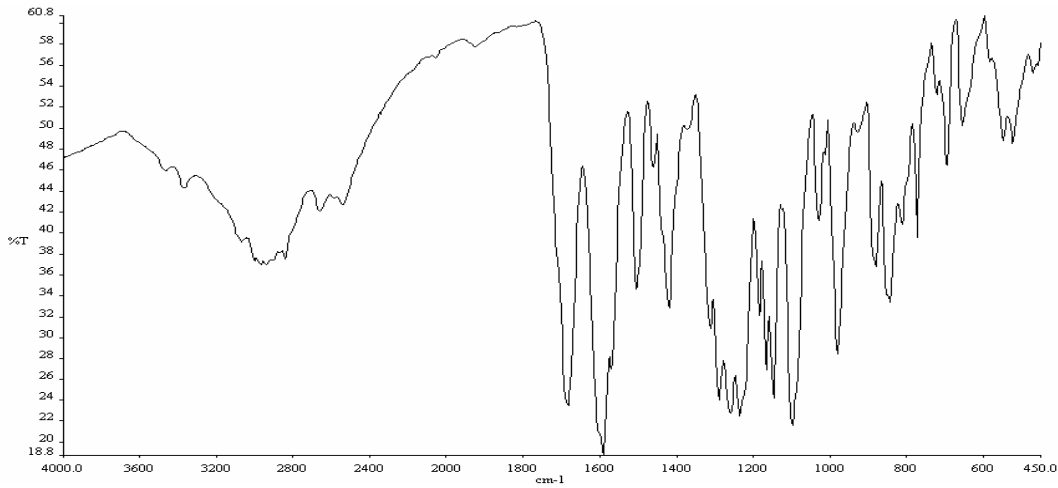
4 Bileşiğinin IR spektrumunda asit O-H’a ait pik 2950 cm⁻¹’de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹’de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2856 cm⁻¹ ve 2972 cm⁻¹’de, karbonil (C=O) piki 1684 cm⁻¹’de, 1608 cm⁻¹’de C=N piki oluşmuş, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 cm⁻¹, 1572 cm⁻¹ ve 1591 cm⁻¹’de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1236 cm⁻¹’de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 984 cm⁻¹’de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 844 cm⁻¹ ve 881 cm⁻¹’de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 12.30 ppm’deki singlet asit protonuna (H¹³), 9.77 ppm’deki singlet aldehit protonuna (H²⁰), 8.30 ppm’deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.97–6.53

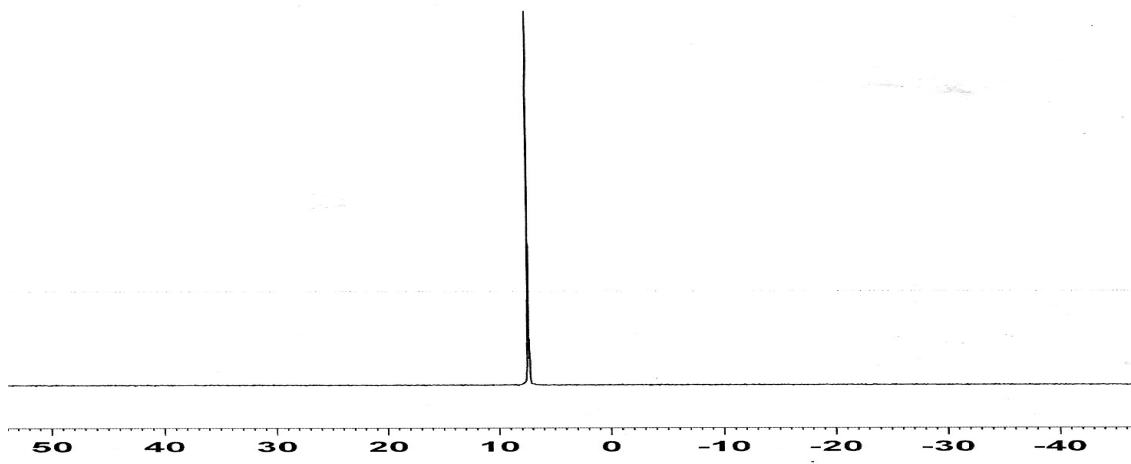
aralığındaki multipler ise sırasıyla H¹⁶, H¹⁷, H¹⁹, H¹¹, H¹⁰, H⁵, H⁴ ve H² aromatik halka protonlarına, 3.93 ppm'deki singletler H⁷ ve H²¹ protonlarına, 3.53 ppm'deki pik DMSO'un suya, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya aittir. 2 ppm ile 3 ppm arasında çıkan pikler tam olarak uzaklaştırılamayan madde içindeki çözücülerden kaynaklanmaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda 186.64 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C²⁰), 167.98 ppm'deki pik asit karbonuna (C¹³), 167.40 ppm'deki pik C³'e, 165.25 ppm'deki pik C¹⁸'e, 163.32 ppm'deki pik imin karbonuna (C⁸), 153.66 ppm'deki pik C⁹'a, 153.61 ppm'deki pik C¹'e, 153.01 ppm'deki pik C¹⁴'e, 131.69 ppm'deki pik C¹¹'e, 131.09 ppm'deki pik C⁵'e, 130.91 ppm'deki pik C¹⁶'a, 128.24 ppm'deki pik C¹⁰'a, 120.94 ppm'deki pik C⁴'e, 113.33 ppm'deki pik C⁶'a, 112.69 ppm'deki pik C¹²'e, 106.73 ppm'deki pik C²'e, 106.65 ppm'deki pik C¹⁹'a, 56.24 ppm'deki ve 56.05 ppm'deki pikler metoksi gruplarının metil karbonlarına (C⁷, C²¹) aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda 186.64 ppm'de C=O karbonuna ve 163.32 ppm'de C=N karbonuna ait pikler bulunması yapının tamamen sübstitüe olmadığını göstermektedir.

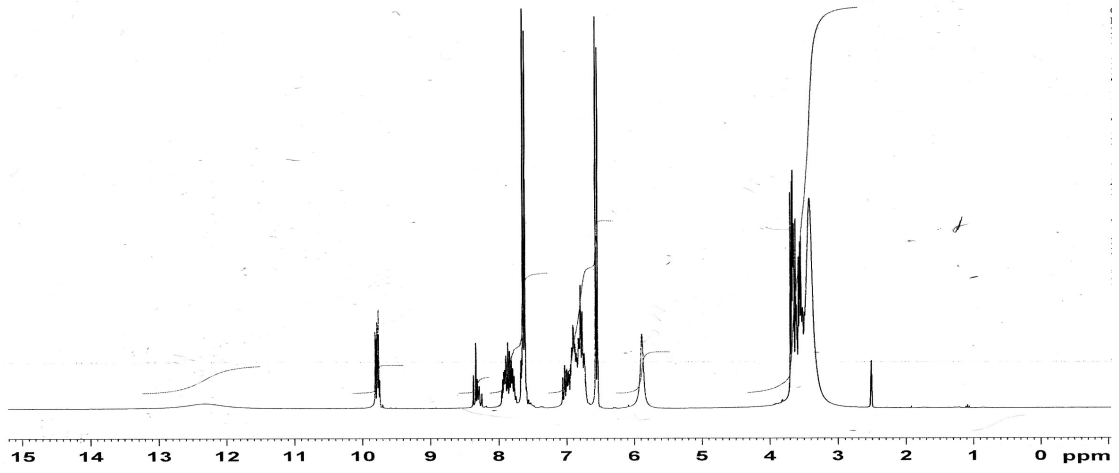
³¹P NMR spektrumunda tek pik 7.36 ppm'de gözlenmektedir (Şekil 4.12). ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu bu da bağlanmanın nongeminal yapıda gerçekleştiğini gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içindedir.



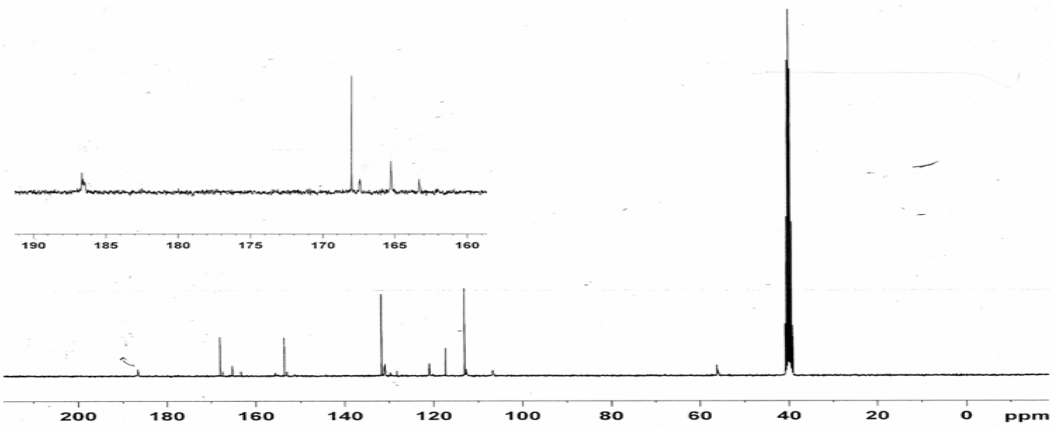
Şekil 4.11: 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.12: 4 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



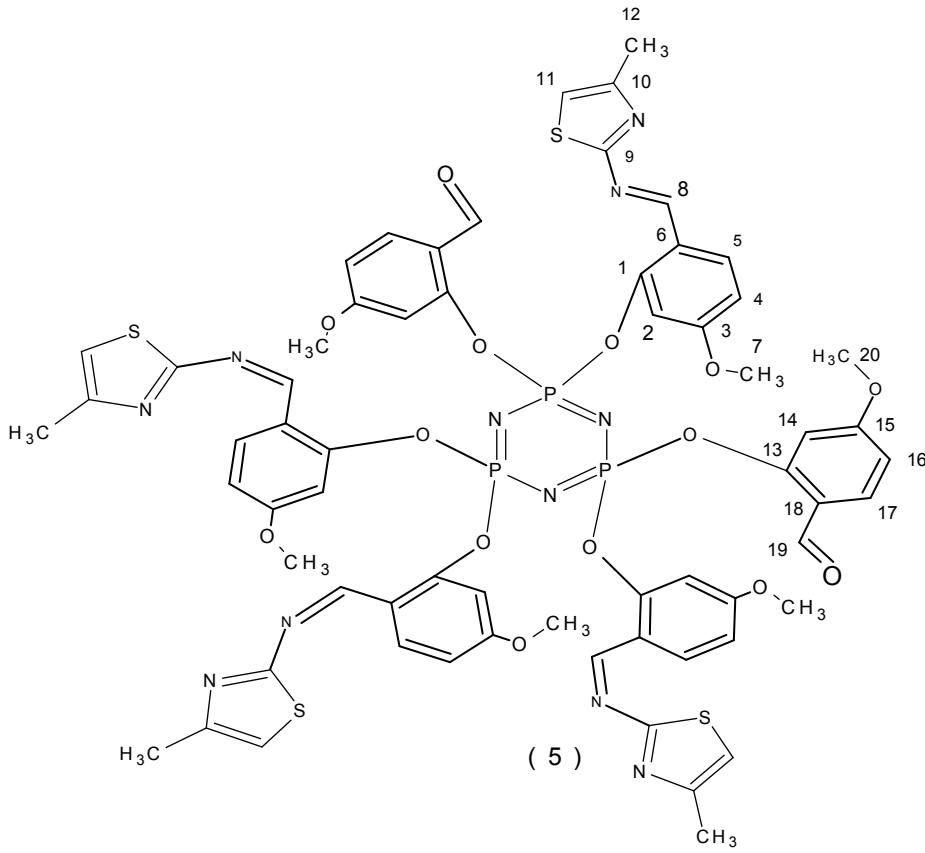
Şekil 4.13: 4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.14: 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.4. 2,4-bis[2-(2-imino-5-metiltiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6,6-tetra(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(5) Karakterizasyonu

5 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.15–4.18'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-4'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–4: 5 Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

