

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

Murat YILMAZ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç.Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ**

MAYIS-2011

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

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat YILMAZ

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

ELAZIĞ-2011

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

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.05.2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 25.05.2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü)

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

Doç. Dr. Erol ÇİL (F.Ü)

MAYIS-2011

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Furkan ÖZEN ve Kenan KORAN'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği veren ve sabır gösteren aileme ve özellikle kardeşim Serhat'a teşekkür ederim.

Murat YILMAZ
ELAZIĞ, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle İlgili Çalışmaların Tarihsel Geçmişi ...	2
2.2. Fosfazenlerde Elektronik Yapı Ve Bağlanma Teorileri.....	3
2.2.1. Azotun Bağlanma Özellikleri	4
2.2.2. Fosforun Bağlanma Özellikleri	4
2.2.3. Zwitterionik Fosfazen Modeli	6
2.2.4. $d\pi-p\pi$ Modeli	7
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları.....	8
2.5.1. IR Spektrumu	8
2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans	10
2.5.2.1. ^{31}P NMR Kaymaları	10
2.5.2.2. Proton Kimyasal Kaymaları.....	11
2.5.3. Kütle Spektrometresi	12
2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	12
2.6.1. Sıvı Kristal.....	12
2.6.2. Gaz Geçirgenliği	13
2.6.3. Gaz Sensör.....	13
2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanları	13
2.6.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları.....	14
2.6.6. Katalizör Destek	15

	<u>Sayfa No</u>
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzeme, Araç Ve Gereçler	16
3.3. Spektroskopik Çalışmalar	16
3.4. DeneySEL Kısım.....	17
3.4.1 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi	17
3.4.2 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)]siklotrifosfazen 'in (3) Sentezi.....	17
3.4.3 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-metoksibenzil amin" ile Reaksiyonu	18
3.4.4. 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-metilbenzil amin" ile Reaksiyonu	19
3.4.5 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu.....	19
3.4.6 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "2-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu.....	20
3.4.7. 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "2-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu.....	21
3.4.8 2,2- bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil) siklotrifosfazen'in (3) "aminoasetofenon" ile Reaksiyonu.....	21
3.4.9 2,2- bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-amino-5-klorofenol" ile Reaksiyonu.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. 2,2- dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']- bifenilil)]siklotrifosfazen (2)'in Karakterizasyonu.....	26
4.2. 2,2- bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)] siklotrifosfazen(3)'ün Karakterizasyonu.....	27
4.3. 2 -(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,- bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (4)'ün karakterizasyonu	31

4.4.	2 -(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metilbenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (5)'in	
	Karakterizasyonu	35
4.5.	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (6)'nın	
	Karakterizasyonu	40
4.6.	2 -(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (7)'nin	
	Karakterizasyonu	45
4.7.	2 -(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (8)'in	
	Karakterizasyonu	49
4.8	2 -(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-aminoasetofenonimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (9)'in	
	Karakterizasyonu	54
4.9.	2 -(4-formilfenoksi)--2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksi-5-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(10)'in	
	Karakterizasyonu	59
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
	KAYNAKLAR.....	66

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Murat YILMAZ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman:Doç.Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

Yıl: 2011, Sayfa:69

Hekzaklorosiklotrifosfazen(1) ile 2,2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(2) elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazen hava ve neme karşı hassas olduğu için bu reaksiyon havasız ortamda ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. 2 bileşiği 4-hidroksibenzaldehit ile K_2CO_3 'lu ortamda etkileştirilerek 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(3) bileşiği elde edildi. Elde edilen 3 bileşiği aromatik primer aminlerle ($Ar-NH_2$ veya $Ar-CH_2-NH_2$) etkileştirerek Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazenler(4-10) elde edildi. Schiff bazı taşıyan 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi) (4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(4), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metilbenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(5), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(6), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(7), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(8), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-aminoasetofenonimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(9), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksi-5-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen(10), bileşiklerinin sentezinde, 2-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 4-metilbenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, 4-aminoasetofenon, 2-amino-5-kloro fenol kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapıları IR, (1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR ve elementel analiz ile aydınlatıldı

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

SUMMARY

MSc Thesis

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

Murat YILMAZ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

Year: 2011, Page:69

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene(1) was reacted with biphenyl-2,2'-diol. From this reaction, 2,2-dichloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]cyclotriphosphazene(2) was obtained. Since hexachlorocyclotriphosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture in argon atmosphere. 2,2-Bis(2-formilphenoxy)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]cyclotriphosphazene(3) was synthesized from the reaction of (2) with 4-hydroxybenzaldehyde Schiff base containing 2-(4-formylfenoxy)-2-(4-formylfenoxy) (4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(4), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metilbenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(5), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(6), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(7), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(8), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-aminoasetofenonimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(9), 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksi-5-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(10) were synthesized by the reaction of 2,2-Bis(4-formilphenoxy)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-bifenilil)]cyclotriphosphazene (3) with , 2-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 4-metilbenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, 4-aminoasetofenon, 2-amino-5-klorofenol, respectively. The structures of the compounds were characterized by IR, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy and elemental analysis. .

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

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Trimerin yapısı.....	2
Şekil 2.2. Fosfazen halkasında π bağlanması.....	3
Şekil 2.3. Azot Üzerindeki Elektron Dağılımı	5
Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki Fosfor Azot Arasındaki $P\pi-P\pi$ Bağı.....	5
Şekil 2.5. Fosfordan Azota Elektron Transferi	6
Şekil 2.6. . Fosfordan Azota Transfer Edilen Elektronun p_z Orbitaline Yerleşmesi	6
Şekil 2.7. Azot Üzerindeki Eşleşmemiş Elektronlar	7
Şekil 2.8. Fosfor ve Azottaki s, p Orbitallerinin Örtüşmesi.....	7
Şekil 2.9. Fosfordaki d_{xz} ve Azottaki p_z Orbitallerinin Örtüşmesi	8
Şekil 4.1. (1) Bileşiği'nin IR Spektrumu	24
Şekil 4.2. (1) Bileşiği'nin ^{31}P -NMR Spektrumu	25
Şekil 4.3. (2) Bileşiği'nin IR Spektrumu	26
Şekil 4.4. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu	29
Şekil 4.5. (3) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu	29
Şekil 4.6. (3) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	30
Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	30
Şekil 4.8. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu	33
Şekil 4.9. (4) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	34
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	34
Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	35
Şekil 4.12. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.13. . (5) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	39
Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	40
Şekil 4.16. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 4.17. (6) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	44
Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu	44
Şekil 4.19. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	45
Şekil 4.20. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu	48
Şekil 4.21. (7) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	48

Şekil 4.22. (7) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	49
Şekil 4.23. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	49
Şekil 4.24. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu	52
Şekil 4.25. (8) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	53
Şekil 4.26. (8) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	53
Şekil 4.27. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	54
Şekil 4.28. (9) Bileşiğinin IR Spektrumu	57
Şekil 4.29. (9) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.30. (9) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	58
Şekil 4.31. (9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	59
Şekil 4.32. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu	62
Şekil 4.33. (10) Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	63
Şekil 4.34. (10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	63
Şekil 4.35. (10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	64

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	9
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g).....	11
Tablo.3.1 Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri.....	23
Tablo 4.1. (3) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	28
Tablo 4.2. (4) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	32
Tablo 4.3. (5) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	37
Tablo 4.4. (6) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları.....	42
Tablo 4.5. (7) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	46
Tablo 4.6. (8) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	51
Tablo 4.7. (9) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	56
Tablo 4.8. (10) Bileşiğı'nin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Elementel Analiz Sonuçları	61
Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	66
Tablo 5.2. Bileşiklerin Karakteristik IR Pikleri	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

THF: Tetrahidrofuran

s : Singlet

d : Dublet

m : Multiplet

Ar : Aromatik

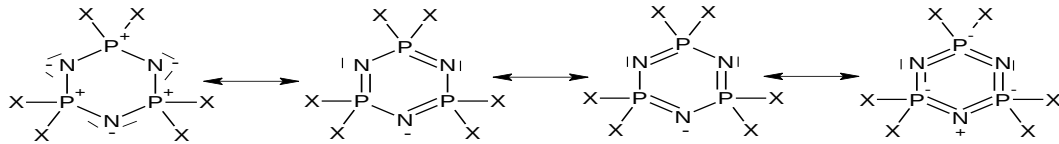
1. GİRİŞ

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

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

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

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



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

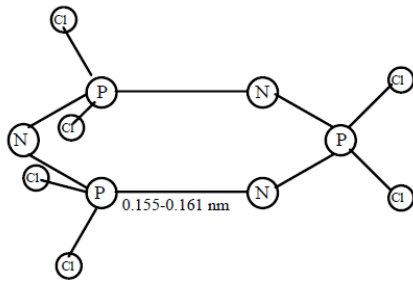
Bu çalışmada Hekzaklorosiklotrifosfazenin, 2,2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2'-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin 2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen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

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle İlgili Çalışmaların Tarihsel Geçmişi

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

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes, ayrıca 1895-1898 yılları arasında $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n= 4,5,6,7$ olan bileşikler izole edip, bu bileşiklerin ısıtıldıklarında polimerleştiğini bulmuştur. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi Meyer ve arkadaşları [7], tarafından yapılmıştır. X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1). Trimerin yapısı, $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright [8] tarafından 1943 yılında elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçları kullanılarak belirlenmiştir.

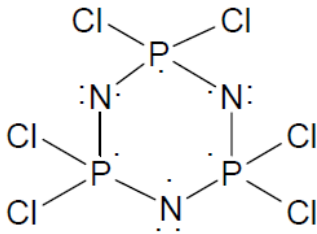


Şekil 2.1. Trimerin Yapısı

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

2.2. Fosfazenlerde Elektronik Yapı Ve Bağlanma Teorileri

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



Şekil 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

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

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

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

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

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

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

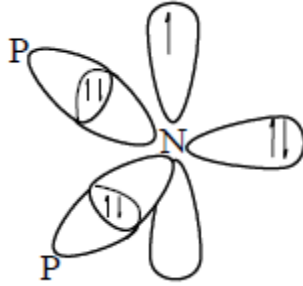
2.2.1 Azotun Bağlanma Özellikleri

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

2.2.2 Fosforun Bağlanma Özellikleri

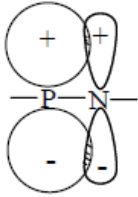
Fosforun dört koordinasyonlu bileşikleri için 3d orbitallerinin bağlanma düzenlemelerine katıldığı önerilmiştir. Fosfor gibi 2. sıra geçiş elementlerinin 3d orbitallerinin enerjisi 3p orbitallerinin enerjisinden çok yüksek olmadığı için fosfor atomunun dört koordinasyonlu ve 5 değerlikli olarak bulunduğu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

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



Şekil 2.3. Azot Üzerindeki Elektron Dağılımı

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

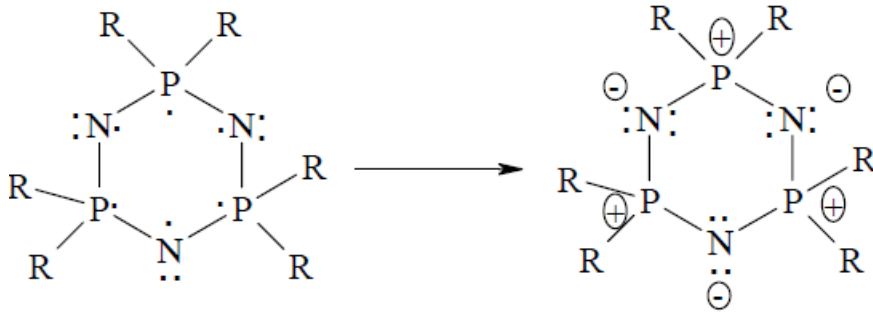


Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki Fosfor Azot Arasındaki $P\pi$ - $P\pi$ Bağı

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

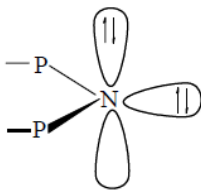
2.2.3 Zwitterionik Fosfazen Modeli

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



Şekil 2.5. Fosfordan Azota Elektron Transferi

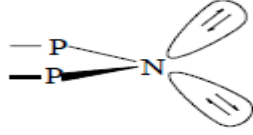
Böyle bir model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının neden kısa olduğunu kesin olarak açıklar ve bu açıklama katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur. Bununla birlikte yüksek polar iskelet yapısı,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



Şekil 2.6. Fosfordan Azota Transfer Edilen Elektronun p_z Orbitaline Yerleşmesi

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

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

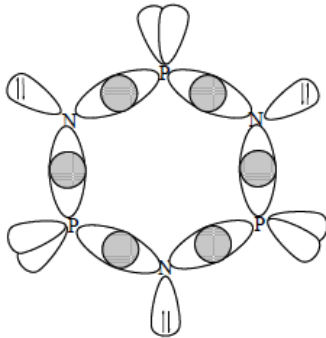


Şekil 2.7. Azot Üzerindeki Eşleşmemiş Elektronlar

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

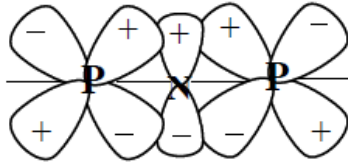
Fosfazenlerdeki bağlanma için $d\pi$ - $p\pi$ modelinin gelişimi ile ilgili teorinin dayandığı temel tahminler şöyle sıralanabilir: (1) Atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerine, σ orbitallerinden ayrı olarak muamele edilir. Böylece, organik aromatik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

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



Şekil 2.8. Fosfor ve Azottaki s, p Orbitallerinin Örtüşmesi

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



d_{xz} p_z d_{xz}

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

2.5 Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.5.1 IR Spektrumu

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

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

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

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

2.5.2 Nükleer Manyetik Rezonans

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

2.5.2.1 ^{31}P NMR Kaymaları

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

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

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

2.5.2.2 Proton Kimyasal Kaymaları

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

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

2.5.3 Kütle Spektrometresi

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

2.6 Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

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

2.6.1 Sıvı Kristal

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

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

2.6.2 Gaz Geçirgenliği

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

2.6.3 Gaz Sensör

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

2.6.4 Tıbbi Uygulama Alanları

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

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

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

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

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

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

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

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

2.6.5 Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları

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

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

2.6.6 Katalizör Destek

Fosfazen türevlerinin önemli özelliklerinden biri de faz transfer katalizörü olarak kullanılabilmesidir. Çeşitli organik ve inorganik reaksiyonlarda Pt veya Pd gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler reaksiyonlarda oluşan yan ürünler ile zehirlenmekte ve etkinliği azalmaktadır. Ayrıca, inorganik veya organik sentezlerde kullanılan çözücüler içerisinde bu metallerin etkin şekilde katalizör özelliği gösterebilmesi için, tanecik büyüklüğü oldukça önemlidir.

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

3 MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (phosphonitricchloride trimer), 4-hidroksibenzaldehit, 2,2'-bifenol, 4-metoksibenzilamin, 4-metilbenzilamin, 4-klorobenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-hidroksianilin, 4-nitrilanilin, 2-hidroksianilin, 2-fenilanilin, aminoasetofenon, 2-amino-4-kloro fenol, 2-aminobenzimidazol, 2-aminobenzotiyazol, R-(+)-1-(2-Naftil)etilamin Aldrich firmasından, potasyum karbonat THF, n-hekzan, kloroform mutlak etil alkol Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzeme, Araç ve Gereçler

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

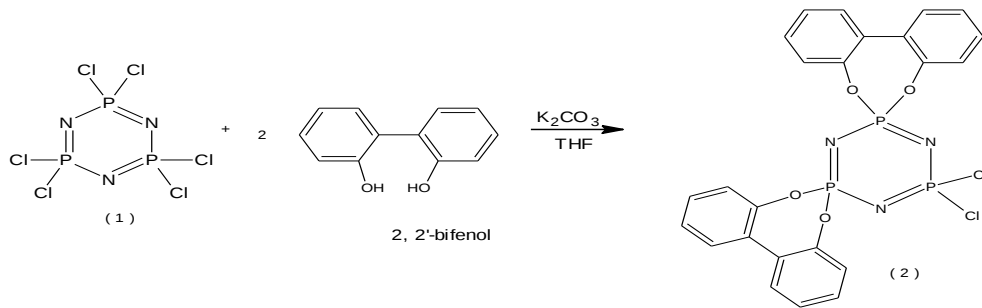
3.3. Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda IR ölçümleri için ATİ Unicam Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR ölçümleri için Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak DMSO-d ve CDCl_3 -d kullanıldı. Elementel analiz ve NMR çalışmaları Fırat Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

3.4. Deneysel Kısım

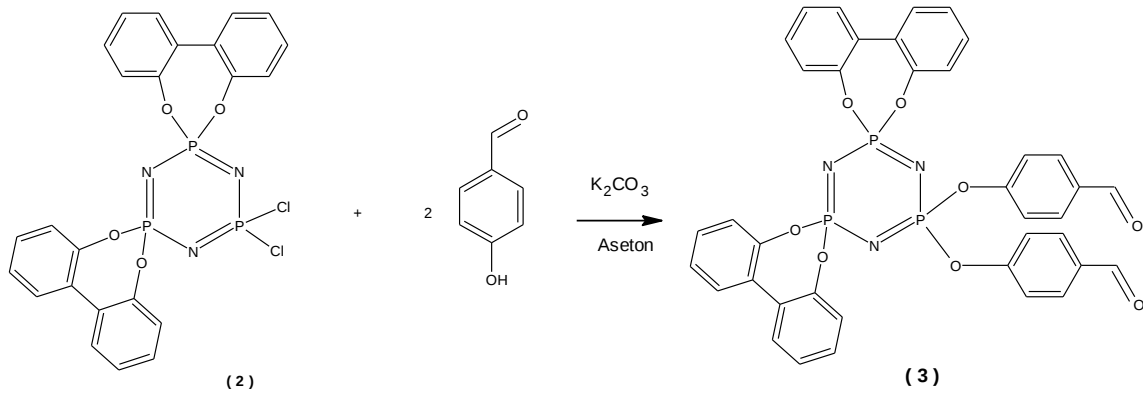
3.4.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (2) Sentezi

Üç ağızlı bir balona 10.00 g (28.76 mmol) heksaklorosiklotrifosfazen (1), 10.71 g (57.52 mmol) 2,2'-bifenol, 12.0 g K_2CO_3 ve 250 mL THF literatürde belirtildiği şekilde[29] reaksiyona sokuldu. Reaksiyon, oda sıcaklığında havasız ortamda Argon gazından geçirilip 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon sonunda THF'nin belirli bir kısmı dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kloroform/n-hekzanda çöktürüldü. Verim: % 82 (13.5 g) Bileşiğin molekül ağırlığı 574.22 g/mol'dür.



