

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN FAKÜLTESİ ENSTİTÜSÜ

$N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$
BİLEŞİKLERİNİN MONO VE DİFONKSİYONLU
REAKTİFLERLE REAKSİYONLARINDA NH-CİS
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Esra TANRIVERDİ EÇİK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$
BİLEŞİKLERİNİN MONO VE DİFONKSİYONLU
REAKTİFLERLE REAKSİYONLARINDA NH-CİS
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Esra TANRIVERDİ EÇİK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ

GEBZE
2010

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$
BİLEŞİKLERİNİN MONO VE DİFONKSİYONLU REAKTİFLERLE
REAKSİYONLARINDA NH-CIS ETKİSİNİN İNCELENMESİ
YAZAR ADI: ESRA TANRIVERDİ EÇİK

Siklofosfazenlerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları akademik ve bilimsel önemleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiş, son yıllarda bu reaksiyonlarla ilgili çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Sübstitüsyon reaksiyonları ile ilgili araştırmalarda reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi hususu yapılan çalışmalar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Siklofosfazen halkasındaki geminal ve non-geminal yer değiştirme mekanizmalarını açıklamak amacıyla çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, siklofosfazen halkasında bulunan bir grubun gelen nükleofili *cis*- veya *trans*- yönlendirmesi hususunu açıklamak üzere yapılmış olan pek fazla araştırma mevcut değildir. Bu tez kapsamında, siklofosfazen halkasında bulunan P_{NHR} grubunun reaksiyon gerçekleşirken gelen grup üzerine *cis*- veya *trans*- yönlendirme etkisini araştırmak amacıyla, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NMe]$ (**I**) ve $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3O]$ (**II**) bileşiklerinin mono ve difonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonları gerçekleştirildi.

Tez konusu çalışma kapsamında ilk olarak siklofosfazen halkası üzerinde P_{NHR} grubu bulunan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin her biri, difonksiyonlu reaktif olan tetraetilenglikol, 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol ve 2,2-dimetil 1,3-propandiol ile reaksiyonları incelendi. Her bir reaksiyondan elde edilen reaksiyon karışımlarının ³¹P NMR spektrumu incelemeleri sonucu reaksiyonlarda tek tip ansa ürün (**III**, **VI**, **X**, **XV**) olduğu gözlemlendi. Tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan incelemeler sonucunda ansa halkanın NH grubuna *cis*- yönlendiği görüldü.

Siklofosfazen halkasında ayrılan grubun yerine gelen nükleofil ile halka üzerinde bulunan P_{NHR} grubu arasındaki etkileşmeyi daha iyi anlayabilmek amacıyla, yukarıda belirtilen difonksiyonlu reaktiflerle gerçekleştirilen

reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar, aynı bileşiklerin (**I**, **II**) mono fonksiyonlu reaktiflerle (fenol, etilamin) gerçekleştirilen reaksiyonlarından elde edilen sonuçlarla da karşılaştırıldı.

Bileşik **I** ile fenolün etkileştirilmesinden elde edilen reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu incelemeleri sonucu monosüstitüe bir ürün (**XVI**) olduğu gözlenirken, bileşik **II** ile fenolün reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumunda monosüstitüe iki ürünün (**XVIIa**, **XVIIb**) olduğu gözlemlendi. Tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan yapı incelemeleri sonucunda, siklofosfazen halkasına bağlanan fenolün, bileşik **XVI** ve **XVIIb** de NH grubuna göre *cis*- olarak yönelmiş olduğu gözlemlendi. $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]\text{Cl}_4$ (**I**) ve $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_4$ (**II**) bileşiklerinin etilamin ile gerçekleştirilen reaksiyonlarına ait karışımların ^{31}P NMR incelemelerinde, her bir reaksiyon için monosüstitüe iki ürün gözlemlendi. İzole edilen ve saflaştırılan bu monosüstitüe ürünlerin (**XIXa**, **XIXb**, **XX**) yapı analizleri, giren nükleofilin hem NH grubuna göre *trans*- hem de NH grubuna göre *cis*- yönelmiş olduğunu gösterdi.

II bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında, PNHR grubu ile POR grubu arasında yarışmalı olarak devam ettiği düşünülen giren nükleofili yönlendirme etkisini daha net belirleyebilmek amacıyla, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulundurmayan $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Cl}_4$ (**XXI**) bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonları incelendi. Siklofosfazen halkası üzerinde bulunan POR grubundaki oksijen atomuna ait ortaklanmamış elektron çiftinin, giren nükleofili yönlendirme etkisi araştırıldı. Bu çalışma sonunda monosüstitüe **XXII**, **XXIII**, **XXV** bileşikler izole edildi. **XXII** ve **XXIII** bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan yapı incelemeleri sonucunda, giren nükleofillerin oksijen atomuna *cis*- olarak yönlendiği görüldü.

Tüm reaksiyonlar, 1:1 mol oranında, tetrahidrofuranda, baz olarak NaH kullanılarak ve 23 saat oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi. İnce tabaka-kolon kromatografisi tekniği ile ayrılan bileşikler uygun yöntemler kullanılarak saflaştırıldı ve yapıları kütle, ^1H , ^{31}P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı teknikleriyle elde edilen verilerle aydınlatıldı.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: INVESTIGATION OF THE *CIS*-DIRECTING EFFECT OF THE REACTION OF $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ and $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ WITH MONO- and DIFUNCTIONAL REAGENTS

AUTHOR: ESRA TANRIVERDİ EÇİK

Nucleophilic substitution reactions of cyclophosphazenes have attracted the attention of researchers because of their academic and scientific importance. In recent years, many studies have been done on these reactions. Investigations of reaction mechanisms in substitution reactions have a significant importance. A great deal of effort has been devoted to the question of geminal versus non-geminal replacement patterns in cyclophosphazenes, but little appears to be known about whether an incoming group is directed *cis*- or *trans*- to an existing structural feature. In this thesis, the reactions of $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NMe]$ (**I**) and $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3O]$ (**II**) with mono- and di-functional reagents were studied in order to investigate the *cis*-directing effect of the P-NHR moieties in cyclophosphazenes.

In this study firstly, cyclophosphazenes containing the PNHR moiety in an exocyclic spiro ring, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NMe]$ (**I**) and $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3O]$ (**II**) were used to investigate a possible directing effect of the P-NHR moiety on the formation of products in the nucleophilic substitution reactions with diols such as tetraethyleneglycol, 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentane-1,5-diol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. The ^{31}P NMR spectra of the reaction mixtures showed that only one kind of ansa product was formed in each of these reactions. X-ray crystallographic studies of the ansa products (**III**, **VI** and **XV**) provided definitive proof of the *cis*-directing effect of the P-NHR moiety in cyclophosphazenes.

In order to investigate the effect between incoming nucleophile and the P-NHR moiety on cyclophosphazenes ring, nucleophilic substitution reactions of $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NMe]$ (**I**) and $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3O]$ (**II**) with mono-functional reagents were studied. The results of these reactions were compared with the previous work on the reactions of compound **I** and **II** with diols.

The ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of compound **I** with phenol showed only one product (**XVI**) although the ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of compound **II** with phenol showed the formation of two products (**XVIIa**, **XVIIb**). X-ray crystallography confirmed that phenoxy group in **XVI**, **XVIIb** are *cis*- to NH group of the exocyclic moieties. The ^{31}P NMR spectra of the reaction mixtures of compound **I** and **II** with ethylamine indicated the formation of two products for each reaction. Structure analysis of isolated compounds (**XIXa**, **XIXb**, **XX**) confirmed that incoming nucleophile directed both *cis*- and *trans*- to the NH group of the exocyclic moieties.

It was thought that the reaction of compound **II** with mono functional reagents occurred competitively between directing effect of P-NHR and POR groups. Therefore, reactions of cyclophosphazenes not including PNR moiety in an exocyclic spiro ring, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ (**XXI**) with mono-functional reagents were studied and the effect of oxygen lone pairs in POR group was investigated. Compounds **XXII**, **XXIII**, **XXV** were isolated. Crystal structures of **XXII** and **XXIII** confirmed that incoming nucleophile is *cis*- to O atom of the $[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{O}]$ moiety.

For comparison purposes a standard set of conditions was used for each reaction [*i.e.* proportions of reactants (1:1), solvent (tetrahydrofuran), temperature (24°C) and reaction time (23 h)], the products were separated by column chromatography and characterised by mass, ^1H , ^{31}P NMR spectroscopy and X-ray crystallography.

TEŞEKKÜR

Bu tezin başlangıcından en son cümlesine kadar ki her aşamasında çok büyük emeği, bilgisi, tecrübesi, özverisi olan; her işinde olduğu gibi gerek bu tez gerekse asistanlığım döneminde birlikte çalıştığım zamanlardaki her türlü işde en ince ayrıntılarla defalarca ilgilenen, sevgisini, hoşgörüsünü eksik etmeyen bu süreç zarfında kendisinden çok şey öğrendiğim tez danışmanım çok değerli hocam sayın **Yrd.Doç.Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ**'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, kendine güvenen bireyler olarak yetişmemizde rol oynayan çok saygıdeğer hocam sayın **Prof.Dr. Adem KILIÇ**'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle beni yönlendiren, alternatif bakış açıları sunan, yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım, **Prof.Dr. Zeynel KILIÇ**'a ve **Doç.Dr. Serap BEŞLİ**'ye canı gönülden teşekkür ederim.

Tez konumla ilgili çalışmalarımın elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde ve yorumlanmasında emeği olan, **Prof.Dr. David DAVİES**'e, **Prof.Dr. Robert SHAW**'a ve **Arş. Grv. Elif OKUTAN**'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın çok önemli bir bölümünü oluşturan NMR analizlerine katkısından dolayı **Uzman İlker ÜN**'e, kütle analizlerine katkısından dolayı **Uzman Bünyemin ÇOŞUT**'a, X-ray analizlerine katkılarında dolayı, **Dr.Simon COLES**'a, **Doç.Dr.Fatma YÜKSEL**'e ve **Uzman Yunus ZORLU**'ya, eğitimim süresince yardımlarından dolayı mutlu olduğum GYTE Kimya Bölümü **öğretim üyesi hocalarıma** ve **araştırma görevlisi arkadaşlarıma** teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, 2008-A-02 No'lu Bilimsel Araştırma Projesine sağladığı maddi destek için **GYTE Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne** teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde desteklerini, sevgilerini, esirgemeyen; başarı ya da başarısızlığımda hep yanımda olan; daima karşılıksız sevip ve de çok sevilen, kendileriyle gurur ve onur duyduğum **canım anneme, canım babama** ve **ablam Nagihan**'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Yoğun çalışma temposuna rağmen bedenen yanımda olamadığı zamanlarda bile kalbiyle hep yanıbaşımdaya olduğunu hissettiğim biricik **hayat arkadaşım İbrahim Halil**'e gösterdiği hoşgörü ve iyi niyeti için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
TABLolar DİZİNİ	XVIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)	4
2.2.1. Trimerin Elektronik Yapısı	5
2.3. Siklofosfazenlerin Kiral Özellikleri	6
3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	10
3.1. Trimerin N-metil-1,3-diaminopropan, 3-amino-1-propanol ve N-metiletanolamin ile Reaksiyonları	10
3.2. Siklofosfazenlerde <i>cis- trans-</i> İzomerliğinin İncelenmesi	12
3.3. Siklofosfazenlerde Reaksiyon Mekanizmaları'nın İncelenmesi	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM	24
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	24
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	25
5. DENEYSEL BÖLÜM	26
5.1. Genel İşlemler	26
5.2. Deneyler	27
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diamino propanın (1:2 mol) Reaksiyonu	27

5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün (1:3 mol) Reaksiyonu	28
5.2.3. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Tetraetilenglikolün (1:1 mol) Reaksiyonu	29
5.2.4. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu	30
5.2.5. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu	31
5.2.6. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu	32
5.2.7. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu	33
5.2.8. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu	34
5.2.9. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu	35
5.2.10. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu	36
5.2.11. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Etilaminin (1:1 mol) Reaksiyonu	37
5.2.12. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Etilaminin (1:1 mol) Reaksiyonu	38
5.2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-etanolaminin (1:3 mol) Reaksiyonu	39
5.2.14. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Metanolün (1:1 mol) Reaksiyonu	40
5.2.15. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu	41
5.2.16. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Prolidin (1:1 mol) Reaksiyonu	42
5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	43
5.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diamino propanın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi	43

5.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II) Yapı Analizi	46
5.3.3. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi	49
5.3.4. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3-tetrafloro bütandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IV, V) Yapı Analizleri	52
5.3.5. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VI, VII,VIII) Yapı Analizleri	57
5.3.6. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IX, X,XI) Yapı Analizleri	64
5.3.7. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XII, XIII) Yapı Analizleri	70
5.3.8. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XIV, XV) Yapı Analizleri	74
5.3.9. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XVI) Yapı Analizi	79
5.3.10. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XVIIa), (XVIIb) ve (XVIII) Yapı Analizleri	83
5.3.11. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Etilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XIXa, XIXb) Yapı Analizleri	89
5.3.12. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Etilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XX) Yapı Analizi	95
5.3.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-etanolaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXI) Yapı Analizi	99
5.3.14. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile metanolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXII) Yapı Analizi	102

5.3.15. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XVII), (XVIII) Yapı Analizleri	106
5.3.16. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Pirolidinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXV) Yapı Analizi	111
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	113
6.1. Siklofosfazen Halkası Üzerinde PNHR Grubu Bulunduran Bileşiklerin Difonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonlarında NH- <i>cis</i> Yönlenmenin İncelenmesi	113
6.2. Siklofosfazen Halkası Üzerinde PNHR Grubu Bulunduran Bileşiklerin Mono Fonksiyonlu Reaktiflerle Reaksiyonlarında NH grubuna <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - Ürün Dağılımının İncelenmesi	119
6.3. Siklofosfazen Halkası Üzerinde POR Grubu Bulunduran Bileşiğin Mono Fonksiyonlu Reaktiflerle Reaksiyonlarında O atomuna <i>cis</i> - Yönlenmenin İncelenmesi	129
6.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kiral Özelliklerinin Tartışılması	134
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	144
EKLER	145
EK:1. I bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	145
EK:2. II bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	147
EK:3. III bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	149
EK:4. IV bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	151
EK:5. V bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	153
EK:6. VI bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	155
EK:7. XV bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	158
EK:8. XVI bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	160
EK:9. XVIIb bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	163
EK:10. XX bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	166
EK:11. XXII bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	169
EK:12. XXIII bileşiğin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	172

SİMGELER VE KISALTMALAR

THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
APCI	Atmosferik Basıncılı Kimyasal İyonlaşma
ESI	Elektron Spray İyonlaşma
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
R _f	Alıkonma Faktörü
HETCOR	Heteronükleer Korelasyon Spektroskopisi
HMBC	Uzun Mesafe Proton ve Karbon Etkileşimlerinin Korelasyonu
CSA	Kiral Çözünme Ajanı
CSR	Kiral Kaydırma Reaktifi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Siklik Trimer	3
2.2. Siklik Tetramer	3
2.3. Polimer	3
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	4
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası	7
2.6. Simetrik tek köprülü siklofosfazen türevleri	9
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diaminopropanın reaksiyonu Sonucu oluşan ürünler	10
3.2. Trimerin amino alkoller ile reaksiyonları sonucu yüksek verimle oluşması beklenen ürünler	11
3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile farklı mol oranlarındaki reaksiyonları sonucu oluşan ürünler	11
3.4. Non-geminal di-, tri-, tetra- süstitüe ürünlerin yerdeğiştirme reaksiyonları	12
3.5. <i>Cis</i> - halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilışı	14
3.6. (a) <i>Trans</i> - $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$ ve (b) <i>cis</i> - $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$ kristal yapıları	15
3.7. a) <i>Trans</i> - $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ ve (b) <i>cis</i> - $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ kristal yapıları	15
3.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması	17
3.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	17
3.10. $N_3P_3(NPPh_3)Cl_5$ 'in sodyum metoksit ile reaksiyonu esnasında olabilecek muhtemel ara ürünler	19
3.11. 4 Bileşiğindeki makrosiklik halkanın <i>cis</i> -ansa, 5 bileşiğindeki makrosiklik halkanın <i>trans</i> -ansa ve 6 bileşiğindeki makrosiklik halkanın <i>cis</i> -ansa gösterimi	20
3.12. <i>Cis</i> -ansa tetraflorobütoksi türevi siklofosfazen bileşiğinin (7) pirolidin ile reaksiyonları	22
3.13. Spiro ansa dönüşüm reaksiyonuna ait olası mekanizma	23
5.1. Bileşik I'in yapısı	43
5.2. Bileşik I'in X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	45

5.3. Bileşik II'nin yapısı	46
5.4. Bileşik II'nin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	48
5.5. Bileşik III'ün yapısı	49
5.6. Bileşik III'ün X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	51
5.7. Bileşik IV ve V'in yapıları	52
5.8. Bileşik IV'ün X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	54
5.9. Bileşik V'in X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	56
5.10. Bileşik VI, VII ve VIII'in yapıları	57
5.11. Bileşik VI'nın X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	59
5.12. Bileşik IX, X ve XI'in yapıları	64
5.13. Bileşik XII ve XIII'ün yapıları	70
5.14. Bileşik XIV ve XV'in yapıları	74
5.15. Bileşik XV'in X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	78
5.16. Bileşik XVI'nın yapısı	79
5.17. Bileşik XVI'nın X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	82
5.18. Bileşik XVIIa, XVIIb ve XVIII'in yapıları	83
5.19. Bileşik XVIIb'nin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	87
5.20. Bileşik XIXa ve XIXb'nin yapıları	89
5.21. Bileşik XX'nin yapısı	95
5.22. Bileşik XX'nin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	98
5.23. Bileşik XXI'in yapısı	99
5.24. Bileşik XXII'nin yapısı	102
5.25. Bileşik XXII'nin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	105
5.26. Bileşik XXIII ve XXIV'ün yapıları	106
5.27. Bileşik XXIII'ün X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	109
5.28. Bileşik XXV'in yapısı	111
6.1. III bileşiğinin kristal yapısı	114
6.2. VI bileşiğinin kristal yapısı	116
6.3. XV bileşiğinin kristal yapısı	118
6.4. XVI bileşiğinin kristal yapısı	120
6.5. XVIIIb bileşiğinin kristal yapısı	122
6.6. XX bileşiğinin kristal yapısı	125
6.7. $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin kuvvetli nükleofiller ile reaksiyonlarına ait olası mekanizma	126

6.8. $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin zayıf nükleofiller ile reaksiyonlarına ait olası mekanizma	127
6.9. XXII bileşiğinin kristal yapısı	130
6.10. XXIII bileşiğinin kristal yapısı	132
6.11. Ansa bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi	134
6.12. Spiro bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi	135
6.13. Monosüstitüe bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi	135
6.14. XXI bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan monosüstitüe bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi	136

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	5
4.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	25
5.1. Bileşik III'ün ^1H NMR Verileri	51
5.2. Bileşik IV ve V'in ^1H NMR Verileri	56
5.3. Bileşik VI, VII ve VIII'in ^1H NMR Verileri	63
5.4. Bileşik IX, X, XI'in ^1H NMR Verileri	69
5.5. Bileşik XII ve XIII'ün ^1H NMR Verileri	73
5.6. Bileşik XIV ve XV'in ^1H NMR Verileri	78
5.7. Bileşik XVI'nın ^1H NMR Verileri	81
5.8. Bileşik XVIIb'nin ^1H NMR Verileri	86
5.9. Bileşik XIXa ve XIXb'nin ^1H NMR Verileri	94
5.10. Bileşik XX'nin ^1H NMR Verileri	97
5.11. Bileşik XXII'nin ^1H NMR Verileri	104
5.12. Bileşik XXIII ve XXIV'ün ^1H NMR Verileri	110
6.1. Monosüstitüe izomerik ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna göre <i>cis</i> - : <i>trans</i> - yönlenme oranları	128
6.2. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	137

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrumlar</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bileşik I'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	44
5.2. Bileşik I'in Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	45
5.3. Bileşik II'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	47
5.4. Bileşik II'nin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	48
5.5. Bileşik III'ün Kütle Spektrumu	49
5.6. Bileşik III'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	50
5.7. Bileşik IV'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	53
5.8. Bileşik IV'ün Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	54
5.9. Bileşik V'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	55
5.10. Bileşik VI'nın Kütle Spektrumu	57
5.11. Bileşik VI'nın Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	58
5.12. Bileşik VII'nin Kütle Spektrumu	59
5.13. Bileşik VII'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	60
5.14. Bileşik VII'nin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	61
5.15. Bileşik VIII'in Kütle Spektrumu	62
5.16. Bileşik VIII'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	62
5.17. Bileşik IX'un Kütle Spektrumu	64
5.18. Bileşik IX'un Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	65
5.19. Bileşik IX'un Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	66
5.20. Bileşik X'un Kütle Spektrumu	67
5.21. Bileşik X'un Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	67
5.22. Bileşik XI'in Kütle Spektrumu	68
5.23. Bileşik XI'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	69
5.24. Bileşik XII'in Kütle Spektrumu	70
5.25. Bileşik XII'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	71
5.26. Bileşik XII'in Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	72
5.27. Bileşik XIII'ün Kütle Spektrumu	72
5.28. Bileşik XIII'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	73
5.29. Bileşik XIV'ün Kütle Spektrumu	74
5.30. Bileşik XIV'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	75

5.31. Bileşik XIV'ün Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	76
5.32. Bileşik XV'in Kütle Spektrumu	77
5.33. Bileşik XV'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	77
5.34. Bileşik XVI'nın Kütle Spektrumu	79
5.35. Bileşik XVI'nın Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	80
5.36. Bileşik XVI'nın Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	81
5.37. II bileşiği ile karışık elde edilen XVIIa bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	84
5.38. Bileşik XVIIb'nin Kütle Spektrumu	84
5.39. Bileşik XVIIb'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	85
5.40. Bileşik XVIIb'nin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	86
5.41. Bileşik XVIII'in Kütle Spektrumu	88
5.42. Bileşik XVIII'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	88
5.43. Bileşik XIXa'nın Kütle Spektrumu	89
5.44. Bileşik XIXa'nın Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	90
5.45. Bileşik XIXa'nın Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	91
5.46. Bileşik XIXb'nin Kütle Spektrumu	92
5.47. Bileşik XIXb'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	93
5.48. Bileşik XIXb'nin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	94
5.49. Bileşik XX'nin Kütle Spektrumu	95
5.50. Bileşik XX'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	96
5.51. Bileşik XX'nin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	97
5.52. Bileşik XXI'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	100
5.53. Bileşik XXI'in Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	101
5.54. Bileşik XXII'in Kütle Spektrumu	102
5.55. Bileşik XXII'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	103
5.56. Bileşik XXII'in Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	104
5.57. Bileşik XXIII'ün Kütle Spektrumu	106
5.58. Bileşik XXIII'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	107
5.59. Bileşik XXIII'ün Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	108
5.60. Bileşik XXIV'ün Kütle Spektrumu	109
5.61. Bileşik XXIV'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	110
5.62. Bileşik XXV'in Kütle Spektrumu	111
5.63. Bileşik XXV'in Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	112

6.1. (a) III bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	113
(b) III bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	113
6.2. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	115
(b) VI bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	115
(c) VII bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	115
(d) VIII bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	115
6.3. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	117
(b) XIV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	117
(c) XV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	117
6.4. (a) XVI bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	119
(b) XVI bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	119
6.5. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	121
(b) II bileşiği ile karışık elde edilen XVIIa Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	121
(c) XVIIb bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	121
(d) XVIII bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	121
6.6. (a) XIXa, XIXb bileşiklerinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	123
(b) XIXa bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	123
(c) XIXb bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	123
6.7. (a) XX bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	124
(b) XX bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	124
6.8. (a) XXII bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	129
(b) XXII bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	129
6.9. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	131
(b) XXIII bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	131
(c) XXIV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	131
6.10. (a) XXV bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	133
(b) XXV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	133

1. GİRİŞ

Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, reaksiyonların ilerleyiş mekanizmaları, reaksiyon ilerleyişine etki eden faktörler, reaksiyonların stereokimyası ve değişik özelliklere sahip yeni bileşiklerin elde edilmesi sentez kimyası için çok önemlidir. Bu yaklaşımla, siklofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına da önem verilmiş ve siklofosfazenlerin vermiş oldukları çok sayıda nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyonlara, polarite, sterik etki, kullanılan baz, sıcaklık gibi bir çok faktörlerin etki ettiği ve reaktiflerin tabiatına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişik özelliklere ve uygulama alanlarına sahip yeni siklofosfazen türevlerinin sentezlenebileceği görülmüştür. Ayrıca kiral bileşiklerin yaygın uygulama alanlarına sahip olması, siklofosfazen bileşiklerinin stereojenik özelliklerinin incelenmesine olan ilgiyi artırmıştır.

Siklofosfazenlerin mono fonksiyonlu reaktiflerle gerçekleştirilen süstitüsyon reaksiyonlarında *cis*-, *trans*- geometrik izomerliğinin söz konusu olduğu ve izomerlerinin oluşma oranlarının halka üzerindeki süstitüente, giren nükleofile, sterik etkiye, çözücüye bağlı olarak değişiklik gösterdiği belirtilmiştir [Allen et al, 2009]. Yapılan bir diğer çalışmada, üzerinde P-NHR grubu bulunduran siklofosfazen halkasına difonksiyonlu reaktif ile makrosiklik halkanın bağlanma sırası değiştirildiğinde, reaksiyonların birinde sadece NH grubuna *cis*- yönlendirilmiş ürün oluşumu gözlenirken, diğer reaksiyonda NH grubuna *cis*- ve NH grubuna *trans*- yönlendirilmiş ürün oluşumu gözlenmiştir [Bešli, 2005].

Bu tez çalışmasında amaç, iki farklı P-NHR grubu içeren siklofosfazenlere süstitüe olmuş aynı cins ligandların reaksiyonlarını karşılaştırılmak koşuluyla, halkada bulunan –NH grubunun *cis*- etkiye katkısını incelemektir.

Tez kapsamında, ilk olarak siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubunu bulunduran ve başlangıç maddesi olarak belirlenen ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I), $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi.

Çalışmanın birinci kısmında, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin tetraetilenglikol, 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol ve 2,2-dimetil 1,3-propandiol ile reaksiyonları ve bu reaksiyonlardan elde edilen reaksiyon karışımlarına ait ^{31}P NMR spektrumları incelendi. Bu reaksiyonlardan elde edilen ansa ürünlerde, diol halkasının NH grubuna *cis*- yönlendiği görüldü. Siklofosfazen halkası üzerinde bulunan PNHR grubunun giren nükleofili *cis*- yönlendirmeye etkisi tartışıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunduran $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin mono fonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları incelendi. Giren nükleofilin NH grubuna göre *cis*- ve *trans*- yönlendirme oranları ve bu oranlara etki eden faktörler tartışıldı.

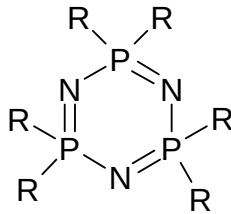
Çalışmanın üçüncü kısmında ise, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulundurmayan $N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]Cl_4$ (**XXI**) bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonları incelendi. Halka üzerinde bulunan POR grubundaki oksijen atomunun giren nükleofili *cis*- yönlendirmeye katkısı tartışıldı.

Bu incelemeler sonucunda, siklofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında klor atomlarının ligantlarla yerdeğişimine etki ettiği bilinen polarite, sterik etki, kullanılan baz ve sıcaklığa ilaveten NH-*cis* etkisinin varlığı hakkında da veriler elde edilmiş oldu. Bu verilerin siklofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına bilimsel açıdan katkısı önemlidir.

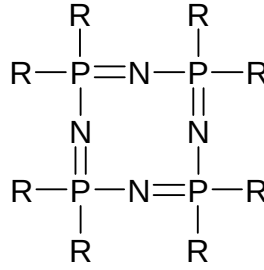
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

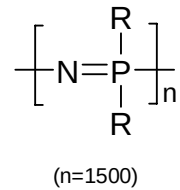
Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Halkalı trimer (Şekil 2.1), halkalı tetramer (Şekil 2.2), ve yüksek polimerler (Şekil 2.3), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir.



Şekil 2.1. Halkalı trimer



Şekil 2.2. Halkalı tetramer



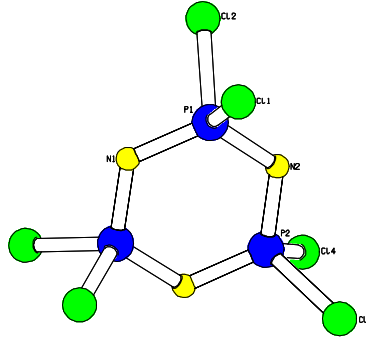
Şekil 2.3. Polimer

Siklik trimer, siklik tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktir. Bu türevlerin hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur.

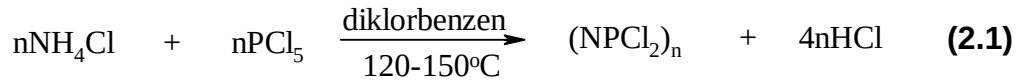
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen, $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi ile 1834'de Liebig tarafından hazırlanmıştır [Liebig, 1834]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [Stokes, 1899]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer ve araştırma grubu tarafından yapılmıştır [Meyer et al, 1936]. Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [Brockway and Bright, 1943]. Bu çalışma sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmiş ve bu yöntemler bugün bile, bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (2.1).



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; $(\text{NPCl}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCl}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{NPCl}_2)_6$ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerle çözünmemelerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth ve araştırma grubu tarafından halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir (Tablo 2.1) [Audrieth et al,1943].

Tablo 2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

	Yoğunluk	M.p, °C	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

2.2.1. Trimer'in Elektronik Yapısı

Fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan trimer halkasındaki P-N bağı, önceleri fosforun 4s veya 4p modeli, zwitterionik modeli ve $d\pi-p\pi$ modeli kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Halkadaki her bir fosfor atomunun, valens elektronlarından dördünü bağ yapmakta kullandığı, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu, her bir azot atomunun ise, iki valens elektronunu bağ yapmakta kullandığı, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulundurduğu ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu kabul edilmekteydi. Fosfor ve azottaki bağ yapmamış elektronların etkileşerek, halkalı yapıda π -bağı meydana getirdiği düşünülmekteydi. Halkadaki fosfor atomuna ait d orbitallerinin P-N bağının oluşumunda önemli rol oynadığı, d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesinden dolayı elektron delokalizasyonunun yeterince sağlanamadığı ve bundan dolayı trimer halkasının aromatik özellik gösteremeyeceği düşünülmekteydi. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen $d\pi-p\pi$ modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

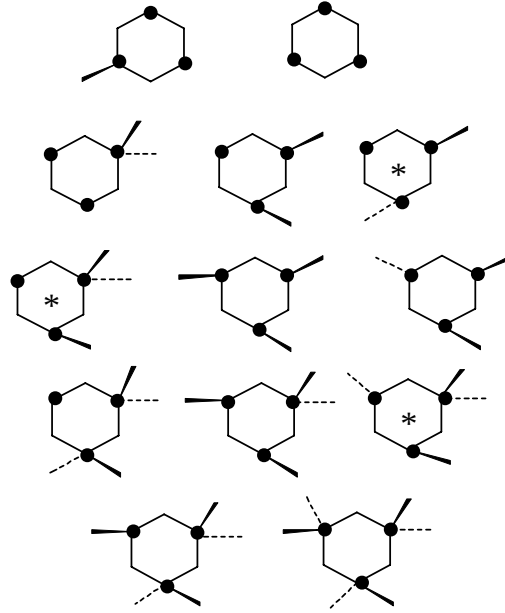
Chaplin ve araştırma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağa katkısının düşünüldüğünden daha az olduğu belirtilmiştir [Chaplin et al, 2005].

Bu çalışmada, bazı siklofosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Siklofosfazen bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklamak için önerilen zwitterionik modeline göre, fosfor atomundan azot atomuna bir elektron transferinin söz konusu olduğu bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda da, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, O₂C₆H₄) bağının ise kovalent karakter gösterdiği söylenmiştir. Doğal bağ orbitalleri ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucu, P-N bağı oluşumuna negatif hiperkonjugasyonun katkısının önemli olduğu, bunun yanında baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlemlendiği söylenmiştir.

Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonu çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla, fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, -O₂C₆H₄ gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda yapılan NICS ölçümleri sonucu, halkada zayıfta olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiş ve siklofosfazen halkasının potansiyel inorganik benzen halkası adayı olabileceği önerilmiştir [Chaplin et al, 2005].

2.3. Siklofosfazenlerin Kiral Özellikleri

Fosfazen bileşiklerinde dört koordinasyonlu fosfor atomunun karbon atomu gibi optikçe aktiflik gösterebileceği ilk olarak 1962 yılındaki bir çalışmada bahsedilmiştir [Shaw et al, 1962]. Trimer halkasındaki mevcut klor atomlarının ikinci bir substitüent ile yer değiştirmesi sonucu oluşabilecek izomerler Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, altıgen olarak çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip, ikinci substitüentlerin *cis*- ve *trans*-pozisyonları düz gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası

Fosfazen bileşiklerinin stereokimyasal özelliklerinin incelenmesi 2000’li yıllarda önem kazanmıştır. Hem fosfazen bileşiklerinin hem de kiral maddelerin yaygın uygulama alanlarının mevcut olması kiral fosfazen bileşiklerine olan ilgiyi artırmıştır.

Siklofosfazenlerin kiral konfigürasyonları ilk defa 2000 yılında ^{31}P NMR ölçümlerinde NMR kaydırma reaktifleri ilave edilerek tartışılmıştır. Bu çalışmada NMR kaydırma reaktifi olarak Chiral Shift Reagent, (CSR), olarak $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ kullanılmıştır [Davies et al, 2000]. Yapılan bir diğer çalışmada, diasteroizomer karışımı spermin türevi siklofosfazenlerin rasemik ve mezo formları ayrı ayrı izole edilmiş ve kiral konfigürasyonları X-ışını kırınımı ölçümleri ile karakterize edilmiştir [Davies et al, 2001].

Daha sonra yapılan başka bir çalışmada ise gem-disubstitüe *cis*- ve *trans*-fosfazen türevi bileşiklerin stereokimyasal özellikleri incelenmiştir. Rasemik karışımların CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyalleri eşit miktarda ikiye yarılrken, mezo bileşiklerin ^{31}P NMR sinyallerinde yarıma gözlenmemiştir [Kılıç et al, 2004].

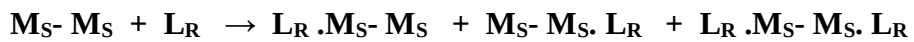
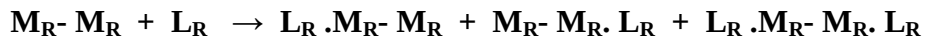
Bazı köprülü siklofosfazen türevlerinin, bilinenden farklı olarak mezo bileşiklerine ait CSA veya CSR ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumlarında yarılmalar gözlenmiş ve bu anormal davranışlar yazılan denge tepkimeleri ile açıklanmıştır [Davies et al, 2003].

Enantiyomerlerin NMR spektrumlarına CSA veya CSR etkisini açıklamak için, kiral komplekslerin çözeltisi bir denge tepkimesi olarak kabul edilmiş ve rasemik form $\mathbf{M_R} + \mathbf{M_S}$, mezo form $\mathbf{M_{RS}}$, kiral ligand $\mathbf{L_R}$ olarak gösterildiğinde, siklofosfazen halkası içeren rasemik ve mezo bileşiklere ait denge tepkimeleri yazılmıştır.



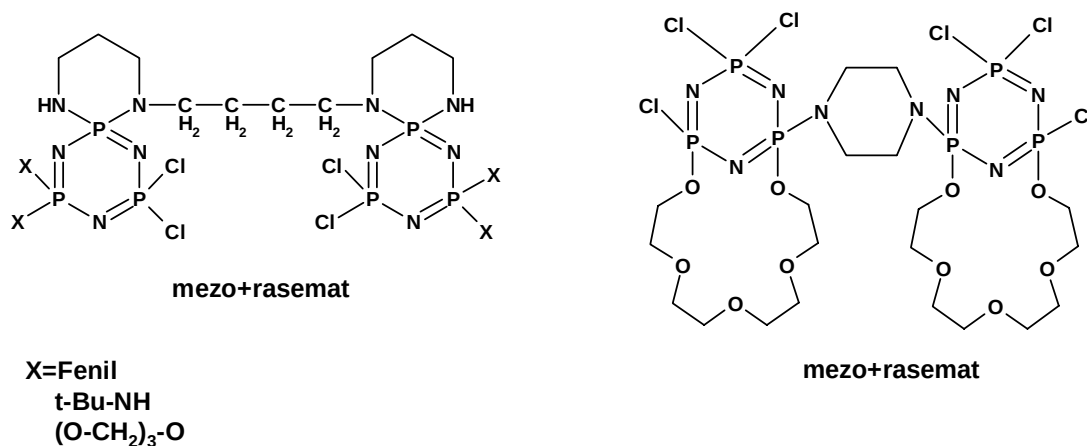
Rasemik bileşiğe ait denge tepkimesine (2.2) göre, $\mathbf{M_R L_R}$ ve $\mathbf{M_S L_R}$ kompleksleri diastereoizomerdir ve CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyallerinde eşit miktarda ikiye yarılmanın olacağı belirtilmiştir. Mezo formdaki bileşiğe ait denge tepkimesinde (2.3) ise bir diastereoizomerin mevcut olmadığı ve CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyallerinde değişiklik olmayacağı belirtilmiştir.

Simetrik tek köprülü siklofosfazen türevlerinin, bilinenden farklı olarak mezo bileşiklerine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumlarında yarılmalar gözlenmiş ve beklenmeyen bu anormal davranışlar yazılan yeni denge tepkimeleri (2.4) ile açıklanmıştır. Simetrik tek köprülü siklofosfazen bileşikleri $\mathbf{M-M}$ olarak gösterildiğinde, rasemat form $\mathbf{M_R-M_R} + \mathbf{M_S-M_S}$ ve mezo form $\mathbf{M_R-M_S} = \mathbf{M_S-M_R}$ olarak gösterilebileceği belirtilmiştir.



(2.4)

Denge tepkimlerine (2.4) göre, mezo formdaki iki kiral merkezi olan tek köprülü siklofosfazen bileşiklerine ait her bir fosfazen halkasının birbirinden bağımsız davranarak kompleks oluşturduğu, bu durumda CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyallerinde anormal davranışlara sebep olduğu ifade edilmiştir [Davies et al, 2003].



Şekil 2.6. Simetrik tek köprülü siklofosfazen türevleri

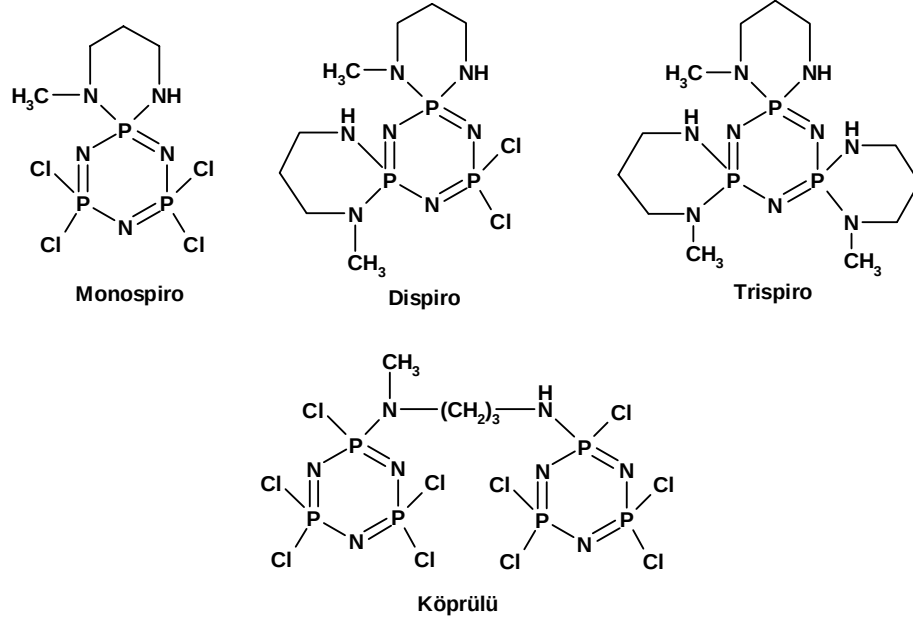
Yapılan bir diğer çalışmada, piperazin köprülü siklofosfazen türevinin rasemik ve mezo formları X-ışını kırınımı yöntemi ile karakterize edilmiş ve rasemik formun enantiyomerleri bir kiral sabit faz kullanılarak HPLC tekniği ile ayrılmıştır. Toplanan her bir enantiyomer dairesel dikroizm (CD) ile karakterize edilmiştir [Kılıç et al, 2005]. Bu çalışma kiral merkeze sahip siklofosfazen türevlerinin enantiyomerlerinin ayrılmasında ve CD ile karakterizasyonu alanında yapılan ilk çalışmadır.

Kiral merkez içeren siklofosfazen türevlerinin X-ışını kırınımı ölçümleri için uygun kristal olmaması veya ^{31}P NMR ölçümlerinde CSA ilavesi ile sonuç alınamaması durumunda kiral özellikleri açıklamak için HPLC tekniğinin kullanılabileceği belirtilmiştir. Diastereoizomer karışımı siklofosfazenlerin mezo ve rasemik formlarına HPLC tekniği uygulandığında rasemik bileşiklerin birebir oranında iki pik, mezo bileşiklerin ise tek pik verdiği belirtilmiştir [Yeşilot and Çoşut, 2007].

3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

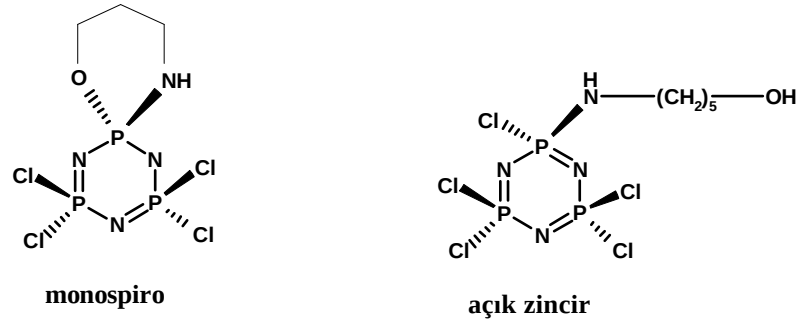
3.1.Trimerin N-metil-1,3-diaminopropan, 3-amino-1-propanol ve N-metiletanolamin ile Reaksiyonları

Trimer ile N-metil-1,3-diaminopropanın reaksiyonu, ilk olarak Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Spektroskopik yöntemlerden elde ettikleri bilgilerle, oluşan ürünün monospiro yapısına uygun olduğunu belirtmişlerdir [Chandrasekhar et al, 1992]. Yapılan diğer bir çalışmada, aynı reaksiyonun spiro yapı oluşumu yönünden stereo seçici olduğu ve monospiro yapı baskın olmakla beraber dispiro, trispiro ve köprülü ürünlerin de izole edildiği belirtilmiştir (Şekil 3.1). Yine aynı çalışmada trimerin, 2,2-difenil-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazatrien bileşiğine oranla N-metil-1,3-diaminopropan ile daha hızlı reaksiyon verdiği de rapor edilmiştir [Kumar et al, 1995].



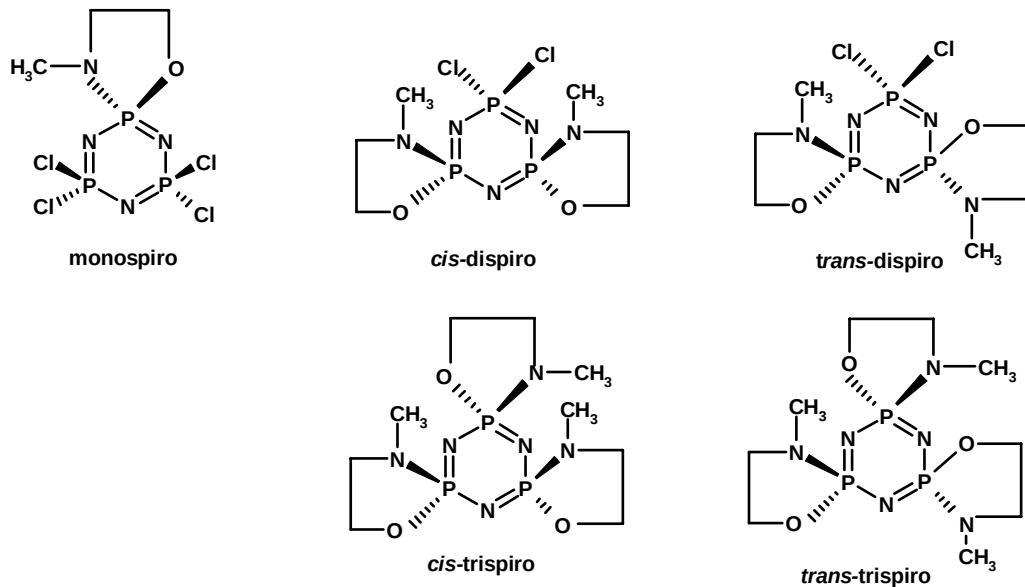
Şekil 3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diaminopropanın reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

Yapılan başka bir çalışmada trimerin farklı amino alkoller ile reaksiyonları incelenmiştir [Labarre et al, 1997]. Trimerin 2-amino-1-etanol, 3-amino-1-propanol gibi kısa zincirli amino alkoller ile reaksiyonlarında spiro ürünün yüksek verimle oluştuğu, 5-amino-1-propanol gibi uzun zincirli amino alkol ile reaksiyonunda ise açık zincir ürünün yüksek verimle oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Trimerin amino alkoller ile reaksiyonları sonucu yüksek verimle oluşması beklenen ürünler

Farklı mol oranlarında ve tetrahidrofuran içerisinde, trimer ile N-metiletanolaminin reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır [Chandrasekhar et al, 1984]. Bu çalışmada, dispiro ve trispiro yapılarda difonksiyonlu reaktiflerden kaynaklanan geometrik izomerliğin mümkün olduğu belirtilmiştir.