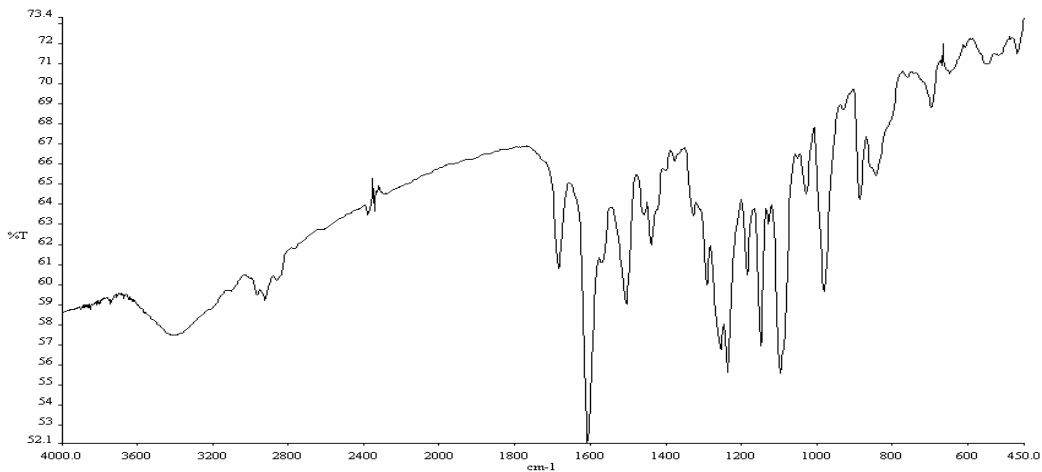
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3060: C-H(Ar)	9.80 (s): H ¹⁹	186.64: C ¹⁹	P _A : 7.37
2972, 2917: C-H (Alifatik)	8.65 (s): H ⁸	168.47: C ³	
1684: C=O	7.18–6.49 (m): H ¹⁷ , H ¹⁶ , H ¹⁴ , H ¹¹ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	165.25: C ¹⁵	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1607: C=N	3.53 (s): H ⁷ , H ²⁰	164.04: C ⁸	
1577, 1506: C=C,	2.02 (s): H ¹²	150.19: C ¹	C: 52.23 / 53.89
1236: P=N	3.53: DMSO	147.72: C ¹⁰	
981: P-O-C		130.88: C ⁵	H: 4.11 / 4.10
888, 840: C-H		120.87: C ⁴	
		116.11: C ¹⁶	N: 10.41 / 10.80
		112.63: C ⁶	
		106.26: C ²	S: 9.45 / 8.99
		100.88: C ¹¹	
		56.17: C ⁷	
		17.50: C ¹²	

5 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2972 cm⁻¹ ve 2917 cm⁻¹'de, karbonil (C=O) piki 1684 cm⁻¹'de, C=N piki 1607 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 cm⁻¹ ve 1577 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1236 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 981 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 840 cm⁻¹ ve 888 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

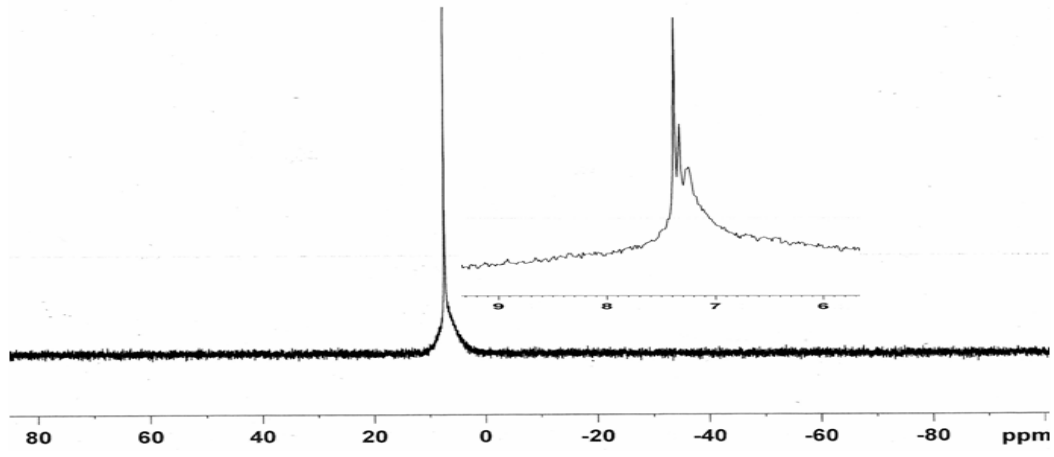
¹H-NMR spektrumunda 9.80 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H¹⁹), 8.65 ppm'deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.18 – 6.49 aralığındaki pikler ise sırasıyla H¹⁷, H¹⁶, H¹⁴, H¹¹, H⁵, H⁴ ve H² aromatik halka protonlarına, 3.53 ppm'deki singlet H⁷ ve H²⁰ protonlarına, 3.53 ppm'deki pik DMSO'un suyuna, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya aittir. 1 ppm ile 2 ppm arasında çıkan pikler tam olarak uzaklaştırılamayan madde içindeki çözücünden kaynaklanmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda 186.64 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C^{19}), 168.47 ppm'deki pik C^3 'e, 165.25 ppm'deki pik C^{15} 'e, 164.04 ppm'deki pik imin karbonuna (C^8), 150.19 ppm'deki pik C^1 'e, 147.72 ppm'deki pik C^{10} 'a, 130.88 ppm'deki pik C^5 'e, 120.87 ppm'deki pik C^4 'e, 116.11 ppm'deki pik C^{16} 'a, 112.63 ppm'deki pik C^6 'a, 106.26 ppm'deki pik C^2 'e, 100.88 ppm'deki pik C^{11} 'e, 56.17 ppm'deki pik metoksi grubundaki metil karbonuna (C^7) ve 17.50 ppm'deki pik tiyazoldeki metil karbonuna (C^{12}) aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda $\text{C}=\text{O}$ karbonuna (186.64 ppm) ve $\text{C}=\text{N}$ karbonuna ait (164.04 ppm) piklerin bulunması yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir.

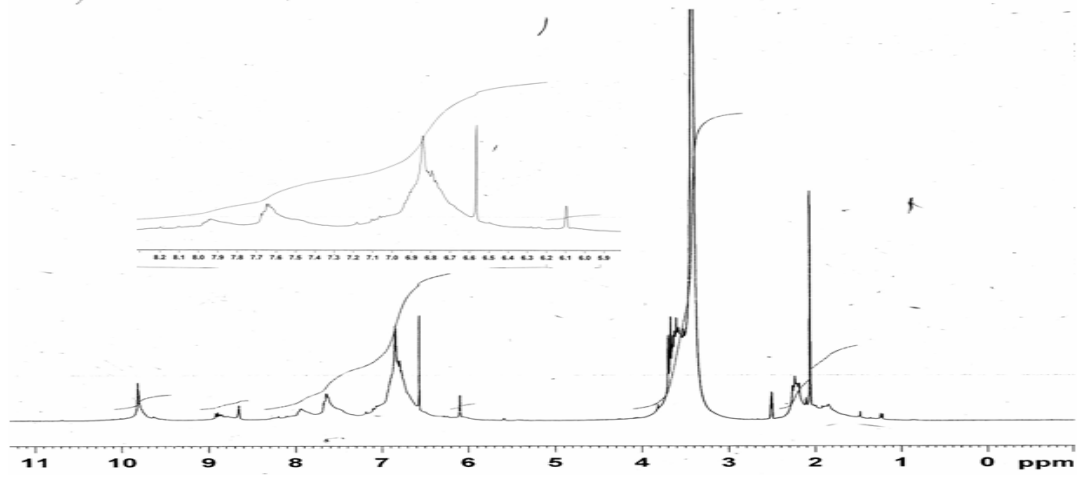
^{31}P NMR spektrumunda 7.37 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bununla birlikte 7.27 ppm'de zayıf şiddette bir pik daha bulunmaktadır(Şekil 4.16). Bu pikin imin grubunun *syn*- ve *anti*- izomerliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir[36]. Fosfazen halkasına bağlı 6 adet aldehit grubundan 4 tanesi aminle reaksiyona girerek Schiff bazına dönüşürken 2 tanesi reaksiyon vermemiştir. Dolayısı ile fosfazen halkasındaki tüm fosforlar eşdeğer değildir. Bu nedenle spektrumda biri üçlü biri de ikili olmak üzere iki ayrı pik grubunun gözlenmesi gerekirdi. Ancak öyle bir durum görülmemektedir. ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi Schiff bazı oluşurken bağlanan grubun fosforlara uzak noktada gerçekleştiğinden fosforların bu değişiklikten etkilenmediği ve bir anlamda eşdeğer davrandığı anlaşılmaktadır[36]. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içindedir.



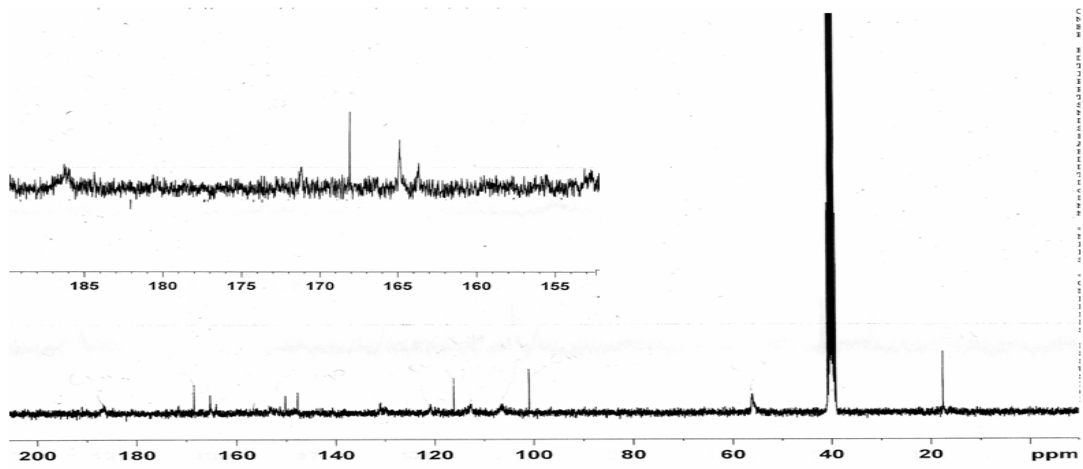
Şekil 4.15: 5 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.16: 5 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.17: 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

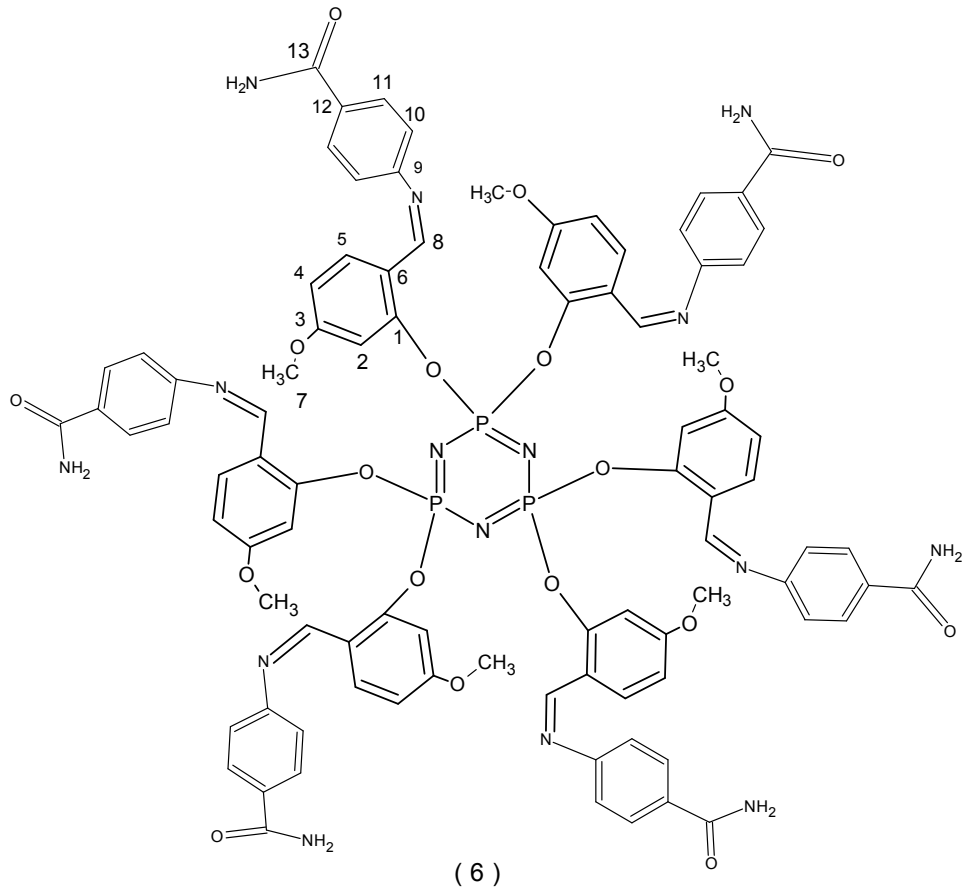


Şekil 4.18: 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.5. Hekza(2-(4-iminobenzamit)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(6)

