

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZAKİS(4-AÇİLFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZENLER'İN
OKSİM TÜREVLERİ VE REAKSİYONLARI**

Erol ÇİL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2004

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZAKİS(4-AÇILFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZENLER'İN
OKSİM TÜREVLERİ VE REAKSİYONLARI**

Erol ÇİL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, ~~27.12.2004~~ tarihinde aşağıda belirtilen Jüri Tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile Başarılı / ~~Başarısız~~ Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Üye: Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye: Doç. Dr. Ökkeş YILMAZ

Üye: Yard. Doç. Dr. Salih Beğec

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~07.01.2005~~ tarih ve ~~2005/1-1~~ sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı bana Doktora Tez konusu olarak öneren ve çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN olmak üzere Kimya Bölümünün bütün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Cumhur KIRILMIŞ, Arş. Gör. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ, Arş. Gör. Dr. İbrahim YILMAZ ve Dr. Murat KOCA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar ve kimyasal madde konusunda yardımcı olan Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan kimya bölümü öğrencileri Fatih KAYA, Uğur EKİCİ ve Şeref GAFUROĞLU'na teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin analizleri için yaptıkları yardımlardan dolayı başta İnönü Üniversitesi Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY olmak üzere Arş. Gör. Dr. Nihat ŞİRECİ, Yüksek Lisans öğrencisi Akın MUMCU ve Teknisyen Bülent DURMAZ'a da teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği veren ve sabır gösteren anneme, babama, eşime ve tezin yazım aşamasında dünyaya gelerek bana büyük mutluluk veren oğlum İbrahim Kerem'e sonsuz teşekkür ederim.

Erol ÇİL

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VI
TABLoların LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Fosfazenlerin Tarihçesi	4
2.2 Fosfazenlerin İsimlendirilmesi	5
2.3 Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi	7
2.4 Halkalı Fosfazenlerin Sentezi.....	7
2.4.1 Amonyum Halojenür'ün Halofosforan ile Reaksiyonundan Fosfazen Sentezi.....	7
2.4.2 Lineer Fosfor-Azot Bileşiklerinin Siklikleştirilmesi ile Fosfazen Sentezi.....	8
2.4.3 Azido Fosfinlerin Termal Bozulması ile Fosfazen Sentezi.....	8
2.4.4 Aminoklorofosforanların Dehidrohalojenasyonu ile Fosfazen Sentezi	9
2.4.5 Klorofosfinlerin, Kloramin veya Amonyak-Kloramin Karışımı ile Etkileşmesinden Fosfazen Sentezi	9
2.4.6 Diorganofosforyum Halojenürün Pirolyzi ile Fosfazen Sentezi.....	9
2.4.7 Siklofosfazenin Dehidrohalojenasyonu ile Fosfazen Sentezi	9
2.5 Fosfazenlerin Reaksiyonları	10
2.5.1 Fosfazenlerin Hidrolizi.....	10
2.5.2 Fosfazenlerin Aminolizi	11
2.5.3 Metatez Reaksiyonları	11
2.5.4 Friedel-Crafts Yerdeğiştirme Reaksiyonları.....	11
2.6 Hekzaklorosiklotrifosfazen Bileşiği	12
2.6.1 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişi.....	12
2.6.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları	12
2.6.3 Alkoks, Ariloks, Alkiltiy ve Ariltiy Fosfazenlerin Genel Özellikleri.....	13
2.6.4 Sübstitüsyon Reaksiyonu Üzerine Etki Eden Faktörler	14
2.6.5 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması	19
3. MATERYAL VE METOD	21
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	21

3.2	Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler	21
3.3	Spektroskopik Çalışmalar.....	21
3.4	Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	21
3.5	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	21
3.6	DeneySEL Bölüm	24
3.6.1	Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi.....	24
3.6.2	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Sentezi.....	24
3.6.3	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Asetil Klorür ile Reaksiyonu	24
3.6.4	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu	25
3.6.5	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Etil Bromür ile Reaksiyonu	25
3.6.6	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Alil Bromür ile Reaksiyonu	25
3.6.7	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzil Klorür ile Reaksiyonu	26
3.6.8	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Propanoil Klorür ile Reaksiyonu	26
3.6.9	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzoil Klorür ile Reaksiyonu	27
3.6.10	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metil İyodür ile Reaksiyonu	27
3.6.11	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metakriloil Klorür ile Reaksiyonu	28
3.6.12	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzen Sülfonoil Klorür ile Reaksiyonu	28
3.6.13	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 1-Naftalen Sülfonoil Klorür ile Reaksiyonu	29
3.6.14	Hekzakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen'in (13) Sentezi	29
3.6.15	Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Sentezi.....	29
3.6.16	Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 4-metoksi benzoil Klorür ile Reaksiyonu.....	30

3.6.17	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14)	2-kloro benzoil Klorür ile Reaksiyonu.....	30
3.6.18	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14)	Propanoil Klorür ile Reaksiyonu	31
3.6.19	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14)	Allil Bromür ile Reaksiyonu.....	31
3.6.20	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14)	Benzil Klorür ile Reaksiyonu	31
3.6.21	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14)	Etil Bromür ile Reaksiyonu.....	32
3.6.22	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14)	Akriolil Klorür ile Reaksiyonu	32
3.6.23	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14)	Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu	33
3.6.24	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14)	Asetil Klorür ile Reaksiyonu	33
3.6.25	Hekzakis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14)	Benzoil Klorür ile Reaksiyonu	34
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....		35
4.1	Hekzakis(4-formil fenoksi)siklotrifosfazen'in (2)	Karakterizasyonu	36
4.2	Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3)	Karakterizasyonu.....	39
4.3	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {[asetiloksi]imino}metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (4)	Karakterizasyonu	43
4.4	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {[klorasetil]oksi}imino}metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (5)	Karakterizasyonu	46
4.5	2,2,4,4,6,6-hekza(4- [(etoksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (6)	Karakterizasyonu	49
4.6	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {[alliloksi]imino}metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (7)	Karakterizasyonu	53
4.7	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {[benziloksi]imino}metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (8)	Karakterizasyonu	56

4.8	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {[propanoiloksi]imino}metil} fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (9) Karakterizasyonu	60
4.9	2-(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-2,4,4,6,6-penta(4- {[benzoioksi]imino}metil} fenoksi) 1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (10) Karakterizasyonu	63
4.10	2,2-bis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4- [(metoksiimino)metil]fenoksi) 1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (11) Karakterizasyonu.....	67
4.11	2,2,4,4,6,6-hekza(4-siyanofenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in(12) Karakterizasyonu.....	71
4.12	Hekzakis(4-asetilfenoksi) siklotrifosfazen'in (13) Karakterizasyonu.....	74
4.13	Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) Karakterizasyonu.....	77
4.14	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {(1)-N-[(4-metoksibenzoi)oksi]etanimidoil} fenoksi)-1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (15) Karakterizasyonu	80
4.15	2,2,4,4,6,6-hekza(4- {(1)-N-[(2-klorobenzoi)oksi]etanimidoil} fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (16) Karakterizasyonu	83
4.16	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(propanoiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (17) Karakterizasyonu	87
4.17	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(alliloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (18) Karakterizasyonu	90
4.18	2,4,6-tri(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-N-(benzoioksi)etanimidoil] fenoksi)1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (19) Karakterizasyonu.....	93
4.19	2,2-bis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)-N-etoksietanimidoil] fenoksi)1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (20) Karakterizasyonu.....	96
4.20	2-(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,4,6,6-penta(4-[(1)-N-akrililoksietanimidoil] fenoksi)1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (21) Karakterizasyonu.....	100
4.21	2,4,6-tri(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-N-((klorasetil)oksi) etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (22) Karakterizasyonu.....	104

4.22	2,2,-bis(4-[(1)- <i>N</i> -hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)- <i>N</i> -(asetiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (23) Karakterizasyonu.....	108
4.23	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)- <i>N</i> -(benzoiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (24) Karakterizasyonu.....	112
5.	SONUÇLAR.....	117
	KAYNAKLAR.....	122



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.2. 1 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	36
Şekil 4.3. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.4. 2 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4.5. 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.6. 2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 4.8. 3 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.9. 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.10. 3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	45
Şekil 4.12. 4 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	45
Şekil 4.13. 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	45
Şekil 4.14. 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	46
Şekil 4.15. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	48
Şekil 4.16. 5 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 4.17. 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.18. 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.19. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.20. 6 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.21. 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.22. 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.23. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.24. 7 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.25. 7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.26. 7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.27. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	58
Şekil 4.28. 8 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.29. 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.30. 8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.31. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	62
Şekil 4.32. 9 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	62
Şekil 4.33. 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	63
Şekil 4.34. 9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63

Şekil 4.35. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	66
Şekil 4.36. 10 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 4.37. 10 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 4.38. 10 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	67
Şekil 4.39. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	69
Şekil 4.40. 11 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	70
Şekil 4.41. 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	70
Şekil 4.42. 11 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	70
Şekil 4.43. 12 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	73
Şekil 4.44. 12 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	73
Şekil 4.45. 12 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	73
Şekil 4.46. 12 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	74
Şekil 4.47. 13 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	76
Şekil 4.48. 13 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	76
Şekil 4.49. 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	76
Şekil 4.50. 13 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	77
Şekil 4.51. 14 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	79
Şekil 4.52. 14 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	79
Şekil 4.53. 14 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	79
Şekil 4.54. 14 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.55. 15 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	80
Şekil 4.56. 15 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	82
Şekil 4.57. 15 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	82
Şekil 4.58. 15 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	83
Şekil 4.59. 16 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	85
Şekil 4.60. 16 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	86
Şekil 4.61. 16 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	86
Şekil 4.62. 16 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	86
Şekil 4.63. 17 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	89
Şekil 4.64. 17 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	89
Şekil 4.65. 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	89
Şekil 4.66. 17 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	90
Şekil 4.67. 18 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	92
Şekil 4.68. 18 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	92
Şekil 4.69. 18 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	92
Şekil 4.70. 18 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	93

Şekil 4.71. 19 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	95
Şekil 4.72. 19 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	95
Şekil 4.73. 19 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	96
Şekil 4.74. 19 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	96
Şekil 4.75. 20 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	99
Şekil 4.76. 20 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	99
Şekil 4.77. 20 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	100
Şekil 4.78. 20 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	100
Şekil 4.79. 21 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	103
Şekil 4.80. 21 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	103
Şekil 4.81. 21 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	104
Şekil 4.82. 21 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	104
Şekil 4.83. 22 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	107
Şekil 4.84. 22 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	107
Şekil 4.85. 22 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	108
Şekil 4.86. 22 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	108
Şekil 4.87. 23 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	111
Şekil 4.88. 23 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	111
Şekil 4.89. 23 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	112
Şekil 4.90. 23 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	112
Şekil 4.91. 24 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	115
Şekil 4.92. 24 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	115
Şekil 4.93. 24 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	115
Şekil 4.94. 24 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	116

TABLoların LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. 2 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	37
Tablo 4.2. 3 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	40
Tablo 4.3. 4 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	44
Tablo 4.4. 5 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	47
Tablo 4.5. 6 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	50
Tablo 4.6. 7 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	54
Tablo 4.7. 8 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	57
Tablo 4.8. 9 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	61
Tablo 4.9. 10 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	64
Tablo 4.10. 11 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	68
Tablo 4.11. 12 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	72
Tablo 4.12. 13 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	75
Tablo 4.13. 14 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	78
Tablo 4.14. 15 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	81
Tablo 4.15. 16 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	84
Tablo 4.16. 17 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	88
Tablo 4.17. 18 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	91
Tablo 4.18. 19 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	94
Tablo 4.19. 20 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	98
Tablo 4.20. 21 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	102
Tablo 4.21. 22 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	106
Tablo 4.22. 23 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	110
Tablo 4.23. 24 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	114
Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	119
Tablo 5.2. Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri.....	120
Tablo 5.3. Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1}).....	121

ÖZET

Doktora Tezi

HEKZAKİS(4-AÇİLFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZENLER'İN OKSİM TÜREVLERİ VE REAKSİYONLARI

Erol ÇİL

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2004, sayfa: 125

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen(1), 4-hidroksi benzaldehit ve 4-hidroksi asetofenon ile reaksiyona sokularak sırasıyla heksakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2) ve heksakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen (13) elde edildi. Heksaklorosiklotrifosfazen bileşiği hava ve neme karşı hassas olduğu için bu reaksiyonlar havasız ortamda ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. Elde edilen 2 ve 13 bileşikleri hidroksilaminhidroklorür ile piridinde etkileştirilerek yeni birer oksim olan Heksakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi) siklotrifosfazen (3) ve heksakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil] fenoksi)siklotrifosfazen (14) sentezlendi.

3 Bileşiği asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür, propil klorür, propanoil klorür, benzensülfonoil klorür, naftelensülfonoil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan, dietilbrommalonat ve metakriloil klorür ile reaksiyona sokuldu.

3 Bileşiğinin asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür ve propanoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikteki 6 adet oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı heksasüstitüe bileşikler elde edildi. Metil iyodür ile olan reaksiyonu sonucu 4 adet metil grubu, benzoil klorür ile olan reaksiyonu sonucunda ise 5 adet benzoil grubu yapıya katılarak sırasıyla tetra ve pentasüstitüe ürünler elde edildi. Benzensülfonoil klorür, naftelen sülfonoil klorür ve metakriloil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda ise oksim gruplarının nitril grupları haline dönüştüğü tespit edildi.

3 Bileşiminin propil klorür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan ve dietilbrommalonoat ile olan reaksiyonları sonucu saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilememiştir.

14 Bileşiği asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür, propil klorür, propanoil klorür, benzensülfonoil klorür, naftalensülfonoil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan, dietilbrommalonoat ve akriloil klorür ile reaksiyona sokuldu.

14 Bileşiminin 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, propanoil klorür, allil bromür ve benzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikteki 6 adet oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı hekzasüstitüe bileşikler elde edildi. Benzil klorür ve klorasetil klorür ile reaksiyonları sonucu 3 adet benzil ve klorasetil, etil bromür ve asetil klorür ile reaksiyonu sonucu 4 adet etil ve asetil, akriloil klorür ile reaksiyonu sonucu, 5 adet akriloil grubunun yapıya bağlandığı tespit edildi.

14 Bileşiminin propil klorür, benzensülfonoil klorür, naftalensülfonoil klorür, metil iyodür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan ve dietilbrommalonoat ile olan reaksiyonları sonucu saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilememiştir.

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

ANAHTAR KELİMELER: Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfazen, siklofosfazen, oksim, oksim türevleri.

ABSTRACT

Ph.D Thesis

OXIME DERIVATIVES AND REACTIONS OF HEXAKIS(4-ACYLPHENOXY) CYCLOTRIPHOSPHAZENES

Erol ÇİL

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
2004, Page: 125

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene (1) was reacted with 4-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxyacetophenone. From these reactions, hexakis(4-formylphenoxy)cyclotriphosphazene (2) and hexakis(4-acetylphenoxy)cyclotriphosphazene (13) were obtained. Since hexachlorocyclotriphosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out without air and moisture in argon atmosphere. Compounds 3 and 14 were synthesized from the reactions of 2 and 13 with hydroxylaminehydrochloride in pyridine, respectively.

Compound 3 was reacted with acetyl chloride, chloroacetyl chloride, ethyl bromide, allyl bromide, benzyl chloride, propyl chloride, propanoyl chloride, benzenesulfonyl chloride, naphthalenesulfonyl chloride, benzoyl chloride, methyl iodide, 4-methoxybenzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, 2-chlorobenzyl chloride, 4-chlorobenzyl chloride, monochloroacetone, 1,4-dichlorobutane, diethylbromomalonate and methacryloyl chloride.

Hexasubstituted compounds were obtained from the reactions of 3 with acetyl chloride, chloroacetyl chloride, ethyl bromide, allyl bromide, benzyl chloride and chloride via all of the oxime protons replacement with alkyl or aryl groups. However, tetrasubstituted and pentasubstituted products formed from the reactions of 3 with methyl iodide and benzoyl chloride, respectively.

It was observed that the oxime groups on 3 rearranged to nitrile in the reactions of 3 with benzenesulfonyl chloride, naphthalenesulfonyl chloride and methacryloyl chloride.

Pure and defined products were not obtained from the reaction of 3 with propyl chloride, 4-methoxybenzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, 2-chlorobenzyl chloride, 4-chlorobenzyl chloride, monochloroacetone, 1,4-dichlorobutane and diethylbromomalonate.

Compound **14** was reacted with acetyl chloride, chloroacetyl chloride, ethyl bromide, allyl bromide, benzyl chloride, propyl chloride, propanoyl chloride, benzenesulfonyl chloride, naphthalenesulfonyl chloride, benzoyl chloride, methyl iodide, 4-methoxybenzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, 2-chlorobenzyl chloride, 4-chlorobenzyl chloride, monochloroacetone, 1,4-dichlorobutane, diethylbromomalonnoate and acriloyl chloride.

Hexasubstituted compounds were obtained from the reactions of **14** with 4-methoxybenzoyl chloride, 2-chlorobenzoyl chloride, propanoyl chloride, allyl bromide and benzoyl chloride via all of the oxime protons replacement with alkyl or aryl groups. However, trisubstituted products formed from the reactions of **14** with benzyl chloride and chloroacetyl chloride, tetrasubstituted compounds from ethyl bromide and acetyl chloride, and pentasubstituted compound from acriloyl chloride.

Pure and defined products were not obtained from the reaction of **14** with propyl chloride, benzenesulfonyl chloride, naphthalenesulfonyl chloride, methyl iodide, 2-chlorobenzyl chloride, 4-chlorobenzyl chloride, monochloroacetone, 1,4-dichlorobutane and diethylbromomalonnoate.

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

KEYWORDS: Hexachlorocyclotriphosphazene, phosphazene, cyclophosphazene, oxime, oxime derivatives.

1. GİRİŞ

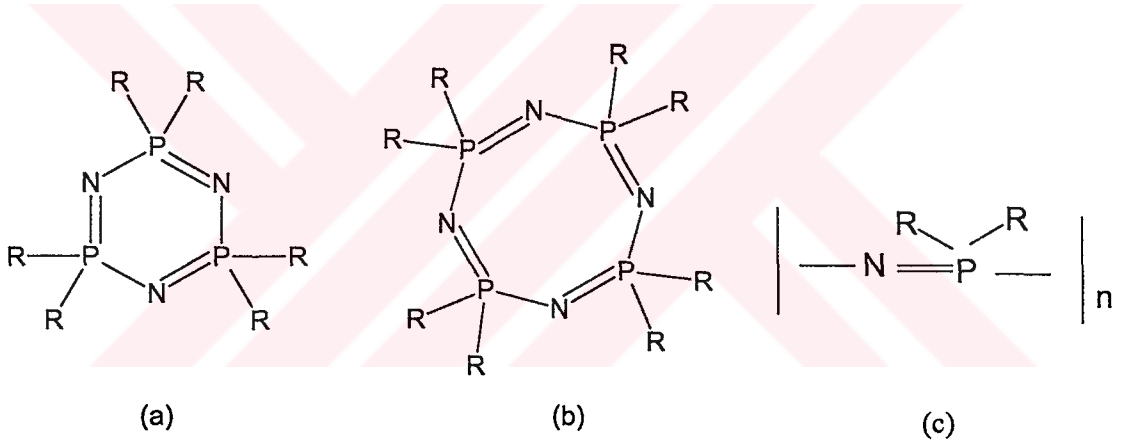
Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman H_2N-PH_4 fosfazan, çift olduğu zaman fosfazen $HN=PH_3$, üç olduğu durumda fosfazin $N\equiv PH_2$ şeklindedir. Bunlardan fosfazenler de üç grupta incelenebilir;

Monofosfazenler

Siklofosfazenler

Polifosfazenler

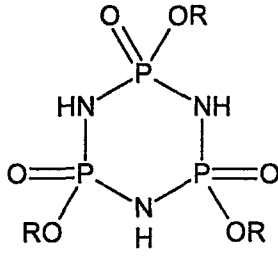
Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir [1-4]. Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane sübstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Azot üzerinde sübstitüent bulunmamaktadır. Bu tür P-N yapısı daha büyük molekülü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar halkalı (a), halkalı (b) ve polimer (c) şeklindedir.



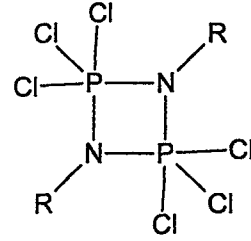
Sübstitüent olan R'ler, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir.

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

Daha doygun bağ yapısına sahip olan bir başka bileşik grubu da fosfazanlardır. Bilinen bazı fosfazan tiplerine ait formüller aşağıda verilmiştir.

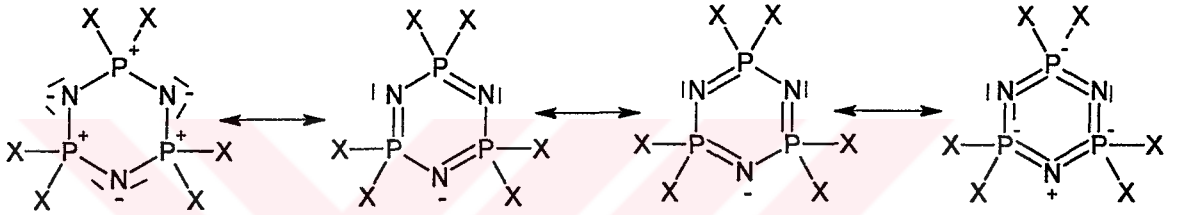


siklotrifosfazan



siklik dimerik fosfazan

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının detaylı olarak incelenmesi hala güncelliğini koruyan aktif bir araştırma konusudur. Tartışmaya söz konusu olan konuların genel bir değerlendirmesini yapabilmek için açıklayıcı ve basit bir başlangıç noktası esas alınmalıdır. Bu da valans elektronlarıyla rezonans yapılarının yazılmasıdır.



π (π) bağları azot atomlarına doğru kuvvetlice polarize olurlar. Sonuçta fosfor atomlarındaki π -elektron yoğunluğu yok olur veya azalır. Rezonans yapıları yukarıda görüldüğü gibidir. Azotlar π -elektronlarından birer tanesini fosforlara verirler. Burada fosfor alıcı, azot ise verici gibidir. Bu model fosfazen türevlerinin genel yapılarının basitleştirilmesine yardımcı olur. Trimerlerin her süstitüsüyonu $N_3P_3X_6$, genel olarak fosfor atomlarında yaklaşık düzgün dört yüzlü olacak şekilde fakat düzlemsel yapıda gerçekleşir. Fosfazenlerin yapısında fosfor-azot çift bağlarının hepsi eşit (158 pm) ve tek bağdan (177 pm) yaklaşık 20 pm daha kısadır. Genelde halkadaki bağların uzunluğu, süstitüentin elektronegatifliğinin artışına bağlı olarak kısalır. Karışık süstitüentli fosfazen türevlerinde bağ uzunluğu değişimleri ve düzlemsellikten sapma gözlenir. Y'nin elektron verme özelliğinin (δ veya π elektronu) X'den daha büyük olduğu 2,2- $N_3P_3X_4Y_2$ bileşiğinde PY_2 merkezine komşu olan P - N bağı daha uzun, Y_2PNPX_2 grubunda bulunan diğer bağlar $N_3P_3X_6$ 'de bulunanlarla esas itibariyle eşdeğer olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü $X = F$ ve $Y = C_6H_5$ 'nin bulunduğu bir örnekle açıklanabilir. Bu durumda sırasıyla P-N bağ uzunlukları 161.7, 153.9 ve 155.5 pm'dir.

Bu olay basitçe şu şekilde açıklanabilir; $\equiv PY_2$ merkezi azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti yoğunluğu açısından, $\equiv PX_2$ merkezinden daha az etkindir. Böylece Y_2PNPX_2

grubunda gözlenen bağ uzunluğu değişimleri ortaya çıkar. Hem düzlemsel ($N_4P_4F_8$) hem de düzlemsel olmayan ($N_4P_4Cl_8$) gibi süstitüe tetramerik halkaların yapıları daha karmaşıktır.

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

Fosfazen ve halka dışı halkalar arasında azot atomlarının kullanıldığı türevlerin bulunması, halka içi konjugasyon ihtimalini desteklemektedir. Fosfazen, halka dışı azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti açısından trimetilsilil grubunun olduğundan daha etkindir. Eğer pirazol veya imidazol türevleri gibi delokalize sistemlerin olduğu halka dışı azot atomu olduğu zaman fosfazene ortaklanmamış elektron delokalizasyonu gerçekleşmez. Üç üyeli halka olması dolayısı ile halka dışı lokalizenin olduğu aziridin türevlerinde azot atomu düzlem üçgenden ziyade piramidal yapıda olduğu kabul edilir.

Konjugasyonun doğrultusundan dolayı ortaklanmamış elektron çifti P'dan uzaklaşır. Bu durumlarda halka dışı P-N bağ uzunluğu sınırlamanın olmadığı durumlardakinden önemli ölçüde daha uzundur. Bu gözlemler, düzlem üçgen yapıli aminlerde ortaklanmamış elektron delokalizasyonu için ilave delillerdir. Halka dışı ortaklanmamış elektron delokalizasyonu karbanionik fosfazenler için önemli olduğu ortaya konmuştur. İki koordineli halka dışı oksijen atomlu türevlerinde, oksijenin elektronegatifliğinin büyük olması dolayısı ile halka dışı elektron delokalizasyonu engellenmektedir. (Viniloksi)siklofosfazenlerdeki vinil grubunun oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunu alma kabiliyeti fosfazen halkasındaki diğer süstitüentlere önemli ölçüde bağlıdır. Halka dışındaki aril gruplarındaki π elektronlarının delokalizasyonu konusu tam olarak açık değildir. NMR çalışmaları fosfor-aril monomerik etkileşiminin önemli olduğunu göstermiştir. Halka dışı vinil gruplarının fosfazen halkasında π elektronlarının delokalizasyonuna herhangi bir önemli etkisi tespit edilememiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Fosfazenlerin Tarihçesi

Sentez edilen ilk fosfazen bileşikler, amonyak (NH_3) ile fosfor pentaklorürün (PCl_5) reaksiyonundan oluşan, $(\text{NPCl}_2)_n$, klorofosfazenlerdir. Bu reaksiyon ilk olarak 1834' de Fose, Wöhler ve Liebig tarafından çalışılmıştır.

1864'te Gerhardt ve Laurent molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu tespit etmişlerdir [5]. Fosfazen kimyasındaki önemli gelişmeler 19. yüzyılın başlarında görülmüştür. Bu yıllarda Gladstone, Besson, Rossot ve Couldridge tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle Stokes, fosfazenlerin yer değiştirme, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları üzerinde çalışmıştır. 1924'te Schene ve Romer fosfor pentaklorür ve amonyum klorürden klorofosfazenleri sentezlediler.

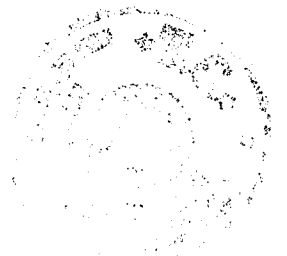
Bu reaksiyonun mekanizması 1960'lı yıllara kadar araştırılmamıştır. Benzer şekilde fakat farklı bir metotla florofosfazenler, $(\text{NPF}_2)_n$, 1956'da hazırlanmıştır. Bromofosfazenlerin ilk sentezi de bu yıllarda gerçekleştirilmiştir. 1950'li yılların ortasından sonra halo-fosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları üzerindeki çalışmalarda da hızlı bir artış olmuştur.

Aminoliz, alkoliz, fenoliz, metatez, yerdeğiştirme, hidroliz, Friedel–Crafts reaksiyonları, kompleks oluşum reaksiyonları ve polimerizasyon reaksiyonları değişik araştırma grupları tarafından çalışılmaktadır [6-17]. İlk olarak bir fosfazenin x-ışınıyla yapısının aydınlatılması Meyer, Lotmer ve Pankow tarafından 1936'da gerçekleştirilmiştir. Onlar yüksek molekül ağırlıklı $(\text{NPCl}_2)_n$ polimerinin zincir uzunluğunu ölçmüşler ve bu değerden zincir açıları ve P-N bağının uzunluğunu hesaplamışlardır.

1939'dan sonra Ketelaar ve de Vries, kloro-süstitüe tetramer'in, $(\text{NPCl}_2)_4$, x- ışınıyla yapısını aydınlatmış ve bu çalışma ile bağ uzunlukları ve bağ açıları tam olarak bulmuşlardır. Trimerin yapısı Brockway ve Bright tarafından 1943'te elektron difraksiyon metodu kullanılarak incelenmiştir. Fakat 1958'de Wilson ve Carroll tarafından x-ışınları ile inceleninceye kadar yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu sahada x-ışını metodunun kullanımı, çalışmaları hızlandırmıştır. Fosfazenlerin yapısının aydınlatılmasında kullanılan diğer teknikler IR, Raman, UV, NMR, ESR, Termal analiz ve Kütle spektroskopisi sayılabilir.

Fosfazenlerdeki bağlanmaya ilişkin ilk önemli çalışmalar 1958 ve 1961 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde bağlanma özellikleri ve yapılarının aydınlatılması son derece kolaylaşmıştır. Asiklik ve siklik fosfazenler genelde şu formüllerle gösterilirler.

- a) $(\text{R}) \text{HN}=\text{PX}_3$
- b) $\text{X}_2\text{P}(\text{Y})-\text{N}=\text{PX}_3$ (R; Alkil, X; halojen, amino, Y; O,S,..v.b)
- c) $(\text{NPX}_2)_n$ (X; F, Cl, Br,, n; 3-8)



Bu yapılarda $-N=PX_2-$ grubunun tekrarlanması ile küçük molektüllü bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşik elde edilebilir. Düz zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler.

2.2 Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

Genelde birçok heterosiklik veya düz zincirli inorganik bileşiklerde olduğu gibi fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmasında da karışıklıklar mevcuttur. Son yıllarda fosfor-azot bileşikleri için 3 temel isimlendirme sistemi geliştirilmiştir.

Bunlar:

I-) Fosfazen

II-) Fosfonitrilik

II-)Hidroazofosforin şeklindedir.

Ayrıca düşük molekül ağırlıklı lineer molektüller “fosfonimin” veya “fosfazo” şeklinde de isimlendirilmektedir. Fosfazen şeklindeki adlandırma sistemi sistematik kullanım kolaylığından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanında, daha kısa isimlendirme metotları da vardır. Halkalı türevler ve yüksek polimerler için de fosfazen şeklindeki adlandırma, uygulanabilecek en önemli isimlendirme sistemidir. Fosfor-azot kimyasında bulunan geniş polimerik serilerin değişik üyelerine uygulanabilme avantajları da vardır. Sistem, organosilisyum kimyasında ve yapısal benzerlik olan diğer bileşik gruplarına ait isimlendirme sistemi ile de benzerlikler taşımaktadır.

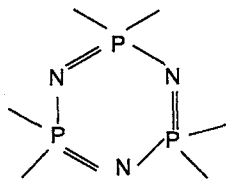
Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır.

$H_2N - PH_4$ (Fosfazan)

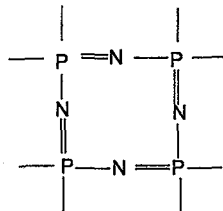
$HN = PH_3$ (Fosfazen)

$N \equiv PH_2$ (Fosfazin) şeklinde adlandırılırlar.

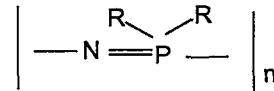
Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi örnekler getirilir. Eğer halkalı bir sistem ise ayrıca siklo öneki de getirilir



Siklotrifosfazen



siklotetrafosfazen

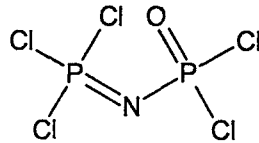


polifosfazen

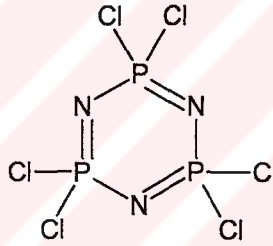
Yapıda sübsitüentlerin olması durumunda ilk olarak sübsitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra $-N=P-$ grubunun sayısını vermek üzere, di, tri, tetra, gibi öneki

söylendikten sonra fosfazen terimi eklenir. Halkalılarda ise sübsitüentlerin isminden sonra siklo-öneki getirilir.

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



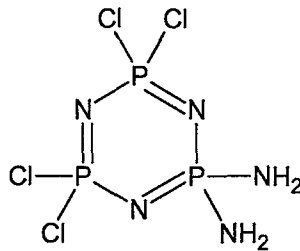
1,1-diklorofosfinil-2,2,2,-triklorofosfazen



2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen

(2,2,4,4,6,6-hekzakloro-1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien)

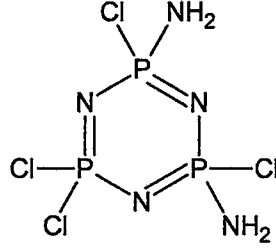
Aynı tür sübstitüent aynı fosfor üzerinde ise geminal, farklı fosfor üzerinde ise non-geminal bileşiktir.



diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen(geminal)

(2,2-diamino,4,4,6,6-tetrakloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien)





diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen(non-geminal)
(2,4-diamino,2,4,6,6-tetrakloro-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien)

2.3 Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi

Fosfazenler yanmayı engelleyici özellik taşımaktadırlar. Bu nedenle plastik, tekstil, kauçuk ve sentetik madde sanayinde yanmayı engelleyici materyal olarak kullanılmaktadırlar[18]. Biomedikal uygulamalarda da kullanılmalarına yönelik çalışmalar mevcuttur[19]. Suda çözünebilen bazı fosfazen polimerlerinin antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları da yapılan bir çalışmayla ortaya konmuştur[20]. Aziridin süstitüe siklofosfazen türevlerinin güçlü bir antitümör etkiye sahip oldukları ve AIDS'e bağlı limphoma'ya karşı koruyucu özellik gösterdikleri tespit edilmiştir[21]. Bazı fosfazen komplekslerinin de antitümör etki gösterdikleri tespit edilmiştir[22]. Bakteri ve maya hücreleri üzerine etki ettiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur[23-25].

2.4 Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

P-N bileşikleri doğrudan sentez yoluyla veya uygun şartlarda süstitüsyon reaksiyonları ile hazırlanabilirler. Burada direkt hazırlama teknikleri verilecektir.

2.4.1 Amonyum Halojenür'ün Halofosforan ile Reaksiyonundan Fosfazen Sentezi

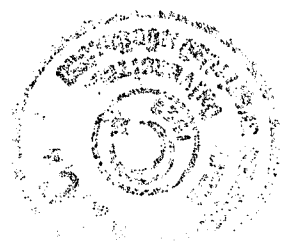
Halofosforanlar amonyum klorür ile siklofosfazenleri verirler. Genel reaksiyon şu şekilde gösterilebilir[26].



R: kloro, bromo veya bir organik grup olabilir. X: kloro veya bromo olabilir.

Reaksiyon tetrakloreten veya klorbenzen gibi halojenli bir çözücüde kaynatılarak gerçekleştirilir. Siklik trimer veya tetramer daha fazla miktarda oluşurken, siklik pentamer ve hekzamerler daha küçük miktarda oluşurlar. Bu sırada lineer maddeler de oluşabilir.

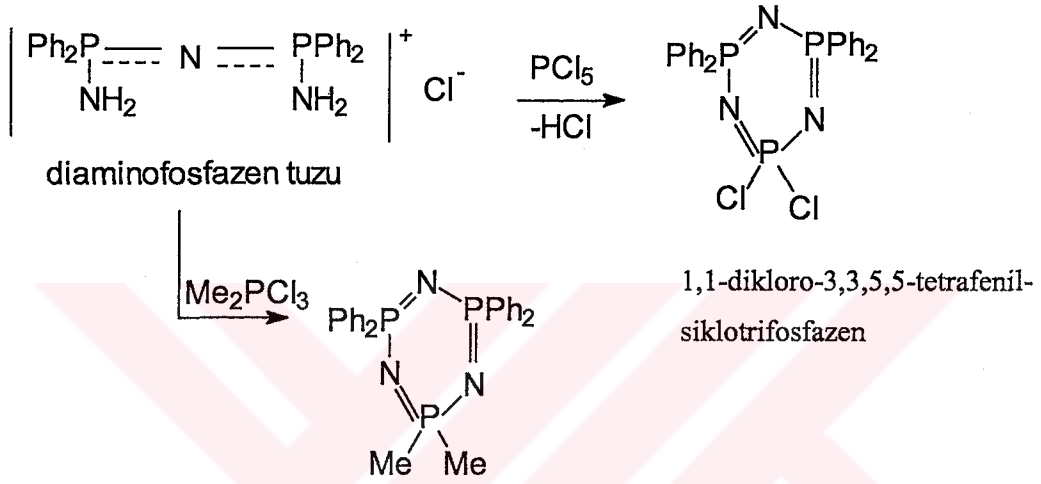
Çok yaygın olarak kullanılan bir reaksiyon fosforpentaklorür ile amonyum klorür arasında meydana gelen reaksiyondur. Reaksiyon şöyle gösterilebilir.



Bu reaksiyon fosfazen kimyasında oldukça önemlidir. Çünkü siklo ve polifosfazenlerin ticari olarak üretiminin temelini oluşturur.

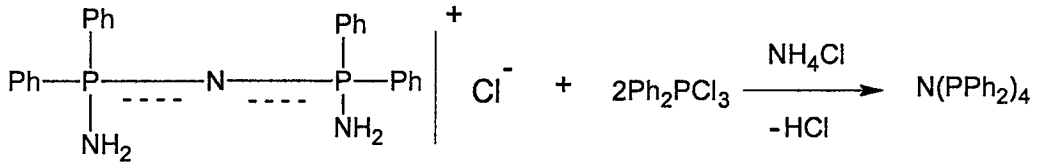
2.4.2 Lineer Fosfor-Azot Bileşiklerinin Siklikleştirilmesi ile Fosfazen Sentezi

Terminal amino grubuna sahip bir lineer fosfazen bir halofosforan ile reaksiyona sokulursa siklofosfazen elde edilir[27]. Bu tip sentez ile ilgili çok sayıda örnek vermek mümkündür. Bunlardan bir tanesi aşağıda verilmiştir.



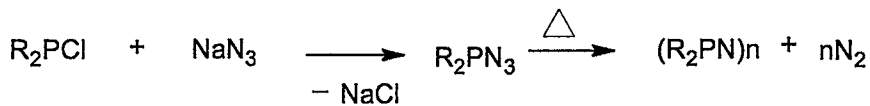
Yukarıdaki reaksiyon için gerekli olan diaminofosfazen tuzu difeniltriklorofosforanın amonyak ile kloroformdaki reaksiyonundan elde edilebilir.

Diaminofosfazen tuzu Ph_2PCl_3 (difeniltriklorofosforan) veya PhPCl_4 (feniltetraklorofosforan) ile reaksiyona sokulursa siklotetrafosfazan elde edilir.



2.4.3 Azido Fosfinlerin Termal Bozulması ile Fosfazen Sentezi

Bu tip bir reaksiyonda halofosfin ile metal azit arasında bir metatetik yerdeğiştirme reaksiyonu meydana gelir. Bunu, oluşan amidofosfinin dikkatli bir şekilde bozundurulması takip eder. Reaksiyon şu şekilde gösterilebilir.

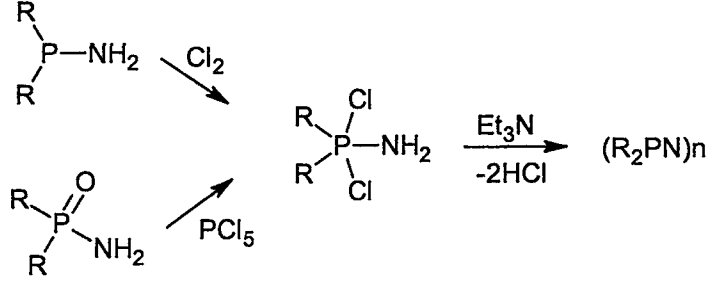


Bu reaksiyon değişik siklo ve polifosfazenlerin elde edilmesinde kullanılır.



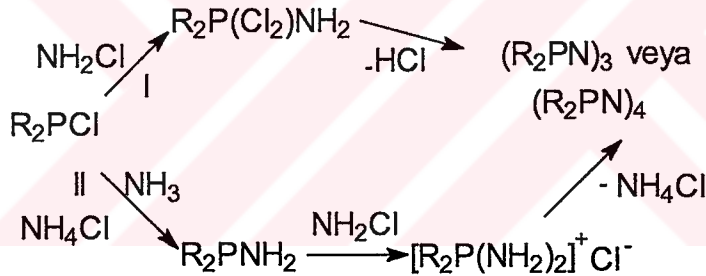
2.4.4 Aminoklorofosforanların Dehidrohalojenasyonu ile Fosfazen Sentezi

Aminodiklorofosforanlar $[R_2P(Cl)_2NH_2]$, tersiyer bir amin beraberliğinde dehidrohalojenasyona uğratılırsa siklo veya polifosfazen elde edilir[28]. Bu reaksiyon için gerekli olan aminodiklorofosfazanlar aminofosfinlerin oksidatif klorlanmasıyla veya fosfinik amitlerin klorlanması ile elde edilirler.



2.4.5 Klorofosfinlerin, Kloramin veya Amonyak-Kloramin Karışımı ile Etkileşmesinden Fosfazen Sentezi

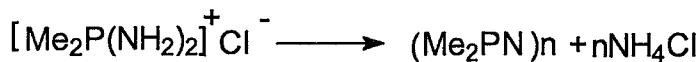
Genel reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir. Burada ürünü iki ayrı yoldan elde etmek mümkündür[29, 30].



İkinci yolda kullanılan kloramin-amonyak karışımı, gaz fazında klorun fazla miktardaki NH_3 ile reaksiyonundan elde edilebilir. Bu gaz karışımı, difenil klorofosfinin tetrakloroetandaki çözeltisinden geçirilirse $(NPPH_2)_3$ ve 4 elde edilir.

2.4.6 Diorganofosfonyum Halojenürün Pirolizisi ile Fosfazen Sentezi

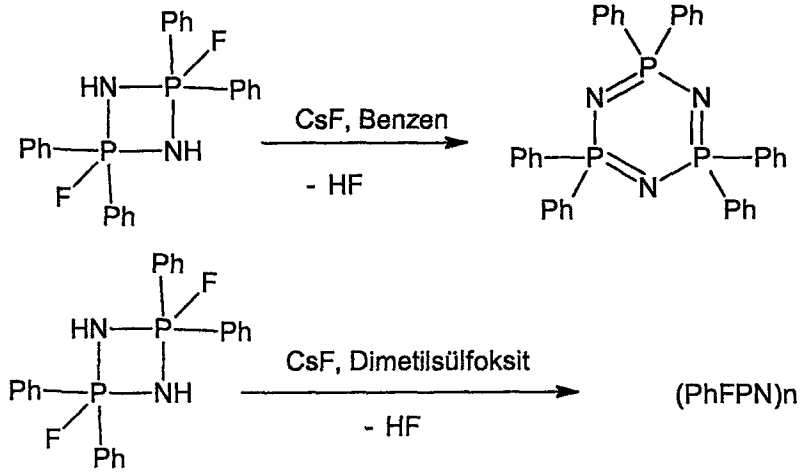
Dimetildiaminofosfonyum klorürün $200^\circ C$ de pirolizi ile molekül ağırlığı yaklaşık 120 tekrarlanan birime karşılık gelecek şekilde poli (dimetilfosfazen) elde edilir.



2.4.7 Siklofosfazenin Dehidrohalojenasyonu ile Fosfazen Sentezi

Siklodifosfazanlar, dehidrohalojenasyona uğrarlarsa siklotri veya daha yüksek siklofosfazenler elde edilir.





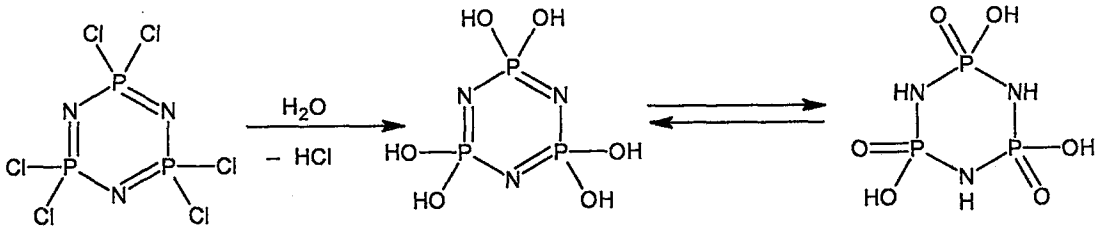
Bu reaksiyonun polimerleşme derecesi ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur.

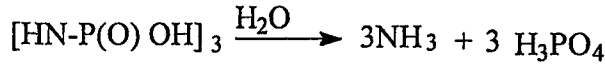
2.5 Fosfazenlerin Reaksiyonları

2.5.1 Fosfazenlerin Hidrolizi

Siklo ve polifosfazenler hidrolize karşı nispeten kararlıdır. Fakat siklofosfazen iskeletinde hidrolitik etkileşme sırasında umumiyetle kırılma (bozulmalar) olur. Halofosfazenler, $(\text{N}=\text{PF}_2)_n$, $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ ve $(\text{N}=\text{PBr}_2)_n$, su molekülleri tarafından hidroliz olurlar. Fakat benzer fosfor halojenürlerin hidrolizinden daha ağır yürürler.

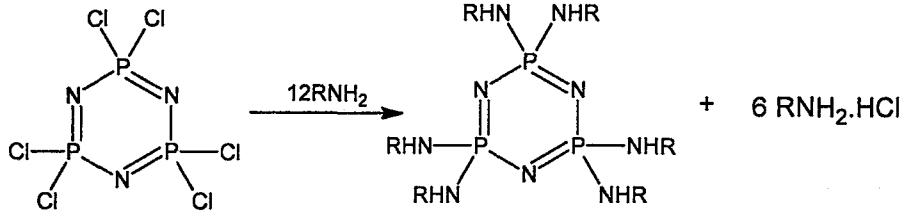
Bir fosfazenin hidrolize karşı davranışı fosfazendeki yan grupların sulu ortamda davranışlarına bağlıdır. Eğer bu gruplar sulu ortamda kararlı ise o fosfazen hidrolize karşı kararlıdır. Bir siklo veya polifosfazen hidroliz olduğu zaman ara ürün olarak bir fosfazan oluşur ve bu fosfazan yapısı da bozularak fosforik asit ve amonyağa dönüşür. Örneğin heksaklorosiklofosfazenin hidrolizi asidik, bazik veya nötral ortamda gerçekleşir. Başlangıç basamağında P-Cl bağı hidroliz olur ve heksahidroksisiklotrifosfazen oluşur. Bu üründen bir protonun ayrılması ile de hidroksioksofosfazan meydana gelir. Fosfazanın hidrolizi sonucu da fosforik asit ve amonyak oluşur.



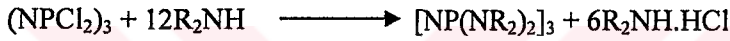


2.5.2 Fosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazen veya halofosfazanlar, primer veya sekonder aminlerle hidrojen halojenür çıkışı ile reaksiyon verirler ve amino süstitüe fosfazen veya fosfazan meydana gelir. Böylece amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazenler (trimer) ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girerler.



Dimetilamin ve piperidin de benzer şekilde

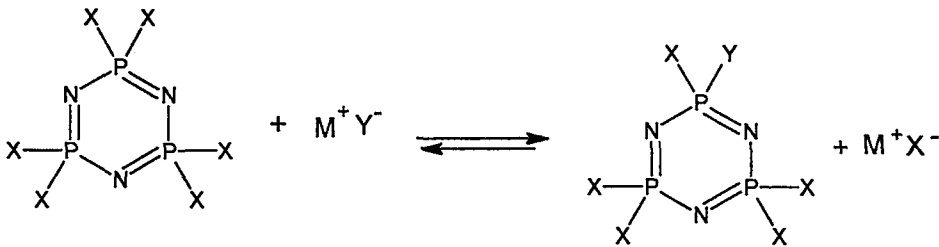


Reaksiyonu gereği uygun amino fosfazenleri oluşturmak üzere halojenlerle yer değiştirir.

Uygun bir çözeltide gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda aminin fazlası oluşan HCl'yi tutmak için kullanılır.

2.5.3 Metatez Reaksiyonları

Metatez yerdeğiştirme reaksiyonları iki veya daha fazla madde arasında ligandların yerdeğişimini kapsar. Fosfazen kimyasında ise fosfor üzerindeki halojenin bir tuzdaki (-) yüklü iyonla yer değiştirmesi şeklinde veya organik bir anyonun fosfordaki organik bir ligand ile yer değiştirmesi şeklinde olabilir. Her iki reaksiyon da aşağıdaki gibi gösterilebilir.

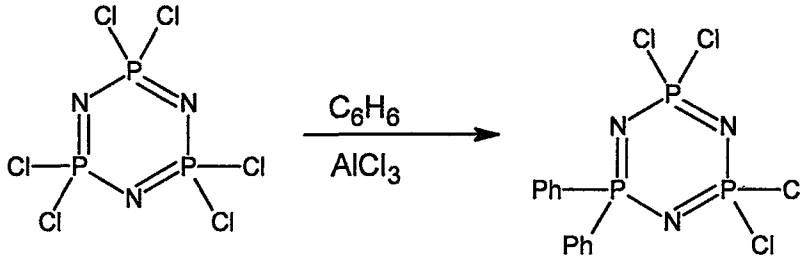


Burada X, organik veya inorganik bir grup olabilir.

