

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,2-BİS(2-FORMİLFENOKSİ)-4,4,6,6-BİS[SPİRO(2',2''-DİOXY-1',1''-
BİFENİLİL)]SİKLOTRİFOSFAZENİN SCHİFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Mehmet Ali TANYILDIZI**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Anorganik Kimya**

ELAZIĞ-2010

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,2-BİS(2-FORMİLFENOKSİ)-4,4,6,6-BİS[SPİRO(2',2''-DİOXY-1',1''-
BİFENİLİL)]SİKLOTRİFOSFAZENİN SCHİFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Mehmet Ali TANYILDIZI

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

AĞUSTOS-2010

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,2-BİS(2-FORMİLFENOKSİ)-4,4,6,6-BİS[SPIRO(2',2''-DİOXY-1',1''-
BİFENİLİL)]SİKLOTRİFOSFAZENİN SCHİFF BAZI TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Mehmet Ali TANYILDIZI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.07.2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 13.08.2010

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

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mustafa ARSLAN (F.Ü.)

Doç.Dr. Ökkeş YILMAZ (F.Ü.)

AĞUSTOS-2010

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocalarım Prof.Dr.Mustafa BOYBAY ve Prof.Dr.Mustafa ARSLAN'a sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Yrd.Doç.Dr.SümeYra TUNA, Furkan ÖZEN ve Kenan KORAN'a teşekkür ederim.

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

Mehmet Ali TANYILDIZI

ELAZIĞ, 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	1
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle İlgili Çalışmaların Tarihsel Geçmişi.....	1
2.2. Fosfazenlerde Elektronik Yapı Ve Bağlanma Teorileri.....	3
2.2.1. Azotun Bağlanma Özellikleri.....	4
2.2.2. Fosforun Bağlanma Özellikleri.....	4
2.2.3. Zwitterionik Fosfazen Modeli.....	6
2.2.4. $d\pi-p\pi$ Modeli.....	7
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları.....	8
2.5.1. IR Spektrumu	8
2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans	9
2.5.2.1. ^{31}P NMR Kaymaları	10
2.5.2.2. Proton Kimyasal Kaymaları	11
2.5.3. Kütle Spektrometresi	12
2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları.....	12
2.6.1. Sıvı Kristal	12
2.6.2. Gaz Geçirgenliği	13
2.6.3. Gaz Sensör	13
2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanları	13
2.6.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları.....	14
2.6.6. Katalizör Destek	14
3. MATERYAL VE METOD.....	16

	Sayfa No
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	16
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzeme, Araç ve Gereçler	16
3.3. Spektroskopik Çalışmalar.....	16
3.4. Deneyisel Kısım.....	17
3.4.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi	17
3.4.2. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen 'in (3) Sentezi.....	17
3.4.3. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-metoksibenzil amin" ile Reaksiyonu.....	18
3.4.4. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu.....	19
3.4.5. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu.....	19
3.4.6. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "R-(+)-1-(2 Naftil)etilamin" ile Reaksiyonu.....	20
3.4.7. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu.....	21
3.4.8. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu.....	21
3.4.9. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-nitril anilin" ile Reaksiyonu	22
3.4.10. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']- bifenilil) siklotrifosfazen'in (4) "2-fenil anilin" ile Reaksiyonu	22

3.4.11.	2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-amino-4-kloro fenol" ile Reaksiyonu.....	23
3.4.12.	2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil) siklotrifosfazen'in (4) "pirimidin-2-amin" ile Reaksiyonu.....	24
3.4.13.	2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil) siklotrifosfazen'in (4) "R(-)-1-siklohekziletilamin" ile Reaksiyonu.....	24
3.4.14.	2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil) siklotrifosfazen'in (4) "4-metilbenzil amin" ile Reaksiyonu.....	25
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1.	2,2-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (2)'in Karakterizasyonu.....	28
4.2.	2,2- bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(3)'ün Karakterizasyonu.....	29
4.3.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(4)'ün Karakterizasyonu	33
4.4.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(5)'in Karakterizasyonu	37
4.5.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(6)'nın Karakterizasyonu	41
4.6.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(R-(+)-1-(2-naftil)etilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(7)'nin Karakterizasyonu	45
4.7.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(8)'in Karakterizasyonu	49

4.8.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(9)'un Karakterizasyonu	53
4.9.	2-(2-formilfenoksi)(4-nitrilfenilimin)-2-(2-formilfenoksi)-4,4,6,6- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(10)'un Karakterizasyonu	57
4.10.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-fenilfenilimin)-4,4,6,6,- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(11)'in Karakterizasyonu	61
4.11.	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksi-4-klorofenilimin)-4,4,6,6,- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(12)'nin Karakterizasyonu	65
4.12.	2-(2-formilfenoksi)(piridin-2-imin)-2-(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,- bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(13)'ün Karakterizasyonu	69
5.	SONUÇLAR	73
6.	KAYNAKLAR.....	75
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**2,2-BİS(2-FORMİLFENOKSİ)-4,4,6,6-BİS[SPIRO(2',2''-DİOKSİ-1',1''-BİFENİLİL)]SİKLOTRİFOSFAZENİN SCHİFF BAZI TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mehmet Ali TANYILDIZI

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mustafa BOYBAY

Yıl: 2010, Sayfa: 77

Hekzaklorosiklotrifosfazen(1) ile 2,2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(2) elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazen hava ve neme karşı hassas olduğu için bu reaksiyon havasız ortamda ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. 2 bileşiği 2-hidroksibenzaldehit ile K_2CO_3 'lu ortamda etkileştirilerek 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(3) bileşiği elde edildi. Elde edilen 3 bileşiği aromatik primer aminlerle ($Ar-NH_2$ veya $Ar-CH_2-NH_2$) etkileştirerek Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazenler(4-13) elde edildi. Schiff bazı taşıyan 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(4), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(5), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(6), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(R-(+)-1-(2-naftil)etilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(7), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(8), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(9), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-nitrilfenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(10), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-fenilfenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(11), 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksi-4-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(12) ve 2,2-bis(2-formilfenoksi)(piridin-2-imin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(13), bileşiklerinin sentezinde, sırasıyla 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2 Naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-klorofenol, pirimidin-2-amin kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapıları IR, (1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR ve elementel analiz ile aydınlatıldı. R(-)-1-sikloheksiletilamin ve 4-metilbenzil amin ile 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen reaksiyonundan Schiff bazı elde edilemedi.

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

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME SCHIFF BASE DERIVATES OF 2,2-BIS(2-FORMYLPHENOXY)-4,4,6,6,-BIS[SPIRO(2',2''- DIOXY-1',1''-BIFENILYL)]CYCLOTRIPHOSPHAZENE

Mehmet Ali TANYILDIZI

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Year: 2010, Page: 77

ABSTRACT

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene(1) was reacted with biphenyl-2,2'-diol. From this reaction, 2,2-dichloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(2) was obtained. Since hexachlorocyclotriphosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture in argon atmosphere. 2,2-Bis(2-formilphenoxy)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(3) was synthesized from the reaction of (2) with 2-hydroxybenzaldehyde Schiff base containing 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(4-methoxybenzylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(4), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(2-chlorobenzylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(5), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(4-chlorobenzylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(6), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(R-(+)-1-(2-naphthylethylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(7), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(2-hydroxyphenylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(8), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(2-hydroxyphenylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(9), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(4-nitrilephenylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(10), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(2-phenylphenylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(11), 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(2-hydroxy-4chlorophenylimine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene (12) and 2,2-Bis(2-formilphenoxy)(pyridine-2-imine)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene(13) were synthesized by the reaction of 2,2-Bis(2-formilphenoxy)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilyl)]cyclotriphosphazene (3) with 4-methoxy benzylamine, 2-chlorobenzylamine, 4-chlorobenzylamine, 2-naphthylethylamine, 2-hydroxyphenylamine, 2-hydroxyphenylamine, 4-nitrilephenylamine, 2-phenylphenylamine, 2-hydroxy-4chlorophenylamine and pyridine-2-amine, respectively. The structures of the compounds were characterized by IR, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy and elemental analysis. Schiff base compounds could not be obtained from the reaction of (3) with R-(-)-1-cyclohexylethanamine and 4-methylebenylamine.

KEYWORDS: Hexachlorocyclotriphosphazene, phosphazene, cyclophosphazene, schiff base and phosphazenes

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Trimerin yapısı.....	2
Şekil 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik yapısı	3
Şekil 2.3. Azot üzerindeki Elektron dağılımı	5
Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki Fosfor Azot azot arasındaki $P\pi-P\pi$ Bağı	5
Şekil 2.5. Fosfordan Azota Elektron Transferi	6
Şekil 2.6. Fosfordan Azota transfer edilen Elektronun p_z Orbitaline yerleşmesi	6
Şekil 2.7. Azot Üzerindeki Eşleşmemiş Elektronlar	7
Şekil 2.8. Fosfor ve Azottaki s, p Orbitallerinin Örtüşmesi	7
Şekil 2.9. Fosfordaki d_{xz} ve Azottaki p_z Orbitallerinin örtüşmesi	8
Şekil 4.1. (1) Bileşiği'nin IR Spektrumu	27
Şekil 4.2. (1) Bileşiği'nin ^{31}P -NMR Spektrumu	27
Şekil 4.3. (2) Bileşiği'nin IR Spektrumu	28
Şekil 4.4. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu	31
Şekil 4.5. (3) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	31
Şekil 4.6. (3) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	31
Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	32
Şekil 4.8. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.9. (4) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	35
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	36
Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	36
Şekil 4.12. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	39
Şekil 4.13. (5) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	39
Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	40
Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	40
Şekil 4.16. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	43
Şekil 4.17. (6) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	43
Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	44
Şekil 4.19. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	44
Şekil 4.20. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.21. (7) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	47
Şekil 4.22. (7) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	48
Şekil 4.23. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	48

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.24. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.25. (8) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	51
Şekil 4.26. (8) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	52
Şekil 4.27. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	52
Şekil 4.28. (9) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.29. (9) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	55
Şekil 4.30. (9) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	56
Şekil 4.31. (9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	56
Şekil 4.32. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	59
Şekil 4.33. (10) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	60
Şekil 4.34. (10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	60
Şekil 4.35. (10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	60
Şekil 4.36. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	63
Şekil 4.37. (11) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	64
Şekil 4.38. (11) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	64
Şekil 4.39. (11) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	64
Şekil 4.40. (12) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	67
Şekil 4.41. (12) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	67
Şekil 4.42. (12) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	68
Şekil 4.43. (12) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	68
Şekil 4.44. (13) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	71
Şekil 4.45. (13) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	71
Şekil 4.46. (13) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	72
Şekil 4.47. (13) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	72

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Halkalı ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimi.....	9
Tablo 2.2. Bazı Fosfazenler İçin ^{31}P -NMR Kimyasal Kayma Verileri.....	11
Tablo.3.1. Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri.....	26
Tablo 4.1. (3) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	30
Tablo 4.2. (4) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	34
Tablo 4.3. (5) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	38
Tablo 4.4. (6) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	42
Tablo 4.5. (7) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	46
Tablo 4.6. (8) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	50
Tablo 4.7. (9) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	54
Tablo 4.8. (10) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	58
Tablo 4.9. (11) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	62
Tablo 4.10. (12) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	66
Tablo 4.11. (13) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	70
Tablo 5.1 Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	74
Tablo 5.2 Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1}).....	74

KISALTMALAR LİSTESİ

THF: Tetrahidro furan

s : Singlet

d : Dublet

m : Multiplet

Ar : Aromatik

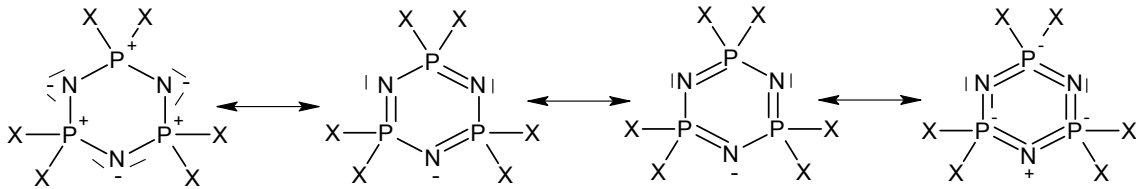
1. GİRİŞ

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.

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

Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir [1-4]. Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane sübstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Azot üzerinde sübstitüent 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.

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



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

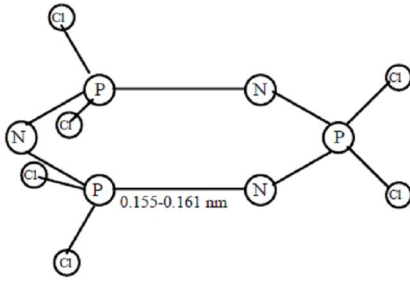
Bu çalışmada Hekzaklorosiklotrifosfazenin, 2,2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin 2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2 Naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-klorofenol, pirimidin-2-amin ile reaksiyonları sonucu schiff bazı taşıyan fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. R-(-)-1-siklohekziletamin ve 4-metilbenzil amin bileşiklerinden schiff bazı elde edilememiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle İlgili Çalışmaların Tarihsel Geçmişi

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler, $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi suretiyle beyaz katı ve kararlı kristal olarak 1834’de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır [5,6]. Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır. $(\text{NPNH})_n$, fakat Liebig ve Wöhler çok az miktarda heksaklorosiklotrifosfazen $(\text{NPCl}_2)_3$ ’de izole etmişlerdir. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru empirik formülü bularak, yapının NPCl_2 olduğunu göstermişlerdir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes, ayrıca 1895-1898 yılları arasında $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n= 4,5,6,7$ olan bileşikleri izole edip, bu bileşiklerin ısıtıldıklarında polimerleştiğini bulmuştur. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi Meyer ve arkadaşları [7], tarafından yapılmıştır. 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). Trimerin yapısı, $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright [8] tarafından 1943 yılında elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçları kullanılarak belirlenmiştir.

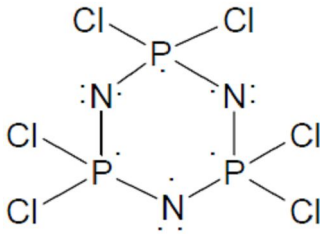


Şekil 2.1. Trimerin Yapısı

1950’li yıllarda sentez ve enstrümental tekniklerinin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960’tan beri bir yandan halkalı fosfazenlerin alkol, amin, organometalik v.b. bileşikler ile yer değiştirme reaksiyonları, bir yandan da polimerlerinin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusunda çalışmalar devam etmektedir.

2.2.Fosfazenlerde Elektronik Yapı Ve Bağlanma Teorileri

Fosfor-azot bağlı bileşiklerin geniş bir sınıfı, iki koordinasyonlu azota bağlı dört koordinasyonlu fosforun bulunduğu bir yapı olarak bilinir. Monofosfazenler ve siklotrifosfazenler bu bağlanma düzenlenmeleri ile karakterize edilirler. Halkalı fosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar halen devam etmekle beraber fosfazenlerde bağlanma ile ilgili birkaç teori ortaya atılmıştır. Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan sigma bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu, valens elektronlarının dördünü diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulunur. Her azot atomu, iki valens elektronunu diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulunur ve bir elektron da bağ yapmamış olarak kalır (Şekil 2.2). Fosforda ve azottaki bağ yapmamış elektronlar, etkileşerek halkalı yapıdaki π -bağı meydana gelir [9,10].



Şekil 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

Bileşiklerin bu sınıftaki bazı bağlanma anormallikleri ele alınırsa, şu şekilde sıralanabilir[9,10] ;

1. Fosfazenin halka ve zincir yapısı şaşırtıcı bir şekilde kararlıdır.
2. Fosfazendeki fosfor-azot bağ uzunluğu tek başına kovalent σ -bağları olduğu için beklenenden daha kısadır. En kısa iskelet bağ uzunluğu, en fazla elektronegatif ligandların bulunması ile ilgilidir.
3. Asimetrik bir ligant düzenlenmesi olmadıkça, halka etrafındaki iskelet bağ uzunlukları birbirine eşittir.

4. Halkalı ve polifosfazen yapısında bulunan fosfor üzerindeki iskelet bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. Azottaki açı değişimi de 120° ile 148.6° arasındadır.

5. Bazı halkalı yapıdaki fosfazenler düzlemseldir, bazıları da bükülmüştür. Fakat bükülmenin varlığı veya yokluğu molekülün kararlılığında çok az etki gösterir.

6. Özellikle elektron verici ligantlar fosfor atomuna saldırdığı zaman, siklofosfazen iskeletindeki azot atomları, temel koordinasyon mevkisi görevini yapar.

7. Delokalizasyonun artmasıyla birlikte oluşan batokromik ultraviyole kaymalarında olduğu gibi, normal olarak organik π -elektron sistemleri ile ilişkili olan spektral etkiler, halkalı veya polifosfazenlerde bulunmazlar. Böylece mono-, halkalı veya polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağı, kovalent karakterdeki bir σ -bağından farklıdır. Organik aromatik bileşiklerin σ - π bağ yapısına benzerlik göstermez.

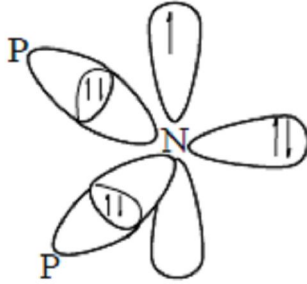
2.2.1. Azotun Bağlanma Özellikleri

Halkalı fosfazenlerde halka açısının 120° olması sp^2 tipinde bir hibritleşmeyi akla getirir. Çiftlenmemiş bir orbital radyal olarak dik durumdadır ve diğer bir elektron fosfor ile π -tipi etkileşimleri için kullanılır. Azottaki daha geniş bir açı, hibritleşmedeki bir değişimi gösterir. Çünkü çiftlenmemiş elektronların daha fazla s karakterde olduğu kabul edilir. Fosfora bağlı σ -bağları daha fazla sp karakterine sahiptir ve bir elektron, fosfor ile azotun $2p_z$ orbitalinin ek olarak yapacağı etkileşimler için kalır. Çiftlenmemiş elektronlarını kullanan fosfazenlerdeki azotun hibritleşmesi aminlerinkine benzerlik gösterirler [9,10].

2.2.2. Fosforun Bağlanma Özellikleri

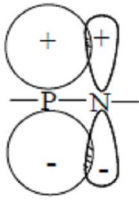
Fosforun dört koordinasyonlu bileşikleri için 3d orbitallerinin bağlanma düzenlemelerine katıldığı önerilmiştir. Fosfor gibi 2. sıra geçiş elementlerinin 3d orbitallerinin enerjisi 3p orbitallerinin enerjisinden çok yüksek olmadığı için fosfor atomunun dört koordinasyonlu ve 5 değerlikli olarak bulunduğu fosfazenlerde de, 3d orbitalleri π bağlanmasında kullanılırlar. Son durum kararlı bir uyarılmış duruma karşılık gelir. Fosfazenlerin yapılarını açıklamakta kullanılan başka bir model ise fosfor atomunun 4s veya 4p modelidir. Yaygın görüşe göre; iskeletteki azot atomları, fosfora σ -bağı ile bağlanarak iki orbital ile sp^2 hibritleşmesi yapar, üçüncüsü ise çiftlenmemiş bir orbitaldir

ve radyal olarak yönelir. Kalan elektron, bir p_z orbitalini işgal eder ve bu orbital normal olarak yönelmiştir [9,10]. (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Azot Üzerindeki Elektron Dağılımı

Fosfora saldıran ligandlar yeteri kadar elektronegatif iseler; 3d, 4s ve 4p orbitalleri, azotun $2p_z$ orbitali ile yeterli şekilde etkileşime girebilmek için büzülürler. Fosforun 4p orbitallerinin simetrisi bir p_π - p_π bağı oluşumu için kullanılır (Şekil 2.4) [9,10].

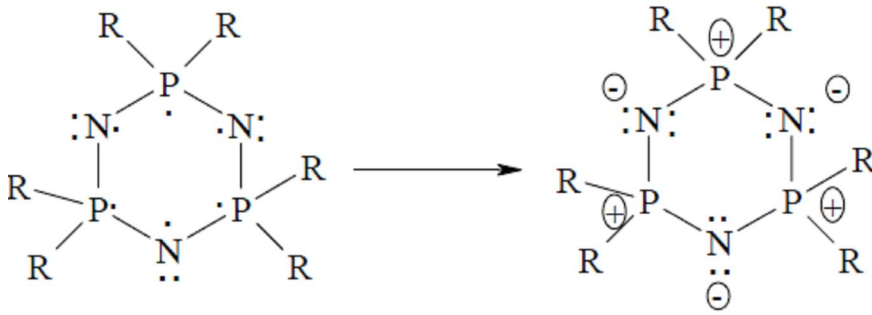


Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki Fosfor Azot Arasındaki $P\pi$ - $P\pi$ Bağı

Bu model, P-N bağının normalde beklenenden daha kısa olmasının nedenini açıklar. P-N bağı kuvveti, ligandın elektronegativitesinin artması ile artar, fakat bu, halka bükülmesinin molekülün kararlılığı üzerine neden çok az etkisi olduğunu, organik tipli elektron delokalizasyonunun etkilerinin neden gözlenmediğini veya bir P-N bağının bükülmesi için gerekli sınır değerinin neden düşük olduğunu açıklamaz. 4p orbitalinin büyüklüğü ve yayılmış olması sebebiyle, spektroskopik ölçümler ve fiziksel testleri algılayamayan bir sistem oluşur, fakat bu yayılmışlık π örtüşmesinin zayıflamasına yol açar ve bağ kuvvetinde azalmaya neden olur [9,10].

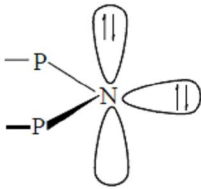
2.2.3. Zwitterionik Fosfazen Modeli

Bir siklotrifosfazen için zwitterionik yapısı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.5) [9,10].



Şekil 2.5. Fosfordan Azota Elektron Transferi

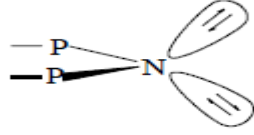
Böyle bir model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının neden kısa olduğunu kesin olarak açıklar ve bu açıklama katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur. Bununla birlikte yüksek polar iskelet yapısı, iyonik belirteçlere karşı reaktivitenin yüksek olduğunu gösterir, fakat bu sadece bir varsayımdır ve deneysel gerçekleri içermez. Bundan başka, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu p_z orbitaline kabul edilir (Şekil 2.6) [9,10].



Şekil 2.6. Fosfordan Azota Transfer Edilen Elektronun p_z Orbitaline Yerleşmesi

Bu çiftlenmemiş ve radyal çiftlenmemiş orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmesiyle olan bir hibritleşme değişimini destekler (Şekil 2.7). Bu tetrahedral düzenlenmeye, P-N-P bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, halkalı trimerler ve daha yüksek halkalı türler için uygun olmayan bir durumdur. Bu modelin

önemli bir değeri vardır, çünkü bu, polar olmayan bir modele kadar uzanan yapılar sahasında bir uç nokta olarak tanımlanır [9,10].

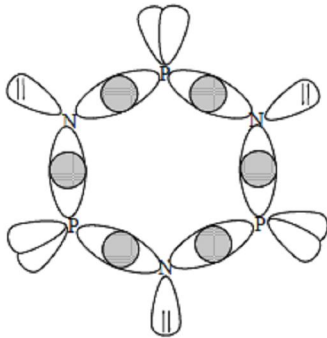


Şekil 2.7. Azot Üzerindeki Eşleşmemiş Elektronlar

2.2.4. $d\pi$ - $p\pi$ Modeli

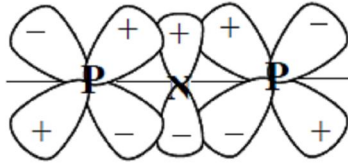
Fosfazenlerdeki bağlanma için $d\pi$ - $p\pi$ modelinin gelişimi ile ilgili teorinin dayandığı temel tahminler şöyle sıralanabilir: (1) Atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerine, σ orbitallerinden ayrı olarak muamele edilir. Böylece, organik aromatik bileşiklere Hückel Kuralı'nın uygulandığı gibi, π orbitalleri elektron delokalizasyonu için imkan sağlıyorken ve ek moleküler kararlılık sağlıyorken, σ orbitalleri de delokalize olmuş bir çatı gibi şekil alır.

(2) σ bağ çatısı, fosfor ve azot orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Azottan gelen orbitaller iki tane $2sp^2$ lobudur ve fosfordan gelen orbitaller de iki tane $3sp^3$ lobudur. Fosforun kalan iki tane sp^3 orbitali ligant ile σ bağları oluşturur, halbuki azotta kalan sp^2 orbitali çiftlenmemiş elektronlar bulundurur (Şekil 2.8). sp^3 hibritleşmesinden kaynaklanan tetrahedral yapının kısmen bükülmesini gerektirir, çünkü fosfordaki halka açısı her zaman 109.5° 'den ziyade 120° 'ye daha yakındır [9,10].



Şekil 2.8. Fosfor ve Azottaki s, p Orbitallerinin Örtüşmesi

(3) Fosfor-azot arasındaki π bağları, fosforda 3d seviyesinde kalan değerlik elektronları tarafından gerçekleştirilir. Bir $3d_{xz}$ orbitali ile azotun bir elektronlu p_z orbitalinin örtüşmesi, bir $d\pi-p\pi$ bağı oluşturur [9,10]. (Şekil 2.9).



d_{xz} p_z d_{xz}

Şekil 2.9. Fosfordaki d_{xz} ve Azottaki p_z Orbitallerinin Örtüşmesi

2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.5.1. IR Spektrumu

Halkalı ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetrik titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise, $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan katılar için olan banddır ve bu bir P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer halkalı trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, halkalı tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler. Tablo 2.1'de karakteristik P-N titreşim frekanslarının, halka büyüklüklerine ve sübstituent gruplarına göre değişimi verilmiştir [9,10].