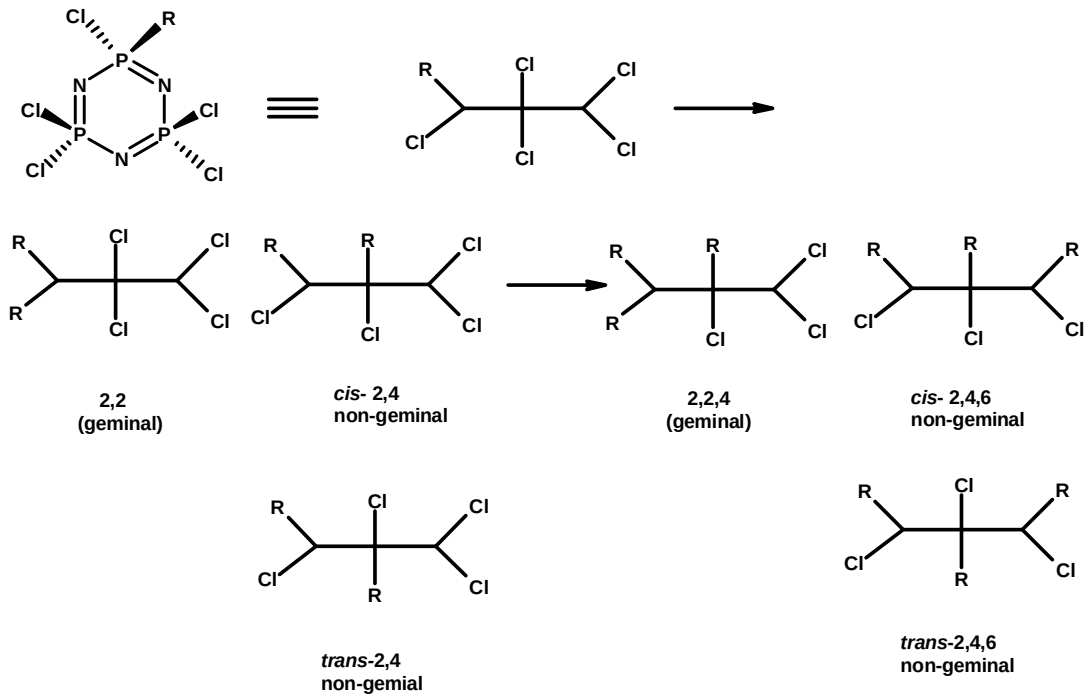


Şekil 3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile farklı mol oranlarındaki reaksiyonları sonucu oluşan ürünler

Dispiro *cis*- ve *trans*- izomerler arasındaki farklılığın NMR verilerinden elde edilen sonuçlarla ayırt edilmesinin mümkün olmadığı ve bu ayrımın X-ışını kırınımı yöntemi ile yapılabileceği de eklenmiştir. Çalışma kapsamında dispiro N-metilamino türevi siklofosfazenin *cis*- izomerinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılabilmesine rağmen çok az miktarda oluşan *trans*- izomer izole edilememiştir. Yapılan başka bir çalışmada, *trans*- izomer izole edilerek yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır [Kılıç et al, 2004].

3.2. Siklofosfazenlerde *cis*-, *trans*- İzomerliğinin İncelenmesi

Siklofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında, geminal ve non-geminal yer değiştirme mekanizmaları ile ilgili olarak çok sayıda yayımlanmış araştırma mevcuttur. Genel olarak non-geminal di-, tri-, tetra- süstitüe ürünlerin yerdeğiştirme reaksiyonları sonucunda *cis*-, *trans*- geometrik izomerliğin oluşabileceği belirtilmiştir [Allen, 1991].



Şekil 3.4. Non-geminal di-, tri-, tetra- süstitüe ürünlerin yerdeğiştirme reaksiyonları

Yapılan başka bir çalışmada *cis*-, *trans*- izomerlerinin oluşma oranlarının kinetik ve termodinamik yollarla kontrol edilebileceği ve genellikle kinetik kontrol altında *trans*- izomerin *cis*- izomere oranla daha yüksek verimde oluştuğu belirtilmiştir [Goldschmidt and Goldstein, 1981]. Bir diğer çalışmada ise termodinamik kontrol altında NaOR reaktiflerinin POR grup oluşturduğu varsayıldığında *cis*- izomer oluşumunun artabileceği söylenmiştir [Kumara and Krishnamurthy, 1986]. Siklofosfazenlerin sodyum metoksit ile reaksiyonlarında *cis*- izomeri tercih ettiği de ilave edilmiştir [Allen, 1991].

Trimerin, farklı çözücüler içerisinde sekonder aminler ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve her bir reaksiyon sonunda oluşan ürünler için verim hesapları yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonunda, non-geminal di- ve tetra- sübstitüe ürünlerin yerdeğiştirme reaksiyonlarında *cis*-, *trans*- izomerlerinin oluşma oranlarının çözücü ile değiştiği fakat bir sistematığın olmadığı rapor edilmiştir [Shaw et al, 1980].

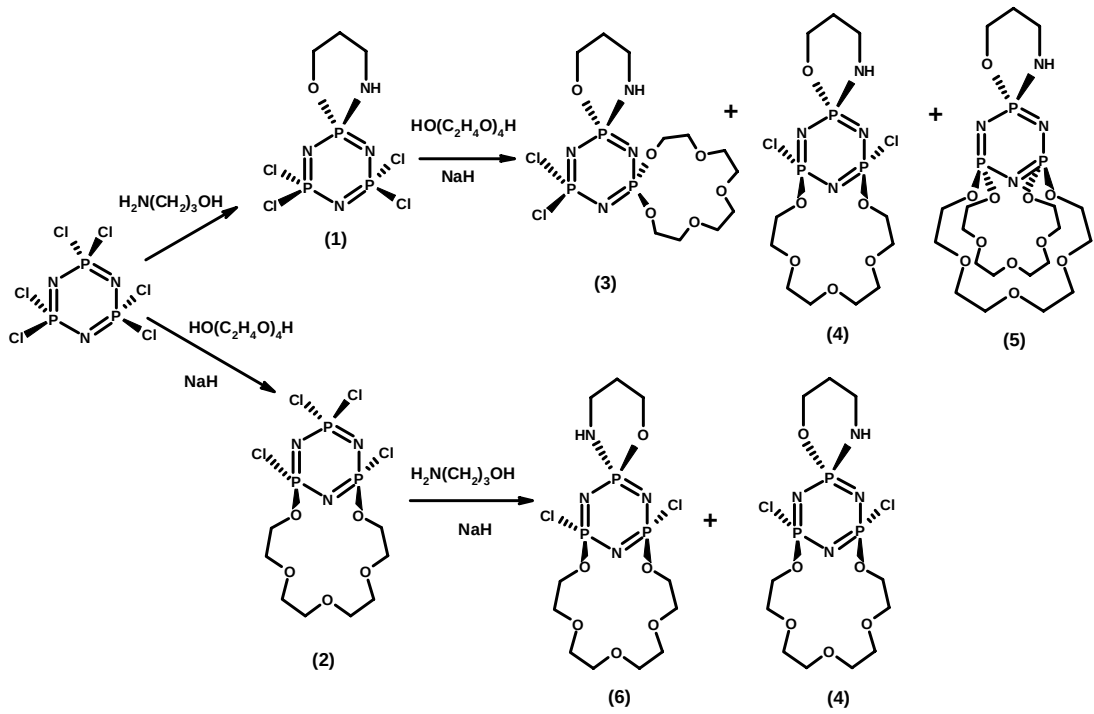
Fosfazen halkasının dibenzilamin gibi büyük hacimli gruplarla etkileştirildiğinde ise sterik etki nedeniyle *trans*- izomerlerin oluştuğu belirtilmektedir [Shaw et al, 1974], [Alkubasi et al, 1986].

Yapılan başka bir çalışmada, trimerin iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yer değişiminin non-geminal mekanizma ile meydana geldiği ve başlıca *trans*- ürünlerin oluştuğu söylenmiştir. Bu durumu açıklayabilmek için “*cis*- etkinin” varlığı önerilmiştir [Shaw and Keat, 1966]. Elektronların, bir amino gurubundan tercihli olarak bir non-geminal *cis*- klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis*- halojen gurubuna kısmi negatif yük verilmiş olacağı söylenmiştir (Şekil 3.5). Bir elektron verici (amino grup) ve bir elektron alıcının (halojen) planlanan sürece katkıda bulunduğu durumda bu etkinin çok büyük olduğu farz edilmiştir. Aminoliz reaksiyonu S_N^2 mekanizmasıyla gerçekleşiyorsa saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı ve bundan dolayı *trans*- diamino ve -triamino ürünlerin oluşacağı belirtilmiştir.



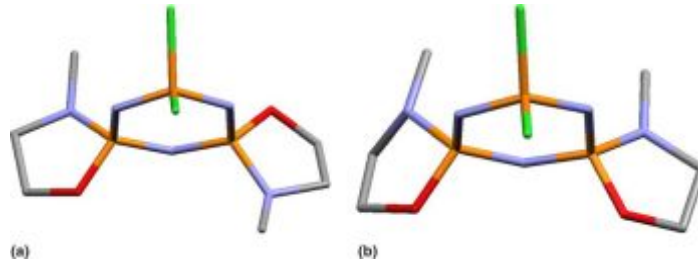
Şekil 3.5. *Cis*- halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilışı

Siklofosfazenlerin spiro ve ansa makrosiklik türevlerinin makrosiklik halka ve 3-amino-1-propanolün fosfazen halkasına bağlanma sırası değiştirilerek, iki farklı yolla elde edilebileceği rapor edilmiştir [Beşli, 2005]. Yapılan bu çalışmada, ilk yol olarak önce trimer ile 3-amino-1-propanolün reaksiyonu gerçekleştirilmiş daha sonra oluşan ürün (1) ile tetraetilenglikolün NaH varlığındaki reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyonlar sonunda spiro-spiro (3), spiro-ansa (4) ve spiro-diansa (5) türevleri izole edilerek karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. İkinci yol olarak ise, öncelikle trimer ile tetraetilenglikolün reaksiyonu gerçekleştirilmiş daha sonra oluşan ürün (2) ile 3-amino-1-propanolün NaH varlığındaki reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyon sonunda birbirinin geometrik izomeri olan spiro-ansa bileşikler (4, 6) elde edilmiştir.

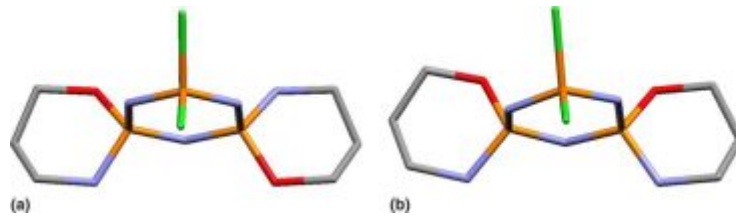


Bu çalışmada ayrıca önemli bir stereokimyasal nokta da vurgulanmıştır. Birinci yol izlendiğinde sadece NH grubuna *cis*- spiro-ansa makrosiklik türevi sikofosfazen (4) oluşumu gözlenirken, ikinci yol izlendiğinde NH grubuna *cis*- (4) NH grubuna *trans*- (6) olmak üzere iki geometrik izomerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca ikinci yol izlendiğinde, *trans*- izomerin *cis*- izomere oranla daha yüksek verimle oluştuğu görülmüş ve bu duruma sterik etkinin sebep olduğu belirtilmiştir.

Trimerin, N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan dispiro türevlerinin *cis*- ve *trans*- geometrik izomerliğe sahip olduğu bilinmekteydi [Chandrasekhar et al, 1984]. Yapılan bir ileri çalışmada, trimer ile 3-amino-1-propanol ve N-metiletanolaminin reaksiyonları tekrar incelenmiş ve izole edilen dispiro türevi *cis*- ve *trans*- izomerlerin stereojenik özellikleri X-ışını kırınımı yöntemi ile incelenmiştir [Kılıç et al, 2004].



Şekil 3.6. (a) *Trans*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$ ve (b) *cis*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$ kristal yapıları



Şekil 3.7. (a) *Trans*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ ve (b) *cis*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ kristal yapıları

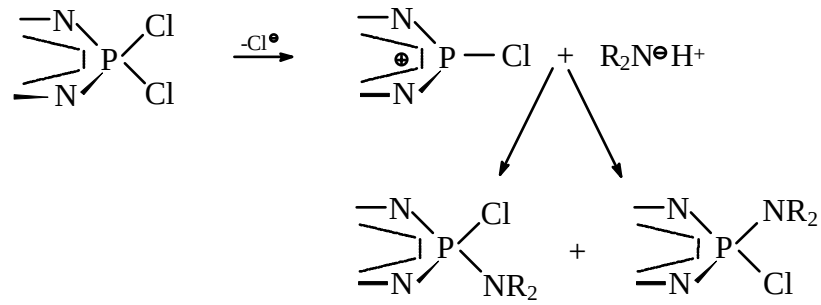
Trans-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₂NCH₃]₂, *cis*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₂NCH₃]₂ ve *cis*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₃NH]₂ bileşiklerinin yapıları X-ışını kırınımı ile tam olarak aydınlatılabilmemesine rağmen, *trans*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₃NH]₂ bileşiğinin yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Yine bu çalışmada, *cis*- ve *trans*- izomerlerin sırasıyla mezo ve rasemik bileşikler olduğu söylenmiştir. Her bir izomere ait CSA ilave edilmiş ³¹P NMR spektrumları incelendiğinde *cis*-mezo bileşiklere ait sinyallerde yarıma gözlenmezken, *trans*- rasemik bileşiklere ait sinyallerin ikiye yarıldığı görülmüştür. CSA ilave edilmiş ³¹P NMR spektrumları sonuçları her iki *cis*-izomerin mezo ve her iki *trans*- izomerin rasemik olduğunu doğrulamıştır [Kılıç et al, 2004].

Yapılan bir diğer çalışmada, dispiro türevi *cis*- ve *trans*- izomerlere HPLC tekniği uygulandığında *trans*- izomerin her iki enantiyomeri sırasıyla iki pik verirken, *cis*- izomer tek pik vermiştir. X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılamayan *trans*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₃NH]₂ bileşiğinin yapısı CSA ve HPLC çalışmalarından sonra kesinlik kazanmıştır [Yeşilot et al, 2006].

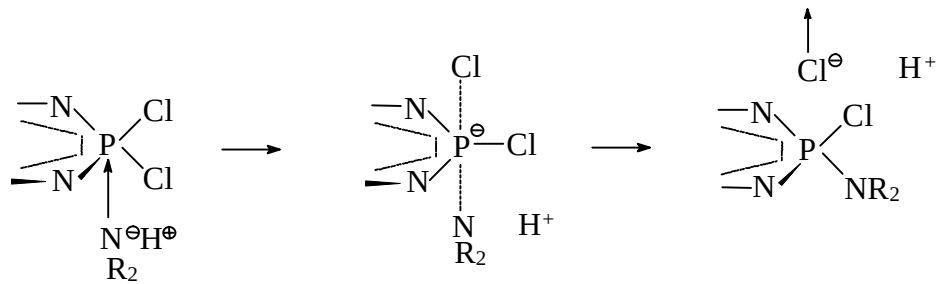
Başka bir çalışmada, trimerin, N/O donör tipi N-alkil-o-hidroksibenzil ve o-hidroksinaftilamin ile reaksiyonları incelenmiş ve -mono, -di, -tri spirosiklik fosfazen türevleri elde edilmiştir. Halka içi [NPN] ve halka dışı [NPO] bağ açıları ile [NPO] fosfor atomuna ait kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Halka içi [NPN] bağ açısı ve [NPO] fosfor atomuna ait kimyasal kayma değerleri arasında bir doğrusallık söz konusu iken, halka dışı NPO bağ açıları için belli bir doğrusallığın olmadığı görülmüştür [Kılıç et al, 2007]. Ayrıca bu çalışmada *cis*-, *trans*- izomerlerin yapılarını aydınlatmak için HETCOR (Heteronükleer Korelasyon Spektroskopisi) ve HMBC (Uzun Mesafe Proton ve Karbon Etkileşimlerinin Korelasyonu) gibi iki boyutlu NMR teknikleri de kullanılmıştır.

3.3. Siklofosfazenlerde Reaksiyon Mekanizmaları'nın İncelenmesi

Trimerin çeşitli primer ve sekonder aminler ile reaksiyonları incelenmiş, geminal ve non-geminal ürünler izole edilebilmiştir. Bu reaksiyonlar için S_N^1 ve bimoleküler S_N^2 olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir. S_N^1 tipi mekanizmada amin saldırısından önce halojenin iyonizasyonu gerçekleşmektedir. S_N^2 tipi mekanizmada ise üçgen çiftpiramit geçiş durumu oluşmakta ve klor iyonunun fosfordan ayrılmasının ardından katyon üzerine hızlı amin saldırısı gerçekleşmektedir [Krishnamurty and Kati, 1985].



Şekil 3.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



Şekil 3.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Aminoliz reaksiyonu S_N^2 mekanizması üzerinden yürüyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltır. Aminin indüktif etki ile fosfora elektron vermesi ve azotun ortaklanmamış elektronlarının fosforun d_{z2} orbitallerine göçü fosfordaki elektron yoğunluğunun artmasına neden olur ve bu da nükleofilik saldırıyı geciktirir.

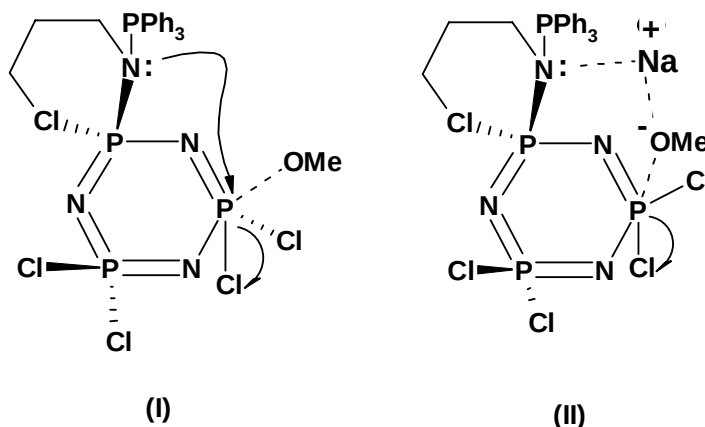
Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yanaşmasını yavaşlatır. Non-geminal süstitüsyon özellikle kuvvetli elektron veren veya hacimli amin grupları için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal süstitüe ürünler oluşturması beklenir ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler [Krishnamurthy, 1976].

Trimerin, aminler ile yer değiştirme reaksiyonlarına ve bu reaksiyonların ilerleyiş mekanizmalarına ait bir çok çalışma olmasına rağmen, alkoller ile gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonlarının ilerleyişine ait mekanizma çalışmaları oldukça azdır [Allen et al, 2009].

Kumara ve Krishnamurthy tarafından yapılan bir çalışmada, $N_3P_3(NPPh_3)Cl_5$ 'in sodyum metoksit ile reaksiyonu sonucu geometrik izomerlerin farklı oranlarda oluştuğu, $N_3P_3(NPPh_3)F_5$ 'in sodyum metoksit ile reaksiyonu sonucu ise yaklaşık aynı oranlarda geometrik izomerlerin oluştuğu belirtilmiştir. Reaksiyonun S_N^1 ya da S_N^2 mekanizması üzerinden yürümesine bağlı olarak izomer oranlarının değişiklik gösterdiği ifade edilmiştir [Kumara and Krishnamurthy, 1986]. Bu çalışmada ayrıca fosfazen halkası üzerinde bulunan süstitüentin, giren nükleofilin, ayrılan grubun ve çözücünün etkisinin de reaksiyon ilerleyişine katkısının olduğu belirtilmiştir.

Fosfazen halkası üzerinde bulunan hacimli grubun ($-NPPh_3$) S_N^2 atağını geciktirebileceği belirtilmiştir. Aynı zamanda elektron verici süstitüentin P-Cl bağında iyonizasyona sebep olmasından dolayı S_N^1 mekanizmasını tercih edeceği de eklenmiştir. İzomerlerin oluşma oranları da iki mekanizma arasındaki yarışa göre değişiklik göstermektedir [Allen, 1991].

$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_5$ 'in sodyum metoksit ile reaksiyonu sonucu *cis*- izomer baskın olarak oluşmuştur. Reaksiyon ilerleyişini açıklayabilmek için iki koordinasyonlu halka dışı azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini göz önünde tutmak gerektiği belirtilmiş ve reaksiyonun olası iki ara ürün üzerinden yürüyebileceği önerilmiştir (Şekil 3.10). Birinci durumda, ilk olarak küçük ve elektron verici bir ligant olan metoksi grubunun fosfor atomuna bağlandığı ve daha sonra halka dışı azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin fosfor atomuna saldırarak aksiyal pozisyonadaki klor atomunun ayrılmasına sebep olduğu önerilmiştir. İkinci geçiş durumunun ise, asetonitril gibi polar çözücüler kullanıldığında mümkün olabileceği belirtilmiştir. Her iki olası ara ürün durumunda da, aksiyal pozisyonadaki klor atomunun ayrılan grup olacağı ve *cis*- izomerin oluşacağı vurgulanmıştır [Kumara and Krishnamurthy, 1986].



Şekil 3.10. $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_5$ 'in sodyum metoksit ile reaksiyonu esnasında olabilecek muhtemel ara ürünler

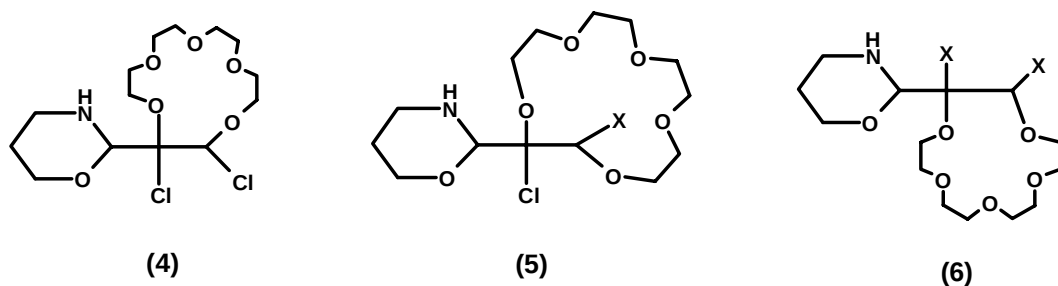
Allen tarafından yapılan başka bir çalışmada, trimerin sodyum trifloroetoksi ve asetaldehitin lityum enolatı ile reaksiyonları incelenmiştir [Allen et al, 2009]. Bu çalışmada yüksek verimle non-geminal *cis*-, *trans*- ürünlerin oluştuğu, çok az miktarda da geminal ürünün oluştuğu belirtilmiştir. Bu durum, incelenen reaksiyonların ayrışma (disosiyatif) yerine birleşme (asosiyatif) reaksiyonu vermeyi tercih etmesinden kaynaklanmıştır. Bu çalışmada ayrıca *cis*-, *trans*- izomerlerin oluşma oranları da hesaplanmıştır. Genellikle siklofosfazen halkasında sterik etki baskın olduğu zaman ikinci nükleofilin halkanın karşı tarafına *trans*- konuma yerleşmeyi tercih ettiği bilinmektedir.

Bu çalışmada, trimerin sodyum trifloroetoksi ile reaksiyonu incelenmiş ve baskın ürün olarak *trans*- izomerin yaklaşık % 80 verimle oluştuğu görülmüştür. Trimerin asetaldehitin lityum enolatı ile reaksiyonu sonucu ise, ikili non-geminal *cis*- ve *trans*- izomerlerin sırasıyla % 20.5 ve % 75 oranda oluştuğu görülmüştür.

Ayrıca bu çalışmada, halka üzerindeki sübstitüentin, elektronik ve sterik etkilerin non-geminal nükleofilik sübstitüsyon reaksiyon mekanizması üzerinde önemli rol oynadığı da eklenmiştir [Allen et al, 2009].

Walden çevrilmesinin, organik kimyada reaksiyon mekanizmaları ile ilgili çalışmalarda önemli rol oynadığı bilinmektedir [Walden,1899]. Ayrıca yapılan çalışmalarda S_N2 reaksiyonlarında, dört koordinasyonlu karbon atomuna nükleofilik saldırının konfigürasyonda çevrilmeye sebep olduğu da gösterilmiştir. Benzer yaklaşımla dört koordinasyonlu fosfor atomu içinde bu durumun geçerli olabileceği ve nükleofilik saldırının konfigürasyonda çevrilmeye sebep olduğu belirtilmiştir [Krishnamurthy and Kati, 1985]. Brandt ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, 16 üyeli ansa halkası içeren siklofosfazen türevinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu konfigürasyonda çevrilmenin olduğu X-ışını kırınımı yönteminde elde edilen verilerle kanıtlanmıştır [Brandt et al, 2000].

Yapılan bir diğer çalışmada ise reaksiyon mekanizmasının içerdiği konfigürasyondaki çevirmeyi açıklamak için farklı bir yaklaşım kullanılmıştır. Mezo bileşiklerin ikinci sübstitüsyon reaksiyonlarına bağlı olarak farklı rasemik ve mezo ürünler elde edilmiş ve yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile ıspatlanmıştır [Beşli et al, 2005].

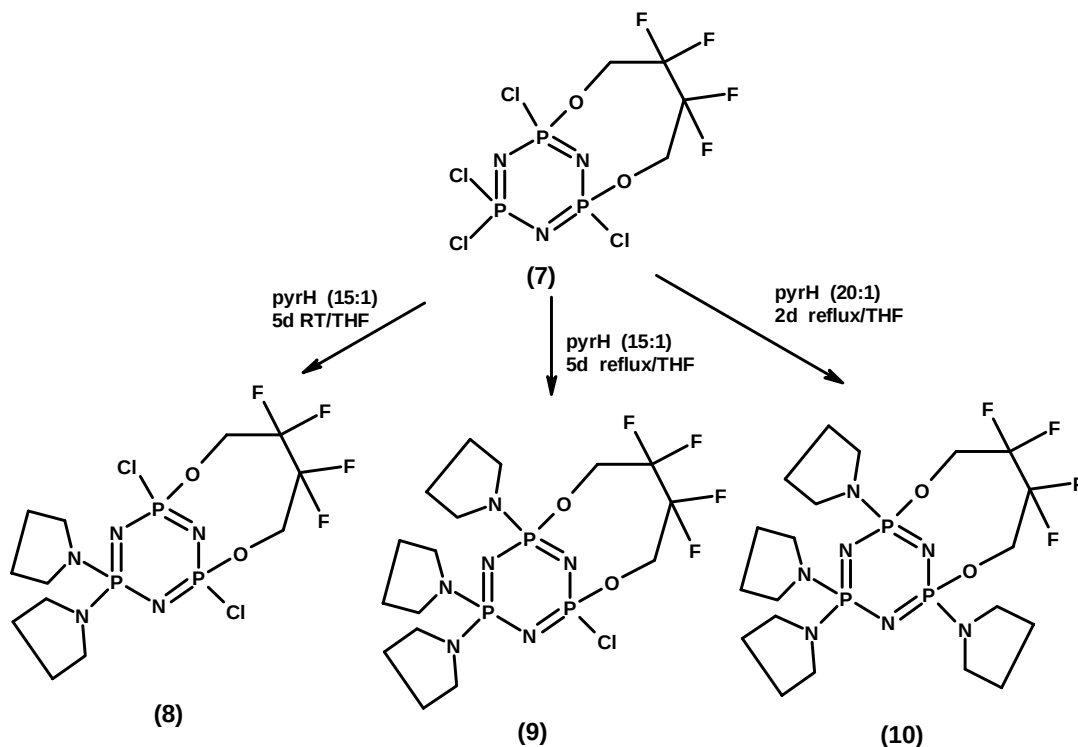


Şekil 3.11. 4 Bileşiğindeki makrosiklik halkanın *cis*-ansa, 5 bileşiğindeki makrosiklik halkanın *trans*-ansa ve 6 bileşiğindeki makrosiklik halkanın *cis*-ansa gösterimi

Bu çalışmada, başlangıç maddesi olarak spiro-ansa bileşiği (4) seçilmiş ve *cis*-ansa makrosiklik halkasının, NH grubuna *cis*- konumda olduğu belirtilmiştir. Spiro-ansa bileşiğinin (4) mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan mono-süstitüe bileşiklerde makrosiklik halkanın *trans*- konuma geçtiği görülmüş ve bu durum Walden çevrilmesi ile açıklanmıştır. Di-süstitüe olmuş bileşiklerde (6) ise makrosiklik halkanın tekrar *cis*- pozisyona geçtiği fakat spiro grubunda bulunan NH grubuna *trans*- yönlendiği görülmüştür. Konfigürasyondaki bu değişikliğin ikinci Walden çevrilmesinden kaynaklandığı söylenmiştir. Mono ve di-süstitüe ürünlerin konfigürasyonlarında değişime sebep olan Walden çevrilmesi X-ışını kırınımı yönteminden elde edilen verilerle de ıspatlanmıştır.

Alifatik karbon atomu içeren bileşiklerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında, reaksiyon merkezinde rasemizasyon (S_N1) ve çevrilme (S_N2) baskın şekilde görülmesine rağmen, konfigürasyonda alıkonma (S_Ni) nadir şekilde gözlenmektedir [March, 1992]. Benzer yaklaşımla, siklofosfazenlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında da konfigürasyonda çevrilmenin olduğu farz edilir. Siklofosfazen bileşiklerine ait birçok sentez ve mekanistik çalışma olmasına rağmen [Allen, 1991], konfigürasyondaki çevirmeyi ve alıkoymayı gösteren çalışma oldukça azdır.

Yapılan bir çalışmada, 9 üyeli *cis*-ansa halkası içeren siklofosfazen türevinde nükleofilik yer değiştirme sonucu konfigürasyonda alıkonmanın olduğu X-ışını kırınımı yönteminden elde edilen verilerle ıspatlanmıştır [Shaw et al, 2004].

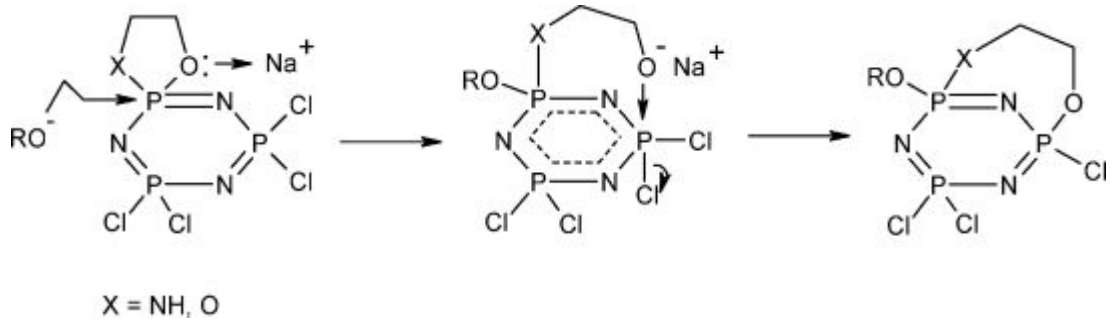


Şekil 3.12. *Cis*-ansa tetraflorobütoksi türevi siklofosfazen bileşiğinin (7) pirolidin ile reaksiyonları

Bu çalışmada, *cis*-ansa tetraflorobütoksi türevi siklofosfazen bileşiğinin (7) pirolidin ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve izole edilen bileşiklerin (8, 9, 10) yapıları aydınlatılmıştır. Her bir ürünün X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı, *cis*-ansa tetraflorobütoksi konfigürasyonunda değişiklik olmadığını göstermiştir. Aynı etki spermidin türevi siklofosfazen için de incelenmiştir. İki farklı molekül sistemi üzerinde yapılan çalışma sonucu konfigürasyonda alıkonmanın olduğu ve bu etkinin X-ışını kırınımı yönteminden elde edilen verilerle ispatlandığı belirtilmiştir [Shaw et al, 2004].

Yapılan başka bir çalışmada, beş üyeli spiro halkasına sahip siklofosfazen bileşiklerinin $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2X]$ ($X=NH$, O) tetraetilenglikol ve metanol gibi kuvvetli alkoksitler ile yer değiştirme reaksiyonlarında beklenmedik yedi üyeli kararlı ansa halkasına sahip fosfazen türevlerinin oluştuğu belirtilmiştir ve bu durumu açıklamak üzere mekanizma önerilmiştir [Beşli et al, 2007].

Yeniden düzenlenme sonucu oluşan yedi üyeli kararlı ansa halkasına sahip fosfazen türevlerinin ortak bir reaksiyon yoluyla oluştuğu belirtilmiştir [Bešli et al, 2007]. İlk olarak beş üyeli halkadan dolayı oldukça reaktif olan spiro halkasının bağlı olduğu fosfor atomuna nükleofilik saldırı gerçekleşmiştir. Spiro halkadaki oksijen atomunun ve gelen oksijen nükleofilinin üçgen çiftpiramit yapının aksiyal pozisyonunda oldukları farz edilmiştir. Giren oksijen nükleofilin aksiyal pozisyona yerleşmesi için, spirosiklik halkadaki P-O bağını kırılmayı tercih edeceği de belirtilmiştir. Beş üyeli spiro halkasına ait serbest oksijen atomu, komşu fosfor atomuna saldırarak ansa halkanın oluşumunu sağladığı belirtilmiştir.



Şekil 3.13. Spiro ansa dönüşüm reaksiyonuna ait olası mekanizma

Spiro halkasına sahip siklofosfazen bileşiklerinin $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2X]$ ($X=NH, O$) fenol ve pirolidin gibi zayıf nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise halkadaki P-O bağının kırılmadığı ve beklenen yer değiştirme reaksiyonlarının gerçekleştiği eklenmiştir [Bešli et al, 2007].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, ≥98.0 %
N-metil-1,3-diaminopropan	Alfa Aesar Ltd.	6291-84-5	Sentez için, ≥99.0 %
3-amino-1-propanol	Fluka Ltd.	09290	Sentez için, ≥98.0 %
N- metil-etanolamin	Merck Ltd.	8.05802	Sentez için, ≥98.0 %
Tetraetilenglikol	Fluka Ltd.	86662	Sentez için, ≥97.0 %
2,2,3,3-tetrafloro1,4- bütandiol	Aldrich Ltd.	567191	Sentez için, ≥98.0 %
2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol	Alfa Aesar Ltd.	376-90-9	Sentez için, ≥98.0 %
2,2-dimetil-1,3-propandiol	Merck Ltd.	803507	Sentez için, >98.0 %
Fenol	Fluka Ltd.	77612	Ekstra saf , >99.0%
Etilamin	Fluka Ltd.	02950	Sentez için, 70 %
Metanol	Fluka Ltd.	65543	Sentez için, >99.0 %
Pirolidin	Merck Ltd	807494	Sentez için, >99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
Etil asetat	Fluka Ltd.	45780	Ekstra saf , >99.0%
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf , ≥95.0 %
Dietileter	Merck Ltd.	100926	Ekstra saf, ≥99.5 %
Silika jel	Merck Ltd.	107734	0.063-0.200 mm
Silika jel	Merck Ltd.	109385	0.040-0.063 mm
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min 99.0 %
Ninhidrin	Fluka Ltd.	33437	Analiz için, 99.0 %
Asetik asit	Merck Ltd.	100056	Ekstra saf , 100%
n-Bütanol	Merck Ltd.	822262	Sentez için, >99.0 %
Dötero kloroform	Merck Ltd.	1.3420.0500	NMR Analizi için, 99.0 %

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Agilent-1100	GYTE
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GYTE
X-Işını Diffraktometresi	Enraf Noniu KappaCCD	Southampton Üniversitesi
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GYTE

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. GENEL İŞLEMLER

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldılar.

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümlerinde çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85 H_3PO_4 kullanıldı. ^1H NMR ölçümlerinde ise çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanıldı.

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması:

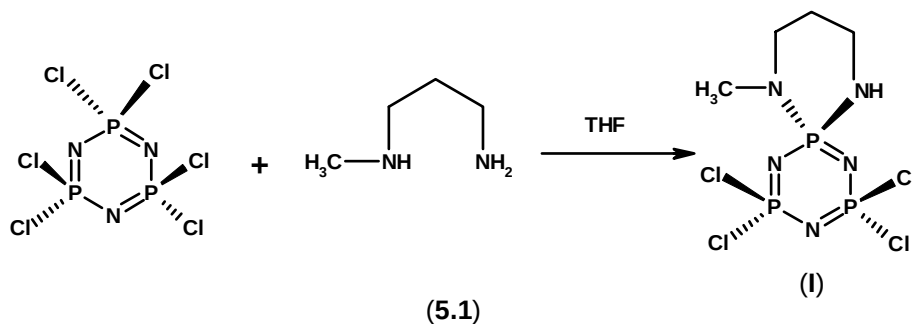
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması:

Ninhidrin (0.3 g), n-bütanol (100ml) ve asetik asitten (5 ml) oluşan çözücü karışımında, oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

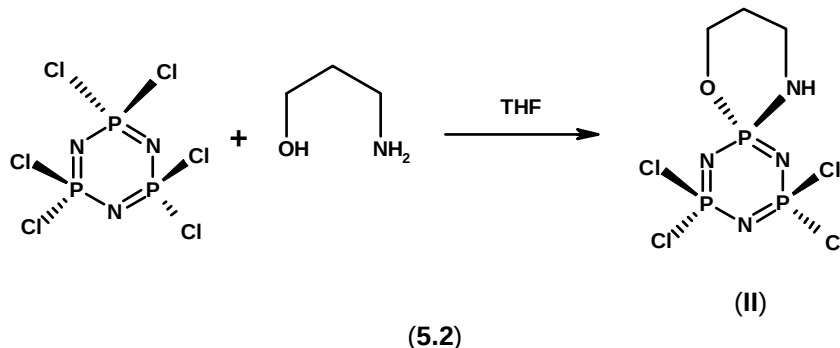
5.2. DENEYLER

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diamino propanın (1:2 mol) Reaksiyonu



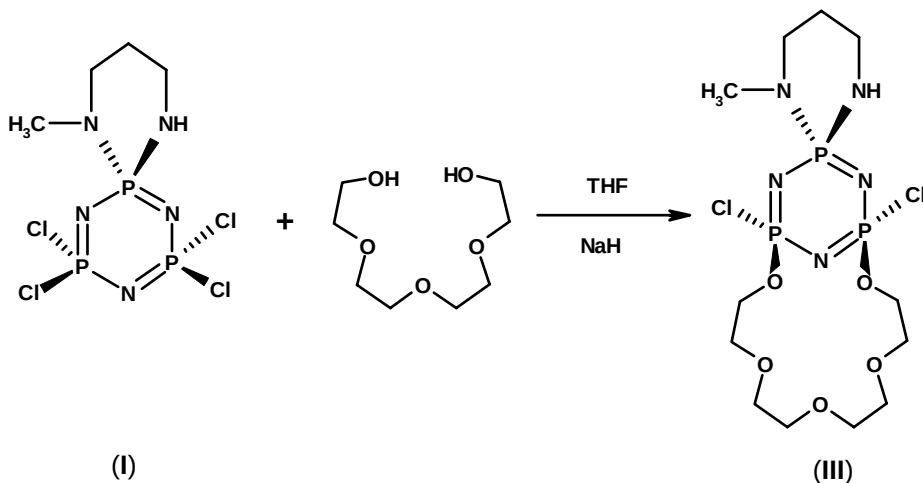
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (5g, 14.3mmol), 170 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama *N*- metil-1,3-diaminopropanın (2.52 g, 28.6 mmol) 30 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, reaksiyondan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 21 saat oda sıcaklığında beklenen ürün oluşuktan sonra ileri reaksiyonlarla ait ürünlerin oluşmaya başladığı gözleninceye kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek *N*- metil-1,3-diaminopropanın hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (I) ($R_f = 0.40$), (e.n:158- 159 $^{\circ}\text{C}$), (3.5 g, 9.64 mmol), % 67 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-(*N*-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (I) bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün (1:3 mol) Reaksiyonu



Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (6.95 g, 20 mmol), 150 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama, 3-amino-1-propanol (4.5 g, 60 mmol) 50 mL tetrahidrofurandaki Reaksiyon karışımı, reaksiyondan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında beklenen ürün oluşuktan sonra ileri reaksiyonlarla ait ürünlerin oluşmaya başladığı gözleninceye kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek 3-amino-1-propanolün hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 100 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (II) ($R_f = 0.65$), (e.n: 155°C), (4.12 g, 11.78 mmol), % 58 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (II) bileşiği diklorometan:petrol eteri (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

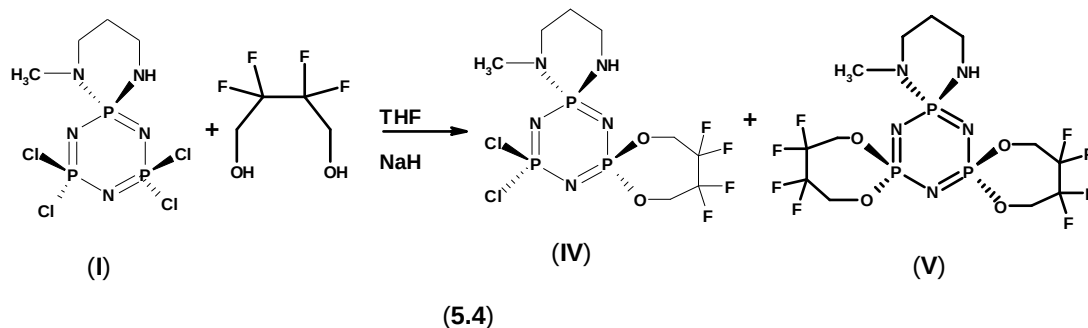
5.2.3. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Tetraetilenglikolün (1:1 mol) Reaksiyonu



(5.3)

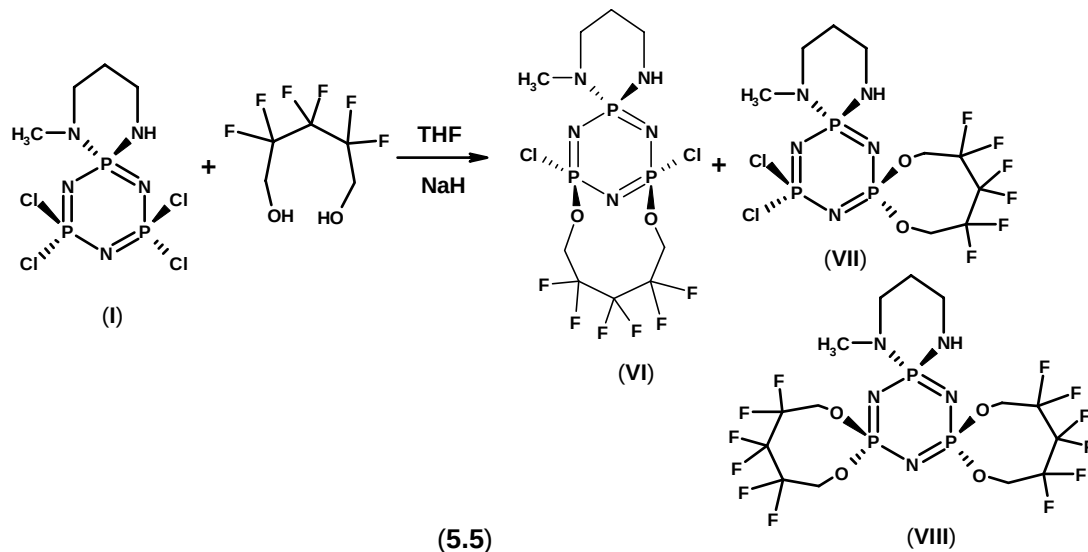
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi **(I)** (2 g, 5.5 mmol) ve tetraetilenglikol (1.07 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, THF-*n*-hekzan (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan **I** bileşiği ($R_f = 0.80$), (0.1 g, % 5), ikinci olarak 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(tetraetilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (**III**) bileşiği ($R_f = 0.35$), (e.n:105-106 °C), (1.3 g, 2.7 mmol), % 50 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen **III** bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.4. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu



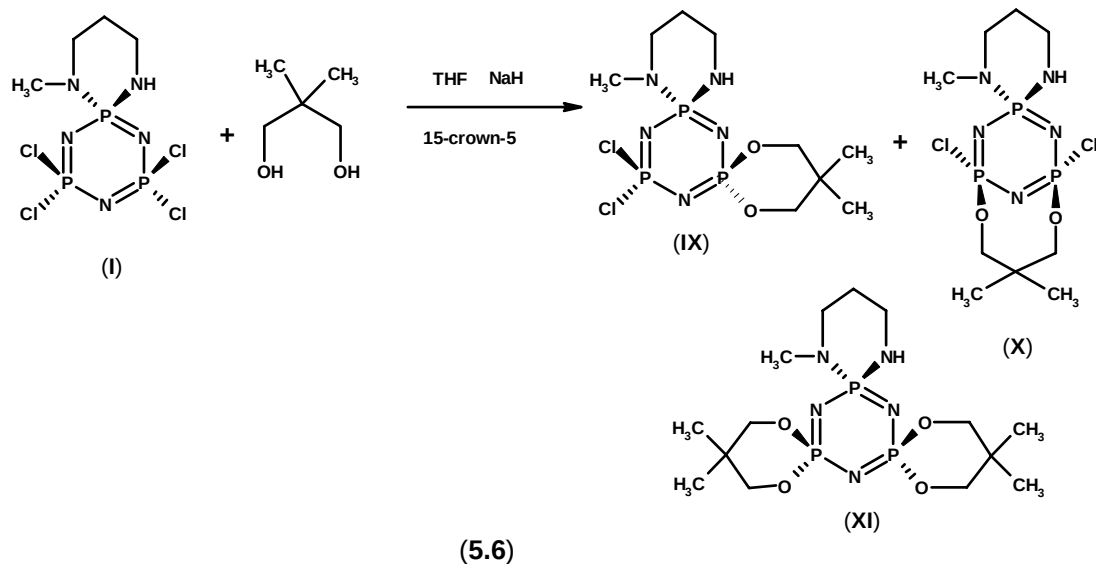
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi (I) (2 g, 5.5 mmol) ve 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiol (0.90 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-etilasetat (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) sırasıyla 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (IV) bileşiği ($R_f = 0.60$), (e.n:114-115 $^{\circ}\text{C}$), (1.37 g, 3.03 mmol), % 55 verimle ve 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-di-(2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandioksi)-siklotrifosfazatrien (V) bileşiği ($R_f = 0.42$), (e.n:221-222 $^{\circ}\text{C}$), (0.25 g, 0.46 mmol), % 8 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen IV ve V bileşikler diklorometan:*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.5. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu



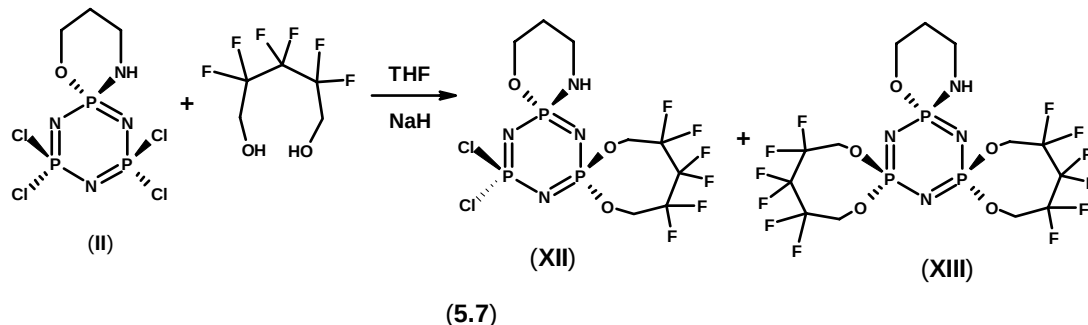
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi (I) (2 g, 5.5 mmol) ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol (1.17g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan:etilasetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik I ($R_f = 0.60$) (0.6 g, % 30), daha sonra sırasıyla 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandioksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (VI) ($R_f = 0.55$), (e.n:164-165 °C), (0.19 g, 0.38 mmol), % 7 verimle, 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (VII) ($R_f = 0.49$), (e.n:122-123°C), (0.23 g, 0.46 mmol), % 8 verimle ve 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-di(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandioksi)siklotrifosfazatrien (VIII) ($R_f = 0.36$), (e.n:209-211°C), (1.09 g, 1.70 mmol), % 30 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen VI bileşiği diklorometan:*n*-hekzan:dietileter (3:1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.6. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu



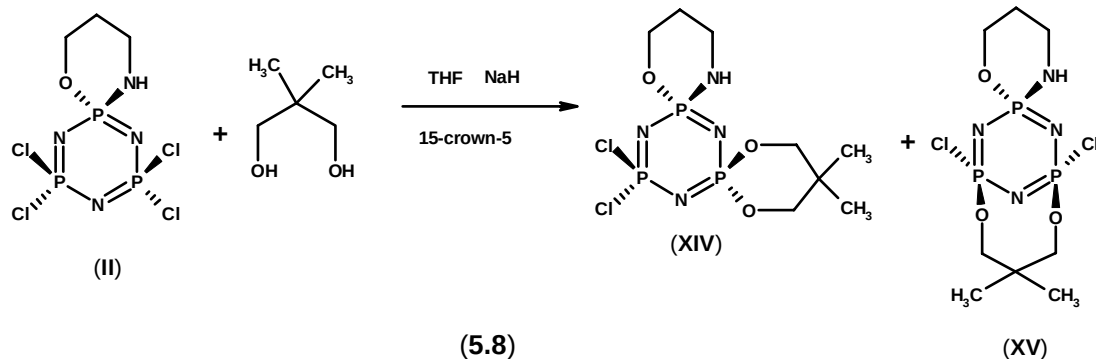
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi (I) (2 g, 5.5 mmol) ve 2,2-dimetil 1,3-propandiol (0.57g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:THF (20:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) sırasıyla 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (IX) ($R_f = 0.50$), (e.n:137-138 °C), (1.13 g, 2.87 mmol), % 52 verimle, 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (X) ($R_f = 0.42$), (e.n:157-159 °C), (0.6 g, 1.52 mmol % 28 verimle ve 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-di(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)-siklotrifosfazatrien (XI) ($R_f = 0.16$), (e.n:121 °C), (0.07 g, 0.16 mmol), % 3 verimle izole edildi.

