

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZAKİS(2-FORMİLFENOKSİ)
SİKLOTRİFOSFAZENLER'İN OKSİM TÜREVLERİ VE
REAKSİYONLARI**

Orhan PAMUKÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HEKZAKİS(2-FORMİLFENOKSİ) SİKLOTRİFOSFAZENLER'İN
OKSİM TÜREVLERİ VE REAKSİYONLARI**

Orhan PAMUKÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

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

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı bana Yüksek Lisans 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 Yrd. Doç. Dr. Erol ÇİL, Arş. Gör. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ ve Arş. Gör. Dr. Cumhur KIRILMIŞ'a teşekkür ederim.

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

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

Orhan PAMUKÇI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	III
TABLoların LİSTESİ	V
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Fosfazenlerin Tarihçesi.....	3
2.2 Fosfazenlerin İsimlendirilmesi	4
2.3 Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi	6
2.4 Hekzaklorosiklotrifosfazen.....	6
2.4.1 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişi	6
2.4.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları	6
2.4.3 Alkoks, Ariloks, Alkiltiy ve Ariltiy Fosfazenlerin Genel Özellikleri.....	10
2.4.4 Sübstitüsyon Reaksiyonu Üzerine Etki Eden Faktörler	11
2.4.5 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması.....	15
3. MATERYAL VE METOD.....	18
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.2 Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler	18
3.3 Spektroskopik Çalışmalar	18
3.4 Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	18
3.5 Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	18
3.6 Deneysel Bölüm.....	19
3.6.1 Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi	19
3.6.2 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Sentezi	19
3.6.3 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Allil Bromür ile Reaksiyonu	20
3.6.4 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu	20
3.6.5 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzoil Klorür ile Reaksiyonu	21
3.6.6 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Propanoil Klorür ile Reaksiyonu	21

3.6.7	Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metil İyodür ile Reaksiyonu	22
3.6.8	Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Etil Bromür ile Reaksiyonu	22
3.6.9	Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 4-metoksibenzoil klorür ile Reaksiyonu	23
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	24
4.1	Hekzakis(2-formil fenoksi)siklotrifosfazen'in (2) Karakterizasyonu	25
4.2	Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Karakterizasyonu	28
4.3	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(alliloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (4) Karakterizasyonu	32
4.4	2,2,4,4-tetra-(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-6,6-bis(2-[(klorasetil)oksi]imino} metil)fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien'in (5) Karakterizasyonu	35
4.5	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(benzoiloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (6) Karakterizasyonu	39
4.6	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(propanoiloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (7) Karakterizasyonu	42
4.7	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(metoksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (8) Karakterizasyonu	45
4.8	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(etoksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (9) Karakterizasyonu	49
4.9	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(4-metoksibenzoiloksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien'in (10) Karakterizasyonu	52
5.	SONUÇLAR	56
	KAYNAKLAR	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu	24
Şekil 4.2. 1 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	25
Şekil 4.3. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu	27
Şekil 4.4. 2 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	27
Şekil 4.5. 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	28
Şekil 4.6. 2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	28
Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu	30
Şekil 4.8. 3 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	31
Şekil 4.9. 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	31
Şekil 4.10. 3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	31
Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu	34
Şekil 4.12. 4 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	34
Şekil 4.13. 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	34
Şekil 4.14. 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	35
Şekil 4.15. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu	37
Şekil 4.16. 5 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	38
Şekil 4.17. 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	38
Şekil 4.18. 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	38
Şekil 4.19. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu	41
Şekil 4.20. 6 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	41
Şekil 4.21. 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	41
Şekil 4.22. 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	42
Şekil 4.23. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu	44
Şekil 4.24. 7 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	44
Şekil 4.25. 7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	45
Şekil 4.26. 7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	45
Şekil 4.27. 8 Bileşiğinin IR spektrumu	47
Şekil 4.28. 8 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.29. 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.30. 8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.31. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu	51
Şekil 4.32. 9 Bileşiğinin ³¹ P-NMR Spektrumu	51
Şekil 4.33. 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	51
Şekil 4.34. 9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	52

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.35. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu	54
Şekil 4.36. 10 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu	55
Şekil 4.37. 10 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu	55
Şekil 4.38. 10 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu	55

TABLoların LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1.	2	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları...	26
Tablo 4.2.	3	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	29
Tablo 4.3.	4	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	33
Tablo 4.4.	5	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	36
Tablo 4.5.	6	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	40
Tablo 4.6.	7	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	43
Tablo 4.7.	8	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	46
Tablo 4.8.	9	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.	50
Tablo 4.9.	10	Bileşığının ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	53
Tablo 5.1.		Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	57
Tablo 5.2.		Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri	57
Tablo 5.3.		Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1}).....	58

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HEKZAKİS(2-FORMİLFENOKSİ)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN OKSİM TÜREVLERİ VE REAKSİYONLARI

Orhan PAMUKÇI

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2006, sayfa: 62

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen (1), 2-hidroksi benzaldehit ile reaksiyona sokularak hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2) elde edildi. Heksaklorosiklotrifosfazen hava ve neme karşı hassas olduğu için bu reaksiyon havasız ortamda ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. Elde edilen 2 bileşiği hidroksilaminhidroklorür ile piridinde etkileştirilerek yeni bir oksim olan hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen (3) sentezlendi.

3 Bileşiği allil bromür, klorasetil klorür, benzoil klorür, propanoil klorür, metil iyodür, etil bromür, 4-metoksibenzoil klorür, asetil klorür, benzil klorür ve 2-klorobenzoil klorür ile reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürünlerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H, ¹³C ve ³¹P-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

3 Bileşiğinin allil bromür, benzoil klorür, propanoil klorür, metil iyodür, etil bromür ve 4-metoksibenzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda bileşikteki 6 adet oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı heksasüstitüe bileşikler elde edildi. Klorasetil klorür ile olan reaksiyonu sonucu 2 adet klorasetil grubu yapıya katılarak disüstitüe ürün elde edildi. Asetil klorür, benzil klorür ve 2-klorobenzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda ise saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilemedi.

ANAHTAR KELİMELE: Heksaklorosiklotrifosfazen, fosfazen, siklofosfazen, oksim, oksim-fosfazenler

ABSTRACT

Master Thesis

OXIME DERIVATIVES AND REACTIONS OF HEXAKIS(2-FORMYLPHENOXY) CYCLOTRIPHOSPHAZENES

Orhan PAMUKÇİ

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
2006, Page: 62

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene(**1**) was reacted with 2-hydroxybenzaldehyde. From this reaction, hexakis(2-formylphenoxy)cyclotriphosphazene (**2**) was obtained. Since hexachlorocyclotriphosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture in argon atmosphere. Hexakis(2-[(hydroxyimino)methyl]phenoxy)cyclotriphosphazene (**3**) was synthesized from the reaction of **2** with hydroxylaminehydrochloride in pyridine.

Compound **3** was reacted with allyl bromide, chloroacetyl chloride, benzoyl chloride, propanoyl chloride, methyl iodide, ethyl bromide, 4-methoxybenzoyl chloride, acetyl chloride, benzyl chloride and 2-chlorobenzoyl chloride. The structure of the compounds were defined by elemental analysis, IR, ^1H , ^{13}C , and ^{31}P -NMR spectroscopy.

Hexasubstituted compounds were obtained from the reactions of **3** with allyl bromide, benzoyl chloride, propanoyl chloride, methyl iodide, ethyl bromide and 4-methoxybenzoyl chloride via all of the oxime protons replacement with alkyl or aryl groups. However, disubstituted product formed from the reaction of **3** with chloroacetyl chloride. Pure and defined products could not be obtained from the reaction of **3** with acetyl chloride, benzyl chloride and 2-chlorobenzoyl chloride.

KEYWORDS: Hexachlorocyclotriphosphazene, phosphazene, cyclophosphazene, oxime, oxime-phosphazenes.

1. GİRİŞ

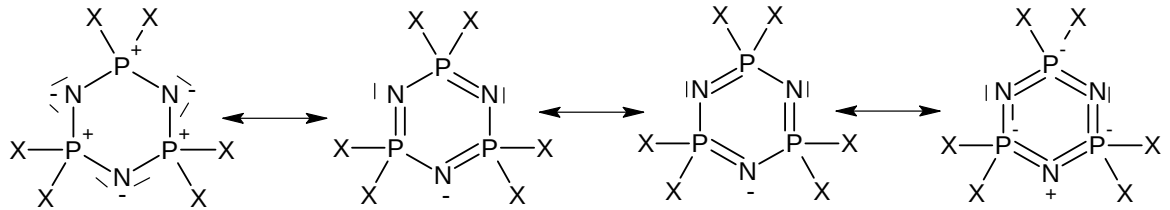
Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman H_2N-PH_4 fosfazan, çift olduğu zaman fosfazen $HN=PH_3$, üç olduğu durumda fosfazin $N\equiv PH_2$ şeklindedir. Fosfazenler de monofosfazenler siklofosfazenler ve polifosfazenler olmak üzere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

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

Süstitüent olarak halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, 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. Halkalı fosfazenlere göre daha kararsız yapıdadırlar. Bağ yapıları incelendiğinde halkalı ve polimerik fosfazenlerde görülen bağ yapısının hemen hemen aynısı olduğu söylenebilir.

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



π (pi) bağları azot atomlarına doğru kuvvetlice polarize olurlar. Sonuçta fosfor atomlarındaki π -elektron yoğunluğu yok olur veya azalır. Azotlar π -elektronlarından birer tanesini fosforlara verirler. Burada fosfor alıcı, azot ise verici gibidir. Bu model fosfazen türevlerinin genel yapılarının basitleştirilmesine yardımcı olur. Trimerlerin her 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 artışıyla bağlı olarak kısalmır. En kısa bağlar, fosfor atomuna flor gibi son derece elektronegatif bir süstitüentin bağlanması durumunda görülür. En uzun bağlarda fosfor üzerinde dimetilamino gibi elektron verici gruplar olduğu zaman gözlenir[5]. Bu durum farklı şekillerde

açıklanabilir. Elektronegatif ligandlar fosforun d orbitallerini çekerek π sisteminde orbital örtüşmesini artırır. Böylece bağ kısalır. Diğer bir açıklamada şöyledir: elektronegatif element azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin fosforun dxy veya dx^2-y^2 orbitallerine doğru çekilmesine neden olur. Bağın kısalması fosfazenlerde $d_{\pi}-p_{\pi}$ bağlanma düşüncesinin kuvvetli olduğunu göstermektedir[5]. Karışık süstitüentli fosfazen türevlerinde bağ uzunluğu değişimleri ve düzlemsellikten sapma gözlenir. Y'nin elektron verme özelliğinin (δ veya π elektronu) X'den daha büyük olduğu 2,2-N₃P₃X₄Y₂ bileşiğinde PY₂ merkezine komşu olan P - N bağı daha uzun, Y₂PNPX₂ grubunda bulunan diğer bağlar N₃P₃X₆'de bulunanlarla esas itibariyle eşdeğer olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü X = F ve Y = C₆H₅'nin bulunduğu bir örnekle açıklanabilir. Bu durumda sırasıyla P-N bağ uzunlukları 161.7, 153.9 ve 155.5 pm'dir.

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

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

Fosfazen halkasının reaksiyonları, daha ziyade fosfor üzerindeki klor, flor gibi atomların uygun süstitüent ile yer değiştirmesine dayanmaktadır. Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazenin 2-hidroksi benzaldehit ile reaksiyonundan heksakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen elde edilmiştir. Bu bileşik hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyona sokularak etkileştirilerek yeni bir oksim olan heksakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi) siklotrifosfazen elde edilmiştir. Bu oksimin allil bromür, klorasetil klorür, benzoil klorür, propanoil klorür, metil iyodür, etil bromür, 4-metoksibenzoil klorür, asetil klorür, benzil klorür ve 2-klorobenzoil klorür ile reaksiyonları incelenmiştir.

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 [6]. 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 halofosfazenlerin 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 [7-18]. 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)

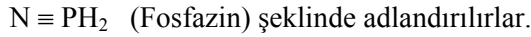
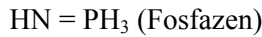
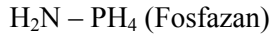
Bu yapılarda $-N=PX_2-$ grubunun tekrarlanması ile küçük moleküllü bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşik elde edilebilir. Düz zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler.

2.2 Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

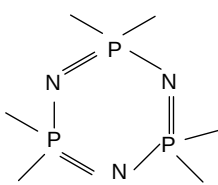
Genelde birçok heterosiklik veya düz zincirli inorganik bileşiklerde olduğu gibi fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmasında da karışıklıklar mevcuttur. Son yıllarda fosfor-azot bileşikleri için fosfazen, fosfonitrilik, hidroazafosforin şeklinde 3 temel isimlendirme sistemi geliştirilmiştir.

Ayrıca düşük molekül ağırlıklı lineer molekül “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.

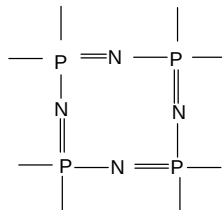
Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır.



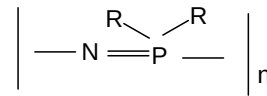
Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi önekler getirilir. Eğer halkalı bir sistem ise ayrıca siklo öneki de getirilir



Siklotrifosfazen



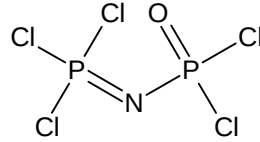
siklotetrafosfazen



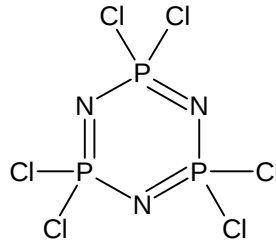
polifosfazen

Yapıda sübsitüentlerin olması durumunda ilk olarak sübsitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra $-N=P-$ 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 bağ yaptığı da bu işaretin sağ üst köşesine yazılır ve son olarak da halkanın kaçlı olduğunu belirtecek şekilde fosfazen kelimesi eklenir. Örnek olarak aşağıda bazı bileşikler verilmiştir.

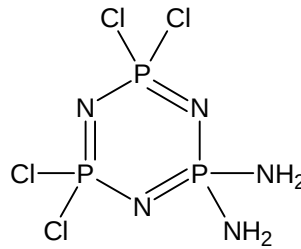


1,1-diklorofosfinil-2,2,2,-triklorofosfazen

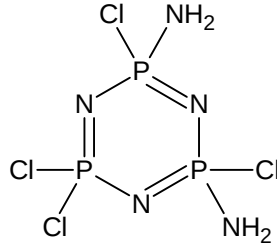


2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen
(2,2,4,4,6,6-hekzakloro-1,3,5, $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -trifosfazatrien)

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, $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -trifosfazatrien)



di-amino-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

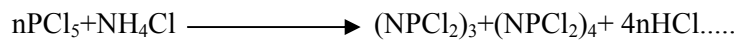
Fosfazenler yanmayı engelleyici özellik taşımaktadırlar. Bu nedenle plastik, tekstil, kauçuk ve sentetik madde sanayinde yanmayı engelleyici materyal olarak kullanılmaktadırlar[19]. Biomedikal uygulamalarda da kullanılmalarına yönelik çalışmalar mevcuttur[20]. Suda çözünabilen bazı fosfazen polimerlerinin antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları da yapılan bir çalışmayla ortaya konmuştur[21]. Aziridin süstitüe siklofosfazen türevlerinin güçlü bir antitümör etkiye sahip oldukları ve AIDS'e bağlı limphoma'ya karşı koruyucu özellik gösterdikleri tespit edilmiştir[22]. Bazı fosfazen komplekslerinin de antitümör etki gösterdikleri tespit edilmiştir[23]. Bakteri ve maya hücreleri üzerine etki ettiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur[24-26].

2.4 Hekzaklorosiklotrifosfazen

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

2.4.1 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.



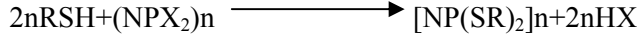
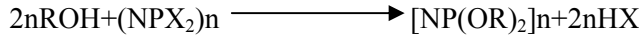
Reaksiyon klorobenzen veya tetrakloreten gibi halojenli bir çözücüde gerçekleştirilir.

2.4.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları

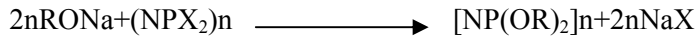
Hekzaklorosiklotrifosfazen daha önceki kısımlarda belirtilen reaksiyonları vermektedir. Burada alkollerle reaksiyonlarından kapsamlı olarak bahsedilecektir. Alkoller ile olan reaksiyonu

ariloksi grupları ve tiyoller ile olan reaksiyonlarla benzerlik gösterdiği için, bu üç reaksiyon birlikte incelenmiştir.

Alkoks, ariloksi ve merkaptanların halofosfazenler ile reaksiyonu sonucu organosübstitüe fosfazenler oluşmaktadır. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



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

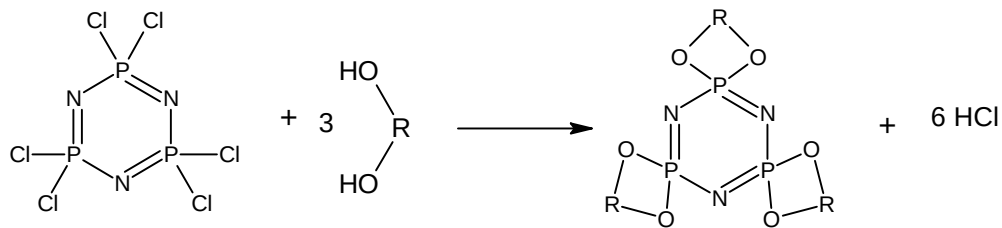


Serbest alkol, fenol veya tiyol kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri ortamdan uzaklaştırmak için trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz reaksiyon ortamına ilave edilir. Burada X; flor, klor veya brom olabilir. Halofosfazenlerin polimerizasyon derecesini gösteren n sayısı için herhangi bir 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 alkoks, ariloksi, alkiltiy ve ariltiy fosfazenler sentezlenmiştir. Örneğin fosfazen ünitesine şu alkoks grupları bağlanmıştır; CH₃O-, C₂H₅O-, n-C₃H₇O-, i-C₃H₇O-, n-C₄H₉O-, PHCH₂O-, CH₂=CH₂O- [27,28].

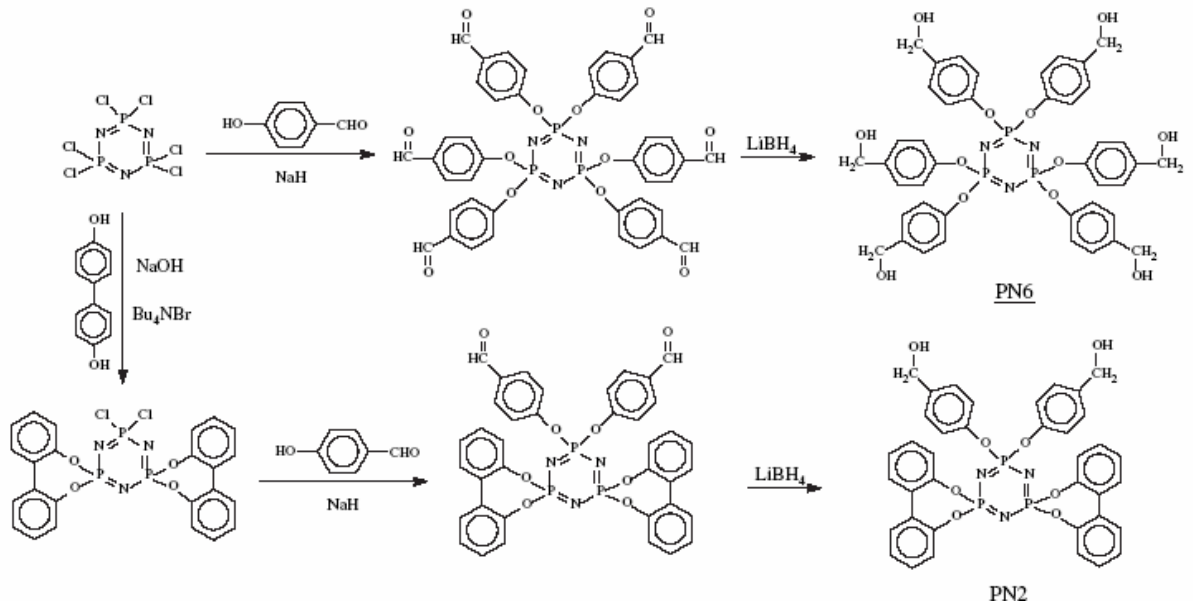
Yine süstitüent olarak C₆H₅O-, m-MeC₆H₄O-, p-MeC₆H₄O-, m-CF₃C₆H₄O-, m-FC₆H₄O-, m-ClC₆H₄O-, p-ClC₆H₄O-, m-CF₃OC₆H₄O-, o, m ve p-NO₂C₆H₄O-, p-BrC₆H₄O- ve p-MeOC₆H₄O- kullanılmıştır [5]. Aşağıda verilen reaksiyonda bir fosfor atomuna iki oksijen bağlanmaktadır. Tiyoller de benzer reaksiyonu vermektedir.