Tablo 2.1. Halkalı ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimi

Bileşik	n=				
	3	4	5	6	≈15.000
(NPFCl) _n ^c	1255	1377	-	-	-
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPt ₂) _n	1157(1225)	1320	-	-	-
(NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
[NP(OEt) ₂] _n	1225-1240	1320	-	-	1240
[NP(OBu ⁿ) ₂] _n	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(NH ₂) ₂] _n	1170	1240	-	-	-
[NP(NMe ₂) ₂] _n	1195	1265	-	-	1240-1280

Halkalı trimerden halkalı tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPrⁿ, OBuⁿ, OPh veya amino olduğu zaman, bu özellikle fark edilir. Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır (Tablo 2.1). Örneğin, halkalı trimerler için 1200 cm⁻¹' in üzerindeki titreşim frekansları, ligandları F, Cl, NCS, CF₃ veya OR olduğu durumda söz konusudur. Frekansın 1200 cm⁻¹'in altında olması Br, Me, Ph, NH₂, NHR veya NR₂ grupları ile mümkündür. Özellikle flor, halkalı trimer için yaklaşık 1300 cm⁻¹'e yakın olan tetramer, pentamer ve hekzamer için de 1400 cm⁻¹' in üzerinde çok yüksek bir iskelet titreşim frekansı gösterir. Florun fosfordaki elektronları kuvvetlice çekerek, iskelet bağı üzerinde bir etki meydana getirdiği tahmin edilmektedir. Bu, azottaki çiftlenmemiş elektronların fosfora doğru çekilmesini kolaylaştırır veya fosforun d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin büzülmesiyle, halka düzleminin üzerinde ve altındaki dπ-pπ oluşumuna yardım eder. Klor, NCS, CF₃ grupları gibi, iskelet grupları da iskelet π bağlanmasını aynı mekanizma ile kuvvetlendirirler; fakat Br, Me, Ph veya amino gibi zayıf elektron çekici veya elektropozitif gruplar karşı etki göstererek iskelet bağlarını zayıflatırlar. Bu serilerdeki alkoksi ve ariloksi gruplarının davranışı dikkat çekmektedir. Çünkü bütün OR grupları iskelet bağına kuvvetlendirme etkisine sahiptir. Floroalkoksi veya fenoksi ligandları için bu sürpriz değildir, fakat metoksi, etoksi, n-propoksi ve n-butoksi ligandları için sonuç beklenilenin tersidir [9,10].

Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin tekniğidir. ^{31}P çekirdeği $1/2$ spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan gruplarda hidrojen veya flor ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlanmasında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve *cis-trans* izomerlerini, kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlayabilir [9,10].

2.5.1.1. ^{31}P NMR Kaymaları

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevleri için yapılan ^{31}P NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayınlanmıştır. Yayınlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.2’de verilmiştir. Tabloda %85’lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir [9,10].

Tablo 2.2. Bazı Fosfazenler İçin ^{31}P -NMR Kimyasal Kayma Verileri

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	-20
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_4$	+7.4
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_5$	+17.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_6$	+16.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_7$	+18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_8$	+18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_n$	+17.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	-23.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{BrCl}_5$	-17.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$	-16.1
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Cl}_3$	-14.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_4\text{Cl}_2$	-13.9
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-22.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	-21.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr})$	-21.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-22.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	-20.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	-18.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	-20.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,cis	-21.6
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ - non-gem,trans	-20.5
PClBr	$\text{N}_3\text{P}_3\text{ClBr}_5$	+14.0

2.5.1.2. Proton Kimyasal Kaymaları

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Böylece, halkalı trimerler için bir NMe_2 ligandında bulunan protonlar, $\tau = 7.27$ 'den 7.79 'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler, NMe_2 protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, *cis*- ve *trans*-izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ için 7.20 'den, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_7$ için 7.08 'e kadar değişen τ değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının

varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı süstitüentlerin τ değerleri şöyledir; NC_5H_{10} , $\alpha\text{H}(6.8-7.0)$, NHMe , NH protonları (7.3-7.6), OCH_3 (6.29-6.46), OC_2H_5 , $\alpha\text{H}(5.73-6.08)$, OCH_2CF_3 (5.4), OPh (2.8-3.2) ve Ph (2.2-2.7). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, “parmak izi” tipi aydınlatmalar için kullanılabilir [9,10].

2.5.2. Kütle Spektrometresi

Bir halkalı fosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonlaşma potansiyelleri elde edilebilir. Halkalı klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, halkalı türler $(\text{NPCl}_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(\text{NPCl}_2)_6$ bileşiği, halkalı trimere parçalanır, $(\text{NPCl}_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve $(\text{NPCl}_2)_8$ bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır. $(\text{NPCl}_2)_{6-8}$ gibi daha yüksek halkalı türler de, yoğun sıklık katyonları verirler. $(\text{NPCl}_2)_3$ için çift-elektron iyonunun bağlı bolluğu, tek-elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması, σ - bağ sistemindeki sp^2 fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır [9,10].

2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizörü, yanmaya dayanıklı malzeme, antikarsinojen madde, katalizör destek gibi uygulama alanları araştırılmıştır. Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları aşağıdaki alt başlıklarda sunulmaktadır [10].

2.6.1. Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği

bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar olmaktadır [11]. Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis donanımları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır. Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri halkalı yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir [10,12].

2.6.2. Gaz Geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gazları ile denemeler yapılmıştır [10,13-14].

2.6.3. Gaz Sensör

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur [10,15].

2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür[10]:

1. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak: Bazı çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen deneylerde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [16,17].

2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [18-20]

3. Kontakt lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları

nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [21,22].

4. Organ naklinde uygulamaları: Konu üzerinde yapılan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyolojik uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [23].

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilirlikleri gözlenmiştir [24].

6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [25].

2.6.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin halkalı trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Halkalı türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir. Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaş koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [10,26,27].

Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyciler ve izolatorların kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Benzer şekilde muamele edilmiş asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatorların yapımında kullanılır. Klorofosfazanlardan sağlanan reçineler, ısıya dayanıklı kaplamaların, laminantların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca fosfazenler yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır. Uzun alkil zincirli alkoksi fosfazenler, nitroselülozun film oluşturma özelliğini geliştirir [10,28].

2.6.6. Katalizör Destek

Fosfazen türevlerinin önemli özelliklerinden biri de faz transfer katalizörü olarak kullanılabilirlikleridir. Çeşitli organik ve inorganik reaksiyonlarda Pt veya Pd gibi geçiş

metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler reaksiyonlarda oluşan yan ürünler ile zehirlenmekte ve etkinliği azalmaktadır. Ayrıca, inorganik veya organik sentezlerde kullanılan çözücüler içerisinde bu metallerin etkin şekilde katalizör özelliği gösterebilmesi için, tanecik büyüklüğü oldukça önemlidir.

Son yıllarda yapılan araştırmalardan biri de katalizörlerin küçük (nanometre seviyesinde) tanecikler şeklinde reaksiyon ortamına alınmaları üzerinedir. Böylelikle, katalizörün reaksiyonu aktifleştirebileceği etkin yüzey alanı daha büyük olmaktadır. Fosfazen türevlerinin katalizör destek malzemesi olarak kullanımlarına yönelik çalışmalar oldukça hızlı yürümekle birlikte özellikle nano seviyede destek malzemesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün etkinliği üzerine yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar üretmiştir. Üzerinde araştırma yapılan bazı fosfazen polimerleri; poli[bis(fenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*m*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-benzoilfenoksi)fosfazen], polibismetoksifosfazen şeklinde sıralanabilir. Özellikle polibismetilfosfazenin rutenyum ve rodyumun katalitik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda, nanopartikül seviyesinde katalizörü desteklediği ve katalizör ömrü üzerinde oldukça büyük bir etki yaptığı tespit edilmiştir[10].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitrilicchloride trimer), 2-hidroksibenzaldehit, 2,2'-bifenol, 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2-Naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-kloro fenol, pirimidin-2-amin Aldrich firmasından, potasyum karbonat THF, n-hekzan, kloroform Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal 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.

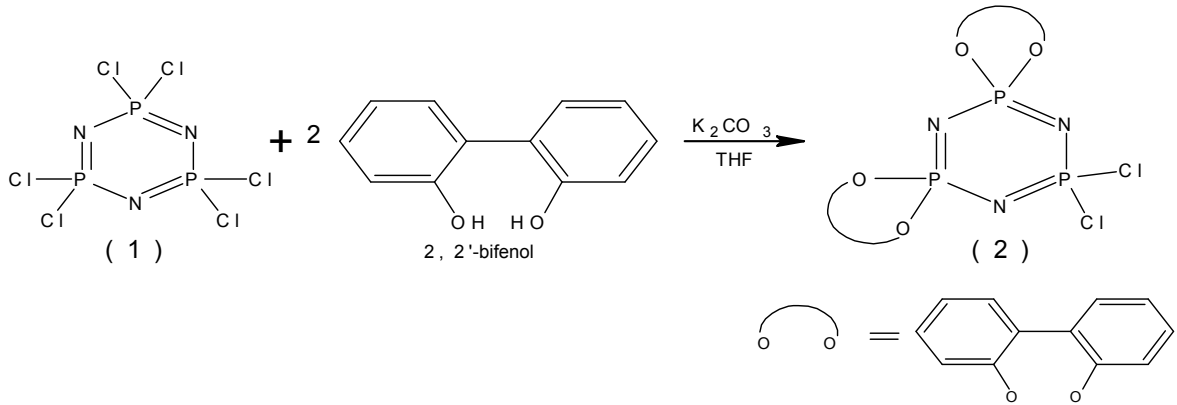
3.3. Spektroskopik Çalışmalar

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-400 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak DMSO-d ve CDCl_3 -d kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları Fırat Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

3.4. Deneysel Kısım

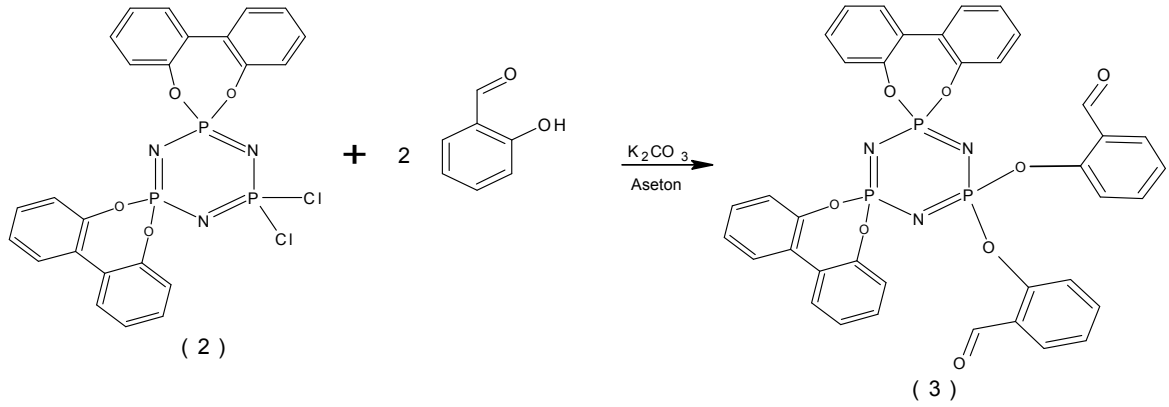
3.4.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi

Üç ağızlı bir balona 10.00 g (28.76 mmol) heksaklorosiklotrifosfazen (1), 10.71 g (57.52 mmol) 2,2'-bifenol, 12.0 g K₂CO₃ ve 250 ml THF literatürde belirtildiği şekilde[29] reaksiyona sokuldu. Reaksiyon, oda sıcaklığında havasız ortamda Argon gazından geçirilip 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon sonunda THF'nin belirli bir kısmı dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kloroform/n-hekzanda çöktürüldü. Verim: % 82 (13.5 g) Bileşiğin molekül ağırlığı 574.22 g/mol'dür.



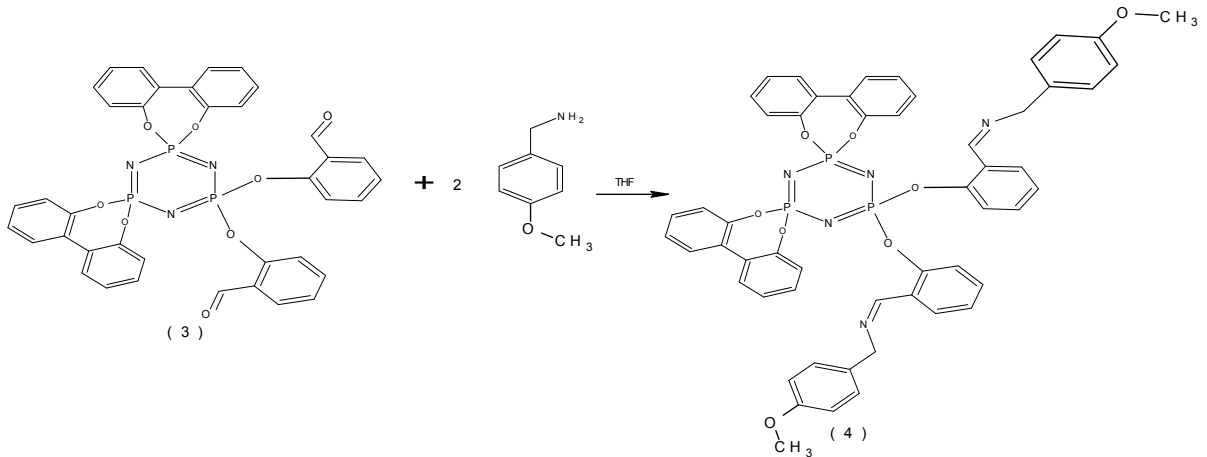
3.4.2. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen 'in (3) Sentezi

Tek ağızlı bir balona 3.50 g (6.10 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (2), 1.49 g (6.10 mmol) 2-hidroksi benzaldehit, 1.5 g K₂CO₃ ve 250 ml THF literatürde belirtildiği şekilde[30] reaksiyona sokuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında havasız ortamda Argon gazından geçirilip 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Çözelti süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp, n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz katı madde elde edildi. Verim: % 68 (3.1 g). Bileşiğin molekül ağırlığı 745.55 g/mol'dür.



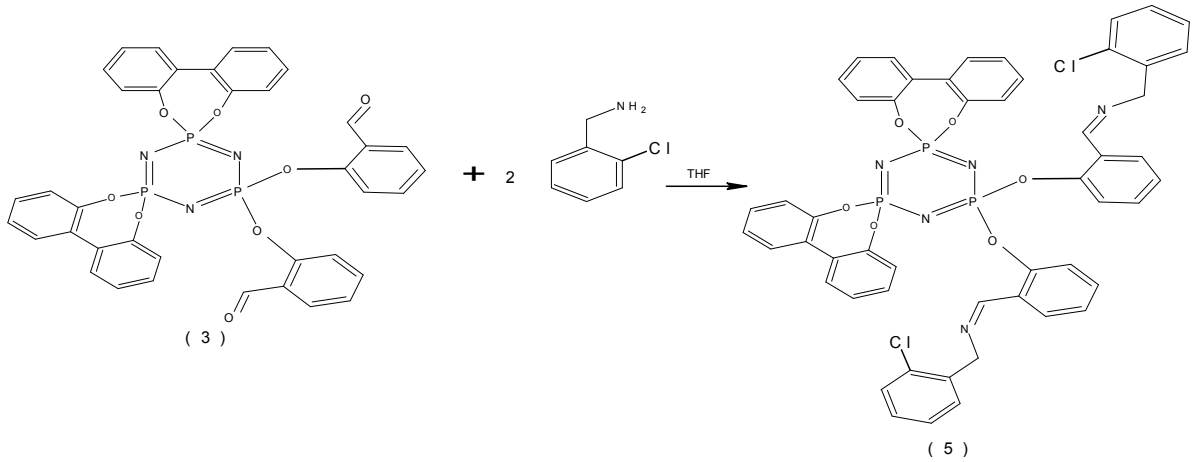
3.4.3. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-metoksibenzil amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-metoksibenzil amin (0.07 g, 0.26 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde (4) elde edildi. Verim: % 81 (0.20 g)



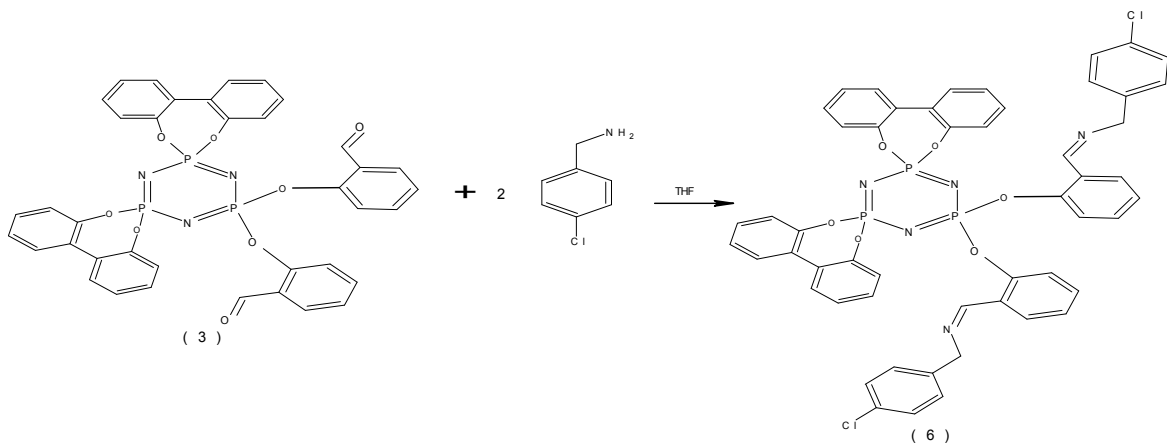
3.4.4. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-klorobenzil amin (0.08 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra krem rengi katı madde (5) elde edildi. Verim: % 33 (0.08g).



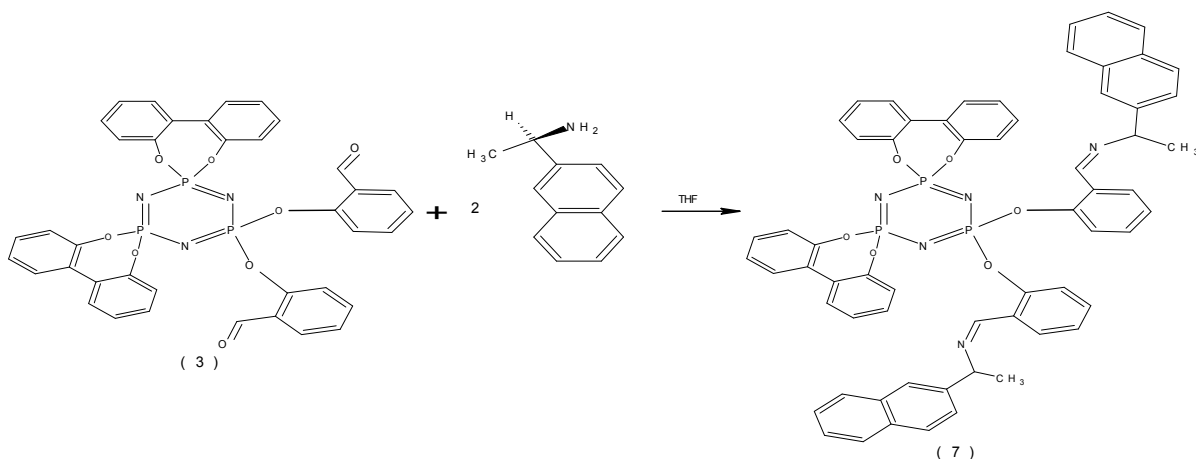
3.4.5. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-klorobenzil amin (0.07 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık krem rengi katı madde (6) elde edildi. Verim: % 45 (0.11 g).



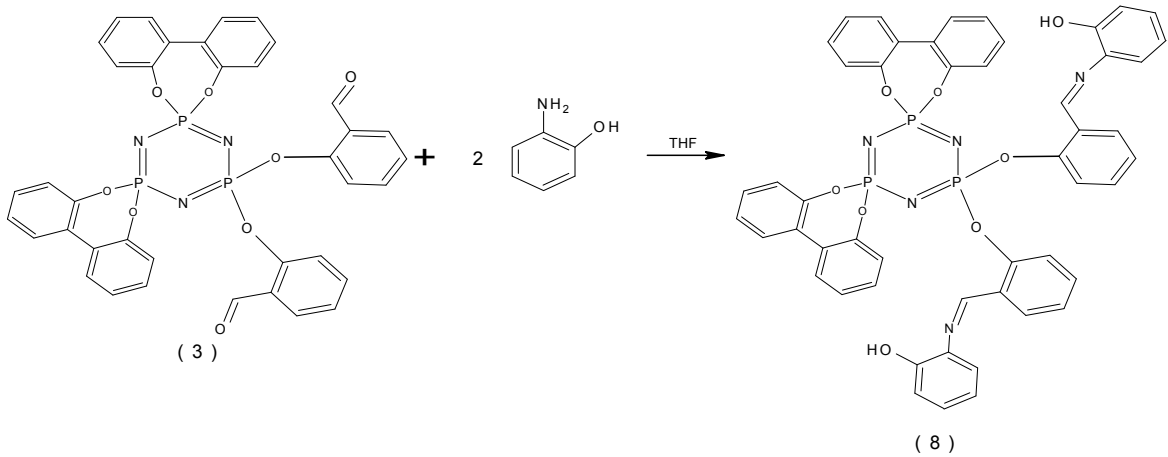
3.4.6. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'')-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "R-(+)-1-(2-Naftil)etilamin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1'')-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile R-(+)-1-(2-Naftil)etilamin (0.09 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra turuncu renkli katı madde (7) elde edildi. Verim: % 38 (0.10 g).



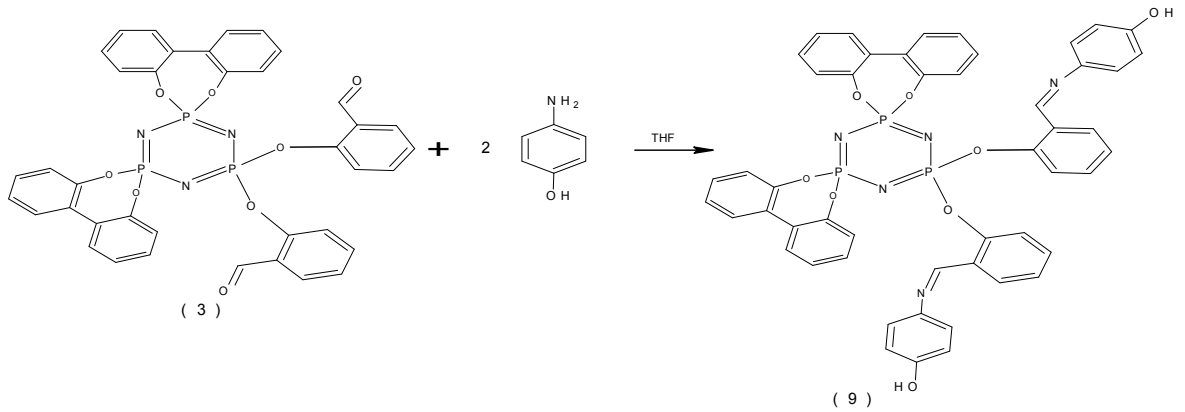
3.4.7. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-hidroksi anilin (0.06 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde (8) elde edildi. Verim: % 36 (0.08 g).



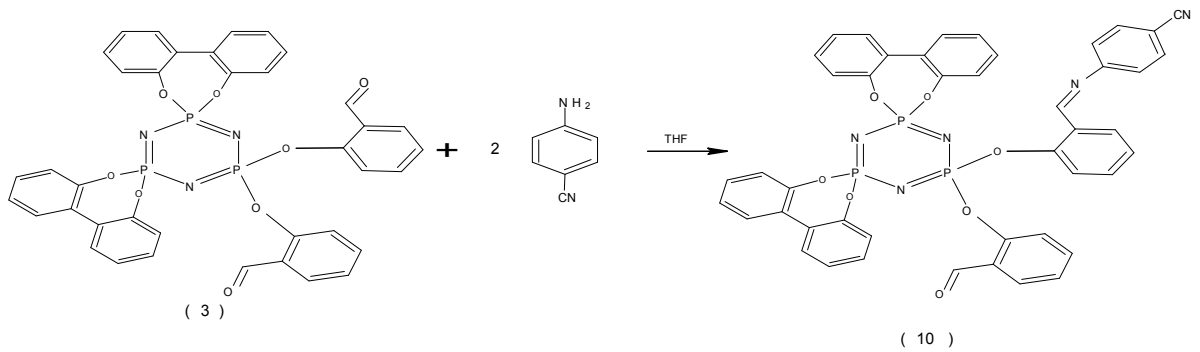
3.4.8. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-hidroksi anilin (0.06 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra kahverengi katı madde (9) elde edildi. Verim: % 78 (0.18 g).



3.4.9. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-nitril anilin" ile Reaksiyonu

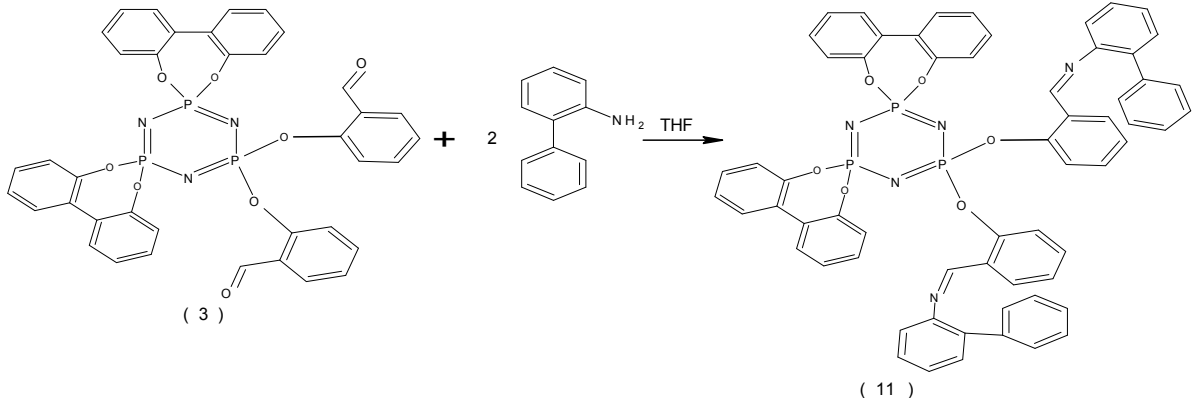
2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-nitril anilin (0.07 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (10) elde edildi. Verim: % 68 (0.16 g).