5.2.7. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) Reaksiyonu



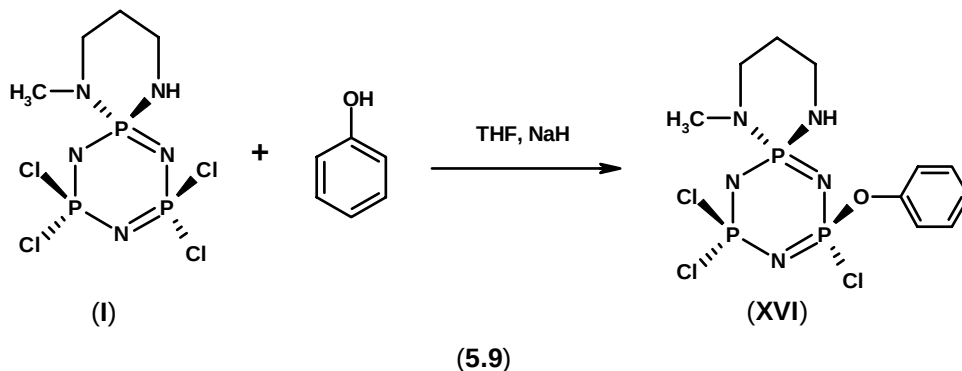
Trimerin 3-amino-1-propanol türevi (II) (1.93 g, 5.5 mmol) ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol (1.17 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan:etilasetat (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgululu kolonda (3.5, 90 cm) sırasıyla 2,2-(3-amino-1-propanoksi)- 4,4-(2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (XII) ($R_f = 0.56$), (e.n:120-122 $^{\circ}\text{C}$), (1.75 g, 3.57 mmol), % 65 verimle ve 2,2-(3-amino-1-propanoksi)- 4,4,6,6-di(2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandioksi)-siklotrifosfazatrien (XIII) ($R_f = 0.40$), (e.n: 203-204 $^{\circ}\text{C}$), (0.24 g, 0.38 mmol), % 7 verimle izole edildi.

5.2.8. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiölün (1:1 mol) Reaksiyonu



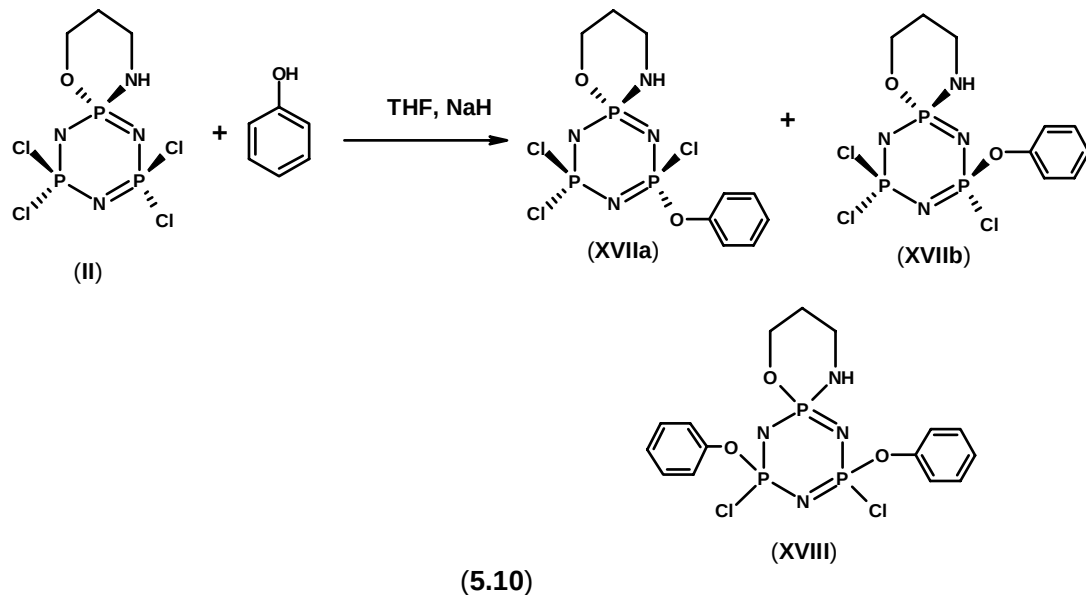
Trimerin 3-amino-1-propanol türevi (**II**) (1.93 g, 5.5 mmol) ve 2,2-dimetil 1,3-propandiöl (0.57g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.44 g, 11 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:THF (25:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) sırasıyla 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,4-(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)-6,6-dikloro- siklotrifosfazatrien (**XIV**) ($R_f = 0.50$), (e.n:149-150 °C), (1.3 g, 3.41 mmol), % 60 verimle ve 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,6-(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)-4,6-diklorosiklotri fosfazatrien (**XV**) ($R_f = 0.40$), (e.n: >250°C), (0.74 g, 1.94 mmol), % 34 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen bileşik **XV** diklorometan:dietileter (3:2) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.9. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu



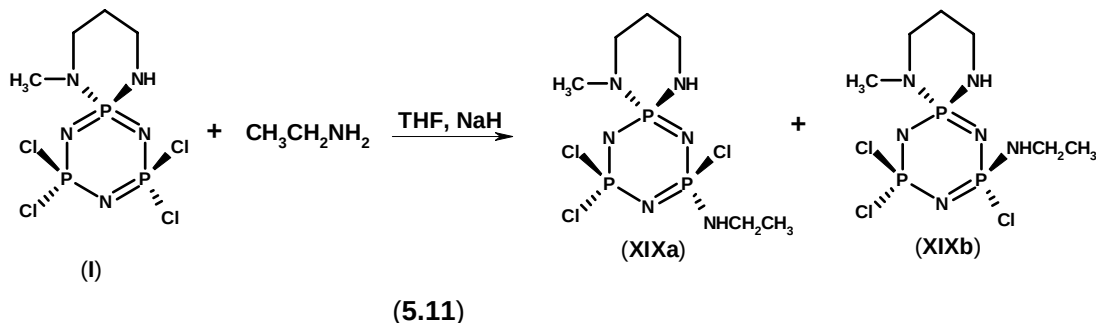
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi (**I**) (2 g, 5.5 mmol) ve fenol (0.52g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-etilasetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik **I** ($R_f = 0.52$), (0.18 g, % 9) ve ikinci olarak 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4-fenoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (**XVI**) bileşiği ($R_f = 0.48$) (e.n:106-107 °C), (1 g, 2.4 mmol), % 43 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak elde edilen **XVI** bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.10. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu



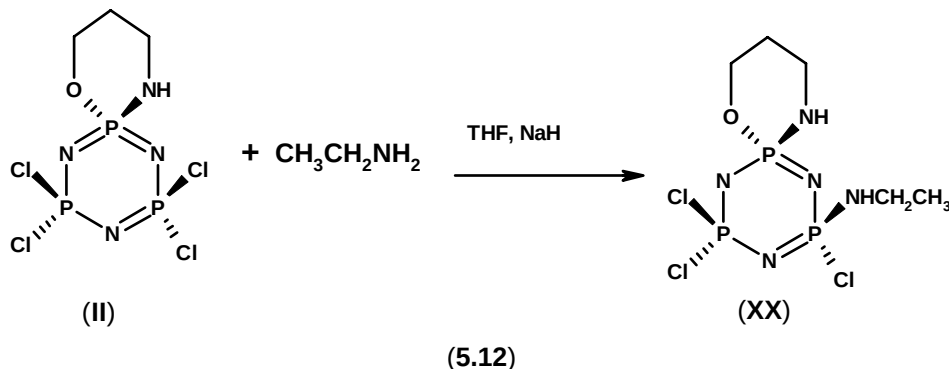
Trimerin 3-amino-1-propanol türevi (**II**) (1.93 g, 5.5 mmol) ve fenol (0.52g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-etilasetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolondan (3.5, 90 cm) ilk olarak aynı R_f değerine sahip olan **II** ve **XVIIa** bileşikleri karışım olarak elde edildi (R_f = 0.54). Daha sonra sırasıyla 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4-fenoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (**XVIIb**) (R_f = 0.50), (e.n:102-104 °C), (1.1 g, 2.7 mmol), % 40 verimle ve 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-difenoksi-4,6,-diklorosiklo trifosfazatrien (**XVIII**) (R_f = 0.46), (yağimsı), (0.1 g, 0.22 mmol), % 4 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen **XVIIb** bileşiği diklorometan:sikloheksan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.11. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Etilaminin (1:1 mol) Reaksiyonu



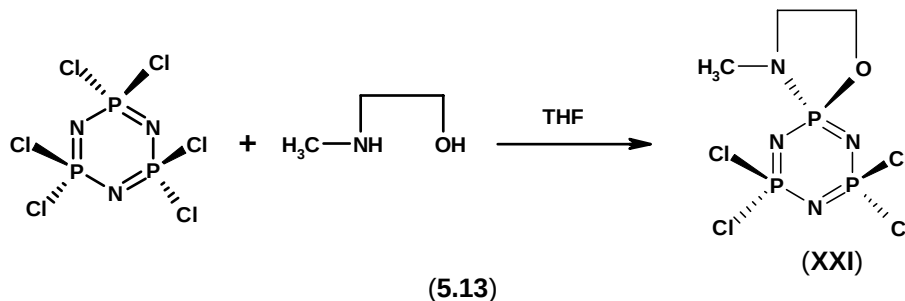
Trimerin N- metil-1,3-diaminopropan türevi (I) (2 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ve etilamin (0.32 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek etilaminin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan-etilasetat (8:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik I (R_f = 0.75), (0.4 g, % 20) izole edildi. Daha sonra sırasıyla 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4- etilamino -4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (XIXa) (R_f = 0.63), (e.n:150-152 °C), (0.14 g, 0.38 mmol), % 7 verimle ve 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4-etilamino-4,6,6-triklorosiklo trifosfazatrien (XIXb) (R_f = 0.56), (e.n:145-146 °C), (0.41 g, 2.1 mmol), % 20 verimle izole edildi.

5.2.12. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Etilaminin (1:1 mol) Reaksiyonu



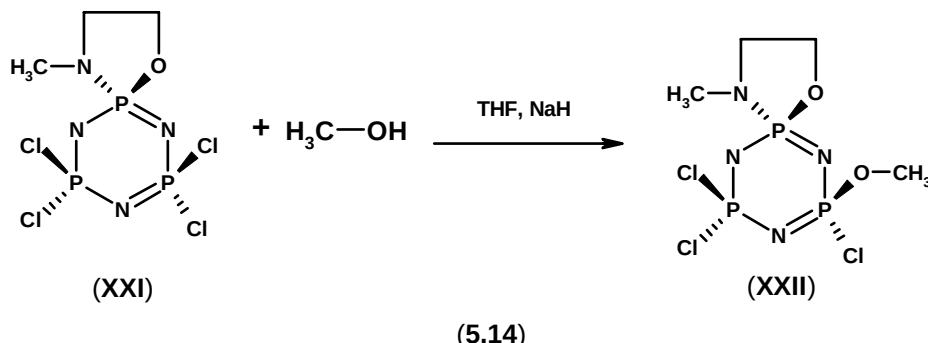
Trimerin 3-amino-1-propanol türevi (II) (1.93 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ve etilamin (0.32 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek etilaminin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan-etilasetat (8:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik II (R_f = 0.80), (0.13 g, % 7) ve ikinci olarak 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4-etilamino-4,6,6-triklorosiklotri fosfazatrien (XX) bileşiği (R_f = 0.62), (e.n:139-141 °C), (0.3 g, 0.8 mmol), %15 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen XX bileşiği diklorometan:*n*-hekzan:etilasetat (2:2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-etanolaminin (1:3 mol) Reaksiyonu



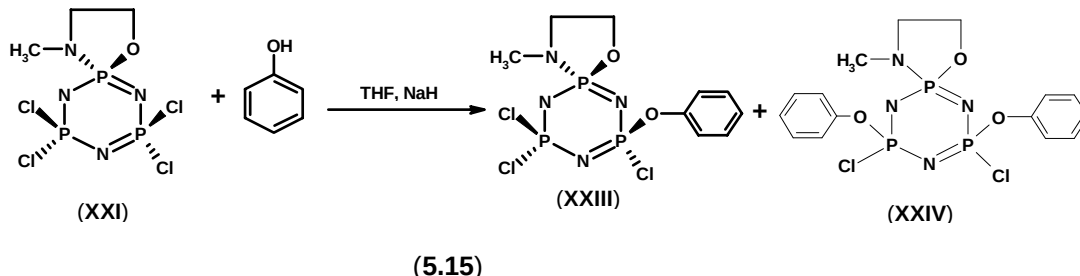
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (5g, 14.3mmol), 170 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama ve *N*- metil-etanolaminin (3.24 g, 43.0 mmol) 30 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, reaksiyondan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 21 saat oda sıcaklığında beklenen ürün oluşuktan sonra ileri reaksiyonlarla ait ürünlerin oluşmaya başladığı gözleninceye kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek *N*- metil-etanolaminin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (XXI) ($R_f = 0.50$), (e.n:137 $^{\circ}\text{C}$), (2.5 g, 7.16 mmol), % 50 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-(*N*-metil-etanolamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XXI) bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (4:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.14. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Metanolün (1:1 mol) Reaksiyonu



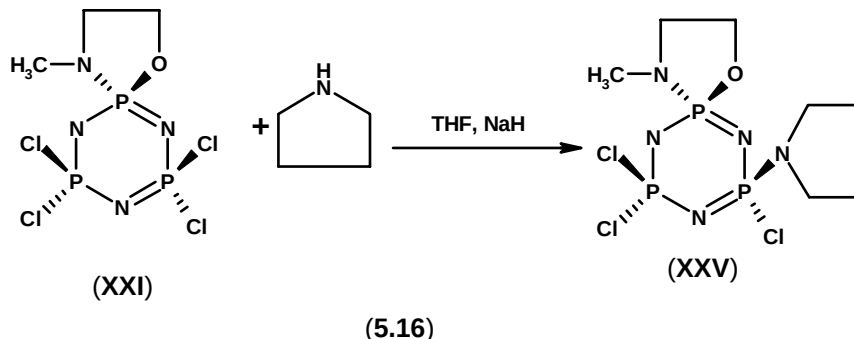
Trimerin N- metil-etanolamin türevi (XXI) (1.91 g, 5.5 mmol) ve metanol (0.18 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:*n*-hekzan (5:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik XXI (R_f = 0.56), (0.95 g, % 50) ve ikinci olarak 2,2-(N-metil-etanolamino)- 4-metoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (XXII) bileşiği (R_f = 0.18), (e.n:91-93 °C), (0.43 g, 1.25 mmol) % 20 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen XXII bileşiği diklorometan:*n*-hekzan:dietileter (3:2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.15. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Fenolün (1:1 mol) Reaksiyonu



Trimerin N- metil-etanolamin türevi (**XXI**) (1.91 g, 5.5 mmol) ve fenol (0.51 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofurunda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik **XXI** ($R_f = 0.58$), (0.05 g, % 3) izole edildi. Daha sonra sırasıyla 2,2-(N-metil-etanolamino)- 4-fenoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (**XXIII**) ($R_f = 0.44$), (e.n:119-120 °C), (1.1 g, 2.70 mmol) % 49 verimle ve 2,2-(N-metil-etanolamino)- 4,6-difenoksi-4,6,-diklorosiklotrifosfazatrien (**XXIV**) ($R_f = 0.34$), (e.n:139-140 °C), (0.2 g, 0.44 mmol) % 8 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen **XXIII** bileşiği diklorometan:*n*-hekzan:dietileter (4:2:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

5.2.16. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Pirolidin (1:1 mol) Reaksiyonu

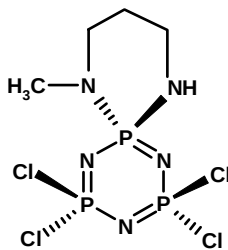


Trimerin N- metil-etanolamin türevi (XXI) (1.91 g, 5.5 mmol) 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamı tuz-buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.22 g, 5.5 mmol) ve pirolidin (0.39 g, 5.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 23 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ilk olarak reaksiyona girmeden kalan bileşik XXI ($R_f = 0.7$), (0.19 g, % 10) ve daha sonra 2,2-(N-metil-etanolamino)- 4-pirolidino-4,6,6-trikloro siklotrifosfazatrien (XXV) bileşiği ($R_f = 0.3$), (e.n:109-111 °C), (1.1 g, 2.86 mmol) % 52 verimle izole edildi.

5.3. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

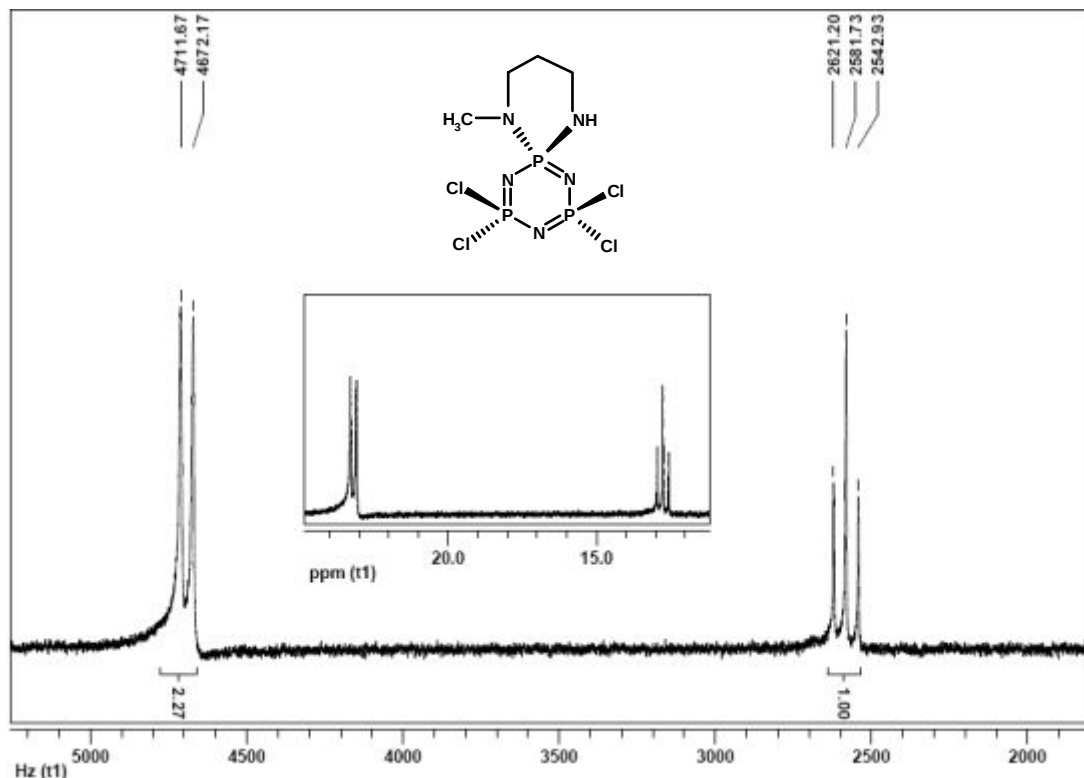
5.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-1,3-diamino propanın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *N*-metil-1,3-diaminopropanın (1:2 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **I** elde edildi. Bu bileşiğin (**I**) yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



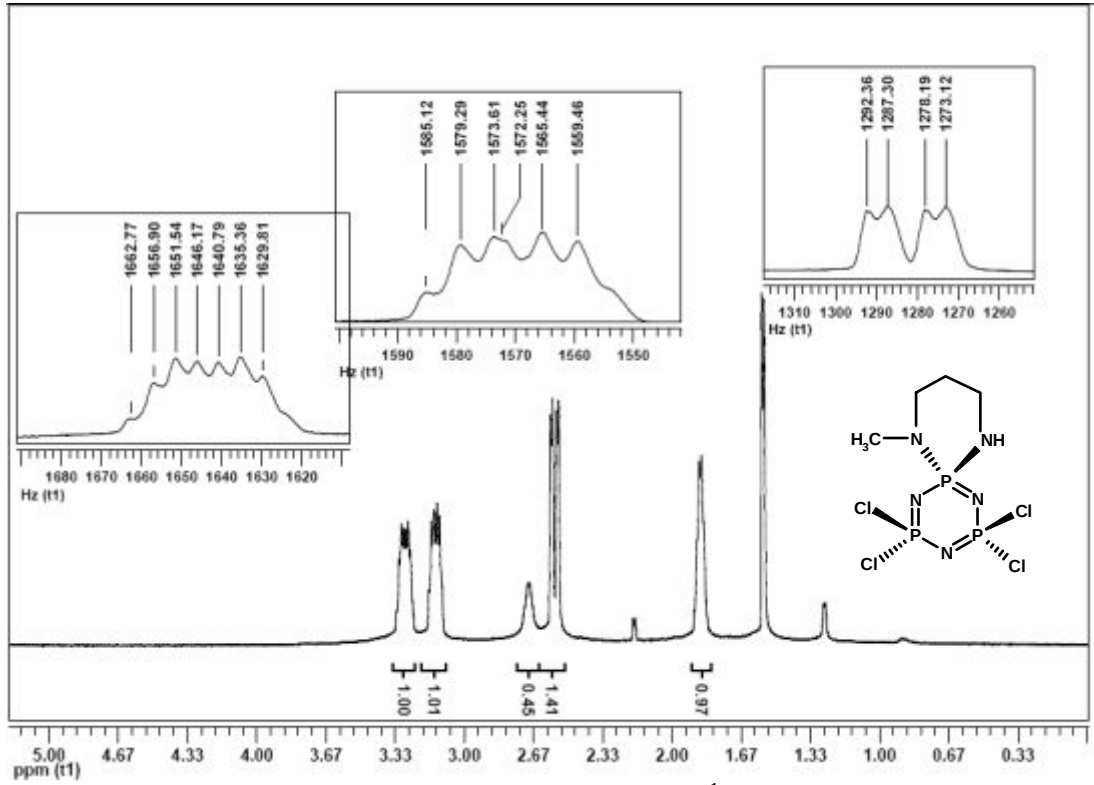
Şekil 5.1. Bileşik I'in yapısı

Bileşik **I**'in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=23.2$ ppm' de PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=39.3$ Hz) yarılmıştır. $\delta=12.8$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=39.3$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 2.27:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.1).

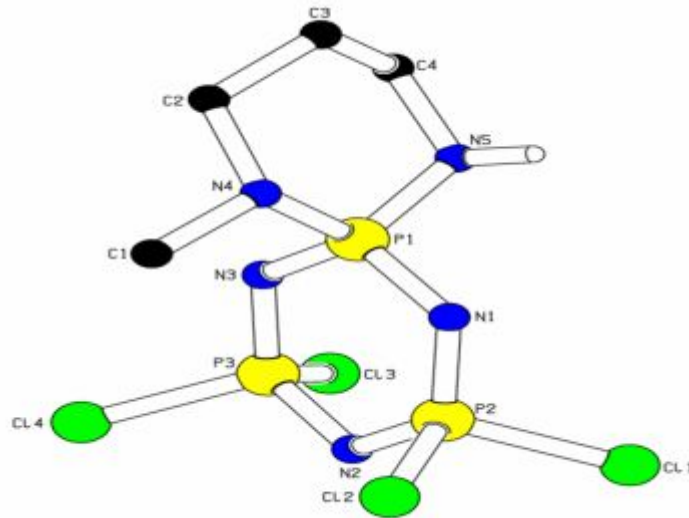


Spektrum 5.1. Bileşik I'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik I'in **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; $\delta=3.29$ ppm'de HNCH_2 grubunda bulunan protonlara ait pik görülmektedir. Bu pik, komşu fosfordan dolayı ikiye ($^3J_{\text{PN-CH}}=16.3$ Hz), komşu üç protondan dolayı da dörde ($^3J_{\text{HCCH}} \approx 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HNCH}} \approx 5.8$ Hz) yarılmıştır. $\delta=3.14$ ppm'de görülen pik CH_3NCH_2 grubundaki protonlara ait olup, komşu fosfordan dolayı önce ikiye ($^3J_{\text{P-H}}=14.3$ Hz), komşu iki protondan dolayı da üçe ($^3J_{\text{HCCH}} \approx 5.09$) yarılmıştır. $\delta=2.69$ ppm'de $-\text{NH}$ protonuna ait pik, $\delta=2.57$ ppm'de NCH_3 grubunda bulunan protonlara ait ikili pik ($^3J_{\text{P-H}}=14.2$ Hz) görülmektedir. $\delta=1.87$ ppm'de görülen çoklu pik ise $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ grubundaki protonlara, $\delta=1.60$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsünde kalmış olan suya aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.01:0.45:1.41:0.97 olup 2:2:1:3:2 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.2).



Spektrum 5.2. Bileşik I'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

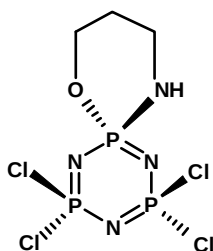


Şeki 5.2. Bileşik I'in tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (I) yapısı, X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.2). Trimer halkasına, *N*-metil-1,3-diaminopropanın monospiro olarak bağlandığı yapı gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, elde edilen değerler kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:1'de verilmiştir.

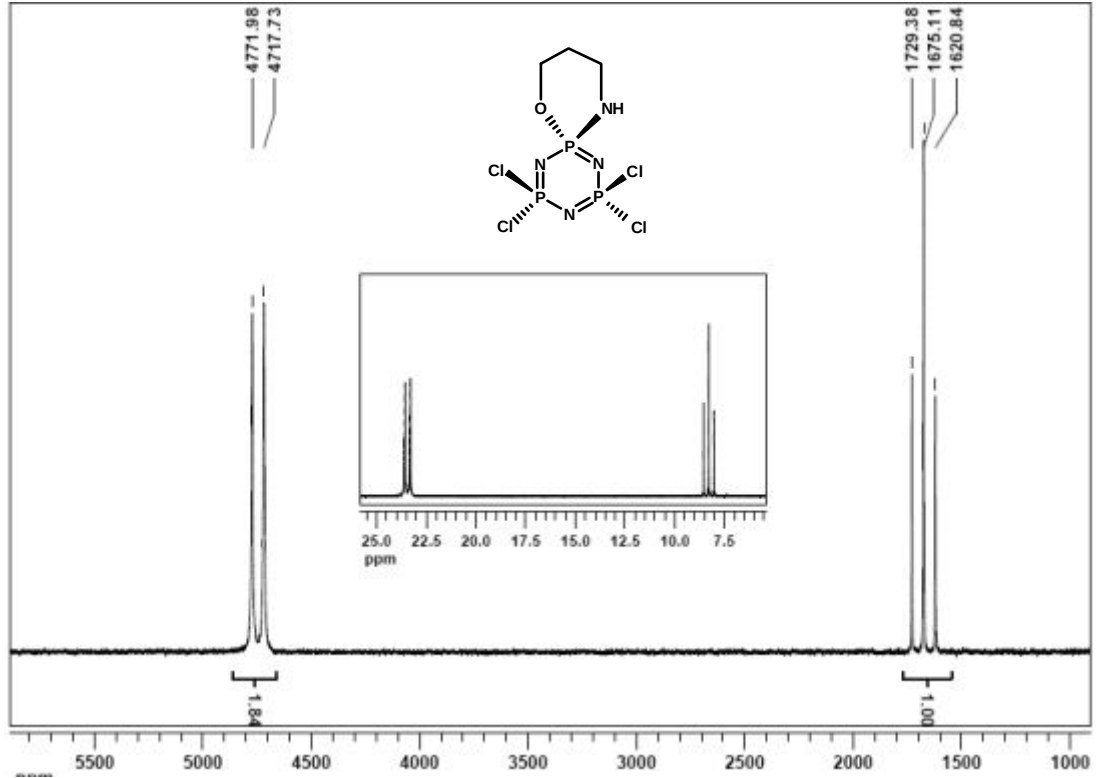
5.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün (1:3 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **II** elde edildi. Bu bileşiğin (**II**) yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



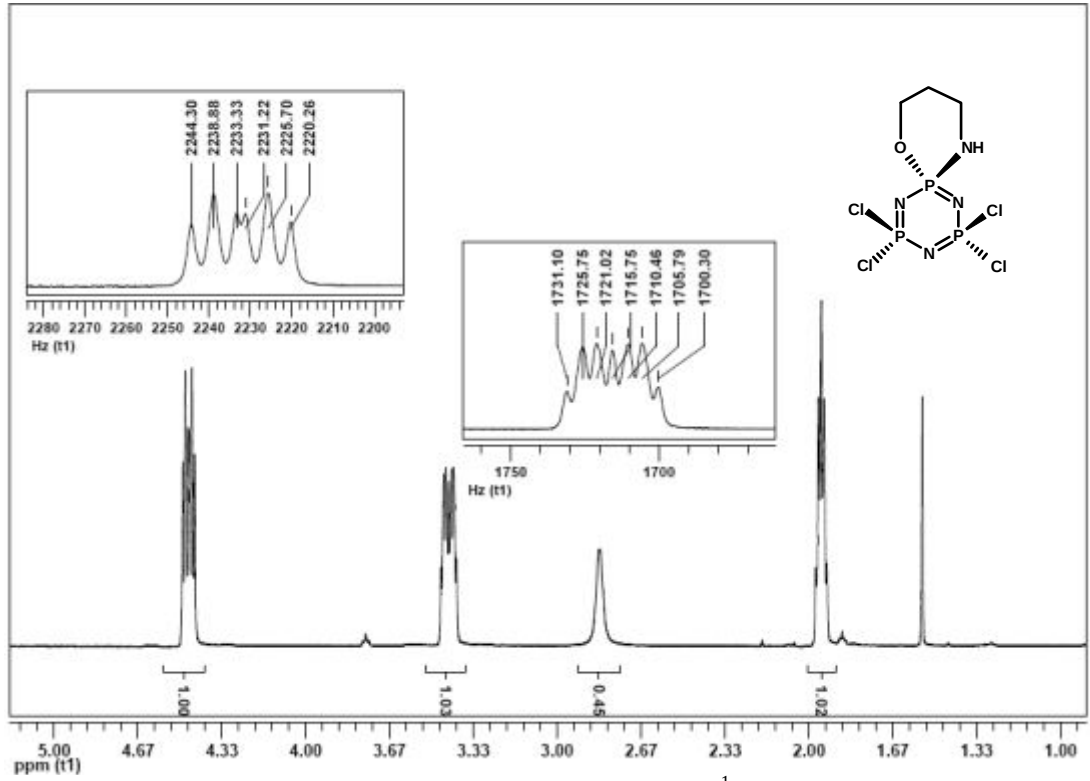
Şekil 5.2. Bileşik **II**'nin yapısı

Bileşik **II**'nin **proton ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=23.4$ ppm' de PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=54.3$ Hz) yarılmıştır. $\delta=8.3$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=54.3$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.84:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.3).

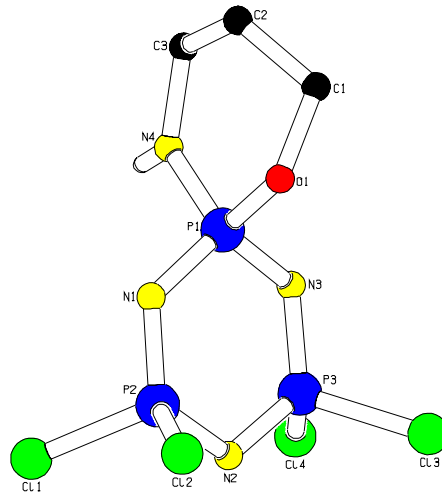


Spektrum 5.3. Bileşik II'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik II'nin **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; $\delta=4.46$ ppm'de POCH_2 grubunda bulunan protonlara ait pik görülmektedir. Bu pik, komşu fosfordan dolayı ikiye ($^3J_{\text{P-H}}=13.2$ Hz), komşu iki protondan dolayı da üçe ($^3J_{\text{H-H}}=5.5$ Hz) yarılmıştır. $\delta=3.43$ ppm'de görülen pik NHCH_2 grubundaki protonlara ait olup, komşu fosfordan dolayı önce ikiye ($^3J_{\text{PN-CH}}=15.2$ Hz), komşu üç protondan dolayı da dörde ($^3J_{\text{HCCH}} \approx 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HNCH}} \approx 5.0$ Hz) yarılmıştır. $\delta=2.83$ ppm'de $-\text{NH}$ protonuna ait pik görülmektedir. $\delta=1.95$ ppm'de görülen çoklu pik ise $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ grubundaki protonlara, $\delta=1.68$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsünde kalmış olan suya aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.03:0.45:1.02 olup 2:2:1:2 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.4).



Spektrum 5.4. Bileşik II'nin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

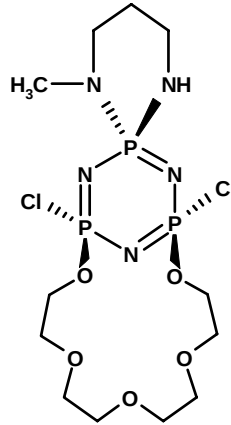


Şekil 5.4. Bileşik II'nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (II) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.4). Trimer halkasına, 3-amino-1-propanolün monospiro olarak bağlandığı yapı gözlemlendi X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, elde edilen değerlerin kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:2'de verilmiştir.

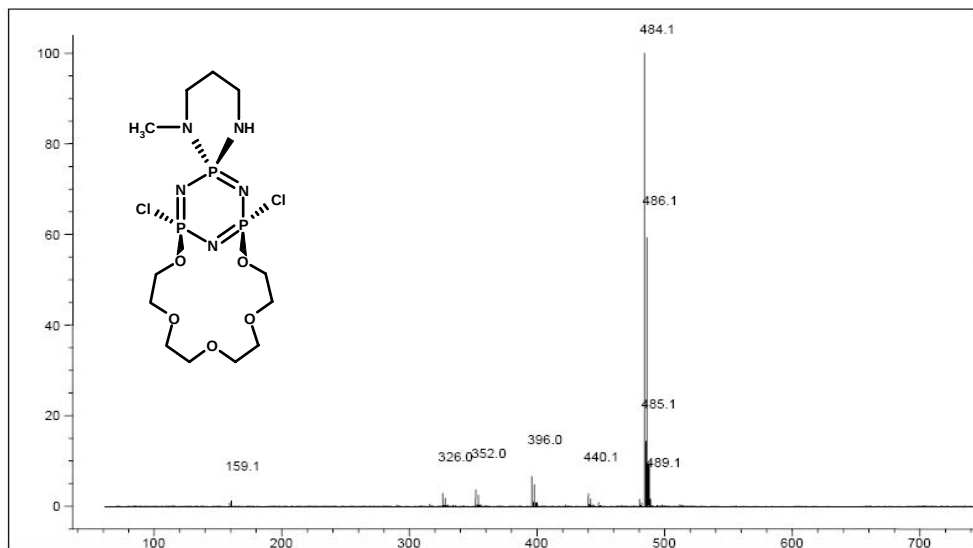
5.3.3. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile tetraetilenglikolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **III** elde edildi. Bu bileşiğin (**III**) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



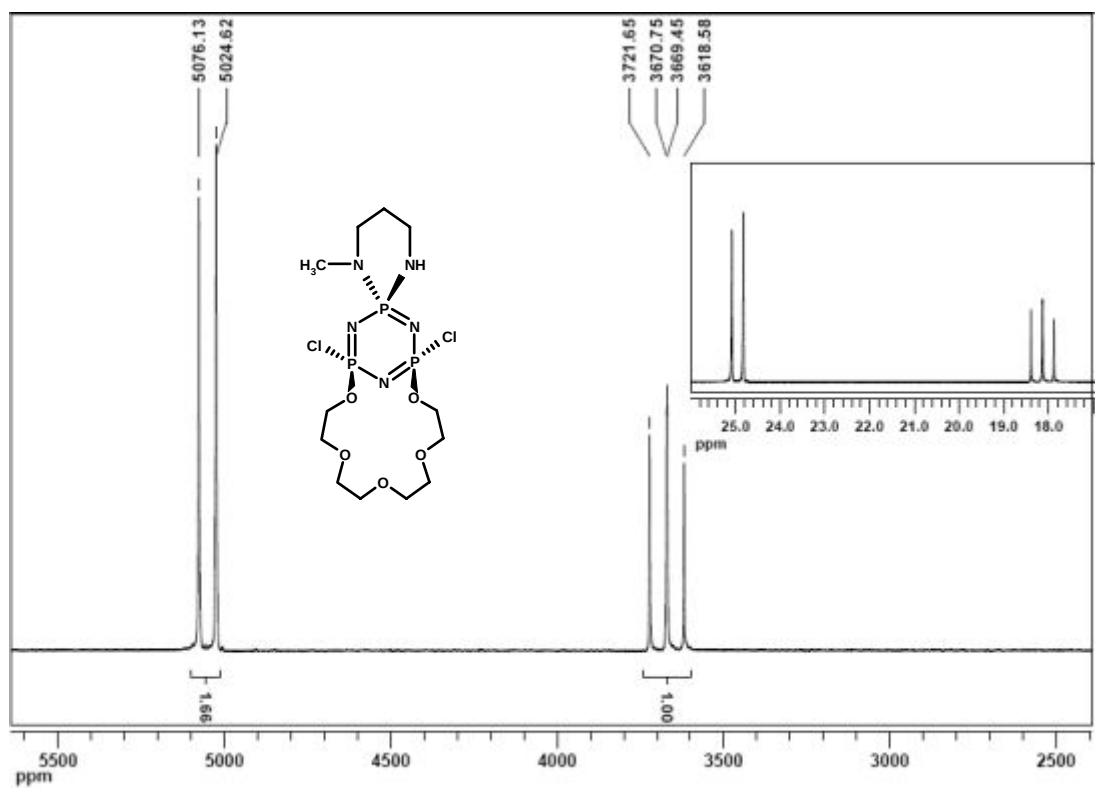
Şekil 5.5. Bileşik **III**'ün yapısı

Bileşik **III**'ün APCI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 484.1 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (484) uyum göstermektedir (Spektrum 5.5).



Spektrum 5.5. Bileşik **III**'ün kütle spektrumu

Bileşik **III**'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=25.0$ ppm' de $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]$ grubundaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=51.5$ Hz) yarılmıştır. $\delta=18.1$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]$ grubunda bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=51.5$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.66:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.6).



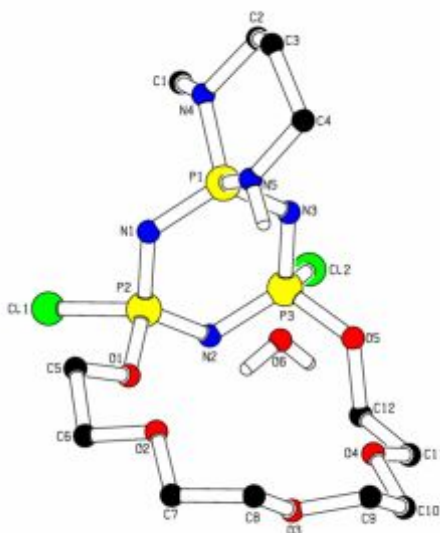
Spektrum 5.6. Bileşik **III**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **III**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bileşik **III**'ün ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]						
	P(N) spiro halkası					P(O) ansa	
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	NCH_3	NH 1H	CH_3NCH_2	HNCH_2	OCH_2 makrosiklik	POCH_2
(III)	2H, m, 1.77	d, 3H, 2.51 $^3J_{\text{P-H}}=14.2$	-	2H, dt, 3.01 $^3J_{\text{PNCH}}=14.5$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.8$	2H, dt, 3.15 $^3J_{\text{PNCH}}=17.0$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.5$	8H, m, 3.55-3.65 4H, t, 3.69 $^3J_{\text{H-H}}=4.5$	4H, m, 4.23

m: multiplet, d: doublet, t: triplet

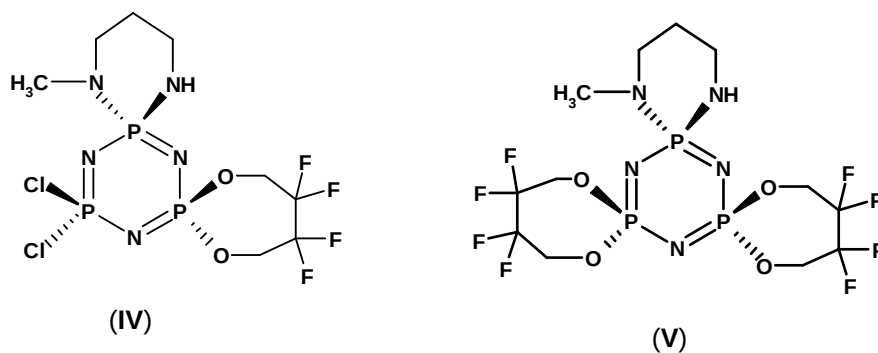


Şeki 5.6. Bileşik **III**'ün tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (**III**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.6). Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien halkasına tetraetilenglikolün ansa olarak bağlandığı ve NH grubuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:3' de verilmiştir.

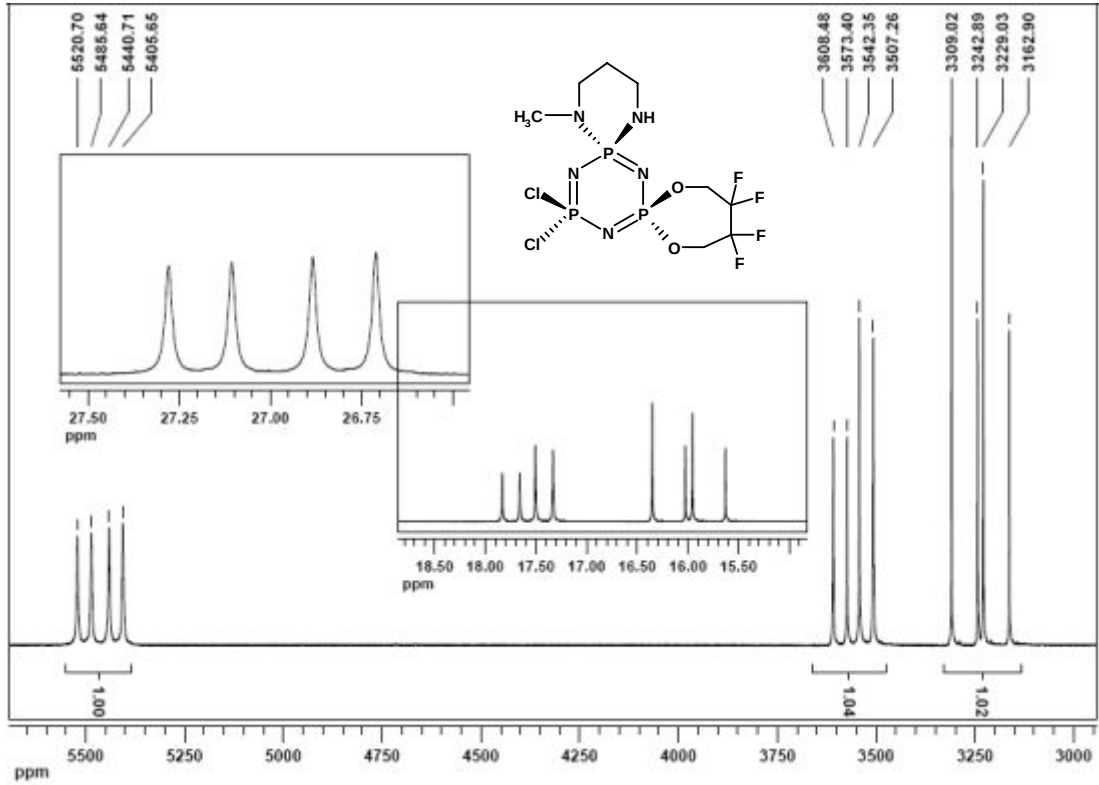
5.3.4. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IV, V) Yapı Analizleri

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu monospiro yapısındaki bileşik IV ve dispiro yapısındaki bileşik V elde edildi. Bu bileşiklerin (IV, V) yapıları ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



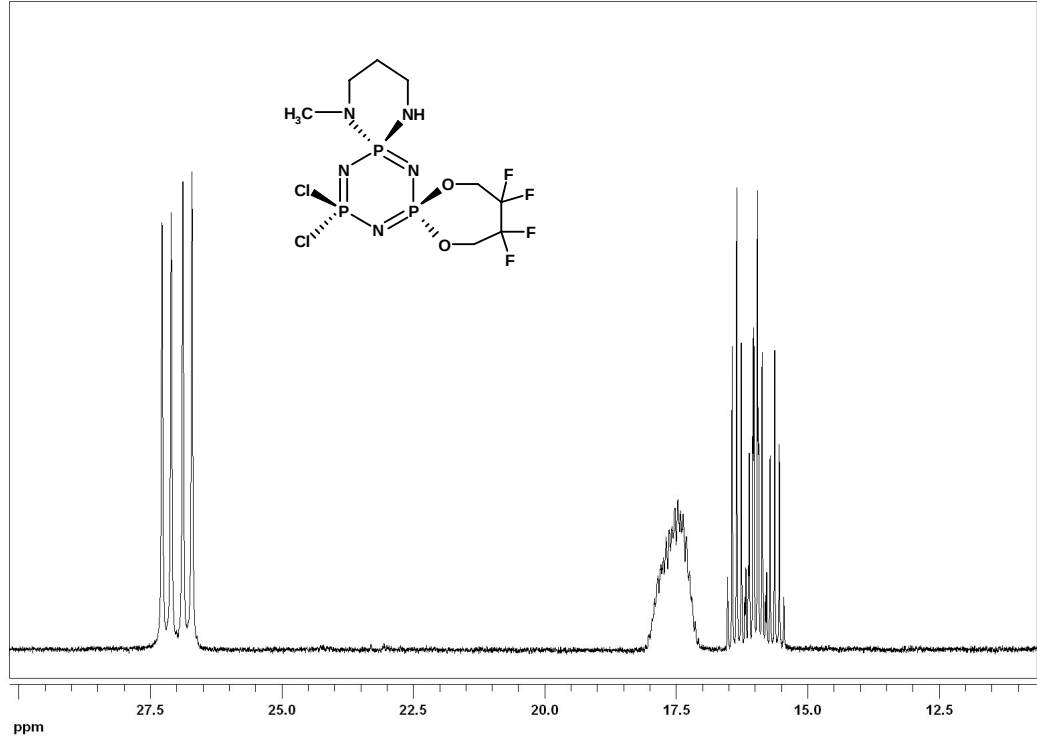
Şekil 5.7. Bileşik IV ve V'in yapıları

Bileşik IV'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=27.0$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=80.7$ Hz) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=34.5$ Hz). $\delta=17.6$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=66.5$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=34.5$ Hz). $\delta=15.9$ ppm'de $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=80.7$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=66.5$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.04:1.02 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.7).