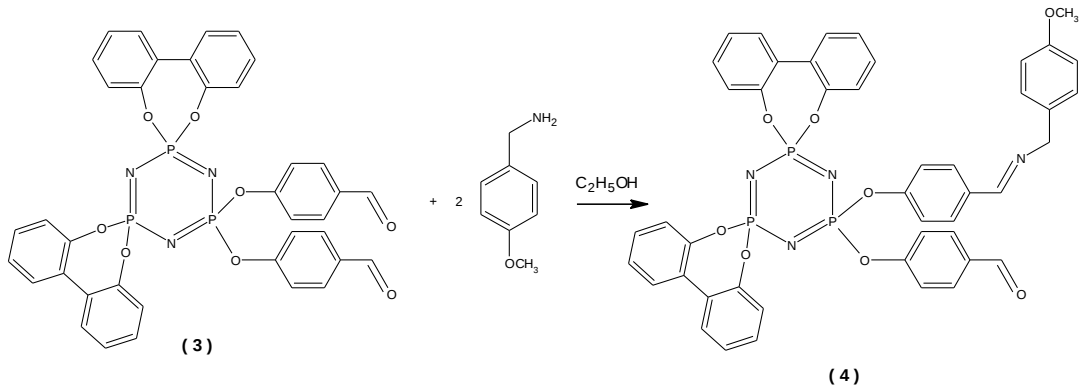
3.4.2. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen'in (3) Sentezi

Tek ağızlı bir balona 3.50 g (6.10 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (2), 1.49 g (6.10 mmol) 4-hidroksi benzaldehit, 1.5 g K_2CO_3 ve 250 mL THF literatürde belirtildiği şekilde [40] reaksiyona sokuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında havasız ortamda Argon gazından geçirilip 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Çözelti süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kloroformda çözülüp, n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz katı madde elde edildi. Verim: % 68 (3.1 g). Bileşiğin molekül ağırlığı 745.55 g/mol'dür.



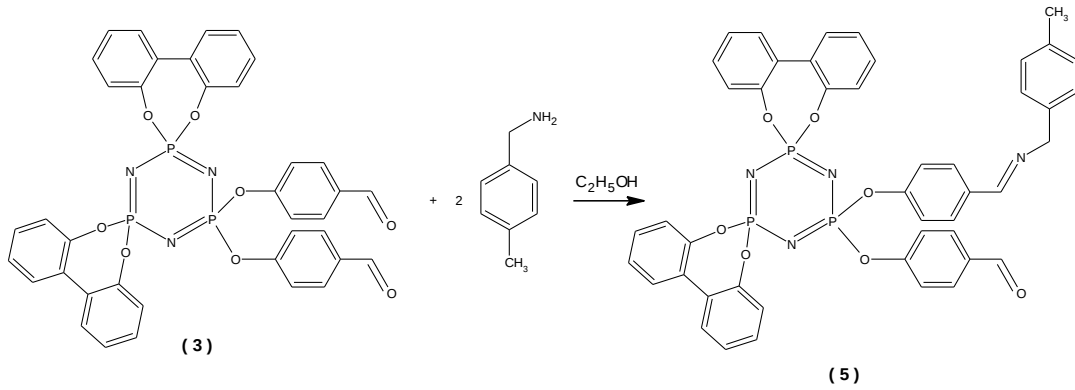
3.4.3. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-metoksibenzil amin" ile Reaksiyonu

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



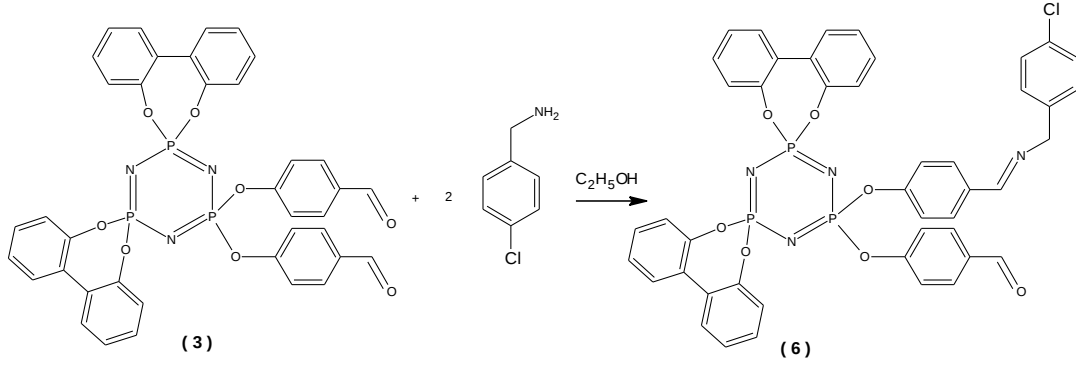
3.4.4. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-metilbenzil amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 4-metilbenzil amin (0.07 g, 0.26 mmol) ile 50 mL mutlak etil alkol konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda mutlak etil alkol çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde (5) elde edildi. Verim: % 81 (0.20 g)



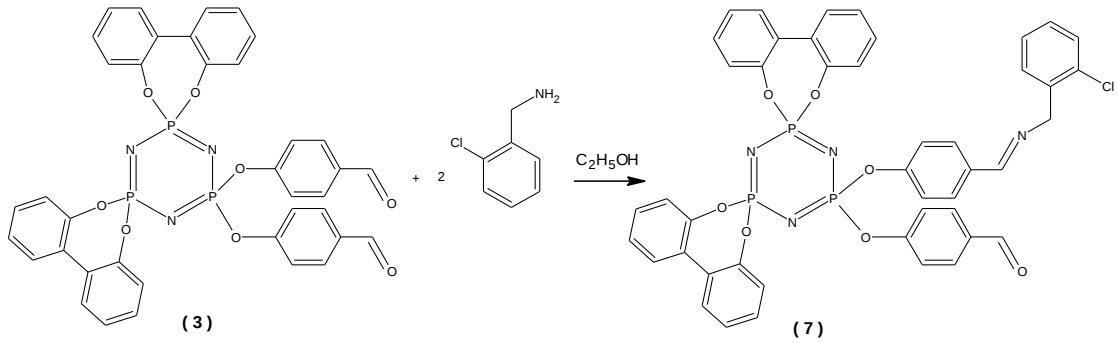
3.4.5. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "4-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu

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



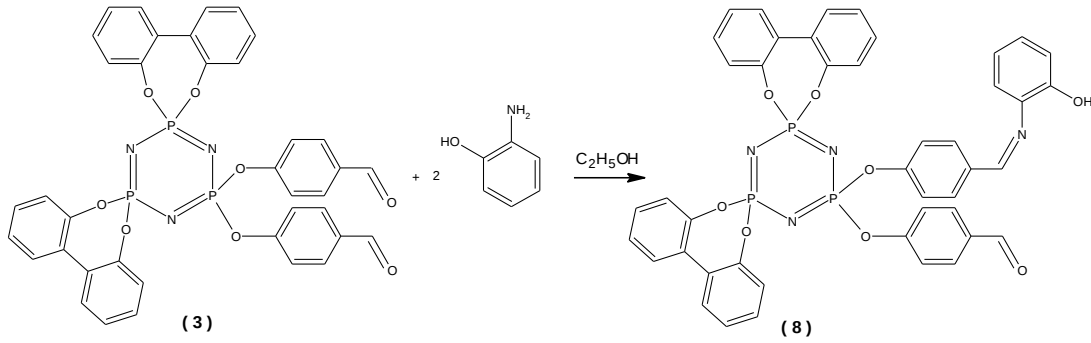
3.4.6. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "2-klorobenzil amin" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-klorobenzil amin (0.08 g, 0.27 mmol) ile 50 mL mutlak etil alkol konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda mutlak etil alkol çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra krem rengi katı madde (7) elde edildi. Verim: % 33 (0.08g).



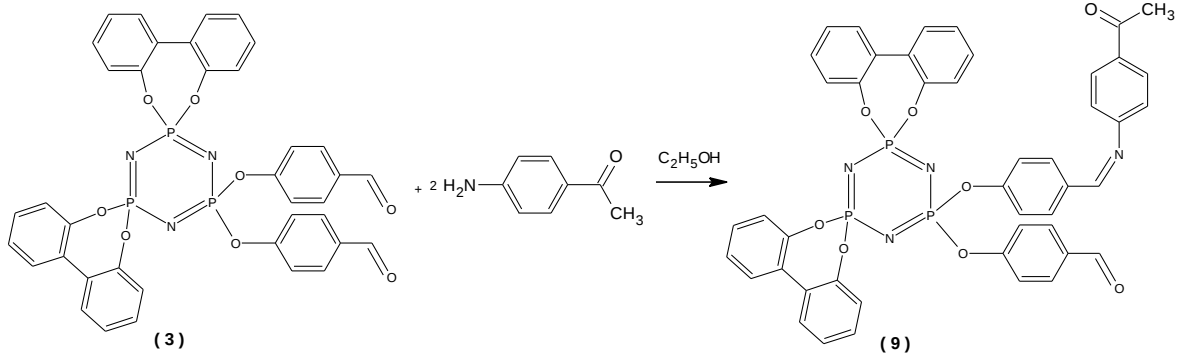
3.4.7. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "2-hidroksi anilin" ile Reaksiyonu

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



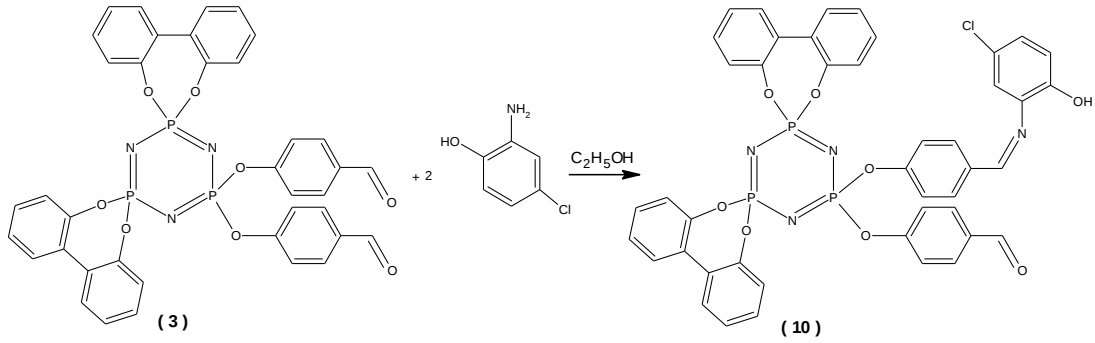
3.4.8. 2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen'in (3) "aminoasetofenon" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile aminoasetofenon (0.09 g, 0.27 mmol) ile 50 mL mutlak etil alkol konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda mutlak etil alkol çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz renkli katı madde (9) elde edildi. Verim: % 38 (0.10 g).



3.4.9. 2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen'in (4) "2-amino-5-klorofenol" ile Reaksiyonu

2,2-bis(2-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (3) (0.20 g, 0.27 mmol) ile 2-amino-4-klorofenol (0.08 g, 0.27 mmol) ile 50 mL mutlak etil alkol konuldu. 2 damla asetik asit ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda mutlak etil alkol çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde az miktarda kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek eterle yıkandı. Açık havada kurutulduktan sonra turuncu renkli katı madde (10) elde edildi. Verim: % 52 (0.13 g).

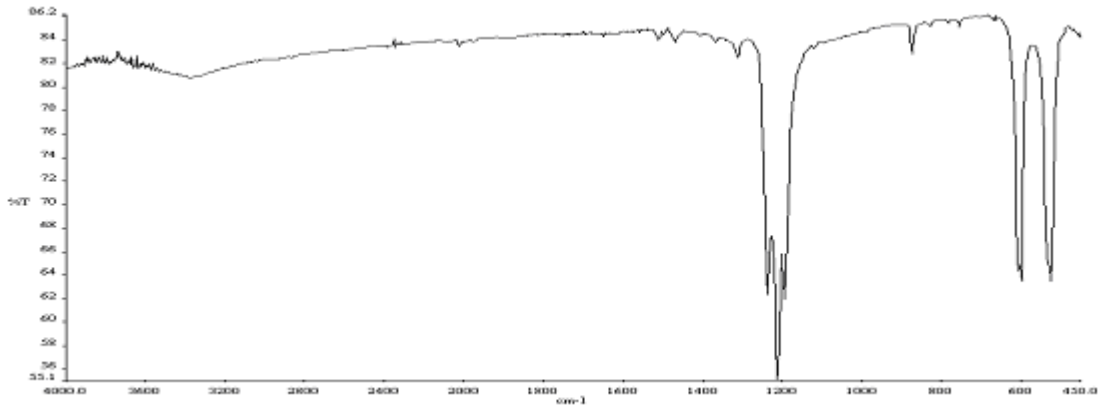
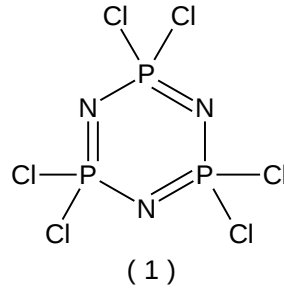


Tablo.3.1. Bileşiklerin IUPAC Sistemine Göre İsimleri

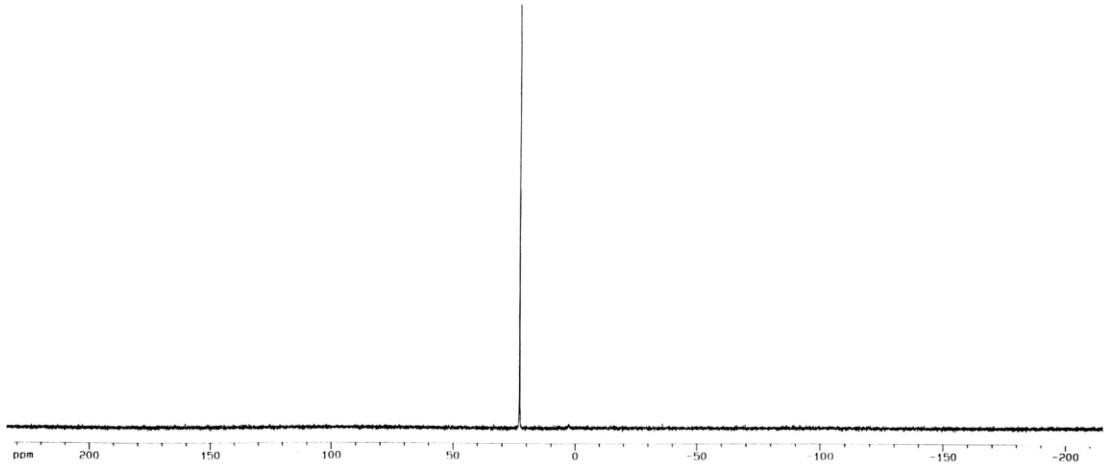
Bil. No	Bileşiğin IUPAC Sistemine Göre İsmi
1	2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen
2	2,2-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]
3	2,2-bis(4-formilfenoksi)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
4	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi) (4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
5	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metilbenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
6	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
8	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksifenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
9	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-aminoasetofenonimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen
10	2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksi-5-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

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



Şekil 4.1. 1 Bileşiği'nin IR Spektrumu



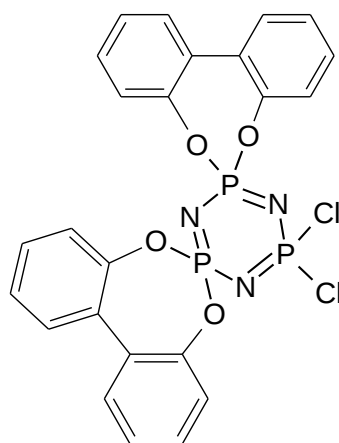
Şekil-4.2. 1 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu

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

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

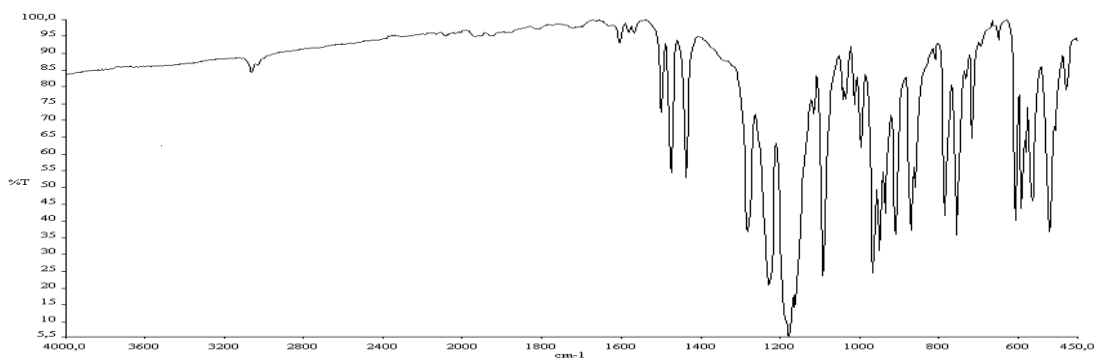
4.1. 2,2-dikloro-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (2)'in Karakterizasyonu

İlgili literatüre göre sentezlenen (2) bileşiğinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3 verilmiştir.



