

**HEKZAKİS[(4-FORMİL-2-METOKSİ)FENOKSİ]
SİKLOTRİFOSFAZEN'İN OKSİM TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kenan KORAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Mustafa ARSLAN
MAYIS-2011**

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

**HEKZAKİS[(4-FORMİL-2-METOKSİ)FENOKSİ]SİKLOTRİFOSFAZEN'İN
OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kenan KORAN

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

ELAZIĞ-2011

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

**HEKZAKİS[(4-FORMİL-2-METOKSİ)FENOKSİ]SİKLOTRİFOSFAZEN'İN
OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kenan KORAN
(Enstitü No)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.05.2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 13.05.2011

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

Diğer Jüri Üyeler : Doç. Dr. Erol ÇİL

Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

MAYIS-2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın ilk aşamasında hekzaklorosiklotifosfazendeki klorların tamamı 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit bileşiği ile yer değiştirdikten sonra hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen oksim grubu taşıyan fosfazen bileşiği de alkil ve açıl halojenürlerle reaksiyona sokularak oksim eteri ve esteri elde edilmiştir. Her kademedede elde edilen ürünler saflaştırıldıktan sonra IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmişlerdir.

Bu tez çalışmasını bana öneren ve çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Erol ÇİL'e Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye ve Furkan ÖZEN'e ve aynı çalışma ortamını paylaştığım yüksek lisans ve doktora yapan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen aileme ve dostlarıma özellikle teşekkür ederim.

Kenan KORAN
Elazığ, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen.....	3
2.2. Fosfazenlerde Elektronik Yapı ve Bağlanma Teorileri.....	5
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	10
2.3.1. İnfrared Spektroskopisi.....	10
2.3.2. ³¹ P-NMR Spektroskopisi	11
2.3.3. ¹ H-NMR Spektroskopisi	14
2.3.4. Kütle Spektroskopisi	14
2.4. Oksimler.....	15
2.4.1. Oksimler ve Özellikleri.....	15
2.4.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	17
2.5. Oksim Grupları Taşıyan Siklotrifosfazen Türevleri	20
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzeme, Araç Ve Gereçler	24
3.3. Spektroskopik Çalışmalar	24
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	24
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	25
3.5.1 Hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (2) Sentezi	25

3.5.2	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Sentezi	25
3.5.3.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzilklorür İle Reaksiyonu	26
3.5.4	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Asetilklorür ile Reaksiyonu.....	27
3.5.5	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Allilbromür ile Reaksiyonu	28
3.5.6.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzoilklorür ile Reaksiyonu	29
3.5.7	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Propanoilklorür ile Reaksiyonu	30
3.5.8	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 4-metoksibenzoilklorür ile Reaksiyonu	31
3.5.9.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 2-klorobenzoilklorür ile Reaksiyonu	32
3.5.10.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Klorasetilklorür ile Reaksiyonu	33
3.5.11.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metiliyodür ile Reaksiyonu	34
3.5.12.	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Tiyofen-2-karbonilklorür ile Reaksiyonu	35
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1.	Hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (2) Karakterizasyonu	39
4.2.	Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) Karakterizasyonu	41
4.3.	2,4,6-Tris[(4-(benziloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-2,4,6-tris[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (4) Karakterizasyonu	45

4.4.	Hekzakis[(4-(asetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (5) Karakterizasyonu	49
4.5.	Hekzakis[(4-(alliloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (6) Karakterizasyonu	53
4.6.	2,2,4,4,6-Pentakis[(4-(benzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-6-[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (7) Karakterizasyonu	57
4.7.	Hekzakis[(4-(propanoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi] siklotrifosfazen'in (8) Karakterizasyonu	61
4.8.	Hekzakis[(4-(4-metoksibenzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi] siklotrifosfazen'in (9) Karakterizasyonu	65
4.9.	2,2,4,6-Tetrakis[(4-(2-klorobenzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-4,6-bis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (10) Karakterizasyonu	69
4.10.	Hekzakis[(4-(klorasetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi] siklotrifosfazen'in (11) Karakterizasyonu	73
4.11.	Hekzakis[(4-(metiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (12) Karakterizasyonu	77
4.12.	2,2,4,6-Tetrakis[(4-(tiyofen-2-karboniloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]- 4,6-bis[(4-(hidroksiimino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (13) Karakterizasyonu	81
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	85
6.	ÖNERİLER	89
	KAYNAKLAR.....	90
	ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi
HEKZAKİS[(4-FORMİL-2-METOKSİ)FENOKSİ]SİKLOTRİFOSFAZEN'İN OKSİM
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kenan KORAN
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN
Yıl: 2011, Sayfa:92

Bu çalışmada hekzaklorosiklotrifosfazen(1), 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile reaksiyona sokularak hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen (2) elde edildi. Elde edilen 2 bileşiği hidroksilaminhidroklorür ile piridinde etkileştirilerek Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen (3) sentezlendi.

3 Bileşiği benzil klorür, asetil klorür, allil bromür, benzoil klorür, propanoil klorür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, klorasetil klorür, metil iyodür, tiyofen-2-karbonil klorür ile reaksiyona sokuldu.

3 Bileşiğinin asetil klorür, allil bromür, propanoil klorür, 4-metoksibenzoil klorür, klorasetil klorür, metil iyodür ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikteki oksim protonlarının tamamının yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı hekza sübstitüe bileşikler elde edildi. 3 bileşiğinin benzil klorür ile tri, 2-klorobenzoil klorür ve tiyofen-2-karbonil klorür ile tatra ve benzoil klorür ile pentasübstitüe ürünler elde edildi.

Elde edilen ürünlerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H, ¹³C ve ³¹P-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfazen, siklofosfazen, oksim, oksim türevleri.

SUMMARY
MSc Thesis
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OXIME DERIVATIVES OF
HEXAKIS[(4-FORMYL-2-METHOXY)PHENOXY]CYCLOTRIPHOSPHAZENE
Kenan KORAN
Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN
Year: 2011, Page:92

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene (**1**) was reacted with 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. From this reaction, hexakis[(4-formyl-2-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene (**2**) was obtained. Hexakis[(4-(hydroxyimino)2-methoxy)phenoxy]cyclotriphosphazene (**3**) was synthesized from the reaction of **2** with hydroxylaminehydrochloride in pyridine.

Compound **3** was reacted with benzyl chloride, acetyl chloride, allyl bromide, benzoyl chloride, propanoyl chloride, 4-methoxybenzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, chloroacetyl chloride, methyl iodide and thiophene-2-carbonyl chloride.

Hexasubstituted compounds were obtained from the reactions of **3** with acetyl chloride, allylbromide, propanoylchloride, 4-methoxybenzoylchloride, chloroacetylchloride and methyl iodide via all of the oxime protons replacement with alkyl or acyl groups. Trisubstitued compound with benzyl chloride, tetrasubstituted compounds with 2-chlorobenzoyl chloride and thiophene-2-carbonyl chloride, pentasubstituted compound with benzoyl chloride were obtained from the reactions of **3**.

The structure of the compounds were defined by elementel analysis, IR, ^1H , ^{13}C , and ^{31}P -NMR spectroscopy.

Key Words: Hexachlorocyclotriphosphazene, phosphazene, cyclophosphazene, oxime, oxime derivatives.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Trimerin yapısı.....	3
Şekil 2.2. Fosfazen halkasında π bağlanması.....	6
Şekil 2.3. a) Üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları.....	6
Şekil 2.4. Fosfordan azota elektron transferi.....	7
Şekil 2.5. Fosfordan Azota transfer edilen Elektronun p_z orbitaline yerleşmesi.....	7
Şekil 2.6. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar.....	8
Şekil 2.7. a) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde yapılan matematiksel hesaplamalar sonucu halka üzerindeki elektron dağılımı b) Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri.....	8
Şekil 2.8. Fosfazen halkasında sigma ve pi bağlarının oluşumu	9
Şekil 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) yapısı.....	9
Şekil 2.10. Basit geometrik izomeri.....	15
Şekil 2.11. Ketoksimlerde geometrik izomeri.....	15
Şekil 2.12. vic-dioksimlerde geometrik izomeri.....	16
Şekil 2.13. amphi-1,4-ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)-4-(1,1')ferrosenofan.....	16
Şekil 2.14. Anti- ve amphi- formalarının e.n. karşılaştırılması.....	17
Şekil 2.15. Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazenin hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonu.....	20
Şekil 2.16. Hekzakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazenin hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonu.....	21
Şekil 2.17. 2,2-bis(4-asetilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2'2''-dioksi-1',1''-bifenilil)] Siklotrifosfazen'in hidroksil amin hidroklorürle reaksiyonu	21
Şekil 2.18. Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazenin hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonu	21
Şekil 2.19. 2,2-bis(4-asetilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2'2''-dioksi-1',1''-bifenilil)] Siklotrifosfazen'in metiliyodür ile reaksiyonu	22
Şekil 2.20. Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in asetilklorür ile reaksiyonu	22

Şekil 2.21. Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in benzoilklorür ile reaksiyonu	23
Şekil 4.1. (1) Bileşiği'nin IR Spektrumu	37
Şekil 4.2. (1) Bileşiği'nin ³¹ P-NMR Spektrumu	38
Şekil 4.3. (2) Bileşiği'nin IR Spektrumu	40
Şekil 4.4. (2) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 4.5. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 4.6. (3) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	43
Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 4.8. (3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	44
Şekil 4.9. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	47
Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.12. (4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.13. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	51
Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	52
Şekil 4.16. (5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	52
Şekil 4.17. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	55
Şekil 4.19. (6) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	56
Şekil 4.20. (6) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	56
Şekil 4.21. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	59
Şekil 4.22. (7) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	59
Şekil 4.23. (7) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	60
Şekil 4.24. (7) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	60
Şekil 4.25. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	63
Şekil 4.26. (8) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	63
Şekil 4.27. (8) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	64
Şekil 4.28. (8) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	64
Şekil 4.29. (9) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	67
Şekil 4.30. (9) Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	67

Şekil 4.31. (9) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	68
Şekil 4.32. (9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	68
Şekil 4.33. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	71
Şekil 4.34. (10) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	71
Şekil 4.35. (10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	72
Şekil 4.36. (10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	72
Şekil 4.37. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	75
Şekil 4.38. (11) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	75
Şekil 4.39. (11) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	76
Şekil 4.40. (11) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	76
Şekil 4.41. (12) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	79
Şekil 4.42. (12) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	79
Şekil 4.43. (12) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.44. (12) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.45. (13) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	83
Şekil 4.46. (13) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	83
Şekil 4.47. (13) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	84
Şekil 4.48. (13) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	84

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g).....	4
Tablo.2.3. Bazı Fosfazen Bileşiklerinin P-N Frekans Verileri	10
Tablo.2.4. Bazı Fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{\text{PNP}}$ değerleri	13
Tablo.3.1 Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri.....	36
Tablo 4.1. (3) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	42
Tablo 4.2. (4) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	46
Tablo 4.3. (5) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	50
Tablo 4.4. (6) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	54
Tablo 4.5. (7) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	58
Tablo 4.6. (8) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	62
Tablo 4.7. (9) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	66
Tablo 4.8. (10) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	70
Tablo 4.9. (11) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	74
Tablo 4.10. (12) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	78
Tablo 4.11. (13) Bileşiği'nin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	82
Tablo 5.1 Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	87
Tablo 5.2 Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1}).....	87
Tablo 5.3 Sentezlenen Bileşiklerin ^{31}P -NMR Pikleri (ppm).....	88

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

THF: Tetrahidro furan

s : Singlet

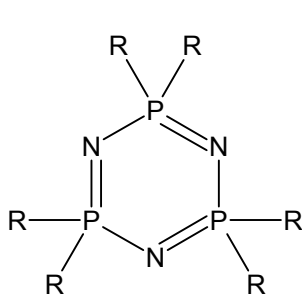
d : Dublet

m : Multiplet

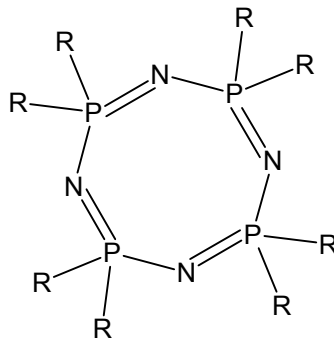
Ar : Aromatik

1. GİRİŞ

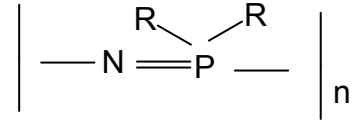
Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından P–N bağlı bileşikler oluşur. Fosfor(P) ve azot(N) arasında çift bağ bulunduran bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar ve fosfazenler organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar. Genellikle fosfazenler; monofosfazenler, polifosfazenler ve siklofosfazenler olarak gruplandırılabilir.



(a)



(b)



(c)

Siklik trimer (a) , tetramer (b) yapıları ve birçok fosfazen türevi beyaz, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler (c), elastomerik veya termoplastiktirler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [1].

Fosfazenlerin çeşitli gruplarla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu vermeleri sonucunda değişik fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Bağlanan anorganik, organik ya da organometalik gruba göre, oluşan bileşikler farklı özellikler taşımaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar. Fosfazen bileşikleri yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikarsinojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Siklofosfazenlerde (NPXY)_n fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerliklidir. Bundan dolayı potansiyel kiral bileşiklerdir. Fosfazenlerin optikçe aktif özellik gösterebileceği ilk olarak 1962’de yayınlanan bir

Çalışmada tartışılmıştır [2]. Bununla birlikte fosfazenlerin kiral özelliklerinin araştırılması ve belirlenmesi ile ilgili çalışmalar ise oldukça yenidir [2-7].

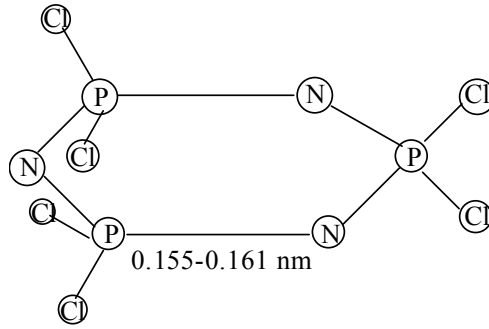
Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonlarından oluşan, yapısında karbon-azot ifte bağı ile hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler. Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının arttırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır. Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karekterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler. Çok kuvvetli asit ve bazlarla ise tuz oluştururlar [8-9].

Bu tez çalışmasında literatürde yer almayan oksim grubu taşıyan yeni bir siklotrifosfazen bileşiğı sentezlendi ve daha sonra bu oksim gurubu taşıyan siklotrifosfazen bileşiğı ile alkil ve açıl halojenürler reaksiyona sokularak oksim eterleri ve esterleri elde edilerek yapıları karakterize edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen

Üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı fosfazen bileşiği heksaklorosiklotrifosfazen dir. Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936`da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [8]. Trimerin yapısı  $(NPCl_2)_3$  Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943`de bir elektron difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [10].



Şekil 2.1. Trimerin yapısı

Trimerin X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1). Trimer, fosforun tetrahedral geometride olduğu düzlemsel yapıdadır. Erime noktası $114.6^{\circ}C$, yoğunluğu $1.98 g/cm^3$ olup kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri veya heksanda iyi kristallenir. Trimerde fosfor dört koordineli ve beş değerlikli, azot ise iki koordineli ve üç değerliklidir. N-P-N bağ açısı 118.40° ; P-N-P bağ açısı 121.40° ; Cl-P-Cl bağ açısı 101.40° dır [11-12].

Bazı halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 de verilmiştir [11-12].

Tablo 2.1.Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

	Yoğunluk(g/cm³)	E.N (° C)	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114.6	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer	-	40.5-41.0	Rombik
Hekzamer	-	90-91	Rombik, zincir
Heptamer	-	-18	Rombik, zincir

Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g çözücü)

	Eter	Dioksan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl₄	CS₂
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

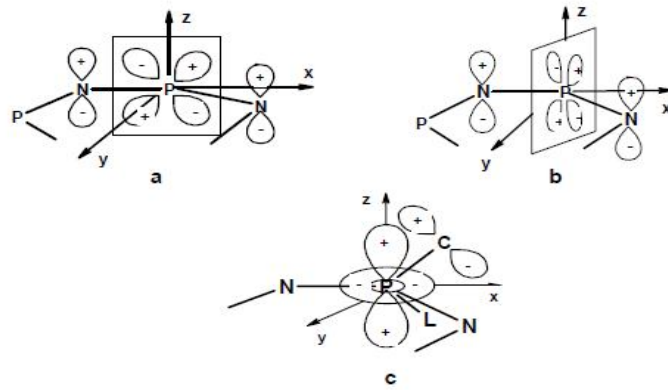
2.2. Fosfazenlerde Elektronik Yapı ve Bağlanma Teorileri

Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar halen devam etmekle birlikte, fosfazenlerde bağlanma ile ilgili birkaç teori ortaya atılmıştır.

Homojen süstitüe siklofosfazenlerdeki bütün P-N bağlarının tek bağ uzunluğundan daha kısa ve eşit olması fosfor ile azot atomları arasında bir konjugasyon olduğunu akla getirir. Fakat P-N arasındaki bağlanmanın bir konjugasyon ile açıklanması halen tartışmalı bir durumdur.

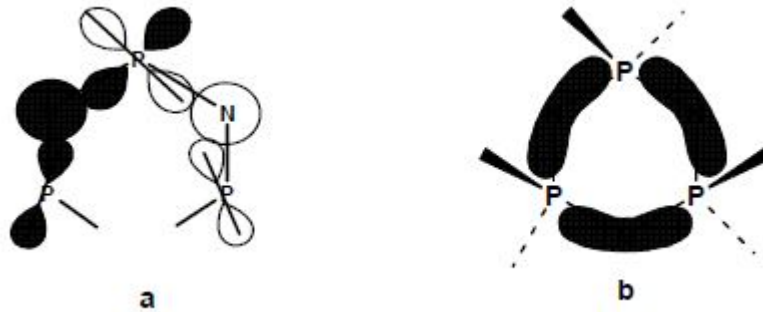
Craig ve Paddock, siklofosfazenlerdeki σ bağlı P-N iskeletinin, azot atomunun pz ve fosfor atomunun dxz orbitalleri ile oluşturduğu π bağıyla desteklendiğini önermişlerdir[13]. Elektron delokalizasyonu, halkadaki bütün çekirdeklerin dış moleküler orbitalleri ile olmaktadır. Fosfazen halkasında düzlemsellikten bir sapma olması durumunda, π bağlanması uygun simetrideki farklı d orbitallerinin kullanılabilmesiyle açıklanabilir. Bu tür π bağlanması yüzeysel olarak benzendeki π bağlanmasına benzetilebilir. Bununla birlikte, P-N halkasındaki π bağlanması aromatik karbon bileşiklerindeki gibi değildir. Azot atomunun ortaklanmamış elektronlarını da içerecek şekilde oluşturduğu sp^2 hibrit orbitalleri ile fosforun dxy ve $dx^2 - y^2$ orbitallerinin örtüşmesi düzlemsel π bağı oluşturmaktadır. Buna π' bağlanması da denilmektedir[14]. Siklotetrafosfazenlerde görülen düzlemden sapma (burulma) ve daha büyük PNP açılarının oluşumu π' örtüşmesinin daha tercihli olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Elektronegativitesi yüksek atom veya grupların fosfazen halkasına süstitüsüyonu, fosforun d orbitallerine etki ederek azot atomunun ortaklanmamış sp^2 elektronlarının π' sistemine katılmasının kolaylaşmasına neden olacaktır. Bunun tersi olarak elektron verici atom veya grupların halkaya bağlanması durumunda fosforun dz^2 obitaline etki ederek diğer d orbitallerinin genişlemesine neden olacaktır. Bu bağlanma da azotun ortaklanmamış elektronlarının etkili bir şekilde lokalize olarak π' bağlanma sisteminin bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla fosfazen halkasındaki π ve π' bağlanmasındaki denge halkaya süstitüe olan gruba göre değişim göstermektedir. Bu teoriye göre siklofosfazenlerdeki π bağlanmasında orbitallerin örtüşmesi Şekil 2.2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Fosfazen halkasında π bağlanması a) P dxz ve b) P dyz ile N p_z orbitallerinin ve c) süstitüentin p orbitali ile dz^2 orbitalinin örtüşmesi

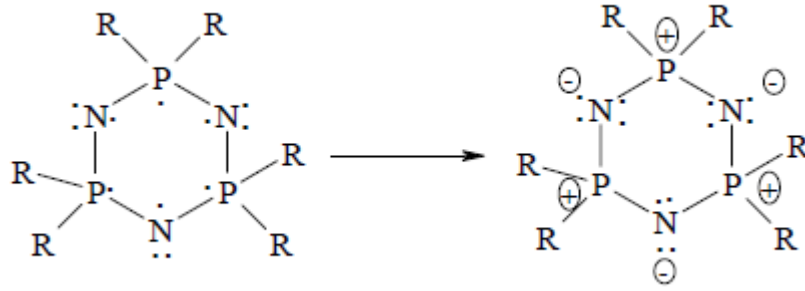
Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Dewar tarafından önerilmiştir[15]. Bu teoride de azotun sp^2 hibrit orbitali ile fosforun sp^3 hibrit orbitalinin P-N iskeletindeki σ bağı oluşturduğu ve fosforun dxz , dyz orbitalleri ile komşu azot atomunun p_z orbitallerinin örtüştüğü ileri sürülmektedir. Böylece iki fosfor ve bir azot atomundan oluşan birbirinden bağımsız üç merkezli π bağı sistemi oluşmaktadır (Şekil 2.3). Daha sonra yapılan detaylı hesaplamalar bu teoriyi desteklemekte ve siklofosfazen türevlerindeki üç merkezli sistemden kaynaklanan konjugasyonun çok fazla önemli olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır[16]. Heterojen süstitüe siklofosfazen türevleri üzerinde yapılan tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri ve diğer fizikokimyasal ölçümlerden elde edilen veriler bu teoriyi desteklemektedir.



Şekil 2.3. a) Üçmerkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi
b) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları

Yukarıda bahsedilen her iki teori de aynı sonucu vurgulamakla birlikte sadece seçilen parametreler açısından farklılık göstermektedir.

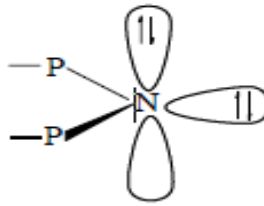
Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Zwitteriyonik bağlanma modelidir. Bir siklotrifosfazen için Zwitteriyonik yapı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Fosfordan azota elektron transferi

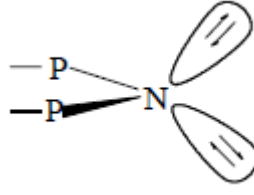
Zwitteriyonik model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının kısa olmasını kesin olarak açıklar ve bu katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur.

Bu modelde, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline kabul edilir (Şekil 2.5).



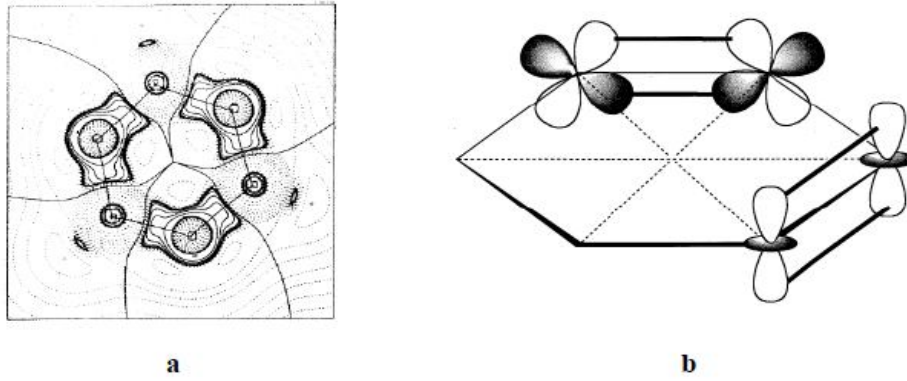
Şekil 2.5. Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi

Yarı dolu orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmeyle olan bir hibritleşme türünü destekler (Şekil 2.6). Bu tetrahedral düzenlenmeye, PNP bağının 109.5°'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, trimer ve daha yüksek halkalı türler için makul olmayan bir durumdur.



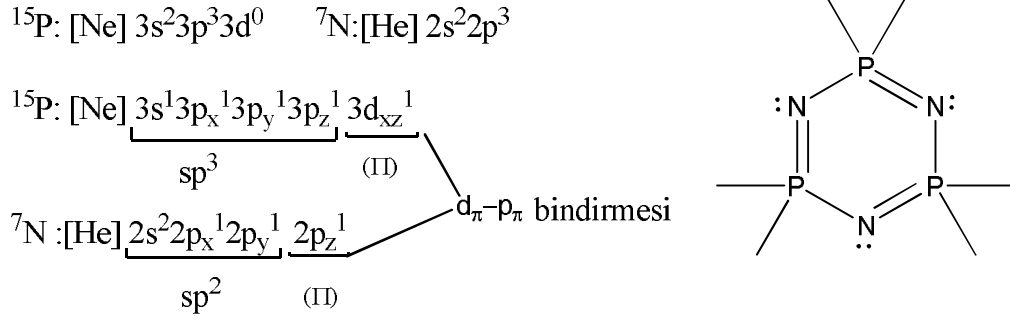
Şekil 2.6. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar

Son yıllarda bir seri siklofosfazen türevi üzerinde yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar yukarıda bahsedilen teorileri desteklemekle birlikte daha çok Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli sisteminin doğruluğu üzerine yoğunlaşmaktadır (Şekil2.7) [17-18].



Şekil 2.7. a) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde yapılan matematiksel hesaplamalar sonucu halka üzerindeki elektron dağılımı **b)** Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri

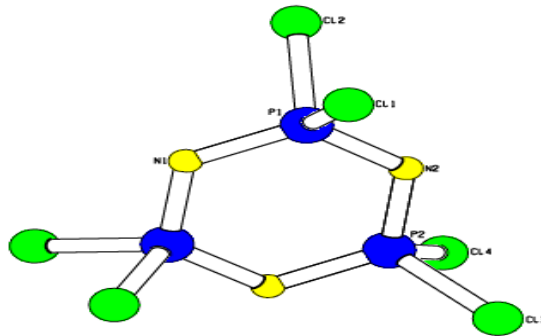
Bir genelleme yapmak gerekirse her ne kadar siklofosfazenlerdeki bağlanma halen tartışılsa bile, bir çok bilim adamının üzerinde anlaştığı ortak görüş; her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları ise sp^2 hibriti yapar ve bu hibrit orbitallerin üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur, pz orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır.



Sekil 2.8. Fosfazen Halkasında Sigma ve Pi Baglarının Olusumu

Fosfazen halkasında π - bağlarının varlığının bir diğer delili ise tek kristal X ışını kırınımı tekniği ile elde edilen sonuçlardır. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları yaklaşık olarak 1.58 Å olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan (1.77 Å) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum, bağın σ bağı karakterine ilave olarak π - bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır [19-20].

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği altı üyeli, halkalı yapıda olup altı tane π -elektronu vardır. Aromatik olması beklenir fakat benzende olan şekilde aromatiklik söz konusu değildir. Benzende $p\pi$ - $p\pi$ etkileşimi vardır ve atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğünden elektron delokalizasyonu olur. Fakat fosfazen halkasında $d\pi$ - $p\pi$ etkileşimi vardır ve trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için tam bir elektron delokalizasyonu olmaz [9-10].



Şekil 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) yapısı

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].

2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.3.1 İnfrared Spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenlerin FT-IR spektrumlarında, karakteristik P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen kuvvetli bantlar çıkar. Bu titreşimler sırasıyla $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ ve $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Bu nedenle yapı yorumu yapılırken $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi önemlidir. P-N-P simetrik gerilmesinin gözlemlendiği bölge trimer için 885 cm^{-1} , tetramer için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} aralığındadır. Aşağıda karakteristik asimetrik P-N titreşim frekansları (Tablo 2.3) verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı fosfazen bileşiklerinin P-N titreşim frekansları

BİLEŞİK	n				
	3	4	5	6	≈ 15000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPt ₂) _n	1225	1320	-	-	-
(NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
(NP(OMe) ₂) _n	1275	1337	1340	1335	1250
(NP(OEt) ₂) _n	1225	1320	-	-	1240
(NP(OBu) ₂) _n	1225	1323	-	-	-
(NP(NHMe) ₂) _n	1180	-	-	-	-
(NP(NHMe)(Ph)) _n	-	-	-	-	1180,1220

Bağlanan grubun elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Elektronegatifliği büyük olan gruplar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttıırırlar. Tablodan da anlaşılacağı gibi bağlanan gruplar OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1} 'in üzerinde; NH_2 , NHR , Ph ve Me olduğunda 1200 cm^{-1} 'in altında çıkmaktadır.

Süstitüent olarak flor kullanıldığında titreşim bandının ($-\text{P}=\text{N}-\text{P}-$) 1300 cm^{-1} 'e kadar çıktığı görülür. Bunun nedeni florun fosforların elektronlarını kuvvetle çekerek $-\text{P}=\text{N}-$ bağıını güçlendirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun dxz , dyz orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında $\text{d}\pi\text{-p}\pi$ orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me , Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar $\text{P}=\text{N}$ bağıını zayıflatırlar.

Alkilamino grupları $\text{P}=\text{N}$ gerilmesinde sterik etki göstermektedirler. Amino ve metil amino süstitüentleri, beklenildiği gibi düşük frekanslarında $\text{P}=\text{N}-$ piki vermektedir. Uzun zincirli primer amino yan gruplarında da titreşim frekanslarında küçük de olsa bir artışa neden olduğu görülmüştür[21].

2.3.2. ^{31}P -NMR Spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin ^{31}P -NMR spektrumları yapı değerlendirmesinde en çok başvuru olan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan grupların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ^{31}P -NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara A_n türü spektrumlar denir. Spiro ve ansa yapılarının her ikisinin de birlikte oluştuğu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve ^{31}P -NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB , AB_2 , ABC veya AMX , ABCD , A_2B_2 türü spektrumlardan biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. Hidrojenle eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilir.

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 türü ^{31}P -NMR spektrumu verirler. Bunun yanında bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC , ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, cis- ve trans- halleri belirlenebilir. Örneğin; geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{R})_2$,

nin protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu alındığında, AB_2 türü bir spektrum elde edilir. İki PCl_2 grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülür.

Yapıdaki fosfor-azot arasındaki delokalizasyonda, fosfordan R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. Aynı şekilde düşünüldüğünde NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit şekilde kayma etkisi gösterir. Fenil grupları ($\delta\text{PClPh} = -30$ ppm) dimetilamin gruplarıyla karşılaştırıldığında daha güçlü elektron çekicidir. Diğer taraftan brom ($\delta\text{PClBr} = +7.8$ ppm) bütün gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar verir. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{R}_2$ yapısı düşünüldüğünde R grubunun değişmesi ile negatif değerlere kayma sırasının $\text{Br} > \text{NH}_2 > \text{NHMe} > \text{Cl=Ph}$ olduğu görülür. Buradan bromun yüksek derecede perdeleme özelliği olduğunu, fenil grubunun ise perdeleme etkisi olmayan grup gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. ^{31}P -NMR kayma değerlerini sadece bağlanan grubun elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetric konumu da önemli rol oynar.

Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkar. Trimerin kimyasal kayma değerleri, diğer fosfazen bileşiklerinin aksine pozitif bölgede çıkmaktadır. Bunun nedeni tetramer ve yüksek homolog yapıların molekül bükülebilirliğinin trimere göre daha fazla olmasıdır. Halkadaki bağ açısı P=N bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler. Bu da perdelemeyi arttırır.

Sıcaklıkla, ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri değişir. Yüksek polimerlerde sıcaklığın $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $+80\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye artmasıyla daha pozitif kaymalar gözlenir (δ kayma değerleri $+4.7$ ppm, $+8.2$ ppm).

Tablo 2.4. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{\text{PNP}}$ değerleri

BİLEŞİK	δPX_2	δPClR	δPR_2	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19.3	----	----	----
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	13.9	----	----	----
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$	-49.5	----	----	----
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	6.7	----	----	----
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17.0	----	----	----
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Br}_8$	-71.8	----	----	----
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}_2$	21.3	39.2	----	7.8
gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	18.0	----	----	3.6
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^n)$	20.4	17.0	----	46.5
gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	19.8	----	6.2	45.5
Cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	21.9	19.0	----	48.8
Trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	21.3	19.1	----	48.8
Cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$	21.0	21.0	----	----
Trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$	21.0	21.0	----	----
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NC}_4\text{H}_8)_6$	----	----	17.8	----
2-trans-6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_6$	----	4.4	9.9	47.1
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NMe}_2)_8$	----	----	9.6	----
2-trans-6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHET})_2$	-3.4	-4.9	----	46.0
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHET})_8$	----	----	4.3	----
2-trans-6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHBu}^t)_2$	-5.8	-10.6	----	38.1
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8$	----	----	-3.1	----
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8.\text{HCl}$	----	----	-5.0	----

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden geminal-nongeminal, cis-trans ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler belirlenebilmekte ve ayrıca halkanın elektronik yapısı hakkında da bilgi edinilebilmektedir [21] .

