

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SCHIFF BAZI TAŞIYAN SİKLOTRİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Zehra DEMİRPENÇE**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2007**

Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN danışmanlığında Zehra DEMİRPENÇE'nin hazırladığı “Schiff Bazı Taşıyan Siklotrifosfazen Türevlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” konulu çalışma / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye :

Üye :

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
**Proje No: 755**

**Not:**Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

|  | Sayfa No |
|--|----------|
| ÖZ.....  | i        |
| ABSTRACT.....  | ii       |
| TEŞEKKÜR.....  | iii      |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....   | iv       |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | vi       |
| SİMGELER DİZİNİ.....   | vii      |
| 1. GİRİŞ.....  | 1        |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....  | 4        |
| 2.1. Halkalı Fosfazenler.....  | 4        |
| 2.1.1. Halkalı fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                   | 5        |
| 2.2. Fosfazenlerin Reaksiyonu.....   | 7        |
| 2.2.1. Fosfazenlerin fenoller ile reaksiyonu.....                                    | 8        |
| 2.2.1.1. Karbonil ve imin gruplar taşıyan fosfazen türevleri.....                    | 8        |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....   | 13       |
| 3.1. Materyal.....   | 13       |
| 3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....                                | 13       |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar.....  | 13       |
| 3.2. Yöntem.....   | 14       |
| 3.2.1. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) sentezi.....                     | 14       |
| 3.2.2. Hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(3) sentezi.....            | 14       |
| 3.2.3. Hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(4) sentezi.....         | 14       |
| 3.2.4. Hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(5) sentezi....   | 15       |
| 3.2.5. Hekza[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6) sentezi....  | 15       |
| 3.2.6. Hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(7) sentezi....  | 15       |
| 3.2.7. Hekza[2-( <i>n</i> -butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(8) sentezi..... | 15       |
| 3.2.8. Hekza[2-( <i>t</i> -butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(9) sentezi..... | 16       |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....  | 17       |
| 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(1).....  | 17       |
| 4.2. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2).....                                 | 18       |
| 4.3. Hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(3).....                      | 21       |
| 4.4. Hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(4).....                   | 24       |
| 4.5. Hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(5).....            | 27       |
| 4.6. Hekzakis[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6).....        | 30       |
| 4.7. Hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(7).....           | 33       |
| 4.8. Hekza[2-( <i>n</i> -butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(8).....           | 36       |
| 4.8. Hekza[2-( <i>t</i> -butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(9).....           | 39       |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....   | 43       |
| KAYNAKLAR.....   | 45       |
| ÖZGEÇMİŞ.....  | 46       |
| ÖZET.....  | 47       |
| SUMMARY.....   | 48       |

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### SCHIFF BAZI TAŞIYAN SİKLOTRİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zehra DEMİRPENÇE

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN

Yıl: 2007, Sayfa: 49

Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2), hezasklorosiklotrifosfazen(1) ile salisilaldehidin THF deki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olduğu ortamda oda sıcaklığındaki argon atmosferindeki reaksiyonundan elde edildi. Schiff bazı taşıyan hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(3), hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(4), hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(5), hezakis[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6) hezakis[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(7), hekza[2-(*n*-butilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(8) ve hekza[2-(*t*-butilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(9) hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) anilin, 1-naftilamin, 2-hidroksianilin, 2,3-dikloroanilin, 3,4-dikloroanilin, *n*-butilamin ve *t*-butilamin ile reaksiyonundan sentezlendi. Tam substitüe olan fosfazen türevlerinin yapısı IR, (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) NMR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fosfazenler, siklotrifosfazen, hezasklorosiklotrifosfazen, Schiff bazı

## ABSTRACT

MSc Thesis

### THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CYCLOTRIPHOSPHAZENE DERIVATES BEARING SCHIFF BASE

Zehra DEMİRPEŇE

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih ASLAN

Year: 2007, Page: 49

Hexakis[(2-formyl)phenoxy]cyclotriposfazene(2) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriposfazene(1) with salycilaldehyde in presence of  $K_2CO_3$  at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing hexa[2-[(phenylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(3), hexa[2-[(1-naphthylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(4), hexa[2-[(2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(5), hexakis[2-[(2,3-dichlorophenylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(6), hexakis[2-[(3,4-dichlorophenylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(7), hexa[2-[(*n*-butylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(8) and hexakis[2-[(*t*-butylimino)methyl]phenoxy] cyclotriposfazene(9) were synthesized by the reaction of hexakis[(2-formyl)phenoxy]cyclotriposfazene(2) with aniline, 1-naphthylamine, 2-aminophenol, 2,3-dichloroaniline, 3,4-dichloroaniline, 3,5-di-*tert*-butylaniline, *n*-butylamine and *tert*-butylamine, respectively. The structures of the compounds were characterized by IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectroscopy and elemental analysis.

**KEY WORDS:** Phosphazenes, cyclotriposfazenes, hexachlorocyclotriposfazene, Schiff base

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın gerçekleőtirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd.Doç.Dr.Fatih ASLAN'a ve Yrd.Doç.Dr.Ali İhsan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.Bilgilerinden yararlandığım Kimya bölümü öğretim üyelerine de teşekkür ederim. Ayrıca çalıőmam esnasında beni yalnız bırakmayan bana sürekli yardımcı olan Ağabeyim Mahmut DEMİRPENÇE'ye ve aileme teőekkürlerimi sunarım.

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  | Sayfa No |
|--|----------|
| <b>Çizelge 2.1. Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C).....</b> | <b>5</b> |
| Çizelge 4.1. <b>2</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 19       |
| Çizelge 4.2. <b>3</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 22       |
| Çizelge 4.3. <b>4</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 25       |
| Çizelge 4.4. <b>5</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 28       |
| Çizelge 4.5. <b>6</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 31       |
| Çizelge 4.6. <b>7</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 34       |
| Çizelge 4.7. <b>8</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 37       |
| Çizelge 4.8. <b>9</b> Bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları.....           | 40       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | Sayfa No |
|---|----------|
| Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı.....   | 1        |
| Şekil 2.1. Bazı halkalı fosfazen bileşikler.....  | 4        |
| Şekil 2.2. Halkalı fosfazen bileşikler.....   | 5        |
| Şekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri.....  | 6        |
| Şekil 2.4. $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirilmede izomer bileşikler (X:giren grup).....  | 7        |
| Şekil 25. Halofosfazenlerin fenollerle bazik ortamda reaksiyonu.....  | 8        |
| Şekil 2.6. Halofosfazenlerin fenolatlarla reaksiyonu.....   | 8        |
| Şekil 2.7. Halofosfazenlerin p-hidroksibenaldehitte bazik ortamda reaksiyonu.....   | 9        |
| Şekil 2.8. Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenaldehitte reaksiyonu.....   | 9        |
| Şekil 2.9. Halofosfazenlerin salisilaldehitte reaksiyonu.....   | 9        |
| Şekil 2.10. Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....  | 10       |
| Şekil 2.11. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi..... | 11       |
| Şekil 2.12. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi.....                              | 12       |
| Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (1) açık yapısı.....  | 17       |
| Şekil 4.2. 1 Bileşiğinin IR spektrumu.....  | 17       |
| Şekil 4.3. 1 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....  | 18       |
| Şekil 4.4. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez denklemi.....   | 18       |
| Şekil 4.5. 2 Bileşiğinin IR spektrumu.....  | 19       |
| Şekil 4.6. 2 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....   | 20       |
| Şekil 4.7. 2 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....  | 20       |
| Şekil 4.8. 2 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....  | 21       |
| Şekil 4.9. 3 Bileşiğin oluşum reaksiyon denklemi.....   | 21       |
| Şekil 4.10. 3 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 22       |
| Şekil 4.11. 3 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....  | 23       |
| Şekil 4.12. 3 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 23       |
| Şekil 4.13. 3 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 24       |
| Şekil 4.14. 4 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 24       |
| Şekil 4.15. 4 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 25       |
| Şekil 4.16. 4 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....  | 26       |
| Şekil 4.17. 4 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 26       |
| Şekil 4.18. 4 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 27       |
| Şekil 4.19. 5 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 27       |
| Şekil 4.20. 5 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 28       |
| Şekil 4.22. 5 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 29       |
| Şekil 4.23. 5 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 30       |
| Şekil 4.24. 6 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 30       |
| Şekil 4.25. 6 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 31       |
| Şekil 4.26. 6 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....  | 32       |
| Şekil 4.27. 6 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 32       |
| Şekil 4.28. 6 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 33       |
| Şekil 4.29. 7 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 33       |
| Şekil 4.30. 7 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 34       |
| Şekil 4.31. 7 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....  | 35       |
| Şekil 4.32. 7 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 35       |
| Şekil 4.33. 7 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 36       |
| Şekil 4.34. 8 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 36       |
| Şekil 4.35. 8 Bileşiğinin IR spektrumu.....   | 37       |
| Şekil 4.36. 8 Bileşiğinin $^1H$ NMR spektrumu.....  | 38       |
| Şekil 4.37. 8 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.....   | 38       |
| Şekil 4.38. 8 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu.....   | 39       |
| Şekil 4.39. 9 Bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi.....  | 39       |



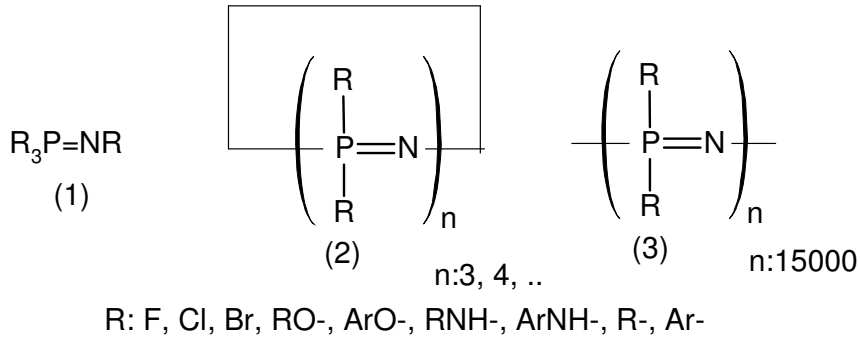
|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.40. 9Bileşiğinin IR spektrumu.....                   | 40 |
| Şekil 4.41. 9 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....  | 41 |
| Şekil 4.42. 9 Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu..... | 41 |
| Şekil 4.43. 9 Bileşiğinin <sup>31</sup> P NMR spektrumu..... | 42 |

## SİMGELER DİZİNİ

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| g        | gram                      |
| Hz       | Hertz                     |
| NMR      | Nükleer Magnetik Rezonans |
| IR       | İnfrared                  |
| <i>J</i> | Etkileşme Sabiti          |
| mL       | Mililitre                 |

## 1. GİRİŞ

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazenler aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu  $(R)_3P=NR$  (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenlerin lineer(1), halkalı(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır(Şekil 1). Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı

Üç tür fosfazende  $[-N=PR_2-]_n$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkalı yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan fosfazenlerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan üç ve dört fosfor atomu bulunduran halkalı trimer ve tetramer yapılardır. Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenlerdir. Lineer fosfazenler açık ortamda hemen bozulan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Aslan ve ark., 2003; Ozturk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer  $[(NPCl_2)_3]$  ve tetramer  $[(NPCl_2)_4]$  fosfazenler organik çözücülerde çözünebilir ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).

Fosfazen kimyasına giriş, Liebzig ve Wöhler  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile  $\text{PCl}_5$  arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamıştır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin formülünün  $(\text{NPCI}_3)_2$  olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır (Allcock ve ark., 1987). 1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların çoğu  $(\text{NPCI}_2)_3$  ve  $(\text{NPCI}_2)_4$  gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelenmesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelenmesinin yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir (Allcock ve ark., 1987).

Yan grupta halojenlerin (F, Cl, Br) olduğu halofosfazenlerin fosfor halojen bağı aktif olduğundan organik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla ( $\text{S}_\text{N}^1$  veya  $\text{S}_\text{N}^2$ ) organofosfazenler sentezlenmektedir. Alkoller, fenoller, aminler (primer veya sekonder), tiyoller, organometalikler, karboksilikasitler ve amidler gibi organik gruplarla fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan en fazla çalışma yapılan organik gruplar alkoller, fenoller ve aminlerdir. Karboksilik asitlerle ve amidlerle reaksiyonlarda istenilen süstitüe fosfazen bileşikleri elde

edilememiştir. Bu reaksiyonlarda sentezlenen organofosfazenler poliorganofosfazen sentezi için birer monomerdirlere.

Karbonil, imin, oksim gibi kromofor grup taşıyan organofosfazen bileşikler az sayıda sentezlenmiştir. Özellikle karbonil taşıyan fosfazen türevlerinden karbonil grubunun indirgenmesi, yükseltgenmesi ve reaksiyonu sonucunda çok sayıda yeni fosfazen türetilebilir. Yan grubun yapısına bağlı olarak fosfazen türevinin özellikleri de farklılık gösterir.

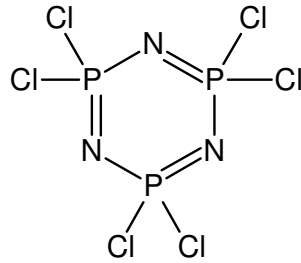
Bu çalışmada Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazenin(1) salisilaldehit(2-hidroksibenzaldehit) reaksiyonundan elde edilen karbonil taşıyan hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(2) primer amin olan anilin, 1-naftilamin, 2-hidroksi anilin, 2,3-dikloroanilin, 3,4-dikloroanilin, n-butilamin ve t-butilaminle reaksiyonlarından Schiff bazı taşıyan hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(3), hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(4), hekza[2-(2hidroksifenilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(5), hekza[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(6), hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(7), hekza[2-(n-butilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(8) ve hekza[2-(t-butilimino)metil]fenoksi siklotrifosfazen(9) bileşikler sentezlendi.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

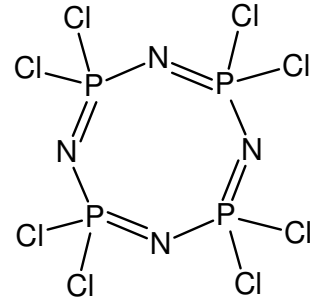
### 2.1. Halkalı Fosfazenler

Anorganik halkalı sistemlerden biri olan halkalı fosfazenler  $(NPX_2)_n$  genel kapalı formülü ile gösterilir ve  $(X)_3P=N-$  yapısındaki fosfor azot bileşiklerine verilen addır. Formüldeki X halojenler, alkoksi, amino, alkil, aril ve tiyol gibi gruplar olabilir. n ise halkada tekrar eden P=N sayısını göstermektedir. Bu sayı 2 ile 40 arasında olabilmektedir.

Bu bileşikler için fosfazen, fosfonitrilik ve azafosfirin adlandırma sistemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan fosfazen sistemi olmasına rağmen IUPAC adlandırma sisteminde azafosforin adlandırması kullanılmaktadır. Adlandırmalarda halkadaki fosfazen sayısı tri-, tetra-, penta-, ön ekleriyle belirtilir. Fosfora bağlı grupların yerlerinin belirlenmesinde kullanılan halka numaralandırması azot atomundan başlar. Geometrik izomerler ise adlandırmanın başında yer alır. Halkalı fosfazenlere ait örnek bileşikler ve adları aşağıda verilmiştir (Allcock, 1972).

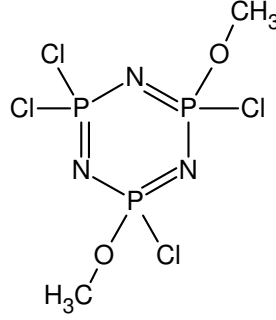


2,2,4,4,6,6,-heksaklorosiklotrifosfazen



2,2,4,4,6,6,8,8-oktaklorosiklotetrafosfazen

Şekil 2.1. Bazı halkalı fosfazen bileşikleri



cis-(trans)-2,4-dimetoksi-2,4,6,6,-tetraklorosiklo  
trifosfazen

Şekil 2.2. Halkalı fosfazen bileşikler

### 2.1.1. Halkalı fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Halkalı halofosfazenler genel olarak açık havada beyaz katı ve kararlı bileşiklerdir (Emsley ve Hall, 1976). Alkoks, amino ve alkil gibi organik grup bağlı bileşiklerine organofosfazen genel adı verilir. Fosfazenler organik çözücülerde çözünmektedir. Aşağıdaki çizelgede bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

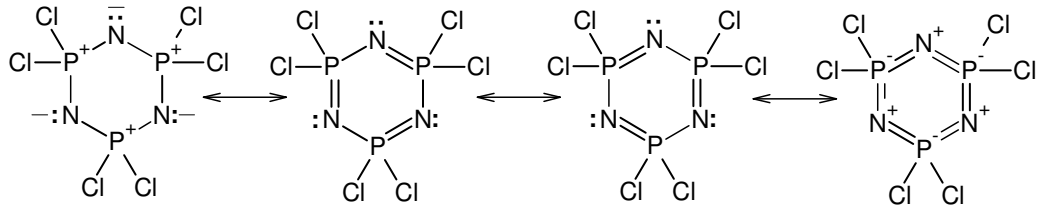
Çizelge 2.1. Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C)

| Halkalı fosfazen   | Erime noktası(°C) | Kaynama noktası (°C) |
|--|-------------------|----------------------|
| (N <sub>2</sub> PCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                  | 113               | 256                  |
| (N <sub>2</sub> PCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                  | 123.5             | 328                  |
| (N <sub>2</sub> PF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                   | 28                | 50                   |
| (N <sub>2</sub> PF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                   | 30.4              | 89.7                 |
| (NP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  | 235               | -                    |
| (NP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>  | 319.5             | -                    |
| (NP(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | -                 | 170                  |

Halkalı fosfazenlerin farklı halka büyüklüğü ve konformasyona sahip bileşikleri bulunmaktadır. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer(n=3) ve tetramerdir (n=4). Pentamer de kolay elde edilir. (NPF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> serileri n=17 ye kadar

kromotografik olarak ayrılmış ve daha yüksek halkalar ( $n=40$ ) oluştuğuna da inanılmaktadır. Trimer yapıda fosfor-azot bağ uzunluğunun 157 pm aralığında olduğu düzlemsel yapıdadır. Elektronegatif substitüentlerin artmasıyla bağ uzunluğu da az miktarda azaldığı görülmüştür. Örneğin  $(\text{NPF}_2)_3$ 'te P-N bağ uzunluğu 157 pm,  $(\text{NP}(\text{CH}_3)_2)_3$  de ise aynı bağ 160 pm dir (Allen, 1994).

Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor beş bağ yaparak valans elektronlarının tamamını, azot ise üç bağ ve bir çift bağ yapmamış elektronu vardır. Fosfor ile azot atomları arasında bir  $\sigma$  bağı ve bir  $\pi$  bulunmaktadır.  $\pi$  bağı oluşumunda azotun pz orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır.  $\pi$  bağı için en uygun d orbitalleri dxz ve d x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> dir. P ile N arasındaki  $\pi$  bağında d x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> halka dışı  $\pi$  bağında dxz orbitali kullanılır. Fosfazen halkası benzene benzemektedir ve elektron hareketiyle meydana gelen rezonans formülleri aşağıdaki gibidir (Allen, 1994).



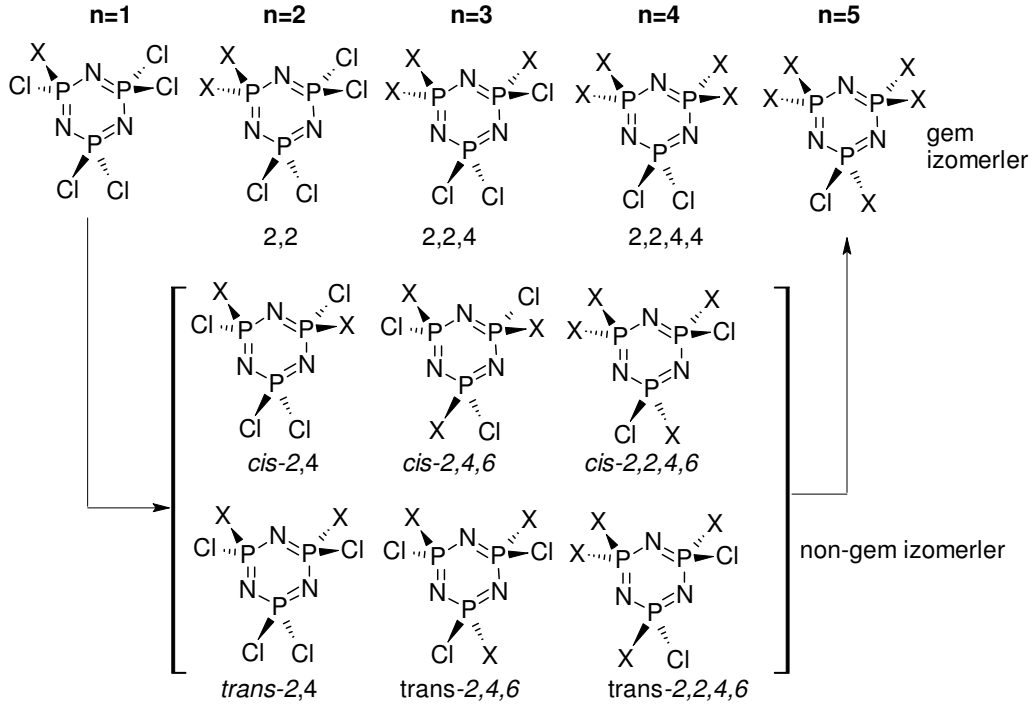
Şekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri

$(\text{NPF}_2)_3$ ,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ,  $(\text{NPBr}_2)_3$  bileşikler bilinen halofosfazenlerden bazılarıdır. Bu bileşiklerde fosfor-halojen arasındaki bağın kuvvetine bağlı olarak yer değiştirme reaksiyon hızları  $(\text{NPF}_2)_3 < (\text{NPCl}_2)_3 < (\text{NPBr}_2)_3$  sırasına göre artmaktadır (Allcock, 1972). Fosfazenler azot üzerindeki bağ yapmayan bir çift elektron bulduklarından zayıf bazik özellik göstermektedirler. Bazlığın gücü yan gruplara bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektron çekici grupların bağlı olduğu fosfazenler, elektron salıcı grupların bağlı olduğu fosfazenlere göre daha az baziktir (Allcock, 1972).



## 2.2. Fosfazenerin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen kolay hazırlandığı için yer değiştirme reaksiyonları diğer halofosfazenerle göre daha fazla çalışılmıştır. Klor atomlarının tamamı veya bir kısmı organik gruplarla yer değiştirir. Kısmen yer değiştirmeler sonunda *geminal(gem)* ve *non-geminal(non-gem)* izomer ürünler oluşur. Geminal izomer süstitüentler aynı fosfora bağlı olduğunda, non-geminal izomer ise süstitüentler farklı fosfora bağlı olması durumunda meydana gelir.  $N_3P_3X_nCl_{6-n}$  genel formundaki bileşik için süstitüentlerin bağlanma konumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Allen, 1994).

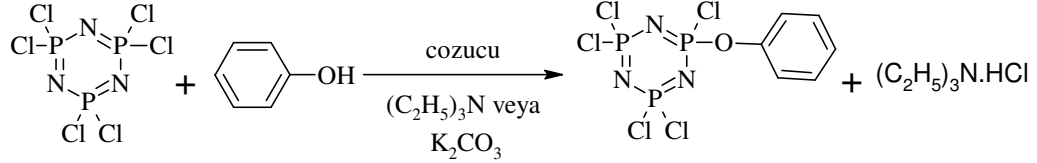


Şekil 2.4.  $N_3P_3X_nCl_{6-n}$  için yer değiştirmede izomer bileşikler (X:giren grup)

Halojen atomu alkol, fenol, primer veya sekonder amin ve organometalik bileşikler gibi bir çok organik nükleofillerle yer değiştirir(Arslan ve ark., 2003; Aslan ve ark., 2003; Ozturk ve ark., 2003). Dolayısıyla çok sayıda organofosfazen sentezlenir. Bütün bu reaksiyonlar süstitüentlere bağlı olarak  $S_N^1$  ve  $S_N^2$  reaksiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Tez konusuyla ilgili olan fenollerin reaksiyonu incelenecektir.

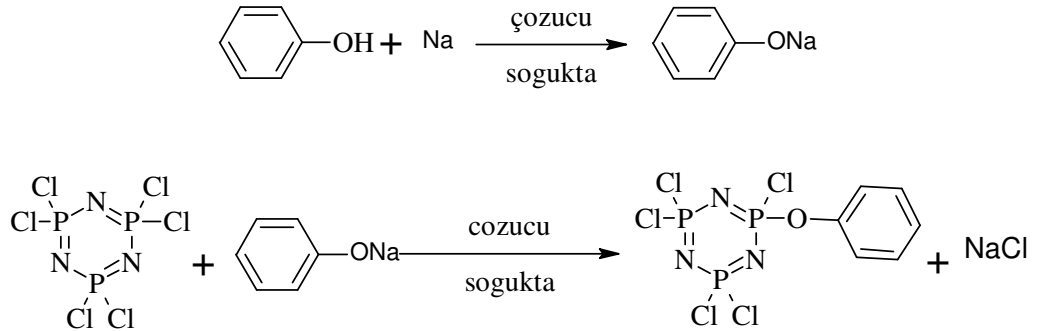
### 2.2.1. Fosfazenlerin fenoller ile reaksiyonu

Halofosfazenler fenollerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla fenoksifosfazenler elde edilir. Bu reaksiyon iki şekilde gerçekleştirilir. Birincisi, zayıf asit özelliği gösteren fenollerle halofosfazenlerin reaksiyonunda açığa çıkan HCl tutmak için  $(C_2H_5)_3N$ ,  $K_2CO_3$  gibi bazik maddelerin varlığında gerçekleştirilir (Şekil 2.5).



Şekil 25. Halofosfazenlerin fenollerle bazik ortamda reaksiyonu

İkinci yöntemde, önce fenolle metalik Na ile reaksiyonundan fenolatlar oluşturulur (Allcock, 1972). Daha sonra halofosfazenlerle reaksiyonundan fenoksifosfazenler elde edilir (Şekil 2.6). Literatürde her iki metotla da birçok çalışma yapılmıştır.

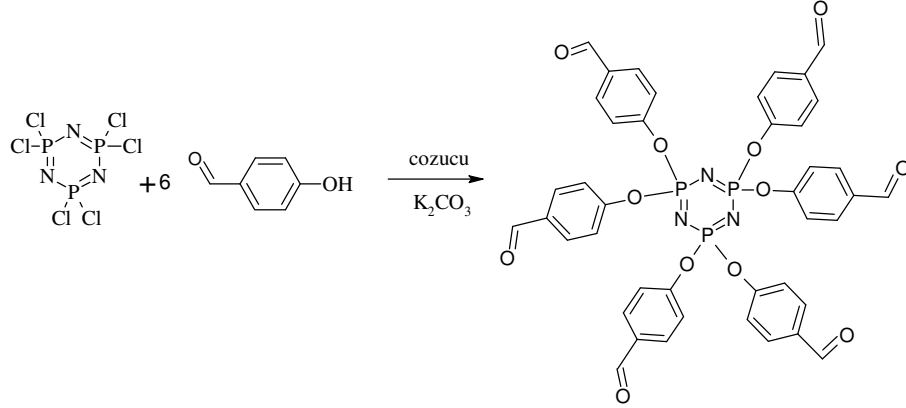


Şekil 2.6. Halofosfazenlerin fenolatlarla reaksiyonu

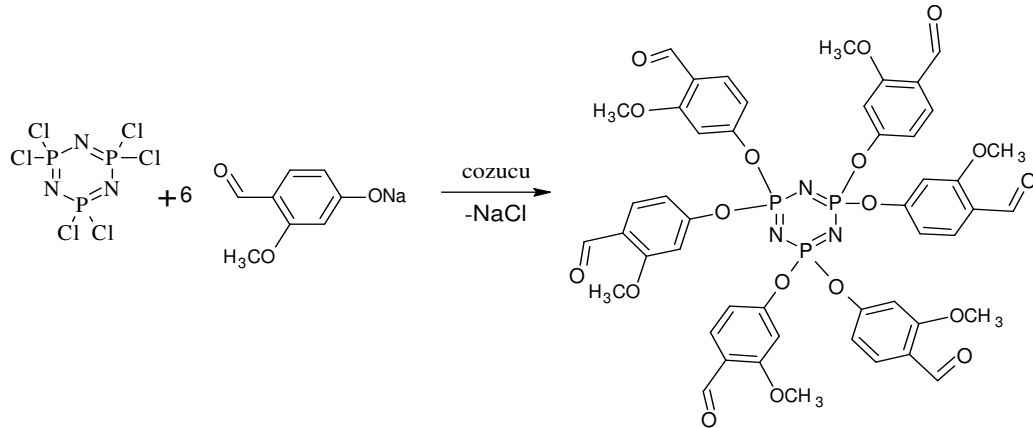
#### 2.2.1.1. Karbonil ve imin grupları taşıyan siklotrifosfazen türevleri

Karbonil, imin, oksim, siyanür, hidroksil gibi kromofor grup taşıyan fenoksi siklotrifosfazenlerin sentezi ile ilgili çok olmasa da literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Cil ve ark., 2006; Carriedo ve ark., 1996). Karbonil taşıyan fenoksi

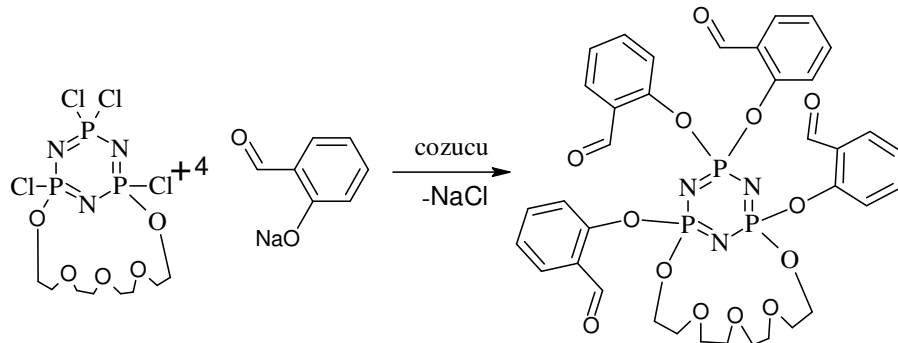
heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarından sentezlenmiştir (Fantin ve ark., 1996; Siwy ve ark., 2006). Yapılan çalışmalarda en fazla olanı p-hidroksibenzaldehit ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonudur (Şekil -2.9). Karbonil gruplarının indirgenme, yükseltgenme ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda yeni birçok fosfazen türevi sentezlenebilir.



Şekil 2.7. Halofosfazenlerin p-hidroksibenzaldehitte bazik ortamda reaksiyonu

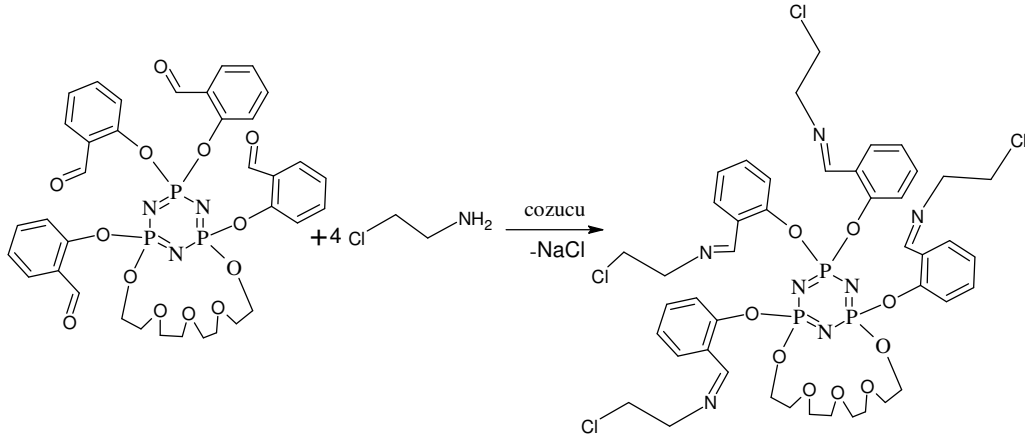


Şekil 2.8. Halofosfazenlerin 4-hidroksi-2-metoksibenzaldehitte reaksiyonu



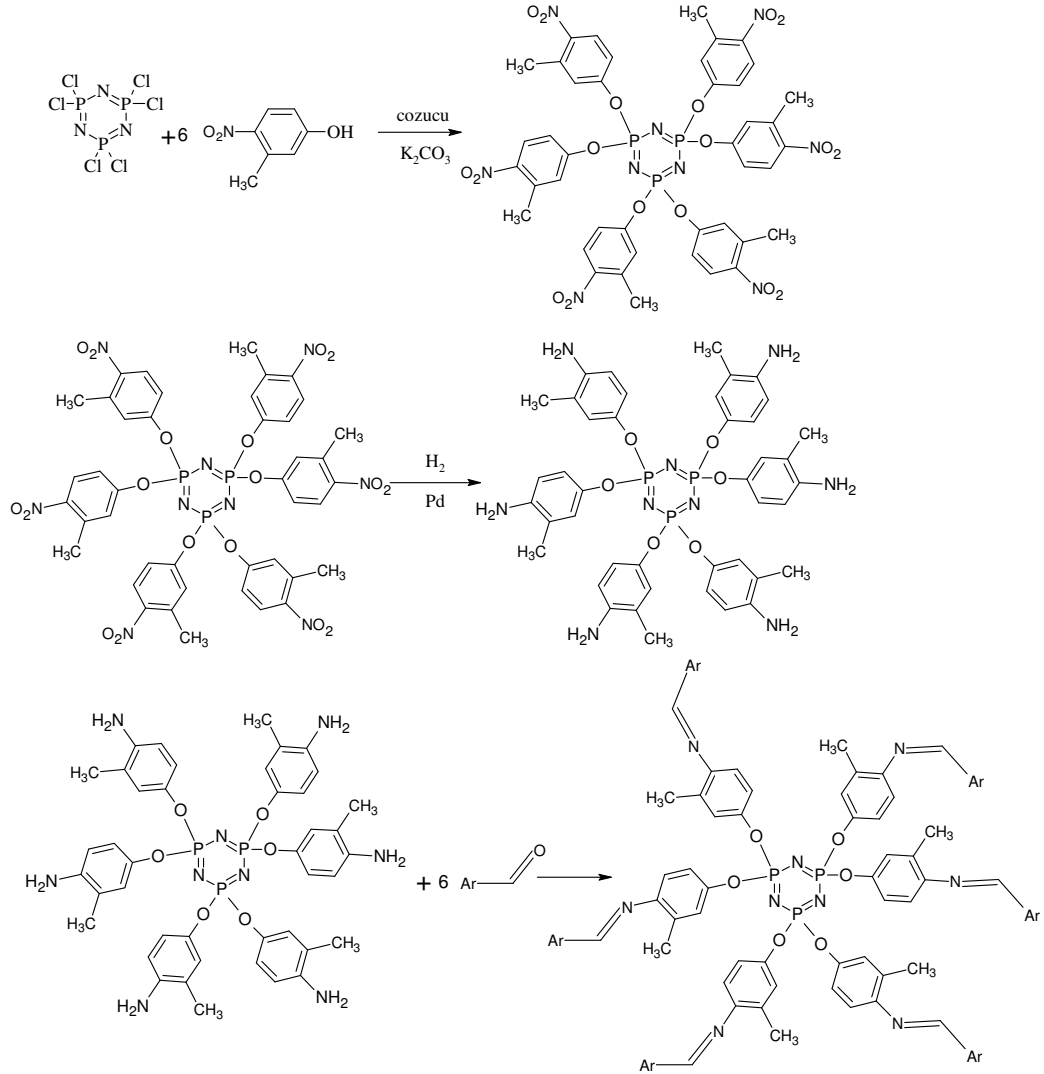
Şekil 2.9. Halofosfazenlerin salisilaldehitte reaksiyonu

İmin(Schiff bazı) taşıyan organofosfazenler literatürde üç şekilde sentezlenmiştir. Birincisi, karbonil taşıyan fenoksifosfazenlerin primer aminle reaksiyonundan(Şekil2.10.),bu yöntemle 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetrasiklotrifosfazenin salisilaldehit ile reaksiyonundan oluşturulan yöntemle 1,3-(oksitetraetilenoksi)-1,3,5,5-tetra(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin 2-kloretilaminin reaksiyonundan Schiff bazı taşıyan siklotrifosfen elde edilmiştir(Siwy ve ark., 2006). Diğer bir çalışmada hekza(4-formilfenoksi)siklotrifosfazenin o-hidroksianilin ve p-hidroksi anilin reaksiyonundan tam süstitüe schiff bazı taşıyan fosfazen sentezlenmiştir(Bertani ve Facchin, 1989; Moriya ve ark., 2002).