Karakterizasyonu

6 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.19–4.22'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-5'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4-5: 6 Bileşiği'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

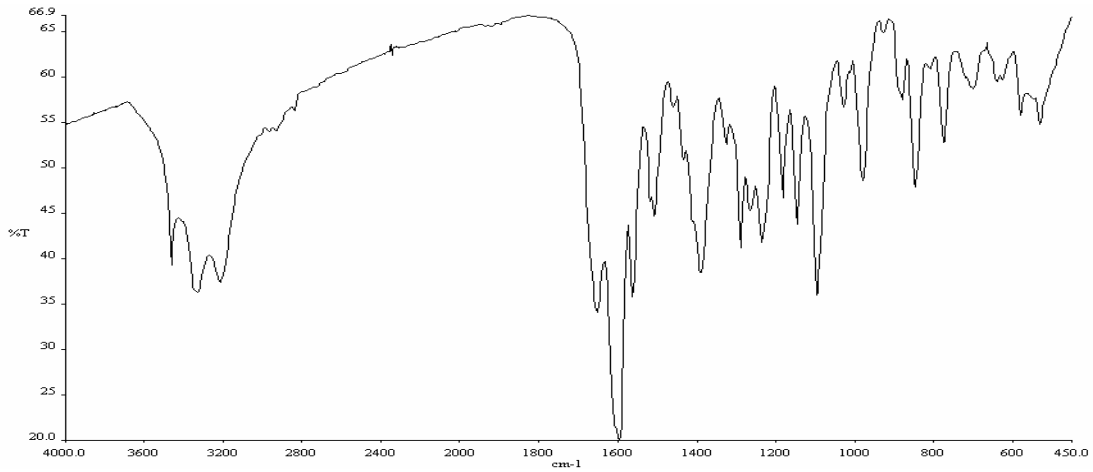
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3331, 3218: N-H ₂	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
3050: C-H(Ar)	8.22 (s): H ⁸	168.53: C ¹³	P: 7.40
2970, 2917: C-H (Alifatik)	7.89–6.51(m): H ¹¹ , H ¹⁰ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	167.85: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyisel /Teorik)
1653: C=O-NH ₂	5.61 (s): H ¹³	163.03: C ⁸	
1607: C=N	3.45 (s): H ⁷	154.17: C ⁹	C: 60.22 / 61.75 H: 5.19 / 4.49 N: 13.82 / 12.00
1596, 1564, 1509: C=C	3.39: DMSO	154.11: C ¹²	
1236: P=N		152.13: C ¹	
981: P-O-C		131.69: C ⁵	
880, 850: C-H		129.58: C ¹¹	
		128.99: C ¹⁰	
		121.36: C ⁴	
		120.61: C ⁶	
		112.91: C ²	
		55.64: C ⁷	

6 Bileşiğinin IR spektrumunda NH₂'e ait pik 3331 cm⁻¹ ve 3218 cm⁻¹'de iki dışlı pik vermiştir, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3050 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2970 cm⁻¹ ve 2917 cm⁻¹'de, amine bağlı karbonil grubuna ait pik 1653 cm⁻¹'de, 1684 cm⁻¹'deki karbonil (C=O) pikinin kaybolarak yerine 1612 cm⁻¹'de C=N piki oluşmuş, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509 cm⁻¹, 1564 cm⁻¹ ve 1596 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1236 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 984 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 850 cm⁻¹ ve 880 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

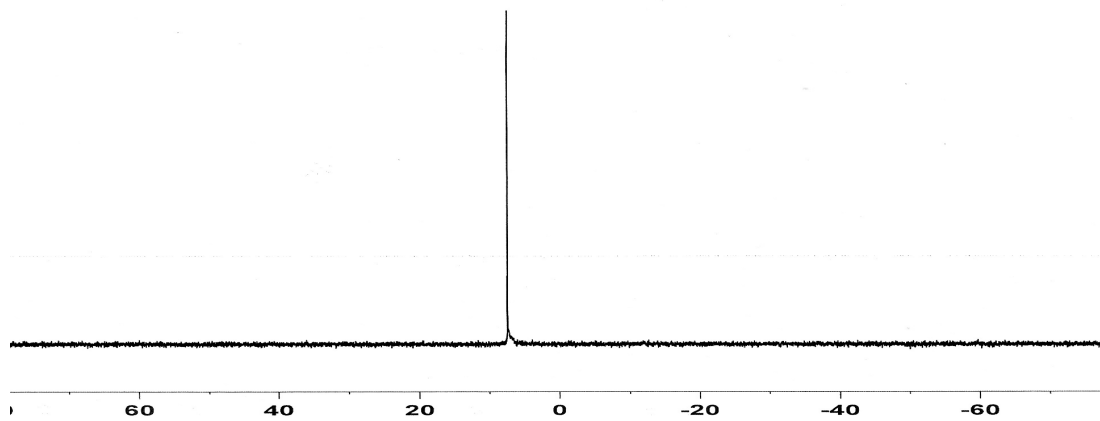
¹H-NMR spektrumunda 8.22 ppm'deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.89–6.51 aralığındaki pikler sırasıyla H¹¹, H¹⁰, H⁴, H⁵ ve H² aromatik halka protonlarına, 5.61 ppm'deki singlet amin protonlarına (H¹³), 3.45 ppm'deki singlet metoksi grubundaki metil protonuna (H⁷), 3.45 ppm'deki pik DMSO'un suyuna, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya aittir. 2 ppm ile 3 ppm arasında çıkan pikler tam olarak uzaklaştırılamayan madde içindeki çözücünden kaynaklanmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda 168.53 ppm'deki pik amit grubundaki karbona (C^{13}), 167.85 ppm'deki pik metoksi grubundaki karbona (C^3), 163.03 ppm'deki pik imin karbonuna (C^8), 154.17 ppm'deki pik C^9 'a, 154.11 ppm'deki pik C^{12} 'e, 152.13 ppm'deki pik C^1 'e, 131.69 ppm'deki pik C^5 'e, 129.58 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.99 ppm'deki pik C^{10} 'a, 121.36 ppm'deki pik C^4 'e, 120.61 ppm'deki pik C^6 'a, 112.91 ppm'deki pik C^2 'e ve 55.64 ppm'deki pik C^7 'e aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. 2 Bileşiğinde gözlenen 186.75 ppm'deki karbonil karbonuna ($\text{C}=\text{O}$) ait pik kaybolmuştur.

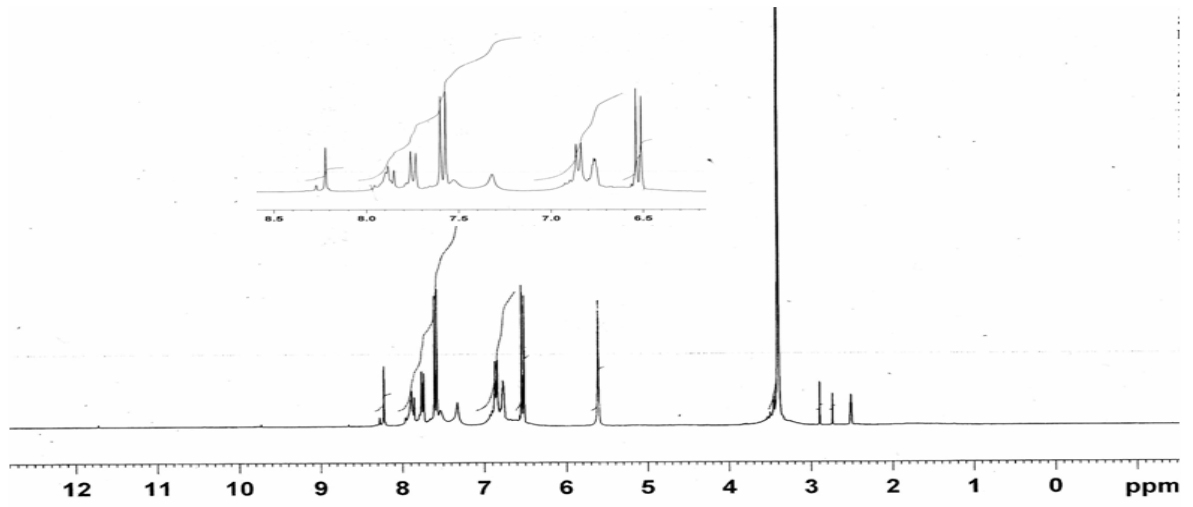
^{31}P NMR spektrumunda 7.40 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.20). ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında tam süstitüsyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



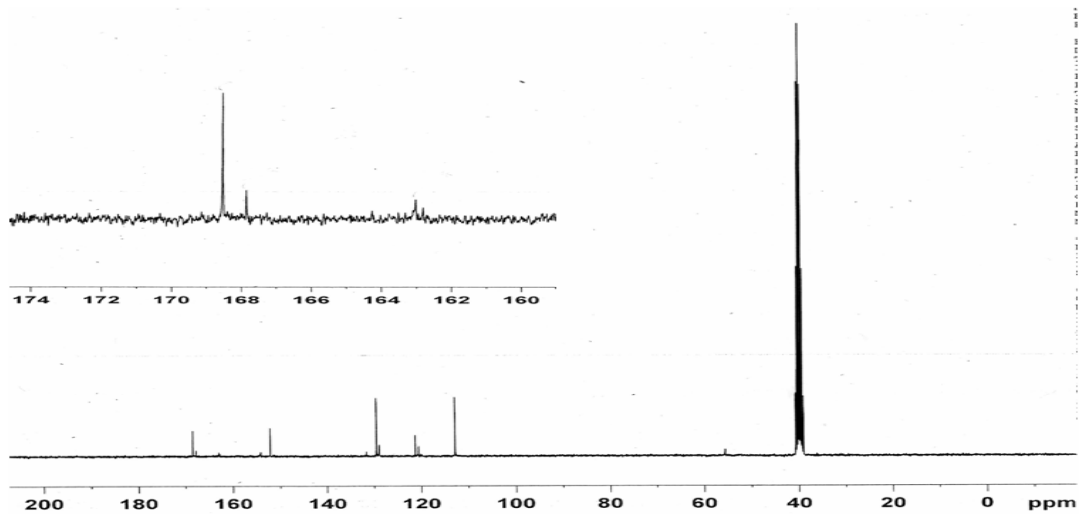
Şekil 4.19: 6 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.20: 6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