2.5.4 Friedel-Crafts Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Benzen ile heksaklorosiklotrifosfazen arasındaki reaksiyon sonucu 1,1 – difenil – 3,3,5,5 – tetraklorosiklotrifosfazen'in olduğu ilk olarak 1942 yılında Bade ve Bach tarafından

açıklanmıştır. Elde edilen ürün geminal yapıdadır. Bu bileşiğin hidrolizi ile difenil fosfinik asit ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$) elde edilmiştir.



Shaw ve arkadaşları ikiden fazla fenil grubunun halkaya bağlanmasının çok zor gerçekleştiğini göstermişlerdir[31].

2.6 Hekzaklorosiklotrifosfazen Bileşiği

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

2.6.1 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişi

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

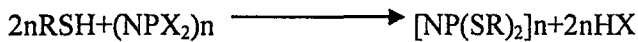
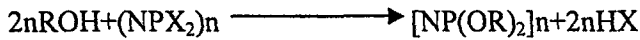


Reaksiyon klorobenzen veya tetrakloreten gibi halojenli bir çözücüde gerçekleştirilir.

2.6.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen daha önceki kısımlarda belirtilen reaksiyonları vermektedir. Burada alkollerle reaksiyonlarından kapsamlı olarak bahsedilecektir. Alkoller ile olan reaksiyonu ariloksi grupları ve tiyoller ile olan reaksiyonlarla benzerlik gösterdiği için, bu üç reaksiyon birlikte incelenmiştir.

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



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



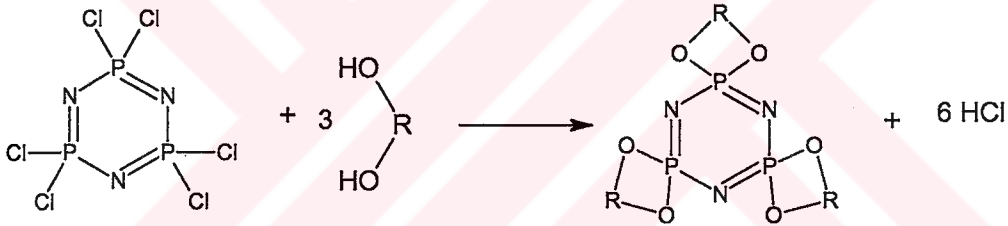
Serbest alkol, fenol veya tiyol kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri ortamdan uzaklaştırmak için trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz reaksiyon ortamına ilave edilir.

Burada X; flor, klor veya brom olabilir. Halofosfazenlerin polimerizasyon derecesini gösteren n sayısı için herhangi bir limit yoktur.

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

Değişik alkoksi, ariloksi, alkiltiyo ve ariltiyo fosfazenler sentezlenmiştir. Örneğin fosfazen ünitesine şu alkoksi grupları bağlanmıştır; $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{PHCH}_2\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{O}-$ [32,33].

Yine süstitüent olarak $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$, $m\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-CF}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$, o , m ve $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O}-$ ve $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{O}-$ kullanılmıştır [34]. Aşağıda verilen reaksiyonda bir fosfor atomuna iki oksijen bağlanmaktadır. Tiyoller de benzer reaksiyonu vermektedir.



Klasik uygulamada ilk önce alkol'ün metalik sodyum ile veya sodyum hidrür ile alkolatı oluşturulmakta daha sonra bu alkolat fosfazen ile etkileştirilmektedir. Bu yöntem ile özellikle de metalik sodyum ile alkolat alınırken bir çok yan ürün oluşmakta, dolayısıyla verim de düşük çıkmaktadır. Bunun yerine özellikle de fenol türevleri ile reaksiyonlarda direkt potasyum karbonat veya sezyum karbonat kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sentezlenen ürünler için kolon kromatografisi gibi ek bir saflaştırma işlemine gerek kalmamaktadır. Ayrıca yüksek verimde ürünler elde edilmektedir. Reaksiyon süresi de oldukça kısalmaktadır. Son zamanlarda bu yöntemle fosfazen türevlerinin sentezine literatürde sıkça rastlanılmaktadır [35-46].

2.6.3 Alkoksi, Ariloksi, Alkiltiyo ve Ariltiyo Fosfazenlerin Genel Özellikleri

$[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ veya $[\text{NP}(\text{SR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler genellikle çok kararlı fosfor-azot türevleri olarak bilinirler. Bununla birlikte ısıya ve hidrolize olan kararlılıkları yapıya bağlı olan OR^- ve SR^- gruplarına göre değişmektedir.



Tamamen sübstitüe olmuş alkoksi, ariloksi, alkiltiyo ve ariltiyo fosfazenler kararlı beyaz kristallerdirler ve organik çözücülerde çözünürler. Bununla birlikte alkoksi ve alkiltiyo bağlı bazı fosfazenler ise oda sıcaklığında sıvı haldedirler. Trimerik ve tetramerik fosfazenlere ariloksi ve alkoksi grubu bağlandığında oluşan ürünlerin erime noktalarının çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmalarından dolayı bu fosfazenler ısıya dayanıklı hidrolik yağ olarak kullanılmaktadırlar. Alkoksi veya ariloksi bağlı yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler, elastomer veya esnek maddelerin yapımında kullanılırlar. Bazı fosfazenler -80 °C ye soğutulduklarında dahi sahip oldukları özellikleri korumaktadırlar.

İlk sentezlenen fosfazenlerden biri olan hekzafenoksisiklotrifosfazen sıcağa ve hidrolize karşı dayanıklıdır. Onun bu davranışı birçok aril fosfazenin karakteristik özelliğidir. Floralkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldıkları zaman siklofosfazenlere dönüşmektedirler. Ayrıca alkoksifosfazenler ariloksifosfazenlere göre hidrolize karşı daha hassastırlar. Alkoksifosfazenlerin çoğu oda sıcaklığında ve açık havada herhangi bir bozulmaya uğramadan muhafaza edilebilirler. Floralkoksifosfazenler ise ısıya ve doğal hidrolize dayanıklı olmadığından oda sıcaklığında ve doğal ortamda bozulabilirler. Alkoksifosfazenler ipek kumaşlar için yanmayı engelleyici olarak kullanılırlar [47].

2.6.4 Sübstitüsyon Reaksiyonu Üzerine Etki Eden Faktörler

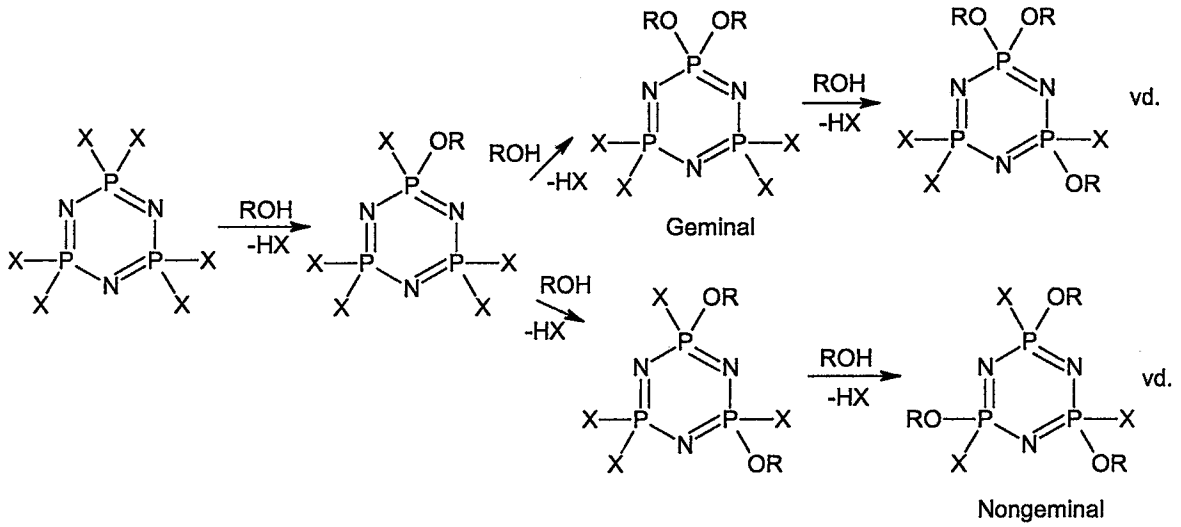
Sübstitüsyon üzerine etki eden faktörler, halojenin yer değiştirme derecesi, diğer sübstitüentler, halo fosfazenlerdeki halojen, fosfazen halkasının ve bağlanan grubun büyüklüğü, çözücünün etkisi, baz etkisi ve sıcaklığın etkisidir. Bu faktörler çeşitli reaksiyonlar yapılarak incelenmiştir. Önemli derecede etki eden bu faktörler aşağıda açıklanmıştır.

a) Halojenin Yer Değiştirme Derecesi;

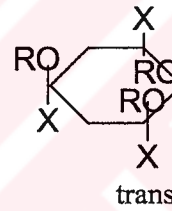
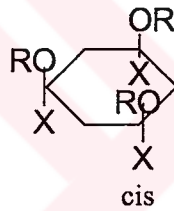
Sikloklorofosfazenlerdeki klor atomlarının dallanma göstermeyen alkoksi grupları ile yer değiştirmesi dallanma gösterenlere göre ve fenoksi gruplarına göre daha kolay gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalar nükleofilin sterik boyutunun büyüdüğü zaman fosfazenin tamamen sübstitüe olmasının zor olduğunu göstermiştir.

Aşağıda halojen yer değişimine bir örnek verilmiştir.





Siklo veya polifosfazenlerdeki fosfor atomu üzerindeki sübstitüsyon sonucu geminal ve non-geminal ürünün her ikisi de oluşur. Ayrıca non-geminal olan sübstitüsyon cis ve trans izomerlerin oluşumu ile son bulur.

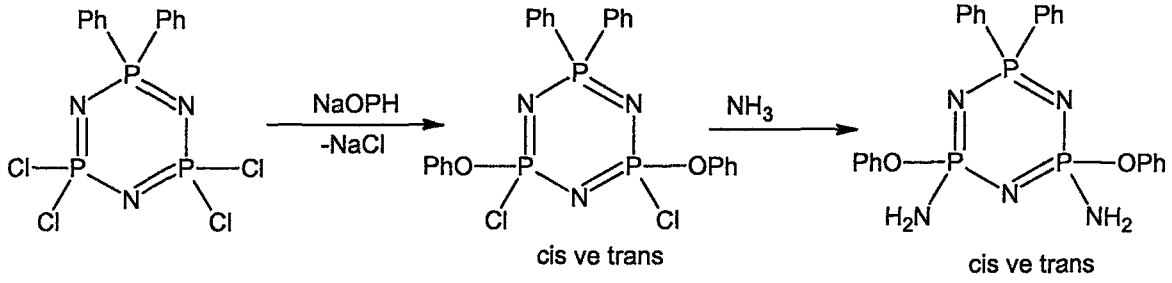


Tamamen sübstitüe olmamış fenoksikloro türevleri kolon kromatoğrafisi ile ayrılabilir. Alkoksü nükleofiller ile olan reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin ayrılması ve saflaştırılması çok zordur. Örneğin Hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyumtrifloretoksi grubu reaksiyona sokulursa $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ elde edilir. Bu bileşiğin aminolizi ile $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ oluşmaktadır. $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ 'ün de üç ayrı izomeri bulunmaktadır. Bu izomerler non-geminal cis ve trans ve geminal yapıdır.

b) Diğer sübstitüentlerin etkisi;

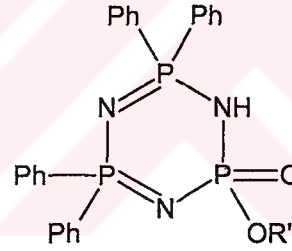
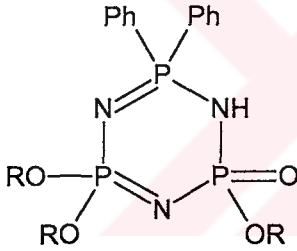
Klorofosfazenlerdeki klor atomlarının yer değiştirmesi ile gerçekleşen reaksiyonların mekanizması halka üzerinde belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Örneğin McBee, Okuhara ve Morton, 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen'e fenoksi grubu bağlamışlar, daha sonra aminoliz reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve aşağıda belirtilen ürünleri elde etmişlerdir[48].





Nongeminal cis ve trans izomerler sırasıyla %39.4 ve %32.2 oranında elde edilirken geminal olan izomer ise %4.5 oranında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Ford, Barr, Dickson ve Bezman tarafından da bulunmuştur [49].

Fitzsimmons, Hewlett, Hils ve Shaw $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3Ph_4Cl_2$ nin alkolizini gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak alkol, nükleofil olarak metoksi, etoksi, n-propanoksi ve izopropanoksi grupları kullanılmıştır. İncelenen reaksiyonlar sonucu süstitüsyonun gerçekleşmesinin $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ sırasına göre azaldığı gözlenmiştir [50]. Fenil gurupları bağlı oldukları fosfor atomu üzerindeki süstitüsyonu geciktirmektedirler. Bununla birlikte aşağıdaki ürünler de oluşmaktadır.



c) Halofosfazenlerdeki Halojenin etkisi;

Klorofosfazenlerin alkoliz, fenoliz ve merkaptanoliz reaksiyonlarına literatürde çok sık rastlanılsa da bromo ve floro fosfazenler üzerine yapılan çalışmalara çok az rastlanılmaktadır. Bununla birlikte Mao, Drestner ve Young, $(NPF_2)_3$ ve $(NPF_2)_4$ ün 1,1,7-trihidrodekafloheptanol'ün sodyum tuzu ile olan reaksiyonunu incelemişlerdir. Sonuçta tamamen süstitüe olmuş siklofosfazenler elde etmişlerdir [51].

d) Fosfazen Halkasının ve Bağlanan Grubun Büyüklüğünün Etkisi;

Şimdiye kadar üzerinde en çok çalışılan fosfazen olan hezaklorosiklotrifosfazene benzer şekilde halkalı tetramerler, çok halkalı oligomerler ve polimerler de benzer reaksiyonları verebilmektedirler. Fakat bunların bazı zorlukları vardır. Örneğin halkalı tetramer bazik ortamda katekol (1,2-dihidroksi benzen) ile kolaylıkla reaksiyona girebilmesine rağmen polimer ise fosfaran ve amonyağa parçalanmaktadır. Bu tür reaksiyonlar çok özel şartlarda gerçekleştirilebilir.

Yüksek moleköl ağırlığına sahip olan fosfazenlerin reaksiyonlarında karşılaşılan güçlükler reaksiyonun sıcaklık istemesi, uzun süre sürmesi ve bu esnada başka polimerlerin oluşmasıdır. Sıcaklık yükseltildiği zaman ise degradasyon olayı gerçekleşmektedir. Yani fosfazenin moleköl ağırlığı büyüdükçe reaksiyon verme eğilimi de azalmaktadır.

Fosfazen halkasına hacimli grupların bağlanması durumunda sterik engellik dolayısı ile substitüsyon derecesi düşmekte veya daha etkin şartlar gerektirmektedir.

e) *Çözücünün Etkisi;*

Süstitüsyon reaksiyonlarında dietil eter, THF, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil etil keton, dimetil formamid, piridin gibi çözücüler susuz olarak kullanılmaktadır.

Reaksiyonun gerçekleştirileceği çözücünün iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Reaksiyon esnasında ortamın susuz olması gerekmektedir. Bunun için THF, dioksan, dietilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler kullanılmadan önce çok iyi bir şekilde kurutulmalıdırlar. Şüphesiz ki reaksiyonda kullanılacak alkol, merkaptan ve diğer kimyasallar da kurutulmalıdır. Eğer ortamda baz olarak KOH veya NaOH gibi bir kimyasal madde kullanılacak ise oluşacak olan suyu distilasyon ile kolaylıkla ortamdan uzaklaştırmak için çözücü olarak ksilen, benzen veya toluen kullanılmalıdır. Çözücünün cinsi ve ortamda su bulunup bulunmadığı reaksiyonun gidişatını etkilemektedir. Örneğin $N_3P_3Cl_4Ph_2$ 'nin benzende gerçekleştirilen fenoksilasyon reaksiyonu sonucu, $N_3P_3Cl_4Ph_2(OPh)_2$ 'nin cis-nongeminal izomeri oluşurken, suyu uzaklaştırılmamış THF'de yapılan reaksiyon sonucu ise cis ve trans izomerlerin her ikisi de oluşmaktadır.

Çözücünün etkili olduğu bir başka özellik ise çözücünün polarlığı ve oluşan tuzun ortamda çözünüp çözünmediğidir. Örneğin sodyum alkolat, eter gibi bir çözücüde çözünürken oluşan sodyum klorür tuzu çözünmez.

Reaksiyon hızına veya mekanizmasına çözücünün etkisinin belirlenmesi daha zordur. Alkoksi, ariloksi ve merkaptan türü grupları kolayca iyonlaştırabildiğinden dolayı reaksiyonu hızlandıran polarlığı yüksek çözücülerin kullanılması daha uygundur.

Süstitüsyonun çözücüye bağlılığı genel olarak şu sıra ile ifade edilebilir; dimetilformamid (100 °C)>> kaynar diglim> kaynar THF> kaynar benzen> kaynar dietileter. Bu sıra yaklaşık olarak Na^+ un bu çözeltilerdeki azalan çözünürlüğü ile paralellik göstermektedir. Şu da unutulmamalıdır ki dimetilformamid hariç diğer çözücülerin kullanıldığı tüm hallerde ortam homojendir. Çözücünün çözme etkisinin büyük oluşu aradaki farkın sebebidir. Dikkati çeken önemli bir husus da çözücünün reaksiyonda yer değiştiren halojen atomları sayısını etkilemesidir. Örneğin oda sıcaklığında dietil eterde yapılan reaksiyonda etan, propan, bütan ve izobütantiyol fosfazen ünitesinde sadece 2 klor atomu yerine geçebilmişlerdir. Ayrıca reaksiyon süresi kısa tutulursa reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bununla birlikte kaynar eterle 7 gün reaksiyon gerçekleştiğinde bir tetrakis (etiltiyo) türevi oluşmuştur. Kaynar THF' de etan, propan, n-bütan ve

benziltiyol grupları tamamen süstitüe olmuş türevleri oluştururken dallanmış yapıda olan alkantiyolatlar (izopropil veya sikloheksil gibi) sadece tetrakis türevleri oluşturmaktadır. Alkoliz veya aminoliz gibi diğer nükleofilik yer değıştirme reaksiyonları farklı çözücülerden bu kadar fazla etkilenmezler.

Zhivukhin, Tostoguzov ve Lukashevski, potansiyometrik teknik kullanarak heksaklorosiklotrifosfazen ve sodyum metoksit arasındaki reaksiyonu farklı çözücülerde incelenmişlerdir. Dimetilformamitte gerçekleşen reaksiyon, aseton, dioksan, bütanol, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil ketonda gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlı gerçekleşmiştir [52].

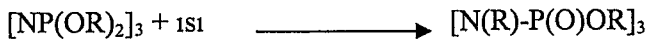
f) *Baz Etkisi;*

Alkol, fenol veya tiyol ile olan reaksiyonların büyük çoğunluğu bir baz ortamında veya bu grupların tuzları alınarak gerçekleştirilir. Sadece ilaç olarak kullanılan çapraz bağlı fosfazen reçinelerinin elde edildiğı bu tür reaksiyonlarda ortama baz ilave edilmeyebilir. Ortamda bazın olmadığı durumlarda alkantiyoller ve feniltiyoller, kloro veya alkoksi siklofosfazenler ile reaksiyon vermezler. Baz bulunmayan bir ortamda benzil alkol, $(N\text{PCl}_2)_3$ ile reaksiyona girerek hidroksi fosfazen ve benzilklorür oluşturur.

Alkoksi, ariloksi ve tiyollerin tuzları ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon sonucu oluşan sodyum klorür ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bu tuzlar eter veya THF'de alkol, fenol ve tiyollerin metalik sodyum ile etkileştirilmesiyle direkt olarak hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller ile reaksiyon yapılacağı zaman sodyum veya potasyum hidroksit kullanılarak bu işlem gerçekleştirilebilir. Sodyum veya potasyum hidroksit'in alkol veya fenol ile başka yan reaksiyonlar verme ihtimali vardır. Bu nedenle pek uygun bir metot değildir. Daha ılımlı şartlar gerektiğinde sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Piridin neme karşı hassas olduğundan ortamın nemden arındırılması lazımdır.

f) *Sıcaklığın Etkisi;*

Yapısında flor bulundurmayan alkoller veya alkoksi gruplarının klorofosfazenler ile reaksiyonu mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir. Eğer sıcaklık yüksek olursa alkoksisiklofosfazen oksofosfazene dönüşür.



RO^- grubu metoksi veya etoksi olduğu zaman bu tür dönüşümler oda sıcaklığında bile meydana gelir. Onun için metoksi grubu ile olan reaksiyon 0° 'de sodyum metoksit ile gerçekleştirilir. Etanol ile olan reaksiyon ise $0-5^\circ \text{C}$ arasında gerçekleştirilir. n-Bütanol olması durumunda reaksiyon oda sıcaklığında meydana gelir. Bazı spirociklofosfazenlerin eldesi için fazla sıcaklığa gerek yoktur. Örneğin $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ ün katekol ile reaksiyonu piridinde -8° ile 30°C arasında olabilmektedir.

Bununla birlikte nükleofil olarak izopropiloksi, benziloksi, fenoksi ve floralkoksi grupları kullanıldığı zaman 30 °C ile 120 °C arasında sıcaklığa ihtiyaç vardır. Ariloksi ve floralkoksi fosfazenler ısı ile oksofosfazenlere dönüşmezler. Önemli bir husus da 250 °C de floralkoksi gruplarının bir molekülden başka bir moleküle yerdeğiştirebilmesidir.

Çözücü olarak dimetilformamid kullanıldığı zaman, merkaptanlar ve onların tuzları ile yapılan reaksiyonlarda degradasyonu engellemek için sıcaklık 100 °C nin altında tutulmalıdır.

2.6.5 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması

Alkoliz, fenoliz ve tiyoller ile halofosfazen arasındaki reaksiyonların mekanizması, halofosfazenlerin hidroliz, aminoliz, metatik yerdeğiştirme ve fosfazen ünitesinin bozulması reaksiyonlarının mekanizmaları ile yakından ilgilidir. Tamamen olmasa da bazı önemli hususlar aşağıda belirtilmiştir.

(a) Alkol, fenol ve tiyoller ile bir halofosfazen arasında baz ortamında gerçekleştirilen bir reaksiyon çok yavaş ilerler. Oluşan ürün, çoğunlukla sübstitüsyon sonucu oluşan ürün değil de diğer yan ürünler ve bozulma ürünleridir. Bununla birlikte sodyum alkolat, arilat ve tiyolat kullanıldığı zaman reaksiyon hızlı ilerler. Alkoksi, ariloksi, ve tiyolat grupları ile olan reaksiyonlar normal sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu gerçekler Sorokin, Latov tarafından yapılan kinetik çalışmalar ile de teyit edilmiştir. Bu bilim adamları $(\text{NPCl}_2)_3$ veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBU})_2$ sodyum etoksit ile reaksiyonu sonucu oluşan üründe nükleofil olarak bağlanan grubun EtO^- olduğunu EtONa olmadığını tespit etmişlerdir. Etoksitin iyonlaşması dielektirik sabiti yüksek olan çözücülerde daha fazla olduğundan reaksiyon polarlığı yüksek çözücülerde daha hızlı yürümektedir.

(b) Sübstitüsyon ve halojenin yerdeğiştirmesi nükleofilin sterik özelliğinden etkilenmektedir. Bu nedenle dallanmış yapı gösteren alkolat, alkiltiyolat ve fenolatların tamamen sübstitüsyona uğraması çok zordur. Fenoksi grubu reaksiyona girdiği zaman sterik engelden dolayı non-geminal ürünler elde edilir.

(c) Fenoksi ve bazı alkoksi gruplarının non-geminal ürünler oluşturması durumunda, alkoksi veya ariloksi grubundan fosfor atomuna elektron geçişi olabilmektedir. Bu nedenle Cl-P-OR grubu Cl-P-Cl grubundan daha az aktiftir. Alkoksi ve ariloksi fosfazenler üzerine yapılan polarografik çalışmalar fenol gruplarındaki rezonansın, bu elektron geçişi ile ilgisinin olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte oksijen üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftinin fosfor atomu üzerine geçmesi mümkündür.

(d) Alkiltiyolat iyonları, alkiltiyo grubunun elektronegatifliği kloro gruplarının elektronegatifliğinden az olmasına rağmen, non-geminaldan ziyade geminal ürünler verirler. Bu davranışın sebebi Cl-P-SR grubunun polarizlenebilirliğinin Cl-P-Cl grubuna göre daha yüksek olmasıdır.



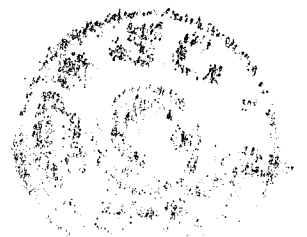
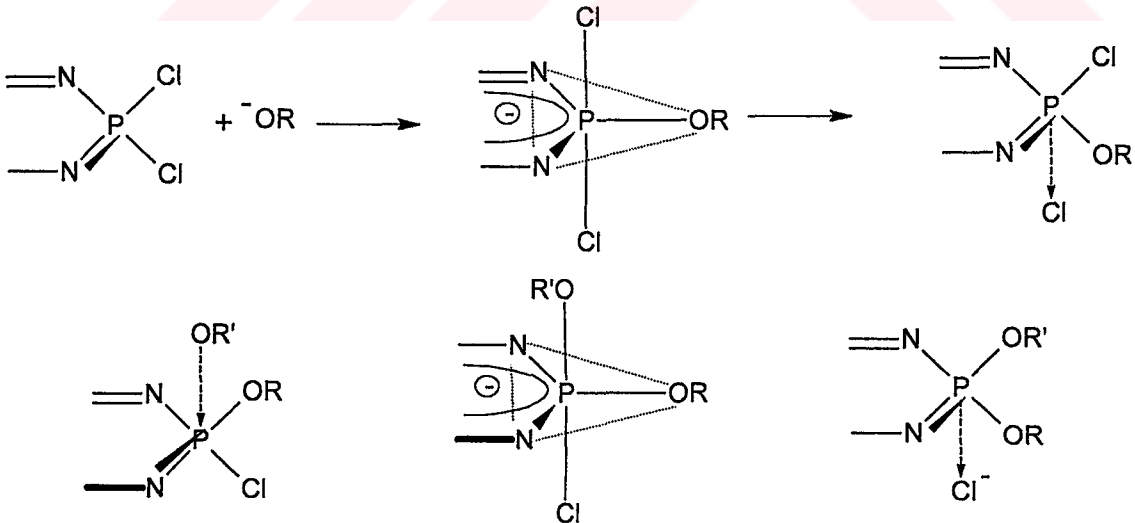
(e) Fosfor atomu üzerinde beşli, altılı veya yedili halkalar bulunduğu zaman, spirociklofosfazen şeklindeki geminal bağlanmalar kolaylıkla olmaktadır. Geminal sübstitüsyon üzerine sterik engellikten dolayı herhangi bir geciktirme yoksa, geminal ürünün oluşmasını engelleyecek herhangi bir elektronik etki yoktur. $(\text{NPCl}_2)_3$ ile katekol, 2,3-dihidroksi naftalen, 2,2-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksi naftalen ve toluen-3,4-ditiyol'ün reaksiyonu sonucu geminal olmayan halkalaşmamış ürünler elde edilmiştir.

(f) Bütoksit iyonunun hekzaklorosiklotrifosfazendeki klor atomları ile yerdeğiştirmesinde reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBü}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBü})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBü})_3$ sırasına göre azalmaktadır. Bunun sebebi ise yukarıdaki sıraya göre 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde aktivasyon enerjisinin artmasıdır. Eğer reaksiyon hızındaki bu azalma bütoksi grubundan halkaya elektron geçişi sonucu oluşuyorsa P-Cl nin $\text{P}^+ \text{Cl}^-$ şeklinde iyonlaşması da artacağından hız da artacaktır. Hız azaldığına göre S_N^1 tipi bir mekanizma imkansız hale gelmektedir. Böylelikle S_N^2 tipinde bir mekanizma önerilebilmektedir.

(g) Eğer S_N^2 tipinde bir reaksiyon mekanizması var ise nükleofilin fosfor atomuna yaklaşımı sonucu meydana gelen geçiş hali ile ilgili iki alternatif bulunmaktadır. Birinci alternatife göre nükleofil fosfor atomuna halka düzleminde yaklaşır. Daha sonra konfigürasyon devrilmesi ve bağlanma olmaktadır. Bu olay ise ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonun aktivasyon enerjisi düşük olduğu için bu tip mekanizma ile reaksiyon gerçekleşmektedir.

İkinci alternatife göre nükleofilin bağlanması, nükleofilin fosfor atomuna arka taraftan yaklaşarak üçgen çift piramit geçiş halini oluşturması, bir konfigürasyon devrilmesiyle ve nihayetinde bağlanması ile olmaktadır.

Mekanizma aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen(phosphonitrilic chloride trimer), 4-hidroksibenzaldehit, piridin, hidroksilaminhidroklorür, trietilamin, asetil klorür, klorasetil klorür, etilbromür, allilbromür, benzil klorür, propil klorür, benzen sülfonoil klorür, naftelensülfonoil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, fenasilbromür, 1-4 diklorbütan, dietilbrommalonoat, 4-hidroksiasetofenon ve metalik sodyum kimyasalları Aldrich firmasından, fosfor pentaoksit, kalsiyum klorür, sodyum hidroksit, Potasyum karbonat ve tetrahidrofuran kimyasalları Merck firmasından, aseton, kloroform, n-hekzan, etil alkol ve metil alkol kimyasalları da Birpa firmasından temin edilmiştir.

3.2 Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler

Termometre, reaksiyon balonları, damlatma hunisi, dönerli buharlaştırıcı, mezür, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, geri soğutucu, destilasyon düzeneği, vakum düzeneği, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi.

3.3 Spektroskopik Çalışmalar

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

3.4 Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen reaksiyonlardan hemen önce hekzanda kristallendirildi. Aseton normal destilasyon ile destillendikten sonra sırasıyla P_2O_5 li ve KMnO_4 'lü ortamlarda destillendi. THF metalik sodyum ile destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

3.5 Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (1), 4-hidroksi benzaldehit ile literatürde belirtildiği şekilde [43] reaksiyona sokularak Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2) elde edilmiştir.

Sentezlenen 2 bileşiği hidroksilamin hidroklorür ile piridin çözücüsünde etkileştirilerek, yeni bir oksim, Hekzakis{4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi}siklotrifosfazen (3), elde edilmiştir. 3 Bileşiği de değişik alkil halojenür, açıl klorür ve sülfonoil klorürler ile etkileştirilerek, oksim türevi siklotrifosfazenler elde edilmiştir.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (1), ayrıca 4-hidroksi asetofenon ile de literatürde belirtildiği şekilde [43] reaksiyona sokularak Hekzakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen (13) elde edilmiştir. Sentezlenen 13 bileşiği hidroksilaminhidroklorür ile piridin çözücüsünde etkileştirilerek, yeni bir oksim, hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi) siklotrifosfazen (14), elde edilmiştir. 14 bileşiği de değişik alkil halojenür, açıl klorür ve sülfonoil klorürler ile etkileştirilerek, oksim türevi siklotrifosfazenler elde edilmiştir.

Bileşiklerin IUPAC sistemine göre isimleri Tablo.3.1'de verilmiştir.

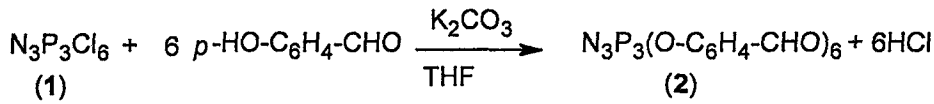
Tablo.3.1. Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

Bil.No:	Bileşiğin IUPAC Sistemine Göre İsmi
1	2,2,4,4,6,6-hekzakloro-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
2	2,2,4,4,6,6-hekza(4-formilfenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
3	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi) -1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
4	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(asetiloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
5	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(klorasetil)oksi]imino} metil}fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
6	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(etoksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
7	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(alliloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
8	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(benziloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
9	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(propanoiloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
10	2-(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-2,4,4,6,6-penta(4-[(benzoioksi)imino]metil} fenoksi) 1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
11	2,2-bis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(metoksiimino)metil]fenoksi) 1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
12	2,2,4,4,6,6-hekza(4-siyanofenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
13	2,2,4,4,6,6-hekza(4-asetilfenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
14	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil] fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
15	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-[(4-metoksibenzoil)oksi]etanimidoil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
16	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-[(2-klorobenzoil)oksi]etanimidoil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
17	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(propanoiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
18	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(alliloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
19	2,4,6-tri(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-N-(benziloksi)etanimidoil] fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
20	2,2-bis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)-N-etoksietanimidoil]fenoksi)- 1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
21	2-(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,4,6,6-penta(4-[(1)-N-akriloiloksietanimidoil] fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
22	2,4,6-tri(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-N-((klorasetil)oksi) etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
23	2,2-bis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)-N-(asetiloksi) etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
24	2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(benzoioksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien

3.6 Deneysel Bölüm

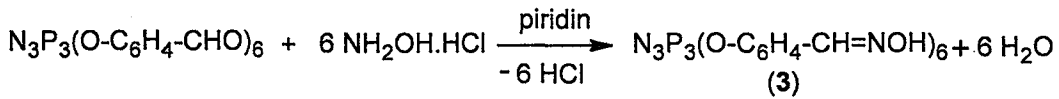
3.6.1 Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi

Bu bileşik literatürde belirtilen yöntemle [43] sentezlenmiştir. Bu amaçla üç ağızlı bir balona 10,34 g (29,74 mmol) heksaklorosiklotrifosfazen (1), 22,05 g (180,56 mmol) 4-hidroksi benzaldehit, 50,00 g (361,76 mmol K₂CO₃) ve 250 ml THF konuldu. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve argon atmosferinde 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra THF dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım diklormetan ile 3 defa ekstrakte edildi. Diklormetan'ın dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırılması ile 23,57 g 2 bileşiği saf bir halde elde edildi (verim % 92). Bileşiğin molekül ağırlığı 861,62 g/mol'dür.



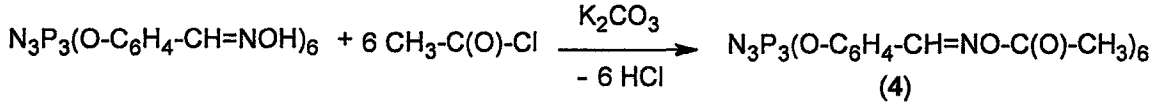
3.6.2 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Sentezi

Tek ağızlı bir balona 20,00 g (23,21 mmol) hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2), 10,00 g (143,90 mmol) Hidroksilaminhidroklorür ve 30 ml piridin konuldu. Piridin 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 madde 3 bileşiğidir. 18,33 g ürün elde edilmiştir (verim % 83). Bileşiğin molekül ağırlığı 951,710 g/mol'dür.



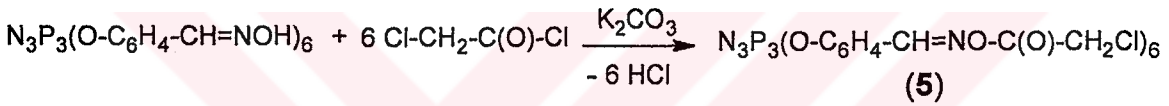
3.6.3 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Asetil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 1,55 g (11,25 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,45 g, 5,80 mmol) asetilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. 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 ve alkolde kristallendirildi. Elde edilen madde 4 bileşiğidir. 0,76 g kristal ürün elde edilmiştir (verim % 75). Bileşiğin molekül ağırlığı 1203,71 g/mol'dür.



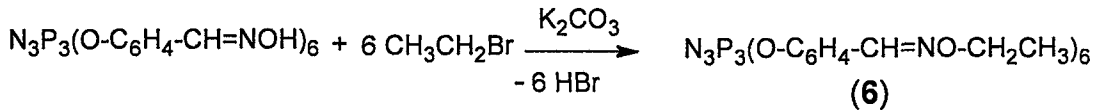
3.6.4 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen (3)' in 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 1,60 g (11,57 mmol) K_2CO_3 bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,46 ml (0,65 g, 5,77 mmol) klorasetilklorür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. 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. Asetonda çözülüp alkolde çöktürüldü (2 defa) ve kurutuldu. Elde edilen madde 5 bileşigidir. 0,85 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 72). Bileşiğin moleköl ağırlığı 1410,35 g/mol'dur.



3.6.5 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Etil Bromür ile Reaksiyonu

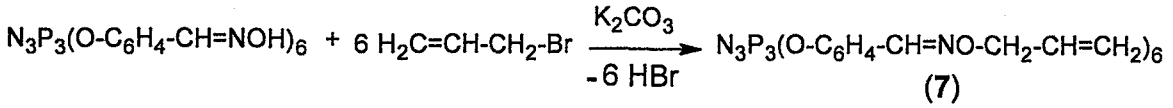
Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2,00 g (14,47 mmol) K_2CO_3 bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,50 ml (0,74 g, 6,79 mmol) etilbromür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 24 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 ve kloroformda kristallendirildi. Elde edilen madde 6 bileşigidir. 0,55 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 59). Bileşiğin moleköl ağırlığı 1120,13 g/mol'dur.



3.6.6 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Allil Bromür ile Reaksiyonu

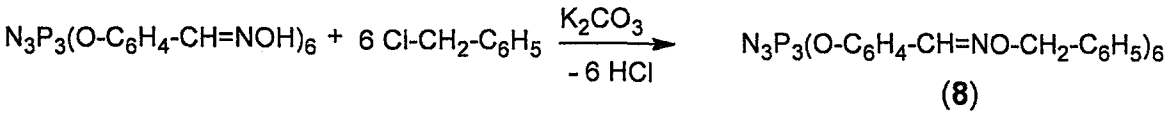
Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 1,60 g (11,57 mmol) K_2CO_3 bu

çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,50 ml (0,70 g, 5,77 mmol) allilbromür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 48 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım alkolde kristallendirildi. Elde edilen madde 7 bileşiğidir. 0,85 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 84). Bileşiğin molekül ağırlığı 1192,09 g/mol'dur.



3.6.7 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzil Klorür ile Reaksiyonu

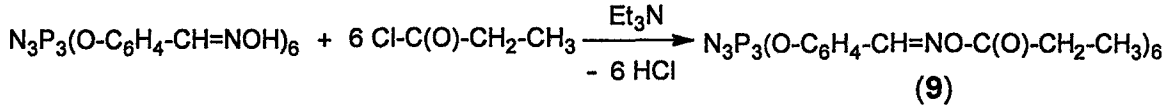
Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2 g (14,47 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,70 ml (0,77 g, 6,08 mmol) benzilbromür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 48 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Çözücüsü uçurulunca yağimsı bir hal oluştu. Az miktar asetonla çözülüp hekzanda yağimsı halde çöktürüldü. Çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 96 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 8 bileşiğidir. 0,83 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 66). Bileşiğin molekül ağırlığı 1492,45 g/mol'dur.



3.6.8 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Propanoil Klorür ile Reaksiyonu

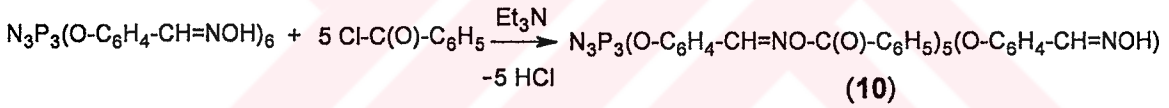
Tek ağızlı bir balona 0,60 g (0,63 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,4 ml (0,42 g, 4,58 mmol) propanoilbromür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı ve alkolde

kristallendirildi. Elde edilen madde 9 bileşigidir. 0,60 g kristal ürün elde edilmiştir (verim % 74). Bileşigin molekül ağırlığı 1288,08 g/mol'dur.



3.6.9 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzoil Klorür ile Reaksiyonu

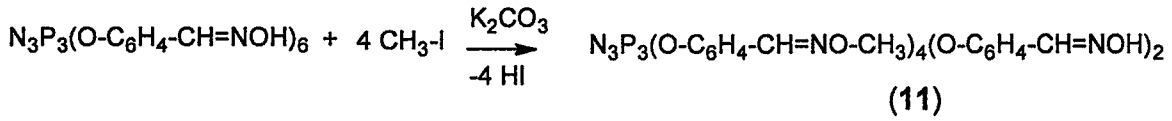
Tek ağızlı bir balona 0,60 g (0,63 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,55 ml (0,66 g, 4,73 mmol) benzoil klorür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntü magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı. Sıcak alkolde çözöldü ve çözölmeyen safsızlıklar süzülerek ayrıldı. Soğumaya bırakılınca toz halinde madde çöktü. Bu madde soğuk alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde 5 mol benzoil grubunun bağlandığı 10 bileşigidir. 0,25 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 27). Bileşigin molekül ağırlığı 1472,24 g/mol'dur.



3.6.10 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metil İyodür ile Reaksiyonu

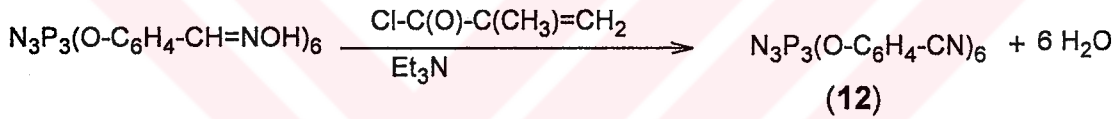
Tek ağızlı bir balona 0,80 g (0,84 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2 g (14,47 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,4 ml (0,91 g = 6,42 mmol) metiliyodür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzöldü. Çözöcüsü uçurulunca yağimsı bir hal oluştu. Az miktar aseton-alkol karışımında çözöölüp hekzanda yağimsı halde çöktüröldü. Çöken kısmın çözöcüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 4 mol metil grubunun bağlandığı 11 bileşigidir. 0,68 g katı ürün elde edilmiştir (verim %80). Bileşigin molekül ağırlığı 1007,81 g/mol'dur.





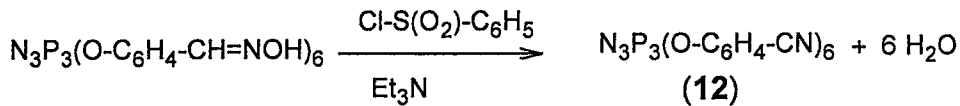
3.6.11 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metakriloil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,60 g (0,63 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetonadaki çözeltisi konuldu 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 1,00 ml (1,07 g, 10,23 mmol) metakriloilklorür'ün 10 ml asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı, soğuk su ve alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde oksim gruplarının nitril haline dönüştüğü 12 bileşigidir. 0,50 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 94). Bileşiğin molekül ağırlığı 843,61 g/mol'dur.



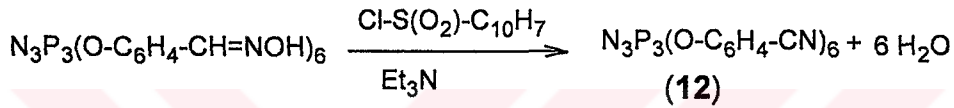
3.6.12 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzensülfonoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,60 g (0,63 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetonadaki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,55 ml (0,76 g, 4,29 mmol) benzensülfonoilklorür'ün 10 ml asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 48 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, önce soğuk su ile sonra alkol ile 2 defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde oksim gruplarının nitril haline dönüştüğü 12 bileşigidir. 0,36 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 68). Bileşiğin molekül ağırlığı 843,61 g/mol'dur.



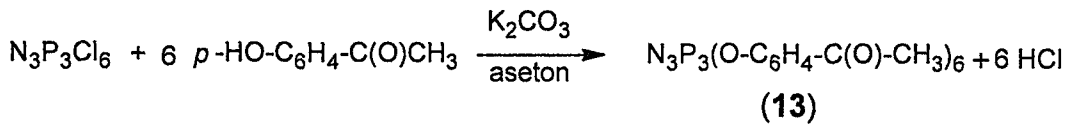
3.6.13 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 1-Naftalensülfonoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,60 g (0,63 mmol) hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondeki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 1,00 g, 4,41 mmol) 1-naftalensülfonoil klorür'ün 10 ml asetondeki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 60 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, önce soğuk su ile sonra alkol ile 2 defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde oksim gruplarının nitril haline dönüştüğü 12 bileşiktir. 0,45 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 85). Bileşiğin molekül ağırlığı 843,61 g/mol'dur.



3.6.14 Hekzakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen'in (13) Sentezi

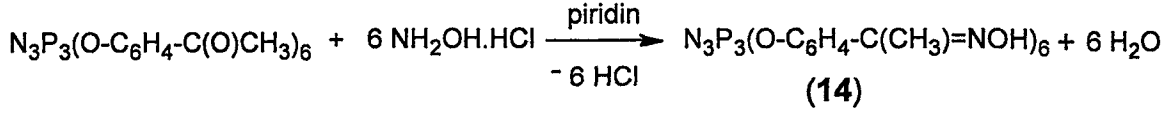
Bu bileşik literatürde belirtilen yöntemle [43] sentezlenmiştir. Bu amaçla üç ağızlı bir balona 7,00 g (20,13 mmol) hekzaklorosiklotrifosfazen (1), 16,72 g (122,80 mmol) 4-hidroksi asetofenon, 34,00 g (245,99 mmol K₂CO₃) ve 250 ml aseton konuldu. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon argon atmosferinde oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 1 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra aseton dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım diklormetan ile 3 defa ekstrakte edildi. Diklormetan'ın dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırılması ile 16,5 g 13 bileşiği saf bir halde elde edildi (verim % 87). Bileşiğin molekül ağırlığı 945,622 g/mol'dür.



3.6.15 Hekzakis(4-[(1)-N-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Sentezi

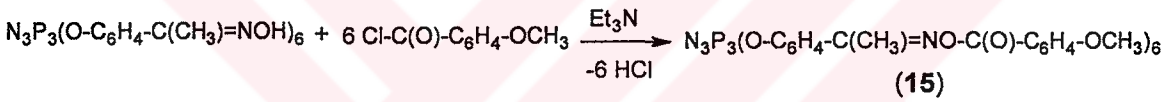
Tek ağızlı bir balona 10,00 g (10,57 mmol) hekzakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen (13), 4,50g (64,75 mmol) hidroksilaminhidroklorür ve 15 ml piridin konuldu. Piridin kaynama sıcaklığında 3 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı. Asetonda çözülüp tekrar soğuk suda çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra soğuk su ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde 14

bileşigidir. 10,89 g ürün elde edilmiştir (verim %99). Bileşiğin molekül ağırlığı 1035,87 g/mol'dur.



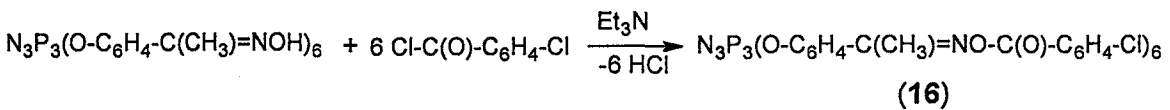
3.6.16 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) 4-metoksi benzoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetonadaki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye 2,00 ml trietilamin ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,7 g (4,10 mmol) 4-metoksibenzoilklorür'ün 10 ml asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. Önce sıcak alkol daha sonra da aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde 15 bileşigidir. 0,85 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 80). Bileşiğin molekül ağırlığı 1840,66 g/mol'dur.



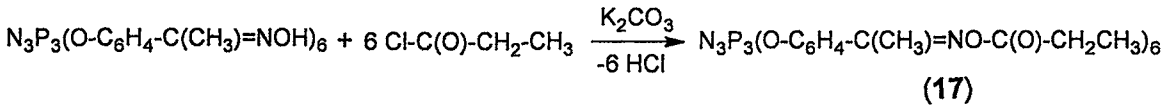
3.6.17 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) 2-kloro benzoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetonadaki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye 2,00 ml trietilamin ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,6 ml (0,82 g, 4,73 mmol) 2-klorobenzoilklorür'ün 10 ml asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 8 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. Sıcak alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde 16 bileşigidir. 0,82 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 76). Bileşiğin molekül ağırlığı 1867,14 g/mol'dur.



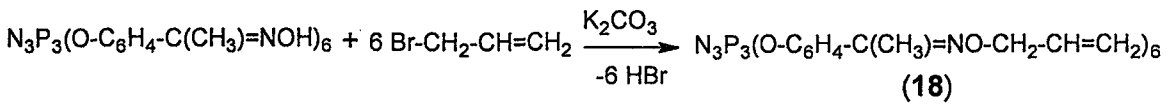
3.6.18 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) Propanoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 g K₂CO₃ bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,42 g, 4,60 mmol) propanoilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 24 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra süzülde. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırılınca yağmsı halde ürün kaldı. Ürün az miktar asetonda çözöldü ve hekzanda çöktüröldü. Vakum pompasında 24 saatte kurutuldu. Elde edilen madde 17 bileşigidir. 0,70 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 89). Bileşigin moleköl ağırlığı 1372,24 g/mol'dur.