(2)

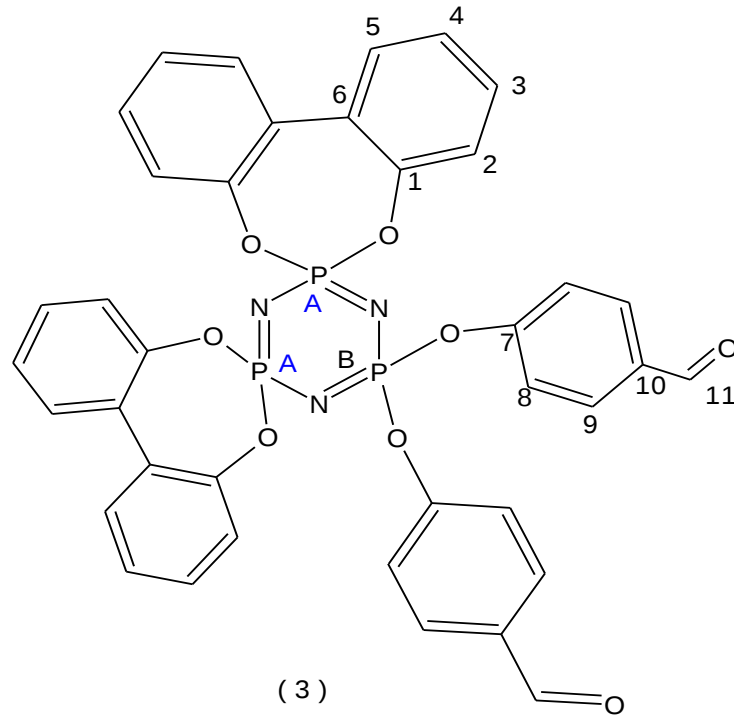
(2) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3062 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1438 , 1475 , 1500 , 1568 ve 1604 cm^{-1} 'de, Fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1179 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimine ait pik 1092 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 860 ve 872 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



Şekil 4.3. 2 Bileşiğinin IR Spektrumu

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

3 Bileşiminin IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.4-4.7'de, spektrumların önemli verileri Tablo 4-1'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır. Veriler literatürden alınmıştır. Karşılaştırma amacıyla burada verilmiştir



Tablo 4–1. 3 Bileşiğinin IR, ^{31}P , ^1H ve ^{13}C -NMR Analiz Sonuçları

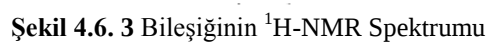
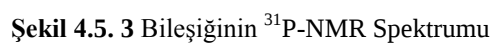
IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3060, 3032: C-H(Ar)	10.44 (s): H^{13}	190.74: C^{11}	$\text{P}_\text{A}(\text{d})$: 24.96
2824,2785:C-H(Alifatik)	8.06(d): H^{11}	155.12: C^7	$\text{P}_\text{B}(\text{t})$: 8.77
1702: C=O	7.05 (t): H^{10}	147.68: C^1	
1597,1501: C=C	7.33-7.73 (m):	133.46: C^9	
1171,1230 : P=N	$\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8, \text{H}^9$	131.41: C^5	
936,975: P-O-C	2.20: CDCl_3	129.66: C^{10}	
887, 847: C-H		128.43: C^3	
		126.17: C^6	
		121.59: C^4	
		121.54: C^2	
		121.46: C^8	

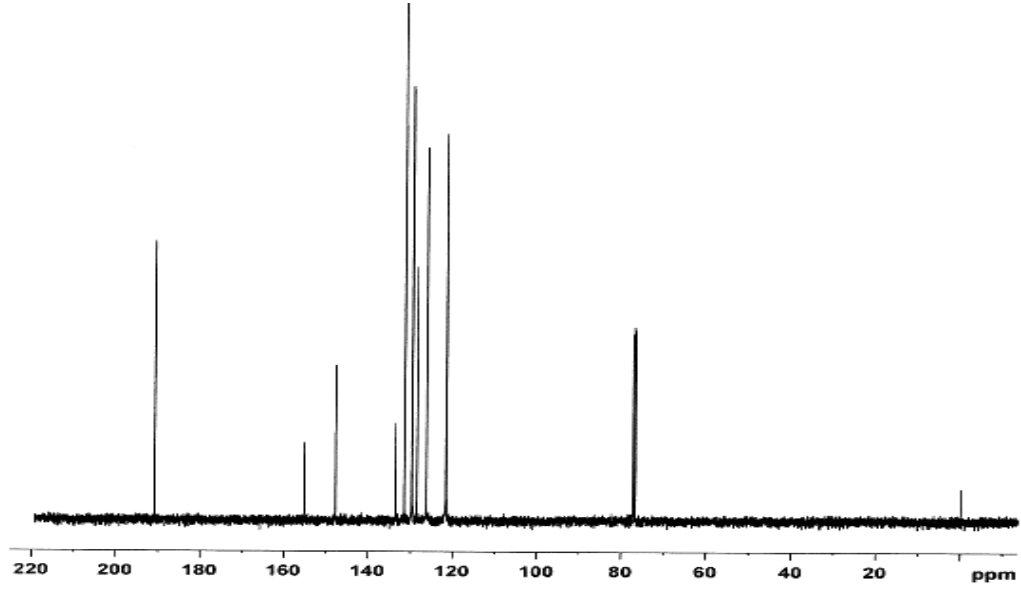
(3) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3060 cm^{-1} 'de, 2824 ve 2785 cm^{-1} 'deki pikler C-H alifatik gerilme titreşimlerine, karbonil bağına (C=O) ait pik 1702 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597 cm^{-1} ve 1501 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm^{-1} ve 975 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 847 cm^{-1} ve 887 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^{31}P NMR spektrumunda 24.96 ppm 'deki dublet pik P_A 'ya, 8.77 'deki triplet pik P_B 'ye aittir.

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

^{13}C -NMR spektrumunda 190.74 ppm 'deki pik karbonil karbonuna(C^{11}), 155.12 ppm 'deki pik C^7 'ye, 147.68 ppm 'deki pik C^1 'e, 133.46 ppm 'deki pik: C^9 'a, 131.41 ppm 'deki pik C^5 'e, 129.66 ppm 'deki pik C^{10} 'a, 128.43 ppm 'deki pik C^3 'e, 126.17 ppm 'deki pik C^6 'ya, 121.59 ppm 'deki pik C^4 'e, 121.54 ppm 'deki pik C^2 'ye, 121.46 ppm 'deki pik C^8 'e aittir.

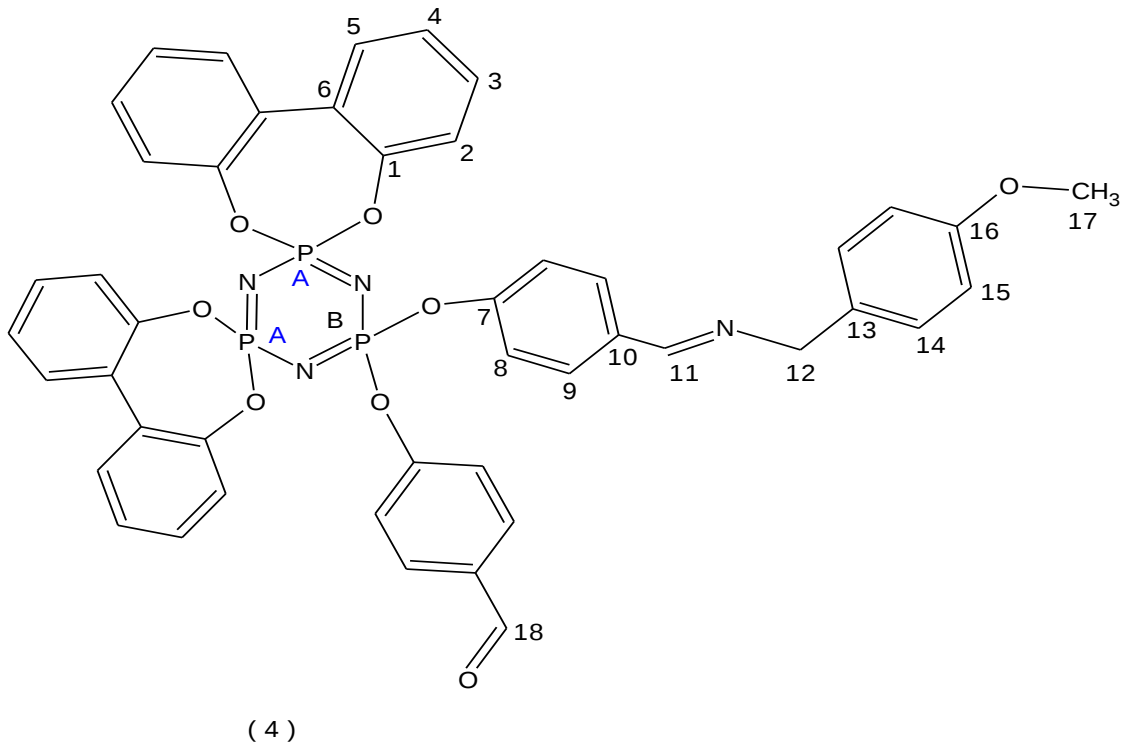




Şekil 4.7. 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.3. 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metoksibenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'′-dioksi-1',1'′-bifenilil)siklotrifosfazen (4)'in karakterizasyonu

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



Tablo 4.2. (4) Bileşiğinin IR, ³¹P, ¹H ve ¹³C-NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3032,3060: C-H(Ar) 2834,2934: C-H(Alifatik) 1703: C=O 1644: C=N 1600,1502: C=C 1174: P=N 936: P-O-C 835, 886: C-H	10.01(s): H ¹⁸ 8.36 (s): H ¹¹ 7.95-6.88(m): H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁴ , H ¹⁵ 4. 67 (s): H ¹² 3.76 (s): H ¹⁷	55.12: C ¹⁷ 64.28: C ¹² 114.17: C ¹⁵ 121.50: C ² 126.12: C ⁴ 128.45: C ⁶ 129.08: C ¹⁴ 129.53: C ⁵ 129.63: C ³ 131.28: C ¹³ 131.30: C ⁸ 133.49: C ⁹ 147.71: C ¹ 152.48: C ¹⁰ 155.12: C ⁷ 158.57: C ¹¹ 160.21: C ¹⁶ 190.80: C ¹⁸	P _A : 25.41 P _B : 9.18

(4) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3032ve3060 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 2834ve2934 cm⁻¹'de, C=O gerilme titreşimi 1703 cm⁻¹'de, C=N piki 1644 cm⁻¹'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1600 ve 1502 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 835 cm⁻¹ ve 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 8.36 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹¹), 6.88-7.95 ppm aralığındaki pikler : H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁴, H¹⁵ aromatik halka protonlarına aittir. 4.67 ppm'deki singlet H¹² protonuna ve 3.76 ppm'deki singlet H¹⁷ protonuna aittir.

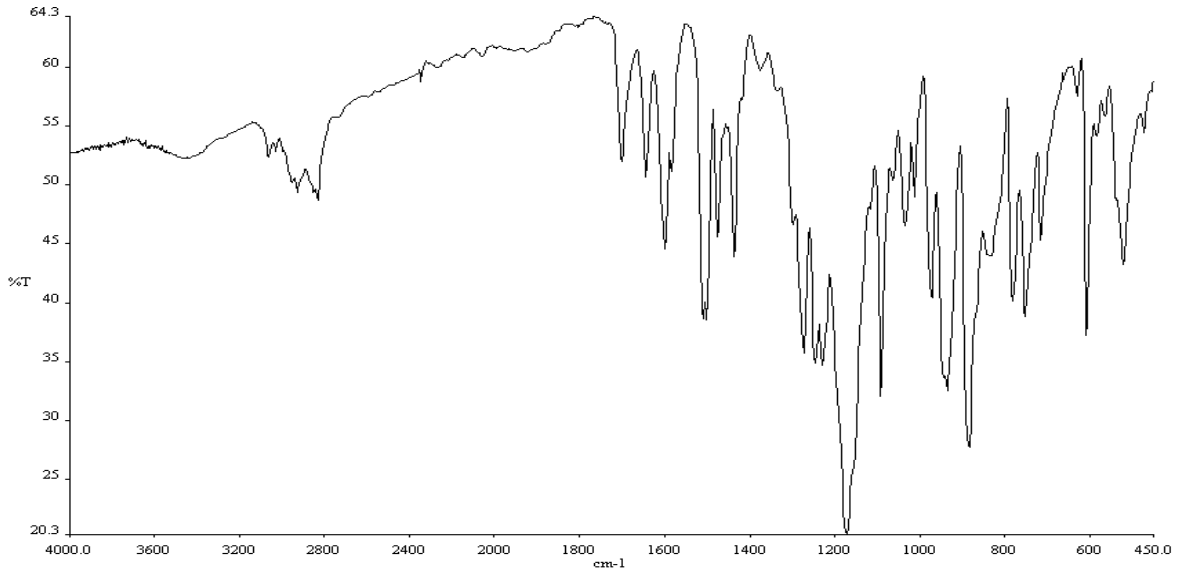
Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.01 ppm de gözlenirken,8.43 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

¹³C-NMR spektrumunda 55.12 ppm'deki pik C¹⁷'ye, 114.17 ppm'deki pik C¹⁵'e, 121.50 ppm'deki pik C²'ye, 126.12 ppm'deki pik C⁴'e, 128.45 ppm'deki pik C⁶'ya, 129.08 ppm'deki pik C¹⁴'e, 129.53 ppm'deki pik C⁵'e, 129.63 ppm'deki pik C³'e, 131.28 ppm'deki pik C¹³'e, 131.30 ppm'deki pik C⁸'e, 133.31 ppm'deki pik C²⁰'ye, 133.49 ppm'deki pik C⁹'a, 147.71 ppm'deki pik C¹'e, 147.82 ppm'deki pik C¹⁸'e, 152.48

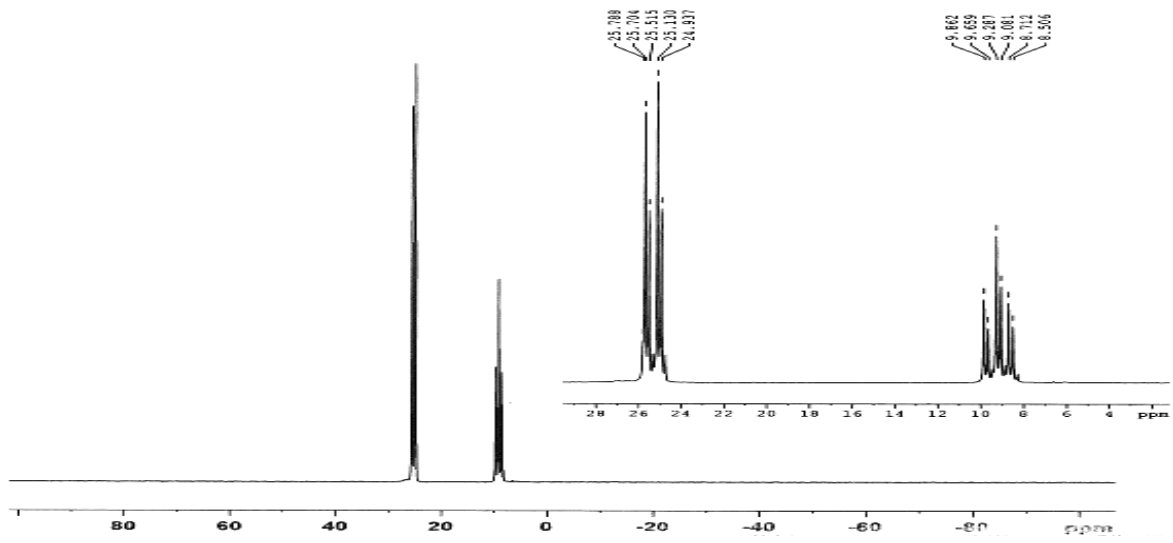
ppm'deki pik C^{10} 'a, 155.12 ppm'deki pik C^7 'ye, 158.57 ppm'deki pik C^{11} 'e, 160.21 ppm'deki pik C^{16} 'ya, 164.28 ppm'deki pik C^{12} 'ye, 190.80 ppm'deki pik C^{22} 'ye aittir.

Bileşğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan $-C=N$ imin karbonunun 160.21 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

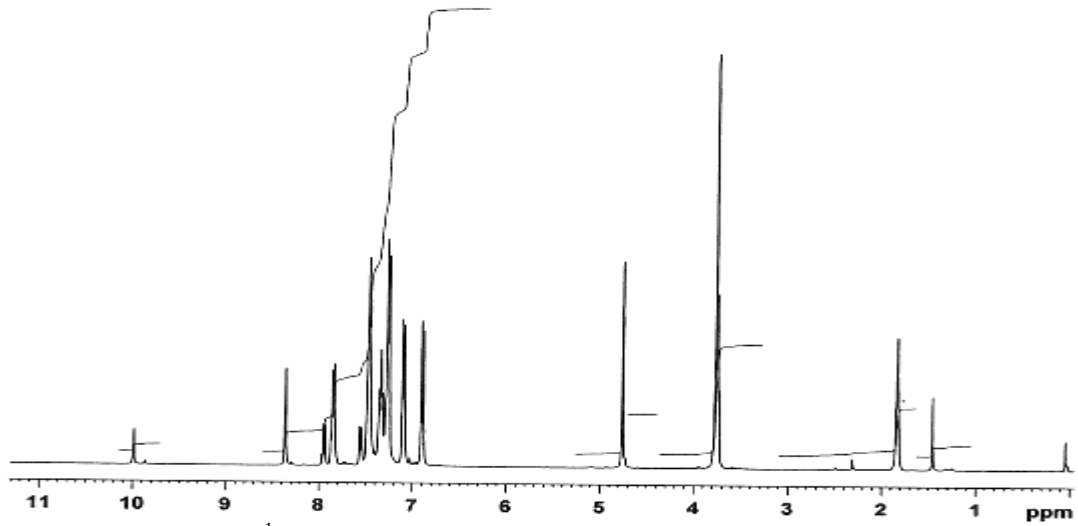
^{31}P NMR spektrumunda 25.41 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 9.18'deki triplet pik P_B 'ye aittir.