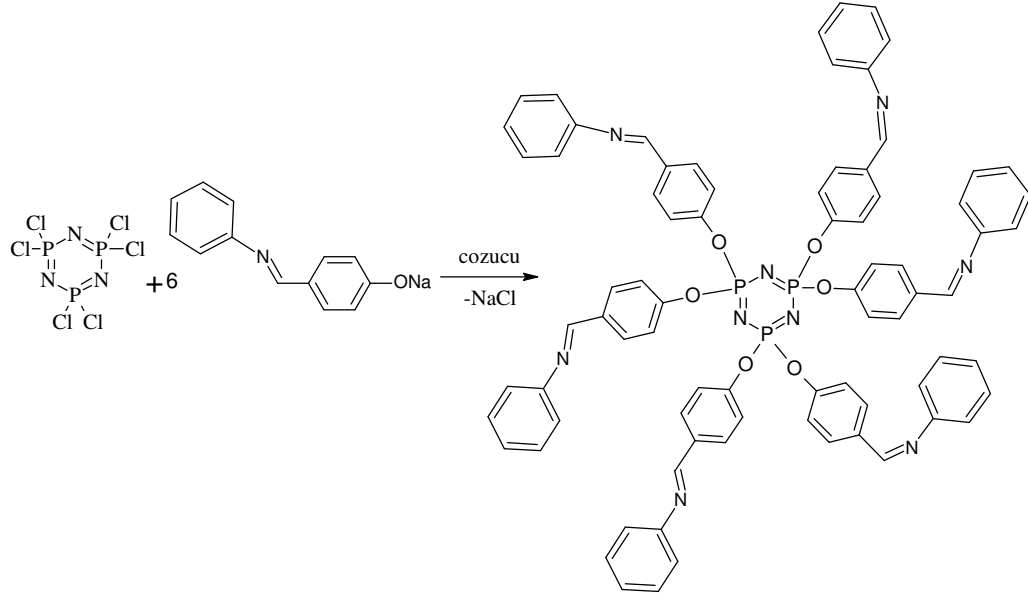
Şekil 2.10. Karbonil taşıyan fosfazenlerle aminlerin reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

İkincisi, nitro grubu taşıyan fenoksifosfazenlerdeki nitro grubunun amine indirgenmesi sonucu oluşan amino fenoksi fosfazenlerin aldehit ile reaksiyonundan(Şekil 2.8.). Hekzaklorosiklotrifosfazenin 4-nitro-3-metilfenolün reaksiyonundan elde edilen hekza(4-nitro-3-metilfenoksi)siklotrifosfazende ki nitro grubunun amine dönüştürülmesinden sonra pridil aldehit, prolil aldehit, salisil aldehit, tienil aldehit ve p-metoksi benzaldehit ile reaksiyonlarından tam süstitüe schiff bazı taşıyan fosfazenler elde edilmiştir(Bertani ve Facchin, 1989).



**Şekil 2.11. Nitro taşıyan fosfazenlerdeki nitro grubunun amine dönüştürülmesi ve aldehitlerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi**

Üçüncüsü, hidroksil grubu taşıyan Schiff bazlarının halofosfazenlerle reaksiyonundan (Şekil 2.10.) 4-hidroksianilin veya 4-hidroksibenzaldehitin aminlerle oluşturulan hidroksi grubu taşıyan Schiff bazlarının heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarından schiff bazı taşıyan fosfazenler türetilmiştir (Odabaşoğlu ve ark., 1999).



Şekil 2.12. Halofosfazenlerin hidroksi taşıyan imin bileşiklerle reaksiyonundan imin taşıyan fosfazen sentezi

Çok fazla olmayan karbonil ve schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevlerinde hem karbonil hem schiff bazı fenoksi yapısının para konumundadır. Yalnız bir çalışmada orto konumundadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan aseton, n-hekzan ve diklorometan çözücülerini adi destilasyon işlemi ile saflaştırılmıştır. Reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF) (Merck) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında destillenmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan reaktifler heksaklorosiklotrifosfazen $[(N\text{P}Cl_2)_3]$ , salisilaldehit(2-hidroksibenzaldehit), anilin, 1-naftilamin, 2-hidroksi anilin, 3,4-dikloro anilin, n-butilamin ve t-butilamin hazır olarak alınmıştır. Ürünlerin saflaştırılma aşamasında ince tabaka olarak Silica gel F<sub>254</sub> (Merck) ve kolon kromatografisi dolgu maddesi olarak Silica gel 60 (0.063-0.200 mm) kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR ile elementel analiz tekniğinden yararlanılmıştır. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>31</sup>P spektrumları BRUKER DPX-300, 300 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarı), IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresiyle (Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde), ve elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla (İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarı) yapılmıştır. Maddelerin erime noktalarının bulunması için Gallenkamp erime noktası cihazı kullanıldı.

Bileşiklerin IR spektrumları KBr tekniği uygulanarak alınmıştır. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılarak alınmıştır. <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarının alınmasında % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dış standart maddesi kullanılmıştır.

### 3.2.Yöntem

#### 3.2.1. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2) sentezi

Havası ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna 100 ml THF çözücüsündeki heksaklorosiklotrifosfazen (1) (2 g, 5.75 mmol) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımına oda sıcaklığında salisilaldehidin (2-hidroksibenzaldehit) (4.30 ml, 46.03 mmol) 10 ml THF deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon karışımı 2 gün oda sıcaklığında karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzöldü. Süzöntünün çözücüsü uzaklaştırdıktan sonra diklormetanda çözüldü. Ürün karışımı ince tabaka ve kolon kromatografi yöntemleri ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n-hekzan:5:1 çözücü karışımında saflaştırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldığında beyaz katı olan hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(3) elde edildi ( 3.00 g, %60, e.n. 160).

#### 3.2.2. Hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(3) sentezi

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve anilinin(0.25 ml, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırdıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürölen ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra açık sarı katı madde elde edildi ( 0.30 g, 65%, e.n.:158 °C ).

#### 3.2.3. Hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(4) sentezi

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g., 0.29 mmol) ve 1-naftilamin(0.33 g., 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırdıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra sarı katı madde elde edildi (0.42 g, 74%, e.n.:153 °C).



**3.2.4. Hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(5) sentezi**

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve 2-aminofenol(0.25 g, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra kahverengi katı madde elde edildi (0.33 g, 66%, e.n.:138 °C).

**3.2.5. Hekza[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6) sentezi**

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve 2,3-dikloroanilin(0.38 g, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra açık sarı katı madde elde edildi (0.33 g, 57% e.n.:130 °C).

**3.2.6. Hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(7) sentezi**

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve 3,4-dikloroanilin(0.38 g, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra açık kahverengi katı madde elde edildi (0.38 g, 63%, e.n.:130 °C).

**3.2.7. Hekza[2-(*n*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(8) sentezi**

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve *n*-butilamin(0.23 ml, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla

formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra sıvı madde elde edildi (0.20 g, 45%).

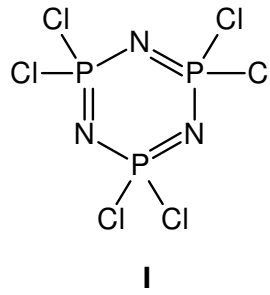
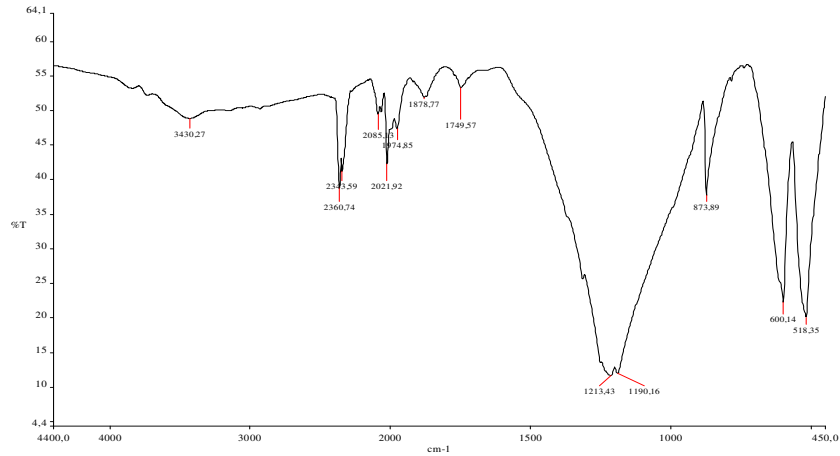
### 3.2.8. Hekza[2-(*t*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(9) sentezi

Hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(0.25 g, 0.29 mmol) ve *t*-butilamin(0.25 ml, 2.32 mmol) 50 ml THF çözücüsündeki karışımına 3-4 damla formik asit ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 gün kaynatıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözüldü. Daha sonra etanolde çöktürerek ürün saflaştırıldı. Açık havada kurutulduktan sonra beyaz katı madde elde edildi (0.22 g, 53%, e.n.: 58 °C).

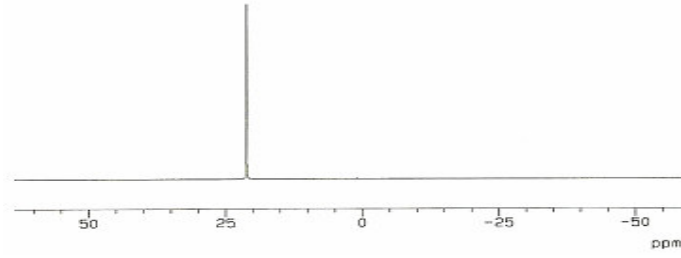
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(I)

Reaksiyonu incelenen  $(\text{NPCl}_2)_3$  (**1**) 113 °C’de eriyen, beyaz, katı bir bileşiktir. Hazır olarak alınan **1**’in IR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Şekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**1**) açık yapısıŞekil 4.2. **1** bileşiğinin IR spektrumu

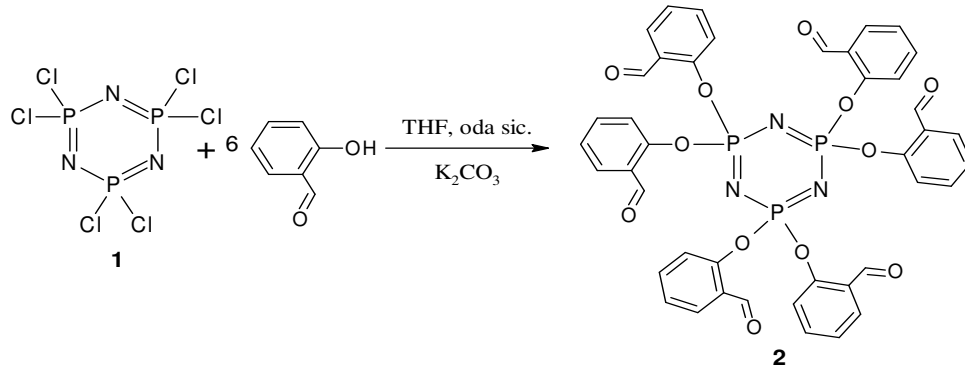
**1** bileşiğinin IR spektrumunda, 1213 ve 1190  $\text{cm}^{-1}$ ’de P=N, 873  $\text{cm}^{-1}$ ’de P-N-P, 600 ve 519  $\text{cm}^{-1}$ ’de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler görülmektedir.

Şekil 4.3. 1 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

1'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan A<sub>3</sub> yapısına uygun <sup>31</sup>P NMR spektrumunda 21.2 ppm de tek pik vardır. Bu pikte yarıllma yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşiğin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.2. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(2)

Hekzaklorosiklorifosfazen ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olduğu THF çözücüsündeki karışıma oda sıcaklığında salisilaldehidin THF deki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi(Şekil 4.4). Reaksiyon iki gün oda sıcaklığında devam ettirildikten sonra ince tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleri ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n-hakzan (5/1) çözücü karışımında saflaştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldığında beyaz bir katı madde elde edildi (e.n.160 °C, verim:%60). Bileşiğin yapısı IR, elementel analiz ve NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) spektroskopisi ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.1 de verildi. Bileşiğe ait spektrumlar Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'te görülmektedir. Sentezlenen bileşiğin 861.63 g/mol ağırlığında ve N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> kapalı formülünde olan tam süstitüe hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen olduğu spektroskopik yöntemlerin sonuçlarından anlaşıldı.

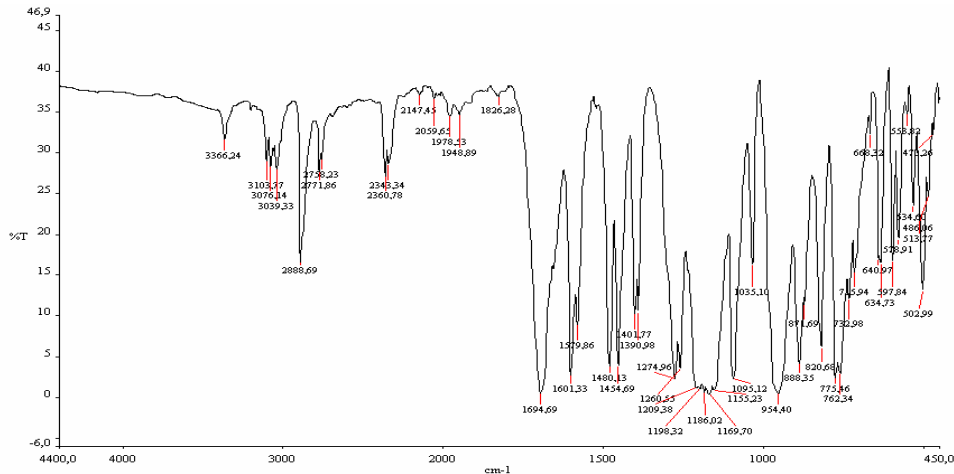


Şekil 4.4. Hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin sentez denklemi