3.4.10. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-fenil anilin" ile Reaksiyonu

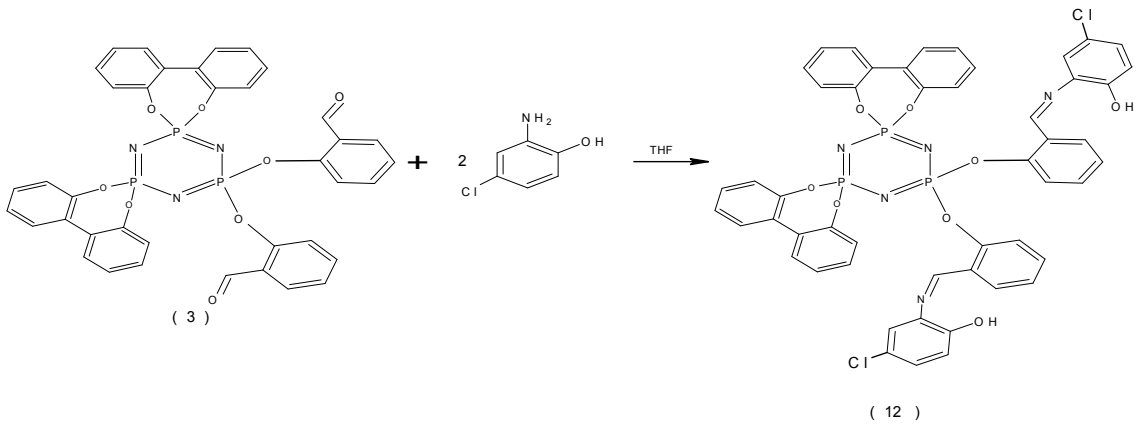
2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-fenil anilin (0.09 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak

gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde **(11)** elde edildi. Verim: % 38 (0.10 g).



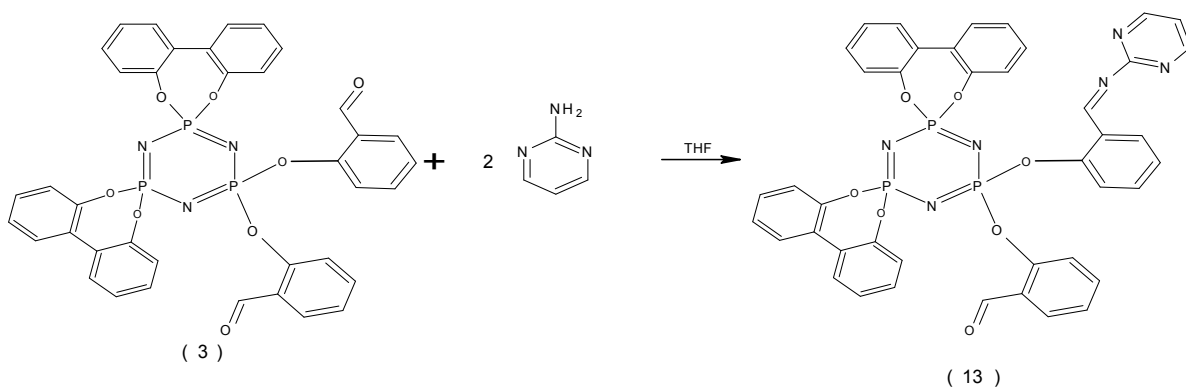
3.4.11. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-amino-4-klorofenol" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen **(3)** (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-amino-4-klorofenol (0.08 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra turuncu renkli katı madde **(12)** elde edildi. Verim: % 52 (0.13 g).



3.4.12. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "pirimidin-2-amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile pirimidin-2-amin (0.05 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (13) elde edildi. Verim: % 54 (0.12 g).



3.4.13. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "R(-)-1-sikloheksizetilamin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxy-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile R(-)-1-sikloheksizetilamin (0.07 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra turuncu renkli sıvı madde elde edildi Ancak yapılan analiz değerlendirmeleri sonucu Schiff bazının oluşmadığı anlaşıldı.

3.4.14. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "4-metilbenzil amin" ile Reaksiyonu

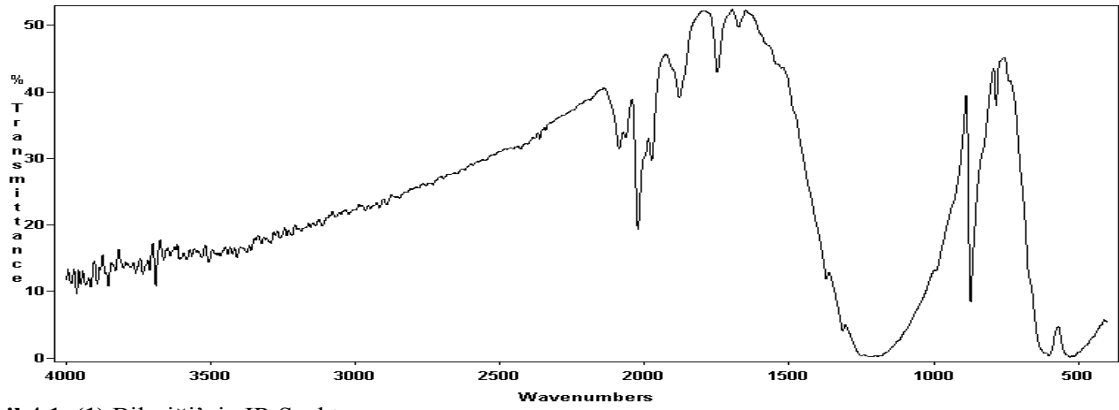
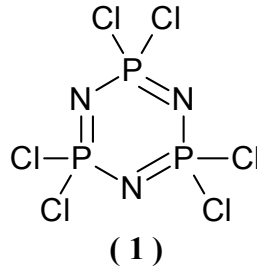
2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-metilbenzil amin (0.07 g, 0.27 mmol) ile 50 ml THF konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda THF çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde elde edildi. Ancak yapılan analiz değerlendirmeleri sonucu Schiff bazının oluşmadığı anlaşıldı.

Tablo.3.1. Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

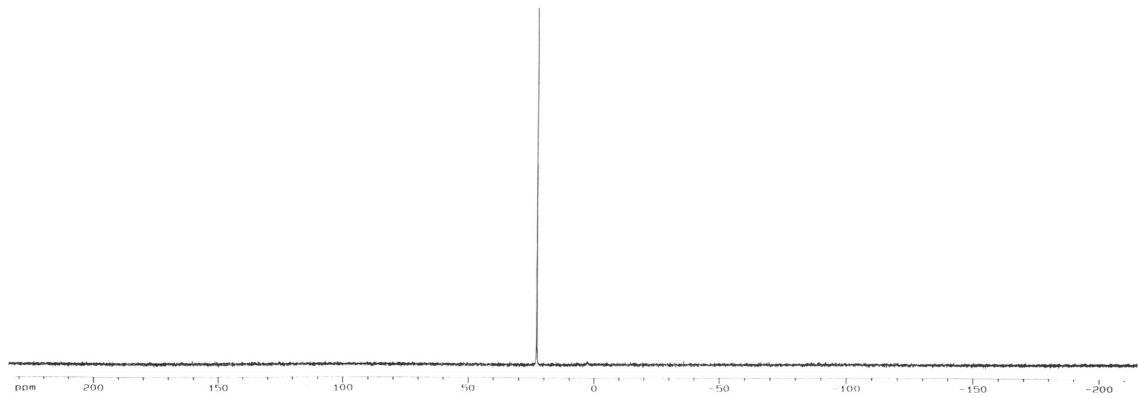
Bil. No	Bileşiğin IUPAC Sistemine Göre İsmi
1	2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen
2	2,2-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)
3	2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
4	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
5	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
6	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
7	2,2-bis(2-formilfenoksi)(R-(+)-1-(2-naftil)etilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
8	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
9	2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
10	2-(2-formilfenoksi)(4-nitrilfenilimin)-2-(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
11	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-fenilfenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
12	2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksi-4-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen
13	2-(2-formilfenoksi)(piridin-2-imin)-2-(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Hekzaklorosiklotrifosfazen (1) n-hekzanda kristallendirildikten sonra reaksiyonlarda kullanıldı. (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

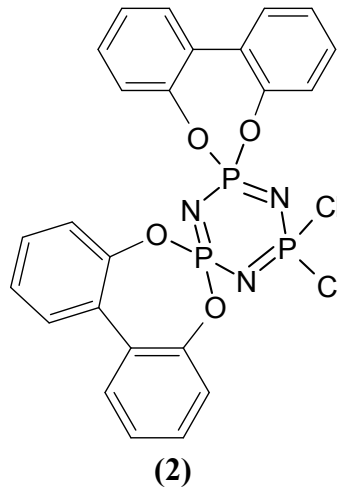


Şekil 4.2. (1) Bileşiği'nin ^{31}P -NMR Spektrumu

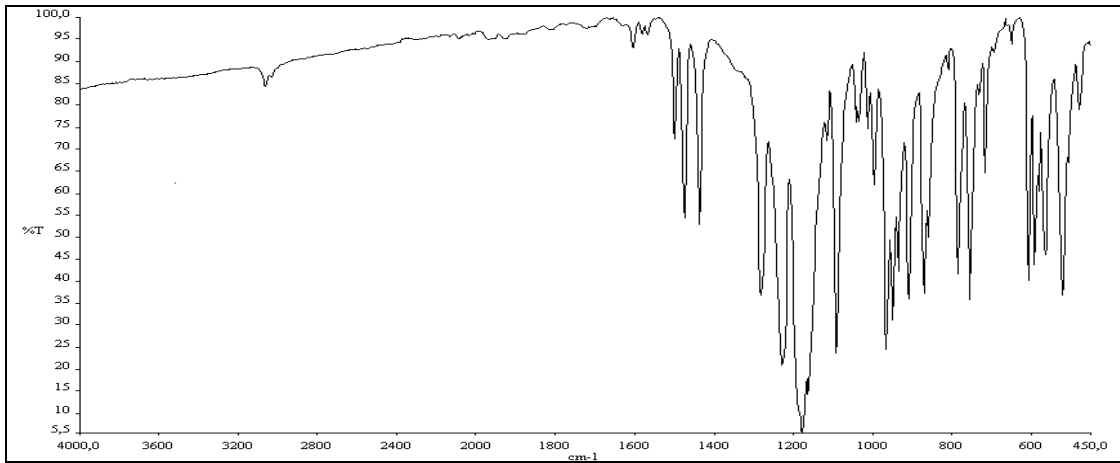
(1) Bileşiğinin IR spektrumunda asimetrik P=N-P gerilme titreşimine ait pik 1218 cm^{-1} 'de, simetrik P-N-P gerilme piki 867 cm^{-1} 'de ve P-Cl gerilme piki de 526 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

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

4.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (2)'in Karakterizasyonu



(2) Bileşiğinin IR spektrumu Şekil 4.3 'de verilmiştir.



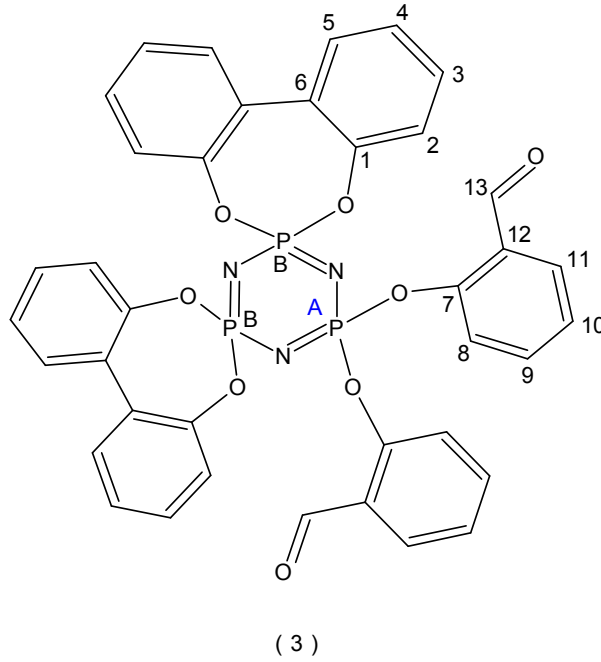
Şekil 4.3. (2) Bileşiği'nin IR Spektrumu

(2) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3062 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1438 , 1475 , 1500 , 1568

ve 1604 cm^{-1} 'de, Fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1179 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimine ait pik 1092 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 860 ve 872 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

4.2. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)] siklotrifosfazen(3)'ün Karakterizasyonu

Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.4–4.8'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.1. (3) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

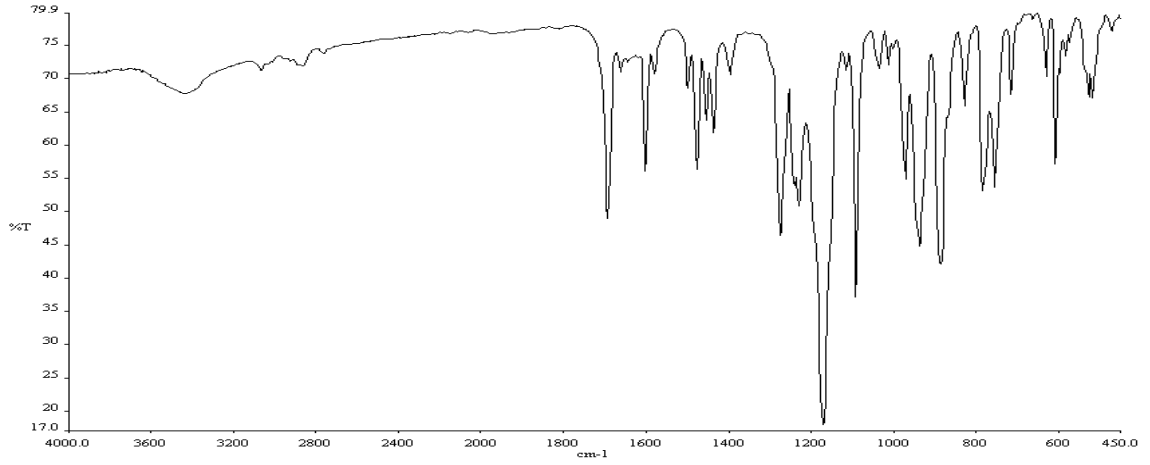
IR Sonuçları(cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
3093: C-H(Ar)	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
1694: C=O	10.44 (s): H^{13}	188.69: C^{13}	P_A : 24.85
1602,1581: C=C	8.06(d): H^{11}	152.60: C^7	P_B : 10.80
1171,1230 : P=N	7.05 (t): H^{10}	147.85: C^1	Elementel Analiz (%) (Deneyssel / Teorik)
938,971: P-O-C	7.33-7.73 (m): $\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8, \text{H}^9$	135.44: C^9	
885, 845: C-H	2.20: CDCl_3	129.80: C^5	C:60.55 / 61.22 H:3.45 / 3.52 N:5.50 / 5.64
		129.69: C^3	
		128.62: C^{11}	
		128.55: C^{10}	
		128.48: C^6	
		126.26: C^4	
		126.13: C^{12}	
		122.66: C^8	
		121.69: C^2	

(3) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3093 cm^{-1} 'de, karbonil bağına (C=O) ait pik 1694 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1581 cm^{-1} ve 1602 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 938 cm^{-1} ve 971 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 845 cm^{-1} ve 885 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

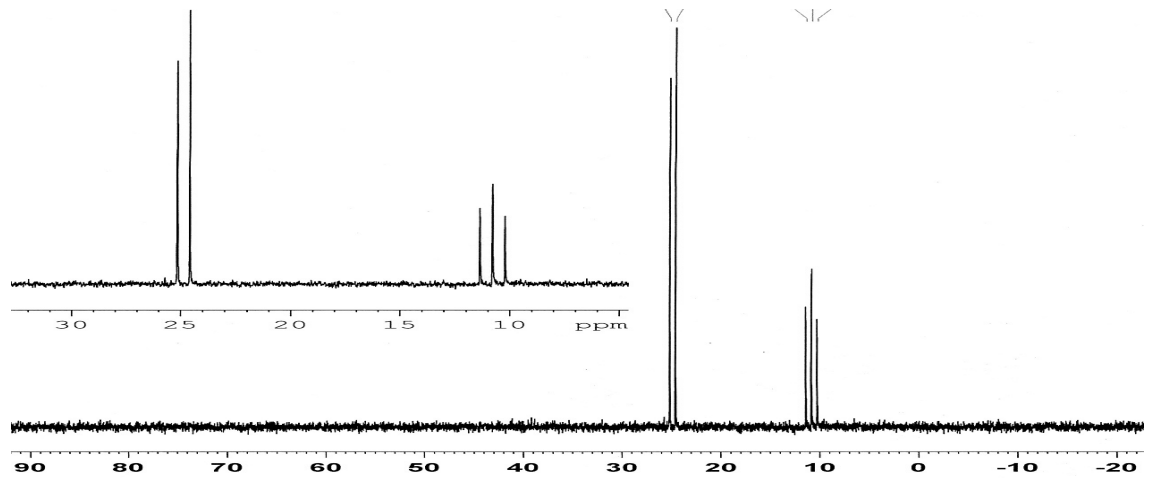
^1H -NMR spektrumunda 10.44 ppm'deki singlet pik aldehit protonuna(H^{13}), 8.06 ppm'deki dublet H^{11} 'e, 7.05 ppm'deki triplet H^{10} 'a, 7.33-7.73 ppm aralığındaki pikler H^2 , H^3 , H^4 , H^5 , H^8 , H^9 aromatik halka protonlarına aittir. 2.20 ppm'deki pik ise CDCl_3 'e aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 188.69 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C^{13}), 152.60 ppm'deki pik C^7 'ye, 147.85 ppm'deki pik C^1 'e, 135.44 ppm'deki pik C^9 'a, 129.80 ppm'deki pik C^5 'e, 129.69 ppm'deki pik C^3 'e, 128.62 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.55 ppm'deki pik C^{10} 'a, 128.48 ppm'deki pik C^6 'ya, 126.26 ppm'deki pik C^4 'e, 126.13 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 122.66 ppm'deki pik C^8 'e ve 121.69 ppm'deki pik C^2 'ye aittir. CDCl_3 piki 79 ppm'de gözlenmektedir.

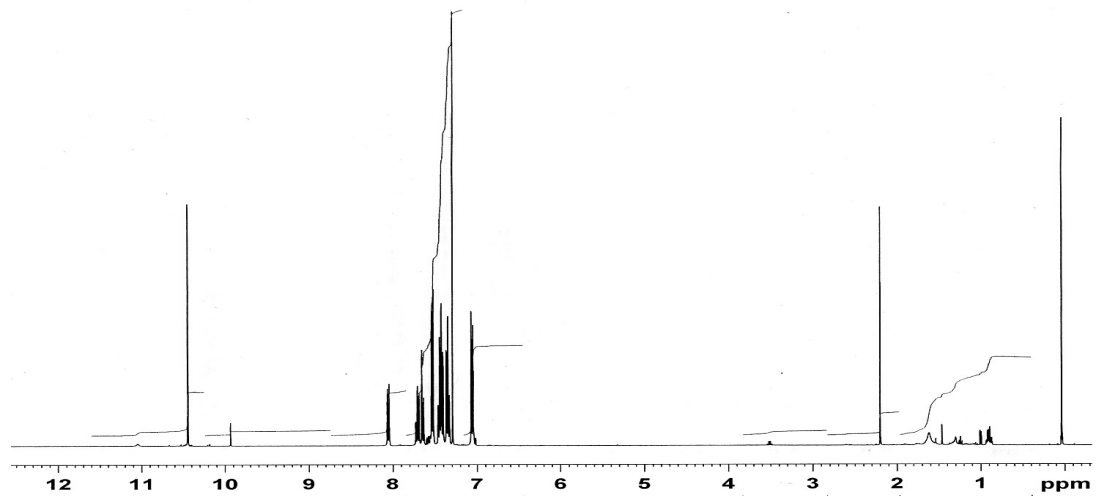
^{31}P NMR spektrumunda 24.85 ppm'deki dublet pik P_A 'ya, 10.80'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



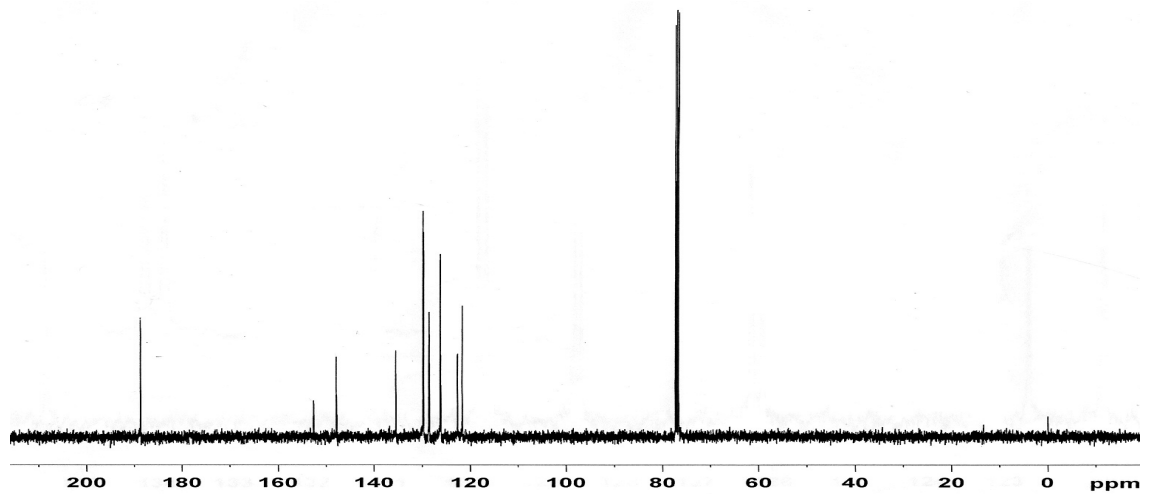
Şekil 4.4. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.5. (3) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



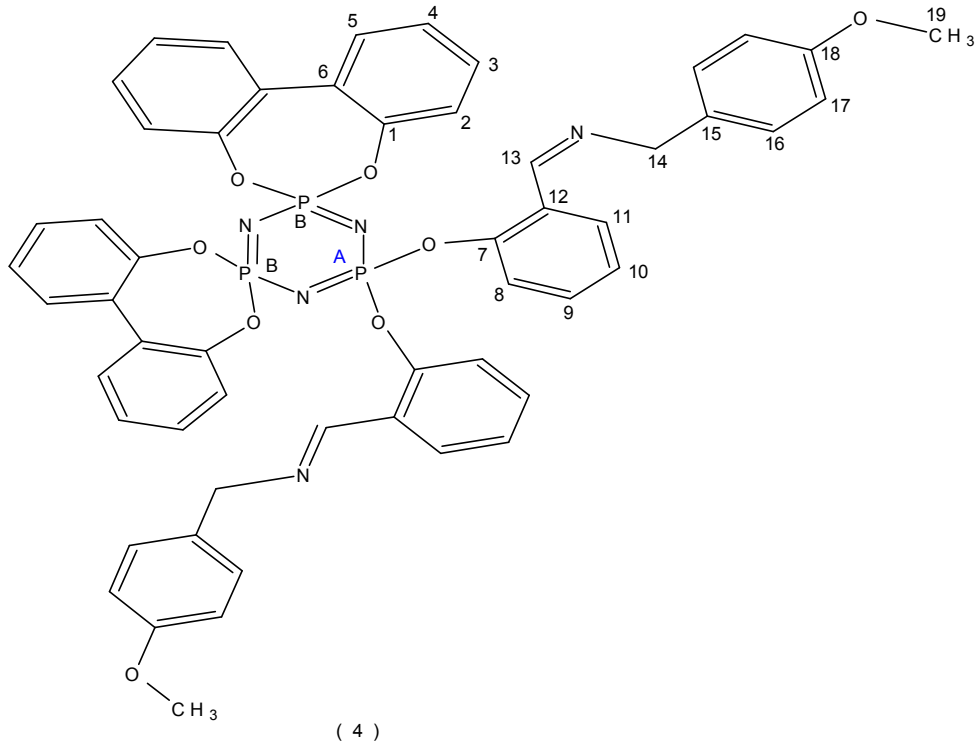
Şekil 4.6. (3) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.3. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(4)]'ün Karakterizasyonu

(4) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.8–4.11'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.2'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.2. (4) Bileşiği'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
3093: C-H(Ar) 2936: C-H(Alifatik) 1657: C=N 1584, 1611: C=C 1176,1250: P=N 940,972: P-O-C 831, 886: C-H	8.60 (s): H ¹³ 7.53-6.74(m): H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁶ , H ¹⁷ 4.37 (s): H ¹⁴ 3.81 (s): H ¹⁹	168.82: C ¹⁸ 161.05: C ¹³ 156.86: C ⁷ 147.94: C ¹ 131.72: C ⁹ 131.28: C ¹⁵ 130.34: C ¹⁶ 129.80: C ⁵ 129.58: C ³ 129.16: C ¹¹ 128.71: C ¹⁰ 128.62: C ⁶ 126.15: C ⁴ 125.96: C ¹² 125.80: C ⁸ 121.85: C ² 114.10: C ¹⁷ 66.63: C ¹⁴ 55.26: C ¹⁹	P _A : 25.28 P _B : 10.46 Elementel Analiz (%) (Deneyssel / Teorik) C: 65.50 / 65.92 H: 4.20 / 4.51 N: 6.67 / 7.12

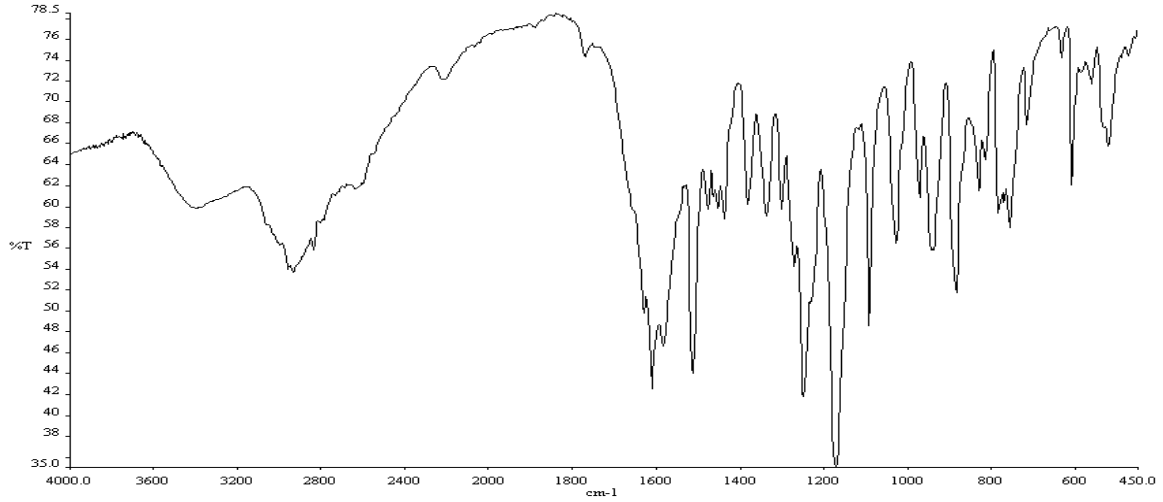
(4) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3093 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2936 cm⁻¹'de, C=N piki 1657 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1584 cm⁻¹ ve 1611 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1176 cm⁻¹ ve 1250 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 940 cm⁻¹ ve 972 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 831 cm⁻¹ ve 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 8.60 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹³), 6.74-7.53 ppm aralığındaki pikler : H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶, H¹⁷ aromatik halka protonlarına aittir. 4.37 ppm'deki singlet H¹⁴ protonuna ve 3.81 ppm'deki singlet H¹⁹ protonuna aittir.