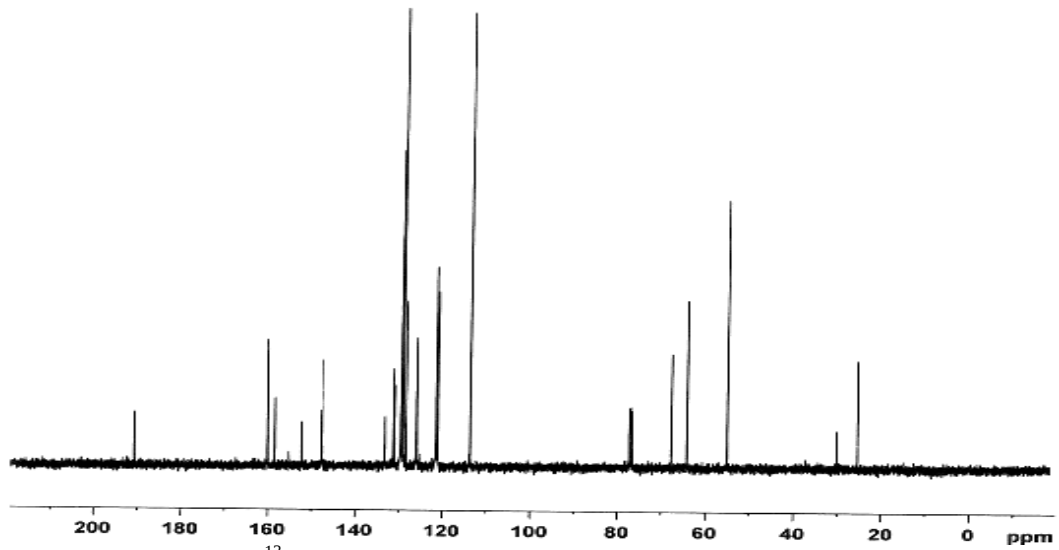
Şekil 4.8. 4 Bileşğinin IR Spektrumu



Şekil 4.9. 4 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



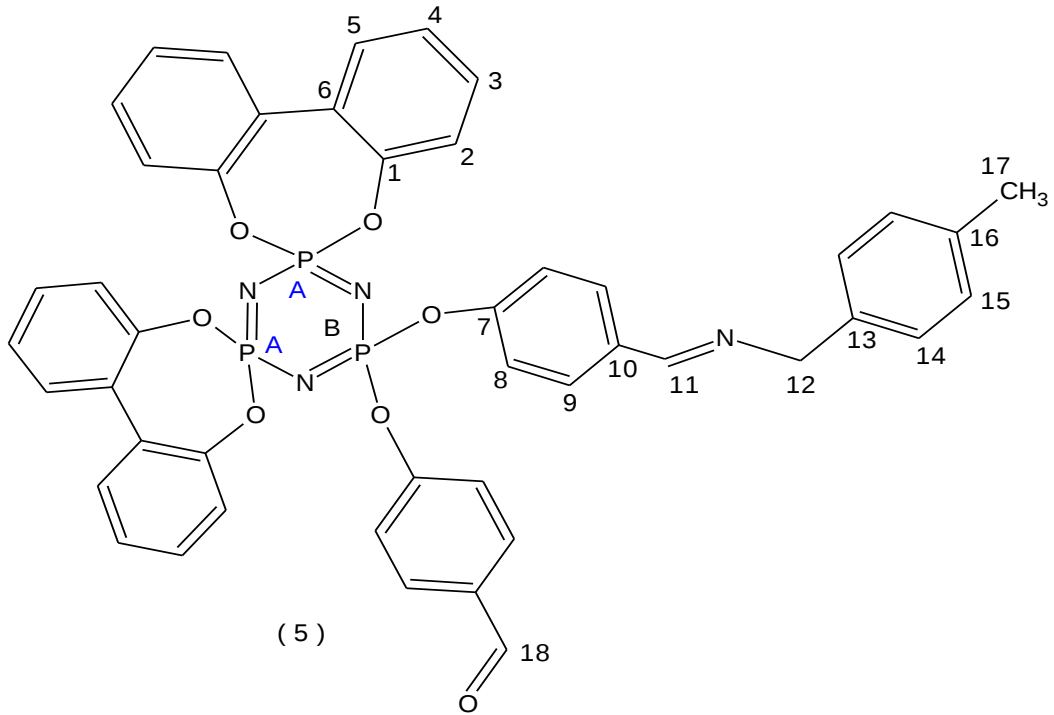
Şekil 4.10. 4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.11. 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

**4.4. 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-metilbenzilimin)-4,4,6,6,-
bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-bifenilil)siklotrifosfazen (5)'in Karakterizasyonu**

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



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

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3065, 3027: C-H (Ar)			
2849: C-H (Alifatik)	10.02(s): H ¹⁸	21.03: C ¹⁷	P _A : 25.22
1703: C=O	8.39 (s): H ¹¹	64.64: C ¹²	P _B : 9.24
1646 : C=N	7.99-7.04(m): H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁴ , H ¹⁵	121.21: C ⁸	
1571, 1600 :C=C		121.52: C ²	
1174,1229: P=N	4.81 (s): H ¹²	121.67: C ⁴	
936: P-O-C	2.35 (s): H ¹⁷	126.02: C ⁶	
840, 886: C-H		127.87: C ¹⁵	
		128.48: C ³	
		129.54: C ¹⁴	
		130.10: C ¹⁸	
		130.27: C ¹⁰	
		131.40: C ⁵	
		133.37: C ⁹	
		135.97: C ¹⁶	
		136.49: C ¹³	
		147.85: C ¹	
		152.44: C ⁷	
		160.40: C ¹¹	
		190.80: C ¹⁸	

(5) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 ve 3027 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2849 cm⁻¹'de, 1703 cm⁻¹'de C=O piki, C=N piki 1646 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1571 cm⁻¹ ve 1600 cm⁻¹ de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹ ve 1229 cm⁻¹ , P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹ 'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 ve 840 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

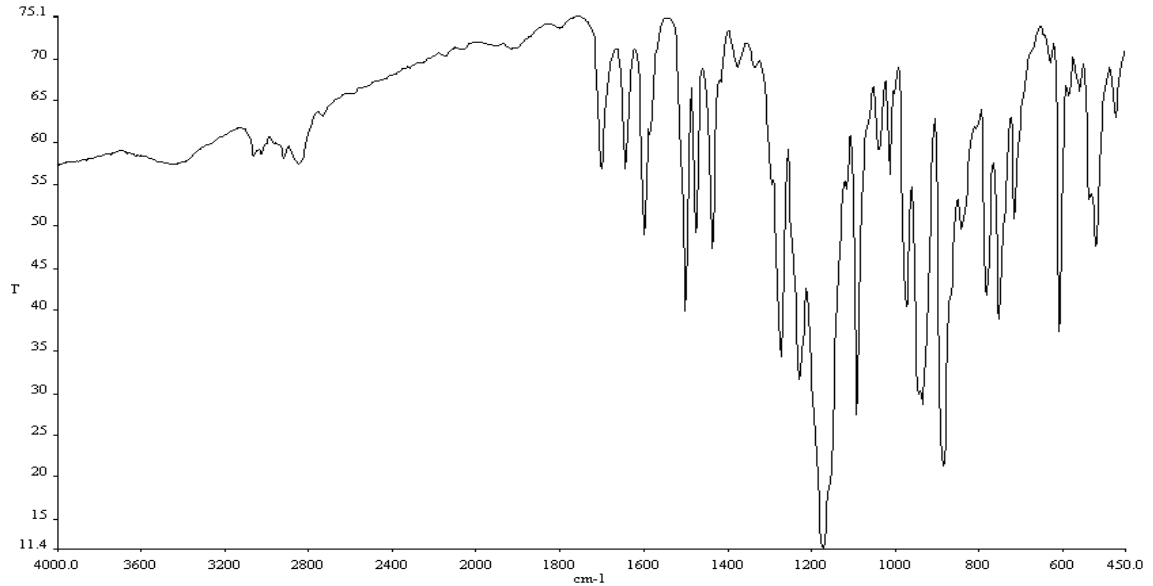
¹H-NMR spektrumunda 10.02 ppm'deki singlet H¹⁸ protonuna, 8.39 ppm'deki singlet H¹¹ protonuna, 4.81 ppm'deki singlet H¹² protonuna, 7.99–7.04 ppm aralığındaki pikler ise H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁴, H¹⁵ protonlarına ve 2.35 ppm'deki singlet H¹⁷ protonuna aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.02 ppm de gözlenirken, 8.39 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

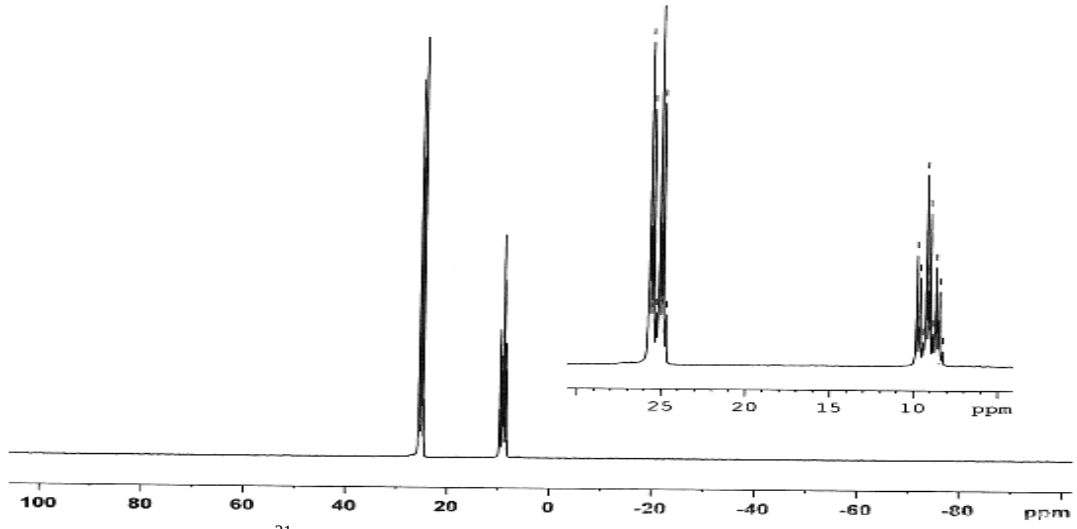
^{13}C -NMR spektrumunda 21.03 ppm'deki pik C^{17} 'e, 64.64 ppm'deki pik C^{12} 'e, 121.21 ppm'deki pik C^8 'e, 121.52 ppm'deki pik C^2 'e, 121.67 ppm'deki pik C^4 'e, 126.02 ppm'deki pik C^6 , 127.87 ppm'deki pik C^{15} 'e, 128.48 ppm'deki pik C^3 'e, 129.54 ppm'deki pik C^{14} 'e, 130.10 ppm'deki pik C^{18} , 130.27 ppm'deki pik C^{10} 'a, 131.40 ppm'deki pik C^5 'e 133.37 ppm'deki pik C^9 'a, 135.97 ppm'deki pik C^{16} , 136.49 ppm'deki pik C^{13} , 147.85 ppm'deki pik C^1 'e, 152.44 ppm'deki pik C^7 'e, 160.40 ppm'deki pik C^{11} 'e, 190.80 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C^{18}) aittir.

Bileşğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan $-\text{C}=\text{N}$ imin karbonunun 160.40 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

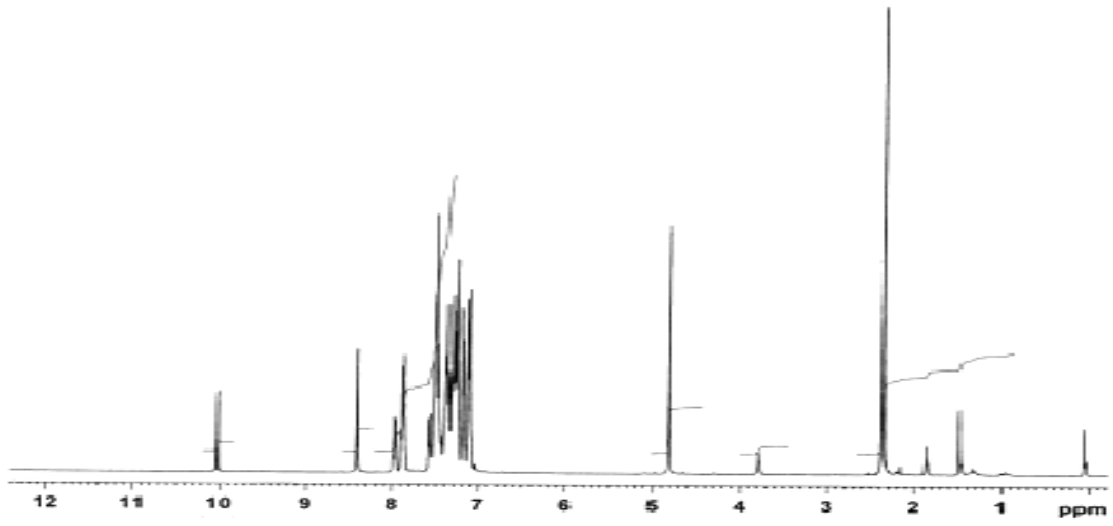
^{31}P NMR spektrumunda 25.22 ppm'deki dublet pik P_A 'ya, 9.24'deki triplet pik P_B 'ye aittir.



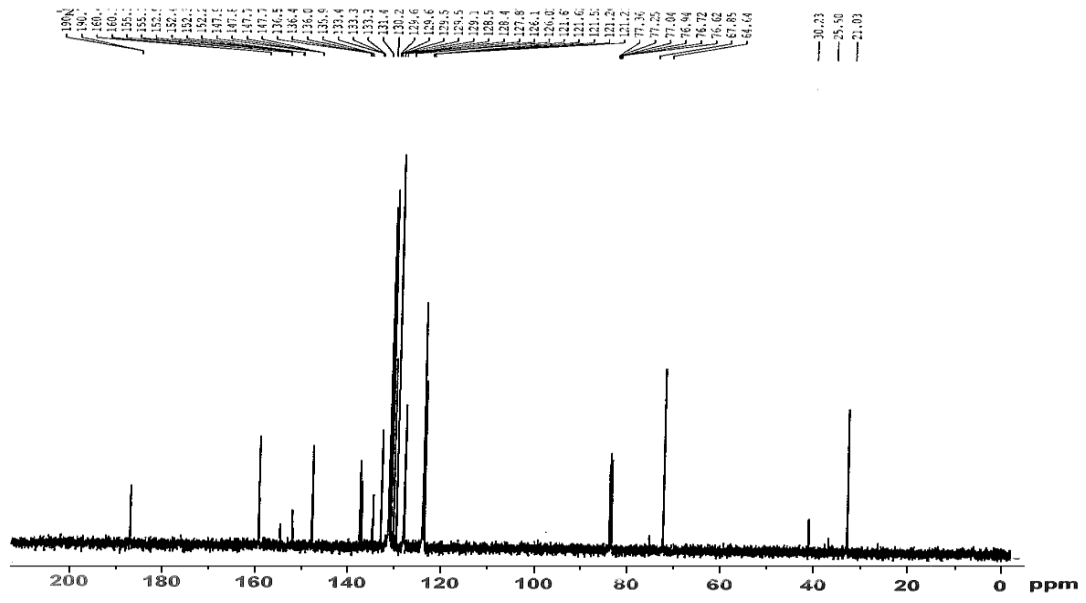
Şekil 4.12. 5 Bileşğinin IR Spektrumu



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



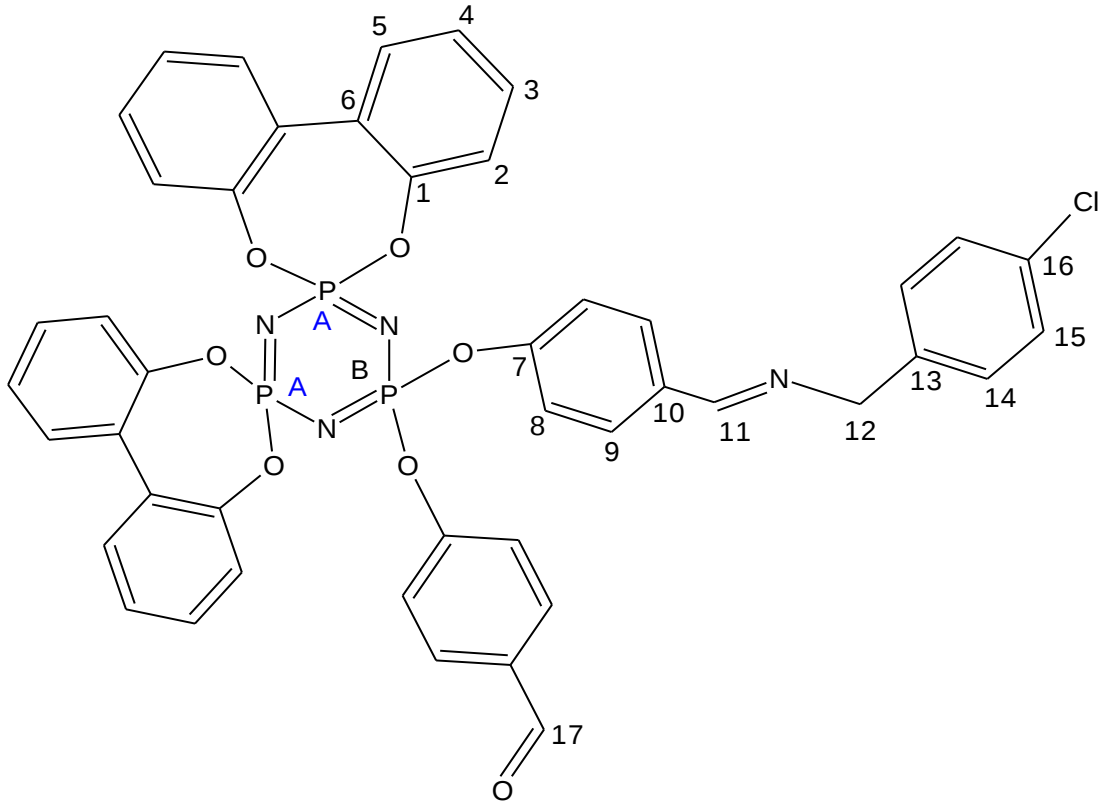
Şekil 4.14. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