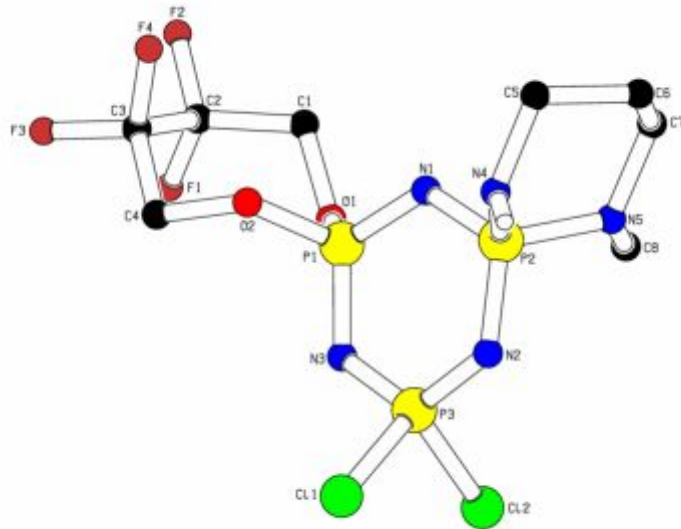
Spektrum 5.7. Bileşik IV'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik IV'ün **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=27.0$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=17.6$ ppm'deki ve $\delta=15.9$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ ve $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.8).



Spektrum 5.8. Bileşik IV'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

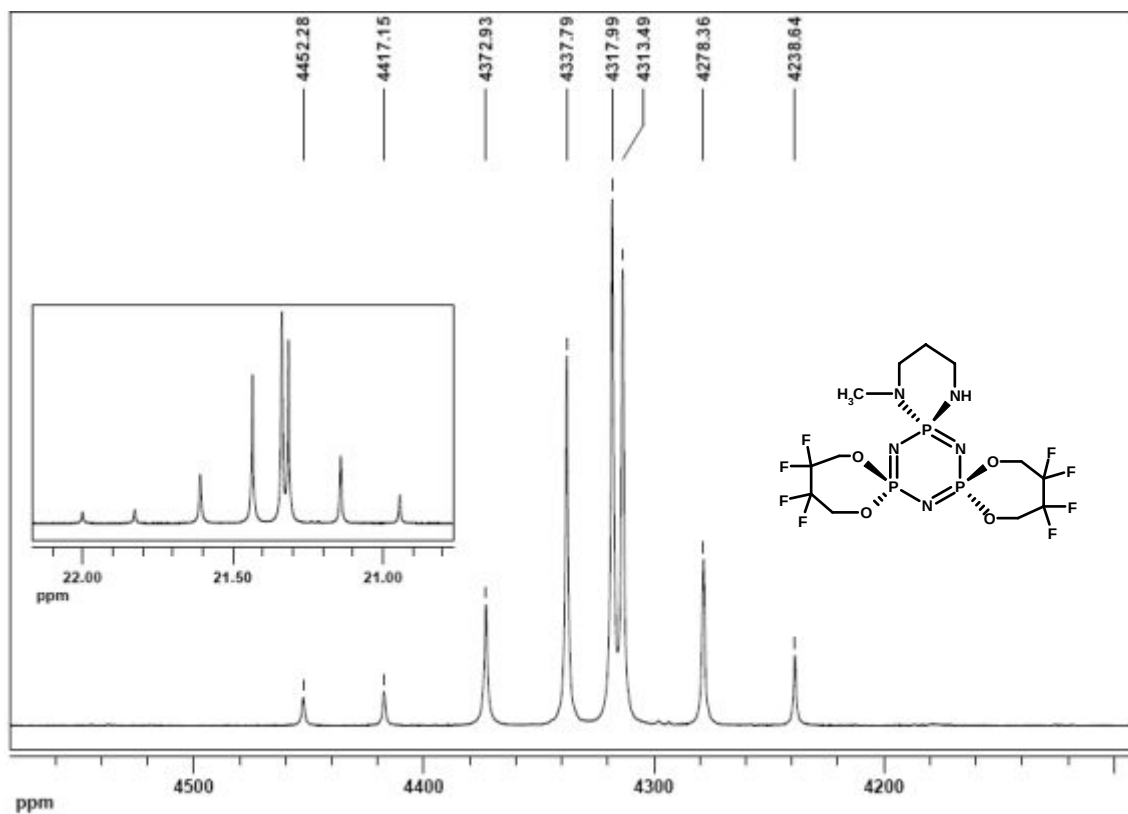
Bileşik IV'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Bileşik IV'ün tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (IV) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.8). Spiro- *N*-metil-1,3-diaminopropan türevi siklofosfazen halkasına 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütoksinin spiro olarak bağlandığı yapı gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:4’de verilmiştir.

Bileşik V’in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AB₂ spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=21.6$ ppm ve $\delta=21.3$ ppm’de sırasıyla [PHN(CH₂)₃NMe] ve [PO(CH₂CF₂)₂O] gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ($^2J_{\text{PNP}}=63.1$ Hz) (Spektrum 5.9).



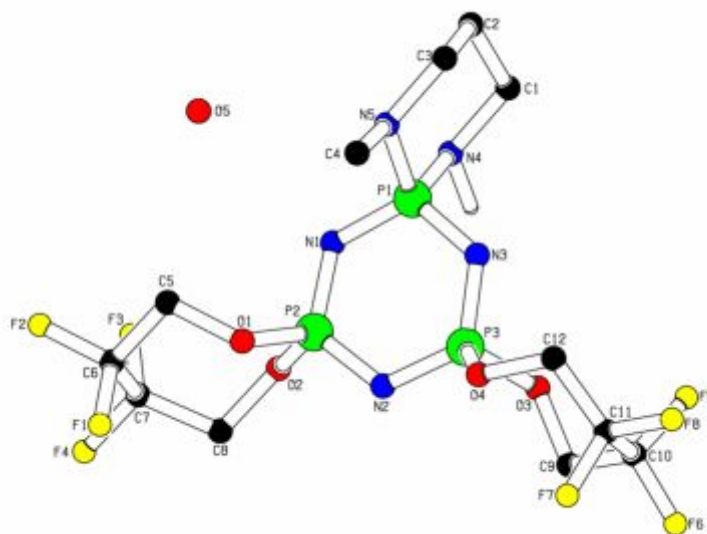
Spektrum 5.9. Bileşik V’in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik V'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Bileşik IV ve V'in ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]					
	P(N) spiro halkası					P(O) spiro
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	NCH_3	NH 1H	CH_3NCH_2	HNCH_2	POCH_2CF_2
(IV)	1H, m, 1.71 1H, m, 1.81	3H, d, 2.43 $^3J_{\text{P-H}}=14.03$	2.51	2H, m, 3.01	2H, m, 3.19	4H, m, 4.25
(V)	2H, m, 1.73	3H, d, 2.36 $^3J_{\text{P-H}}=14.7$	2.42	2H, dt, 2.97 $^3J_{\text{PNCH}}=14.2$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.9$	2H, m, 3.16	8H, m, 4.22

m: multiplet, d: doublet, t: triplet

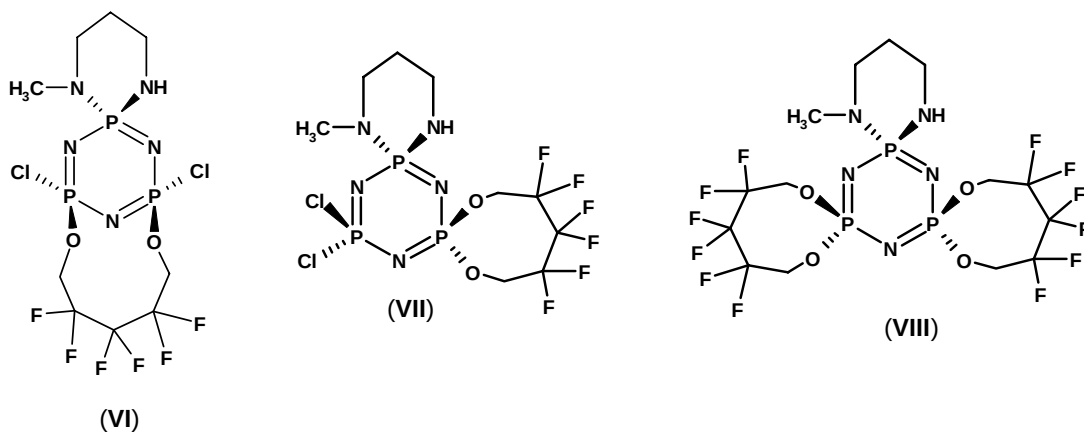


Şekil 5.9. Bileşik V'in tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (V) yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.9). Spiro- *N*-metil-1,3-diaminopropan türevi siklofosfazen halkasına 2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütoksinin dispiro olarak bağlandığı yapı gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:5'de verilmiştir.

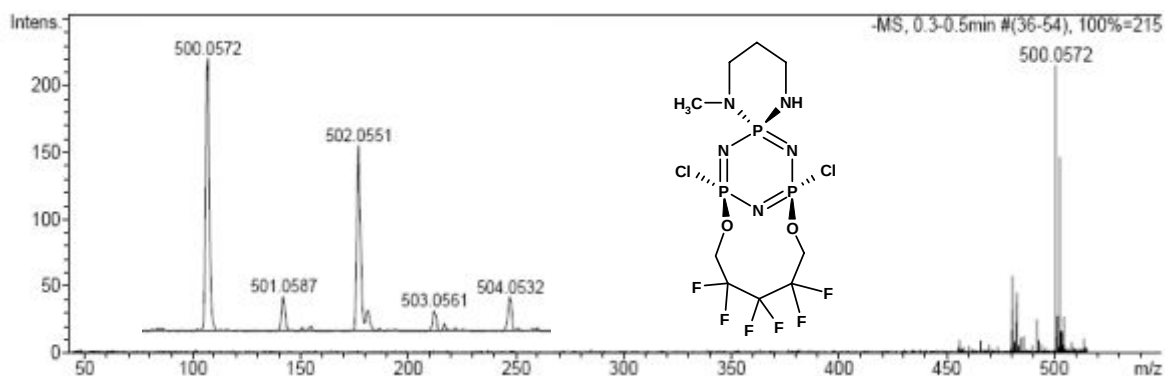
5.3.5. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VI, VII, VIII) Yapı Analizleri

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu monoansa yapısındaki bileşik **VI**, monospiro yapısındaki bileşik **VII** ve dispiro yapısındaki bileşik **VIII** elde edildi. Bu bileşiklerin (**VI**, **VII**, **VIII**) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **VI**'nın yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen verilerle de belirlendi.

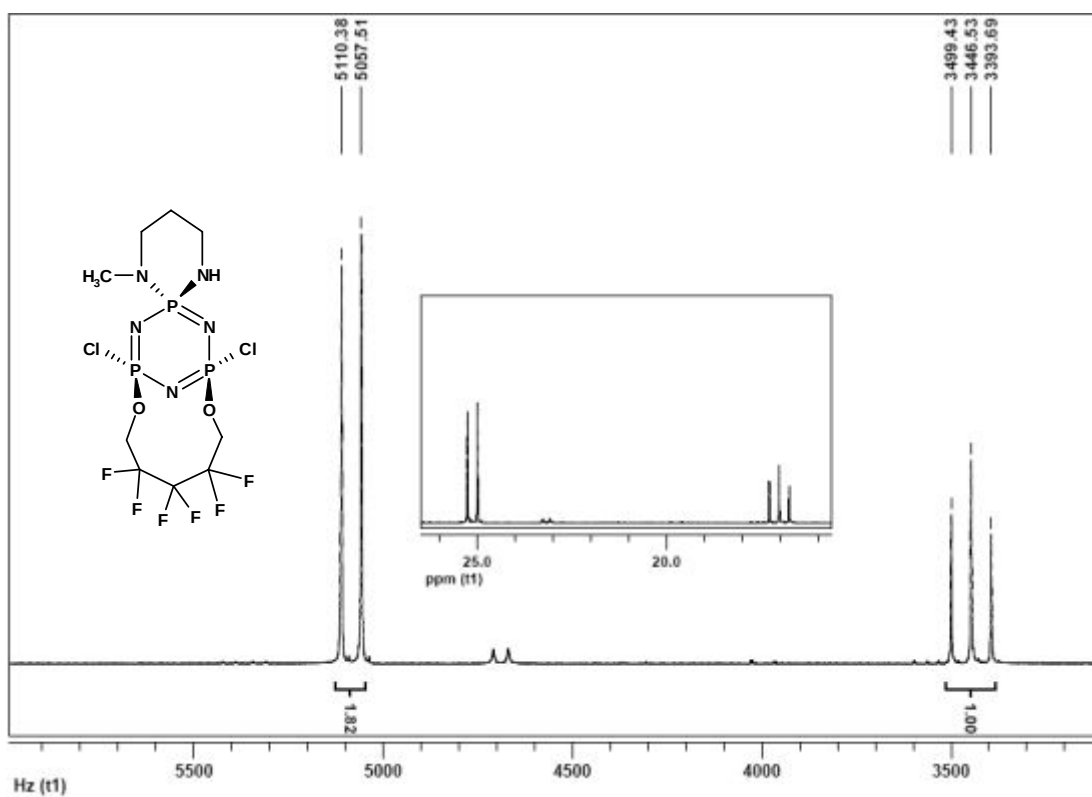


Şekil 5.10. Bileşik VI, VII ve VIII'in yapıları

Bileşik **VI**'nın Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 500.05 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (502) uyum göstermektedir. Bileşik **VI**'nın kütle spektrumu klor izotop atomları yarıma kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.10).



Bileşik **VI**'nın **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=25.1$ ppm' de $[\text{PClO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=52.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta=17.0$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PClO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=52.9$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.82:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.11).

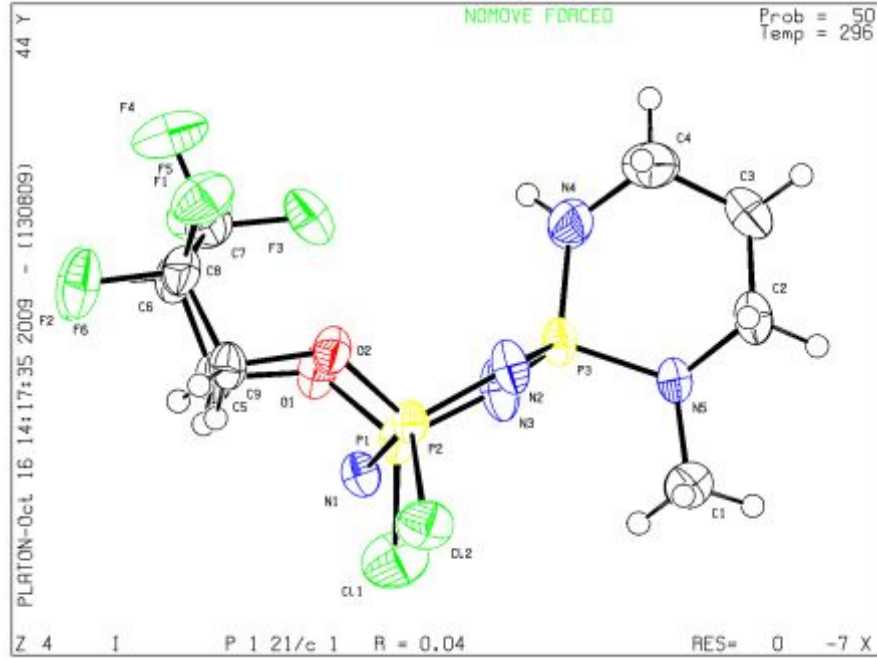


Spektrum 5.11. Bileşik **VI**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **VI**'nın ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.3'de verilmiştir.

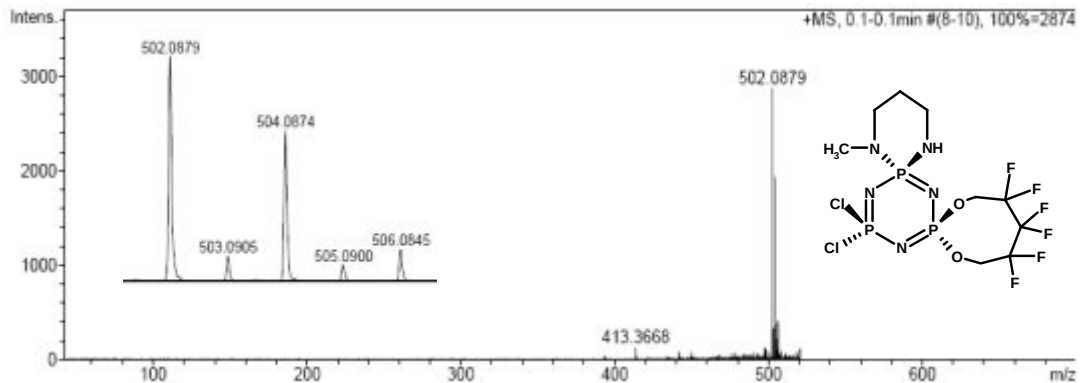
Bu bileşiğin (**VI**) yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.11). Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien halkasına 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün ansa bağlandığı ve NH grubuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu,

elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:6' da verilmiştir.



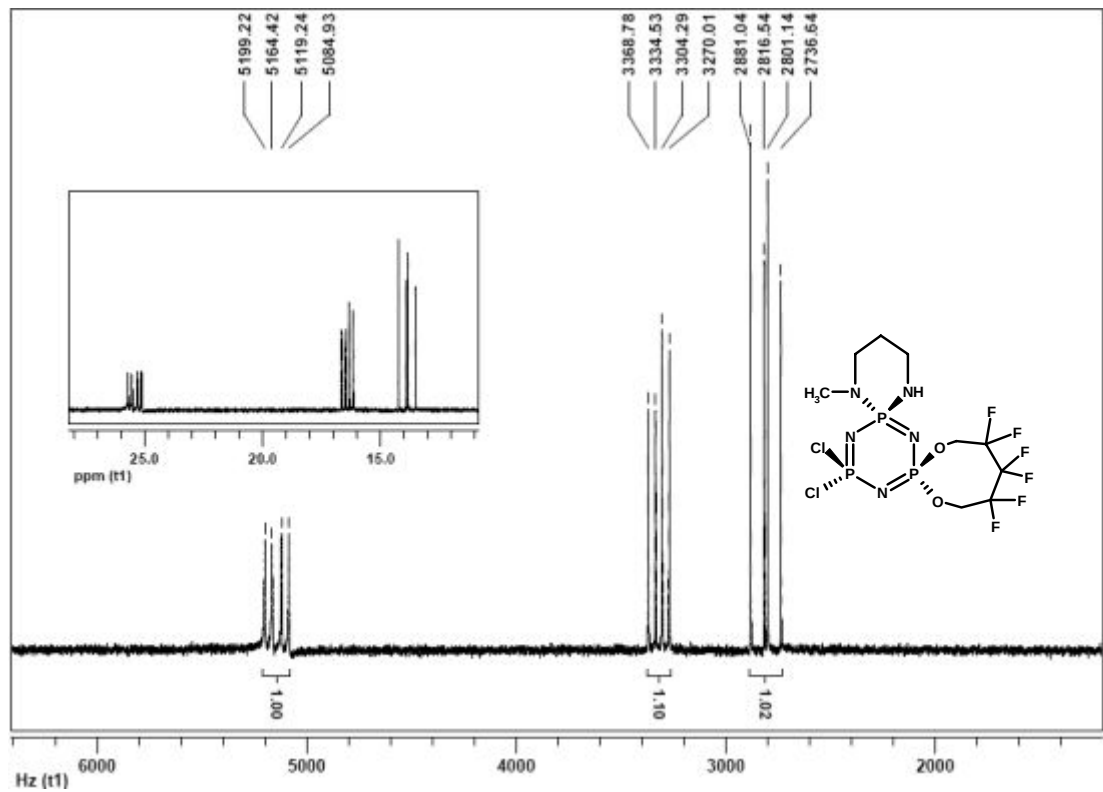
Şeki 5.11. Bileşik VI'nın tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bileşik VII'nin Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 502.08 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (502) uyum göstermektedir. Bileşik VII'nin kütle spektrumu klor izotop atomları yarıлма kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.12).



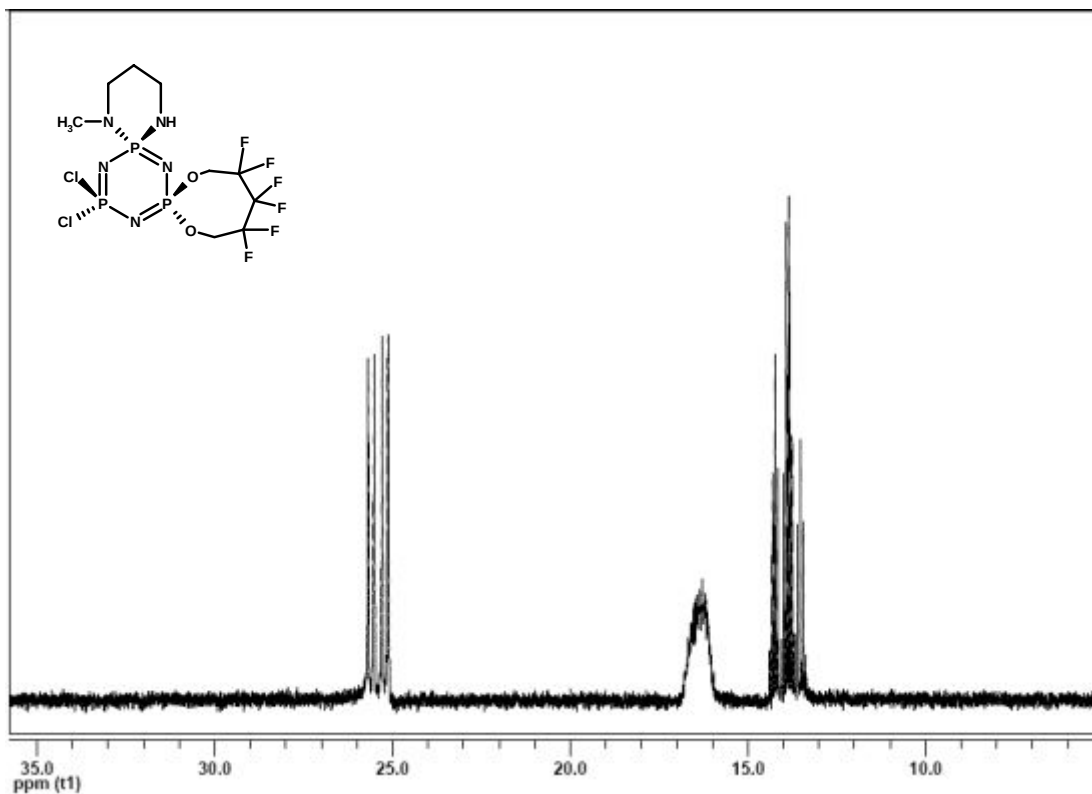
Spektrum 5.12. Bileşik VII'nin kütle spektrumu

Bileşik VII'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.4$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=79.8$ Hz) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=34.4$ Hz). $\delta=16.4$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=64.5$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=34.4$ Hz). $\delta=13.9$ ppm'de $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=79.8$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=64.5$ Hz) Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.10:1.02 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.13).



Spektrum 5.13. Bileşik VII'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

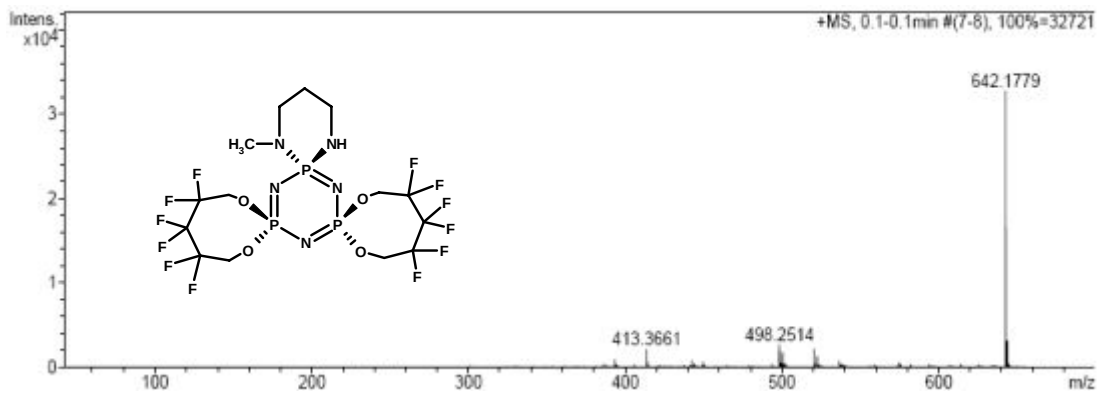
Bileşik **VII**'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=25.4$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=16.4$ ppm'deki ve $\delta=13.9$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ ve $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.14).



Spektrum 5.14. Bileşik **VII**'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

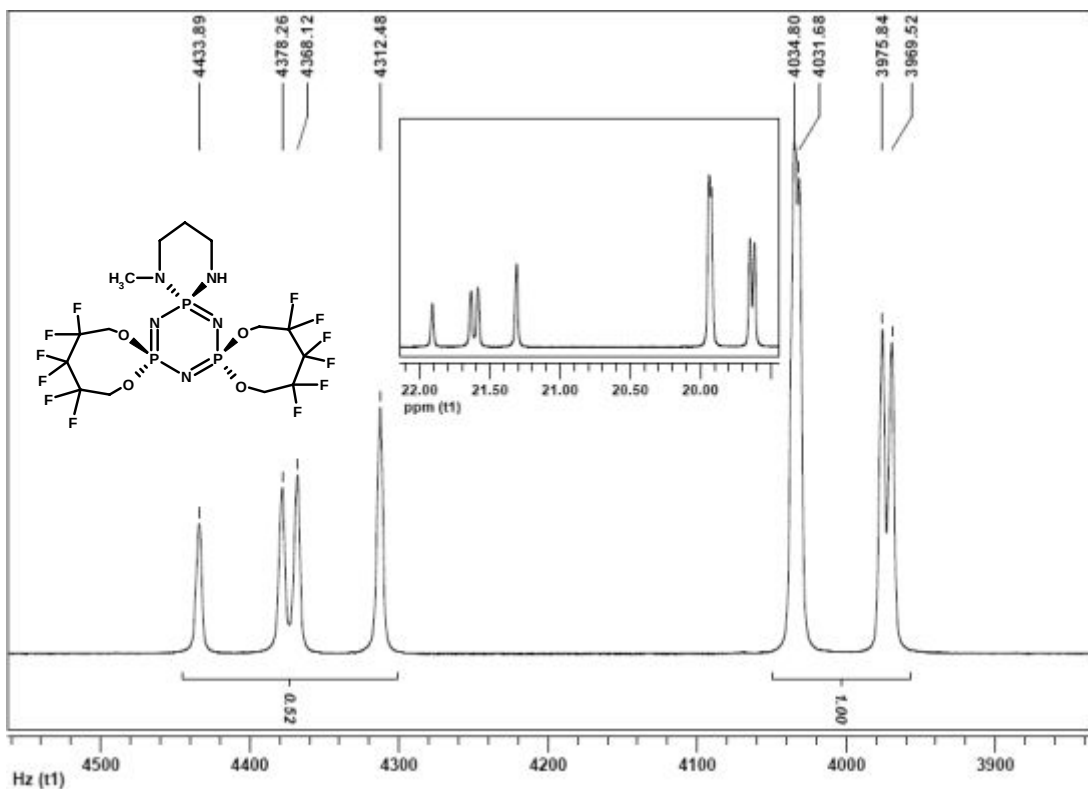
Bileşik **VII**'nin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.3'de verilmiştir.

Bileşik **VIII**'in Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 642.17 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (642) uyum göstermektedir (Spektrum 5.15).



Spektrum 5.15. Bileşik VIII'in kütle spektrumu

Bileşik VIII'in **proton ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AB₂ spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. δ=21.58 ppm ve δ=19.8 ppm'de sırasıyla [PHN(CH₂)₃NMe] ve [PO(CH₂(CF₂)₃CH₂)O] gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir (²J_{PNP}=61.2 Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 0.52:1 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.16).



Spektrum 5.16. Bileşik VIII'in proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **VIII**'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.3'de verilmiştir.

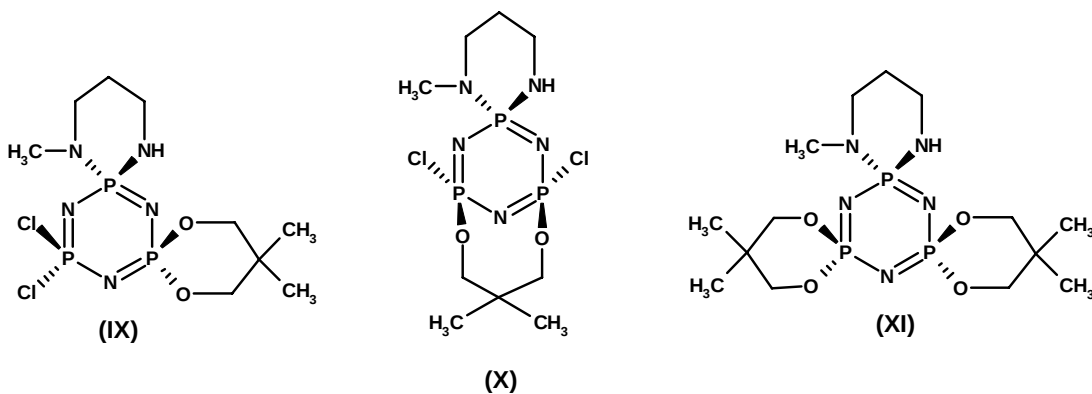
Tablo 5.3. Bileşik **VI**, **VII** ve **VIII**'in ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]					
	P(N) spiro halkası					P(O) spiro/ansa
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	NCH_3	NH 1H	CH_3NCH_2	HNCH_2	POCH_2CF_2
(VI)	2H, m, 1.85	3H, d, 2.56 $^3J_{\text{P-H}}=14.24$	-	2H, dt, 3.1 $^3J_{\text{PNCH}}=14.5$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.85$	2H, dt, 3.26 $^3J_{\text{PNCH}}=16.2$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.58$	4H, m, 4.41
(VII)	2H, m, 1.83	3H, d, 2.49 $^3J_{\text{P-H}}=14.18$	-	2H, m, 3.10	1H, m, 3.26 1H, m, 3.10	4H, m, 4.47
(VIII)	2H, m, 1.74	3H, d, 2.35 $^3J_{\text{P-H}}=13.9$	2.44	2H, dt, 2.97 $^3J_{\text{PNCH}}=14.3$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.8$	2H, m, 3.16	8H, m, 4.38

m: multiplet, d: doublet, t:triplet

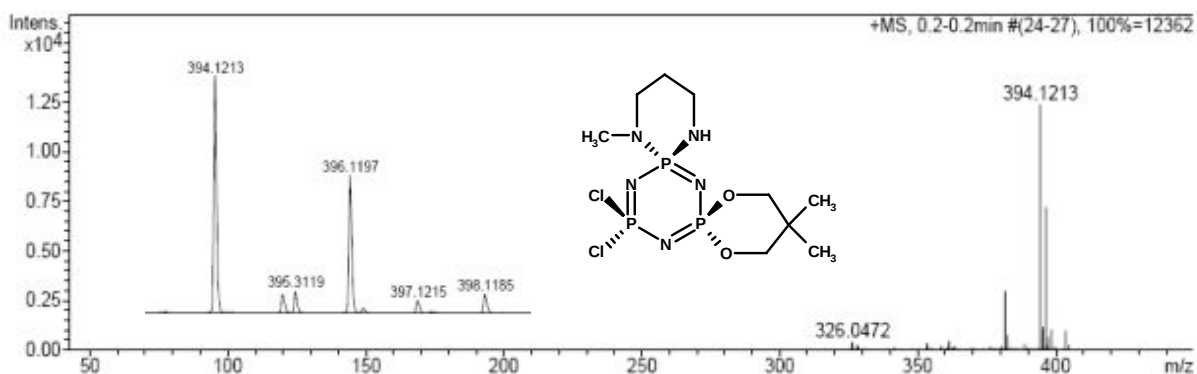
5.3.6. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (IX, X, XI) Yapı Analizleri

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile 2,2-dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu monospiro yapısındaki bileşik IX, monoansa yapısındaki bileşik X ve dispiro yapısındaki bileşik XI elde edildi. Bu bileşiklerin (IX, X, XI) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

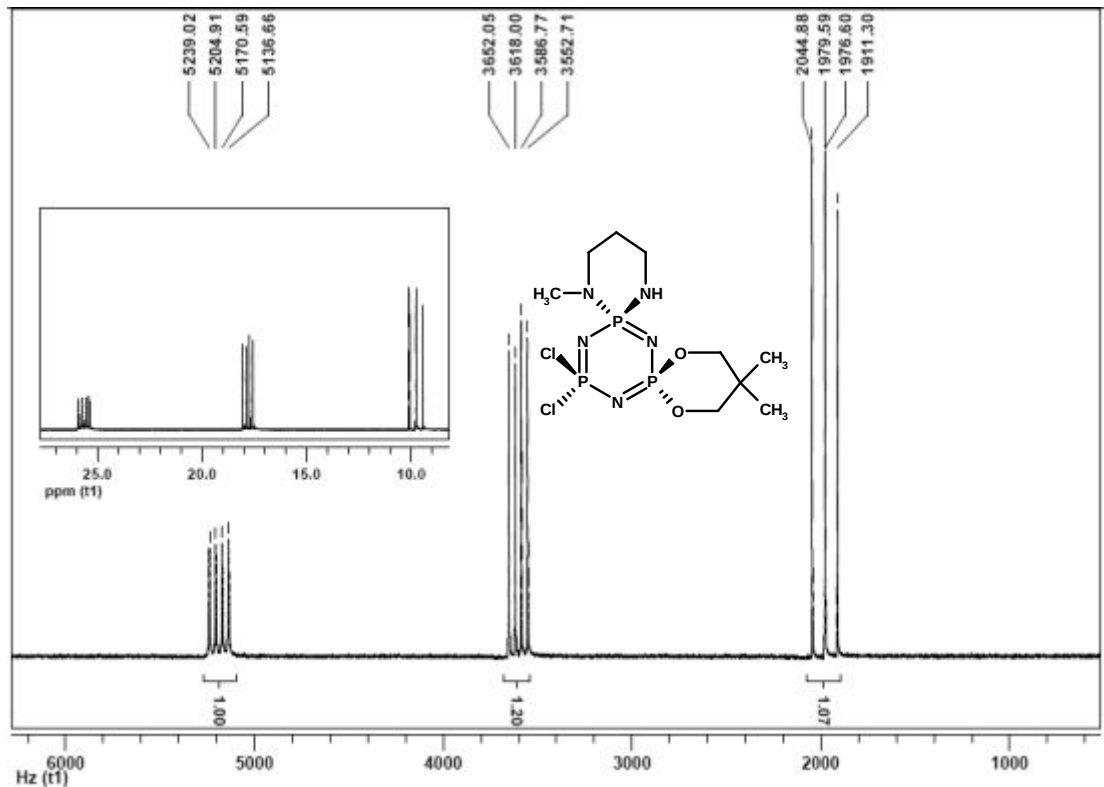


Şekil 5.12. Bileşik IX, X ve XI'in yapıları

Bileşik IX'un Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 394.1 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (394.1) uyum göstermektedir. Bileşik IX'un kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.17).

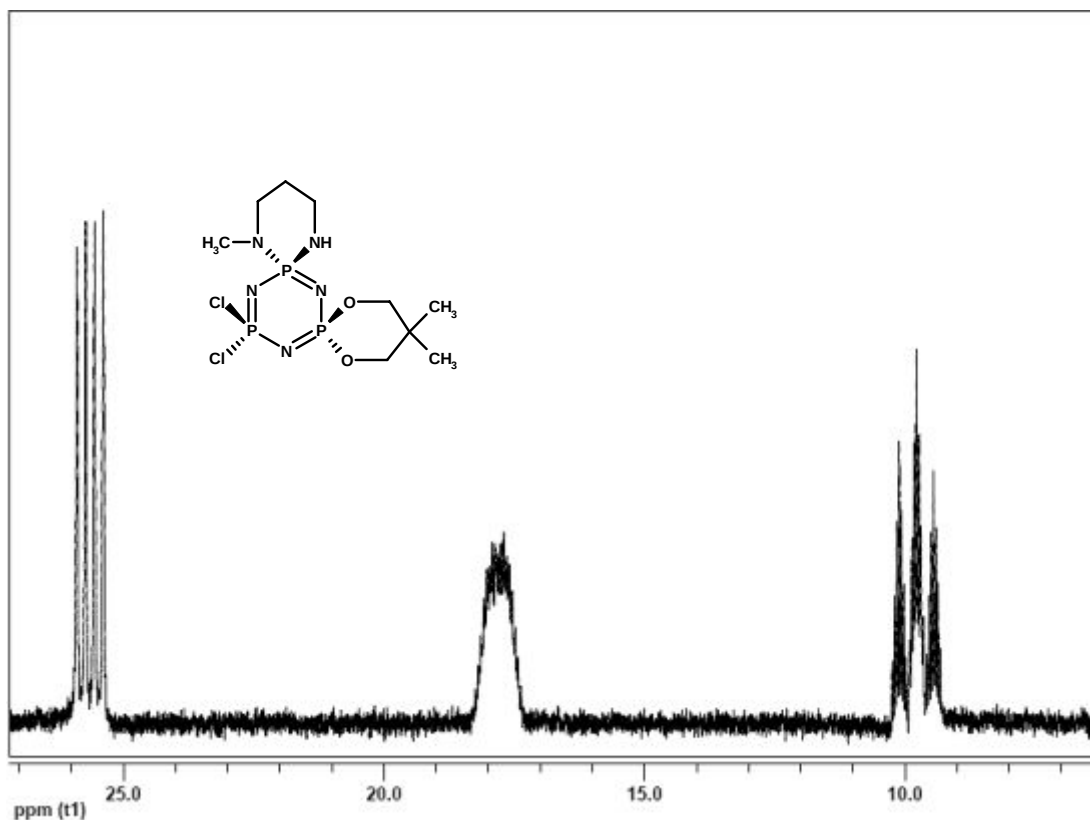


Bileşik IX'un **proton ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.6$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=68.3$ Hz) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=34.0$ Hz). $\delta=17.8$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=65.3$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=34.0$ Hz). $\delta=9.9$ ppm'de $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=68.3$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=65.3$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.20:1.07 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.18).



Spektrum 5.18. Bileşik IX'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

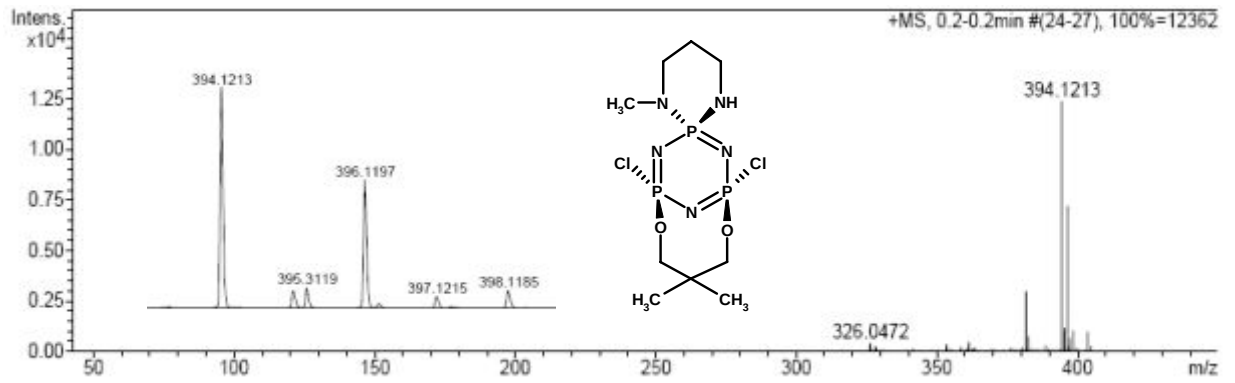
Bileşik **IX**'un **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=25.6$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=17.6$ ppm'deki ve $\delta=9.9$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ ve $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.19).



Spektrum 5.19. Bileşik **IX**'un proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

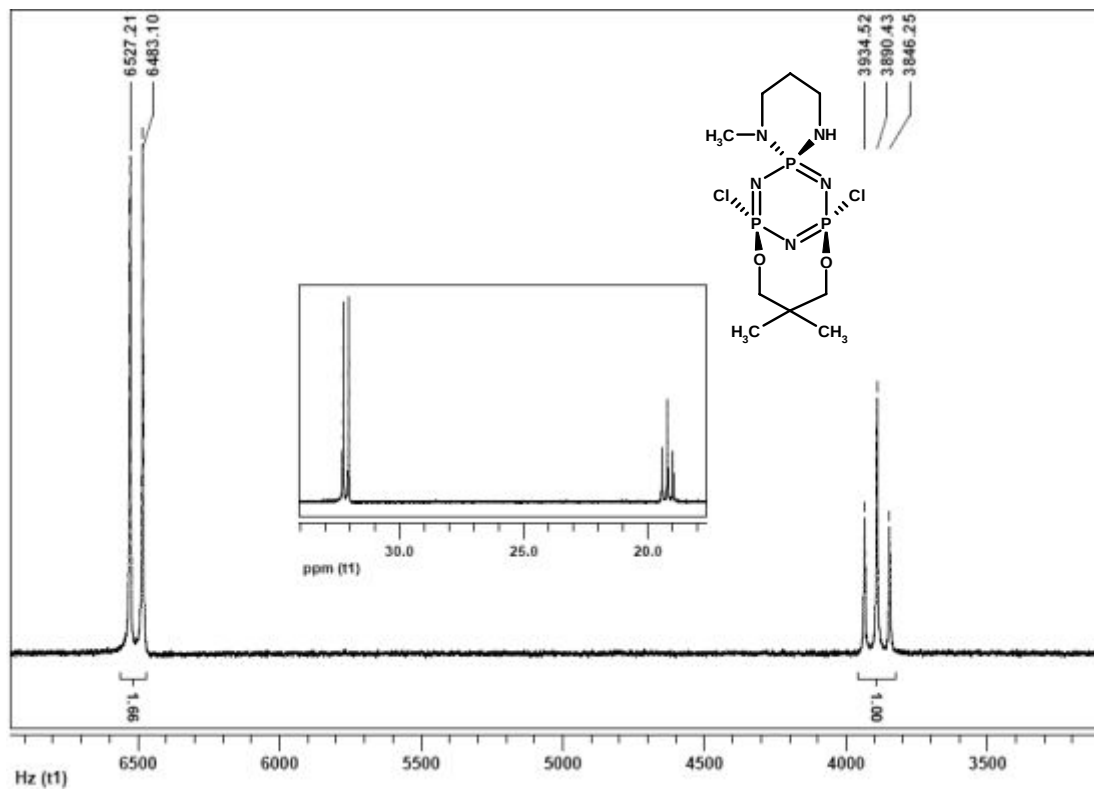
Bileşik **IX**'un ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.4'de verilmiştir.

Bileşik **X**'un Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 394.1 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (394.1) uyum göstermektedir. Bileşik **X**'un kütle spektrumu klor izotop atomları yarıma kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.20).



Spektrum 5.20. Bileşik X'un kütle spektrumu

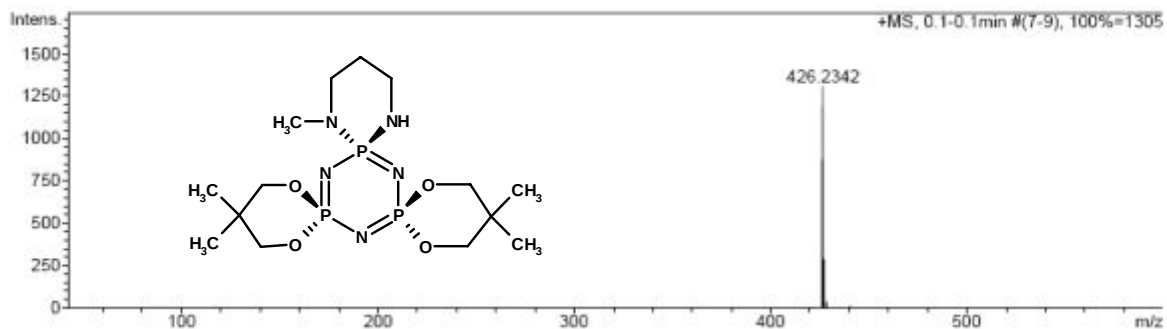
Bileşik X'un **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=32.1$ ppm' de $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=44.1$ Hz) yarılmıştır. $\delta=19.2$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=44.1$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.66:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.21).