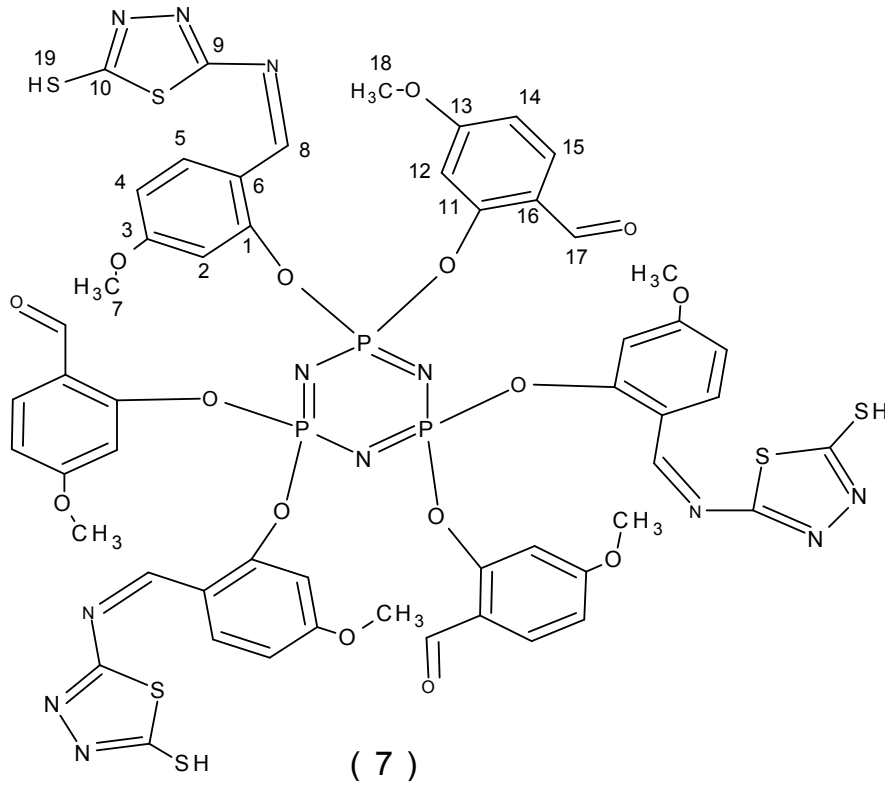
Şekil 4.21: 6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.22: 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.6. 2,4,6-tris[2-(5-imino-1,3,4-tiazol-2-tiol)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(7) Karakterizasyonu

7 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.23–4.26'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-6'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–6: 7 Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3065: C-H(Ar)	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
2928, 2875: C-H (Alifatik)	13.19 (s): H ¹⁹	186.56: C ¹⁷	P: 7.21
1687: C=O	9.78 (s): H ¹⁷	181.36: C ⁹	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1604: C=N	8.32 (s): H ⁸	165.26: C ³	
1572, 1555: C=C	7.68–6.76: H ¹⁵ , H ¹⁴ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	165.04: C ⁸	C: 36.74 / 36.25
1234: P=N	3.70 (s): H ⁷ , H ¹⁸	161.95: C ¹⁰	H: 3.25 / 2.90
983: P-O-C	3.53: DMSO	152.93: C ¹	
880, 850: C-H		131.28: C ⁵	N: 18.27 / 19.22
		131.08: C ¹⁵	
		120.90: C ⁴	S: 27.48 / 26.40
		112.1: C ⁶	
		106.70: C ²	
		106.51: C ¹²	
		56.31: C ⁷	
		56.27: C ¹⁸	

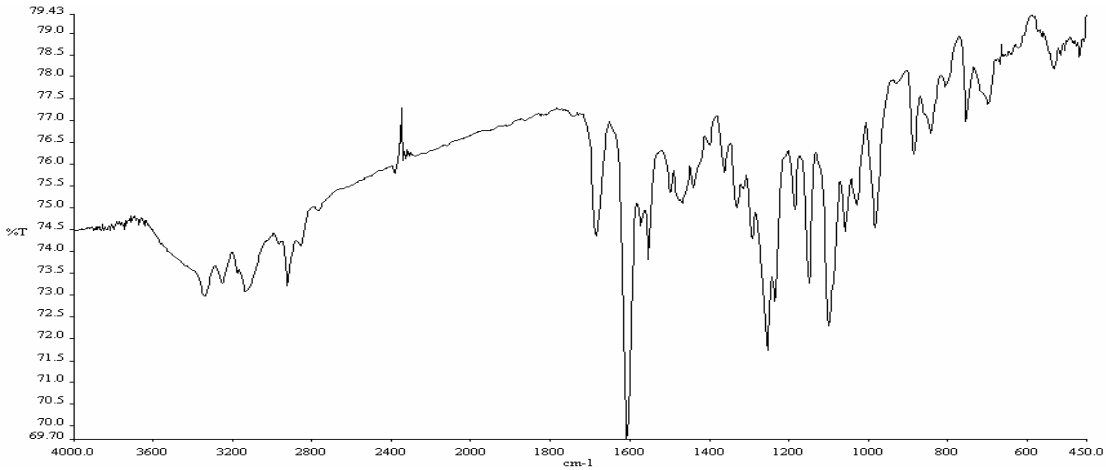
7 Bileşiğinin IR aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2928 cm⁻¹ ve 2875 cm⁻¹'de, karbonil piki (C=O) 1687 cm⁻¹'de, C=N piki 1604 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1572 cm⁻¹ ve 1555 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1234 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 983 cm⁻¹, de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 880 cm⁻¹ ve 850 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3340 cm⁻¹ ve 3258 cm⁻¹'deki pik uzaklaştırılamayan amin safsızlığına aittir.

¹H-NMR spektrumunda 13.19 ppm'deki singlet H¹⁹(S-H) protonuna, 9.78 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H¹⁷), 8.32 ppm'deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.68 – 6.76 aralığındaki multiplet ise sırasıyla H¹⁵, H¹⁴, H⁵, H⁴ ve H² aromatik halka protonlarına, 3.70 ppm'deki singlet H⁷ ve H¹⁸ protonlarına, 3.53 ppm'deki pik DMSO'un suyuna aittir. 2.51

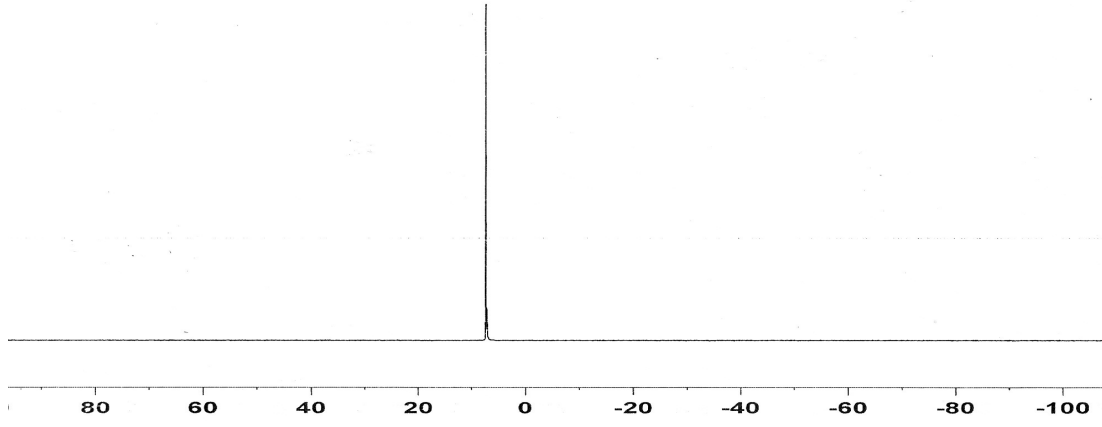
ppm'deki pik ise DMSO'ya aittir. 7.11 ppm'deki singlet piki uzaklaştırılamayan amin safsızlığına aittir. 2 ppm ile 3 ppm arasında çıkan pikler tam olarak uzaklaştırılamayan madde içindeki çözücünden kaynaklanmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda 186.56 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C^{18}), 181.36 ppm'deki pik C^9 'a, 165.26 ppm'deki pik C^3 'e, 165.04 ppm'deki pik imin karbonuna (C^8), 161.95 ppm'deki pik C^{10} 'a, 152.93 ppm'deki pik C^1 'e, 131.28 ppm'deki pik C^5 'e, 131.08 ppm'deki pik C^{15} 'e, 120.90 ppm'deki pik C^4 'e, 112.1 ppm'deki pik C^6 'a, 106.70 ppm'deki pik C^2 'e, 106.51 ppm'deki pik C^{12} 'e, 56.31 ppm'deki pik C^7 'e ve 56.27 ppm'deki pik C^{18} 'e aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda 186.56 ppm'de karbonil($\text{C}=\text{O}$) karbonuna ait pik ile 165.04 ppm'de $\text{C}=\text{N}$ karbonuna ait piklerin birlikte bulunması yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir.

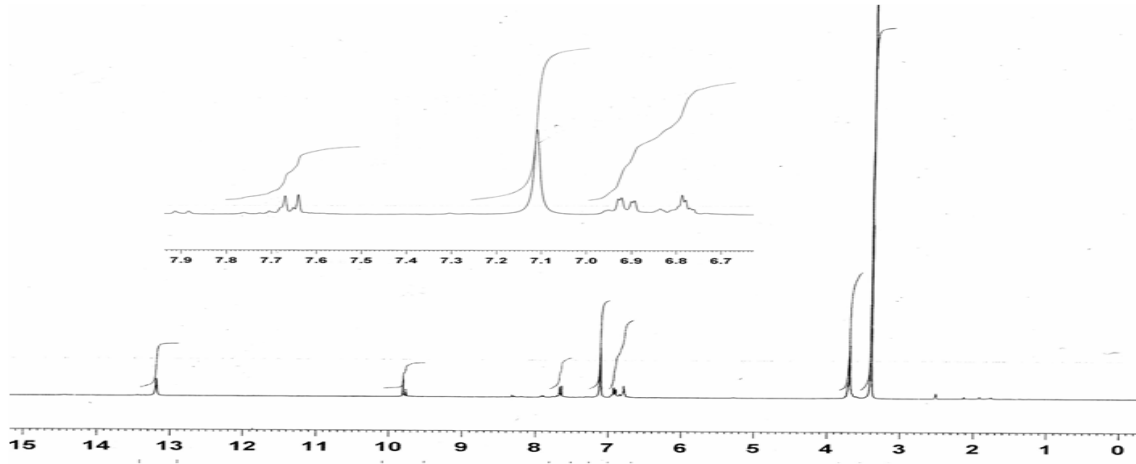
^{31}P NMR spektrumunda 7.21 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.24). ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında üçlü bir süstitüsyonun olduğunu gösterir.



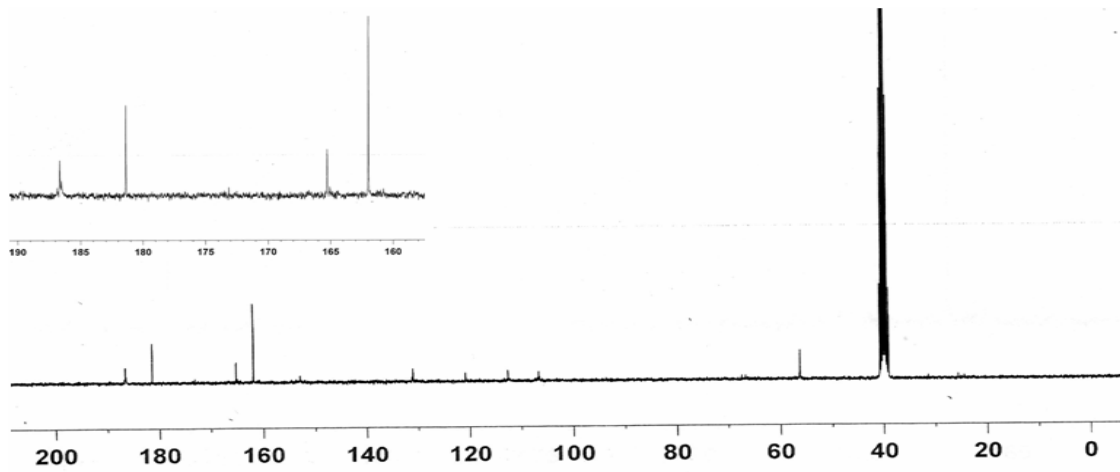
Şekil 4.23: 7 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.24: 7 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