Klasik uygulamada ilk önce alkol'ün metalik sodyum ile veya sodyum hidrür ile alkolatı oluşturulmakta daha sonra bu alkolat fosfazen ile etkileştirilmektedir. Bu yöntem ile özellikle de metalik sodyum ile alkolat alınırken birçok yan ürün oluşmakta, dolayısıyla verim de düşük

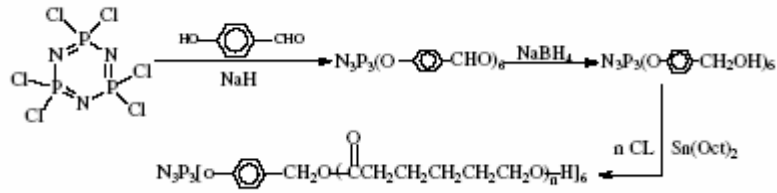
çıkılmaktadır. Bunun yerine özellikle de fenol türevleri ile reaksiyonlarda direkt potasyum karbonat veya sezyum karbonat kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sentezlenen ürünler için kolon kromatografisi gibi ek bir saflaştırma işlemine gerek kalmamaktadır. Ayrıca yüksek verimde ürünler elde edilmektedir. Reaksiyon süresi de oldukça kısalmaktadır. Bu yöntemle fosfazen türevlerinin sentezine literatürde sıkça rastlanılmaktadır [29-40].

Son zamanlarda heksaklorosiklotrifosfaze bağlanan fonksiyonel gruplar üzerinden de değişik reaksiyonlar yapılarak, yeni türde bileşikler elde edilmektedir. Bunlardan birisi de heksakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen ve heksakis(4-asetilfenoksi)siklotrifosfazen'in oksimleri üzerinden türevlerinin sentezidir. Elde edilen oksimlerin asetil klorür, klorasetil klorür, etil bromür, alil 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 metakrilol klorür ile reaksiyonları çalışılmıştır[41-43]. Benzer türde bazı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

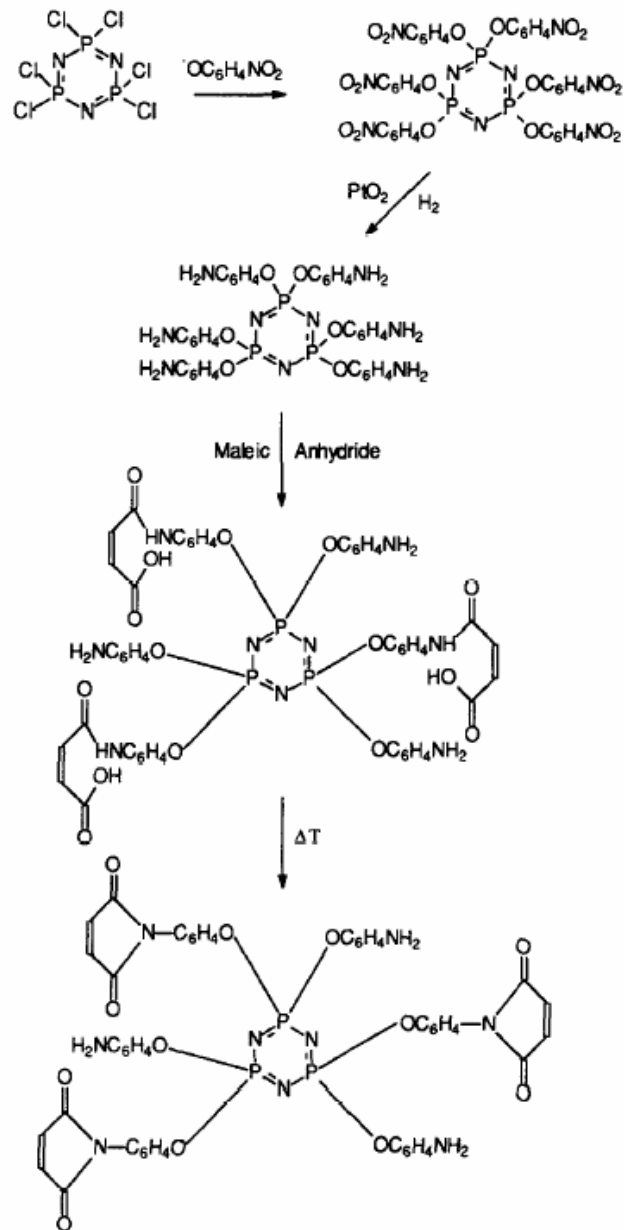


Modesti ve arkadaşları ilk olarak heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-hidroksibenzaldehiti reaksiyona sokarak heksakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen'i elde etmişlerdir. Bu bileşikteki aldehit grupları LiBH₄ ile alkole çevrilmiştir(PN6). Benzer reaksiyonlar ile PN2 ile gösterilen bileşik de elde edilmiştir[44]. Reaksiyon şeması yukarıdaki gibidir.

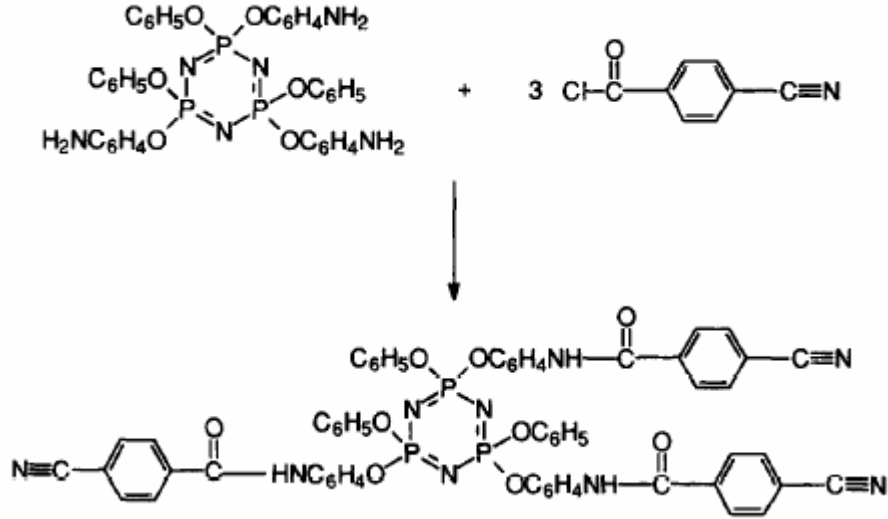
Heksakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen üzerinden yapılan başka bir çalışma ile de yeni polimerler elde edilmiştir[45]. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



Yapılan bir çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen 4-nitrofenol ile etkileştirilmiş, elde edilen ürünlerdeki nitro kısmı amin haline çevrilmiş ve bu amin kısmı malaik anhidritle reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürün de ısıtılarak halka kapanması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir[46].



Benzer bir çalışmada amino grubu ihtiva eden siklofosfazen 4-siyanobenzoilklorür ile reaksiyona sokulmuştur[47]. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



2.4.3 Alkoksi, Ariloksi, Alkiltiyö ve Ariltiyö Fosfazenlerin Genel Özellikleri

$[NP(OR)_2]_n$ veya $[NP(SR)_2]_n$ 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 süstitüe olmuş alkoksi, ariloksi, alkiltiyö ve ariltiyö fosfazenler kararlı beyaz kristallerdirler ve organik çözücülerde çözünürler. Bununla birlikte alkoksi ve alkiltiyö 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 $-80^\circ C$ ye soğutulduklarında dahi sahip oldukları özellikleri korumaktadırlar.

İlk sentezlenen fosfazenlerden biri olan hekzafenoksisiklotrifosfazen sığağa 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 [48].

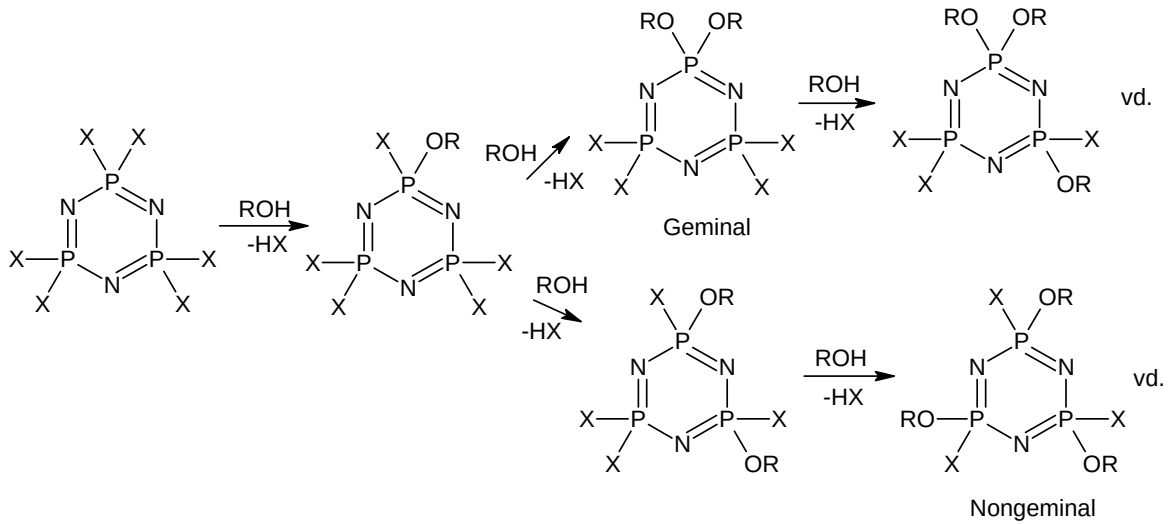
2.4.4 Sübstütüsyon Reaksiyonu Üzerine Etki Eden Faktörler

Sübstütüsyon üzerine etki eden faktörler, halojenin yer değıştirme derecesi, diğerk sübstütüentler, halofozfazenlerdeki halojen, fozfazen 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[5].

a) Halojenin Yer değıştirme Derecesi;

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

Aşağıda halojen yer değışimine bir örnek verilmiştir.



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

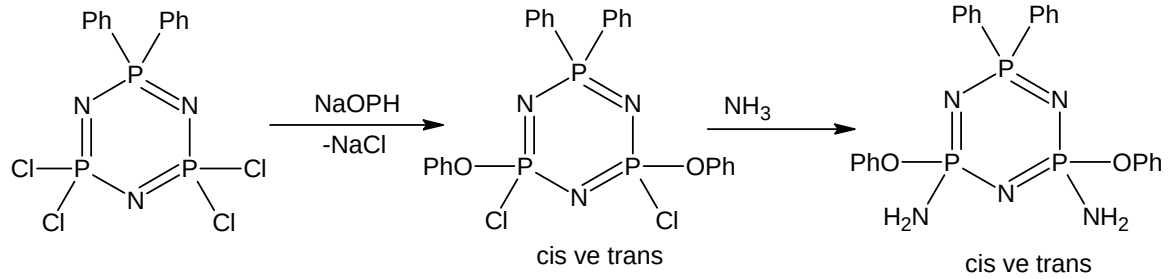


Tamamen sübstütüe olmamış fenoksikloro türevleri kolon kromatografisi ile ayrılabilir. Alkoks nükleofiller ile olan reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin ayrılması ve saflaştırılması çok zordur. Örneğin Hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyumtrifloretoksi grubu reaksiyona sokulursa $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ elde edilir. Bu bileşimin 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.

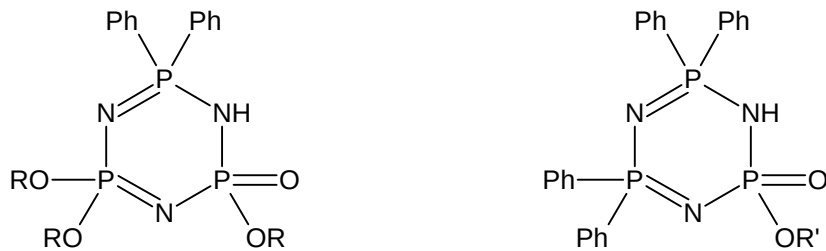
b) *Diğer süstituentlerin etkisi;*

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[49].



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 [50].

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 [51]. 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-trihidrodekafloroheptanol'ün sodyum tuzu ile olan reaksiyonunu incelemişlerdir. Sonuçta tamamen süstitüe olmuş siklofosfazenler elde etmişlerdir [52].

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 fosforan ve amonyağa parçalanmaktadır. Bu tür reaksiyonlar çok özel şartlarda gerçekleştirilebilir.

Yüksek molekül 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 molekül 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 çözücünde 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 (etiltiyol) 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 değiştirme 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 [53].

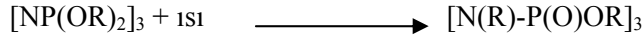
f) *Baz Etkisi;*

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 edildiği 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, $(\text{NPCl}_2)_3$ 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 bulundurmeyen 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 °C arasında gerçekleştirilir. n-Bütanol olması durumunda reaksiyon oda sıcaklığında meydana gelir. Bazı spirociklofosfazenlerin eldesi için fazla sıcaklığa gerek yoktur. Örneğin (NPCl₂)₃ ve (NPCl₂)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.

2.4.5 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması

Alkoliz, fenoliz ve tiyoller ile halo fosfazen arasındaki reaksiyonların mekanizması, halo fosfazanların 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 halo fosfazen arasında baz ortamında gerçekleştirilen bir reaksiyon çok yavaş ilerler. Oluşan ürün, çoğunlukla süstitüsyon 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 süstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu gerçekler Sorokin, Latov tarafından yapılan kinetik çalışmalar ile de teyit edilmiştir. Bu bilim adamları (NPCl₂)₃ veya N₃P₃Cl₄(OBU)₂ sodyum etoksit ile reaksiyonu sonucu oluşan üründe nükleofil olarak bağlanan grubun EtO⁻ olduğunu EtONa olmadığını tespit etmişlerdir. Etoksitin iyonlaşması dielektrik sabiti yüksek olan çözücülerde daha fazla olduğundan reaksiyon polarlığı yüksek çözücülerde daha hızlı yürümektedir.

(b) Süstitüsyon ve halojenin yerdeğiştirmesi nükleofilin sterik özelliğinden etkilenmektedir. Bu nedenle dallanmış yapı gösteren alkolat, alkiltiyolat ve fenolatların tamamen süstitüsyona 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 oluşturmaları 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, alkiltiyolo 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.

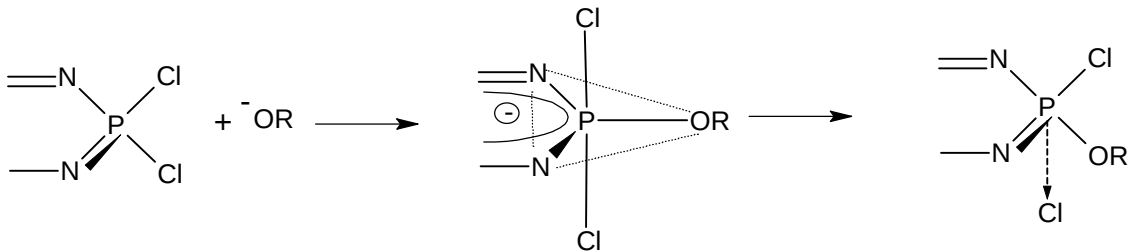
(e) Fosfor atomu üzerinde beşli, altılı veya yedili halkalar bulunduğu zaman, spirociklofosfazen şeklindeki geminal bağlanmalar kolaylıkla olmaktadır. Geminal süstitüsyon üzerine sterik engellikten dolayı herhangi bir geciktirme yoksa, geminal ürünün oluşmasını engelleyecek herhangi bir elektronik etki 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.

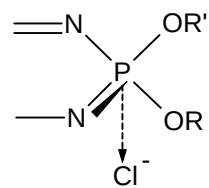
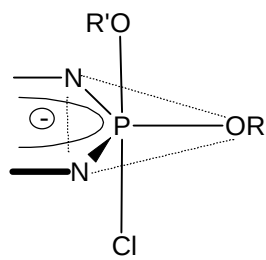
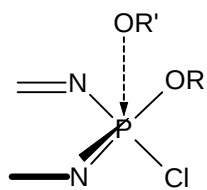
(f) Bütoksit iyonunun hekzaklorosiklotrifosfazendeki klor atomları ile yerdeğiştirmesinde reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBü}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBü})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBü})_3$ sırasına göre azalmaktadır. Bunun 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(phosponitrilic chloride trimer), 2-hidroksibenzaldehit, piridin, hidroksilaminhidroklorür, trietilamin, asetil klorür, klorasetil klorür, etilbromür, allilbromür, benzil klorür, benzoil klorür, metil iyodür, 4-metoksibenzoil klorür, 2-klorobenzoil klorür 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, ¹³C, ¹H, ³¹P-NMR ölçümleri için Bruker DPX-300 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak dimetilsülfoksit-d ve CDCl₃-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 P₂O₅’ li ve KMnO₄’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), 2-hidroksi benzaldehit ile reaksiyona sokularak Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen (2) elde edilmiştir. Sentezlenen 2 bileşiği hidroksilaminhidroklorür ile piridin çözücüsünde etkileştirilerek, yeni bir oksim, hekzakis{2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi}siklotrifosfazen (3), elde edilmiştir. 3 Bileşiği de değişik alkil halojenür ve açıl klorürler ile etkileştirilerek, oksim türevi siklotrifosfazenler elde edilmiştir.

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

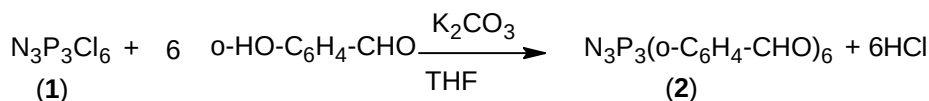
Tablo.3.1. Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

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(2-formilfenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
3	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi) -1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
4	2,2,4,4,6,6-hekza(2-{[(alliloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
5	2,2,4,4-tetra-(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-6,6-bis(2-({[(klorasetil)oksi]imino} metil)fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien
6	2,2,4,4,6,6-hekza(2-{[(benzoioksi)imino]metil} fenoksi) 1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
7	2,2,4,4,6,6-hekza(2-{[(propanoiloksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5,2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
8	2,2,4,4,6,6-hekza(2-{[(metoksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
9	2,2,4,4,6,6-hekza(2-{[(etoksi)imino]metil} fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien
10	2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(4-metoksibenzoioksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5, 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien

3.6 DeneySEL Bölüm

3.6.1 Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen’in (2) Sentezi

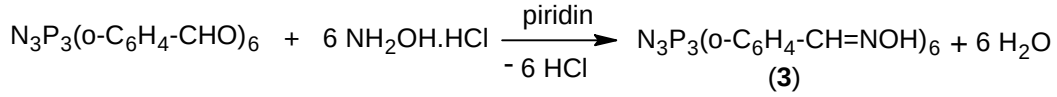
Üç ağızlı bir balona 8.27 g (23.79 mmol) hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**), 17.64 g (144.44 mmol) 2-hidroksi benzaldehit, 40.00 g (289.40 mmol K₂CO₃) ve 250 ml THF konuldu. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C’ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve argon atmosferinde 72 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 15.6 g **2** bileşiği yağimsı bir halde elde edildi (verim % 76). Bileşiğin molekül ağırlığı 861.62 g/mol’dür.



3.6.2 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen’in (3) Sentezi

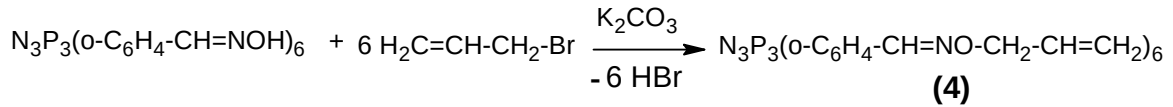
Tek ağızlı bir balona 12.00 g (13.92 mmol) hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen (**2**), 6.00 g (84.34 mmol) Hidroksilaminhidroklorür ve 30 ml piridin konuldu. Piridin’in kaynama sıcaklığında 3 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırılan soğuk suya damla damla ilave edildi. Soğuk suda çöken kısım süzülerek ayrıldı. İki defa soğuk su ile yıkandı. Sıcak asetonda çözülüp tekrar soğuk suda

çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra soğuk alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde **3** bileşiğidir. 12.00 g ürün elde edilmiştir (verim % 91). Bileşiğin molekül ağırlığı 951.710 g/mol'dur.



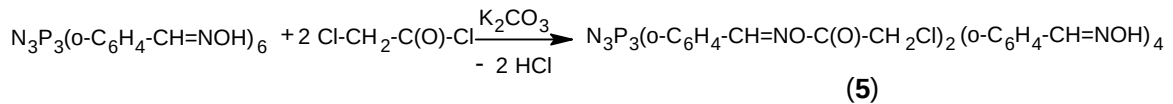
3.6.3 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Allil Bromür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.80 g (0.84 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (**3**) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 1.60 g (11.57 mmol) K₂CO₃ bu çözeltiye 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 asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 8 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 yağimsı kısım az miktar alkolde çözülerek, hekzanda yağimsı halde çöktürüldü. Yağimsı madde vakum altında 48 saatte kurutuldu. Elde edilen madde **4** bileşiğidir. 0.72 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 72). Bileşiğin molekül ağırlığı 1192.09 g/mol'dur.