Spektrum 5.21. Bileşik X'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

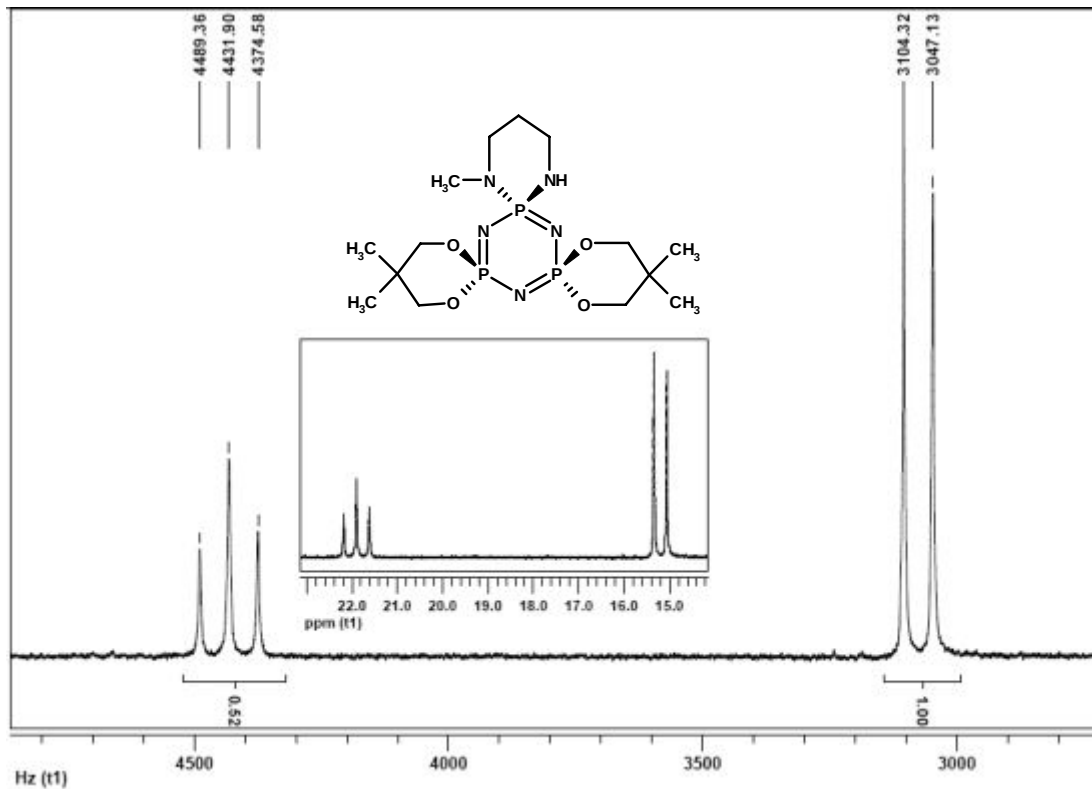
Bileşik X'un ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.4'de verilmiştir.

Bileşik XI'in Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 426.2 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (425.35) uyum göstermektedir (Spektrum 5.22).



Spektrum 5.22. Bileşik XI'in kütle spektrumu

Bileşik XI'in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=21.9$ ppm' de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=57.3$ Hz) yarılmıştır. $\delta=15.2$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=57.3$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 0.52:1 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.23).



Spektrum 5.23. Bileşik XI'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XI'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.4'de verilmiştir.

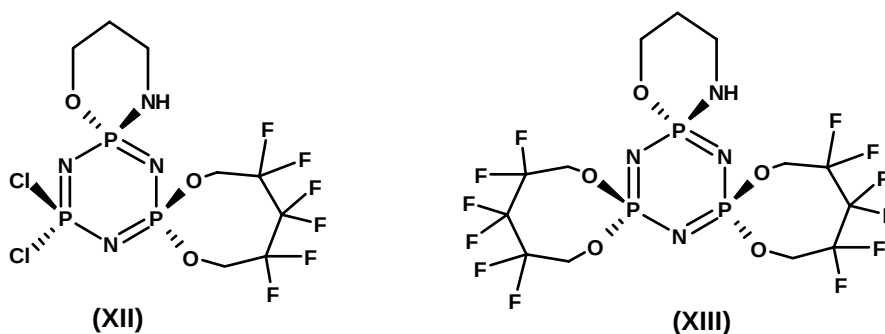
Tablo 5.4. Bileşik IX, X ve XI'in ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]						
	P(N) spiro halkası					P(O) ansa/spiro	
	CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₂	N <u>CH</u> ₃ d, 3H	NH 1H	CH ₃ N <u>CH</u> ₂ 2H	HN <u>CH</u> ₂ 2H	C(<u>CH</u> ₃) ₂ C	PO <u>CH</u> ₂
(IX)	2H, m, 1.80	2.59 ³ J _{P-H} =14.07	-	dt , 3.08 ³ J _{PNCH} =14.4 ³ J _{HCCH} =5.9	dt , 3.26 ³ J _{PNCH} =16.3 ³ J _{HCCH} =5.6	3H, s, 0.95, 3H, s, 1.06	2H, m 3.82 2H, m 4.23
(X)	1H, m, 1.76; 1H, m, 1.89	2.52 ³ J _{P-H} =14.1	2.60	m, 3.08	m, 3.27	3H, s, 0.99; 3H, s, 1.15	2H, m, 3.97 2H, m, 4.19
(XI)	2H, m, 1.73	2.40 ³ J _{P-H} =14.0	2.59	m, 2.97	m, 3.18	12H, s, 0.98	8H, m, 3.97

s: singlet; m: multiplet, d: doublet, t:triplet

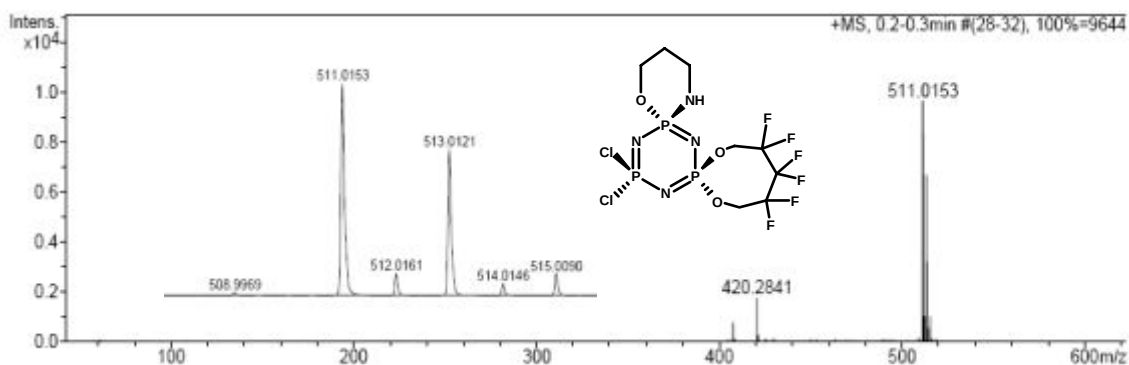
5.3.7. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XII, XIII) Yapı Analizleri

Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu monospiro yapısındaki bileşik XII ve dispiro yapısındaki bileşik XIII elde edildi. Bu bileşiklerin (XII, XIII) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



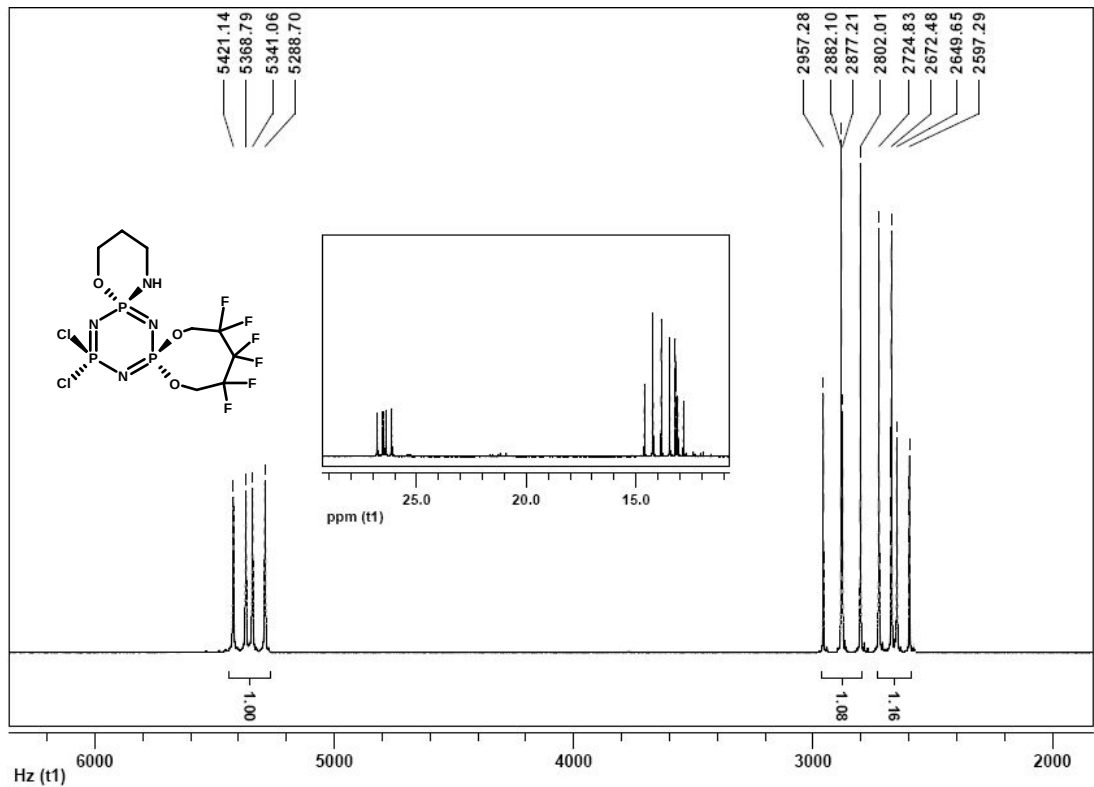
Şekil 5.13. Bileşik XII ve XIII'ün yapıları

Bileşik XII'nin Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 511 m/z (%100) olarak görülmektedir. $M-H+Na=489-1+23=511$ ve beklenen değerle (489) uyum göstermektedir. Bileşik XII'nin kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.24).



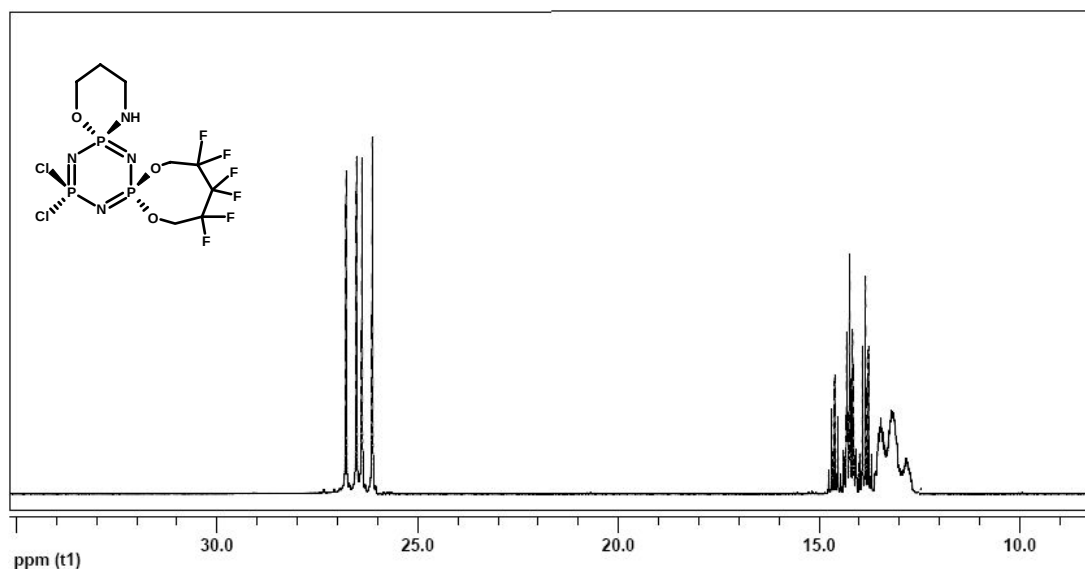
Spektrum 5.24. Bileşik XII'nin kütle spektrumu

Bileşik XII'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=26.5$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=80.1\text{Hz}$) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=52.4$ Hz). $\delta=14.2$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=80.1$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=75.2$ Hz). $\delta=13.2$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=75.2$ Hz), PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=52.4$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.08:1.16 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.25).



Spektrum 5.25. Bileşik XII'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

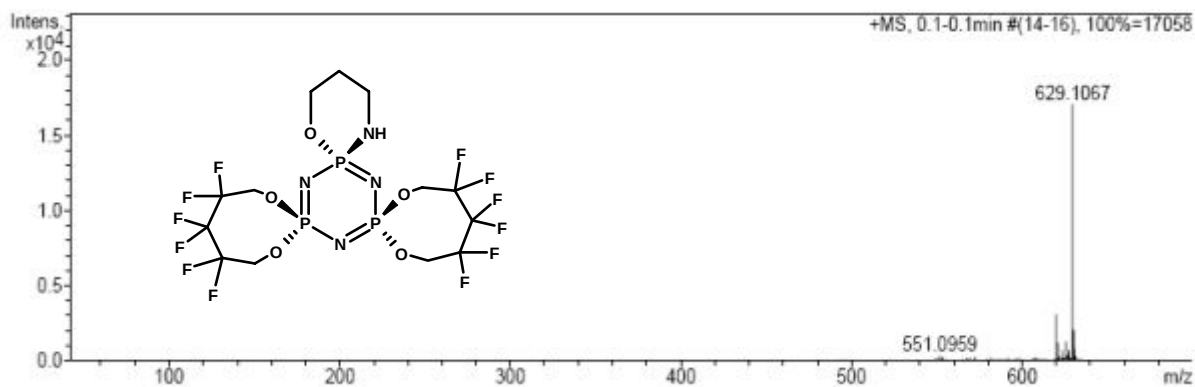
Bileşik **XII**'nin **proton ile eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=26.5$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=14.3$ ppm'deki ve $\delta=13.2$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.26).



Spektrum 5.26. Bileşik **XII**'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

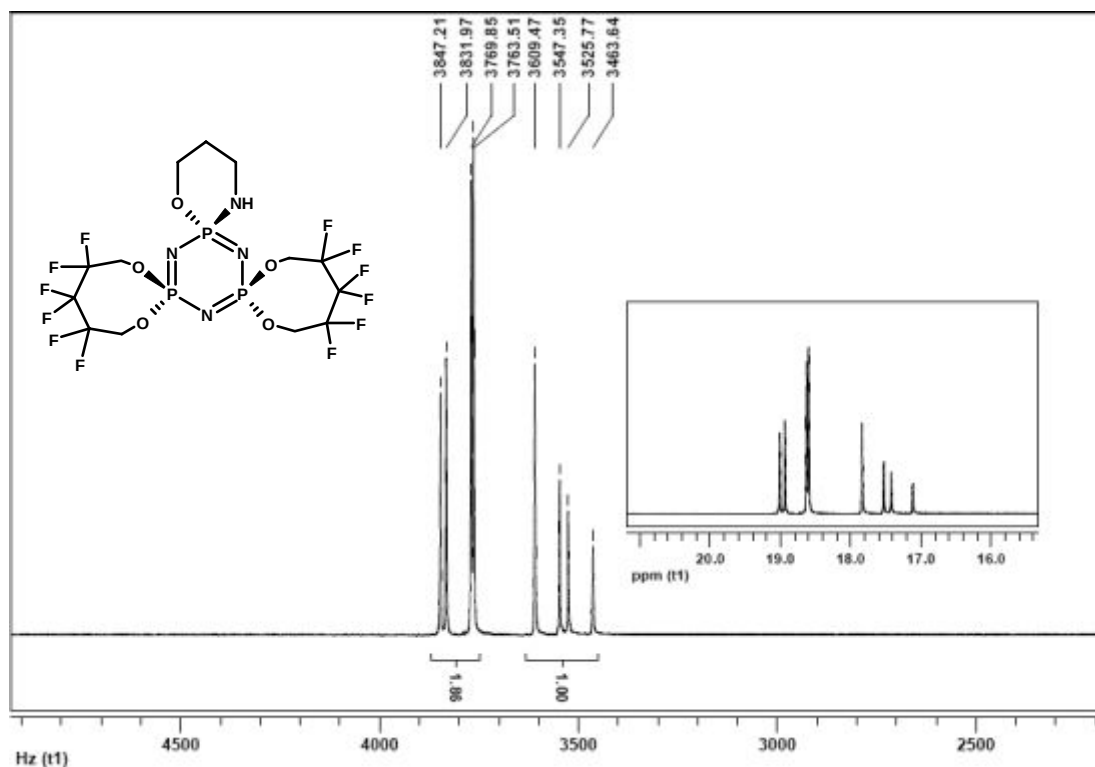
Bileşik **XII**'nin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.5'de verilmiştir.

Bileşik **XIII**'ün Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 629 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (628) uyum göstermektedir (Spektrum 5.27).



Spektrum 5.27. Bileşik **XIII**'ün kütle spektrumu

Bileşik **XIII**'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2B spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=18.6$ ppm ve $\delta=17.6$ ppm'de sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2)\text{O}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ($^2J_{\text{PNP}}=55.8$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.86:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.28).



Spektrum 5.28. Bileşik **XIII**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **XIII**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.5'de verilmiştir.

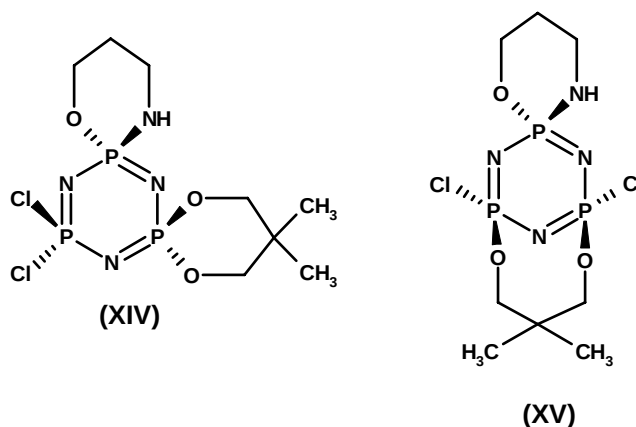
Tablo 5.5. Bileşik **XII** ve **XIII**'ün ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]				
	P(N) spiro halkası				P(O) spiro
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	POCH_2	NH 1H	NHCH_2	POCH_2CF_2
XII	2H, m, 1.88	2H, m, 4.12	-	2H, dt, 3.37 $^3J_{\text{PNCH}}=14.9$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.76$	4H, m, 4.44
XIII	1H, m, 1.81; 1H, m, 1.97	2H, m, 4.05	2.54	2H, m, 3.30	8H, m, 4.38

m: multiplet, d: doublet, t: triplet

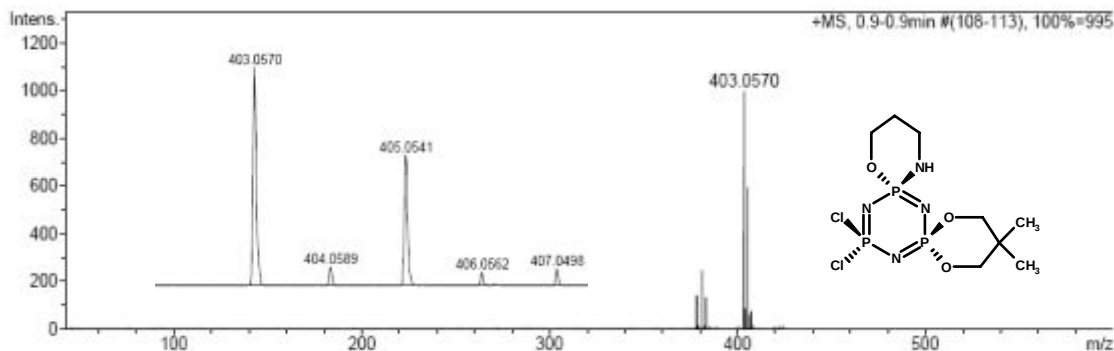
5.3.8. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-Dimetil 1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XIV, XV) Yapı Analizleri

Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mo) reaksiyonu sonucu monospiro yapısındaki bileşik **XIV** ve monoansa yapısındaki bileşik **XV** elde edildi. Bu bileşiklerin (**XIV**, **XV**) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **XV**'in yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen verilerle de belirlendi.



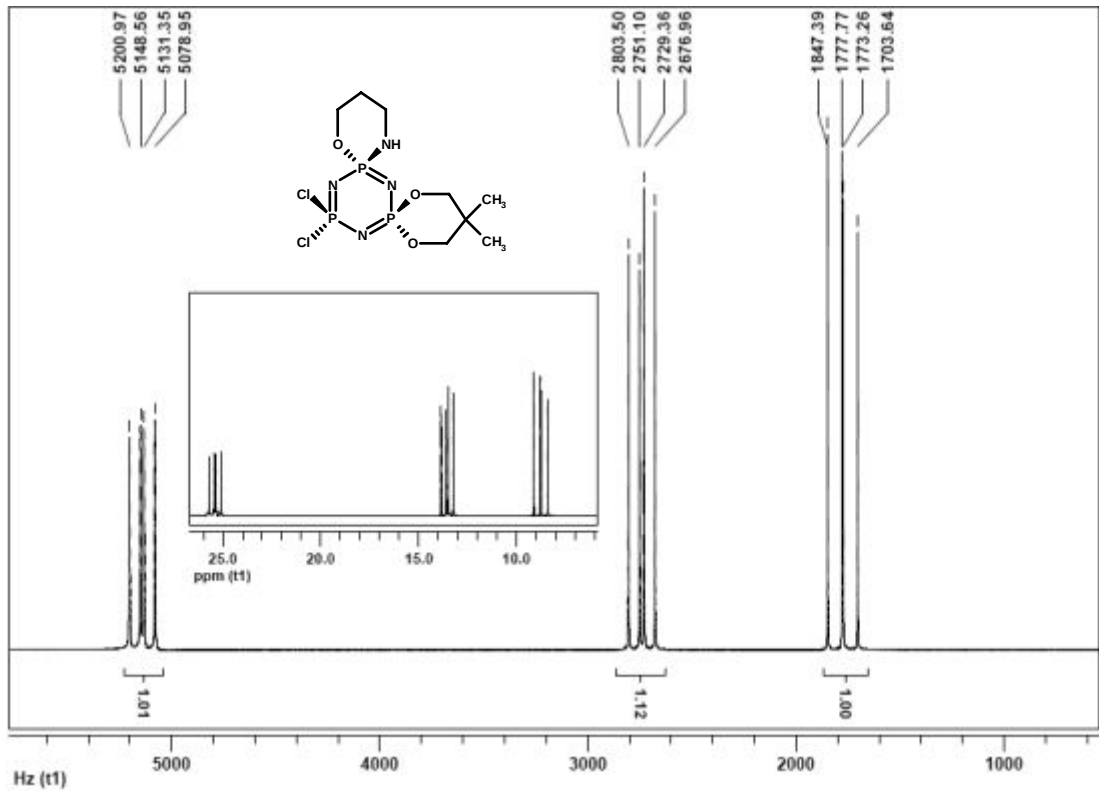
Şekil 5.14. Bileşik XIV ve XV'in yapıları

Bileşik **XIV**'ün Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 403.05 (%100) olarak görülmektedir. $M-H+Na=381-1+23=403$ ve beklenen değerle (381) uyum göstermektedir. Bileşik **XIV**'ün kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.29).



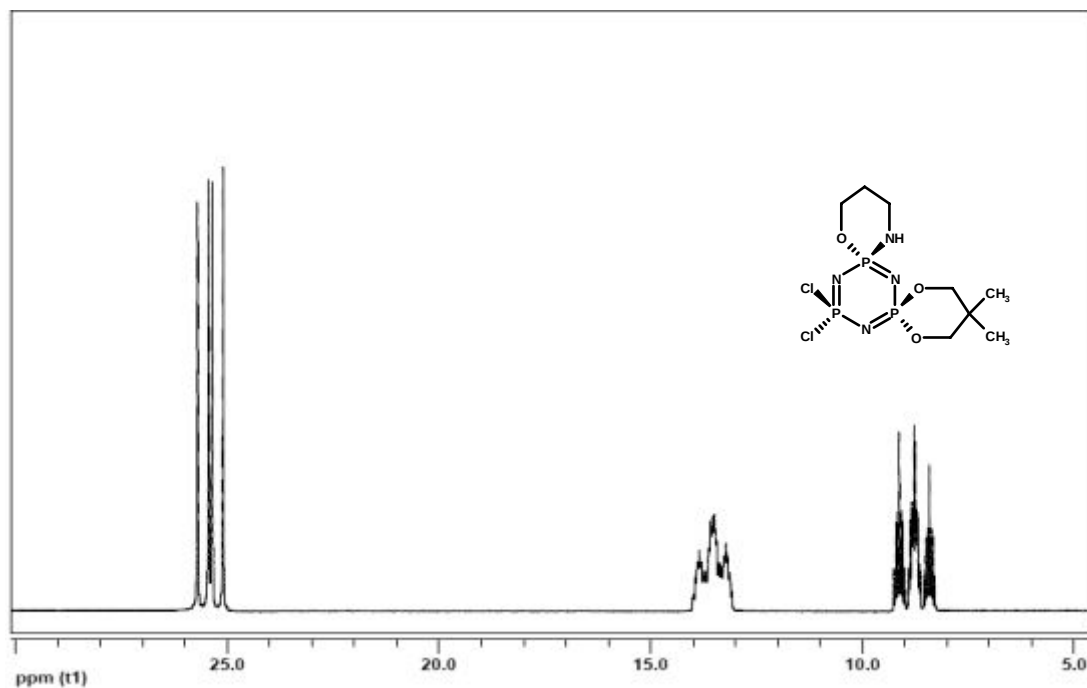
Spektrum 5.29. Bileşik XIV'ün kütle spektrumu

Bileşik XIV'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.4$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=69.6$ Hz) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=52.4$ Hz). $\delta=13.5$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=74.1$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=52.4$ Hz). $\delta=8.8$ ppm'de $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=74.1$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=69.6$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.01:1.12:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.30).



Spektrum 5.30. Bileşik XIV'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

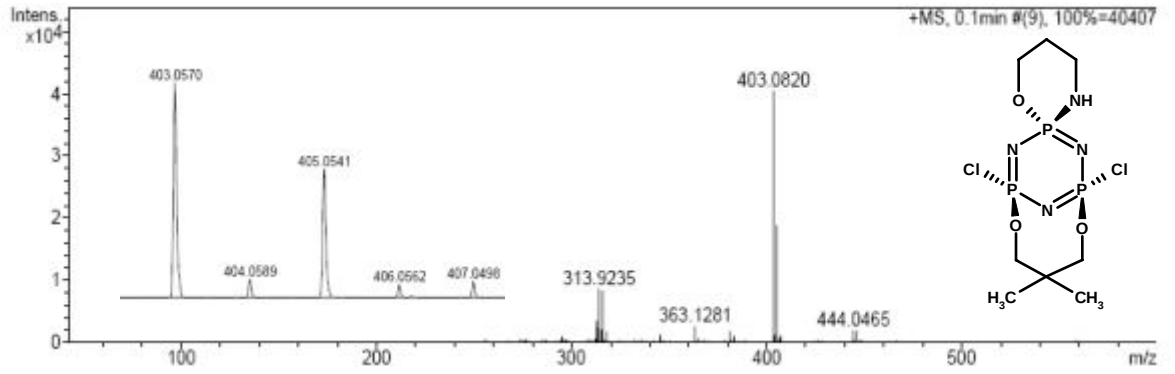
Bileşik **XIV**'ün **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=25.5$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=13.5$ ppm'deki ve $\delta=8.8$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ ve $[\text{PO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.31).



Spektrum 5.31. Bileşik **XIV**'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

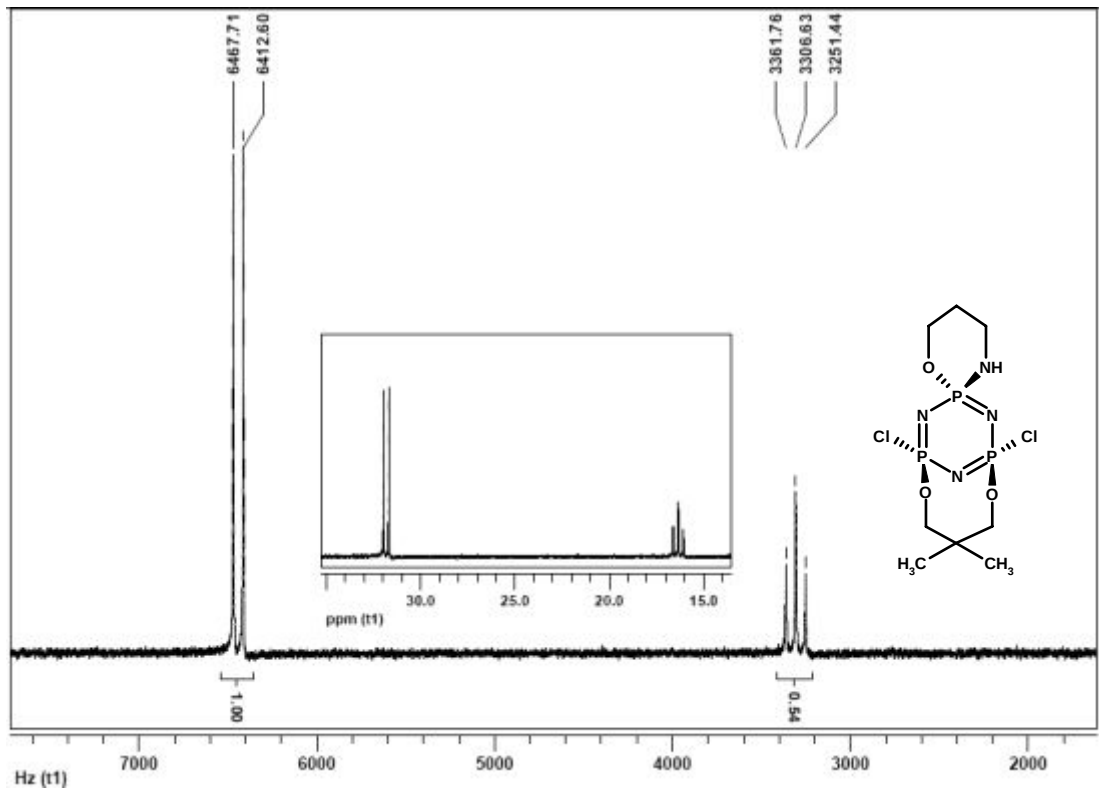
Bileşik **XIV**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.6'da verilmiştir.

Bileşik **XV**'in Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 403.05 m/z (%100) olarak görülmektedir $\text{M-H}+\text{Na}=381-1+23=403$ ve beklenen değerle (381) uyum göstermektedir. Bileşik **XV**'in kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.32).



Spektrum 5.32. Bileşik XV'in kütle spektrumu

Bileşik XV'in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=31.8$ ppm'de $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=55.1$ Hz) yarılmıştır. $\delta=16.3$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{PClO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=55.1$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.54 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.33).



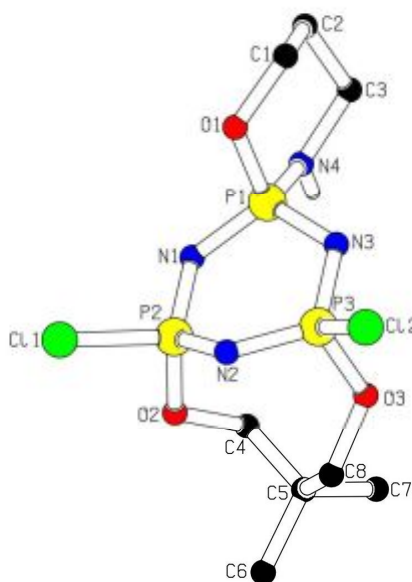
Spektrum 5.33. Bileşik XV'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **XV**'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Bileşik **XIV** ve **XV**'in ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]					
	P(N) spiro halkası				P(O) ansa/spiro	
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	POCH_2	NH 1H	NHCH $_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	POCH_2
XIV	1H, m, 1.72; 1H, m, 1.90	2H, m, 4.10	2.70	2H, m, 3.32	3H, s, 0.93; 3H, s, 1.07	2H, m, 3.92 2H, m, 4.33
XV	2H, qn, 1.87 $^3J_{\text{H-H}}=5.6$	2H, m, 3.78	2.66	2H, m, 3.40	3H, s, 0.94; 3H, s, 1.07	2H, m, 4.42 2H, m, 4.26

s: singlet; m: multiplet, qn; quintet

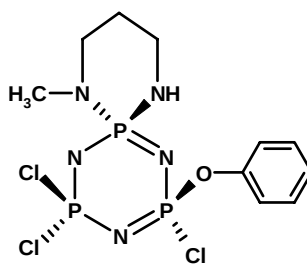


Şekil 5.15. Bileşik **XV**'in tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (**XV**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.15). Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien halkasına 2,2-dimetil 1,3-propandiolün ansa olarak bağlandığı ve NH grubuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:7' de verilmiştir.

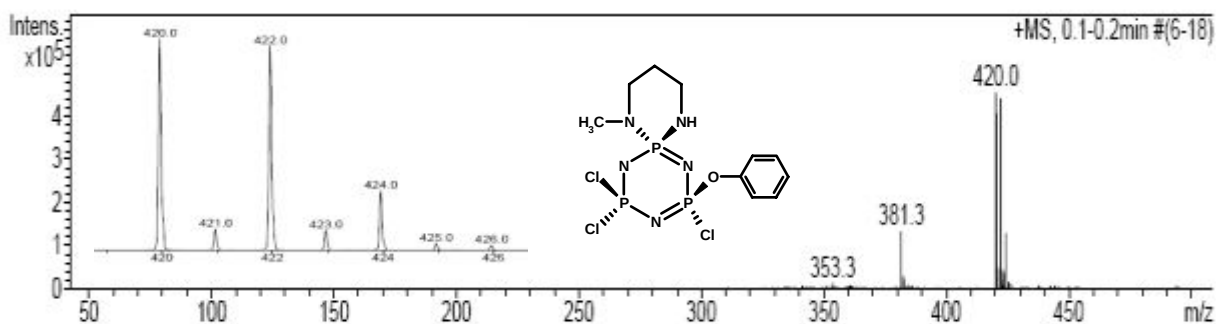
5.3.9. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XVI) Yapı Analizi

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XVI** elde edildi. Bu bileşiğin (**XVI**) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



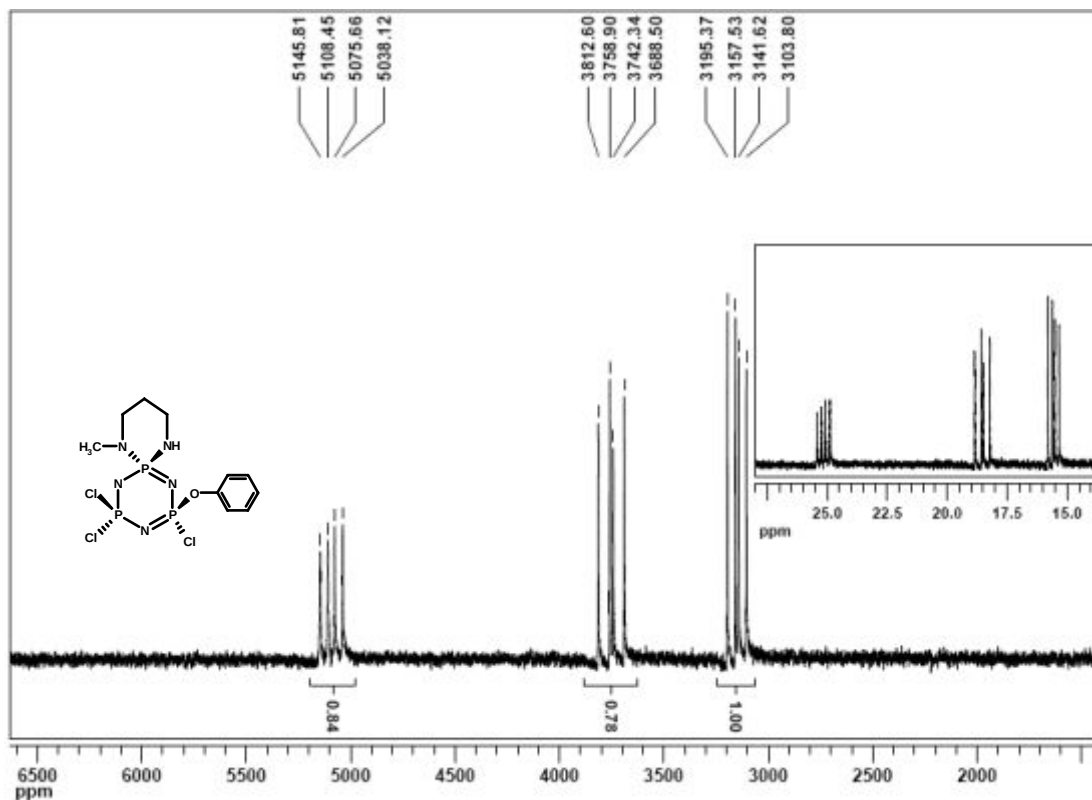
Şekil 5.16. Bileşik **XVI**'nın yapısı

Bileşik **XVI**'nın Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 420 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (419) uyum göstermektedir. Bileşik **XVI**'ün kütle spektrumu klor izotop atomları yarıma kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.34).



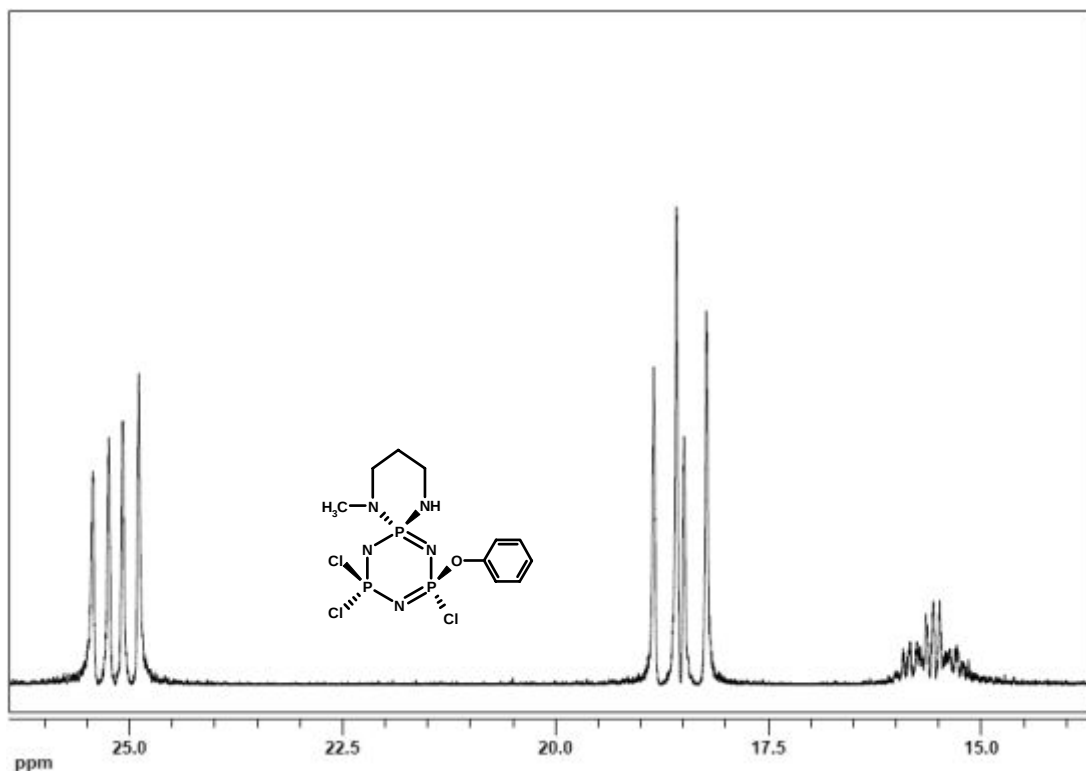
Spektrum 5.34. Bileşik **XVI**'nın kütle spektrumu

Bileşik **XVI**'nın **proton ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.2$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=70.3$ Hz) ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=37.7$ Hz). $\delta=18.5$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=70.3$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=53.7$ Hz). $\delta=15.6$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=53.7$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=37.7$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 0.84:0.78:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.35).



Spektrum 5.35. Bileşik **XVI**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XVI'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=25.2$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=18.5$ ppm'deki ve $\delta=15.6$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.36).



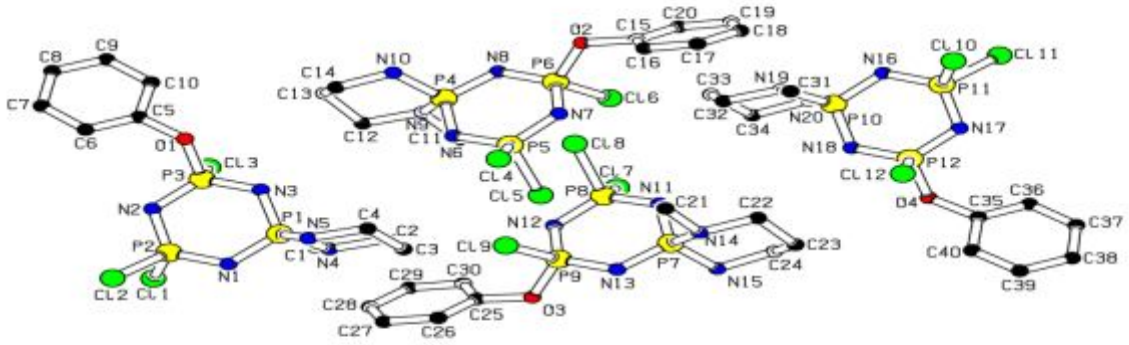
Spektrum 5.36. Bileşik XVI'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XVI'nın ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Bileşik XVI'nın ^1H NMR Verileri

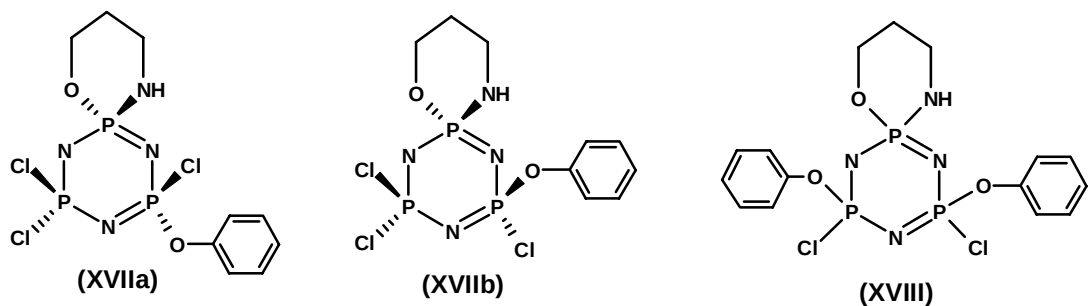
No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]					
	P(N) spiro halkası					P(OPh)
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	NCH_3	NH 1H	CH_3NCH_2	HNCH_2	Aromatik protonlar
(XVI)	2H, m, 1.85	3H, d, 2.59 $^3J_{\text{P-H}}=14.23$	-	2H, dt, 3.13 $^3J_{\text{PNCH}}=16.6$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.6$	2H, dq, 3.25 $^3J_{\text{PNCH}}=17.6$ $^3J_{\text{HCCH}}=4.8$	2H, t, 7.88 $^3J_{\text{HCCH}}=7.41$ 2H, d, 7.31 $^3J_{\text{HCCH}}=8.34$ 1H, t, 7.25 $^3J_{\text{HCCH}}=7.38$

m: multiplet, d: doublet, t:triplet



5.3.10. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XVIIa, XVIIb, XVIII) Yapı Analizleri

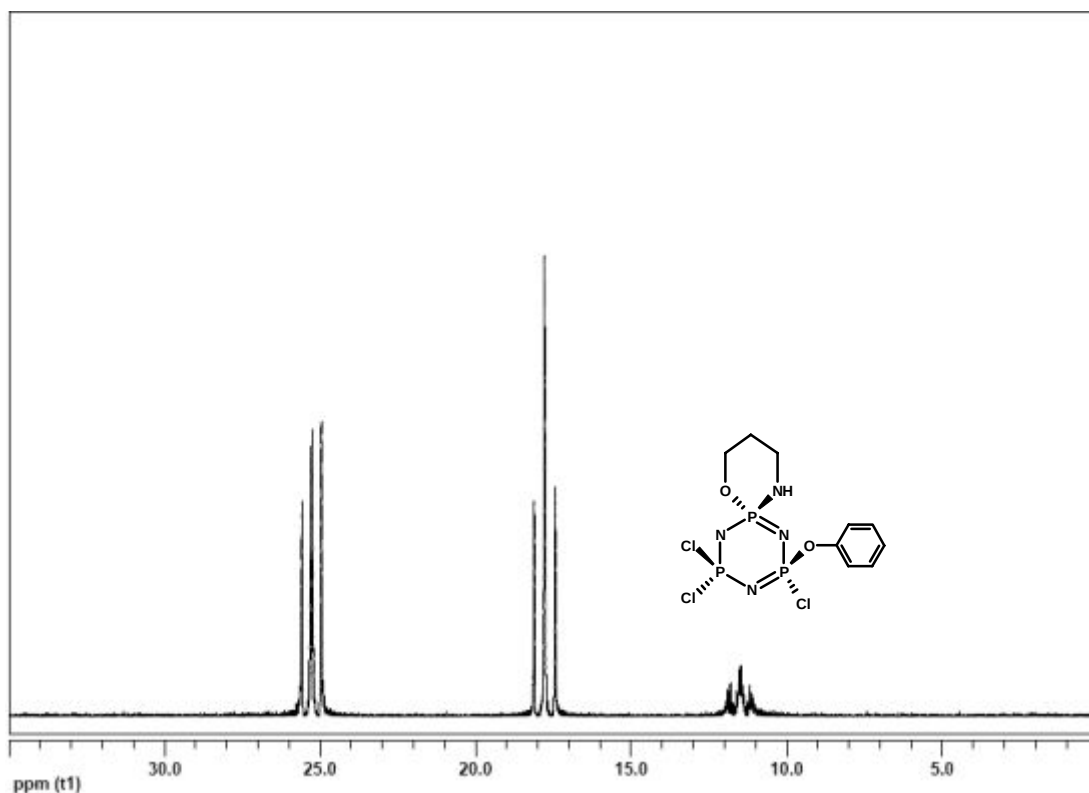
Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien (II) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu, başlangıç maddesi (II) ile karışık **XVIIa** bileşiği, ve daha sonra sırasıyla **XVIIb**, **XVIII** bileşikler elde edildi. **XVIIb** ve **XVIII** bileşiklerinin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **XVIIb**'nin yapısı tek kristal X- ışını kırınımı tekniği ile elde edilen verilerle de belirlendi.



Şekil 5.18. Bileşik **XVIIa**, **XVIIb** ve **XVIII**'in yapıları

II bileşiği ile karışık elde edilen **XVIIa** bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX ve A_2X olmak üzere iki spin sistemi gözlenmektedir. **XVIIa** bileşiğine ait AMX spin sistemine bakıldığında, $\delta=25.4$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=69.2$ Hz), $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=54.1$ Hz) yarılmıştır. $\delta=17.8$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=69.2$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=66.4$ Hz). $\delta=11.1$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=66.4$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=54.1$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.28:1.09:1.17 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.37).

Bileşik **XVIIb**'nin **proton ile eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=25.3$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=17.8$ ppm'deki ve $\delta=11.5$ ppm'deki pikler sırasıyla $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.40).