Çizelge 4.1. 2 bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

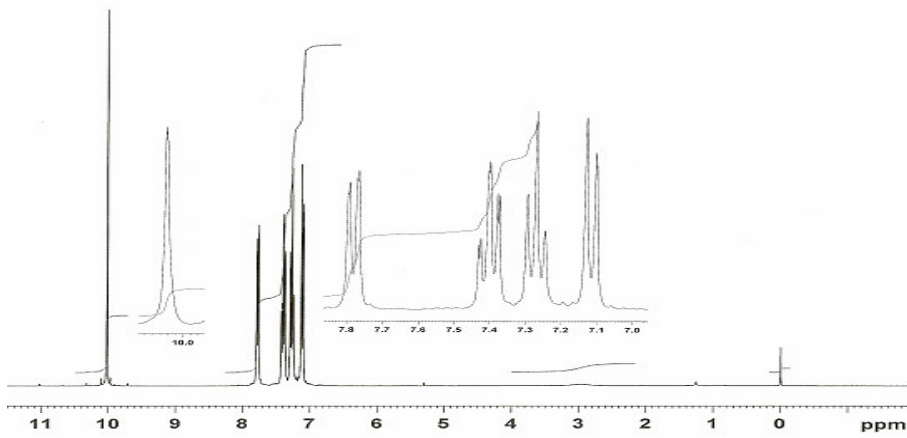
| IR Değerleri                          | NMR Değerleri                               |  |                 | Elementel analiz |       |       |
|---------------------------------------|---|--|-----------------|------------------|-------|-------|
|                                       | <sup>1</sup> H                              | <sup>13</sup> C                                      | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3103-3040 cm <sup>-1</sup> (Aril C-H) | 10.03 ppm<br>HC=O ( <sup>7</sup> H, s)      | 187.72 ppm<br>C=O ( <sup>7</sup> C)                  | 8.10 ppm        | %C               | 58.55 | 57.92 |
| 2888 ve 2772 cm <sup>-1</sup> (H-CO)  | 7.78 ppm<br>( <sup>3</sup> H, d, J:1.4 Hz.) | 151.70 ppm P-O-C<br>( <sup>2</sup> C, d, J:2.62 Hz.) |                 | %H               | 3.51  | 3.53  |
| 1695 cm <sup>-1</sup> (C=O)           | 7.41 ppm<br>( <sup>4</sup> H, t, J:1.8 Hz.) | 135.51 ppm<br>( <sup>4</sup> C)                      |                 | %N               | 4.88  | 4.75  |
| 1209 ve 1198 cm <sup>-1</sup> (P=N)   | 7.27 ppm<br>( <sup>5</sup> H, t)            | 128.99 ppm<br>( <sup>6</sup> C)                      |                 |                  |       |       |
| 955 cm <sup>-1</sup> (P-O-Aril)       | 7.12 ppm<br>( <sup>6</sup> H, d)            | 127.66 ppm<br>( <sup>1</sup> C, d, J:2.1 Hz.)        |                 |                  |       |       |
|                                       |   | 126.22 ppm<br>( <sup>5</sup> C)                      |                 |                  |       |       |
|                                       |   | 121.05 ( <sup>3</sup> C)                             |                 |                  |       |       |

2 bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H, aldehit H-C=O, C=O, P=N ve P-O-C(aromatik) pikleri sıra ile 3100-3040 cm<sup>-1</sup>, 2888 ve 2772 cm<sup>-1</sup>, 1695 cm<sup>-1</sup>, 1209 ve 1198 cm<sup>-1</sup> ve 955 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.5). Salisilaldehidin C=O piki 1665 cm<sup>-1</sup> görülürken 2 bileşiğinde 1695 cm<sup>-1</sup> de görülmesi reaksiyonun gerçekleştiğini de göstermektedir. 1 bileşiğindeki P-Cl ait bağların 2 bileşiğin IR spektrumunda olmaması bütün klorların yerine 2-formilfenoksi grubunun bağlandığını göstermektedir.

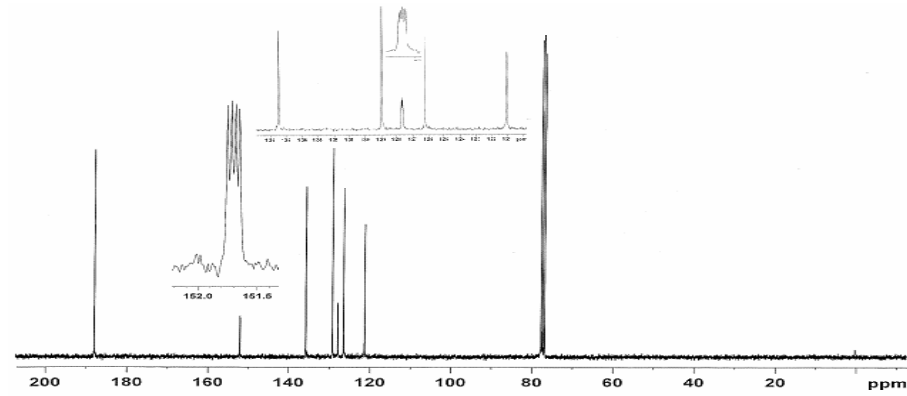


Şekil 4.5. 2 bileşiğinin IR spektrumu

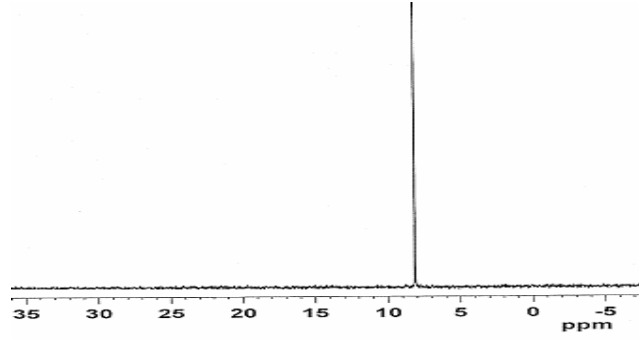
2 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda yapıda bulunan kimyasal çevresi farklı 4 aromatik ve bir aldehit protona ait 5 proton piki görölmektedir(Şekil 4.4). Aromatik protonlar 7.78 ppm ile 7.12 ppm aralığında görölmürken aldehit protonu 10.03 ppm de görölmektedir. Bileşimin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda kimyasal çevresi farklı 6 aromatik ve bir aldehit karbona ait 7 karbon piki görölmektedir(Şekil 4.6). Aldehit karbonu 187.72 ppm de, 151.70 ppm de fosfazen halkasına yakın aromatik karbon ve diğer aromatik karbonlar 136 ile 121 ppm aralığında göröldü. 151.70 ppm deki 2 nolu C ve 127.66 ppm deki 1 nolu C piklerde P-C eşleşmesinden kaynaklanan yarıлма göröldü(Şekil 4.7).  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tek bir pik 8.10 ppm de çıkmıştır(Şekil 4.8).  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tek pik görölmesi yapıdaki fosforların kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu yani tam süstitüe olduğunu gösterir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen %C, %H ve %N değerleri de teorik değerlerle uygundur.



Şekil 4.6. 2 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

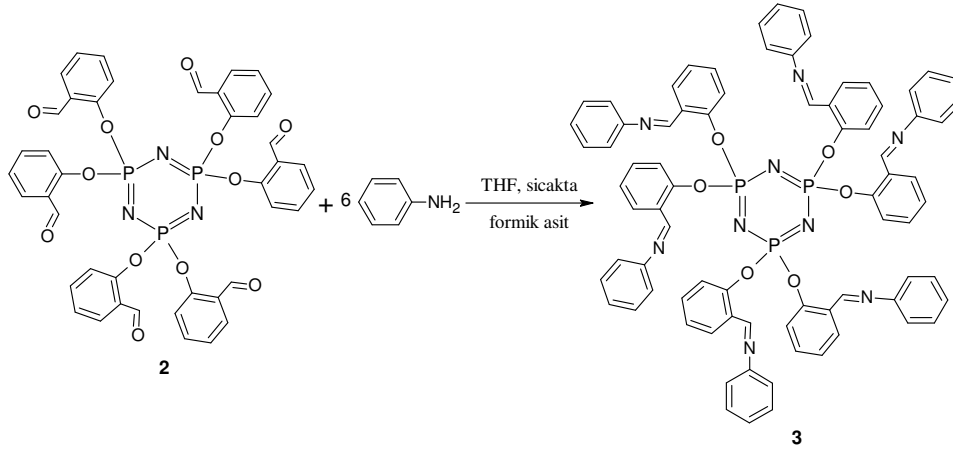


Şekil 4.7. 2 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 4.8. 2 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

### 4.3. Hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(3)

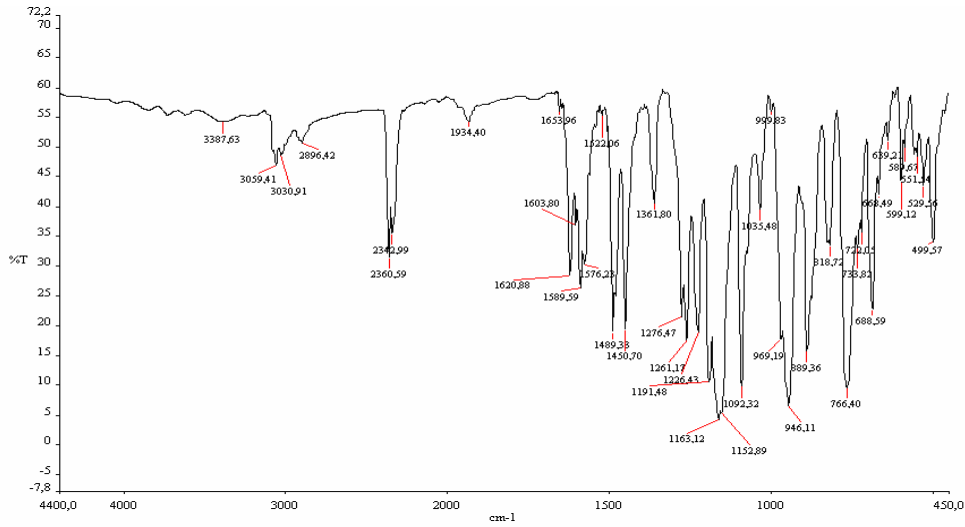
Hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(3) 2 ile anilin in THF çözücüsünde formik asidin katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %65 lik verimle açık sarı bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.9). 1312.3 g/mol ve N<sub>9</sub>P<sub>3</sub>C<sub>78</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub> kapalı formülüne sahip 3 bileşiğinin yapısı IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.9. 3 bileşiğin oluşum reaksiyon denklemi

Çizelge 4.2. 3 bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

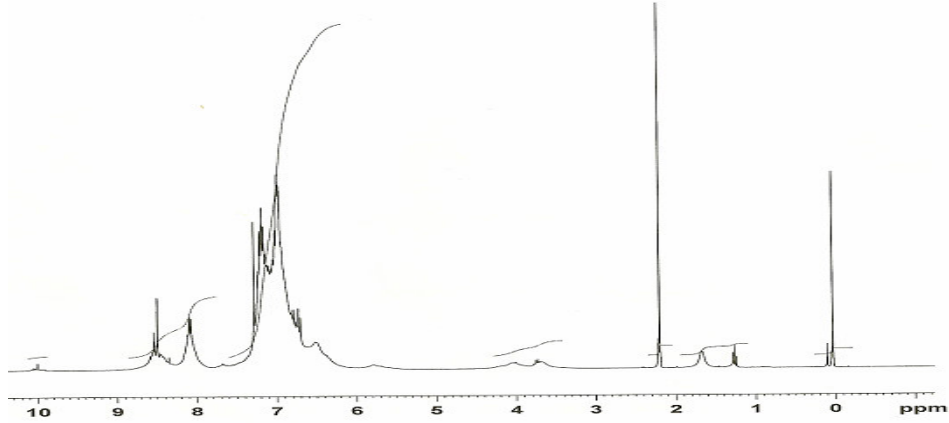
| IR Değerleri                         | NMR Değerleri            |  |                 | Elementel analiz |       |       |
|--------------------------------------|--------------------------|--|-----------------|------------------|-------|-------|
|                                      | $^1\text{H}$             | $^{13}\text{C}$  | $^{31}\text{P}$ |                  | Teor. | Bul.  |
| 360-3030 $\text{cm}^{-1}$ (Aryl C-H) | 8.45 ppm (s, 6H, CH=N)   | 154.36 ppm (CH=N)  | 8.33 ppm        | %C               | 71.39 | 70.89 |
| 2896 $\text{cm}^{-1}$ (H-C=N)        | 8.13-6.70 ppm (Aryl 42H) | 151.55 ppm, 150.19   |                 | %H               | 4.61  | 4.33  |
| 1621 $\text{cm}^{-1}$ (C=N)          |                          | (dd, $^2J_{PC}$ :2.72 Hz.), 132.23, 129.30, 129.02, 127.98, 126.12, 125.73, 120.98, 115.11 |                 | %N               | 9.61  | 9.47  |
| 1192ve 1153 $\text{cm}^{-1}$ (P=N)   |                          |  |                 |                  |       |       |
| 946 $\text{cm}^{-1}$ (P-O-Aryl)      |                          |  |                 |                  |       |       |



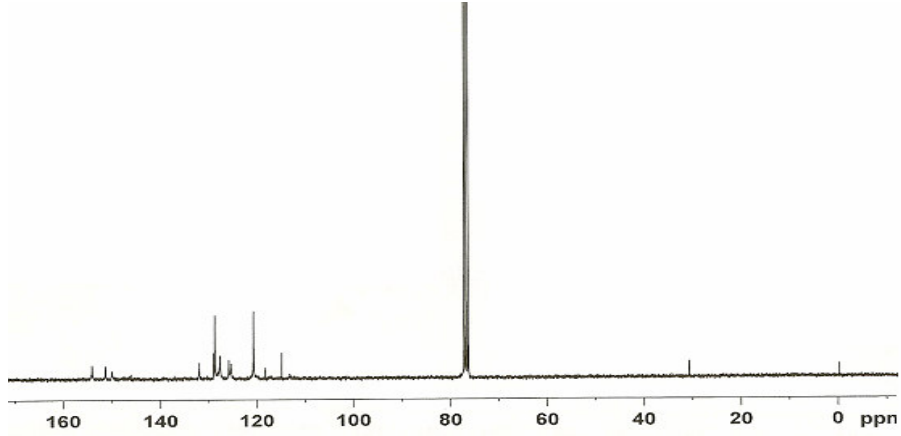
Şekil 4.10. 3 bileşiğinin IR spektrumu

3 bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakterisitk C=N, P=N ve P-O-C pikler  $1621 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1191 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1163 \text{ cm}^{-1}$  ve  $946 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir(Şekil 1.10). 2 bileşiğindeki  $1695 \text{ cm}^{-1}$  deki C=O piki 3 bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki  $1621 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. 3 deki P=N piki 2 göre daha düşük enerjiye doğru kaymıştır.

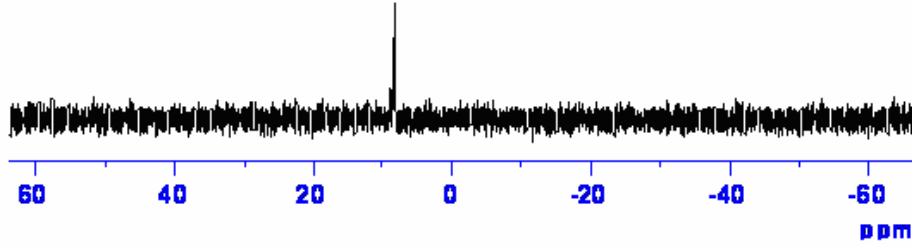


Şekil 4.11. 3 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

3'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.13-6.70 ppm aralığında görülürken karakteristik imin(HC=N) protona ait pik 8.45 ppm de görülmektedir(Şekil 4.11). 10 ppm civarındaki çok küçük pikde reaksiyona girmeyen ve uzaklaştırılmayan 2 yapısındaki aldehit protonundan kaynaklanmaktadır. 0 ile 2 ppm aralığındaki pikler tam olarak uzaklaştırılmayan madde içindeki çözücüden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.12. 3 bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

3'ün <sup>13</sup>C NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından 11 C ait pik görülmektedir(Şekil 4.12). Yapıdaki karakteristik bağlar olan C=N ve P-O-C'daki karbon pikleri 154.36 ppm (CH=N) ve 150.19 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>:2.72) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 151 ile 115 ppm aralığında çıkmıştır. 2 bileşiğindeki C=O karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.

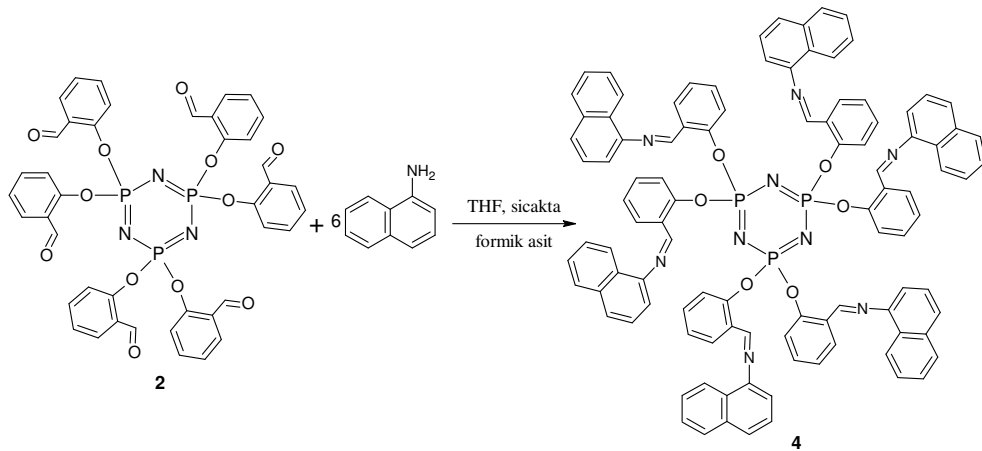
Şekil 4.13. 3 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

3 <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik 8.33 ppm de görülmüştür(Şekil 4.13). tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu gösterir.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerlere uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.2).