3.6.19 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Allil Bromür ile Reaksiyonu

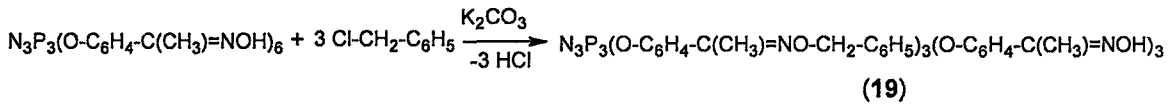
Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 g K₂CO₃ bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,55 g, 4,56 mmol) allilbromür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 48 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzöldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağmsı kısım az miktar asetonda çözöldü ve hekzanda çöktüröldü. Yağmsı olarak çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 18 bileşigidir. 0,65 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 89). Bileşigin moleköl ağırlığı 1276,25 g/mol'dur.



3.6.20 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Benzil Klorür ile Reaksiyonu

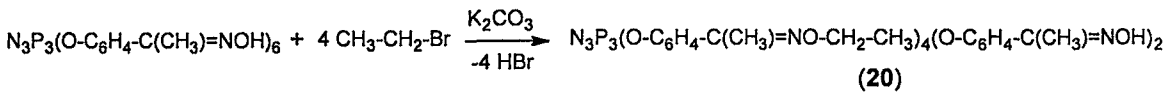
Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 g K₂CO₃ bu çözeltiye

ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,50 ml (0,55 g, 4,34 mmol) benzilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 48 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağimsı kısım az miktar asetonda çözülür ve heksanda çöktürüldü. Yağimsı olarak çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 3 mol benzilklorürün bağlandığı **19** bileşiğidir. 0,60 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 80). Bileşiğin molekül ağırlığı 1306,237 g/mol'dur.



3.6.21 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Etil Bromür ile Reaksiyonu

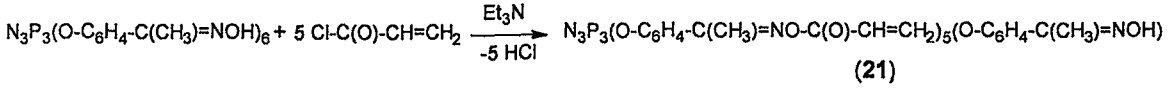
Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 g K₂CO₃ bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,59 g, 5,43 mmol) etilbromür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 24 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağimsı kısım az miktar asetonda çözülür ve heksanda çöktürüldü. Yağimsı olarak çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 4 mol etilbromür'ün bağlandığı **20** bileşiğidir. 0,41 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 62). Bileşiğin molekül ağırlığı 1148,08 g/mol'dur.



3.6.22 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) Akrioloil Klorür ile Reaksiyonu

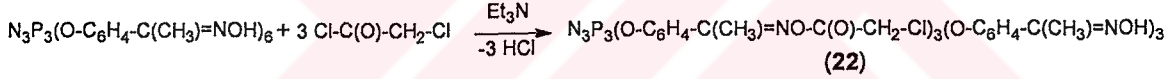
Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,44 g, 4,86 mmol) akrioloilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi.

Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. Alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde 5 mol akriloilklorür'ün bağlandığı **21** bileşiğidir. 0,45 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 59). Bileşiğin molekül ağırlığı 1306,16 g/mol'dur.



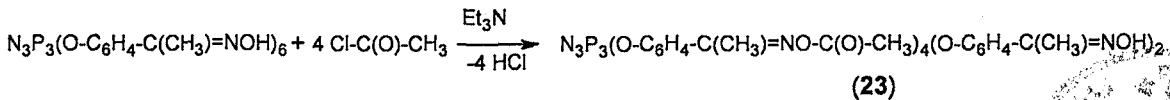
3.6.23 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14) Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,56 g, 5,02 mmol) Klorasetilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. Alkolde kristallendirildi. Elde edilen madde 3 mol klorasetilklorür'ün bağlandığı **22** bileşiğidir. 0,42 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 57). Bileşiğin molekül ağırlığı 1265,31 g/mol'dur.



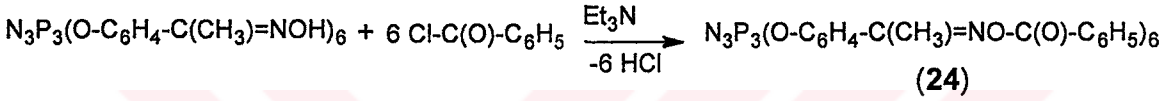
3.6.24 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Asetil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,40 ml (0,46 g, 5,80 mmol) asetilklorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken yağimsı kısım süzülerek ayrıldı. Vakumda 48 saat kurutuldu. Yinede tam kurumadı, yağimsılık devam ediyor. Elde edilen madde 4 mol asetilklorür'ün bağlandığı **23** bileşiğidir. 0,55 g yağimsı ürün elde edilmiştir (verim % 79). Bileşiğin molekül ağırlığı 1204,01 g/mol'dur.



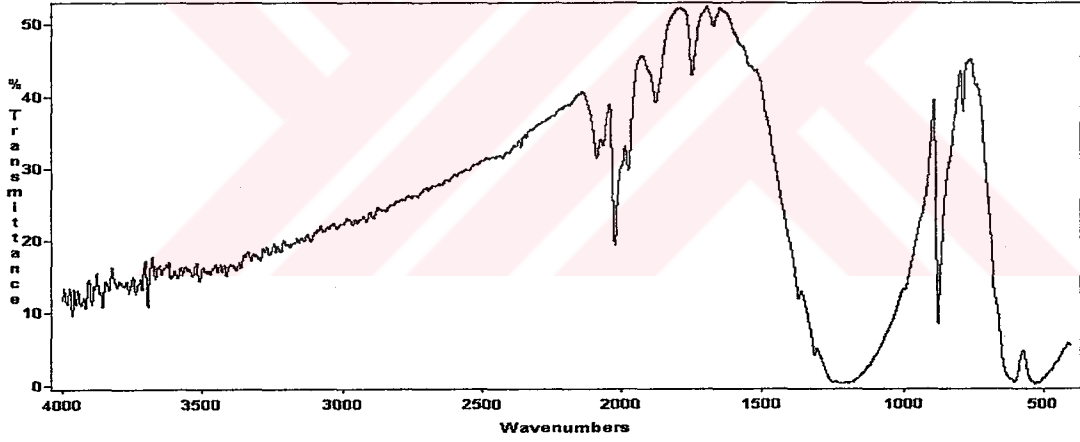
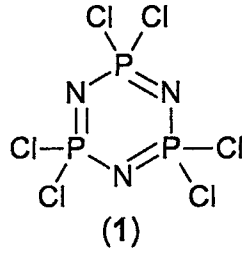
3.6.25 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) Benzoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0,6 g (0,58 mmol) hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (14) 30 ml asetonadaki çözeltisi konuldu. 2,00 ml trietilamin bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0,70 ml (0,74 g, 5,22 mmol) benzoil klorür'ün 10 ml asetonadaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 24 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 su ile yıkandıktan sonra asetonu kristallendirildi. Elde edilen madde 6 mol benzoil klorür'ün bağlandığı **24** bileşiğidir. 0,85 g ürün elde edilmiştir (verim % 88). Bileşiğin molekül ağırlığı 1660,50 g/mol'dur.

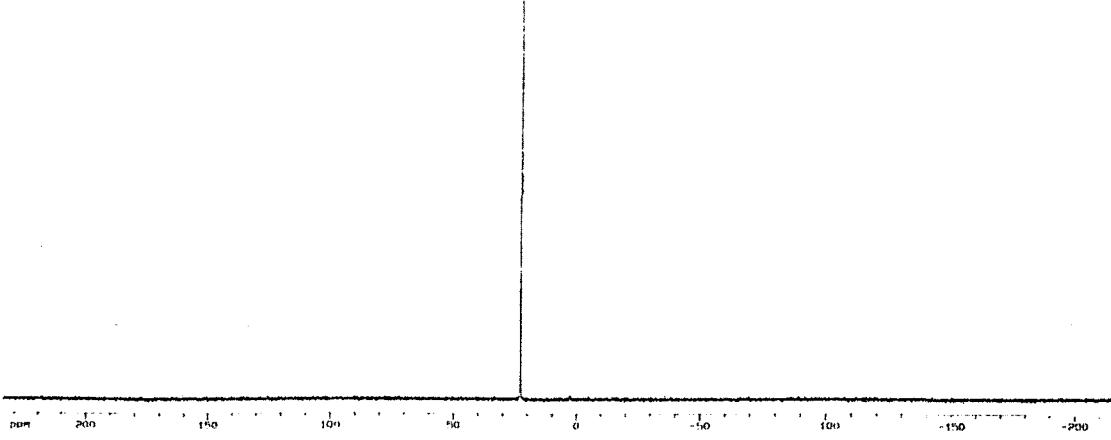


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Piyasadan hazır olarak satın alınan Hekzaklorosiklotrifosfazen (1) bileşiği kristallendirildikten sonra reaksiyonlarda kullanılmıştır. 1 Bileşiğinin IR ve ^{31}P -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.2. 1 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu

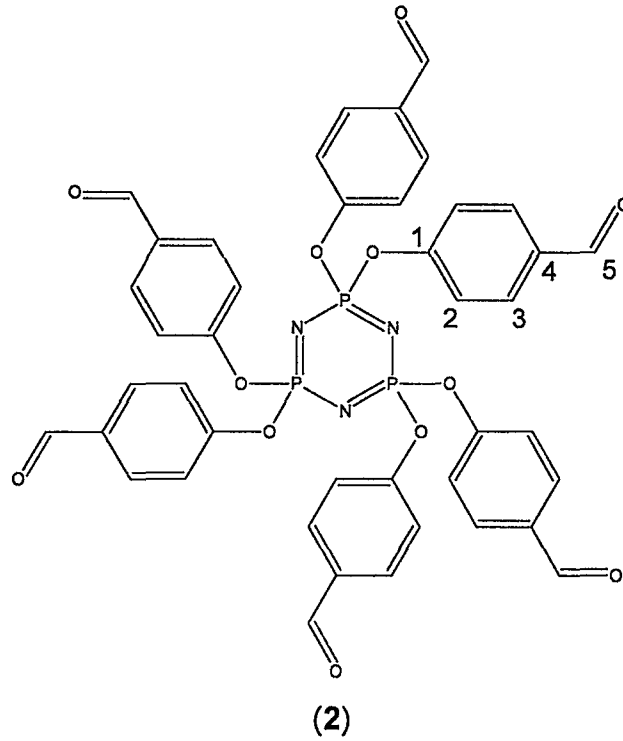
1 Bileşiğinin IR spektrumunda asimetrik P=N-P gerilme titreşimine ait pik 1218 cm^{-1} 'de, simetrik P-N-P gerilme piki 867 cm^{-1} 'de ve P-Cl gerilme piki de 526 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 20,12 ppm'de bir singlet vardır. Bu da fosfazen iskeletindeki eşdeğer haldeki fosforlara aittir.

4.1 Hekzakis(4-formil fenoksi)siklotrifosfazen'in (2) Karakterizasyonu

2 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.3-4.6'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.

2 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3040 ve 3100 cm^{-1} 'de, aldehit grubu C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2732 ve 2820 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1706 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1501 ve 1598 cm^{-1} 'de, Fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1184 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 962 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 829 ve 887 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Tablo 4.1. 2 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

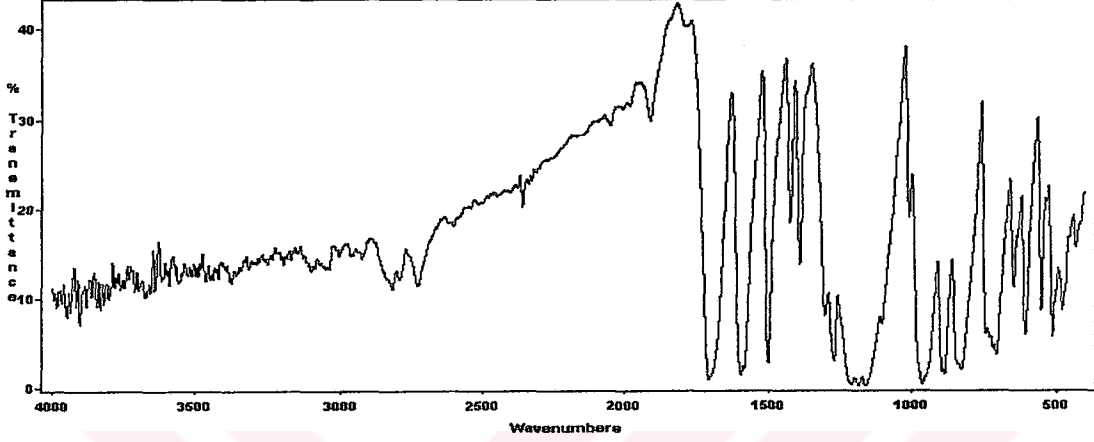
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3040, 3100: C-H(Ar)	7,10 (d) : H_2	121,60 : C_2	8,33
2732, 2820: C-H(Aldehit)	($^4J_{\text{POCCH}}$: 8,50 Hz.)	131,40 : C_3	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (58,52/58,55) H: (3,39/3,51) N: (4,51/4,88)
1706: C=O	7,60 (d) : H_3	134,14 : C_4	
1501, 1598: C=C	($^5J_{\text{POCCH}}$: 8,56 Hz.)	154,80 : C_1	
1184: P=N	9,90 (s) : H_5	190,83 : C_5	
962: P-O-C	7.30 : Kloroform-d	76.27 : Kloroform-d	
829, 887: C-H			

^{31}P -NMR spektrumunda 8,33 ppm'de bir singlet görülmektedir. Çıkış maddesi olan 1' in spektrumunda 20.12 ppm'de gözlenen pik yüksek alana kaymıştır. Bu fosfazen yapısına bağlanmanın gerçekleştiğini gösterirken, singlet pik bağlanmanın simetrik (3'lü veya 6'lı) olduğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde yapının hekzasüstitüe olduğu anlaşılmaktadır.

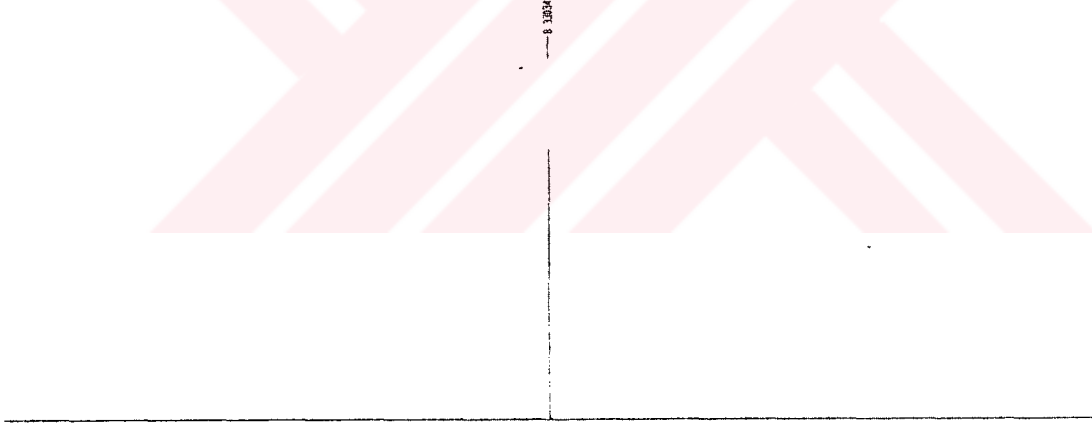
2 Bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 3 farklı proton bulunmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda 7,10 ppm ($^4J_{\text{POCCH}}$: 8,50 Hz.) ve 7,60 ($^5J_{\text{POCCH}}$: 8,56 Hz.) ppm'deki dubletler sırasıyla

H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 9,90 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H₅) aittir. Pik şiddetleri oranı H₂ : H₃ : H₅ = 2 : 2 : 1 şeklindedir.

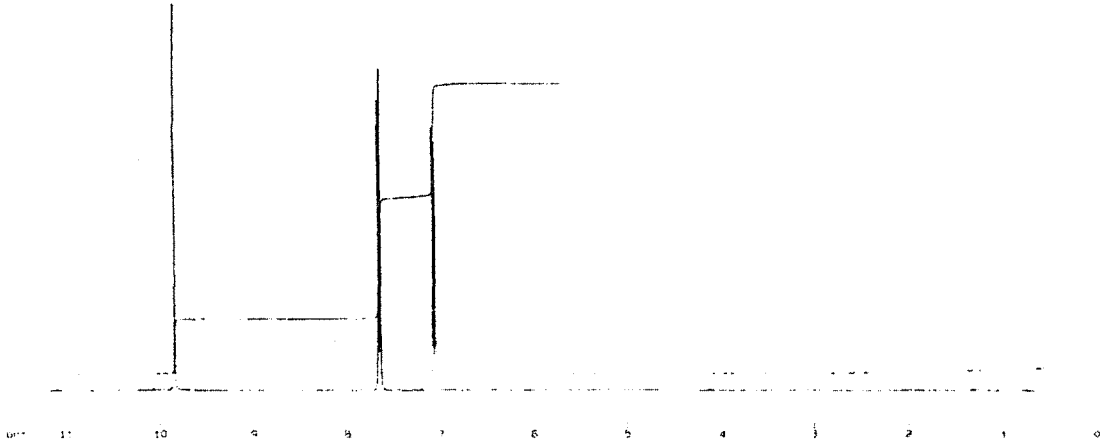
¹³C-NMR spektrumunda 121,60 ppm'deki pik C₂, 131,40 ppm'deki pik C₃, 134,14 ppm'deki pik C₄, 154,80 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁'e ve 190,83 ppm'deki pik ise aldehit karbonuna (C₅) aittir. Çözücü olan kloroform'a ait pikler 76,27 ppm'de çıkmaktadır.



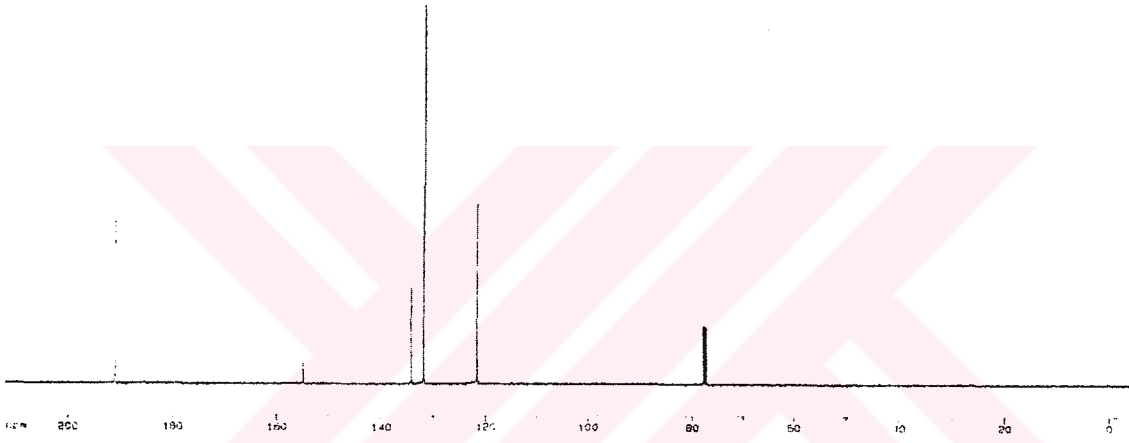
Şekil 4.3. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.4. 2 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



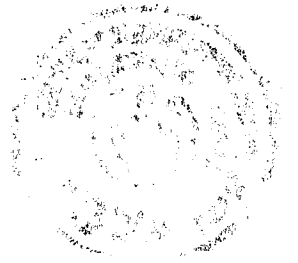
Şekil 4.5. 2 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

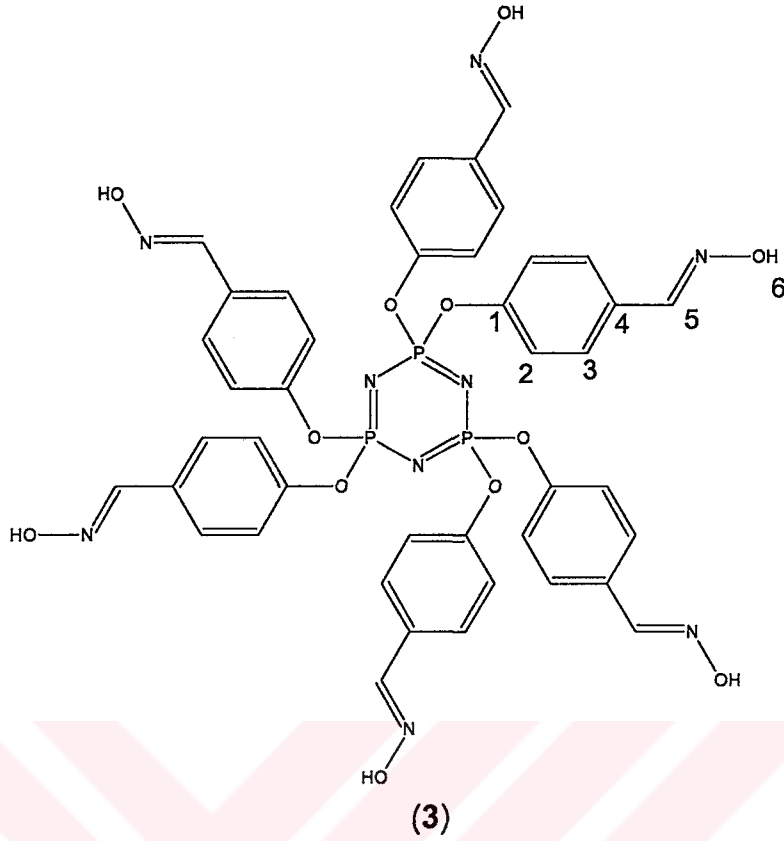


Şekil 4.6. 2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.2 Hekzakis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Karakterizasyonu

3 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.7-4.10'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.2'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.





Tablo 4.2. 3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3340: N-OH	6,86 (d) : H_2	121,50 : C_2	17,21 (şid.)
3044, 3086: C-H(Ar)	($^4J_{\text{POCCH}}$: 8,45 Hz.)	129,00 : C_3	17,26(zay.) : izomer
2903, 2980: C-H(Alifatik)	7,28 (d) : H_3	131,00 : C_4	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (53,43/53,00) H: (3,75/3,81) N: (12,98/13,25)
1508, 1602: C=C	($^5J_{\text{POCCCH}}$: 8,50 Hz.)	148,19 : C_5	
1187: P=N	7,96 (s) : H_5	151,70 : C_1	
949: P-O-C	10,17 (s) : H_6	30,00: Aseton-d	
840, 884: C-H	1,90: aseton-d	206,00 : Aseton-d	
	2,7 : H_2O (asetonda)		
	7,20(zay.): H_2 (izomer)		
	7,77(zay.): H_3 (izomer)		

3 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim grubunun OH piki 3340 cm^{-1} 'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3044 ve 3086 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2903 ve 2980 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1508 ve 1602

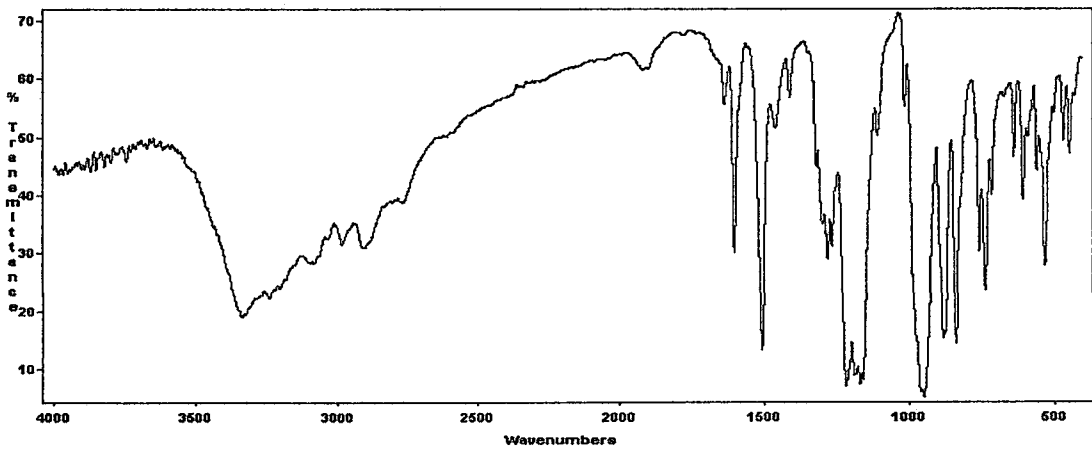
cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1187 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 949 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 884 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2 bileşiğinde 1706 cm⁻¹'de gözlenen karbonil piki 3 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 2 bileşiğinden farklı olarak 3 bileşiğinde oksim grubunun OH piki de gözlenmektedir. Bu veriler yapıdaki karbonil gruplarının tamamının oksim haline dönüştüğünü göstermektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 17,21 ppm'de şiddetli bir pik, 17,26 ppm'de zayıf bir pik bulunmaktadır. Şiddetli pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. 17,26 ppm'deki zayıf pik ise oksim grubunun *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden kaynaklanmaktadır. Elementel analiz verileri de dikkate alındığında hekzasüstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

¹H-NMR spektrumunda 6,86 ppm (⁴J_{POCCH}: 8,45 Hz.) ve 7,28 (⁵J_{POCCH}: 8,50 Hz.) ppm'deki dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 7,20 ppm (H₂) ve 7,77 ppm'deki (H₃) çok küçük şiddetli pikler izomerden kaynaklanmaktadır. 7,96 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅ aittir. 10,17 ppm'deki singlet oksim protonunu (H₆) göstermektedir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₅:H₆ = 2:2:1:1 şeklindedir.

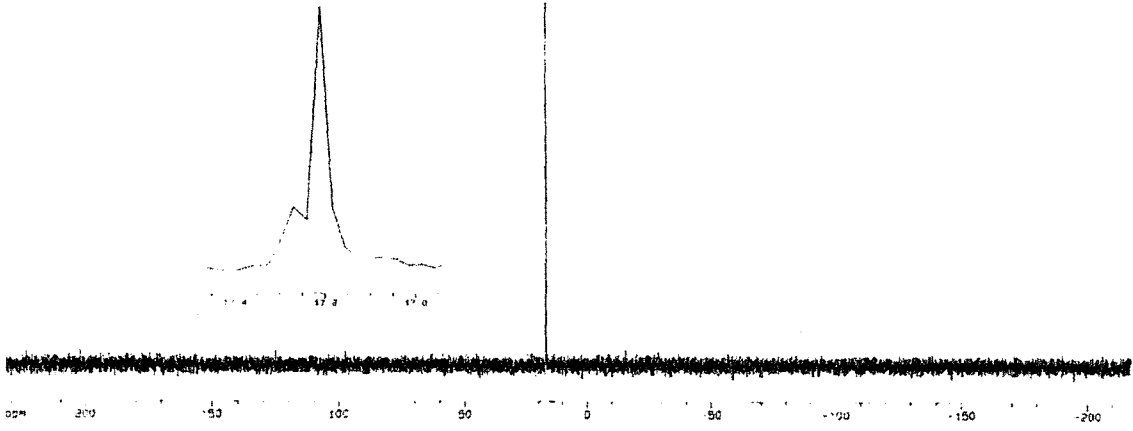
¹³C-NMR spektrumunda 121,50 ppm'deki pik C₂, 129,00 ppm'deki pik C₃, 131,00 ppm'deki pik C₄, 148,19 ppm'deki pik azometin karbonu C₅'e ve 151,70 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁'e aittir. Çözücü olan aseton-d'₆'ye ait pikler 30,00 ve 206,00 ppm'de çıkmaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda karbonil karbonunun gözlenmemesi karbonil gruplarının tamamının oksim haline dönüştüğünü göstermektedir.

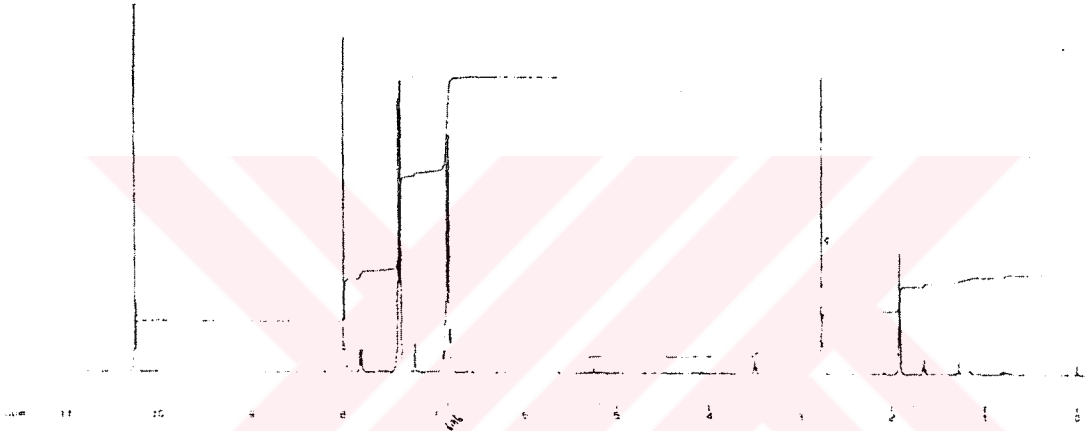


Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu

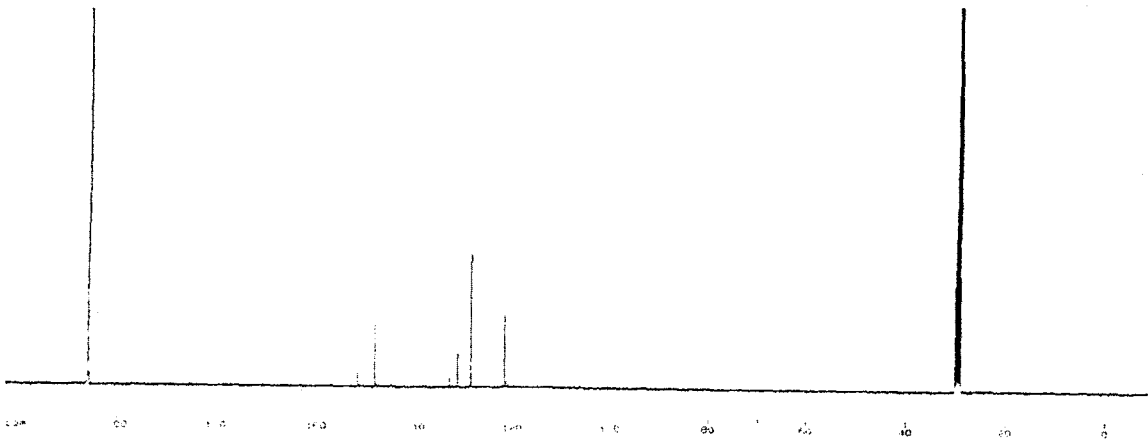




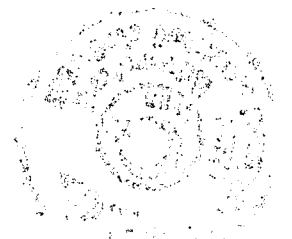
Şekil 4.8. 3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.9. 3 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

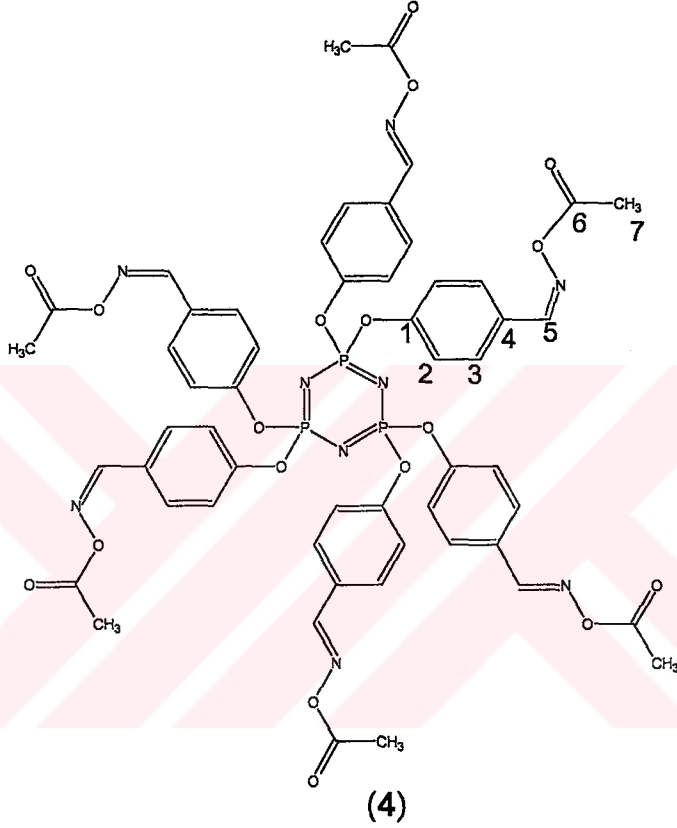


Şekil 4.10. 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



4.3 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[[asetiloksi]imino]metil}fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (4) Karakterizasyonu

4 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.11-4.14'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.3'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.3. 4 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

(s: singlet, d: dublet, t: triplet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3012, 3073: C-H(Ar)	6,95 (d) : H ₂	19,95 : C ₇	9,06 (şid.)
2941: C-H(Alifatik)	(⁴ J _{POCCH} : 8,50 Hz.)	121,62 : C ₂	8,93 (zay.) : izomer
1768: C=O	7,50 (d) : H ₃	127,84 : C ₄	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (54,88/53,87) H: (4,05/4,02) N: (10,47/10,47)
1507, 1604: C=C	(⁵ J _{POCCH} : 8,51 Hz.)	130,17 : C ₃	
1182: P=N	8,00 (s) : H ₅	152,91: C ₁	
1051: N-O-C	2,19 (s) : H ₇	155,17 : C ₅	
965: P-O-C	7,20 : kloroform-d	168,90 : C ₆	
842, 885: C-H		77: kloroform-d	

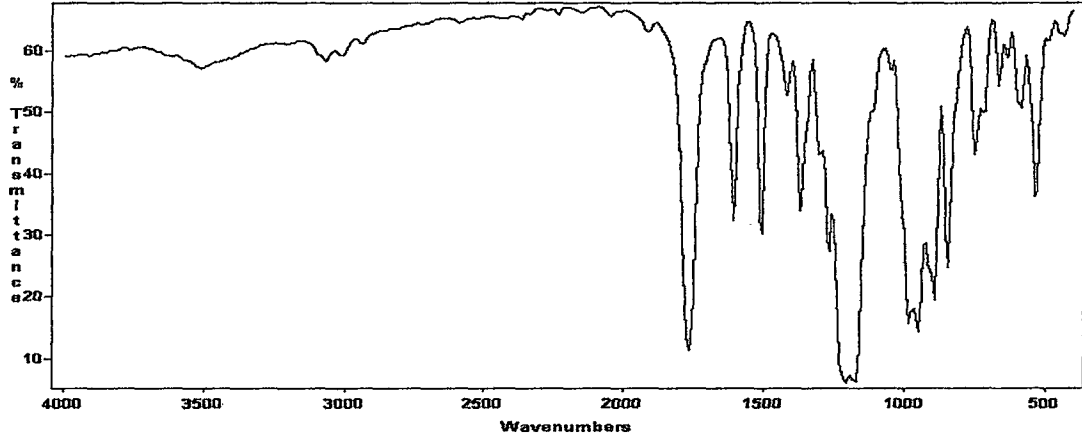
4 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3012 ve 3073 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik 2941 cm⁻¹'de, karbonil piki 1768 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1507 ve 1604 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1182 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1051 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 965 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 842 ve 885 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksim piki 4 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 3 bileşiğinden farklı olarak 4 bileşiğinde asetil grubunun karbonil piki de gözlenmektedir. Tüm bu veriler yapıdaki oksim protonlarının ayrıldığını ve bunların yerine asetil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 9,06 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8,93 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

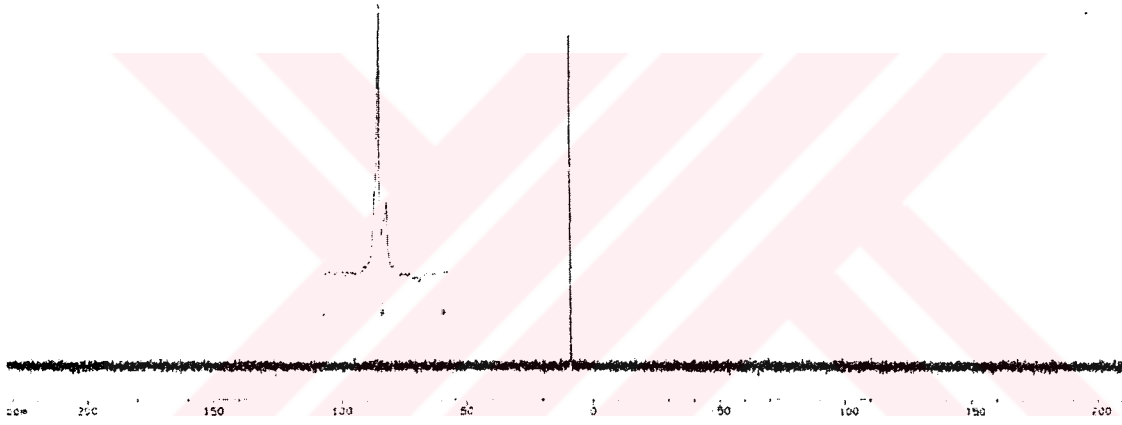
¹H-NMR spektrumunda 6,95 ppm (⁴J_{POCCH}: 8,50 Hz.) ve 7,50 ppm'deki (⁵J_{POCCH}: 8,51 Hz.) dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 8,00 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅'e aittir. 2,19 ppm'deki singlet H₇'ye aittir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₅:H₇ = 2:2:1:3 şeklindedir. 3 bileşiğinde 10,17 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması oksim protonlarının ayrıldığını, 2,19 ppm'de metil pikinin oluşması ayrılan protonların yerine asetil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

¹³C-NMR spektrumunda 19,95 ppm'deki pik metil karbonuna(C₇), 121,62 ppm'deki pik C₂, 127,84 ppm'deki pik C₄, 130,17 ppm'deki pik C₃, 152,91 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁'e, 155,17 ppm'deki pik azometin karbonu C₅'e ve 168,90 ppm'deki pik asetil grubunun karbonil karbonu C₆'ya aittir. Çözücü olan kloroform-d'ye ait pikler 77 ppm'de çıkmaktadır. ¹³C-NMR

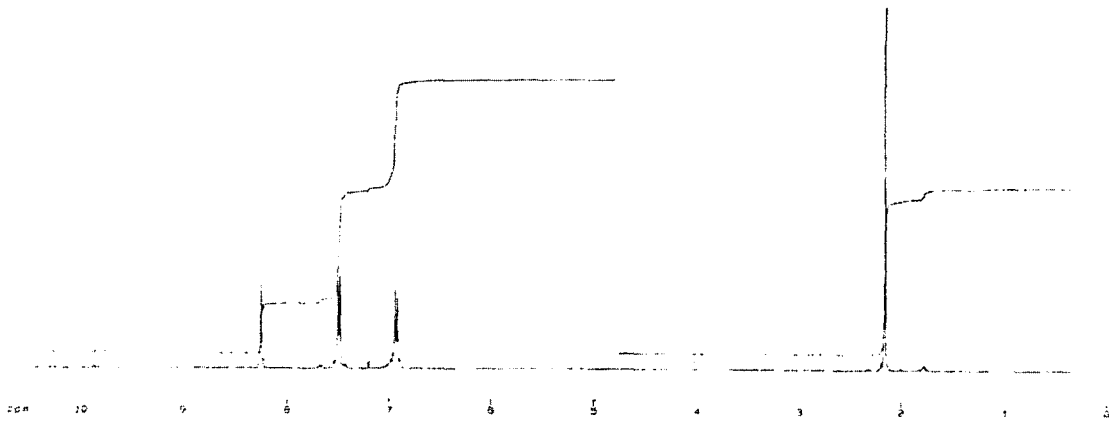
NMR spektrumu verileri de oksim yapısındaki hidrojenlerin ayrılarak yerine asetil gruplarının bağlandığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bu sonuçları doğrulamaktadır.



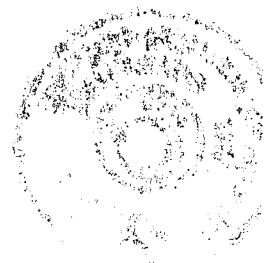
Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu

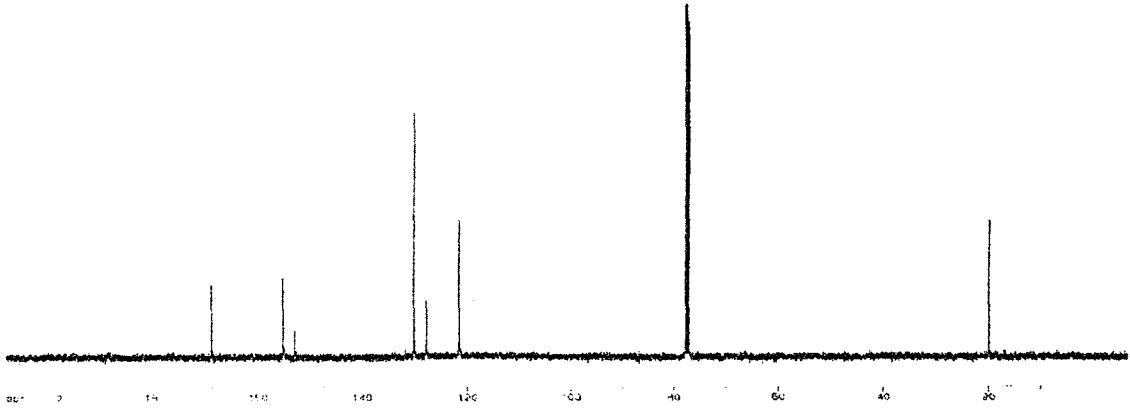


Şekil 4.12. 4 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.13. 4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

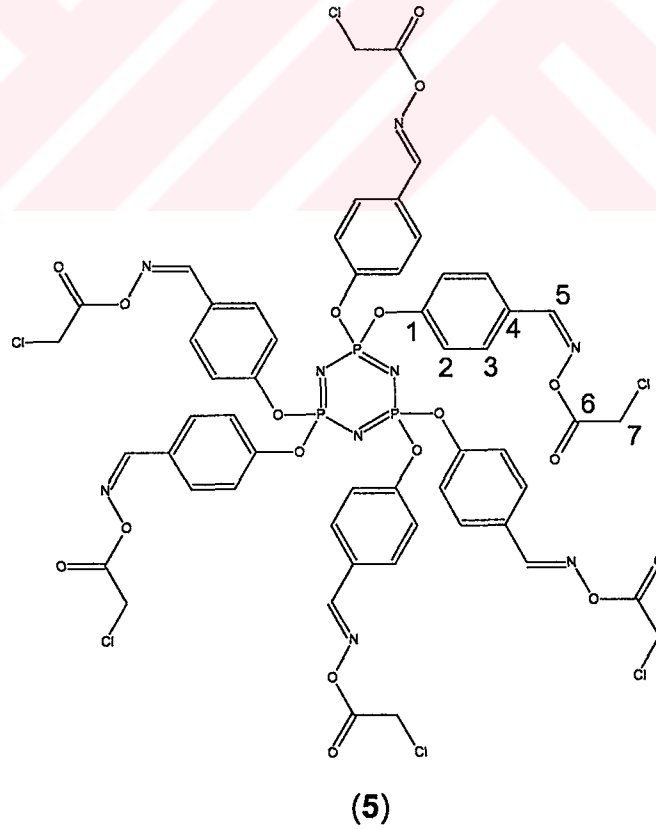




Şekil 4.14. 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.4 2,2,4,4,6,6-hekza(4-(((klorasetil)oksi)imino}metil)fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (5) Karakterizasyonu

5 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.15-4.118'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.4'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.4. 5 Bileşiminin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

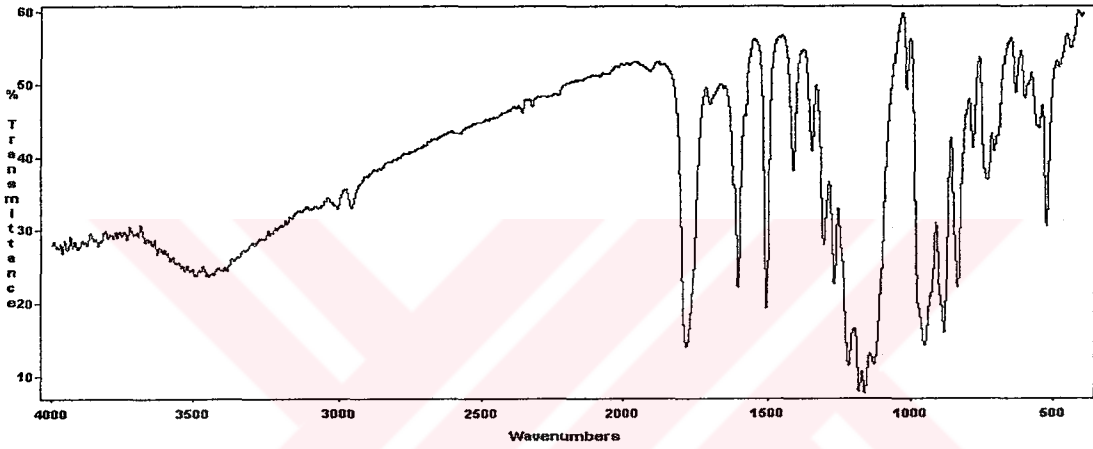
NMR Sonuçları (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3069, 3098: C-H(Ar.)	6,94 (d) : H ₂	40,23 : C ₇	9,86 (şid.)
2957, 3005: C-H(Alifatik)	(⁴ J _{POCCH} : 8,38 Hz.)	40,94 : C ₇ (iz.)	10,30 (zay.) : izomer
1780: C=O	7,50 (d) : H ₃	121,81 : C ₂	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (45,98/47,92) H: (3,00/3,25) N: (8,94/9,09)
1507, 1603: C=C	(⁵ J _{POCCH} : 8,40 Hz.)	127,33: C ₄	
1183: P=N	8,32 (s) : H ₅	128,75: C ₄ (iz.)	
1020: N-O-C	4,22 (s) : H ₇	130,45 : C ₃	
954: P-O-C	7,21: kloroform-d	153,16: C ₁	
840, 886: C-H		156,56: C ₅	
		165,51 : C ₆	
		170,96 : C ₆ (iz.)	
		77 : kloroform-d	

5 Bileşiminin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3069 ve 3098 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2957 ve 3005 cm⁻¹'de, karbonil piki 1780 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1507 ve 1603 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1183 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1020 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 954 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiminde gözlenen oksim piki 5 bileşiminde gözlenmemektedir. 3500 cm⁻¹ civarındaki yayvan pik bileşimin neme karşı hassas olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 3 bileşiminden farklı olarak 5 bileşiminde klorasetil grubunun karbonil piki de gözlenmektedir. Bu veriler yapıdaki oksim protonlarının ayrıldığını ve bunların yerine klorasetil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

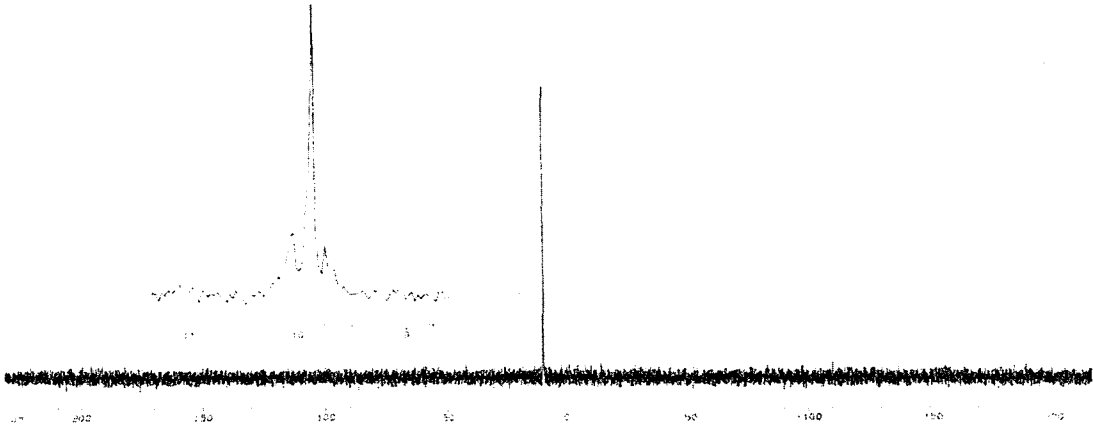
³¹P-NMR spektrumunda 9,86 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 10,30 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

¹H-NMR spektrumunda 6,94 ppm (⁴J_{POCCH}: 8,38 Hz.) ve 7,50 ppm'deki (⁵J_{POCCH}: 8,40 Hz.) dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 8,32 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅'e ve 4,22 ppm'deki singlet de metilen protonuna (H₇) aittir. Çözücü olan kloroform piki 7,21 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₅:H₇ = 2:2:1:2 şeklindedir. 3 bileşiminde 10,17 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması oksim protonlarının ayrıldığını, 4,22 ppm'de metilen pikinin gözlenmesi ayrılan protonların yerine klorasetil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

^{13}C -NMR spektrumunda 40,23 ppm'deki pik metilen karbonu olan C_7 'ye aittir. İzomerin C_7 ise piki 40,94 ppm'de çıkmıştır. 121,81 ppm'deki pik C_2 , 127,33 ppm'deki pik C_4 'e aittir. İzomerin C_4 piki ise 128,75 ppm'de çıkmıştır. 130,45 ppm'deki pik C_3 , 153,16 ppm'deki pik ipso karbonu olan C_1 'e, 156,56 ppm'deki pik azometin karbonu olan C_5 'e ve 165,51 ppm'deki pik klorasetil grubunun metilen karbonuna (C_6) aittir. İzomerin C_6 piki 170,96 ppm'de çıkmıştır. Çözücü olan kloroform'a ait pikler 77 ppm'de çıkmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumu verileri de oksim yapısındaki hidrojenlerin ayrılarak yerine klorasetil gruplarının bağlandığını göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da bu sonuçları doğrulamaktadır.