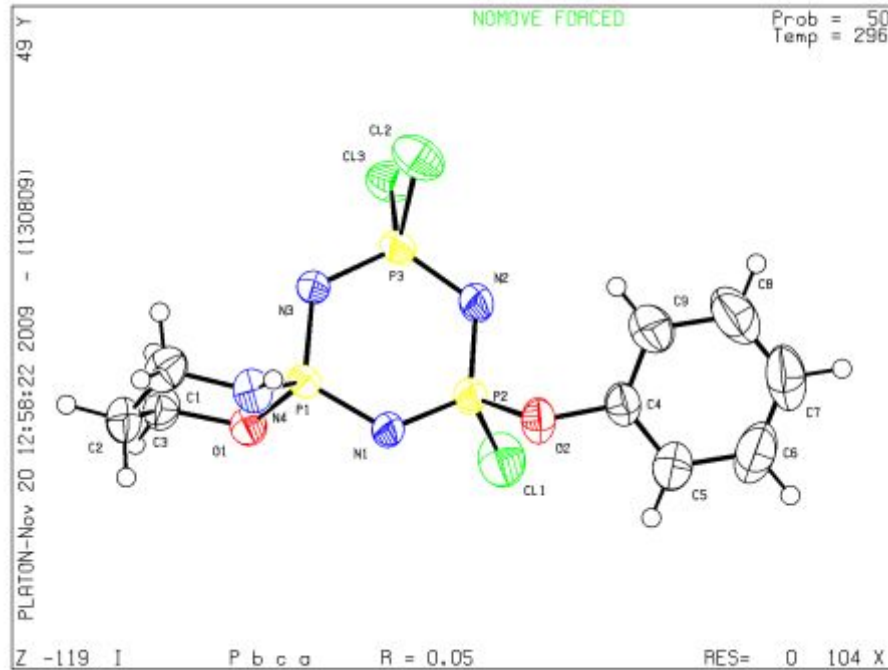


Spektrum 5.40. Bileşik **XVIIb**'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **XVIIb**'nin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Bileşik **XVIIb**'nin ^1H NMR Verileri

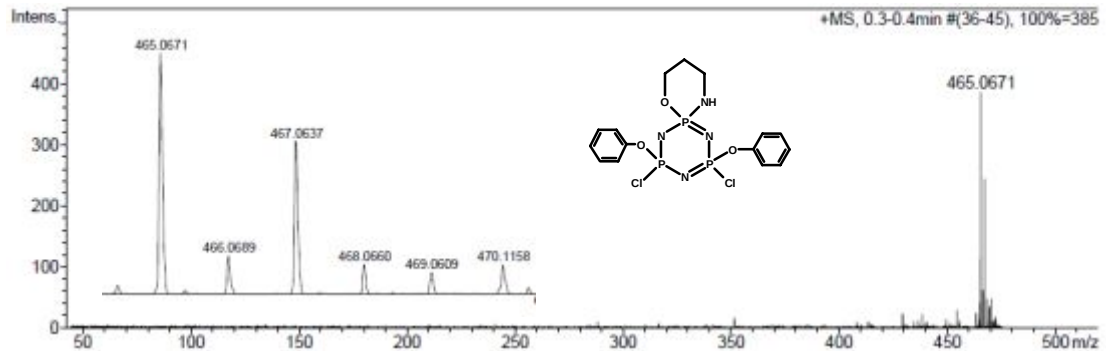
No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]				
	P(N) spiro halkası				P(OPh)
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	POCH_2	NH 1H	NHCH_2	Aromatik protonlar
XVIIb	1H, m, 1.89; 1H, m, 1.97	2H, dt, 4.46 $^3J_{\text{P-H}}=13.7$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.32$	2.60	2H, m, 3.39	2H, t, 7.39 $^3J_{\text{HCCH}}=7.97$ 2H, d, 7.31 $^3J_{\text{HCCH}}=8.49$ 1H, t, 7.25 $^3J_{\text{HCCH}}=7.31$



Şeki 5.19. Bileşik **XVIIb**'nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

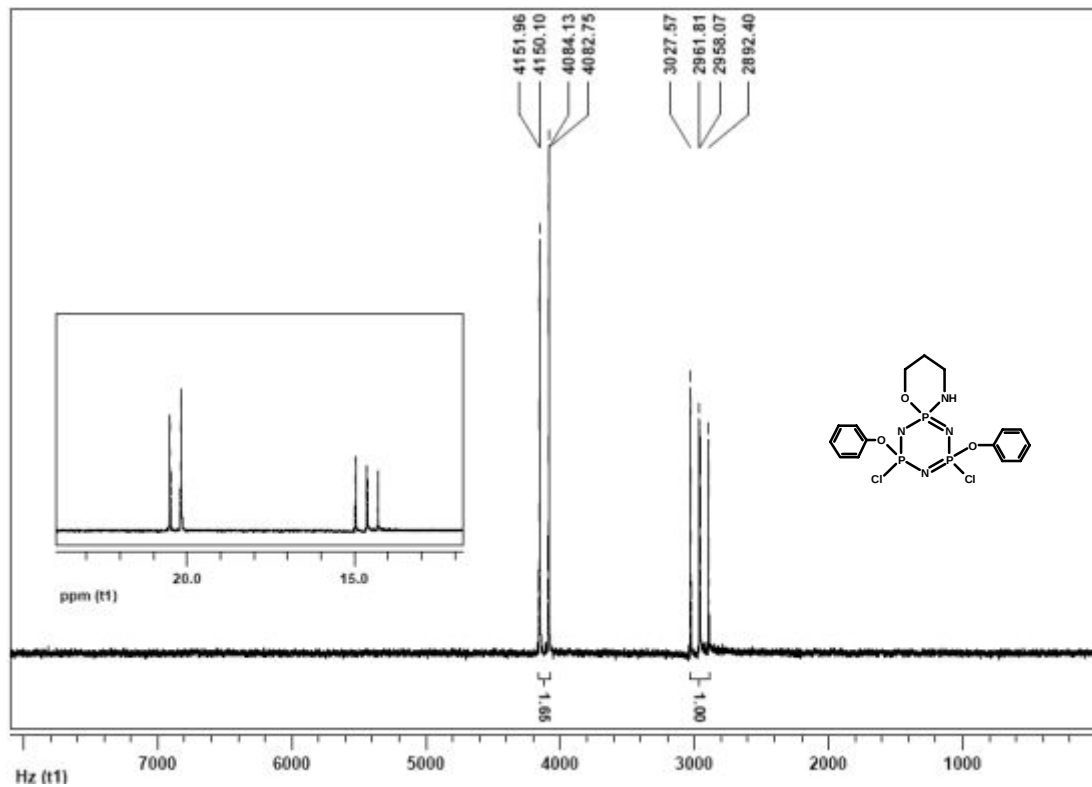
Bu bileşiğin (**XVIIb**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.19). Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien halkasına fenolün bağlandığı ve NH grubuna *cis*-yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:9'da verilmiştir.

Bileşik **XVIII**'in Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 465.06 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (465) uyum göstermektedir. Bileşik **XVIII**'in kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.41).



Spektrum 5.41. Bileşik XVIII'in kütle spektrumu

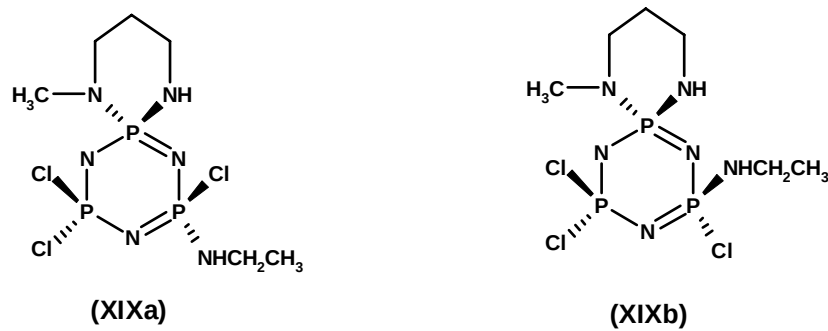
Bileşik XVIII'in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=20.3$ ppm ve $\delta=14.6$ ppm' de görülen pikler sırasıyla $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarına aittir ($^2J_{\text{PNP}}=67.5$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.65:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.42).



Spektrum 5.42. Bileşik XVIII'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

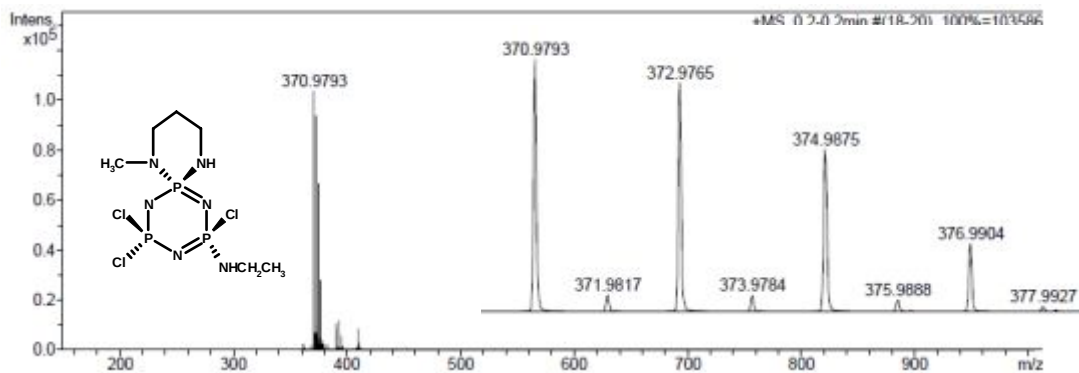
5.3.11. Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan Türevi Siklotrifosfazatrien (I) ile Etilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XIXa, XIXb) Yapı Analizleri

Spiro-N-metil-1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien (I) ile etilaminin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XIXa** ve bileşik **XIXb** elde edildi. Bu bileşiklerin (**XIXa**, **XIXb**) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



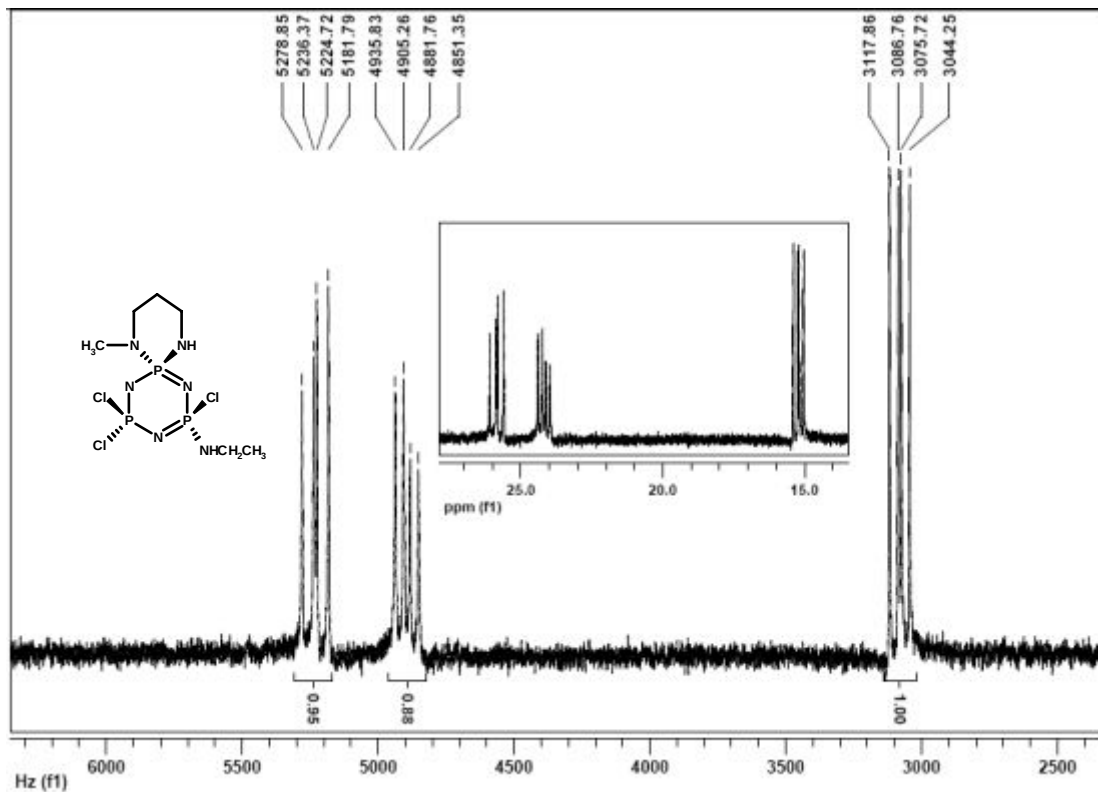
Şekil 5.20. Bileşik **XIXa** ve **XIXb**'nin yapıları

Bileşik **XIXa**'nın Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 370.97 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (371) uyum göstermektedir. Bileşik **XIXa**'nın kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.43).



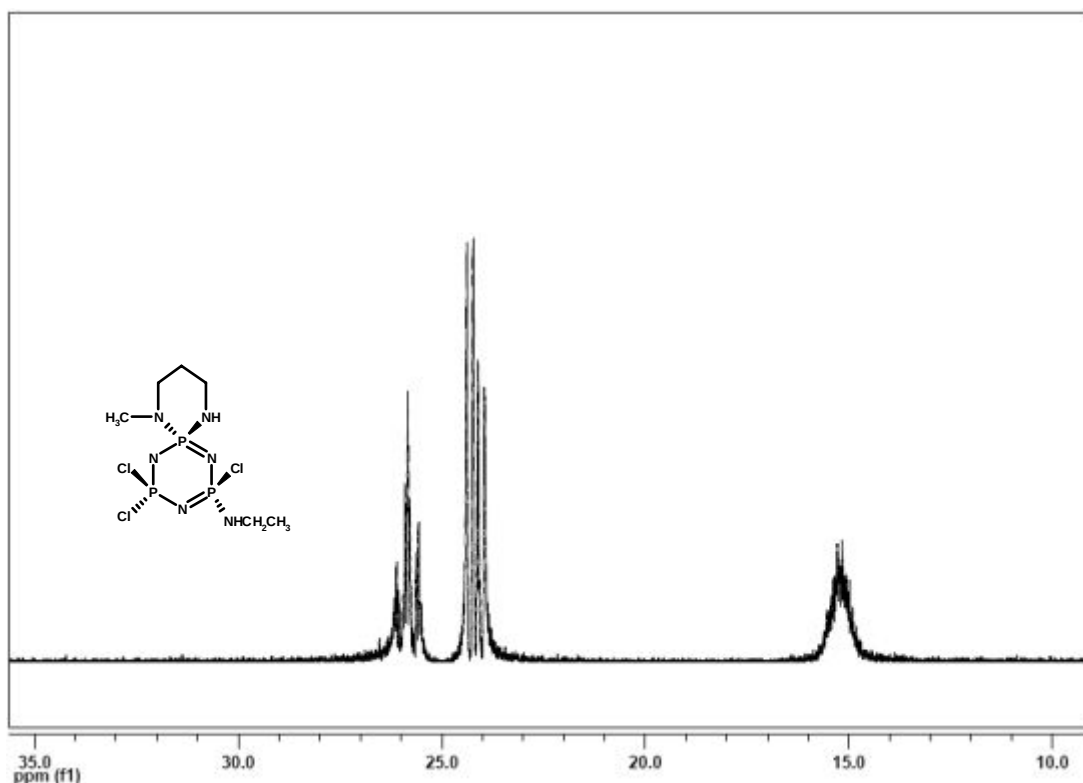
Spektrum 5.43. Bileşik **XIXa**'nın kütle spektrumu

Bileşik **XIXa**'nın **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; ABX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.9$ ppm'de $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=54.4$ Hz), $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=42.5$ Hz) yarılmıştır. $\delta=24.2$ ppm' de görülen dörtlü pik ise PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=54.4$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=31.1$ Hz). $\delta=15.2$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve pik sırasıyla $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=42.5$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=31.1$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 0.95:0.88:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.44).



Spektrum 5.44. Bileşik **XIXa**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

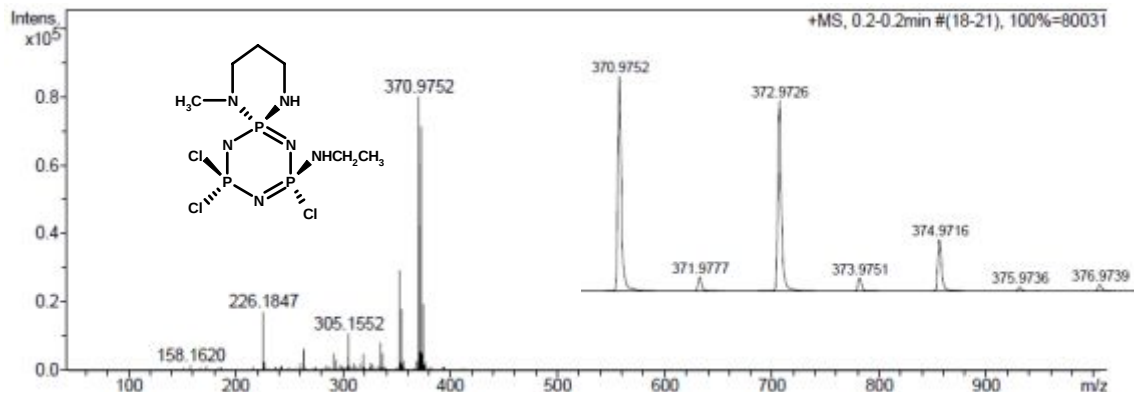
Bileşik **XIXa**'nın **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=25.9$ ppm'deki pik $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından ve komşu protonlardan yarılmıştır. $\delta=24.2$ ppm'deki PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait dörtlü pik ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=15.2$ ppm'deki çoklu pik ise $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.45).



Spektrum 5.45. Bileşik **XIXa**'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

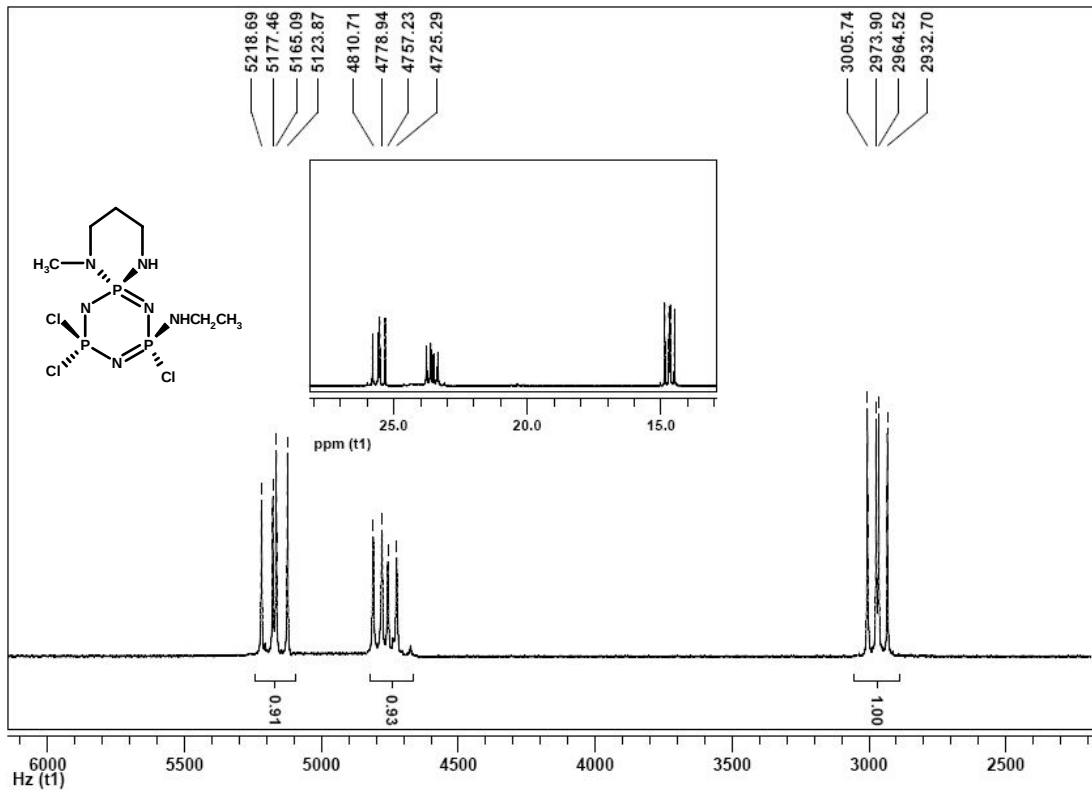
Bileşik **XIXa**'nın ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.9'da verilmiştir.

Bileşik **XIXb**'nin Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 370.97 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (371) uyum göstermektedir. Bileşik **XIXb**'nin kütle spektrumu klor izotop atomları yarıma kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.46).



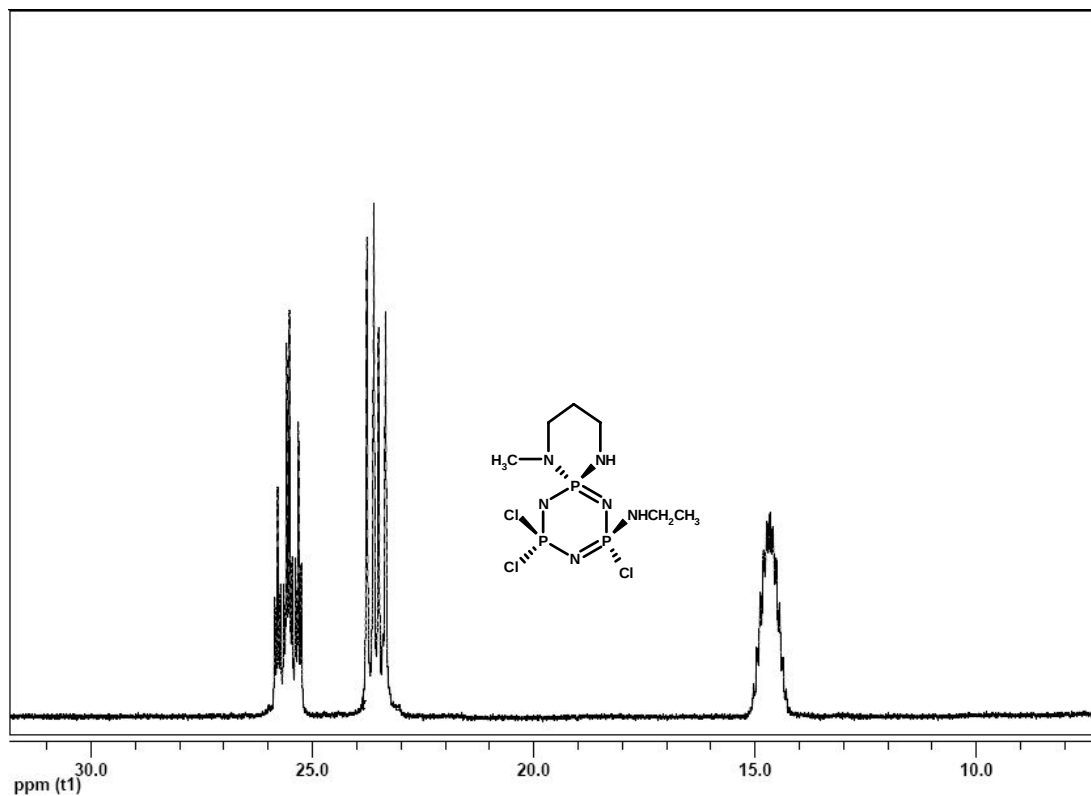
Spektrum 5.46. Bileşik XIXb'nin kütle spektrumu

Bileşik XIXb'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; ABX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=25.6$ ppm'de $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=53.6$ Hz), $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=41.2$ Hz) yarılmıştır. $\delta=23.6$ ppm' de görülen dörtlü pik ise PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından ikilinin ikilisi şeklinde ($^2J_{\text{PNP}}=53.6$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=31.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta=14.7$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=41.2$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=31.9$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 0.91:0.93:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.47).



Spektrum 5.47. Bileşik XIXb'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XIXb'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=25.6$ ppm'deki pik $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından ve komşu protondan yarılmıştır. $\delta=23.6$ ppm'deki PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait dörtlü pik ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=14.7$ ppm'deki çoklu pik ise $[\text{PN}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.48).



Spektrum 5.48. Bileşik **XIXb**'nin proton ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşik **XIXb**'nin ¹H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.9'da verilmiştir.

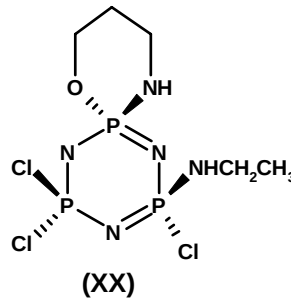
Tablo 5.9. Bileşik **XIXa** ve **XIXb**'nin ¹H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ, ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]							
	P(N) spiro halkası					P(NH)Cl		
	CH ₂ CH ₂ CH ₂	NCH ₃	NH 1H	CH ₃ NCH ₂	HNCH ₂	NH 1H	NHCH ₂	CH ₂ CH ₃
(XIXa)	1H, m, 1.86 1H, m, 1.75	d, 3H, 2.48 ³ J _{P-H} =14.02	2.62	2H, m, 3.04	2H, m, 3.11	2.72	2H, m, 3.25	3H, t, 1.19 ³ J _{HCCH} =7.1
(XIXb)	1H, m, 1.71; 1H, m, 1.81	d, 3H, 2.54 ³ J _{P-H} =14.05	2.59	2H, m, 3.01	2H, m, 3.10	2.72	2H, m, 3.20	3H, t, 1.15 ³ J _{HCCH} =7.2

m: multiplet, d: doublet, t: triplet

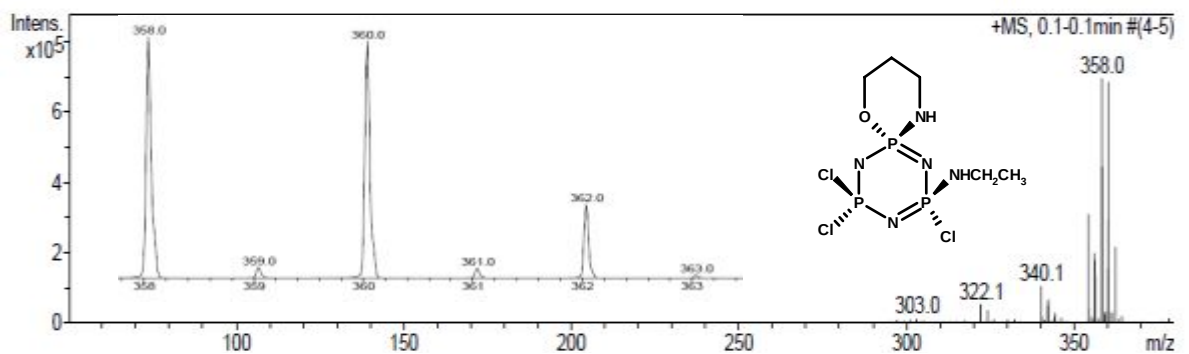
5.3.12. Spiro-3-amino-1-propanol Türevi Siklotrifosfazatrien (II) ile Etilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XX) Yapı Analizi

Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien (II) ile etilaminin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XX** elde edildi. Bu bileşiğin (XX) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



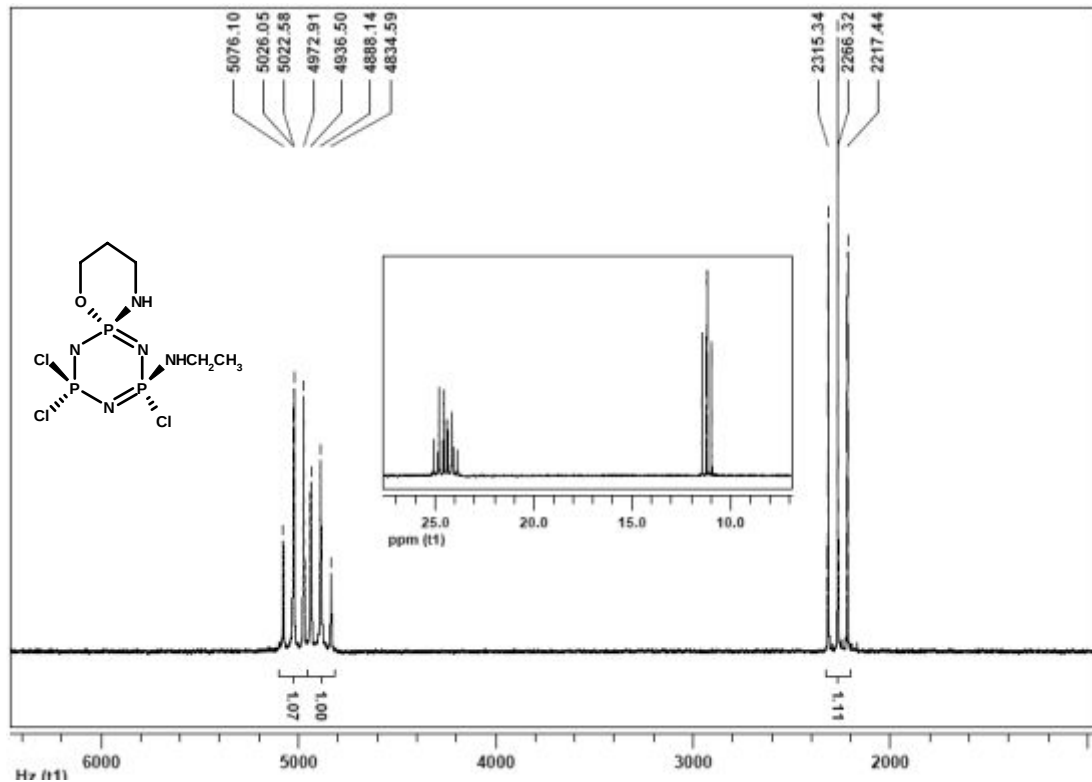
Şekil 5.21. Bileşik XX'nin yapısı

Bileşik **XX**'nin Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 358 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (358.4) uyum göstermektedir. Bileşik **XX**'nin kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.49).



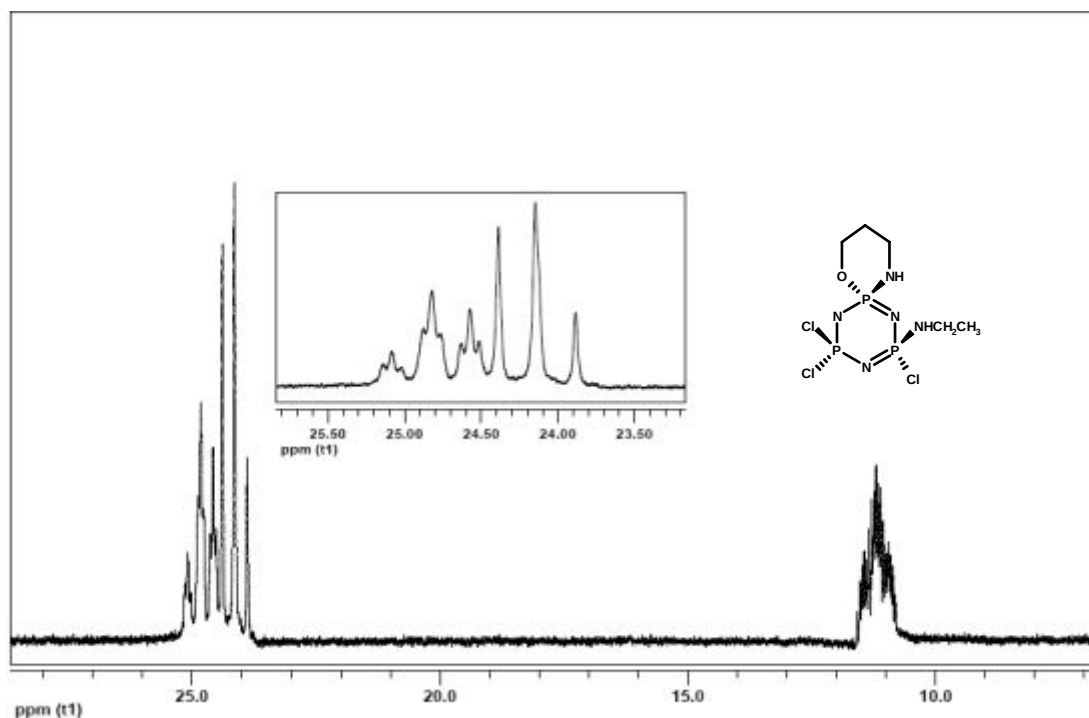
Spektrum 5.49. Bileşik XX'nin kütle spektrumu

Bileşik XX'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; ABX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=24.8$ ppm'de $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=53.4$ Hz), $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=49.4$ Hz) yarılmıştır. $\delta=24.1$ ppm' de görülen dörtlü pik ise PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=53.4$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=48.7$ Hz). $\delta=11.2$ ppm'de $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=49.4$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=48.7$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.07:1.0:1.11 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.50).



Spektrum 5.50. Bileşik XX'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XX'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=24.8$ ppm'deki pik $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından ve komşu protonlardan yarılmıştır. $\delta=24.1$ ppm'deki PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=11.2$ ppm'deki çoklu pik $[\text{PHN}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{P}(\text{NH})\text{Cl}]$ gruplarındaki fosfor atomları ve komşu proton atomları ile eşleştiğinden çoklu pik olarak görülmektedir (Spektrum 5.51).



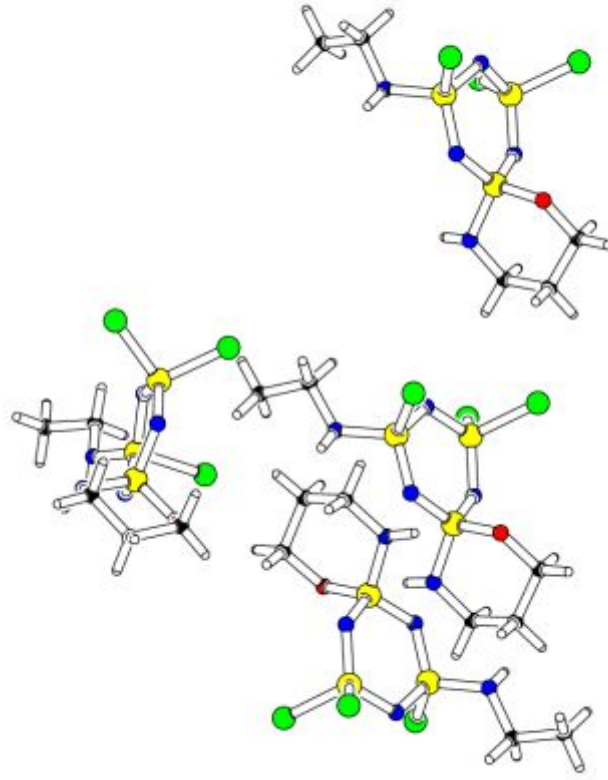
Spektrum 5.51. Bileşik XX'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik XX'nin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Bileşik XX'nin ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]						
	P(N) spiro halkası				P(NH)Cl		
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	POCH_2	NH 1H	NHCH_2	NH 1H	NHCH_2	CH_2CH_3
XX	1H, m, 1.85; 1H, m, 1.20	2H, m, 4.46	-	2H, dt, 3.15 $^3J_{\text{P-H}}=12.43$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.89$	-	1H, dq, 3.46; 1H, dq, 3.36 $^3J_{\text{P-H}}=14.58$ $^3J_{\text{HCCH}}=5.18$	3H, t, 1.25 $^3J_{\text{HCCH}}=7.01$

m: multiplet, d: doublet, t:triplet, q:quartet

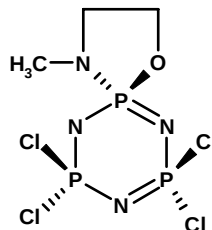


Şekil 5.22. Bileşik **XX**'nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (**XX**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.22). Spiro-3-amino-1-propanol türevi siklotrifosfazatrien halkasına etilaminin bağlandığı ve NH grubuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:10' da verilmiştir.

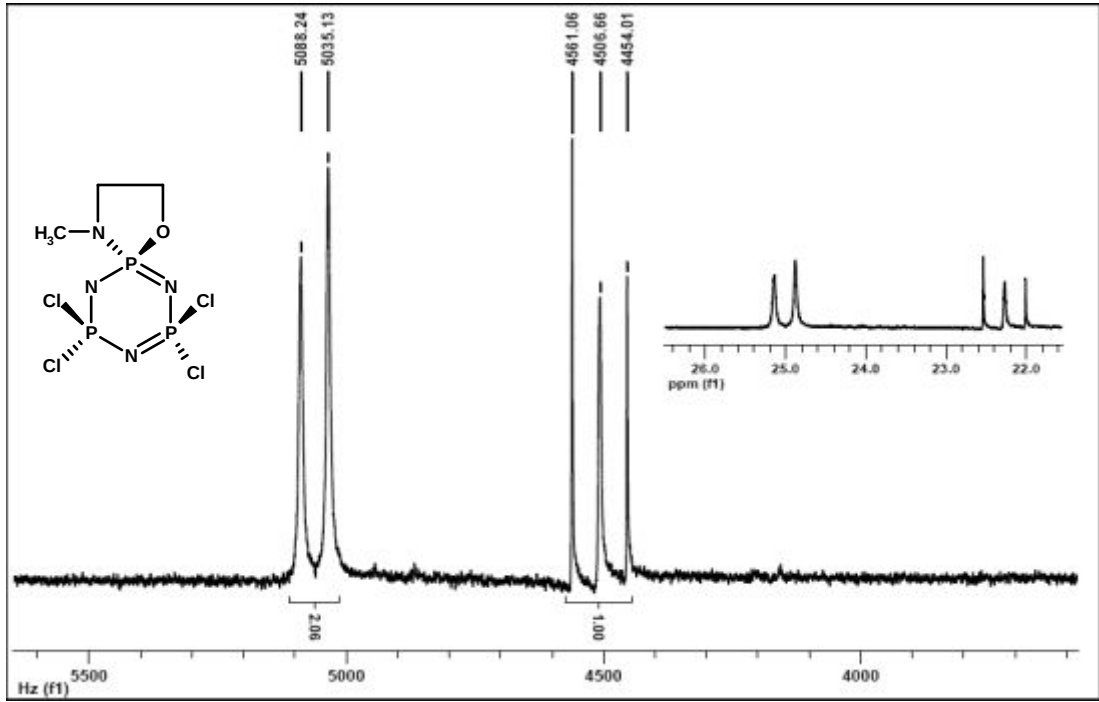
5.3.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-etanolaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXI) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metil-etanolaminin (1:3 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XXI** elde edildi. Bu bileşiğin (**XXI**) yapısı ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



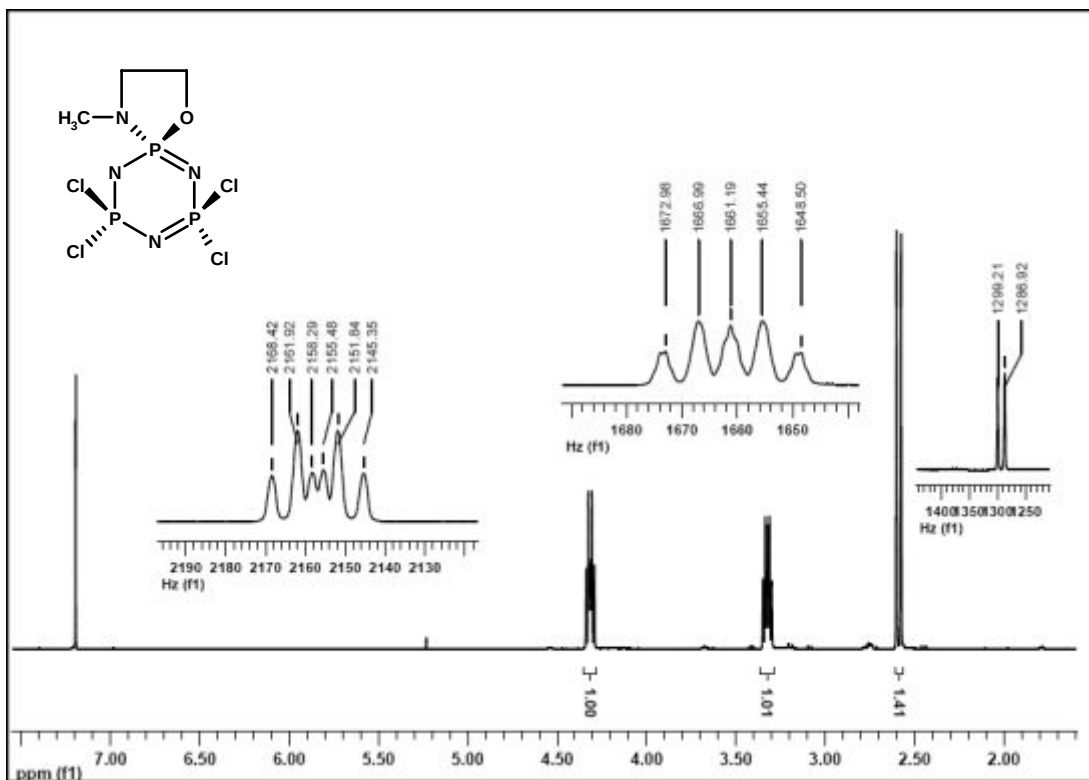
Şekil 5.23. Bileşik **XXI**'in yapısı

Bileşik **XXI**'in **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=25.0$ ppm' de PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=53.3$ Hz) yarılmıştır. $\delta=22.3$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=53.3$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 2.06:1 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.52).



Spektrum 5.52. Bileşik XXI'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

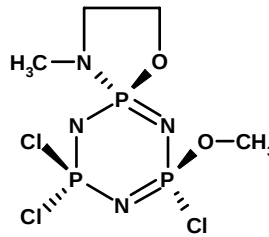
Bileşik XXI'in **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; $\delta=4.31$ ppm'de OCH_2 grubunda bulunan protonlara ait pik görülmektedir. Bu pik, komşu fosfordan dolayı ikiye ($^3J_{\text{PN-CH}}=10.1$ Hz), komşu iki protondan dolayı da üçe ($^3J_{\text{HCCH}} \approx 6.5$ Hz) yarılmıştır. $\delta=3.33$ ppm'de görülen pik CH_3NCH_2 grubundaki protonlara ait olup, komşu fosfordan dolayı önce ikiye ($^3J_{\text{P-H}}=11.6$ Hz), komşu iki protondan dolayı da üçe ($^3J_{\text{HCCH}} \approx 5.9$) yarılmıştır. $\delta=2.59$ ppm'de NCH_3 grubunda bulunan protonlara ait ikili pik ($^3J_{\text{P-H}}=12.3$ Hz) görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.01:1.41 olup 2:2:3 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.53).



Spektrum 5.53. Bileşik XXI'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

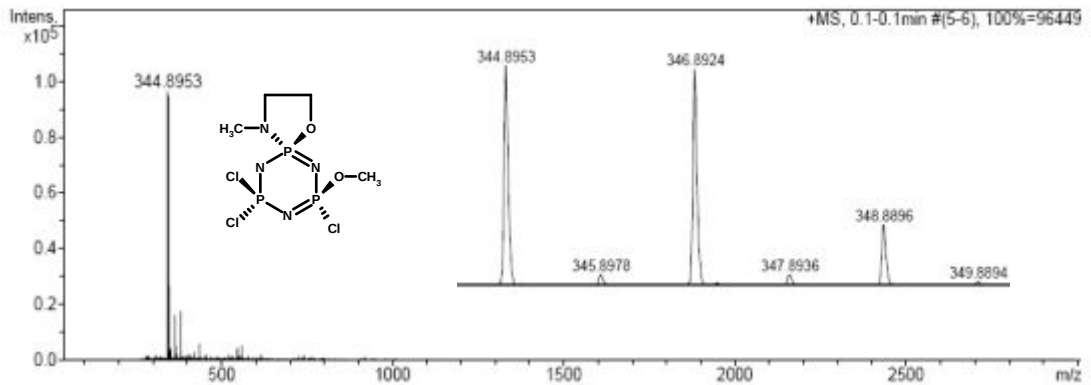
5.3.14. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Metanolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXII) Yapı Analizi

Spiro N-metil-etanolamin türevi siklotrifosfazatrien (XXI) ile metanolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XXII** elde edildi. Bu bileşiğin (**XXII**) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



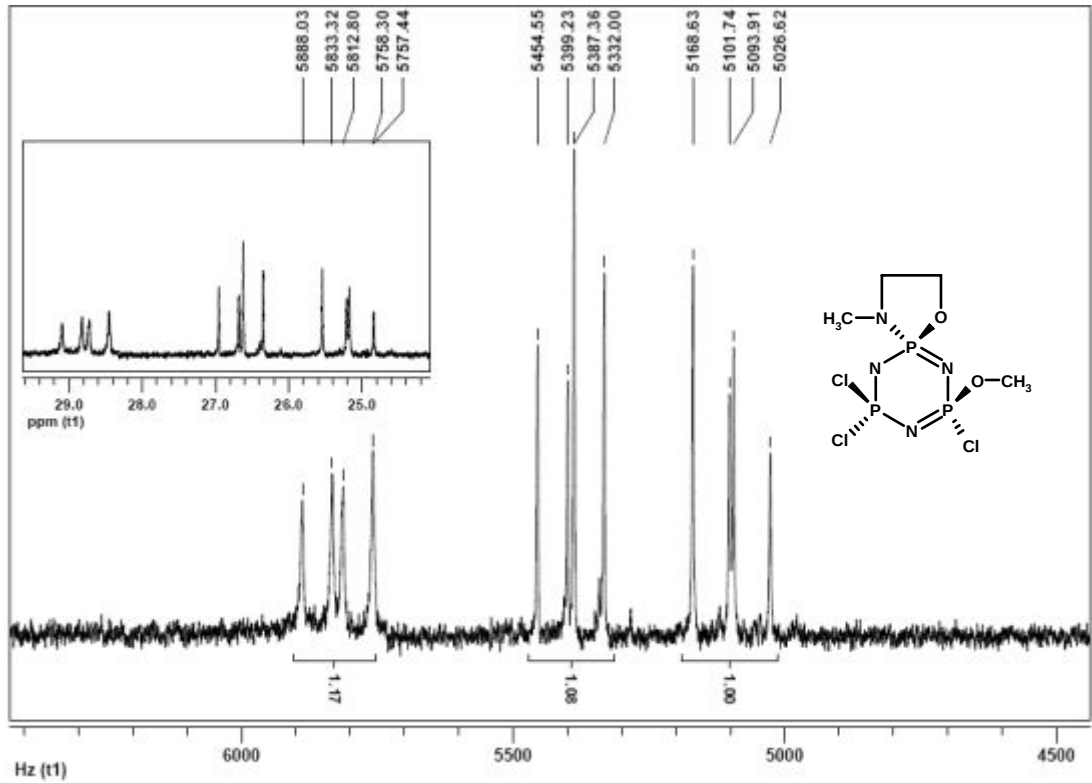
Şekil 5.24. Bileşik **XXII**'nin yapısı

Bileşik **XXII**'nin Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrometresi incelendiğinde, moleküler iyon piki 344.89 (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (345) uyum göstermektedir. Bileşik **XXII**'nin kütle spektrometresi klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.54).