2.3.4. ^1H -NMR Spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlı yan grupların proton ^1H -NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgi verir. Trimere yapı olarak NMe_2 grubu bağlandığında, metilenin protonları $\delta=7.27$ ile 7.29 ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Bağlanan diğer sübstituentlerin NMe_2 gruplarının ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin; tri(dimetilamino) triklorosiklofosfazen $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ ' ün geminal, non-geminal trans ve nongeminal cis tipinde üç ayrı izomeri söz konusudur. Genel olarak NMe_2 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha yüksek alanda gözlenir.

Amin protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri $\delta= 3.6\text{-}3.9$ ppm iken geminal ürünlerde $\delta= 2.2\text{-}2.9$ ppm civarında olmaktadır [21].

2.3.5. Kütle Spektroskopisi

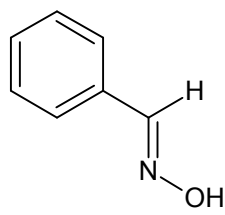
Bir halkalı fosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonlaşma potansiyelleri elde edilebilir. Halkalı klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, 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 [22-23].

2.4. Oksimler

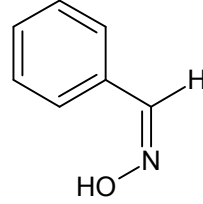
2.4.1. Oksimler ve Özellikleri

($R_1R_2C=NOH$) Oksiimin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler genel bir isimlendirme olup, taşıdıkları azometin ($C=N$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil ($O-H$) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir .

Oksimler, basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Önceleri, aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonuna oksim kelimesi eklenerek, asetaldoxim ($CH_3CH=NOH$), asetonoxim ($(CH_3)_2C=NOH$) gibi, isimlendiriliyordu. Bugün ise, daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, $[CH_3C(N-OH)-COOH]$ bileşiği “2-hidroksiimino-propiyonik asit” olarak isimlendirilir.



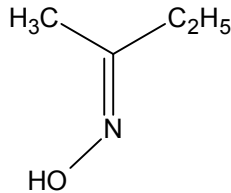
syn-Benzaldoxim



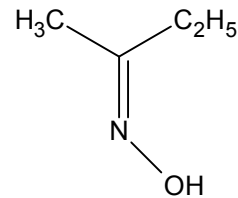
anti-Benzaldoxim

Şekil 2.10. Basit geometrik izomeri

Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir. Benzaldoksimde olduğu gibi *syn*- eki, aldoksimlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*- eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır. Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise, bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir (Şekil 2.11).



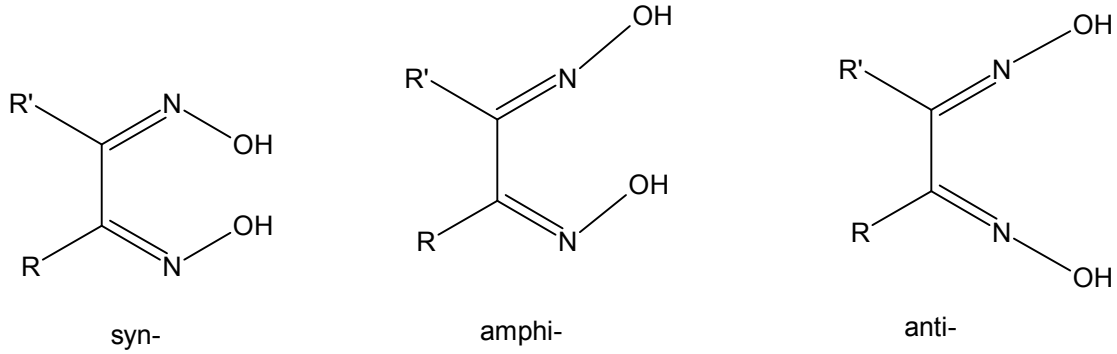
anti- Etil metil ketoksim
veya syn-metil etil ketoksim



syn- Etil metil ketoksim
veya anti-metil etil ketoksim

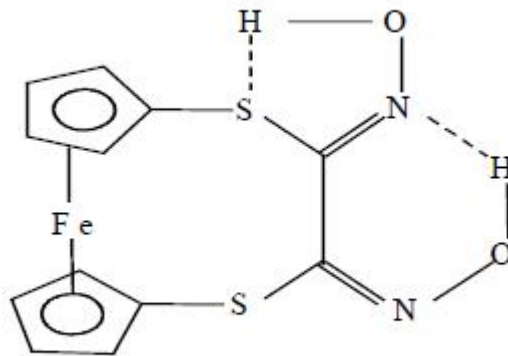
Şekil 2.11. Ketoksimlerde geometrik izomeri

vic-Dioksimlerde ise bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır. (O-H) grubunun aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn*- , birbirlerine paralel yönlendiği yapılar *amphi*- ve zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti* olarak adlandırılır. şekil 2.12.



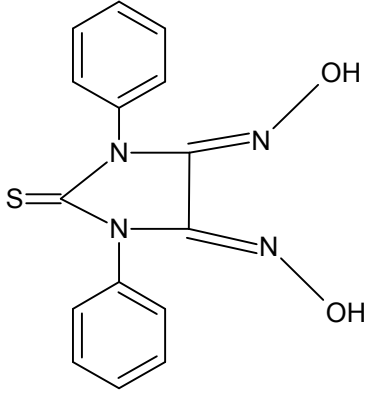
Şekil 2.12. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğundan bu formları (*syn*-, *anti*-, *amphi*-) izole etmek güç, ancak bazılarınıda ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip *vic*-dioksim bileşiklerinin pek azında, yalnız *anti*- ve *amphi*- formunu ayırarak spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı olan *anti* formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan, ditiyoferrocenophan grubu ihtiva eden *vic*-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle, altılı bir halkanın teşkili, *amphi*-formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda *anti*-formuna rastlanmıştır(Şekil 2.13).

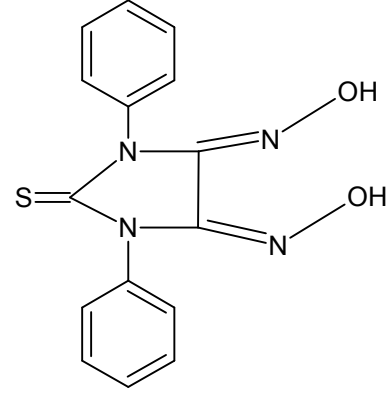


Şekil 2.13. *Amphi*-1,4-Ditiyo-2,3-bis(hidroksiimino)-4-(1,1')ferrosenofan

Nitekim bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bantlarının yanı sıra D_2O ile kaybolan 13.28 ppm'de (OH) protonu amphi- izomeri için karakteristiktir. Bununla beraber genellikle; *anti*-formlarının erime noktası, *amphi*- ve *syn*-formlarına nazaran daha yüksektir.



1,3-Difenil-2-tiookso-4,5-anti-
bis(hidroksiimino)imidazolin
e.n: 208 $^{\circ}\text{C}$



1,3-Difenil-2-tiookso-4,5-amphi-
bis(hidroksiimino)imidazolin
e.n: 178 $^{\circ}\text{C}$

Şekil 2.14. *anti*- ve *amphi*- formlarının E.N. karşılaştırılması

Oksimler genellikle, renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen, sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir. Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH 'de çözünürler, CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pKa 'ları 10-12 arasındadır. *vic*-Dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa 'ları ise, 7-10 arasında değişir. Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir [24-31].

2.4.2. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

X ışını kırınımı çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için IR ve $^1\text{H NMR}$. spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Aldoksimler ve ketoksimler için karakteristik bandlar $3300\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ 'deki (OH), $1660\text{ -}1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki (C=N) ve $1000\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ 'deki (NO) titreşimleridir. Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksim (OH) grubuna ait gerilme titreşimi $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ çıkar, bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç

farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. (O-H) gruplarının birbirine zıt doğrultuda yönlendiği *anti*-dioksimlerde ve (OH) gerilme titreşimleri, *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansda ortaya çıktığı literatürde belirtilmektedir[24].

Doymuş konjuge olmayan oksimler de (C=N) bandı 1685-1650 cm^{-1} de görülürse de *vic*-dioksimler de söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimler de (C=N) titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak gözlenmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. *anti*-Kloroglioksim de *cis* yapısını doğrulayacak şekilde orta şiddette bir dublet (1626 ve 1592 cm^{-1}) halindedir[24].

Oksimler de bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine karşılık gelen (N-O) bandı 970-925 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin, dimetilglioksim de 925 cm^{-1} , *anti*-kloroglioksim de 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimde 1000 cm^{-1} de gözlenir [24]. Aldoksimler de *syn*- ve *anti*-olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu ^1H -NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *syn*- ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir. Oksijen atomunun yakın olması *syn* formundaki aldehit protonunda paramagnetik bir kaymaya sebep olacağından, daha zayıf alandaki multipletin *syn*-yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonlarını belirlemek mümkün olmuştur. Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, Kleinspehn ve arkadaşları (1967) tarafından yapılmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO çözeltisinde alınan ^1H -NMR spektrumlarındaki (OH) rezonansı, oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir.

Alifatik ve asiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tesbit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11.00-10.00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11.00 ppm arasında değerler ölçülmüştür. *vic*-Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ^1H -NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *anti*-Dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H-N) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf bir alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece (O-H) protonları için iki tane singlet görülmektedir. Amitoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH grubu mevcuttur. Amit karakterindeki

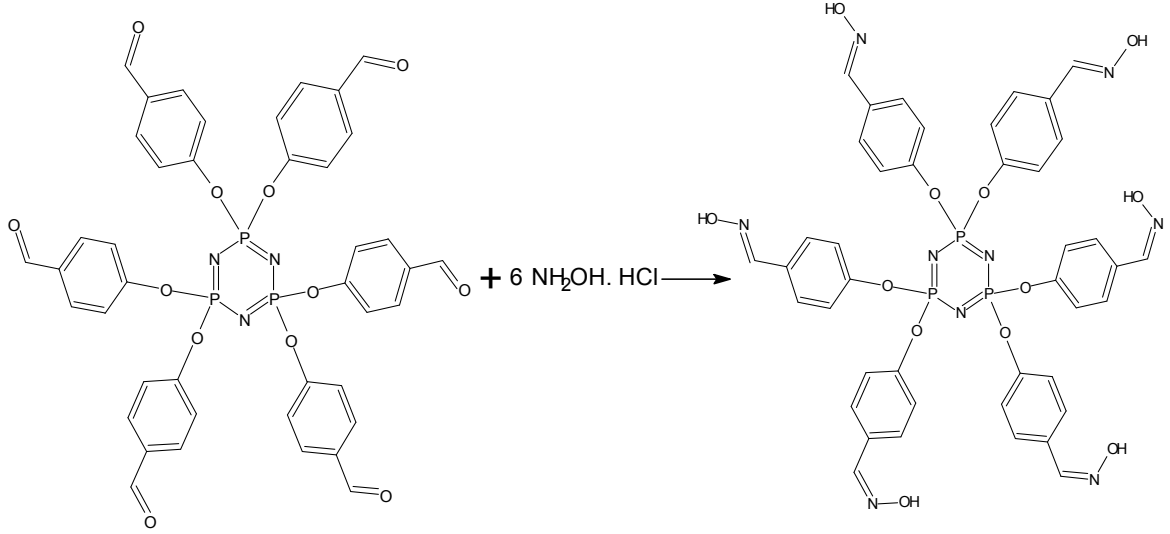
NH protonu diaminoglioksimde 5.93 ppm de, N-fenilaminoglioksimde 7.7 ppm de, N-N'-bis(4-benzo-[15-crown-5]) diaminoglioksim de 8.2 ppm de ortaya çıkmıştır. Sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür.

Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi monosubstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, sübstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar çıkmaktadır. Literatürde çok az sayıda bulunan trioksim bileşiklerinde, kükürt atomuna bağlı C=N bağı konjuge olmayan çeşitli bileşikler için incelenmiş ve tiooksimler de C=N absorpsiyonunun oksimlere nazaran daha küçük frekansta gerçekleştiği tesbit edilmiştir.

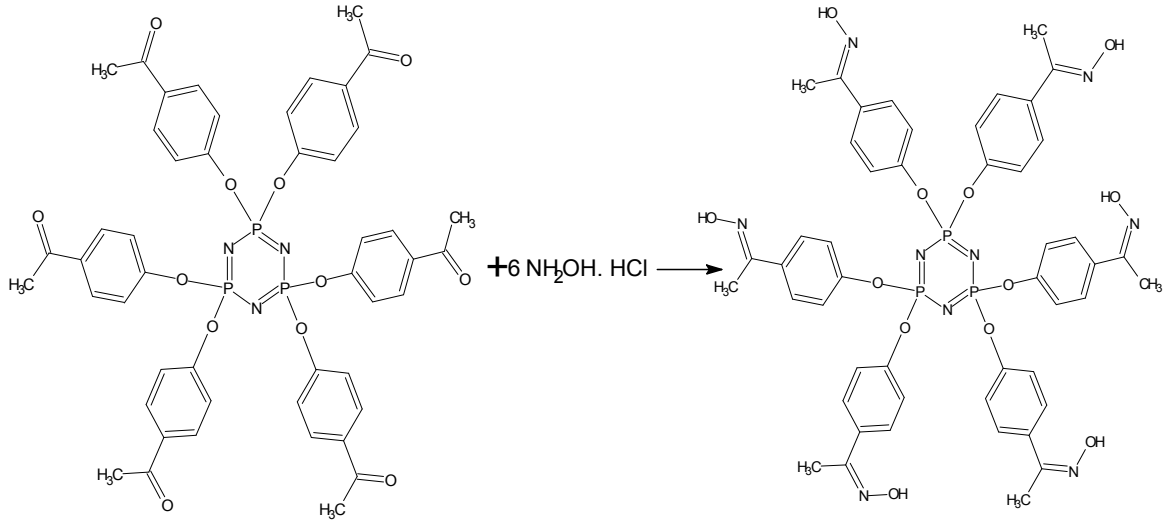
Konjuge C=N grubu olan bileşiklerde C=N bandı daha düşük frekanslara kayar ve komşu bir S atomunun bulunması bu kaymayı arttırır. Bazı yazarlara göre kükürt atomunun C=N bağına ait α elektronları ile etkileşimi, oksijen ve azot atomlarından daha fazladır [24-31].

2.5. Oksim Grupları Taşıyan Siklotrifosfazen Türevleri

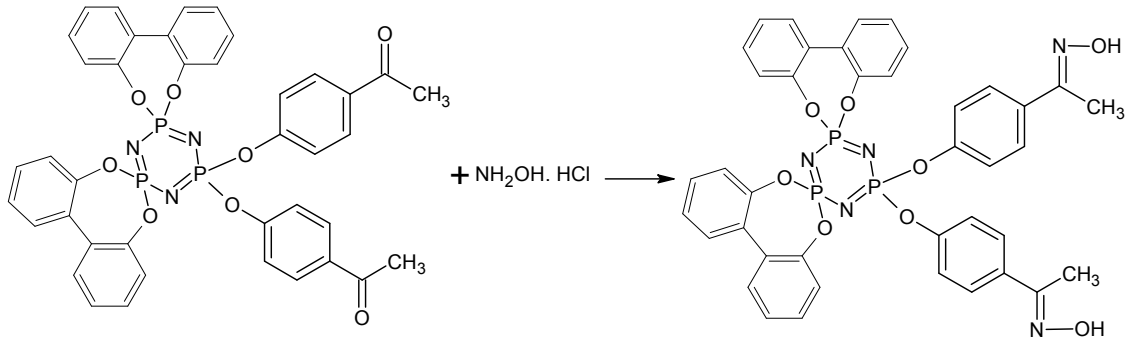
Oksim, grubu taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Oksim grubu taşıyan siklofosfazenler genellikle karbonil grubu taşıyan siklotrifosfazenlerden sentezlenmiştir[32-41].



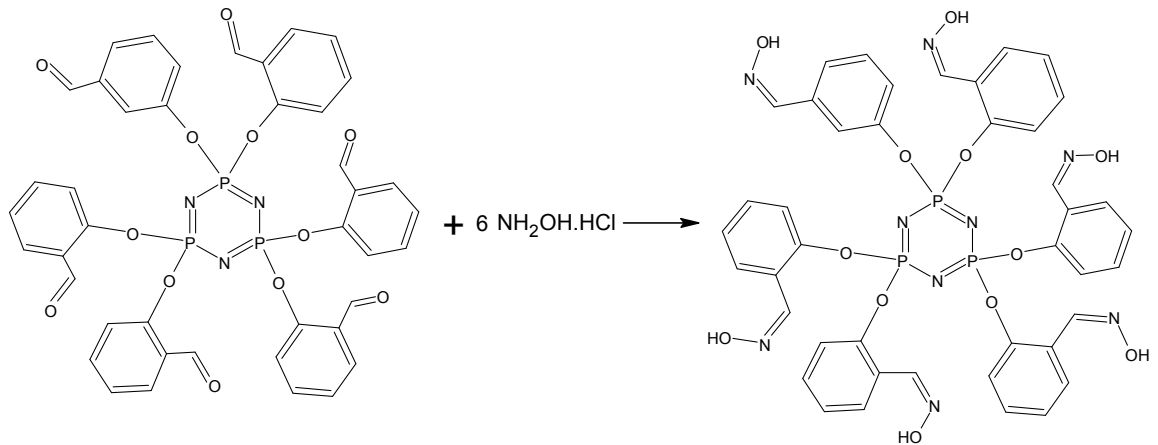
Şekil 2.15. Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazenin hidroksil amin hidroklorürle reaksiyonu



Şekil 2.16. Hekzakis(4-asetilfenoksi)siktrifosfazenin hidroksil amin hidroklorürle reaksiyonu

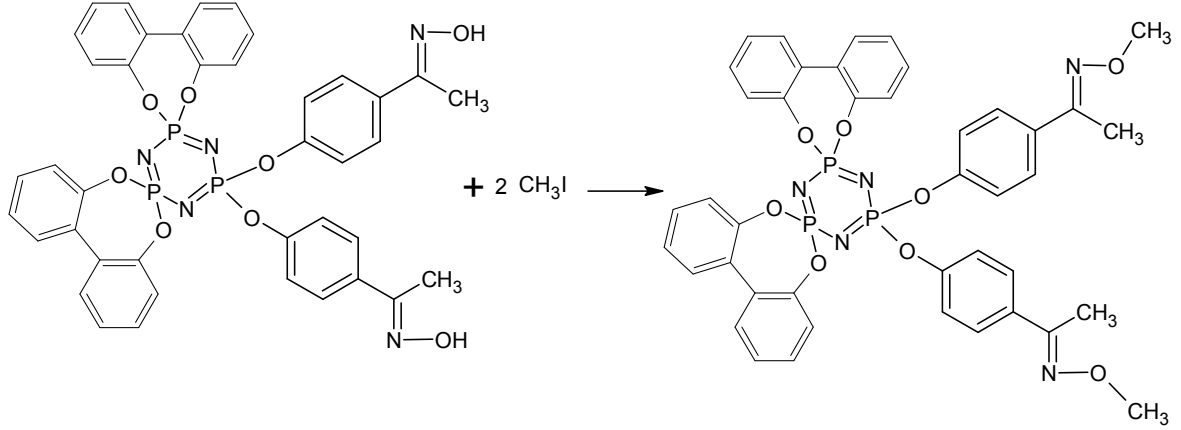


Şekil 2.17. 2,2-Bis(4-asetilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in hidroksil amin hidroklorürle reaksiyonu

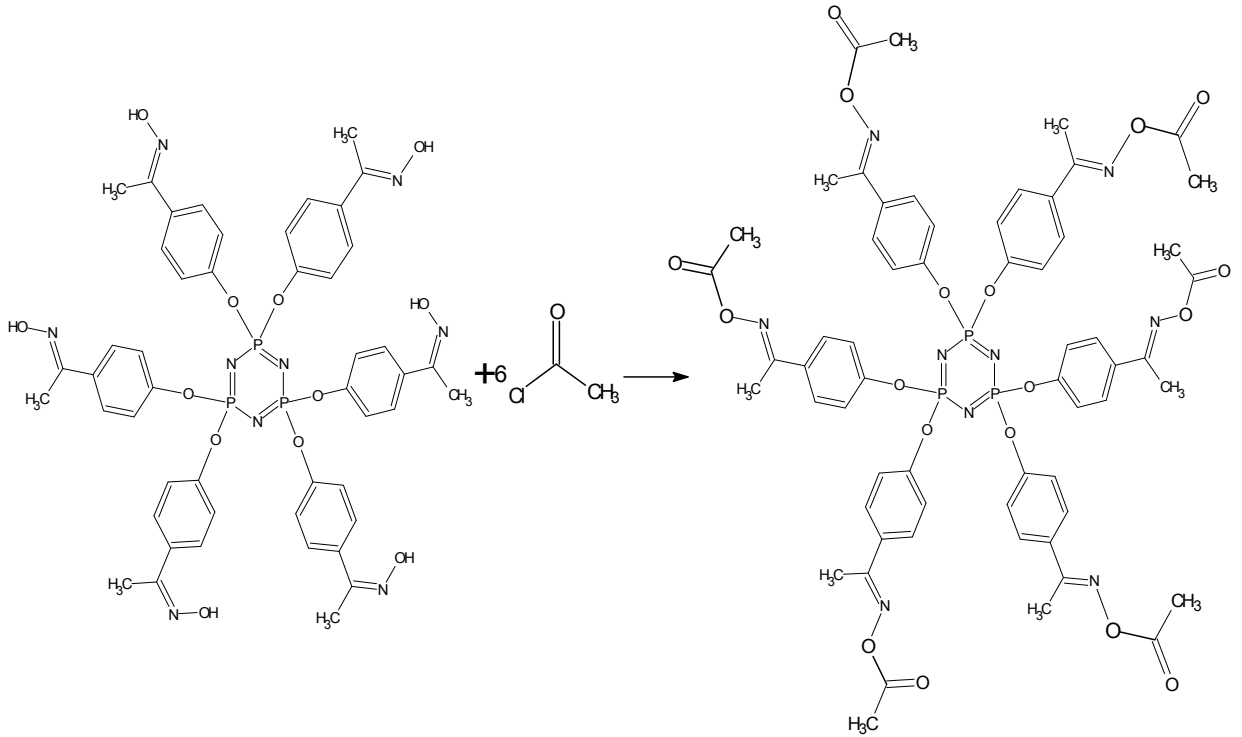


Şekil 2.18. Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazenin hidroksil amin hidroklorürle reaksiyonu

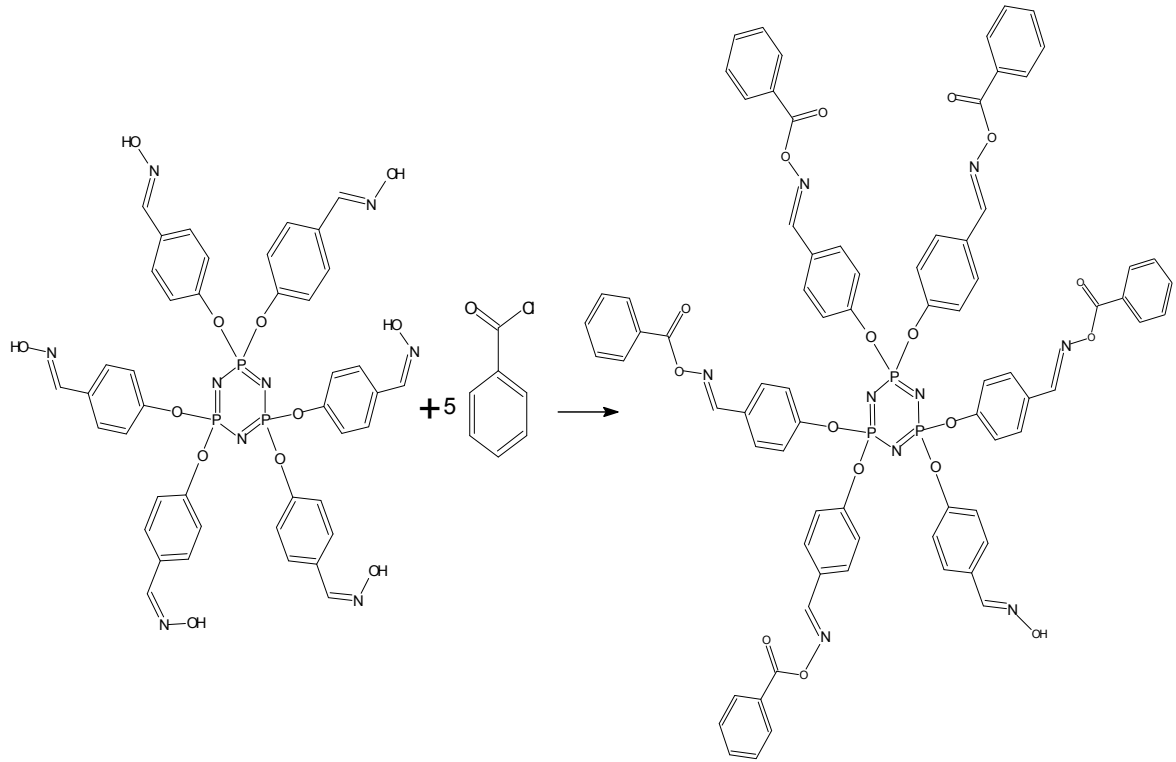
Oksim grubu taşıyan siklotrifosfazenler ile gerçekleştirilen yan dal reaksiyonlarına literatürde rastlamak mümkündür [35-41].



Şekil 2.19. 2,2-bis(4-[(1-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1'')bifenilil)siklotrifosfazen'in metiliodür ile reaksiyonu



Şekil 2.20. Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in asetilklorür ile reaksiyonu



Şekil 2.21. Hekzakis[(4-(hidroksiimino)fenoksi)]siklotrifosfazen'in benzoilklorür ile reaksiyonu

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitrilik chloride trimer), Aldrich firmasından, asetil klorür, klorasetil klorür, alil bromür, benzil klorür, propanoil klorür, tiyofen-2-karbonil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür ve potasyum karbonat, trietilamin, THF, n-hekzan, kloroform, diklormetan, aseton 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 Perkin Elmer FT-IR 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_6 ve aseton- d_6 kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları Fırat Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

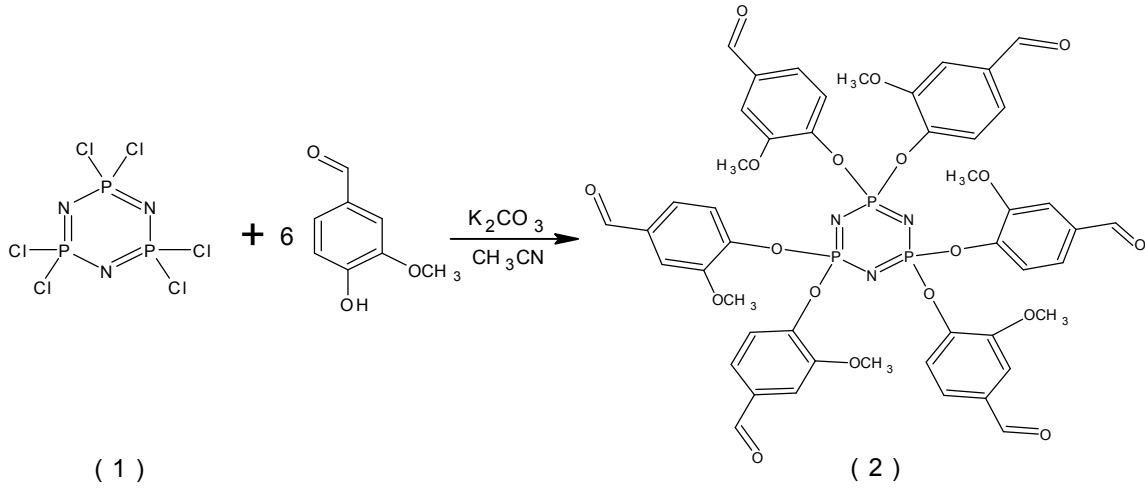
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitrilicchloride trimer) n-hekzan da kristallendirilerek kullanıldı. Aseton normal destilasyon ile destillendikten sonra sırasıyla P_2O_5 'li ve KMnO_4 'lü ortamlarda destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

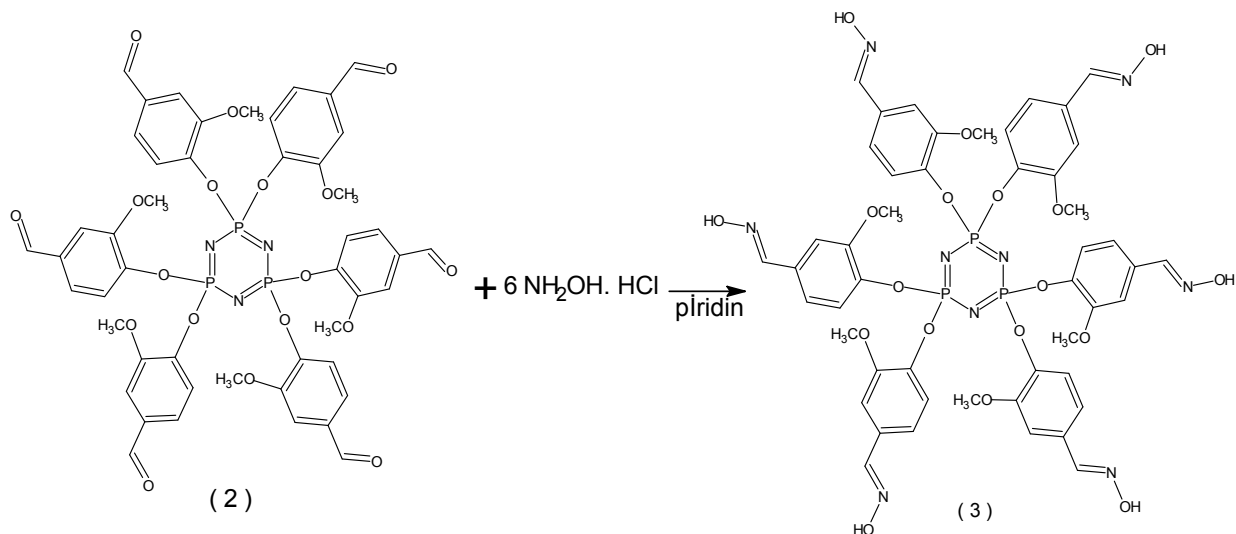
3.5.1. Hekza[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen(2) Sentezi

Hekzakis(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2) literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi [42].



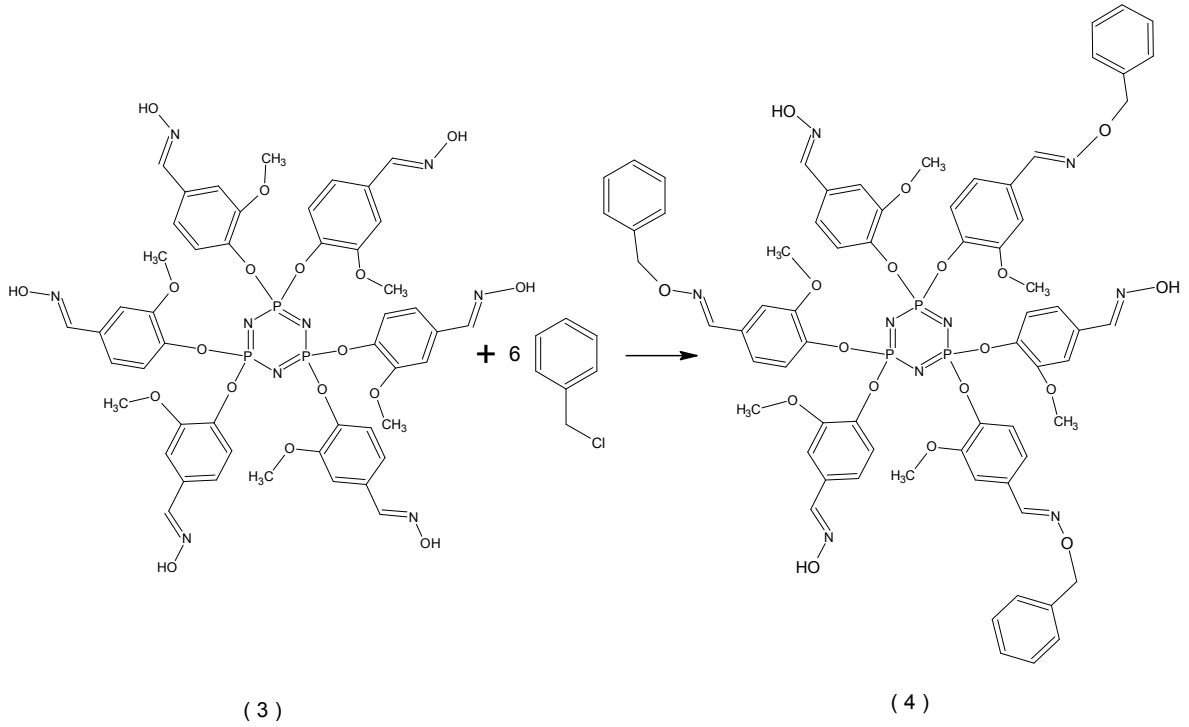
3.5.2. Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen(3) Sentezi

Tek ağızlı bir balona 5 g (4.80 mmol) Hekzakis(4-formil-2-metoksifenoksi)siklotrifosfazen (2), 2 g (28.80 mmol) hidroksilaminhidroklorür ve 30 mL piridin konuldu. Piridin'in kaynama sıcaklığında 3 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı. Sıcak asetonda çözülüp tekrar soğuk suda çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra soğuk alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli katı madde (3) elde edildi (4.34 g, verim % 80). Bileşiğin molekül ağırlığı 1131.87 g/mol dür.