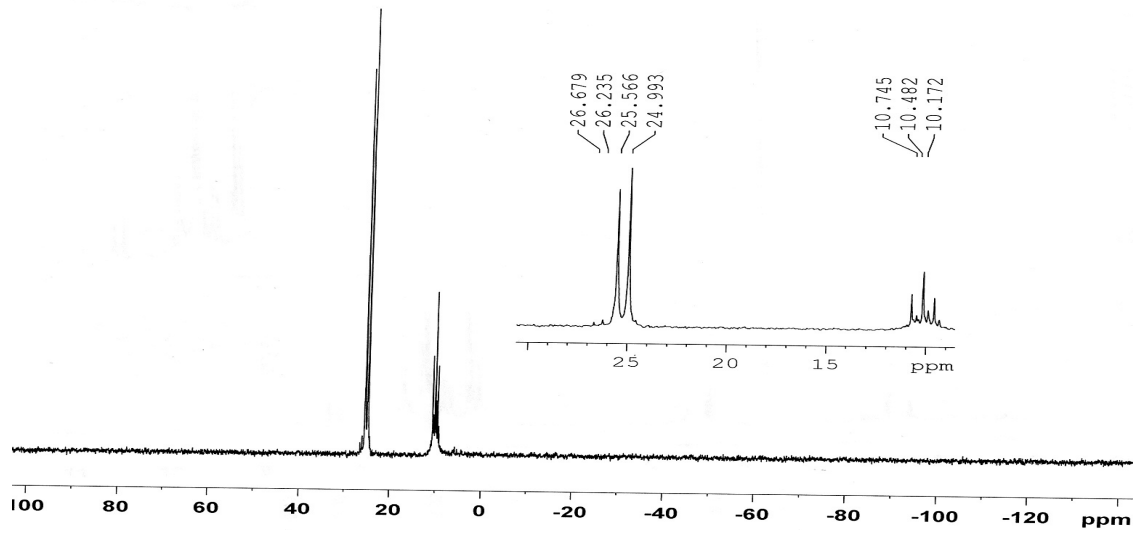
¹³C-NMR spektrumunda 168.82 ppm'deki pik C¹⁸'e, 161.05 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³)'e, 156.86 ppm'deki pik C⁷'ye, 147.94 ppm'deki pik C¹'e, 131.72 ppm'deki pik C⁹'a, 131.28 ppm'deki pik C¹⁵'e, 130.34 ppm'deki pik C¹⁶'ya, 129.80 ppm'deki pik C⁵'e, 129.58 ppm'deki pik C³'e, 129.16 ppm'deki pik C¹¹'e, 128.71 ppm'deki pik C¹⁰'a, 128.62 ppm'deki pik C⁶'a, 126.15 ppm'deki pik C⁴'e, 125.96 ppm'deki pik C¹²'ye, 125.80 ppm'deki pik C⁸'e, 121.85 ppm'deki pik C²'e, 114.10 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 66.63 ppm'deki pik C¹⁴'e ve 55.26 ppm'deki pik C¹⁹'a aittir. CDCl₃ piki 77 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi

Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

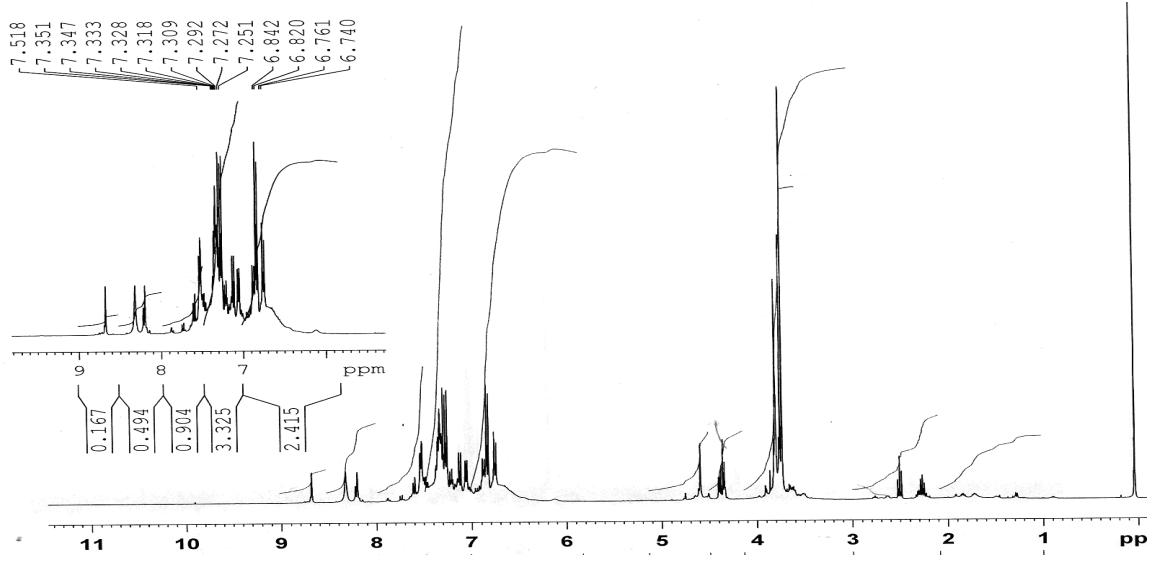
^{31}P NMR spektrumunda 25.27 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.48'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değeri de teorik değeriyle uyum içerisindedir.



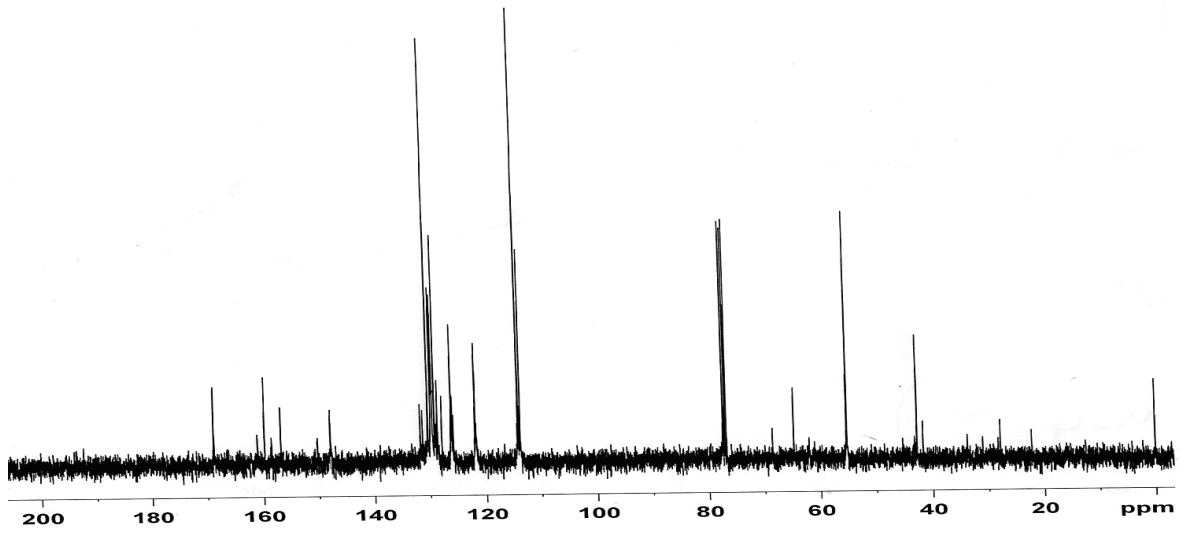
Şekil 4.8. (4) Bileşiginin IR Spektrumu



Şekil 4.9. (4) Bileşiginin ^{31}P -NMR Spektrumu



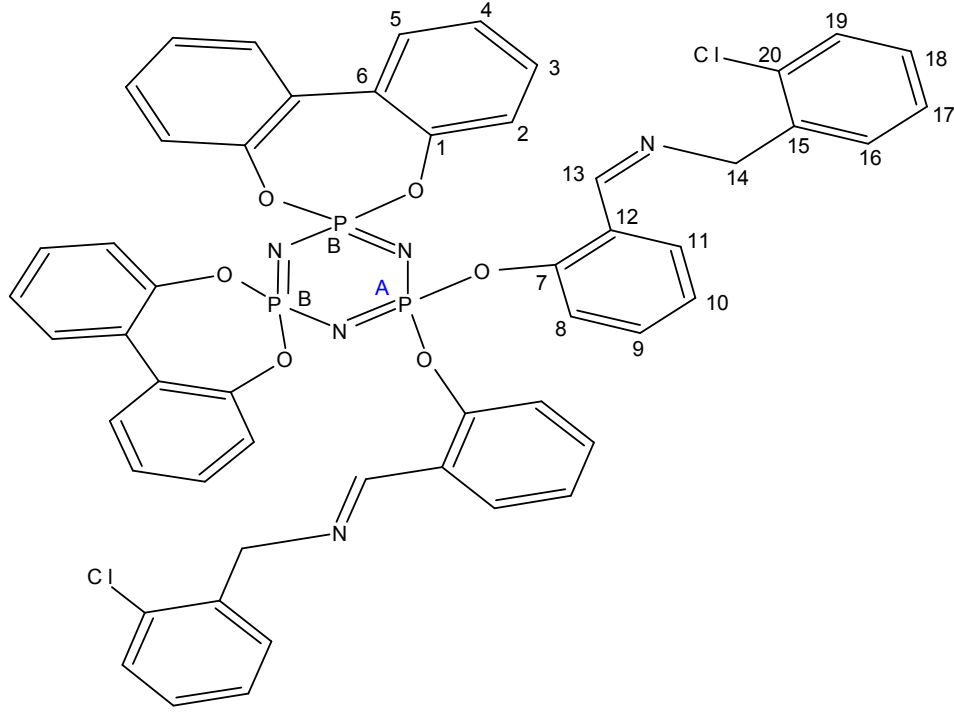
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

4.4. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(5)'in Karakterizasyonu

(5) Bileşiminin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.12–4.15'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.3'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.3. (5) Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3075: C-H (Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2787,2886:C-H(Alifatik)	8.36 (s): H ¹³	166.04: C ¹³	P _A : 25.09
1659 : C=N	5.41(s): H ¹⁴	161.60: C ⁷	P _B : 10.13
1582,1604,1632: C=C	7.66-6.95: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁶ , H ¹⁷ , H ¹⁸ H ¹⁹	147.65: C ¹	Elementel Analiz (%) (Deneyssel / Teorik)
1174,1229,1272 : P=N		136.91: C ⁹	
944,973: P-O-C		133.39: C ¹⁵	C: 62.30 / 62.91 H:3.50 / 3.86 N:76.85 / 7.07
887: C-H		132.11: C ²⁰	
		130.10: C ¹⁸	
		129.99: C ⁵	
		129.76: C ³	
		129.47: C ¹⁹	
		129.44: C ¹⁷	
		129.33: C ¹⁶	
		128.69: C ¹¹	
		128.43: C ¹⁰	
		128.21: C ⁶	
		126.90: C ⁴	
		126.50: C ¹²	
		126.13: C ⁸	
		121.73: C ²	
		61.94: C ¹⁴	

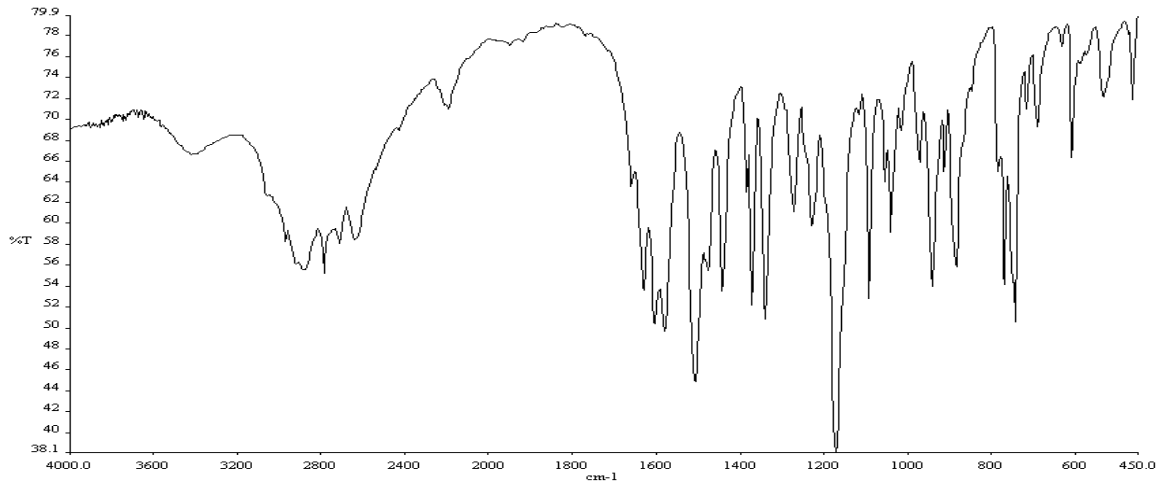
(5) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3075 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2787 cm⁻¹ ve 2886 cm⁻¹'de, C=N piki 1659 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1582 cm⁻¹, 1604 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹ ve 1272'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 944 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 8.36 ppm'deki singlet H¹³ protonuna, 5.41 ppm'deki singlet H¹⁴ protonuna, 7.66–6.95 ppm aralığındaki pikler ise H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶, H¹⁷, H¹⁸ ve H¹⁹ protonlarına aittir.

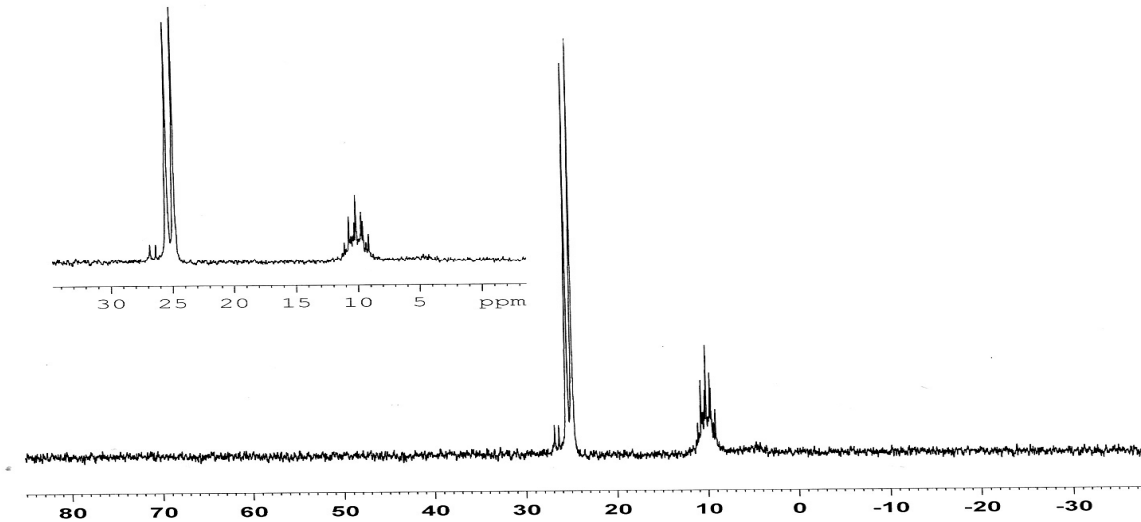
¹³C-NMR spektrumunda 166.04 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 161.60 ppm'deki pik C⁷'ye, 147.65 ppm'deki pik C¹'e, 136.91 ppm'deki pik C⁹'a, 133.39 ppm'deki pik

C^{15} 'e, 132.11 ppm'deki pik C^{20} 'ye, 130.10 ppm'deki pik C^{18} 'e, 129.99 ppm'deki pik C^5 'e, 129.76 ppm'deki pik C^3 'e, 129.47 ppm'deki pik C^{19} 'a, 129.44 ppm'deki pik C^{17} 'ye, 129.33 ppm'deki pik C^{16} 'ya, 128.69 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.43 ppm'deki pik C^{10} 'a, 128.21 ppm'deki pik C^6 'ya, 126.90 ppm'deki pik C^4 'e, 126.50 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 126.13 ppm'deki pik C^8 'e, 121.73 ppm'deki pik C^2 'ye ve 61.94 ppm'deki pik C^{14} 'e aittir. $CDCl_3$ piki 80 ppm'de gözlenmektedir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

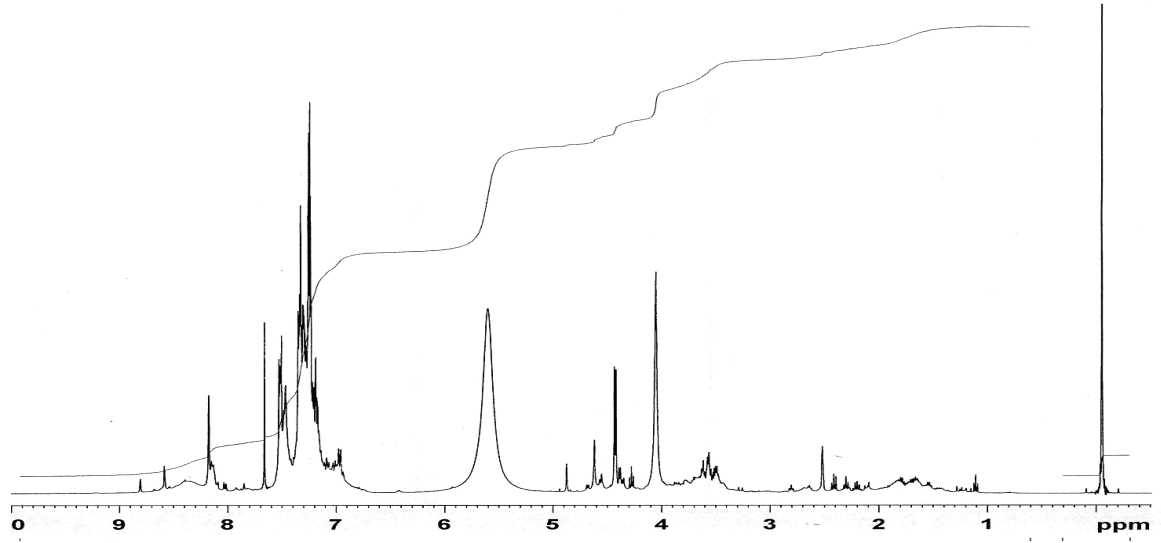
^{31}P NMR spektrumunda 25.09 ppm'deki dublet pik P_A 'ya, 10.13'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içersindedir.



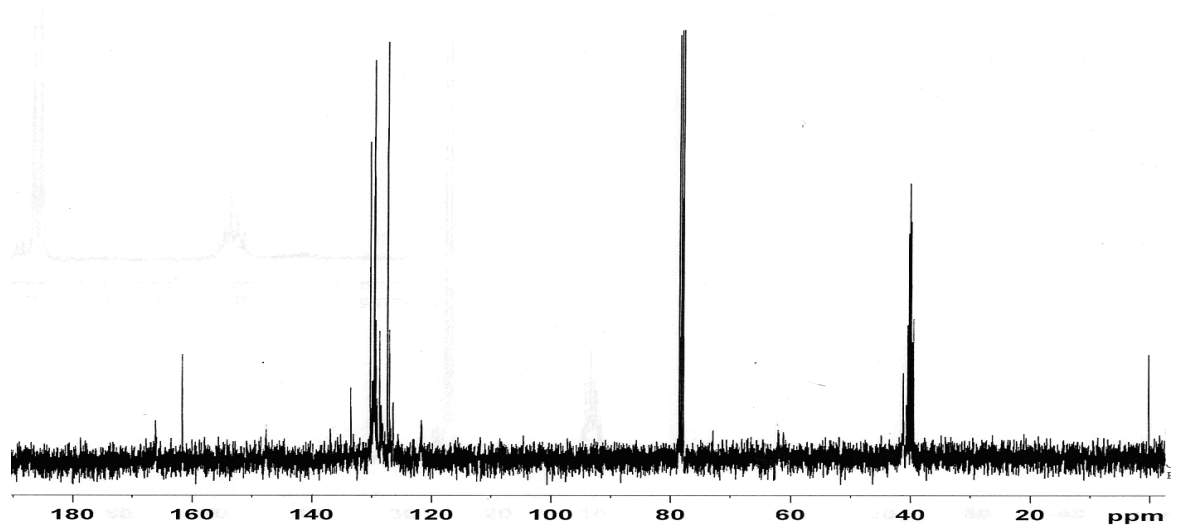
Şekil 4.12. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.13. (5) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



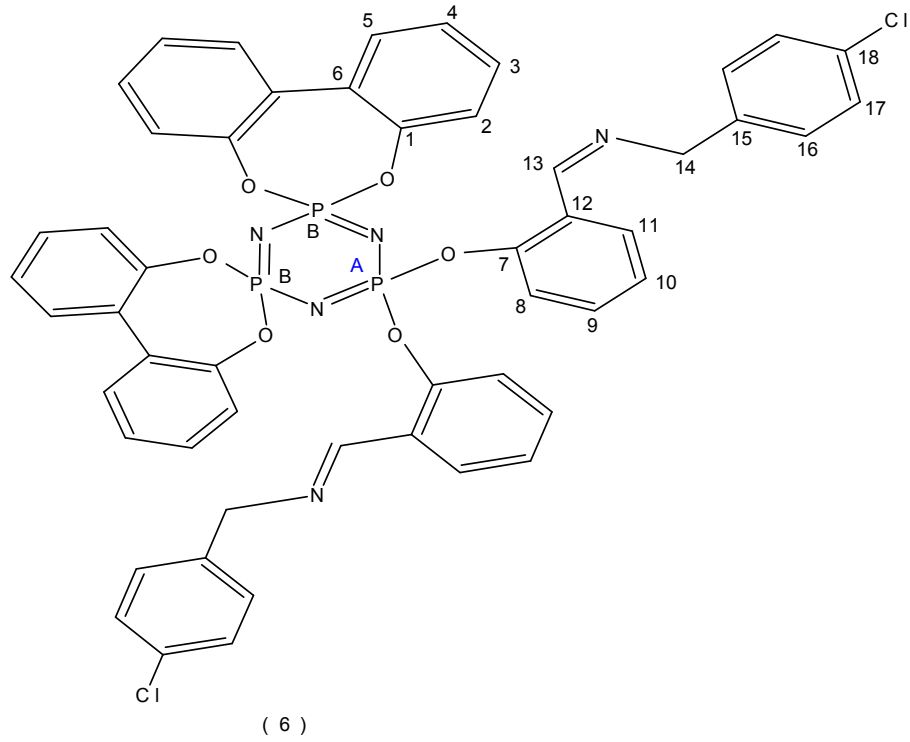
Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.5. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(6)'nın Karakterizasyonu

(6) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.16–4.19'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.4'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.4. (6) Bileşiği'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3060: C-H(Ar) 2787,2881:C-H(Alifatik) 1659 : C=N 1581,1604,1632: C=C 1174,1229,1272 : P=N 943,972: P-O-C 886: C-H	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
	8.17 (s): H ¹³	166.09: C ¹³	P _A : 25.09
	7.66-6.95: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁶ , H ¹⁷	161.65: C ⁷ 147.33: C ¹ 133.49: C ⁹ 130.22: C ¹⁸ 129.91: C ⁵ 129.71: C ³ 129.58: C ¹⁷ 129.50: C ¹⁶ 129.28: C ¹⁵ 129.03: C ¹¹ 128.68: C ¹⁰ 128.44: C ⁶ 127.37: C ⁴ 127.05: C ¹² 126.44: C ⁸ 121.69: C ² 42.30: C ¹⁴	P _B : 10.13
	4.05(s): H ¹⁴		Elementel Analiz (%) (Deneyisel / Teorik)
			C:62.35 / 62.91 H: 3.63 / 3.86 N: 6.94 / 7.07

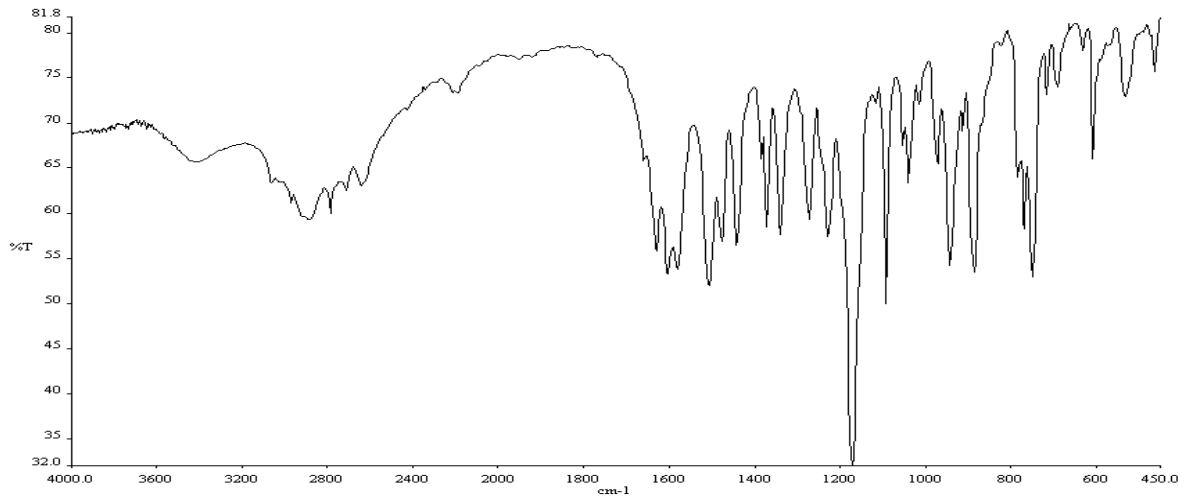
(6) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3060 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2787 cm⁻¹ ve 2881 cm⁻¹'de, C=N piki 1659 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1581 cm⁻¹, 1604 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹ ve 1229 cm⁻¹, 1272 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 943 cm⁻¹ ve 972 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 8.17 ppm'deki singlet H¹³ protonuna, 7.66–6.95 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶ ve H¹⁷ protonlarına, 4.05 ppm'deki singlet pik ise H¹⁴ protonuna aittir.