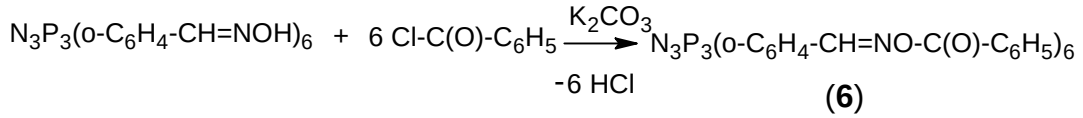
3.6.4 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Klorasetil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.80 g (0.84 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen (**3**)'ün 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 1.60 g (11.57 mmol) K₂CO₃ 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 asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 8 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 12 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım az miktar alkolde çözülerek, hekzanda yağimsı halde çöktürüldü. Yağimsı madde vakum altında 48 saatte kurutuldu. Elde edilen madde 2 mol klorasetil grubunun bağlandığı **5** bileşiğidir. 0.76 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 81). Bileşiğin molekül ağırlığı 1104.67 g/mol'dur.



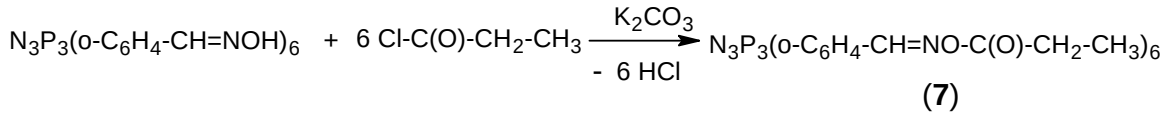
3.6.5 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Benzoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.60 g (0.63 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 1.60 g (11.57 mmol) K₂CO₃ 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 asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildikten sonra asetonun kaynama sıcaklığında 72 saat muamele edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım az miktar alkolde çözülerek, hekszanda yağimsı halde çöktürüldü. Yağimsı madde vakum altında 48 saatte kurutuldu. Elde edilen madde 6 mol benzoil grubunun bağlandığı 6 bileşigidir. 0.55 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 59). Bileşiğin molekül ağırlığı 1472.24 g/mol'dur.



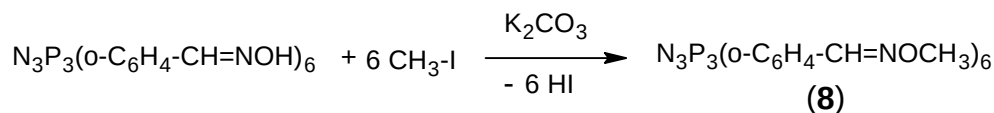
3.6.6 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Propanoil Klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.60 g (0.63 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 1.60 g (11.57 mmol) K₂CO₃ bu çözeltiye 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) propanoil klorür'ün 10 ml asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 8 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. Kalan yağimsı kısım az miktar alkolde çözülerek, hekszanda yağimsı halde çöktürüldü. Yağimsı madde vakum altında 48 saatte kurutuldu. Elde edilen madde 7 bileşigidir. 0.60 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 75). Bileşiğin molekül ağırlığı 1288.08 g/mol'dur.



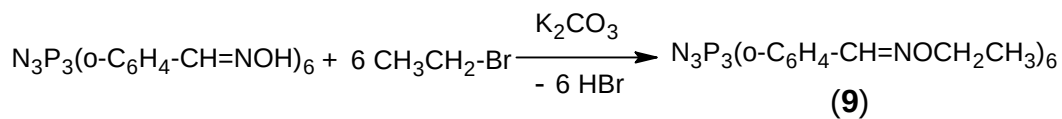
3.6.7 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Metil İyodür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.80 g (0.84 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki 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 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 reaksiyon balonundaki karışım süzgeç kağıdı ile süzüldü. Çözücüsü uçurulunca yağimsı bir hal oluştu. Az miktar aseton-alkol karışımında çözülüp hekzanda yağimsı halde çöktürüldü. Çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılmaya çalışıldı. Katı ürün elde etmek için yapılan tüm çalışmalara rağmen viskoz madde elde edildi. Elde edilen madde 6 mol metil grubunun bağlandığı 8 bileşiğidir. 0.57 g katı ürün elde edilmiştir (verim %66). Bileşiğin molekül ağırlığı 1035.87 g/mol'dur.



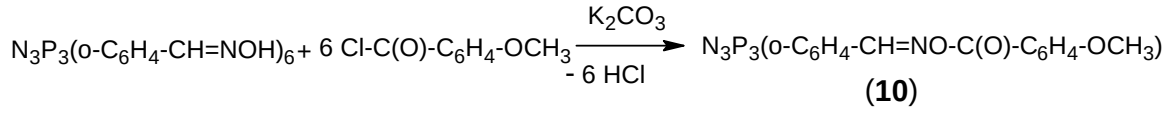
3.6.8 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) Etil Bromür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.80 g (0.84 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2.00 g (14.47 mmol) K₂CO₃ 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 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. Çözücüsü uçurulunca yağimsı bir hal oluştu. Az miktar aseton-alkol karışımında çözülüp hekzanda yağimsı halde çöktürüldü. Çöken kısmın çözücüsünün vakum pompası ile 48 saatte uzaklaştırılması ile katı madde elde edildi. Elde edilen madde 9 bileşiğidir. 0.42 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 45). Bileşiğin molekül ağırlığı 1120.13 g/mol'dur.



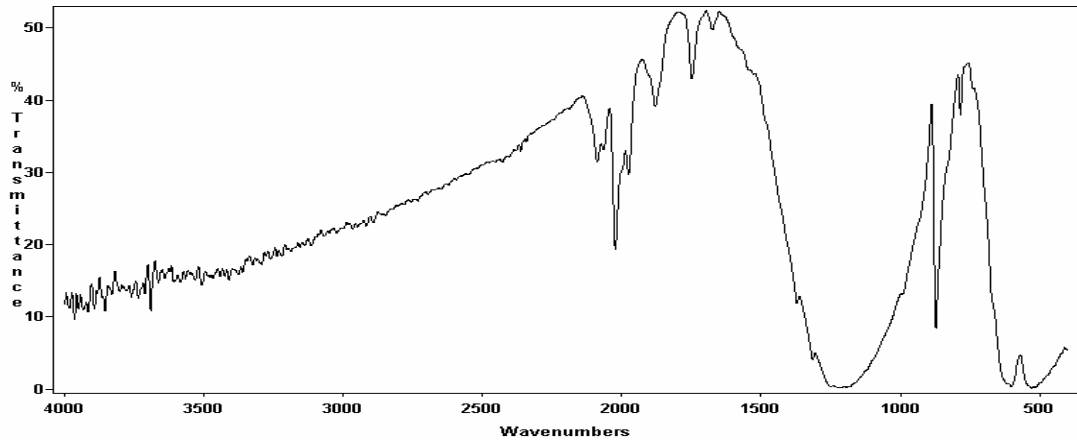
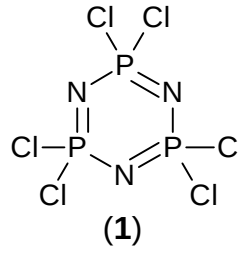
3.6.9 Hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 4-metoksibenzoil klorür ile Reaksiyonu

Tek ağızlı bir balona 0.60 g (0.63 mmol) hekzakis(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)siklotrifosfazen'in (3) 30 ml asetondaki çözeltisi konuldu. 2.00 g (14.47 mmol) K₂CO₃ bu çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon ortamı buz ile 0 °C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. 0.7 g (4.10 mmol) 4-metoksibenzoil klorür'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. Önce sıcak alkol daha sonra da aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen madde **10** bileşiğidir. 0.90 g katı ürün elde edilmiştir (verim % 81). Bileşiğin molekül ağırlığı 1756.501 g/mol'dur.

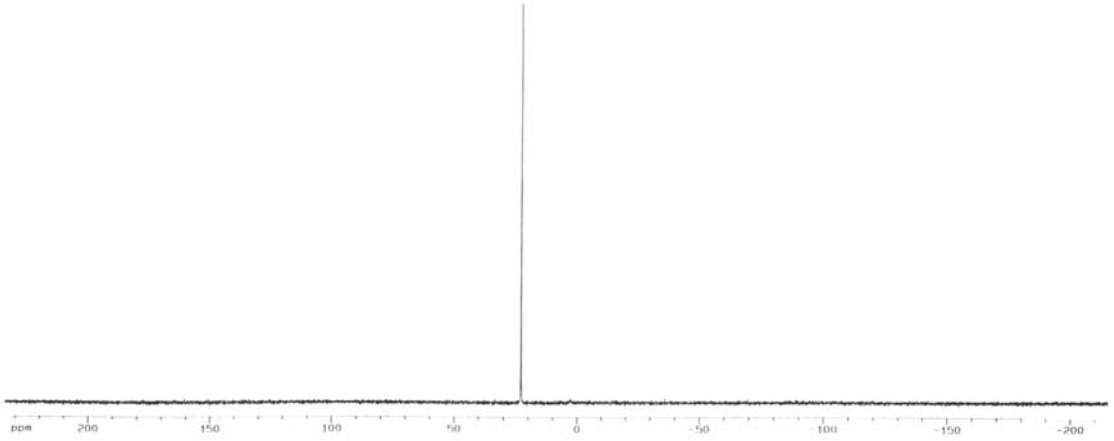


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

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.

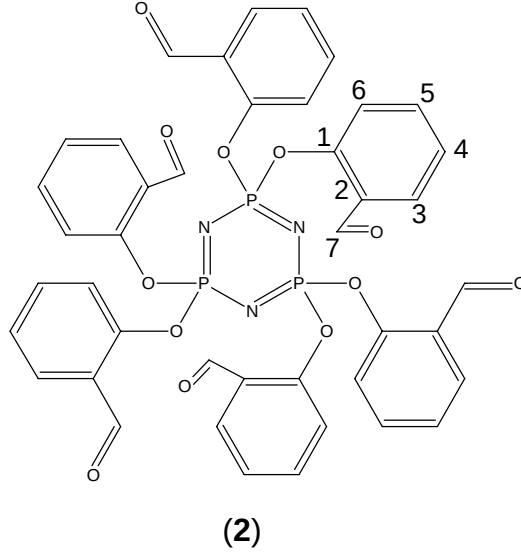
^{31}P -NMR spektrumunda 21.12 ppm 'de bir singlet vardır. Bu da fosfazen iskeletindeki eşdeğer haldeki fosforlara aittir.

Fosfazen halkasına 2-hidroksi benzaldehit bağlandıktan sonra orto pozisyonunda sübstitüent bulundurduğu için elde edilen bileşiklerin büyük bir bölümünün saflaştırılmasında zorluklarla karşılaşmıştır. Temizleme çözücüsü olan kimyasalların uzaklaştırılması da aynı şekilde zor olmuştur. Moleküller arasında çözücü hapsettikleri için bileşiklerin çoğu yağimsı olarak elde edilmiştir. Bazıları da bütün uğraşlara rağmen kurutulamamıştır. Bu nedenle de elementel analiz verilerinde sapmalar ve ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarında bu safsızlıklara ait pikler gözlenmektedir.

4.1 Hekzakis(2-formilfenoksi)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 3035 ve 3101 cm^{-1} 'de, aldehit grubu C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2760 ve 2885 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1696 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1481 ve 1600 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1182 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 961 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 883 ve 823 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)

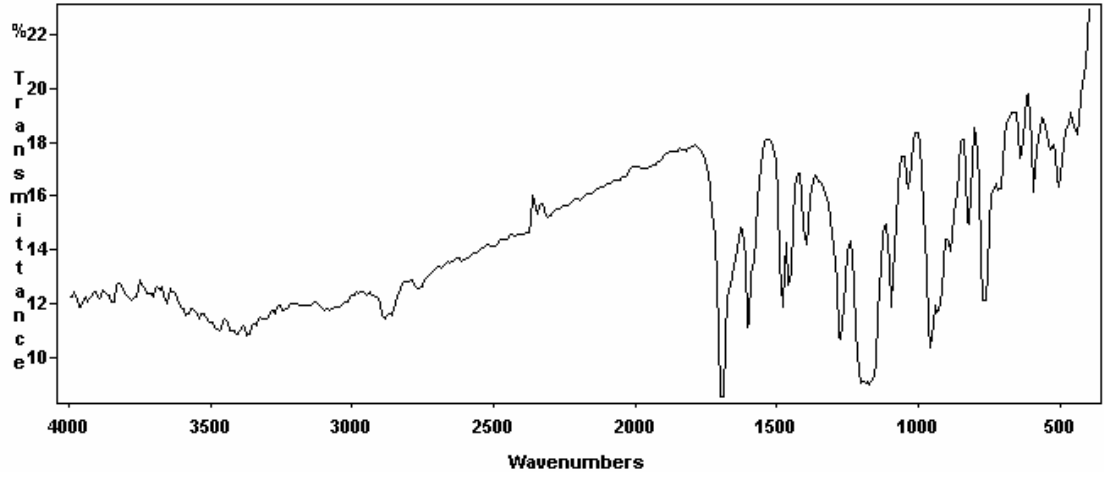
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3035, 3101: C-H(Ar)	7.05-7.74 (m) : H^{Ar}	192.21: C^{I}	8,21
2760, 2885: C-H(Aldehit)	9.96 (s) : H^{I}	161.37 : C^{I}	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (56.57/58.55) H: (3.77/3.51) N: (3.85/4.88)
1696: C=O	2.50 : DMSO-d	117.00-137.00 : Diğer	
1481, 1600: C=C	3.30 : H_2O (DMSO'da)	Aromatik karbonlar 40.00 : DMSO-d	
1182: P=N			
961: P-O-C			
883, 823: C-H			

^{31}P -NMR spektrumunda 8.21 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. Bununla birlikte zayıf şiddetli bir dublet ve bir triplet de mevcuttur. Zayıf şiddetli bu dublet ve triplet ortamda az miktarda pentasüstitüe ürünün olduğunu göstermektedir. Bir sonraki basmakta sentezlenen oksim aşamasında bu az miktardaki pentasüstitüe safsızlık ortamdan uzaklaştırılmıştır.

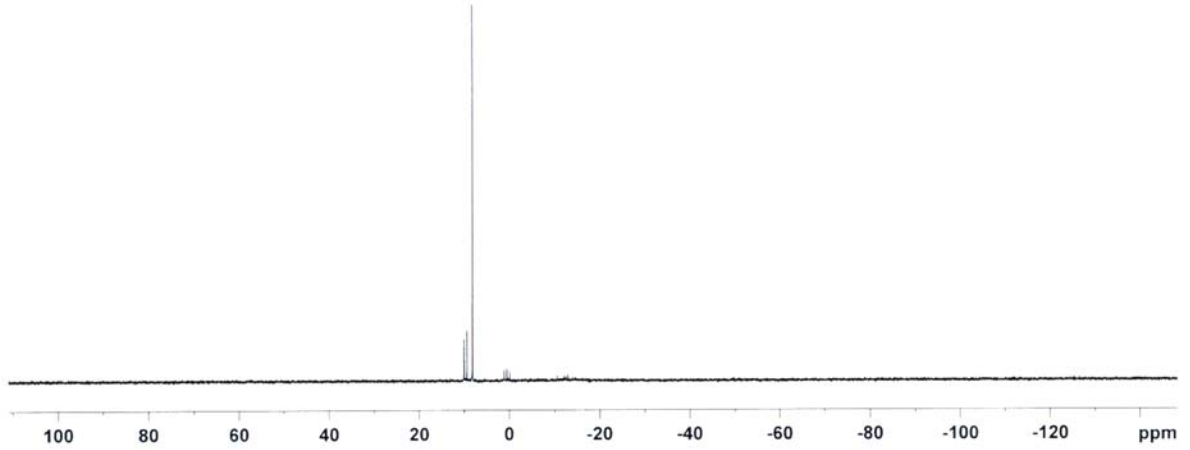
^1H -NMR spektrumunda 9.96 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H^{I}) aittir. 7.05-7.74 aralığındaki pikler aromatik protonlara aittir. Ortamda bulunan az miktardaki pentasüstitüe safsızlıktan dolayı 10.53 ve 10.29 ppm'de de aldehit protonu pikleri mevcuttur. 2.5 ppm'deki pik DMSO'ya, 3.30 ppm'deki pik de DMSO'nun suyuna aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 192.21 ppm'deki pik aldehit karbonuna (C⁷) aittir. 161.37 ppm'deki pik ipso karbonu olan C^{1'} e aittir. Aromatik halkanın diğerkarbonlarına ait pikler 117-137 ppm aralığında gözlenmektedir. Çözücü olan DMSO'ya ait pikler 40 ppm'de çıkmaktadır.

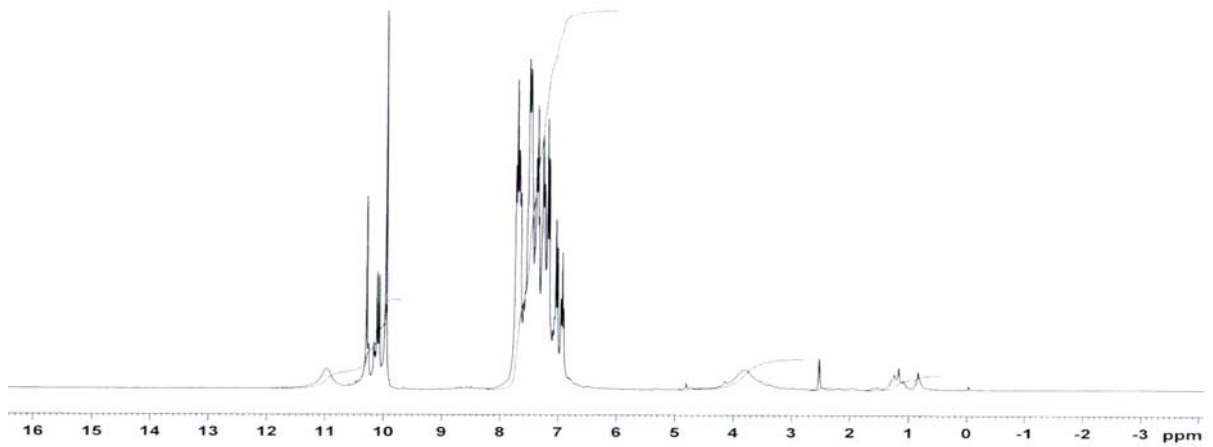
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında hekzasübstitüe yapının oluştuğı anlaşılmaktadır.