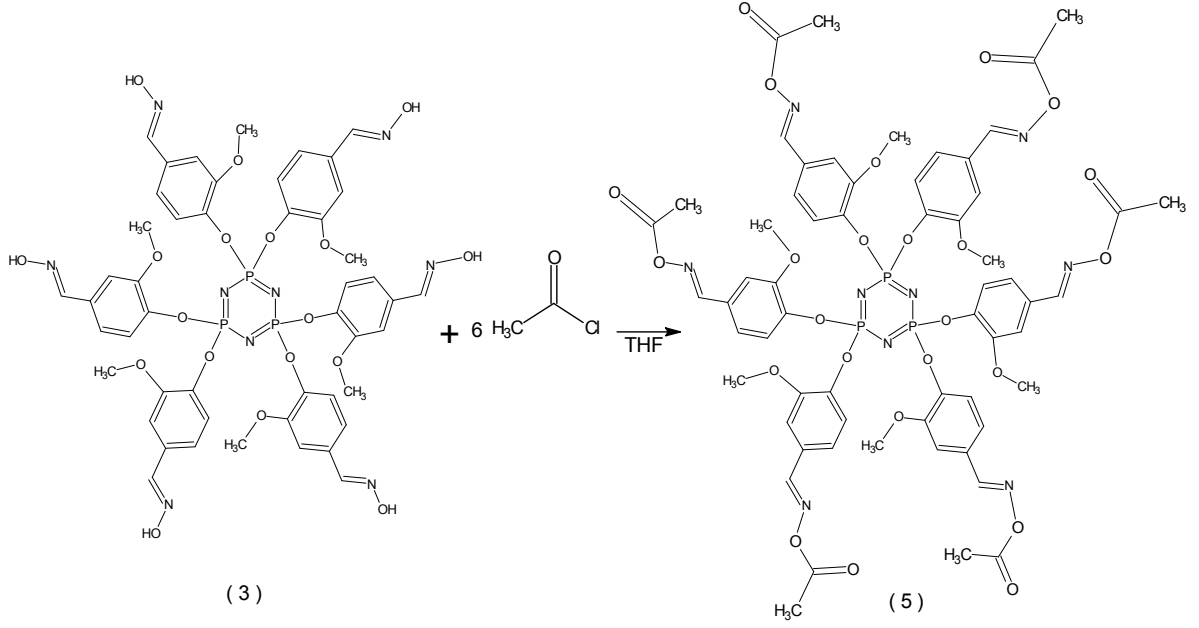
3.5.3. Hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) benzilklorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.50 g (0.44 mmol) hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL asetondaki çözeltisi konuldu. 0.37 g (2.65 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.35 mL (0.34 g, 2.65 mmol) benzilklorür'ün 15 mL asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon, 24 saat geri soğutucu altında reflaks edilerek devam ettirildi Reaksiyon sona erdikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu daha sonra diklormetan da çözülüp n-hekzan da çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve etilalkol ile yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık sarı renkli katı madde (4) elde edildi (0.37 gr verim % 60). Bileşiğin molekül ağırlığı 1402,23 g/mol'dur.



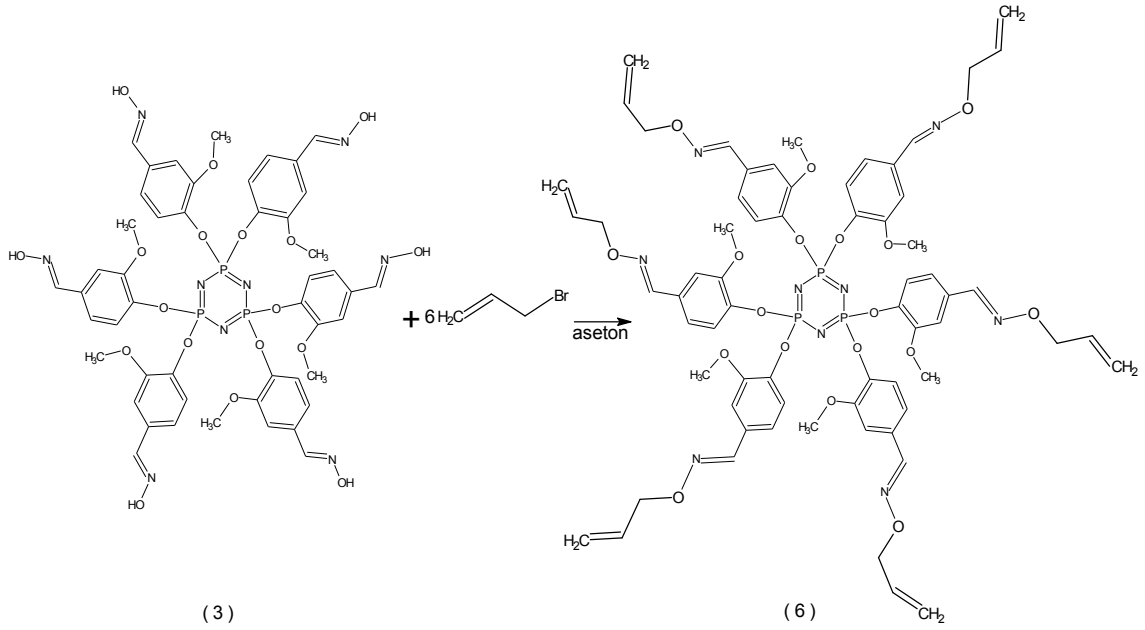
3.5.4. Hezakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) asetil klorürle reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.30 g (0.27 mmol) hezakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.22 mL (0.16 g, 1.59 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.11 mL (0.13 g, 1.59 mmol) asetilklorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp n-hekzan da çöktürüldü ve eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık kahve renkli katı madde (5) elde edildi (0.31 g verim % 86). Bileşiğin molekül ağırlığı 1384.09 g/mol'dur.



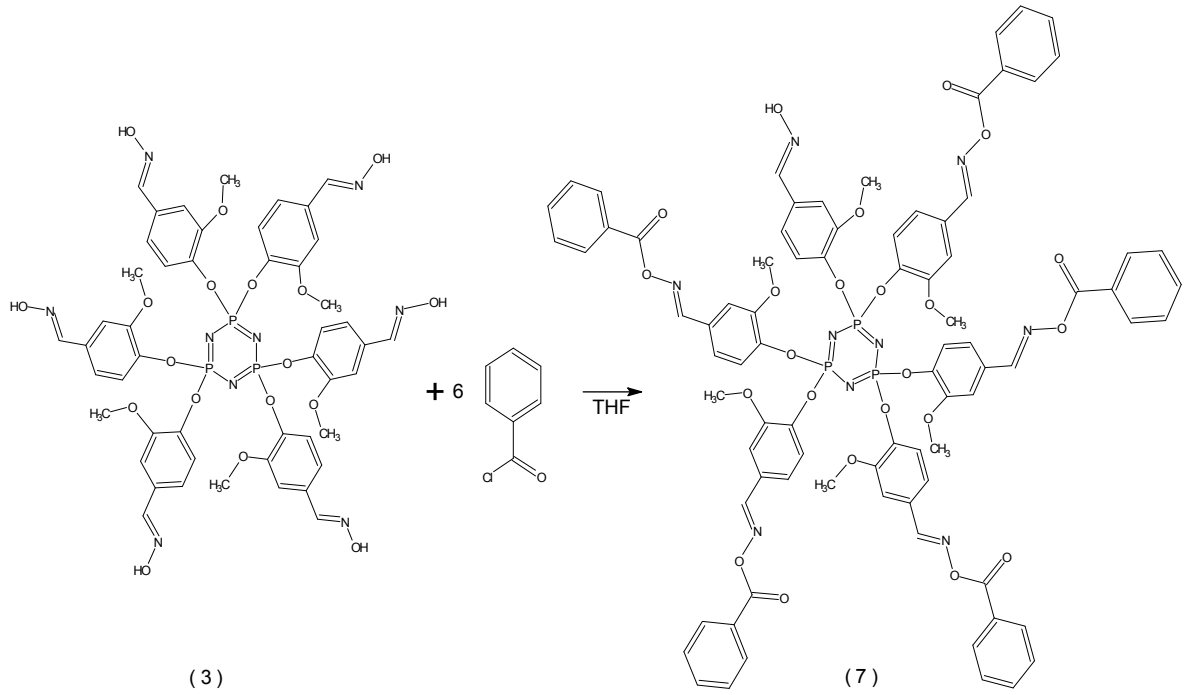
3.5.5. Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) allil bromür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.42 g (0.37 mmol) hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL asetondaki çözeltisi konuldu. 0.31 g (2.23 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.19 mL (0.27 g, 2.23 mmol) allilbromür'ün 15 mL asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat reflaks edilerek devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra magnetik karıştırıcıda dönmekte olan soğuk suya yarım saat boyunca damla damla ilave edilerek çöktürüldü suda çöken kısım süzülerek ayrıldı ve etilalkol ile 3 kez yıkandı. Madde kurutulduktan sonra sarı renkli katı madde (6) elde edildi (0.43 gr verim % 84). Bileşiğin molekül ağırlığı 1372.25 g/mol'dur.



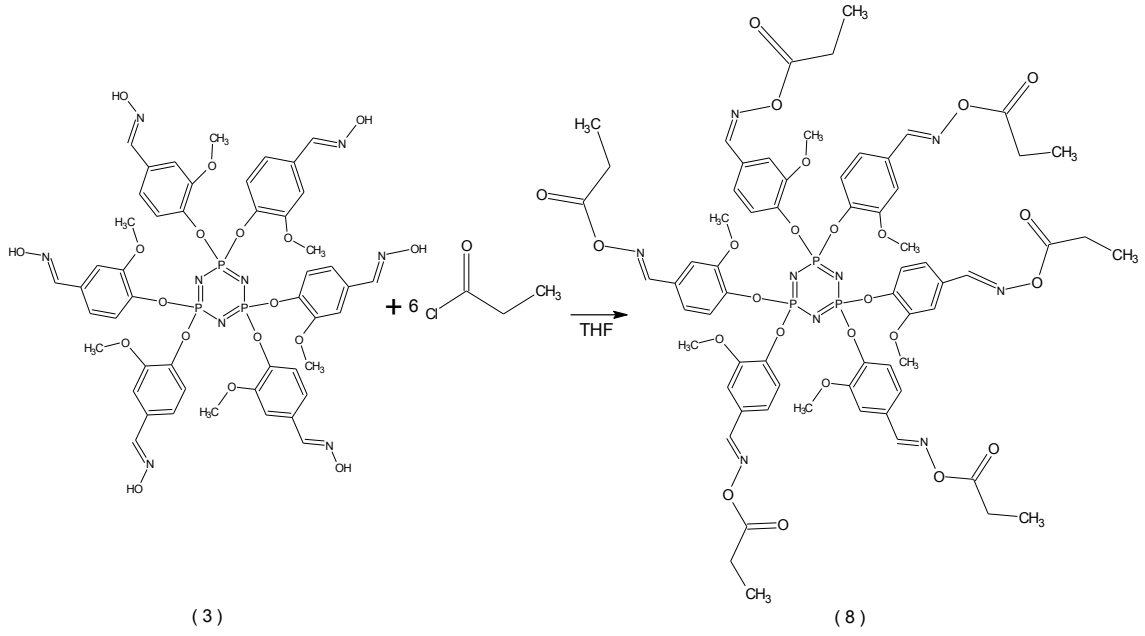
3.5.6. Hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) benzoil klorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.30 g (0.27 mmol) hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.22 mL (0.16 gr, 1,59 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.19 mL (0.22 g, 1.59 mmol) benzoil klorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra kloroform da çözüp n-hekzan da çöktürüldü ve eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (7) elde edildi (0.34 gr verim % 73). Bileşiğin molekül ağırlığı 1756.50 gr/mol dür.



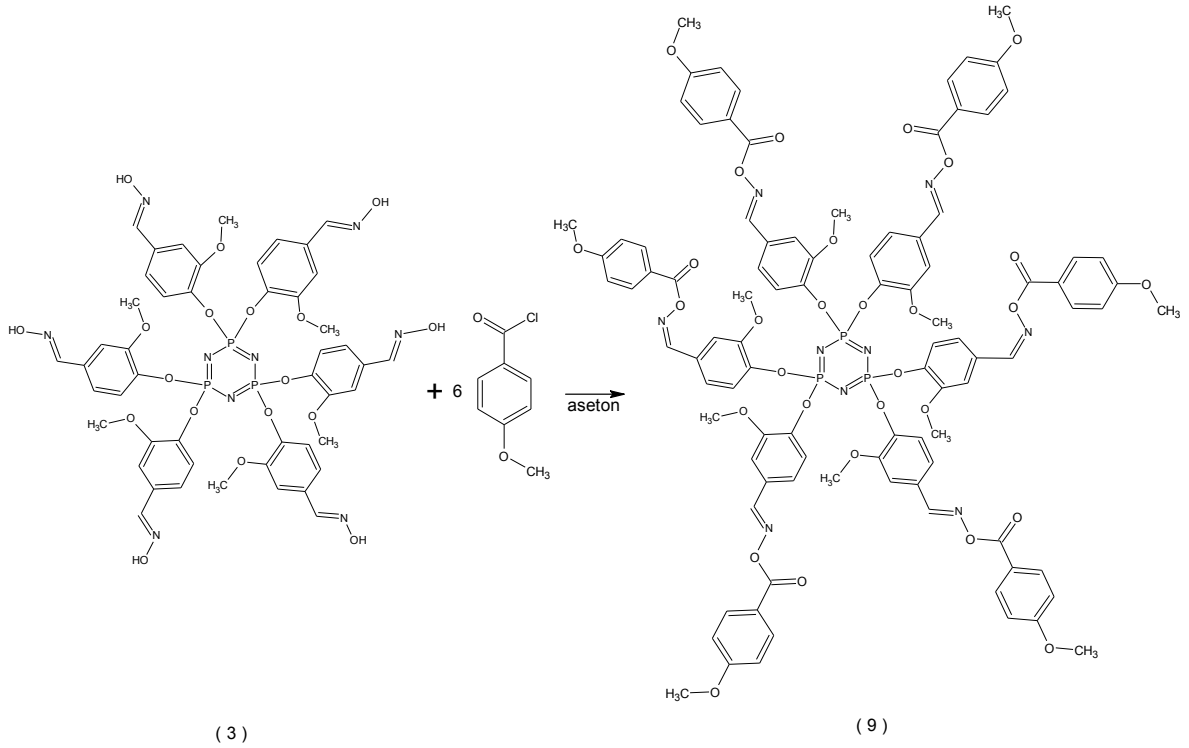
3.5.7. Hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) propanoil klorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.40 g (0.35 mmol) hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.30 mL (0.21 gr, 2.12 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon karıştırılmaya başlandı. 30 dakika sonra 0.19 mL (0.20 g, 2.12 mmol) propanoil klorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı THF de çözülüp n-hekzan da çöktürüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık sarı renkli katı madde (8) elde edildi (0.39 g verim % 76). Bileşiğin molekül ağırlığı 1468.24 gr/mol dür.



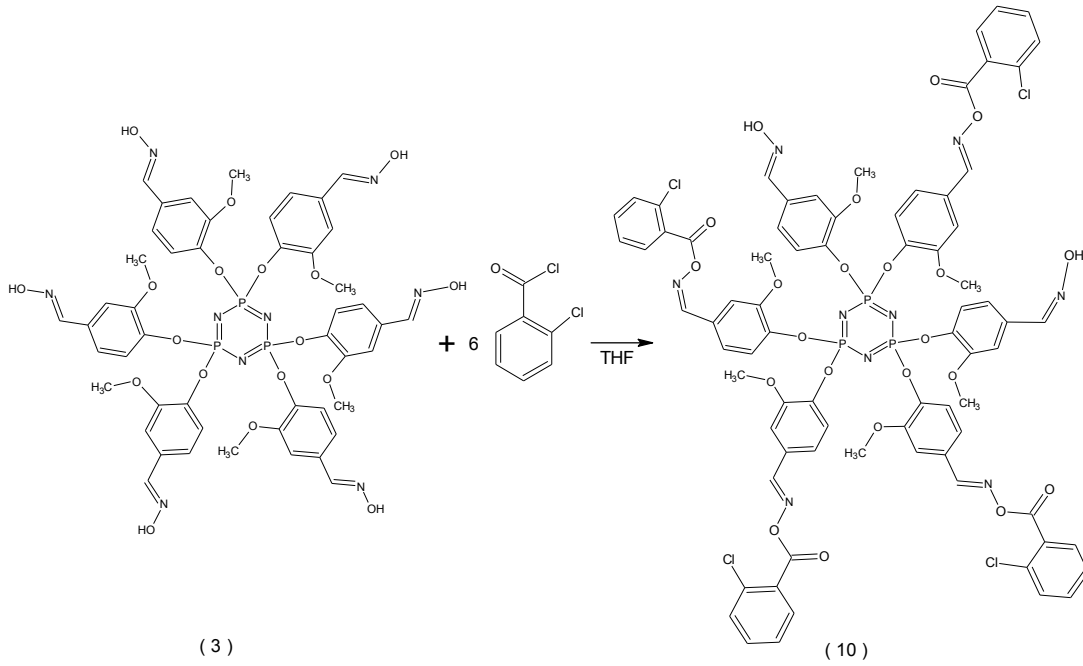
3.5.8. Hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) 4-metoksibenzoil klorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.40 g (0.35 mmol) hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) (3) 30 mL asetonadaki çözeltisi konuldu. 0.29 g (2.12 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.36 g (2.12 mmol) 4-metoksibenzoil klorür'ün 15 mL asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra önce THF de çözüp n-hekzan da çöktürüldü daha sonra çöken madde tekrar THF de çözüp Petrol eterin de çöktürüldü süzülerek ayrıldıktan sonra etilalkol ve petrol eteriyle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (9) elde edildi (0.54 g verim % 79). Bileşiğin molekül ağırlığı 1936.66 g/mol'dur.



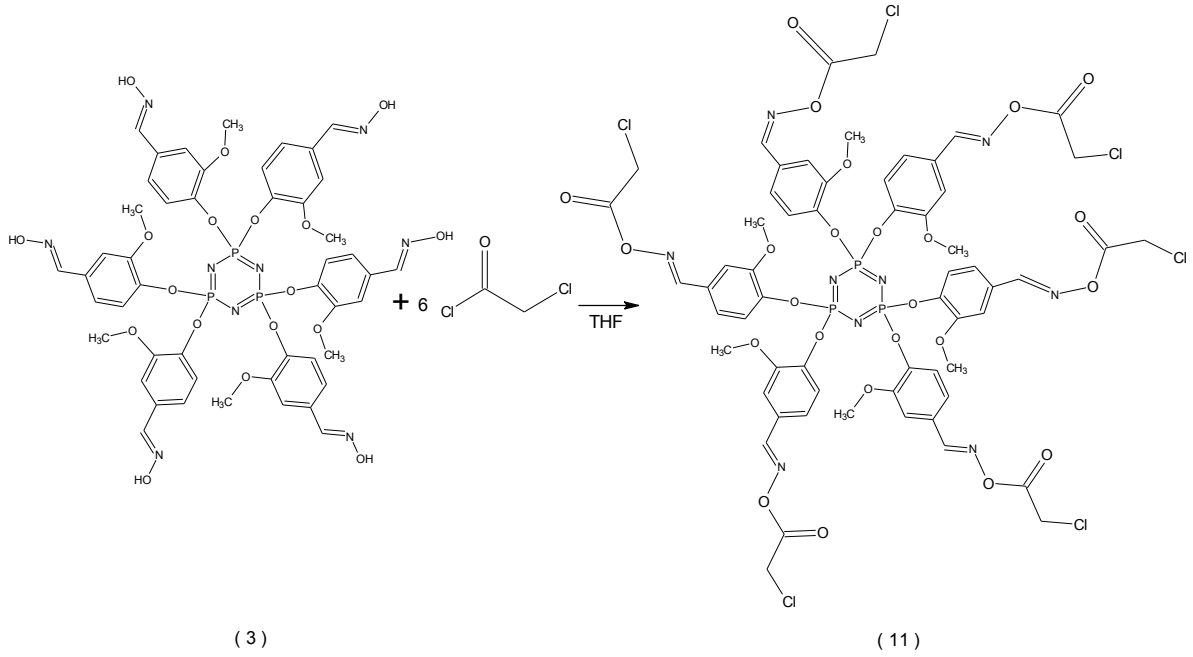
3.5.9. Hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) 2-klorobenzoil klorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.30 g (0.27 mmol) hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.22 mL (0.16 g, 1.59 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.20 ml (0.28 g, 1.60 mmol) 2-klorobenzoil klorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra kloroform da çözülüp n-hekzan da çöktürüldü ve eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (10) elde edildi (0.23 g verim % 45). Bileşiğin molekül ağırlığı 1963.17 g/mol dür.



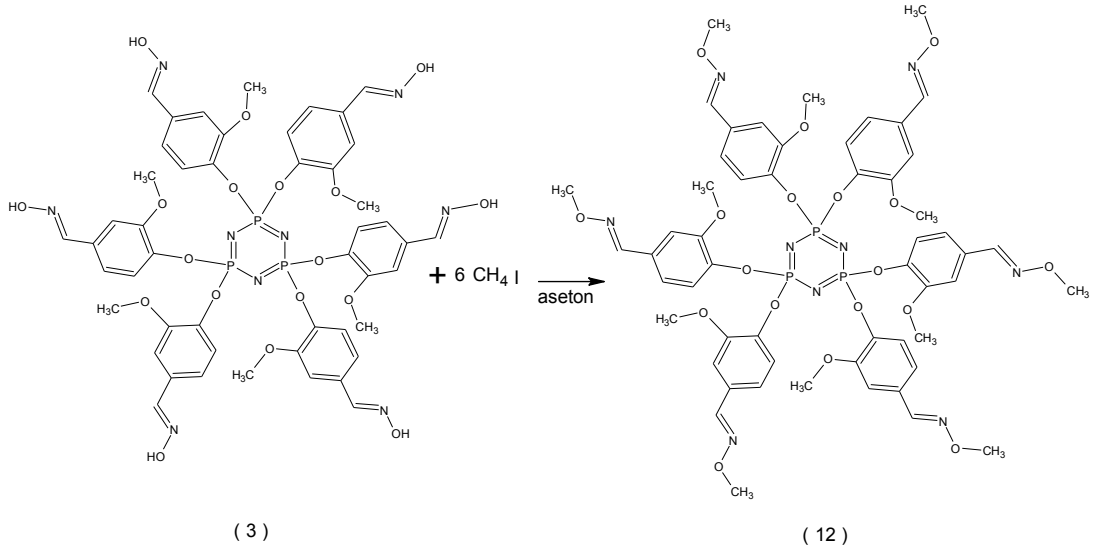
3.5.10. Hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) klorasetil klorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.30 g (0.27 mmol) hezakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.22 mL (0.16 g, 1.60 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.13 mL (0.20 g, 1.59 mmol) klorasetilklorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra THF de çözülüp n-hekzan da çöktürüldü ve eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra koyu kahve renkli katı madde (11) elde edildi (0.34 g verim % 80). Bileşiğin molekül ağırlığı 1590.75 g/mol'dur.



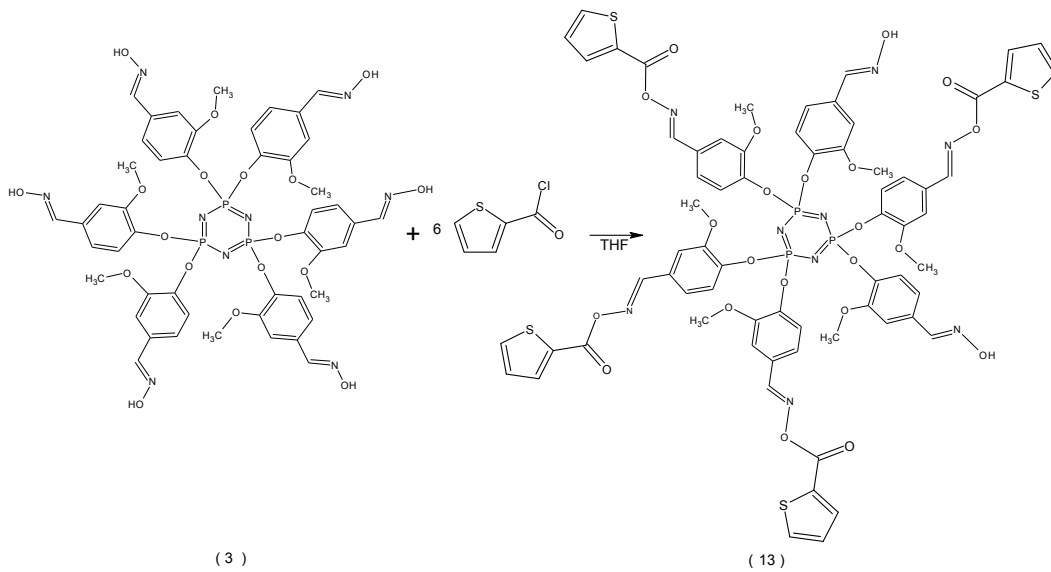
3.5.11. Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) metiliyodür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.50 g (0.44 mmol) hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL asetonadaki çözeltisi konuldu. 0.37 g (2.65 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.16 mL (0.38 g, 2.65 mmol) metiliyodür'ün 15 mL asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat reflaks edilerek devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra magnetik karıştırıcıda dönmekte olan soğuk suya yarım saat boyunca damla damla ilave edilerek çöktürüldü suda çöken kısım süzülerek ayrıldı ve etilalkol ile yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık sarı renkli katı madde (12) elde edildi (0.5 g verim % 93). Bileşiğin molekül ağırlığı 1216.02 g/mol'dur.



3.5.12. Hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in(3) tiyofen-2-karboniklorür ile reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.40 g (0.35 mmol) hekzakis[4-(hidroksiimino)-2-metoksi]fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) 30 mL THF deki çözeltisi konuldu. 0.30 mL (0.21 g, 2.12 mmol) trietilamin ilave edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı 30 dakika sonra 0.30 mL (0.31 g, 2.12 mmol) tiyofen-2-karboniklorür'ün 15 mL THF deki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan sonra THF de çözülüp n-hekzan da çöktürüldü eterle yıkandı. Madde kurutulduktan sonra açık sarı renkli katı madde (13) elde edildi (0.49 g verim % 77). Bileşiğin molekül ağırlığı 1792.67 g/mol dür.

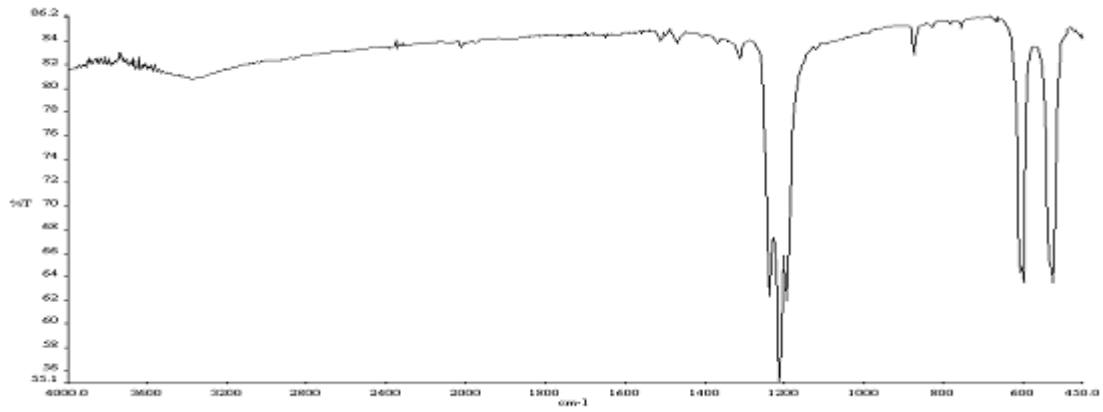
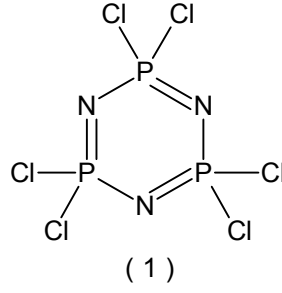


Tablo.3–1: Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

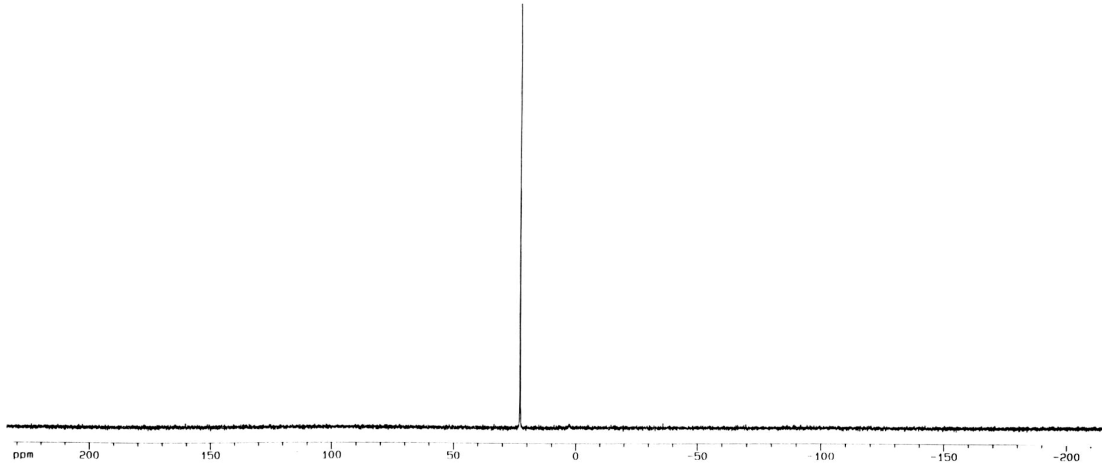
Bil.No:	Bileşiğin IUPAC Sistemine Göre İsmi
1	2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen
2	Hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
3	Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
4	2,4,6-tris[(4-(benziloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-2,4,6-tris[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
5	Hekzakis[(4-(asetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
6	Hekzakis[(4-(alliloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
7	2,2,4,4,6-penta[(4-(benzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-6-[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
8	Hekzakis[(4-(propanoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
9	Hekzakis[(4-(4-metoksibenzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
10	2,2,4,6-tetra[(4-(2-klorobenzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-4,6-bis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
11	Hekzakis[(4-(klorasetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
12	Hekzakis[(4-(metiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen
13	2,2,4,6-tetra[(4-(tiyofen-2-karboniloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]-4,6-bis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

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



Şekil 4.1. 1 Bileşiği'nin IR Spektrumu



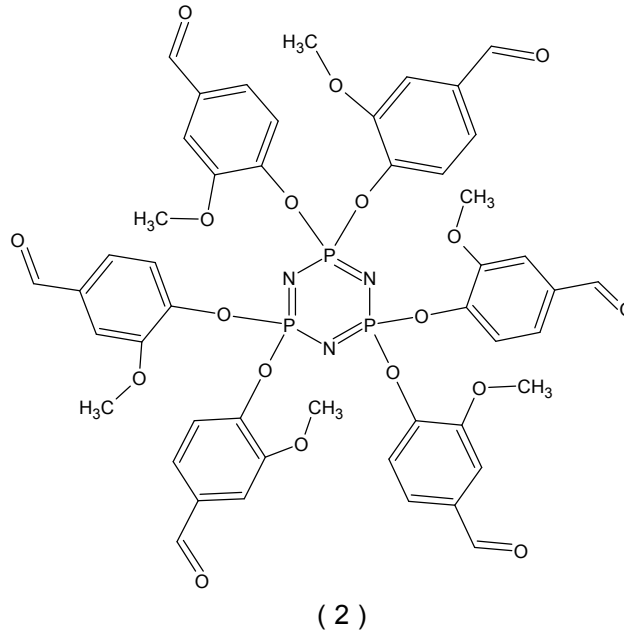
Şekil-4.2. 1 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu

1 Bileşiğinin IR spektrumunda asimetric P=N 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.

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

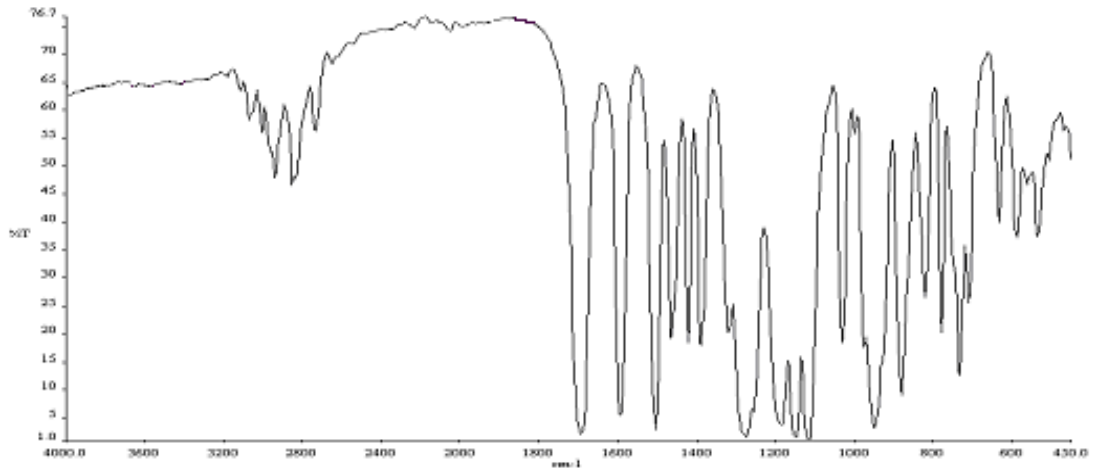
4.1. Hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (2) Karakterizasyonu

İlgili literatüre göre sentezlenen (2) bileşiğinin IR ve ^{31}P NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

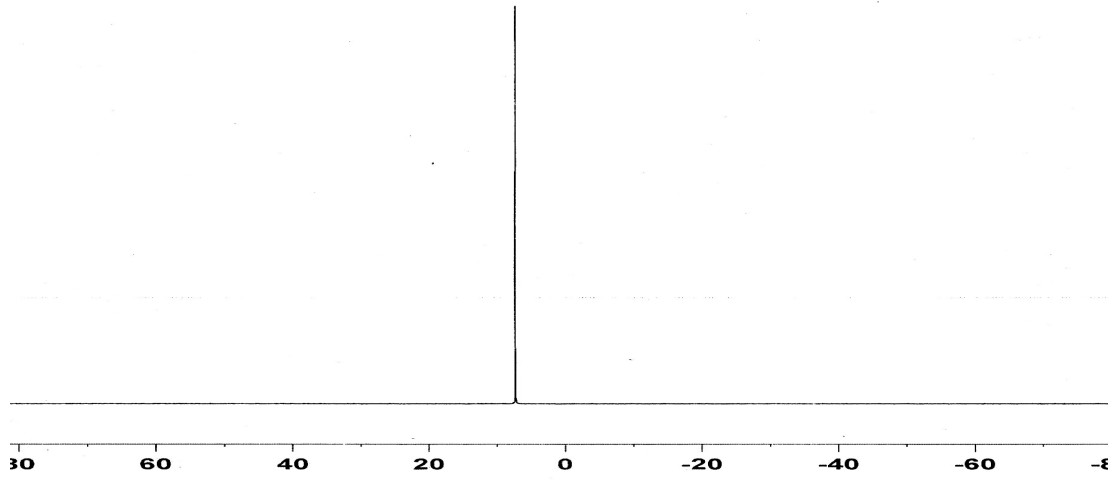


2 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3), trimer ile reaksiyona giren 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit'e ait 3175 cm^{-1} 'de gözlenen O-H pikinin, P-O bağının oluşumuyla kaybolduğu gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik 3070 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik 2941 cm^{-1} ve 2837 cm^{-1} , C=O titreşimine ait pik 1693 cm^{-1} , C=C ait pikler $1504, 1595\text{ cm}^{-1}$, P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1187 ve 1148 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimine ait pik 950 cm^{-1} ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 881 cm^{-1} ve 821 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^{31}P NMR spektrumunda 7.82 ppm 'de tek pik gözlenmektedir (Şekil 4.4). ^{31}P NMR spektrumunda tek pik görülmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında hekzaklorosiklotrifosfazenin tam süstitüe olduğunu gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen değerler sıra ile teorik/deneysel değerleri %C: $55.34 / 54.32$, %H: $4.06 / 3.98$, %N: $4.03 / 3.88$ şeklindedir.