**4.5. 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-
bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (6)'in Karakterizasyonu**

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



(6)

Tablo 4-4. 6 Bileşiği'nin IR, ^{31}P , ^1H ve ^{13}C -NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm^{-1})	NMR Sonuçları (ppm)		
	^1H -NMR	^{13}C -NMR	^{31}P -NMR
3065, 3027: C-H(Ar) 2849:C-H(Alifatik) 1703:C=O 1646: C=N 1600, 1571 : C=C 1174,1229: P=N 936, 974: P-O-C 839, 886: C-H	10.22 (s): H^{17} 8.41 (s): H^{11} 7.98-7.10: $\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8, \text{H}^9, \text{H}^{14}, \text{H}^{15}$ 4.91(s): H^{12}	61.83: C^{12} 121.22: C^8 121.34: C^2 121.61: C^4 126.83: C^6 128.21: C^3 128.52: C^{15} 129.52: C^{14} 129.64: C^{10} 131.41: C^5 133.18: C^{16} 133.34: C^9 136.82: C^{13} 147.83: C^1 152.56: C^7 161.61: C^{11} 190.81: C^{17}	P_A : 25.19 P_B : 9.10

(6) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 ve 3027 cm^{-1} 'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2849 cm^{-1} 'de, 1703 cm^{-1} 'deki pik C=O'a, C=N piki 1646 cm^{-1} 'de, C=C titreşimine ait pikler 1571 ve 1600 cm^{-1} 'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1174 cm^{-1} ve 1229 cm^{-1} , 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 ve 839 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

^1H -NMR spektrumunda 10.22 ppm'deki singlet H^{17} 'e, 8.41 ppm'deki singlet H^{11} protonuna, 7.98–7.10 ppm aralığındaki pikler $\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^8, \text{H}^9, \text{H}^{14}$ ve H^{15} protonlarına, 4.91 ppm'deki singlet pik ise H^{12} protonuna aittir.

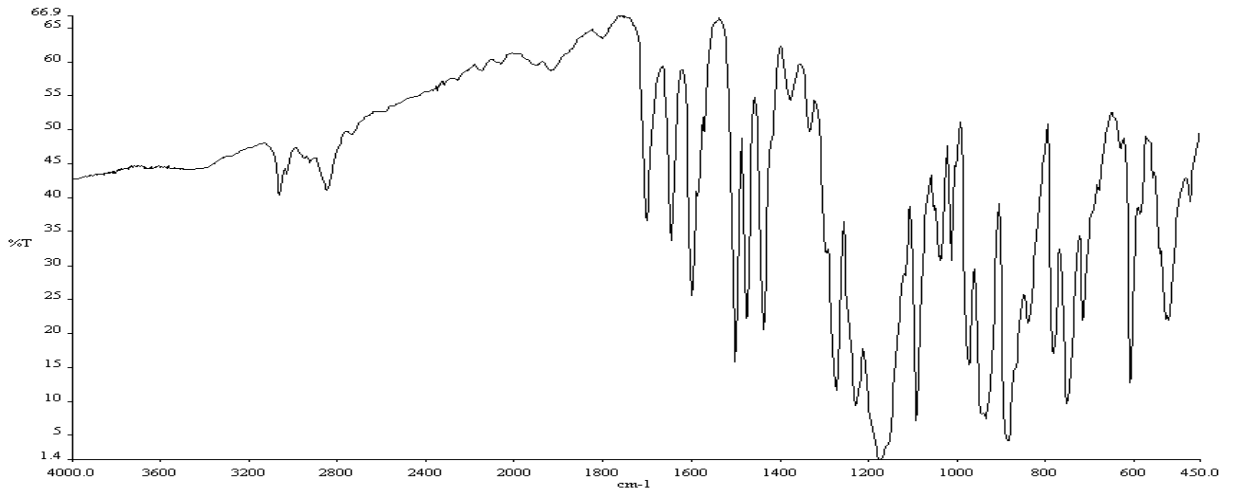
Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.22 ppm de gözlenirken, 8.41 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

^{13}C -NMR spektrumunda 61.83 ppm'deki pik C^{12} , 121.22 ppm'deki pik C^8 'e, 121.34 ppm'deki pik C^2 , 121.61 ppm'deki pik C^4 'e, 126.83 ppm'deki pik C^6 'a, 128.21 ppm'deki pik C^3 'e, 128.52 ppm'deki pik C^{15} , 129.52 ppm'deki pik C^{14} 'e, 129.64 ppm'deki pik C^{10} 'a, 131.41 ppm'deki pik C^5 'e, 133.18 ppm'deki pik C^{16} 'a, 133.34 ppm'deki pik C^9 'a, 136.82 ppm'deki pik C^{13} 'e, 147.83 ppm'deki pik C^1 'e, 152.56

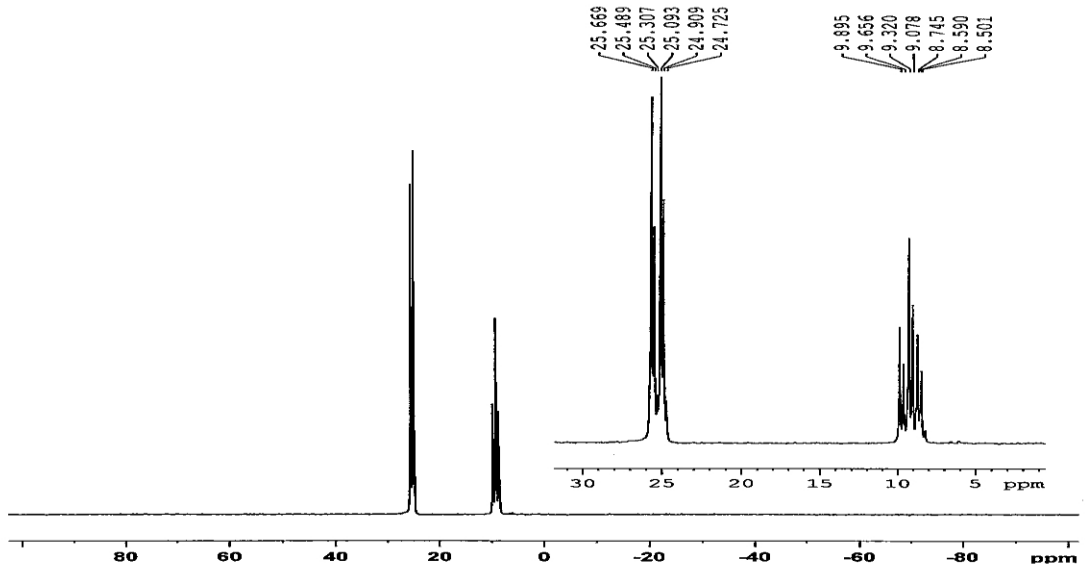
ppm'deki pik C^7 'e, 161.61 ppm'deki pik imin karbonuna (C^{11})'e ve 190.81 ppm'deki pik ise karbonil karbonuna (C^{17})'e aittir.

Bileşğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan $-C=N$ imin karbonunun 161.61 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

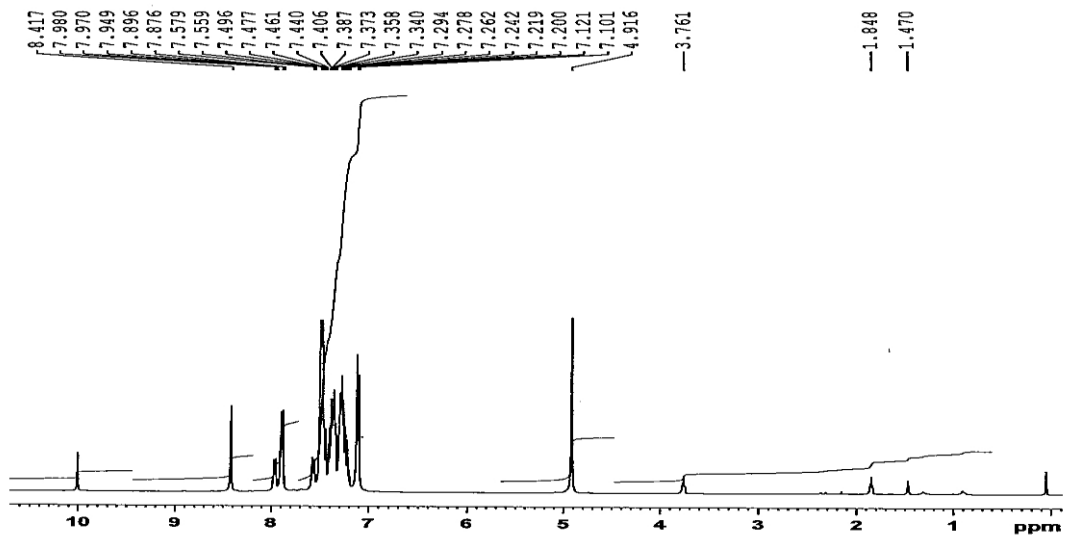
^{31}P NMR spektrumunda 25.19 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 9.10 ppm'deki triplet pik P_B 'ye aittir.



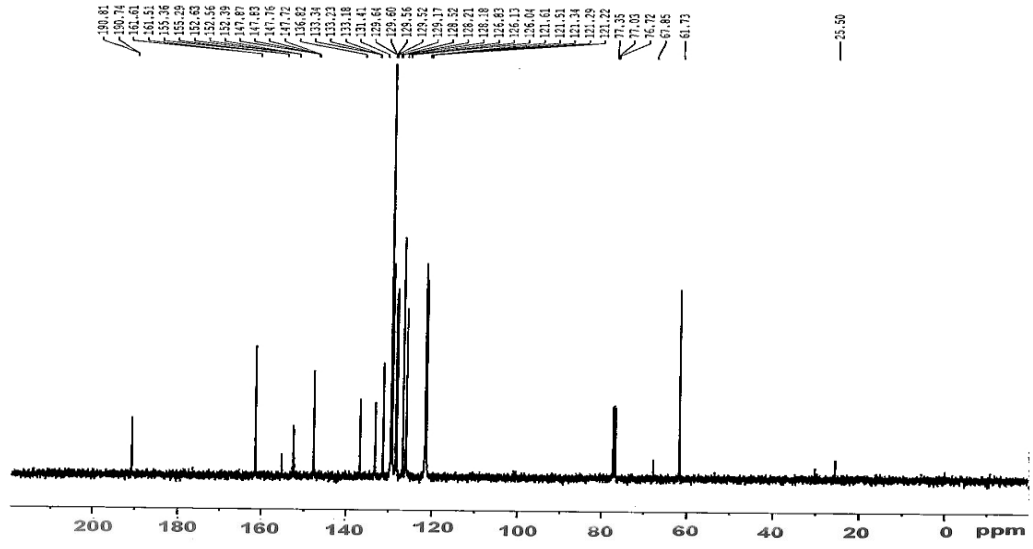
Şekil 4.16. 6 Bileşğinin IR Spektrumu



Şekil 4.17. 6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



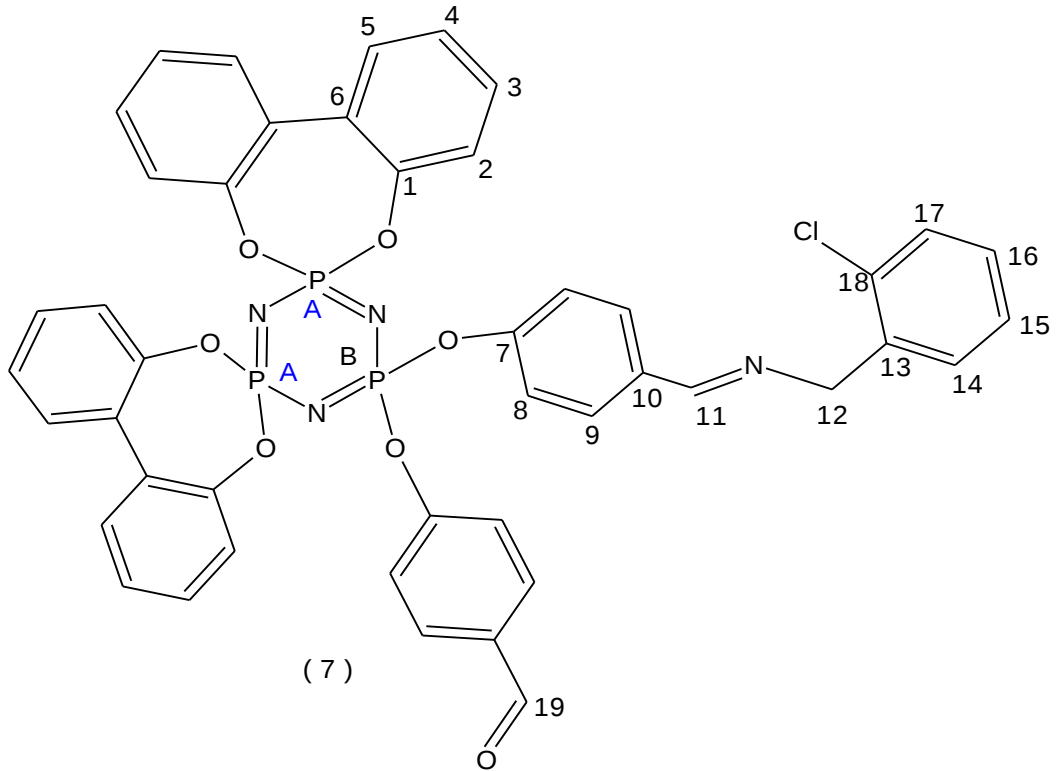
Şekil 4.18. 6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.6. 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(2-klorobenzilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (7)'in Karakterizasyonu

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



Tablo 4–5. 7 Bileşiğı'nin IR, ³¹P, ¹H ve ¹³C-NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3065, 3027: C-H(Ar) 2849:C-H(Alifatik) 1703:C=O 1646: C=N 1600, 1571:C=C 1174,1229: P=N 936, 974: P-O-C 839, 886: C-H	10.01 (s): H ¹⁹ 8.41 (s): H ¹¹ 7.97-7.08: H ² , H ³ , H ⁴ , H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁴ , H ¹⁵ , H ¹⁶ , H ¹⁷ 4.91(s): H ¹²	61.72: C ¹² 121.20: C ⁸ 121.32: C ² 121.65: C ⁴ 126.80: C ⁶ 128.52: C ³ 129.16: C ¹⁶ 129.49: C ¹⁷ 129.56: C ¹⁰ 129.60: C ¹⁴ 131.38: C ⁵ 133.13: C ¹⁸ 133.22: C ⁹ 136.79: C ¹³ 147.87: C ¹ 152.62: C ⁷ 161.59: C ¹¹ 190.79: C ¹⁹	P _A : 25.08 P _B : 9.46

(7) Bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 ve 3027 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2849 cm⁻¹'de, 1703 cm⁻¹'de C=O, C=N piki 1646 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1571 ve 1600 cm⁻¹'de , fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹ ve 1229 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹ ve 974 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 839 ve 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

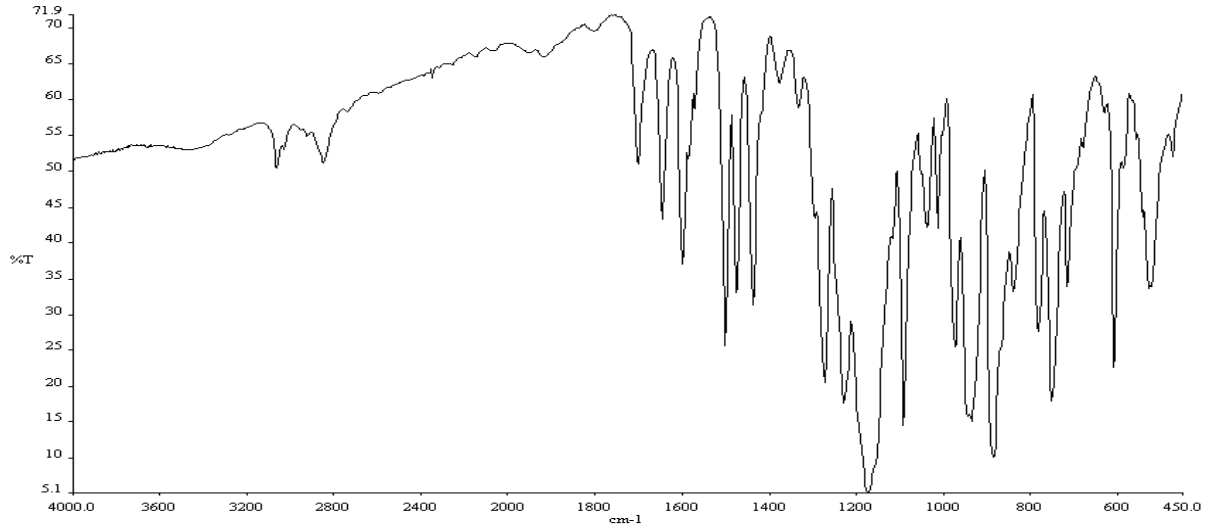
¹H-NMR spektrumunda 10.01 ppm'deki singlet aldehit protonuna (H¹⁹), 8.41 ppm'deki singlet imin protonuna (H¹¹), 7.97–7.08 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁴, H¹⁵, H¹⁶ ve H¹⁷ protonlarına, 4.91 ppm'deki singlet pik ise H¹² protonuna aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.01 ppm de gözlenirken, 8.41 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