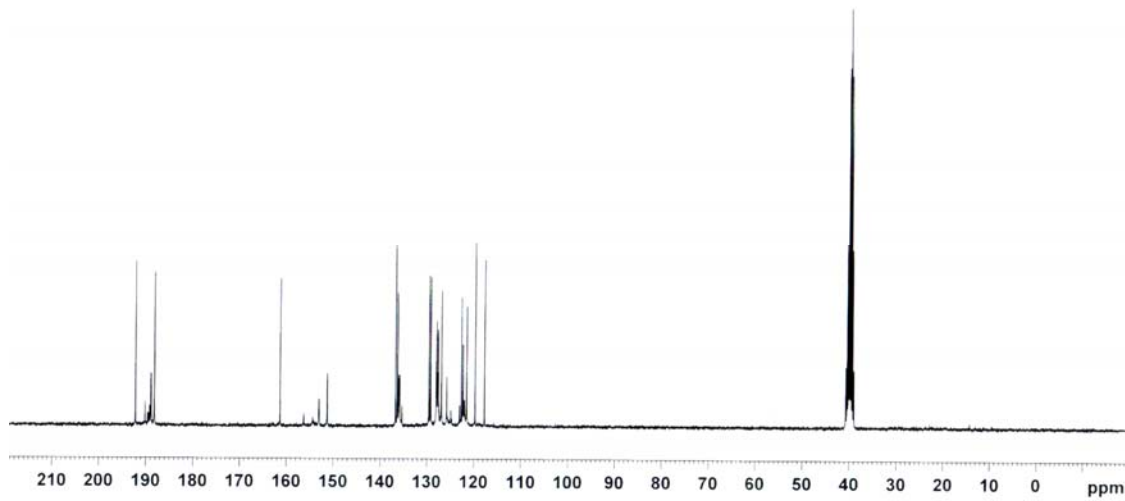
Şekil 4.3. 2 Bileşğinin IR Spektrumu



Şekil 4.4. 2 Bileşğinin ³¹P-NMR Spektrumu



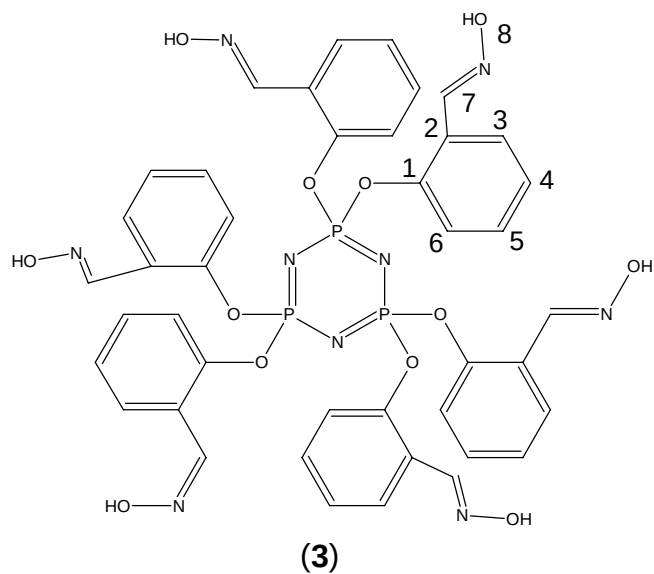
Şekil 4.5. 2 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.2 Hekzakis(2-[(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
3304: N-OH	11.51 (s) : H^8	156.49 : C^1	8.63 (şid.)
3005, 3077: C-H(Ar)	11.43(s) : H^8 (izomer)	148.18 : C^7 (izomer)	8.59(zay.) : izomer
2891, 2927: C-H(Alifatik)	8.10 (s) : H^7	147.80 : C^7	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik)
1576, 1612: C=C	8.35 (s) : H^7 (izomer)	144.97 : C^3	
1176: P=N	7.79 (d) : H^3	144.00 : C^2 (izomer)	C: (52.05/53.00) H: (4.23/3.81) N: (11.87/13.25)
955: P-O-C	7.00-7.50(m) : H^5+H^4	142.86: C^2	
840, 865: C-H	6.90(d): H^6	130.95: C^5	
		130.39: C^5 (izomer)	
		126.48: C^4	
		125.83: C^4 (izomer)	
		121.19: C^6 (izomer)	
		120.89: C^6	

3 Bileşiğinin IR spektrumunda oksim grubunun OH piki 3304 cm^{-1} 'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3005 ve 3077 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2891 ve 2927 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1576 ve 1612 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1176 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 955 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 865 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **2** bileşiğinde 1696 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil piki **3** bileşiğinde

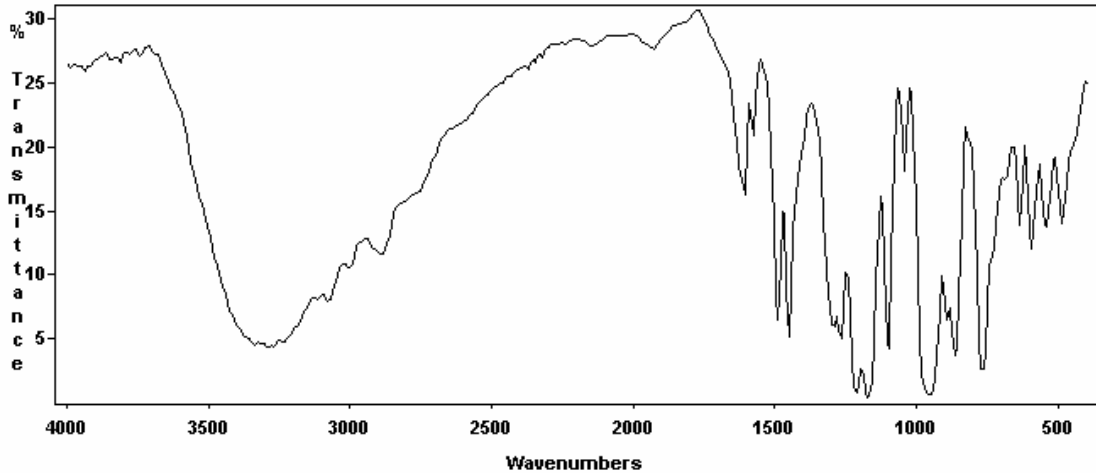
gözlenmemektedir. Ayrıca **2** bileşiğinden farklı olarak **3** bileşiğinde oksim grubunun OH piki de gözlenmektedir. Bu veriler yapıdaki karbonil gruplarının tamamının oksim haline dönüştüğünü göstermektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8.63 ppm'de şiddetli bir pik, 8.59 ppm'de zayıf bir pik bulunmaktadır. Şiddetli pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. 8.59 ppm'deki zayıf pik ise oksim grubunun *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden kaynaklanmaktadır. Elementel analiz verileri de dikkate alındığında heksasübstitüe yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

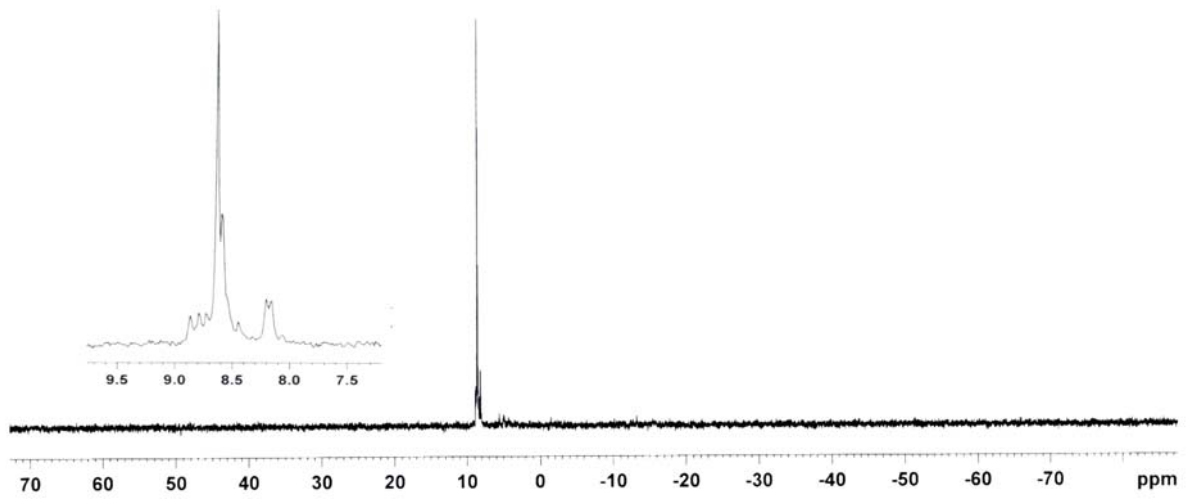
^1H -NMR spektrumunda 11.51 ppm'deki singlet oksim hidrojeni H^8 'e aittir. Ayrıca 11.43 ppm'de H^8 'in izomer piki de mevcuttur. 8.10 ve 8.35 ppm'deki singletler de sırasıyla H^7 ve izomerine aittir. 7.79 ppm'deki dublet H^3 'e ve 6.90 ppm'deki dublet H^6 'ya aittir. 7.00-7.50 ppm aralığındaki pikler H^5 ve H^4 protonlarına aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 156.49 ppm'deki pik C^1 'e, 148.18 ppm'deki pik C^7 (izomer)'e, 147.80 ppm'deki pik C^7 'ye, 144.97 ppm'deki pik C^3 'e, 144.00 ppm'deki pik C^2 (izomer)'e, 142.86 ppm'deki pik C^2 'ye 130.95 ppm'deki pik C^5 'e, 130.39 ppm'deki pik C^5 (izomer)'e, 126.48 ppm'deki pik C^4 'e, 125.83 ppm'deki pik C^4 (izomer)'e, 121.19 ppm'deki pik C^6 (izomer)'e ve 120.89 ppm'deki pik C^6 'ya aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil karbonunun gözlenmemesi karbonil gruplarının tamamının oksim haline dönüştüğünü göstermektedir.

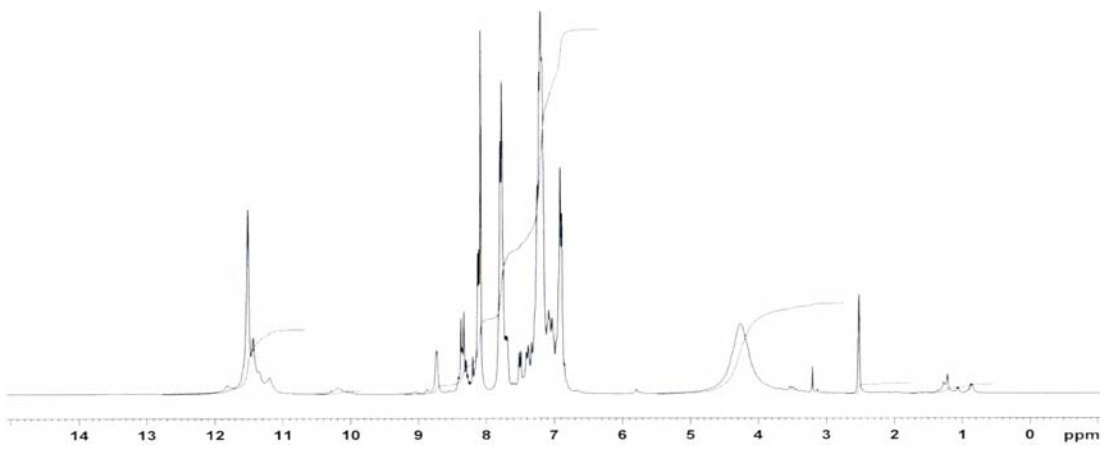
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki karbonil gruplarının tamamının oksim haline dönüştüğü anlaşılmaktadır.



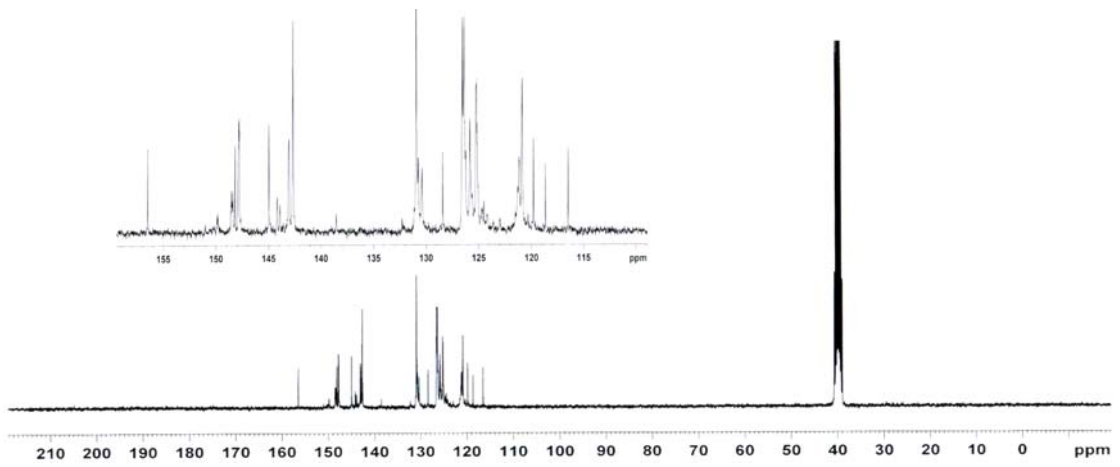
Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



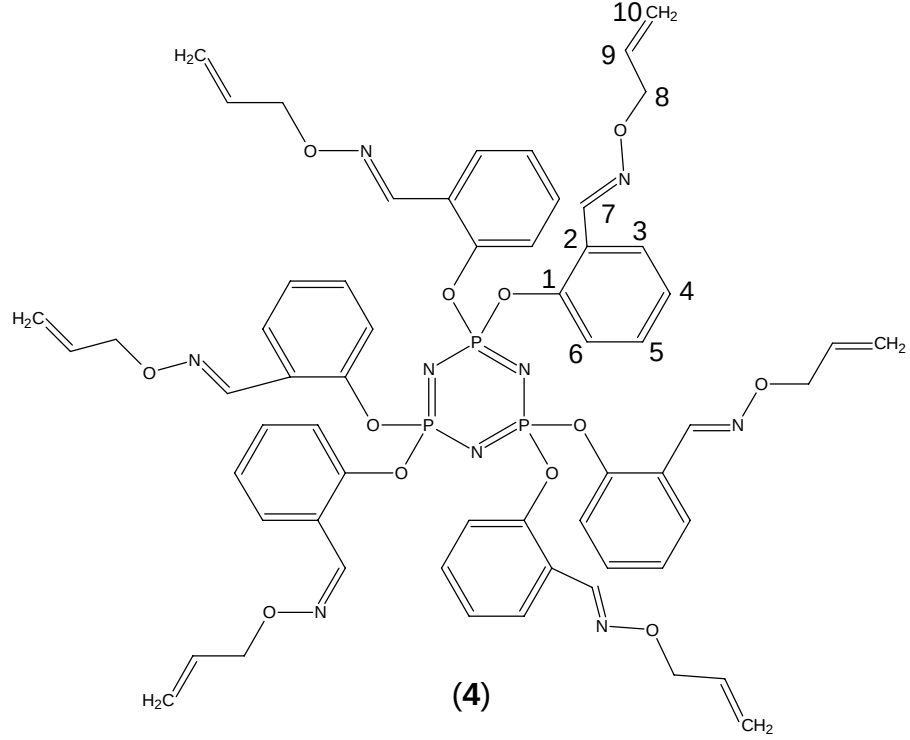
Şekil 4.9. 3 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.3 2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(alliloksi)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.



4 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3011 ve 3083 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik 2909 ve 2939 cm⁻¹'de, allilik C=C gerilme titreşimlerine ait pik 1702 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1593 ve 1606 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1170 cm⁻¹'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1038 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 949 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 841 ve 889 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde gözlenen oksim piki 4 bileşiğinde gözlenmemektedir. Ayrıca 3 bileşiğinden farklı olarak 4 bileşiğinde allil grubunun allilik C=C gerilme titreşimi de gözlenmektedir. Tüm bu veriler yapıdaki oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine allil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

Tablo 4.3. 4 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, iz: izomer)

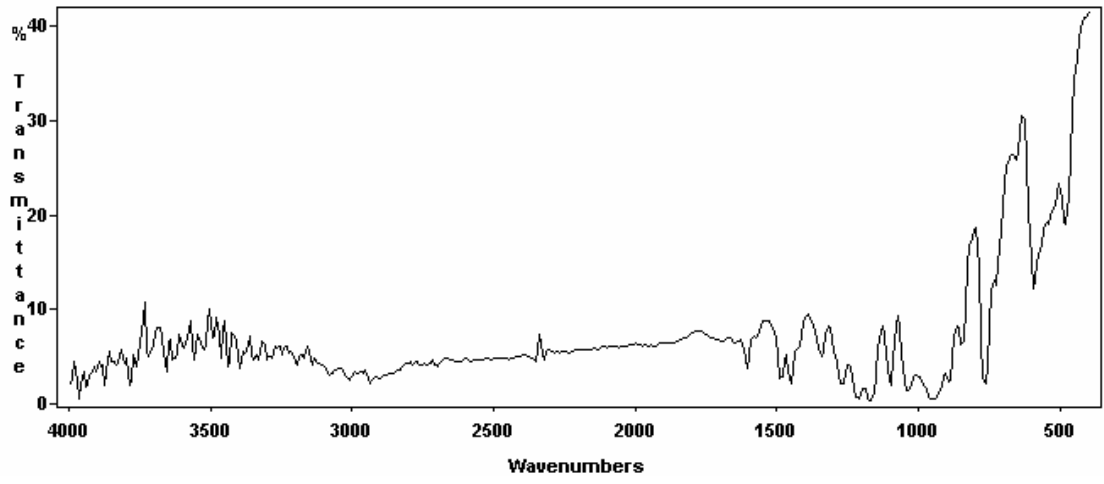
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3011, 3083: C-H(Ar)	8.21(s): H^7	148.04: C^1	8.31 (şid.)
2909,2939: C-H(Alifatik)	7.72(d): H^3	143.42: C^7	8.61 (zay.) : izomer
1702: Allilik C=C	7.22(m): $\text{H}^4 + \text{H}^5$	134.60: C^9	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (59.28/60.45) H: (5.163/5.07) N: (9.195/10.57)
1593, 1606: C=C	6.97(d): H^6	131.59: C^3	
1170: P=N	6.00(m): H^9	126.97: C^2	
1038: N-O-C	5.28(d): $\text{H}_{10\text{trans}}$	126.43: C^5	
949: P-O-C	5.18(d): $\text{H}_{10\text{cis}}$	124.15: C^4	
889, 841: C-H	4.77(d): H^8	121.27: C^6	
		118.02: C^{10}	
		74.91: C^8	
		40: DMSO	

^{31}P -NMR spektrumunda 8.31 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8.61 ppm'de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

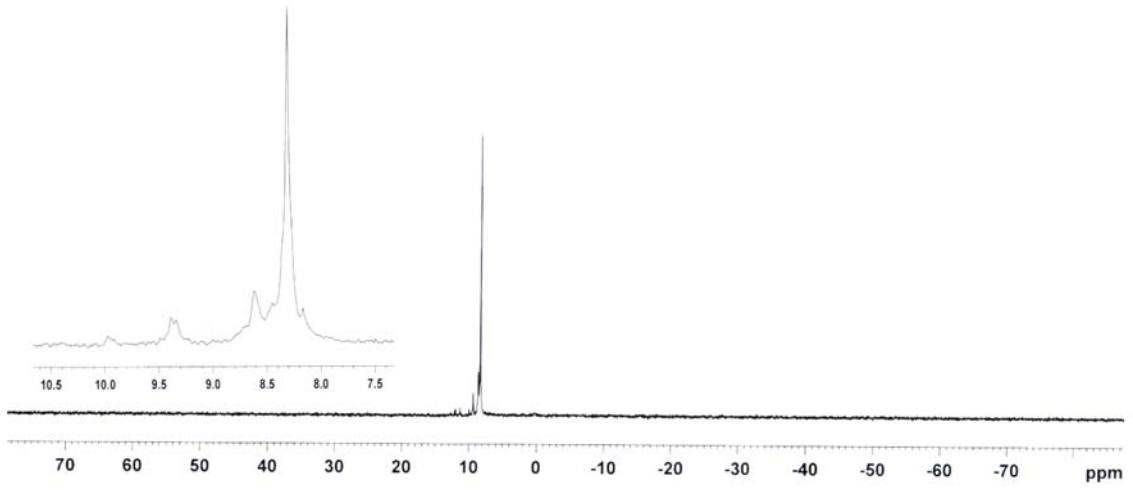
^1H -NMR spektrumunda 8.21 ppm'deki singlet H^7 'ye aittir. 7.72 ppm'deki dublet H^3 'e aittir. 7.22 ppm'deki multiplet $\text{H}^4 + \text{H}^5$ 'e aittir. 6.97 ppm'deki dublet H^6 'ya aittir. 6.00 ppm'deki multiplet H^9 'a aittir. 5.28 ppm ve 5.18 ppm'deki dubletler sırasıyla $\text{H}_{10\text{trans}}$ ve $\text{H}_{10\text{cis}}$ 'e aittir. 4.77 ppm'deki dublet H^8 'e aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 148.04 ppm'deki pik C^1 karbonuna, 143.42 ppm'deki pik C^7 , 134.60 ppm'deki pik C^9 , 131.59 ppm'deki pik C^3 , 126.97 ppm'deki pik C^2 , 126.43 ppm'deki pik C^5 'e, 124.15 ppm'deki pik C^4 , 121.27 ppm'deki pik C^6 , 118.02 ppm'deki pik C^{10} ve 75 ppm'deki pik C^8 'e aittir. Çözücü olan DMSO'ya ait pikler 40 ppm'de çıkmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumu verileri de oksim yapısındaki hidrojenlerin ayrılarak yerine allil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

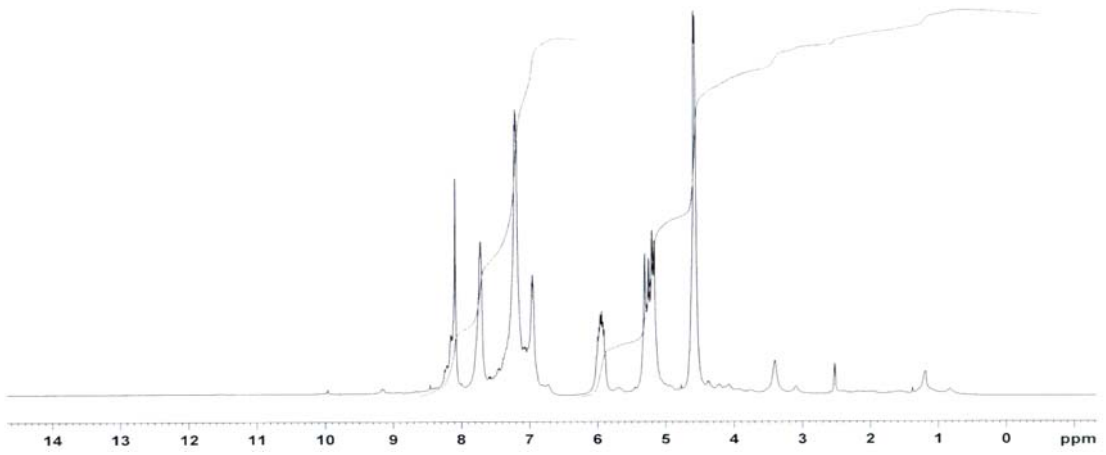
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine allil gruplarının bağlanarak heksasübitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.