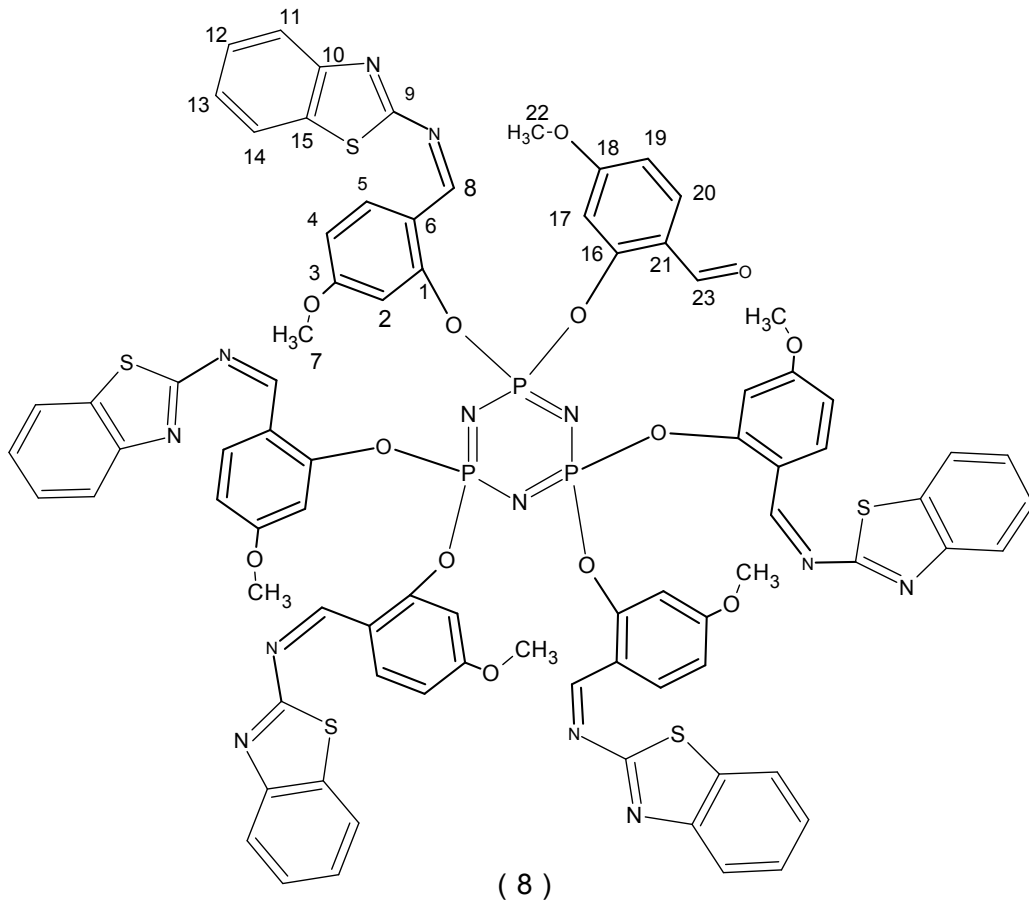
Şekil 4.25: 7 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.26: 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.7. 2-[2-(2-iminobenzotiazol)-5-metoksifenoksi]-2,4,4,6,6-penta(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(8) Karakterizasyonu

8 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.27–4.30'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-7'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–7: 8 Bileşiği’nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

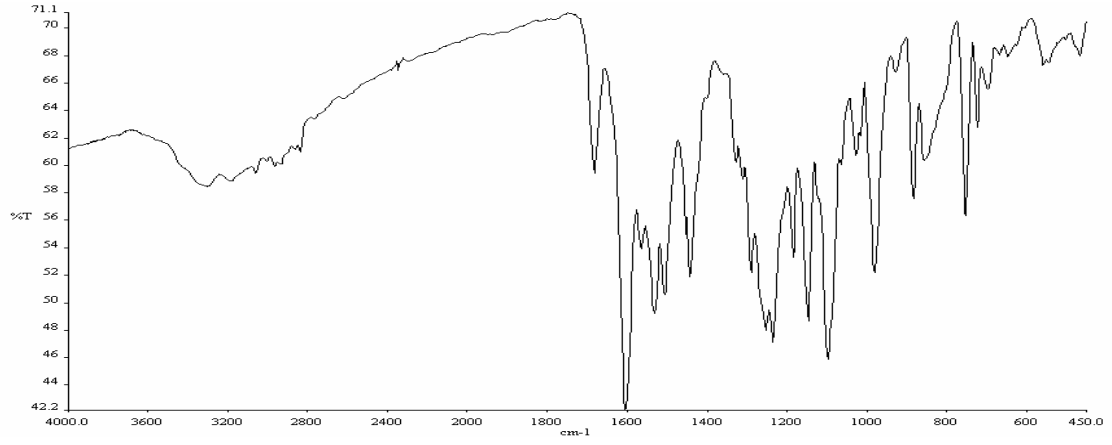
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3065: C-H(Ar)	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
2928, 2865: C-H (Alifatik)	9.81 (s): H ²³	186.65: C ²³	P: 7.26
1683: C=O	8.90 (s): H ⁸	166.90: C ⁹	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1602: C=N	7.67–6.78: H ¹⁴ , H ¹³ , H ¹² , H ¹¹ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	165.26: C ³	
1566, 1532, 1507:C=C	3.63 (s): H ⁷ , H ²²	164.25: C ⁸	
1236: P=N	3.53: DMSO	153.22: C ¹	
982: P-O-C		152.96: C ¹⁶	H: 3.96 / 4.26
886, 857: C-H		151.67: C ¹⁰	N: 10.31 / 11.38
		131.34: C ⁵	S: 9.71 / 10.42
		131.08: C ²⁰	
		125.90: C ¹⁵	
		125.49: C ¹⁴	
		122.98: C ¹³	
		121.32: C ¹²	
		118.18: C ¹¹	
		112.68: C ⁶	
		106.72: C ²	
		56.27: C ⁷	
		56.23: C ²²	

8 Bileşiğinin IR aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹’de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2928 cm⁻¹ ve 2865 cm⁻¹’de, karbonil piki (C=O) 1683 cm⁻¹’de, C=N piki 1602 cm⁻¹’de oluşmuş, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1566 cm⁻¹, 1532 cm⁻¹ ve 1507 cm⁻¹’de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1236 cm⁻¹’de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 982 cm⁻¹’de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 cm⁻¹ ve 857 cm⁻¹’de gözlenmektedir.

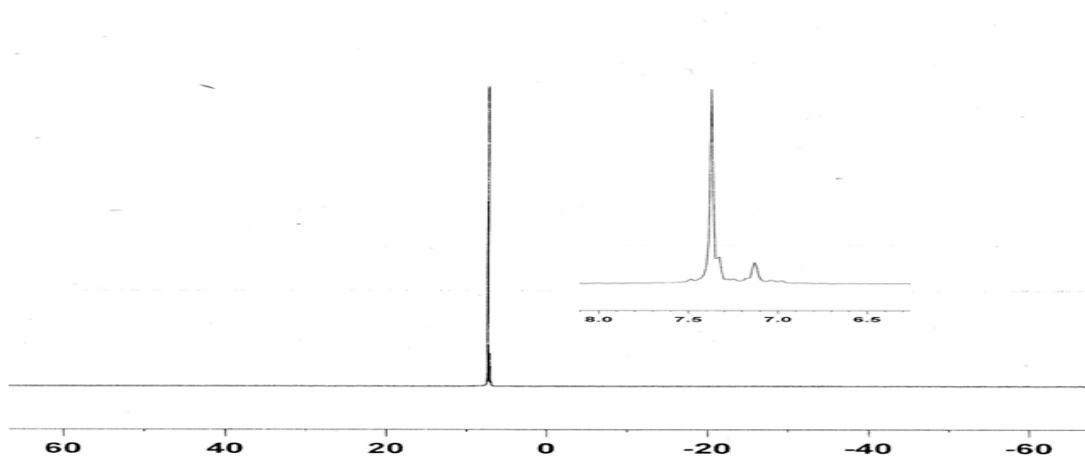
¹H-NMR spektrumunda 9.81 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H²³), 8.90 ppm'deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.67 – 6.78 aralığındaki pikler ise sırasıyla H¹⁴, H¹³, H¹², H¹¹, H⁵, H⁴ ve H² aromatik halka protonlarına, 3.63 ppm'deki singlet H⁷ ve H²² protonlarına, 3.53 ppm'deki pik DMSO'un suyunu, 2.51 ppm'deki pik ise DMSO'ya aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 186.65 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C²³), 166.90 ppm'deki pik C⁹'a, 165.26 ppm'deki pik C³'e, 164.25 ppm'deki pik imin karbonuna (C⁸), 153.25 ppm'deki pik C¹'e, 152.96 ppm'deki pik C¹⁶'a, 151.67 ppm'deki pik C¹⁰'a, 131.34 ppm'deki pik C⁵'e, 131.08 ppm'deki pik C²⁰'e, 125.90 ppm'deki pik C¹⁵'e, 125.49 ppm'deki pik C¹⁴'e, 122.98 ppm'deki pik C¹³'e, 121.32 ppm'deki pik C¹²'e, 118.18 ppm'deki pik C¹¹'e, 112.68 ppm'deki pik C⁶'a, 106.72 ppm'deki pik C²'e, 56.27 ppm ve 56.23 ppm'deki pikler metoksi karbonlarına (C⁷, C²²) aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda C=O karbonuna (186.56 ppm) ve C=N karbonuna (164.25 ppm) ait piklerin bulunması yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir.

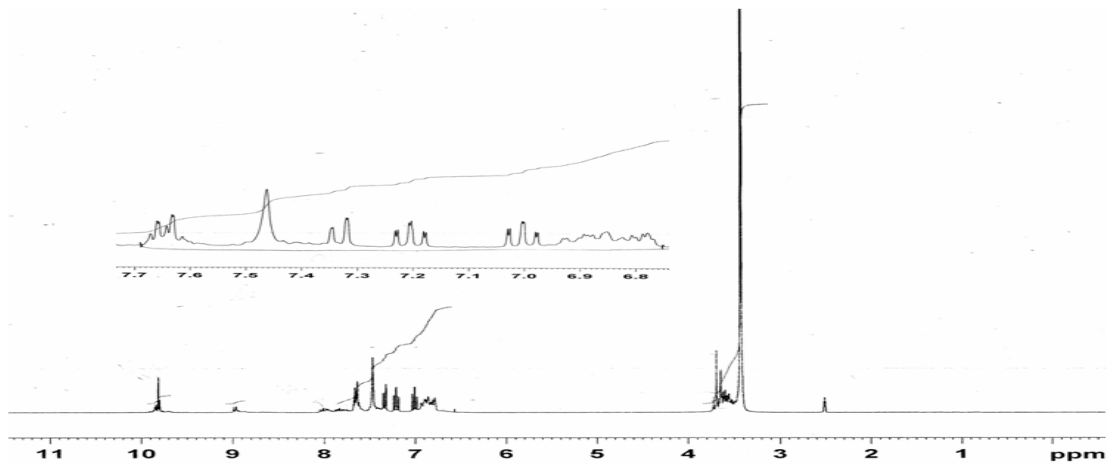
³¹P NMR spektrumunda 7.37 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bununla birlikte 7.04 ppm'de zayıf şiddette bir pik daha bulunmaktadır (Şekil 4.28). Bu pikin imin grubunun *syn*- ve *anti*- izomerliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Fosfazen halkasına bağlı 6 adet aldehit grubundan 5 tanesi aminle reaksiyona girerek Schiff bazına dönüşürken 1 tanesi reaksiyon vermemiştir. Dolayısı ile fosfazen halkasındaki tüm fosforlar eşdeğer değildir. Bu nedenle spektrumda biri üçlü biri de ikili olmak üzere iki ayrı pik grubunun gözlenmesi gerekirdi. Ancak öyle bir durum görülmemektedir. ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi Schiff bazı oluşurken bağlanan grubun fosforlara uzak noktada gerçekleştiğinden fosforların bu değişiklikten etkilenmediği ve bir anlamda eşdeğer davrandığı anlaşılmaktadır[36]. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içindedir.