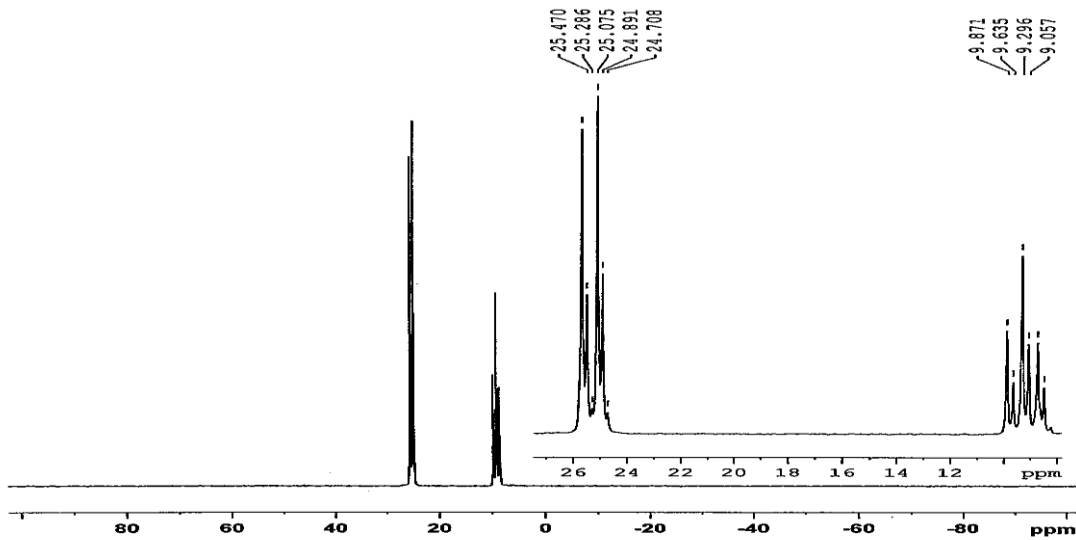
¹³C-NMR spektrumunda 61.72 ppm'deki pik C¹²'e, 121.20 ppm'deki pik C⁸'e, 121.32 ppm'deki pik C²'e, 121.65 ppm'deki pik C⁴'e, 126.80 ppm'deki pik C⁶'a, 128.52 ppm'deki pik C³'e, 129.16 ppm'deki pik C¹⁶'a, 129.49 ppm'deki pik C¹⁷'e, 129.56 ppm'deki pik C¹⁰'a, 129.60 ppm'deki pik C¹⁴'e, 131.38 ppm'deki pik C⁵'e, 133.13 ppm'deki pik C¹⁸'e, 133.22 ppm'deki pik C⁹'a, 136.79 ppm'deki pik C¹³'e, 147.87

ppm'deki pik C^1 'e, 152.62 ppm'deki pik C^7 'e, 161.59 ppm'deki pik imin karbonuna (C^{11}), 190.79 ppm'deki pik ise karbonil karbonuna (C^{19}).

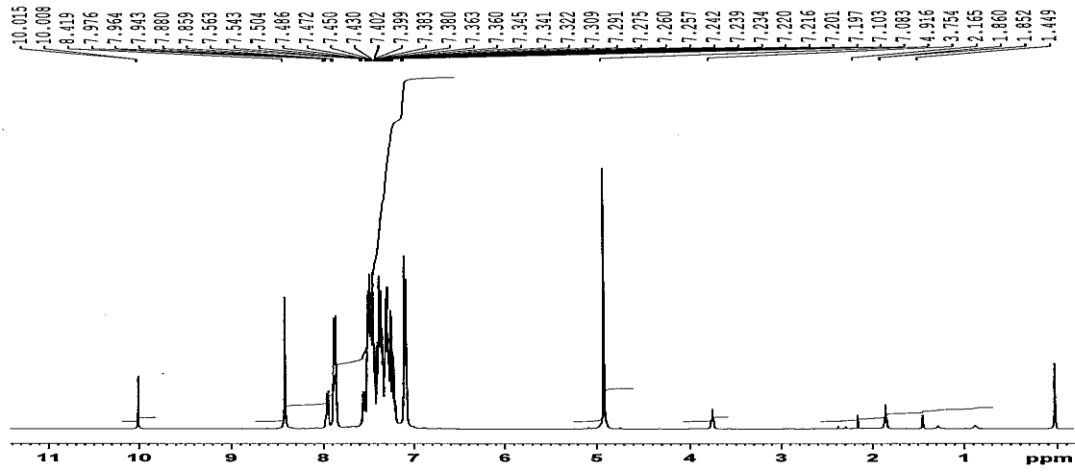
^{31}P NMR spektrumunda 25.08 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 9.46'deki triplet pik P_B 'ye aitti



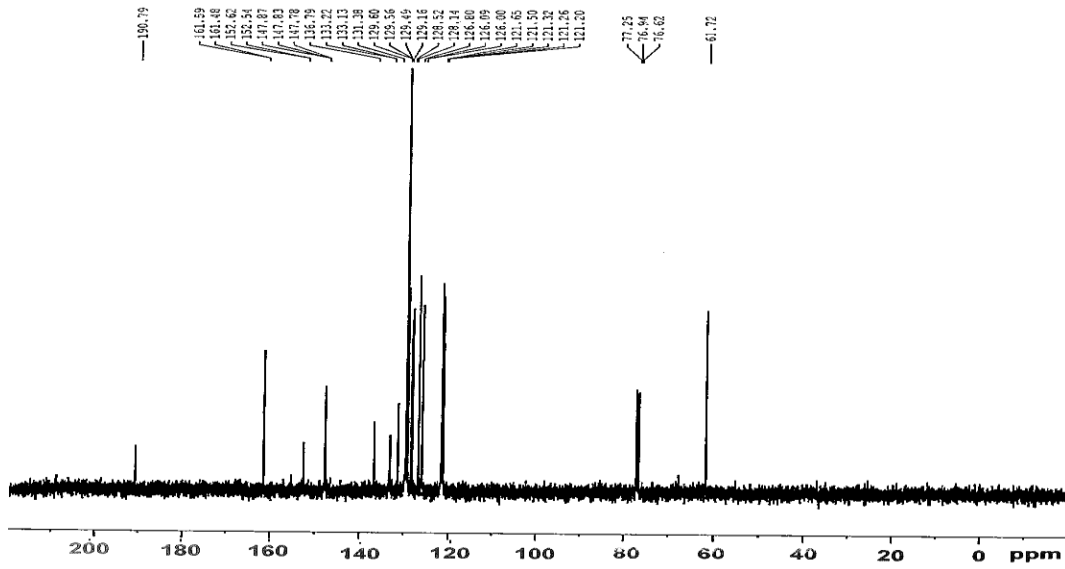
Şekil 4.20. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



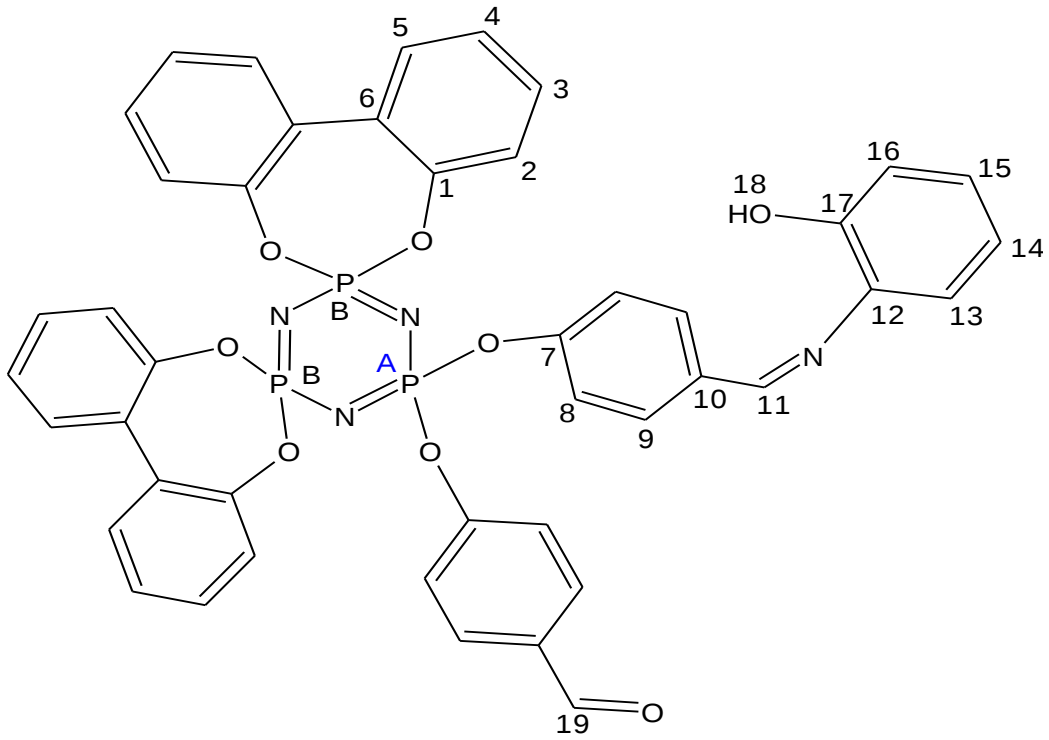
Şekil 4.22. 7 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.23. 7 Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

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

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



(8)

Tablo 4-6. 8 Bileşiği'nin IR, ³¹P, ¹H ve ¹³C-NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3412: O-H	10.01 (s): H ¹⁹	114.93: C ¹³	P _A : 25.09
3066: C-H (Ar)	8.70 (s): H ¹¹	115.71: C ¹⁶	P _B : 9.33
2967: C-H(Alifatik)	7.98-6.88: H ² , H ³ , H ⁴ ,	117.90: C ¹⁵	
1702: C=O	H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹³ , H ¹⁴ ,	120.00: C ¹⁴	
1625 : C=N	H ¹⁵ , H ¹⁶ ,	121.47: C ⁸	
1502,1597: C=C		121.52: C ²	
1174,1230: P=N		121.58: C ⁴	
936: P-O-C		126.12: C ⁶	
886: C-H		128.90: C ³	
		129.65: C ¹⁰	
		130.11: C ⁹	
		131.40: C ⁵	
		132.92: C ¹²	
		135.17: C ¹⁷	
		147.80: C ¹	
		153.07: C ⁷	
		155.68: C ¹¹	
		190.78: C ¹⁹	

(8) Bileşiğinin IR spektrumunda O-H piki 3412 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3066 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2967 cm⁻¹'de, 1702 cm⁻¹'de C=O, C=N piki 1625 cm⁻¹'de, C=C titreşimine ait pik 1502 ve 1597 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1174 cm⁻¹ ve 1230 cm⁻¹ 'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹ 'de C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

¹H-NMR spektrumunda 10.01 ppm'deki singlet H¹⁸ protonuna, 8.70 ppm'deki singlet H¹¹ protonuna, 7.98-6.88 ppm aralığındaki pikler: H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹³, H¹⁴, H¹⁵ ve H¹⁶ protonlarına aittir.

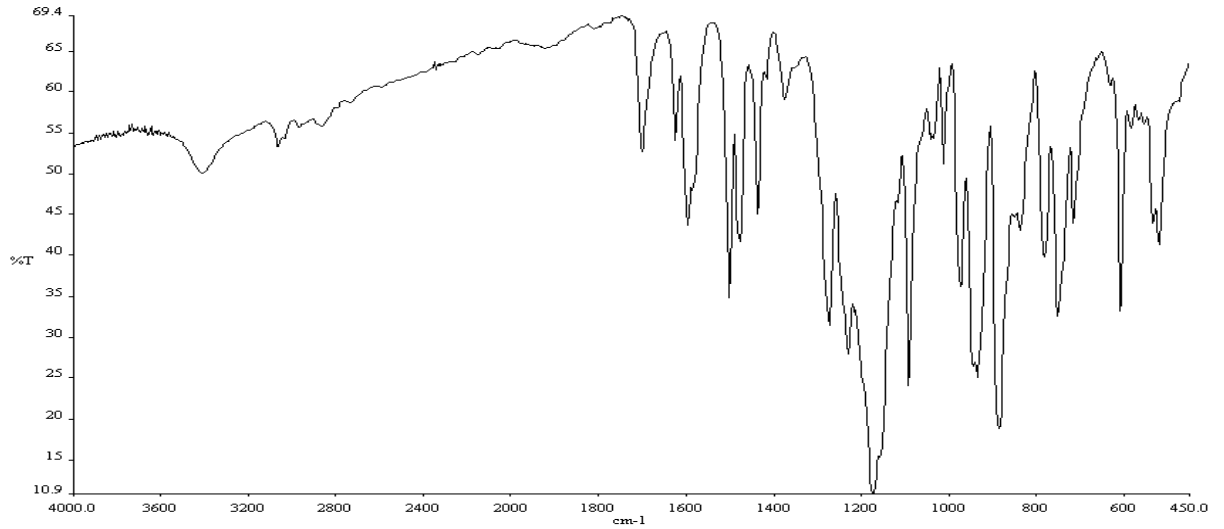
Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.01 ppm de gözlenirken, 8.41 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

¹³C-NMR spektrumunda 114.93 ppm'deki pik C¹³'e, 115.71 ppm'deki pik C¹⁶'a, 117.90 ppm'deki pik C¹⁵'e, 120.00 ppm'deki pik C¹⁴'e, 121.47 ppm'deki pik C⁸'e, 121.52

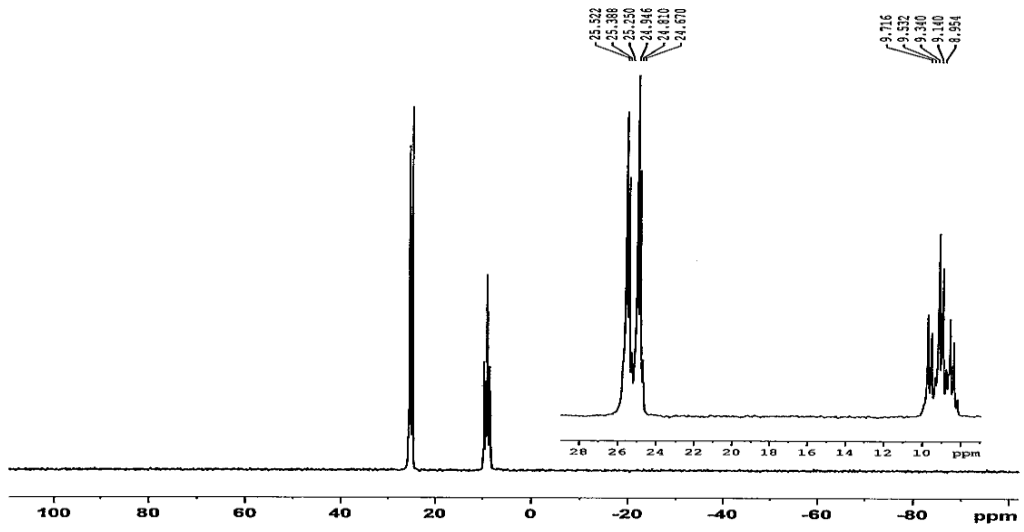
ppm'deki pik C²'e, 121.58 ppm'deki pik C⁴'e, 126.12 ppm'deki pik C⁶'a, 128.90 ppm'deki pik C³'e, 129.65 ppm'deki pik C¹⁰'a, 130.11 ppm'deki pik C⁹'a, 131.40 ppm'deki pik C⁵'e, 132.92 ppm'deki pik C¹²'e, 135.17 ppm'deki pik C¹⁷'e, 147.80 ppm'deki pik C¹'e, 153.07 ppm'deki pik C⁷'e, 155.68 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹¹) ve 190.78 ppm'deki pik ise karbonil karbonuna (C¹⁹)'a aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan –C=N imin karbonunun 155.68 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

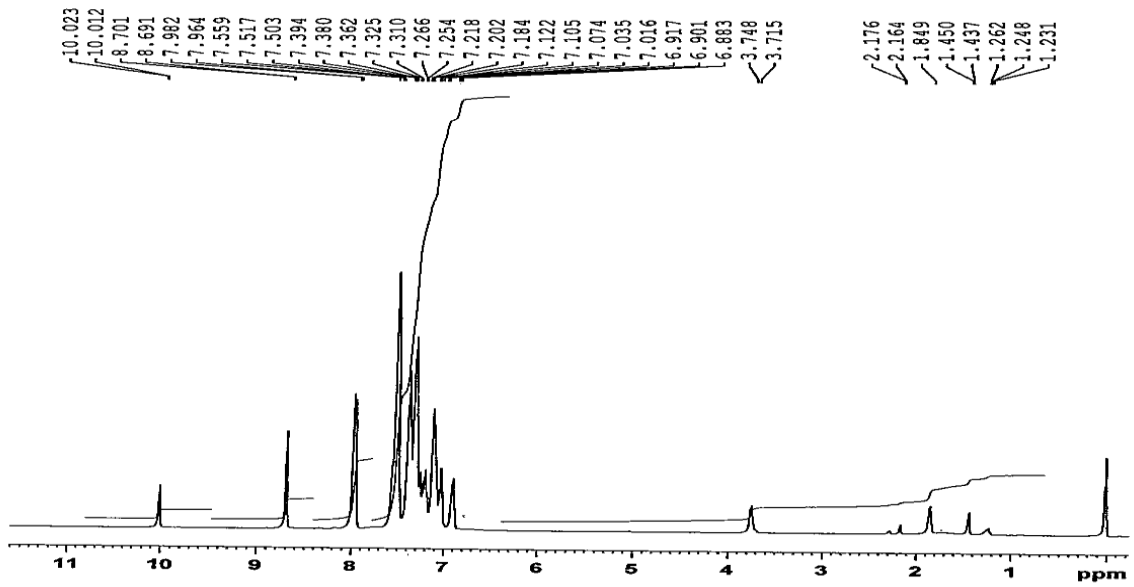
³¹P NMR spektrumunda 25.09 ppm'deki dublet pik P_A'ya , 9.33 ppm'deki triplet pik P_B'ye aittir.