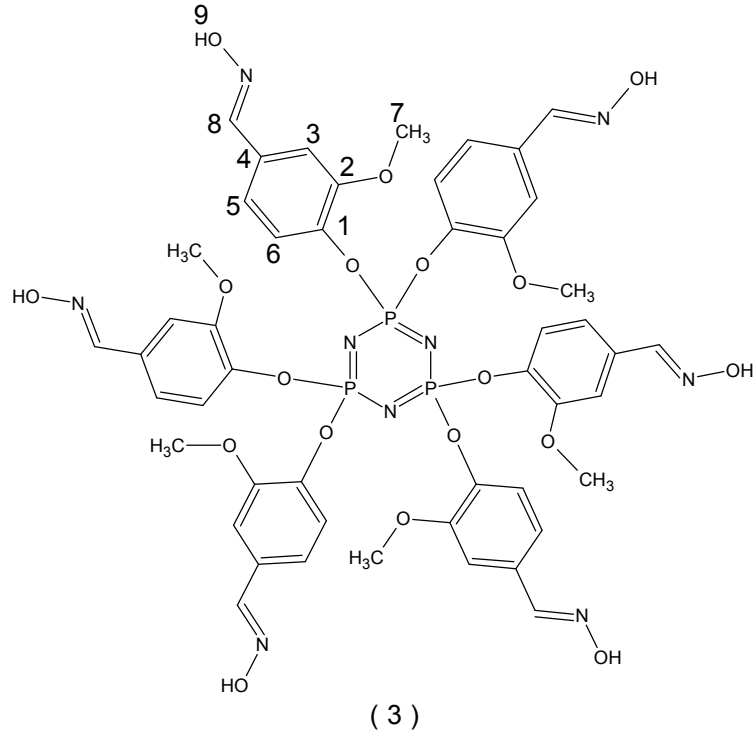
Şekil 4.3. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.4. 2 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu

4.2. Hekzakis[(4-(hidroksiimino)-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (3) Karakterizasyonu

3 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.5-4.8'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–1. 3 Bileşiğı'nin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

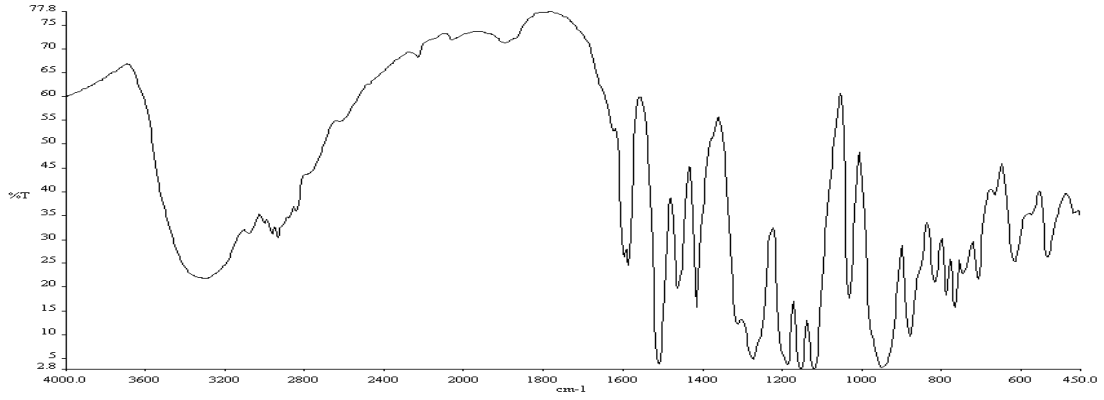
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3304: O-H	3.76 : H ⁷	147.80: C ¹	P: 8.71
3000, 3076: C-H(Ar)	8.10 : H ⁸	140.73: C ²	
2967,2937:C-H (Alifatik)	10.42 : H ⁹	109.72: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1599, 1587,1510: HC=N, C=C	6.88 : H ⁶	130.49: C ⁴	
	7.03 : H ³	121.28: C ⁵	
1188, 1154: P=N	7.20 : H ⁵	119.25: C ⁶	
951: P-O-C	2.08: aseton-d ₆	55.00: C ⁷	
880, 818: C-H		150.92: C ⁸	C:50.22 / 50.93 H:3.90 / 4.27 N:10.88 / 11.14

3 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim grubunun OH piki 3304 cm⁻¹'de, IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3000 ve 3076 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2967 cm⁻¹ ve 2937 cm⁻¹, C=N, C=C ait pikler 1599-1587-1510 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1154 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 951 cm⁻¹ görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 818 ve 880 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

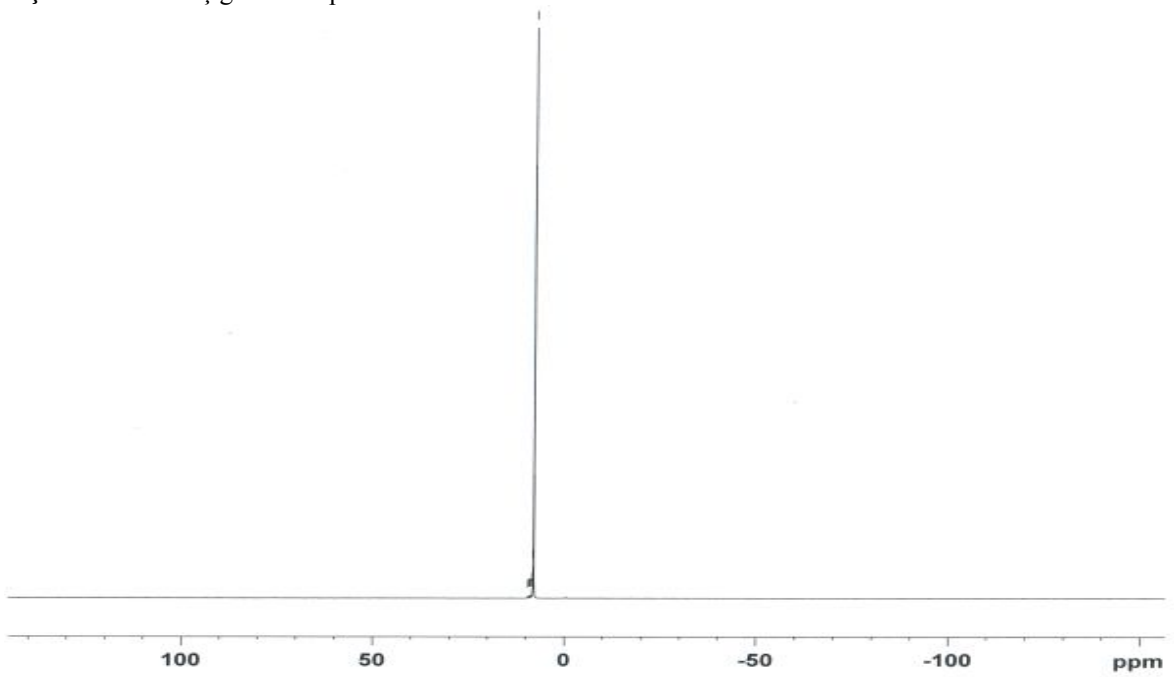
³¹P-NMR spektrumunda 8.71 ppm'de pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. (Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.)

¹H-NMR spektrumunda 3.76 ppm'deki singlet, aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına(H⁷) aittir. 6.88 ppm ile 7.20 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara (H³, H⁵, H⁶) aittir. 8.10 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e aittir. 10.42 ppm'deki singlet oksim protonunu (H⁹) göstermektedir.

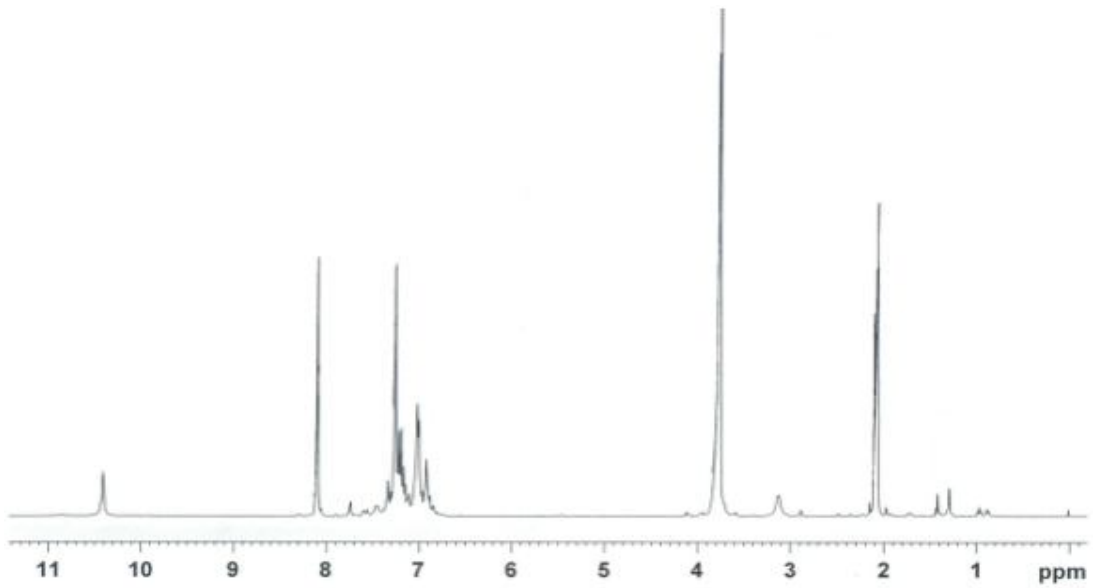
¹³C-NMR spektrumunda 147.80 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 140.73 ppm'deki pik C², 109.72 ppm'deki pik C³, 130.49 ppm'deki pik C⁴, 121.28 ppm'deki pik C⁵, 119.25 ppm'deki pik C⁶, 55.00 ppm'deki pik C⁷, 150.92 ppm'deki pik azometin karbonu C⁸'e aittir. Çözücü olan aseton-d₆'ya ait pikler 29.00 ve 206.00 ppm'de çıkmaktadır.



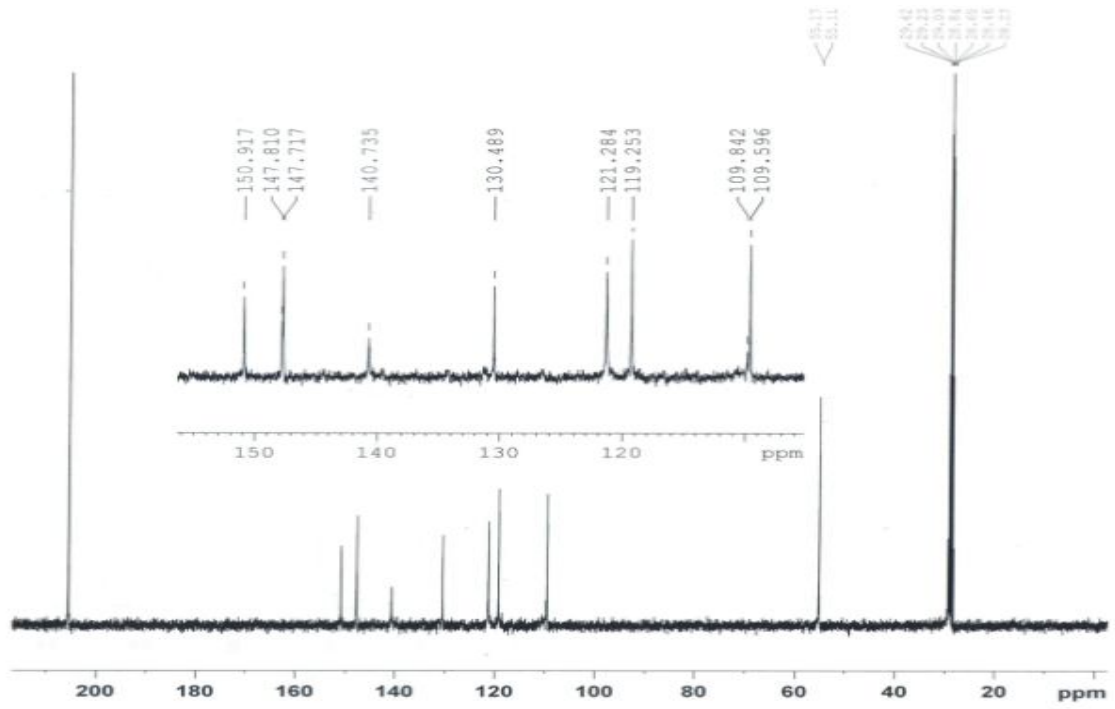
Şekil 4.5. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.6. 3 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



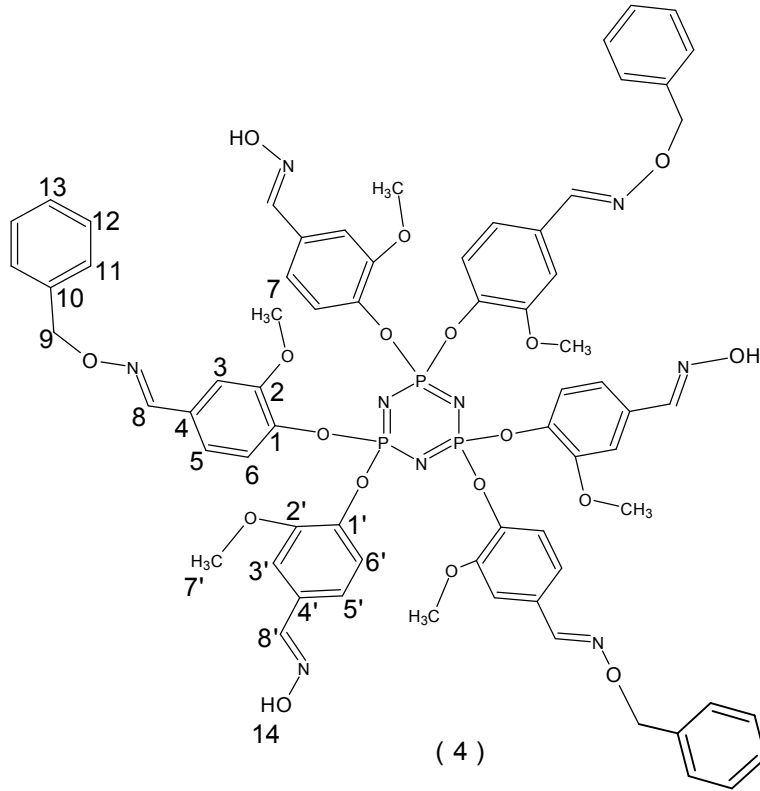
Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.8. 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.3. 2,4,6-Tris[(4-(Benziloksi)İmino-2-Metoksi)fenoksi]-2,4,6-Tris[(4-Formil-2-Metoksi)fenoksi]Siklotrifosfazen'in (4) Karakterizasyonu

4 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.9–4.12'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 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
3290: OH	10.40: H ¹⁴	148.10: C ¹	P: 8.96
3060, 3027: C-H(Ar)	8.14: H ⁸	137.89: C ²	
2934, 2868, :C-H (Alifatik)	8.11: H ^{8'}	109.99: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik) C:58.76 / 59.10 H:4.45 / 4.74 N:8.38 / 8.99
1509, 1584, 1598: C=N, C=C	6.82-7.57: H ⁶	129.53: C ⁴	
1188, 1155: P=N	H ³ , H ⁵ , H ¹⁰ , H ¹¹ , H ¹² , H ¹³	121.22: C ⁵	
950: P-O-C	5.25: H ⁹	119.39: C ⁶	
880, 820: C-H	3.72: H ⁷	55.12: C ⁷	
	2.05 ve 2.80: aseton-d ₆ ve H ₂ O	150.87: C ⁸	
		75.62: C ⁹	
		128.08,128.13,128.27 : C ¹⁰ , C ¹¹ , C ¹³	
		127.57: C ¹²	
		29 ve 206: aseton'd ₆	

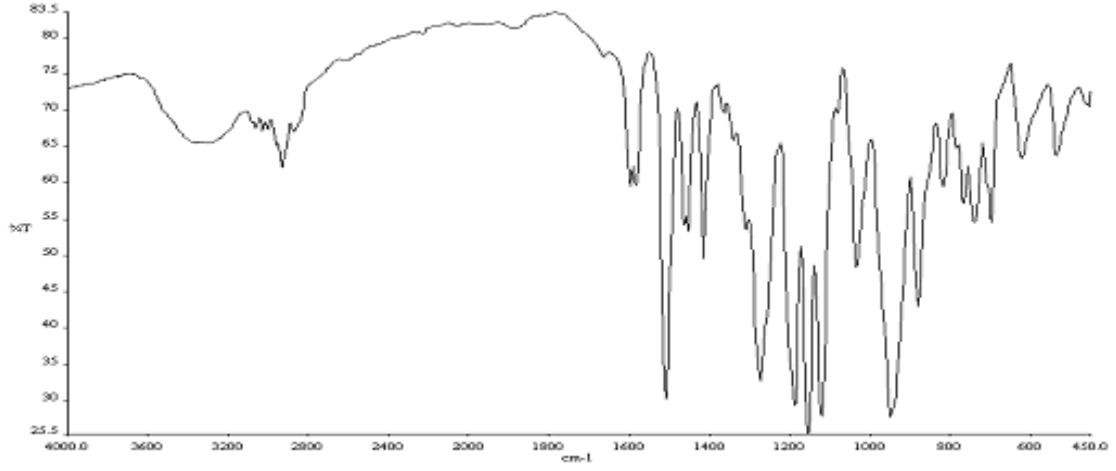
4 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik OH piki 3290 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 ve 3027 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2934 ve 2868 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509, 1584 ve 1598 cm⁻¹ P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1155 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 950 cm⁻¹ görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 880 ve 820 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8.96 ppm'de tek pik gözlenmektedir. Oksim grubunun benzil klorür ile etkileşmesi sonucu tamamının değişmemesine rağmen ³¹P-NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi bağlanan grubun fosfora uzak olması nedeni ile etkilenmediği şeklinde açıklanabilir.

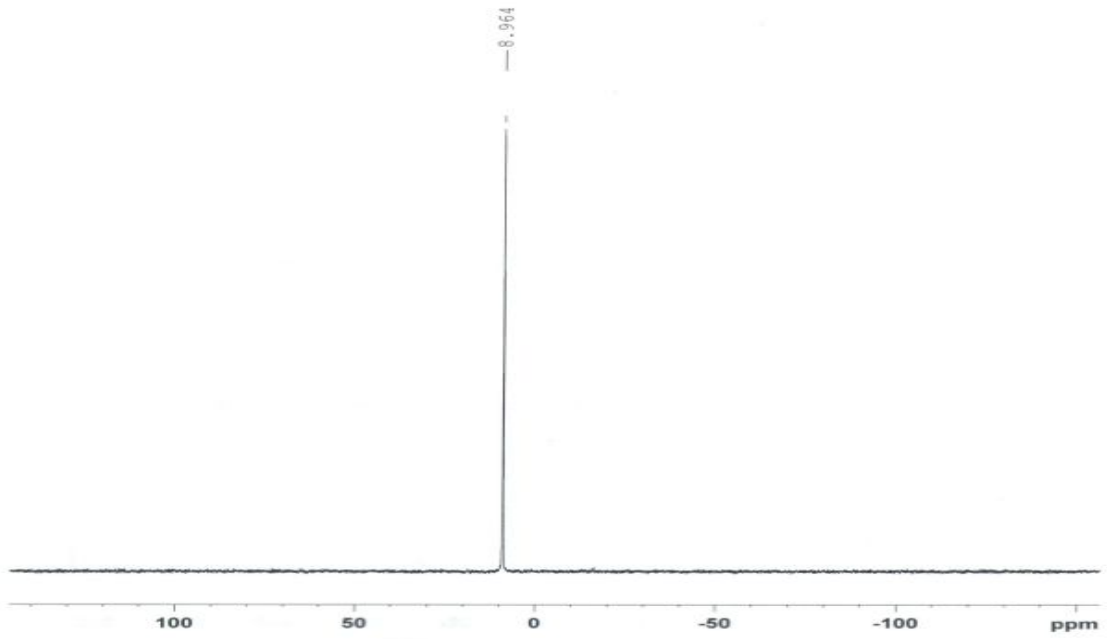
¹H-NMR spektrumunda 3.72 ppm'deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H⁷) aittir. 6.82 ppm ile 7.57 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara (H³, H⁵, H⁶, H¹⁰, H¹¹, H¹², H¹³) aittir. 8.14 ppm'deki singlet azometin protonu H⁸'e, 5.25 ppm'deki pik H⁹'a, 8.11 ppm'deki pik, H^{8'}'ne (reaksiyona girmemiş oksimdeki azometin protonu) aittir. 10.40 ppm'deki singlet oksim protonunu (H¹⁴) göstermektedir.

¹³C-NMR spektrumunda 148.10 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 137.89 ppm'deki pik C², 109.99 ppm'deki pik C³, 129.53 ppm'deki pik C⁴, 121.22 ppm'deki pik C⁵, 119.35 ppm'deki pik C⁶, 55.12 ppm'deki pik C⁷, 150.87 ppm'deki pik azometin karbonu C⁸'e, 75.62 ppm'deki pik C⁹'a, 128.08-128.27 ppm'deki pikler C¹⁰, C¹¹, C¹³'e ve

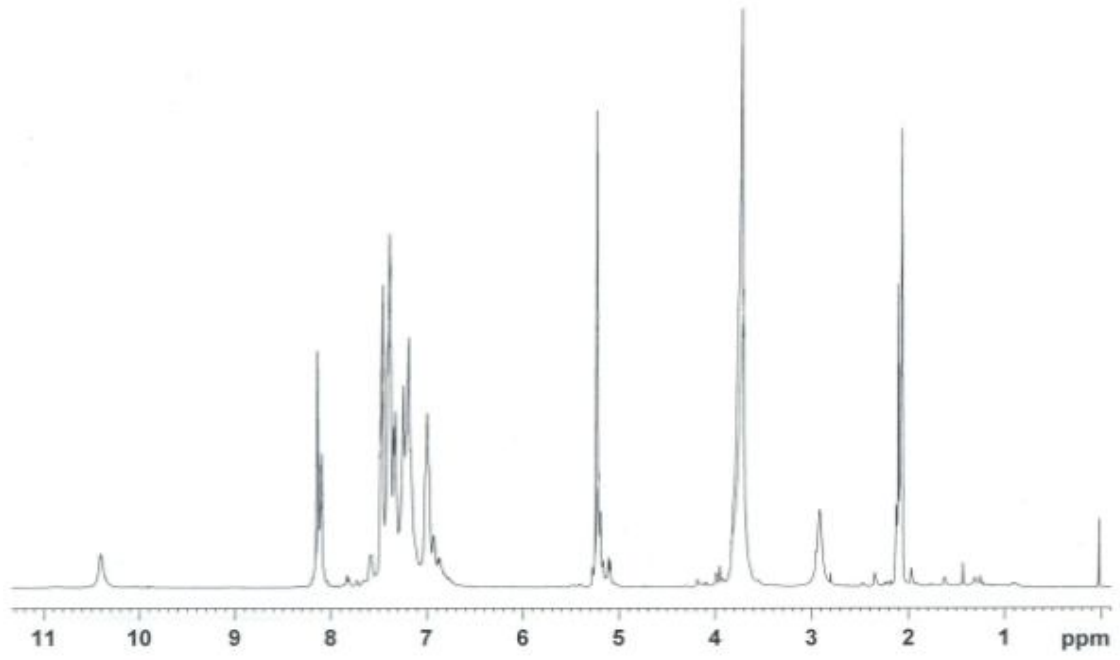
127.57 ppm deki pik C^{12} , ye aittir. Çözücü olan aseton- d_6 'ya ait pikler 29.00 ve 206.00 ppm'de çıkmaktadır.



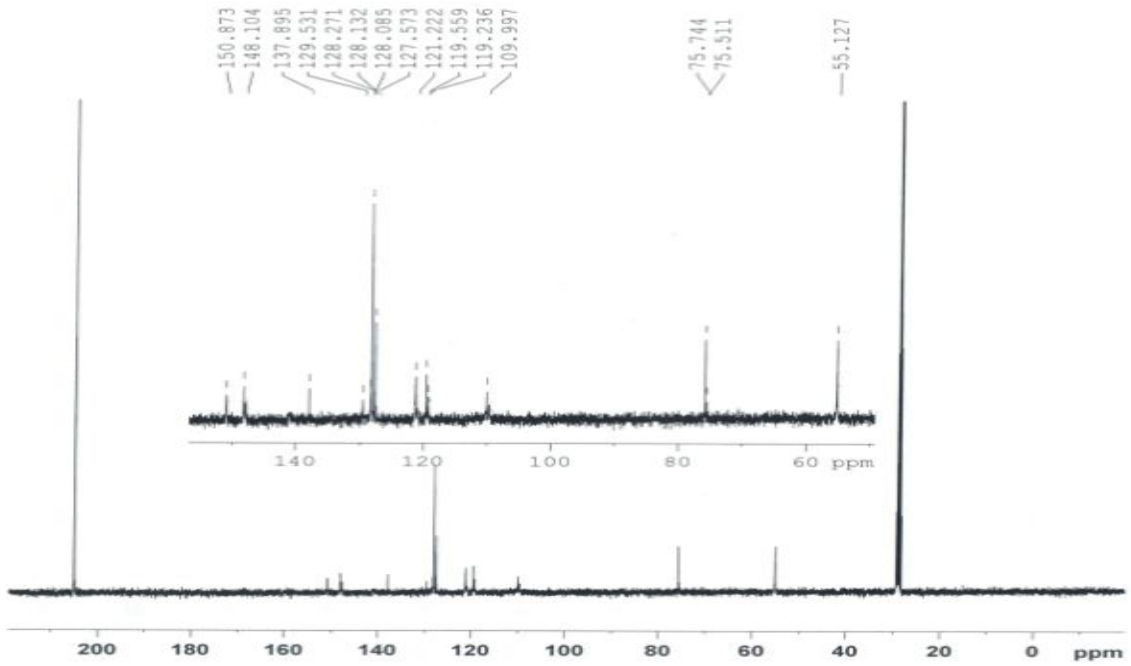
Şekil 4.9. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.10. 4 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



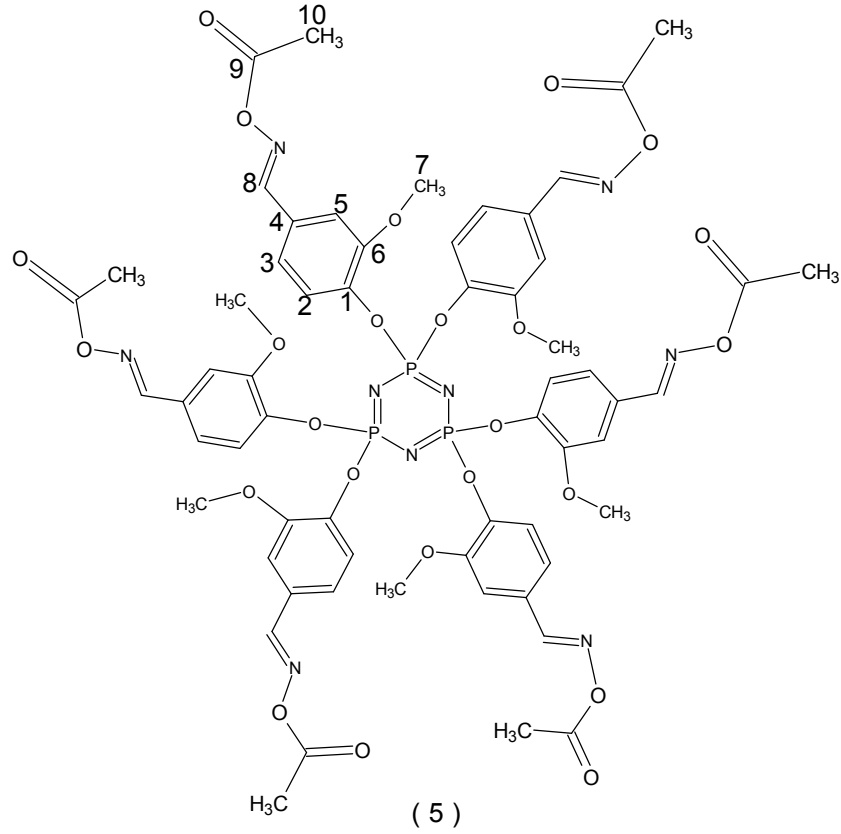
Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.12. 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.4. Hekzakis[(4-(asetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (5) Karakterizasyonu

5 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.13–4.16'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-3'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–3. 5 Bileşiği'nin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

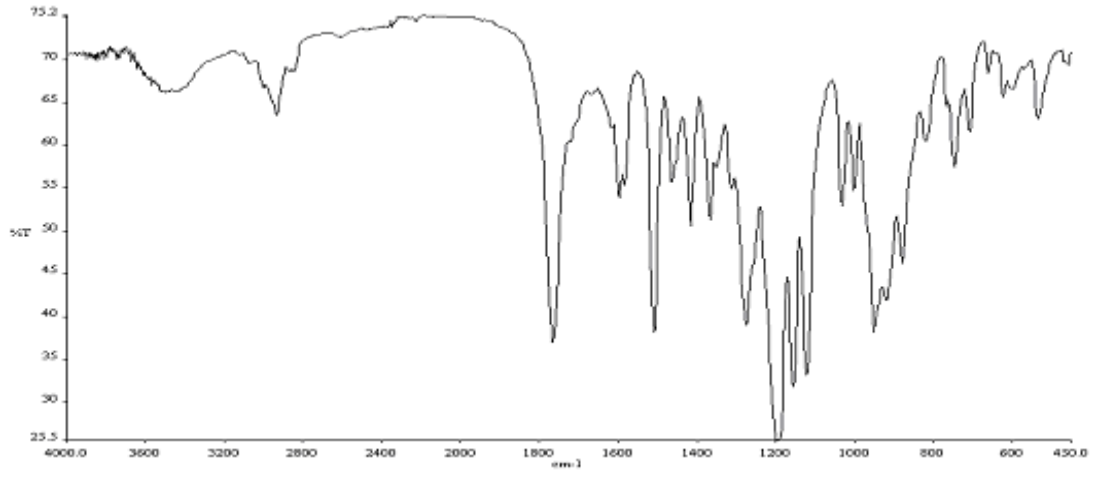
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3000, 3071: C-H(Ar)	3.73: H ⁷	150.75: C ¹	P: 8.46
2967, 2937: C-H (Alifatik)	8.53: H ⁸	141.76: C ²	
1509,1599, 1587, 1610: C=N, C=C	6.9-7.33: H ⁶ , H ³ , H ⁵	111.32: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik) C:51.76 / 52.07 H:3.91 / 4.37 N:8.62 / 9.11
1766: C=O	2.16: H ¹⁰	128.00: C ⁴	
1193, 1156: P=N	2.3 ve 3.50 : DMSO ve H ₂ O	121.40: C ⁵	
952: P-O-C		120.56: C ⁶	
880, 820: C-H		56.00: C ⁷	
		155.89: C ⁸	
		168.56: C ⁹	
		19.70: C ¹⁰	
		40.00: DMSO	

5 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000 ve 3071 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2937 cm⁻¹ ve 2967, C=O piki 1766 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509-1599-1587 ve 1610 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1193 ve 1156 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 952 cm⁻¹ görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 880 ve 820 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

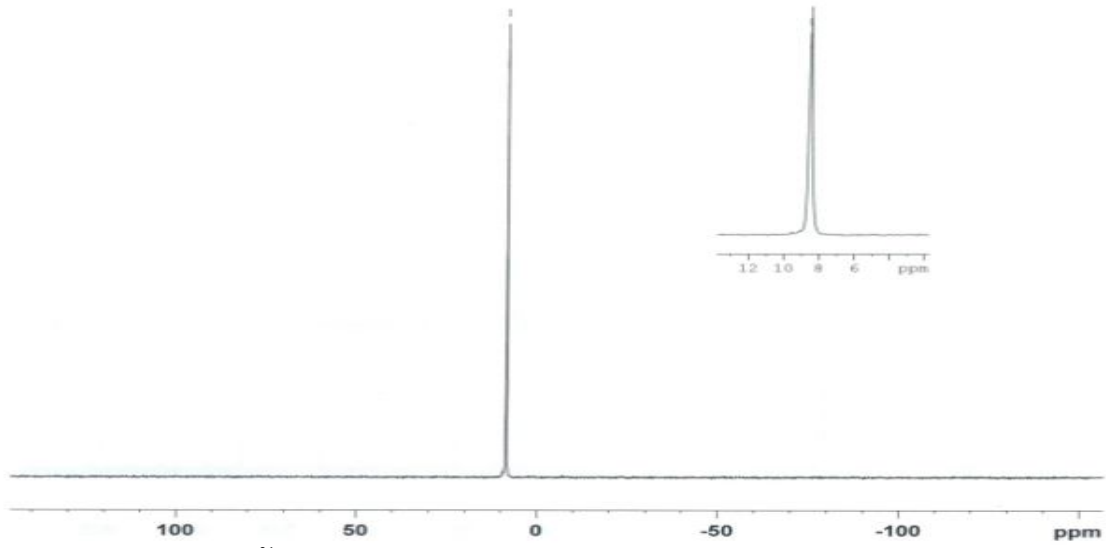
³¹P-NMR spektrumunda 8.46 ppm'deki pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının asetil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

¹H-NMR spektrumunda 3.73 ppm'deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına(H⁷) aittir. 6.9 ppm ile 7.33 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara (H³, H⁵, H⁶) aittir. 8.53 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e, 2.16 ppm'deki pik H¹⁰ 'a aittir.