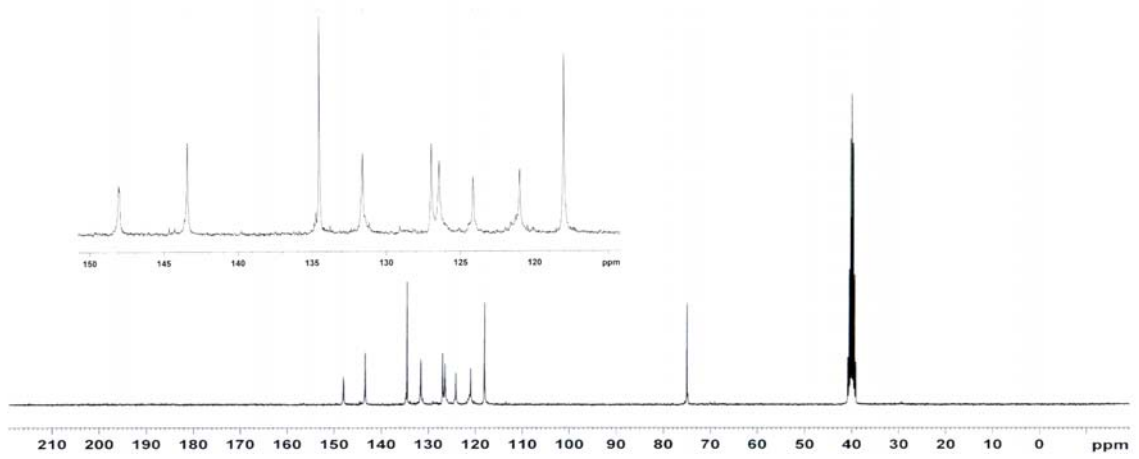
Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.12. 4 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



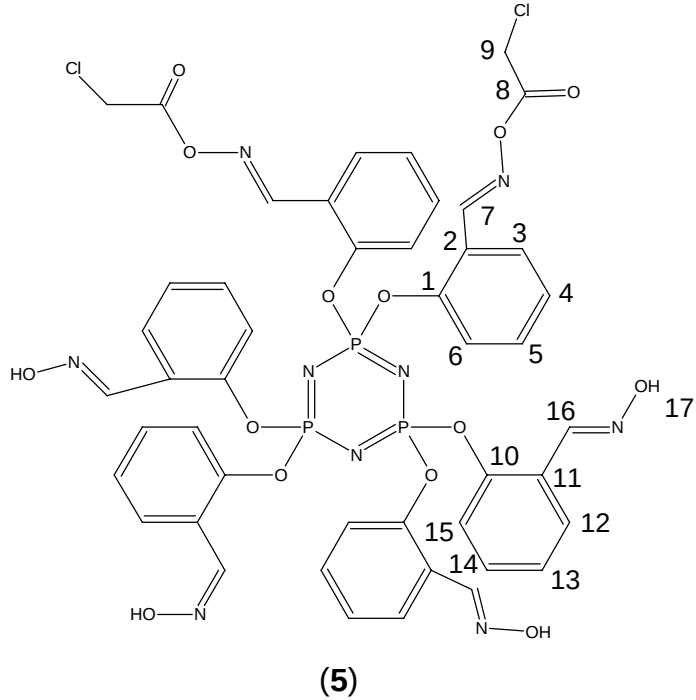
Şekil 4.13. 4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



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

4.4 2,2,4,4-tetra-(2-[(hidroksiimino)metil]fenoksi)-6,6-bis(2-([(klorasetil)oksi]imino}metil)fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazatrien'in (5) Karakterizasyonu

5 Bileşiğinin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.15-4.18'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 4.4'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.4. 5 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
3394: OH	11.50 (s): H^{17}	172.49: $\text{C}^8(\text{izo})$	8.41 (s): şid.
3035, 3077: C-H(Ar.)	8.20 (s): H^7	168.25: C^8	8.05 (z): izomer
2856, 2930: C-H(Alifatik)	8.08(s): H^{16}	150.73: C^7	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (49.81/50.01) H: (3.77/3.47) N: (10.59/11.41)
1702: C=O	6.8-7.9: Aromatik (3,	148.91: C^1	
1505, 1606: C=C	4,5,6,12,13,14,15)	147.66: C^{10}	
1200: P=N	2.1: H^9	142.55: C^{16}	
1056: N-O-C	3.4: Su (DMSO'da)	135.28: C^3	
984: P-O-C	2.5: DMSO	134.86: C^{12}	
850, 889: C-H		133.68: C^2	
		132.28: C^{11}	
		127.88: C^5	
		126.93: C^{14}	
		125.26: C^4	
		122,55: C^{13}	
		121.41: C^6	
		120.89: C^{15}	
		19.59: C^9	
		21.52: $\text{C}^9(\text{iz.})$	

5 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3035 ve 3077 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2856, 2930 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1702 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1505 ve 1606 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1200 cm^{-1} 'de, N-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 1056 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 984 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 889 ve 850 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **3** bileşiğinde gözlenen oksim piki **5** bileşiğinde de gözlenmemektedir. Bu da süstitüsyonun tamamen gerçekleşmediğini göstermektedir. Pik şiddetleri göz önüne alındığında disüstitüe yapının olduğu anlaşılmaktadır.

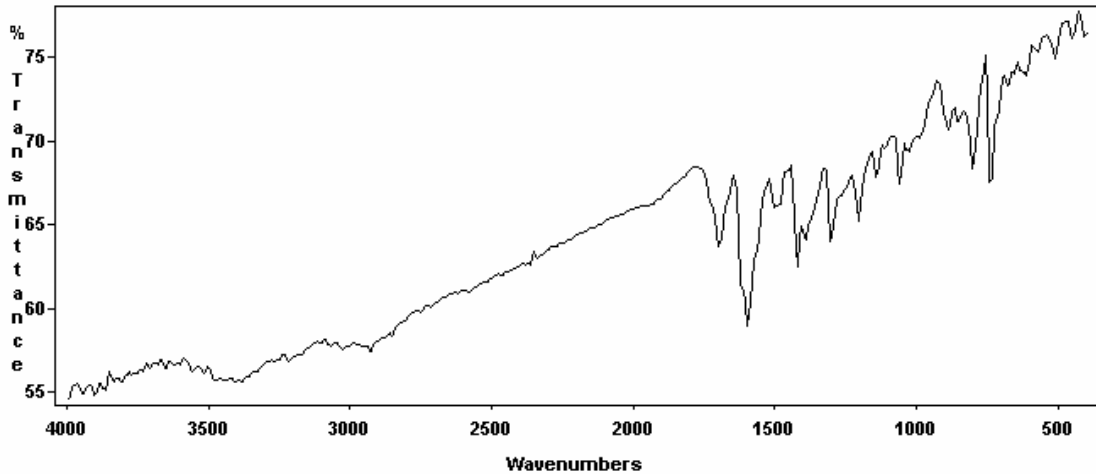
^{31}P -NMR spektrumunda 8.41 ppm'de bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer halde olmayan fosforlara aittir. 8,05 ppm'deki zayıf pik *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden kaynaklanmaktadır. Geminal disüstitüe yapıya göre ^{31}P -NMR spektrumunda bir ikili bir de üçlü

pik gözlenmesi beklenir. Burada gözlenmemesi yer değiştiren grupların fosfor atomuna uzak olması nedeni ile etkilenmediğini göstermektedir.

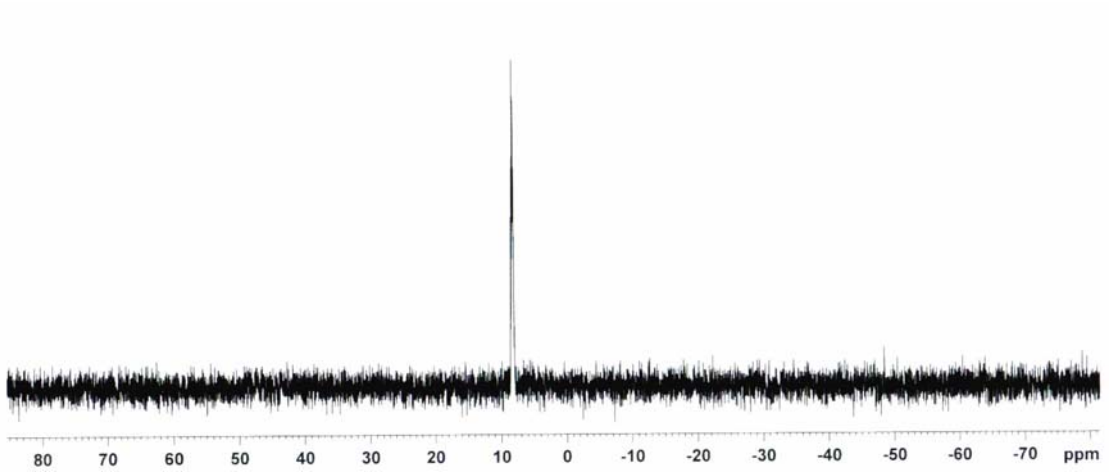
^1H -NMR spektrumunda 11.50 ppm'deki singlet H^{17} protonuna aittir. 8.20 ppm'deki singlet H^7 'ye, 8.08 ppm'deki singlet H^{16} 'ya aittir. 6.8-7.9 ppm arasındaki pikler aromatik halka protonları olan H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^{12} , H^{13} , H^{14} ve H^{15} protonlarına aittir. 2.1 ppm'deki singlet H^9 protonuna aittir. **3** bileşiğinde gözlenen oksim protonuna ait pik **5** bileşiğinde de gözlenmektedir. Bu da süstitüsyonun tamamen gerçekleşmediğini göstermektedir. Pik şiddetleri göz önüne alındığında disüstitüe yapının olduğu anlaşılmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumunda 172.49 ppm'deki pik C^8 (izomer)'e, 168.25 ppm'deki pik C^8 'e, 150.73 ppm'deki pik C^7 'ye, 148.91 ppm'deki pik C^1 'e, 147.66 ppm'deki pik C^{10} 'a, 142.55 ppm'deki pik C^{16} 'ya, 135.28 ppm'deki pik C^3 'e, 134.86 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 133.68 ppm'deki pik C^2 'e, 132.28 ppm'deki pik C^{11} 'e, 127.88 ppm'deki pik C^5 'e, 126.93 ppm'deki pik C^{14} 'e, 125.26 ppm'deki pik C^4 'e, 122.55 ppm'deki pik C^{13} 'e, 121.41 ppm'deki pik C^6 'ya, 120.89 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 19.59 ppm'deki pik C^9 'a ve 21.52 ppm'deki pik de C^9 (iz.)'e aittir. Geminal yapıda benzen halkasında iki grup C atomu bulunurken, nongeminal yapıda üç tür C atomu grubu gözlenmesi gerekir. ^{13}C -NMR spektrumu verileri geminal disüstitüe yapıyı göstermektedir.

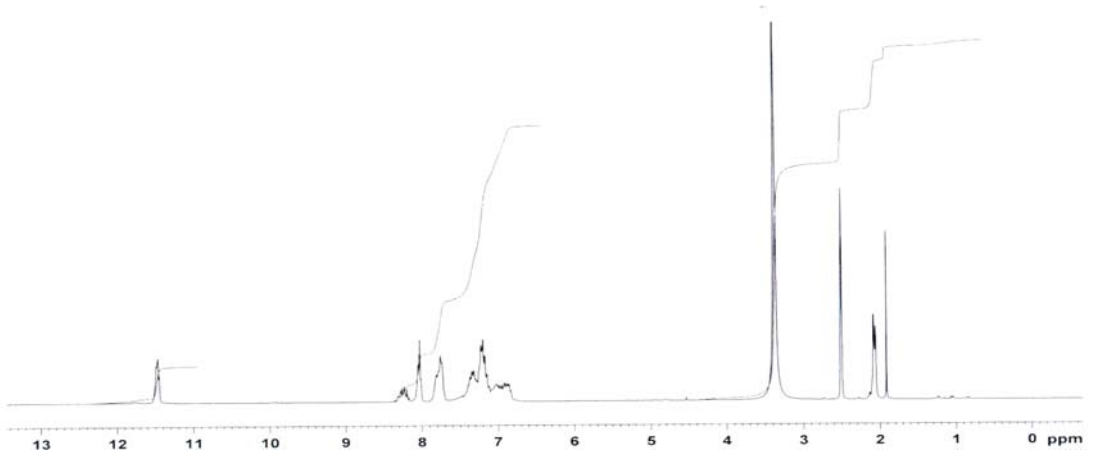
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki iki oksim protonunun ayrıldığı ve bunların yerine klorasetil gruplarının bağlanarak disüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.



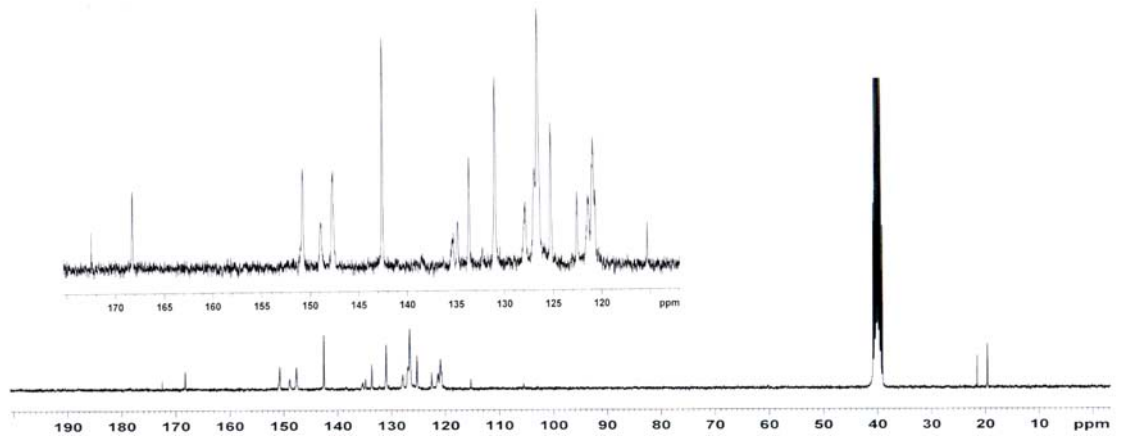
Şekil 4.15. **5** Bileşiğinin IR Spektrumu



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



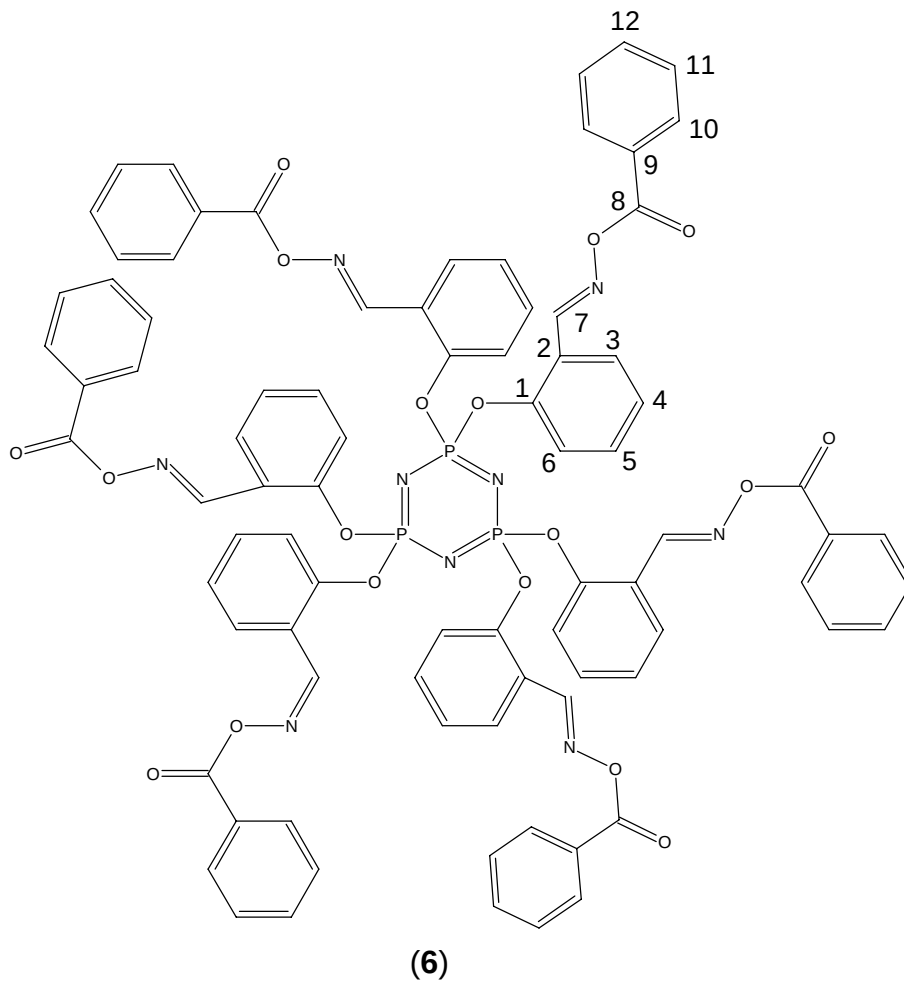
Şekil 4.17. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.5 2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(benzoiloksi)imino]metil}fenoksi)1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaza-trien'in (6) Karakterizasyonu

6 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-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 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3041 ve 3071 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2867 ve 2933 cm⁻¹'de, karbonil C=O gerilme titreşimine ait pik 1702, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1487 ve 1606 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1170 cm⁻¹'de, N-O-C piki 1038 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 943 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 889 ve 847 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 7.91 ppm’de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. 7.74 ppm’deki zayıf pik izomerden kaynaklanmaktadır.

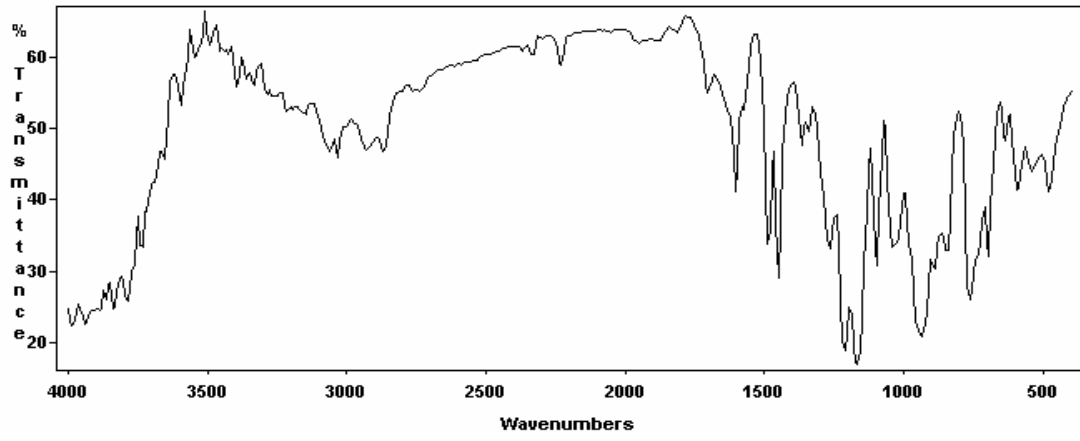
Tablo 4.5. 6 Bileşiğinin ³¹P-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multiplet, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

NMR Sonuçları (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3041, 3071: C-H(Ar.)	8.57 : H ⁷	168.78 : C ⁸	7.91(şid)
2867, 2933: C-H(Alifatik)	7.00-8.3: Aromatik	163.13: C ⁷ (iz)	7.77(zay) iz.
1702: C=O	(H ³ ,H ⁴ ,H ⁵ ,H ⁶ ,H ¹¹ ,H ¹² ,H ¹³ ,H ¹⁴)	163.05 : C ⁷	Elementel Analiz (Deneyisel/Teorik) C: (64.66/64.00) H: (4.14/3.84) N: (6.90/8.00)
1487, 1606: C=C		152.50 : C ¹ (iz)	
1170: P=N	3.38: DMSO(su)	152.19:C ¹	
1038: N-O-C	2.55: DMSO	134.20 : C ¹²	
943: P-O-C		133.74 : C ³	
847, 889: C-H		132.80: C ³ (iz)	
		129.60:C ⁹	
		129.16:C ¹⁰	
		128.17:C ¹¹	
		128.10:C ²	
		127.26:C ⁵	
		122.17:C ⁴	
		121.57:C ⁶	

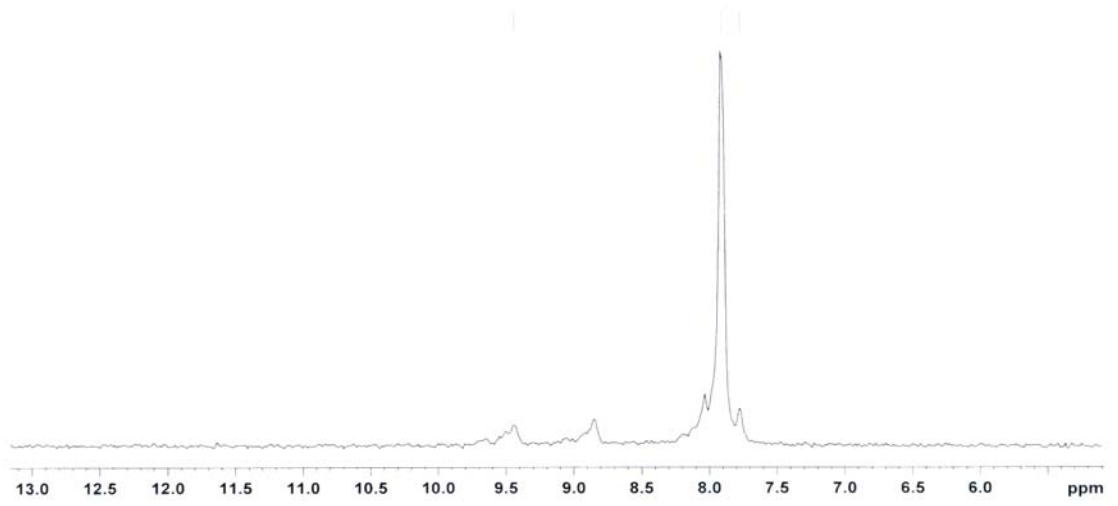
¹H-NMR spektrumunda 8.57 ppm’deki pik H⁷ protonuna aittir. 7.00-8.3 ppm arasındaki pikler aromatik (H³,H⁴,H⁵,H⁶,H¹¹,H¹²,H¹³,H¹⁴) protonlarına aittir. 3.38ppm’deki pik DMSO(su)’ya , 3.38ppm’deki pik DMSO’ya aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 168.78 ppm’deki pik C⁸, 163.13 ppm’deki pik C⁷(iz), 163.05 ppm’deki pik C⁷, 152.50 ppm’deki pik C¹ (iz), 152.19 ppm’deki pik C¹, 134.20 ppm’deki pik C¹², 133.74 ppm’deki pik C³, 132.80 ppm’deki pik C³(iz.), 129.60 ppm’deki pik C⁹, 129.16 ppm’deki pik C¹⁰, 128.17 ppm’deki pik C¹¹, 128.10 ppm’deki pik C², 127.26 ppm’deki pik C⁵, 122.17 ppm’deki pik C⁴ ve 121.57 ppm’deki pik de C⁶ karbonuna aittir.