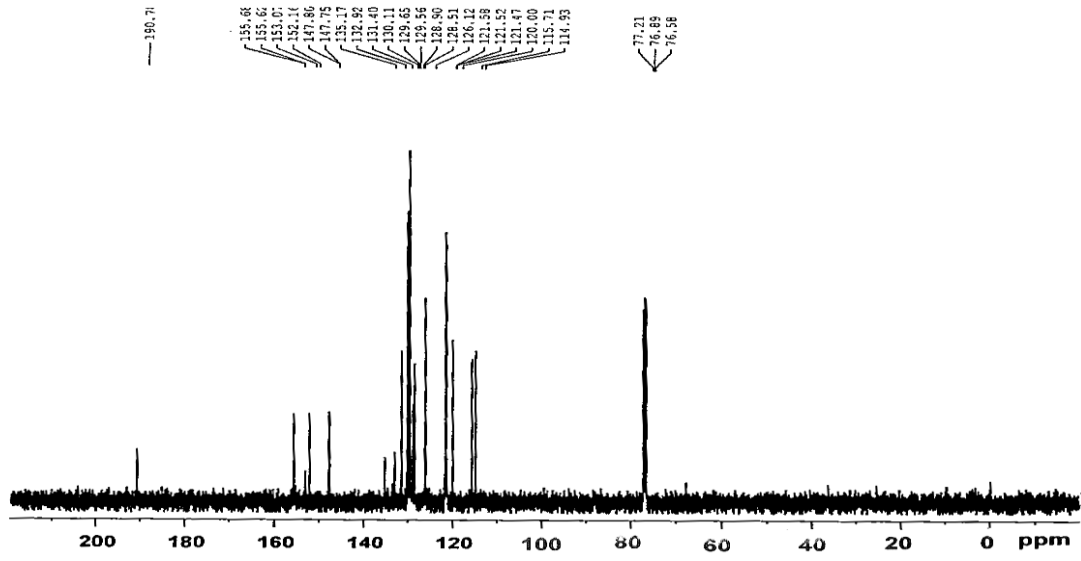
Şekil 4.24. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



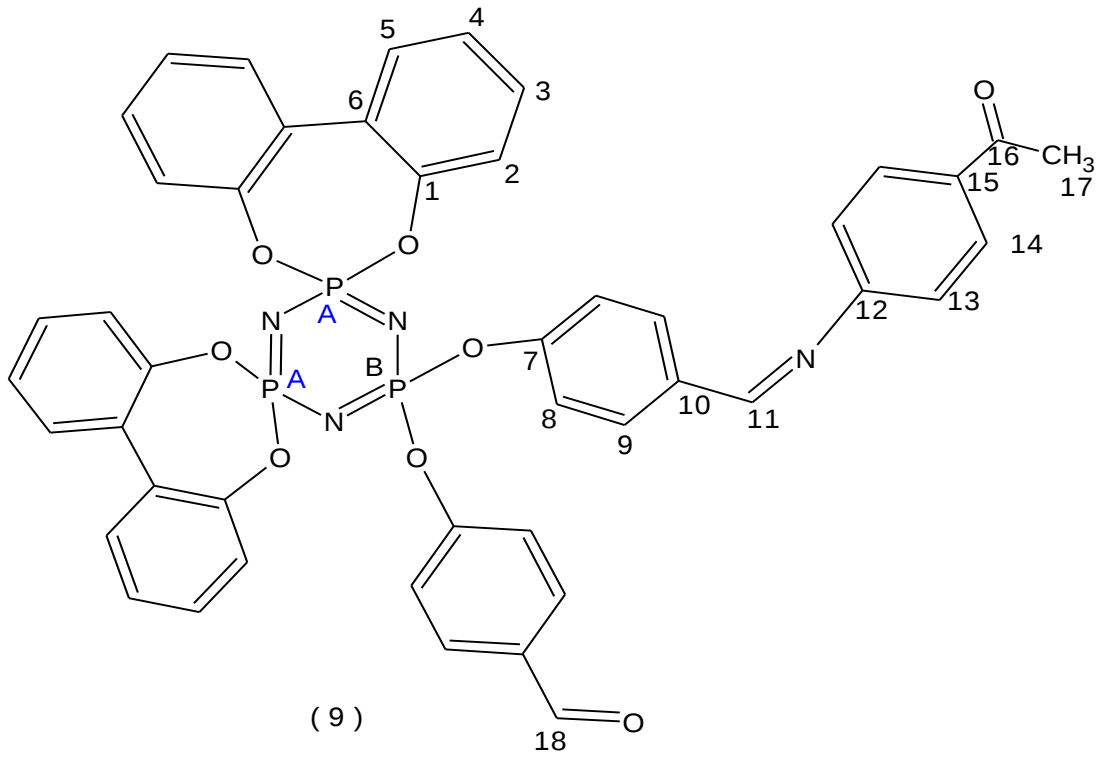
Şekil 4.26. 8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

4.8. 2-(4-formilfenoksi)-2-(4-formilfenoksi)(4-aminoasetofenonimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (9)'in Karakterizasyonu

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



Tablo 4-7. 9 Bileşiği'nin IR, ³¹P, ¹H ve ¹³C-NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3065: C-H (Ar)	10.01 (s): H ¹⁸	26.46: C ¹⁷	P _A : 25.41 P _B : 8.92
2928: C-H(Alifatik)	8.43 (s): H ¹¹	113.50: C ¹³	
1703: C=O	7.99-6.56: H ² , H ³ , H ⁴ ,	121.46: C ⁸	
1678: CH ₃ -C=O	H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹³ , H ¹⁴	121.54: C ²	
1629: C=N	2,57(s): H ¹⁷	123.89: C ⁴	
1593: C=C		126.14: C ⁶	
1171, 1230, 1272: P=N		128.43: C ³	
936,974: P-O-C		129.64: C ¹⁰	
887: C-H		130.62: C ¹⁵	
		131.40: C ⁵	
		132.92: C ¹⁴	
		133.46: C ⁹	
		147.68: C ¹	
		155.08: C ¹²	
		155.89: C ⁷	
		160.21: C ¹¹	
		190.73: C ¹⁸	
		197.14: C ¹⁶	

(9) Bileşiğinin IR spektrumunda 3065 cm⁻¹'de aromatik halka C-H gerilme titreşimine, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹'de, 1703 cm⁻¹'de karbonil gerilme titreşimine, 1678 cm⁻¹'de keton karboniline, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1678 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1171 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ ve 1272 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹ ve 974 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

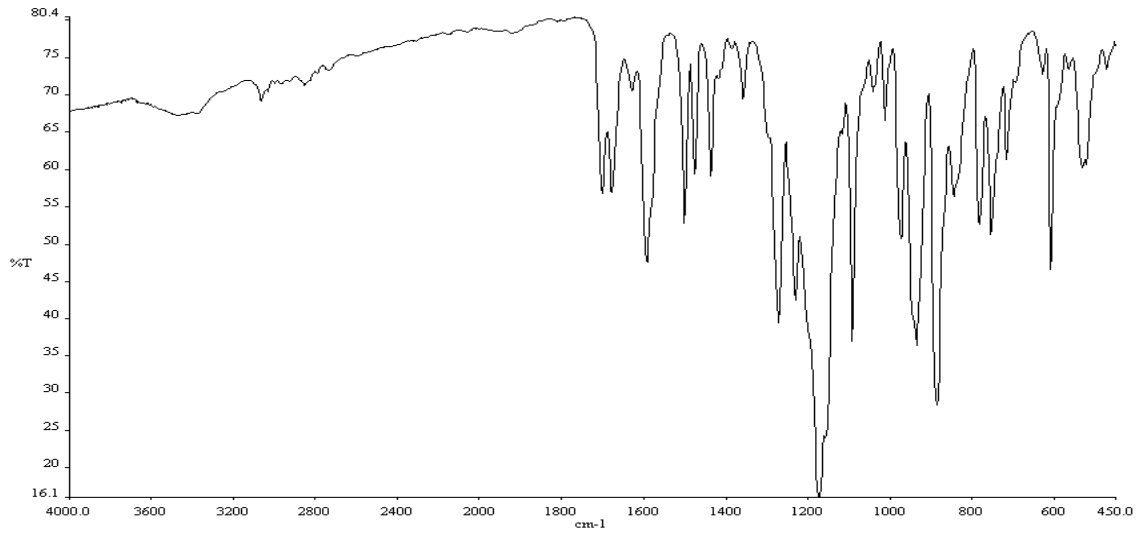
¹H-NMR spektrumunda 10.01 ppm'deki singlet pik protonuna (H¹⁸), 8.43 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹¹), 7.99-6.56 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹³, ve H¹⁴ aromatik halka protonlarına aittir. 2.57 ppm'deki singlet pik ise H¹⁷ protonuna aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.01 ppm de gözlenirken, 8.43 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

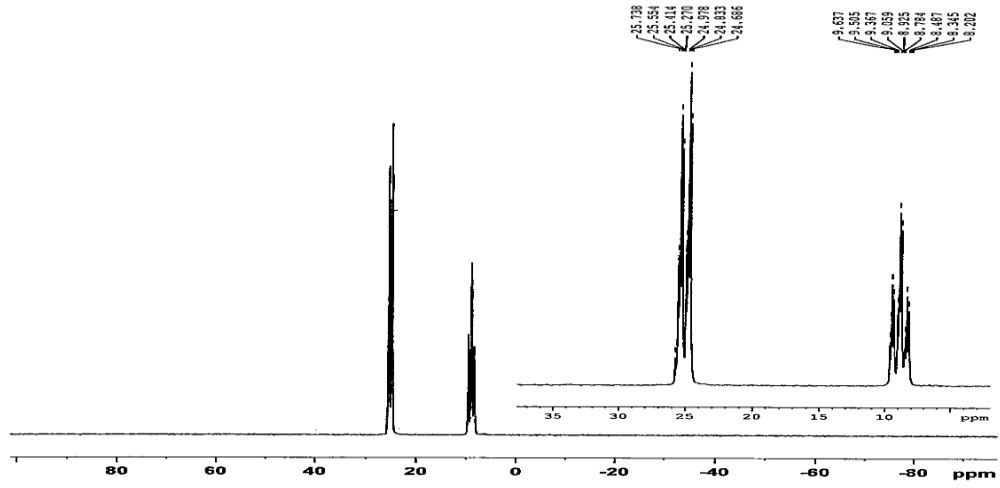
^{13}C -NMR spektrumunda 26.46 ppm'deki pik C^{17} 'e, 113.50 ppm'deki pik C^{13} 'e, 121.46 ppm'deki pik C^8 'e, 121.54 ppm'deki pik C^2 'e, 123.89 ppm'deki pik C^4 'e, 126.14 ppm'deki pik C^6 'a, 128.43 ppm'deki pik C^3 'e, 129.64 ppm'deki pik C^{10} 'a, 130.62 ppm'deki pik C^{15} 'e, 131.40 ppm'deki pik C^5 'e, 132.92 ppm'deki pik C^{14} 'e, 133.46 ppm'deki pik C^9 'a, 147.68 ppm'deki pik C^1 'e, 155.08 ppm'deki pik C^{12} 'e, 155.89 ppm'deki pik C^7 'e, 160.21 ppm'deki pik C^{11} 'e, 190.73 ppm'deki pik C^{18} 'e, 197.14 ppm'deki pik ise C^{16} 'a aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan $-\text{C}=\text{N}$ imin karbonunun 160.21 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

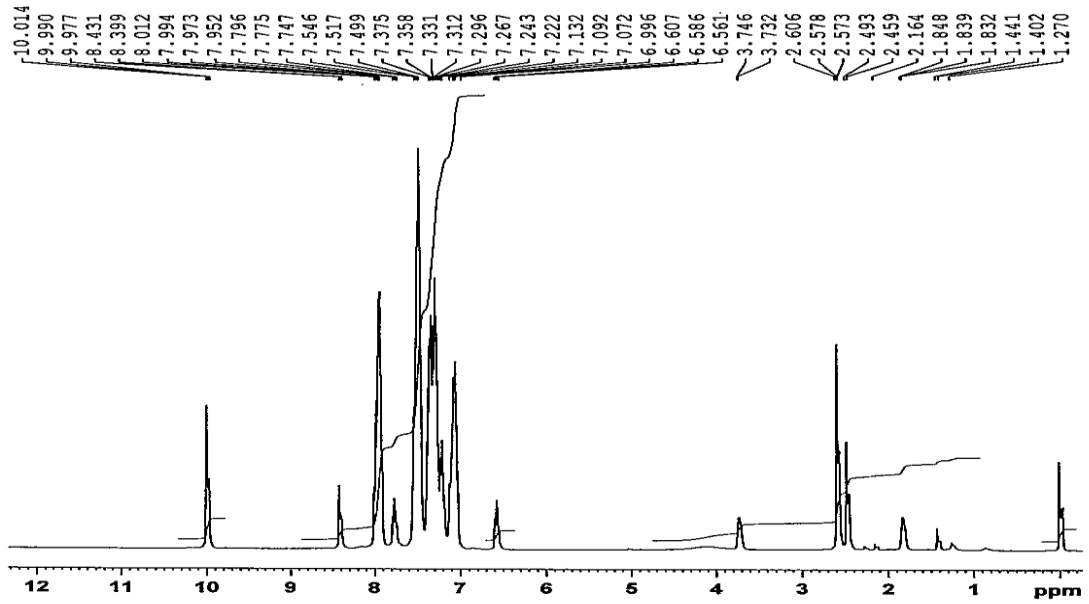
^{31}P NMR spektrumunda 25.41 ppm'deki dublet pik P_A 'ya , 8.91'deki triplet pik P_B 'ye aittir.



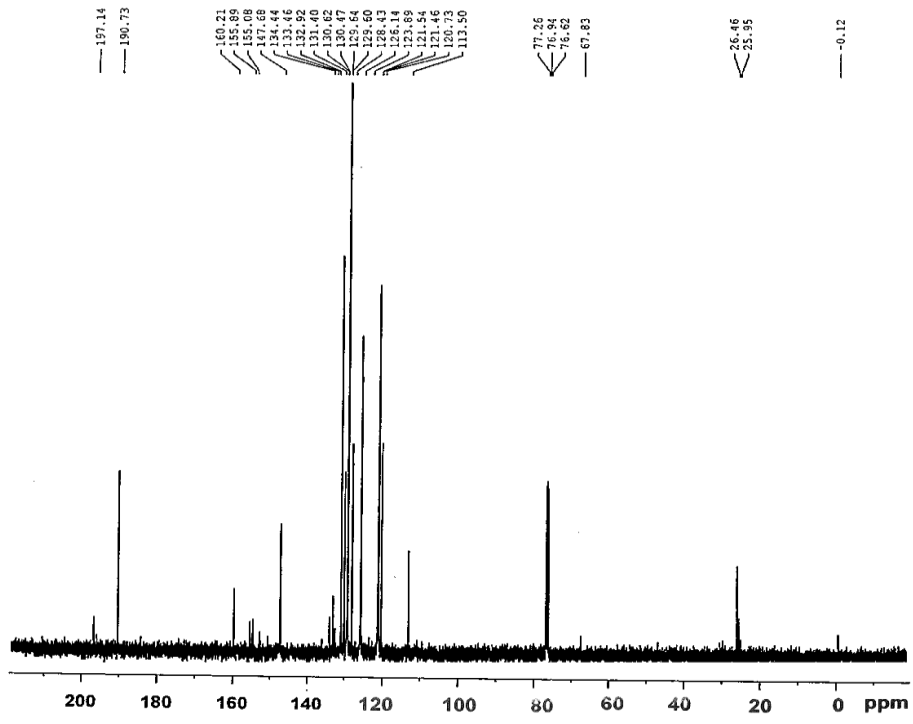
Şekil 4.28. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



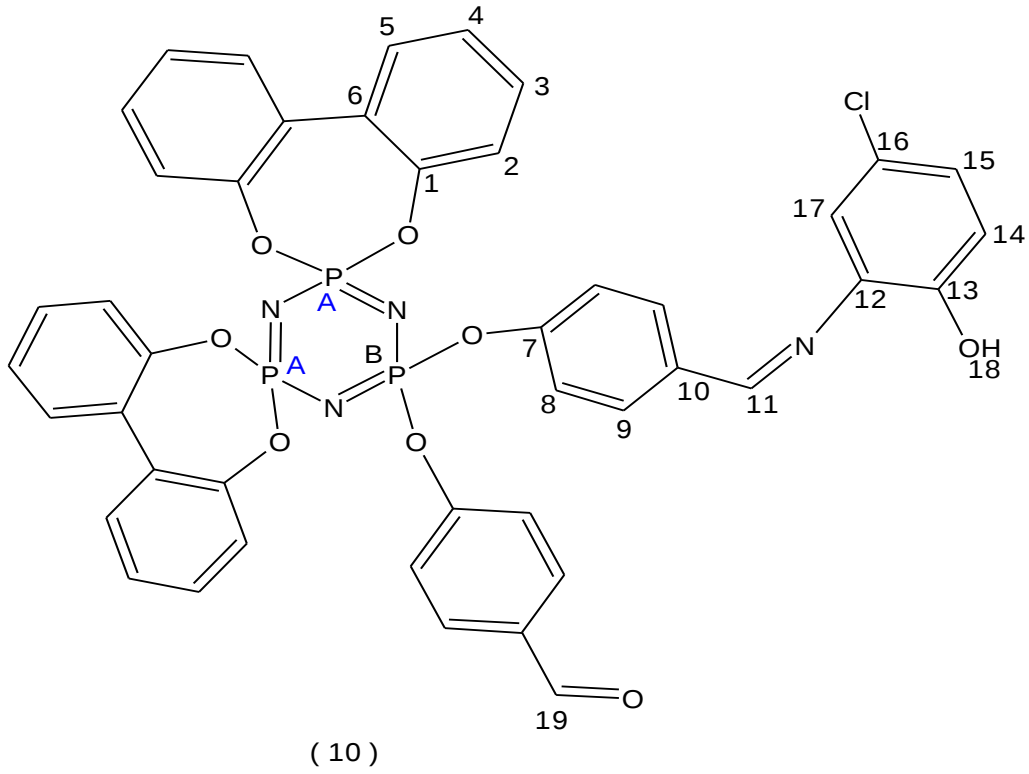
Şekil 4.30. 9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.31. 9 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.9. 2-(4-formilfenoksi)--2-(4-formilfenoksi)(2-hidroksi-5-klorofenilimin)-4,4,6,6,-bis[spiro(2',2'--dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen(10)]'in Karakterizasyonu