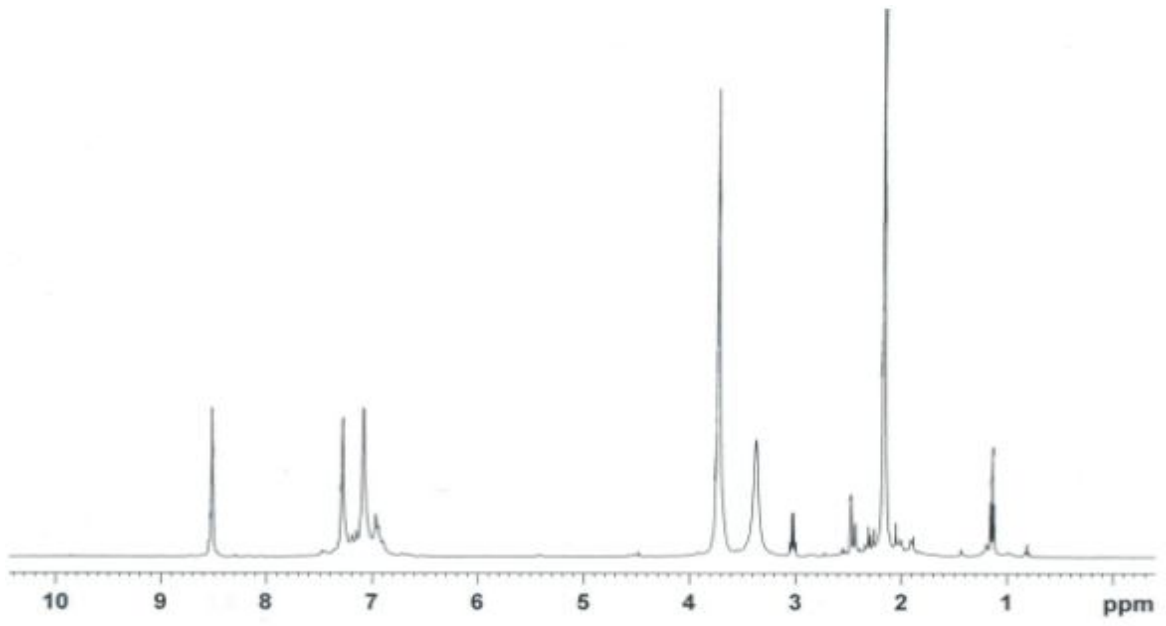
¹³C-NMR spektrumunda 150.75 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 141.76 ppm'deki pik C², 111.32 ppm'deki pik C³, 128.00 ppm'deki pik C⁴, 121.40 ppm'deki pik C⁵, 120.56 ppm'deki pik C⁶, 56.00 ppm'deki pik C⁷, 155.89 ppm'deki pik azometin karbonu C⁸'e ve 168.56 ppm deki pik C⁹'e , 19.7 ppm deki pik C¹⁰'a aittir. Çözücü olan DMSO'ya ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



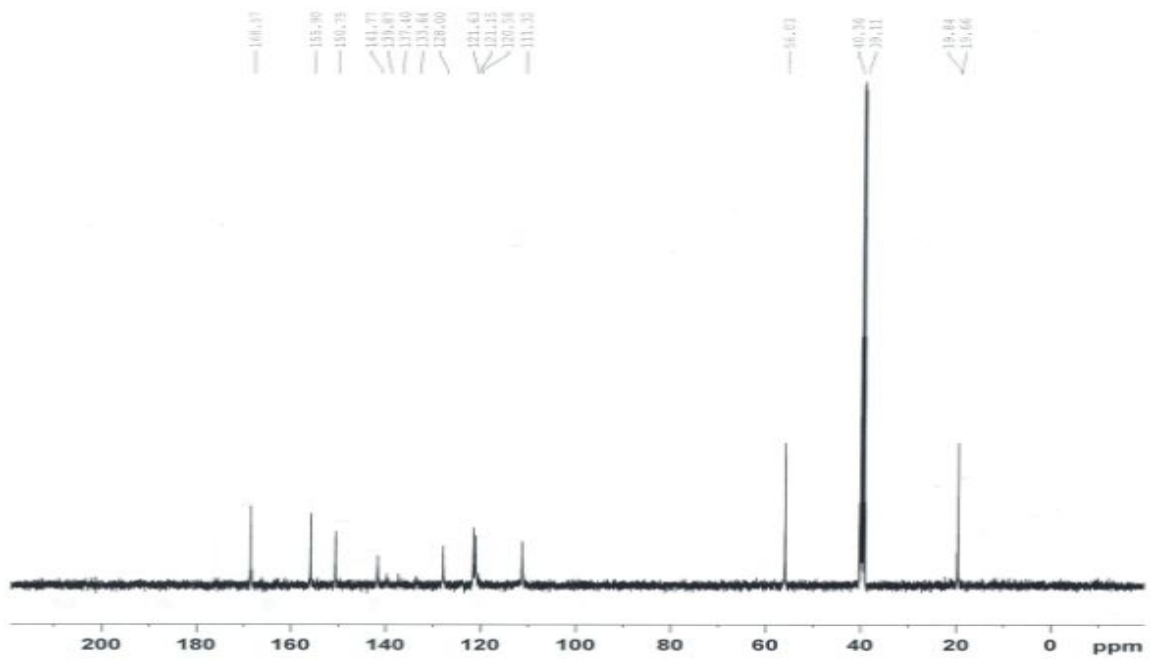
Şekil 4.13. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.14. 5 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



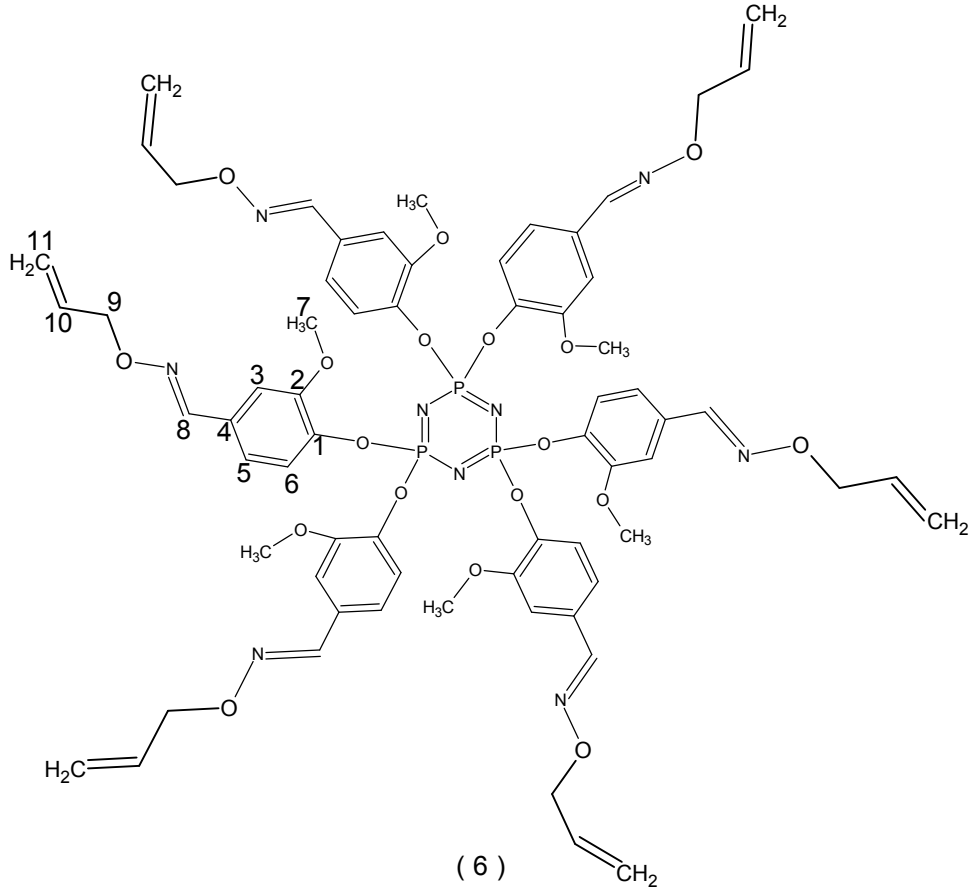
Şekil 4.15. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.16. 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.5. Hekzakis[(4-(alliloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (6) Karakterizasyonu

6 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.17–4.20'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-4'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4-4. 6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3010, 3079: C-H(Ar)	3.81: H^7	147.84: C^1	P: 8.99
2968, 2921, 2851: C-H (Alifatik)	8.18: H^8	141.01: C^2	
1509,1599, 1582, 1643: C=N, C=C	4.69: H^9	109.75: C^3	Elementel Analiz(%) (Deneysel /Teorik)
1188, 1155: P=N	6.8-7.38: $\text{H}^6, \text{H}^3, \text{H}^5$	129.60: C^4	
951: P-O-C	6.04-6.12 (m): H^{10}	121.26: C^5	
880, 819: C-H	5.20-5.49(dd): H^{11}	119.40: C^6	
	2.05 ve 2.08: aseton'd	55.00: C^7	
		150.90: C^8	
		74.50: C^9	C: 57.63 / 57.77
		134.50: C^{10}	H: 5.138 / 5.29
		116.40: C^{11}	N: 9.341 / 9.19
		29.00 ve 206.00: aseton	

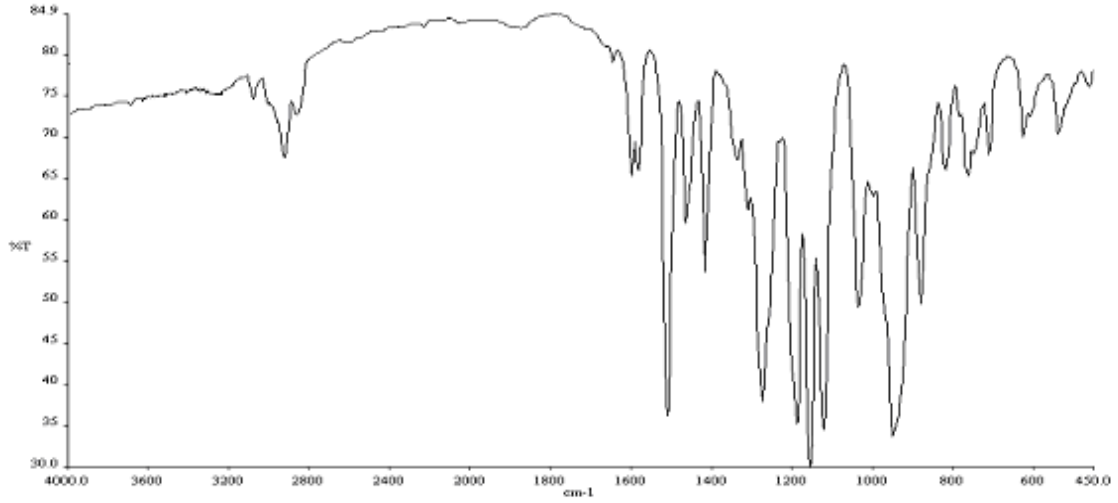
6 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3010 ve 3079 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2968, 2921 ve 2851 cm^{-1} , C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509-1599-1582 ve 1643 cm^{-1} , P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1155 cm^{-1} ve P-O-C piki de 951 cm^{-1} görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 880 ve 819 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8.99 ppm'deki pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının allil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir Elementel analiz verileri de dikkate alındığında heksasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

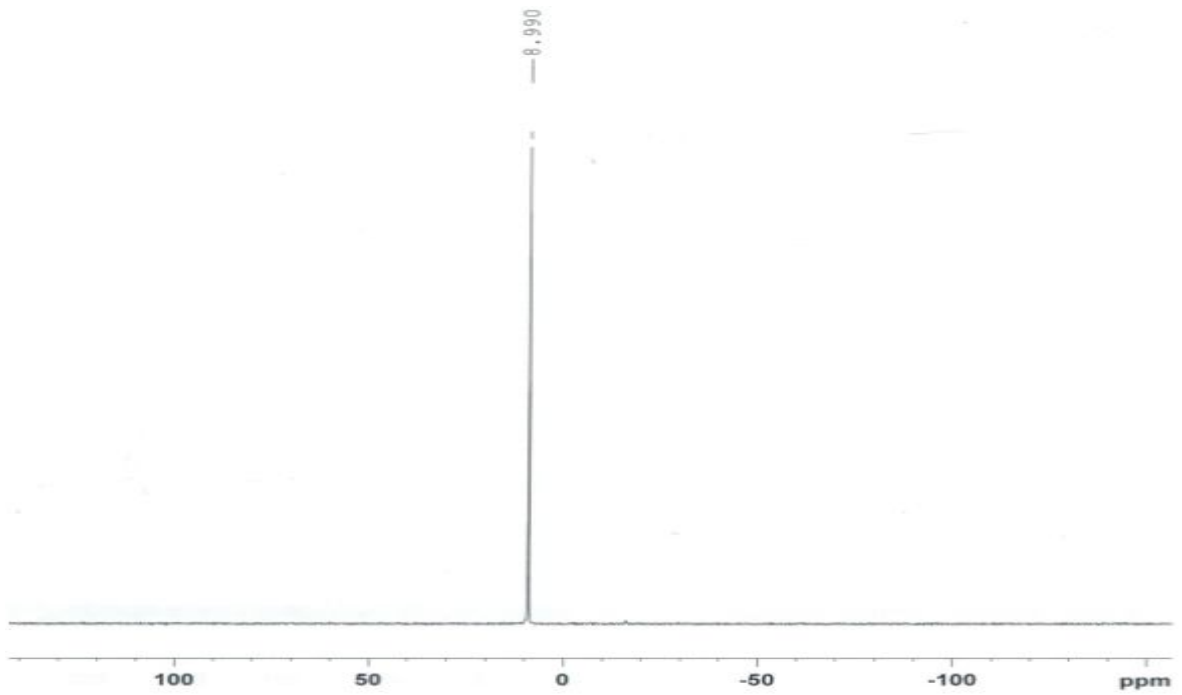
^1H -NMR spektrumunda 3.81 ppm'deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H^7) aittir. 6.8 ppm ile 7.38 ppm arasındaki proton pikleri aromatik halka protonlarına ($\text{H}^3, \text{H}^5, \text{H}^6$) aittir. 8.18 ppm'deki singlet azometin protonu H^8 'e, 6.04-6.12 (m) ppm'deki pikler H^{10} 'a, 5.20-5.49 (dd) ppm deki pikler H^{11} 'e, 4.69 ppm deki pik H^9 'a aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 147.84 ppm'deki pik ipso karbonu olan C^1 , 141.01 ppm'deki pik C^2 , 109.75 ppm'deki pik C^3 , 129.60 ppm'deki pik C^4 , 121.26 ppm'deki pik C^5 , 119.40 ppm'deki pik C^6 , 55.00 ppm'deki pik C^7 , 150.90 ppm'deki pik azometin

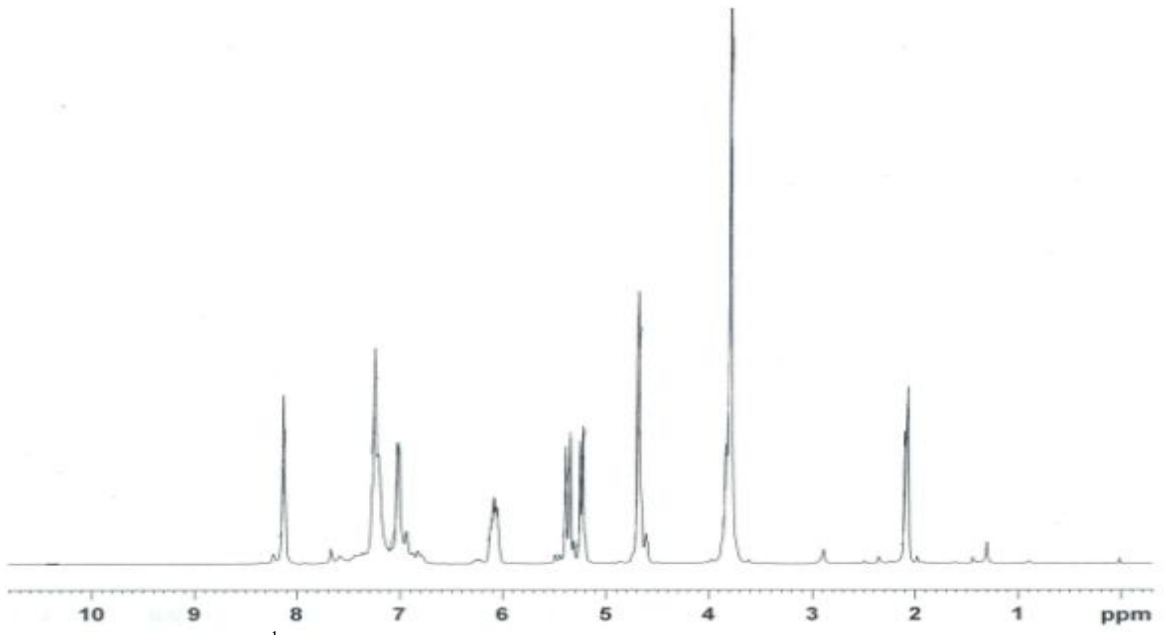
karbonu C⁸'e, 74.50 ppm'deki pik C⁹'e, 134.50 ppm'deki pik C¹⁰'e ve 116.40 ppm'deki pik C¹¹'e aittir. Çözücü olan aseton'a ait pikler 29.00 ve 206,00 ppm'de çıkmaktadır.



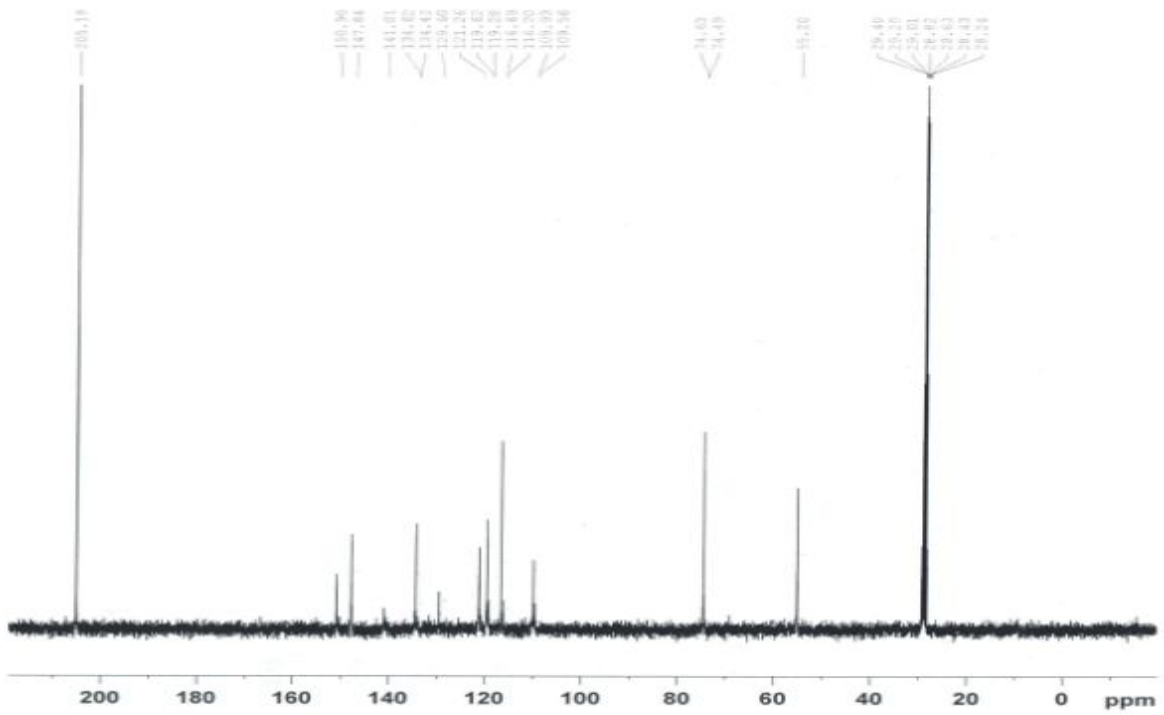
Şekil 4.17. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.18. 6 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



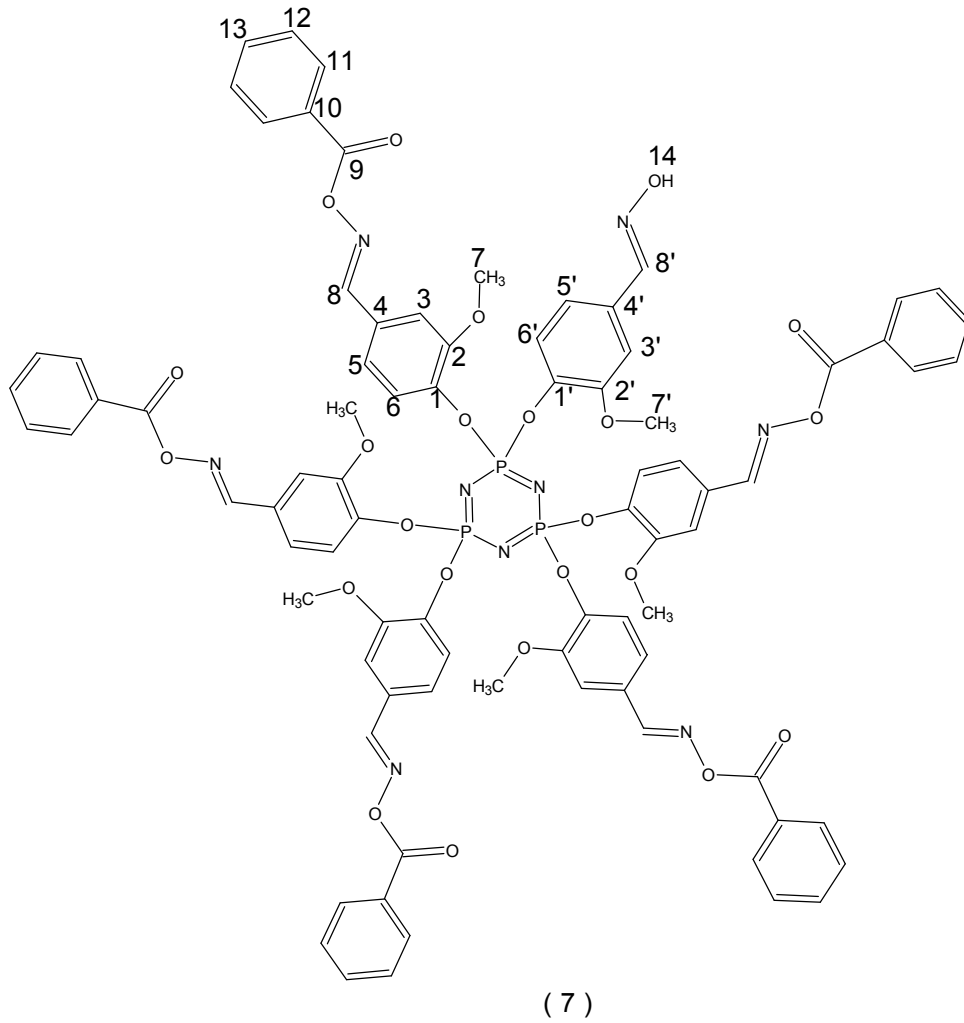
Şekil 4.19. 6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.20. 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.6. 2,2,4,4,6,-pentakis[(4-(Benzoiloksi)İmino-2-Metoksi)fenoksi]-6-[(4-(hidroksiimino)-2-Metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (7) Karakterizasyonu

7 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.21–4.24de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-5'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4-5. 7 Bileşiği'nin 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
3285: OH	3.78: H ⁷	150.85: C ¹	P: 8.50
3010, 3065: C-H(Ar)	8.82: H ⁸	142.77: C ²	
2972, 2938, 2603: C-H (Alifatik)	10.61: H ¹⁴	111.47: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyisel /Teorik) C:59.85 / 60.33 H:3.89/ 4.15 N:7.45 / 7.63
1508,1599, 1583, 1610: C=N, C=C	7.15-7.99: H ^{6-6'} , H ^{3-3'} , H ^{5-5'} , H ¹¹ , H ¹² , H ¹³	128.83: C ⁴	
1746: C=O		121.72: C ⁵	
1189, 1156: P=N		118.60: C ⁶	
950: P-O-C		56.59-56.09: C ⁷	
881, 821 : C-H		157.46: C ⁸	
		167.60: C ⁹	
		131.02: C ¹⁰	
		129.50: C ¹¹	
		129.18: C ¹²	
		133.13: C ¹³	
		40.00: DMSO	

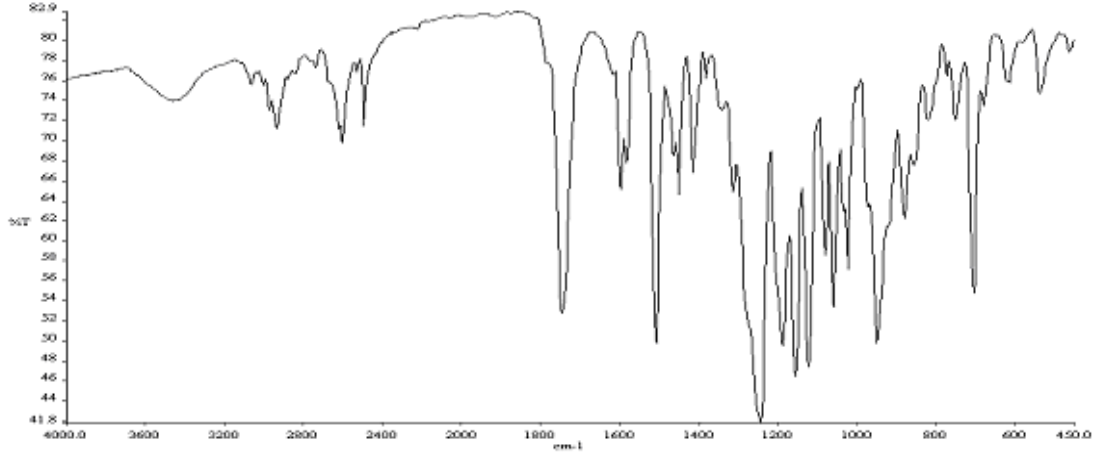
7 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik oksim OH'na ait pik 3285 cm⁻¹ de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3010 ve 3065 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2972, 2938, ve 2603 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1508-1599-1583 ve 1610 cm⁻¹, C=O gerilme titreşimine ait pik 1746 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1189 ve 1156 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 950 cm⁻¹ görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 881 ve 821 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8.50 ppm'deki pik gözlenmektedir. Oksim grubunun benzoil klorür ile etkileşmesi sonucu tamamının değişmemesine rağmen ³¹P-NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi bağlanan grubun fosfora uzak olması nedeni ile etkilenmediği şeklinde açıklanabilir.

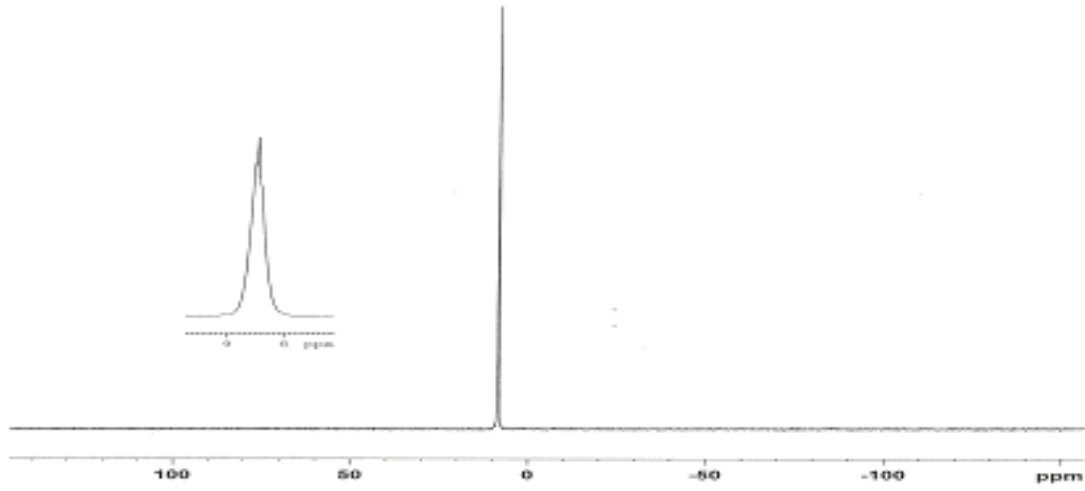
¹H-NMR spektrumunda 3.78 ppm'deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H⁷) aittir. 7.15 ppm ile 7.99 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara (H^{3-3'}, H^{5-5'}, H^{6-6'}, H¹¹, H¹², H¹³) aittir. 8.82 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e aittir. 10.61 ppm'deki singlet oksim protonunu (H¹⁴) göstermektedir.