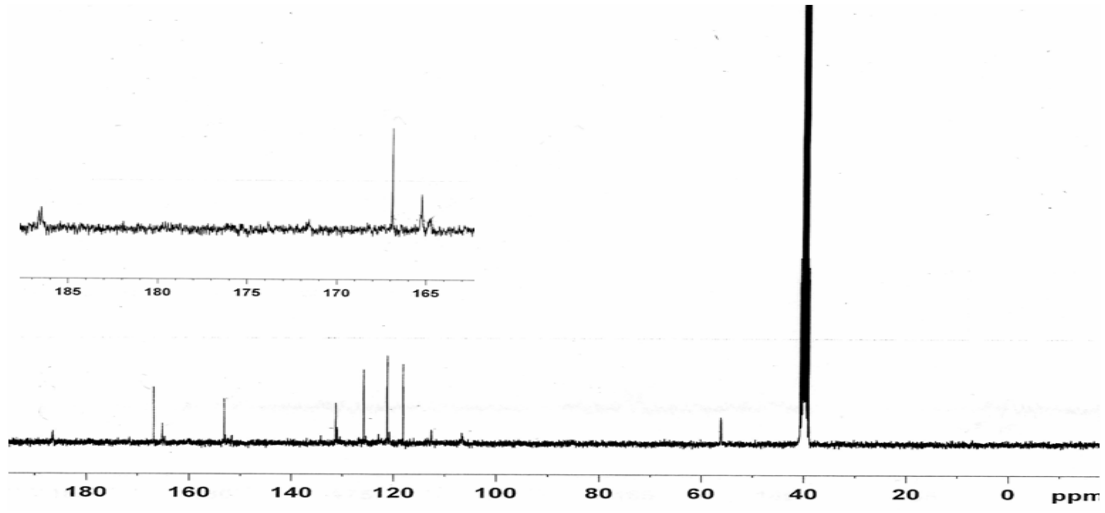
Şekil 4.27: 8 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.28: 8 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



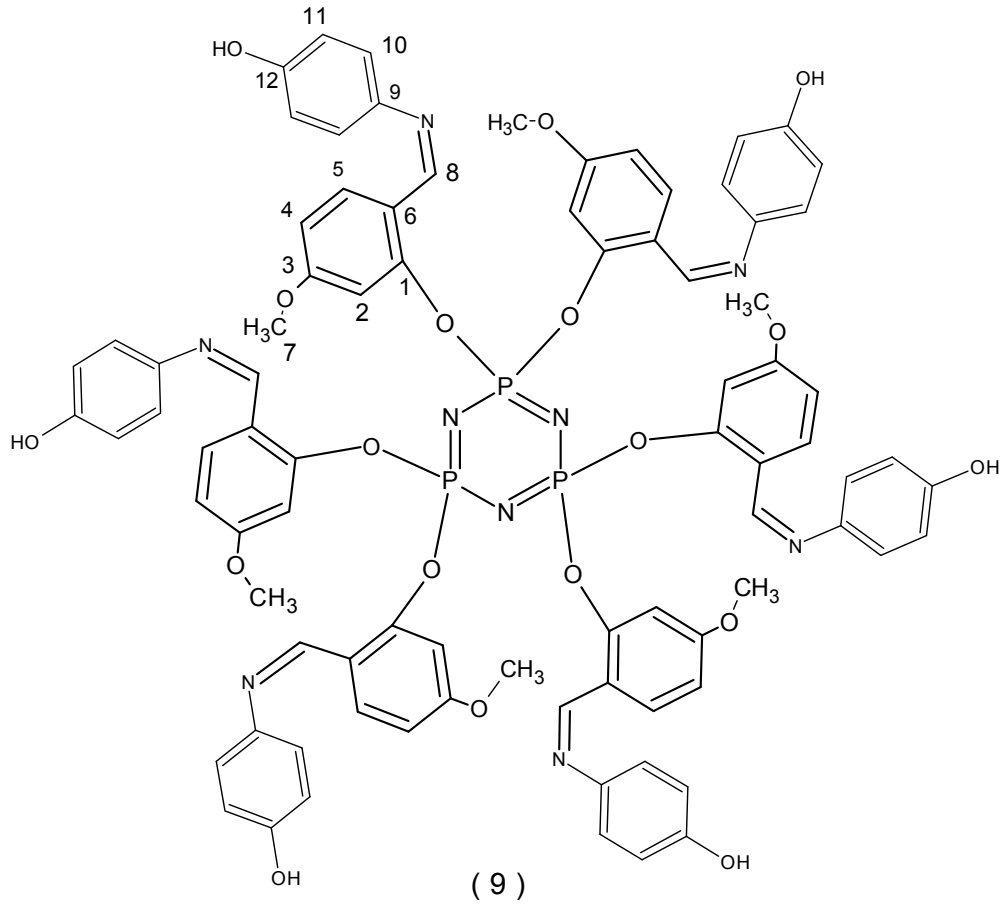
Şekil 4.29: 8 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.30: 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.8. Hekza(2-(4-iminofenol)-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(9) Karakterizasyonu

9 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.31–4.34'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-8'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–8: 9 Bileşiği’nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3380: O-H	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
3045: C-H(Ar)	9.41 (s): H ¹²	162.24: C ³	P: 7.58
2956, 2924: C-H (Alifatik)	8.32 (s): H ⁸	156.54: C ⁸	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1612: C=N	7.85 (d): H ⁵	150.90: C ¹	
1574, 1508: C=C	6.85–6.40(m): H ⁶ , H ⁴ , H ³	149.55: C ¹²	C: 62.46 / 63.52
1236: P=N	3.36: H ⁷	142.80: C ⁹	H: 4.80 / 4.57
979: P-O-C	3.53: DMSO	128.86: C ⁵	N: 8.10 / 7.94
891, 834: C-H		122.47: C ¹⁰	
		120.80: C ⁴	
		115.94: C ¹¹	
		112.73: C ⁶	
		105.93: C ²	
		55.47: C ⁷	

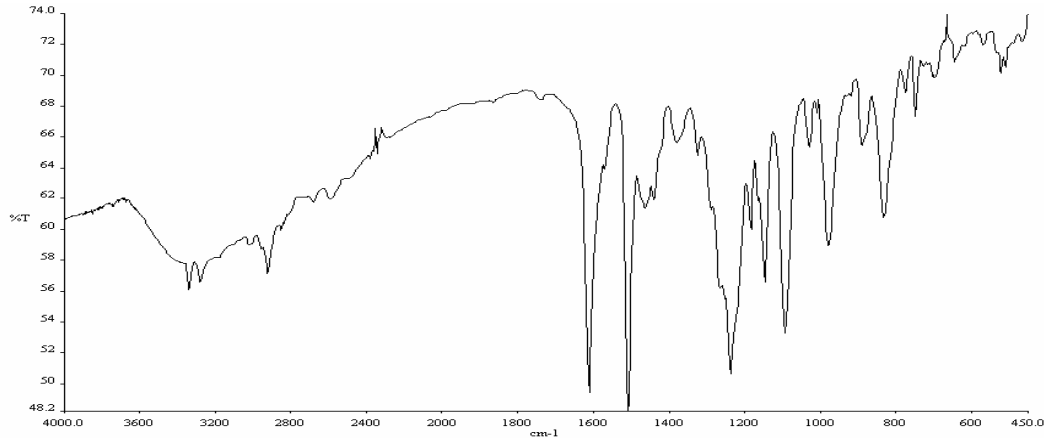
9 Bileşiğinin IR spektrumunda O-H’a ait pik 3380 cm⁻¹’de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3045 cm⁻¹’de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2956 cm⁻¹ ve 2924 cm⁻¹’de, C=N piki 1612 cm⁻¹’de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1574 cm⁻¹ ve 1508 cm⁻¹’de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1236 cm⁻¹’de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 979 cm⁻¹ de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 891 cm⁻¹ ve 834 cm⁻¹’de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 9.41 ppm’deki singlet hidroksil protonuna (H¹²), 8.32 ppm’deki singlet imin protonuna (H⁸), 7.85 ppm’deki dublet H⁵ protonuna, 6.85–6.40 aralığındaki multiplet ise sırasıyla H⁶, H⁴ ve H³ aromatik halka protonlarına, 3.36 ppm’deki singlet H⁷, 3.53 ppm’deki pik DMSO’un suyuna, 2.51 ppm’deki pik ise DMSO’ya aittir.

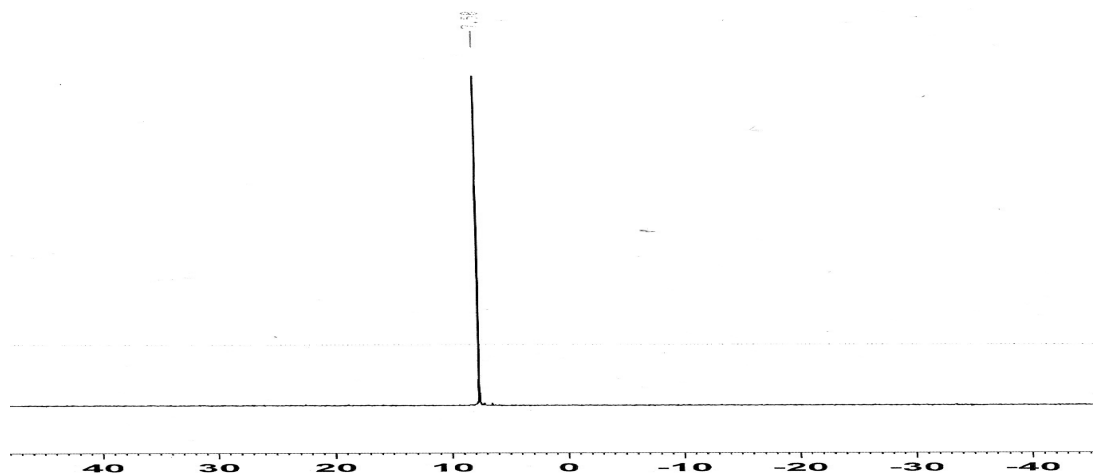
¹³C-NMR spektrumunda 162.24 ppm’deki pik C³’e, 156.54 ppm’deki pik imin karbonuna (C⁸), 150.90 ppm’deki pik C¹’e, 149.55 ppm’deki pik C¹²’e, 142.80 ppm’deki pik C⁹’e, 128.86 ppm’deki pik C⁵’e, 122.47 ppm’deki pik C¹⁰’a, 120.80 ppm’deki pik C⁴’e,

115.94 ppm'deki pik C^{11} 'e, 112.73 ppm'deki pik C^6 'a, 105.93 ppm'deki pik C^2 'e ve 55.47 ppm'deki pik C^7 'e aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Yapıda sadece 156.54 ppm'deki C=N karbonuna ait pikinin bulunması, yapının tamamen süstitüe olduğunu göstermektedir.

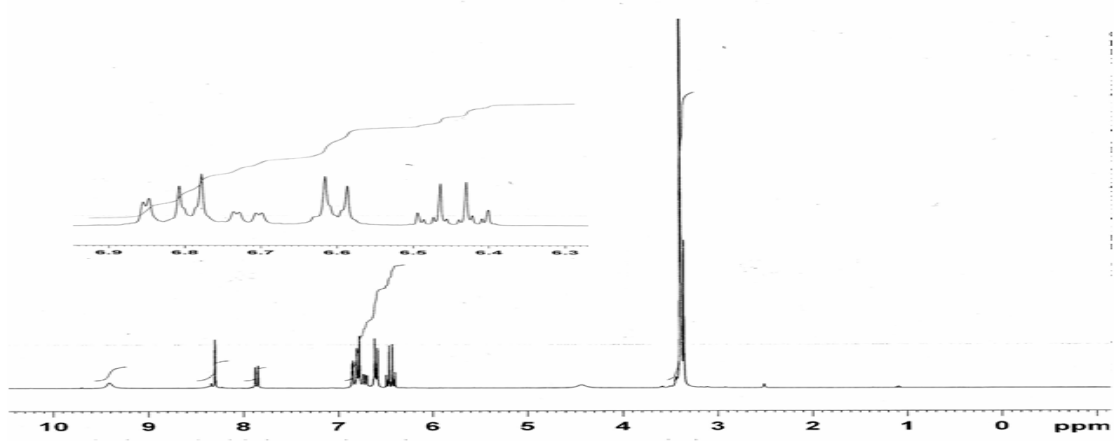
^{31}P NMR spektrumunda 7.58 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.32). ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