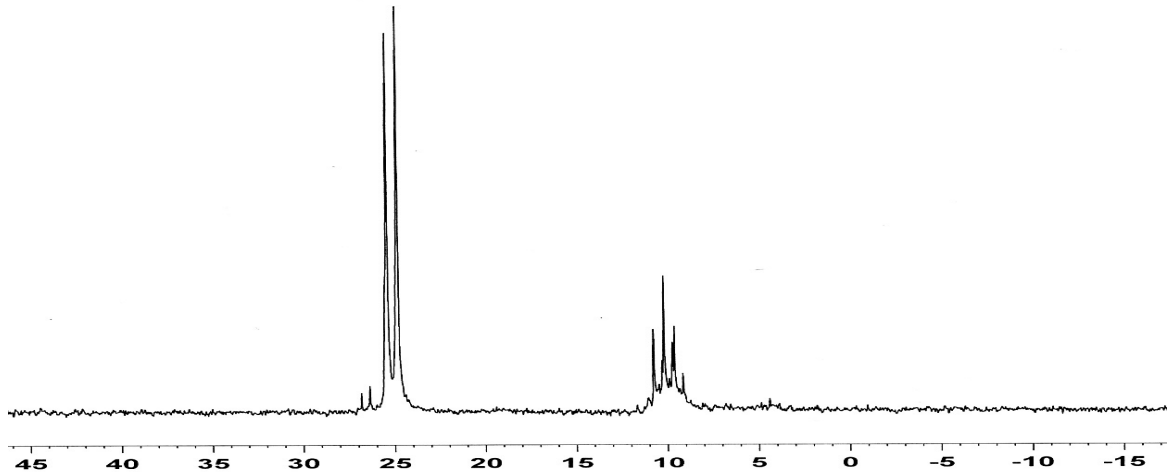
¹³C-NMR spektrumunda 166.09 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 161.65 ppm'deki pik C⁷'ye, 147.33 ppm'deki pik C¹'e, 133.49 ppm'deki pik C⁹'a, 130.22 ppm'deki pik C¹⁸'e, 129.91 ppm'deki pik C⁵'e, 129.71 ppm'deki pik C³'e, 129.58 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 129.50 ppm'deki pik C¹⁶'ya, 129.28 ppm'deki pik C¹⁵'e, 129.03 ppm'deki pik C¹¹'e, 128.68 ppm'deki pik C¹⁰'a 128.44 ppm'deki pik C⁶'ya, 127.37 ppm'deki pik C⁴'e, 127.05 ppm'deki pik C¹²'ye, 126.44 ppm'deki pik C⁸'e 121.69 ppm'deki pik C²'ye, 42.30 ppm'deki pik C¹⁴'e aittir. CDCl₃ piki 80 ppm'de gözlenmektedir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş

için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

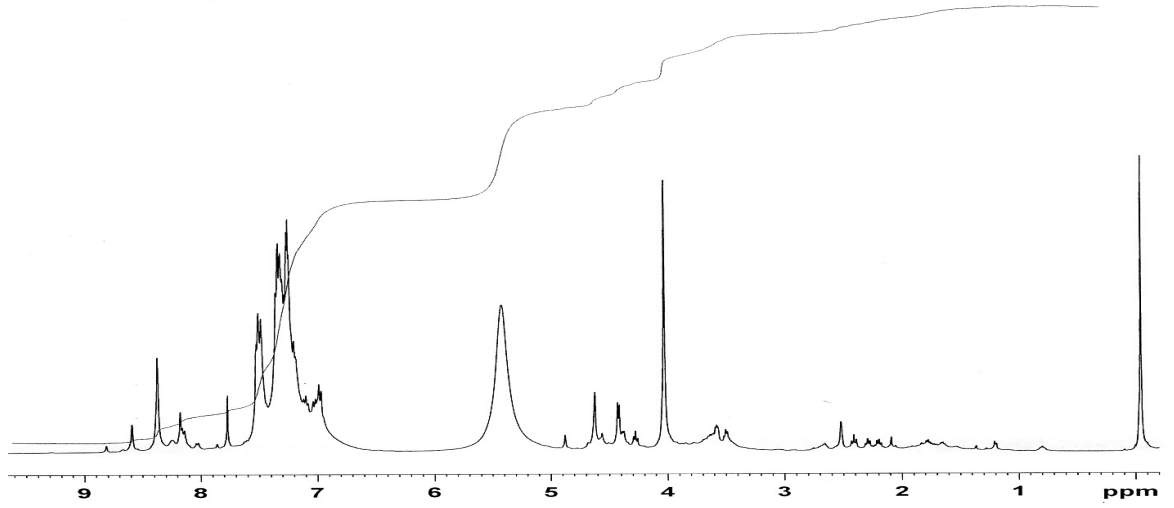
^{31}P NMR spektrumunda 25.09 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.13'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



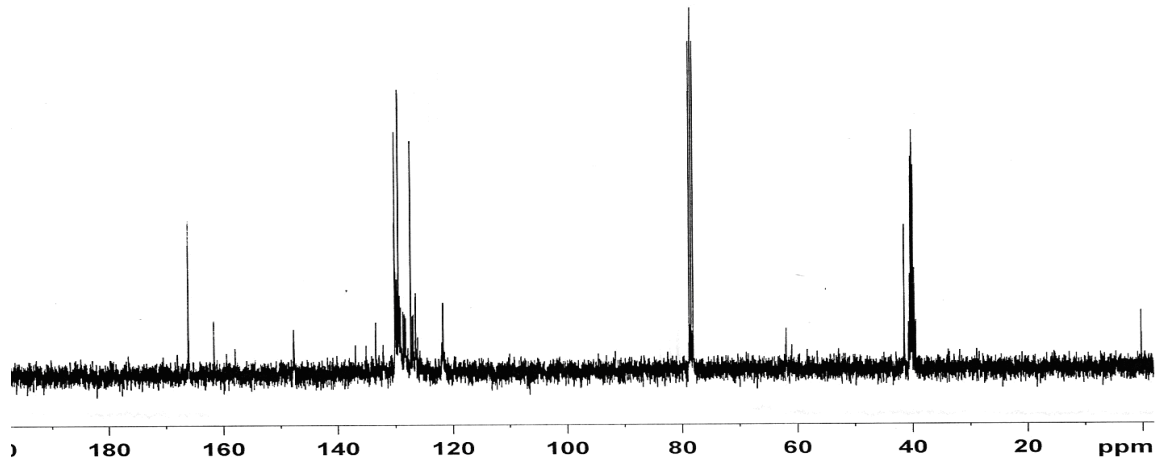
şekil 4.16. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu



şekil 4.17. (6) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



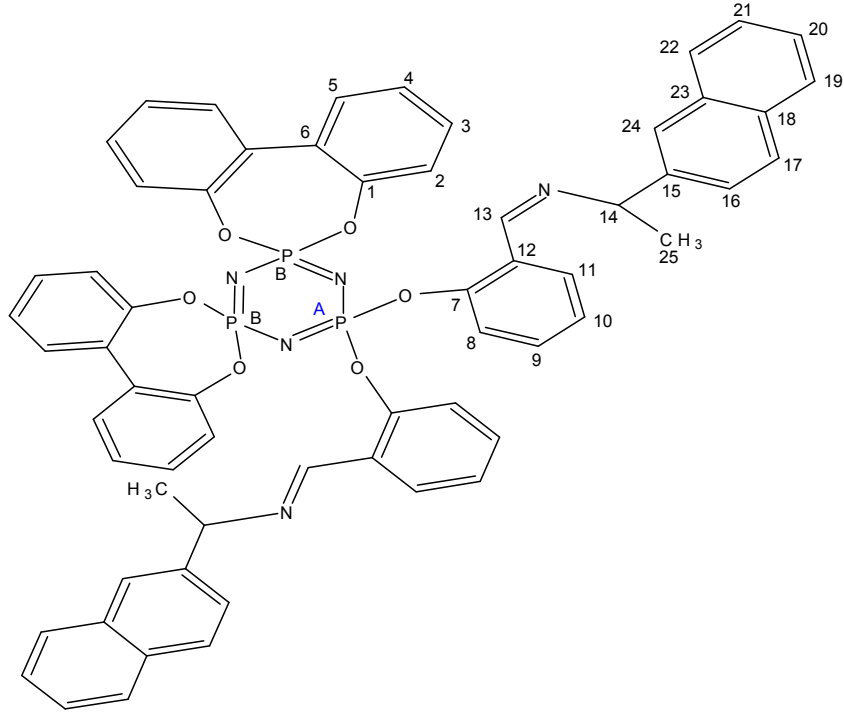
Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.19. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.6. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(R-(+)-1-(2-naftil)etilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenil)siklotrifosfazen(7)]'nin Karakterizasyonu

(7) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.20–4.23'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.5'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(7)

Tablo 4.5. (7) Bileşiği'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

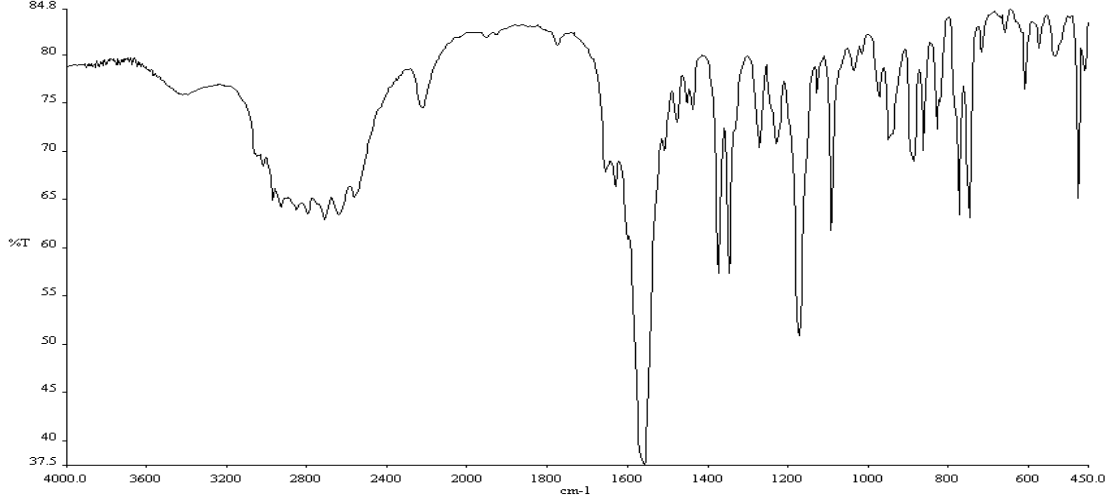
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3043: C-H (Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2713,2923:C-H(Alifatik)	8.44 (s): H ¹³	166.73: C ¹³	P _A : 25.09
1654: C=N	7.80-7.29: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ ,	154.40: C ⁷	P _B : 10.23
1561,1632: C=C	H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁶ ,	139.16: C ¹	Elementel Analiz (%) (Deneyisel / Teorik)
1173, 1229, 1272: P=N	H ¹⁷ , H ¹⁹ H ²⁰ , H ²¹ ,	133.15: C ⁹	
949,973: P-O-C	H ²² , H ²⁴	132.89-124.65: C ² , C ³ , C ⁴ , C ⁵ , C ⁶ , C ⁸ ,	C: 70.32 / 70.79 H:4.36 / 4.60 N:6.34 / 6.66
863,887: C-H	4.34 (q): H ¹⁴	C ¹⁰ , C ¹¹ , C ¹² , C ¹⁵ , C ¹⁶ , C ¹⁷ , C ¹⁸ , C ¹⁹ ,	
	1.60 (d): H ²⁵	C ²⁰ , C ²¹ , C ²² , C ²³ , C ²⁴	
		51.20: C ¹⁴	
		22.25: C ²⁵	

(7) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3043 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2713 cm⁻¹ ve 2923 cm⁻¹'de, C=N piki 1654 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1561 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1173 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹ ve 1272 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 949 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 863 cm⁻¹ ve 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

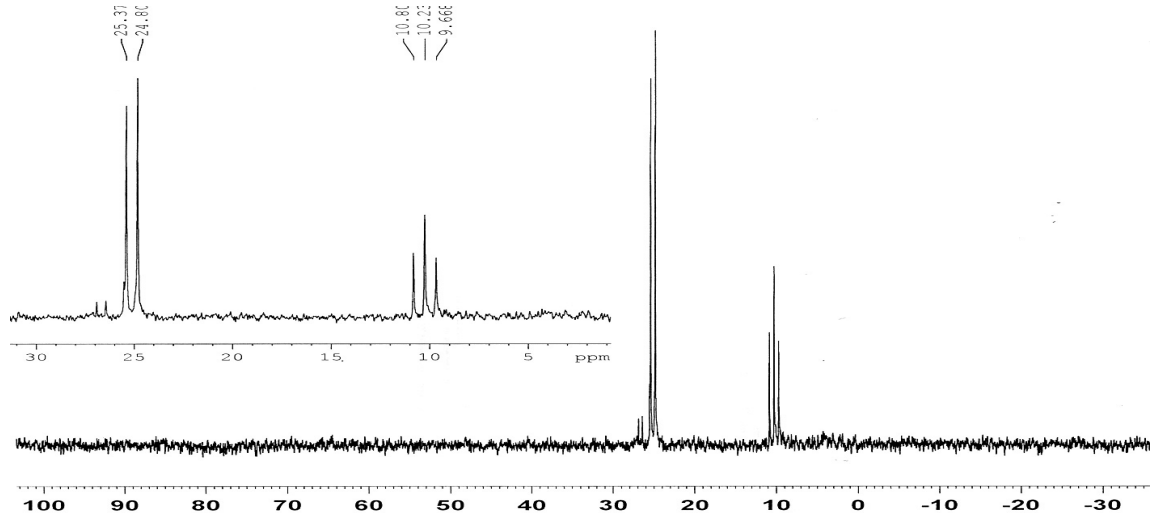
¹H-NMR spektrumunda 8.44 ppm'deki singlet H¹³ protonuna, 7.80–7.29 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶, H¹⁷, H¹⁹ H²⁰, H²¹, H²² ve H²⁴ protonlarına aittir. 4.34 ppm'deki kuvartet H¹⁴ protonuna aittir. 1.60 ppm'deki pik H²⁵ protonuna aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 166.73 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 154.40 ppm'deki pik C⁷'ye, 139.16 ppm'deki pik C¹'e, 133.15 ppm'deki pik C⁹'a, 132.89-124.65 ppm aralığındaki pikler aromatik halkada bulunan C², C³, C⁴, C⁵, C⁶, C⁸, C¹⁰, C¹¹, C¹², C¹⁵, C¹⁶, C¹⁷, C¹⁸, C¹⁹, C²⁰, C²¹, C²², C²³ ve C²⁴ karbonlarına aittir. 51.20 ppm'deki pik C¹⁴'e ve 22.25 ppm'deki pik metil grubundaki C²⁵'e aittir. CDCl₃ piki 80 ppm'de gözlenmektedir. DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştüğünün en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

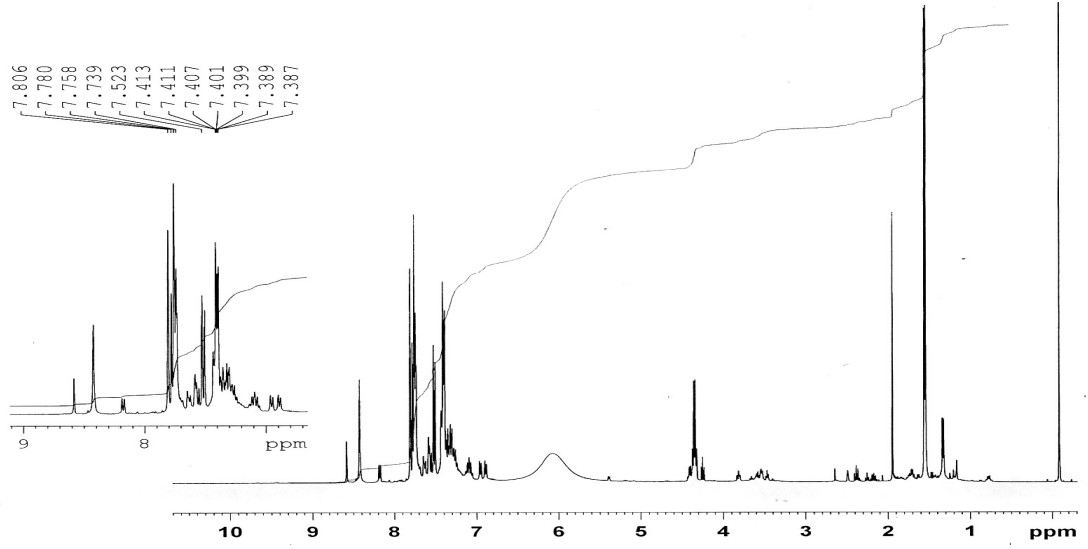
^{31}P NMR spektrumunda 25.09 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.23'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içersindedir.



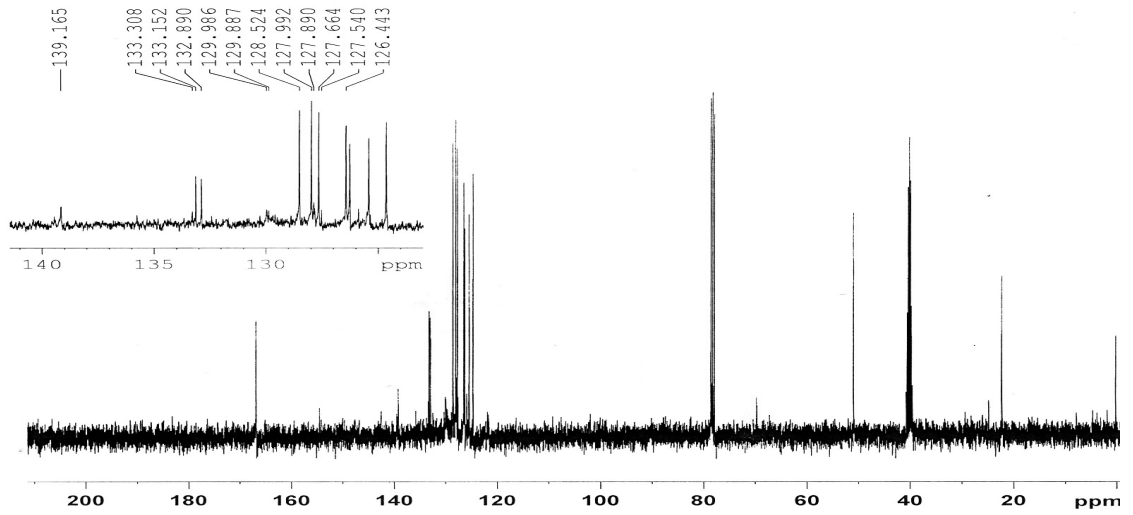
Şekil 4.20. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.21. (7) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



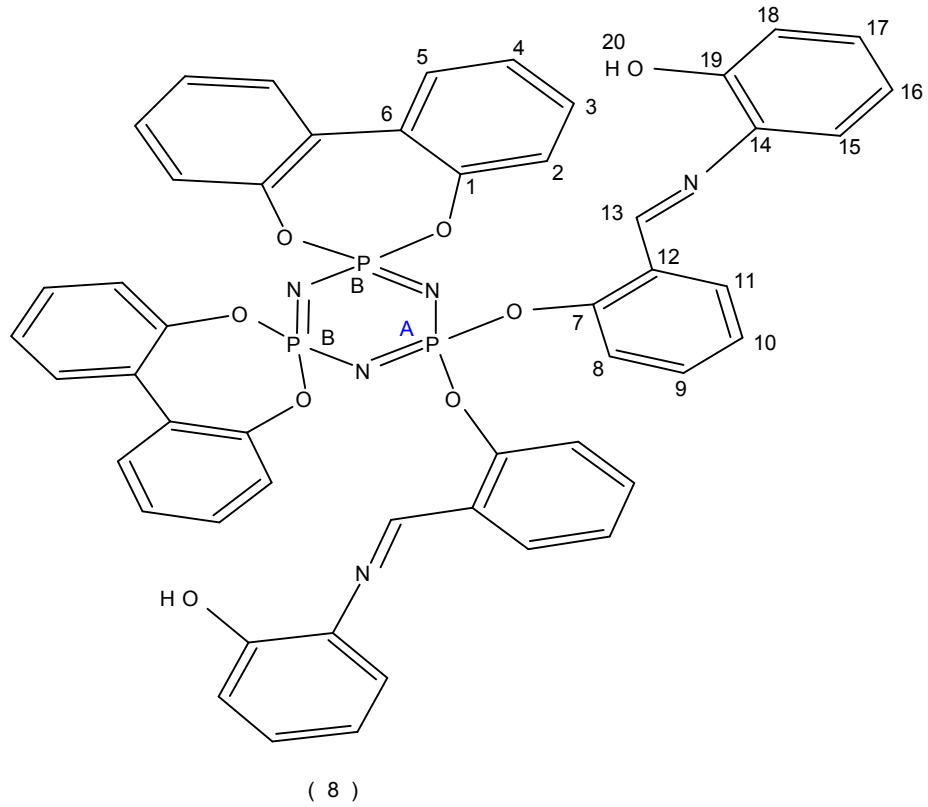
Şekil 4.22. (7) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.23. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.7. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(8)'in Karakterizasyonu

(8) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.24–4.27'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.6'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.6. (8) Bileşiği'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
3422: O-H	9.09 (s): H ²⁰	152.37: C ¹³	P _A : 25.06
3071: C-H (Ar)	8.33(s): H ¹³	152.29: C ⁷	P _B : 10.60
2928: C-H(Alifatik)	7.64-6.95: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁵ , H ¹⁶ , H ¹⁷	150.69: C ¹⁹ 147.83: C ¹ 135.61: C ⁹ 132.54: C ¹⁴ 129.73: C ⁵ 129.61: C ³ 128.96: C ¹¹ 128.61: C ¹⁰ 128.55: C ¹⁷ 127.88: C ⁶ 126.15: C ⁴ 126.10: C ¹² 122.63: C ⁸ 121.68: C ² 120.10: C ¹⁵ 116.48: C ¹⁸ 114.80: C ¹⁶	Elementel Analiz (%) (Deneyisel / Teorik) C: 64.02 / 64.73 H : 3.46 / 3.91 N: 7.24 / 7.55
1621 : C=N			
1601: C=C			
1168,1230,1277 : P=N			
944,973: P-O-C			
887: C-H	6.64(d): H ¹⁸		

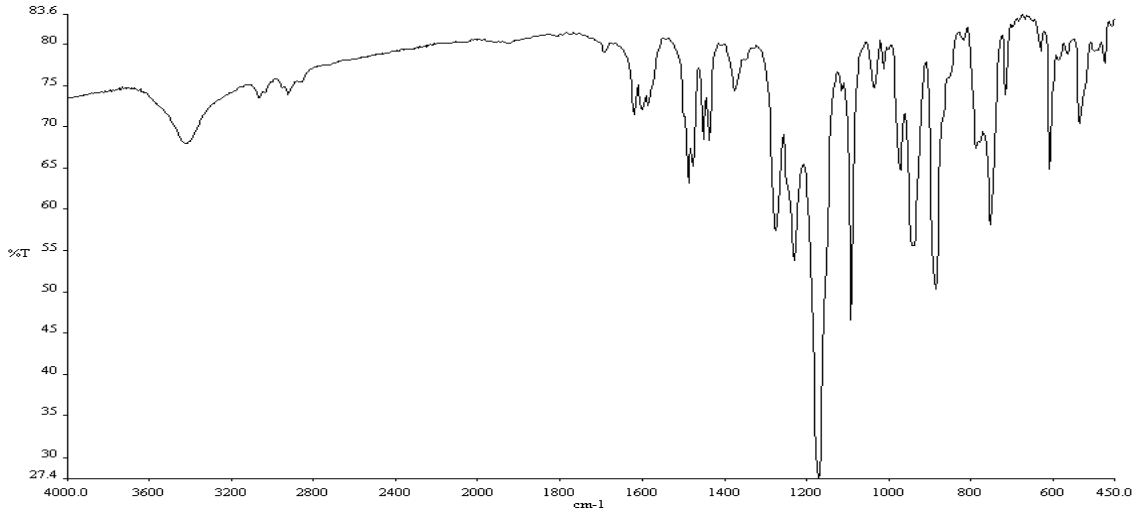
(8) Bileşiğinin IR spektrumunda O-H piki 3422 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹'de, C=N piki 1621 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1601 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1168 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ ve 1277 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 944 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 9.09 ppm'deki singlet H²⁰ protonuna, 8.33 ppm'deki singlet H¹³ protonuna, 7.64-6.95 ppm aralığındaki pikler: H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁵, H¹⁶ ve H¹⁷ protonlarına aittir. 6.64 ppm'deki dublet H¹⁸ protonuna aittir.