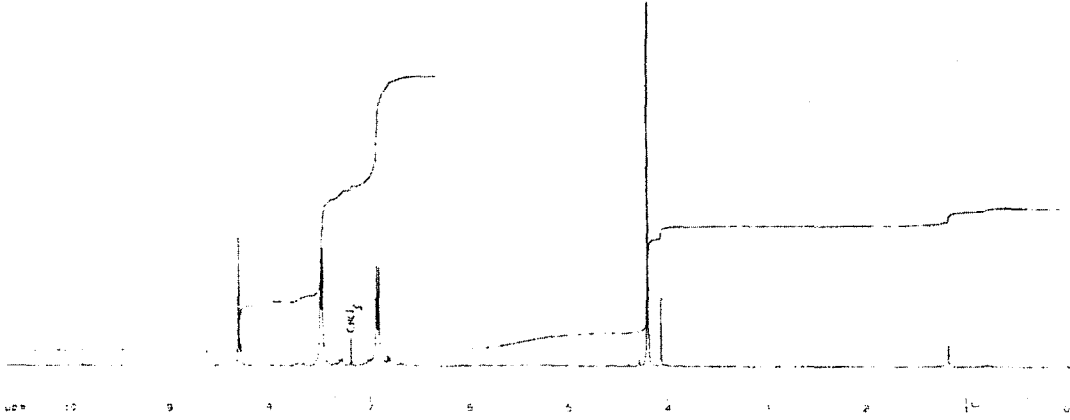


Şekil 4.15. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu

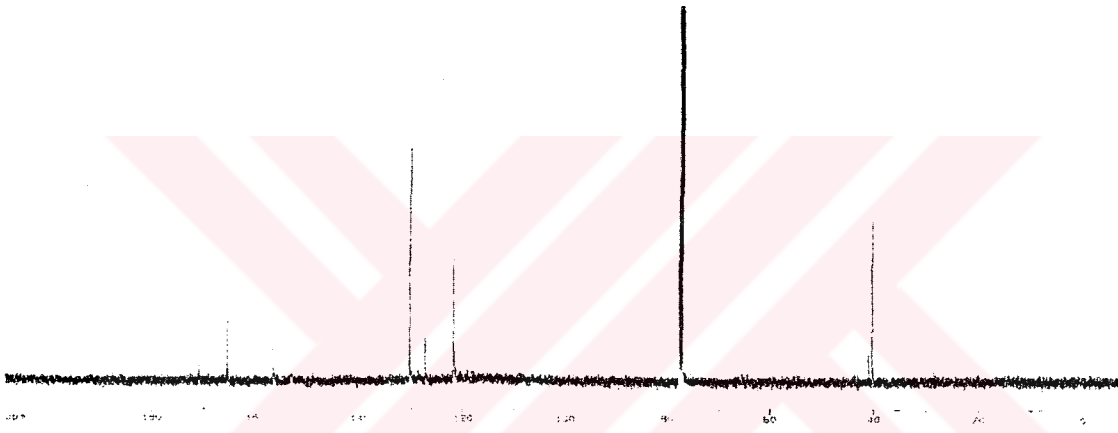


Şekil 4.16. 5 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu





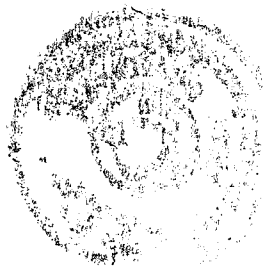
Şekil 4.17. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

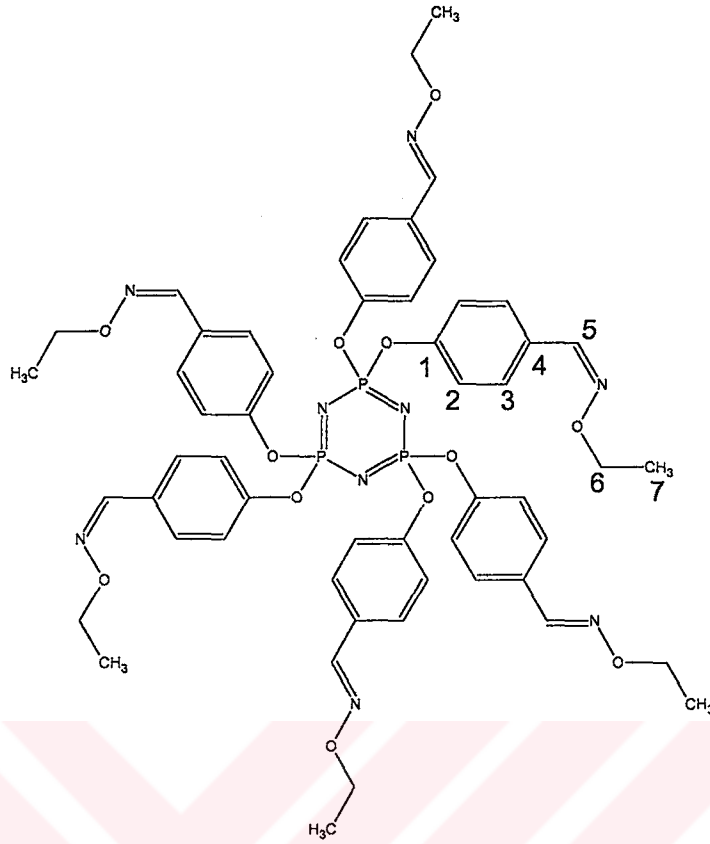


Şekil 4.18. 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.5 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(etoksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (6) Karakterizasyonu

6 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.19-4.22'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.5'te verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.





(6)

Tablo 4.5. 6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3059, 3100: C-H(Ar.)	6,88 (d) : H_2	14,46 : C_7	7,49
2881, 2981: C-H(Alifatik)	($^4J_{\text{POCCCH}}$: 8,54 Hz.)	69,81 : C_6	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (58,16/57,91) H: (5,33/5,40) N: (11,02/11,26)
1506, 1603: C=C	7,38 (d) : H_3	121,57 : C_2	
1179: P=N	($^5J_{\text{POCCCH}}$: 8,61 Hz.)	128,62 : C_3	
1054: N-O-C	7,97 (s) : H_5	130,46 : C_4	
954: P-O-C	4,08 (k) : H_6	147,35 : C_5	
841, 890: C-H	1,16 (t) : H_7	151,63 : C_1	
	1,90: aseton-d	29,60: aseton-d	
	2,7 : H_2O (asetonda)	205: aseton-d	

6 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3059 ve 3100 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2881 ve 2981 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1603 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme

titreşimlerine ait pik 1179 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1054 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 954 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 890 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksimin OH piki 6 bileşiğinde gözlenmemektedir.

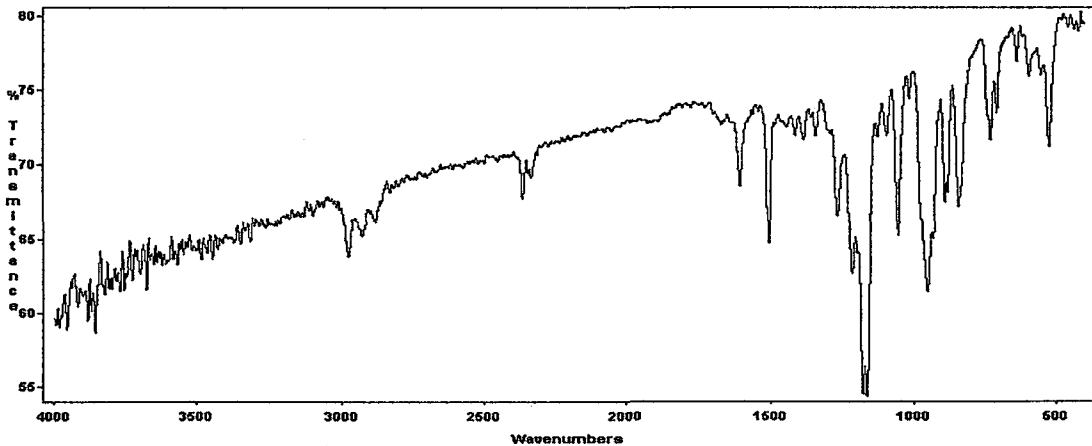
^{31}P -NMR spektrumunda $7,49\text{ ppm}$ 'de bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Başka herhangi bir pikin olmaması tek bir izomerin oluştuğunu göstermektedir.

^1H -NMR spektrumunda $6,88\text{ ppm}$ ($^4J_{\text{POCCH}}: 8,54\text{ Hz.}$) ve $7,38\text{ ppm}$ 'deki ($^5J_{\text{POCCH}}: 8,61\text{ Hz.}$) dubletler sırasıyla H_2 ve H_3 aromatik protonlara aittir. $7,95\text{ ppm}$ 'deki singlet azometin protonuna (H_5) aittir. $1,16\text{ ppm}$ 'deki triplet metil protonuna (H_7), $4,08\text{ ppm}$ 'deki kuartet metilen protonuna (H_6) aittir. Çözücü olan aseton pikleri $1,90$ ve $2,70\text{ ppm}$ 'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı $\text{H}_2:\text{H}_3:\text{H}_5:\text{H}_6:\text{H}_7 = 2:2:1:2:3$ şeklindedir. 3 bileşiğinde $10,17\text{ ppm}$ 'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması oksim protonlarının ayrıldığını, $1,16\text{ ppm}$ 'de metil ve $4,08\text{ ppm}$ 'de de metilen pikinin oluşması ayrılan protonların yerine etil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

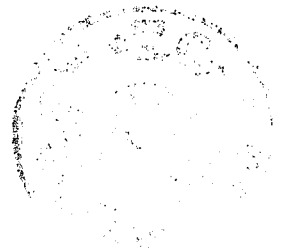
6 Bileşiğinin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip 7 tür karbon atomu bulunmaktadır.

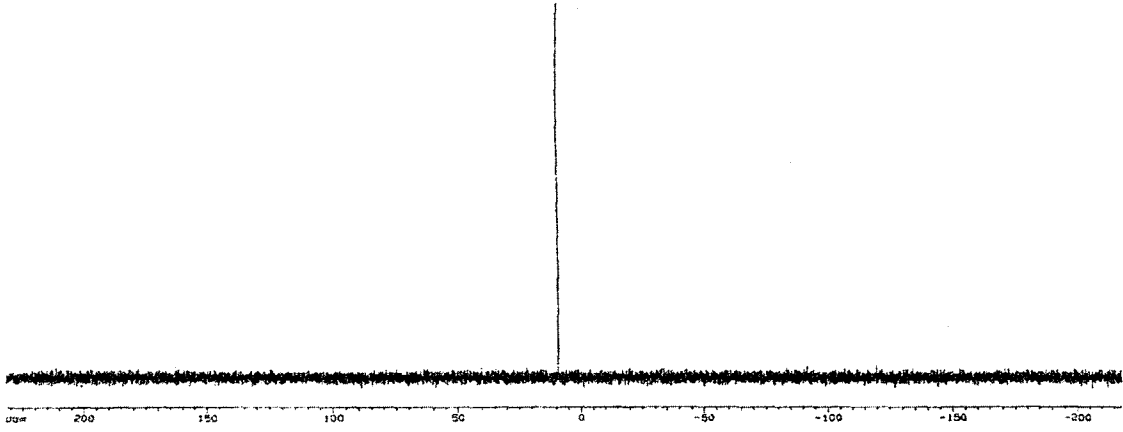
^{13}C -NMR spektrumunda bu karbonlara ait pikler gözlenmektedir. Spektrumda $14,46\text{ ppm}$ 'deki pik metil karbonuna (C_7), $69,81\text{ ppm}$ 'deki pik C_6 , $121,57\text{ ppm}$ 'deki pik C_2 , $128,62\text{ ppm}$ 'deki pik C_3 , $130,46\text{ ppm}$ 'deki pik C_4 , $147,35\text{ ppm}$ 'deki pik azometin karbonu C_5 ve $151,63\text{ ppm}$ 'deki pik de ipso karbonu C_1 'e aittir. Çözücü olan aseton'a ait pikler 29 ve 205 ppm 'de çıkmaktadır.

IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine etil gruplarının bağlanarak heksasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.

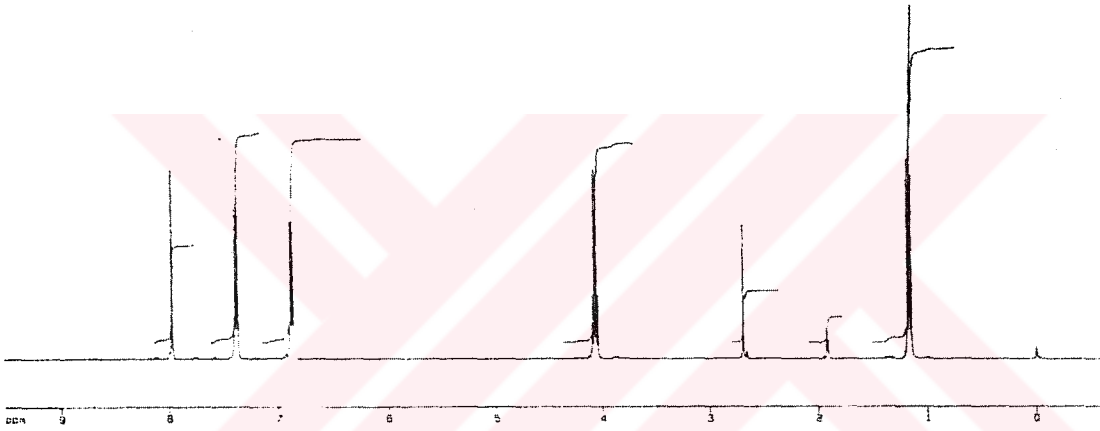


Şekil 4.19. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu

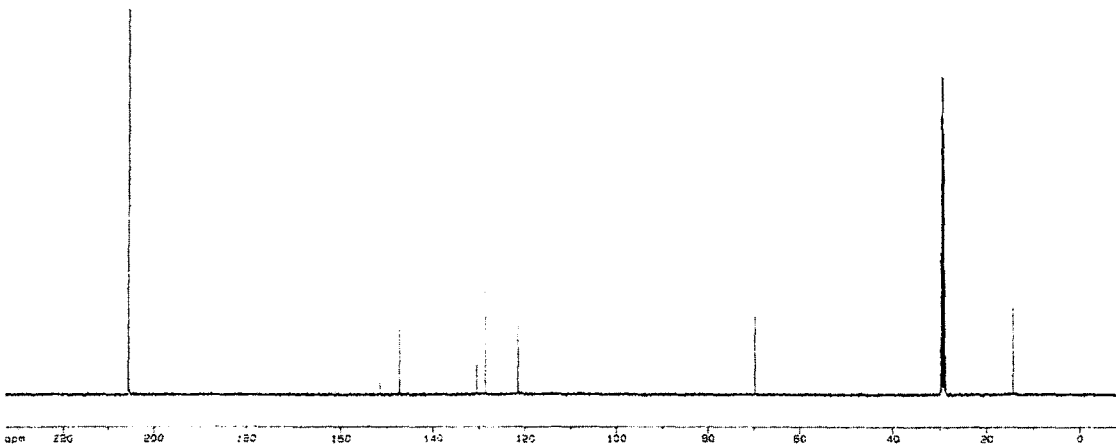




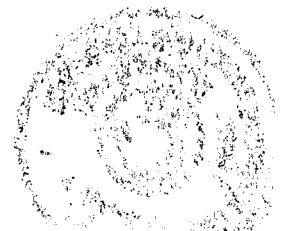
Şekil 4.20. 6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.21. 6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

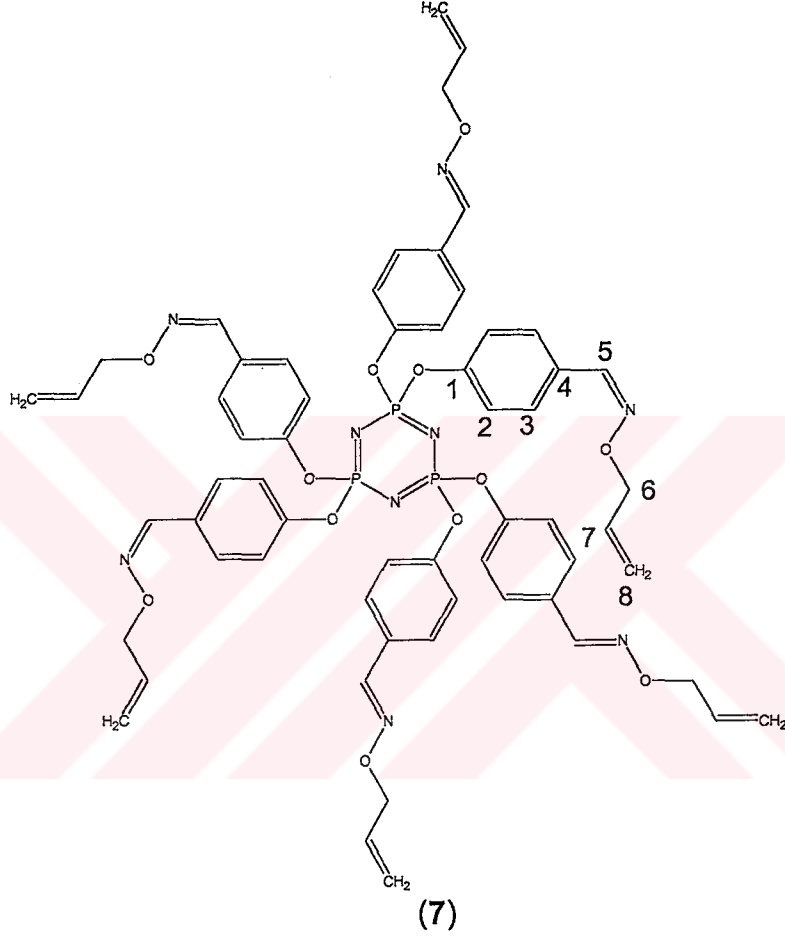


Şekil 4.22. 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



4.6 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[[[alliloksi]imino]metil]fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (7) Karakterizasyonu

7 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.23-4.26'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.6'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.6. 7 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2976, 3087: C-H(Ar.)	6,88 (d) : H ₂	151,63: C ₁	9,49
2868, 2981: C-H(Alifatik)	(⁴ J _{POCCH} : 8,47 Hz.)	147,93 : C ₅	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (60,10/60,45) H: (5,11/5,07) N: (10,40/10,57)
1709: C=C(allilik)	7,38 (d) : H ₃	134,92 : C ₇	
1506, 1604: C=C	(⁵ J _{POCCH} : 8,55 Hz.)	130,20 : C ₄	
1179: P=N	8,03 (s) : H ₅	128,72 : C ₃	
1039: N-O-C	4,55 (d) : H ₆	121,57 : C ₂	
950: P-O-C	(J: 5,59 Hz.)	117,33: C ₈	
829, 878: C-H	5,90 (m) : H ₇	75,29 : C ₆	
	5,10 (d) : H _{8cis} (J: 10,23 Hz.) 5,25 (d) : H _{8trans} (J: 16,28 Hz.) 1,90: aseton-d 2,70 : H ₂ O(asetonda)	29,60: aseton-d 205: aseton-d	

7 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2976, 3087 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2868 ve 2981 cm⁻¹'de, allilik C=C gerilme titreşimine ait pik 1709 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1604 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1179 cm⁻¹'de, N-O-C piki 1039 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 950 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 829 ve 878 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksimin OH piki 7 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 7 bileşiğinde, 3 bileşiğinden farklı olarak allilik C=C gerilme titreşimine ait pik de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 9,49 ppm'de bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Başka herhangi bir pikin olmaması tek bir izomerin oluştuğunu göstermektedir.

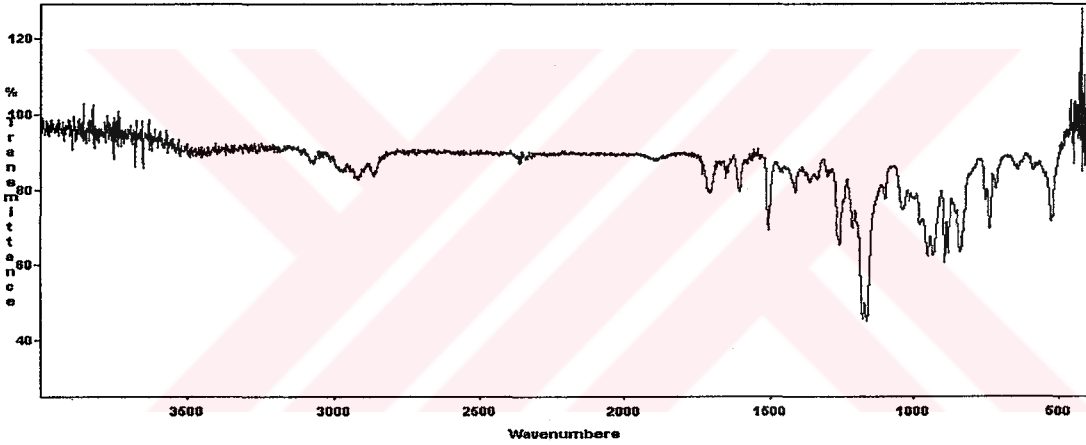
¹H-NMR spektrumunda 6,88 ppm (⁴J_{POCCH}: 8,47 Hz.) ve 7,38 ppm'deki (⁵J_{POCCH}: 8,55 Hz.) dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik hidrojenlere aittir. 8,03 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅, 5,90 ppm'deki multipler H₇, 4,55 ppm'deki dublet H₆'ya aittir. 8 no'lu protonlar eşdeğer değildirler. Bu nedenle ayrı yerlerde çıkmışlardır. 5,10 ppm'deki dublet H_{8cis} ve 5,25 ppm'deki dublet de H_{8trans} protonlarına aittir. Çözücü aseton pikleri 1,90 ve 2,70 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₅:H₆:H₇:H_{8cis}:H_{8trans} = 2:2:1:2:1:1:1 şeklindedir. 3 bileşiğinde 10,17 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması oksim protonlarının ayrıldığını, allil grubuna

ait piklerin(H_6 , H_7 , H_8) oluşması ayrılan protonların yerine de allil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

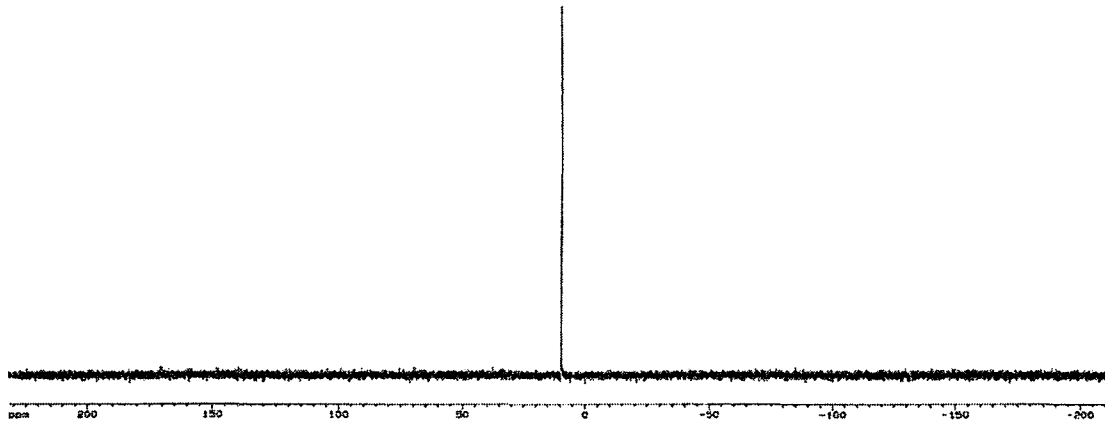
7 Bileşiğinin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip 8 tür karbon atomu bulunmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda bu karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. 151,63 ppm'deki pik ipso karbonu C_1 'e, 147,93 ppm'deki pik azometin karbonu C_5 'e, 134,92 ppm'deki pik C_7 , 130,20 ppm'deki pik C_4 , 128,72 ppm'deki pik C_3 , 121,57 ppm'deki pik C_2 , 117,33 ppm'deki pik C_8 ve 75,29 ppm'deki pik de C_6 karbonlarına aittir. Çözücü olan aseton-d₆'ye ait pikler 29 ve 205 ppm'de çıkmaktadır.

IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine allil gruplarının bağlanarak heksasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.

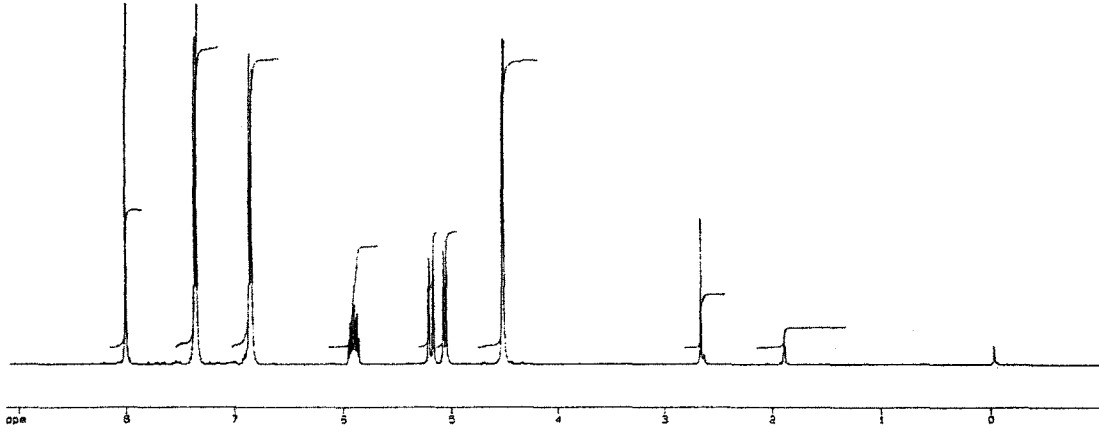


Şekil 4.23. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu

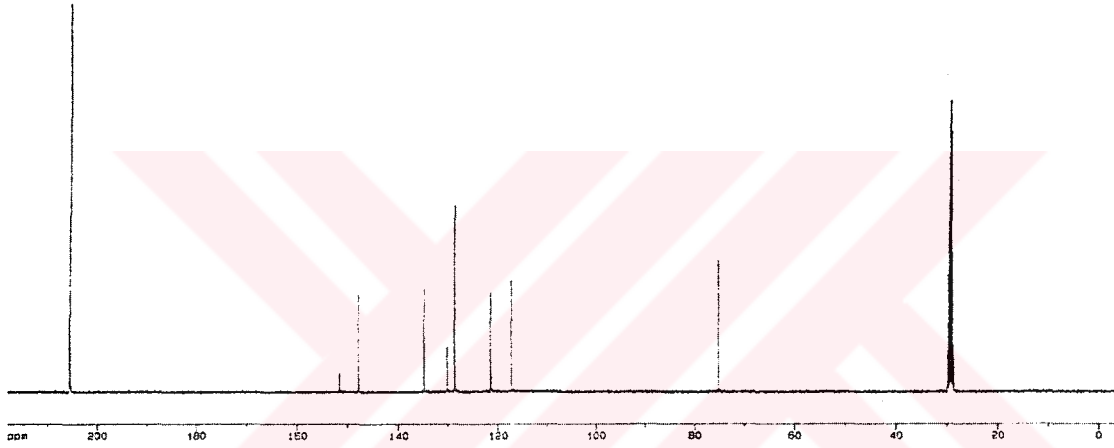


Şekil 4.24. 7 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu





Şekil 4.25. 7 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

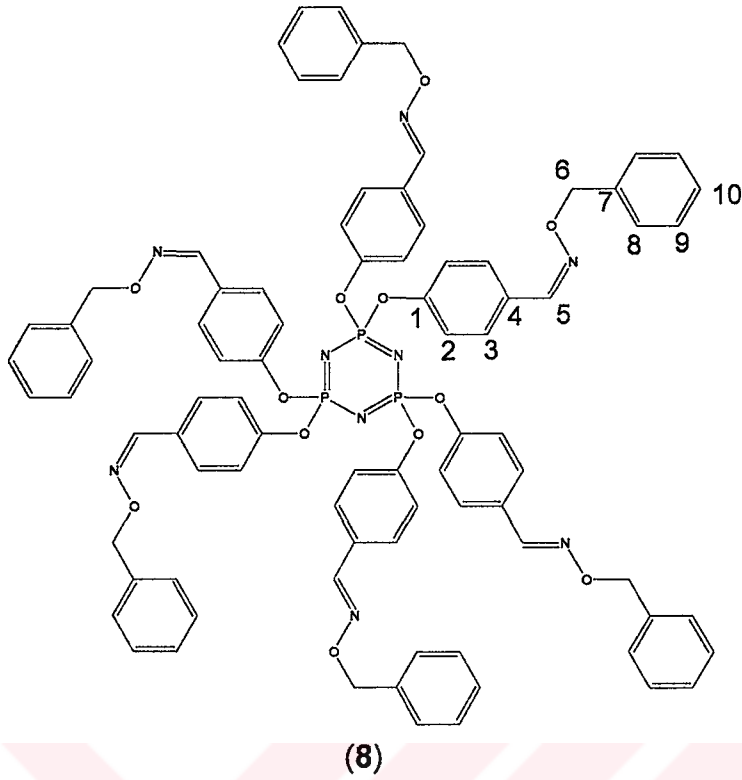


Şekil 4.26. 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.7 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[[[(benziloksi)imino]metil}fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (8) Karakterizasyonu

8 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.27-4.30'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.7'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.





Tablo 4.7. 8 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3027, 3068: C-H(Ar.)	6,95 (d) : H_2	150,94: C_1	8,67 (şid.)
2865, 2925: C-H(Alifatik)	7,2-7,6(m): $\text{H}_3, \text{H}_8,$	146,48: C_5	8,57 (zay.): izomer
1506, 1605: C=C	$\text{H}_9, \text{H}_{10}$	137,79: C_7	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik)
1183: P=N	8,30 (s) : H_5	129,64: C_4	
1024: N-O-C	5,20 (s) : H_6	128,78: C_9	
952: P-O-C	2,50: DMSO-d	128,69: C_{10}	
829, 890: C-H	3,30: H_2O (DMSO'de)	128,63: C_8	
		128,32: C_3	C: (66,56/67,60)
		121,31: C_2	H: (4,78/4,86)
		76,04: C_6	N: (7,70/8,45)

8 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3027 ve 3068 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2865 ve 2925 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1605 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1183 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1024 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 952 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 829 ve 890 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3 Bileşiğinde

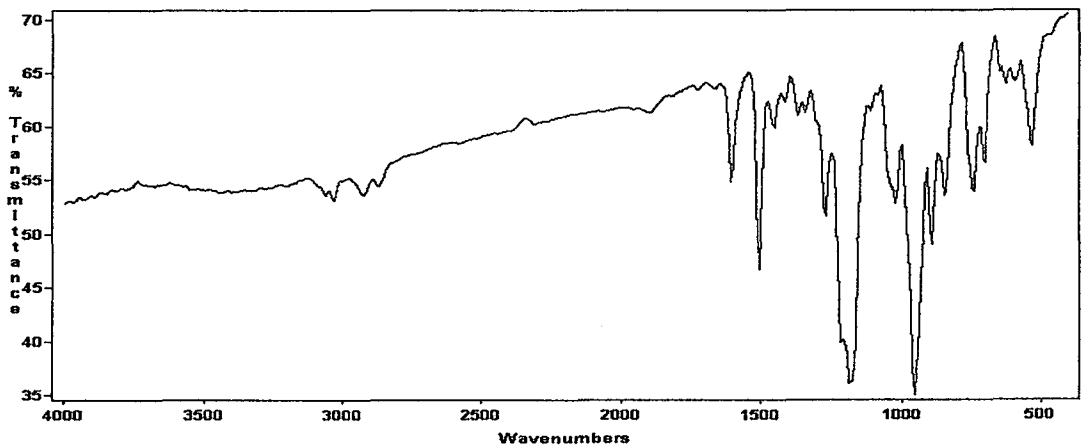
gözlenen oksimin OH piki 8 bileşiğinde gözlenmemektedir. Bu veriler de yapıdaki oksim protonlarının ayrıldığını ve bunların yerine benzil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8,67 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8,57 ppm'de de zayıf şiddette bir pik daha vardır.

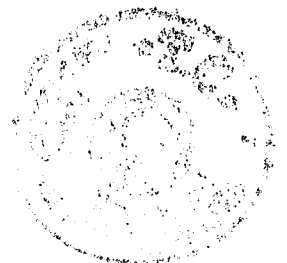
¹H-NMR spektrumunda 6,95 ppm'deki dublet aromatik proton olan H₂'ye aittir. Yapıda iki adet aromatik halka bulunduğu için H₂ protonu hariç diğerleri birlikte multiplet olarak çıkmışlardır. 7,2-7,6 ppm arasındaki multiplet H₃, H₈, H₉, ve H₁₀ protonlarına aittir. 8,30 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅'e ve 5,20 ppm'deki singlet de H₆'ya aittir. Çözücü DMSO piki 2,50 ppm'de ve çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₅:H₆:(H₃+H₈+H₉+H₁₀) = 2:1:2:7 şeklindedir. 3 Bileşiğinde 10,17 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması, 5,20 ppm'de metilen pikinin oluşması ve aromatik bölgedeki piklerin artması oksim protonlarının ayrıldığını, ayrılan protonların yerine de benzil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

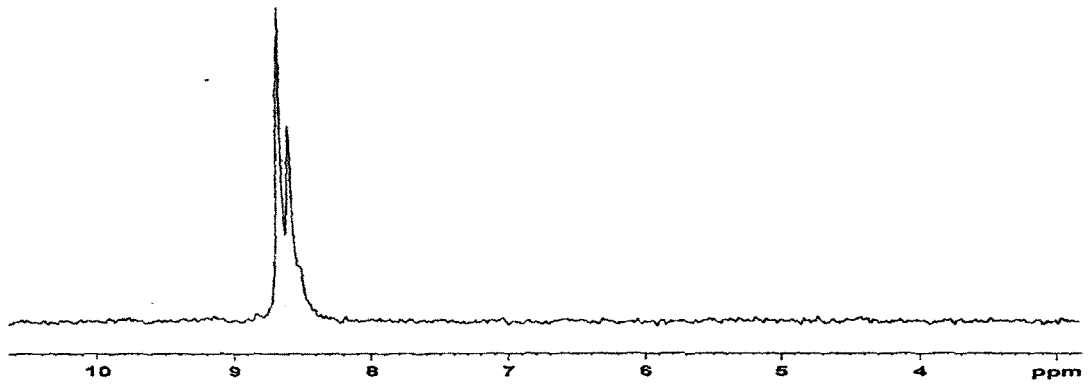
¹³C-NMR spektrumunda 150,94 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁'e, 146,48 ppm'deki pik C₅, 137,79 ppm'deki pik C₇, 129,64 ppm'deki pik C₄, 128,78 ppm'deki pik C₉, 128,69 ppm'deki pik C₁₀, 128,63 ppm'deki pik C₈, 128,32 ppm'deki pik C₃, 121,31 ppm'deki pik C₂ ve 76,04 ppm'deki pik de metilen karbonu olan C₆'ya aittir. Çözücü olan DMSO-d' ye ait pikler 40 ppm'de çıkmaktadır.

IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine benzil gruplarının bağlanarak hekzasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.

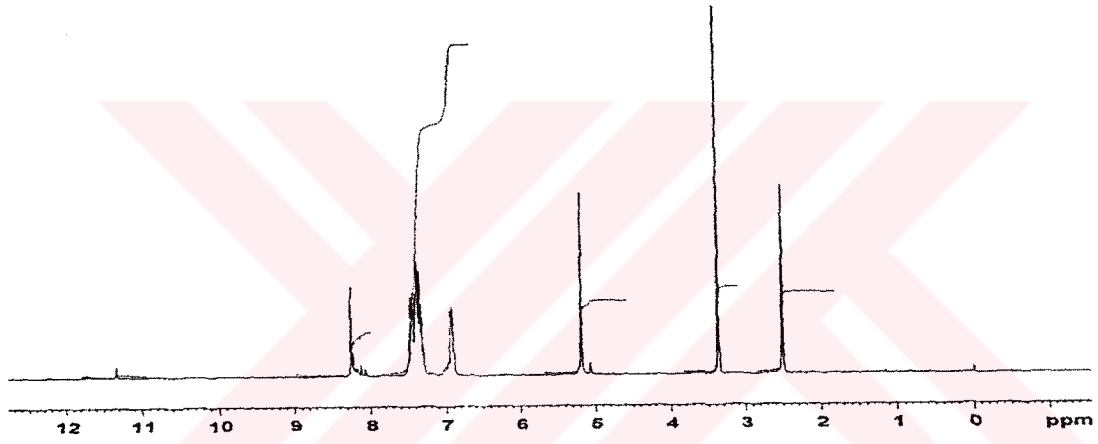


Şekil 4.27. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu

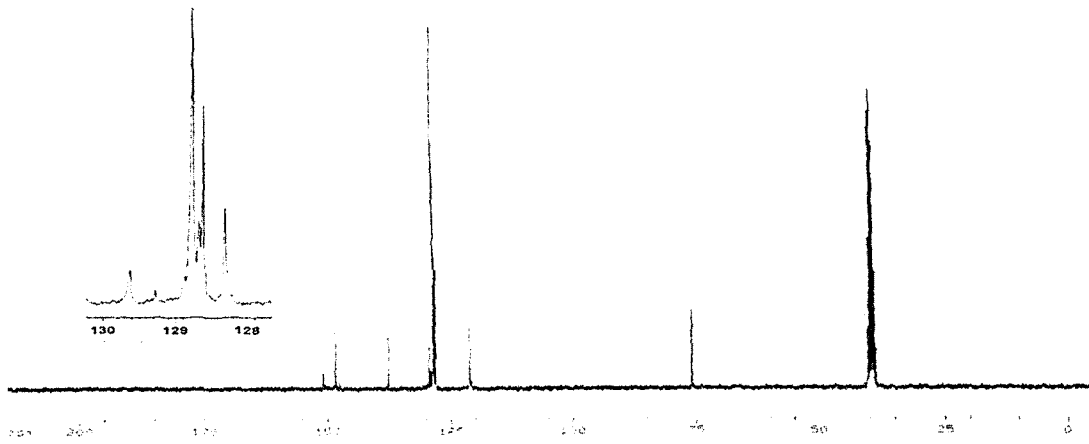




Şekil 4.28. 8 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



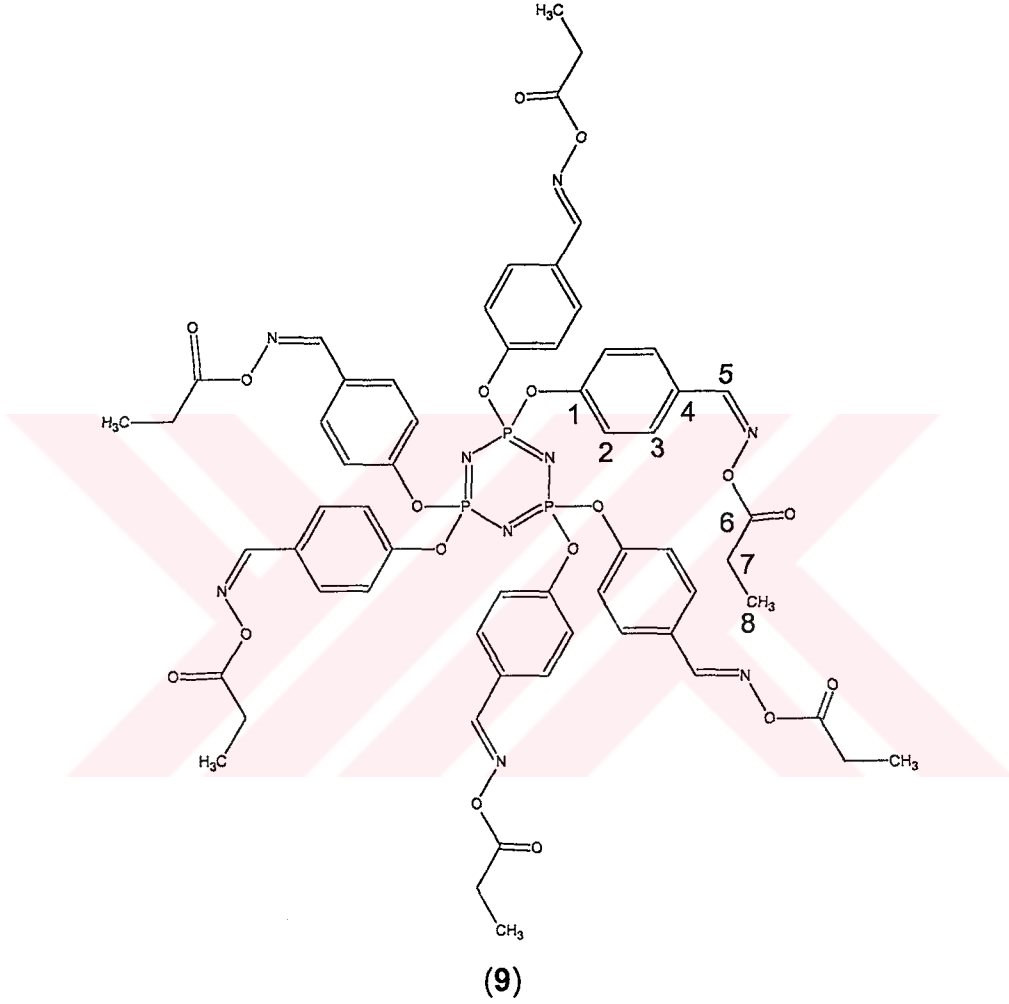
Şekil 4.29. 8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.8 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[[propanoiloksi]imino]metil}fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (9) Karakterizasyonu

9 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.31-4.34'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.8'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.8. 9 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3060, 3097: C-H(Ar.)	7,05 (d) : H ₂	9,22:C ₈	8,33 (şid.)
2883- 2991: C-H(Alifatik)	7,61 (d) : H ₃	25,85:C ₇	8,21 (zay.) : izomer
1764: C=O	8,60 (s) : H ₅	121,75:C ₂	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (56,21/55,95) H: (4,63/4,70) N: (9,21/9,79)
1507, 1605: C=C	1,10 (t) : H ₈	128,13:C ₄	
1182: P=N	2,50 (k): H ₇	130,27:C ₃	
1070: N-O-C	2,50: DMSO	152,16:C ₁	
973: P-O-C	3,30:H ₂ O(DMSO'de)	155,86:C ₅	
842, 885: C-H		172,03:C ₆	

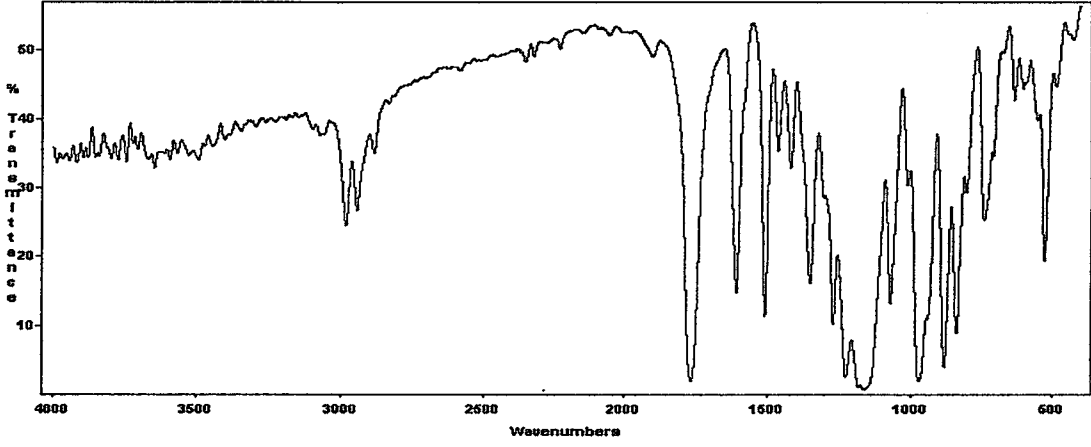
9 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3060 ve 3097 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2883-2991 cm⁻¹'de, karbonil piki 1764 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1507 ve 1605 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1182 cm⁻¹'de, N-O-C piki 1070 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 973 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 842 ve 885 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde 3340 cm⁻¹'de gözlenen oksimin OH piki 9 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 3 bileşiğinden farklı olarak 9 bileşiğinde C=O piki de görülmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8,33 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8,21 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

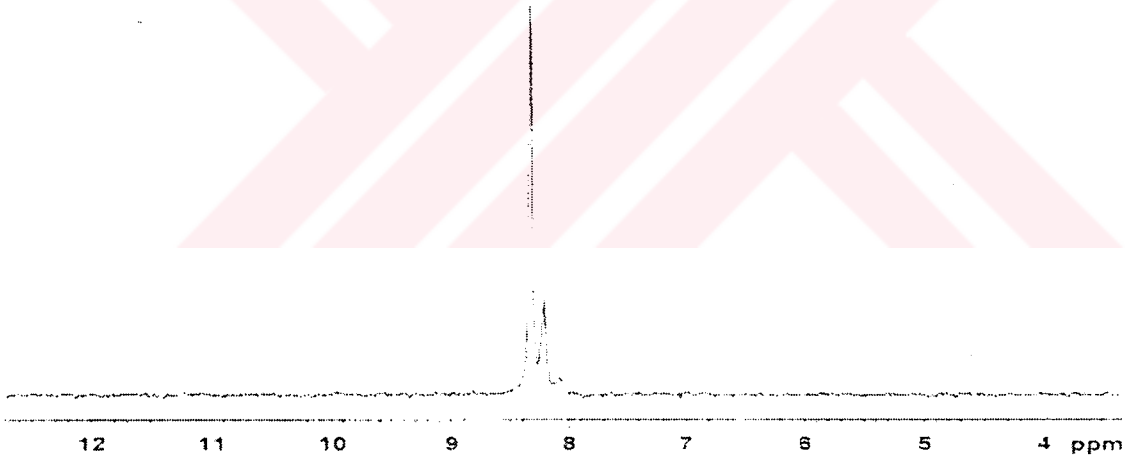
¹H-NMR spektrumunda 7,05 ppm ve 7,61 ppm'deki dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 8,60 ppm'deki singlet azometin protonu olan H₅'e ve 1,1 ppm'deki triplet metil protonuna (H₈) aittir. H₇'ye ait kuartet çözücü olan DMSO ile birlikte 2,50 ppm'de çıkmıştır. Çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₅:H₈ = 2:2:1:3 şeklindedir. H₇'ye ait kuartet çözücü olan DMSO ile birlikte 2,50 ppm'de çıktığından pik şiddeti de DMSO pik şiddetinden etkilenmiştir. Bu nedenle H₇'ye ait pik şiddeti bu oranlamaya alınmamıştır. 3 bileşiğinde 10,17 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin bu yapıda görülmemesi oksim protonlarının ayrıldığını, 1,10 ppm'de triplet şeklinde metil pikinin gözlenmesi ayrılan protonların yerine propanoil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

¹³C-NMR spektrumunda 9,22 ppm'deki pik metil karbonuna (C₈), 25,85 ppm'deki pik metilen karbonuna (C₇), 121,75 ppm'deki pik C₂, 128,13 ppm'deki pik C₄, 130,27 ppm'deki pik C₃, 152,16 ppm'deki pik oksijene bağlı ipso karbonuna (C₁), 155,86 ppm'deki pik C₅ ve 172,03 ppm'deki pik de karbonil karbonuna (C₆) aittir.

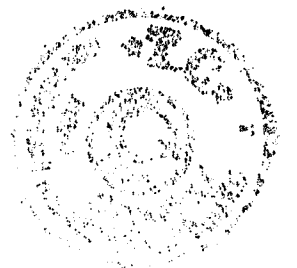
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine propanoil gruplarının bağlanarak heksasübstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.