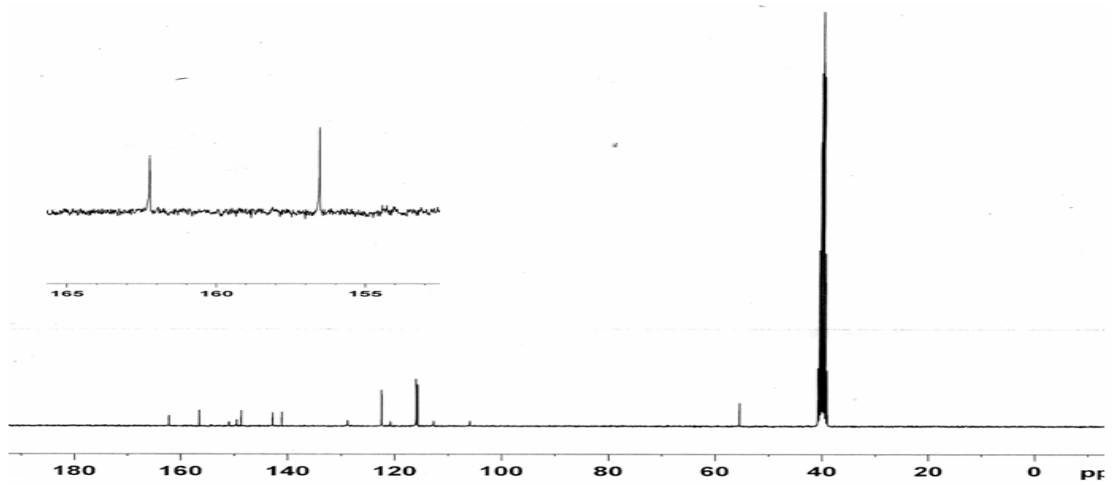
Şekil 4.31: 9 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.32: 9 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



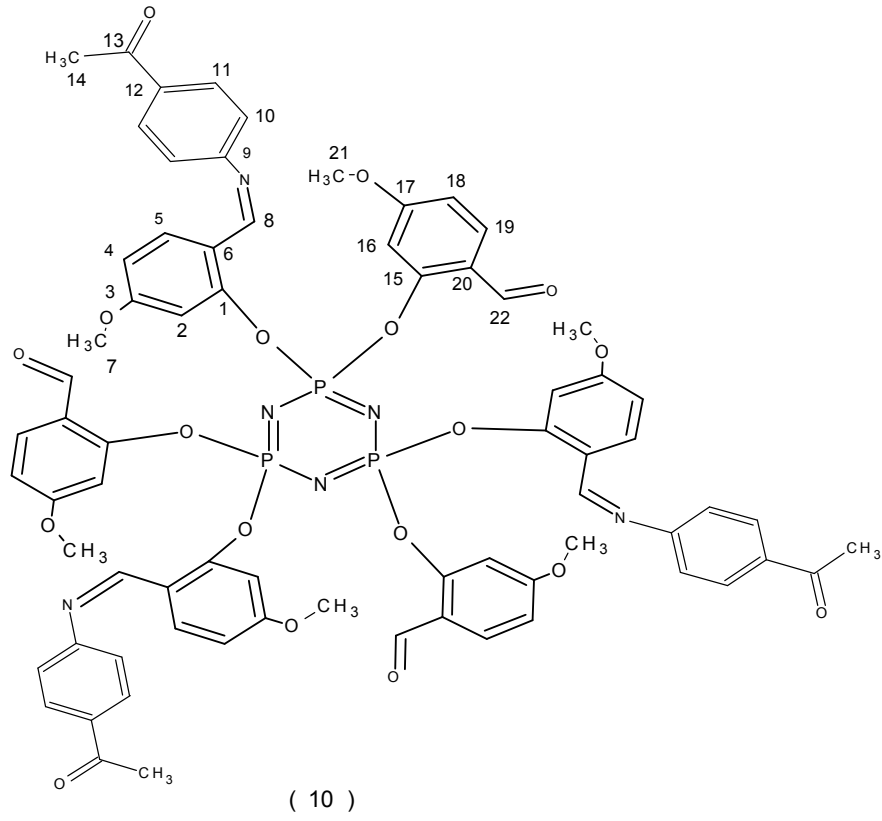
Şekil 4.33: 9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.34: 9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.9. 2,4,6-tris[2-(4-iminoasetofenon)-5-metoksifenoksi]-2,4,6-tris(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen(10) Karekterizasyonu

10 Bileşğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.35–4.38'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-9'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşğıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–9: 10 Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

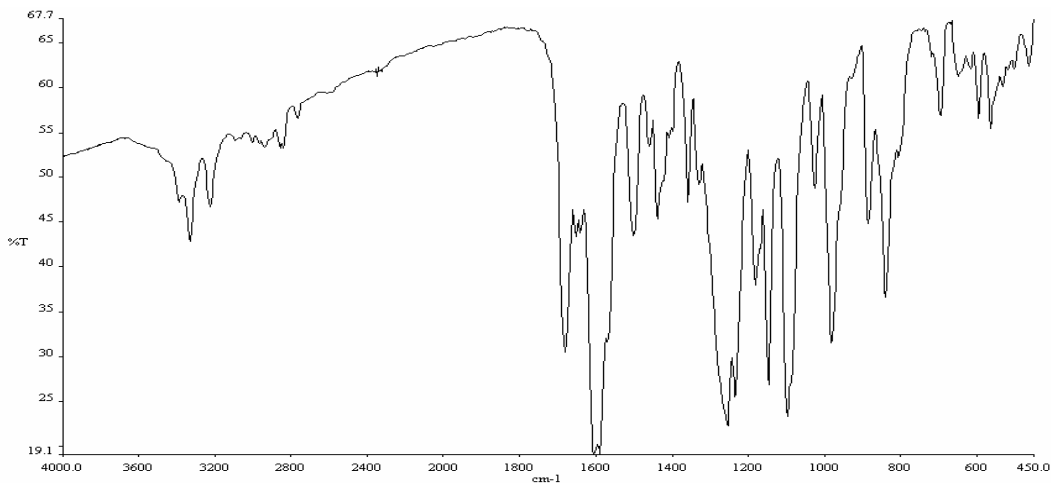
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3065: C-H(Ar)	¹H-NMR	¹³C-NMR	³¹P-NMR
2923, 2859: C-H (Alifatik)	9.81 (s): H ²²	195.49: C ¹³	P: 7.20
1681: C=O	8.38 (s): H ⁸	186.65: C ²²	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1608: C=N	7.96 -6.54(m): H ¹⁹ , H ¹⁸ , H ¹⁶ , H ¹¹ , H ¹⁰ , H ⁵ , H ⁴ , H ²	165.26: C ³ 163.29: C ⁸	
1588, 1501: C=C	3.63: H ⁷ , H ²¹	155.7: C ⁹	C: 62.07 / 61.01 H: 4.56 / 4.55 N: 5.74 / 6.03
1234: P=N	3.53: DMSO	152.93: C ¹	
982: P-O-C	2.38: H ¹⁴	151.39: C ¹⁵	
887, 841: C-H		134.35: C ¹²	
		131.09: C ¹⁹	
		131.04: C ⁵	
		129.77: C ¹¹	
		125.29: C ¹⁰	
		120.98: C ⁴	
		120.16: C ¹⁸	
		113.03: C ⁶	
		112.71: C ²⁰	
		106.71: C ²	
		56.21: C ⁷	
		55.89: C ²¹	
		26.30: C ¹⁴	

10 Bileşiğinin IR aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2923 cm⁻¹ ve 2859 cm⁻¹'de, karbonil (C=O) grubuna ait pik 1681 cm⁻¹'de, C=N'e ait pik 1608 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1588 cm⁻¹ ve 1501 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1234 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 982 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹ ve 841 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3384 cm⁻¹ ve 3334 cm⁻¹'deki pikler uzaklaştırılamayan amin safsızlığından kaynaklanmaktadır.

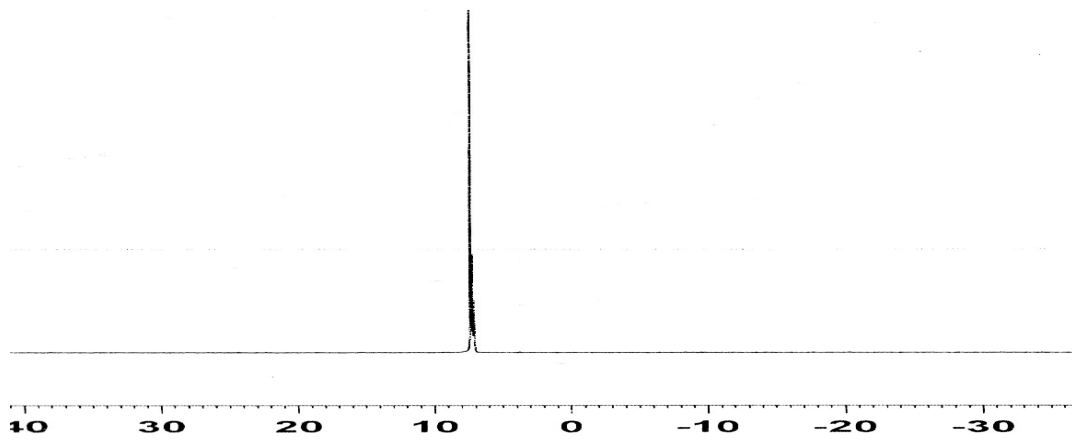
^1H -NMR spektrumunda 9.81 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H^{22}), 8.38 ppm'deki singlet imin protonuna (H^8), 7.96 -6.54 ppm aralığındaki pikler ise sırasıyla H^{19} , H^{18} , H^{16} , H^{11} , H^{10} , H^5 , H^4 ve H^2 aromatik halka protonlarına, 3.63 ppm'deki singletler H^7 ve H^{21} 'e, 3.53 ppm'deki pik DMSO'un suyunu, 2.51 ppm'deki pik DMSO'ya, 2.38 ppm'deki pik ise karbonile bağlı metil protonlarına (H^{14}), 6.03 ppm'deki singlet pik ise maddeden uzaklaştırılamayan amin safsızlığına aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 195.49 ppm'deki pik C^{13} 'e, 186.65 ppm'deki pik C^{22} 'e, 165.26 ppm'deki pik C^3 'e, 163.29 ppm'deki pik imin karbonuna (C^8), 155.76 ppm'deki pik C^9 'a, 152.93 ppm'deki pik C^1 'e, 151.39 ppm'deki pik C^{15} 'e, 134.35 ppm'deki pik C^{12} 'e, 131.09 ppm'deki pik C^{19} 'a, 131.04 ppm'deki pik C^5 'e, 129.77 ppm'deki pik C^{11} 'e, 125.29 ppm'deki pik C^{10} 'a, 120.98 ppm'deki pik C^4 'e, 120.16 ppm'deki pik C^{18} 'e, 113.03 ppm'deki pik C^6 'a, 112.71 ppm'deki pik C^{20} 'e, 106.71 ppm'deki pik C^2 'e, 56.21 ppm'deki pik ile 55.89 ppm'deki pikler metoksi karbonlarına (C^7 , C^{21}), 26.30 ppm'deki pik C^{14} 'a aittir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda karbonil karbonuna ait (186.65 ppm) pik ile imin karbonuna ait (163.29 ppm) pikler gözlenmektedir. Bu da yapının tamamen süstitüe olmadığını göstermektedir. Ayrıca 195.49 ppm, 154.08 ppm ve 116.11 ppm'deki pikler amin safsızlığından kaynaklanmaktadır.

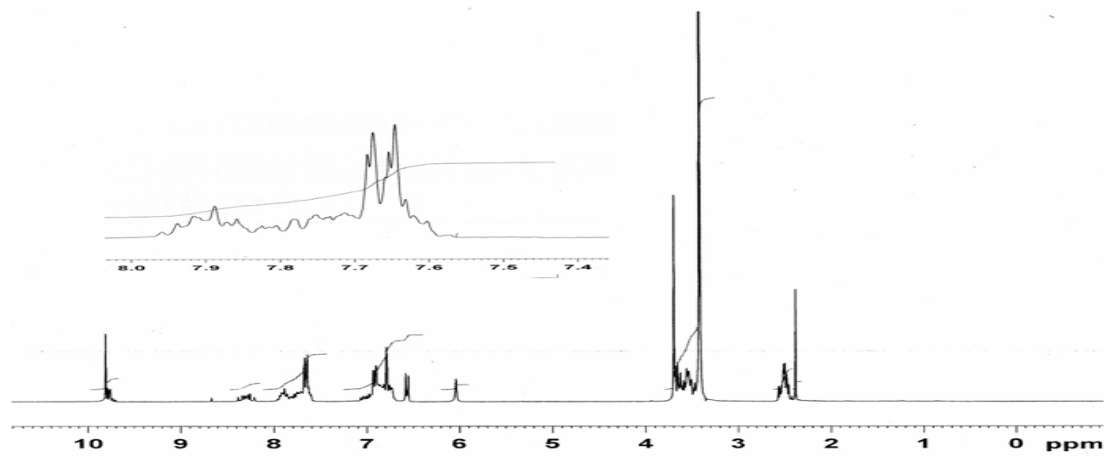
^{31}P NMR spektrumunda 7.20 ppm'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.36). ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bağlanmanın nongeminal yapıda gerçekleştiğini gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içindedir.