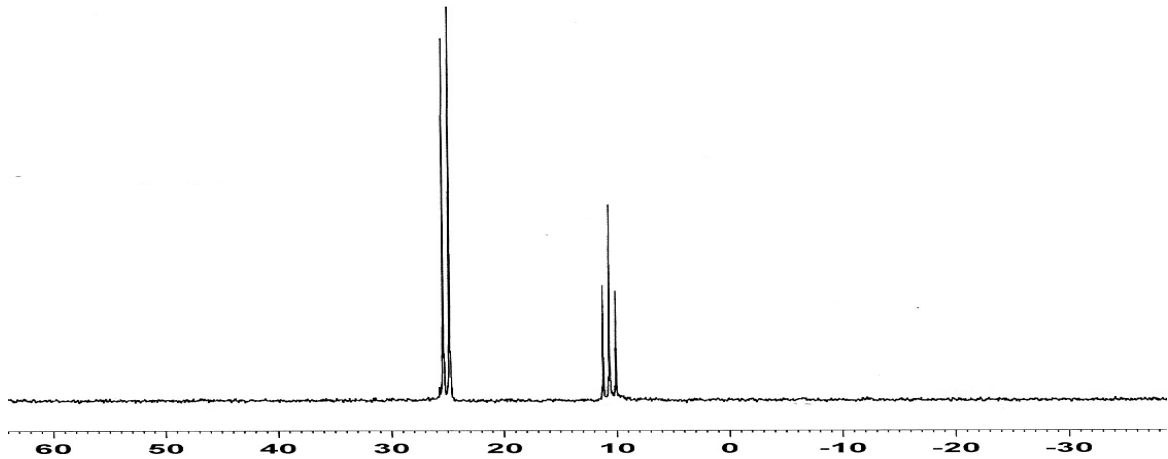
¹³C-NMR spektrumunda 152.37 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 152.29 ppm'deki pik C⁷'ye, 150.69 ppm'deki pik C¹⁹'a, 147.83 ppm'deki pik C¹'e, 135.61 ppm'deki pik C⁹'a, 132.54 ppm'deki pik C¹⁴'e, 129.73 ppm'deki pik C⁵'e, 129.61 ppm'deki pik C³'e,

128.96 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.61 ppm'deki pik C^{10} 'a, 128.55 ppm'deki pik C^{17} 'ye, 127.88 ppm'deki pik C^6 'ya, 126.15 ppm'deki pik C^4 'e, 126.10 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 122.63 ppm'deki pik C^8 'e, 121.68 ppm'deki pik C^2 'ye, 120.10 ppm'deki pik C^{15} 'e, 116.48 ppm'deki pik C^{18} 'e ve 114.80 ppm'deki pik C^{16} 'ya aittir.. $CDCl_3$ piki 80 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

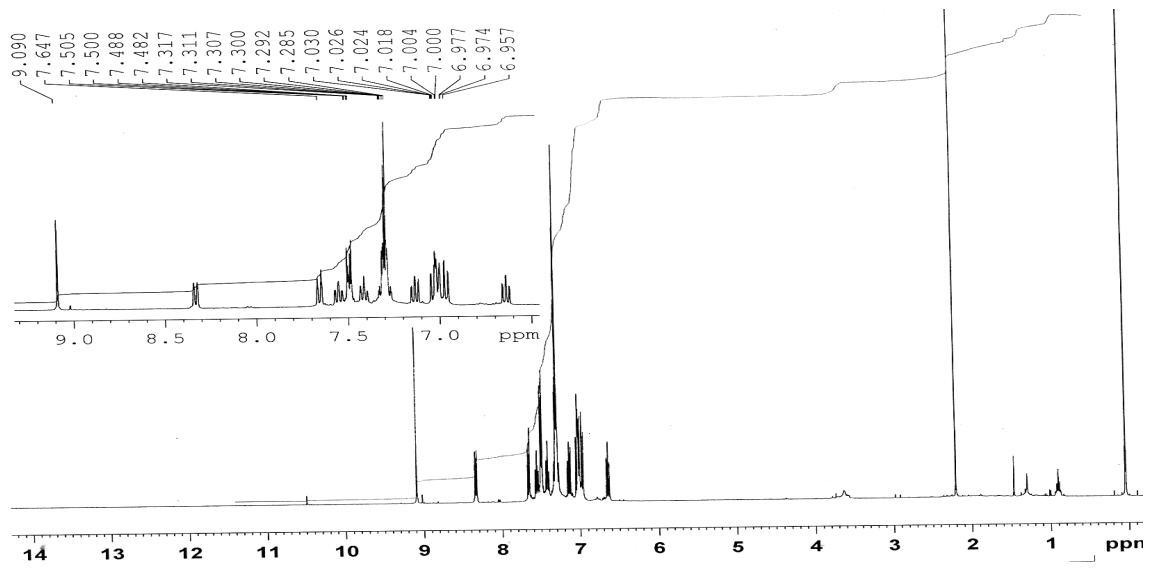
^{31}P NMR spektrumunda 25.06 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.60 ppm'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



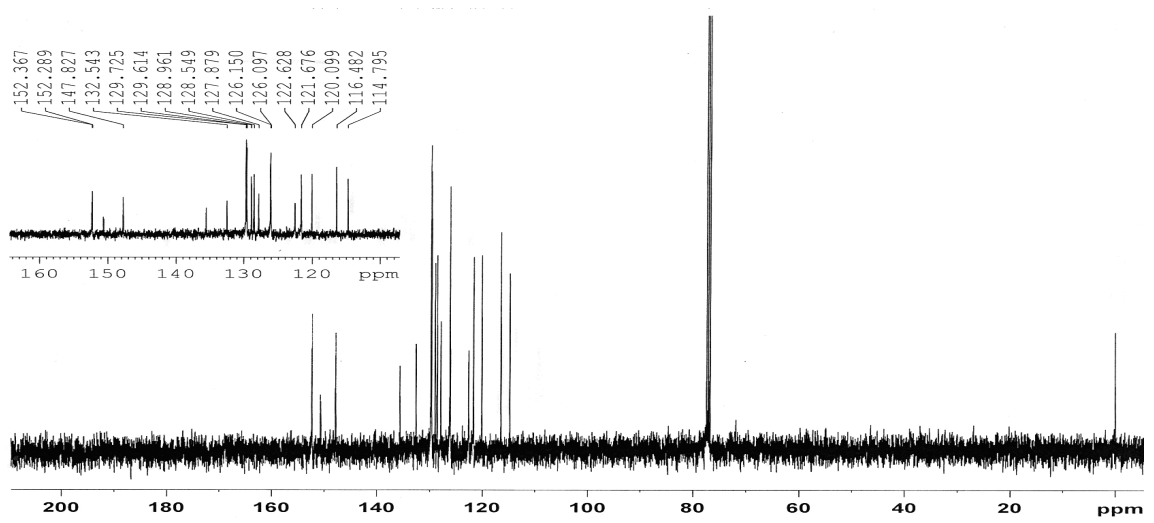
Şekil 4.24. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.25. (8) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



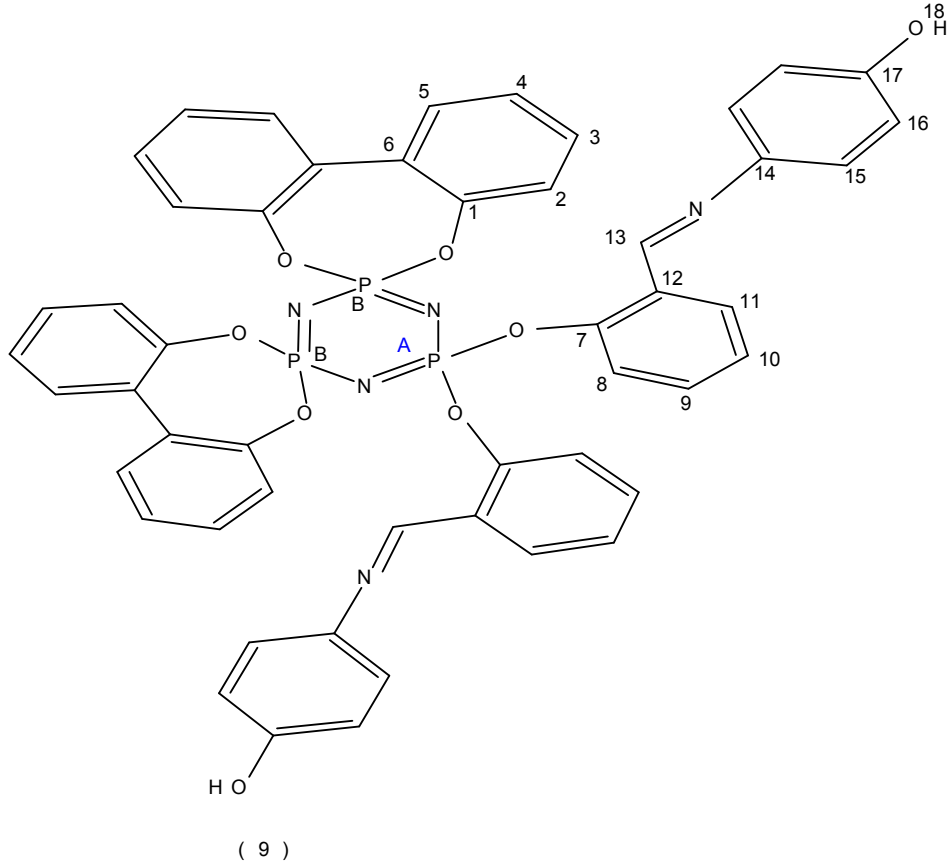
Şekil 4.26. (8) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.27. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.8. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(4-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(9)]'un Karakterizasyonu

(9) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.28–4.31'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.7'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.7. (9) Bileşiği'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
3341: O-H	8.77 (s): H ¹⁷	156.66: C ¹³	P _A : 24.97
3071: C-H (Ar)	8.27 (s): H ¹³	151.52: C ⁷	P _B : 10.83
2924: C-H(Alifatik)	7.74-6.62: H ² ,	147.58: C ¹	Elementel Analiz (%) (Deneyssel / Teorik)
1619 : C=N	H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ ,	143.17: C ¹⁷	
1586: C=C	H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁵	131.89: C ⁹	C: 63.97 / 64.73 H :3.34 / 3.91 N: 7.12 / 7.55
1166,1230,1271 : P=N	6.51 (d): H ¹⁶	130.00: C ⁵	
945,974: P-O-C	2.51: DMSO	129.68: C ³	
887: C-H		129.12: C ¹¹	
		128.31: C ¹⁰	
		127.64: C ⁶	
		126.44: C ⁴	
		126.16: C ¹²	
		122.58: C ⁸	
		122.16: C ¹⁴	
		121.75: C ²	
		116.22: C ¹⁵	
		115.94: C ¹⁶	

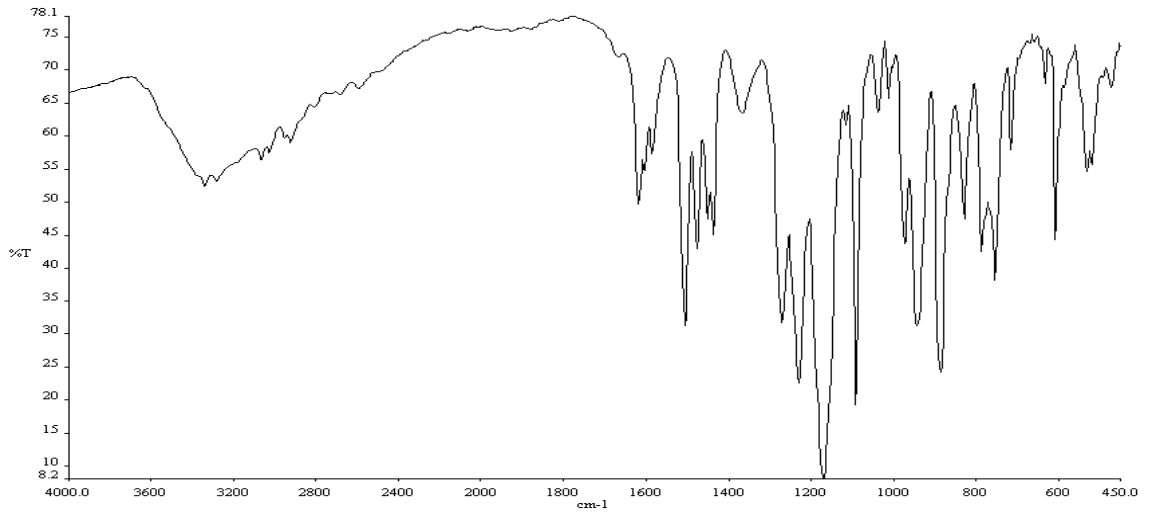
(9) Bileşiğinin IR spektrumunda O-H piki 3341 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2924 cm⁻¹'de, C=N piki 1619 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1586 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1166 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ ve 1271 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 945 cm⁻¹ ve 974 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 8.77 ppm'deki singlet H¹⁸ protonuna, 8.27 ppm'deki singlet H¹³ protonuna, 7.74-6.62 ppm aralığındaki pikler: H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹ve H¹⁵ protonlarına aittir. 6.51 ppm'deki dublet H¹⁶ protonuna aittir. 3.22 ppm'deki pik DMSO çözücüsünün suyuna aittir. 2.51 ppm'deki pik DMSO'a aittir.

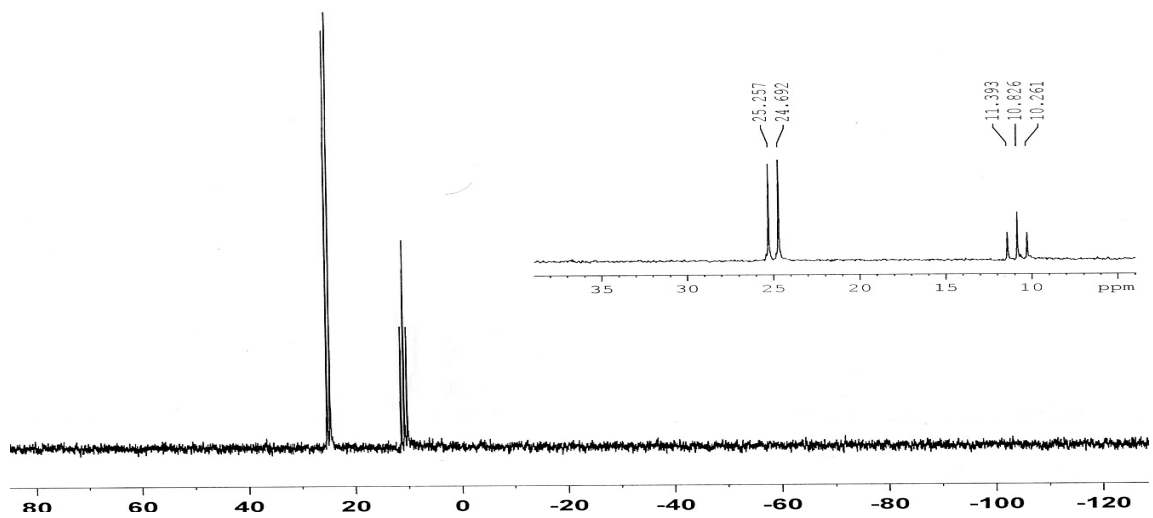
¹³C-NMR spektrumunda 156.66 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 151.52 ppm'deki pik C⁷'ye, 147.58 ppm'deki pik C¹'e, 143.17 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 131.89 ppm'deki pik C⁹'a, 130.00 ppm'deki pik C⁵'e, 129.68 ppm'deki pik C³'e, 129.12 ppm'deki pik C¹¹'e, 128.31 ppm'deki pik C¹⁰'a, 127.64 ppm'deki pik C⁶'ya, 126.44 ppm'deki pik C⁴'e, 126.16

ppm'deki pik C^{12} 'ye, 122.58 ppm'deki pik C^8 'e, 122.16 ppm'deki pik C^{14} 'e, 121.75 ppm'deki pik C^2 'ye, 116.22 ppm'deki pik C^{15} 'e, 115.94 ppm'deki pik C^{16} 'ya aittir. $CDCl_3$ piki 80 ppm'de, DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

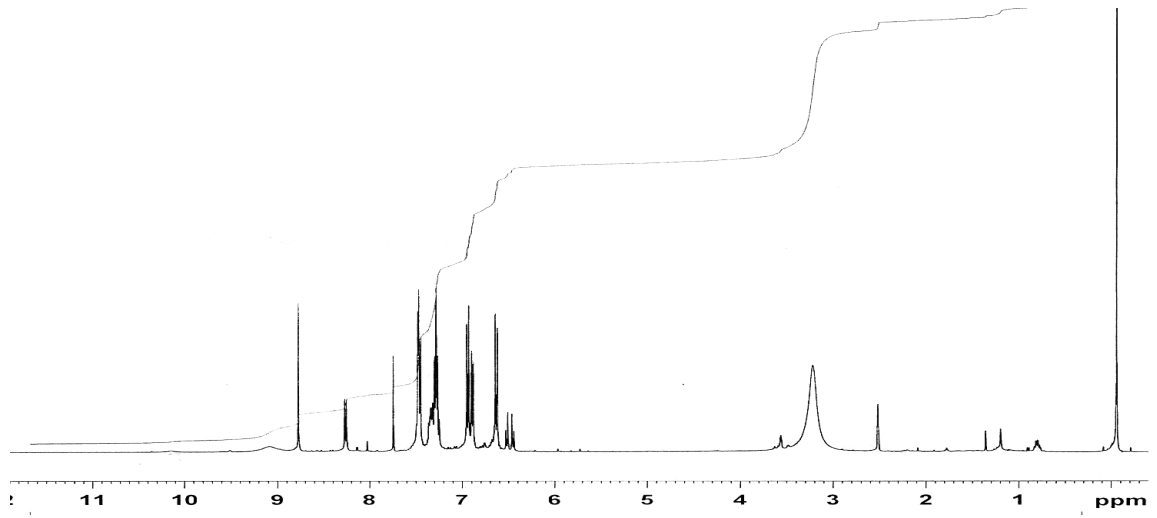
^{31}P NMR spektrumunda 24.97 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.82 ppm'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



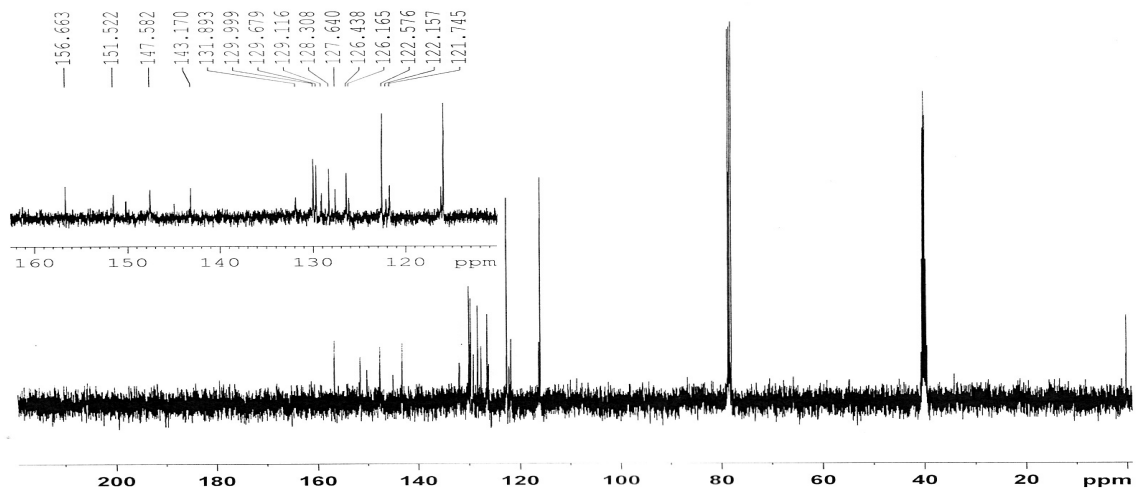
Şekil 4.28. (9) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.29. (9) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



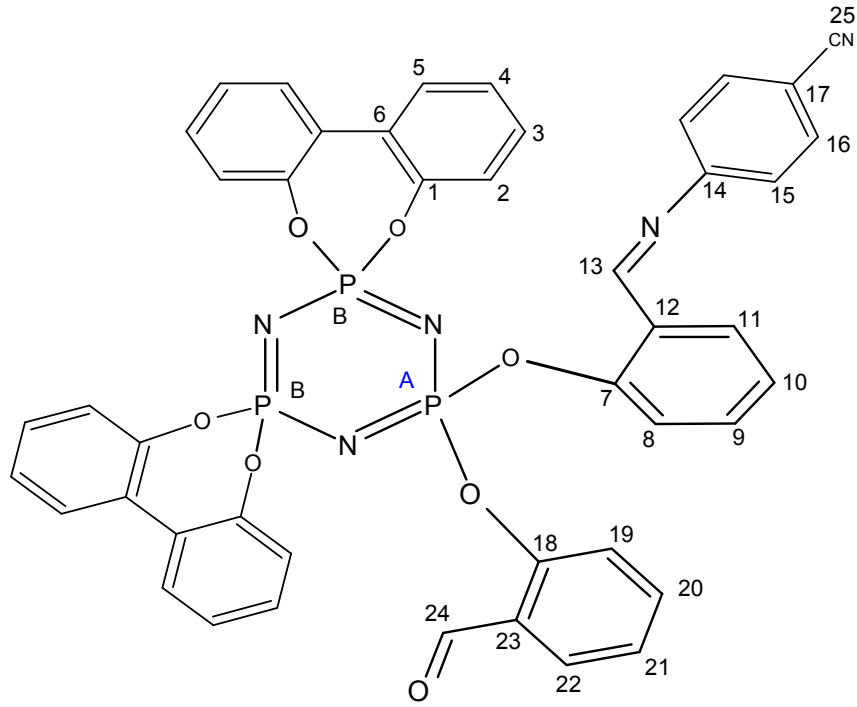
Şekil 4.30. (9) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.31. (9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.9. 2-(2-formilfenoksi)(4-nitrilfenilimin)-2-(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(10)]'nun Karakterizasyonu

(10) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.32–4.35'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.8'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(10)

Tablo 4.8. (10) Bileşiği'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3071: C-H (Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2217: C≡N	10.44 (s): H ²⁴	188.69: C ²⁴	P _A : 24.98
1692 : CHO	8.62 (s): H ¹³	157.86: C ¹³	P _B : 11.10
1620: C=N	8.30 (s): H ²²	155.98: C ¹⁴	Elementel Analiz (%) (Deneyisel / Teorik)
1604: C=C	7.52-6.90: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁵ , H ¹⁶ , H ¹⁹	150.71: C ¹⁷ 150.41: C ¹⁸	
1171,1231,1274 : P=N	H ²⁰ , H ²¹	147.81: C ¹ 147.66: C ¹⁶ 135.40: C ⁹ 133.81: C ²⁰ 133.35: C ²¹ 129.79: C ⁵ 129.64: C ³ 128.49: C ¹¹ 128.46: C ²² 128.36: C ¹⁰ 128.31: C ²⁰ 128.11: C ⁶ 126.31: C ⁴ 126.12: C ¹² 122.89: C ⁸ 122.79: C ¹⁹ 121.64: C ² 120.12: C ²⁵ 119.03: C ¹⁵ 108.71: C ¹²	C: 63.54 / 69.14 H: 3.60 / 3.87 N: 9.82 / 8.96
940,973: P-O-C			
887: C-H			

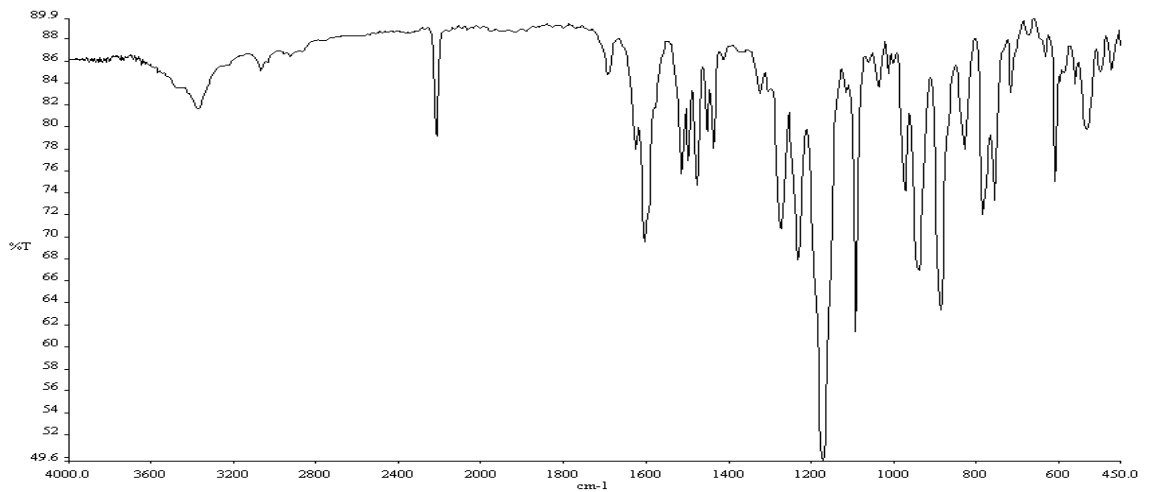
(10) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm⁻¹'de, C≡N'a ait pik 2217 cm⁻¹'de, C=O aldehit piki 1692 cm⁻¹'de, C=N piki 1620 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1604 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm⁻¹, 1231 cm⁻¹ ve 1274 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 940 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

^1H -NMR spektrumunda 10.44 ppm'deki singlet H^{24} protonuna, 8.62 ppm'deki singlet H^{13} protonuna, 8.30 ppm'deki singlet H^{22} protonuna, 7.52-6.90 ppm aralığındaki pikler ise H^2 , H^3 , H^4 , H^5 , H^8 , H^9 , H^{10} , H^{11} , H^{15} , H^{16} , H^{19} , H^{20} ve H^{21} protonlarına aittir.