#### 4.4. Hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(4)

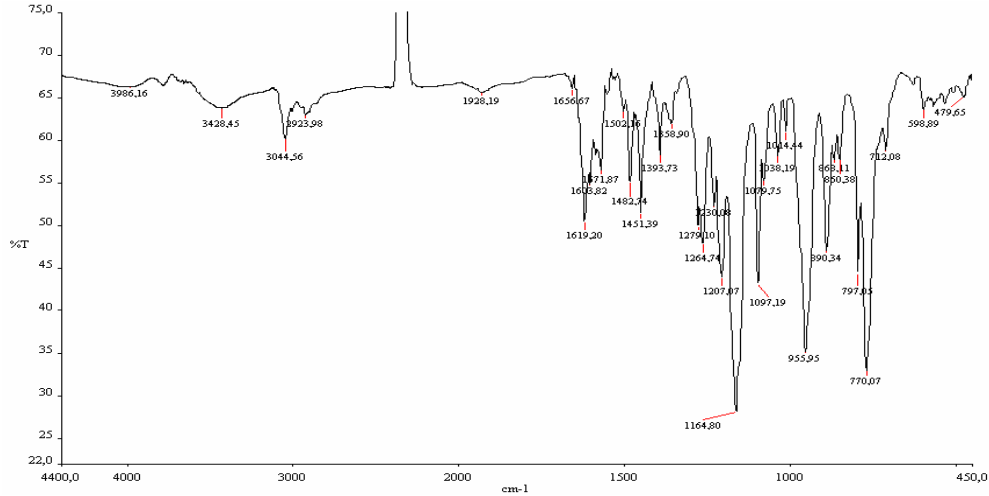
Hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(4), 2 ile 1-naftilaminin THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %74 lük verimle sarı bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.14). 1612.7 g/mol ve N<sub>9</sub>P<sub>3</sub>C<sub>102</sub>H<sub>72</sub>O<sub>6</sub> kapalı formülüne sahip 4 bileşiğinin yapısı IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.14. 4 bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

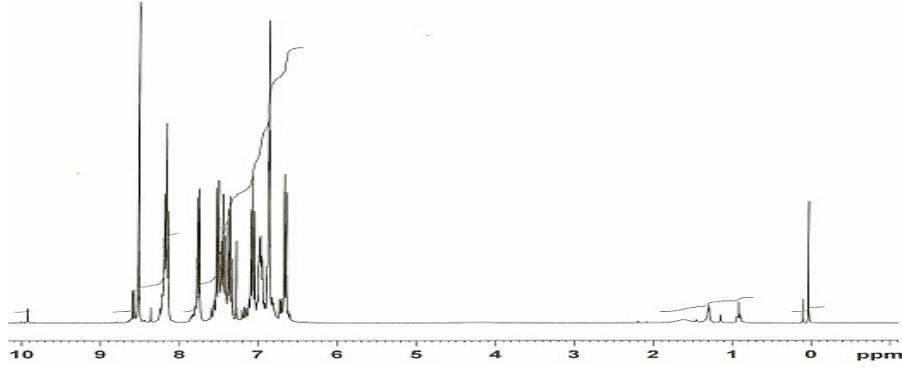
Çizelge 4.3. 4 bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

| IR Değerleri                              | NMR Değerleri                                 |   |                 | Elementel analiz |       |       |
|---|---|---|-----------------|------------------|-------|-------|
|   | <sup>1</sup> H                                | <sup>13</sup> C   | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3045 cm <sup>-1</sup><br>(Aril C-H)       | 8.53 ppm<br>(s, 6H, CH=N)                     | 154.35 ppm<br>(CH=N)  | 8.36<br>ppm     |                  |       |       |
| 2924 cm <sup>-1</sup><br>(H-CN)           | 8.20-6.65 ppm<br>(fenil 24H ve<br>naftil 42H) | 150.10 ppm<br>(P-O-C, dd,<br><sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.73 Hz.)    |                 | %C               | 75.97 | 75.38 |
| 1619 cm <sup>-1</sup><br>(C=N)            |   | 148.73, 133.73,<br>132.22, 128.79,<br>128.56, 128.19,<br>127.56, 126.24 |                 | %H               | 4.50  | 4.61  |
| 1207 ve<br>1165 cm <sup>-1</sup><br>(P=N) |   | 125.93, 125.88,<br>125.64, 125.58,<br>123.81, 120.79,<br>112.76         |                 | %N               | 7.82  | 7.09  |
| 956 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)        |   |   |                 |                  |       |       |
|   |   |   |                 |                  |       |       |

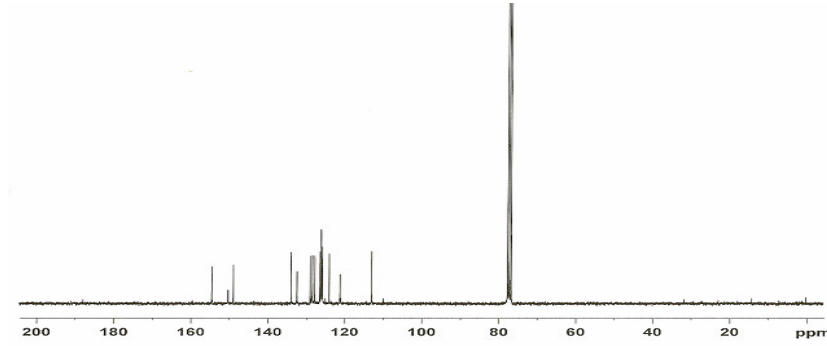


Şekil 4.15. 4 bileşiğinin IR spektrumu

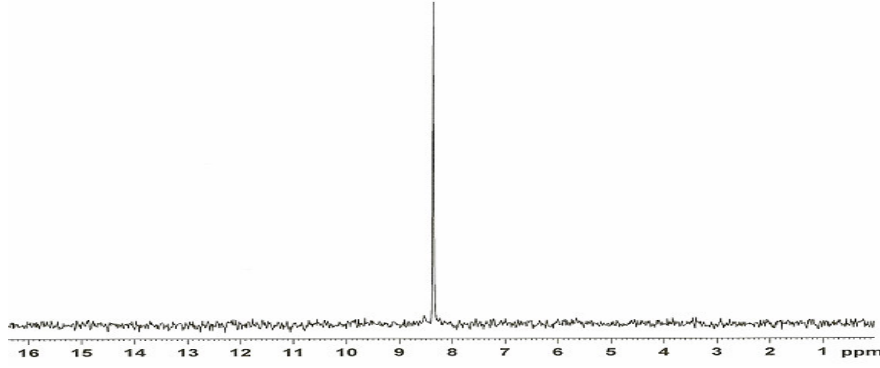
4 bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristk C=N, P=N ve P-O-C pikler 1619 cm<sup>-1</sup>, 1207 ve 1165 cm<sup>-1</sup> ve 956 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.15). 2 bileşiğindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki 4 bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1619 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. 4 deki P=N piki 2 göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.

Şekil 4.16. **4** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**4**'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik protonlar 8.20-6.65 ppm aralığında görülür iken karakteristik imin( $\text{HC}=\text{N}$ ) protona ait pik 8.53 ppm de görülmektedir(Şekil 4.16). 10 ppm civarındaki çok küçük pikde reaksiyona girmeyen ve uzaklaştırılmayan **2** yapısındaki aldehit protonundan kaynaklanmaktadır. 0 ile 2 ppm aralığındaki pikler tam olarak uzaklaştırılmayan madde içindeki çözücünden ileri gelmektedir.

Şekil 4.17. **4** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**4**'ün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından 17 C ait pik görülmektedir(Şekil 4.17). Yapıdaki karakteristik bağlar olan  $\text{C}=\text{N}$  ve  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  karbon pikleri 154.35 ppm ( $\text{CH}=\text{N}$ ) ve 150.10 ppm ( $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ , dd,  $^2J_{\text{PC}}:2.73$  Hz.) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 149 ile 112 ppm aralığında çıkmıştır. **2** bileşiğindeki  $\text{C}=\text{O}$  karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.

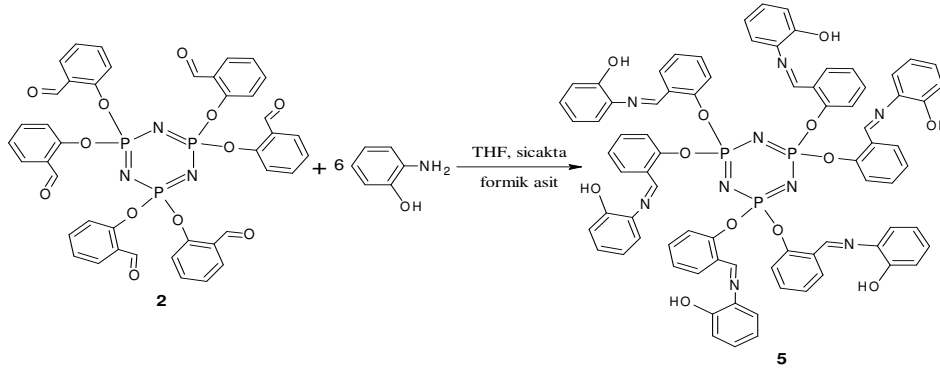
Şekil 4.18. 4 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

4'ün <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik 8.36 ppm de görülmüştür(Şekil 4.18). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğunu gösterir.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerlere uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.3).

#### 4.5. Hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(5)

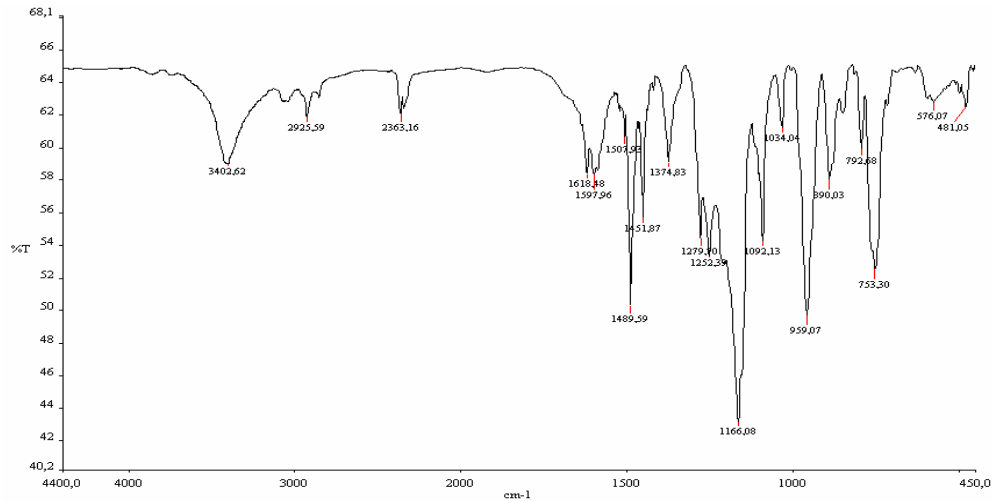
Hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(5) 2 ile 2-aminofenolün THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %66lık verimle kahverengi bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.18). 1408.3 g/mol ve N<sub>9</sub>P<sub>3</sub>C<sub>78</sub>H<sub>60</sub>O<sub>12</sub> kapalı formülüne sahip 5 bileşiğinin yapısı IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.4 de verildi.



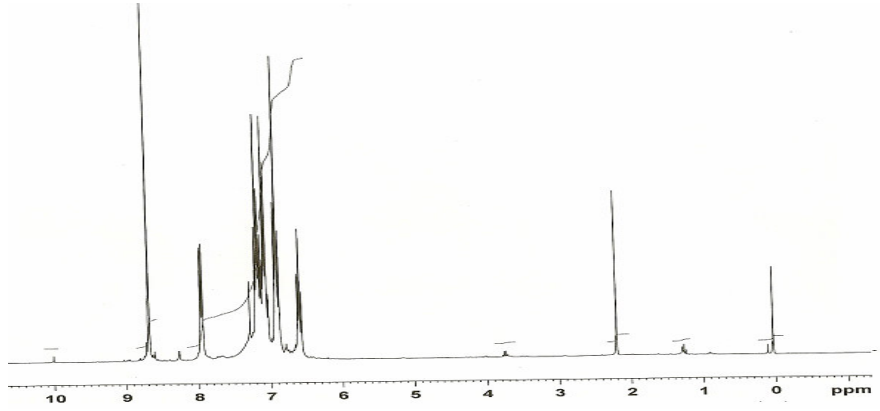
Şekil 4.19. 5 bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

Çizelge 4.4. **5** bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

| IR Değerleri                                | NMR Değerleri                      |  |                 | Elementel analiz |       |       |
|---|------------------------------------|--|-----------------|------------------|-------|-------|
|   | <sup>1</sup> H                     | <sup>13</sup> C  | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3403 cm <sup>-1</sup><br>(-OH)              | 10.03ppm<br>(s, 6H, PhOH)          | 152.50 ppm<br>(CH=N)   | 7.73<br>ppm     |                  |       |       |
| 3100-3050<br>cm <sup>-1</sup> (Aril<br>C-H) | 8.68 ppm<br>(s, 6H, CH=N)          | 150.94,<br>150.00 ppm<br>(dd, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.79<br>Hz., P-O-C),                             |                 | %C               | 66.52 | 65.77 |
| 2926 cm <sup>-1</sup><br>(H-CO)             | 6.58-7.96 ppm<br>(aromatik<br>48H) | 135.07, 132.23,<br>129.25, 128.56,<br>127.72 ppm<br>(dd, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> :2.08<br>Hz.), 125.88, |                 | %H               | 4.29  | 4.38  |
| 1618 cm <sup>-1</sup><br>(C=N)              |                                    | 121.17, 119.87,<br>115.92, 115.07  |                 | %N               | 8.95  | 8.52  |
| 1210 ve<br>1166 cm <sup>-1</sup><br>(P=N)   |                                    |  |                 |                  |       |       |
| 959 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)          |                                    |  |                 |                  |       |       |

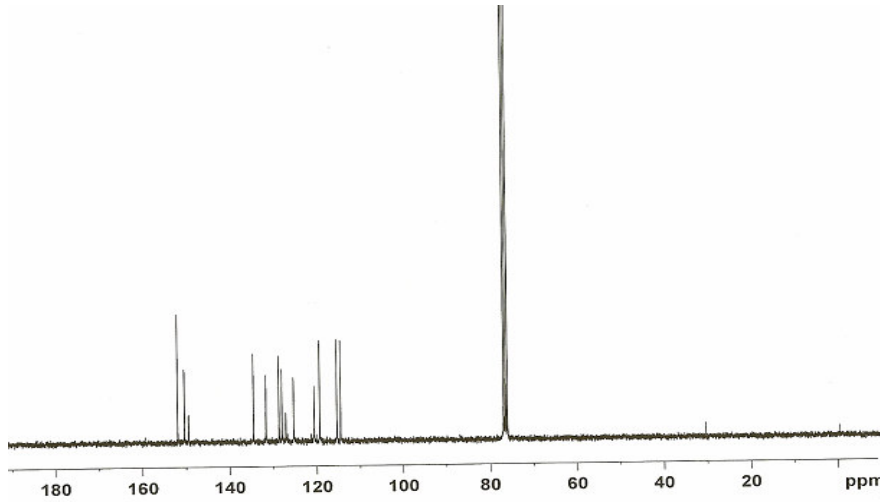
Şekil 4.20. **5** bileşiğinin IR spektrumu

**5** bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakterisitk -OH, C=N, P=N ve P-O-C pikler 3403 cm<sup>-1</sup>, 1618 cm<sup>-1</sup>, 1210 ve 1166 cm<sup>-1</sup> ve 959 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.20). **2** bileşiğindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki **5** bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1618 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. **5** deki P=N piki **2** göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.



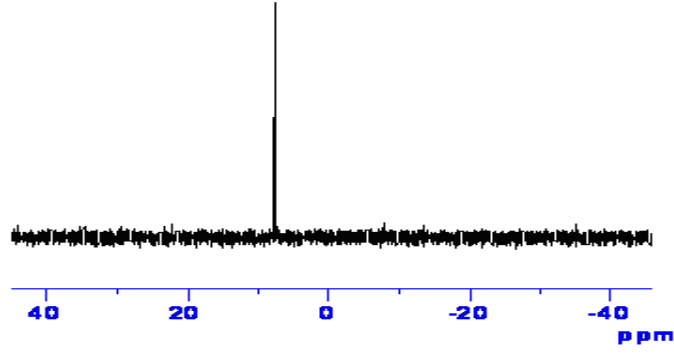
Şekil 4.21. 5 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

5'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 10.03 ppm de fenol OH protonu, 8.20-6.65 ppm aralığında aromatik protonlar ve karakteristik imin(HC=N) protona ait pik 8.53 ppm de görölmektedir(Şekil 4.21). 0 ile 2 ppm aralığındaki pikler tam olarak uzaklaştırılmayan madde içindeki çözücü protonlarına aittir.



Şekil 4.22. 5 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

5'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından 13 C 'na ait pik görölmektedir(Şekil 4.22). Yapıdaki karakteristik bağlar olan C=N ve P-O-C karbon pikleri 152.50 ppm (CH=N) ve 150.00 ppm (P-O-C, dd,  $^2J_{PC}$ :2.79 Hz.) de görölmektedir. Diğer aromatik karbonlar 150 ile 115 ppm aralığında çıkmıştır. 2 bileşiğindeki C=O karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.