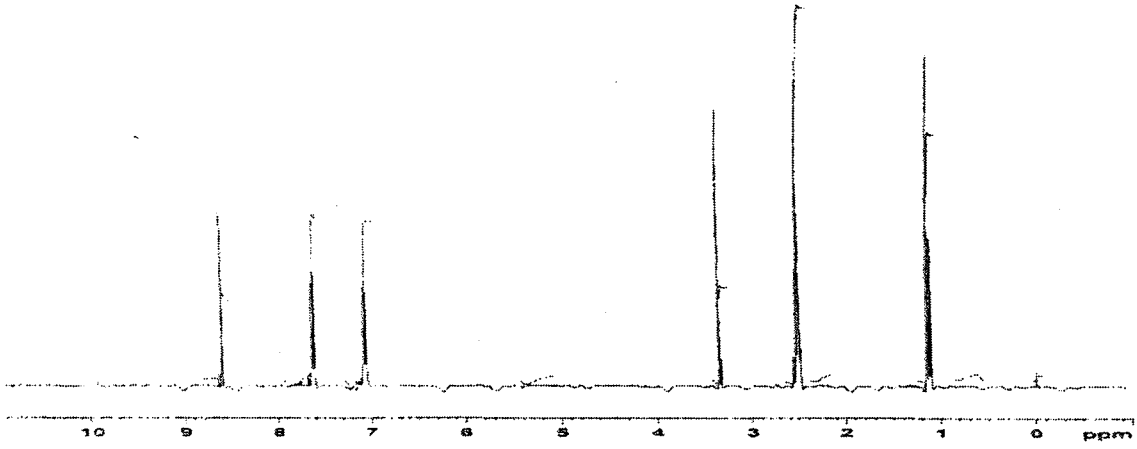


Şekil 4.31. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu

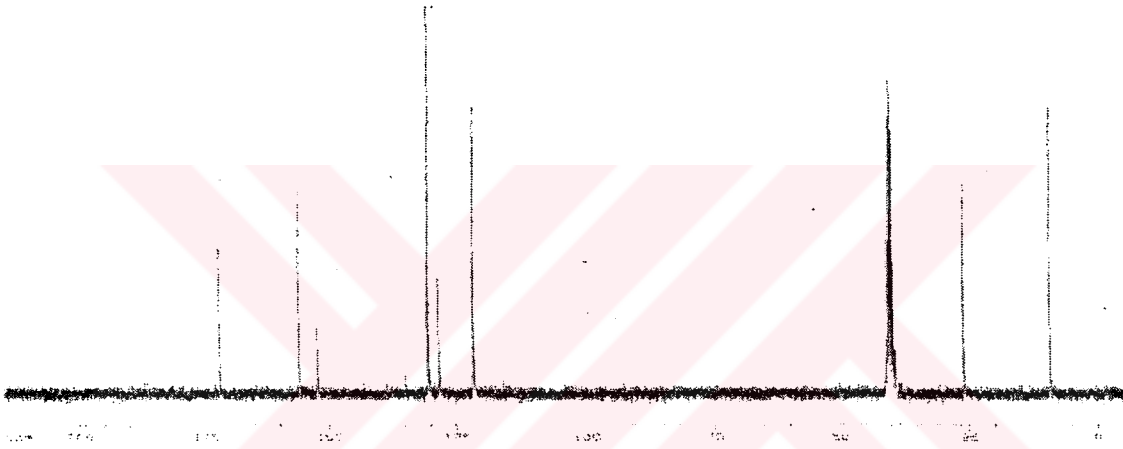


Şekil 4.32. 9 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu





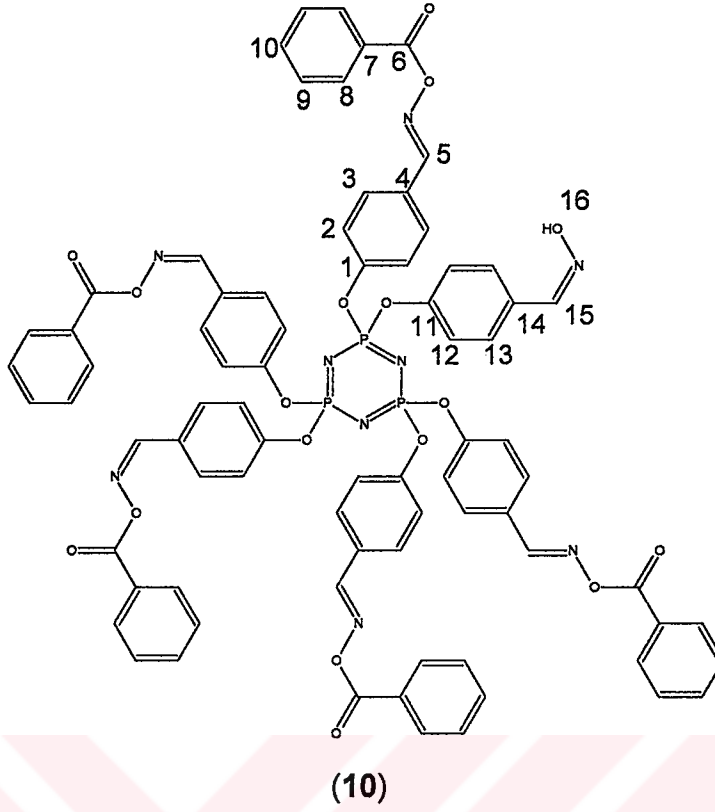
Şekil 4.33. 9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.9 2-(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-2,4,4,6,6-penta(4-[(benzoiloksi)imino]metil)fenoksi 1,3,5, 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (10) Karakterizasyonu

10 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.35-4.38'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.9'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.9. 10 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3410: OH	6,90-8,30 (m): $\text{H}_2, \text{H}_3,$	167,80: C_6	8,36
3064, 3098: C-H (Ar.)	$\text{H}_8, \text{H}_9, \text{H}_{10}, \text{H}_{12}, \text{H}_{13}$	163,55: C_5	
2859,2930: C-H (Alf.)	8,90 (s) : $\text{H}_5, \text{H}_{15}$	157,32: C_{15}	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (61,70/62,80) H: (3,87/3,83) N: (8,07/8,56)
1746: C=O	11,30 (s) : H_{16}	153,28: C_1	
1505, 1602: C=C	2,50: DMSO	152,27: C_{11}	
1181: P=N	3,30: H_2O (DMSO'de)	135,00: C_{10}	
1082: N-O-C		134,00: C_4	
955: P-O-C		132,00: C_{14}	
841, 882: C-H		128,08-129,7: $\text{C}_3, \text{C}_7,$ $\text{C}_8, \text{C}_9, \text{C}_{13}$ 121,95: C_2 121,67: C_{12}	

10 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimleri 3064 ve 3098 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2859 ve 2930 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1746 cm^{-1} 'de, aromatik

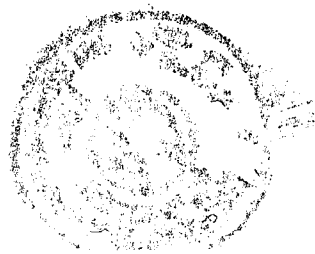
halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1602 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1181 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1082 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 955 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 882 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3 Bileşiğinde gözlenen oksimin OH piki 10 bileşiğinde zayıf da olsa 3410 cm^{-1} gözlenmektedir. Bu tam bir sübstitüsyonun olmadığını gösterir. Ayrıca 3 bileşiğinden farklı olarak 10 bileşiğinde benzoil grubunun karbonil piki de gözlenmektedir.

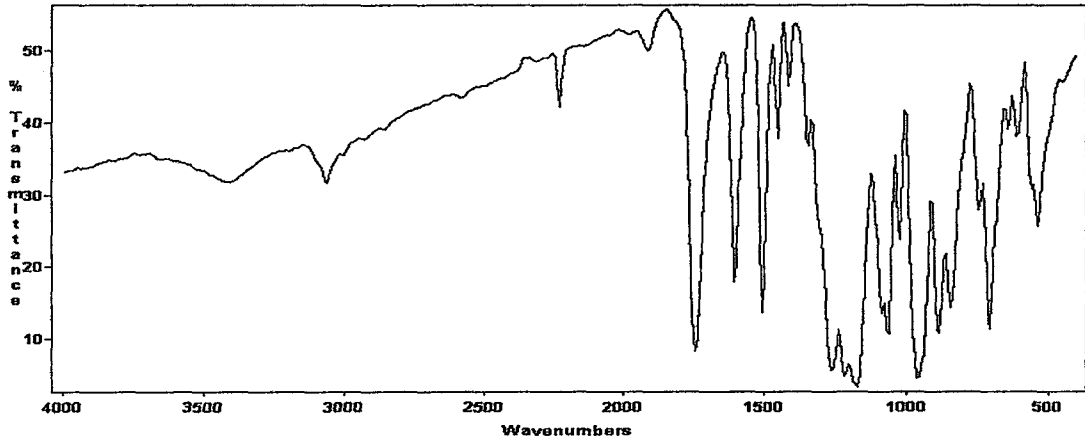
³¹P-NMR spektrumunda 8,36 ppm'de arası bir pik mevcuttur. Bu pikin yanında şiddeti oldukça düşük olan pikler de bulunmaktadır. Bileşiğin verimi diğerlerine göre düşüktür. Safılaştırmak için çöktürme, kristallendirme gibi yöntemler birkaç kez uygulanmasına rağmen çok az miktarda izomer veya safsızlığın olabileceği düşünülmektedir. İzomer olarak C=N bağı çevresindeki grupların *cyn*- ve *anti*- izomeri olabileceği gibi fosfazen halkasına göre grupların *cis*- ve *trans*- izomeri de olabilir.

¹H-NMR spektrumunda 6,90-8,30 ppm arası pikler aromatik protonlar olan H₂, H₃, H₈, H₉, H₁₀, H₁₂ ve H₁₃' e aittir. 8,9 ppm'deki singlet azometin protonları olan H₅ ve H₁₅'e aittir. 11,30 ppm'deki singlet oksim protonu olan H₁₆'ya aittir. Çözücü olan DMSO-d piki 2,50 ppm'de ve çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₁₆:(H₅+H₁₅):(H₂+H₃+H₈+H₉+H₁₀+H₁₂+H₁₃) = 1: 6: 49 şeklindedir. Bu da 6 adet oksim protonundan 5 tanesinin ayrılıp bunların yerlerine benzoil gruplarının bağlandığını ve 1 tane oksim protonunun ise hala mevcudiyetini koruduğunu göstermektedir.

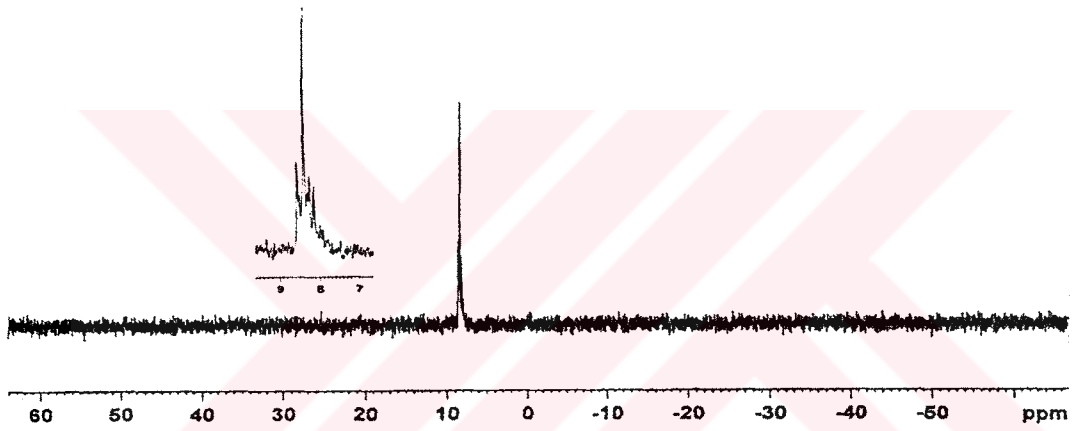
¹³C-NMR spektrumunda 167,80 ppm'deki pik karbonil piki C₆'ya, 163,55 ppm'deki pik C₅ karbonuna, 157,32 ppm'deki pik C₁₅, 153,28 ppm'deki pik C₁, 152,27 ppm'deki pik C₁₁, 135,00 ppm'deki pik C₁₀, 134,00 ppm'deki pik C₄, 132,00 ppm'deki pik C₁₄, 128,08-129,7 ppm aralığındaki pikler C₃, C₇, C₈, C₉, C₁₃ karbonlarına, 121,95 ppm'deki pik C₂, ve 121,67 ppm'deki pik de C₁₂ karbonuna aittir. ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen veriler de 6 tane oksim protonundan 5 tanesinin ayrılıp bunların yerlerine benzoil gruplarının bağlandığını ve 1 tane oksim protonunun ise hala mevcudiyetini koruduğunu göstermektedir.

IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında 6 tane oksim protonundan 5 tanesinin ayrılıp bunların yerlerine benzoil gruplarının bağlandığı ve 1 tane oksim protonunun ise hala mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

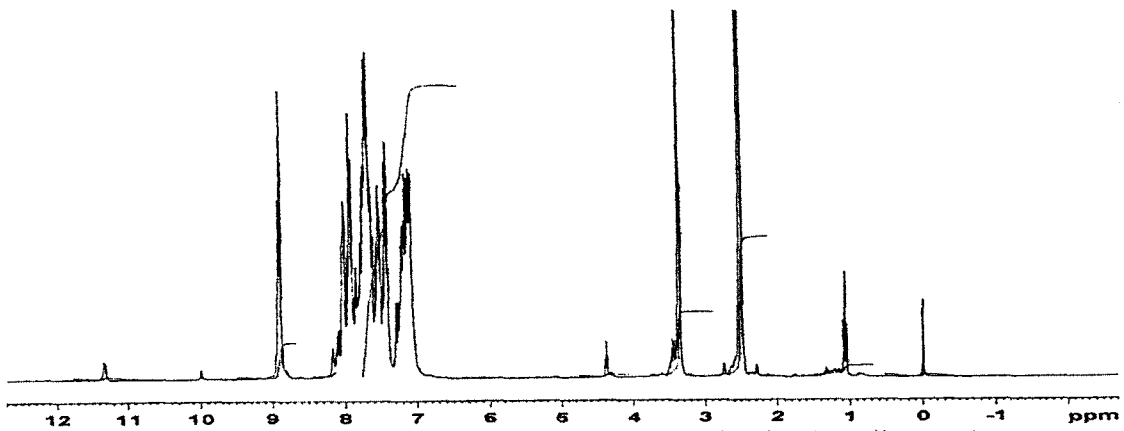




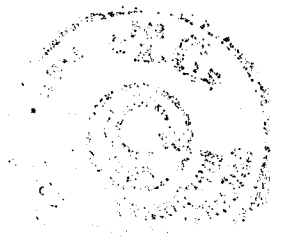
Şekil 4.35. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu

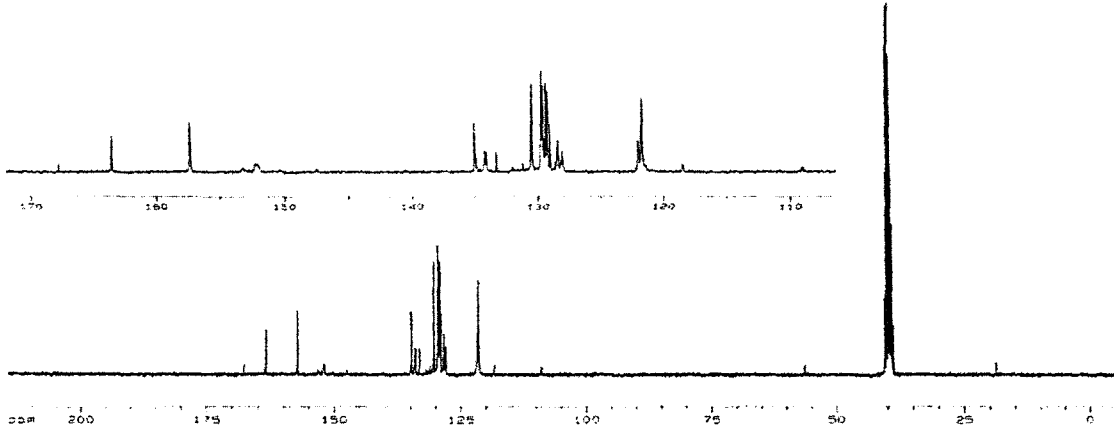


Şekil 4.36. 10 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.37. 10 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

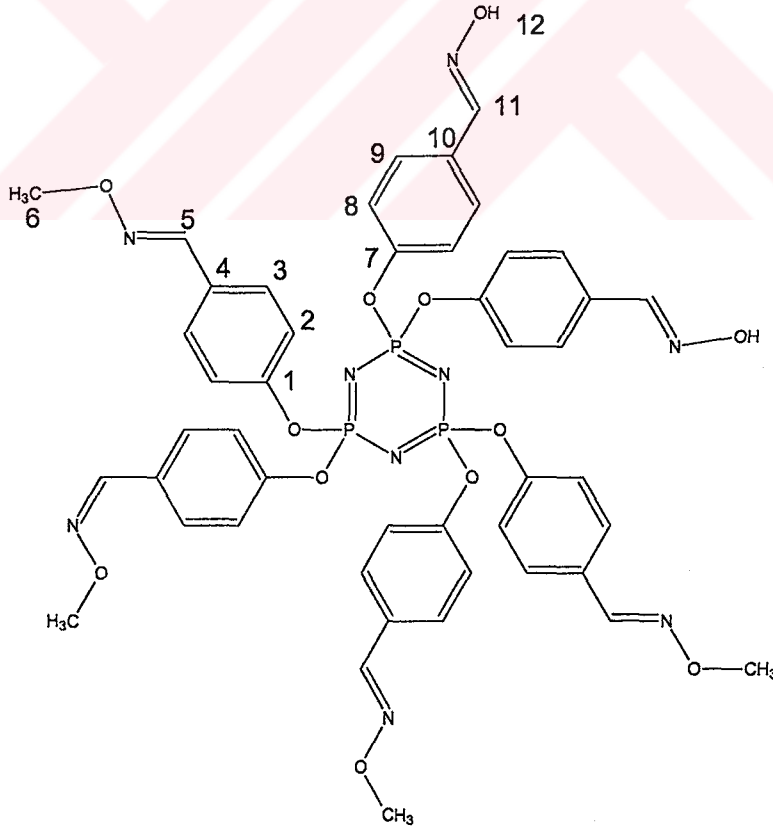




Şekil 4.38. 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.10 2,2-bis(4-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(metoksiimino)metil]fenoksi) 1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (11) Karakterizasyonu

11 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.39-4.42'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.10'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(11)

Tablo 4.10. 11 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3343: OH	11,31 (s) : H ₁₂	151,44: C ₇	9,28 (şid.) :
3068,3098: C-H (Ar.)	8,18 (s) : H ₁₁	151,02 : C ₁	9,18 (zay.) : izomer
2895,2935: C-H (Alifatik)	8,17 (s) : H ₅	148,38 : C ₁₁	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (54,37/54,82) H: (4,64/4,40) N: (11,12/12,51)
1509, 1606: C=C	6,95: H ₂ , H ₈	147,93 : C ₅	
1176: P=N	7,50: H ₃ , H ₉	131,38 : C ₁₀	
1057: N-O-C	3,96 (s) : H ₆	130,12 : C ₄	
954: P-O-C	3,79 (s) : H ₆ (iz.)	130,29 : C ₄ (iz)	
843, 888: C-H	2,50: DMSO-d	129,16: C ₉	
	3,30: H ₂ O(DMSO'de)	128,69: C ₃	
		121,72: C ₈	
		121,16: C ₂	
		62,51: C ₆	
		61,15: C ₆ (iz)	
		40: DMSO-d	

11 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimleri 3068 ve 3098 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2895 ve 2935 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509 ve 1606 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1176 cm⁻¹'de, N-O-C piki 1057 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 954 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 843 ve 888 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksimin OH piki 10 bileşiğinde de mevcuttur. Bu da tam substitüsyon olmadığını göstermektedir.

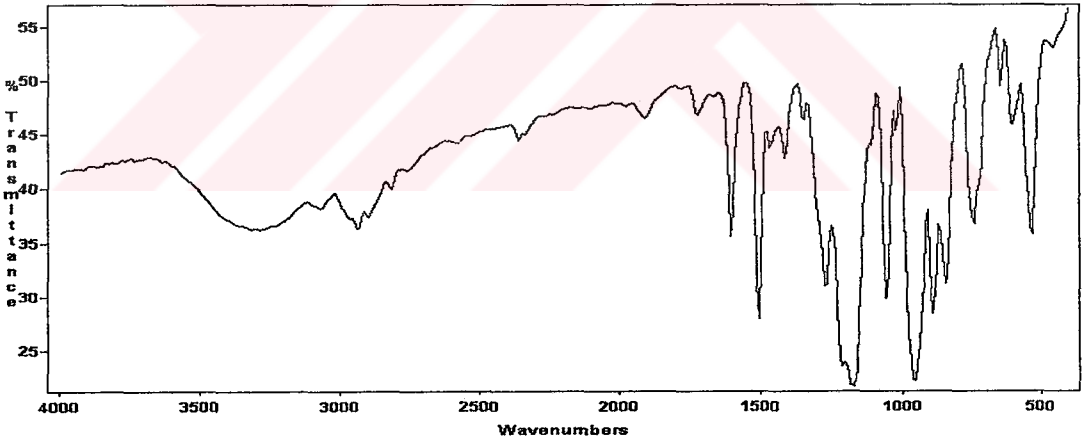
³¹P-NMR spektrumunda 8,33 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8,21 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur. 6 adet oksimden 4 tanesi substitüsyon verip 2 tanesi hala mevcut olduğundan fosfazen halkası üzerinde bulunan gruplar aynı değildir. Dolayısıyla da fosfazen halkasındaki tüm fosforlar eşdeğer değildirler. Bu nedenle spektrumda bir üçlü bir de ikili olmak üzere iki ayrı pik grubunun gözlenmesi gerekirdi. Ancak böyle bir durum görülmemektedir. 11 bileşiğinde, ayrılan 4 tane oksim protonu yerine metil gruplarının bağlanması fosforlara uzak noktada gerçekleştiğinden, fosforlar bu değişiklikten etkilenmemiştir ve bir anlamda eşdeğer gibi davranmışlardır. Bu nedenle spektrumda tek pik ve izomer piki gözlenmiştir.

¹H-NMR spektrumunda 11,32 ppm'deki singlet oksim protonu olan H₁₂'ye aittir. Azometin protonları olan H₁₁ ve H₅' e ait singletler birbirlerine çok yakın olarak sırasıyla

8,18 ve 8,17 ppm'de çıkmışlardır. H_2 ve H_8 aromatik protonlarına ait pikler çakıştığından geniş bir singlet halinde 6,95 ppm'de ve benzer şekilde H_3 ve H_9 protonlarına ait pikler de çakıştığından 7,50 ppm'de geniş bir singlet vermişlerdir. 3,96 ppm'deki singlet H_6 'ya aittir. Bununla birlikte izomerlikten dolayı da 3,79 ppm'de de H_6 'ya ait zayıf bir izomer piki gözlenmektedir. Çözücü olan DMSO-d piki 2,50 ppm'de ve çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı $H_{12} : (H_5 + H_{11}) : (H_3 + H_9) : (H_2 + H_8) : H_6 = 1 : 3 : 6 : 6 : 6$ şeklindedir. Yapıda OH pikinin gözlenmesi oksim protonlarından bazılarının ayrılmadığını gösterirken, 3,96 ppm'de şiddetli metil pikinin oluşması ve protonların pik şiddetleri oranının önerilen yapıya uyumluluk göstermesi, 6 adet oksim protonundan 4 tanesinin ayrılıp bunların yerlerine metil gruplarının bağlandığını ve 2 tane oksim protonunun ise hala mevcut olduğunu göstermektedir.

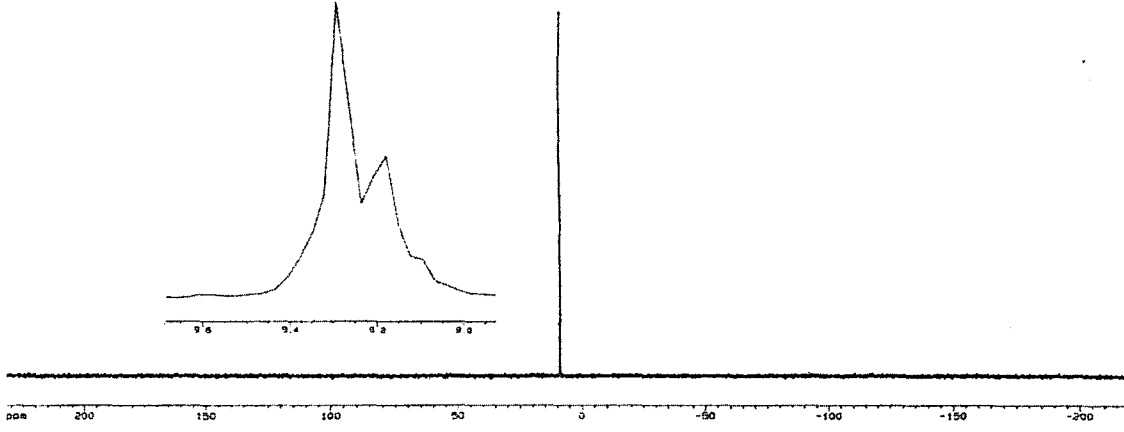
^{13}C -NMR spektrumunda 151,44 ppm'deki pik C_7 , 151,02 ppm'deki pik C_1 , 148,38 ppm'deki pik C_{11} , 147,93 ppm'deki pik C_5 , 131,38 ppm'deki pik C_{10} ve 130,12 ppm'deki pik C_4 karbonlarına aittir. 130,29 ppm'deki pik izomerin C_4 karbonuna aittir. 129,16 ppm'deki pik C_9 , 128,69 ppm'deki pik C_3 , 121,72 ppm'deki C_8 , 121,16 ppm'deki pik C_2 ve 62,51 ppm'deki pik de metil karbonu C_6 'ya aittir. 61,15 ppm'deki pik ise izomerin C_6 karbonuna aittir. 40 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d pikleridir.

Elementel analiz verilerine göre deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyum içerisindedir.

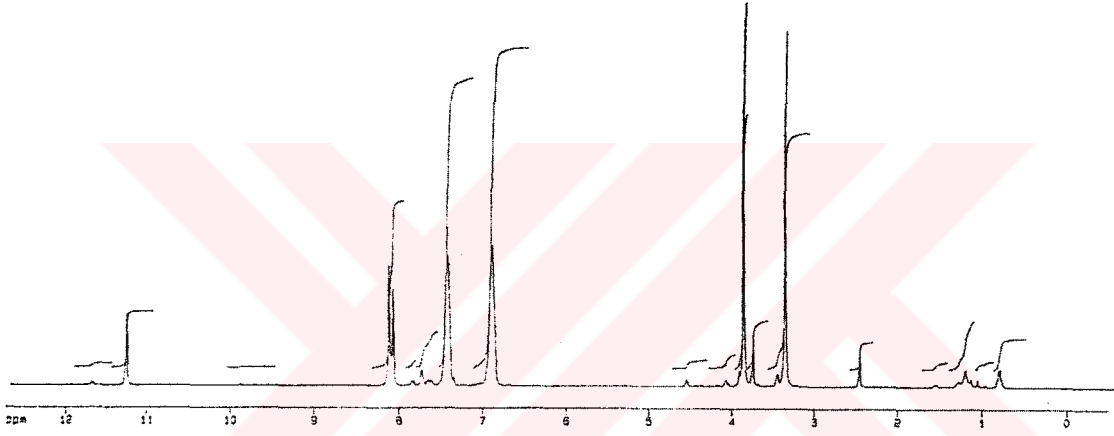


Şekil 4.39. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu

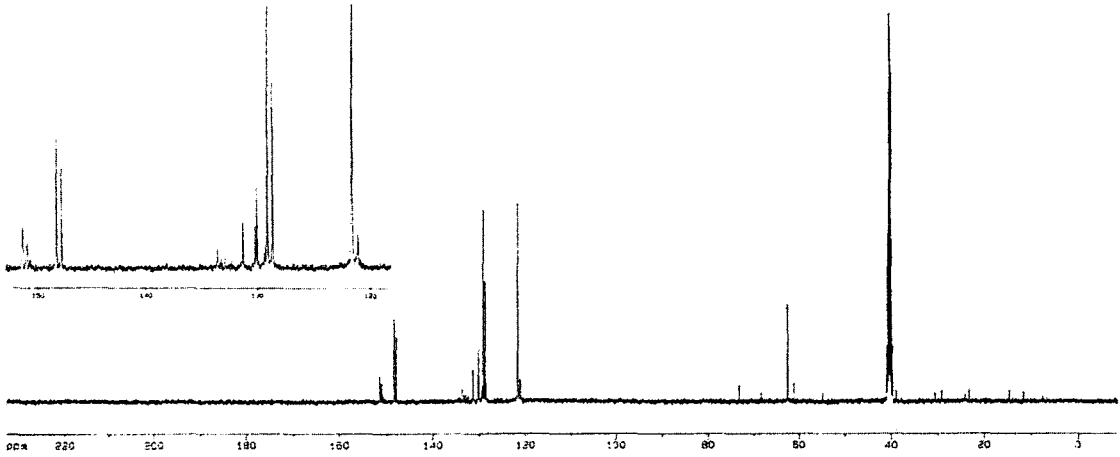




Şekil 4.40. 11 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.41. 11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.42. 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

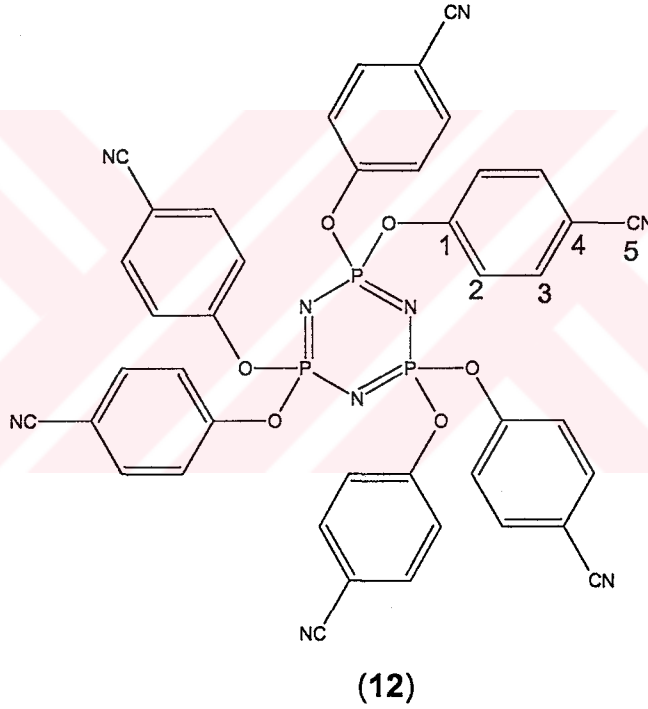


4.11 2,2,4,4,6,6-hekza(4-siyanofenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in(12)

Karakterizasyonu

3 Bileşiğinin metakriloil klorür, benzensülfonoil klorür ve 1-naftalensülfonoil klorür ile reaksiyonları sonucunda aynı ürün olan 12 bileşiği elde edilmiştir. Abnormal Beckmann dönüşümüne göre oksimler PCl₅, PCl₃, H₂SO₄ gibi katalizörler veya enzimatik katalizörler beraberliğinde nitrile dönüşmektedir[53-55]. Bu reaksiyonlarda da aynı dönüşümün olduğu anlaşılmaktadır.

12 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.43-4.4'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.11'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.11. 12 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

NMR Sonuçları (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3065, 3103: C-H(Ar.)	7,15 (d) : H ₂	152,88: C ₁	7,51
2951,2997: C-H(Ar.)	7,85 (d) : H ₃	135,07: C ₃	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (58,29/59,80) H: (2,96/2,87) N: (13,33/14,94)
2230: C-N	2,50: DMSO-d	121,99: C ₂	
1497, 1600: C=C	3,30:H ₂ O(DMSO'de)	118,85: C ₄	
1188: P=N		109,37: C ₅	
950: P-O-C			
844, 888: C-H			

12 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3065 ve 3103 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2951 ve 2997 cm⁻¹'de, CN (nitril) piki 2230 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1600 ve 1497 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1188 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 950 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 844 ve 888 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksim piki 12 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 3 bileşiğinden farklı olarak 12 bileşiğinde CN piki de gözlenmektedir. Tüm bu veriler yapıdaki oksim gruplarının nitril (CN) haline dönüştüğünü göstermektedir.

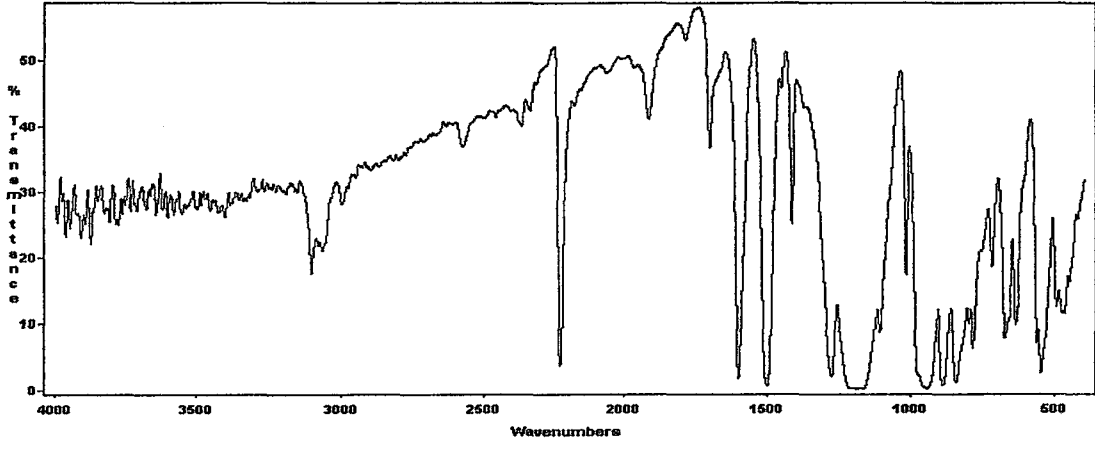
³¹P-NMR spektrumunda 7,51 ppm'de bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir.

¹H-NMR spektrumunda 7,15 ppm ve 7,85 ppm'deki dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik hidrojenlere aittir. Çözücü olan DMSO piki 2,50 ppm'de ve suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃=1:1 şeklindedir.

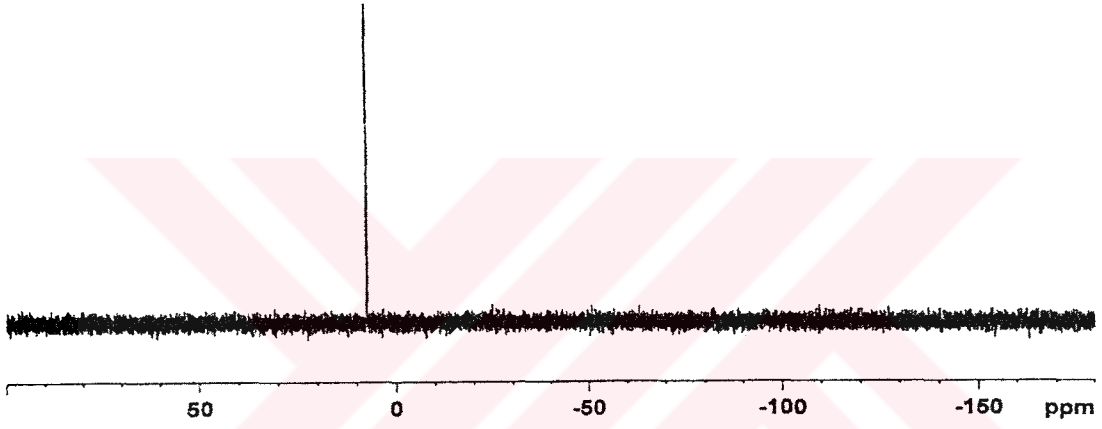
¹³C-NMR spektrumunda 152,88 ppm'deki pik ipso karbonu olan C₁'e, 135,07 ppm'deki pik C₃, 121,99 ppm'deki pik C₂, 118,85 ppm'deki pik C₄ ve 109,37 ppm'deki pik de C₅ karbonuna aittir.

IR, ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde 3 bileşiğinin yapısındaki oksim protonlarının süstitüsyon reaksiyonu vermediği, bunun yerine tamamının nitril haline dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bu dönüşüm oksimlerden su ayrılması reaksiyonu ile olmaktadır.

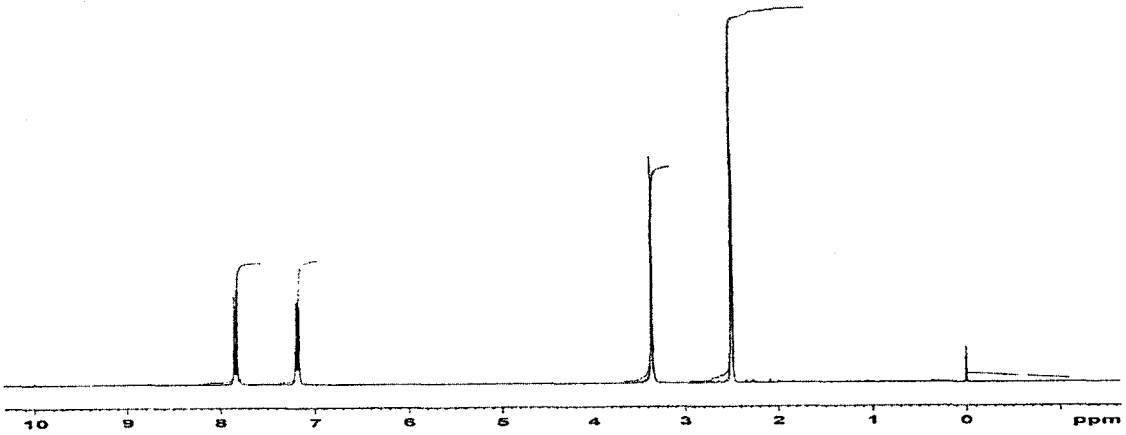




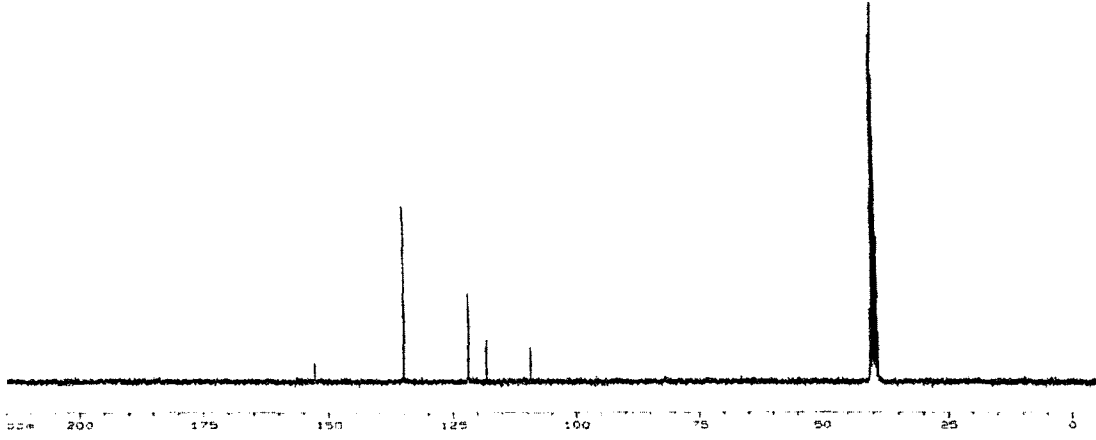
Şekil 4.43. 12 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.44. 12 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



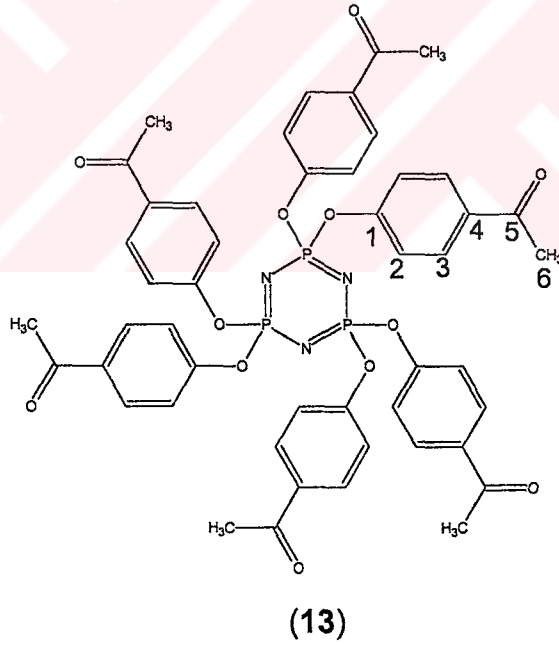
Şekil 4.45. 12 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.46. 12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.12 Hekzakis(4-asetilfenoksi) siklotrifosfazen'in (13) Karakterizasyonu

13 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.47-4.50'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.12'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.12. 13 Bileşiminin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiyet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3067, 3105: C-H(Ar.)	7,05 (d) : H ₂	27,04:C ₆	8,05
2927- 3002: C-H(Alifatik)	7,85 (d) : H ₃	120,96:C ₂	Elementel Analiz (Deneyssel/Teorik) C: (60,93/60,96) H: (4,50/4,48) N. (4,40/4,44)
1685: C=O	2,45 (s) : H ₆	131,20:C ₃	
1502, 1595: C=C	2,50 : DMSO-d	134,54:C ₄	
1188: P=N	3,30:H ₂ O(DMSO'da)	153,27:C ₁	
949: P-O-C		197,00:C ₅	
842, 885: C-H			

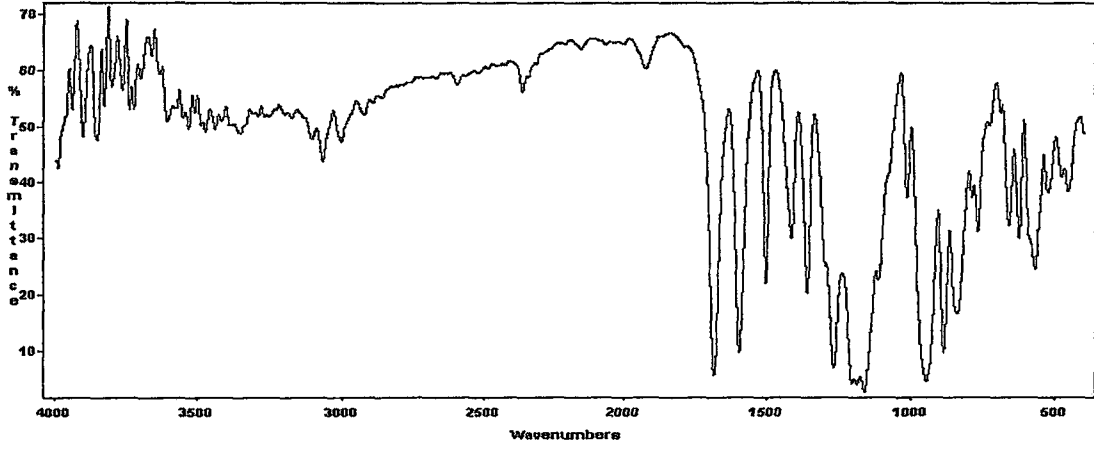
13 Bileşiminin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3067 ve 3105 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2927 ve 3002 cm⁻¹'de, C=O piki 1685 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1502 ve 1595 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1188 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 949 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 885 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8,05 ppm'de bir singlet vardır. Bu da fosfazen iskeletinin korunduğunu ve heksasüstitüe yapıyı ifade etmektedir.

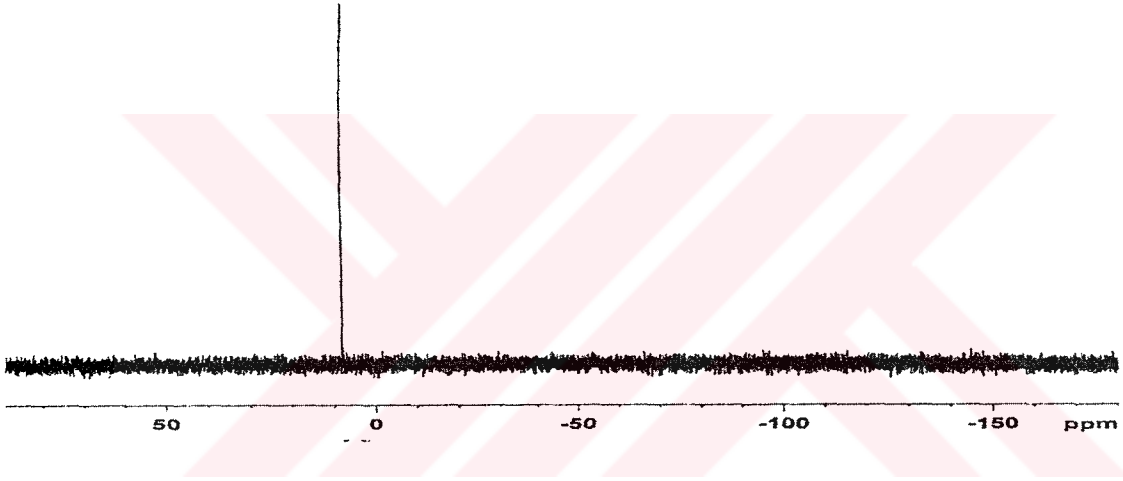
¹H-NMR spektrumunda 7,05 ppm ve 7,85 ppm'deki dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik hidrojenlere aittir. 2,45 ppm'deki metil protonları olan H₆'ya aittir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃ = 1:1 şeklindedir. H₆'nın integrasyon şiddeti DMSO pikinin integrasyon şiddetinden etkilendiği için oranlamaya alınmamıştır.

¹³C-NMR spektrumunda 27,04 ppm'deki pik C₆, 120,96 ppm'deki pik C₂, 131,20 ppm'deki pik C₃, 134,54 ppm'deki pik C₄, 153,27 ppm'deki pik C₁(ipso karbonu) ve 197,00 ppm'deki pik de karbonil karbonu C₅'e aittir.

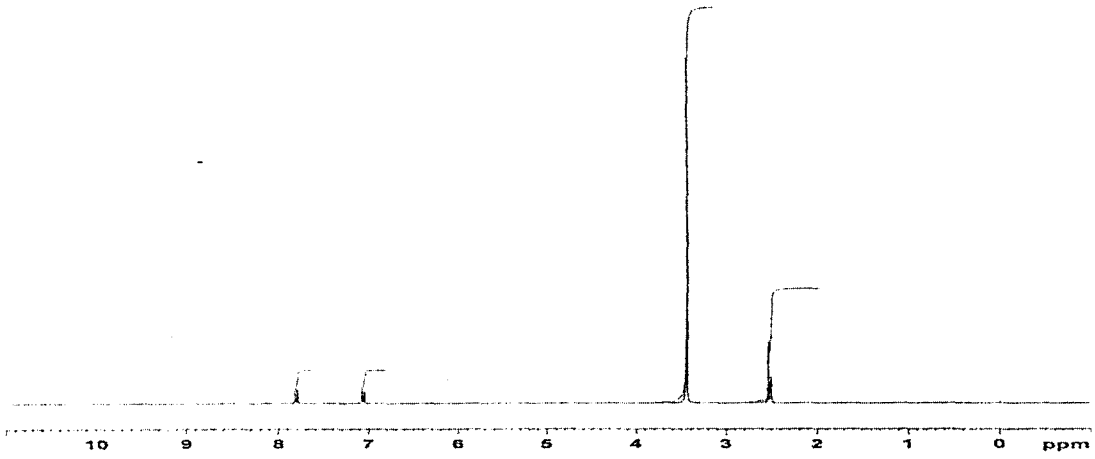
IR ve NMR verilerinin yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında heksasüstitüe bileşimin oluştuğu anlaşılmaktadır.