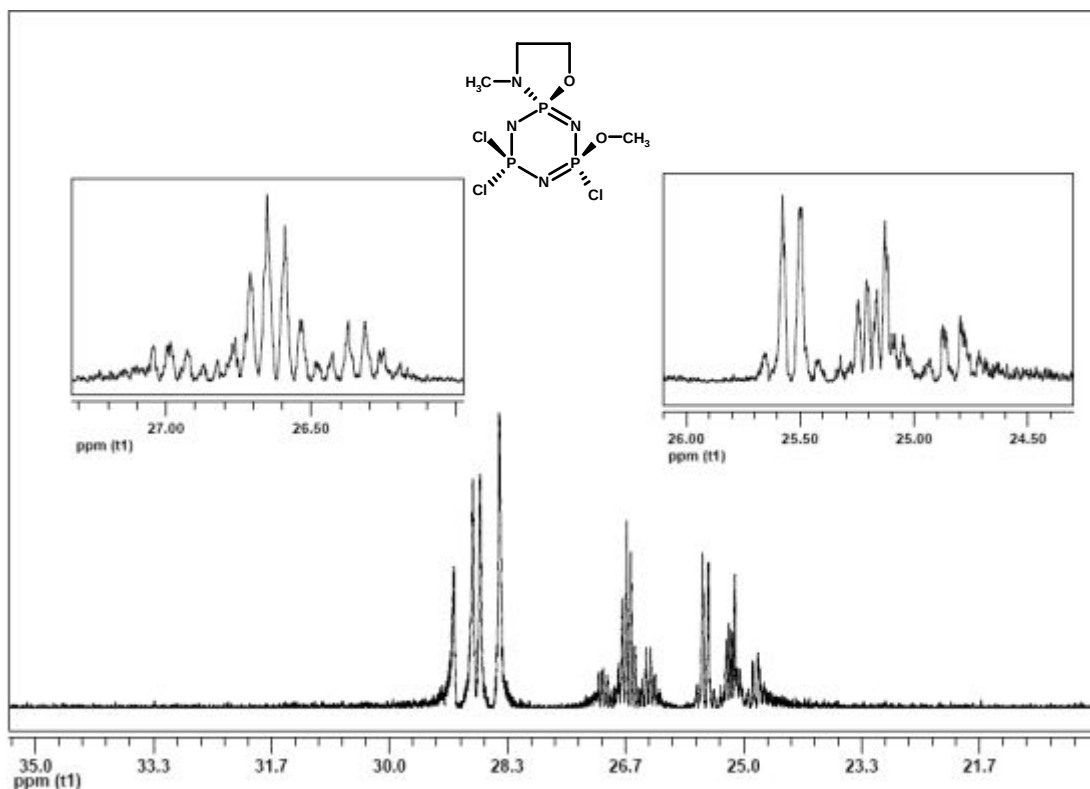
Spektrum 5.54. Bileşik **XXII**'nin kütle spektrometresi

Bileşik XXII'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; ABX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=28.8$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=74.9$ Hz) ve $[\text{PCl}(\text{OCH}_3)]$ grubunun fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=55.04$ Hz). $\delta=26.7$ ppm' de görülen dörtlü pik ise $[\text{PCl}(\text{OCH}_3)]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ ve PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=67.2$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=55.04$ Hz). $\delta=25.2$ ppm'de $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir. Bu pik PCl_2 ve $[\text{PCl}(\text{OCH}_3)]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=74.9$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=67.2$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.17:1.08:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.55).



Spektrum 5.55. Bileşik XXII'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **XXII**'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=28.8$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=26.7$ ppm'deki ve $\delta=25.2$ ppm'deki çoklu pikler $[\text{PCl}(\text{OCH}_3)]$ ve $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.56).



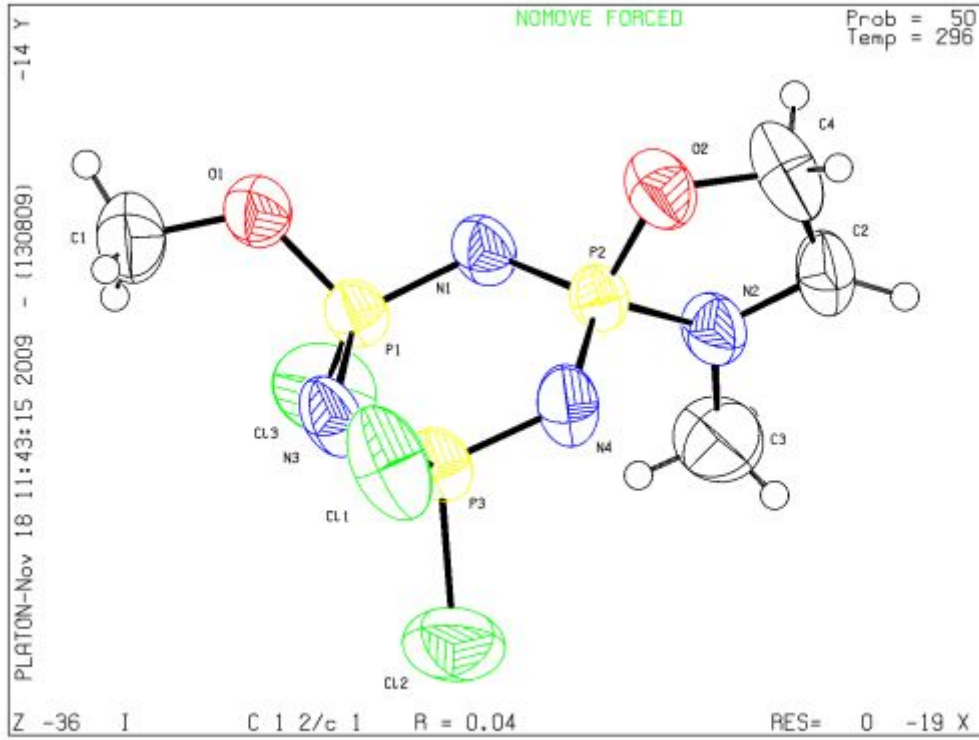
Spektrum 5.56. Bileşik **XXII**'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **XXII**'nin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Bileşik **XXII**'nin ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]			
	P(N) spiro halkası			P(OCH ₃)
	NCH ₃	POCH ₂	CH ₃ NCH ₂	OCH ₃
XXII	3H, d, 2.68 $^3J_{\text{P-H}}=12.28$	2H, m, 4.36	2H, dt, 3.38 $^3J_{\text{P-H}}=11.5$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.3$	3H, d, 3.88 $^3J_{\text{P-H}}=14.4$

m: multiplet, d: doublet, t: triplet

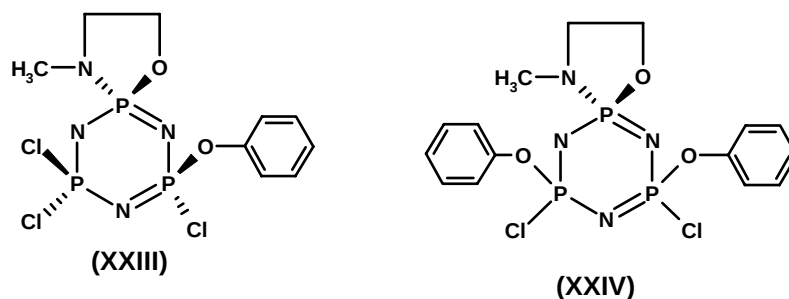


Şekil 5.25. Bileşik **XXII**'nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (**XXII**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.25). Spiro- N-metil-etanolamin türevi siklotrifosfazatrien halkasına metanolün tekli bağlandığı ve O atomuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla yapılan ölçüm sonucu, elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:11' de verilmiştir.

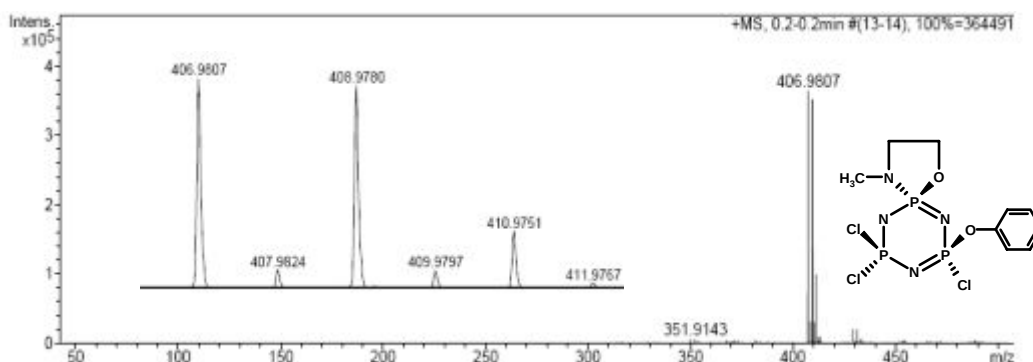
5.3.15. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (XVII, XVIII) Yapı Analizleri

Spiro N-metil-etanolamin türevi siklotrifosfazatrien (XXI) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik **XXIII** ve bileşik **XXIV** elde edildi. Bu bileşiklerin (**XXIII**, **XXIV**) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **XXIII**'ün yapısı tek kristal X- ışını kırınımı tekniği ile elde edilen verilerle de belirlendi.

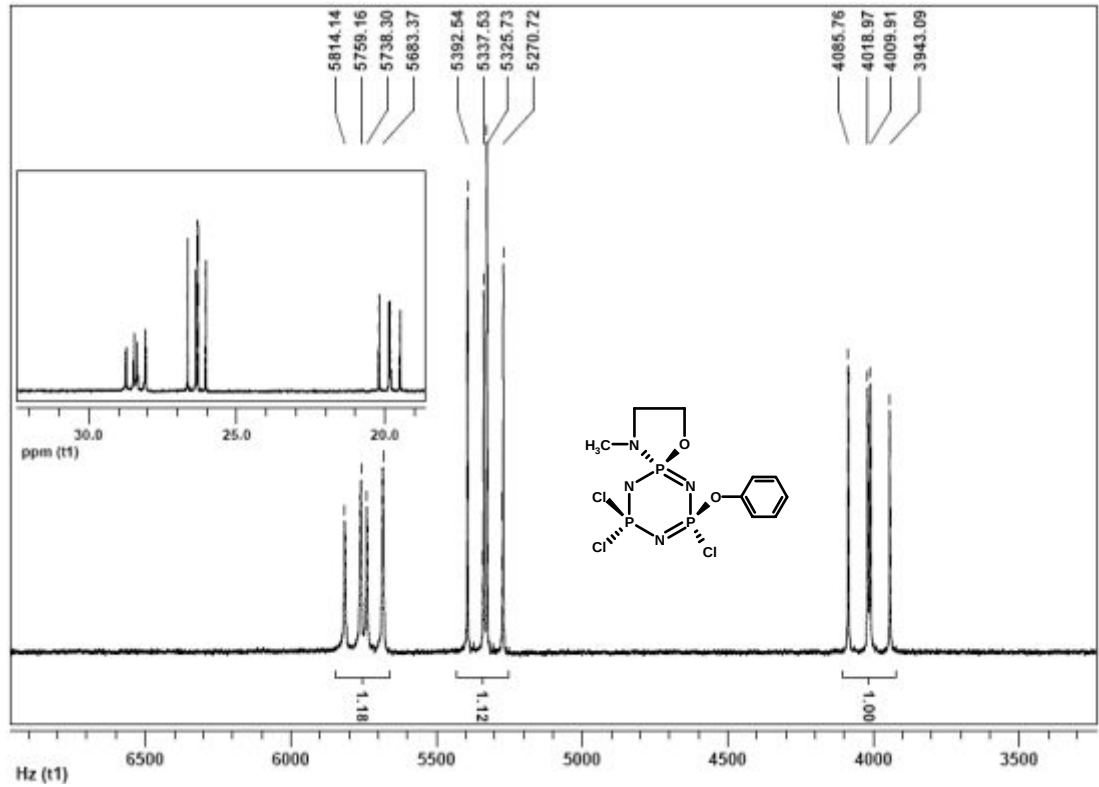


Şekil 5.26. Bileşik **XXIII** ve **XXIV**'ün yapıları

Bileşik **XXIII**'ün Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 406.98 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (407.5) uyum göstermektedir. Bileşik **XXIII**'ün kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.57).

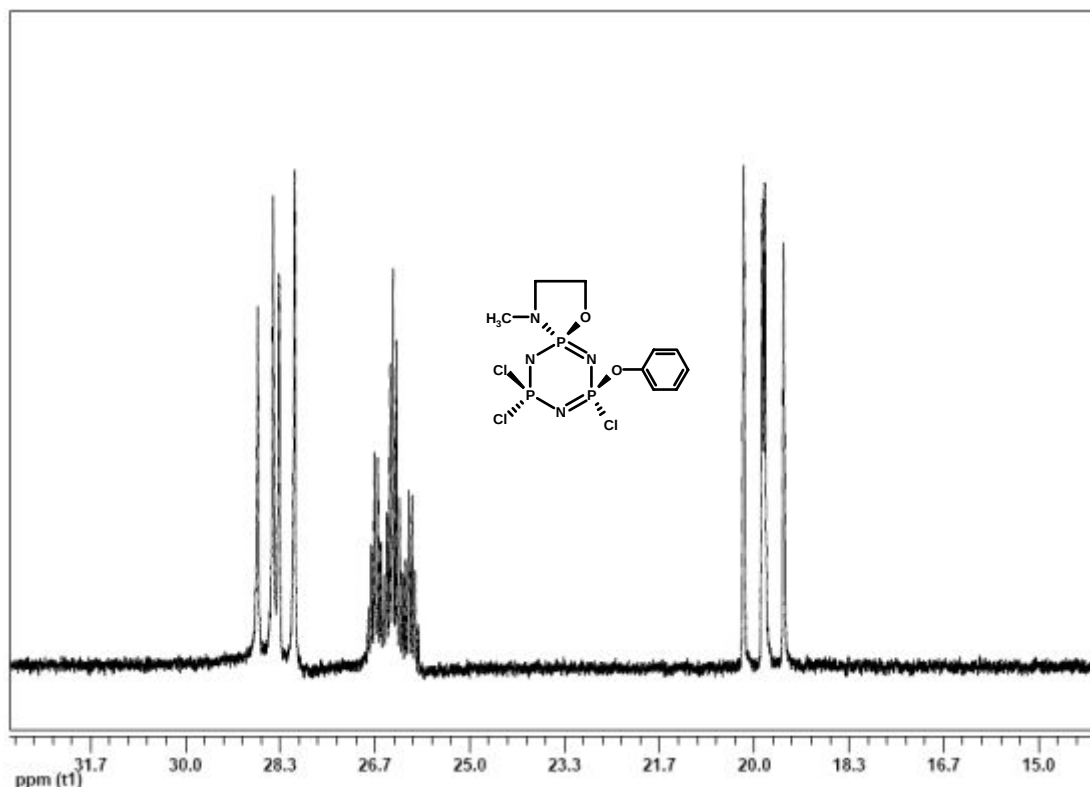


Bileşik **XXIII**'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; ABX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=28.4$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=78.8$ Hz), $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=54.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta=26.3$ ppm' de görülen dörtlü pik ise ve $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=66.8$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=54.9$ Hz). $\delta=19.8$ ppm'de $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. Bu pik, PCl_2 ve $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=78.8$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=66.8$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.18:1.12:1 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.58).



Spektrum 5.58. Bileşik **XXIII**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

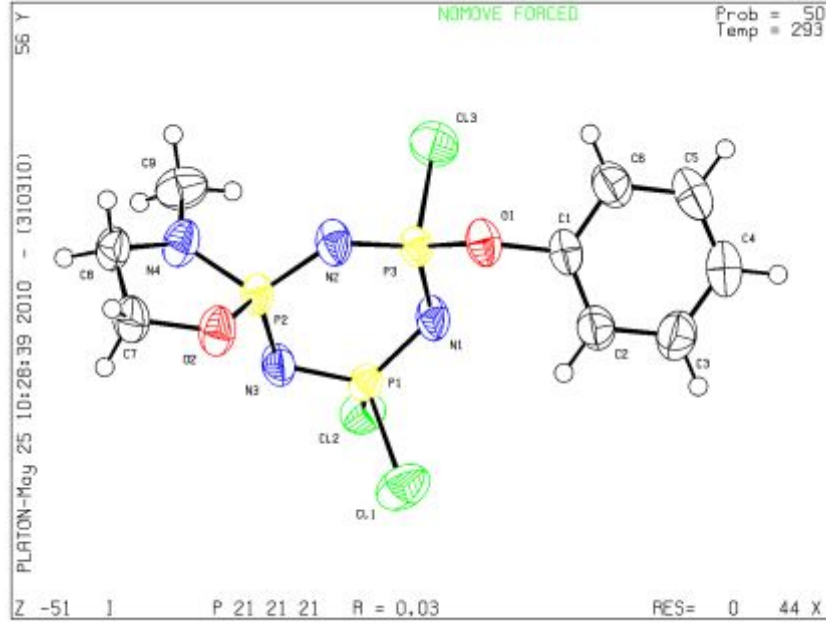
Bileşik **XXIII**'ün **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=28.4$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=26.3$ ppm'deki ve $\delta=19.8$ ppm'deki pikler sırasıyla $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ ve $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.59).



Spektrum 5.59. Bileşik **XXIII**'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

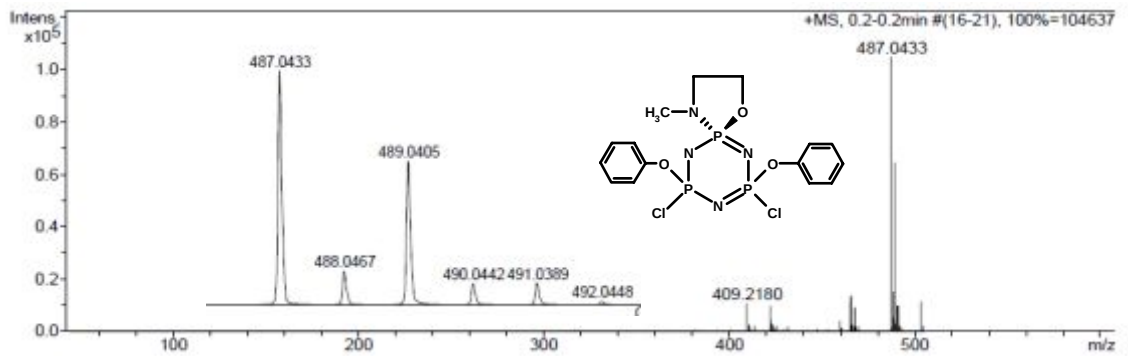
Bileşik **XXIII**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.12'de verilmiştir.

Bu bileşiğin (**XXIII**) yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla elde edilen verilerle de belirlendi (Şekil 5.27). Spiro- N-metil-etanolamin türevi siklotrifosfazatrien halkasına fenolün tekli bağlandığı ve O atomuna *cis*- yönlendiği gözlemlendi. X-ışını kırınımı tekniğinin kullanılmasıyla yapılan ölçüm sonucu, elde edilen değerlerin kullanılmasıyla hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve yapısal özellikleri Ek:12' de verilmiştir.



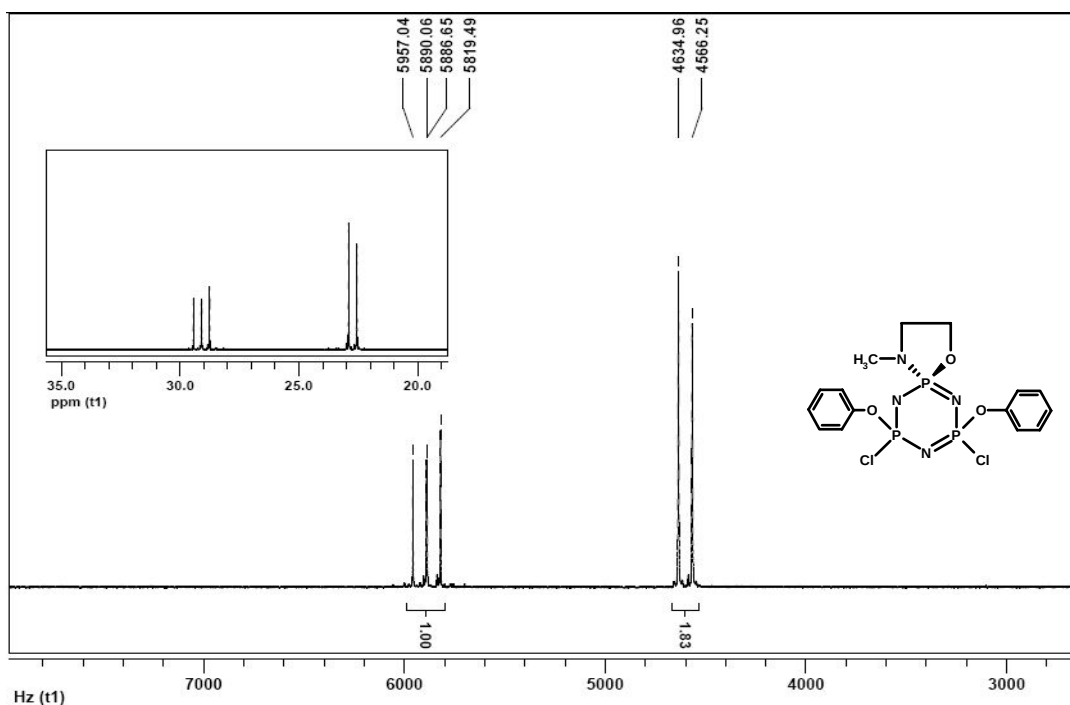
Şekil 5.27. Bileşik **XXIII**'ün tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bileşik **XXIV**'ün Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 487.04 m/z (%100) olarak görülmektedir $M-H+Na=465-1+23=487$ ve beklenen değerle (465) uyum göstermektedir. Bileşik **XXIV**'ün kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.60).



Spektrum 5.60. Bileşik **XXIV**'ün kütle spektrumu

Bileşik **XXIV**'ün **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=29.1$ ppm' de $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubundaki fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde ($^2J_{\text{PNP}}=70.5$ Hz, 67.1Hz) yarılmıştır. $\delta=22.7$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomlarına ait olup ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=68.7$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.83 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.61).



Spektrum 5.61. Bileşik **XXIV**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

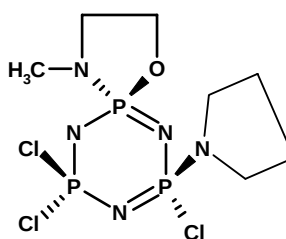
Bileşik **XXIV**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Bileşik **XXIII** ve **XXIV**'ün ^1H NMR Verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm] ve Eşleşme Sabitleri [Hz]			
	P(N) spiro halkası			P(OPh)
	NCH ₃	POCH ₂	CH ₃ NCH ₂	Aromatik protonlar
XXIII	3H, d, 2.71 $^3J_{\text{P-H}}=12.3$	2H, dt, 4.4 $^3J_{\text{P-H}}=12.9$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.48$	2H, dt, 3.42 $^3J_{\text{P-H}}=11.6$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.01$	2H, t, 7.4 $^3J_{\text{HCCH}}=7.88$ 2H, d, 7.31 $^3J_{\text{HCCH}}=7.12$ 1H, t, 7.28 $^3J_{\text{HCCH}}=8.32$
XXIV	3H, d, 2.67 $^3J_{\text{P-H}}=12.3$	2H, dt, 4.36 $^3J_{\text{P-H}}=12.9$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.46$	2H, dt, 3.38 $^3J_{\text{P-H}}=11.5$ $^3J_{\text{HCCH}}=6.5$	4H, t, 7.37 $^3J_{\text{HCCH}}=8.02$ 4H, d, 7.28 $^3J_{\text{HCCH}}=7.76$ 2H, t, 7.25 $^3J_{\text{HCCH}}=8.40$

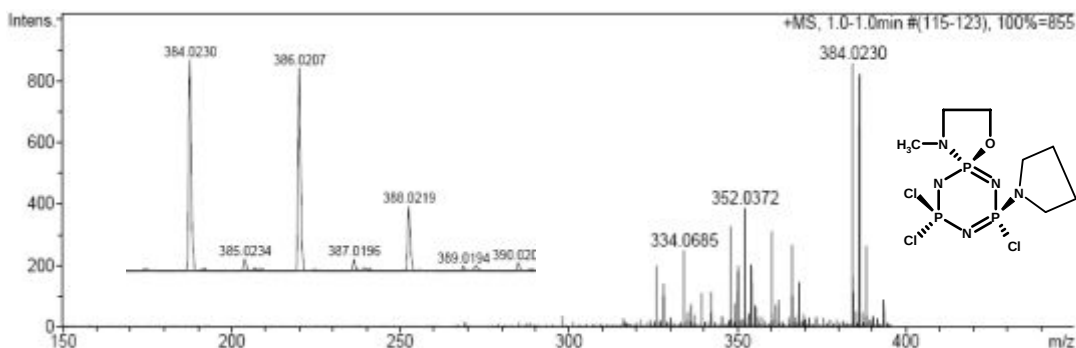
5.3.16. Spiro-N-metil-etanolamin Türevi Siklotrifosfazatrien (XXI) ile Pirolidinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XXV) Yapı Analizi

Spiro N-metil-etanolamin türevi siklotrifosfazatrien (XXI) ile pirolidinin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu bileşik XXV elde edildi. Bu bileşiğin (XXV) yapısı kütle spektrometresi ve ^{31}P NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



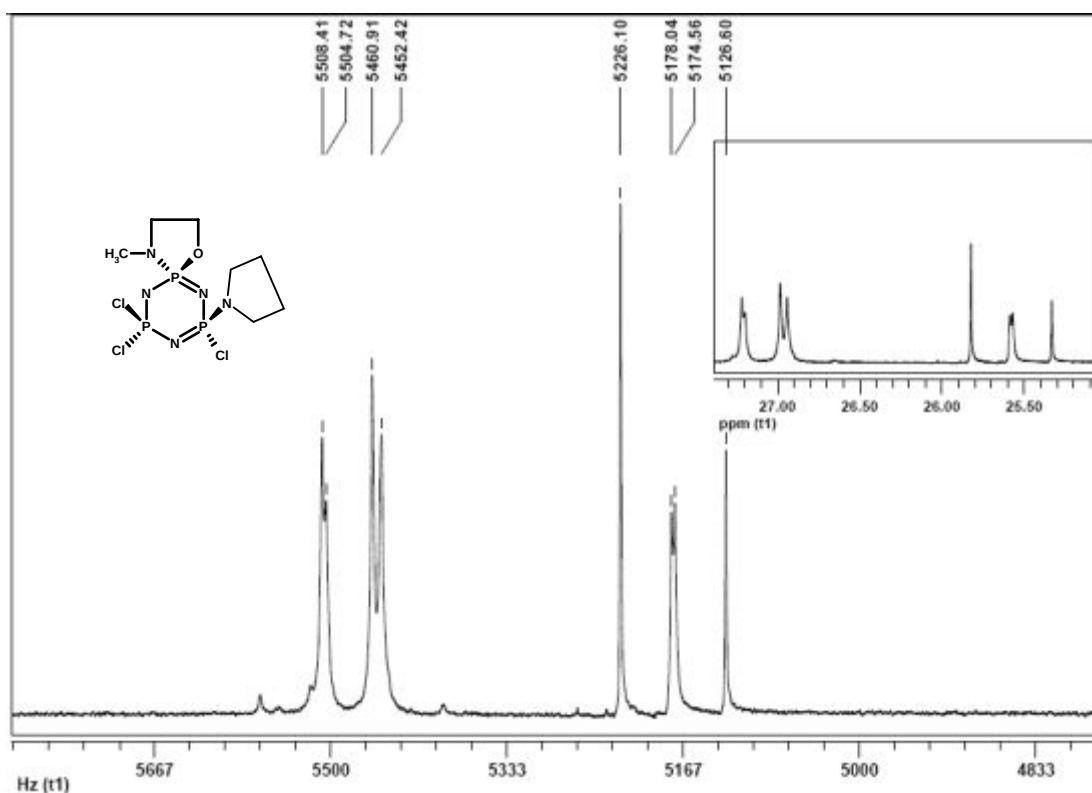
Şekil 5.24. Bileşik XXV'in yapısı

Bileşik XXV'in Elektron spray iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 384 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (384.5) uyum göstermektedir. Bileşik XXV'in kütle spektrumu klor izotop atomları yarımla kalıplarına göre incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.62).



Spektrum 5.62. Bileşik XXV'in kütle spektrumu

Bileşik XXV'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AA'B spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=27.1$ ve $\delta=27.07$ ppm'deki pikler sırasıyla PCl_2 ve $[\text{P}(\text{N})\text{Cl}]$ gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu iki fosfor atomu birbirleriyle eşleşmemiş olup, sadece $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomundan yarılmışlardır ($^2J_{\text{PNP}}=35.8$ Hz). $\delta=25.6$ ppm'de ise $[\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ grubunun fosfor atomuna ait pik görülmektedir ($^2J_{\text{PNP}}=35.8$ Hz) (Spektrum 5.63).



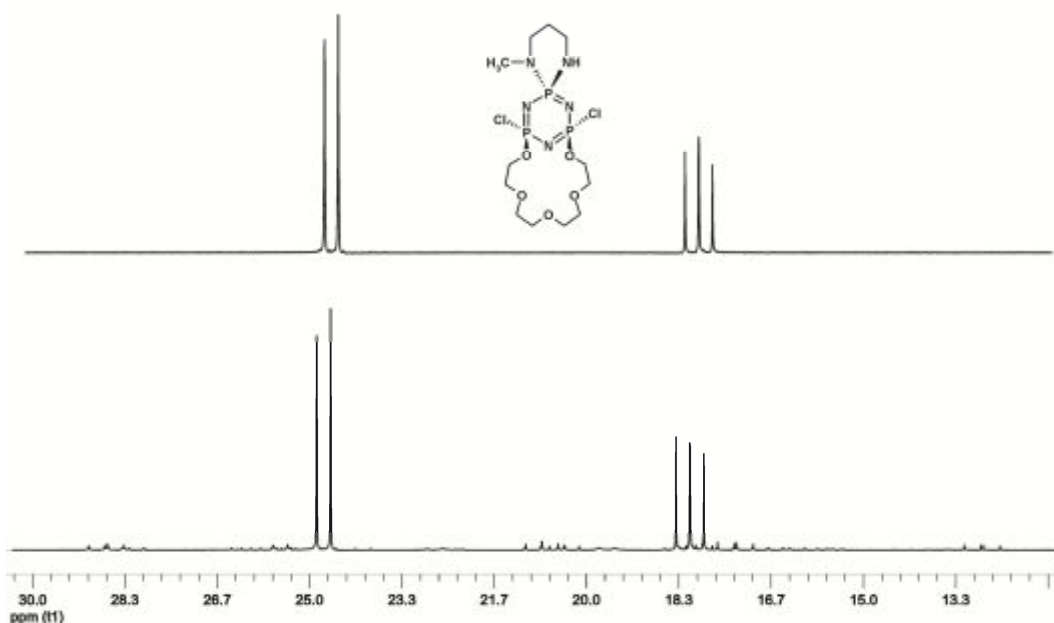
Spektrum 5.63. Bileşik XXV'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Siklofosfazen Halkası Üzerinde PNHR Grubu Bulunduran Bileşiklerin Difonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonlarında Giren Nükleofilin NH Grubuna *cis*- Yönlendirilmesinin İncelenmesi

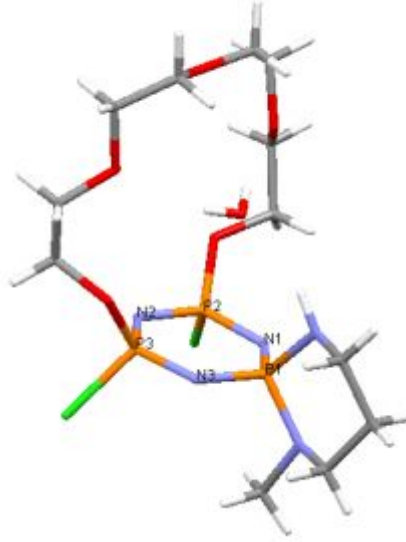
Tez çalışması kapsamında, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin tetraetilenglikol, 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol ve 2,2-dimetil 1,3-propandiol ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonlar, 1:1 mol oranında, THF’de, baz olarak NaH kullanılarak ve 23 saat oda sıcaklığında karıştırılarak yapıldı.

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ile tetraetilenglikolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, yüksek verimle ansa ürünün (**III**) ve az miktarda diğer ürünlerin oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.1a).



Spektrum 6.1. (a) III bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) III bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

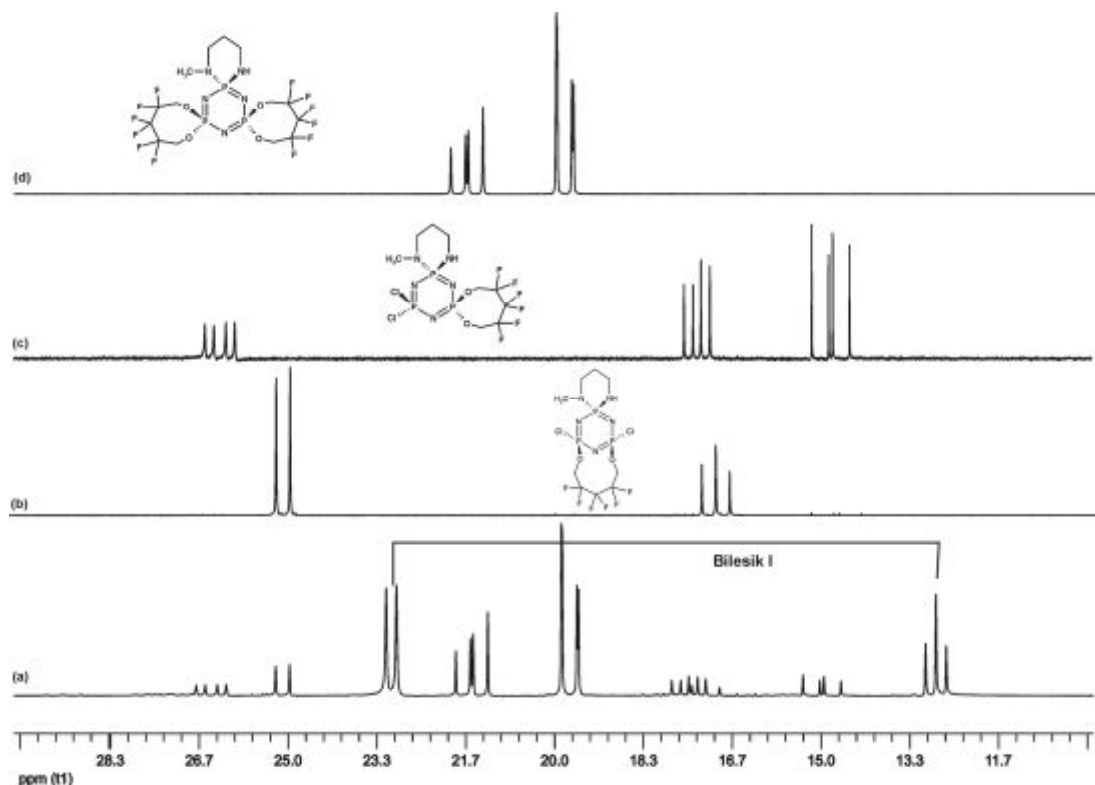
Reaksiyon ortamından izole edilen ansa üründen (**III**) tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi. X-ışını kırınımı tekniği ile yapısı aydınlatılan **III** bileşiğinde tetraetilenglikol halkasının NH grubuna *cis*- olarak yönlendiği görüldü (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. **III** bileşiğinin kristal yapısı

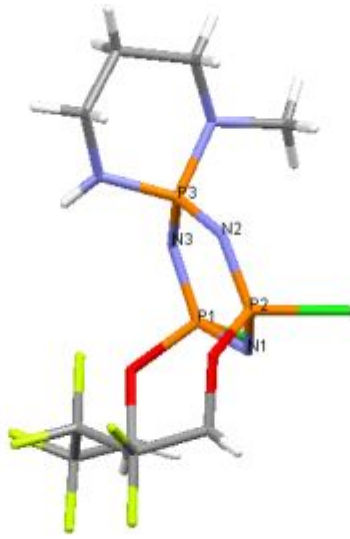
III bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.788$, $P2-P3 = 2.729$, $P1-P3 = 2.801$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü. Bileşik **III**'deki N_3P_3 halkası yaklaşık düzlemsel yapıdadır ve sadece N1 atomu düzlemden $0.057 \text{ \AA}$ 'lık bir sapma göstermiştir.

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monoansa (**VI**), monospiro (**VII**) ve dispiro (**VIII**) ürünlerin oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.2a).



Spektrum 6.2. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) **VI** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) **VII** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (d) **VIII** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Reaksiyon ortamından izole edilen ve saflaştırılan ansa ürüne (**VI**) ait tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verileri incelendiğinde, 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiol halkasının NH grubuna göre *cis*- olarak yönlendiği görüldü (Şekil 6.2). **VI** bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.703$, $P2-P3 = 2.800$, $P1-P3 = 2.775$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü.

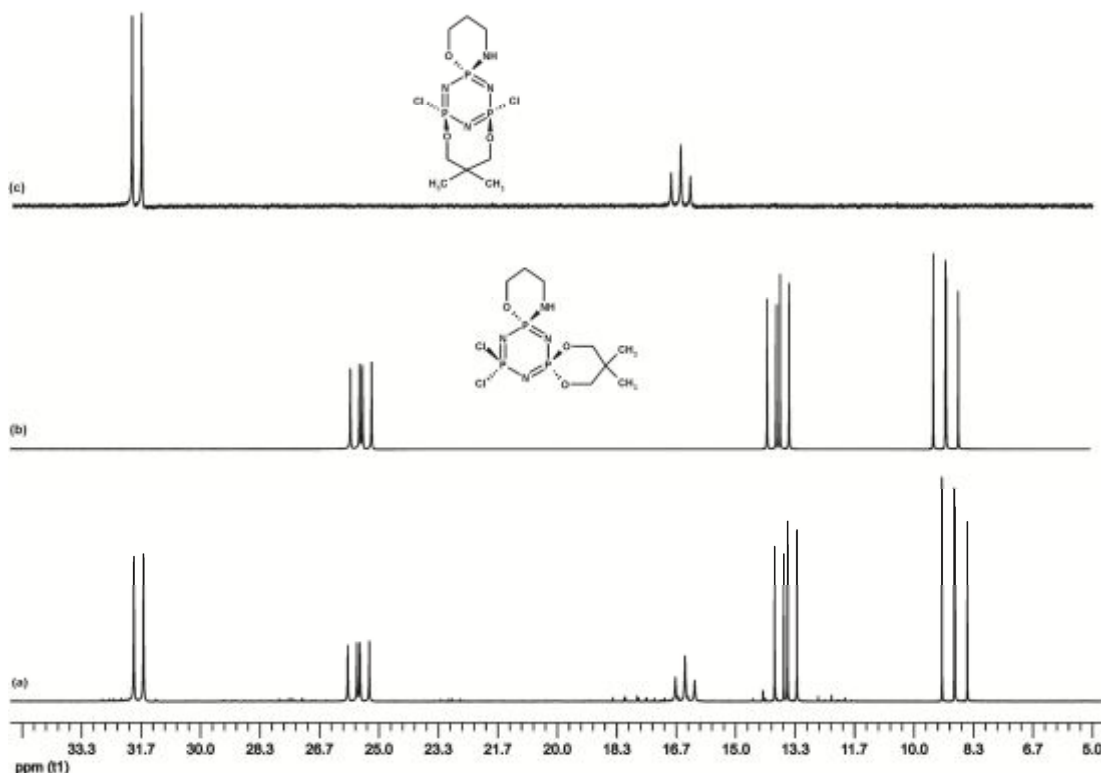


Şekil 6.2. VI bileşiğinin kristal yapısı

$N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) ile 2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandiolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monospiro (**XII**), monoansa (çok düşük verimle oluştuğu için izole edilemedi) ve dispiro (**XIII**) ürünlerin oluştuğu gözlemlendi. İzole edilen **XII**, **XIII** bileşiklerinin yapıları kütle spektrometresi, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

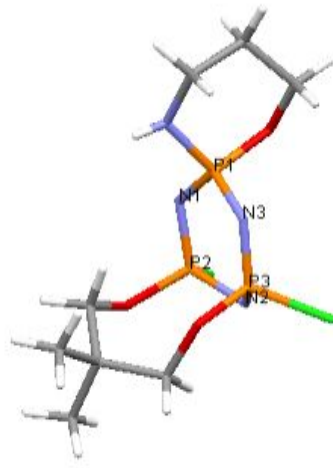
$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ile 2,2-dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monospiro (**IX**), monoansa (**X**) ve dispiro (**XI**) ürünlerin oluştuğu gözlemlendi ve her bir ürün izole edilerek yapıları aydınlatıldı. Monoansa ürün (**X**) için uygun kristal elde edilemediği için tek kristal X-ışını kırınımı analizi yapılamadı.

$N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) ile 2,2-dimetil 1,3-propandiolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monospiro (**XIV**) ve monoansa (**XV**) ürünlerin oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.3a).



Spektrum 6.3. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu **(b)** XIV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu **(c)** XV bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Reaksiyon ortamından izole edilen ve saflaştırılan ansa ürünün (XV), tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verileri incelendiğinde, 2,2-dimetil 1,3-propandiol halkasının NH grubuna *cis*- yönlendiği ve N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($\text{P1-P2} = 2.770$, $\text{P2-P3} = 2.665$, $\text{P1-P3} = 2.745$), bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü. Ancak 8 üyeli ansa halkasının gerginliğinden dolayı siklofosfazen halkasının düzlemselliğinin bozulduğu ve N2 atomunun halka düzleminde $0.302 \text{ \AA}$ saptığı tesbit edildi (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. XV bileşiğinin kristal yapısı

Siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunan bileşiklerin (**I**, **II**) difonksiyonlu alkoller ile reaksiyonları incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi.

1. $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin difonksiyonlu alkoller ile reaksiyonu sonucunda, yüksek verimle spiro ve daha düşük verimle ansa ürünler oluşmaktadır.

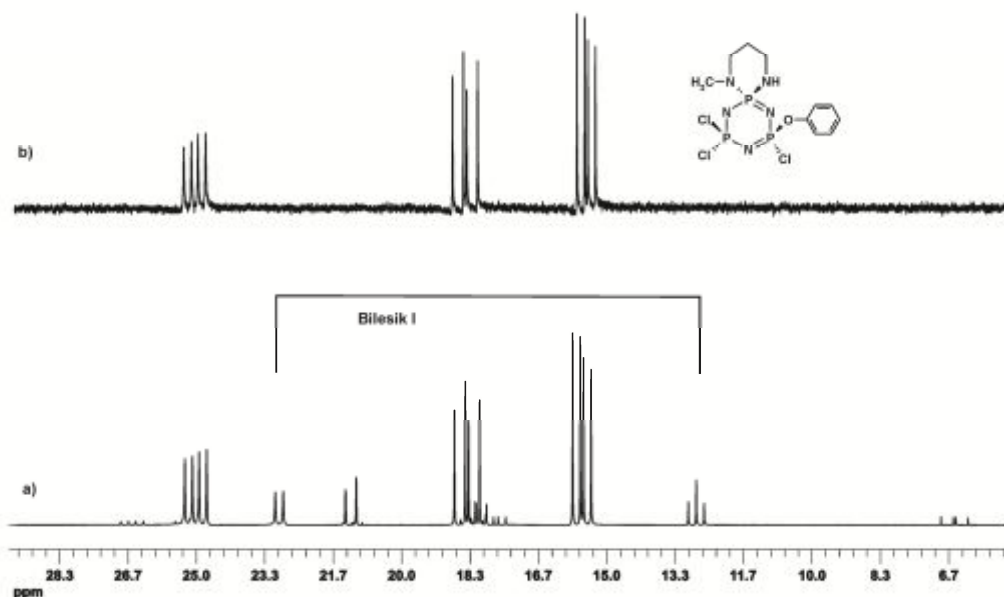
2. Reaksiyon karışımlarına ait ^{31}P NMR spektrumu incelemeleri ve yapı aydınlatma çalışmaları sonucunda, tüm ansa ürünlerde diol halkasının NH grubuna *cis*- yönlenmiş olduğu tesbit edildi. Hem NH grubuna *cis*- yönlenmiş ansa ürünlerin hem de spiro ürünlerin oluşumu için, NH grubu üzerinde bulunan proton atomu ile ortaklanmamış elektron çiftine sahip nükleofil arasında hidrojen bağının oluşumu ile reaksiyonun başladığı düşünülmektedir.

3. Difonksiyonlu alkollerin $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**II**) bileşikleriyle aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarına ait reaksiyon verimleri kıyaslandığında, reaksiyon ortamında reaksiyona girmeden kalan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) başlangıç bileşiğinin daha fazla miktarda olduğu görüldü. Bu sebeple bu iki başlangıç maddesinden (**I**, **II**), $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiğinin daha reaktif olduğu tesbit edildi. Bu durumun, spiro halkasındaki metil grubunun neden olduğu sterik engellemeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

6.2. Siklofosfazen Halkası Üzerinde PNHR Grubu Bulunduran Bileşiklerin Mono Fonksiyonlu Reaktiflerle Reaksiyonlarında NH Grubuna Göre *cis*- ve *trans*- Yönlendirilmiş Ürün Dağılımlarının İncelenmesi

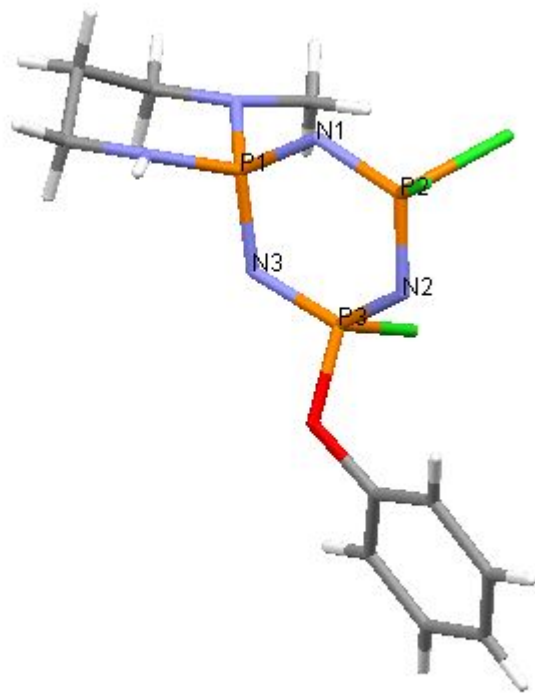
Tez kapsamında, başlangıç maddesi olarak hazırlanan ve PNHR grubu bulunan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin fenol ve etilamin ile reaksiyonları incelendi. Tüm reaksiyonlar, 1:1 mol oranında, THF’ de, baz olarak NaH kullanılarak ve 23 saat oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 11 oranında reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin (**I**), % 76 oranında monosüstitüe ürünün (**XVI**) ve % 13 oranında izole edilemeyen ürünlerin reaksiyon ortamında mevcut olduğu gözlemlendi (Spektrum 6.4a).