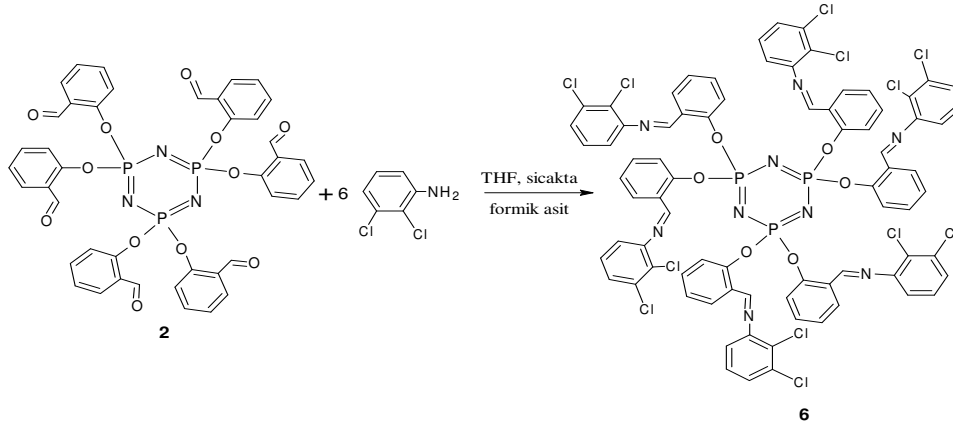
Şekil 4.23. 5 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

5 <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik 7.73 ppm de görülmüştür(Şekil 4.23). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerle uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.4).

#### 4.6. Hekza[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6)

Hekza[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(6) **2** ile 2,3-dikloroanilin THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %57 lik verimle açık sarı bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.24). 1725.6 g/mol ve N<sub>9</sub>P<sub>3</sub>C<sub>78</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> kapalı formülüne sahip **6** bileşiğinin yapısı IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.5 de verildi.

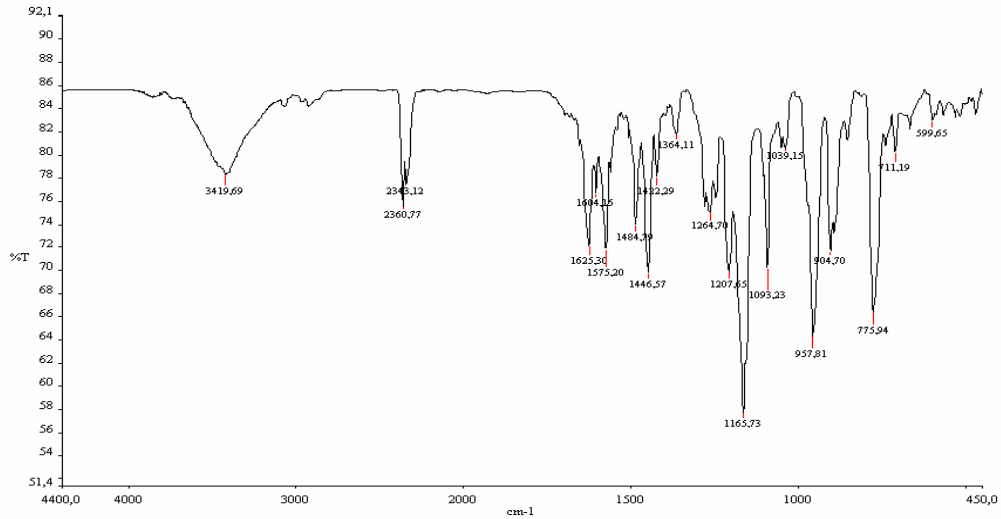


Şekil 4.24. 6 bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

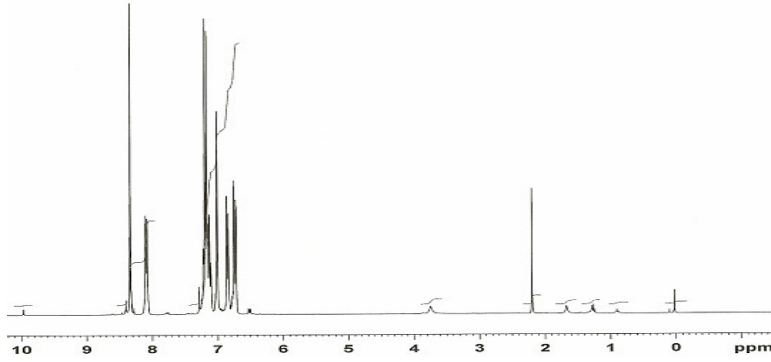


Çizelge 4.5. **6** bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

| IR Değerleri                              | NMR Değerleri                      |   |                 | Elementel analiz |       |       |
|---|------------------------------------|---|-----------------|------------------|-------|-------|
|   | <sup>1</sup> H                     | <sup>13</sup> C   | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3073 cm <sup>-1</sup><br>(Aril C-H)       | 8.33 ppm<br>(s, 6H, CH=N)          | 155.36 ppm<br>(CH=N)  | 8.25<br>ppm     |                  |       |       |
| 2925 cm <sup>-1</sup><br>(H-CN)           | 6.70-8.10 ppm<br>(aromatik<br>42H) | 150.78, 149.98<br>(dd, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.88<br>Hz., P-O-C),                               |                 | %C               | 54.29 | 54.18 |
| 1625 cm <sup>-1</sup><br>(C=N)            |                                    | 132.84, 132.72,<br>130.56, 129.80,<br>128.29,<br>127.68(dd,<br><sup>3</sup> J <sub>PC</sub> :2.10 Hz.), |                 | %H               | 2.80  | 2.96  |
| 1208 ve<br>1166 cm <sup>-1</sup><br>(P=N) |                                    | 126.22, 122.66,<br>121.18, 120.39.  |                 | %N               | 7.31  | 7.29  |
| 958 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)        |                                    |   |                 |                  |       |       |

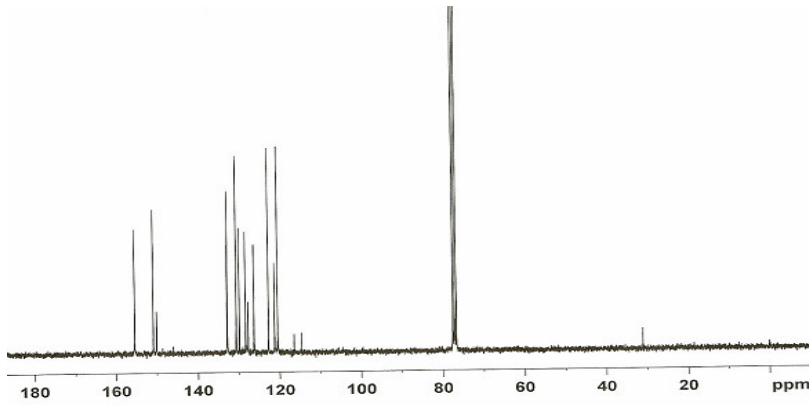
Şekil 4.25. **6** bileşiğinin IR spektrumu

**6** bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristk C=N, P=N ve P-O-C pikler 1625 cm<sup>-1</sup>, 1208 ve 1166 cm<sup>-1</sup> ve 958 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.25). **2** bileşiğindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki **6** bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1625 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. **6** daki P=N piki **2**'ye göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.



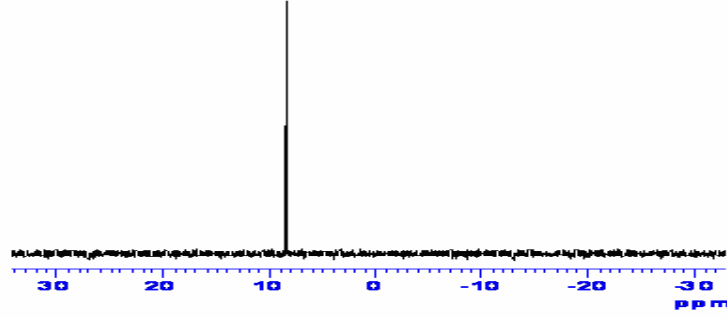
Şekil 4.26. **6** bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

**6**'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 8.10-6.70 ppm aralığında aromatik protonlar ve karakteristik imin(HC=N) protona ait pik 8.33 ppm de görülmektedir(Şekil 4.26). 0 ile 2 ppm aralığındaki pikler tam olarak uzaklaştırılmayan madde içindeki çözücüye aittir.



Şekil 4.27. **6** bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

**6**'nın <sup>13</sup>C NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından farklı 13 C'na ait pik görülmektedir(Şekil 4.27). Yapıdaki karakteristik bağlar olan C=N ve P-O-C karbon pikleri 155.36 ppm (CH=N) ve 149.98 ppm (P-O-C, dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>:2.88 Hz.) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 150 ile 121 ppm aralığında çıkmıştır. **2** bileşiğindeki C=O karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.

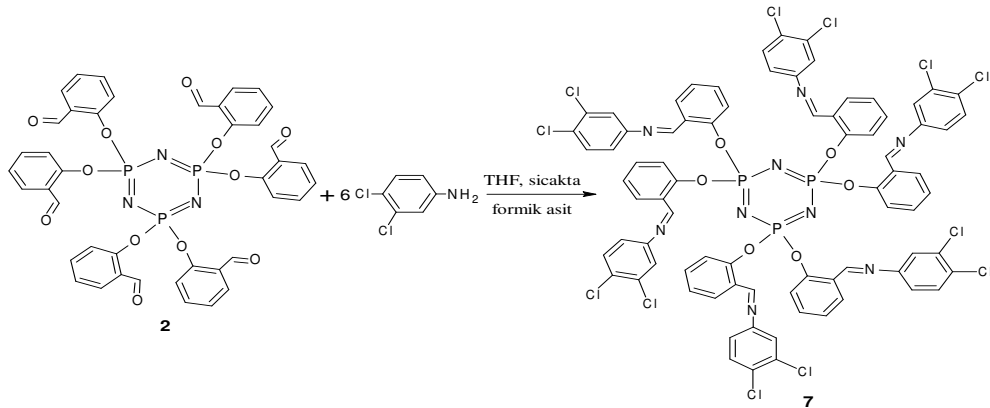
Şekil 4.28. 6 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

6  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tek pik 8.25 ppm de görülmüştür(Şekil 4.28). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerle uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.5).

#### 4.7. Hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(7)

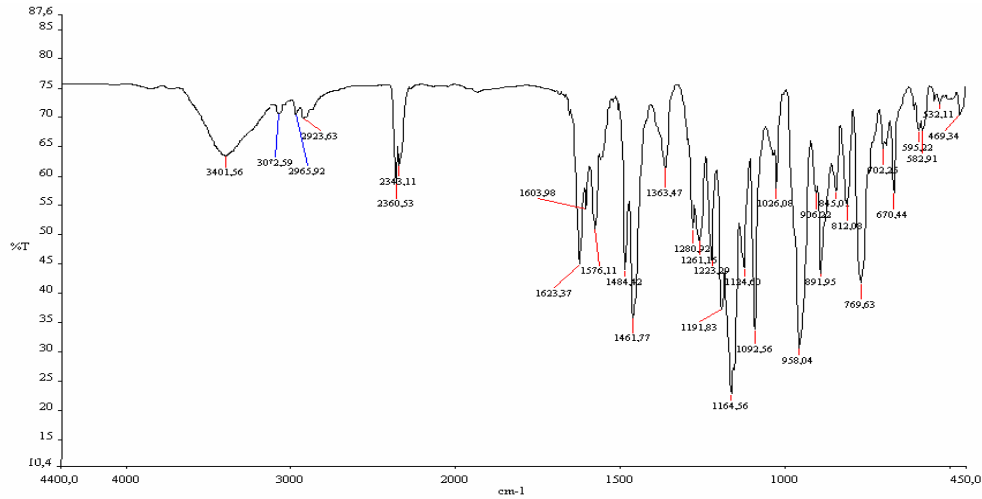
Hekza[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(7) 2 ile 3,4-dikloroanilin THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %51 lik verimle açık kahverengi bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.29). 1725.6 g/mol ve  $\text{N}_9\text{P}_3\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{Cl}_{12}$  kapalı formülüne sahip 6 bileşiğinin yapısı IR, NMR( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.6 de verildi.



Şekil 4.29.7 bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

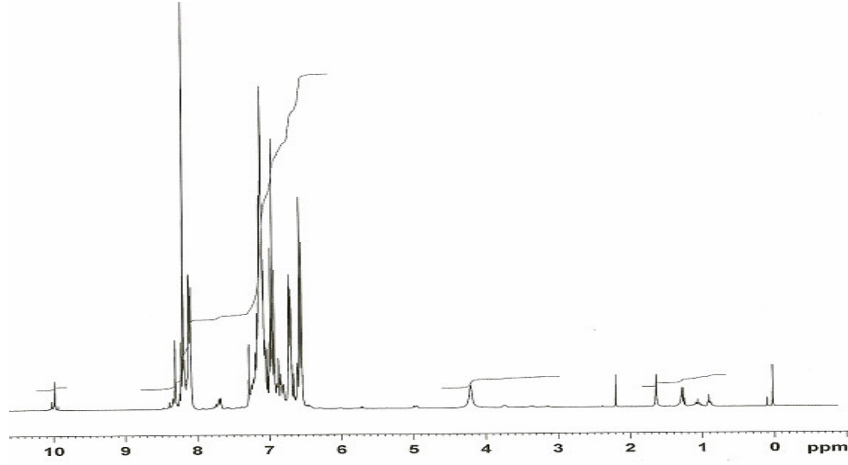
Çizelge 4.6. 7 bileşiminin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

| IR Değerleri                              | NMR Değerleri                      |   |                 | Elementel analiz |       |       |
|---|------------------------------------|---|-----------------|------------------|-------|-------|
|   | <sup>1</sup> H                     | <sup>13</sup> C   | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3073 cm <sup>-1</sup><br>(Aril C-H)       | 8.33 ppm<br>(s, 6H, CH=N)          | 155.36 (CH=N),<br>150.78, 149.98  | 8.25<br>ppm     |                  |       |       |
| 2925 cm <sup>-1</sup><br>(H-CN)           | 6.70-8.10 ppm<br>(aromatic<br>42H) | (dd, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.88<br>Hz., P-O-C),<br>132.84, 132.72,<br>130.56, 129.80,<br>128.29,<br>127.68(dd,<br><sup>3</sup> J <sub>PC</sub> :2.10 Hz.),<br>126.22, 122.66,<br>121.18, 120.39 |                 | %C               | 54.29 | 54.18 |
| 1624 cm <sup>-1</sup><br>(C=O)            |                                    |   |                 | %H               | 2.80  | 2.96  |
| 1192 ve<br>1165 cm <sup>-1</sup><br>(P=N) |                                    |   |                 | %N               | 7.31  | 7.29  |
| 958 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)        |                                    |   |                 |                  |       |       |

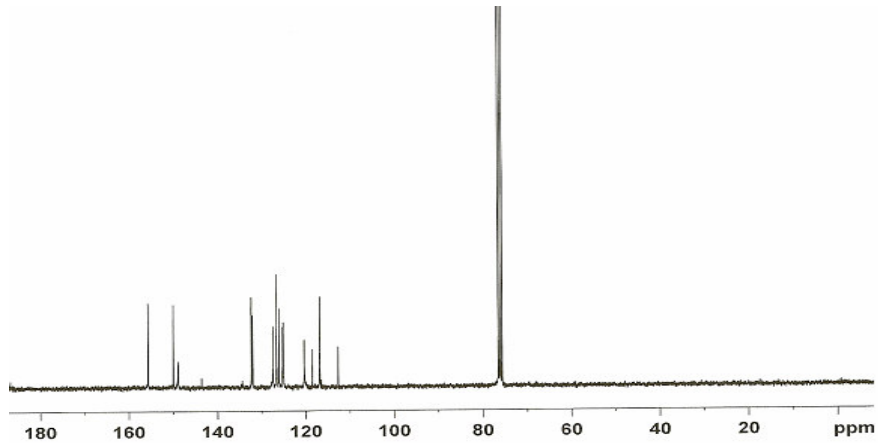


Şekil 4.30.7 bileşiminin IR spektrumu

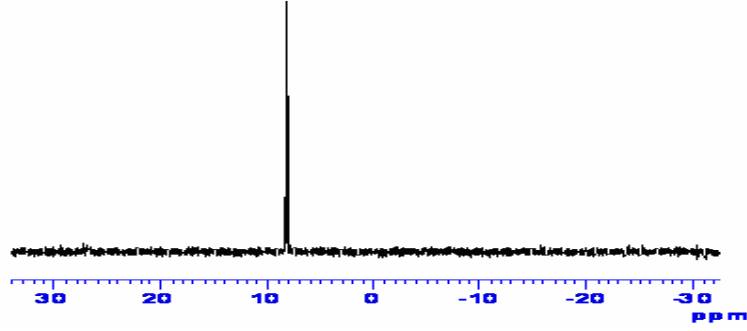
7 bileşiminin IR spektrumunda yapıya ait karakteristk C=N, P=N ve P-O-C pikler 1624 cm<sup>-1</sup>, 1192 ve 1165 cm<sup>-1</sup> ve 958 cm<sup>-1</sup> de görölmektedir(Şekil 4.30). 2 bileşimindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki 7 bileşiminde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1624 cm<sup>-1</sup> de görölmüştür. 7 deki P=N piki 2 göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.