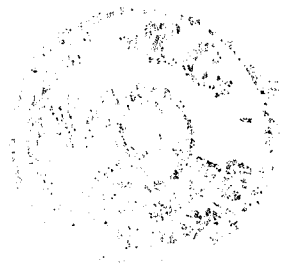
Şekil 4.47. 13 Bileşiğinin IR Spektrumu

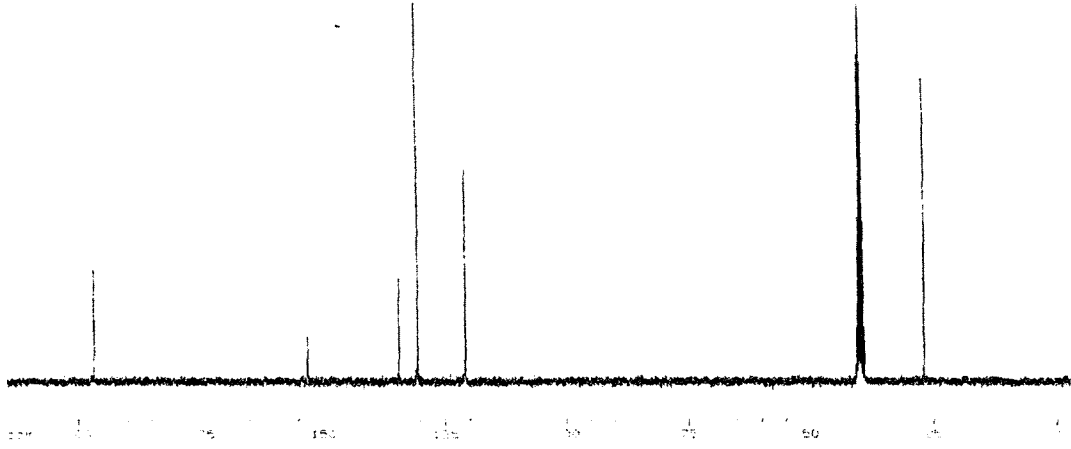


Şekil 4.48. 13 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.49. 13 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



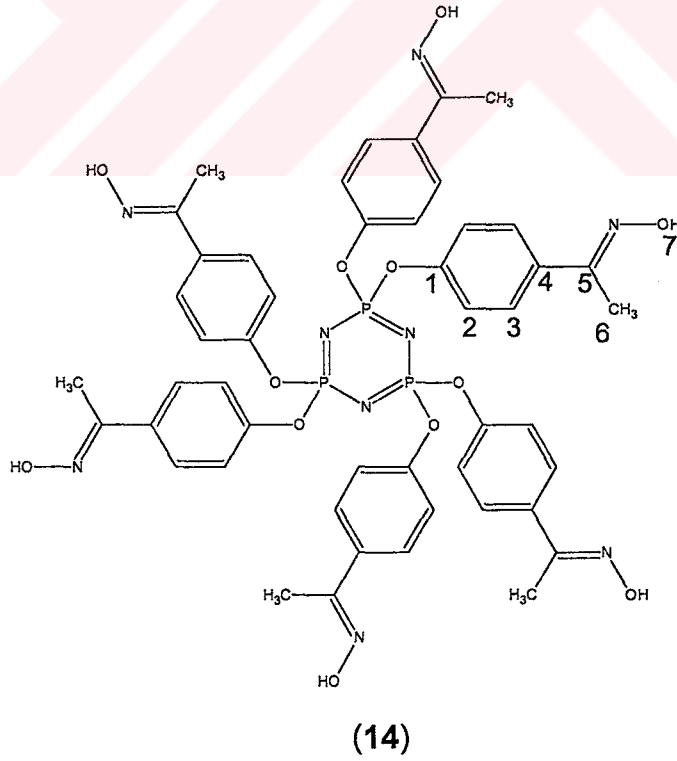


Şekil 4.50. 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.13 Hekzakis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)siklotrifosfazen'in(14)

Karakterizasyonu

14 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.51-4.54'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.13'te verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.13. 14 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3460: OH	6,85 (d) : H ₂	11,90: C ₆	9,04(şid.) : P _{Ar}
3058, 3109: C-H(Ar.)	7,50 (d) : H ₃	120,93: C ₂	9,01(zay.) : P _{Ar} (iz.)
2913- 2981: C-H(Alifatik)	2,10 (s) : H ₆	127,36: C ₃	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik)
1506, 1599: C=C	11,25 (s) : H ₇	134,64: C ₄	
1208: P=N	2,50 : DMSO	150,39: C ₁	
960: P-O-C	3,30:H ₂ O(DMSO'de)	152,51: C ₅	
841, 884: C-H		40: DMSO-d	N. (11,98/12,17)

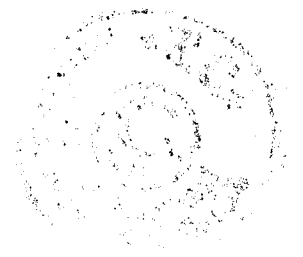
14 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim grubunun OH piki 3460 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3058 ve 3109 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2913 ve 2981 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1599 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1208 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 960 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 884 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 13 bileşiğinde 1685 cm⁻¹'de gözlenen karbonil piki 14 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 13 bileşiğinden farklı olarak 14 bileşiğinde oksim grubunun OH piki de gözlenmektedir.

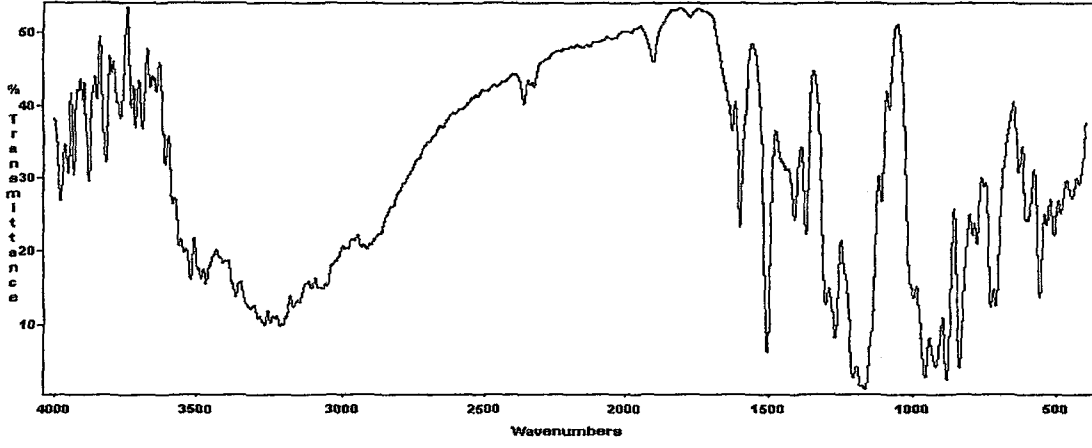
³¹P-NMR spektrumunda 9,04 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte oksim grubunun *cyn*- ve *anti*-izomerliğinden dolayı 9,01 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

¹H-NMR spektrumunda 6,85 ppm ve 7,50 ppm'deki dubletler sırasıyla H₂ ve H₃ aromatik protonlara aittir. 2,1 ppm'deki singlet metil protonuna (H₆) aittir. 11,25 ppm'deki singlet oksim protonu olan H₇'ye aittir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₆:H₇ = 2:2:3:1 şeklindedir.

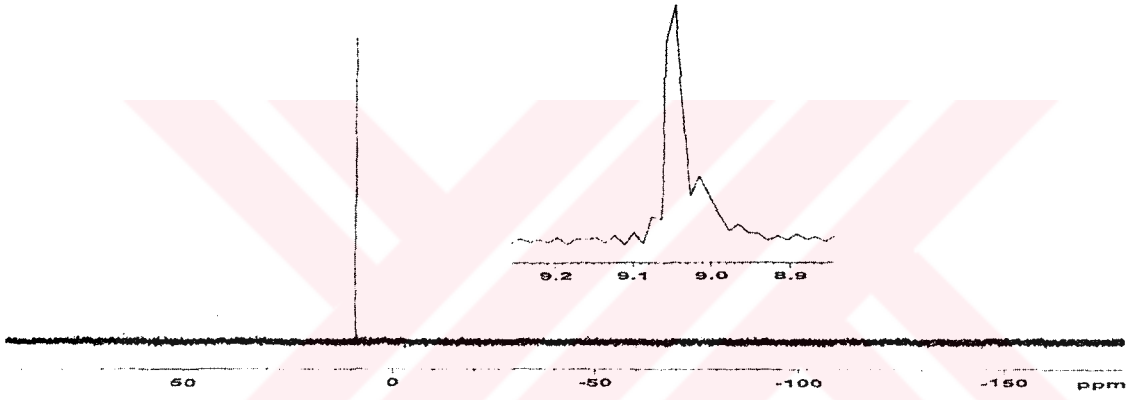
¹³C-NMR spektrumunda 11,90 ppm'deki pik metil karbonu C₆'ya, 120,93 ppm'deki pik C₂, 127,36 ppm'deki pik C₃, 134,64 ppm'deki pik C₄, 150,39 ppm'deki pik C₁(ipso karbonu) ve 152,51 ppm'deki pik de azometin karbonu C₅'e aittir. Çözücü DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir.

IR, NMR ve elementel analiz sonuçları yapıdaki tüm karbonil gruplarının tamamen oksim haline dönüştüğünü göstermektedir.

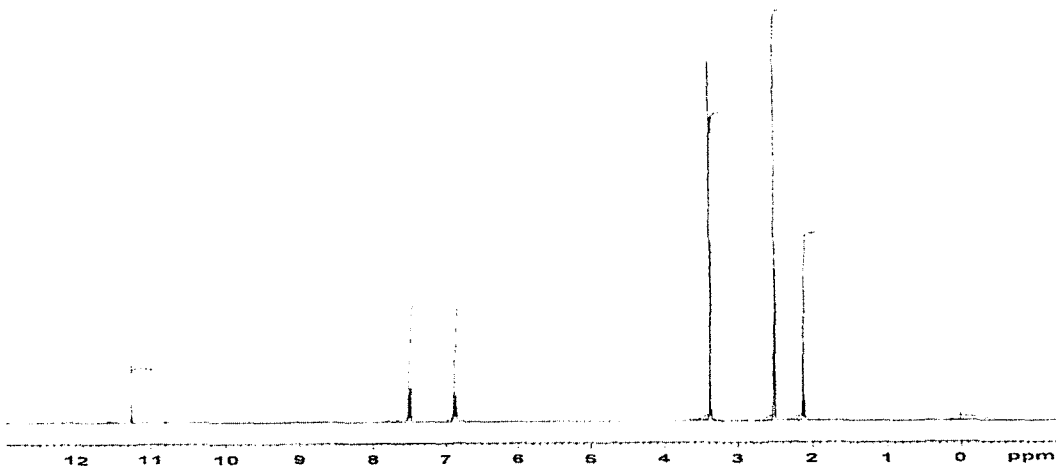




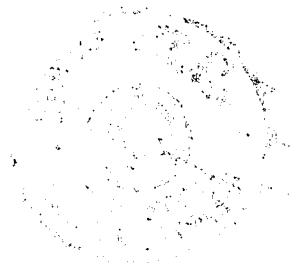
Şekil 4.51. 14 Bileşiğinin IR Spektrumu

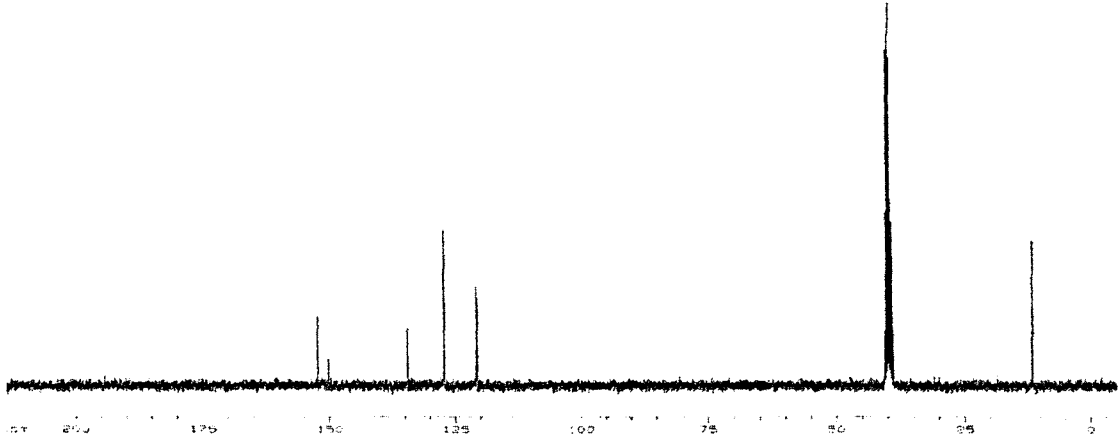


Şekil 4.52. 14 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.53. 14 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

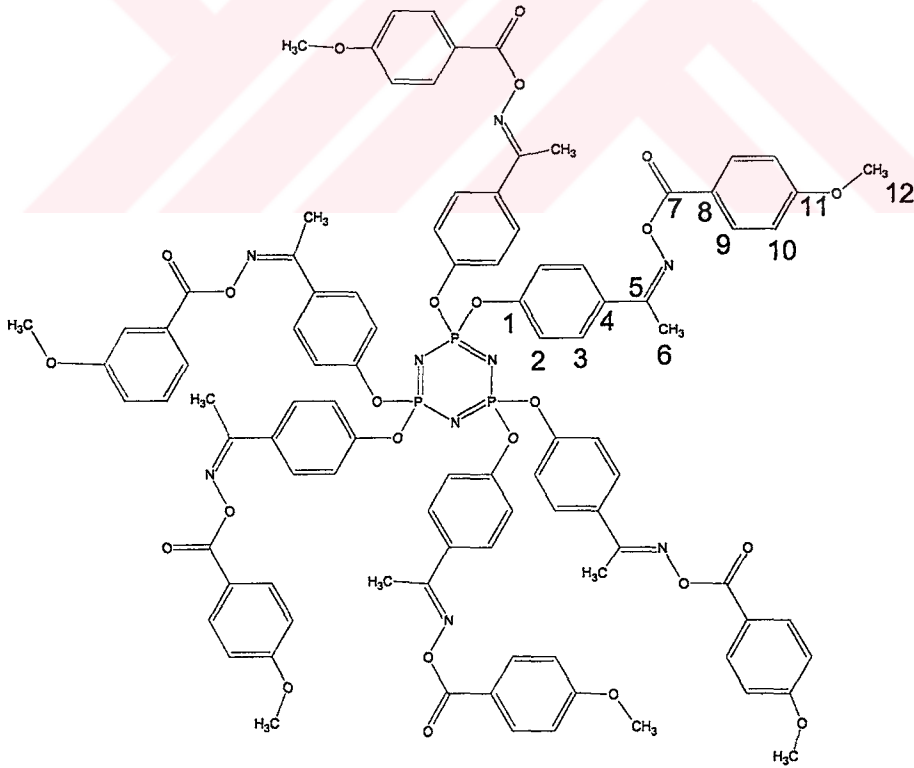




Şekil 4.54. 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.14 2,2,4,4,6,6-hekza(4-{{(1)-N-[(4-metoksibenzoil)oksi]etanimidoil}fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (15) Karakterizasyonu

15 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.55-4.58'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.14'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(15)

15 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3005 ve 3079 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2893 ve 2903 cm^{-1} 'de, C=O piki 1741 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1604 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1210 cm^{-1} 'de, C-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1058 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1023 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 951 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 915 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 14 bileşiğinde gözlenen oksim piki 15 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 14 bileşiğinden farklı olarak 15 bileşiğinde 4-metoksibenzoil'in karbonil piki de gözlenmektedir. Bu veriler oksim protonlarının yerine 4-metoksibenzoil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

Tablo 4.14. 15 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3005, 3079: C-H(Ar.)	6,87 (d) : H_{10}	163,79: C_7	8,89(şid.) : P_{Ar}
2893- 2903: C-H(Alifatik)	7,12 (d) : H_2	162,83: $\text{C}_5, \text{C}_{11}$	8,79(zay.) : $\text{P}_{\text{Ar}}(\text{iz.})$
1741: C=O	7,70 (d) : H_3	151,72: C_1	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (59,81/62,64) H: (4,36/4,60) N: (5,79/6,85)
1506, 1604: C=C	7,90 (d) : H_9	132,22: C_4	
1210: P=N	2,43 (s) : H_6	131,73: C_9	
1058: C-O-C	3,85 (s) : H_{12}	129,07: C_3	
1023: N-O-C	2,50 : DMSO-d	121,25: C_2	
951: P-O-C	3,30: H_2O (DMSO'da)	120,88: C_8	
841, 915: C-H		114,58: C_{10}	
		55,93: C_{12}	
		14,52: C_6	

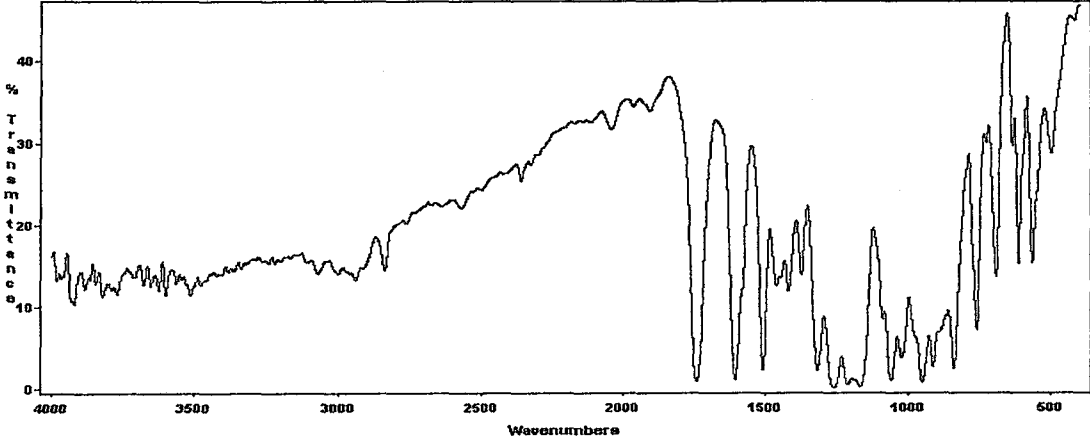
^{31}P -NMR spektrumunda 8,89 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte oksim grubunun *cyn*- ve *anti*-izomerliğinden dolayı 8,79 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

^1H -NMR spektrumunda 6,87 ppm'deki dublet H_{10} , 7,12 ppm'deki dublet H_2 , 7,70 ppm'deki dublet H_3 , 7,90 ppm'deki dublet H_9 , 2,43 ppm'deki singlet H_6 , ve 3,85 ppm'deki singlet de H_{12} protonlarına aittir. Çözücü DMSO piki 2,50 ve çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı $\text{H}_2 : \text{H}_3 : \text{H}_9 : \text{H}_{10} : \text{H}_6 : \text{H}_{12} = 2:2:2:2:3:3$ şeklindedir.

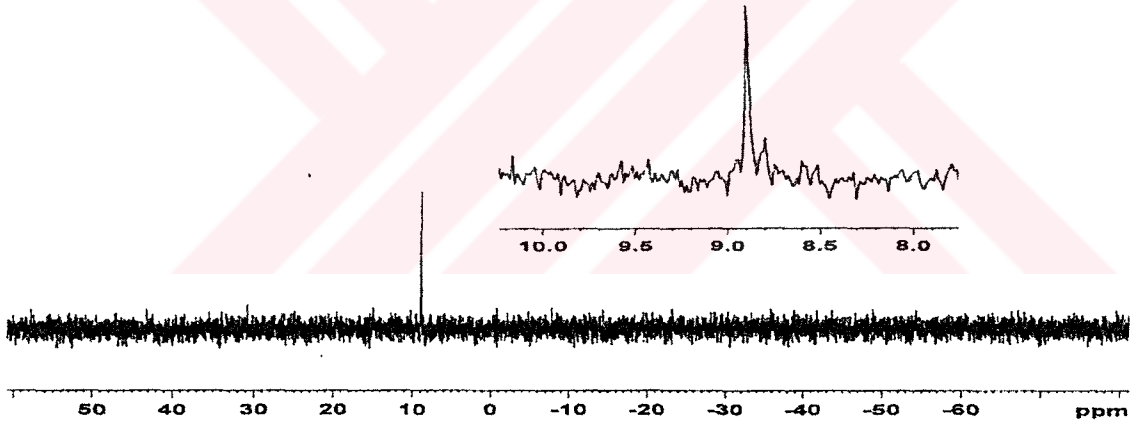
^{13}C -NMR spektrumunda 163,79 ppm'deki pik karbonil karbonu C_7 , 162,83 ppm'deki pik C_5 ve C_{11} , 151,72 ppm'deki pik C_1 , 132,22 ppm'deki pik C_4 , 131,73 ppm'deki pik C_9 , 129,07

ppm'deki pik C₃, 121,25 ppm'deki pik C₂, 120,88 ppm'deki pik C₈, 114,58 ppm'deki pik C₁₀, 55,93 ppm'deki pik C₁₂ ve 14,52 ppm'deki pik de C₆ karbonuna aittir.

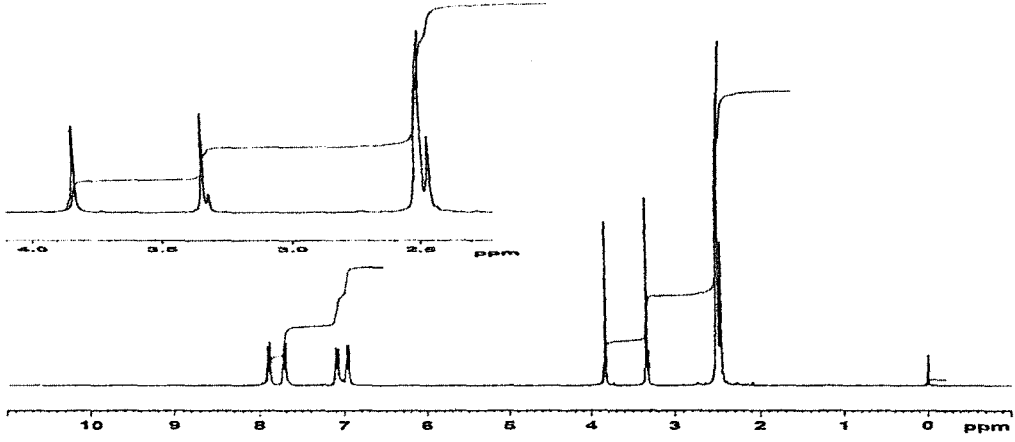
Deneysel ve teorik elementel analiz sonuçları (Tablo 4.14) birbiriyle uyum içerisinde. IR, NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve yerlerine 4-metoksibenzoil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.



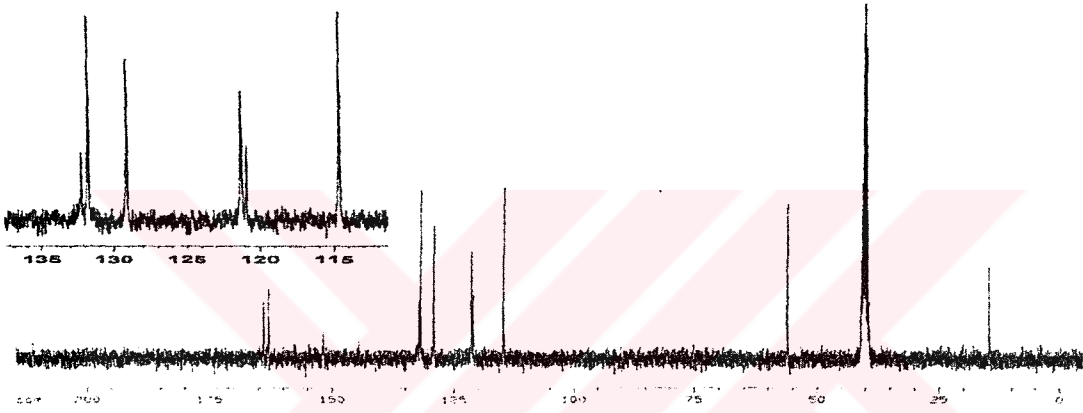
Şekil 4.55. 15 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.56. 15 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



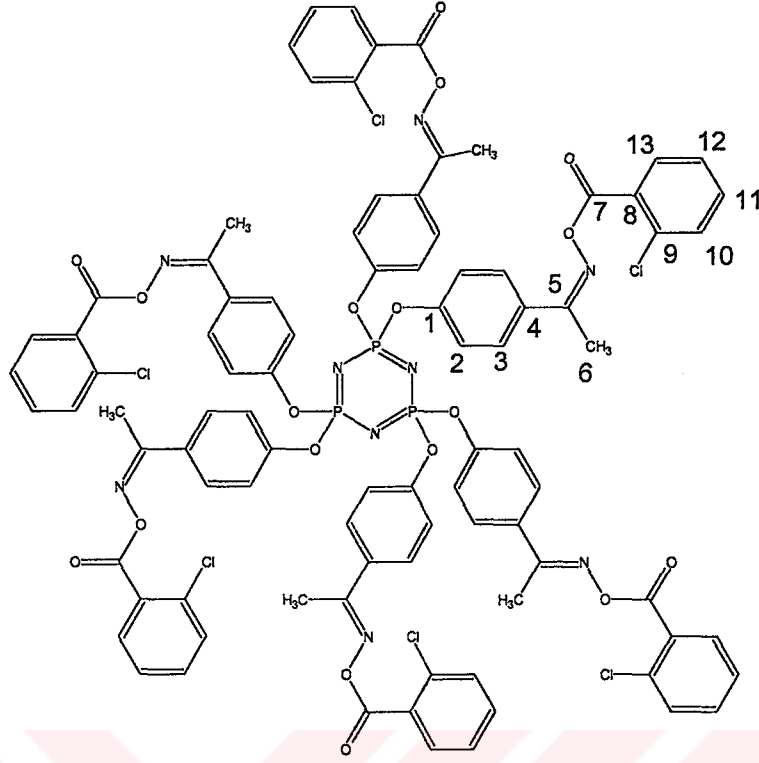
Şekil 4.57. 15 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.58. 15 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

4.15 2,2,4,4,6,6-hekza(4-{(1)-N-[(2-klorobenzoil)oksi]etanimidoil}fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (16) Karakterizasyonu

16 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.59-4.62'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.15'te verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(16)

Tablo 4.15 16 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3030, 3079: C-H(Ar.)	7,10-7,88: H_{Ar}	14,99: C_6	8,84
2874- 2932: C-H(Alifatik)	2,42(s): H_6	121,33: C_2	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (57,38/57,89) H: (3,41/3,56) N: (5,58/6,75)
1741: C=O	2,50 : DMSO-d	151,87: C_1	
1505, 1596: C=C	3,30: H_2O (DMSO'de)	162,75: C_5	
1210: P=N		163,83: C_7	
1032: N-O-C		133,95: C_9	
953: P-O-C		132,38: C_4	
840, 914: C-H		131,92: C_{11}	
		131,53: C_8	
		131,28: C_{13}	
		129,33: C_{10}	
		129,22: C_3	
		127,87: C_{12}	

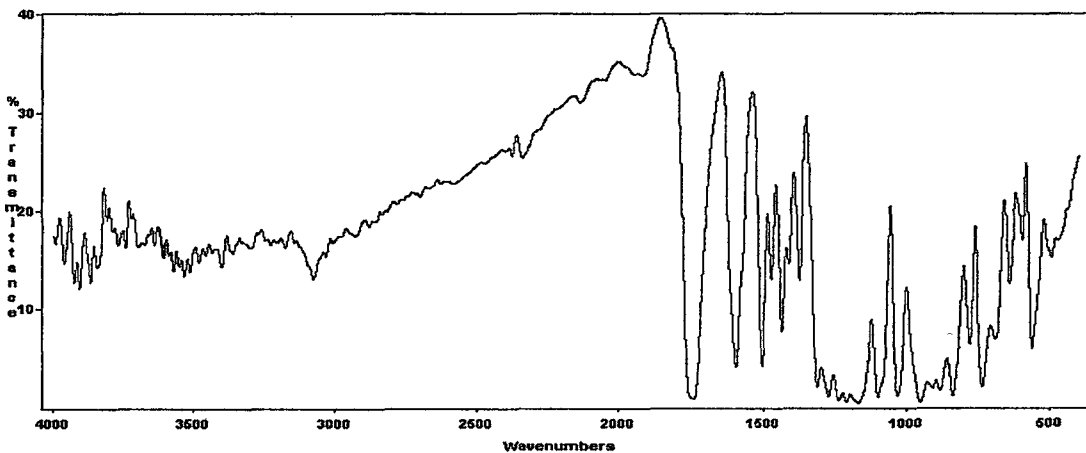
16 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3030 ve 3079 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2874 ve 2932 cm^{-1} 'de, C=O piki 1741 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1596 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1210 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1032 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 953 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 914 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 14 Bileşiğinde gözlenen oksim piki 16 bileşiğinde görülmezken, 14 bileşiğinde görülmeyen karbonil piki 16 bileşiğinde gözlenmektedir. Bu veriler oksim protonlarının yerine 2-klorobenzoil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8,84 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomer oluştuğunu göstermektedir.

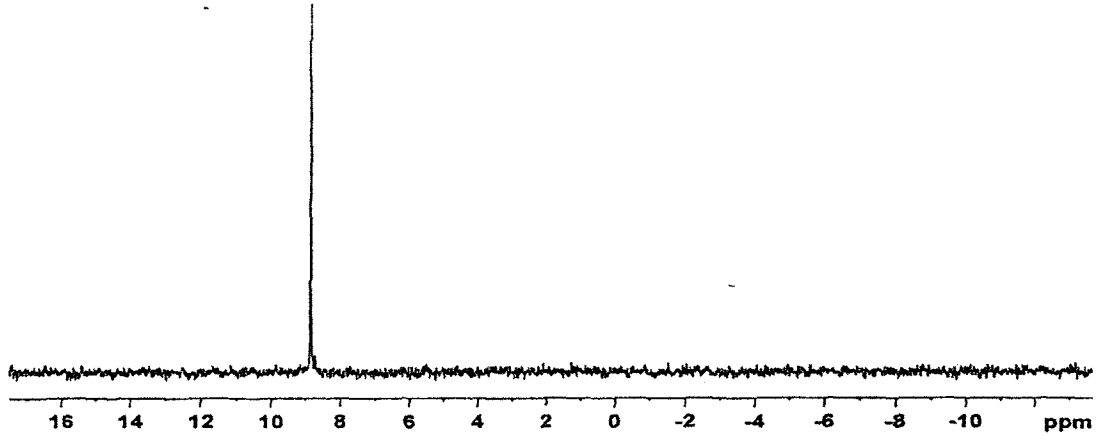
^1H -NMR spektrumunda 7,10 ppm'deki dublet H_{12} ve H_{13} protonlarına, 7,42 ppm'deki multipl H_{11} , 7,61 ppm'deki dublet H_2 , 7,73 ppm'deki dublet H_3 ve 7,86 ppm'deki dublet H_{10} protonlarına, 2,42 ppm'deki singlet ise H_6 protonuna aittir. Piklerin integral değerleri oranı $\text{H}_{10}:\text{H}_3:\text{H}_2:\text{H}_{11}:(\text{H}_{12}+\text{H}_{13}):\text{H}_6=1:2:2:1:2:3$ olarak görülmektedir.

^{13}C -NMR spektrumunda 14,99 ppm'deki pik C_6 , 121,33 ppm'deki pik C_2 , 151,87 ppm'deki pik C_1 , 162,75 ppm'deki pik C_5 , 163,83 ppm'deki pik C_7 , 133,95 ppm'deki pik C_9 , 132,38 ppm'deki pik C_4 , 131,92 ppm'deki pik C_{11} , 131,53 ppm'deki pik C_8 , 131,28 ppm'deki pik C_{13} , 129,33 ppm'deki pik C_{10} , 129,22 ppm'deki pik C_3 ve 127,87 ppm'deki pik de C_{12} karbonlarına aittir.

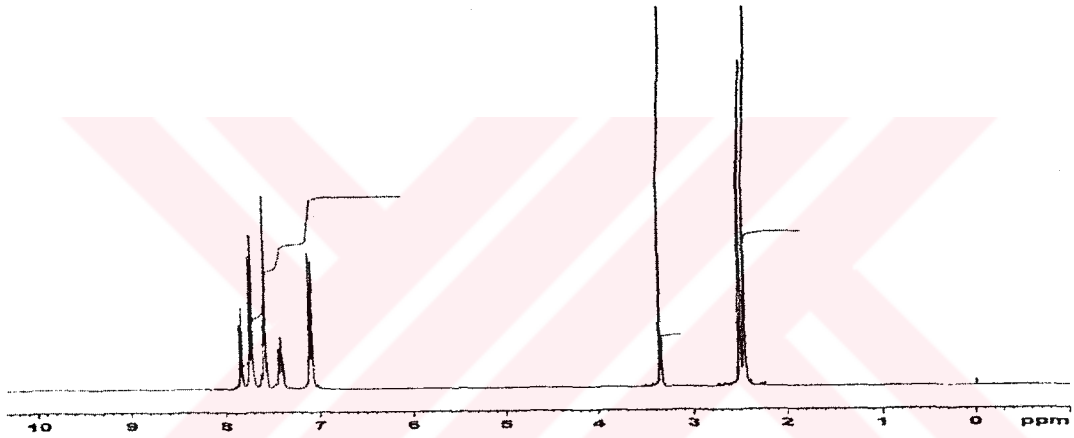
Deneyssel ve teorik elementel analiz sonuçları(Tablo 4.15) birbiriyle uyum içerisindedir. IR, NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve yerlerine 2-klorobenzoil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.



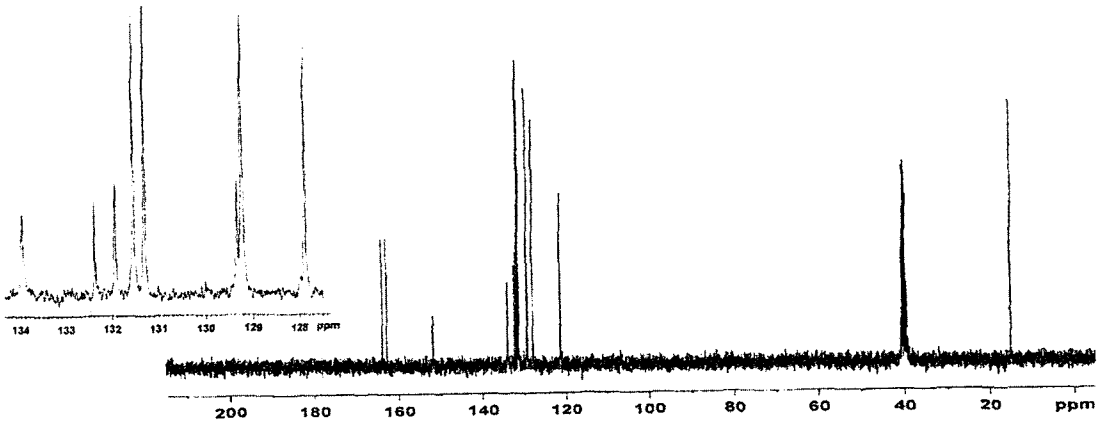
Şekil 4.59. 16 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.60. 16 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 4.61. 16 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

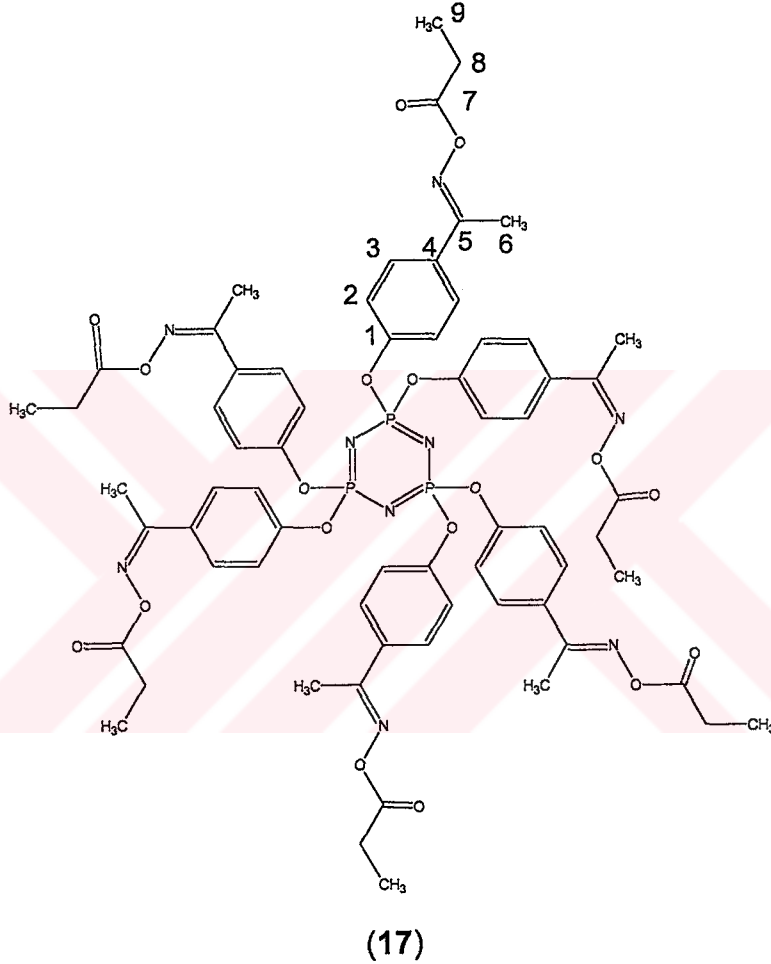


Şekil 4.62. 16 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



4.16 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-N-(propanoiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (17) Karakterizasyonu

17 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.63-4.66'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.16'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



17 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3058 ve 3104 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2937 ve 2981 cm⁻¹'de, C=O piki 1765 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1506 ve 1603 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1186 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1068 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 953 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 883 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 14 bileşiğinde gözlenen oksim piki 17 bileşiğinde gözlenmezken, 14 bileşiğinde görülmeyen karbonil piki de 17 bileşiğinde gözlenmektedir. Bu veriler oksim protonlarının yerine propanoil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

Tablo 4.16. 17 Bileşiminin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

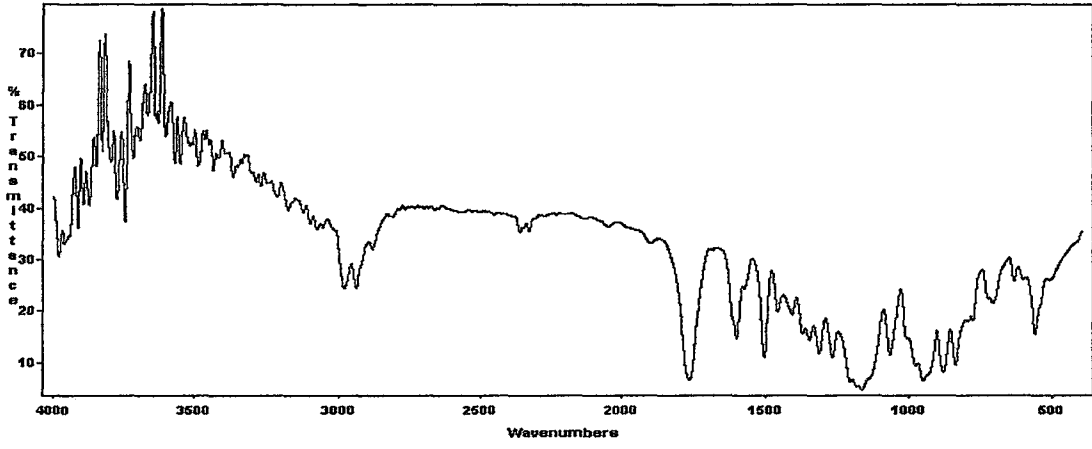
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3058,3104: C-H(Ar.)	7,00 (d): H ₂	9,29: C ₉	8,80
2937, 2981: C-H(Alifatik)	7,65 (d): H ₃	14,19: C ₆	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (57,27/57,77) H: (5,19/5,29) N: (8,38/9,1)
1765: C=O	2,60 (k): H ₈	26,12: C ₈	
1506, 1603: C=C	2,30 (s): H ₆	121,16: C ₂	
1186: P=N	1,15 (s): H ₉	128,94: C ₃	
1068: N-O-C	3,30: H ₂ O(DMSO'da)	132,25: C ₄	
953: P-O-C		151,68: C ₁	
841, 883: C-H		161,91: C ₅	
		171,88: C ₇	
		40: DMSO	

³¹P-NMR spektrumunda 8,80 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomer oluştuğunu göstermektedir.

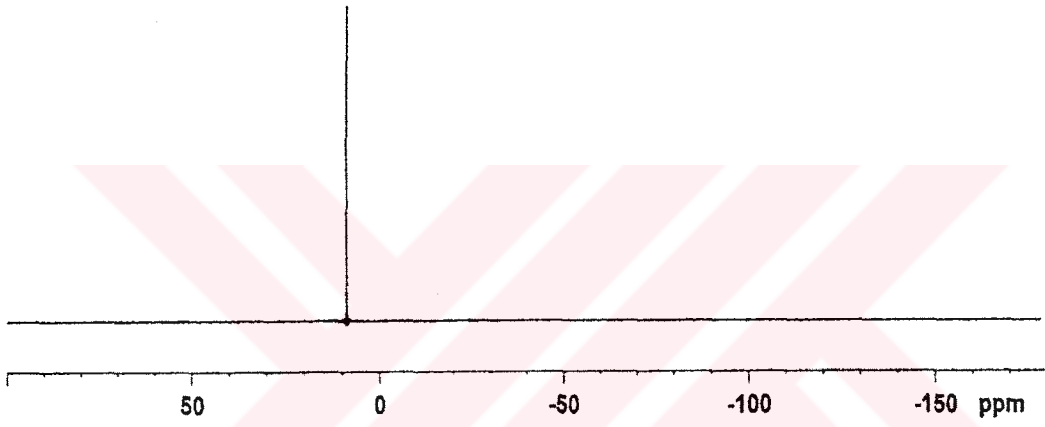
¹H-NMR spektrumunda 7,00 ppm'deki dublet H₂, 7,65 ppm'deki dublet H₃, 2,60 ppm'deki kuartet H₈(DMSO piki de bu kuartetin içindedir.), 2,30 ppm'deki singlet H₆, ve 1,15 ppm'deki triplet H₉ protonlarına aittir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃: H₆:H₉ = 2:2:3:3 şeklindedir. H₈ protonunun pik şiddeti DMSO'nun pik şiddetinden etkilendiği için oranlamaya alınmamıştır.

¹³C-NMR spektrumunda 9,29 ppm'deki pik C₉, 14,19 ppm'deki pik C₆, 26,12 ppm'deki pik C₈, 121,16 ppm'deki pik C₂, 128,94 ppm'deki pik C₃, 132,25 ppm'deki pik C₄, 151,68 ppm'deki pik C₁, 161,91 ppm'deki pik C₅ ve 171,88 ppm'deki pik C₇ karbonlarına aittir. Çözücü DMSO piki 40 ppm'de gözlenmektedir.

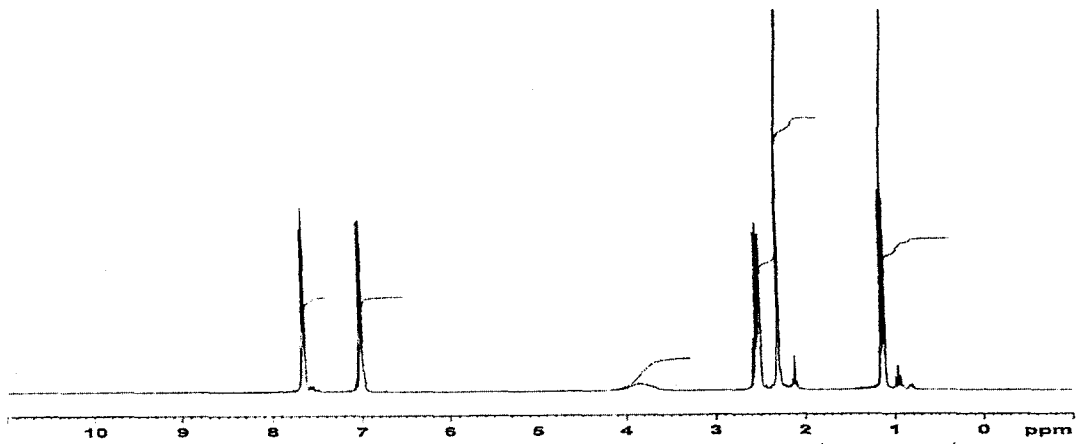
Deneysel ve teorik elementel analiz sonuçları(Tablo 4.16) birbiriyle uyum içerisindedir. IR, NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve yerlerine propanoil gruplarının bağlanarak heksasübstitüe bir yapının oluştuğu anlaşılmaktadır.



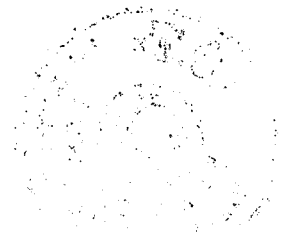
Şekil 4.63. 17 Bileşiğinin IR Spektrumu

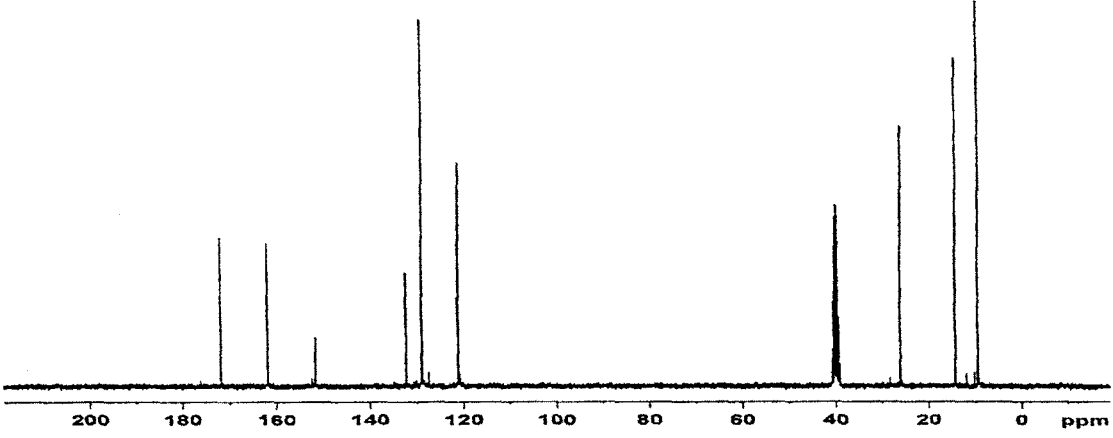


Şekil 4.64. 17 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 4.65. 17 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

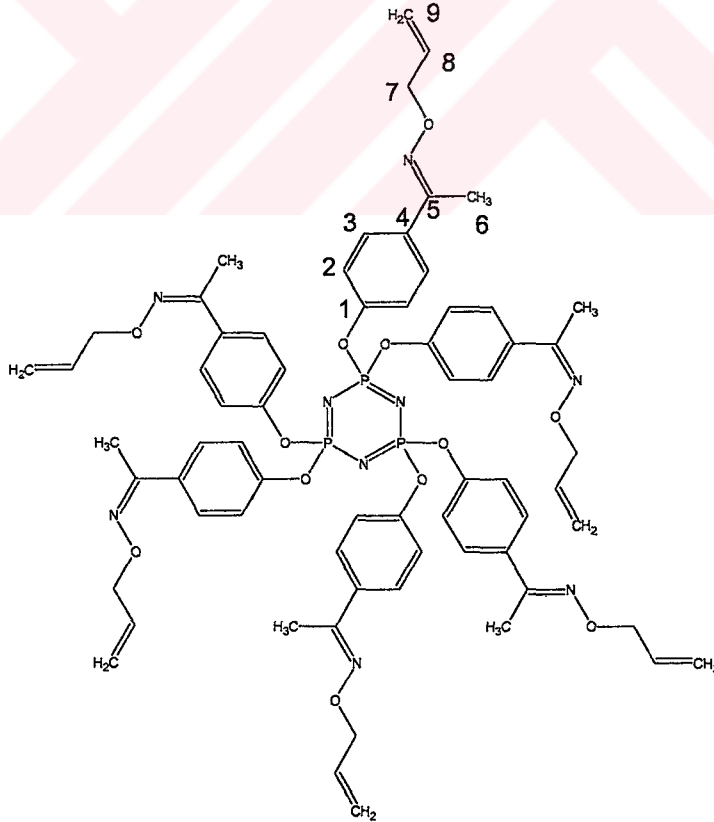




Şekil 4.66. 17 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.17 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-*N*-(alliloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (18) Karakterizasyonu

18 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.67-4.70'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.17'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(18)

Tablo 4.17. 18 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2981, 3078: C-H(Ar.)	6,88 (d): H ₂	12,69: C ₆	9,01(şid.)
2864, 2920: C-H(Alf.)	7,50 (d): H ₃	74,88: C ₇	8,98(zay.): izomer
1504, 1606: C=C	6,00 (m): H ₈	117,75: C ₉	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (60,76/62,11) H: (5,44/5,69) N: (8,92/9,88)
1183: P=N	5,20 (d): H _{9cis}	120,99: C ₂	
1036: N-O-C	5,35 (d): H _{9trans}	127,69: C ₃	
959: P-O-C	4,65 (d): H ₇	133,53: C ₄	
842,886: C-H	2,15 (s): H ₆	134,97: C ₈	
	2,50:DMSO	150,67: C ₁	
	3,30:H ₂ O(DMSO'da)	153,66: C ₅	

18 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2981 ve 3078 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2864 ve 2920 cm⁻¹'de, C=O piki 1765 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1504 ve 1606 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1183 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1036 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 959 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 842 ve 888 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 14 bileşiğinde gözlenen oksim pikinin 18 bileşiğinde gözlenmemesi tam süstitüsüyonu ifade etmektedir.

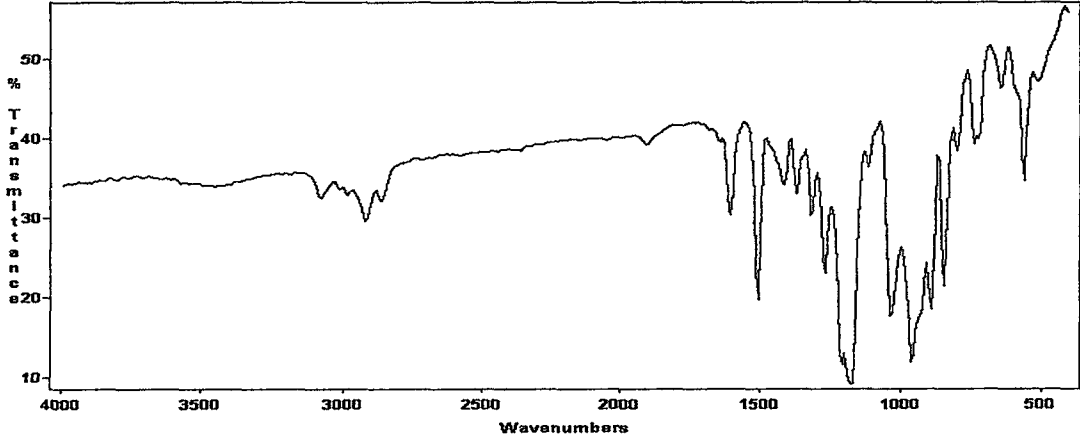
³¹P-NMR spektrumunda 9,01 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte oksim grubunun *cyn*- ve *anti*-izomerliğinden dolayı 8,98 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

¹H-NMR spektrumunda 6,88 ppm'deki dublet H₂, 7,50 ppm'deki dublet H₃, 6,00 ppm'deki multipler H₈ protonlarına aittir. 9 no'lu protonlar eşdeğer değildirler(cis ve trans). Bu nedenle spektrumda birbirlerine çok yakın ama ayrı yerlerde çıkmışlardır. 5,20 ppm'deki dublet H_{9cis} ve 5,35 ppm'deki dublet H_{9trans} protonlarına aittir. 4,65 ppm'deki dublet H₇, ve 2,15 ppm'deki singlet de H₆ protonlarına aittir. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₆:H₇:H₈:H_{9cis}:H_{9trans} = 2:2:3:2:1:1:1 şeklindedir.