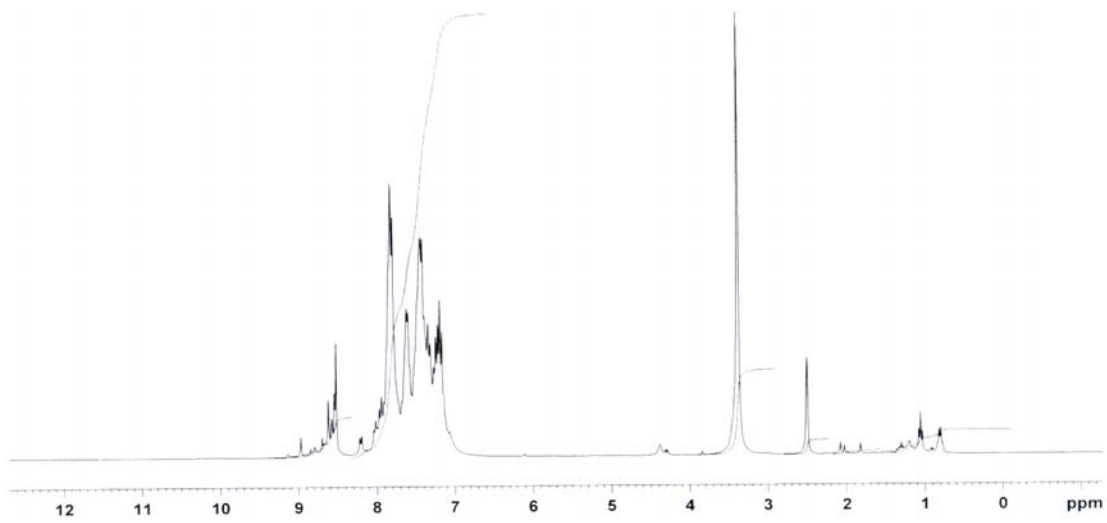
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine benzoil gruplarının bağlandığı anlaşılmaktadır.



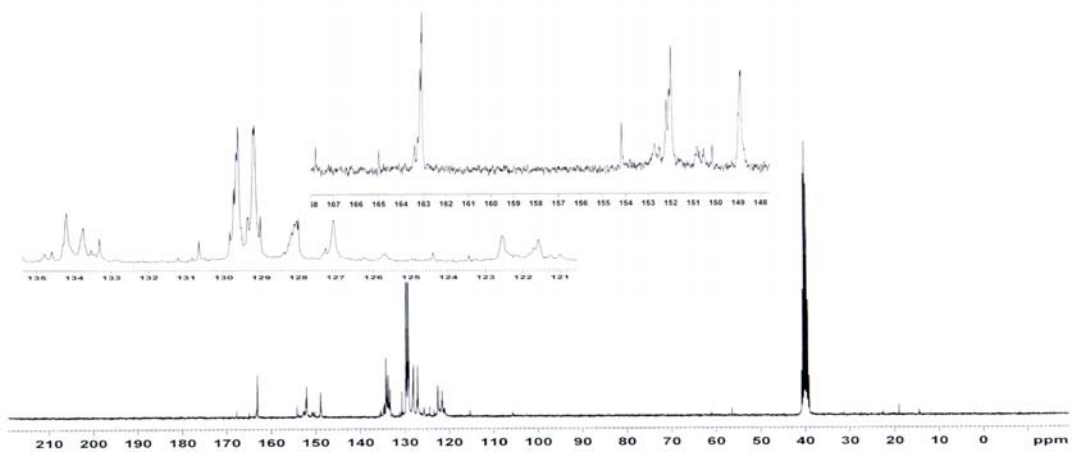
Şekil 4.19. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.20. 6 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



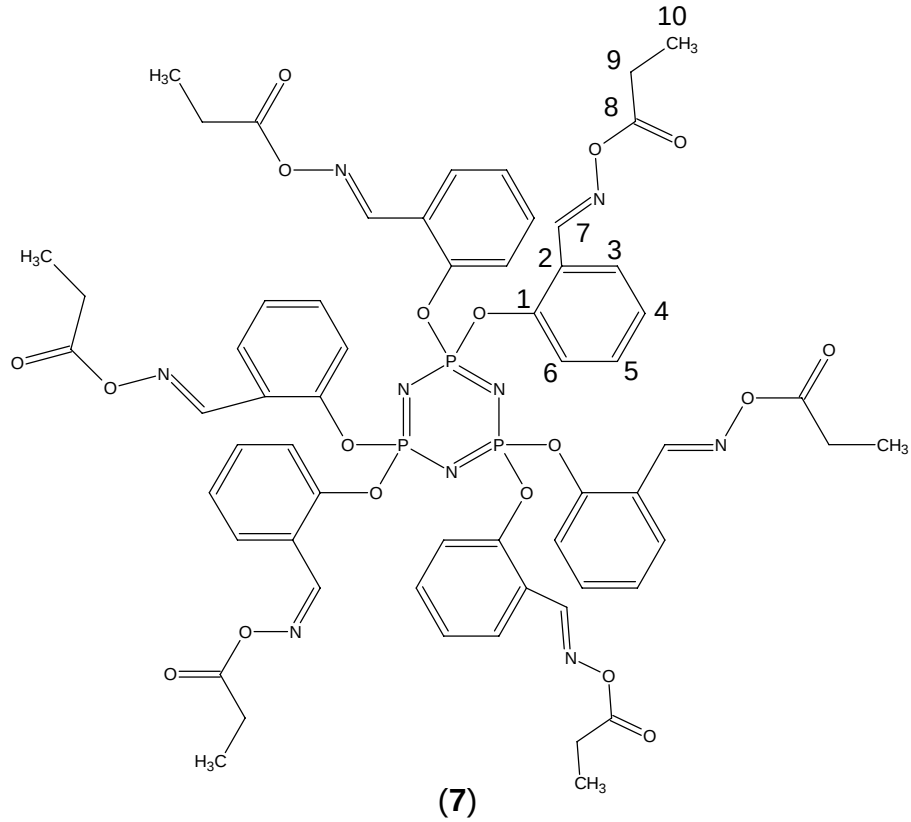
Şekil 4.21. 6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



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

4.6 2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(propanoiloksi)imino]metil}fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (7) Karakterizasyonu

7 Bileşiğinin 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 Bileşiminin ^{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
2981, 3041: C-H(Ar.)	8.39(s) : H^7	171.50: C^8	8.15(şid)
2862, 2903: C-H(Alifatik)	8.05(d) : H^3	171.71: C^8 (iz.)	8.06(zay) iz.
1774: C=O	6.8-7.4: $\text{H}^3+\text{H}^4+\text{H}^5+\text{H}^6$	150.64: C^7	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik)
1470, 1610: C=C	2.18:DMSO+ H^9	148.80: C^1	
1170: P=N	0.8 (t): H^{10}	136.40: C^3 (iz.)	C: (55.42/55.75)
1062: N-O-C		133.64: C^3	H: (4.81/4.70)
955: P-O-C		128.04: C^2	N: (7.55/9.79)
769, 889: C-H		127.74: C^2 (iz.)	
		126.53: C^5	
		122.65: C^4	
		121.97: C^6 (iz.)	
		121.43: C^6	
		40: DMSO	
		26: C^9 (iz.)	
		25.62: C^9	
		9.29: C^{10} (iz.)	
		9.00: C^{10}	

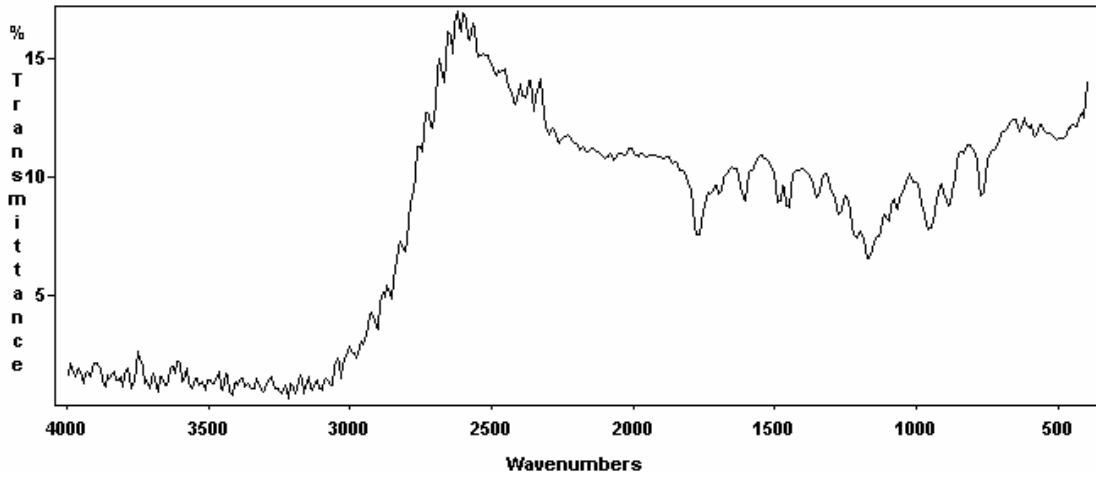
7 Bileşiminin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2981, 3041 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2862 ve 2903 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimine ait pik 1774 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1470 ve 1610 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1170 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1062 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 955 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 969 ve 889 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3 bileşiminde gözlenen oksimin OH piki 7 bileşiminde gözlenmemektedir. Ayrıca 7 bileşiminde, 3 bileşiminden farklı olarak C=O gerilme titreşimine ait pik de gözlenmektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8.15 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. 8.06 ppm'deki zayıf pik izomerden kaynaklanır.

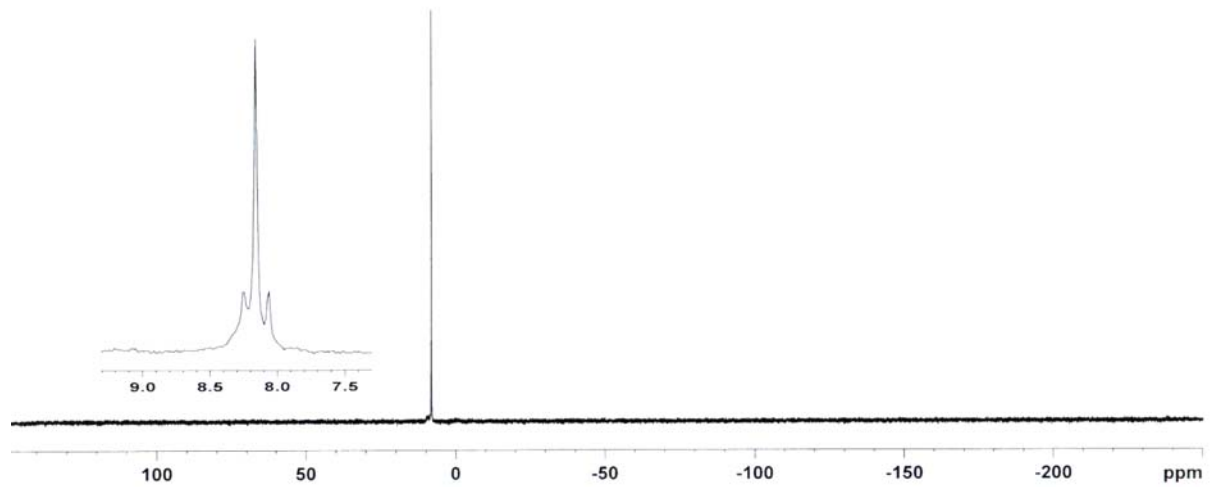
^1H -NMR spektrumunda 8.39 ppm'deki singlet H^7 'ye aittir. 8.05 ppm'deki dublet H^3 'e aittir. 6.8-7.4 ppm arasındaki pikler aromatik protonlar olan H^3 , H^4 , H^5 ve H^6 aittir. H^9 protonuna ait pikler, çözücü olan DMSO piki ile birlikte 2.18 ppm'de çıkmıştır. 0.8 ppm'deki triplet H^{10} 'a aittir.

^{13}C -NMR spektrumunda 171,50 ppm'deki pik C^8 karbonuna, 171,71 ppm'deki pik ise izomerine aittir. 150,64 ppm'deki pik C^7 , 148,80 ppm'deki pik C^1 , 136,40 ppm'deki C^3 (iz.), 133,64 ppm'deki C^3 , 128,04 ppm'deki C^2 , 127,74 ppm'deki C^2 (iz.), 126,53 ppm'deki C^5 , 122,65 ppm'deki C^4 , 121,97 ppm'deki C^6 (iz.), 121,43 ppm'deki C^6 , 26 ppm'deki C^9 (iz.), 25,62 ppm'deki C^9 , 9,29 ppm'deki C^{10} (iz.) ve 9,00 ppm'deki pik de C^{10} karbonuna aittir. IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve yerlerine propanoil grubunun bağlandığı gözlenmektedir.

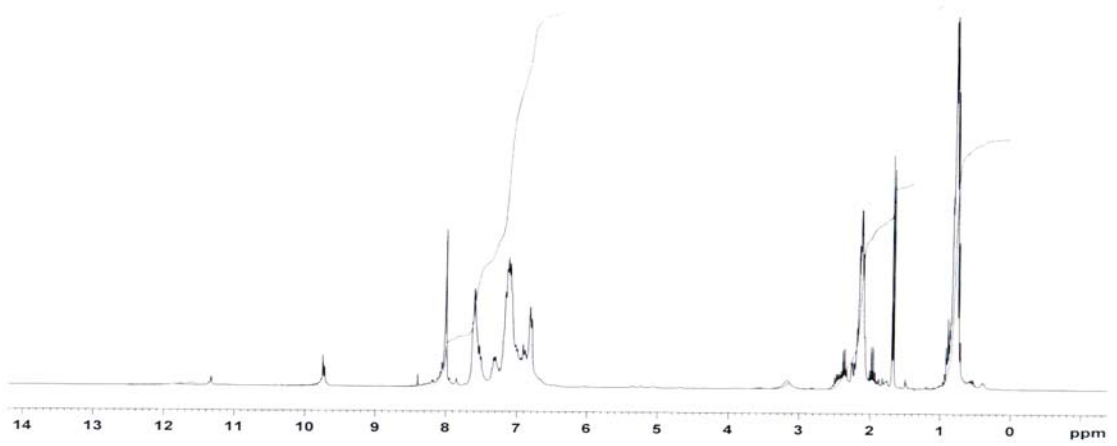
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine propanoil gruplarının bağlanarak hekzasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.



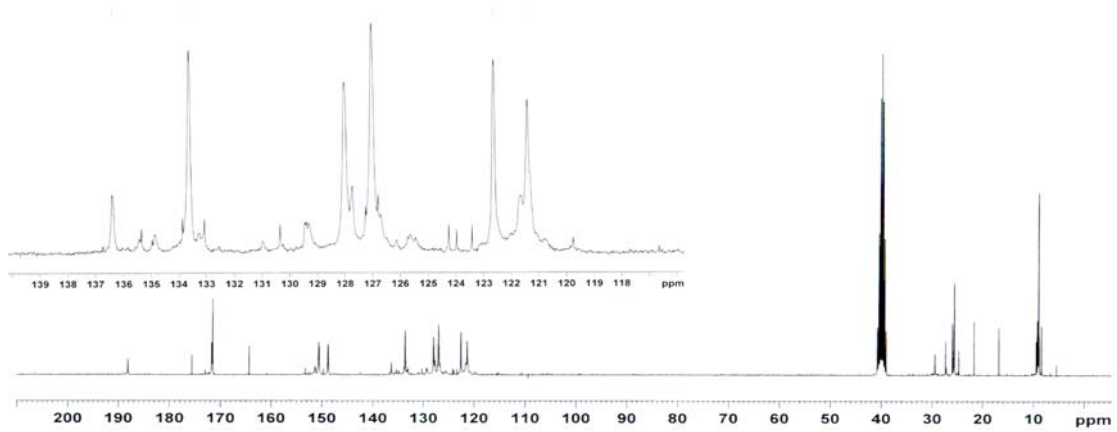
Şekil 4.23. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



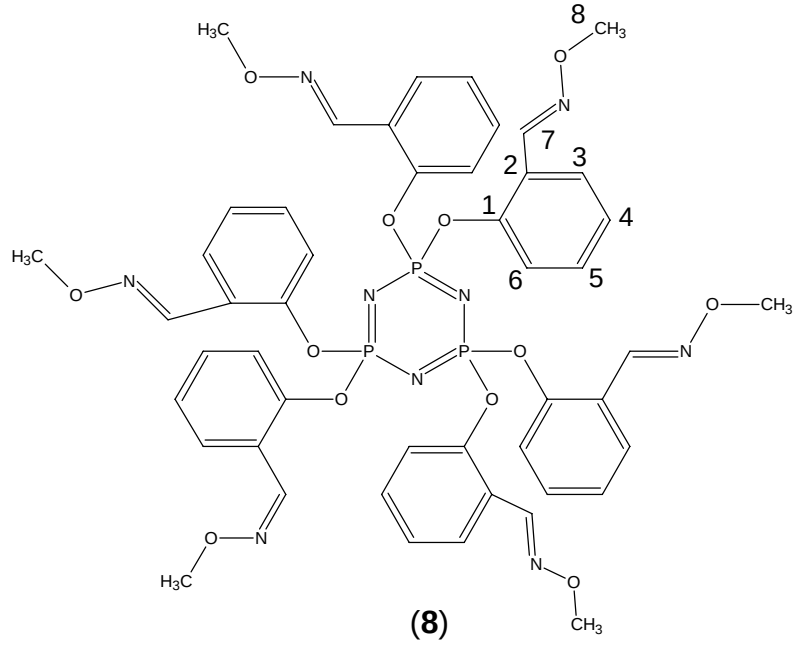
Şekil 4.25. 7 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.26. 7 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

4.7 2,2,4,4,6,6-hekza(2-{{(metoksi)imino}metil}fenoksi)-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien'in (8) Karakterizasyonu

8 Bileşiğinin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve ¹³C-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 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
3076,3040: C-H(Ar.)	3.90(s): H ⁸	148.36: C ¹	8.05 (şid.)
2897,2939: C-H(Alifatik)	3.84(s): H ⁸ (iz)	145.55: C ⁷	8.13 (zay.): iz.
1603,1496: C=C	6.8-8.2(m) : H ^{Ar}	144.83: C ³ (iz)	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik) C: (52.66/55.66) H: (5.01/4.67) N: (9.21/12.17)
1174: P=N	8.45 (s) : H ⁷	144.52: C ³	
1097: N-O-C		143.54: C ²	
960: P-O-C		143.50: C ² (iz)	
894, 840: C-H		131.08: C ⁵ (iz)	
		130.78: C ⁵	
		126.55: C ⁴	
		125.43: C ⁴ (iz)	
		120.76: C ⁶	

8 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3040 ve 3076 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2897 ve 2939 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1496 ve 1603 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹'de, N-O-C piki 1097 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 960cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 840 ve 894 cm⁻¹'de gözlenmektedir. **8 bileşiği** viskoz halde elde edilmiştir. Absorpladığı nem ve çözücüler bir türlü ortamdan uzaklaştırılamamıştır. 3450-3600 cm⁻¹ aralığında gözlenen yayvan pik de ortamdaki nemden

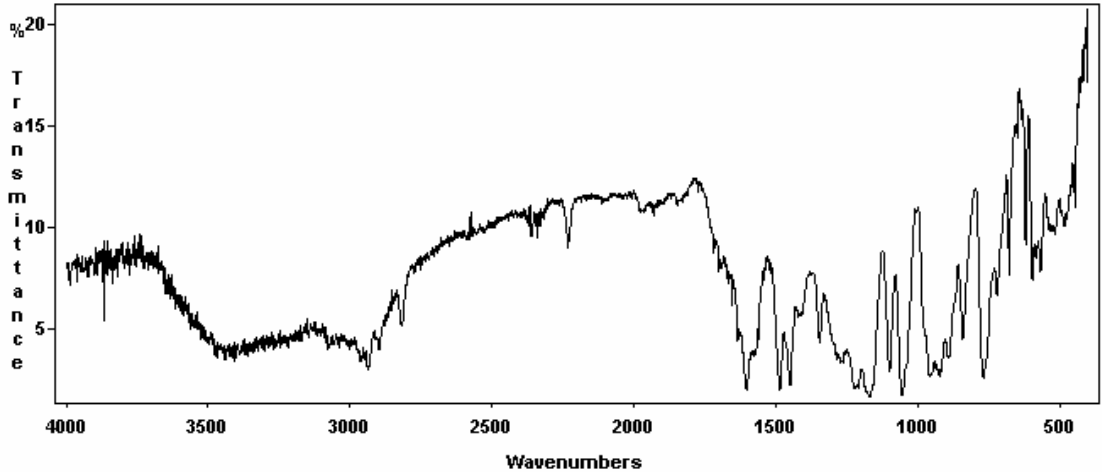
kaynaklanmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda OH protonu olmaması yapıda oksim protonlarının bulunmadığını göstermektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8.05 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 8.13 ppm'de daha zayıf şiddette bir pik daha vardır. Pik şiddetlerinin birbirine yakın olması izomerlerinde birbirine yakın miktarlarda bulunduğunu gösterir.