Şekil 4.31.7 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

7'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 8.10-6.70 ppm aralığında aromatik protonlar ve 8.33 ppm de karakteristik imin(HC=N) protona ait pik görülmektedir(Şekil 4.31). 10 ppm civarındaki pik 2 deki aldehit protonuna, 0 ile 2 ppm aralığındaki pikler tam olarak uzaklaştırılmayan madde içindeki çözücü protonlarına aittir.

Şekil 4.32.7 bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

7'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından farklı 13 C'na ait pik görülmektedir(Şekil 4.32). Yapıdaki karakteristik bağlar olan C=N ve P-O-C karbon pikleri 155.36 ppm (CH=N) ve 149.98 ppm (P-O-C, dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>:2.88 Hz.) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 150 ile 121 ppm aralığında çıkmıştır. 2 bileşiğindeki C=O karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.

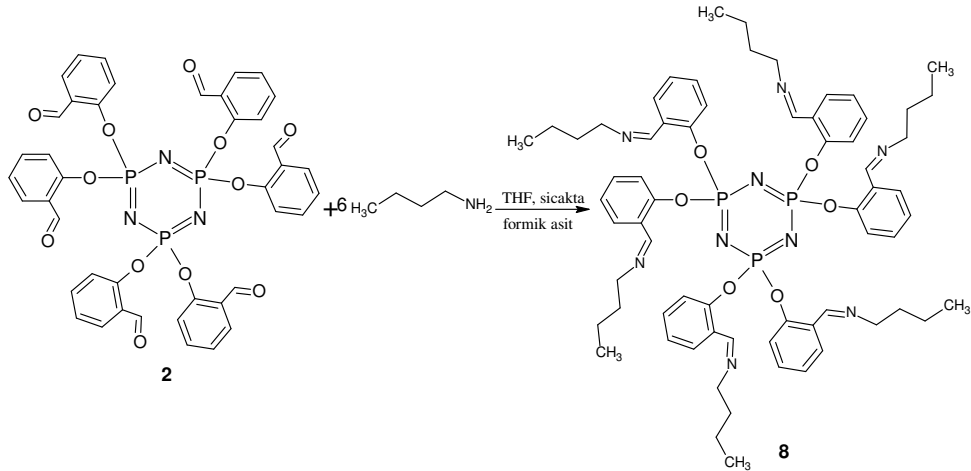
Şekil 4.33. 7 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

7 <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik 8.25 ppm de görülmüştür(Şekil 4.33). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerle uygun olması sentezlenen bileşiğin tam sübtitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.6).

#### 4.8. Hekza[2-(*n*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(8)

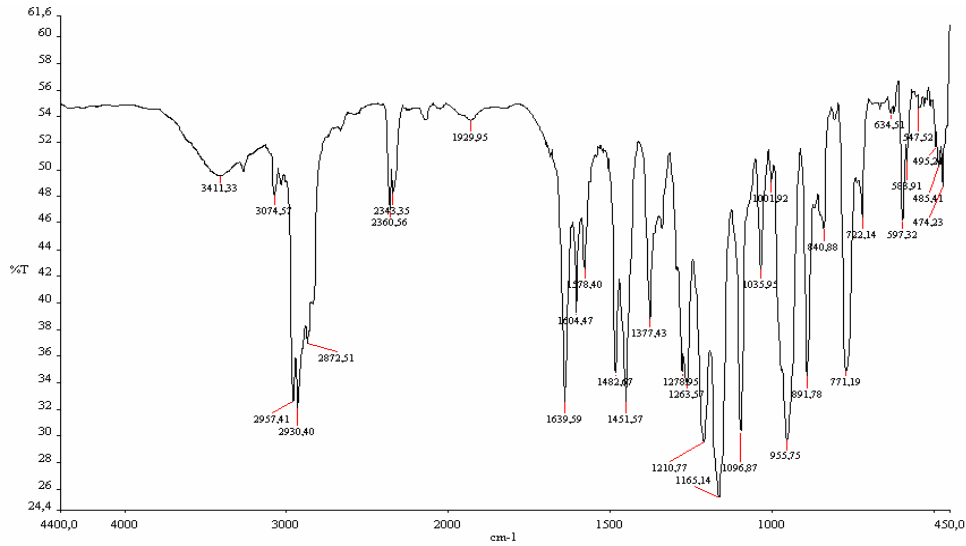
Hekza[2-(*n*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(8) 2 ile *n*-butilaminin THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %45 lik verimle sıvı olarak elde edildi(Şekil 4.34). 1192.4 g/mol ve N<sub>9</sub>P<sub>3</sub>C<sub>66</sub>H<sub>84</sub>O<sub>6</sub> kapalı formülüne sahip 8 bileşiğinin yapısı IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge 4.7 de verildi.



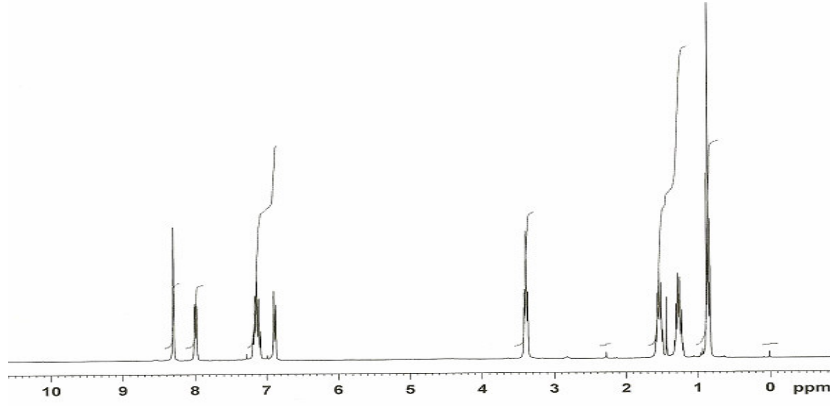
Şekil 4.34. 8 bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

Çizelge 4.7. **8** bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

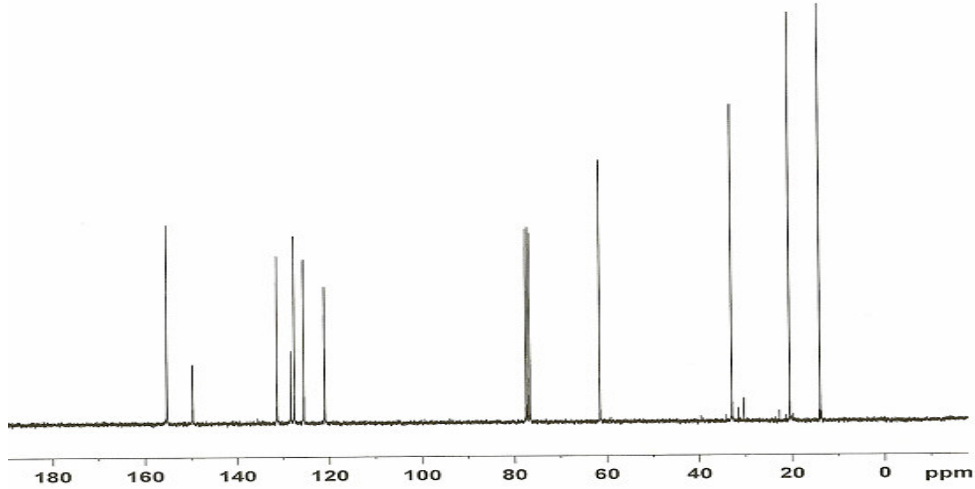
| IR Değerleri   | NMR Değerleri                                 |   |                 | Elementel analiz |       |       |
|--|---|---|-----------------|------------------|-------|-------|
|  | <sup>1</sup> H                                | <sup>13</sup> C   | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3075 cm <sup>-1</sup><br>(Aril C-H)                              | 8.31 ppm<br>(s, 6H,<br>CH=N),                 | 155.32(CH=N),<br>149.70 (dd,<br><sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.75 Hz.,<br>P-O-C), 131.35,<br>128.32, 127.63,<br>125.58, 121.07,<br>61.53, 32.93,<br>20.41, 13.87 | 8.53<br>ppm     |                  |       |       |
| 2888 ve<br>2957 ve<br>2930 cm <sup>-1</sup><br>(Alifatik<br>C-H) | 6.85-8.05 ppm<br>(aromatik<br>24H),           |   |                 | %C               | 66.48 | 65.97 |
| 1640 cm <sup>-1</sup><br>(C=N)                                   | 3.40 (t, 12H, -<br>C=N-CH <sub>2</sub> -),    |   |                 | %H               | 7.10  | 7.31  |
| 1211 ve<br>1165 cm <sup>-1</sup><br>(P=N)                        | 1.55 ppm<br>(m, 12H, -<br>CH <sub>2</sub> -), |   |                 | %N               | 10.57 | 10.18 |
| 956 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)                               | 1.25 ppm<br>(m, 12H, -<br>CH <sub>2</sub> -), |   |                 |                  |       |       |
|  | 0.85 ppm<br>(t, 18H, -CH <sub>3</sub> )       |   |                 |                  |       |       |

Şekil 4.35. **8** bileşiğinin IR spektrumu

**8** bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakterisitk C=N, P=N ve P-O-C pikler 1640 cm<sup>-1</sup>, 1211 ve 1165 cm<sup>-1</sup> ve 956 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.35). **2** bileşiğindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki **8** bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1640 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. **8** deki P=N piki **2** göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.

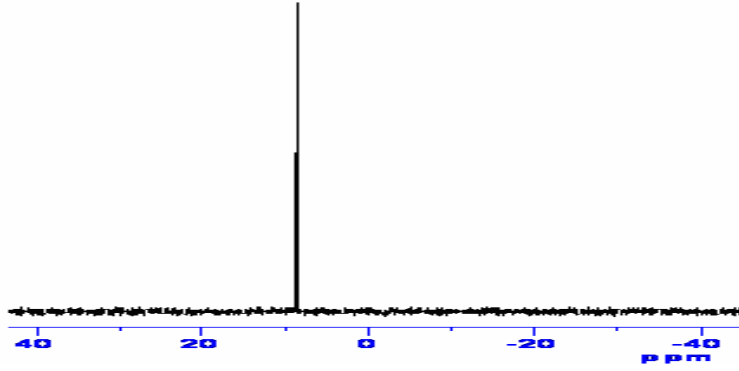
Şekil 4.36. **8** bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

**8**'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 8.33 ppm de karakteristik imin(HC=N) protonu, 8.05-6.85 ppm aralığında aromatik protonlar, 3.40 ppm triplet pik imine yakın olan -CH<sub>2</sub>- ve 1.55-0.85 ppm aralığında n-butildeki diğer protonlar görülmektedir(Şekil 4.36).

Şekil 4.37. **8** bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

**8**'in <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, kimyasal çevresi bakımından farklı olan 11 C'na ait pik görülmektedir(Şekil 4.37). Yapıdaki karakteristik bağlar olan C=N ve P-O-C karbon pikleri 155.32(CH=N), 149.70 (dd,  $J_{PC}$ :2.75 Hz., P-O-C) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 131 ile 121 ppm aralığında n-butil karbonları 61.53-13.87 ppm aralığında çıkmıştır. **2** bileşiğindeki C=O karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.



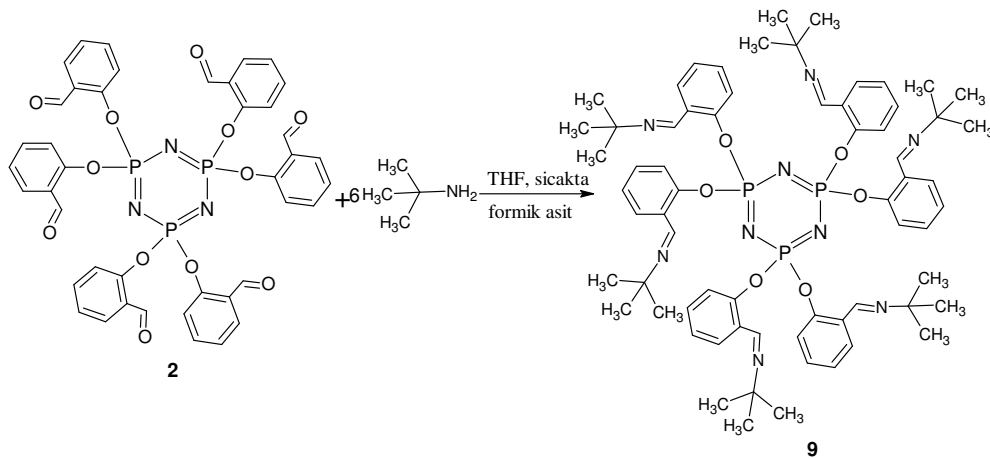
Şekil 4.38. **8** bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**8**  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda tek pik 8.53 ppm de görülmüştür(Şekil 4.38). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerle uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.7).

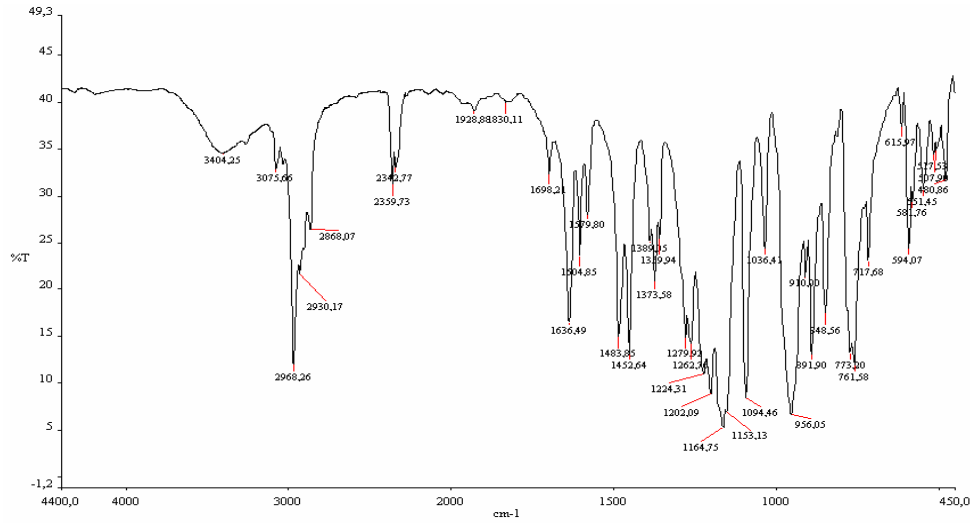
#### 4.8. Hekza[2-(*t*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**9**)

Hekza[2-(*t*-butilimino)metil]fenoksi]siklotrifosfazen(**9**) **2** ile *t*-butilaminin THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta 2 gün süren reaksiyon sonunda %53 lik verimle beyaz bir katı olarak elde edildi(Şekil 4.39). 1192.4 g/mol ve  $\text{N}_9\text{P}_3\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{O}_6$  kapalı formülüne sahip **9** bileşiğinin yapısı IR, NMR( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi ve elde edilen değerler Çizelge4.8 de verildi.