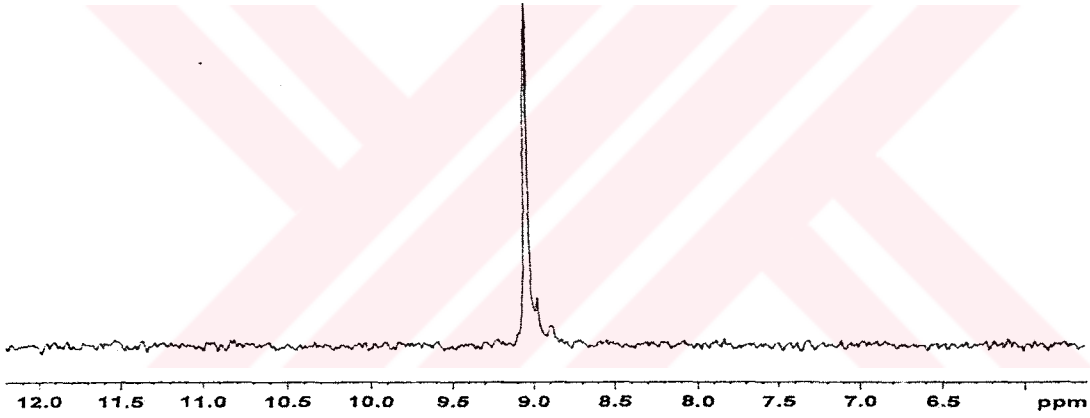
¹³C-NMR spektrumunda 12,69 ppm'deki pik C₆, 74,88 ppm'deki pik C₇, 117,75 ppm'deki pik C₉, 120,99 ppm'deki pik C₂, 127,69 ppm'deki pik C₃, 133,53 ppm'deki pik C₄, 134,97 ppm'deki pik C₈, 150,67 ppm'deki pik C₁ ve 153,66 ppm'deki pik de C₅ karbonlarına aittir.

Deneysel ve teorik elementel analiz sonuçları(Tablo 4.17) birbiriyle uyum içerisinde. IR, NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıdaki tüm oksim protonlarının

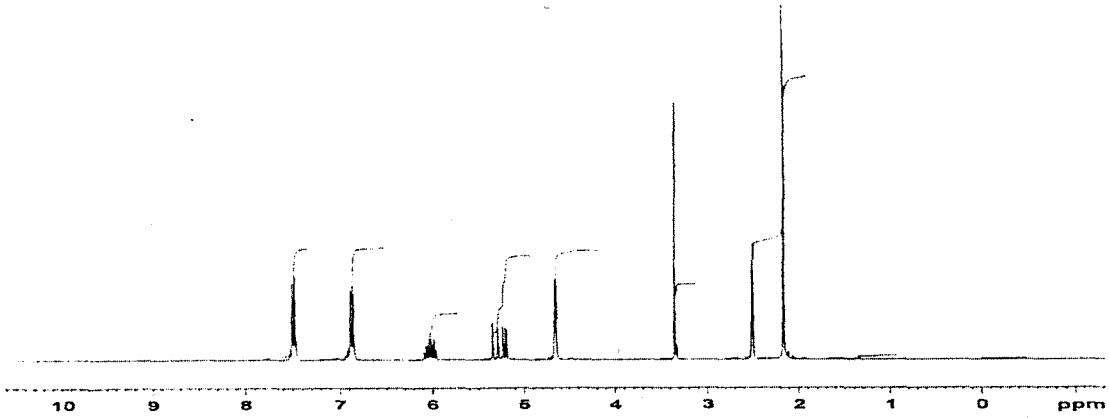
ayrıldığı ve yerlerine allil gruplarının bağlanarak hekzasübstitüe bir yapının oluştuğu anlaşılmaktadır.



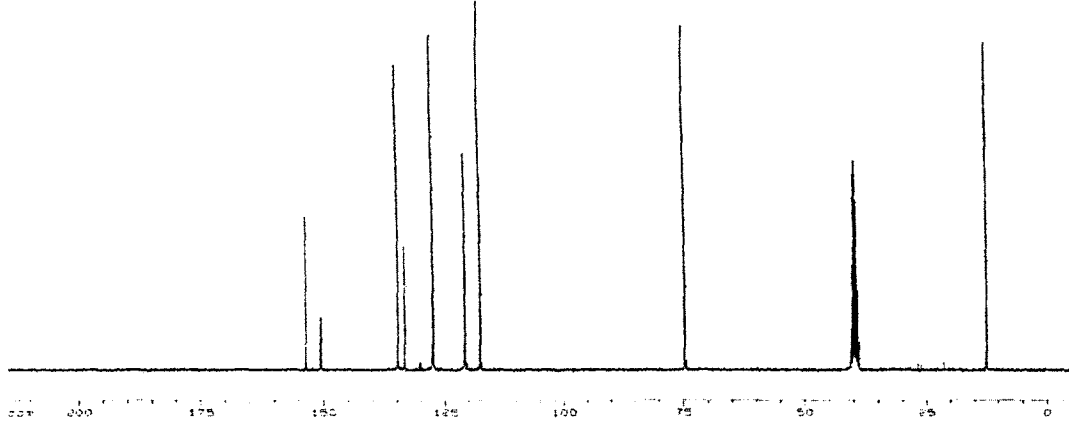
Şekil 4.67. 18 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.68. 18 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



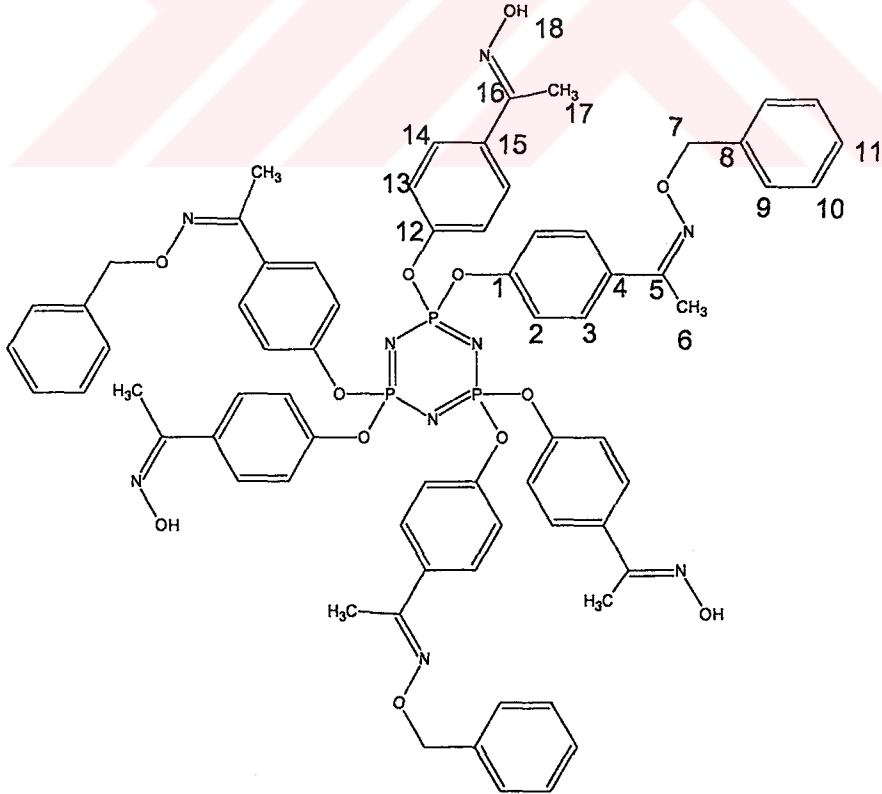
Şekil 4.69. 18 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.70. 18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.18 2,4,6-tri(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-*N*-(benziloksi)etanimidoil] fenoksi)1,3,5, 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (19) Karakterizasyonu

19 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.71-4.74'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.18'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(19)

Tablo 4.18. 19 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

NMR Sonuçları (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3005,3079: C-H(Ar.)	11,30 (s): H ₁₈	153,97: C ₁₆	9,00
2859, 2922: C-H(Alifatik)	6,85: H ₂	152,48: C ₅	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (62,23/63,44) H: (5,01/5,09) N: (8,60/9,65)
1505, 1601: C=C	7,70 (m): (H ₃ , H ₉ , H ₁₀ , H ₁₁ , H ₁₃ , H ₁₄)	150,76: C ₁₂	
1183: P=N	5,20(s):H ₇	150,31: C ₁	
1014: N-O-C	2,10 (s): H ₁₇	138,25: C ₈	
955: P-O-C	2,15 (s): H ₆	134,66: C ₁₅	
840, 884: C-H	2,50:DMSO-d	133,44: C ₄	
	3,30:H ₂ O(DMSO'da)	128,79: C ₁₀	
		128,48: C ₁₁	
		128,22: C ₉	
		127,73: C ₁₄	
		127,37: C ₃	
		120,95: C ₂ , C ₁₃	
		75,94: C ₇	
		12,82: C ₁₇	
		11,88: C ₆	

19 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim piklerinin gözlenebileceği 3400-3600 bölgesi net olarak belirgin değildir. Aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3005 ve 3079 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2859 ve 2922 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1601 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1183 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1014 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 955 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 884 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3400-3600 bölgesi net olmadığı için oksim piki gözlenmemektedir. Bununla birlikte ¹H-NMR spektrumundan yapıda hala oksim bulunduğu anlaşılmaktadır.

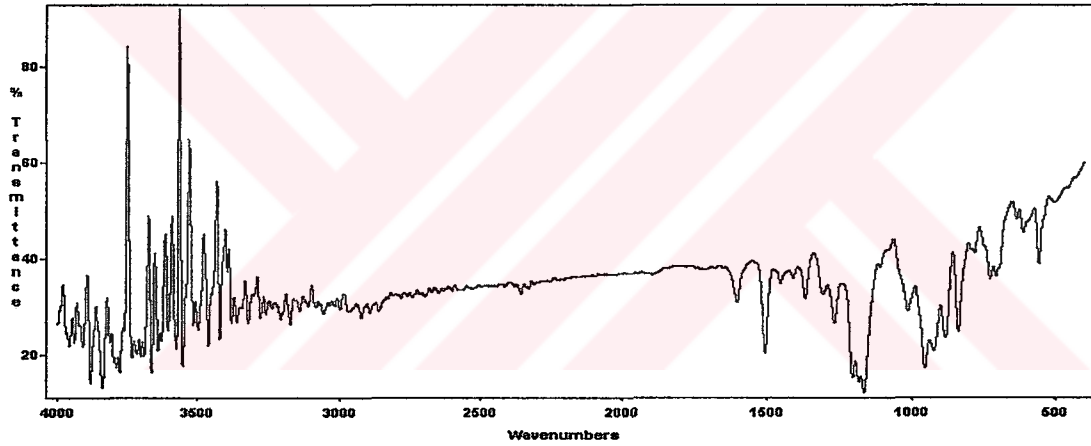
³¹P-NMR spektrumunda 9,00 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Eşdeğer haldeki fosforlar, yapının heksasüstitüe ve non-geminal trisüstitüe olması durumunda mümkün olmaktadır. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomeri ifade etmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 11,30 ppm'deki singlet oksim protonu H₁₈'e aittir. protonuna aittir. Bu da yapıdaki oksim protonlarının tamamen ayrılmadığını göstermektedir. 6,85 ppm'deki pik H₂, 7,70 ppm'deki multipler H₃, H₉, H₁₀, H₁₁, H₁₃, H₁₄ protonlarına aittir. 5,20 ppm'deki singlet

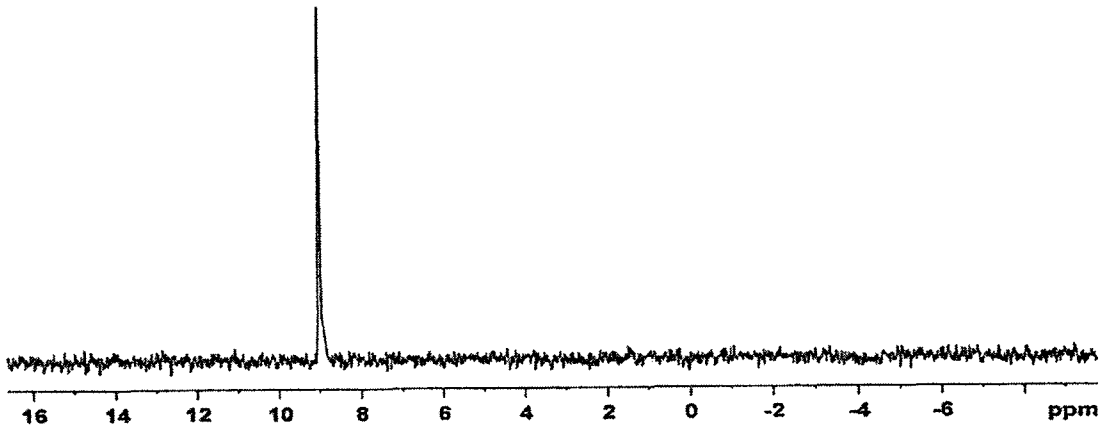
metilen protonu olan H₇'ye aittir. 2,10 ve 2,15 ppm'deki singletler sırasıyla metil protonları olan H₁₇ ve H₆'ya aittir. Pik şiddetleri oranı H₁₈:H₂:H_A: H₇:(H₆+H₁₇) = 3:12:27:6:18 şeklindedir. ¹H-NMR spektrumunda OH protonunun gözlenmesi ve ³¹P-NMR spektrumunda tek pik olması yapıdaki 6 oksim protonundan 3 tanesinin ayrıldığını ve bunların yerine benzil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

¹³C-NMR spektrumunda 153,97 ppm'deki pik C₁₆, 152,48 ppm'deki pik C₅, 150,76 ppm'deki pik C₁₂, 150,31 ppm'deki pik C₁, 138,25 ppm'deki pik C₈, 134,66 ppm'deki pik C₁₅, 133,44 ppm'deki pik C₄, 128,79 ppm'deki pik C₁₀, 128,48 ppm'deki pik C₁₁, 128,22 ppm'deki pik C₉, 127,73 ppm'deki pik C₁₄, 127,37 ppm'deki pik C₃, 120,95 ppm'deki pik C₂ ve C₁₃, 75,94 ppm'deki pik C₇, 12,82 ppm'deki pik C₁₇ ve 11,88 ppm'deki pik de C₆ karbonlarına aittir.

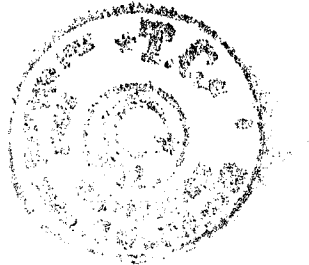
Tablo 4.18'de verilen elementel analiz sonuçları dikkate alındığında deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyum içerisindedir. IR, NMR ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında yapıdaki 6 oksim protonundan 3 tanesinin ayrıldığını ve bunların yerlerine benzil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.

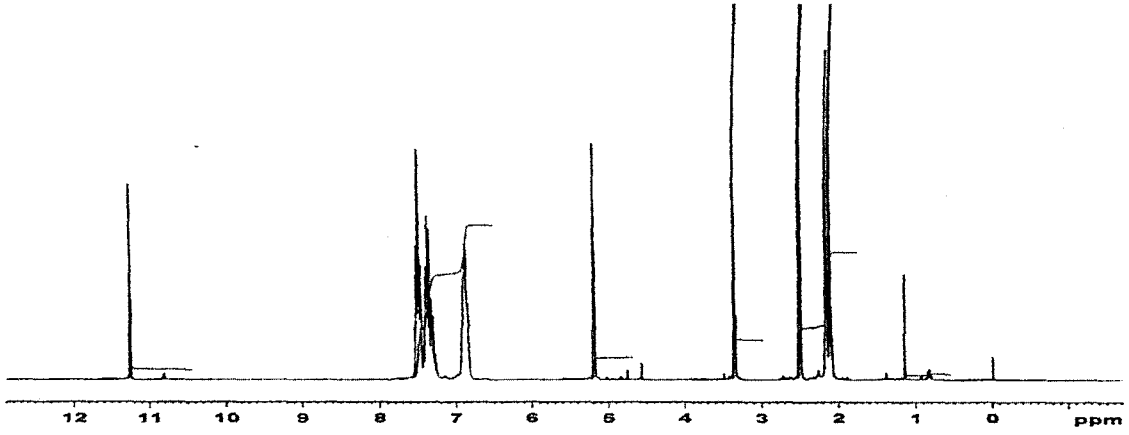


Şekil 4.71. 19 Bileşiğinin IR Spektrumu

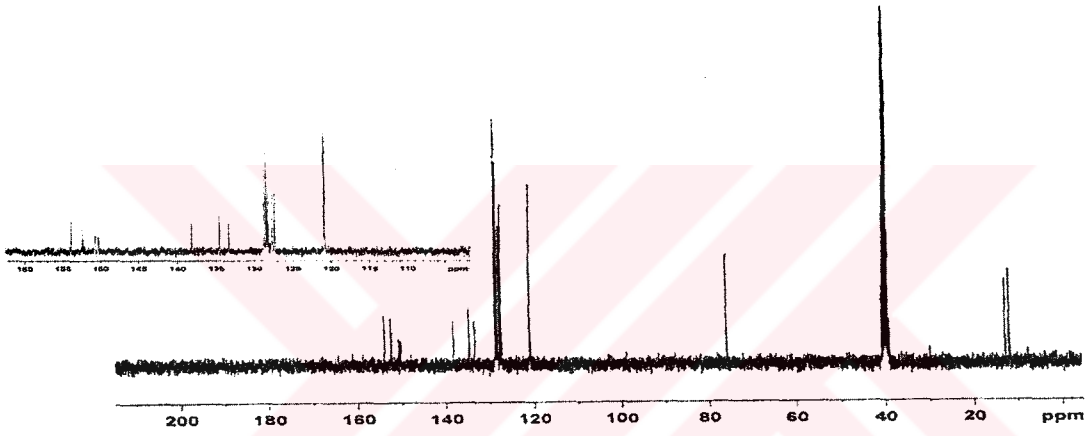


Şekil 4.72. 19 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu





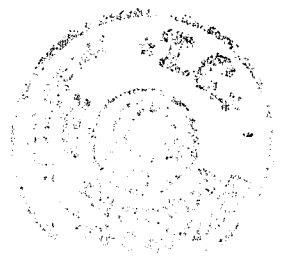
Şekil 4.73. 19 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

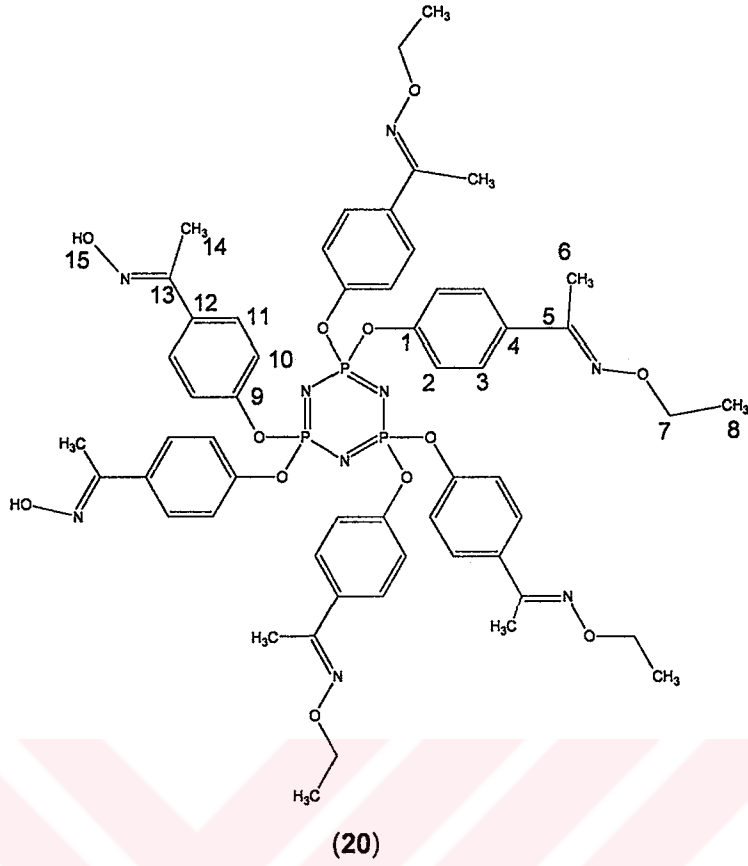


Şekil 4.74. 19 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.19 2,2-bis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)-*N*-etoksietanimidoil]fenoksi)1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (20) Karakterizasyonu

20 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.75-4.78'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.19'da verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.





20 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim piklerinin gözlenebileceği 3400-3600 bölgesi ve aromatik C-H gerilme titreşimlerinin gözlenebileceği bölge net olarak belirgin değildir. Oksim piki ve aromatik C-H gerilme titreşimleri iyi bir şekilde gözlenmemektedir. Alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2878-2976 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1602 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1183 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1048 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 956 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 886 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3400-3600 bölgesi net olmadığı için oksim piki gözlenmemektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 9,07 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer olarak davranan fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomeri ifade etmektedir. Reaksiyondaki değişmelerin uç noktadan meydana gelmesi P'ları etkilediği ve bu nedenle de tek pik verdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.19. 20 Bileşiminin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları

(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

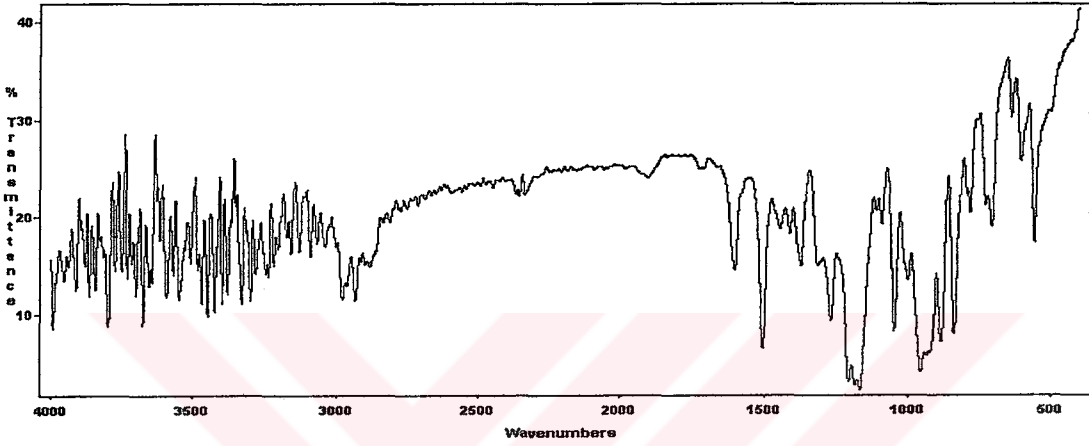
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2878-2976: C-H(Alifatik)	11,30 (s): H ₁₅	153,08: C ₁₃	9,07
1505, 1602: C=C	6,90: H ₂ , H ₁₀	152,48: C ₅	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (56,42/58,58) H: (5,42/5,62) N: (9,48/10,98)
1183: P=N	7,55: H ₃ , H ₁₁	150,53: C ₉	
1048: N-O-C	4,15(k): H ₇	150,27: C ₁	
956: P-O-C	2,15 (s): H ₆ , H ₁₄	134,60: C ₁₂	
841, 886: C-H	1,25 (t): H ₈	133,72: C ₄	
	2,50: DMSO	127,58: C ₁₁	
	3,30: H ₂ O(DMSO'da)	127,33: C ₃	
		120,93: C ₂ , C ₁₀	
		69,53: C ₇	
		15,05: C ₈	
		12,63: C ₁₄	
		11,82: C ₆	

¹H-NMR spektrumunda 11,30 ppm'deki singlet oksim protonuna (H₁₅) aittir. Bu da yapıdaki oksim protonlarının tamamen ayrılmadığını göstermektedir. 6,90 ppm'de iki dublet üstüste çakışmıştır. Çakışan bu dubletler H₂ ve H₁₀ portonlarına aittir. Benzer şekilde 7,55 ppm'de de iki dublet üstüste çakışmıştır. Çakışan bu dubletler ise H₃ ve H₁₁ portonlarına aittir. 4,15 ppm'deki kuartet metilen (H₇) protonuna aittir. 2,15 ppm'deki singlet azometin karbonuna bağlı metil protonlarına (H₆ ve H₁₄) aittir. 1,25 ppm'deki singlet etoksi grubunun metil protonlarına (H₈) aittir. Pik şiddetleri oranı H₁₅:(H₂+H₁₀):(H₃+H₁₁): H₇:H₈:(H₆+H₁₄) = 1: 6: 6: 4: 6: 9 şeklindedir. Bu bilgiler de yapıdaki 6 oksim protonundan 4 tanesinin ayrıldığını ve bunların yerine etil gruplarının bağlandığını göstermektedir. 2 tane oksim protonu mevcudiyetini devam ettirmektedir.

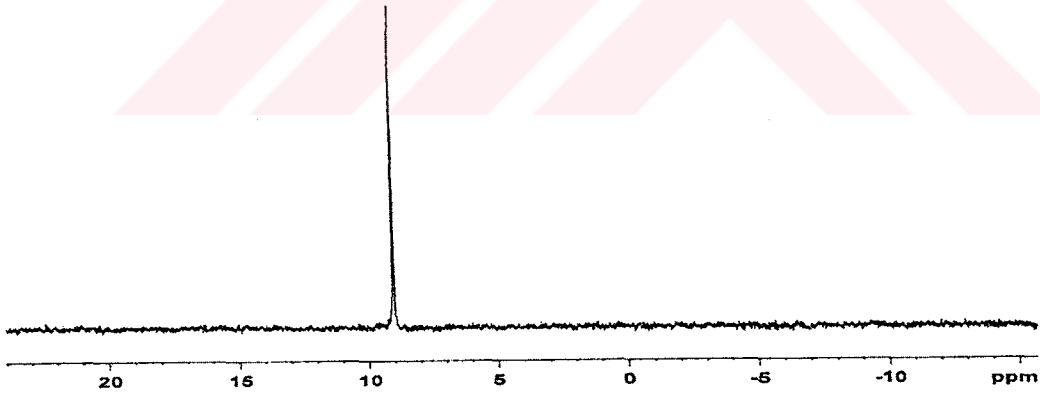
¹³C-NMR spektrumunda 153,08 ppm'deki pik C₁₃, 152,48 ppm'deki pik C₅, 150,53 ppm'deki pik C₉, 150,27 ppm'deki pik C₁, 134,60 ppm'deki pik C₁₂, 133,72 ppm'deki pik C₄, 127,58 ppm'deki pik C₁₁, 127,33 ppm'deki pik C₃, 120,93 ppm'deki pik C₂ ve C₁₀, 69,53 ppm'deki pik C₇, 15,05 ppm'deki pik C₈, 12,63 ppm'deki pik C₁₄ ve 11,82 ppm'deki pik de C₆ karbonlarına aittir. ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen bu bilgiler de yapıdaki 6 oksim protonundan 4 tanesinin ayrıldığını ve bunların yerine etil gruplarının bağlandığını göstermektedir. 2 tane oksim protonu geminal yapıda mevcudiyetini devam ettirmektedir. Bu oksim gruplarının geminal pozisyonda olduğu ¹³C-NMR spektrumu verilerinden anlaşılmaktadır.

Eğer oksim grupları non-geminal şekilde olsa idi 3 ayrı aromatik halka ve bunlara bağlı sübstitüent karbonlarına ait piklerin gözlenmesi gerekirdi. Spektrumda 2 ayrı aromatik halka ve bunlara bağlı sübstitüent karbonlarına ait piklerin gözlenmesi geminal yapıyı ifade etmektedir.

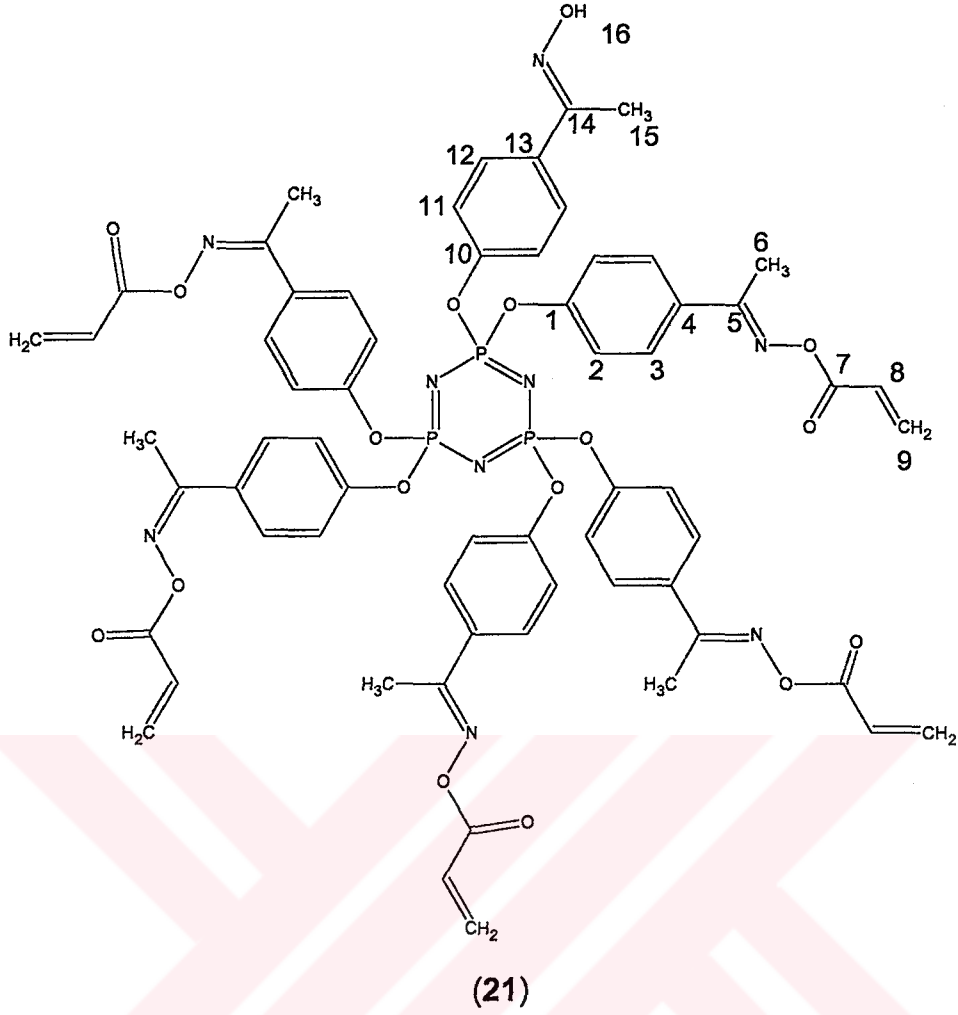
Tablo 4.19’da verilen elementel analiz sonuçları dikkate alındığında deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyum içerisindedir. IR, NMR ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında yapıdaki yapıdaki 6 oksim protonundan 4 tanesinin ayrıldığı ve bunların yerlerine etil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.75. 20 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.76. 20 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



21 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3038 ve 3068 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2860 ve 2927 cm^{-1} 'de, C=O piki 1755 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509 ve 1605 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1173 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1020 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 958 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 847 ve 892 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 14 bileşiğinde gözlenen oksim pikinin 18 bileşiğinde de gözlenmesi tam sübstitüsyon olmadığını ifade etmektedir.

Tablo 4.20 21 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

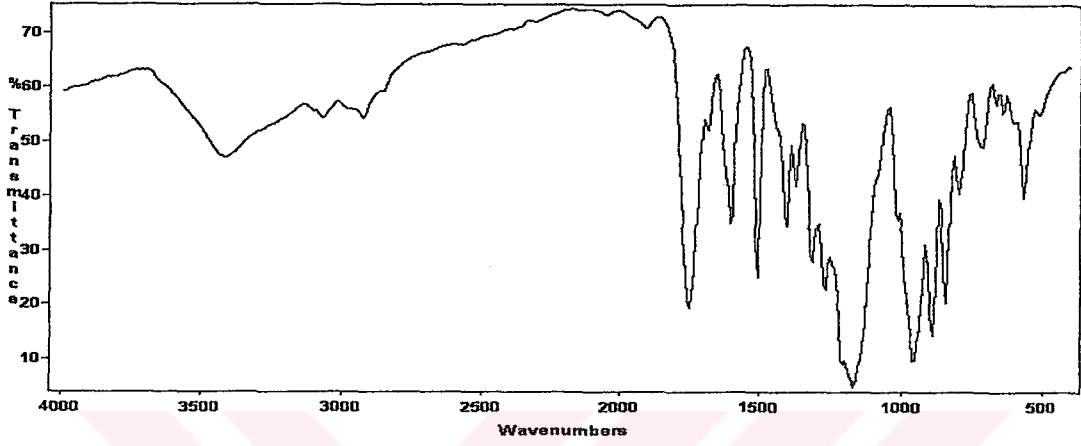
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3410: OH	11,25 (s): H_{16}	163,38: C_7	8,73
3038, 3068: C-H (Ar.)	7,00: H_2 , H_{11}	162,89: C_5	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (58,28/57,93) H: (4,45/4,48) N: (9,27/9,65)
2860, 2927: C-H (Alf.)	7,80: H_3 , H_{12}	152,55: C_{14}	
1755: C=O	6,1(d): $\text{H}_{9\text{cis}}$	151,73: C_1	
1509, 1605: C=C	6,3-66(m): H_8 , $\text{H}_{9\text{trans}}$	150,22: C_{10}	
1173: P=N	2,3 (s): H_6	134,77: C_4	
1020: N-O-C	2,10 (s): H_{15}	133,31: C_{13}	
958: P-O-C	2,50:DMSO-d	132,03: C_9	
847, 892: C-H	3,30: H_2O (DMSO'de)	129,02: C_3	
		127,43: C_8	
		126,94: C_{12}	
		121,16: C_2	
		120,96: C_{11}	
		14,35: C_6	
		11,82: C_{15}	

^{31}P -NMR spektrumunda 8,73 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer olarak davranan fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomerin oluştuğunu göstermektedir.

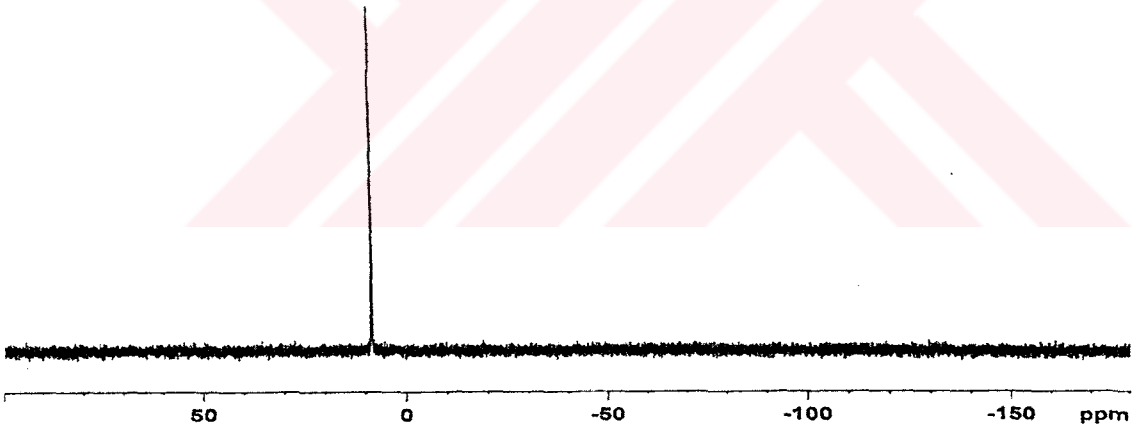
^1H -NMR spektrumunda 11,25 ppm'deki singlet oksim protonuna (H_{16}) aittir. Bu da yapıdaki oksim protonlarının tamamen ayrılmadığını göstermektedir. 7,00 ppm'de iki dublet üstüste çakışmıştır. Çakışan bu dubletler H_2 ve H_{11} portonlarına aittir. Benzer şekilde 7,80 ppm'de de iki dublet üstüste çakışmıştır. Çakışan bu dubletler ise H_3 ve H_{12} portonlarına aittir. 6,45 ppm'deki multiplet H_8 ve $\text{H}_{9\text{trans}}$ protonlarının sinyallerinin çakışmasından oluşmuştur. 6,1 ppm'deki dublet $\text{H}_{9\text{cis}}$ protonuna aittir. 2,30 ppm'deki singlet H_6 ve 2,1 ppm'deki singlet de H_{15} protonuna aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 163,38 ppm'deki pik karbonil karbonu C_7 'ye, 162,89 ppm'deki pik substitüsyonun gerçekleştiği grubun azometin karbonu C_5 'e, 152,55 ppm'deki pik oksim grubunun bulunduğu azometin karbonu C_{14} 'e, 151,73 ppm'deki pik C_1 , 150,22 ppm'deki pik C_{10} , 134,77 ppm'deki pik C_4 , 133,31 ppm'deki pik C_{13} , 132,03 ppm'deki pik C_9 , 129,02 ppm'deki pik C_3 , 127,43 ppm'deki pik C_8 , 126,94 ppm'deki pik C_{12} , 121,16 ppm'deki pik C_2 , 120,96 ppm'deki pik C_{11} , 14,35 ppm'deki pik C_6 ve 11,82 ppm'deki pik de C_{15} karbonlarına aittir.

Tablo 4.20’de verilen elementel analiz sonuçları dikkate alındığında deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyum içerisinde. IR, NMR ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında yapıdaki 6 oksim protonundan 5 tanesinin ayrıldığı ve bunların yerlerine akrilol gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.

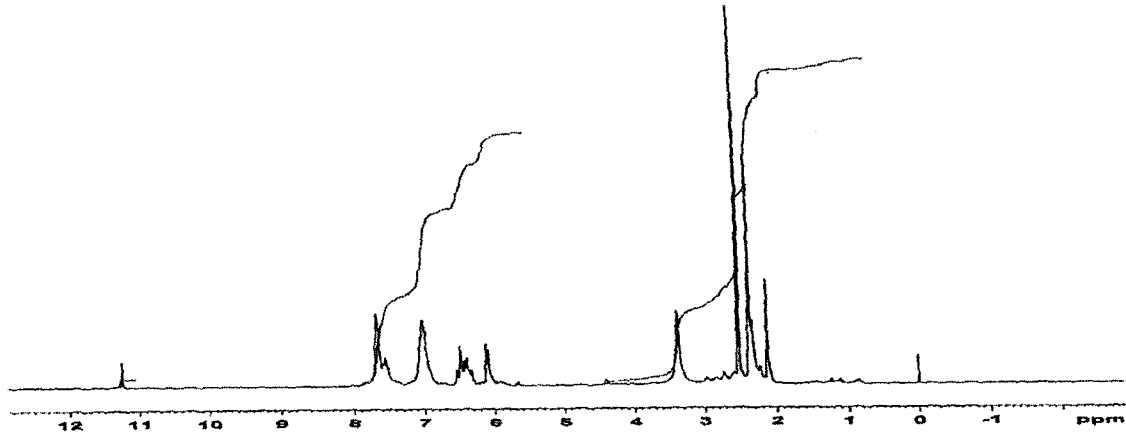


Şekil 4.79. 21 Bileşiğinin IR Spektrumu

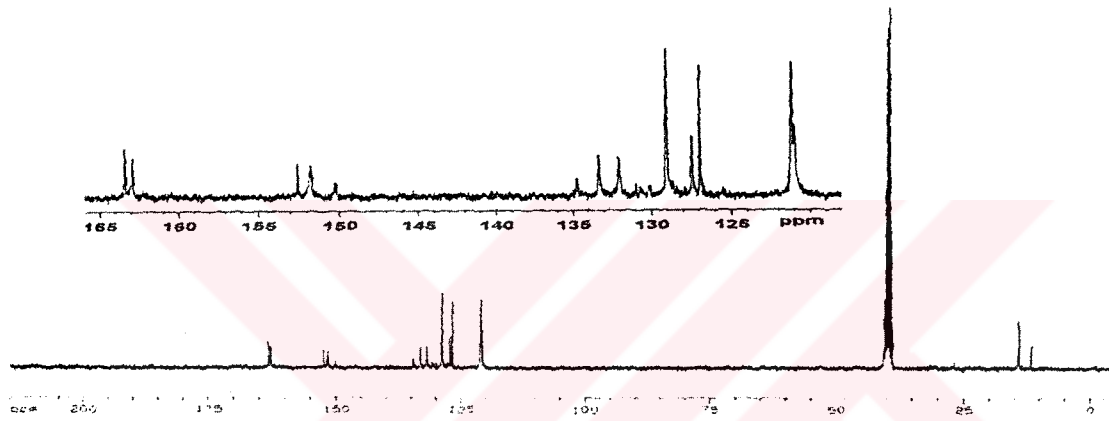


Şekil 4.80. 21 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu





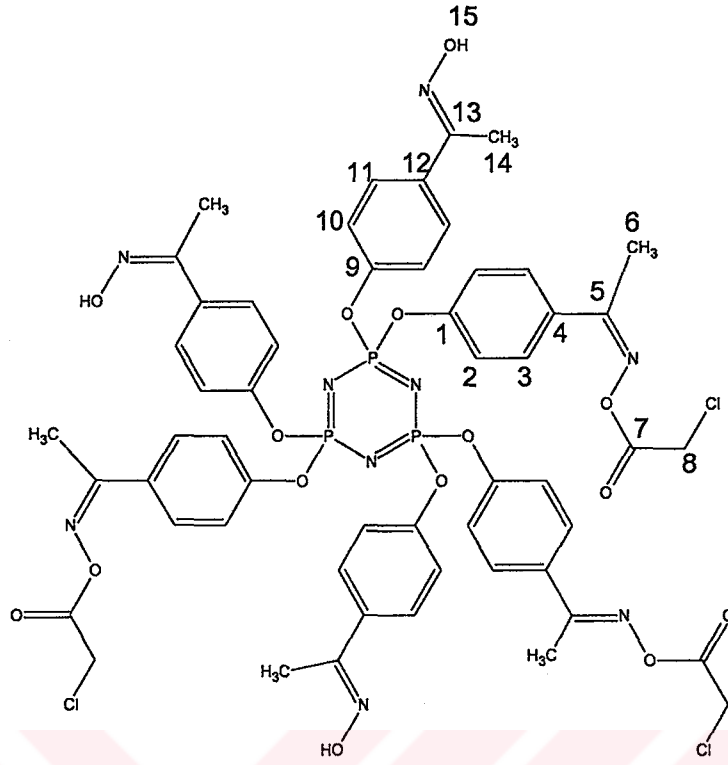
Şekil 4.81. 21 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.82. 21 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

4.21 2,4,6-tri(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)-2,4,6-tri(4-[(1)-*N*-((klorasetil)oksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (22) Karakterizasyonu

22 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.83-4.86'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.21'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



(22)

22 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3017 ve 3068 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2854 ve 2956 cm^{-1} 'de, C=O piki 1774 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1510 ve 1604 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1172 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1082 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 958 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 847 ve 890 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 14 bileşiğinde gözlenen oksim pikinin 18 bileşiğinde de gözlenmesi tam süstitüsyon olmadığını ifade etmektedir.

Tablo 4.21 22 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

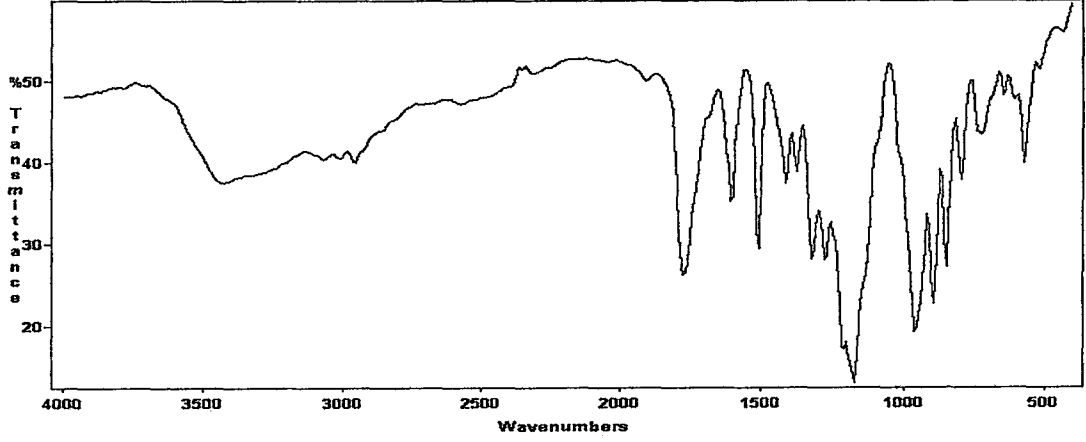
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3440: OH	11,25 (s): H_{15}	165,95: C_7	8,78 : P_{Ar}
3017, 3073: C-H(Ar.)	6,90: H_2 , H_{10}	163,46: C_5	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (49,37/51,26) H: (3,69/4,06) N: (7,40/9,96)
2854, 2956: C-H(Alf.)	7,50- 7,70: H_3 , H_{11}	152,52: C_{13}	
1774: C=O	4,2 (s): H_8	152,00: C_1	
1510, 1604: C=C	2,3 (s): H_6	150,29: C_9	
1172: P=N	2,10 (s): H_{14}	134,66: C_4	
1082: N-O-C	2,50:DMSO-d	131,56: C_{12}	
958: P-O-C	3,50: H_2O (DMSO'de)	129,09: C_3	
847, 890: C-H		127,38: C_{11}	
		121,16: C_2	
		120,93: C_{10}	
		41,94: C_8	
		14,46: C_6	
		11,89: C_{14}	

^{31}P -NMR spektrumunda 8,78 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer olarak davranan fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomerin oluştuğunu göstermektedir.

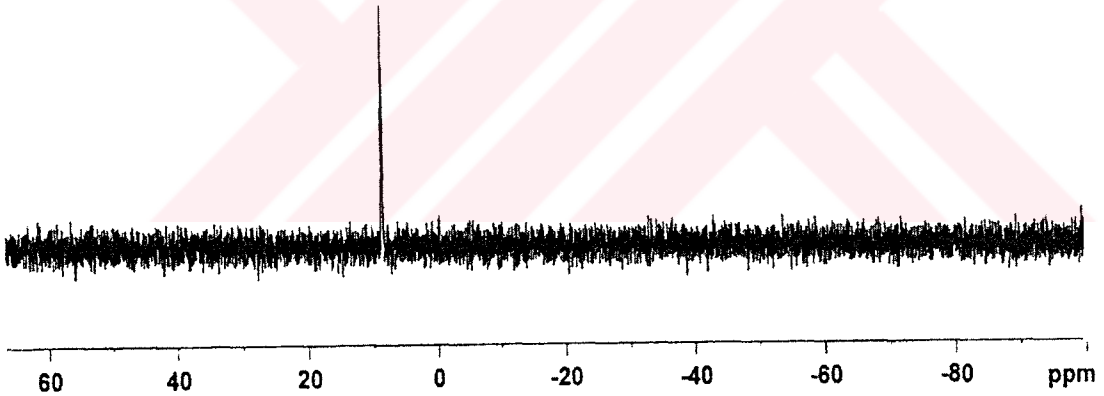
^1H -NMR spektrumunda 11,25 ppm'deki singlet oksim protonuna (H_{15}) aittir. Bu da yapıdaki oksim protonlarının tamamen ayrılmadığını göstermektedir. 6,90 ppm'de gözlenen pikler H_2 ve H_{10} , 7,50-7,70 ppm'deki pikler de H_3 ve H_{11} protonlarına aittir. 4,20 ppm'deki singlet metilen protonuna (H_8) aittir. 4,70 ppm'de de bir singlet vardır. Bu ise ortamda bir şekilde tutunmuş olarak kalan klorasetilklorür'ün varlığını ifade etmektedir. Ortamda klorasetilklorür'ün varlığı ^{13}C -NMR spektrumu ile de belirlenmiştir. 2,30 ppm'deki singlet H_6 ve 2,10 ppm'deki singlet de H_{14} protonuna aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 169,06 ppm'deki pik ortamda bir şekilde tutunmuş olarak kalan klorasetilklorür'ün varlığını ifade etmektedir(klorasetilklorür'ün karbonil piki). 165,95 ppm'deki pik C_7 , 163,46 ppm'deki pik C_5 , 152,52 ppm'deki pik C_{13} , 152,00 ppm'deki pik C_1 , 150,29 ppm'deki pik C_9 , 134,66 ppm'deki pik C_4 , 131,56 ppm'deki pik C_{12} , 129,09 ppm'deki pik C_3 , 127,38 ppm'deki pik C_{11} , 121,16 ppm'deki pik C_2 , 120,93 ppm'deki pik C_{10} , 41,94 ppm'deki pik C_8 , 14,46 ppm'deki pik C_6 ve 11,89 ppm'deki pik de C_{14} karbonlarına aittir. Ortamda mevcut bulunan klorasetilklorürün $-\text{CH}_2$ karbonuna ait pik de 59,94 ppm'de çıkmıştır.