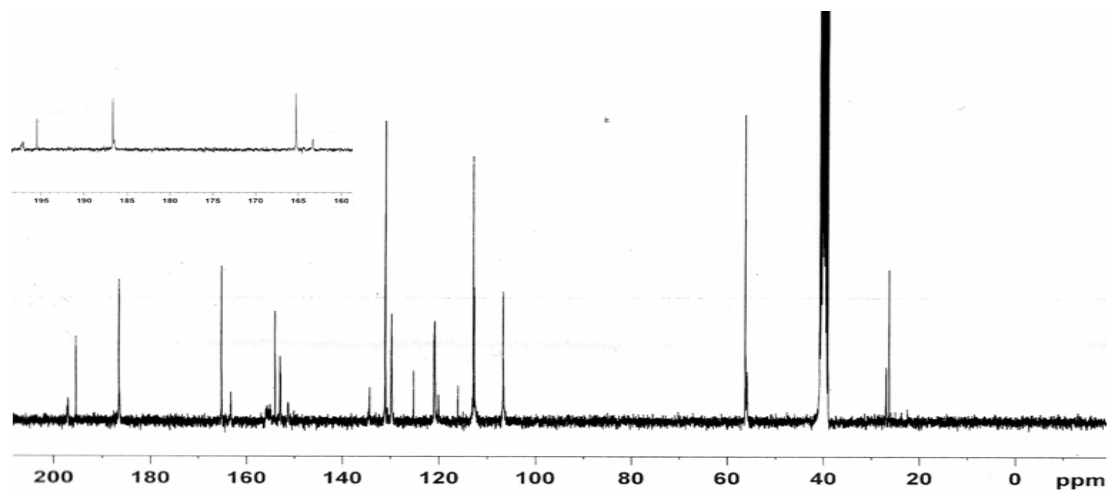
Şekil 4.35: 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.36: 10 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.37: 10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.38: 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

5. SONUÇLAR

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

2. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde Hekzaklorosiklotrifosfazen'in 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu hekza(2-formil-5-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (**2**) bileşiği % 87 verimle elde edildi.

3. **2** Bileşiği 2-aminofenol, 4-aminobenzoikasıit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamit, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-aminobenzotiazol, 4-aminofenol ve 4-aminoasetofenon ile reaksiyona sokuldu.

2 Bileşiğinin, 2-aminofenol, 4-aminobenzoikasıit, 2-amino-5-metiltiazol, 4-aminobenzamit, 5-amino-1,3,4-tiazol-2-tiyol, 2-aminobenzotiazol, 4-aminofenol ve 4-aminoasetofenon ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikte oluşan C=N bağının varlığı Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir[Tablo 5.2].

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

4. Elde edilen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 5.1'de, bileşiklerin karakteristik IR pikleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

5. Schiff bazı türevlerini verimleri 10 bileşiği hariç %60'ın üzerindedir.

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

Tablo 5–1: Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Süstitüsyon Derecesi	Verim	Hal ve Renk
1	-	-	Katı-beyaz
2	6	87	Katı-beyaz
3	3	76	Katı-sarı
4	3	68	Katı-sarı
5	4	65	Katı-sarı
6	6	69	Katı-açık sarı
7	3	64	Katı-sarı
8	6	62	Katı-sarı
9	6	76	Katı-kahverengi
10	3	58	Katı-açık sarı

Tablo 5–2: Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm⁻¹)

Bil. No.	OH	C-H (Aromatik)	C-H (Alifatik)	C=O	C=N	C=C	P=N	P-O-C
1	-	-	-	-			1218	-
2		3093	2939	1688	-	1604, 1574	1233	984
3	3407	3060	2926,2987	1681	1612	1592, 1568, 1506	1227	984
4	3484	3065	2856, 2972	1684	1608	1591, 1572, 1506	1236	981
5	-	3060	2977, 2974	1684	1607	1577, 1506	1236	981
6	-	3050	2970, 2917	1653	1607	1596, 1564, 1502	1236	981
7	-	3065	2928, 2875	1687	1604	1572, 1555	1234	983
8	-	3065	2928, 2865	1683	1602	1566, 1532, 1507	1236	982
9	-	3045	2956, 2924	-	1612	1574, 1508	1236	979
10	-	3065	2923, 2859	1681	1608	1558, 1501	1234	982

6. KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Hökelek. T., Unusual Products in The Reaction of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Sodium Aryl Oxides, *Heteroatom Chemistry*, 1996, vol. 7, 249–256.
- [2] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Brillas, E., Julia, L., Incorporation of Stable Organic Radicals into Cyclotriphosphazene: Preparation and Charecterization of Mono- and Diradical Adducts, *Organic Letters*, 2001, vol. 3, 1625–1628.
- [3] Allcock, H. R., Morrissey, C. T., Way, W. K., Winograd, N., Controlled Formation of Carboxylic Acid Groups at Polyphosphazene Surfaces; Oxidative and Hydrolytic Routes, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2730-2738.
- [4] Laguna, M. T. R., Tarazona, M. P., Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Fidalgo, J. I., Saiz, E., Thermal Degradation and Solution Properties of Poly(2,2'-dioxybiphenylphosphazene), *Macromolecules*, 2002, 35, 7505-7515.
- [5] Allcock, H. R., 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York.
- [6] Mario Gleria and Roger De Jaeger J of *Inorg. and Organometallic Polymers*, 2001, vol. 11, 1.
- [7] Akmal S. Gaballa, Mohsen S. Asker, Atiat S. Barakat and Said M. Teleb *Biomolecular Spectroscopy*, 2007, Vol. 67, 114–121.
- [8] K.H. Meyer, W.Lotmar, G.W. Pankow, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 930.
- [9] L.O. Brockway, W.M. Bright, *J. Am.Chem.Soc.* 1943, 65,1551.
- [10] R.A. Shaw, B.W.Fitzsimmons, B.C. Smith, *The Phosphazenes(Phosponitrilic compounds)*, *Chem. Rev.*, 1962, 62, 242-281.
- [11] John K. And Moeller, J., 1960, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2647.
- [12] Fitzsimmons, B.W., Shaw, R. A., 1961, *Chem. Ind. London*, p.109.
- [13] Hamalainen, C., Reeves, W. A., and Guthrie, J. D., 1956, *Text. Res. J.* 26, 145.
- [14] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., 1997, Improved Synthesis of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Based on Facile Chlorine Substitution with Phenols Promoted by Cesium Carbonate, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 371-377.
- [15] Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez P. A., 1996, Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Macromolacules*, vol. 29, 16, 5320-5325.
- [16] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Garcia, J. L., Carbajo, J. R., Ortiz, F. P., Synthesis and ^1H -, ^{15}N -, ^{31}P -, ^{183}W -Multinuclear Magnetic Resonance Study of the Cyclotriphosphazenes

- [N₃P₃(dobp)₂(OC₅H₄N-4)₂] and [N₃P₃(dobp)(OC₅H₄N-4)₄] and Their W(CO)₅ Complexes (dobp= 2,2'-dioxybiphenyl), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1015-1020.
- [17] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., Alvarez, J. L. G., 1998, Synthesis of New Phosphazene High Molecular Weight Polymers Containing Functionalized and Optically Active Spirocyclic Groups, *vol. 31, 10, 3189–3196*.
- [18] Carriedo G. A., Elipe, P. G., Alonso, F. J. G., Catuxo, L. F., Diaz, M. R., Granda S.G., 1995, Synthesis, X-ray Structure and Coordination to Mn(CO)₃(bipy) of the Cyclotriphosphazenes N₃P₃(OC₅H₄N-2)₆ and N₃P₃(OC₅H₄N-4)₆, *Journal of Organometallic Chemistry*, 498, 207-212.
- [19] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Valenzuela C. D., Saez N. Y., 2002, Synthesis and Spectroscopic Characterization of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Bearing Phosphine Complexes, *Polyhedron*, 21, 2579-2586.
- [20] Diaz, C. V., Izquierdo, I. G., 1999, Iron and Ruthenium Derivatives of Cyclophosphazenes Coordinated Through Nitrile Spacer Ligands, *Polyhedron*, 18, 1479-1484.
- [21] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Alvarez, L. G., Valenzuela C. D., Saez N. Y., 2002, Synthesis and Spectroscopic Properties of a New High Molecular Weight Polyspirophosphazene-oxypyridine Copolymer and its Complexes with [W(CO)₅] Fragments, *Polyhedron*, 21, 2587-2592.
- [22] Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez, P. A., Sanchez, G., 1996, On the Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxphosphazenes from Phenols, *J. of Applied Polymer Science*, 59, 1879-1885
- [23] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Elipe, P. G., Direct Synthesis of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Bearing Diphenylphosphine Groups and Their Complexes with [W(CO)₅] Fragments, *Polyhedron*, 18, 2853-2859.
- [24] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Elipe, P. G., Alvarez, J. L. G., Tarazona, M. P., Rodriguez, M. T., Saiz E., Vazquez, J. T., Padron, J. I., 2000, Spectroscopic and Solution Properties of Phenoxyphosphazene Random Copolymers Containing Optically Active Binaphthoxy Groups, *Macromolecules*, 33, 3671-3679.
- [25] Rojo, G., Martin G., Lopez, F. A., Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Martinez J. I. F., 2000, Second-Harmonic Response and Relaxation Behavior of High Glass-Transition Temperature Polyphosphazene Films, *Chem. Mater.*, 12, 3603-3610.
- [26] Graham Solomons, T.W., *organik kimya*, 7. basım. sf 738.
- [27] Cil E., Arslan, M., Gorgulu, A. O., *Polyhedron*, 2006, 25, 3526–3532.
- [28] Aslan, F., Demirpence, Z., Tatsiz, R., Turkmen, H., Ozturk, A.I., Arslan, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634. 1140-1144.

- [29] Carriedo, G.A., Catuxo, L.F., Alonso, F.J.G., Elipe, P.G., Gonzalez, P.A., Sanchez, G.J., Appl. Polym. Sci. 1996, 59, 1879.
- [30] Fantin, G., Fogagnolo, M., Gleria, M., Medici, A., Minto, F., Pedrini P., Tetrahedron, 1996, 52, 9535.
- [31] Siwy, M., Seük, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D., Opolski, A., Med, J.. Chem, 2006, 49, 806.
- [32] Bertani, R., Facchin, G., Gleria, M., Inor. Chem. Acta, 1989, 165.
- [33] Moriya, K., Yamane, T., Suzuki, T., Masuda, T., Mizusaki, H., Yano, S., Kajiware, M., Phosphorus, Sulfur and Silicon, 2002, 177, 1427.
- [34] Bertani, R., Facchin, G., Gleria, M., Inor. Chem. Acta, 1989, 165.
- [35] Odabasoglu M., Turgut, G., Karaer, H., Phosphorus Sulfur and Silicon, 1999, 152, 9.
- [36] Çil, E., 2004. Hekzakis(4-açilfenoksi)siklotrifosfazenler'in oksim türevleri ve reaksiyonları, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Furkan ÖZEN

2. Doğum Yeri ve Tarihi: ELAZIĞ/Maden, 1984

3. Eğitimi

1990-1995 : İncebayır köyü İlkokulu, Elazığ

1995-1998 : Şehitler Ortaokulu, Manisa

1998-2001 : Elazığ Lisesi, Elazığ

2003-2007 : Fırat Üniversitesi, Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, Elazığ

2007-2010 : Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, Elazığ

E-Posta: furkanozen_23@hotmail.com