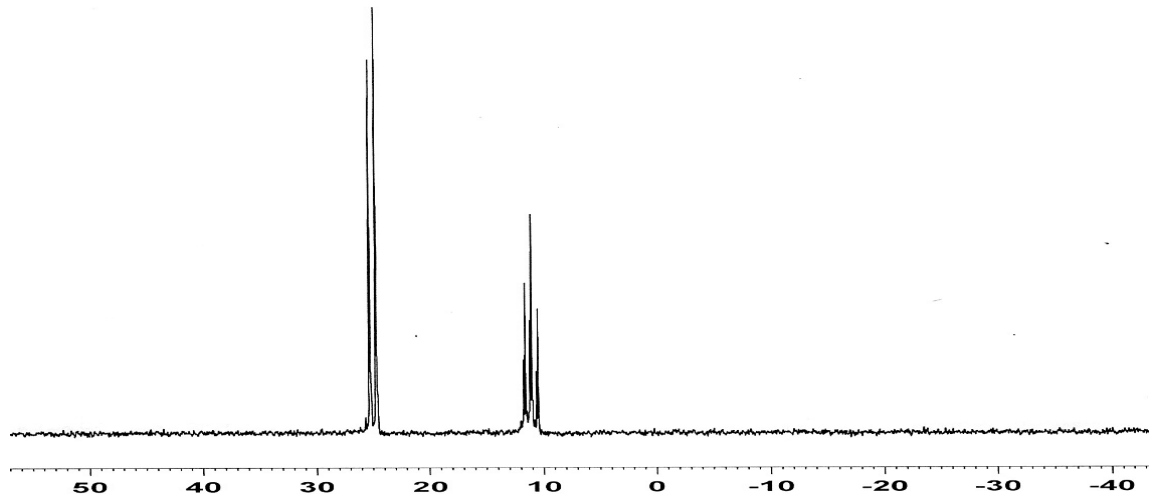
^{13}C -NMR spektrumunda 188.69 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C^{24}), 157.86 ppm'deki pik imin karbonuna (C^{13}), 155.98 ppm'deki pik C^{14} 'e, 150.71 ppm'deki pik C^{17} 'ye, 150.41 ppm'deki pik C^{18} 'e, 147.81 ppm'deki pik $\text{C}^{1'}$ 'e, 147.66 ppm'deki pik C^{16} 'ya, 135.40 ppm'deki pik C^9 'a, 133.81 ppm'deki pik C^{20} 'ye, 133.35 ppm'deki pik C^{21} 'e, 129.79 ppm'deki pik C^5 'e, 129.64 ppm'deki pik C^3 'e, 128.49 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.46 ppm'deki pik C^{22} 'ye, 128.36 ppm'deki pik C^{10} 'a, 128.31 ppm'deki pik C^{20} 'ye, 128.11 ppm'deki pik C^6 'ya, 126.31 ppm'deki pik C^4 'e, 126.12 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 122.89 ppm'deki pik C^8 'e, 122.79 ppm'deki pik C^{19} 'a, 121.64 ppm'deki pik C^2 'ye, 120.12 ppm'deki pik C^{25} 'e, 119.03 ppm'deki pik C^{15} 'e 108.71 ppm'deki pik C^{12} 'e aittir. CDCl_3 piki 80 ppm'de gözlenmektedir.

^{31}P NMR spektrumunda 24.98 ppm'deki dublet pik P_A 'ya, 11.10 ppm'deki triplet pik P_B 'ye aittir.

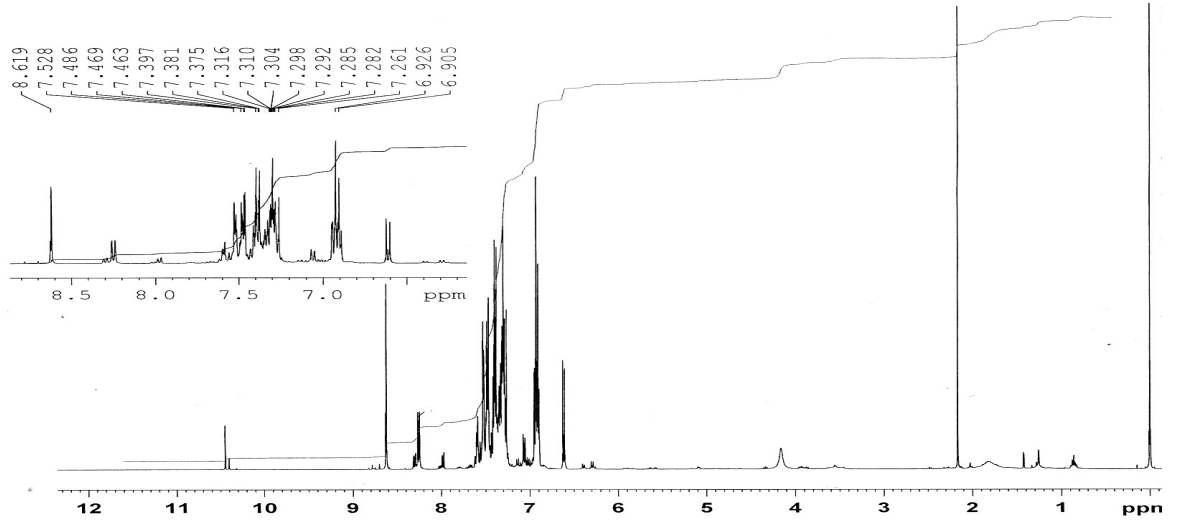
Elementel analiz değerindeki sapmanın yapının nem çekmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.



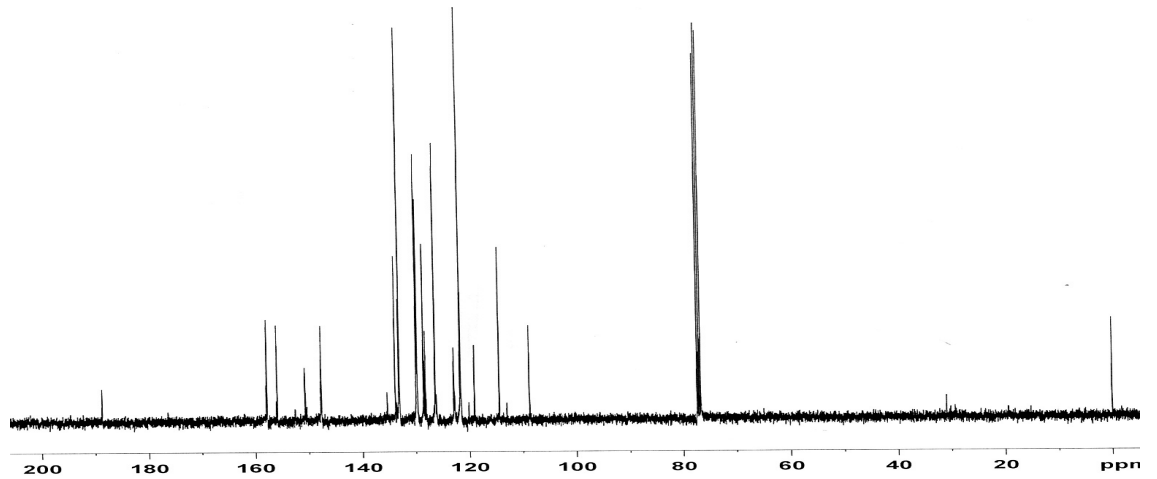
Şekil 4.32. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.33. (10) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



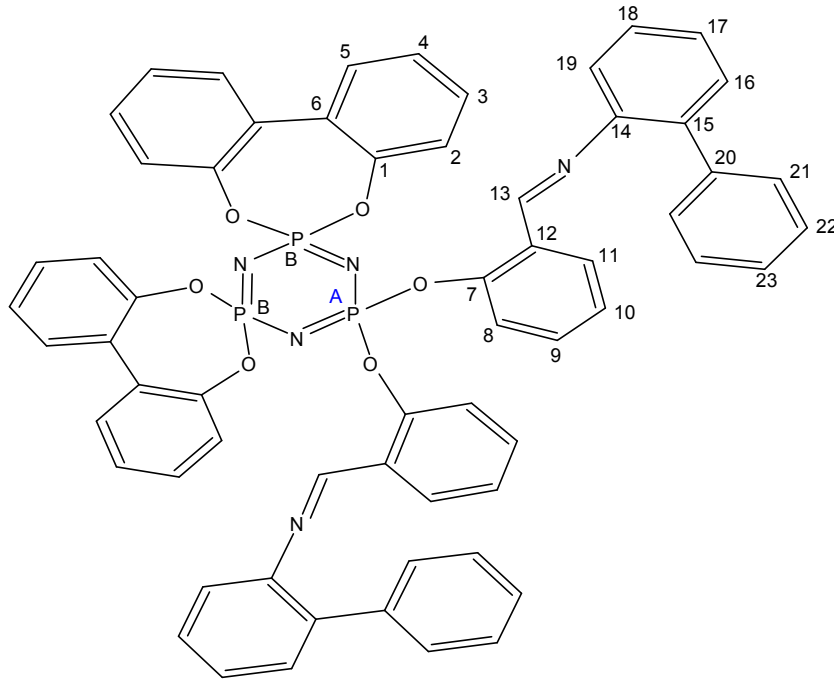
Şekil 4.34. (10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.35. (10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.10. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-fenilfenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(11)]'in Karakterizasyonu

(11) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.36–4.39'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.9'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(11)

Tablo 4.9. (11) Bileşiği'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

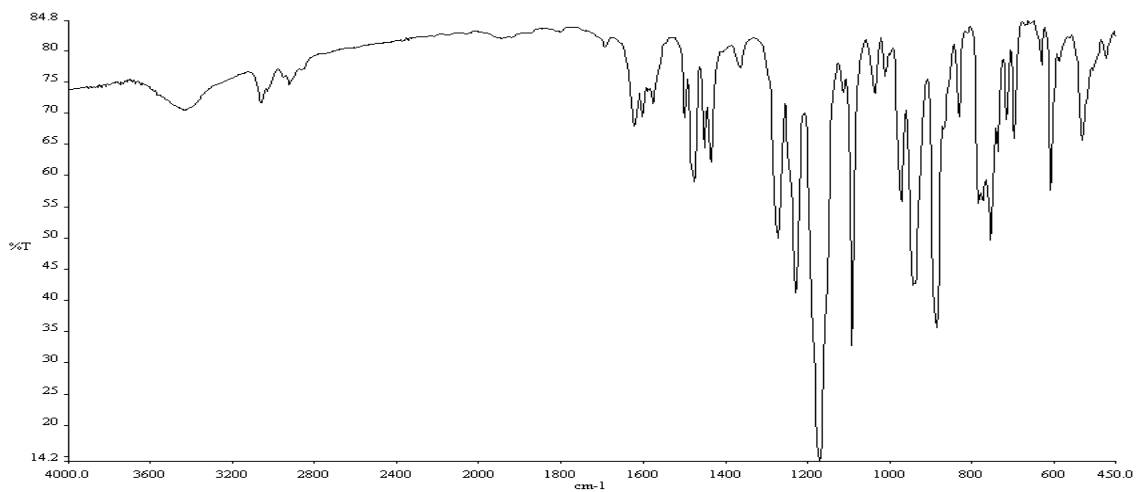
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3060: C-H (Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2924: C-H(Alifatik)	8.76 (s): H ¹³	154.95: C ¹³	P _A : 25.14
1622 : C=N	8.29 (d): H ¹⁹	150.35: C ¹⁴	P _B : 10.83
1577,1602: C=C	7.71-6.70: H ² , H ³ ,	150.28: C ⁷	Elementel Analiz(%) (Deneyisel / Teorik)
1171,1229,1272 : P=N	H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ ,	147.62: C ¹	
943,973: P-O-C	H ¹¹ , H ¹⁶ , H ¹⁷ , H ¹⁸ ,	139.42: C ²⁰	C: 70.21 / 71.06 H:4.06 / 4.23 N:6.47 / 6.68
887: C-H	H ²¹ , H ²² , H ²³	135.42: C ⁹	
		132.37: C ¹⁸	
		130.11: C ¹⁵	
		130.02: C ¹⁶	
		129.92: C ²³	
		129.79: C ⁵	
		129.66: C ³	
		129.08: C ²²	
		129.03: C ²¹	
		128.52: C ¹¹	
		128.31: C ¹⁰	
		128.12: C ⁶	
		127.64: C ¹⁹	
		126.80: C ¹⁷	
		126.41: C ⁴	
		126.24: C ¹²	
		122.32: C ⁸	
		121.64: C ²	

(11) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3060 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2924 cm⁻¹'de, C=N piki 1622 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1577 cm⁻¹ ve 1602 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹ ve 1272 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 943 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

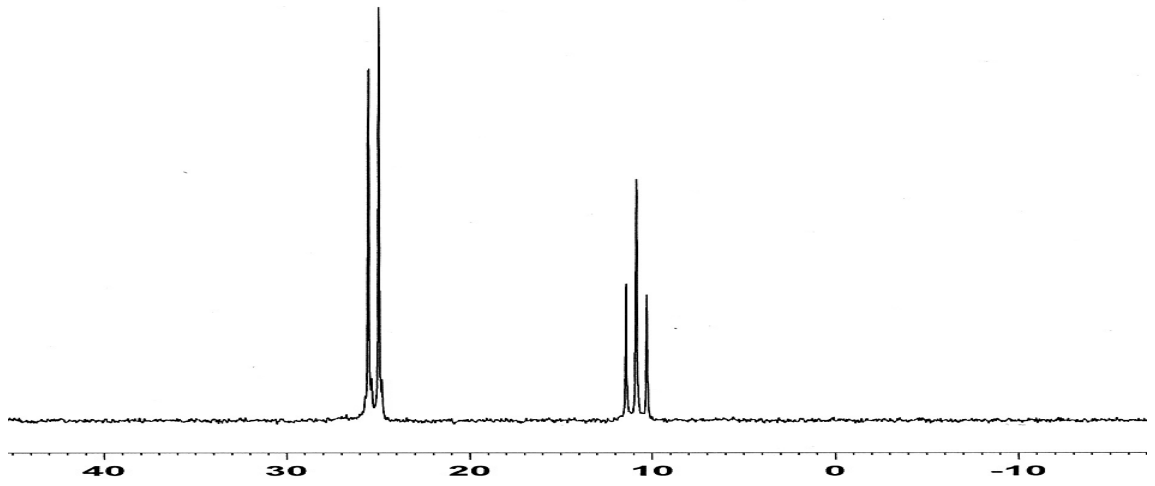
¹H-NMR spektrumunda 8.76 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹³), 8.29 ppm'deki dublet H¹⁹'a, 7.71-6.70 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶, H¹⁷, H¹⁸, H²¹, H²² ve H²³ aromatik halka protonlarına aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 154.95 ppm'deki pik imin karbonuna (C^{13}), 150.35 ppm'deki pik C^{14} 'e, 150.28 ppm'deki pik C^7 'ye, 147.62 ppm'deki pik C^1 'e, 139.42 ppm'deki pik C^{20} 'ye, 135.42 ppm'deki pik C^9 'a, 132.37 ppm'deki pik C^{18} 'e, 130.11 ppm'deki pik C^{15} 'e, 130.02 ppm'deki pik C^{16} 'ya, 129.92 ppm'deki pik C^{23} 'e, 129.79 ppm'deki pik C^5 'e, 129.66 ppm'deki pik C^3 'e, 129.08 ppm'deki pik C^{22} 'ye, 129.03 ppm'deki pik C^{21} 'e, 128.52 ppm'deki pik C^{11} 'e, 128.31 ppm'deki pik C^{10} 'a, 128.12 ppm'deki pik C^6 'ya, 127.64 ppm'deki pik C^{19} 'a, 126.80 ppm'deki pik C^{17} 'ye, 126.41 ppm'deki pik C^4 'e, 126.24 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 122.32 ppm'deki pik C^8 'e ve 121.64 ppm'deki pik C^2 'ye aittir. CDCl_3 piki 80 ppm'de gözlenmektedir. DMSO piki'de 40 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

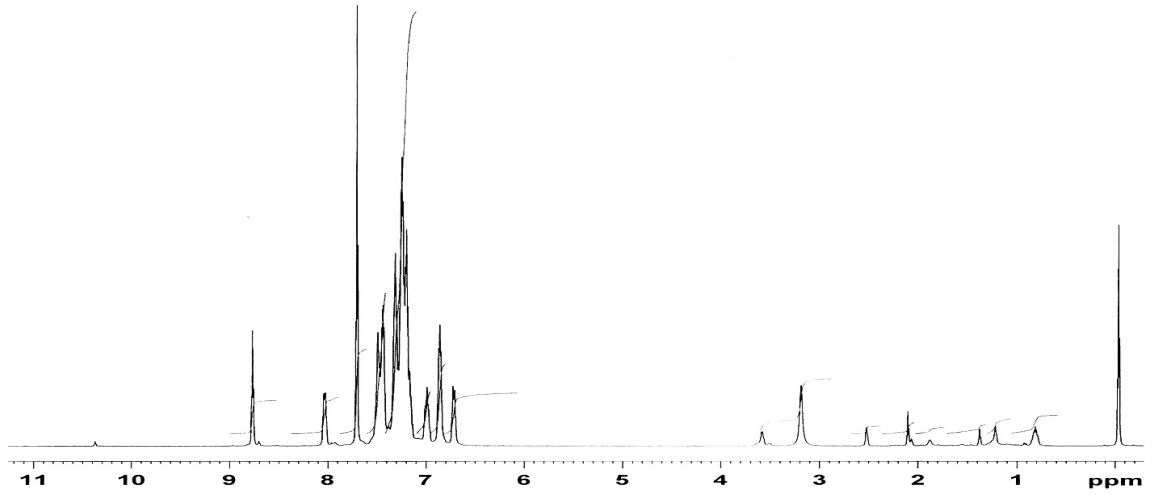
^{31}P NMR spektrumunda 25.14 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 10.83'deki triplet pik P_B 'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içersindedir.



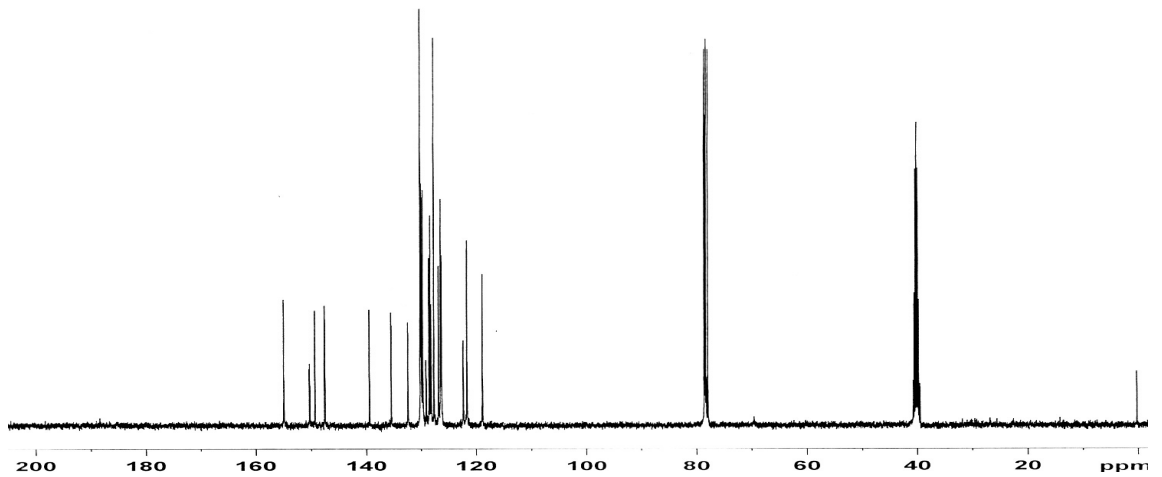
Şekil 4.36. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.37. (11) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



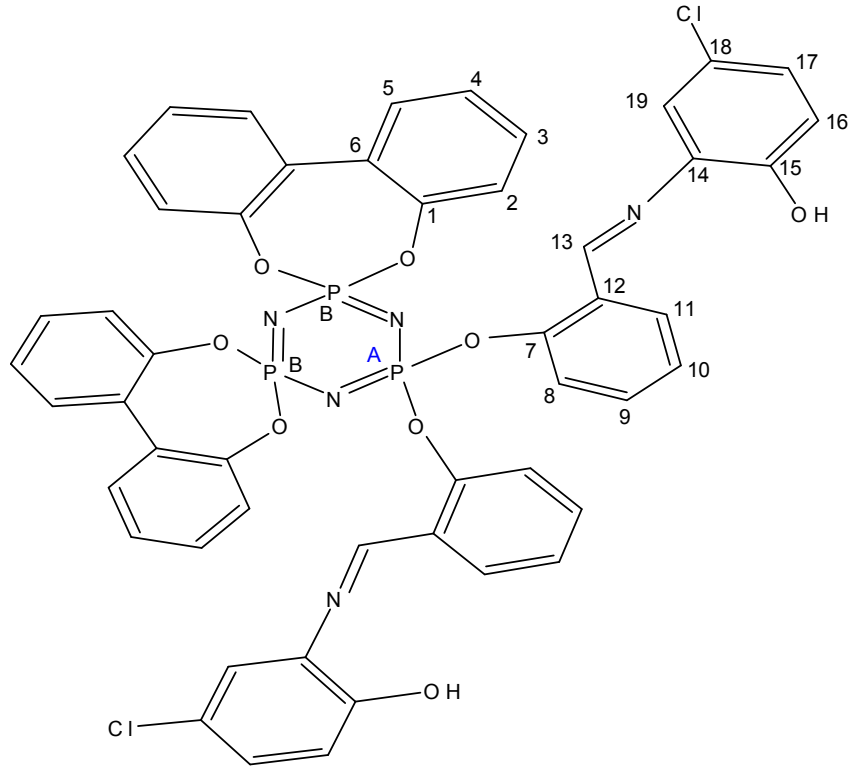
Şekil 4.38. (11) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.39. (11) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.11. 2,2-bis(2-formilfenoksi)(2-hidroksi-4-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(12)]'nin Karakterizasyonu

(12) Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.40–4.43'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.10'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(12)

Tablo 4.10. (12) 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
3370: O-H	10.50(s): H ¹⁵	153.70: C ¹³	P _A : 24.83
3067: C-H (Ar)	8.85 (s): H ¹³	150.93: C ¹⁵	P _B : 10.78
2928: C-H(Alifatik)	8.25 (d): H ¹¹	150.66: C ⁷	Elementel Analiz (%) (Deneyssel / Teorik)
1618: C=C	7.70-6.82: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹⁷ , H ¹⁹	150.58: C ¹⁴ 147.75: C ¹ 136.42: C ⁹ 133.00: C ¹⁸ 129.70: C ⁵ 129.66: C ³ 128.53: C ¹¹ 128.50: C ¹⁰ 128.44: C ⁶ 128.16: C ¹⁷ 126.24: C ⁴ 126.17: C ¹² 122.60: C ⁸ 121.60: C ² 116.62: C ¹⁹ 115.88: C ¹⁶	
1168, 1230, 1274: P=N			C:60.10 / 60.25 H:3.21 / 3.44 N:6.89 / 7.03
945,973: P-O-C			
887: C-H			

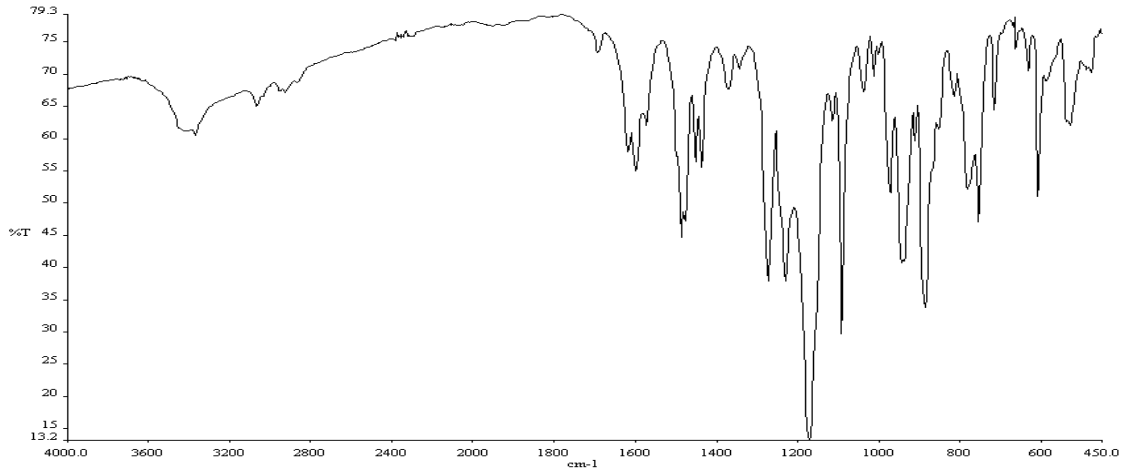
(12) Bileşiğinin IR spektrumunda O-H piki 3370 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3067 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1618 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1168 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ ve 1274 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 945 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 10.50 ppm'deki singlet pik OH protonuna (H¹⁵) 8.85 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹³), 8.25 ppm'deki dublet H¹¹'e, 7.70-6.82 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹⁷ ve H¹⁹ aromatik halka protonlarına aittir. 6.42 ppm'deki dublet pik ise H¹⁶ protonuna aittir.