Deneyisel ve teorik elementel analiz sonuçları (Tablo 4.21) arasında biraz fark vardır. Bu da ortamda kalan klorasetilklorürden kaynaklanmaktadır. IR, NMR ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında yapıdaki 6 oksim protonundan 3 tanesinin ayrıldığı ve bunların yerlerine klorasetil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.

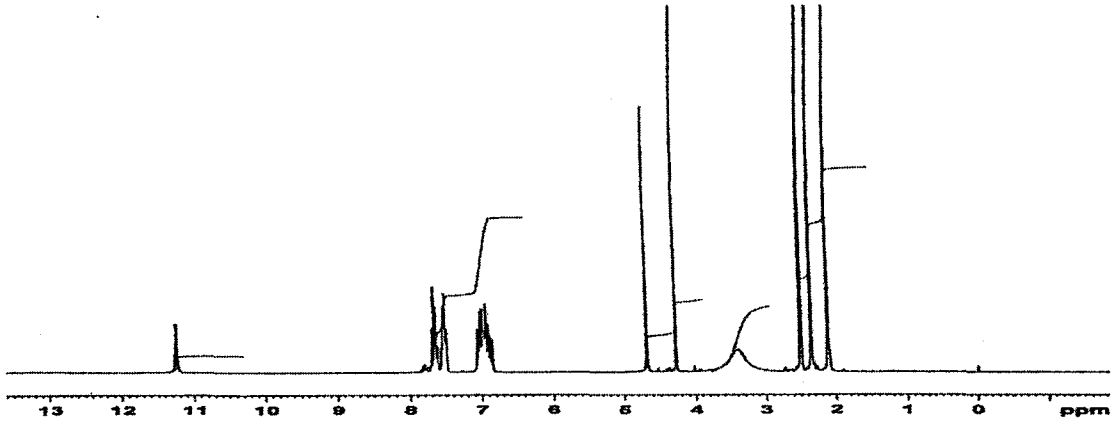


Şekil 4.83. 22 Bileşiğinin IR Spektrumu

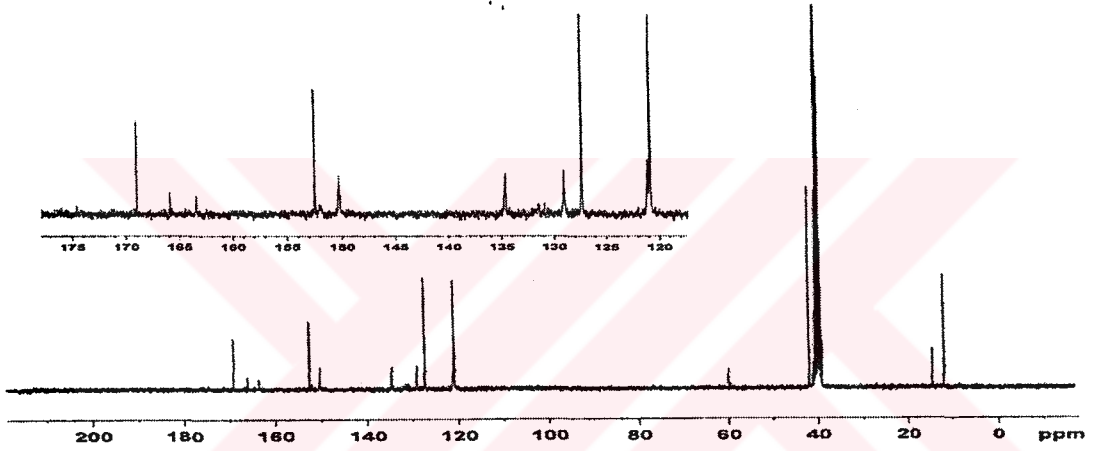


Şekil 4.84. 22 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu





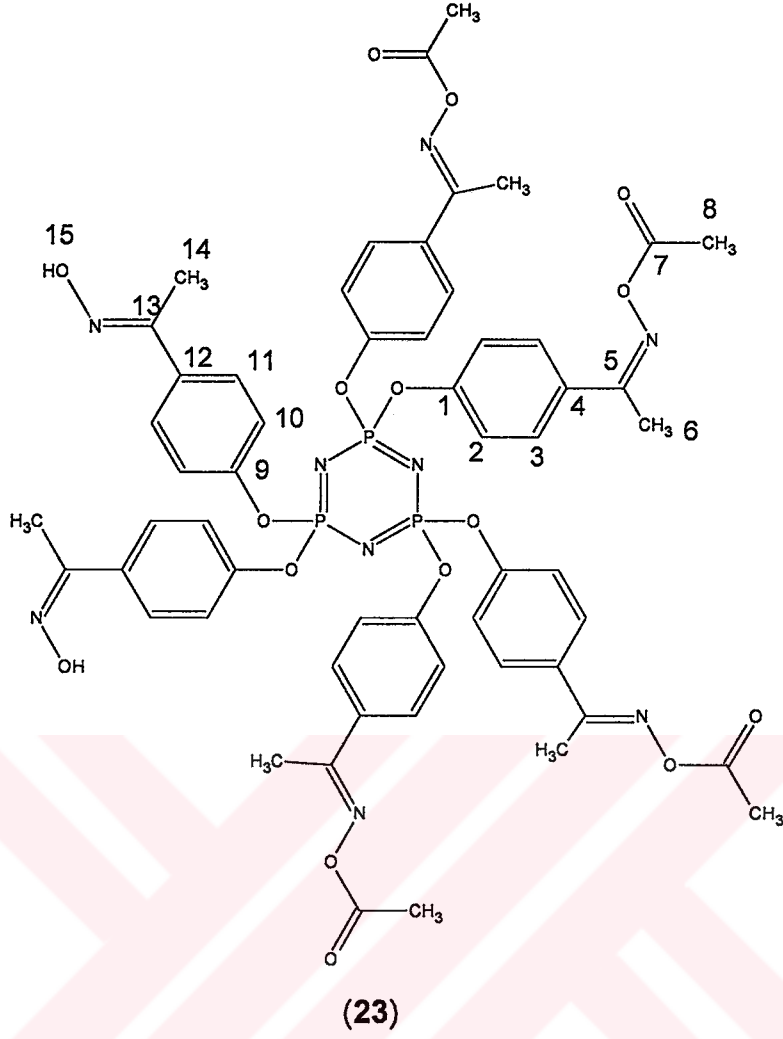
Şekil 4.85. 22 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.86. 22 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.22 2,2,-bis(4-[(1)-*N*-hidroksietanimidoil]fenoksi)-4,4,6,6-tetra(4-[(1)-*N*-(asetiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5, 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (23) Karakterizasyonu

23 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.87-4.90'da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.22'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



23 Bileşiminin IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3069 ve 3103 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2917 ve 2981 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1768 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1601 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1188 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1042 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 953 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 842 ve 888 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Spektrumda 3400 bölgesi net olarak belirgin değildir bu nedenle oksimin OH piki net olarak gözlenmemektedir.



Tablo 4.22 23 Bileşiğinin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

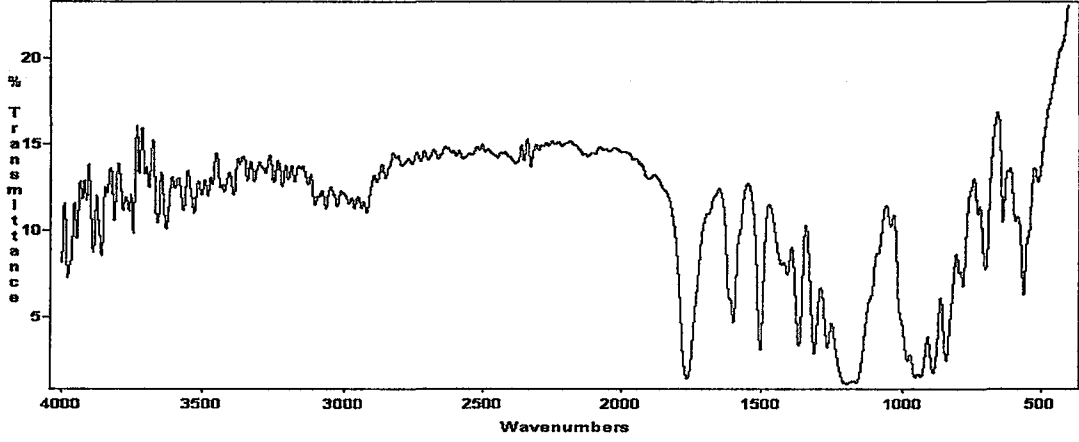
NMR Sonuçları (ppm)			
IR Sonuçları (cm^{-1})	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3069, 3103: C-H (Ar.)	11,25 (s): H_{15}	168,80: C_7	8,77
2917, 2981: C-H (Alifatik)	7,00: $\text{H}_2, \text{H}_{10}$	161,74: C_5	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (54,12/55,86) H: (4,96/4,69) N: (8,34/10,47)
1768: C=O	7,60: $\text{H}_3, \text{H}_{11}$	152,53: C_{13}	
1505, 1601: C=C	2,3 (s): H_8	151,73: C_1	
1188: P=N	2,10 (s): H_6	150,27: C_9	
1042: N-O-C	1,96 (s): H_{14}	134,77: C_4	
953: P-O-C	2,50: DMSO-d	132,15: C_{12}	
842, 888: C-H	3,30: H_2O (DMSO'de)	128,90: C_3	
		127,40: C_{11}	
		121,12: C_2	
		120,93: C_{10}	
		19,98: C_8	
		14,24: C_6	
		11,84: C_{14}	

^{31}P -NMR spektrumunda 8,77 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer olarak davranan fosforlara aittir. Başka herhangi bir pik bulunmaması tek izomerin olduğunu ifade etmektedir.

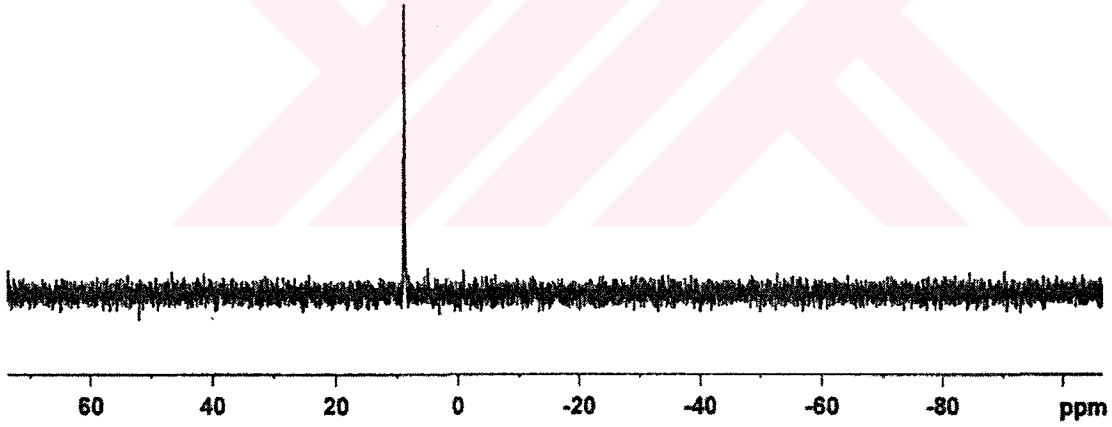
^1H -NMR spektrumunda 11,25 ppm'deki singlet oksim protonuna (H_{15}) aittir. Bu da yapıdaki oksim protonlarının tamamının süstitüsyon vermediğini göstermektedir. Aromatik protonlardan H_2 ve H_{10} ikisi birlikte 7,00 ppm'de, H_3 ve H_{11} 7,60 ppm'de çıkmıştır. 2,30 ppm'deki singlet H_8 protonuna aittir. 2,40 ppm'de de bir singlet vardır. Bu ise ortamda muhtemelen moleküller arasında hapsolmuş asetilklorür'ün varlığını ifade etmektedir. Ortamda asetilklorür'ün varlığı ^{13}C -NMR spektrumu ile de belirlenmiştir. 2,10 ppm'deki singlet H_6 ve 1,96 ppm'deki singlet de H_{14} protonuna aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 172,48 ppm'deki pik ortamda tutunmuş olarak kalan asetilklorür'ün varlığını ifade etmektedir (asetilklorür'ün karbonil piki). 168,80 ppm'deki pik asetil grubunun karbonil piki C_7 'ye, 161,74 ppm'deki pik C_5 , 152,53 ppm'deki pik C_{13} , 151,73 ppm'deki pik C_1 , 150,27 ppm'deki pik C_9 , 134,77 ppm'deki pik C_4 , 132,15 ppm'deki pik C_{12} , 128,90 ppm'deki pik C_3 , 127,40 ppm'deki pik C_{11} , 121,12 ppm'deki pik C_2 , 120,93 ppm'deki pik C_{10} , 19,98 ppm'deki pik C_8 , 14,24 ppm'deki pik C_6 ve 11,84 ppm'deki pik de C_{14} karbonlarına aittir. Ortamda mevcut bulunan asetilklorürün $-\text{CH}_3$ karbonuna ait pik de 21,45 ppm'de çıkmıştır.

Deneyisel ve teorik elementel analiz sonuçları (Tablo 4.22) arasında biraz fark vardır. Bu da ortamda kalan asetilklorürden kaynaklanmaktadır. IR, NMR ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında yapıdaki 6 oksim protonundan 4 tanesinin ayrıldığı ve bunların yerlerine asetil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.

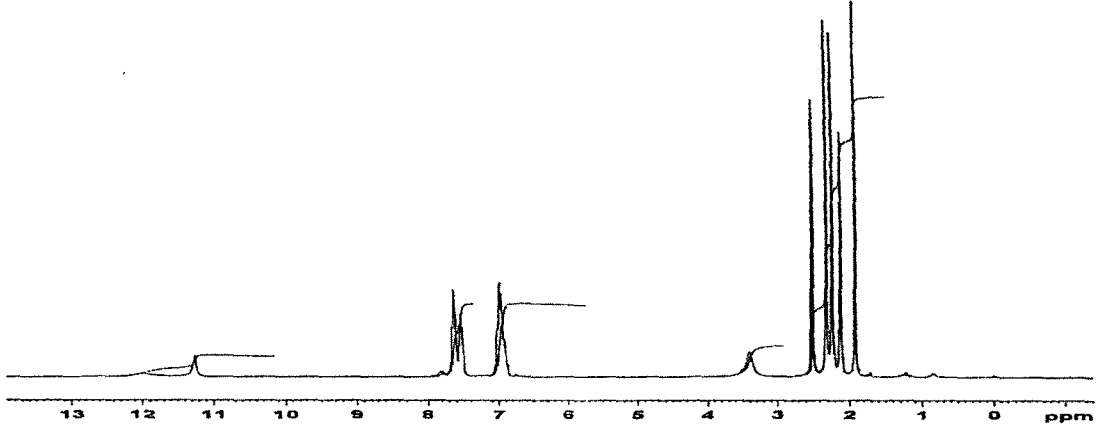


Şekil 4.87. 23 Bileşiğinin IR Spektrumu

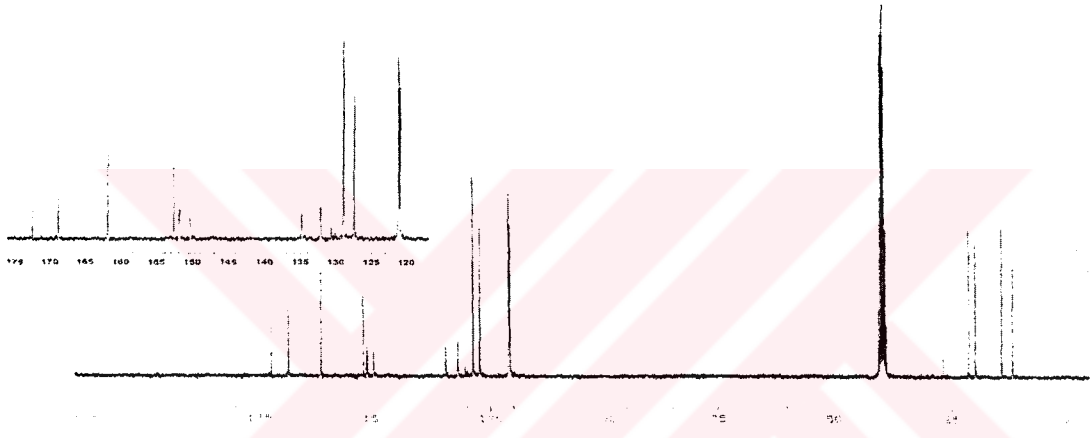


Şekil 4.88. 23 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu





Şekil 4.89. 23 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

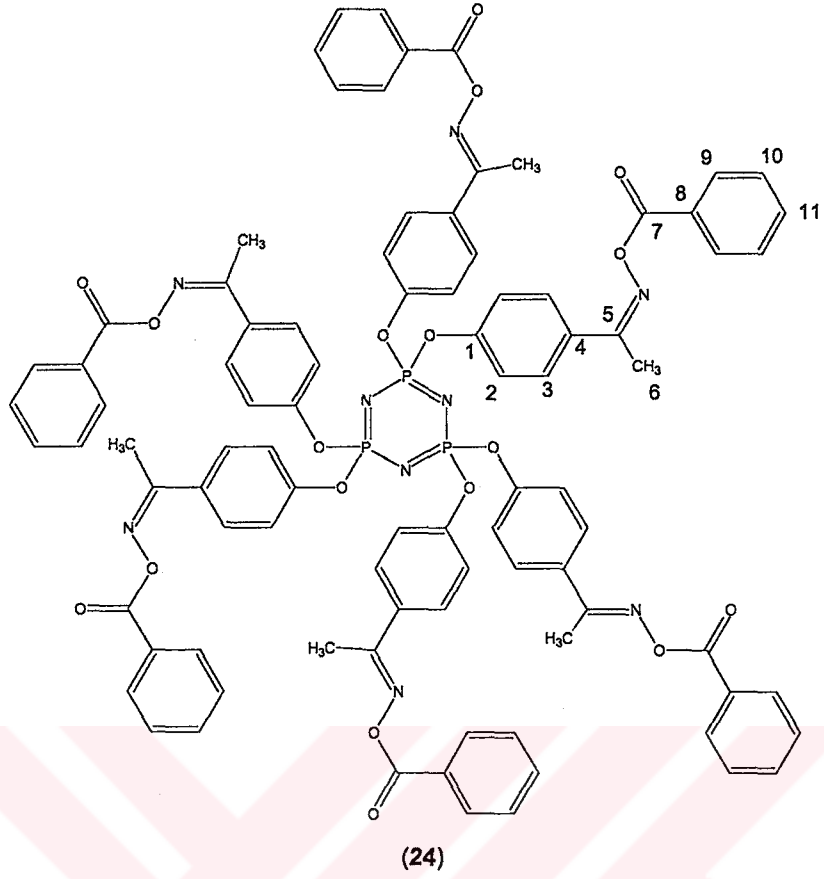


Şekil 4.90. 23 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

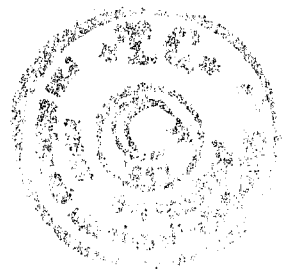
4.23 2,2,4,4,6,6-hekza(4-[(1)-*N*-(benzoiloksi)etanimidoil]fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien'in (24) Karakterizasyonu

24 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.91-4.94'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.23'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.





24 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3062 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2855 ve 2927 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1747 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1508 ve 1604 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1173 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1063 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 962 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 847 ve 894 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **14** Bileşiğinde gözlenen oksimin OH pikinin **24** bileşiğinde gözlenmemesi tam substitüsyonu ifade etmektedir.



Tablo 4.23. 24 Bileşiminin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3062:C-H (Ar.)	7,10 (d) : H ₂	163,40: C ₇	8,88
2855, 2927:C-H(Alifatik)	7,75 (d) : H ₃	163,19: C ₅	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (61,43/65,10) H: (4,34/4,37) N: (6,76/ 7,59)
1747: C=O	8,01 (d) : H ₉	151,75: C ₁	
1508, 1604: C=C	7,70 (t) : H ₁₁	134,12: C ₁₁	
1173: P=N	7,50 (t): H ₁₀	132,16: C ₄	
1063: N-O-C	2,50 : DMSO-d	129,60: C ₉	
962: P-O-C	3,30:H ₂ O(DMSO'da)	129,35: C ₁₀	
847, 894: C-H		129,18: C ₃ 128,87: C ₈ 121,32: C ₂ 14,64: C ₆	

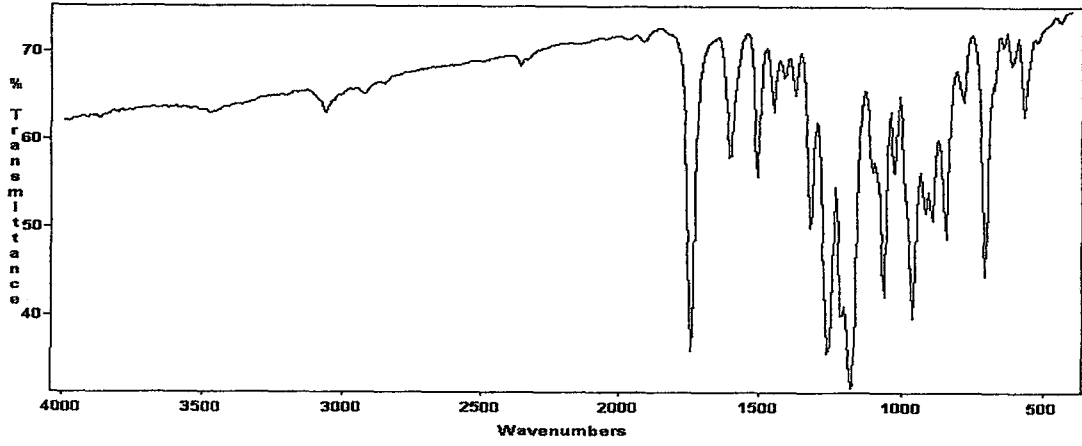
³¹P-NMR spektrumunda 8,88 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Başka pik olmaması tek izomeri ifade eder.

¹H-NMR spektrumunda 7,10 ppm'deki dublet H₂, 7,75 ppm'deki dublet H₃, 8,01 ppm'deki dublet H₉, 7,70 ppm'deki triplet H₁₁ ve 7,50 ppm'deki triplet de H₁₀ protonlarına aittir. Çözücü DMSO piki 2,50 ve çözücünün suyu da 3,30 ppm'de çıkmıştır. Pik şiddetleri oranı H₂:H₃:H₉:H₁₀:H₁₁=2:2:2:2:1 şeklindedir. H₆ protonun DMSO piki ile çakıştığından integral şiddetleri oranlamasına alınmamıştır.

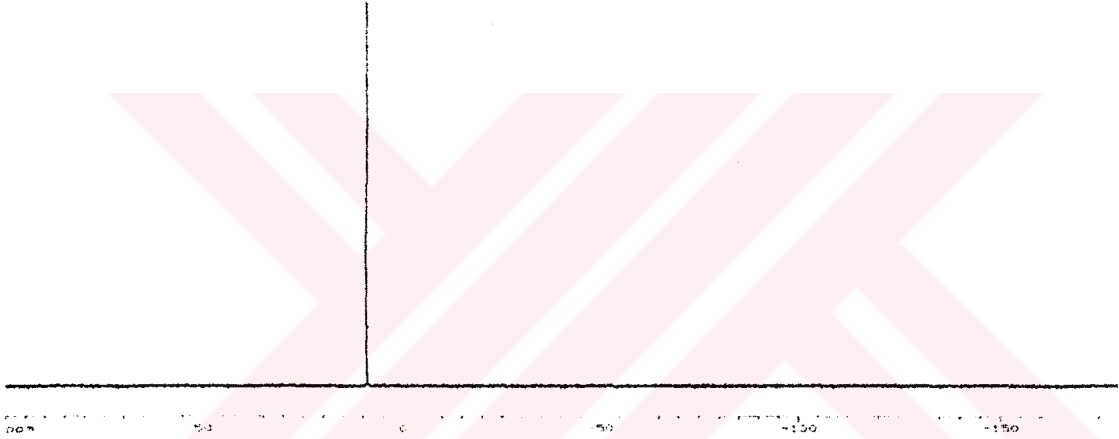
¹³C-NMR spektrumunda 163,40 ppm'deki pik karbonil karbonu C₇'ye, 163,19 ppm'deki pik azometin karbonu C₅'e, 151,75 ppm'deki pik fosfora en yakın ipso karbonu C₁'e, 134,12 ppm'deki pik C₁₁ ve 132,16 ppm'deki pik de C₄ karbonlarına aittir. 129,60 ppm'deki pik C₉, 129,35 ppm'deki pik C₁₀, 129,18'deki pik C₃, 128,87 ve ppm'deki pik de C₈ karbonlarına aittir. 121,32 ppm'deki pik C₂ ve 14,64 ppm'deki pik de metil karbonlarına (C₆) aittir.

Deneysel ve teorik elementel analiz sonuçları (Tablo 4.23) birbiriyle uyum içerisinde. IR, NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçlarına göre yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve yerlerine benzoil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.

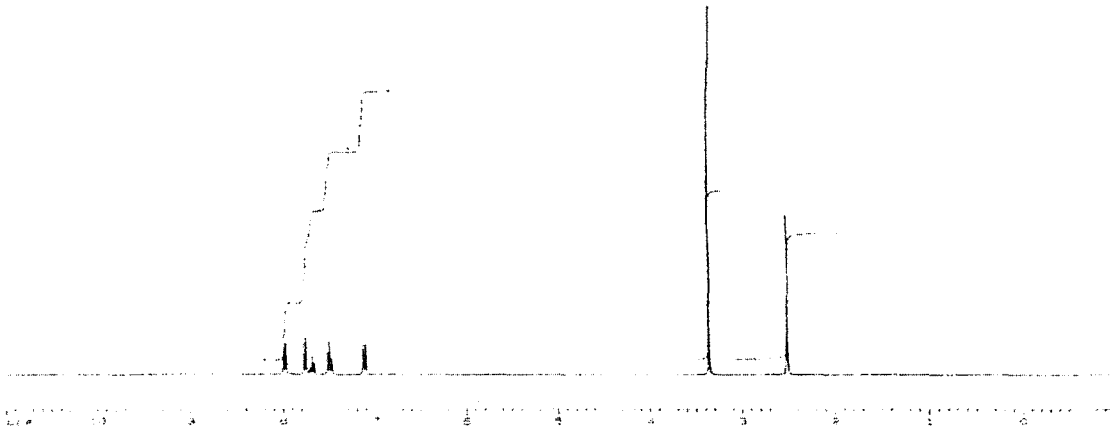




Şekil 4.91. 24 Bileşiğinin IR Spektrumu

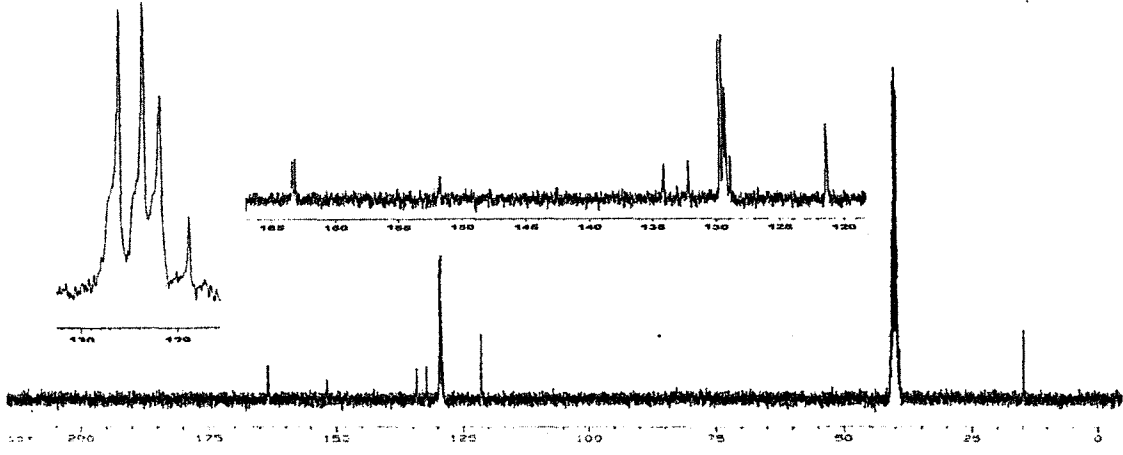


Şekil 4.92. 24 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu

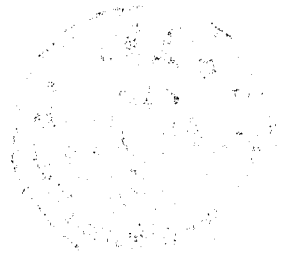


Şekil 4.93. 24 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu





Şekil 4.94. 24 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



5. SONUÇLAR

1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve neme karşı hassas olduğu için 2 ve 13 bileşiklerinin sentezi havasız ortamda ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. Sübstitüsyon 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-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksiasetofonon ile reaksiyonları sonucu Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2) ve Hekzakis(4-açilfenoksi)siklotrifosfazen (13) bileşikleri sırasıyla % 92 ve %87 verimle elde edildi.

3. 2 Bileşiğinden oksim grubu ihtiva eden 3 bileşiği %83 verimle elde edilmiştir. 3 Bileşiği asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür, propil klorür, propanoil klorür, benzensülfonoil klorür, naftelensülfonoil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan ve dietilbrommalonoat metakriloil klorür ile reaksiyona sokuldu.

3 Bileşiğinin asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür ve propanoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda 6 adet olan oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı hekzasübstitüe bileşikler elde edildi. Bununla birlikte 3 bileşiğinin metil iyodür ile olan reaksiyonu sonucu 4 adet metil grubu, benzoil klorür ile olan reaksiyonu sonucunda ise 5 adet benzoil grubu yapıya katılarak sırasıyla tetra ve pentasübstitüe ürünler elde edildi. 3 bileşiğinin benzensülfonoil klorür, naftelen sülfonoil klorür ve metakriloil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda ise oksim gruplarının nitril grupları haline dönüştüğü tespit edildi.

3 Bileşiğinin benzer şartlar altında diğer reaktiflerle gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda ise saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilemedi.

4. 14 Bileşiği asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, allil bromür, benzil klorür, propil klorür, propanoil klorür, benzensülfonoil klorür, naftelensülfonoil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, 2-klorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, monokloraseton, 1,4-diklorobütan, dietilbrommalonoat ve akriloil klorür ile reaksiyona sokuldu.

14 Bileşiğinin 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür, propanoil klorür, allil bromür ve benzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda 6 adet oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı hekzasübstitüe bileşikler elde edildi. Bununla birlikte 13 bileşiğinin benzil klorür ve klorasetil klorür ile reaksiyonları sonucu 3 adet benzil ve klorasetil, etil bromür ve asetil klorür ile reaksiyonu sonucu 4 adet etil ve asetil, akriloil klorür ile reaksiyonu sonucu 5 adet akriloil grubunun yapıya bağlandığı tespit edildi.



5. 3 ve 14 bileşiklerinin benzil klorür, etil bromür, asetil klorür ve klorasetil klorür ile olan reaksiyonları aynı şartlarda gerçekleştirildi. Buna karşın 14 bileşiği ile olan reaksiyonlarda tam substitüsyon olmamasının nedenleri olarak 3 bileşiğindeki azometin protonu yerine 14 bileşiğinde metil grubu bulunması dolayısı ile sterik engel oluşturması ve 14 bileşiğindeki metil grubunun oksim protonlarının asitliğini, dolayısıyla bu protonların ayrılma eğilimlerini azaltması gösterilebilir. Akriloilklorür ile olan reaksiyonda da benzer sebeplerden dolayı tam substitüsyon olmamıştır. Elde edilen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

6. Hekzaklorosiklotrifosfazen’e (1) 4-hidroksibenzaldehit’in bağlanması ile (2) fosfor piki yüksek alana kaymıştır. Bu fosfor atomu üzerinde elektron yoğunluğunun arttığı anlamına gelmektedir. Bu da fosfazen halkasına bağlanan substitüentin elektron çekmesi sonucu P=N bağındaki elektronların P üzerinde yoğunlaşmasına neden olmasından kaynaklanabilir. Aldehit grubunun oksime dönüşmesi (3) ile oluşan rezonans sonucu fosfor üzerinde elektron yoğunluğu azalmakta ve düşük alana kaymaktadır. 13 Bileşiğinden 14 bileşiğine geçişde de aynı durum gözlenmektedir. Ancak kayma az düzeydedir. Çünkü 3 ile 14 karşılaştırıldığında 14’de yapıda elektron salıcı metil grubu yer almaktadır. 3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda gözlenen kayma değeri diğerlerinden farklı bir özellik göstermektedir. 2 bileşiğinde 8,33 ppm’de ve 14 bileşiğinde 9,04 ppm’de gözlenen kimyasal kayma değeri 3 bileşiğinde 17,21 ppm’de görülmektedir. Bunda NMR çözücüsü olarak kullanılan asetonun da etkisi olabilir. Yapılan bir çalışmada çözücü değişimi ile ppm değerleri arasında farklılıklar tespit edilmiştir [43]. 1 Bileşiği ve bundan sentezlenen ürünlerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.



Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Sübstütüsyon Derecesi	Verim	Hal ve Renk	Molekül Ağırlığı
1	-	-	Katı-beyaz	347,65
2	6	92	Katı-beyaz	861,62
3	6	83	Katı-beyaz	951,71
4	6	75	Katı-beyaz	1203,71
5	6	72	Katı-beyaz	1410,35
6	6	59	Katı-beyaz	1120,13
7	6	84	Katı-kahverengi	1192,09
8	6	66	Katı-sarı	1492,45
9	6	74	Katı-kahverengi	1288,08
10	5	27	Katı-sarı	1472,24
11	4	80	Katı-sarı	1007,81
12	6	94	Katı-truncu	843,61
13	6	87	Katı-beyaz	945,62
14	6	99	Katı-beyaz	1035,87
15	6	80	Katı-beyaz	1840,66
16	6	76	Katı-beyaz	1867,14
17	6	89	Katı-kahverengi	1372,24
18	6	89	Katı-kahverengi	1270,25
19	3	80	Katı-sarı	1306,23
20	4	62	Katı-beyaz	1148,08
21	5	59	Katı-kahverengi	1306,16
22	3	57	Katı-kahverengi	1256,31
23	4	79	Viskoz-sarı	1204,01
24	6	87	Katı-beyaz	1660,50



Tablo 5.2. Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri

Bil. No.	Bileşiğin Formülü	(ppm)	NMR çözücüsü
1	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	21,12	Klorform-d
2	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO})_6$	8,33	Klorform-d
3	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NOH})_6$	17,21	Aseton-d
4	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)_6$	9,06	Klorform-d
5	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl})_6$	9,86	Klorform-d
6	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_6$	7,49	Aseton-d
7	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_6$	9,49	Aseton-d
8	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_6$	8,67	DMSO-d
9	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_6$	8,33	DMSO-d
10	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NOH})$	8,36	DMSO-d
11	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NO}-\text{CH}_3)_4(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NOH})_2$	9,28	DMSO-d
12	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_6$	7,51	DMSO-d
13	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)_6$	8,05	DMSO-d
14	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})_6$	9,04	DMSO-d
15	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_6$	8,89	DMSO-d
16	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_6$	8,84	DMSO-d
17	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3)_6$	8,80	DMSO-d
18	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_6$	9,01	DMSO-d
19	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})_3$	9,00	DMSO-d
20	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})_2$	9,07	DMSO-d
21	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})$	8,73	DMSO-d
22	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{Cl})_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})_3$	8,75	DMSO-d
23	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)_4(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH})_2$	8,77	DMSO-d
24	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5)_6$	8,88	DMSO-d



7. Bileşiklerin karakteristik IR pikleri Tablo 5.3'de verilmiştir. Oksimlerde OH gerilme titreşimleri 3343 ile 3440 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının bulunduğu bileşiklerde C=O gerilme titreşimleri 1685 ile 1780 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Halkaya ait P=N gerilme titreşimlerinin 1 bileşiğinin reaksiyona girmesiyle düşük enerjiye kaydığı görülmektedir. Sübstitüentlerin bağlanması ile P=N bağı zayıflamıştır ve düşük enerjiye kayma olmuştur.

Tablo 5.3. Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1})

Bil. No.	OH	C-H (Ar.)	C-H (Alf.)	C=O	P=N	N-O-C	P-O-C
1	-	-	-	-	1218	-	-
2	-	3040-3100	2732, 2820	1706	1184	-	962
3	3340	3044-3086	2903, 2980	-	1187	-	949
4	-	3012, 3073	2941	1768	1182	1051	965
5	-	3069, 3098	2957, 3005	1780	1183	1020	954
6	-	3059, 3100	2881, 2981	-	1179	1054	954
7	-	2976, 3087	2868, 2981	-	1179	1039	950
8	-	3027, 3068	2865, 2925	-	1183	1024	952
9	-	3060, 3097	2883- 2991	1764	1182	1070	973
10	3410	3064,3098	2859,2930	1746	1181	1082	955
11	3343	3068,3098	2895,2935	-	1176	1057	954
12	-	3065, 3103	2951,2997	-	1188	-	950
13	-	3067, 3105	2927- 3002	1685	1188	-	949
14	3460	3058, 3109	2913- 2981	-	1208	-	960
15	-	3005, 3079	2893- 2903	1741	1210	1023	951
16	-	3030, 3079	2874- 2932	1741	1210	1032	953
17	-	3058,3104	2937, 2981	1765	1186	1068	953
18	-	2981, 3078	2864, 2920	-	1183	1036	959
19	*	3005,3079	2859, 2922	-	1183	1014	955
20	*	*	2878-2976	-	1183	1048	956
21	3410	3038, 3068	2860, 2927	1755	1173	1020	958
22	3440	3017, 3073	2854, 2956	1774	1172	1082	958
23	*	3069, 3103	2917, 2981	1768	1188	1042	953
24	-	3062	2855, 2927	1747	1173	1063	962

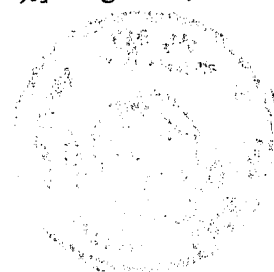
* Bu bileşiklerin IR spektrumlarında ilgili bölgeler net olarak gözlenemediğinden pikler tam olarak belirlenememiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, A., Beğç, S., Çetinkaya, B., Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Hökelek, T., 1996, Unusual Products in The Reaction of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Sodium Aryl Oxides, *Heteroatom Chemistry*, vol. 7, No. 44, 249-256.
- [2] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Brillas, E., Julia, L., Incorporation of Stable Organic Radicals into Cyclotriphosphazene: Preparation and Characterization of Mono- and Diradical Adducts, *Organic Letters*, 2001, vol. 3, No; 11, 1625-1628.
- [3] Allcock, H. R., Morrissey, C. T., Way, W. K., Winograd, N., 1996, Controlled Formation of Carboxylic Acid Groups at Polyphosphazene Surfaces; Oxidative and Hydrolytic Routes, *Chem. Mater.*, 8, 2730-2738.
- [4] Laguna, M. T. R., Tarazona, M. P., Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Fidalgo, J. I., Saiz, E., 2002, Thermal Degradation and Solution Properties of Poly(2,2'-dioxybiphenylphosphazene), *Macromolecules*, 35, 7505-7515.
- [5] Gladstone, J. H. And Holmes, J. D., 1864, *J. Chem. Soc., London* 17, 225.
- [6] Diaz, C., Izquierdo, I., Mendizabal, F., Yutronic, N., 1999, Iron and Ruthenium Organometallic Derivatives of Spiro-substituted Cyclotriphosphazenes Bearing Nitrile Spacer: Synthesis and Electronic Structure, *Inorganica Chimica Acta*, 294, 20-27.
- [7] Çil, E., Arslan, M., Aslan, F., Öztürk A. İ., 2003, The Synthesis and Characterization of Aryloxy-Linear Phosphazenes, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, vol. 178(5), 1037-1046
- [8] Öztürk A. İ., Aslan, F., Çil, E., Arslan, M., Kılıç, A., 2003, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, 178(10), 2097-2105.
- [9] Arslan, M., Aslan, F., Öztürk, A. İ., 2003, Arylation Reaction of N-Dichlorophosphoryl - P-trichlorophosphazene, *Heteroatom Chemistry*, 14(2), 138-143.
- [10] Aslan, F., Öztürk A. İ., Arslan, M., 2003, The Reaction of N-dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents, *Vol. 14(5)*, 413-416.
- [11] Hökelek, T., Kılıç, A., Beğç, S., Kılıç, Z., Yıldız, M., 1996, 2-(2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,4,6,6,8,8-heptachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazetetrane, *Acta Cryst.*, C-52, 3243-3246.
- [12] Hökelek, T., Kılıç, Z., Kılıç, A., 1994, 2-(2,6-Di-tert-butylphenoxy)-2, 4,4,4',4',6,6,6',6'-nonachloro-2,2-bi(cyclotri- λ^5 -phosphazene), *Acta Cryst.*, C-50, 453-456.
- [13] Hökelek, T., Kılıç, A., Beğç, S., Kılıç, Z., 1999, 2-(2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,4,6,6,pentachloro-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -tri-phosphazatriene, *Acta Cryst.*, C-55, 783-785.
- [14] Kılıç, A., Beğç, S., Kılıç, Z., Hökelek, T., 2000, Phenolysis of P-trichloro-N-dichlorophosphorylmonophosphazene and The Crystal Structure of 1-

- (dichlorophosphinyl)-2-chloro-2,2-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)phosphazene, *Journal of Molecular Structure*, vol.516, 255-262.
- [15] Hökelek, T., Akduran N., Kılıç, A., Beğec, S., Kılıç, Z., 2000, N-[Bis(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphinoyl]-P,P,P-tris(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphazene, *Acta Cryst.*, C-56, 1404-1406.
- [16] Allcock, H. R., Turner, M. L., Ring Expansion and Polymerization of Transannular Bridged Cyclotriphosphazenes and Their Spirocyclic Analogues, 1993, *Macromolecules*, 26, 3-10.
- [17] Bertani R., Facchin, G., 1989, Organometallic and Coordination Chemistry on Phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes, *Inorganica Chimica Acta*, 165, 73-82.
- [18] Allen C. W., 1993, The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials, *J. Fire Sci.*, 11, 320-328.
- [19] Laurencin, C. T., Koh, H. J., Neenan, T.X., Allcock, H. R., Langer, R., 1987, Controlled Release Using a New Biodegradable Polyphosphazene Matrix System, *J. of Biomedical Materials Research*, 21, 1231-1246.
- [20] Allcock, H. R. et al., 1992, Antibacterial Activity and Mutagenicity Studies of Water-Soluble Phosphazene High Polymers, *Biomaterials*, Vol. 13, No: 12.
- [21] Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, T. J., Czomperlik, I. P., 2001, AIDS-related Lymphoma Screen Results and Molecular Structure Determination of a New Crown Ether Bearing Aziridinylcyclophosphazene, potentially Capable of Ion-Regulated DNA Cleavage Action, *Inorganica Chimica Acta*, 322, 138-144.
- [22] Song S. C., Lee B. S., Lee H. B., Ha, H. W., Lee, K. T., Sohn, Y. S., 2003, Synthesis and Antitumor Activity of Novel Thermosensitive Platinum(II)-cyclophosphazene conjugates, *J. of Controlled Release*, 90, 303-311.
- [23] Öztürk, A.İ., Yılmaz, Ö., Kırbag, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial and Biological Effects of Ipemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains., *Cell Biochem. Funct.*, 18, 117-126.
- [24] Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kırbag, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial Effects of Bomphos and Phomphos on Bacterial and Yeast Cells, *Bioorganic Chemistry*, 28, 214-225.
- [25] Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Vanlı, N. S., Kırbag, S., Arslan, M., 2002, Antimicrobial and Biological Effects of N-diphenylphosphoryl-P-triphenylmonophosphazene-II and N-di(o-tolyl)phosphoryl-P-tri(o-tolyl)monophosphazene-III on Bacterial and Yeast Cells, *Bioorganic Chemistry*, vol. 30, 5, 303-314.

- [26] John K. And Moeller, J., 1960, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2647.
- [27] Schmulbach C.D., Derderian C., Sahuri S., 1971, Inorg. Chem., 10, 195.
- [28] Tesi G. and Douglas C.M., 1962, J. Amer. Chem. Soc., 84, 549.
- [29] Sisler H. H., Ahuja H. S. and Smith N. L., 1962, Inog. Chem., 1, 84.
- [30] Gibson I. T. and Sisler H. H., 1965, Inog. Chem., 4, 273.
- [31] Shaw R. A. and Wells F. B. G., 1959, Chem., Ind.(London), 1189.
- [32] Fitzsimmons, B.W., Shaw, R. A., 1961, Chem. Ind. London, p.109.
- [33] Hamalainen, C., Reeves, W. A., and Guthrie, J. D., 1956, Text. Res. J. 26, 145.
- [34] Allcock, H. R., 1972, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York.
- [35] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., 1997, Improved Synthesis of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Based on Facile Chlorine Substitution with Phenols Promoted by Cesium Carbonate, Macromol. Rapid Commun., 18, 371-377.
- [36] Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez P. A., 1996, Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, Macromolecules, vol. 29, 16, 5320-5325.
- [37] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Garcia, J. L., Carbajo, J. R., Ortiz, F. P., Synthesis and ^1H -, ^{15}N -, ^{31}P -, ^{183}W -Multinuclear Magnetic Resonance Study of the Cyclotriphosphazenes $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})_2(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_2]$ and $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_4]$ and Their $\text{W}(\text{CO})_5$ Complexes (dobp= 2,2'-dioxybiphenyl), Eur. J. Inorg. Chem., 1015-1020.
- [38] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez P. A., Alvarez, J. L. G., 1998, Synthesis of New Phosphazene High Molecular Weight Polymers Containing Functionalized and Optically Active Spirocyclic Groups, vol. 31, 10, 3189-3196.
- [39] Carriedo G. A., Elipe, P. G., Alonso, F. J. G., Catuxo, L. F., Diaz, M. R., Granda S.G., 1995, Synthesis, X-ray Structure and Coordination to $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})^+$ of the Cyclotriphosphazenes $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-2})_6$ and $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_6$, Journal of Organometallic Chemistry, 498, 207-212.
- [40] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Valenzuela C. D., Saez N. Y., 2002, Synthesis and Spectroscopic Characterization of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Bearing Phosphine Complexes, Polyhedron, 21, 2579-2586.
- [41] Diaz, C. V., Izquierdo, I. G., 1999, Iron and Ruthenium Derivatives of Cyclophosphazenes Coordinated Through Nitrile Spacer Ligands, Polyhedron, 18, 1479-1484.
- [42] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Alvarez, L. G., Valenzuela C. D., Saez N. Y., 2002, Synthesis and Spectroscopic Properties of a New High Molecular Weight Poly-spirophosphazene-oxypyridine Copolymer and its Complexes with $[\text{W}(\text{CO})_5]$ Fragments, Polyhedron, 21, 2587-2592.



- [43] Carriedo G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F. J. G., Elipe, P. G., Gonzalez, P. A., Sanchez, G., 1996, On the Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxphosphazenes from Phenols, *J. of Applied Polymer Science*, 59, 1879-1885
- [44] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Elipe, P. G., Direct Synthesis of Cyclic and Polymeric Phosphazenes Bearing Diphenylphosphine Groups and Their Complexes with $[W(CO)_5]$ Fragments, *Polyhedron*, 18, 2853-2859.
- [45] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Elipe, P. G., Alvarez, J. L. G., Tarazona, M. P., Rodriguez, M. T., Saiz E., Vazquez, J. T., Padron, J. I., 2000, Spectroscopic and Solution Properties of Phenoxyposphazene Random Copolymers Containing Optically Active Binaphthoxy Groups, *Macromolecules*, 33, 3671-3679.
- [46] Rojo, G., Martin G., Lopez, F. A., Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Martinez J. I. F., 2000, Second-Harmonic Response and Relaxation Behavior of High Glass-Transition Temperature Polyphosphazene Films, *Chem. Mater.*, 12, 3603-3610.
- [47] Godfrey, L. E. A., Schappel, J. W., 1970, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 9, 426.
- [48] McBee, E. T., Okuhara, K., Morton, C. J., 1966, *Inorg. Chem.*, 5, 450.
- [49] Ford, C. T., Barr, J. M., Dickson, F. E., Bazman, I. I., 1966, *Inorg. Chem.* 5, 351.
- [50] Fitzsimmons, B. W., Hewlet, C., Hills, K., Shaw, R. A., 1967, *J. Chem. Soc.*, 679.
- [51] Mao, T. J., Dresdner, R.D., Young J.A., 1962, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 53.
- [52] Zhivukhin, S. M., Tolstoguzov, V. B., Lukashevski, Z., 1965, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 90
- [53] Coşkun, N. and Arıkan N., 1999, Direct Conversion of Aldehydes into Nitriles via O-Phenylcarbomoylated Aldoximes, *Tetrahedron*, 55, 11943-11948.
- [54] Lijser, H. J. P., Fardoun, F. H., Sawyer, J. R., Quant, M., 2002, Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes, *Organic Letters*, vol. 4, no. 14, 2325-2328.
- [55] Kato, Y., Ooi, R., Asano, Y., 1999, A new Method of Nitrile Synthesis by *Rhodococcus* sp. Strain YH3-3, *Journal of Molecular Catalysis, B: Enzymatic*, 6, 249-256.