¹³C-NMR spektrumunda 150.85 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 142.77 ppm'deki pik C², 111.47 ppm'deki pik C³, 128.83 ppm'deki pik C⁴, 121.72 ppm'deki pik C⁵, 118.60 ppm'deki pik C⁶, 56.59-56.09 ppm'deki pik C^{7-7'}, 157.46 ppm'deki pik

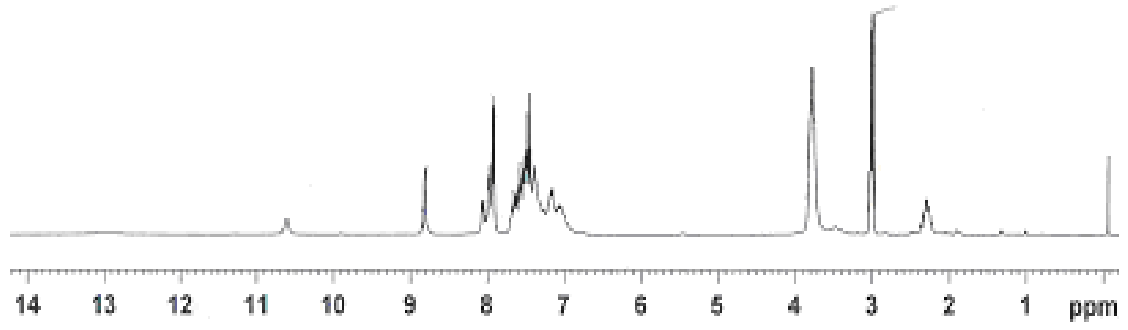
azometin karbonu C⁸'e, 167.60 ppm'deki pik C⁹'e, 131.02 ppm'deki pik C¹⁰'e, 129.50 ppm'deki pik C¹¹'e, 129.18 ppm'deki pik C¹²'e ve 133.13 ppm'deki pik C¹³'e aittir. DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



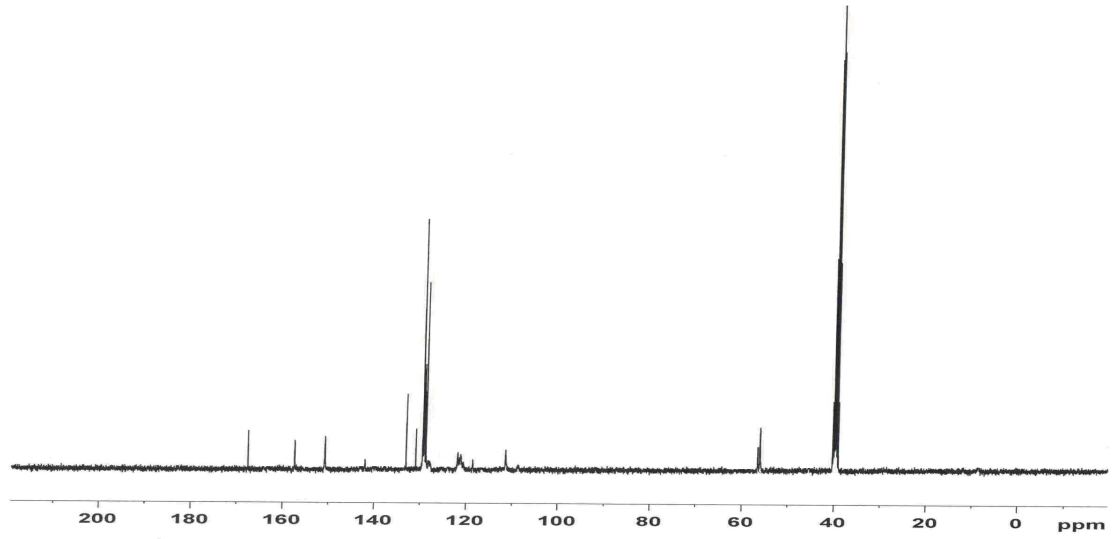
Şekil 4.21. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.22. 7 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



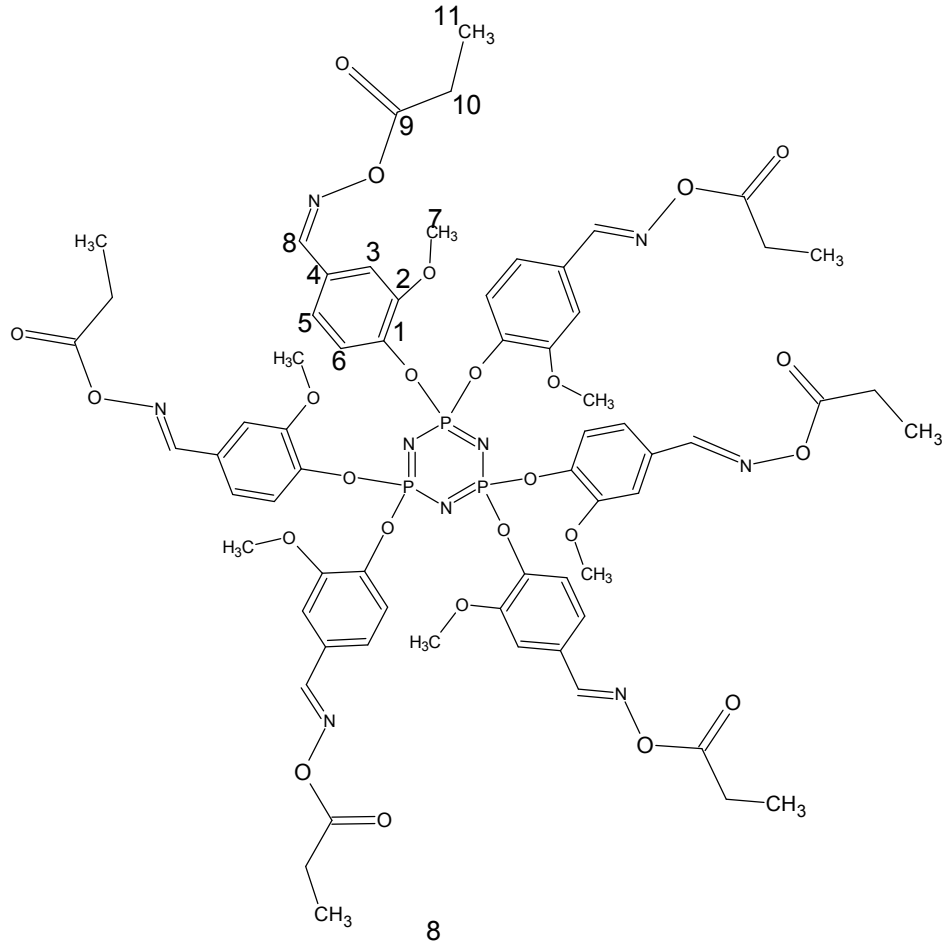
Şekil 4.23. 7 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.24. 7 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

4.7. Hekzakis[(4-(propanoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (8) Karakterizasyonu

8 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.25–4.28'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-6'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–6. 8 Bileşiği'nin 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
3000, 3070: C-H(Ar)	3.81: H ⁷	150.77: C ¹	P: 8.55
2980, 2941, :C-H (Alifatik)	8.53 (s): H ⁸	141.72: C ²	
1509, 1598, 1584: C=N, C=C	6.95-7.30: H ³ , H ⁵ , H ⁶	111.33: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1764: C=O	2.13-2.5: H ¹⁰	137.34: C ⁴	
1190, 1157: P=N	1.00-1.18 (t): H ¹¹	128.05: C ⁵	
950: P-O-C	2.3 ve 3.50: DMSO ve H ₂ O	121.40: C ⁶	
880, 820 : C-H		56.50: C ⁷	
		155.99: C ⁸	
		171.60: C ⁹	C:53.22 / 53.99 H:4.41 / 4.94 N:8.27 / 8.59
		25.70: C ¹⁰	
		9.10: C ¹¹	
		40.00: DMSO	

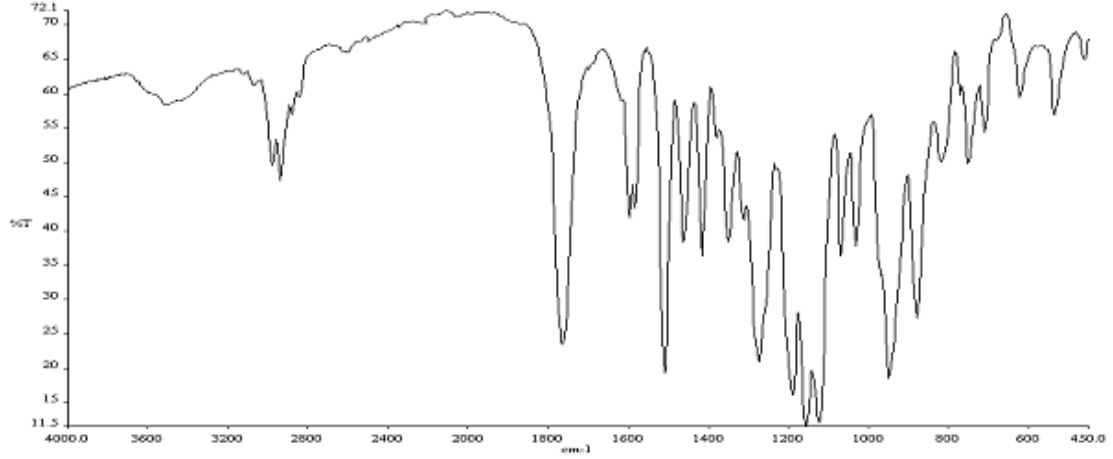
8 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000 ve 3070 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2980 ve 2941 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509-1598 ve 1584 cm⁻¹, C=O gerilme titreşimine ait pik 1764 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1157 cm⁻¹ ve P-O-C piki 950 cm⁻¹ görölmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 880 ve 820 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8.55 ppm'deki pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının propanoil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasübstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

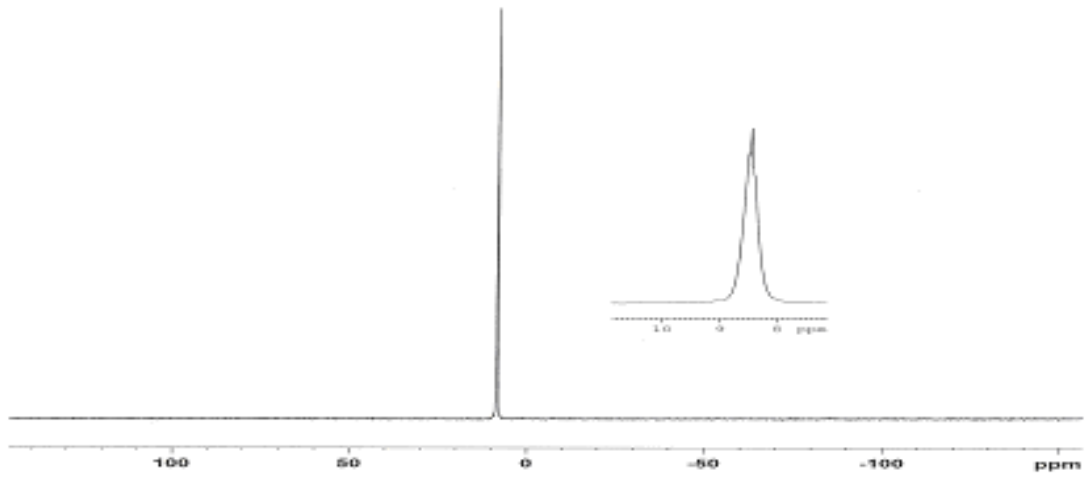
¹H-NMR spektrumunda 3.81 ppm'deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H⁷) aittir. 6.95 ppm ile 7.30 ppm arasındaki aromatik protonlara (H³, H⁵, H⁶) aittir. 8.53 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e, 2.13-2.5 (k) ppm'deki pikler H¹⁰ 'a, 1.00-1.18 (t) ppm deki pikler H¹¹'e aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 150.77 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 141.72 ppm'deki pik C², 111.33 ppm'deki pik C³, 137.34 ppm'deki pik C⁴, 128.05 ppm'deki pik C⁵, 121.40 ppm'deki pik C⁶, 56.50 ppm'deki pik C⁷, 155.99 ppm'deki pik azometin

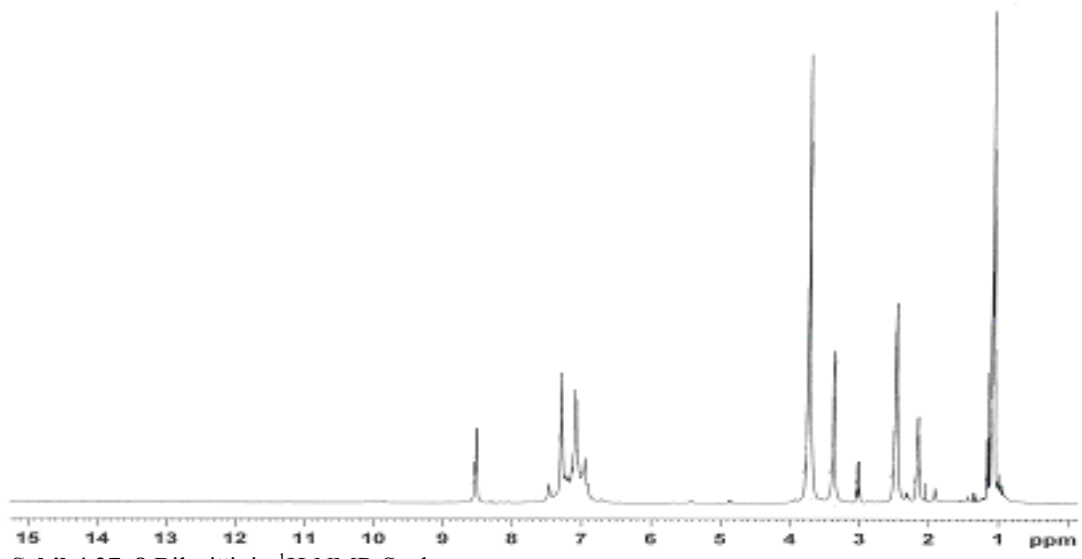
karbonu C⁸'e ve 171.60 ppm'deki pik C⁹'a, 25.70 ppm'deki pik C¹⁰'a ve 9.10 ppm'deki pik C¹¹'e aittir. DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



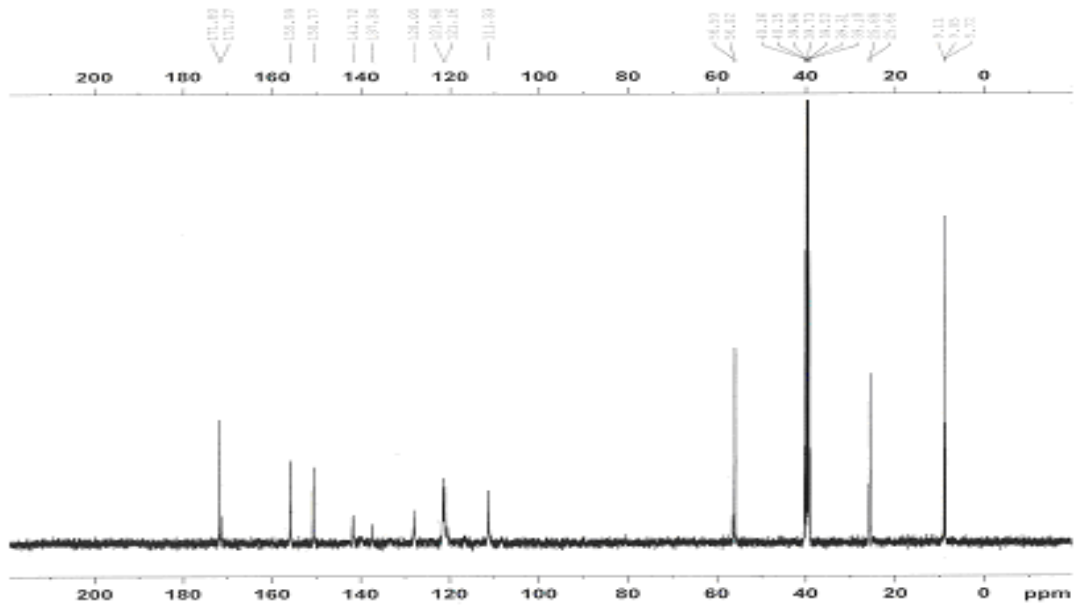
Şekil 4.25. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.26. 8 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



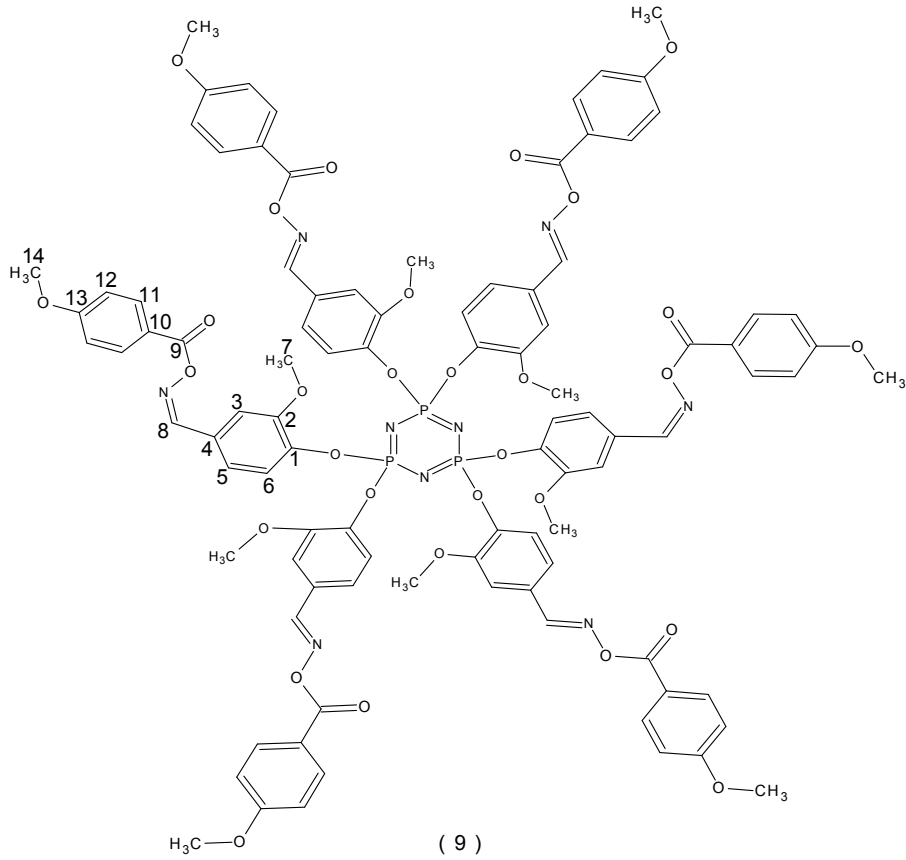
Şekil 4.27. 8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.28. 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.8. Hekzakis[(4-(4-metoksibenzoiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (9) Karakterizasyonu

9 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.29–4.32'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
3065, 3010: C-H(Ar)	3.84-3.78: H ⁷⁻¹⁴	150.82: C ¹	P: 8.62
2930,2845:C-H (Alifatik)	8.74: H ⁸	141.84: C ²	
1606, 1579, 1510: C=N, C=C	6.94-8.04: H ³ , H ⁵ , H ⁶ , H ¹¹ , H ¹²	111.38: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1789 : C=O		131.62: C ⁴	
1190, 1159: P=N		121.55: C ⁵	C:59.06 / 59.54 H:3.94 / 4.37 N:5.93 / 6.51
950: P-O-C		120.37: C ⁶	
884, 838: C-H		56.00-57.00: C ⁷⁻¹⁴	
884, 838 : C-H		156.97: C ⁸	
		167.31: C ⁹	
		128.04: C ¹⁰	
		132.98: C ¹¹	
		114.40: C ¹²	
		163.25: C ¹³	
		40.00: DMSO	

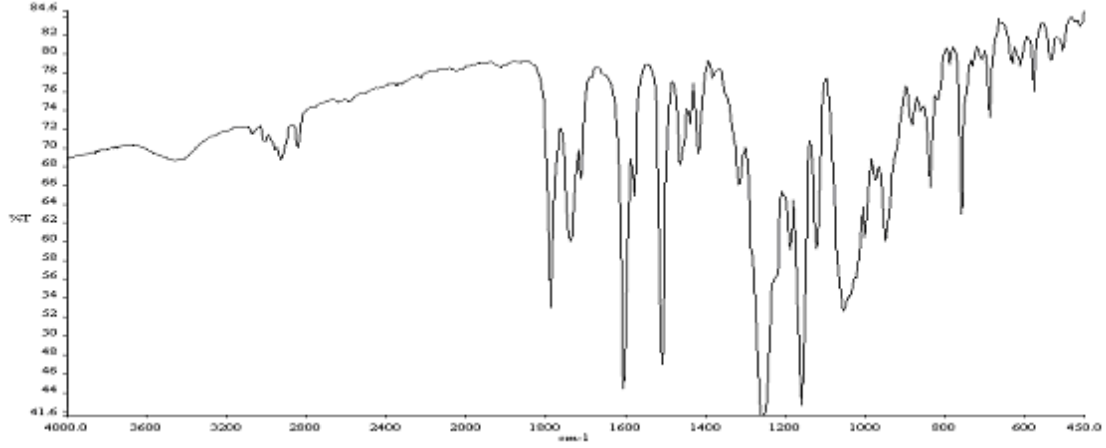
9 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3095 ve 3010 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2930 cm⁻¹ ve 2845 cm⁻¹'de, C=N, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1606, 1579, 1510 cm⁻¹'de, C=O gerilme titreşimine ait pik 1789 cm⁻¹'de fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1159 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 950 cm⁻¹ de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 884 cm⁻¹ ve 838 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P NMR spektrumunda 8.62 ppm'de tek pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının 4-metoksibenzoil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

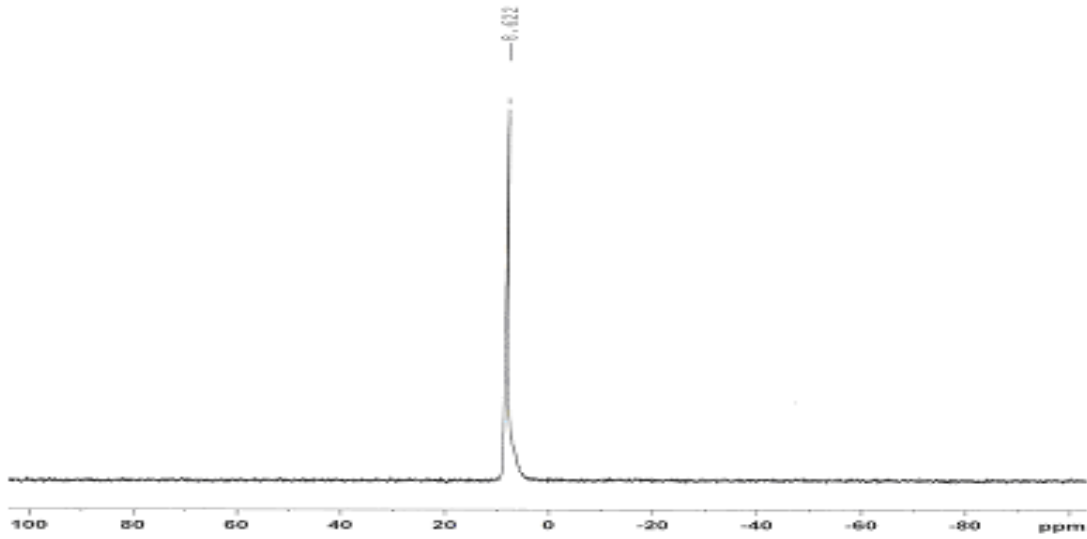
¹H-NMR spektrumunda 3.84-3.78 ppm deki protonlar aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına(H⁷-H¹⁴) aittir. 6.94 ppm ile 8.04 ppm arasındaki pikler aromatik halka protonlarına (H³, H⁵, H⁶, H¹¹, H¹²) aittir. 8.74 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 150.82 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 141.84 ppm'deki pik C², 111.38 ppm'deki pik C³, 131.62 ppm'deki pik C⁴, 121.55 ppm'deki pik

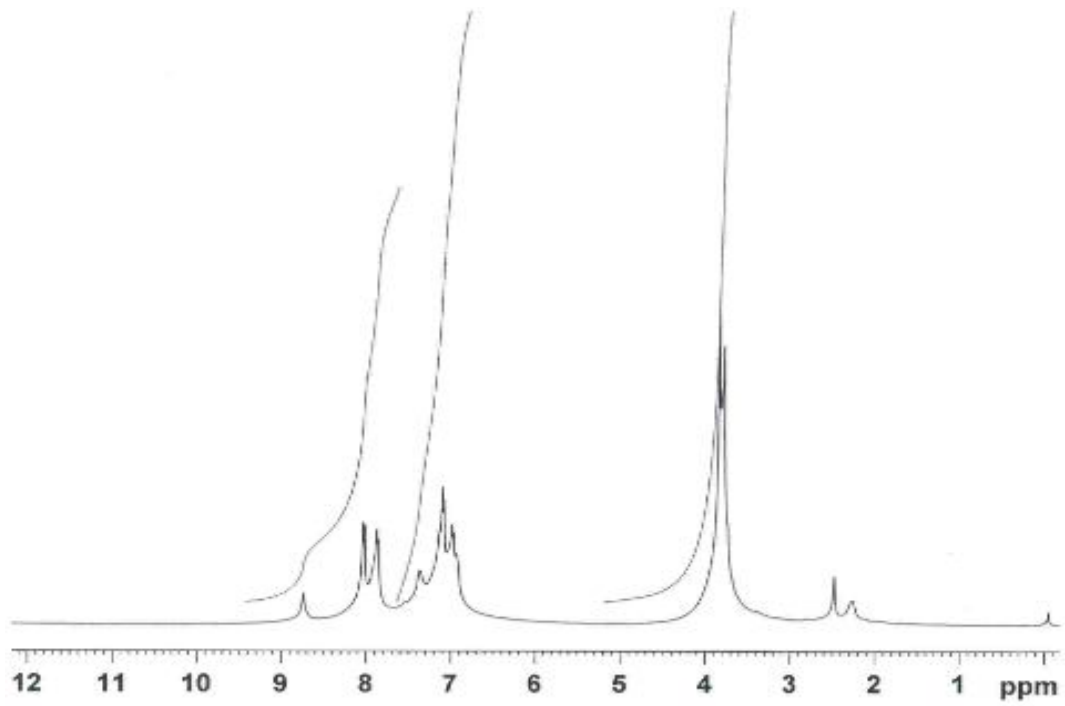
C⁵, 120.37 ppm'deki pik C⁶, 56.00-57.00 ppm'deki pikler C⁷-C¹⁴, 156.97 ppm'deki pik azometin karbonu C⁸'e, 167.31 ppm deki pik C⁹'a, 128.04 ppm deki pik C¹⁰'a, 132.98 ppm deki pik C¹¹'e, 114.40 ppm deki pik C¹²'ye, 163.25 ppm deki pik C¹³'e aittir. Çözücü olan DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



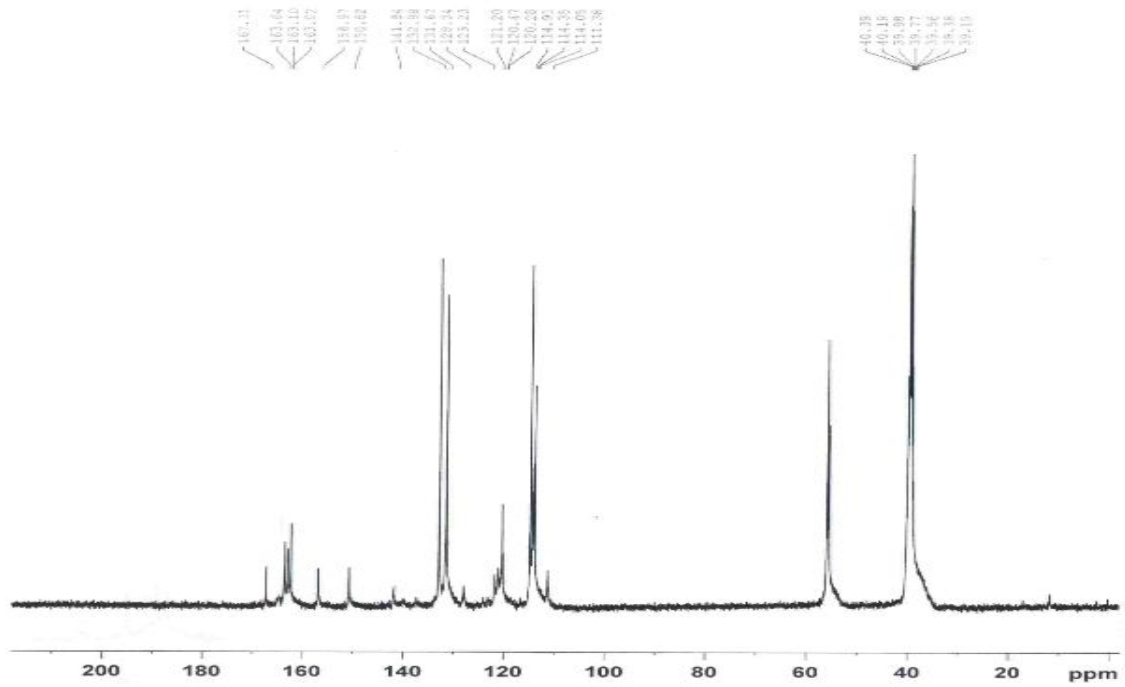
Şekil 4.29. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.30. 9 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



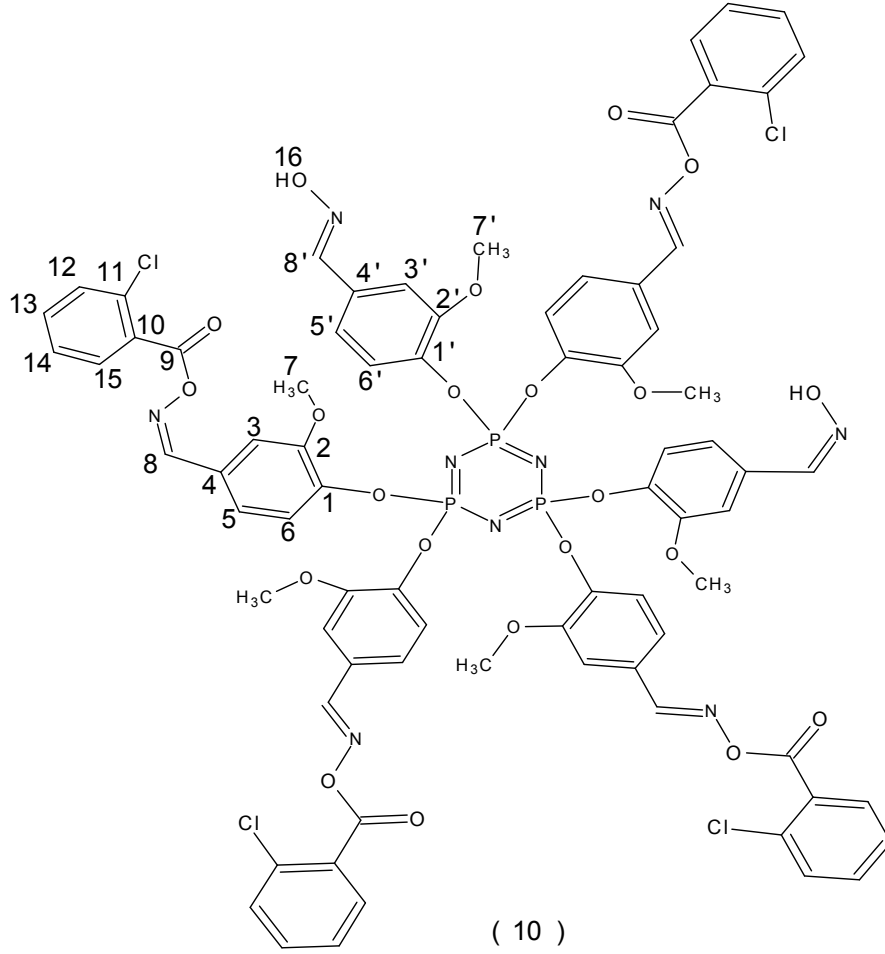
Şekil 4.31. 9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.32. 9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.9. 2,2,4,6-Tetrakis[(4-(2-klorobenzoiloksi)İmino-2-Metoksi)fenoksi]-4,6-bis[(4-(hidroksiimino-2-Metoksi)fenoksi)siklotrifosfazen'in (10) Karakterizasyonu

10 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.33–4.36'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-8'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–8. 10 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
3330: OH	10.3: H ¹⁶	150.88: C ¹	P: 8.37
3070, 3000: C-H(Ar)	3.76-3.78: H ^{7-7'}	142.90: C ²	
2976, 2938: C-H (Alifatik)	8.77: H ⁸	111.58: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik) C:54.01 / 54.14 H:3.38 / 3.59 N:7.02 / 7.48
1591, 1508: C=N, C=C	7.38-7.76: H ³ , H ^{3'} , H ⁵ ,	129.20: C ⁴	
1757: C=O	H ^{5'} , H ⁶ , H ^{6'} , H ¹² , H ¹³ ,	121.30: C ⁵	
1190, 1156: P=N	H ¹⁴ , H ¹⁵	118.57: C ⁶	
950: P-O-C		56.57-56.12: C ^{7-7'}	
880, 820: C-H		157.86: C ⁸	
		162.88: C ⁹	
		125.40: C ¹⁰	
		140.50: C ¹¹	
		131.60: C ¹²	
		138.16: C ¹³	
		127.60: C ¹⁴	
		133.84: C ¹⁵	
		40.00: DMSO	

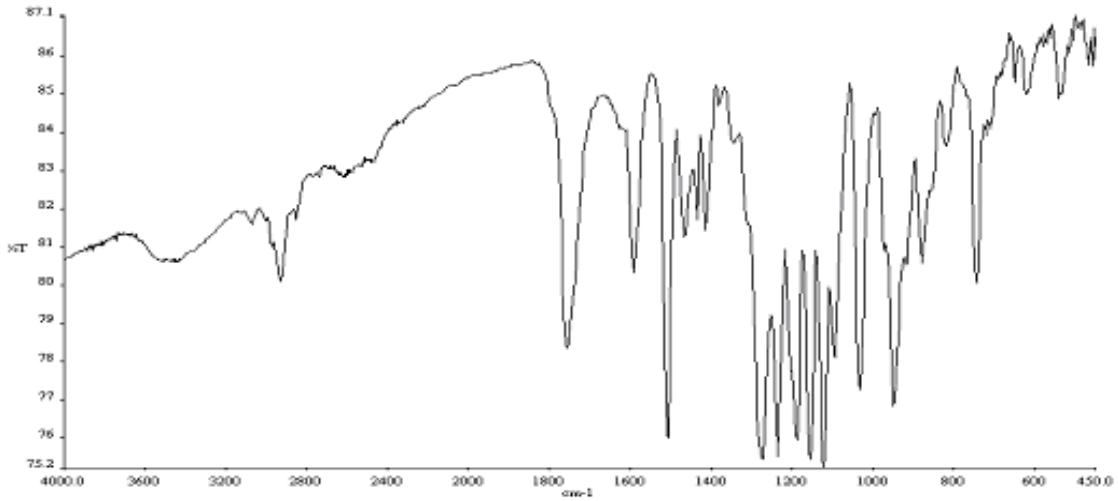
10 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik oksim OH'ına ait pikler 3330 cm⁻¹ de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3070 ve 3000 cm⁻¹ de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2976 cm⁻¹, 2938 cm⁻¹ de, karbonil (C=O) grubuna ait pik 1757 cm⁻¹ de, C=C, C=N'e ait pikler 1591 ve 1508 cm⁻¹ de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1156 cm⁻¹ de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 950 cm⁻¹ de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 880 cm⁻¹ ve 820 cm⁻¹ de gözlenmektedir.