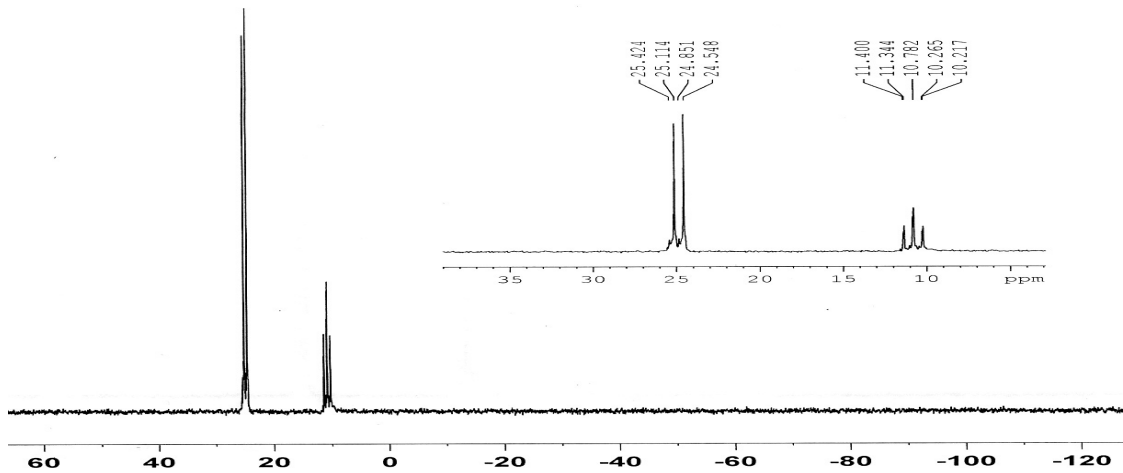
¹³C-NMR spektrumunda 153.70 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 150.93 ppm'deki pik C¹⁵'e, 150.66 ppm'deki pik C⁷'ye, 150.58 ppm'deki pik C¹⁴'e, 147.75 ppm'deki pik

C¹'e, 136.42 ppm'deki pik C⁹'a, 133.00 ppm'deki pik C¹⁸'e, 129.70 ppm'deki pik C⁵'e, 129.66 ppm'deki pik C³'e, 128.53 ppm'deki pik C¹¹'e, 128.50 ppm'deki pik C¹⁰'a, 128.44 ppm'deki pik C⁶'ya, 128.16 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 126.24 ppm'deki pik C⁴'e, 126.17 ppm'deki pik C¹²'ye, 122.60 ppm'deki pik C⁸'e, 121.60 ppm'deki pik C²'ye, 116.62 ppm'deki pik C¹⁹'a, 115.88 ppm'deki pik C¹⁶'ya, aittir. CDCl₃ piki 80 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına geçiş için çıkış maddesi olan (3) nolu bileşikte 188.69 ppm'deki karbonil karbonu pikinin kaybolmasıdır.

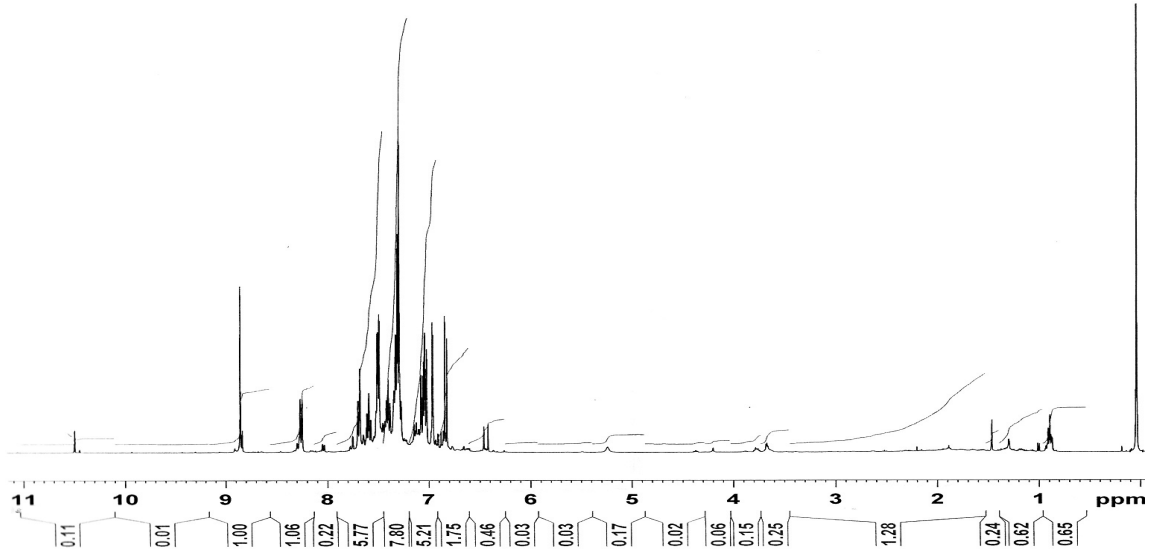
³¹P NMR spektrumunda 24.83 ppm'deki dublet pik P_A'ya , 10.78'deki triplet pik P_B'ye aittir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uyum içerisindedir.



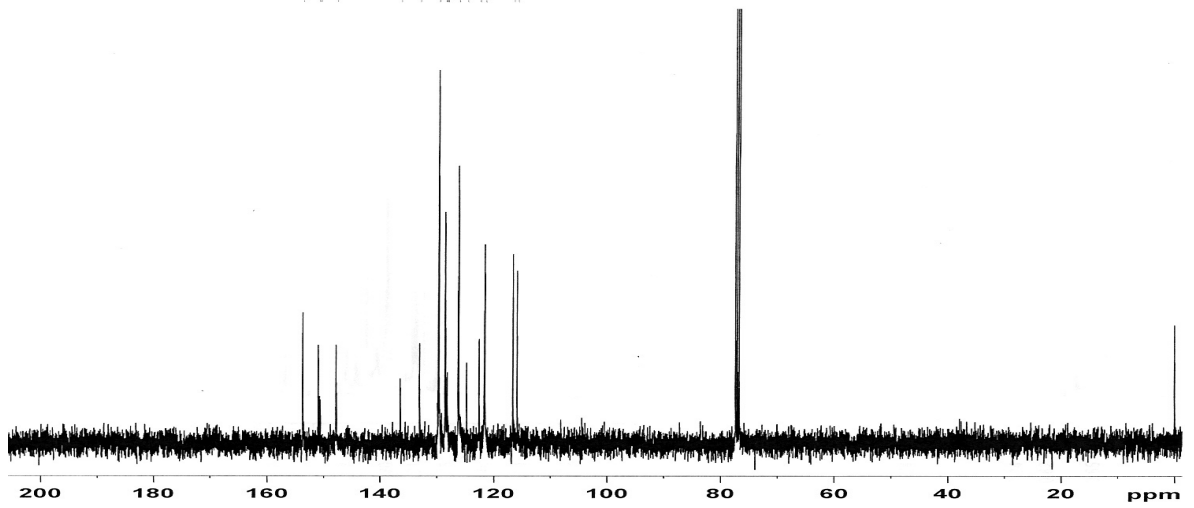
Şekil 4.40. (12) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.41. (12) Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



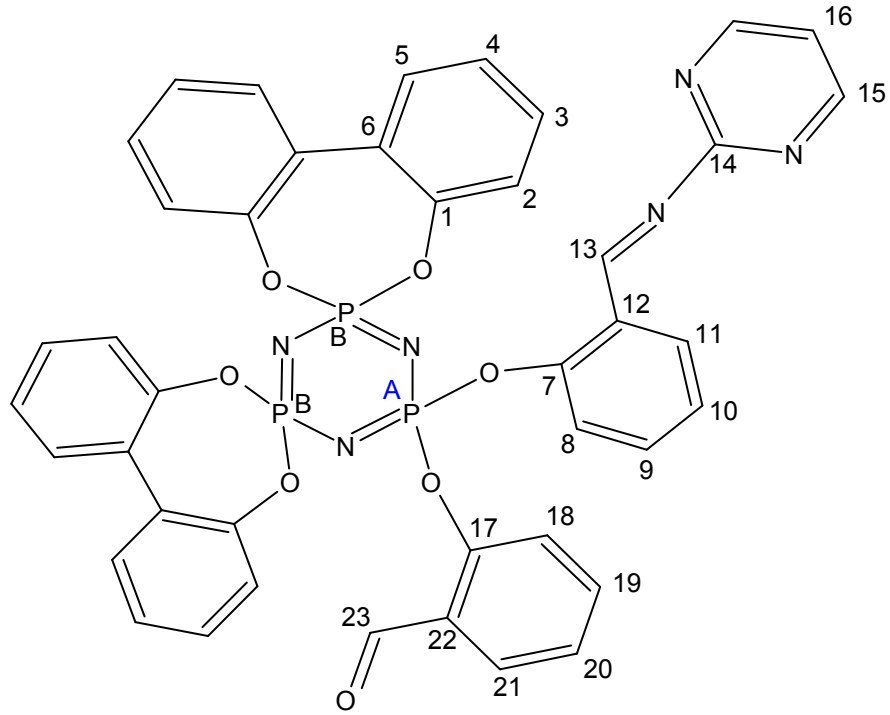
Şekil 4.42. (12) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.43. (12) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

**4.12. 2-(2-formilfenoksi)(piridin-2-imin)-2--(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-
bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(13)'ün
Karakterizasyonu**

13 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.44–4.47'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.11'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(13)

Tablo 4.11. (13) Bileşiğı'nin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
3066: C-H (Ar)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
1581,1601: C=C	10.43 (s): H ²³	188.72: C ²³	P _A : 24.85
1171, 1230, 1275: P=N	8.31 (d): H ¹⁵	161.20: C ¹³	P _B : 10.78
945, 973: P-O-C	8.06 (s): H ¹³	158.30: C ¹⁵	Elementel Analiz (%) (Deneyisel / Teorik)
887: C-H	7.70-7.04: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹⁶ , H ¹⁸ , H ¹⁹ H ²⁰ , H ²¹	157.86: C ¹⁴ 152.61: C ⁷ 152.54: C ¹⁷ 147.86: C ¹ 135.50: C ⁹ , C ²⁰ 129.83: C ⁵ 129.61: C ³ 128.62: C ¹¹ 128.53: C ²¹ 128.47: C ¹⁰ , C ¹⁹ 128.19: C ⁶ 126.28: C ⁴ 128.17: C ¹² 125.81: C ²² 122.66: C ⁸ 121.84: C ¹⁸ 121.68: C ² 111.51: C ¹⁶	C: 57.53 / 61.32 H: 4.16 / 3.55 N: 11.47 / 10.22

(13) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3066 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1581 cm⁻¹ ve 1601 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ ve 1275 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 945 cm⁻¹ ve 973 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

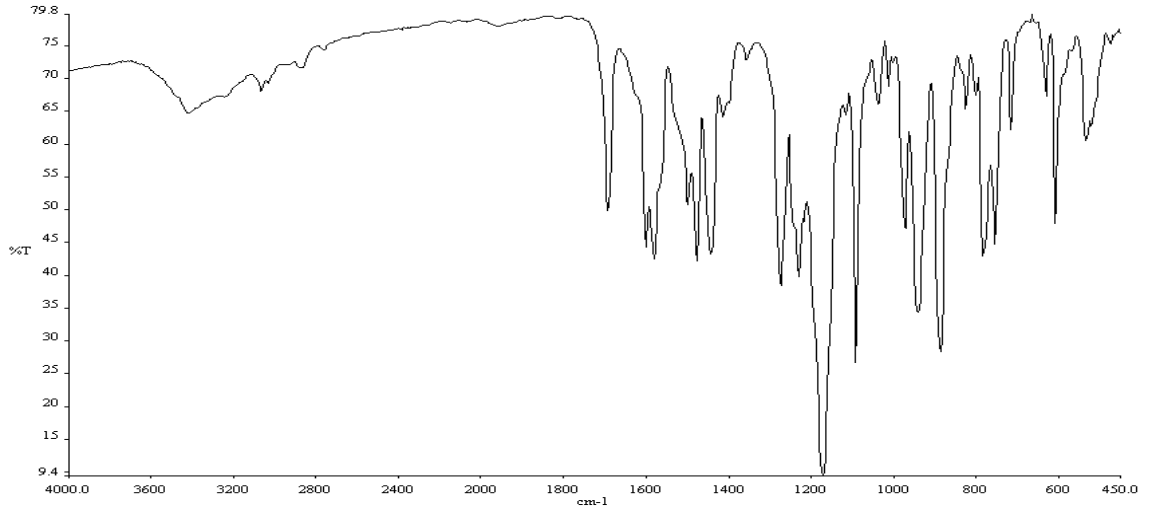
¹H-NMR spektrumunda 10.43 ppm'deki singlet pik karbonil protonuna (H²³) 8.31 ppm'deki dublet pik H¹⁵'e, 8.06 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹³), 7.70-7.04 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹¹, H¹⁶, H¹⁸, H¹⁹ H²⁰ ve H²¹ aromatik halka protonlarına aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 188.72 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C²³), 161.20 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹³), 158.30 ppm'deki pik C¹⁵'e, 157.86 ppm'deki pik

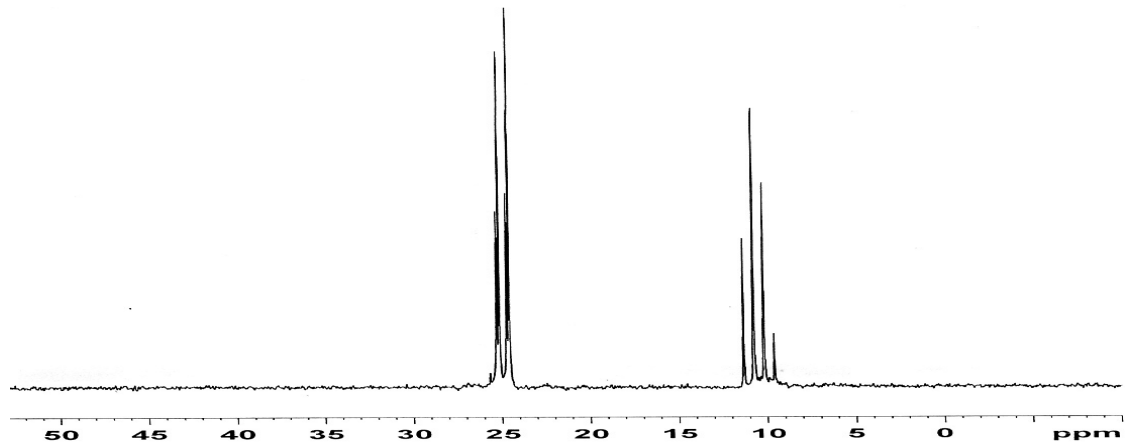
C¹⁴'e, 152.61 ppm'deki pik C⁷'ye, 152.54 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 147.86 ppm'deki pik C¹'e, 135.50 ppm'deki pik C⁹ ve C²⁰'ye, 129.83 ppm'deki pik C⁵'e, 129.61 ppm'deki pik C³'e, 128.62 ppm'deki pik C¹¹'e, 128.53 ppm'deki pik C²¹'e, 128.47 ppm'deki pik C¹⁰ ve C¹⁹'a, 128.19 ppm'deki pik C⁶'ya, 126.28 ppm'deki pik C⁴'e, 126.17 ppm'deki pik C¹²'ye, 125.81 ppm'deki pik C²²'ye, 122.66 ppm'deki pik C⁸'e, 121.84 ppm'deki pik C¹⁸'e, 121.68 ppm'deki pik C²'ye, 111.51 ppm'deki pik C¹⁶'ya aittir. CDCl₃ piki 80 ppm'de gözlenmektedir.

³¹P NMR spektrumunda 24.85 ppm'deki dublet pik P_A'ya , 10.78'deki triplet pik P_B'ye aittir.

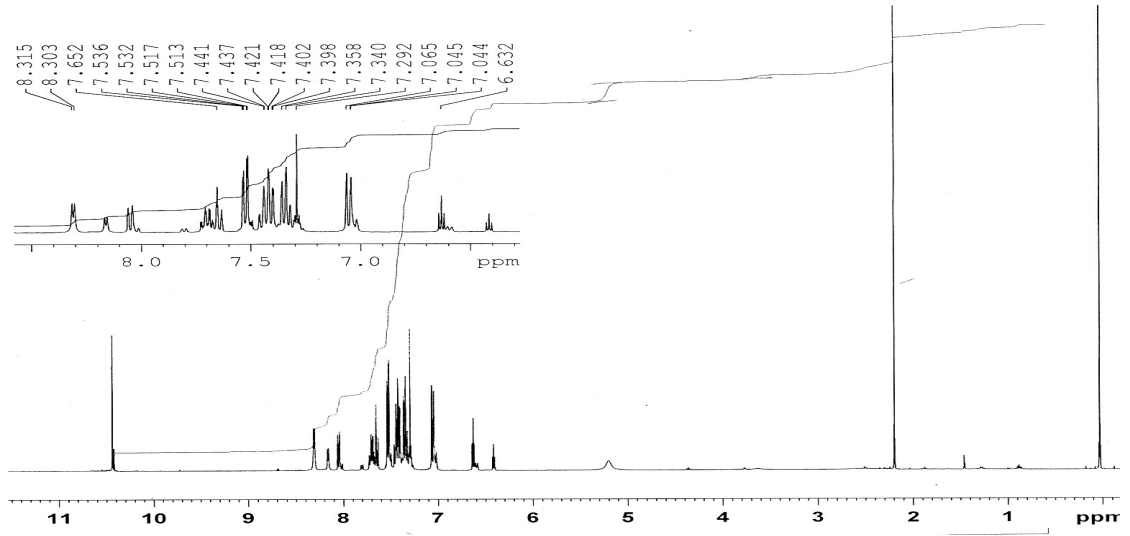
Elementel analiz değerindeki sapmanın yapının nem çekmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.



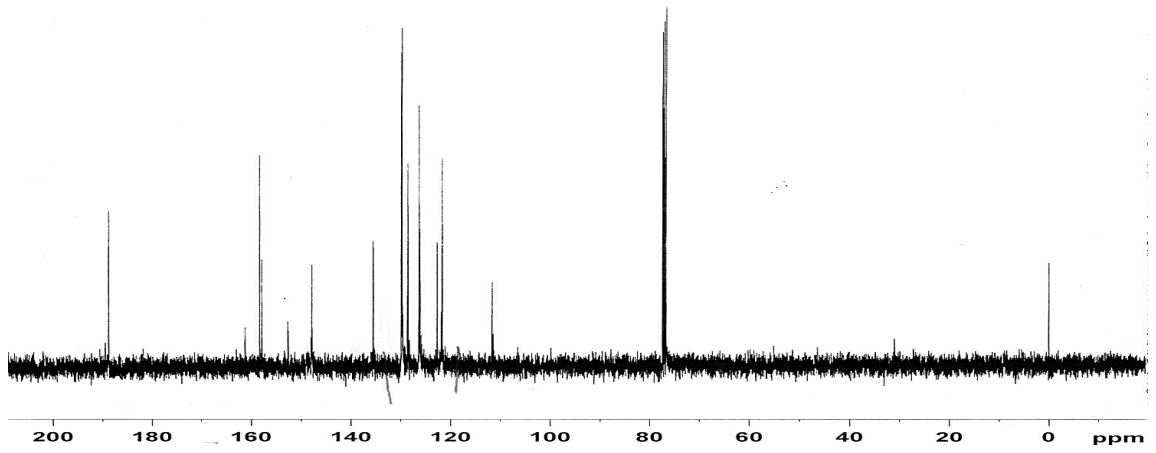
Şekil 4.44. (13) Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.45. (13) Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.46. (13) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.47. (13) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

5. SONUÇLAR

1. Hekzaklorosiklotrifosfazen neme karşı hassas olduğu için (2) bileşiğinin sentezi havasız ve nemsiz ortamda, argon atmosferinde gerçekleştirildi. Süstitüsyon 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 2,2'-bifenol ile reaksiyonu sonucu 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (2) bileşiği % 82 verimle elde edildi.

3. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in 2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (3) bileşiği % 68 verimle elde edildi.

4. (3) Bileşiği 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2 Naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-kloro fenol, pirimidin-2-amin ile reaksiyona sokuldu. (2) Bileşiğinin, 2-aminofenol, 4-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, R-(+)-1-(2 Naftil)etilamin, 4-nitrilanilin, 2-fenilanilin, 2-amino-4-klorofenol, pirimidin-2-amin ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikte oluşan C=N bağının varlığı Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir (Tablo 5.2). (2) Bileşiğinin benzer şartlar altında R-(-)-1-sikloheksilettilamin ve 4-metilbenzil amin ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda ise saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilememiştir.

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

Hekzaklorosiklotrifosfazenin en karakteristik piki olan P=N gerilme titreşimlerine ait pikin süstitüsyon ile beraber daha yüksek enerjiye kaydığı görülmektedir. Schiff bazı türevlerinde ise genel bir eğilim görülmemektedir. Bazılarında yüksek enerjiye kayarken bazılarında düşük enerjiye kaymıştır. Bazılarında ise herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Verim	Hal ve Renk
1	-	Katı-beyaz
2	%82	Katı-beyaz
3	%68	Katı-beyaz
4	%81	Katı-kahverengi
5	%33	Katı-krem rengi
6	%45	Katı-krem rengi
7	%38	Katı-turuncu
8	%36	Katı-kahverengi
9	%78	Katı-kahverengi
10	%68	Katı-beyaz
11	%38	Katı-beyaz
12	%52	Katı-turuncu
13	%54	Katı-beyaz

Tablo 5.2. Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm⁻¹)

Bileşik No	O-H	C-H (Arom.)	C-H (Alifatik)	C=O	C=N	C=C	P=N	P-O-C
1	-	-	-	-			1218	-
2		3093	2939	1688	-	1604	1231	982
3		3093		1694		1581,1602	1171,1230	938,971
4		3093	2936		1657	1584,1611	1176,1250	940,972
5		3075	2787,2886		1659	1582,1604	1174,1229	944,973
6		3060	2787,2881		1659	1581,1604	1174,1229	943,972
7		3043	2713,2923		1654	1561,1632	1173,1229	949,973
8	3422	3071	2928		1621	1601	1168,1230	944,973
9	3341	3071	2924		1619	1586	1166,1230	945,974
10		3071			1620	1604	1171,1231	940,973
11		3060	2924		1622	1577,1602	1171,1229	943,973
12	3370	3067	2928			1618	1168,1230	945,973
13		3066				1581,1601	1171,1230	945,973

6. KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Hökelek. T., Unusual Products İn The Reaction Of Hexachlorocyclotriphosphazatriene With Sodium Aryl Oxides, Heteroatom Chemistry, 1996, 249–256.
- [2] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Brillas, E., Julia, L., Incorporation Of Stable Organic Radicals İnto Cyclotriphosphazene: Preparation And Charecterization Of Mono- And Diradical Adducts, Organic Letters, 2001, 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] Liebig, J.; Ann.Chem., 1834, 11, 139
- [6] Rose, H.; Ann.Chem., 1834,11,131
- [7] K.H. Meyer, W.Lotmar, G.W. Pankow, Helv. Chim. Acta, 1936, 19, 930.
- [8] Brockway And W. M. Bright, J. Amer. Chem. Soe 1943 . 65, 1551
- [9] Allcock, H. R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York, 1972
- [10] Okutan E., 2006. Spiro-N-Metil-1,3-Diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien İle Mono Ve Difonksiyonlu Reaktiflerin Reaksiyonları.Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, GEBZE.
- [11] Moriya, K.; Mizusaki, H.; Kato, M.; Yano, S.; Kajiware, M.; *Liquid Crystals* 19, 1995, 5, 795
- [12] Atkins, E. D. T.; Jaglowski, J. A.; Singler, R. A.; *Macromolecules*, 1995, 28, 1668
- [13] Laurencin, C. A.; Norman, M. E.; Elgendy, H. M.; El-Amin, S. F.; Allcock, H. R.; Pucher, S. R.; Ambrosio, A. A.; *J. Biomed. Res.*; 27,1993, 963-973
- [14] Mccaffery, R. R.; Peterson, E. S.; Stone, M. L.; Cummings, D. G.; *Seperation Science And Technology*, 28,1993, (1-3), 425
- [15] Zerbi, G.; Sberveglieri, G.; Gallazi, M. C.; Faglai, G.; Anchisini, R.; Int. Meeting On Chem. Sensors, 8th, 1996

- [16] Lahana, R.; Labarre, J. F.; Sournies, F.; Cros. S.; Francois, G.; *J. Chim. Phys. Phys-Chim.Biol.*; 77,1980, (1), 85
- [17] Labarre, J. F.; Francois, S.; Butour, J. L.; Alix, J. P.; Manfait, M.; *J. Mol. Struct.*, 1981, 71,39
- [18] Kilgore, W. W.; Gadallah, A. I.; Painter, R. R.; *Int. Congr. Etamol 13th, 1972 California U.S.A.*
- [19] Kilgore, W. W.; Gadallah, A. I.; Painter, R. R.; *Int. Congr. Etamol 13th, 1972 California U.S.A.*
- [20] Wunsch, G.; Kiener, V.; Adolpi, H.; *C.A.* 1975, 2.334.917
- [21] Kitayama, M.; Mori, S.; *C.A.(Vol: 111, 78839k) Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp*, 1989,[89.14.240]
- [22] Kusuda, T.; Hakozaki, S.; Kajiwarra N.; *C.A. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp* 1992, 94, 136, 272.
- [23] Palma, G.; Valenti, F.; Parnigotto, P. P.; Calicet, P.; Veronese, F. M.; Lora, S.; Langone, F.; *Biomaterials*, 1995, 16(5) 347.
- [24] Ohashi, M.; Anzai, M.; C. A. (Vol: 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai*,1984, 3 (3), 401.
- [25] Sullivan, J. M.; Medina, R.; C. A Def. Publ. *U. S. Pat. Off.* T. U.S., 1984 105, 605.
- [26] Ratz, R.; *J. Am. Chem. Soc.*,1962, 84, 551.
- [27] Lederle, H.; Kober, E.; *J. Chem. Eng. Data* 1966, 11, 221.
- [28] Teja, J. D.; Peters, R. A.; *U.S.Patent.* 2, 1957, 788, 286.
- [29] Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez P. A., , Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Macromolacules*, 1996, 16, 5320-5325
- [30] Cil, E., Arslan, M., *Inorganica Chimica Acta* 2009, 1421-1427

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Mehmet Ali TANYILDIZI

2. Doğum Yeri ve Tarihi : ELAZIĞ/Merkez, 1986

3.Eğitimi

1992-1997 : Dumlupınar İlköğretim Okulu, ELAZIĞ

1997-2004 : Elazığ Anadolu Lisesi, ELAZIĞ

2004-2008 : Fırat Üniversitesi, Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, Elazığ

2008-2010 : Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, Elazığ

E-Posta: malitanyildizi@hotmail.com