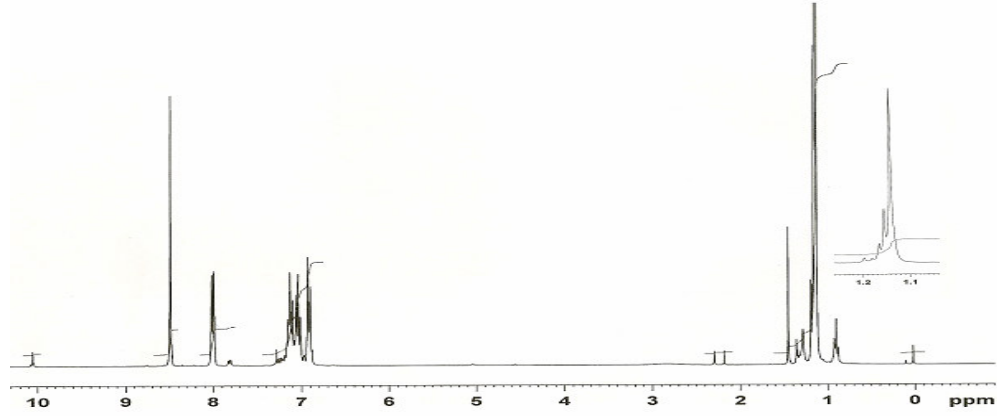
Şekil 4.39. **9** bileşiğinin oluşum reaksiyon denklemi

Çizelge 4.8. **9** bileşiğinin IR, NMR ve elementel analiz sonuçları

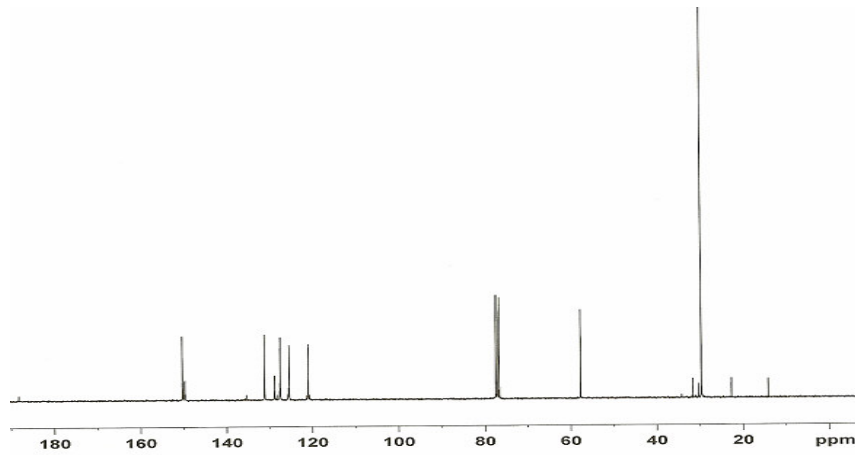
| IR Değerleri   | NMR Değerleri  |   |                 | Elementel analiz |       |       |
|--|--|---|-----------------|------------------|-------|-------|
|  | <sup>1</sup> H   | <sup>13</sup> C   | <sup>31</sup> P |                  | Teor. | Bul.  |
| 3076 cm <sup>-1</sup><br>(Aril C-H)                    | 8.49 ppm<br>(s, 6H, CH=N)                                  | 150.32 ppm<br>(CH=N)  | 8.51<br>ppm     |                  |       |       |
| 2968 ve<br>2930 cm <sup>-1</sup><br>(alifatik C-<br>H) | 6.85-8.04 ppm<br>(aril 24H)                                | 149.80 (dd,<br><sup>2</sup> J <sub>PC</sub> :2.86 Hz.,<br>P-O-C), 131.14,<br>128.77, 127.46,<br>125.36, 120.93,<br>57.66, 29.65 |                 | %C               | 66.48 | 66.12 |
| 1636 cm <sup>-1</sup><br>(C=N)                         | 1.14 ppm<br>(s, 54H,<br>C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) |   |                 | %H               | 7.10  | 7.31  |
| 1202 ve<br>1166 cm <sup>-1</sup><br>(P=N)              |  |   |                 | %N               | 10.57 | 9.95  |
| 955 cm <sup>-1</sup><br>(P-O-Aril)                     |  |   |                 |                  |       |       |

Şekil 4.40. **9** bileşiğinin IR spektrumu

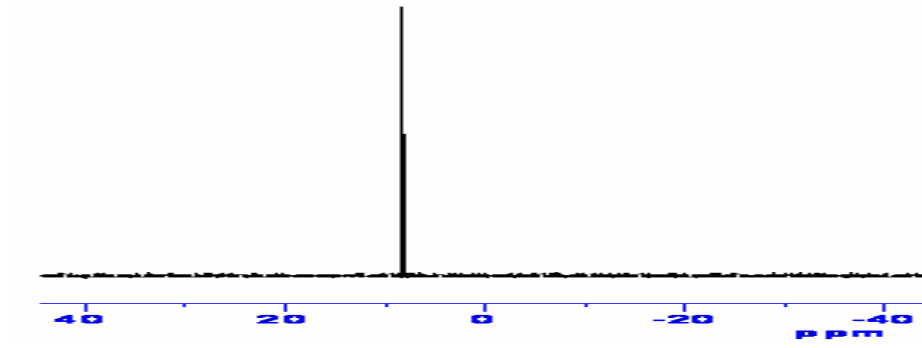
**9** bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristk C=N, P=N ve P-O-C pikler 1636 cm<sup>-1</sup>, 1202 ve 1165 cm<sup>-1</sup> ve 955 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir(Şekil 4.40). **2** bileşiğindeki 1695 cm<sup>-1</sup> deki C=O piki **9** bileşiğinde kaybolmuş ve onun yerine C=N piki 1636 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. **9** deki P=N piki **2** göre daha küçük dalga sayısına doğru kaymıştır.

Şekil 4.41. **9** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**9**'un  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 8.49 ppm de karakteristik imin( $\text{HC}=\text{N}$ ) protonu, 8.05-6.85 ppm aralığında aromatik protonlar ve 1.14 ppm singlet pik t-butildeki  $-\text{CH}_3$ - protonlarına ait pikler görülmektedir(Şekil 4.41).

Şekil 4.42. **9** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**9**'un  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda kimyasal çevresi bakımından farklı 9 C'na ait pik görülmektedir(Şekil 4.42). Yapıdaki karakteristik bağlar olan  $\text{C}=\text{N}$  ve  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  karbon pikleri 150.32 ppm ( $\text{CH}=\text{N}$ ) ve 149.80 (dd,  $^2J_{\text{PC}}$ :2.86 Hz.,  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ) de görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 131 ile 121 ppm aralığında, t-butil karbonlarından imine yakın olan 57.66 ppm de, metil karbonları 29.65 ppm de çıkmıştır. **2** bileşiğindeki  $\text{C}=\text{O}$  karbonuna ait 187.7 ppm deki pik kaybolmuştur.



Şekil 4.43. 9 bileşiğinin <sup>31</sup>P NMR spektrumu

9 <sup>31</sup>P NMR spektrumunda tek pik 8.51 ppm de görülmüştür(Şekil 4.43). Tek pik görülmesi yapıdaki fosforlara bağlı grupların aynı olduğu anlaşılmaktadır.

Elementel analiz sonucunda elde edilen %C, %H ve %N değerleri teorik olarak hesaplanan değerle uygun olması sentezlenen bileşiğin tam süstitüe siklotrifosfazen olduğunu gösterir(Çizelge 4.8).

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

İmin(Schiff bazı) grup taşıyan siklotrifosfazen sentezi için üç yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada karbonil taşıyan siklotrifosfazenle primer aminlerin asit katalizörlüğündeki reaksiyon yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle çok sayıda imin taşıyan siklotrifosfazen sentezlenebileceği görüldü.

Bu çalışmada, karbonil taşıyan hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(2) heksaklorosiklotrifosfazenin salisilaldehitte oda sıcaklığında THF çözücüsünde  $K_2CO_3$  olduğu ortamda %60 lık bir verimle saf olarak elde edilmiştir. Saflaştırması zor olmayan ve verimi iyi olan bir reaksiyon gerçekleştirildi.

Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen olan **3, 4, 5, 6, 7, 8** ve **9** bileşikleri **2** bileşiğinin anilin, 1-naftilamin, 2-aminofenol, 2,3-dikloroanilin, 3,4-dikloroanilin, n-butilamin ve t-butilamin primer aminlerle THF çözücüsünde formik asit katalizörlüğünde sıcakta gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edildi. **8** bileşiği dışındaki bileşikler sarı ve kahverengi tonlarında katılardır. Oda şartlarında kararlıdır. Sentezlenen bileşiklerin yapısı incelendiğinde, molekülün merkezinde siklotrifosfazen yapısı ve etrafında fosfazendeki fosforlara bağlı altı tane Schiff bazı yapısı içeren molekül görülmektedir. Literatürde fosfazen yapısı içermeyen Schiff bazı en fazla tek ve ikili yapı şeklinde görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının önerilen yapıya uygunluğu elementel, IR ve NMR( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) spektroskopi yöntemleri kullanılarak gösterildi. Bileşiklerin elementel analiz ölçüm değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerler arasındaki uyumluluktan reaksiyonlarda gerçekleşen fosfazen türevlerinin tam süsbitüie siklotrifosfazenler olduğu anlaşıldı.

Katı olan bileşiklerin KBr diski, sıvı olanının NaCl penceresi yöntemiyle çekilen IR spektrumlarında yapıya ait karakteristik olan C=O, C=N, P=N ve P-O-C piklerin gözlenmesiyle istenilen bileşiklerin oluştuğuna karar verildi. Çalışmanın ilk

reaksiyonu olan heksaklorosiklotrifosfazenin(1) salisilaldehitle reaksiyonundan oluşan hekza(2-formilfenoksi)siklotrifosfazen(2) IR spektrumunda  $1695\text{ cm}^{-1}$  de C=O pikinin oluşumu, P-Cl bağlarına ait pikin kaybolduğu ve **1** bileşiğindeki P=N ait  $1213$  ve  $1195\text{ cm}^{-1}$  deki pikin **2** bileşiğinde daha yüksek dalga sayısına kaydığı görüldü. Ayrıca P-O-C ait  $950\text{ cm}^{-1}$  de pik oluştuğu görüldü. Bütün bu oluşumlar ve değişimler reaksiyonda karbonil taşıyan siklotrifosfazenin oluştuğuna dair verilerdir. **2** bileşiğinin primer aminle reaksiyonlarında oluşan Schiff bazlı fosfazen türevlerinin IR spektrumunda **2** bileşiğinde görülen C=O pikinin kaybolduğu ve yapıya ait karakteristik olan C=N pikinin  $1620\text{ cm}^{-1}$  de oluştuğu gözlemlendi. Yeni sentezlenen fosfazen türevlerinin P=N bağına ait pikin **1** bileşiğine göre daha yüksek dalga sayısına kaydığı gözlemlendi.

Bileşiklerin yapısındaki organik yapıyı belirlemede yardımcı olan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında yapıya ait protonlar ve karbonların tamamı tespit edildi. **2** bileşiğinde karakteristik olan aldehit protonu ve karbonu  $10$  ve  $187.7$  ppm de NMR spektrumlarında görüldü. **2** bileşiğinin aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan fosfazen türevlerinde(**3-9**) aldehit protonu ve karbonu piklerinin yok olduğu bunun yerine imin protonu ve karbonu pikleri  $8.3$  ve  $153$  ppm de NMR spektrumlarında görüldü. Bu değerlerde reaksiyonlarda istenilen yapıların oluştuğunun en önemli sonuçlarındandır.

Fosfazen bileşiklerinin yapılarının belirlenmesinde çok önemli olan  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisi ile alınan bileşiklerin spektrumlarında  $A_3$  yapısına uygun tek pik görüldü. **1** bileşiğindeki fosforlara ait  $21.20$  ppm deki pik sentezlenen bileşiklerde(**2-9**)  $7.75$  ile  $8.50$  ppm aralığına kaymıştır. Sentezlenen bileşiklerin fosfor pikleri yüksek alana doğru kaydığı görülmektedir. Bu etki yan grupların fosfazen halkasına doğru elektron verici özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmanın sonucunda karbonil taşıyan fenoksi süstitüe siklotrifosfazen ve bu bileşiğin primer aminlerle reaksiyonlarından Schiff bazı taşıyan siklotrifosfazen türevlerinin sentezlenebileceği görüldü. Literatürde az sayıda bulunan çalışmaların sayısının artacağını düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., and OZTURK, A. I., 2003. Arylation Reactions of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene. Heteroatom Chemistry, 14(2):138-143.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., OZTURK, A.I., ve GORGULU, A.O., 2001. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazennin Değişik Yöntemlerle Alkillerinin Sentezi. TÜBİTAK TBAG-1611, ANKARA.
- ASLAN, F., OZTURK, A. I., and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. Heteroatom Chemistry, 14(5):413-416.
- CARRIEDO, G.A., CATUXO, L.F., ALONSO, F.J.G., ELIPE, P.G., GONZALEZ, P.A. and SANCHEZON, G.J. 1996. The Synthesis of Functionalized Cyclic and Polymeric Aryloxyphosphazenes frm Phenols. Appl Polym Sci 59,1879-1885.
- CIL, E., ARSLAN, M. and GORGULU A.O., 2006. Synthesisof Oxime Bearing Cyclophosphazenes and Their Reactions with Alkyl and Acyl Halides. Heteroatom Chemistry 17(2), 112-117.
- BERTANI, R., FACCHIN and GLERIA, G., M., 1989. Organometallic and Coordination Chemistry on phosphazenes Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) Complexes on Schiff Base-containing Cyclophosphazenes. Inorganic Chemica Acta 165, 73-82.
- EMSLEY, J. and HALL, D. 1976. The Chemistry of Phosphorus. Harper & Row Publishers, London, 412.
- ODABASOGLU, M., TURGUT, G., KARAER, H., 1999. Preparation And Characterization Of Chromophor Group Containing Cyclotriphosphazenes: I Imino Chromophor Carrying Some Clotriphosphazenes. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 152, 9-25.
- MORIYA, K., YAMANE, T., SUZUKI, T., MASUDA, T., MIZUSAKI, H., YANO, S. and KAJIVARA, M., 2002. Mesogenicity Of Organophosphazenes: The Effect Of Phosphazene Rings And Side Groups On The Phase Transition. Phosphorus, Sulfur and Silicon 177,1427-1432.
- SIWY, M., SEUK, D., KACZMARCZYK, B., JAROSZEWICZ, I., NASULEWICZ, A., PELCZYŃSKA, M., NEVOZHAY, D. and OPOLSKI, A., 2006. Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives J. Med. Chem., 49, 806-810.

## ÖZGEÇMİŞ

Şanlıurfa'nın Suruç ilçesinde doğdu.İlk,orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'nın Bozova ilçesinde okudu.2001 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2005 yılında aynı bölümden mezun oldu.2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans programını kazandı.Halen yüksek lisans programında eğitimini sürdürmektedir.



## ÖZET

Bu çalışmada, hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazen(**2**) hekzaklorosiklotrifosfazen(**1**) ile salisilaldehidin THF de  $K_2CO_3$  olduğu ortamda argon atmosferindeki oda sıcaklığındaki reaksiyonundan elde edildi. Schiff bazı taşıyan hekza[2-(fenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**3**), hekza[2-(1-naftilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**4**), hekza[2-(2-hidroksifenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**5**), heksakis[2-(2,3-diklorofenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**6**) heksakis[2-(3,4-diklorofenilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**7**), hekza[2-(*n*-butilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**8**) ve hekza[2-(*t*-butilimino)metil]fenoksi] siklotrifosfazen(**9**) hekza(2-formil-fenoksi)siklotrifosfazenin(**2**) anilin, 1-naftilamin, 2-hidroksianilin, 2,3-dikloroanilin, 3,4-dikloroanilin, *n*-butilamin ve *t*-butilamin ile reaksiyonundan sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, elementel analiz ve NMR( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) spektroskopisiyle karakterize edildi. Bileşiklerin yapılarına uygun değerler görüldü. IR spektrumunda **2** bileşiği için C=O ve P=N ait pikler 1695 ve 1209, 1198  $cm^{-1}$  de görüldü. **2** ile aminlerin reaksiyonundan sonra C=O piki kaybolurken bütün bileşiklerde(**3-9**) Schiff bazının C=N piki 1619-1645  $cm^{-1}$  görüldü. **3-9** bileşikleri için karakteristik P=N piki 1165 ve 1213  $cm^{-1}$  arasında görüldü. Karakteristik aldehit proton piki **2** bileşiği için  $^1H$  NMR spektrumunda 10.03 ppm de görüldü. Aromatik prtonlar 7.12-7.38 ppm de görüldü. **3-9** bileşiklerinin karakteristik imin proton piki 8.60-8.40 ppm de görüldü. **5** bileşiğindeki OH protonu 10.03 ppm de görüldü.  $^{13}C$  NMR spektrumlarında, aldehit ve imin gruplar için karbon atomların kimyasal kayması **2** için 187.72 ppm de **3-9** için 156-151 ppm bölgesinde görüldü. Bütün bileşiklerin (**2-9**)  $^{31}P$  spektrumlarında 8.63-7.73 ppm bölgesinde bir singlet olarak görüldü.

Bu çalışmanın sonunda, tam süstitüe başka karbonil taşıyan fenoksi siklotrifosfazen ve schiff bazı taşıyan fenoksi siklotrifosfazen türevlerinin sentezi çalışmalarının gerçekleştirilebileceği görüldü.

## SUMMARY

In this study, hexakis[(2-formyl)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) was obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene(**1**) with salicylaldehyde in presence of  $K_2CO_3$  at room temperature in THF under argon atmosphere. Schiff base containing hexakis[2-[(phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexakis[2-[(1 naphthylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexakis[2-[(2-hydroxy-phenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexakis[2-[(2,3-dichlorophenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexakis[2-[(3,4-dichlorophenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene, hexakis[2-[(3,5-dimethylphenylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene hexakis[2-[(*n*-butylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene and hexakis[2-[(*t*-butylimino)methyl]phenoxy]cyclotriphosphazene were synthesized by the reaction of hexakis[(2-formyl)phenoxy]cyclotriphosphazene(**2**) with aniline, 1-naphthylamine, 2-aminophenol, 2,3-dichloroaniline, 3,4-dichloroaniline, 3,5-di-*tert*-butylaniline, *n*-butylamine and *tert*-butylamine, respectively.

The characterization of structures of synthesized cyclotriphosphazene derivatives was carried out by  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis. The appropriate values with the structure of the compounds were observed. Characteristics  $\nu(P=N)$  and  $\nu(C=O)$  peaks for **2** were observed at 1209-1169  $cm^{-1}$  and at 1695  $cm^{-1}$ , respectively. While  $\nu(C=O)$  peak disappeared after the reaction of **2** with amines, all the compounds (**3-13**) display peaks at 1619-1645  $cm^{-1}$  which is assigned to C=N stretch of Schiff base. The characteristic P=N peak for compounds **3-13** are observed between 1165 and 1213  $cm^{-1}$ . Characteristic signal of aldehyde proton was observed at 10.03 ppm for compound **2** in  $^1H$  NMR spectrum. Aromatic protons were observed at 7.12-7.38 ppm. Characteristic imine proton of compounds 3-13 was observed at 8.60-8.40 ppm. OH proton of the compound **5** was observed at 10.03 ppm [21]. In  $^{13}C$  NMR spectra, the chemical shifts of carbon atoms for aldehyde and imin groups were displayed at 187.72 ppm for **2** and in the region 156–151 ppm for **3-13**, respectively. The  $^{31}P$  NMR spectra of all compounds **2-13** were observed in the region 8.63-7.73 ppm as a singlet.

At the end of this thesis, we observed that the other fully substituted Schiff base and carbonyl groups containing cyclotriphosphazenes can be synthesized.