³¹P NMR spektrumunda 8.37 ppm'de tek pik gözlenmektedir Oksim grubunun 2-klorobenzoil klorür ile etkileşmesi sonucu tamamının değişmemesine rağmen ³¹P-NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi bağlanan grubun fosfora uzak olması nedeni ile etkilenmediği şeklinde açıklanabilir.

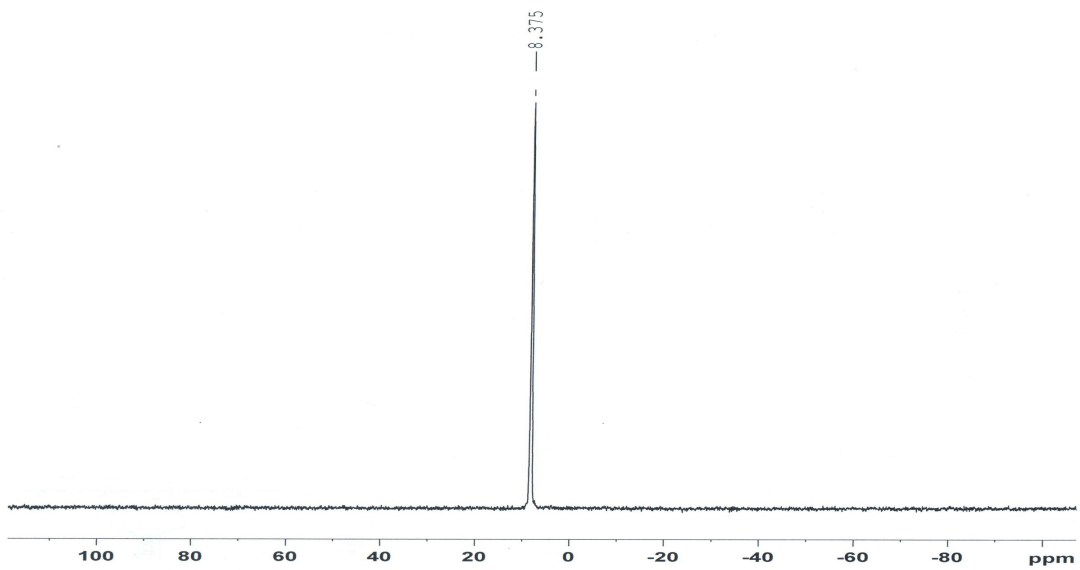
¹H-NMR spektrumunda 3.76-3.78 ppm deki protonlar aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına(H⁷-H^{7'}) aittir. 7.38 ppm ile 7.76 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara (H³, H^{3'}, H⁵, H^{5'}, H⁶, H^{6'}, H¹², H¹³, H¹⁴, H¹⁵) aittir. 8.77 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e aittir 10.3 ppm deki proton piki oksim protonuna (H¹⁶) aittir. Oksim

protonun varlığı ve integral yüksekliklerinin incelenmesi ile yapının hekza sübstitüe olmadığı anlaşıldı.

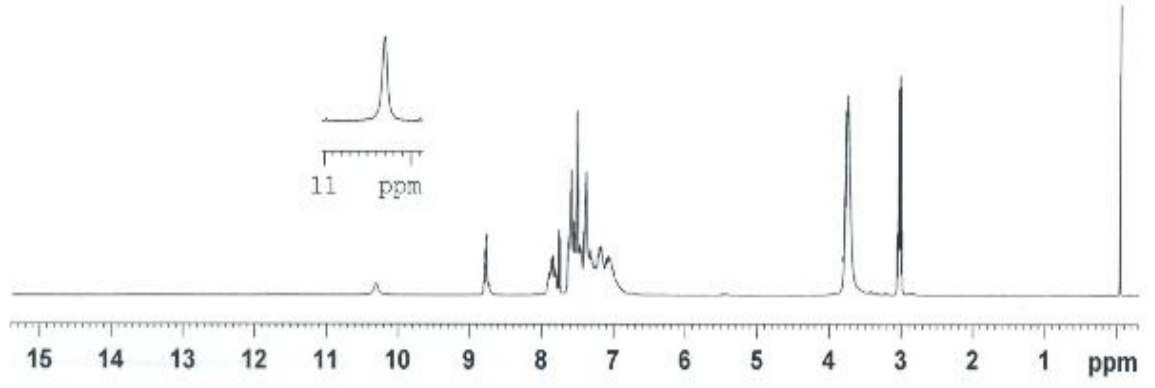
^{13}C -NMR spektrumunda 150.88 ppm'deki pik ipso karbonu olan C_1 , 142.90 ppm'deki pik C_2 , 111.58 ppm'deki pik C_3 , 129.20 ppm'deki pik C_4 , 121.30 ppm'deki pik C_5 , 118.57 ppm'deki pik C_6 , 56.57-56.12 ppm'deki pikler C_7 - C_7 , 157.86 ppm'deki pik azometin karbonu C_8 'e, 162.88 ppm deki pik C_9 'e, 125.40 ppm deki pik C_{10} 'a, 140.50 ppm deki pik C_{11} 'e, 131.60 ppm deki pik C_{12} 'e, 138.16 ppm deki pik C_{13} 'e, 127.60 ppm deki pik C_{14} 'e, 133.84 ppm deki pik C_{15} 'e aittir. Çözücü olan DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır. Hekza sübstitüe olmayan oksim karbonlarının pikleri yapıya bağlanan gruba ait pikler ile çakışmaktadır.



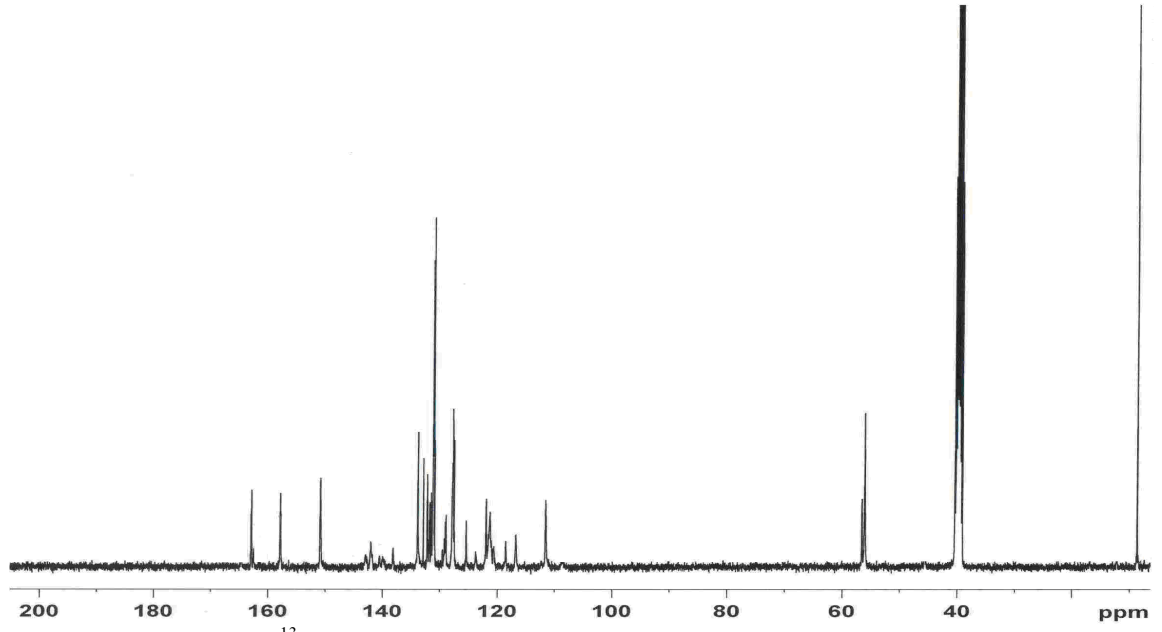
Şekil 4.33. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.34. 10 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.35. 10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

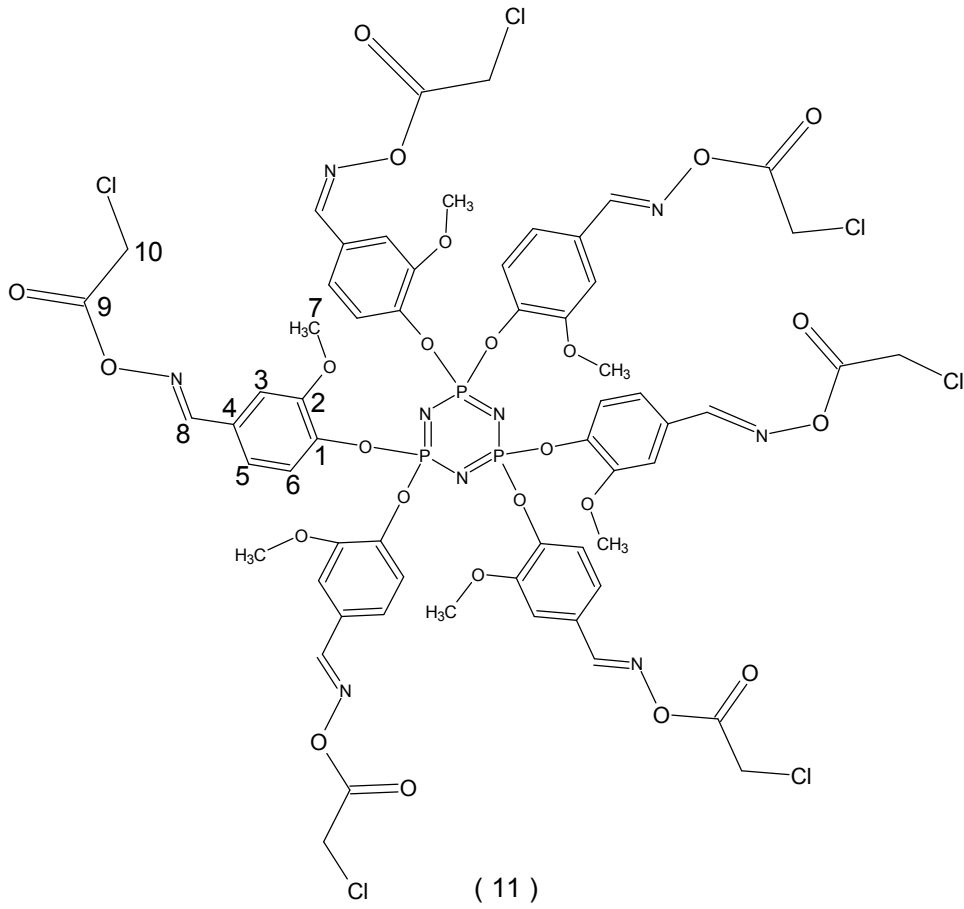


Şekil 4.36. 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.10. Hekzakis[(4-(klorasetiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi] siklotrifosfazen'in

(11) Karakterizasyonu

11 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.37–4.40'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-9'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4-9. 11 Bileşiği'nin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

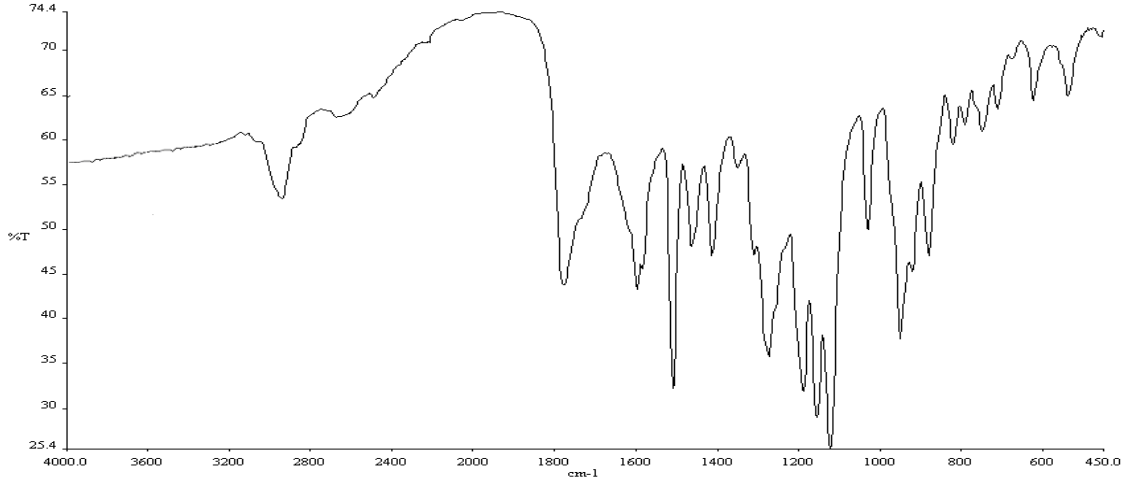
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3000, 3076: C-H(Ar)	3.75: H^7	150.90: C^1	P: 8.17
2938, 2851: C-H (Alifatik)	8.65: H^8	142.96: C^2	
1509, 1587, 1598:	6.83-8.15: $\text{H}^6, \text{H}^3, \text{H}^5$	111.69: C^3	Elementel Analiz(%) (Deneysel /Teorik)
C=N, C=C	4.67: H^{10}	130.61: C^4	
1778: C=O		121.56: C^5	
1190, 1156: P=N		118.89: C^6	
952: P-O-C		56.09: C^7	
881, 821: C-H		157.16: C^8	
		168.88: C^9	C:44.86 / 45.30
		40.76: C^{10}	H:2.93 / 3.42
		40.00:DMSO	N:7.17 / 7.92

11 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000 ve 3076 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2938 ve 2851 cm^{-1} , C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509-1587-1598 cm^{-1} , C=O gerilme titreşimine ait pik 1778 cm^{-1} , P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1156 cm^{-1} ve P-O-C piki de 952 cm^{-1} görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 881 ve 821 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

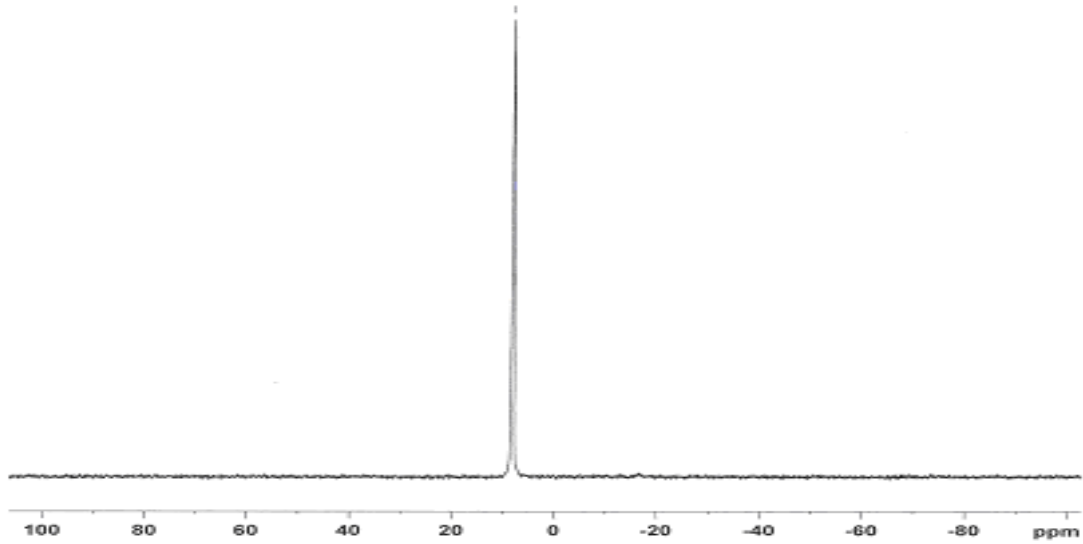
^{31}P -NMR spektrumunda 8.17 ppm'deki pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının propanoil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir Elementel analiz verileri de dikkate alındığında heksasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

^1H -NMR spektrumunda 3.75 ppm deki singlet aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H^7) aittir. 6.83 ppm ile 8.15 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara ($\text{H}^3, \text{H}^5, \text{H}^6$) aittir. 8,65 ppm'deki singlet azometin protonu olan H^8 'e, 4.67 ppm'deki pik H^{10} 'a aittir.

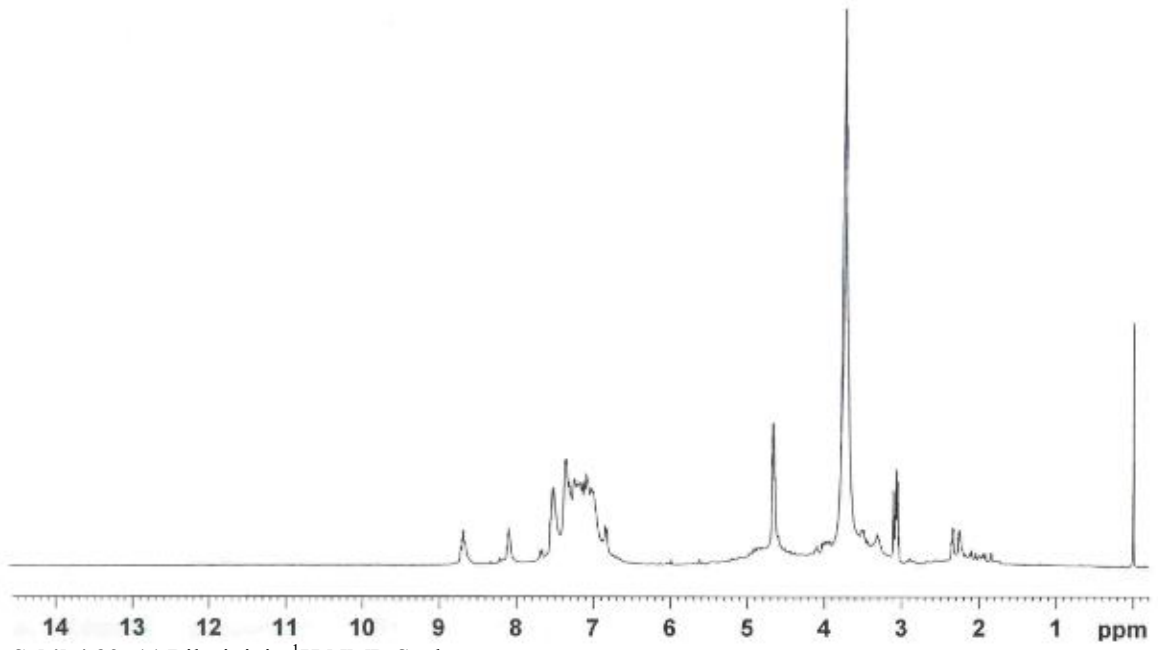
^{13}C -NMR spektrumunda 150.90 ppm'deki pik ipso karbonu olan C^1 , 142.96 ppm'deki pik C^2 , 111.69 ppm'deki pik C^3 , 130.61 ppm'deki pik C^4 , 121.56 ppm'deki pik C^5 , 118.89 ppm'deki pik C^6 , 56.09 ppm'deki pik C^7 , 157.16 ppm'deki pik azometin karbonu C^8 'e ve 168.88 ppm deki pik C^9 'a, 40.76 ppm deki pik C^{10} 'a aittir. Çözücü olan DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



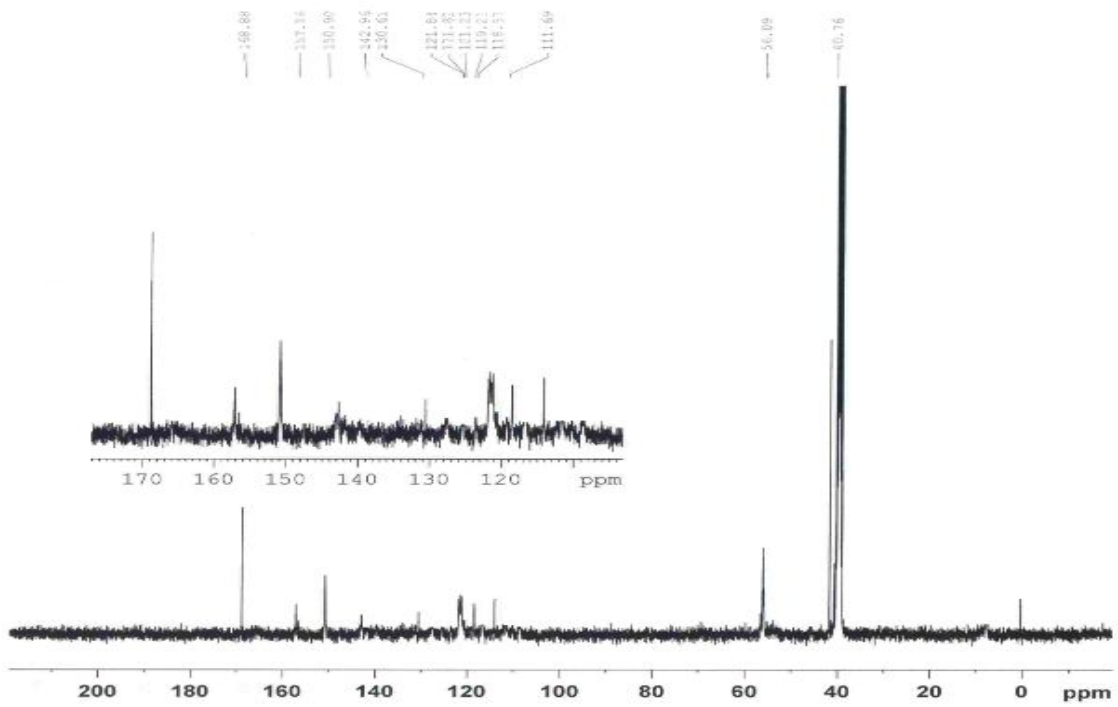
Şekil 4.37. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.38. 11 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



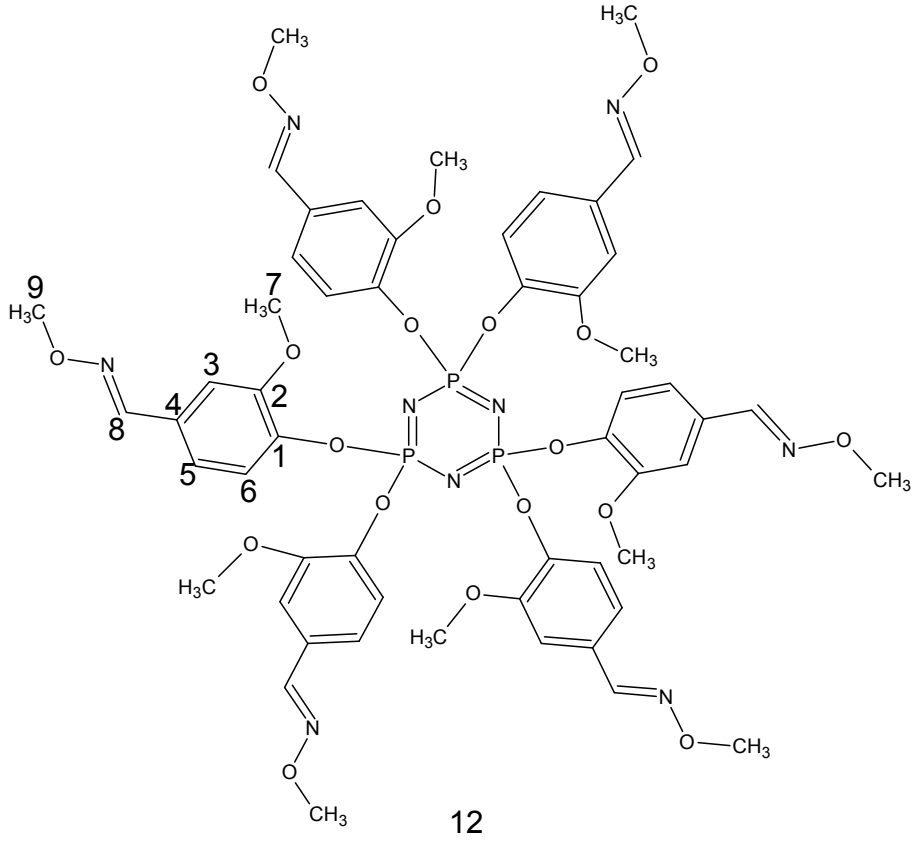
Şekil 4.39. 11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.40. 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.11. Hekzakis[(4-(metiloksi)imino-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (12) Karakterizasyonu

12 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.41–4.44'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-10'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4–10. 12 Bileşiğı'nin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

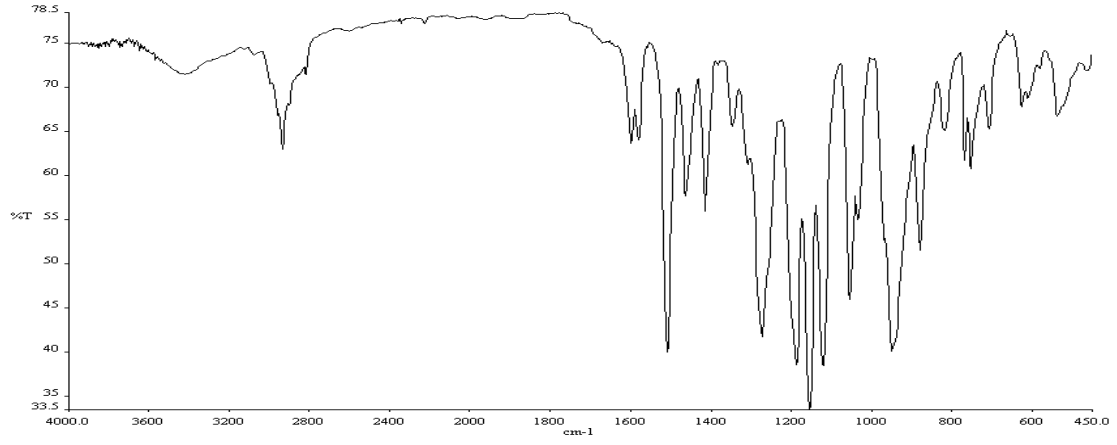
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3000, 3080: C-H(Ar)	3.80: H ⁷	147.49: C ¹	P: 8.94
2960, 2936, :C-H (Alifatik)	8.08: H ⁸	140.98: C ²	
1509, 1581, 1599: C=N, C=C	3.90: H ⁹	109.84: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1188, 1155: P=N	6.90-7.24: H ⁶	129.62: C ⁴	
951: P-O-C	H ³ , H ⁵	121.23: C ⁵	
880, 819: C-H	2.05 ve 2.80: aseton ve H ₂ O	119.65: C ⁶	
		55.18: C ⁷	
		150.91: C ⁸	C: 53.01 / 53.34
		61.00: C ⁹	H: 4.43 / 4.97
		29.00 ve 206.00: aseton	N: 9.53 / 10.37

12 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000 ve 3080 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2960 ve 2936 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509, 1581 ve 1599 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1155 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 951 cm⁻¹ görülmektedir. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 880 ve 819 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

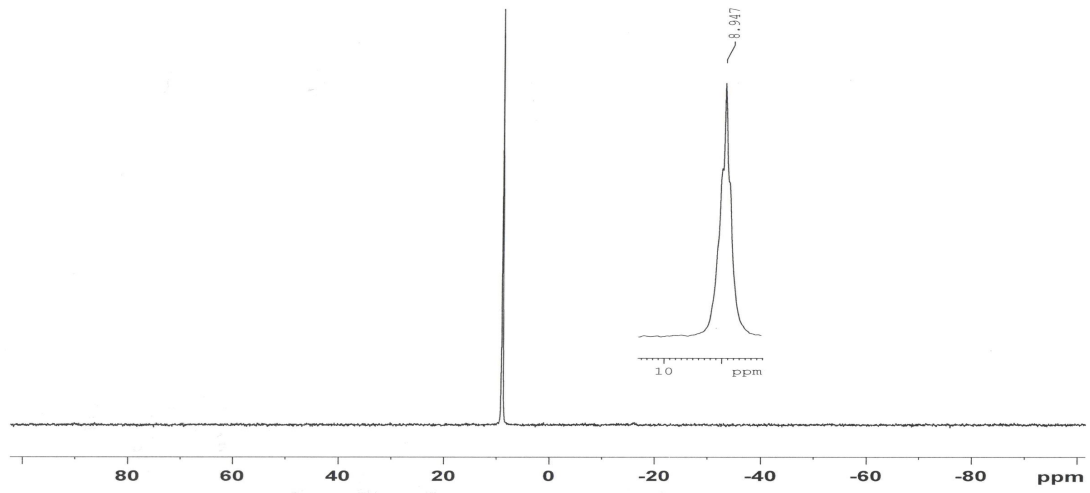
³¹P-NMR spektrumunda 8.94 ppm'deki pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. ³¹P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu, bu da bileşikteki oksim gruplarındaki protonların tamamının metil grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

¹H-NMR spektrumunda 3.80 ppm deki protonlar aromatik halkaya bağlı metoksi protonlarına (H₇) aittir. 6.90 ppm ile 7.24 ppm arasındaki proton pikleri aromatik protonlara (H₃, H₅, H₆) aittir. 8,08 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₈'e, 3.90 ppm'deki pik metil protonları olan H₉'a aittir.