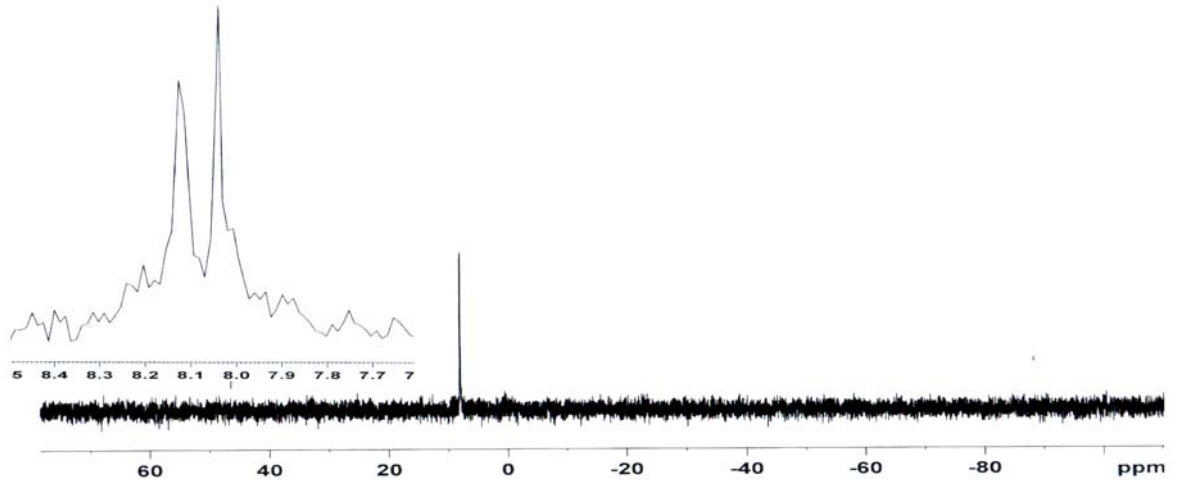
^1H -NMR spektrumunda 3.90 ppm'deki singlet H^8 'e ve 3.84 ppm'deki singlet de izomerine aittir. 6.8-8.2 ppm aralığındaki pikler aromatik protonlara aittir. 8.45 ppm'deki singlet H^7 'ye aittir. **3** Bileşiğinde 11.51 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin kaybolması ve 3.90 ppm'de metil pikinin oluşması oksim protonlarının ayrıldığını, ayrılan protonların yerine de metil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

^{13}C -NMR spektrumunda 148.36 ppm'deki pik ipso karbonu olan C^1 'e, 145.55 ppm'deki pik C^7 , 144.83 ppm'deki pik $\text{C}^3(\text{iz})$, 144.52 ppm'deki pik C^3 , 143.54 ppm'deki pik C^2 , 143.50 ppm'deki pik $\text{C}^2(\text{iz})$, 131.08 ppm'deki pik $\text{C}^5(\text{iz})$, 130.78 ppm'deki pik C^5 , 126.55 ppm'deki pik C^4 , 125.43 ppm'deki pik $\text{C}^4(\text{iz})$ ve 120.76 ppm'deki pik de C^6 'ya aittir.

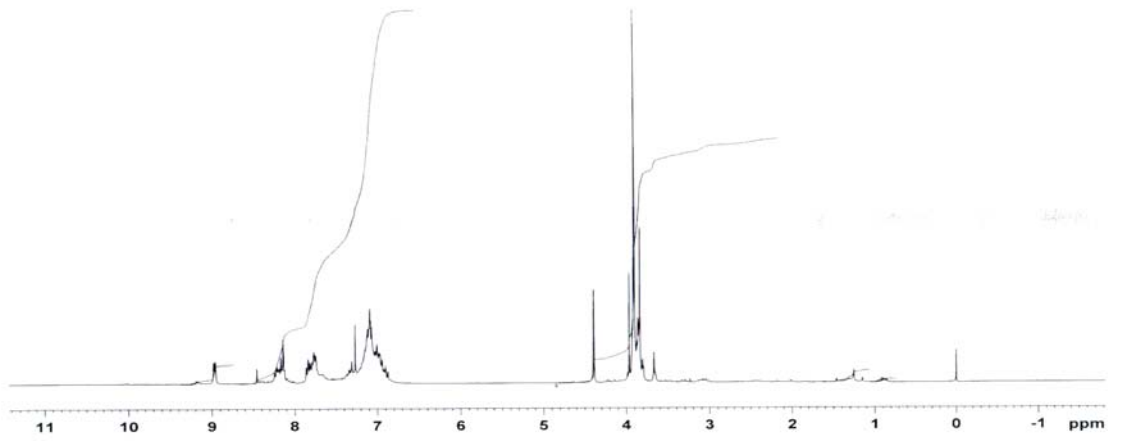
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine metil gruplarının bağlanarak heksasübstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır. Deneysel ve teorik elementel analiz sonuçlarındaki farklılık da ortamdan uzaklaştırılamayan nem ve çözücülerden kaynaklanmaktadır.



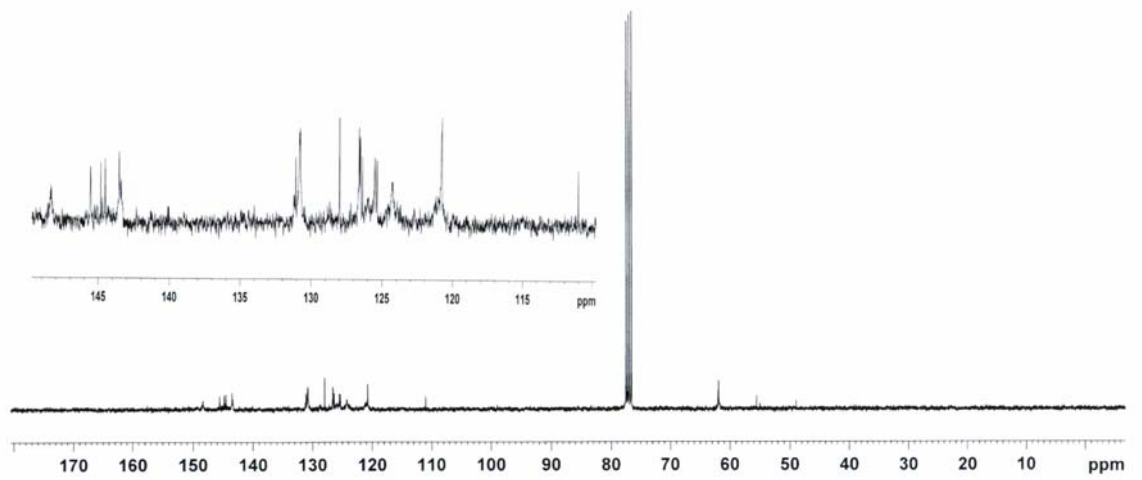
Şekil 4.27. **8** Bileşiğinin IR spektrumu



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



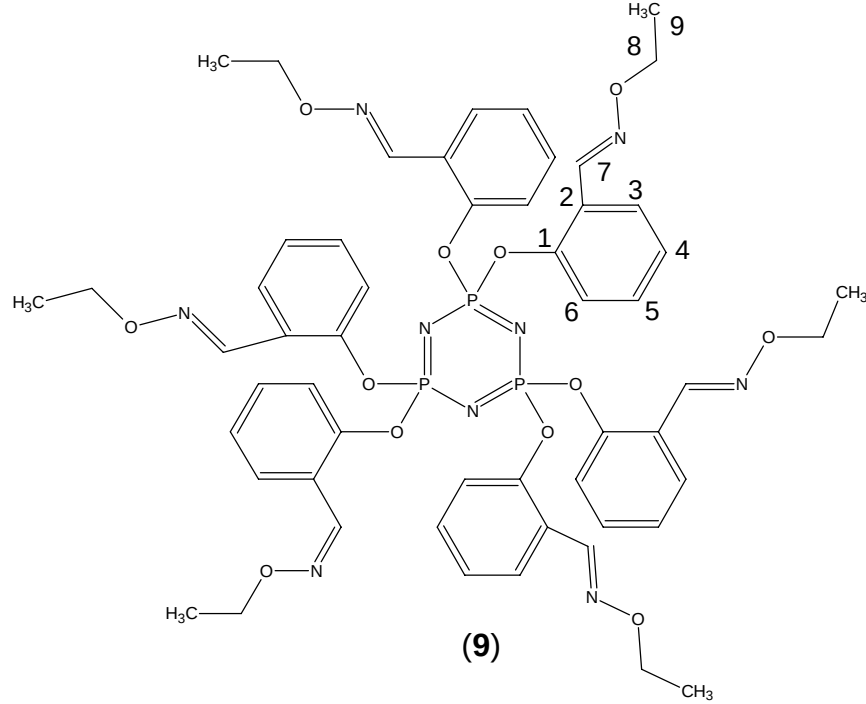
Şekil 4.29. 8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

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

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



9 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3062 ve 3107 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2883, 2979 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1503 ve 1608 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1175 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1059 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 958 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 894 ve 840 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3 bileşiğinde 3340 cm^{-1} 'de gözlenen oksimin OH piki 9 bileşiğinde gözlenmemektedir.

^{31}P -NMR spektrumunda 8.16 ppm'de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 9.10 ppm'de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

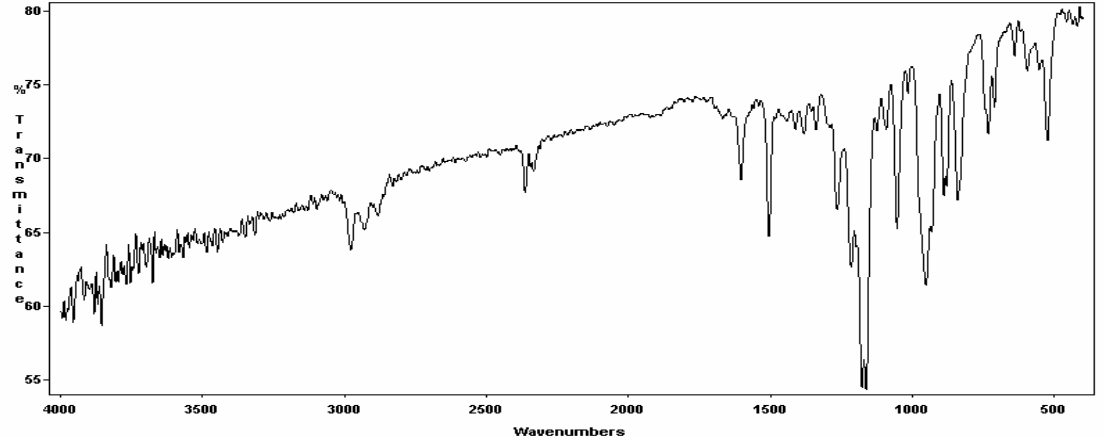
Tablo 4.8. 9 Bileşiminin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Elementel Analiz Sonuçları
(s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuartet, m: multipler, şid: şiddetli, zay: zayıf, iz: izomer)

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3062, 3107: C-H(Ar.)	8.50 (s) : H^7	156.93: C^1	8.16 (şid.)
2883, 2979: C-H(Alifatik)	8.75 (s) : H^7 (iz)	148.40: C^7	9.10 (zay.) : iz
1503, 1608: C=C	6.8-8.3 (m) : H^{Ar}	148.42: C^7 (iz)	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik)
1175: P=N	3.99-4.3(m): $\text{H}^8 + \text{H}^8$ (iz)	144.63: C^3	
1059: N-O-C	1.15-1.48(m): $\text{H}^9 + \text{H}^9$ (iz)	144.19: C^3 (iz)	C: (55.61/57.91)
958: P-O-C		143.43: C^2 (iz)	H: (5.26/5.40)
840, 894: C-H		143.28: C^2	N: (9.99/11.26)
		130.92: C^5 (iz)	
		130.66: C^5	
		126.52: C^4	
		126.22: C^4 (iz)	
		120.80: C^6 (iz)	
		120.60: C^6	
		63.93: C^8 (iz)	
		69.67: C^8	
		14.64: C^9 (iz)	
		14.56: C^9	

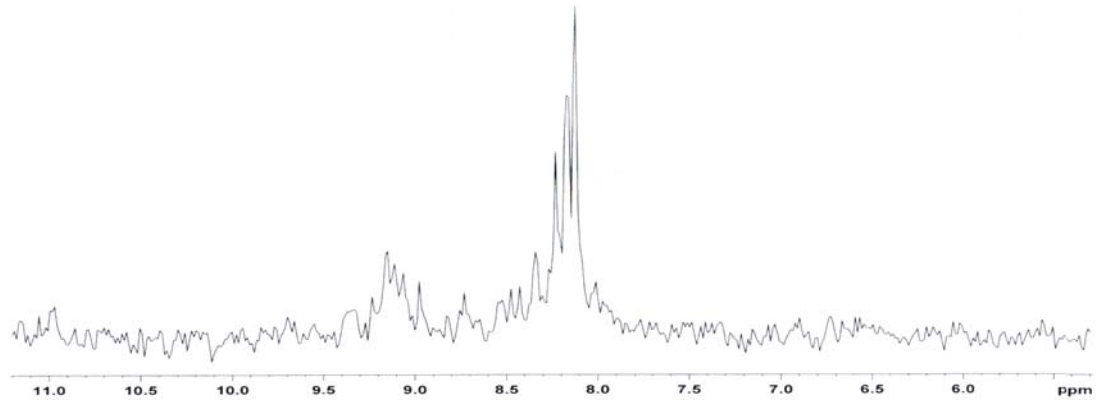
^1H -NMR spektrumunda 8.50 ppm'deki singlet H^7 'ye ve 8.75 ppm'deki singlet izomerine, 6.8-8.3 ppm aralığındaki pikler aromatik protonlara, 3.99-4.30 ppm aralığındaki multipler H^8 'e ve H^8 'in izomerine aittir. 1.15-1.48 ppm aralığındaki multipler metil protonu olan H^9 'a ve onun izomerine aittir. **3** bileşiminde 11.51 ppm'de gözlenen oksim protonu pikinin bu yapıda görülmemesi oksim protonlarının ayrıldığını, 3.99-4.30 ve 1.15-1.48 ppm'de multiplerin gözlenmesi de ayrılan protonların yerine etil gruplarının bağlandığını göstermektedir.

^{13}C -NMR spektrumunda 156.93 ppm'deki pik C^1 , 148.40 ppm'deki pik C^7 ve 148.42 ppm'deki pik izomerine, 144.63 ppm'deki pik C^3 ve 144.19 ppm'deki pik C^3 'ün izomerine, 143.43 ppm'deki pik C^2 'nin izomerine, 143.28 ppm'deki pik C^2 'ye, 130.92 ppm'deki pik C^5 'in izomerine, 130.66 ppm'deki pik C^5 , 126.52 ppm'deki pik C^4 ve 126.22 ppm'deki pik C^4 'ün izomerine, 120.80 ppm'deki pik C^6 'nın izomerine ve 120.60 ppm'deki pik C^6 'ya, 63.93 ppm'deki pik C^8 'in izomerine ve 69.67 ppm'deki pik C^8 'e, 14.64 ppm'deki pik C^9 'un izomerine ve 14.56 ppm'deki pik C^9 'a aittir.

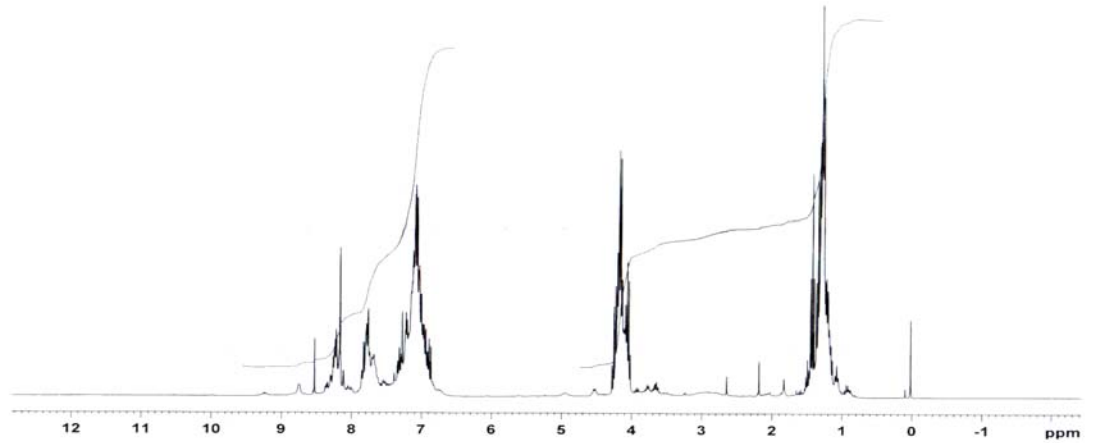
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine etil gruplarının bağlanarak hekzasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.



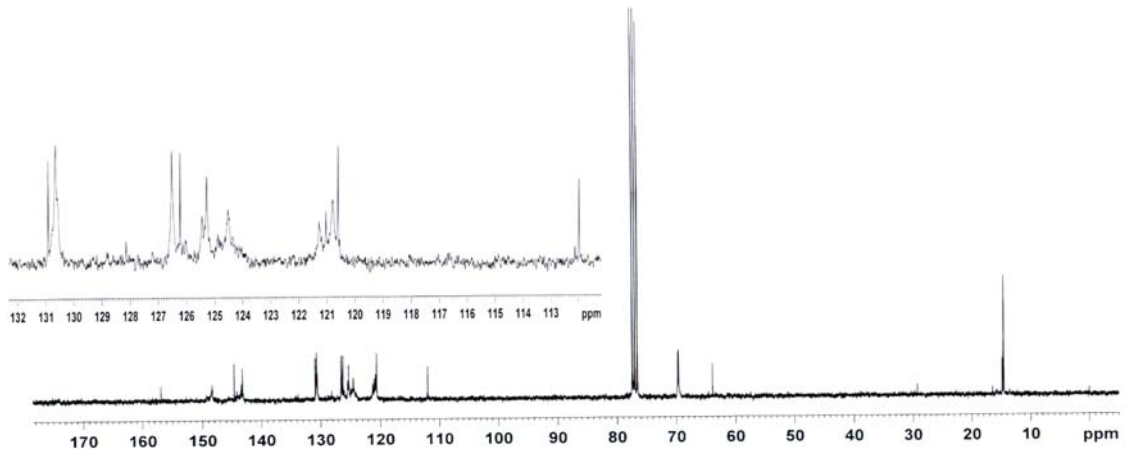
Şekil 4.31. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 4.32. 9 Bileşiğinin ³¹P-NMR Spektrumu



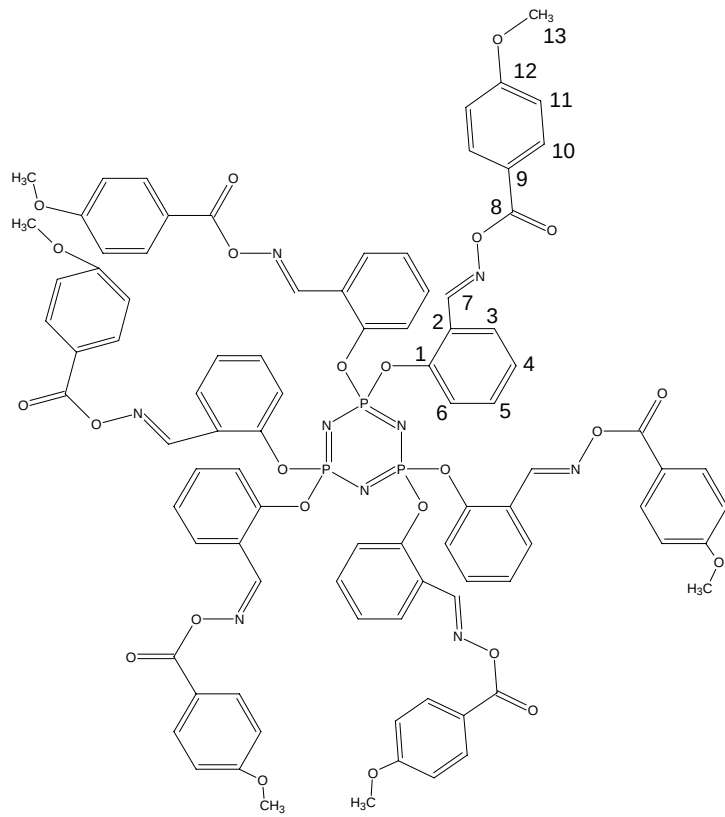
Şekil 4.33. 9 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



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

4.9 2,2,4,4,6,6-hekza(2-[(4-metoksibenzoiloksiimino)metil]fenoksi)-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -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.