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



Tablo 4-8. 10 Bileşiği'nin IR, ³¹P, ¹H ve ¹³C-NMR Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm ⁻¹)	NMR Sonuçları (ppm)		
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
3411: O-H	9.91(s): H ¹⁹	116.90: C ¹⁶	P _A : 24.83
3067: C-H (Ar)	8.75 (d): H ¹¹	121.27: C ⁸	P _B : 10.78
2928: C-H(Alifatik)	8.12-6.87: H ² , H ³ , H ⁴ ,	121.53: C ²	
1703: C=O	H ⁵ , H ⁸ , H ⁹ , H ¹⁰ , H ¹⁴	121.58: C ⁴	
1626: C=N	H ¹⁵ , H ¹⁷	124.14: C ¹⁷	
1597, 1579: C=C,		126.17: C ¹²	
1230, 1274: P=N		126.22: C ⁶	
936, 974: P-O-C		128.33: C ³	
886: C-H		129.73: C ¹⁰	
		131.32: C ⁵	
		133.31: C ⁹	
		137.10: C ¹⁴	
		147.74: C ¹	
		151.01: C ¹⁵	
		153.08: C ⁷	
		153.70: C ¹³	
		157.99: C ¹¹	
		190.55: C ¹⁹	

(10) Bileşiğinin IR spektrumunda O-H piki 3411 cm⁻¹'de, aromatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 3067 cm⁻¹'de, alifatik halka C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹'de, 1703 cm⁻¹'de C=O, 1626 cm⁻¹'de C=N, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1597 ve 1579 cm⁻¹'de, fosfazen halkası P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1230 ve 1274 cm⁻¹'de, P-O-C gerilme titreşimlerine ait pik 936 cm⁻¹ ve 974 cm⁻¹'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

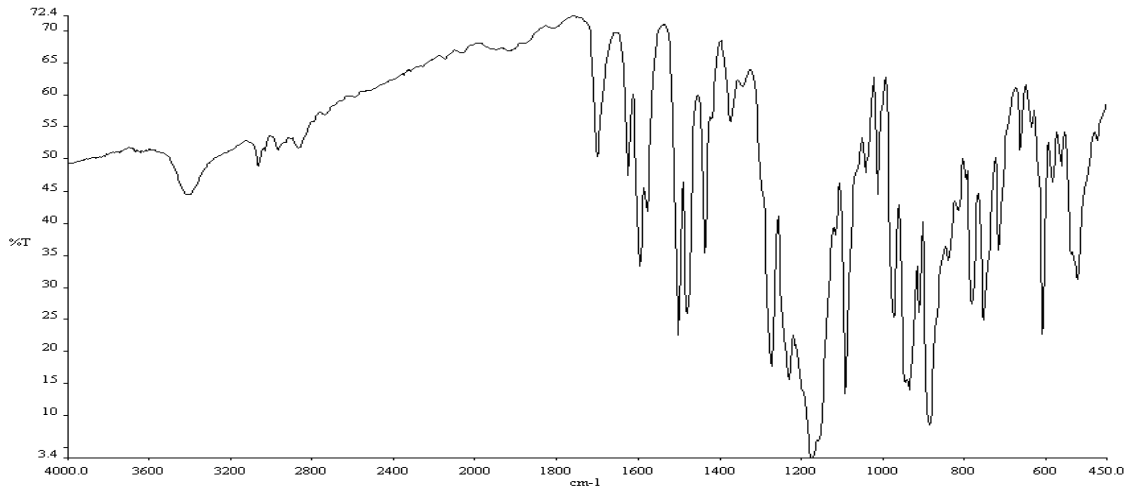
¹H-NMR spektrumunda 9.91 ppm'deki singlet aldehit protonuna(H¹⁹), 8.75 ppm'deki singlet pik imin protonuna (H¹¹), 8.12-6.87 ppm aralığındaki pikler H², H³, H⁴, H⁵, H⁸, H⁹, H¹⁰, H¹⁴, H¹⁵ ve H¹⁷ aromatik halka protonlarına aittir.

Bileşiğin oluştuguğunun en temel göstergelerinden birisi de aldehit protonunun 10.01 ppm de gözlenirken,8.75 ppmde imin protonuna dönüşmesidir.

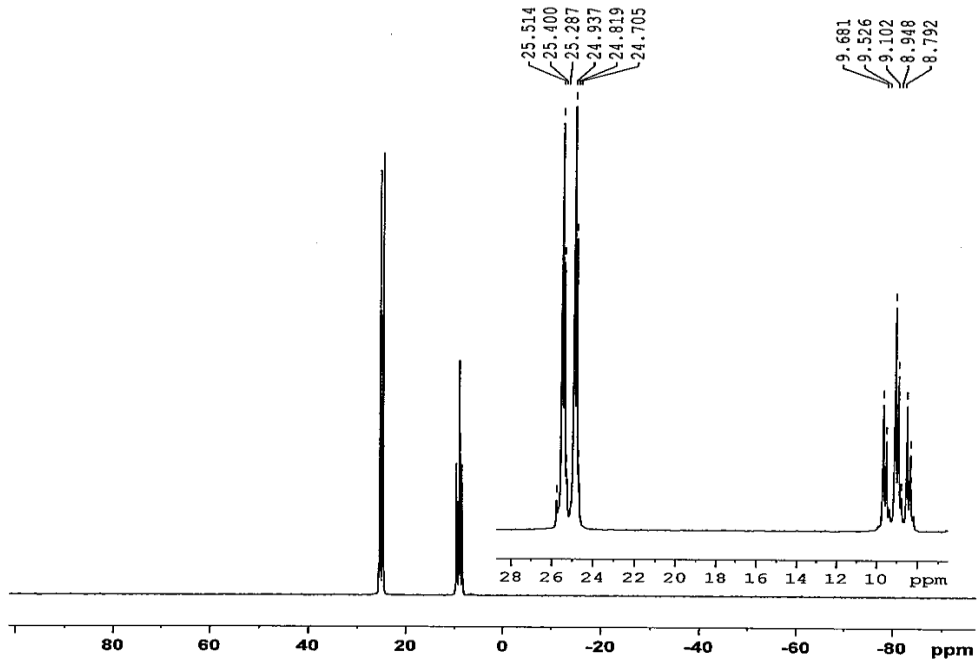
¹³C-NMR spektrumunda 116.90 ppm'deki pik C¹⁶'a, 121.27 ppm'deki pik C⁸'e, 121.53 ppm'deki pik C²'e, 121.58 ppm'deki pik C⁴'e, 124.14 ppm'deki pik C¹⁷'e, 126.17 ppm'deki pik C¹²'e, 126.22 ppm'deki pik C⁶'a, 128.33 ppm'deki pik C³'e, 129.73 ppm'deki pik C¹⁰'a, 131.32 ppm'deki pik C⁵'e, 133.31 ppm'deki pik C⁹'a, 137.10 ppm'deki pik C¹⁴'e, 147.74 ppm'deki pik C¹'e, 151.01 ppm'deki pik C¹⁵'e, 153.08 ppm'deki pik C⁷'e, 153.70 ppm'deki pik C¹³'e, 157.99 ppm'deki pik imin karbonuna (C¹¹)'e, 190.55 ppm'deki pik karbonil karbonuna (C¹⁹) aittir.

Bileşiğin oluştuğunun en temel göstergelerinden birisi Schiff bazına ait olan –C=N imin karbonunun 157.99 ppm'de gözlemlenmesi aldehitin imine dönüştüğünü göstermektedir.

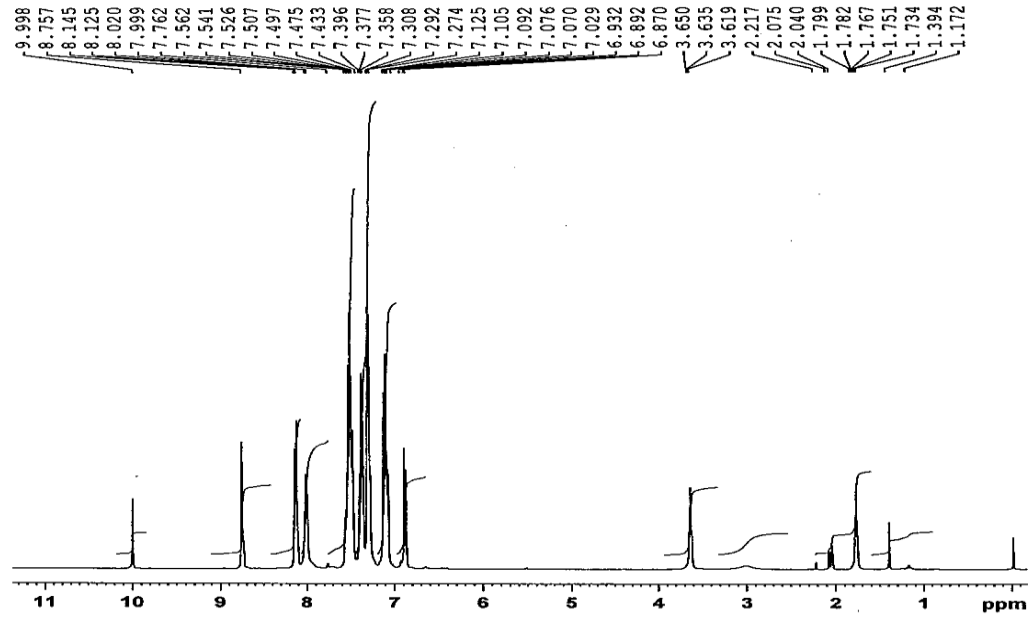
³¹P NMR spektrumunda 24.83 ppm'deki dublet pik P_A'ya , 10.78'deki triplet pik P_B'ye aittir.



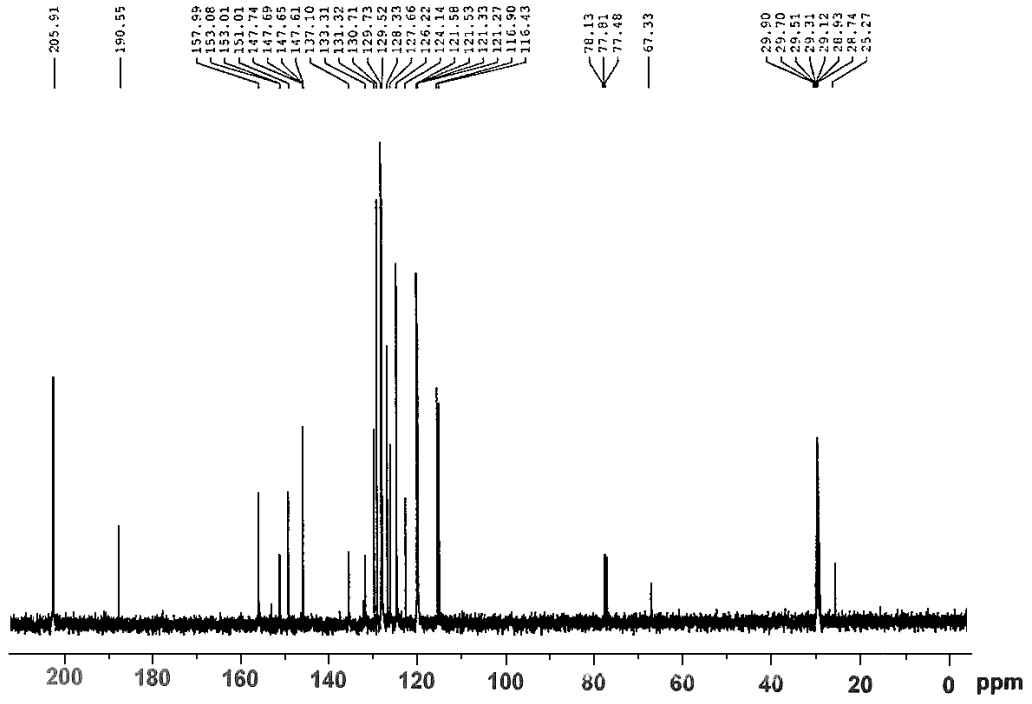
Şekil 4.32. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



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



Şekil 4.34. 10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



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

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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

2. Deneysel bölümde belirtildiği şekilde Hekzaklorosiklotrifosfazen'in 2,2'-bifenol ile reaksiyonu sonucu 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (2) bileşiği % 82 verimle elde edildi.

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

4. (3) Bileşiği 2-aminofenol, 4-metoksibenzilamin, 4-metilbenzilamin, 2-klorobenzilamin, 4-klorobenzilamin, 4-aminoasetofenon, 2-amino-5-kloro fenol, ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda bileşikte oluşan C=N bağının varlığı Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca karbon ve proton NMR spektrumlarına bakıldığında aldehit karbonuna ve protonuna ait piklerin gözlenmesi, proton NMR spektrumdaki integral yüksekliklerinin oranlanması sonucu yapının tek aldehit grubunun schiff bazı oluşturduğu sonucuna varıldı ve karbon NMR spektrumunda yapıyı desteklemektedir.

5. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu sonucu ikili schiff bazının olması beklenirken tekli girdiği anlaşılmıştır. Bileşiklerin karbon ve proton NMR ları incelendiğinde bileşiklerin numaralandırılmasında gösterilen 7,8,9,10 ve 7',8',9',10' kimyasal kaymalarının hemen hemen aynı olduğu görüldüğünden 7',8',9',10' kimyasal kaymaları tablolarla ve değerlendirmelerde ayrıca belirtilmemiştir.

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

Tablo 5.1. Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

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

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

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

KAYNAKLAR

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

(Elsevier), 333-365, 1974

- [23] Erdener, D., 2006. Süstitüe Halkalı Fosfazenlerin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [24] Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- [25] Öztunar, N., 2006. Tiyosemikarbazonların Oksim Türevlerinin Ve Komplekslerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [26] Bekaroğlu, Ö., 1990, “Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi özel sayısı*, 2(1): 41-50.
- [27] Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of novel -10-ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of Nickel(II) Complexes, *J. Organometallic Chemistry*, 335, 105-108.
- [28] Avram, M. and Mateescu, Gh. D., 1972. *Infrared Spectroscopy*, Willey- Interscience, New York.
- [29] Pedersen, S. B. and Larsen, E., 1973, *anti- amphi* and *cis-trans* Isomerisms in Some Bis(dioximato) Nickel (II) Complexes, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3291.
- [30] Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent(F,G)Acetophylene-1,2-Dione Dioxime, *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12, 889.
- [31] Gök, Y and Ö. Bekaroğlu, 1981, The Synthesis and Complexes Formation of Stereoisomers of Some New *vic*-Dioximes, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 11, 621.
- [32] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. Synthesis and characterization of alkyl- and acyl-substituted oxime-phospazenes. *Canadian Journal of Chemistry*, 83, 1-7, 2005
- [33] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. “Synthesis of oxime bearing cyclophosphazenes and their reactions with alkyl and acyl halides,” *Heteroatom Chemistry*, 17 (2), 112-117, 2006.
- [34] Çil, E. Arslan, M. Görgülü, A.O. “Synthesis and characterization of benzyl and benzoyl substituted oxime-phospazenes,” *Polyhedron*, 25, 3526-3532, 2006.

- [35] Pamukçi, O. Çil E. Begeç, S. Arslan, M. “Synthesis and characterization of oxime bearing hexakis(2-formylphenoxy)phosphazene and derivatives,” *Heteroatom Chemistry*, 18 (7): 791-797, 2007.
- [36] Baran, H. Çil, E., Arslan, M. Synthesis and Characterization of Cycloamino and Oxime-Linear Phosphazenes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52 (12), 1892–1895, 2007.
- [37] Çil, E. Turan, G. Arslan, M. Synthesis and Characterization of Oxime-Phosphazenes Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Acta Chimica Slovenica*, 55, 588-593, 2008.
- [38] Çil, E. Arslan, M. Oxime-Phosphazenes Containing Dioxybiphenyl Groups, *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 1421–1427.
- [39] Tümer, Y. Bati, H. Çaliskan, N. Yüksektepe, Ç. Büyükgüngör, O. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 597-599.
- [40] Vadapalli Chandrasekhar,* Gurusamy Thangavelu Senthil Andavan, Ramachandran Azhakar and Balasubramanian Murugesu Pandian, 36- and 42-Membered cyclophosphazene-containing macrocycles *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 8365–8368

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Murat YILMAZ

2. Doğum Yeri ve Tarihi : ELAZIĞ/Kovancılar, 1982

3.Eğitimi

1989-1994 :Kovancılar İlköğretim Okulu, ELAZIĞ

1994-1997 : Mimar Sinan İlköğretim Okulu, ELAZIĞ

1997-1999 :Balakgazi Lisesi, ELAZIĞ

2001-2006 : Fırat Üniversitesi, Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, Elazığ

2008-2011 : Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, Elazığ

E-Posta: m.yilmaz23@yahoo.com