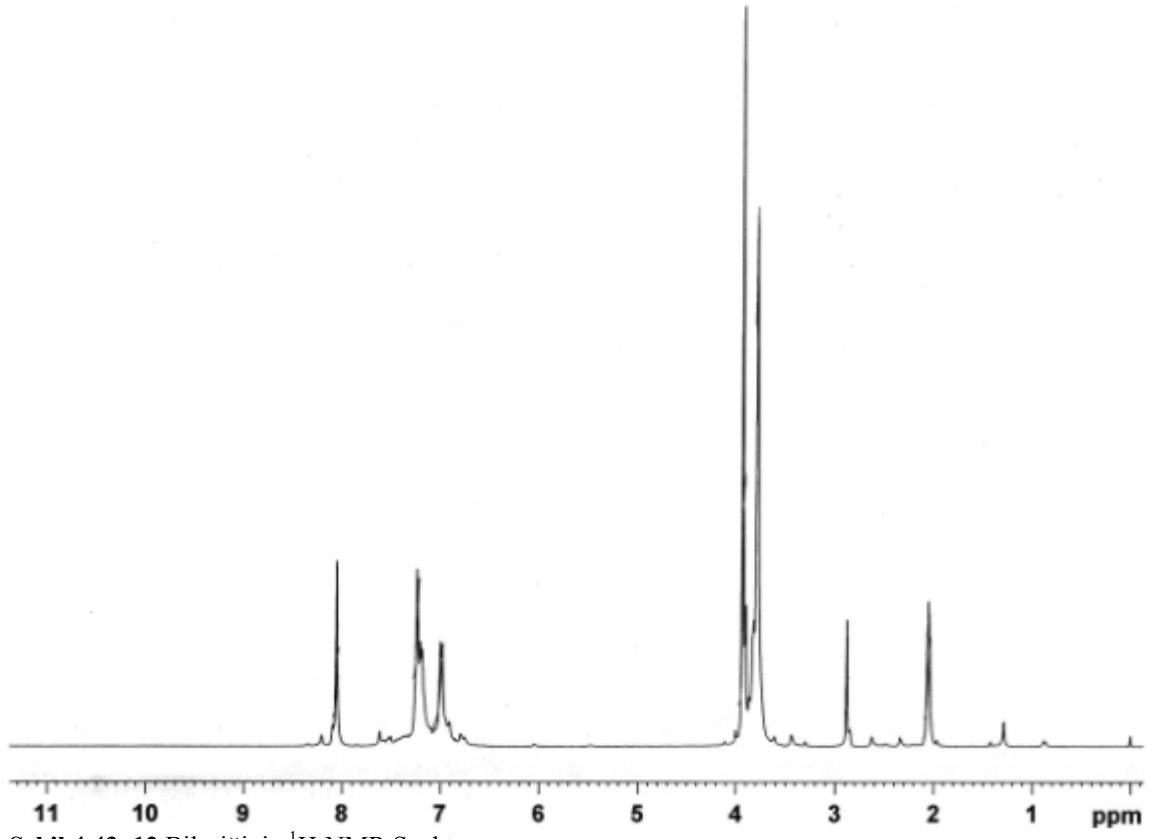
¹³C-NMR spektrumunda 147.49 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁, 140.98 ppm'deki pik C₂, 109.84 ppm'deki pik C₃, 129.62 ppm'deki pik C₄, 121.23 ppm'deki pik C₅, 119.65 ppm'deki pik C₆, 55.18 ppm'deki pik C₇, 150.91 ppm'deki pik azometin karbonu C₈'e ve 61.00 ppm deki pik C₉'a aittir. Çözücü olan aseton çözücüsüne ait pikler 29 ve 206 ppm'de çıkmaktadır.



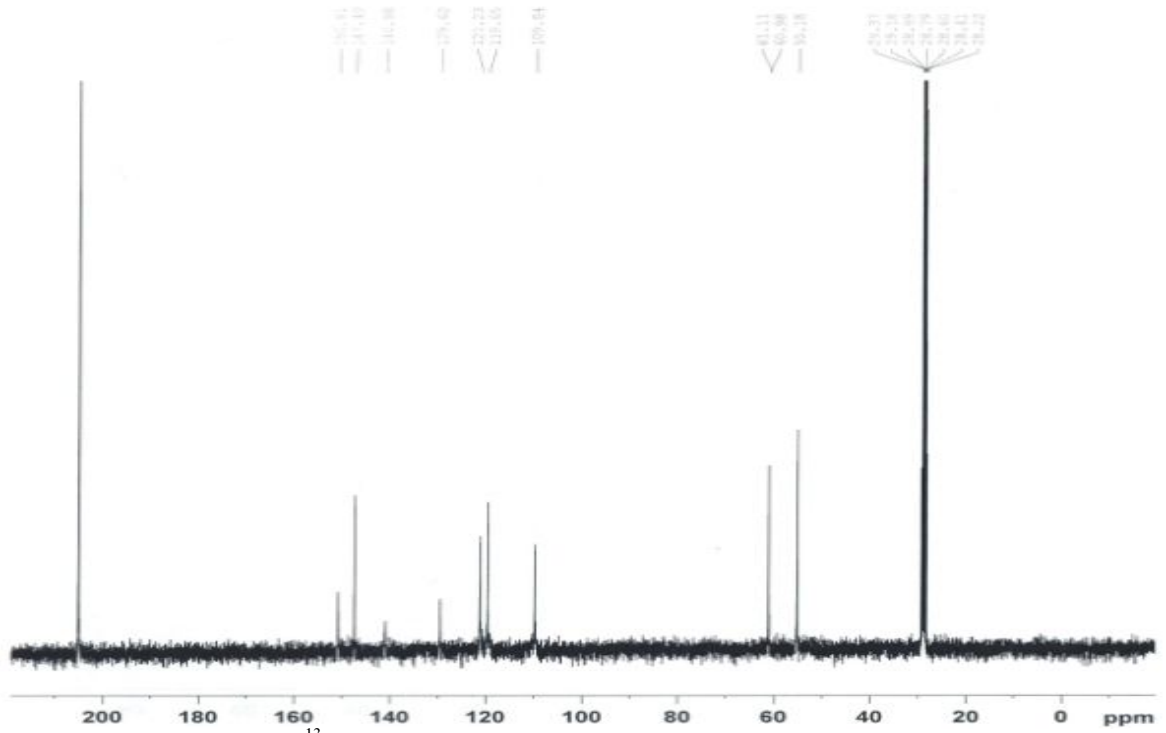
Şekil 4.41. 12 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.42. 12 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.43. 12 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

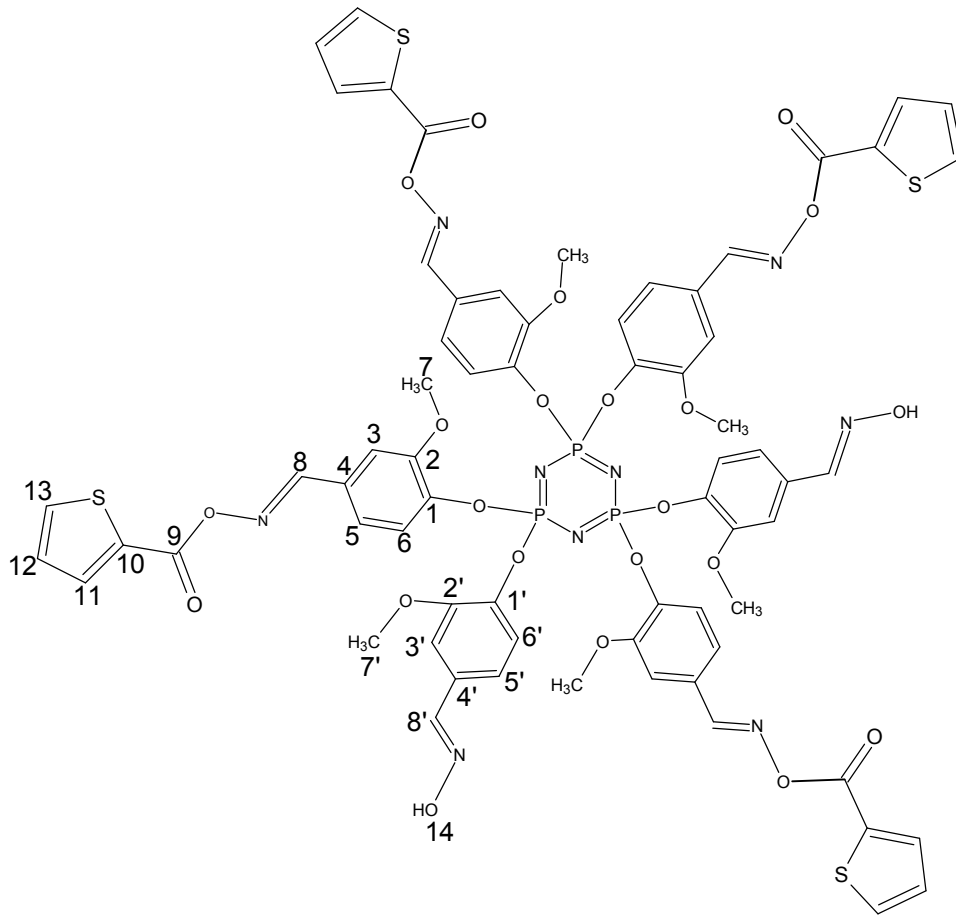


Şekil 4.44. 12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.12. 2,2,4,6-Tetrakis[(4-(tiyofen-2-karboniloksi)İmino-2-Metoksi)fenoksi]-4,6-bis[(4-(hidroksiimino)-2-Metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen'in (13)

Karakterizasyonu

13 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.45–4.48'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4-11'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(13)

Tablo 4–11. 13 Bileşiğinin 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
3290: OH	10.60: H ¹⁴	150.93: C ¹	P: 8.14
3010, 3087: C-H(Ar)	8.80: H ⁸	142.64: C ²	
2936, 2850: C-H (Alifatik)	3.75: H ⁷	109.09: C ³	Elementel Analiz(%) (Deneyssel /Teorik)
1511, 1597, 1626: C=N, C=C	6.88-8.02: H ³ , H ⁵ , H ⁶ , H ^{3'} , H ^{5'} , H ^{6'} , H ¹¹ , H ¹² , H ¹³	131.23: C ⁴	
1736: C=O	2.30 ve 3.50: DMSO ve H ₂ O	121.42: C ⁵	
1186, 1152: P=N		118.51: C ⁶	
952: P-O-C		56.58-56.11: C ^{7-7'}	
877, 820: C-H		158.91: C ⁸	
		163.19: C ⁹	
		134.82: C ¹⁰	
		133.51: C ¹¹	
		125.42: C ¹²	C:51.12 / 51.94
		128.72: C ¹³	H:3.27 / 3.59
		40.00: DMSO	N:7.33 / 8.02

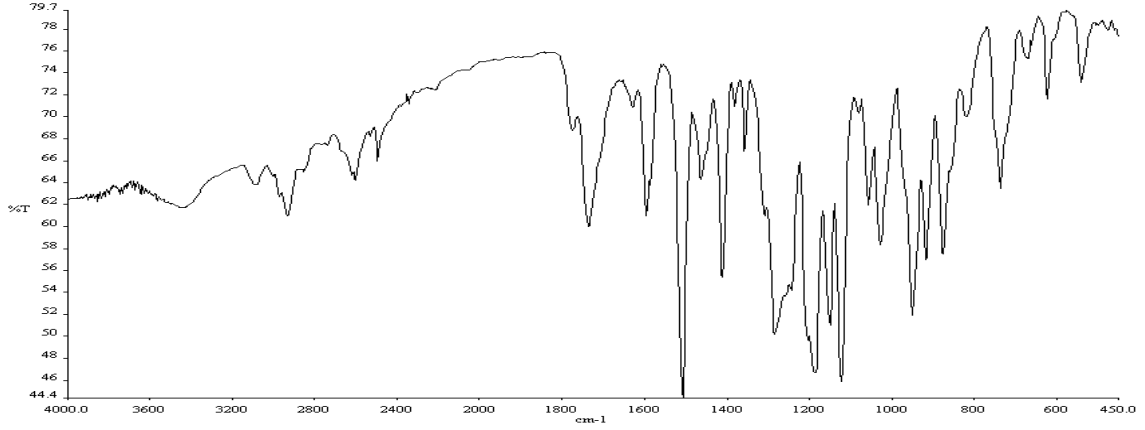
13 Bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik oksime ait OH piki 3290 cm⁻¹ de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3010 ve 3087 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2936 ve 2850 cm⁻¹, C=N ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1511, 1597 ve 1626 cm⁻¹, karbonil (C=O) grubuna ait pik 1736 cm⁻¹'de P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1186 ve 1152 cm⁻¹ ve P-O-C piki de 952 cm⁻¹ görülmüştür. C-H düzlem dışı eğilmeleri de 877 ve 820 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8.14 ppm'de gözlenmektedir. Oksim grubunun tiyofen-2-karbonil klorür ile etkileşmesi sonucu tamamının değişmemesine rağmen ³¹P-NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi bağlanan grubun fosfora uzak olması nedeni ile etkilenmediği şeklinde açıklanabilir.

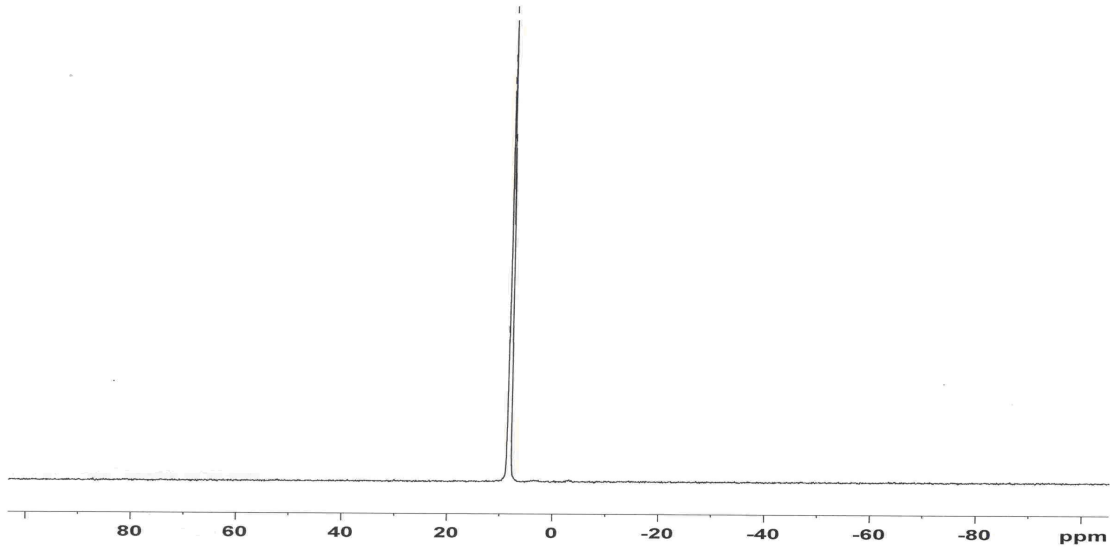
¹H-NMR spektrumunda 3.75 ppm'deki protonlar aromatik halkaya bağlı metoksi protonuna (H⁷) aittir. 6.88 ppm ile 8.02 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara (H³, H^{3'}, H⁵, H^{5'}, H⁶, H^{6'}, H¹¹, H¹², H¹³) aittir. 8.80 ppm'deki singlet azometin protonu olan H⁸'e, 10.60 ppm'deki oksim protonuna (H¹⁴) aittir. Oksim protonunun varlığı ve integral yükseklikleri yapının hekza süstitüe olmadığını ortaya koymaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda 150.93 ppm'deki pik ipso karbonu olan C¹, 142.64 ppm'deki pik C², 109.09 ppm'deki pik C³, 131.23 ppm'deki pik C⁴, 121.42 ppm'deki pik

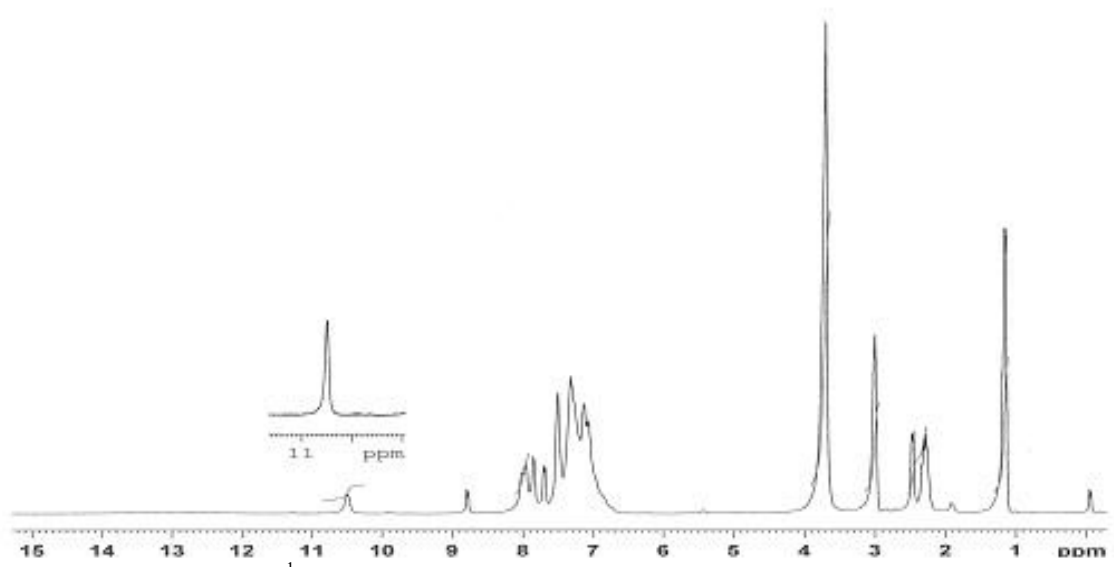
C⁵, 118.51 ppm'deki pik C⁶, 56.58-56.11 ppm'deki pik C^{7-7'}, 158.91 ppm'deki pik azometin karbonu C⁸'e, 163.19 ppm deki pik C⁹'a, 134.82 ppm deki pik C¹⁰'a, 133.51 ppm deki pik C¹¹'e, 125.42 ppm deki pik C¹²'e, 128.72 ppm deki pik C¹³'e aittir. Çözücü olan DMSO çözücüsüne ait pikler 40.00 ppm'de çıkmaktadır.



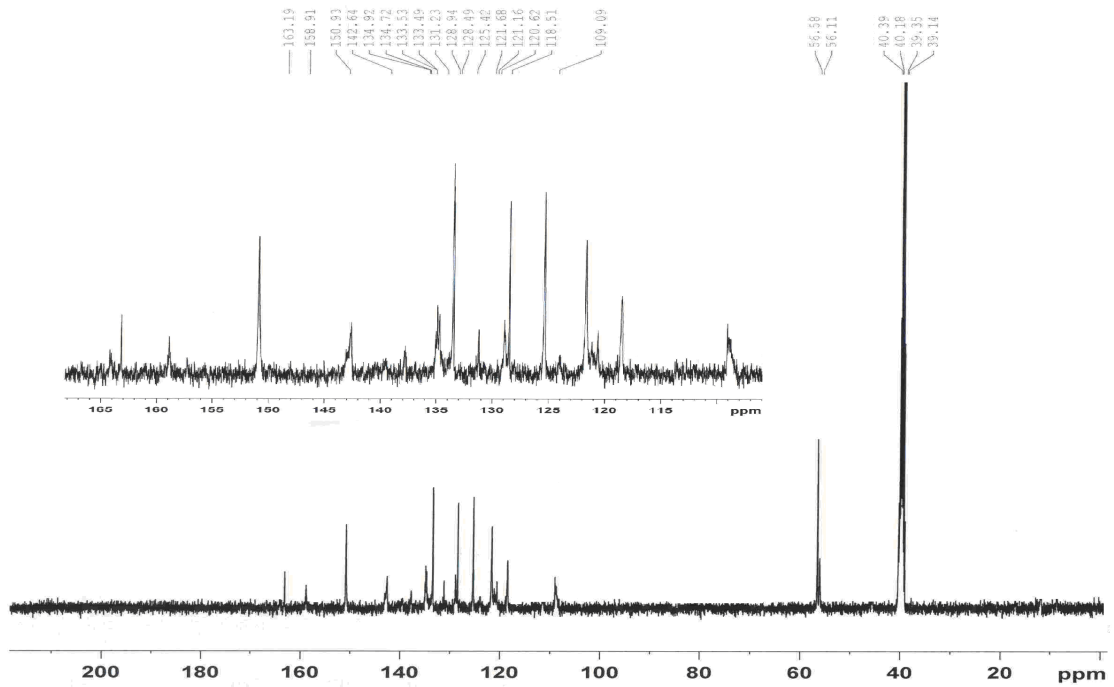
Şekil 4.45. 13 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.46. 13 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.47. 13 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.48. 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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

2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in deneysel bölümde belirtildiği şekilde 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu Hekzakis[(4-formil-2-metoksi)fenoksi]siklotrifosfazen (**2**) bileşiği literatüre benzer şekilde %85 verimle elde edildi [39]. Hekzaklorosiklotrifosfazen'e (**1**) 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit'in bağlanması ile (**2**) fosfor piki yüksek alana kaymıştır (Tablo 5.3). Bu fosfor atomu üzerinde elektron yoğunluğunun arttığı anlamına gelmektedir. Bu da fosfazen halkasına bağlanan süstitüentin elektron çekmesi sonucu P=N bağındaki elektronların P üzerinde yoğunlaşmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır.

3. **2** Bileşiğinden oksim grubu ihtiva eden **3** bileşiği %80 verimle elde edilmiştir. Aldehit grubunun oksime dönüşmesi (**3**) ile oluşan rezonans sonucu fosfor üzerinde elektron yoğunluğu azalmakta ve düşük alana kaymaktadır.

4. **3** Bileşiği benzil klorür, asetil klorür, allil bromür, benzoil klorür, propanoil klorür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, klorasetil klorür, metil iyodür ve tiyofen-2-karbonil klorür ile reaksiyona sokuldu.

5. **3** Bileşiğinin asetil klorür, klorasetil klorür, allil bromür, propanoil klorür, metil iyodür ve 4-metoksibenzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda 6 adet olan oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı hekzasüstitüe bileşikler elde edildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında oksim OH'nın gözlenmemesi, ¹H-NMR'na bakıldığında oksim protonun kaybolması bunun yanında azometin protonunun varlığı, integral yüksekliklerinin uyumlu olması ve ¹³C-NMR'ları da bu sonuçları desteklemesi ile hekza süstitüe bileşikler olduğu tespit edilmiştir.

6. **3** bileşiği ile reaksiyona sokulan alkil ve açıl halojenürler full süstitüe olup olmamaları ³¹P-NMR'nda değişiklik meydana getirmemektedir. Fosfor pikleri tek pik olarak gözlenmektedir. Bunun nedeni etkileşimlerin fosforlara oldukça uzak olmasından kaynaklanmaktadır.

7. **3** Bileşiğinin benzil klorür ile olan reaksiyonu sonucu 3 adet benzil grubu, benzoil klorür ile olan reaksiyonu sonucunda ise 5 adet benzoil grubu, 2-klorobenzoil klorür ile

olan reaksiyonu sonucu 4 adet 2-klorobenzoil grubu, tiyofen-2-karbonil klorür ile olan reaksiyonu sonucu 4 adet tiyofen-2-karbonil grubu yapıya katılarak kısmi sübstitüe ürünler elde edildi. Bu grupların yapıya tam bağlanmadıkları IR de oksim OH'nın gözlenmesi, ^1H -NMR'ında oksim protonlarının varlığı ve aromatik grupların ve yapıya bağlı metoksi karbonunun integral yüksekliklerinin oranlarından anlaşılmaktadır. Ayrıca ^{13}C -NMR verileri de bu sonuçları desteklemektedir. Bağlanan grupların deneysel bölümde belirtildiği gibi bağlandıkları, özellikle ^{31}P -NMR spektrumundan anlaşılmaktadır. Benzil grubunun oksim fosfazene bağlanması her bir fosfor üzerinde tek benzil grubu şeklinde olmasında ^{31}P -NMR'nın etkisi büyüktür aksi halde iki benzil grubu bir fosfora geriye kalan bir tane benzil grubunda diğer fosforlardan birine bağlanmış olsaydı ^{31}P -NMR'ında fosforların kimyasal çevreleri farklı olacağından oksim fosfazenin tek pik gözlenen kısmında şiddetleri çok düşük olan bir ikili bir üçlü pik gözlenirdi, fakat bu durumun gözlenmemesi yapının deneysel kısımda verildiği gibi bağlandığını kanıtlamaktadır.

8. Bileşiklerin karakteristik IR pikleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Oksimlerde OH gerilme titreşimleri 3285 ile 3330 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının bulunduğu bileşiklerde $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimleri 1693 ile 1789 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Halkaya ait $\text{P}=\text{N}$ gerilme titreşimlerinin **1** bileşiğinin reaksiyona girmesiyle düşük enerjiye kaydığı görülmektedir. Sübstitüentlerin bağlanması ile $\text{P}=\text{N}$ bağı zayıflamıştır ve düşük enerjiye kayma olmuştur.

9. Benzil klorür, tiyofen-2-karbonil klorür, benzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür ile olan reaksiyonlar sonucu Sentezlenen bileşiklerin, karakterizasyonu sonucu 6'lı oksim eteri ve esterlerinin olması beklenirken 3, 4 ve 5'li girdiği anlaşılmıştır. Bileşiklerin karbon ve proton NMR ları incelendiğinde bileşiklerin numaralandırılmasında gösterilen 1,2,3,4,5,6,7,8 ve kimyasal kaymalarının hemen hemen aynı olduğu görüldüğünden 1',2',3',4',5',6',7',8' in kimyasal kaymaları tablolarda ve değerlendirmelerde ayrıca belirtilmemiştir.

Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Verim	Hal ve Renk
1	----	Katı-beyaz
2	%85	Katı-beyaz
3	%80	Katı-açık sarı
4	%60	Katı-açık sarı
5	%86	Katı-açık kahve
6	%84	Katı-sarı
7	%73	Katı-beyaz
8	%76	Katı-açık sarı
9	%79	Katı-beyaz
10	%45	Katı-beyaz
11	%80	Katı-koyu kahve
12	%93	Katı-açık sarı
13	%77	Katı-açık sarı

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

Bil. No.	OH	C-H (Ar.)	C-H (Alf.)	C=O	P=N	P-O-C
1	-	-	-	-	1218	-
2	-	3070	2941, 2837	1693	1187, 1148	950
3	3304	3000-3076	2967, 2937	-	1188, 1154	951
4	3290	3060, 3027	2934, 2868	-	1188, 1155	950
5	-	3000, 3071	2937, 3967	1766	1193, 1156	952
6	-	3010, 3079	2968, 2921, 2851	-	1188, 1155	951
7	3285	3010, 3065	2972, 2938, 2603	1746	1189, 1156	950
8	-	3000, 3070	2980, 2941	1764	1190, 1157	950
9	-	3000, 3095	2930- 2845	1789	1190, 1159	950
10	3330	3000,3070	2976, 2938	1757	1190, 1156	950
11	-	3000,3076	2938,2851	1778	1190, 1156	952
12	-	3000, 3080	2960,2936	-	1188, 1155	951
13	3290	3010, 3087	2936- 2850	1736	1186, 1152	952

Tablo 5.3. Sentezlenen Bileşiklerin ^{31}P -NMR Pikleri

Bil. No.	Bileşiğin Formülü	(ppm)	NMR çözücüsü
1	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	21.12	Klorform-d
2	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CHO})_6$	7.82	DMSO-d ₆
3	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NOH})_6$	8.71	Aseton-d ₆
4	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}_7\text{H}_7)_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NOH})_3$	8.96	Aseton-d ₆
5	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)_6$	8.46	DMSO-d ₆
6	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_6$	8.99	Aseton-d ₆
7	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NOH})_1$	8.50	DMSO-d ₆
8	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3)_6$	8.55	DMSO-d ₆
9	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_6$	8.62	DMSO-d ₆
10	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NOH})_2$	8.37	DMSO-d ₆
11	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl})_6$	8.17	DMSO-d ₆
12	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_3)_6$	8.94	Aseton-d ₆
13	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4(\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_6-\text{CH}=\text{NOH})_2$	8.14	DMSO-d ₆

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada 3 adet oksim eteri, 7 adet oksim esteri olmak üzere 10 adet oksim türevi bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin karakterizasyonu IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, elemental analiz yöntemleri kullanılarak yapıların doğru sentezlendiği teyid edilmiştir. Karakterize edilen bu bileşiklerin:

1. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin moleküler floresans özellikleri incelenebilir. Ayrıca bileşiklerin toz halde floresans özellikleri incelenebilir.
2. Oksim-fosfazen ve türevlerinin ne gibi özelliklere ve etkilere sahip olduğu pek incelenmemiştir. Bu açıdan oksim-fosfazen bileşiklerinin kullanıma yönelik özellikleri, biyolojik ve fotokimyasal etkileri incelenerek araştırmalara yeni bir boyut kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Allcock H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*; Academic Press: New York, 1972, Chapters 4, 10, 11, 12
- [2] Shaw R.A., Feakins D., Last W.A., *Chem. & In.*, 1962, 510-511
- [3] Besli S., Davies B.D., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R.A., Çiftci G.Y., Yesilot S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4943-4950
- [4] Besli S., Davies B.D., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R.A., Uslu A., Yesilot S., *Inorganic Chem. Comm*, 2004, 7, 842-846
- [5] Bui Tam T.T., Coles S. J., Davies D. B., Drake A. F., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A. and S. Yesilot, *Chirality*, 2005, 17, 438-443
- [6] Yesilot S., Besli S., Davies B.D., Kılıç A., Shaw R.A., Şahin Ş., Uslu A., *Journal of Chromatography A*, 2006, 1132, 201-205
- [7] Yesilot S., Çoşut B., *Inorg. Chem. Comm.*; 2007, 10, 88-93
- [8] Singh, R.B., Garg, B. S., Singh, R. P. 1979. Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44.
- [9] Migrdichian, V. 1957. *Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds*. Reinhold Pub. Corp., New York.
- [10] K.H. Meyer, W. Lotmar, G.W. Pankow, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 930.
- [11] L.O. Brockway, W.M. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 1551.
- [12] Audrieth, F.; Schirmen F. B; Steinman R; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2377, 1942
- [13] Craig D.P., Paddock N.L., *Nature*, 181, 1052, 1958
- [14] Craig D.P., Paddock N.L., *J. Chem Soc.*, 4118, 1962
- [15] Dewar M.J.S., Lucken E.A.C., Whitehead M.A., *J. Chem. Soc.*, 2423, 1960
- [16] Shaw R.A., Labarre J.F., Faucher J.P., *Z. Naturforsch*, 34B, 667-679, 1975
- [17] Breza M., *Polyhedron*, 19, 389, 2000
- [18] Luana V., A.M. Pendas, A. Costales, *J. Physic. Chem. A*, 105, 5280, 2001
- [19] G.J. Bullen, *J. Chem. Soc. (A)*, 1450-1453, 1971
- [20] Allcock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972

- [21] 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.
- [22] Corbridge D.E.C.; *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, (Elsevier), 333-365, 1974
- [23] Erdener, D., 2006. Süstitüe Halkalı Fosfazenlerin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Çanakkale.
- [24] Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes,Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.
- [25] Öztunar, N., 2006. Tiyosemikarbazonların Oksim Türevlerinin Ve Komplekslerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [26] Bekaroğlu , Ö., 1990, “Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi özel sayısı, 2(1): 41-50.
- [27] Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of novel -10-ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of Nickel(II) Complexes, J. Organometallic Chemistry, 335, 105-108.
- [28] Avram, M. and Mateescu, Gh. D., 1972. Infrared Spectroscopy, Willey- Interscience, New York.
- [29] Pedersen, S. B. and Larsen, E., 1973, *anti- amphi* and *cis-trans* Isomerisms in Some Bis(dioximato) Nickel (II) Complexes, Acta Chem. Scand., 27, 3291.
- [30] Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent(F,G)Acetophylene-1,2-Dione Dioxime, Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 12, 889.
- [31] Gök, Y and Ö. Bekaroğlu, 1981, The Synthesis and Complexes Formation of Stereoisomers of Some New *vic*-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 11, 621.
- [32] Carriedo, G.A., Catuxo, L.F., Alonso, F.J.G., Elipe, P.G., Gonzalez, P.A., Sanchez, G.J., Appl. Polym. Sci. 1996, 59, 1879.
- [33] Fantin,G., Fogagnolo, M., Gleria, M., Medici, A., Minto, F., Pedrini P., Tetrahedron, 1996, 52, 9535.

- [34] Aslan, F., Demirpence, Z., Tatsiz, R., Turkmen, H., Ozturk, A.I., Arslan, M., Z. Anorg. Allg. Chem. 2008, 634. 1140-1144.
- [35] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. Synthesis and characterization of alkyl- and acyl-substituted oxime-phosphazenes. Canadian Journal of Chemistry, 83, 1-7, 2005
- [36] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. "Synthesis of oxime bearing cyclophosphazenes and their reactions with alkyl and acyl halides," Heteroatom Chemistry, 17 (2), 112-117, 2006.
- [37] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. "Synthesis and characterization of benzyl and benzoyl substituted oxime-phosphazenes," Polyhedron, 25, 3526-3532, 2006.
- [38] Pamukçi, O. Çil E. Begeç, S. Arslan, M. "Synthesis and characterization of oxime bearing hexakis(2-formylphenoxy)phosphazene and derivatives," Heteroatom Chemistry, 18 (7): 791-797, 2007.
- [39] Baran, H. Çil, E. AND Arslan, M. Synthesis and Characterization of Cycloamino and Oxime-Linear Phosphazenes, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 52 (12), 1892–1895, 2007.
- [40] Çil, E. Turan, G. Arslan, M. Synthesis and Characterization of Oxime-Phosphazenes Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, Acta Chimica Slovenica, 55, 588-593, 2008.
- [41] Çil, E. Arslan, M. Oxime-Phosphazenes Containing Dioxybiphenyl Groups, Inorganica Chimica Acta, 362 (2009) 1421–1427.
- [42] Tümer, Y. Bati, H. Çaliskan, N. Yüksektepe, Ç. Büyükgüngör, O. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene, Z. Anorg. Allg. Chem. 2008, 634, 597-599

ÖZGEÇMİŞ

Kenan KORAN 1987 yılında Elazığ'da doğdu. İlk öğrenimini Elazığ'da, lise öğrenimini 2004 yılında Mehmet Akif Ersoy lisesinde tamamladı. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2009 yılında lisans programından mezun oldu ve aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ünde yüksek lisans eğitimine başladı.