(10)

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
3010, 3070: C-H (Ar.)	3.84(s): H^{13}	164.48: C^8 (iz)	8.01: şid.
2843,2927: C-H (Alf.)	6.7-8.6: H^{Ar}	164.33: C^8	7.92:zay(iz.)
1741: C=O	8.7(s) : H^7	163.82: C^7	Elementel Analiz (Deneysel/Teorik)
1514, 1609: C=C	3.84 : H^9	163.76: C^7 (iz)	
1174: P=N	3.90 : H^9 (iz.)	163.61: C^{12}	C: (59.99/61.54)
1067: N-O-C		163.39: C^{12} (iz)	H: (4.36/4.13)
936: P-O-C		151.79: C^1	N: (6.26/7.18)
840, 876: C-H		150.28: C^1 (iz)	
		132.90: C^3 (iz)	
		132.67: C^3	
		131.89: C^{10}	
		131.82: C^{10} (iz)	
		128.25: C^2 (iz)	
		128.06: C^2	
		126.33: C^5	
		126.22: C^5 (iz)	
		123.21: C^4	
		123.15: C^4 (iz)	
		120.87: C^6	
		120.55: C^6 (iz)	
		114.11: C^9	
		113.82: C^{11}	
		113.48: C^{11} (iz)	
		55.48: C^{13}	

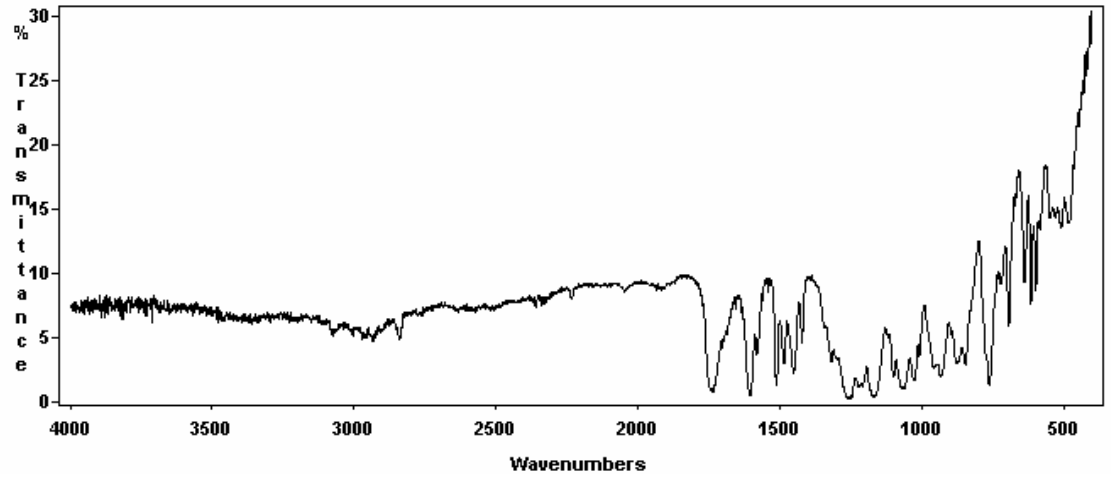
10 Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimleri 3010 ve 3070 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2843 ve 2927 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1741 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1514 ve 1609 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm^{-1} 'de, N-O-C piki 1067 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 876 ve 840 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **3** Bileşiğinde gözlenen oksimin OH piki **10** bileşiğinde gözlenmemektedir. Bu tam bir süstitüsyonun olduğunu gösterir. Ayrıca **3** bileşiğinden farklı olarak **10** bileşiğinde 4-metoksibenzoil grubunun karbonil piki de gözlenmektedir.

³¹P-NMR spektrumunda 8.01 ppm’de şiddetli bir pik mevcuttur. Bu pik fosfazen halkasındaki eşdeğer haldeki fosforlara aittir. Bununla birlikte *cyn*- ve *anti*- izomerliğinden dolayı 7.92 ppm’de de zayıf şiddette bir pik mevcuttur.

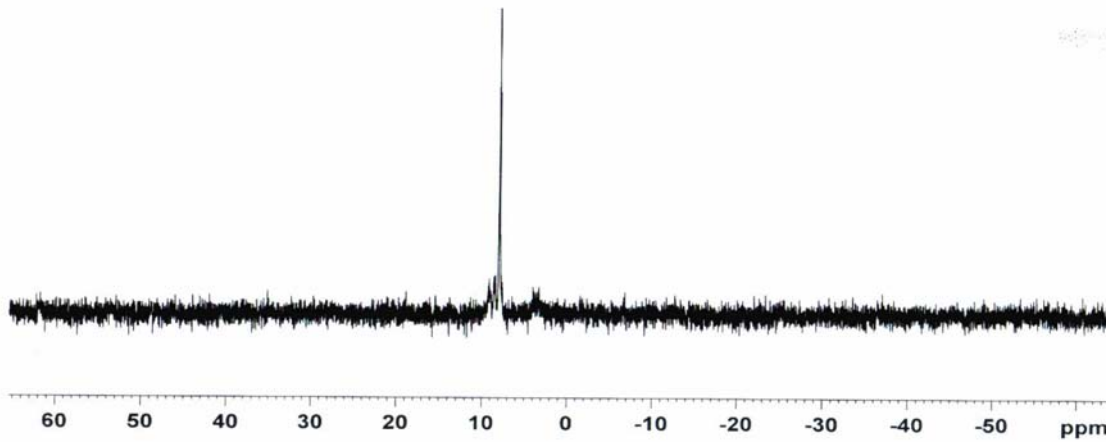
¹H-NMR spektrumunda 8.7 ppm’deki pik H⁷’ye, 6.7-8.6 ppm arası pikler multipler aromatik protonlara, 3.84 ppm’deki pik H¹³’e, 3.90 ppm’deki pik de H¹³ (iz)’e, aittir.

¹³C-NMR spektrumunda 164.48 ppm’deki pik C⁸(iz) ve 164.33 ppm’deki pik C⁸’e, 163.82 ppm’deki pik C⁷’ye, 163.76 ppm’deki pik C⁷’nin izomerine, 163.61 ppm’deki pik C¹² ve 163.39 ppm’deki pik C¹²(iz), 151.79 ppm’deki pik C¹’e ve 150.28 ppm’deki pik C¹(iz), 132.90 ppm’deki pik C³(iz) ve 132.67 ppm’deki pik C³’e, 131.89 ppm’deki pik C¹⁰’a ve 131.82 ppm’deki pik C¹⁰(iz), 128.25 ppm’deki pik C²(iz) ve 128.06 ppm’deki pik C²’ye, 126.33 ppm’deki pik C⁵ ve 126.22 ppm’deki pik C⁵(iz)’e, 123.21 ppm’deki pik C⁴ ve 123.15 ppm’deki pik C⁴(iz)’e, 120.87 ppm’deki pik C⁶ ve 120.55 ppm’deki pik C⁶(iz)’e, 114.11 ppm’deki pik C⁹’a, 113.82 ppm’deki pik C¹¹’e ve 113.48 ppm’deki pik C¹¹(iz), 55.48 ppm’deki pik C¹³ karbonuna aittir.

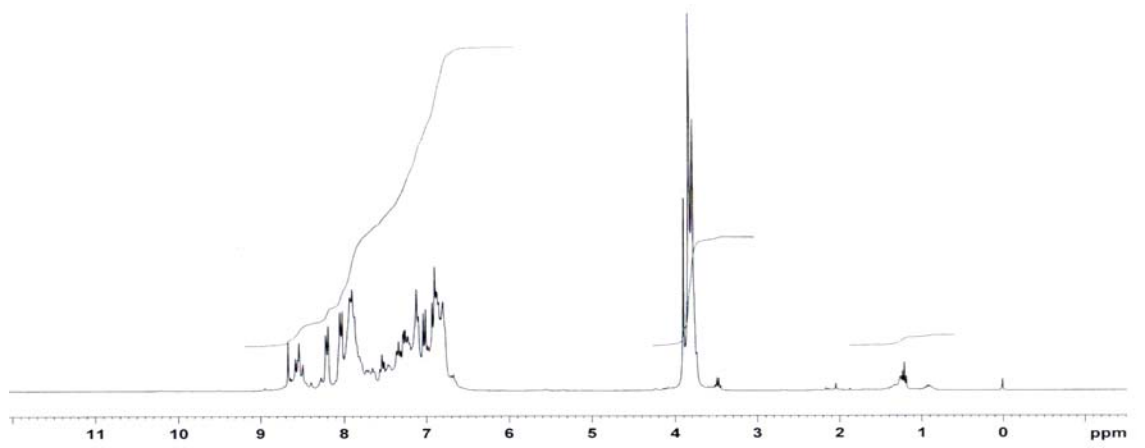
IR ve NMR spektrumlarının yanında elementel analiz sonuçları da dikkate alındığında yapıdaki tüm oksim protonlarının ayrıldığı ve bunların yerine 4-metoksi benzoil gruplarının bağlanarak heksasüstitüe bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır.



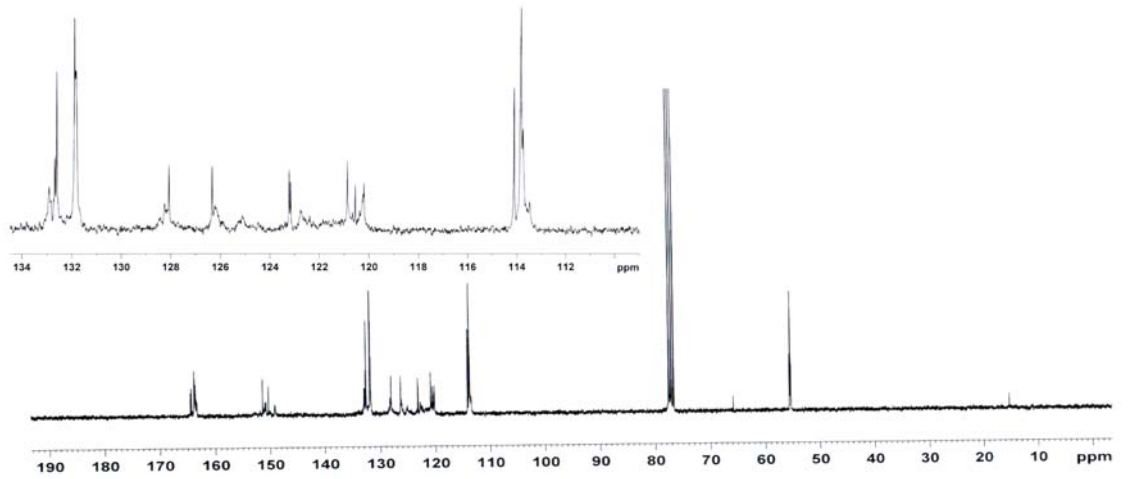
Şekil 4.35. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



Şekil 4.37. 10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

5. SONUÇLAR

1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve neme karşı hassas olduğu için **2** bileşiğinin 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. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde Hekzaklorosiklotrifosfazen'in 2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu Hekzakis(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen (**2**) bileşiği %76 verimle elde edildi.

3. **2** Bileşiğinden oksim grubu ihtiva eden **3** bileşiği %91 verimle elde edilmiştir. **3** Bileşiği allil bromür, klorasetil klorür, benzoil klorür, propanoil klorür, metil iyodür, etil bromür, 4-metoksibenzoil klorür, asetil klorür, benzil klorür ve 2-klorobenzoil klorür ile reaksiyona sokuldu.

3 Bileşiğinin allil bromür, benzoil klorür, propanoil klorür, metil iyodür, etil bromür ve 4-metoksibenzoil klorür ile olan reaksiyonları sonucunda 6 adet olan oksim protonunun yerine alkil veya açıl gruplarının bağlandığı heksasüstitüe bileşikler elde edildi. Bununla birlikte **3** bileşiğinin klorasetil klorür ile olan reaksiyonu sonucu 2 adet klorasetil grubunun bağlandığı geminal disüstitüe ürün elde edildi.

3 Bileşiğinin benzer şartlar altında asetil klorür, benzil klorür ve 2-klorobenzoil klorür ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda ise saf ve yapısı aydınlatılabilen ürünler elde edilemedi.

4. Elde edilen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

5. Hekzaklorosiklotrifosfazen'e (**1**) 2-hidroksibenzaldehit'in bağlanması ile oluşan bileşikteki (**2**) fosfor piki yüksek alana kaymıştır. Bu fosfor atomu üzerinde elektron yoğunluğunun arttığı anlamına gelmektedir. Bu da fosfazen halkasına bağlanan süstitüentin elektron çekmesi sonucu P=N bağındaki elektronların P üzerinde yoğunlaşmasına neden olmasından kaynaklanabilir. Aldehit grubunun oksime dönüşmesi (**3**) ile oluşan rezonans sonucu fosfor üzerinde elektron yoğunluğu azalmakta ve düşük alana kaymaktadır. **1** Bileşiği ve bundan sentezlenen ürünlerin ³¹P-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Süstitüsyon Derecesi	Verim	Hal ve Renk	Molekül Ağırlığı
1	-	-	Katı-beyaz	347.65
2	6	76	Katı-beyaz	861.62
3	6	91	Katı-beyaz	951.71
4	6	72	Katı-beyaz	1192.09
5	2	81	Katı-beyaz	1104.67
6	6	59	Katı-beyaz	1472.24
7	6	75	Katı-kahverengi	1288.08
8	6	66	viskoz- kahverengi	1035.87
9	6	45	Katı-kahverengi	1120.13
10	6	81	Katı-sarı	1756.50

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	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})_6$	8,20	DMSO-d
3	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NOH})_6$	8.63	DMSO-d
4	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NO-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_6$	8.31	DMSO-d
5	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NO-C(O)-CH}_2\text{Cl})_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NOH})_4$	8.41	DMSO-d
6	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NO-C(O)-C}_6\text{H}_5)_6$	7.91	DMSO-d
7	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NOC(O)-CH}_2\text{CH}_3)_6$	8.15	DMSO-d
8	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NO-CH}_3)_6$	8.05	Klorform-d
9	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NO-CH}_2\text{-CH}_3)_6$	8.16	DMSO-d
10	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH=NO-C(O)C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_6$	8.01	DMSO-d

6. Bileşiklerin karakteristik IR pikleri Tablo 5.3’de verilmiştir. Oksimlerde OH gerilme titreşimleri 3304 ile 3394 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının bulunduğu bileşiklerde C=O gerilme titreşimleri 1696 ile 1774 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Halkaya ait P=N gerilme titreşimlerinin **1** bileşiğinin reaksiyona girmesiyle düşük enerjiye kaydığı görülmektedir. Bu da süstitüentlerin bağlanması ile P=N bağının zayıflamasından kaynaklanmaktadır.

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	-	3035,3101	2760, 2885	1696	1182	-	961
3	3304	3005, 3077	2891, 2927	-	1176	-	955
4	-	3011, 3083	2909, 2939	-	1170	1038	949
5	3394	3035, 3077	2856, 2930	1702	1200	1056	984
6	-	3041, 3071	2867, 2933	1702	1170	1038	943
7	-	2981, 3041	2862, 2903	1774	1170	1062	955
8	-	3040, 3076	2897, 2939	-	1174	1097	960
9	-	3062, 3107	2883, 2979	-	1175	1059	958
10	-	3010, 3070	2843,2927	1741	1174	1067	936

KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, A., Beğec, 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] Allcock, H. R., 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York.
- [6] Gladstone, J. H. And Holmes, J. D., 1864, *J. Chem. Soc.*, London 17, 225.
- [7] 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.
- [8] 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
- [9] Öztürk A. İ., Aslan, F., Çil, E., Arslan, M., Kılıç, A., 2003, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, 178(10), 2097-2105.
- [10] Arslan, M., Aslan, F., Öztürk, A. İ., 2003, Arylation Reaction of N-Dichlorophosphoryl - P-trichlorophosphazene, *Heteroatom Chemistry*, 14(2), 138-143.
- [11] Aslan, F., Öztürk A. İ., Arslan, M., 2003, The Reaction of N-dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents, *Vol. 14(5)*, 413-416.
- [12] Hökelek, T., Kılıç, A., Beğec, 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 -tetraphosphazatetraene, *Acta Cryst.*, C-52, 3243-3246.
- [13] 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.
- [14] Hökelek, T., Kılıç, A., Beğec, 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.

- [15] Kılıç, A., Beğec, 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.
- [16] 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.
- [17] Allcock, H. R., Turner, M. L., Ring Expansion and Polymerization of Transannular Bridged Cyclotriphosphazenes and Their Spirocyclic Analogues, 1993, *Macromolecules*, 26, 3-10.
- [18] 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.
- [19] Allen C. W., 1993, The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials, *J. Fire Sci.*, 11, 320-328.
- [20] 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.
- [21] Allcock, H. R. et al., 1992, Antibacterial Activity and Mutagenicity Studies of Water-Soluble Phosphazene High Polymers, *Biomaterials*, Vol. 13, No: 12.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Fitzsimmons, B.W., Shaw, R. A., 1961, *Chem. Ind. London*, p.109.
- [28] Hamalainen, C., Reeves, W. A., and Guthrie, J. D., 1956, *Text. Res. J.* 26, 145.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Diaz, C. V., Izquierdo, I. G., 1999, Iron and Ruthenium Derivatives of Cyclophosphazenes Coordinated Through Nitrile Spacer Ligands, *Polyhedron*, 18, 1479-1484.
- [36] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Alvarez, L. G., Valenzuela C. D., Saez N. Y., 2002, Synthesis and Spectroscopic Properties of a New High Molecular Weight Polyspirophosphazene-oxypyridine Copolymer and its Complexes with $[\text{W}(\text{CO})_5]$ Fragments, *Polyhedron*, 21, 2587-2592.
- [37] 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
- [38] 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 $[\text{W}(\text{CO})_5]$ Fragments, *Polyhedron*, 18, 2853-2859.

- [39] Carriedo G. A., Alonso, F. J. G., Gonzalez, P. A., Elipe, P. G., Alvarez, J. L. G., Tarazona, M. P., Rodriguez, M. T., Saiz E., Vazquez, J. T., Padron, J. I., 2000, Spectroscopic and Solution Properties of Phenoxyphosphazene Random Copolymers Containing Optically Active Binaphthoxy Groups, *Macromolecules*, 33, 3671-3679.
- [40] 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.
- [41] Çil E., Doktora Tezi, 2004, Hekzakis(4-Açilfenoksi)Siklotrifosfazenler'in Oksim Türevleri ve Reaksiyonları, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [42] Çil E., Arslan M., Görgülü A. O., 2006, Synthesis of oxime bearing cyclophosphazenes and their reactions with Alkyl and Acyl Halides, *Heteroatom Chemistry*, baskıda.
- [43] Çil E., Arslan M., Görgülü A. O., 2005, Synthesis and Charecterization of Alkyl and Acyl Substituted Oxime Phosphazenes, *Canadian Journal of Chemistry*, baskıda.
- [44] Modesti M., Zanella A., Lorenzetti R., Bertani R., Gleria M., 2005, Polymer Degradation and Stabiltiy, 287-292.
- [45] Yuan W., Zhu L., Huang X., Zheng S., Tang X., 2005, *European Polymer Journal*, 41, 1867-1873.
- [46] Kumar D., Khullar M., Gupta A. D., 1992, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 68, 59.
- [47] Kumar D., Gupta A. D., Khullar M., 1993, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31,707.
- [48] Godfrey, L. E. A., Schappel, J. W., 1970, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 9, 426.
- [49] McBee, E. T., Okuhara, K., Morton, C. J., 1966, *Inog. Chem.*, 5, 450.
- [50] Ford, C. T., Barr, J. M., Dickson, F. E., Bazman, I. I., 1966, *Inorg. Chem.* 5, 351.
- [51] Fitzsimmons, B. W., Hewlet, C., Hills, K., Shaw, R. A., 1967, *J. Chem. Soc.*, 679.
- [52] Mao, T. J., Dresdner, R.D., Young J.A., 1962, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 53.
- [53] Zhivukhin, S. M., Tolstoguzov, V. B., Lukashevski, Z., 1965, *Russ. J. Inorg. Chem.*,10, 90.