Spektrum 6.4. (a) XVI bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) XVI bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

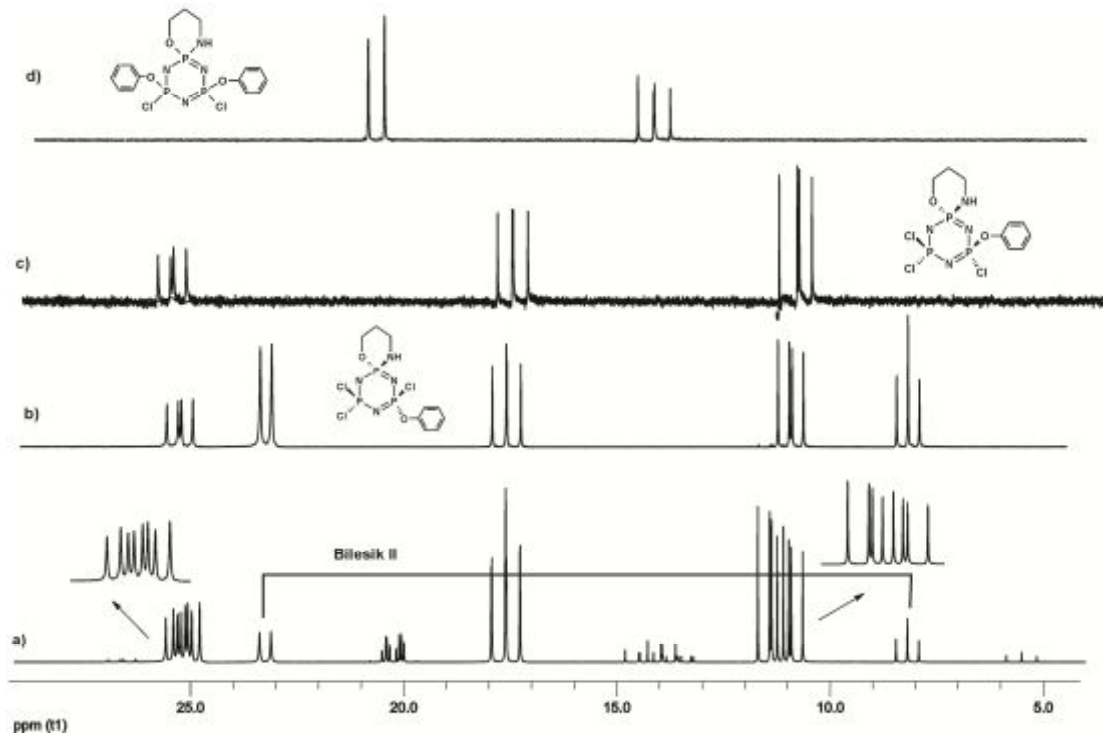
Reaksiyon ortamından izole edilen monosübstitüe ürün (**XVI**) kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi. Monosübstitüe ürüne (**XVI**) ait X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verileri incelendiğinde, fenolün NH grubuna *cis*- olarak yönlendiği ve N₃P₃ halkasına ait bağ uzunluklarının (P1-P2 = 2.798, P2-P3 = 2.697, P1-P3 = 2.881) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu tesbit edildi. Siklofosfazen halkasının yaklaşık düzlemsel olduğu, N2 atomunun halka düzleminde 0.127 Å saptığı görüldü (Şekil 6.4).



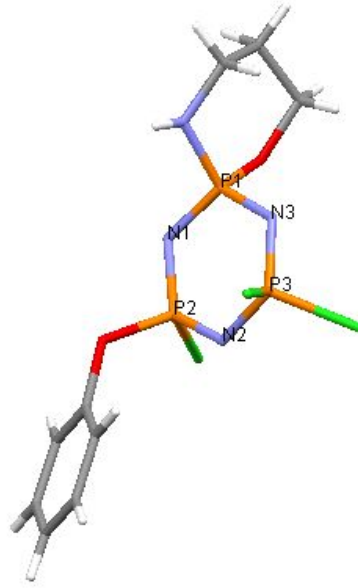
Şekil 6.4. XVI bileşiğinin kristal yapısı

Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde, monosübstitüe üründe giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*-yönlenme oranı % 100:0 olarak hesaplandı (Spektrum 6.4a).

$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_4$ (**II**) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 7 oranında reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin (**II**), % 83 oranında monosüstitüe NH grubuna *trans*- ve *cis*- yönlenmiş ürünlerin (**XVIIa**, **XVIIb**) ve % 10 oranında izole edilemeyen ürünlerin reaksiyon ortamında olduğu tesbit edildi (Spektrum 6.5a). Başlangıç maddesi (**II**) ile aynı R_f değerine sahip bileşik **XVIIa**, yapılan TLC çalışmaları farklandırılmadı ve karışım olarak elde edildi. Reaksiyon ortamından ikinci ürün olarak izole edilen bileşik **XVIIb**, kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi. Monosüstitüe ürüne (**XVIIb**) ait X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen veriler incelendiğinde, fenolün NH grubuna *cis*-yönlendiği görüldü (Şekil 6.5). Başlangıç maddesi (**II**) ile karışık olarak elde edilen ve reaksiyon karışımına ait ^{31}P NMR spektrumunun incelenmesinden **XVIIb** bileşiğinin izomeri olduğu anlaşılan **XVIIa** bileşiğinin NH grubuna *trans*- yönlenmiş ürün olduğu tesbit edildi.



Spektrum 6.5. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) **II** bileşiği ile karışık elde edilen **XVIIa** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) **XVIIb** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (d) **XVIIb** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



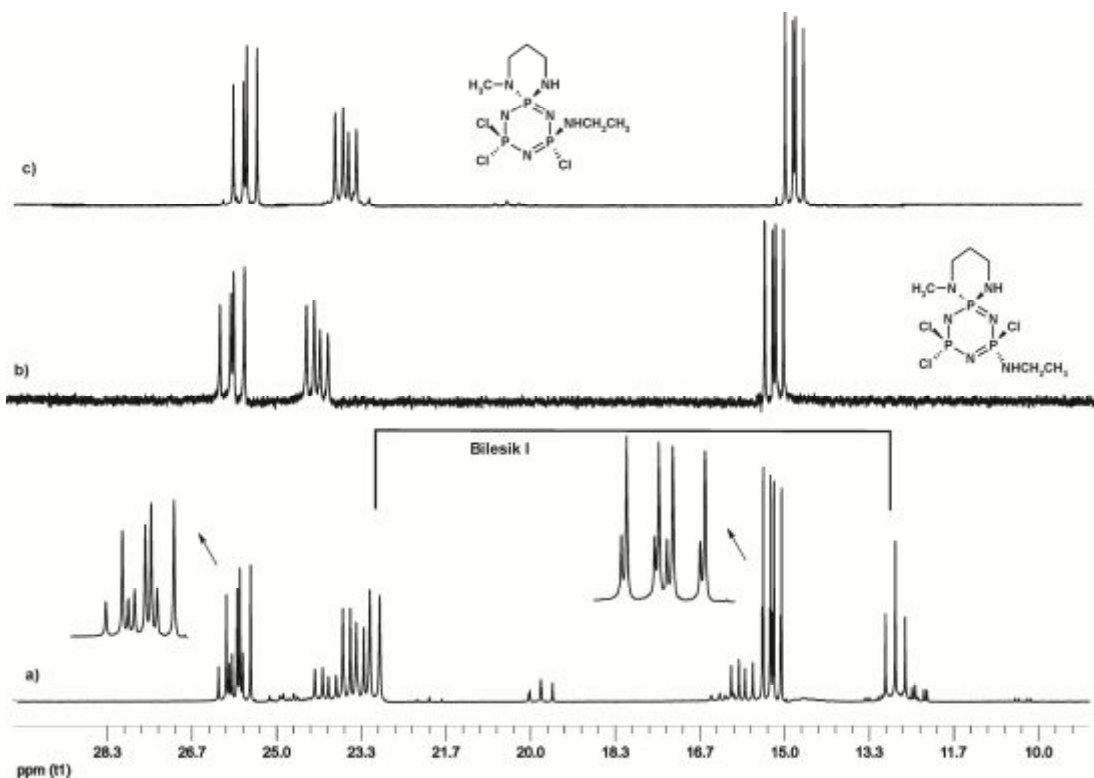
Şekil 6.5. XVIIb bileşiğinin kristal yapısı

XVIIb bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.72$, $P2-P3 = 2.723$, $P1-P3 = 2.783$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü.

Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monosüstitüe ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna göre *cis*-: *trans*- yönlendirme oranı yaklaşık % 50: 50 olarak hesaplandı (Spektrum 6.5a).

I bileşiği ile fenolün reaksiyonu sonucu oluşan monosüstitüe üründe giren nükleofilin NH grubuna *cis*- yönlendirme oranı % 100 iken, **II** bileşiği ile fenolün reaksiyonu sonucu oluşan monosüstitüe ürünlerde NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlendirme oranı yaklaşık % 50: 50 dir. Bu durum, reaksiyonlar için önerilen mekanizmalar ile açıklanmaya çalışılmıştır.

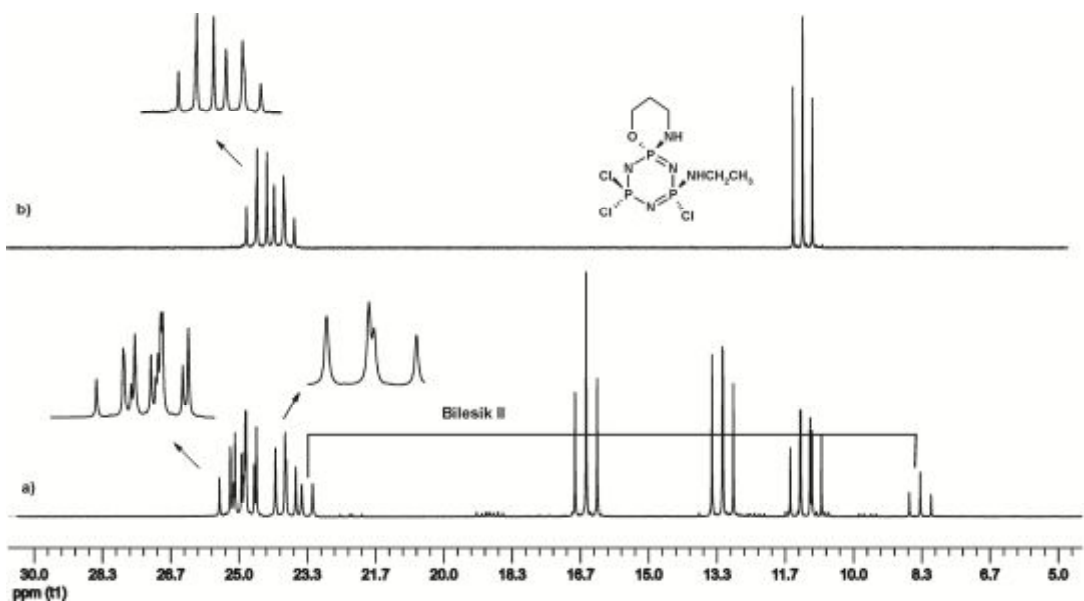
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]\text{Cl}_4$ (**I**) ile etilaminin (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 27 oranında reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin (**I**), % 18 ve % 46 oranında monosüstitüe izomerik ürünlerin ve % 9 oranda reaksiyon ortamından izole edilemeyen ürünlerin olduğu tesbit edildi (Spektrum 6.6a). Reaksiyon ortamından izole edilen bileşik **XIXa** ve bileşik **XIXb**'nin yapıları kütle ve ^{31}P NMR spektrumundan elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ancak, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristal elde edilemedi. Yukarıdaki bilgilerinin ışığında, TLC sisteminde önde yürüyen Bileşik **XIXa**'nın NH grubuna *trans*- yönlenen, arkadan gelen Bileşik **XIXb**'nin ise NH grubuna *cis*- yönlenen izomer olduğuna karar verildi.



Spektrum 6.6. (a) **XIXa**, **XIXb** bileşiklerinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) **XIXa** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) **XIXb** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

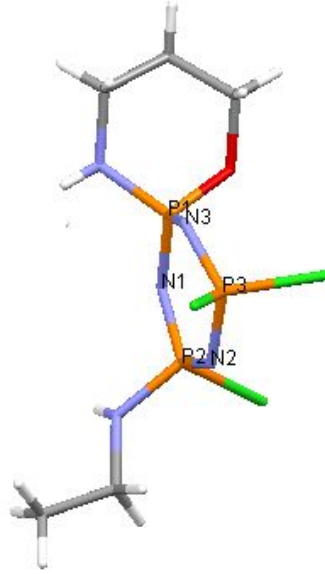
Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monosüstitüe ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlenme oranı yaklaşık % 72: 28 olarak hesaplandı (Spektrum 6.6a).

$N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) ile etilaminin (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 5 oranında reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin (**II**), % 20 ve % 25 oranında monosüstitüe izomerik ürünlerin ve % 50 oranda geminal ürünün olduğu tesbit edildi (Spektrum 6.7a). TLC de ikinci ürün olarak görülen bileşik **XX**, reaksiyon ortamından izole edildi ve yapısı ^{31}P NMR spektrumundan elde edilen verilerle aydınlatıldı (Spektrum 6.7b). Ayrıca bileşik **XX**'nin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilerle de belirlendi ve etilaminin NH grubuna *cis*- yönlendiği görüldü (Şekil 6.6). Bu sonuca dayanarak, TLC sisteminde önde yürüyen ve izole edilemeyen bileşiğin NH grubuna *trans*- yönlenen izomer olduğuna karar verildi.



Spektrum 6.7. (a) **XX** bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu **(b)** **XX** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monosüstitüe ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlendirme oranı yaklaşık % 56: 44 olarak hesaplandı (Spektrum 6.7a).



Şekil 6.6. XX bileşiğinin kristal yapısı

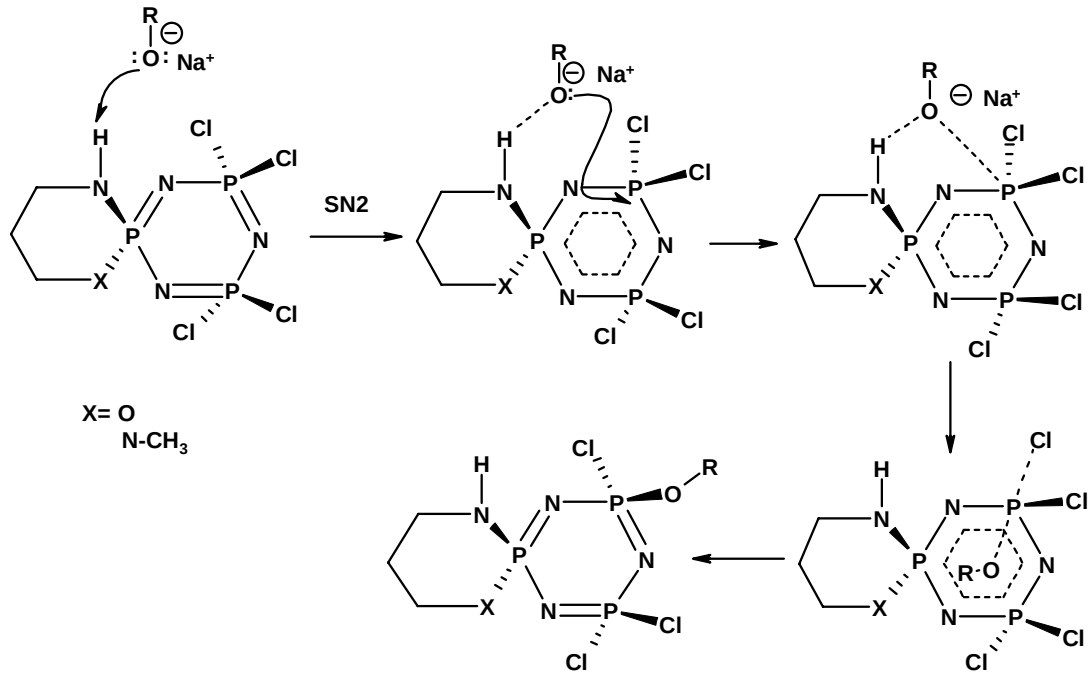
XX bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.786$, $P2-P3 = 2.733$, $P1-P3 = 2.760$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü.

Bu çalışma kapsamında, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunduran bileşiklerin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Kromatografik yöntemler uygulandığında, NH grubuna *trans*- yönlenmiş izomerin *cis*- yönlenmiş izomere göre daha önde yürüdüğü yani bağıl alıkonma zamanının daha düşük olduğu görüldü.

2. Kuvvetli bir nükleofil olan metanol ile **I** ve **II** bileşiklerinin reaksiyonları araştırma grubumuz tarafından daha önce incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarına ait ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde, her iki reaksiyon sonucunda bir monosüstitüe ürün olduğu görülmüştür. İzole edilen bu bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı incelemeleri sonucu metoksi grubunun, halka üzerinde bulunan NH grubuna % 100 *cis*- yönlendiği görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında, NH grubu üzerinde bulunan proton ile giren nükleofil arasında hidrojen bağının oluşumu ile reaksiyonun başladığı ve reaksiyonun S_N2 mekanizması üzerinden yürüdüğü

düşünülmektedir. Önce üçgen çiftpiramit yapıda ara ürün oluşmakta daha sonra konfigürasyonda çevrilmenin gerçekleştiği öngörülmektedir.

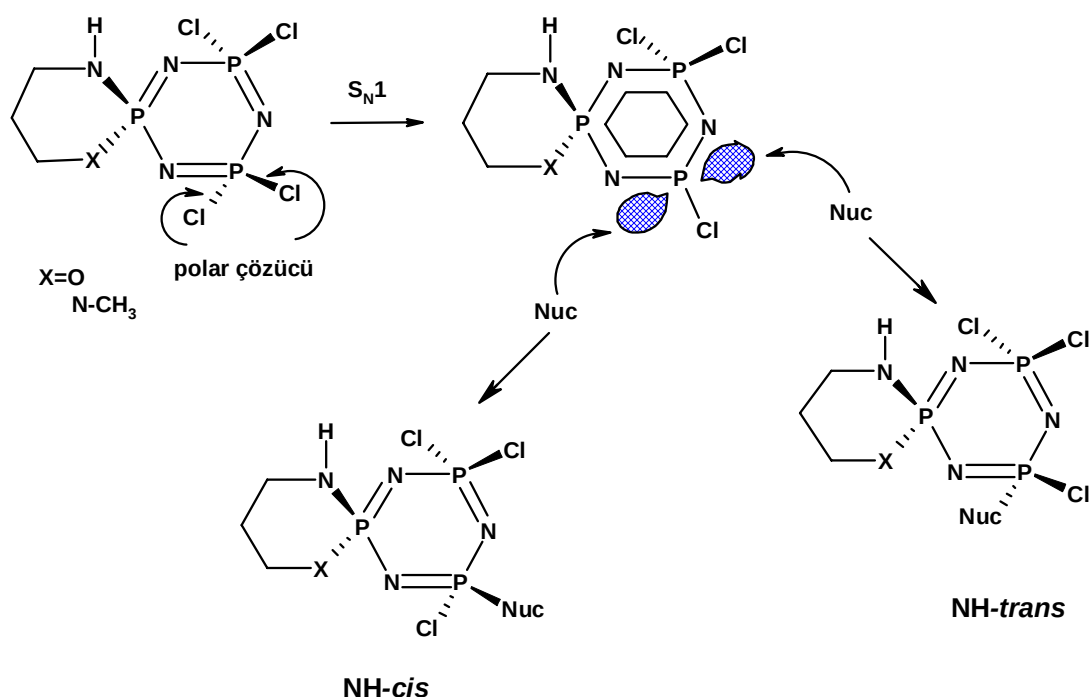


Şekil 6.7. $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin kuvvetli nükleofiller ile reaksiyonlarına ait olası mekanizma

3. Benzer şekilde, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) bileşiğinin fenol ile reaksiyonu sonucu NH grubuna % 100 *cis*- yönlendirilmiş monosüstitüe ürünün oluştuğu görüldü. Bu durum, metanol reaksiyonlarında olduğu gibi reaksiyon esnasında hidrojen bağının oluştuğu ve giren grubun NH grubuna *cis*- yönlenmeyi tercih ettiği şeklinde açıklanabilir.

4. $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiği ile fenolün reaksiyonu sonucu monosüstitüe izomerik ürünlerin oluştuğu görüldü (NH grubuna *cis*- : *trans*- yönlendirme oranı % 50: 50). Bu durumu açıklamak için iki etkinin varlığı kabul edildi. Birincisi, reaksiyon esnasında NH grubu üzerinde bulunan proton ile giren nükleofil arasında hidrojen bağının oluştuğu ve giren grubun NH grubuna *cis*- saldırımayı tercih etmesidir. İkincisi ise, spiro halkası üzerinde bulunan POR grubundaki oksijen atomuna ait ortaklanmamış elektron çifti ile Na^+ iyonunun etkileşimi sonucu giren nükleofilin O atomuna *cis*- (NH grubuna *trans*-) saldırımayı tercih etmesidir. Her iki durumun aynı reaksiyonda birbiriyle yarışmalı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.

5. $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin zayıf bir nükleofil olan etilamin ile reaksiyonları sonucunda oluşan izomerik monosüstitüe ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlenme oranları sırasıyla % 72: 28 ve % 56: 44 olarak hesaplandı. Bu durumu açıklayabilmek için, reaksiyonların S_N1 mekanizması üzerinden yürüdüğü öngörülmüştür. Reaksiyon ortamındaki polar çözücünden dolayı P-Cl bağının kısmen iyonlaştığı ve ardından Cl atomunun uzaklaşmasıyla düzlem üçgen ara ürünün oluştuğu, daha sonra giren nükleofilin fosfor atomunun her iki tarafından saldırarak hem *cis*- hem *trans*- ürünün oluşumuna sebep olduğu önerilmiştir (Şekil 6.8).

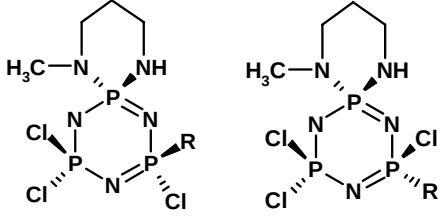
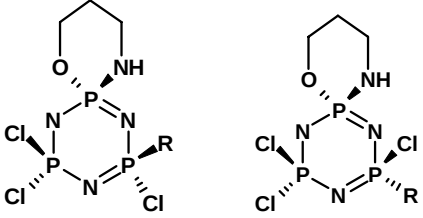


Şekil 6.8. $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin zayıf nükleofiller ile reaksiyonlarına ait olası mekanizma

Ayrıca sekonder bir amin olan pirolidin ile **I** ve **II** bileşiklerinin reaksiyonları da, araştırma grubumuz tarafından daha önce incelenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan izomerik monosüstitüe ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlenme oranları sırasıyla % 75: 25 ve % 44: 56 olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde bu reaksiyonların da S_N1 mekanizması üzerinden yürüdüğü önerilmiştir.

Siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin mono fonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonu sonucu oluşan monosüstitüe izomerik ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna *cis*-: *trans*- yönlenme oranları Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Monosüstitüe izomerik ürünlerde giren nükleofilin NH grubuna göre *cis*- : *trans*- yönlenme oranları

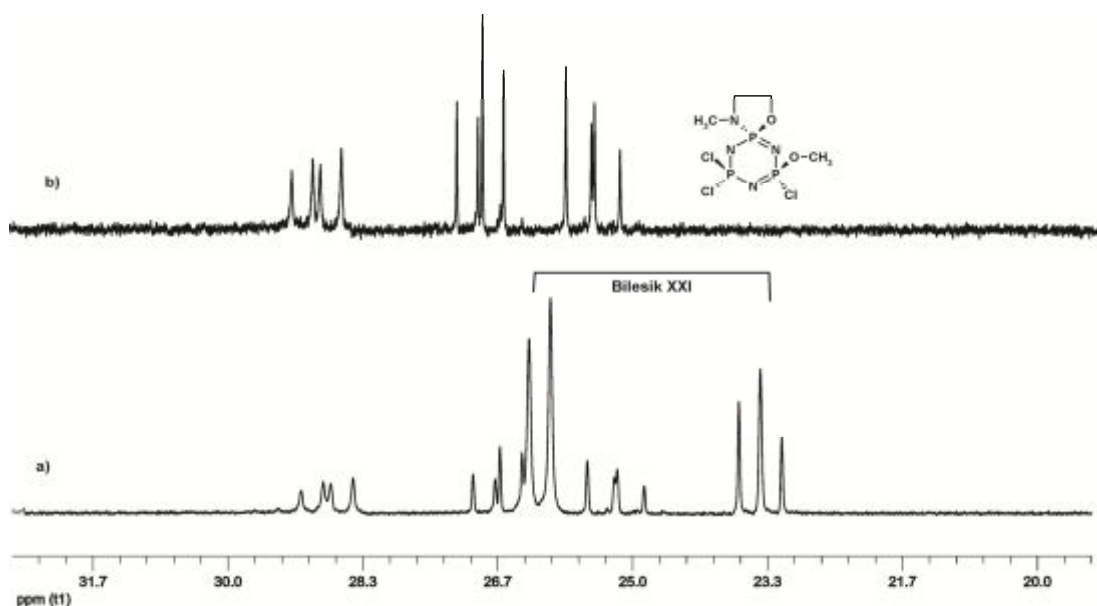
R	Giren nükleofilin NH grubuna <i>cis</i> - : <i>trans</i> - yönlenme oranı		Giren nükleofilin NH grubuna <i>cis</i> - : <i>trans</i> - yönlenme oranı	
	 <i>cis</i> - <i>trans</i> -		 <i>cis</i> - <i>trans</i> -	
OCH₃	% 100	% 0	% 100	% 0
OC₆H₅	% 100	% 0	% 50	% 50
NC₄H₈	% 75	% 25	% 44	% 56
NHCH₂CH₃	% 72	% 28	% 56	% 44

6. Siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunduran bileşiklerin mono fonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarında NH grubuna *cis*- ve *trans*- yönlenmiş ürün dağılımı, halka üzerinde bulunan NH grubunun varlığı kadar, giren nükleofilin özelliklerine de bağlıdır.

6.3. Siklofosfazen Halkası Üzerinde POR Grubu Bulunduran Bileşiğin (XXI) Mono Fonksiyonlu Reaktiflerle Reaksiyonlarında Giren Nükleofilin O Atomuna *cis*- Yönlendirmesinin İncelenmesi

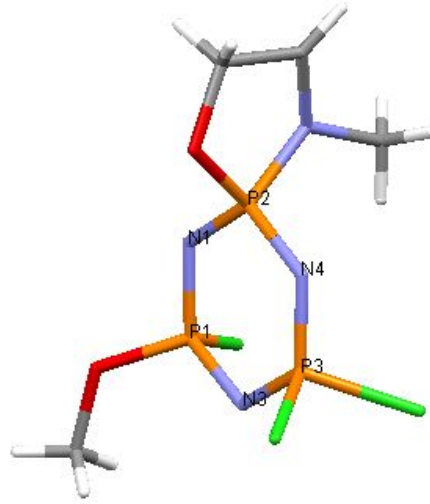
Tez kapsamında, siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu bulunan $N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin mono ve difonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonları incelenerek giren nükleofilin NH grubuna *cis*- ve *trans*- yönlendirmesi açıklanmaya çalışıldı. **II** bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında, PNHR grubu ile POR grubu arasında yarışmalı olarak devam ettiği düşünülen giren nükleofili yönlendirme etkisini daha net belirleyebilmek amacıyla, halka üzerinde PNHR grubu bulundurmeyen $N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]Cl_4$ (**XXI**) bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonları da incelendi. Tüm reaksiyonlar, 1:1 mol oranında, tetrahidrofuranda, baz olarak NaH kullanılarak ve 23 saat oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

$N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]Cl_4$ (**XXI**) ile metanolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 70 verimle başlangıç maddesinin (**XXI**) reaksiyona girmeden kaldığı ve % 30 verimle bileşik **XXII**'nin oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.8a).



Spektrum 6.8. (a) XXII bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) XXI bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Reaksiyon ortamından izole edilen ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edilen bileşik **XXII**'nin X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verileri değerlendirildiğinde metoksi grubunun O atomuna *cis*- yönlendiği görüldü (Şekil 6.9).

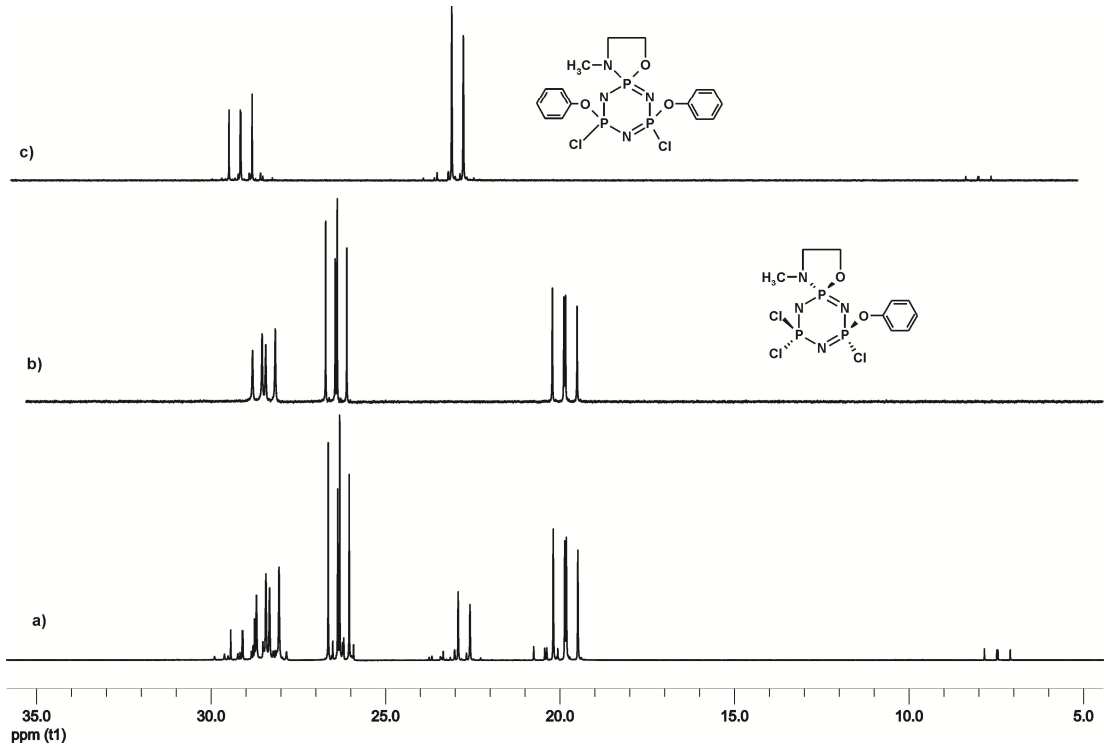


Şekil 6.9. **XXII** bileşiğinin kristal yapısı

XXII bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.777$, $P2-P3 = 2.780$, $P1-P3 = 2.715$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü.

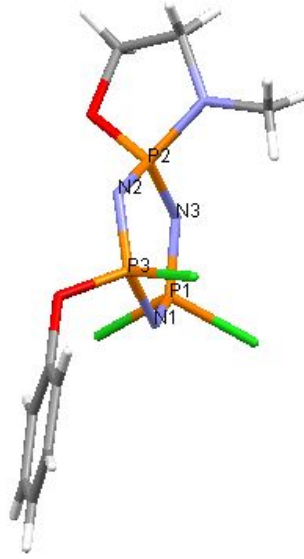
Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monosüstitüe ürün için giren nükleofilin O atomuna *cis*-: *trans*-yönlenme oranı % 100:0 olarak hesaplandı (Spektrum 6.8a).

$\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Cl}_4$ (**XXI**) ile fenolün (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan verim hesabı yapıldığında, % 2 verimle başlangıç maddesinin (**XXI**) reaksiyona girmeden kaldığı, % 79 ve % 7 oranında monosüstitüe izomerik ürünlerin ve % 12 verimle bis non-geminal ürünün oluştuğu tesbit edildi (Spektrum 6.9a). Reaksiyon ortamından sırasıyla bileşik **XXIII** ve bileşik **XXIV** izole edildi ve yapıları aydınlatıldı (Spektrum 6.9b, 6.9c).



Spektrum 6.9. (a) Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
 (b) **XXIII** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
 (c) **XXIV** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Monosüstitüe ürün (**XXIII**) kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi. X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen veriler incelendiğinde, fenolün O atomuna *cis*- yönlendiği görüldü (Şekil 6.10). Reaksiyon karışımına ait ^{31}P NMR spektrumunda görülen fakat verimi düşük olduğu için izole edilemeyen bileşiğin O atomuna *trans*- yönlenen bileşik olduğu anlaşıldı.

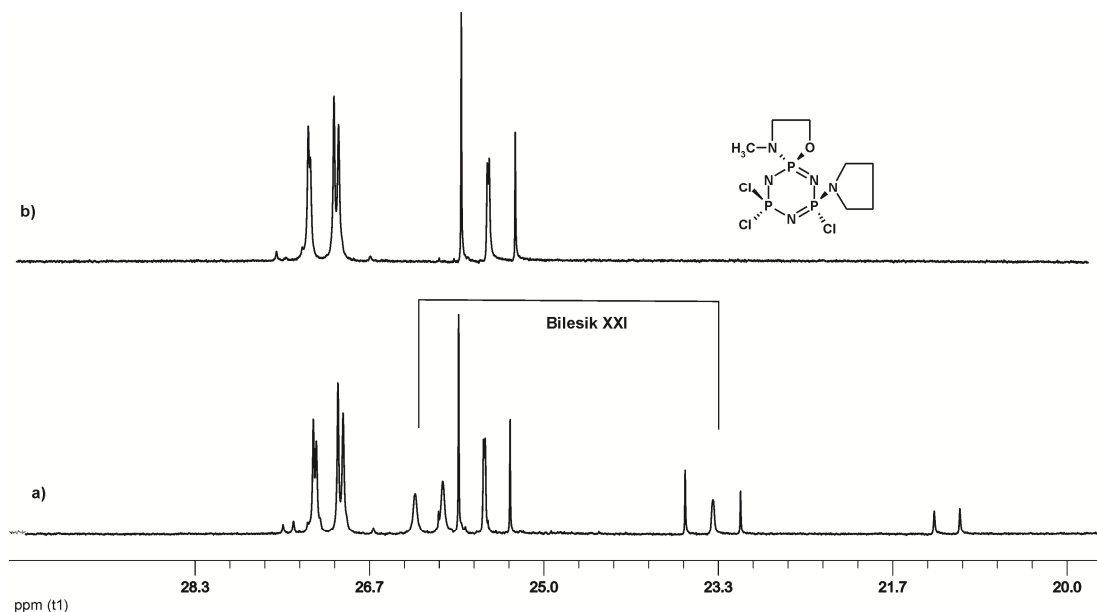


Şekil 6.10. XXIII bileşiğinin kristal yapısı

XXIII bileşiğinin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunluklarının ($P1-P2 = 2.777$, $P2-P3 = 2.784$, $P1-P3 = 2.708$) ve bağ açılarının siklofosfazen halkası için normal değerlerde olduğu görüldü.

Ayrıca, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, monosüstitüe ürün için giren nükleofilin oksijen atomuna *cis-*: *trans-* yönlenme oranı % 96: 4 olarak hesaplandı (Spektrum 6.9a).

$N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]Cl_4$ (**XXI**) ile pirolidinin (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, % 25 verimle başlangıç maddesinin (**XXI**) reaksiyona girmeden kaldığı, % 75 verimle bileşik **XXV**'in oluştuğu gözlemlendi.



Spektrum 6.10. (a) **XXV** bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu **(b)** **XXV** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

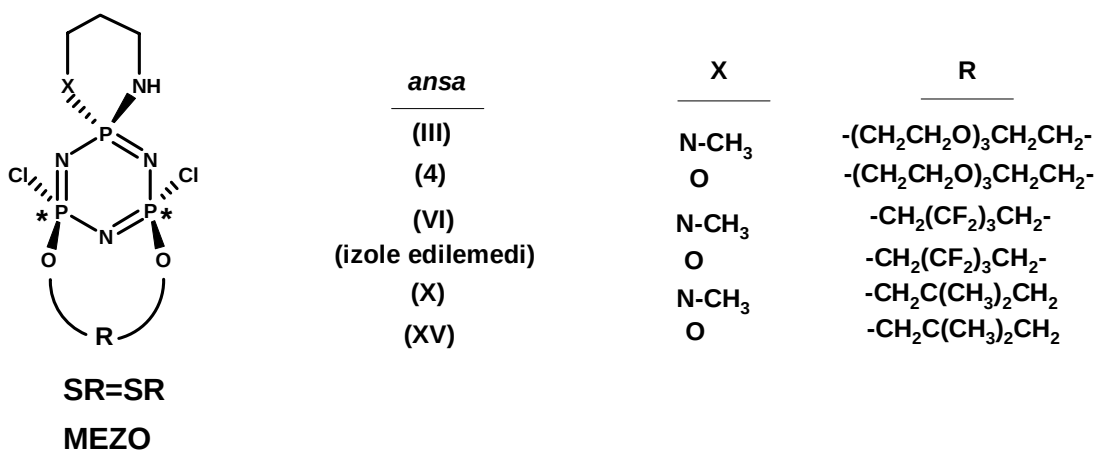
XXV bileşiğinin yapısı ^{31}P NMR spektrumundan elde edilen verilerle aydınlatılmasına (Spektrum 6.10b) rağmen tek kristal X-ışını kırınımı incelemeleri için uygun kristal bulunamadı. Daha önce elde edilen ve yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılan bileşiklere dayanarak **XXV** bileşiğinin O atomuna *cis*-yönlenmiş ürün olduğu düşünülmektedir.

Siklofosfazen halkası üzerinde PNHR grubu içermeyen yalnızca POR grubu bulunduran bileşiğin (**XXI**) mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonları incelendiğinde aşağıdaki sonucu elde ettik.

1. Spiro halkası üzerinde bulunan POR grubundaki oksijen atomuna ait ortaklanmamış elektron çifti ile Na^+ iyonu arasındaki etkileşim ile reaksiyonun başladığı ve giren nükleofilin O atomuna *cis*-yönlenmeyi tercih ettiği düşünülmektedir.

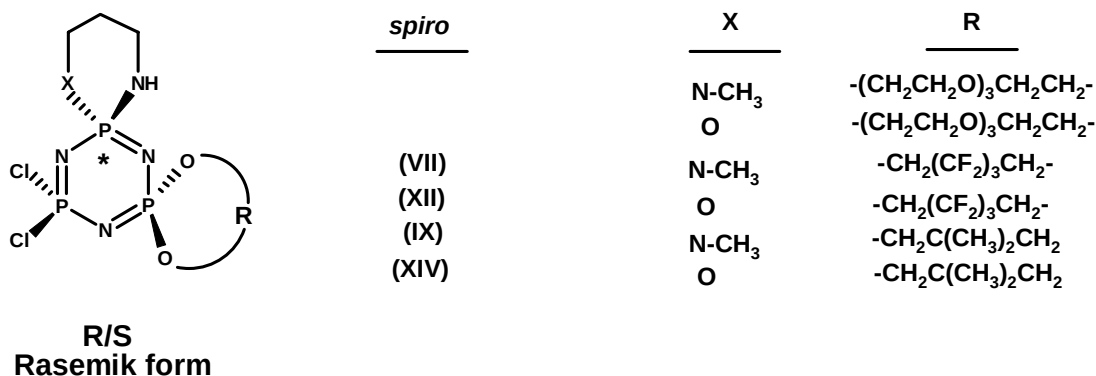
6.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kiral Özelliklerinin Tartışılması

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin difonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan ansa türevleri (III, 4, VI, X, XV) iki kiral merkeze sahiptir. Teorik olarak beklenen stereoizomer sayısı dördtür (2^n n=kiral merkez). Stereoizomerlerin RR, RS, SR, SS konfigürasyonuna sahip olması beklenir. Teorik olarak, RR ve SS birbirinin ayna görüntüsüdür ve bu enantiyomer çifti rasemik formda, RS=SR izomerleri de mezo formdadır. III, 4, VI, XV bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, kiral fosfor atomlarının konfigürasyonları RS=SR olarak bulunmuştur (Şekil 6.11). NH grubuna cis-yönlenmiş ansa halkasına sahip bileşiklerin mezo formda oldukları belirlenmiştir. Rasemik formun (RR\SS) oluşumu ise gözlenmemiştir.



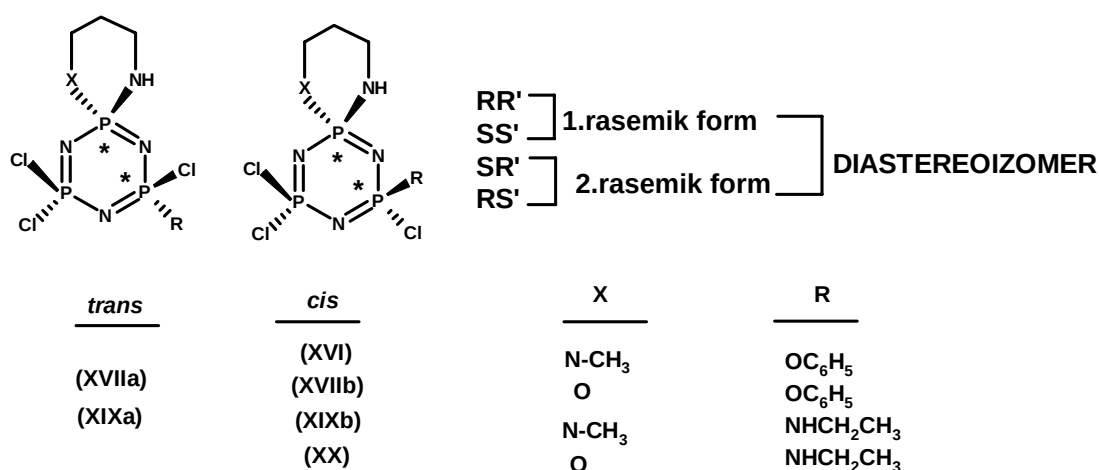
Şekil 6.11. Ansa bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (I) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (II) bileşiklerinin difonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevleri (VII, IX, XII XIV) ise tek kiral merkeze sahip olup rasemik formdadır (Şekil 6.12).



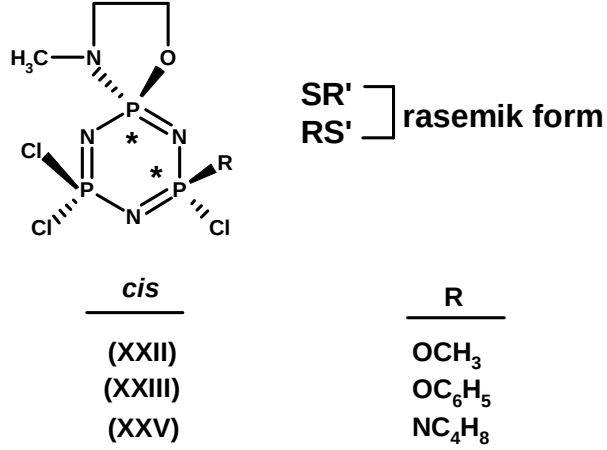
Şekil 6.12. Spiro bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi

$N_3P_3[NH(CH_2)_3NMe]Cl_4$ (**I**) ve $N_3P_3[NH(CH_2)_3O]Cl_4$ (**II**) bileşiklerinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan mono süstitüe ürünler (**XVI**, **XVIIa**, **XVIIb**, **XIXa**, **XIXb**, **XX**) iki kiral merkeze sahiptir. Teorik olarak beklenen stereoizomer sayısı dördtür (2^n n=kiral merkez). Kiral merkezlerin eşdeğer olmamasından dolayı, stereoizomerlerin RR' , RS' , SR' , SS' konfigürasyona sahip olması beklenir. RR' ve SS' enantiyomer çifti birinci rasemik formu, RS' ve SR' enantiyomer çifti ise ikinci rasemik formu oluşturur. **XVI**, **XVIIb**, **XX** bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu, kiral fosfor atomlarının RS'/SR' konfigürasyonuna sahip olduğu ve giren grubun NH grubuna *cis*- yönlendiği belirlenmiştir. NH grubuna *trans*- yönlenmiş bileşiklerin (**XVIIa**, **XIXa**) ise teorik olarak RR'/SS' konfigürasyonuna sahip olması beklenir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13. Monosüstitüe bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi

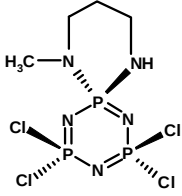
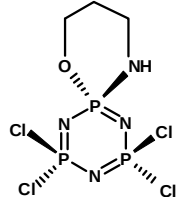
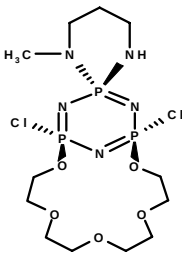
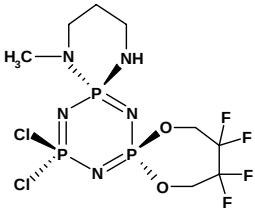
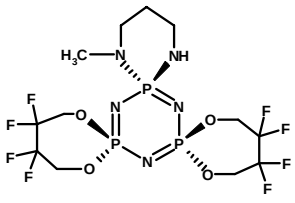
Benzer yaklaşımla, $N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]Cl_4$ (**XXI**) bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan monosübstitüe bileşikler (**XXII**, **XXIII**, **XXIV**) eşdeğer olmayan iki kiral merkeze sahiptir ve X-ışını kırınımı ölçümü sonucu bileşiklerin rasemik formda (RS'/SR') oldukları belirlenmiştir.

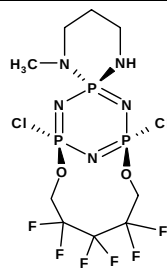
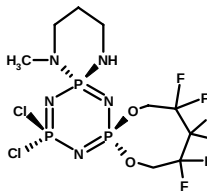
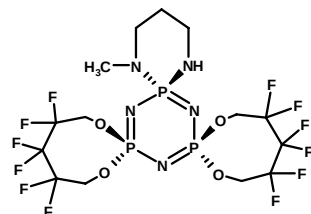
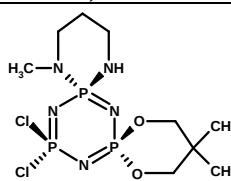
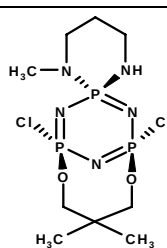


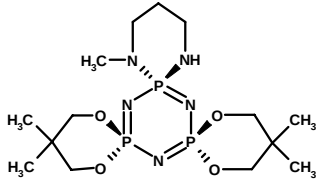
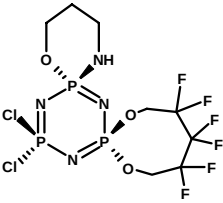
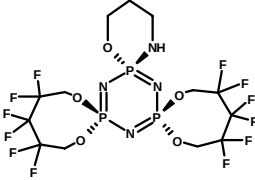
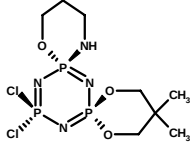
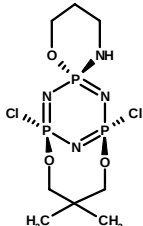
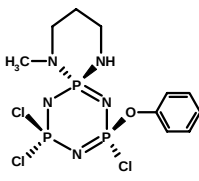
Şekil 6.14. **XXI** bileşiğinin mono fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu sonucu oluşan monosübstitüe bileşiklerin kiral konfigürasyonlarının gösterimi

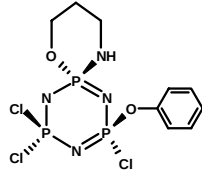
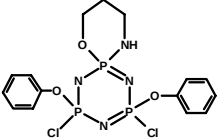
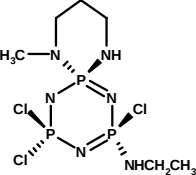
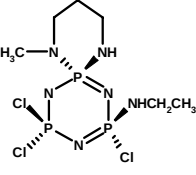
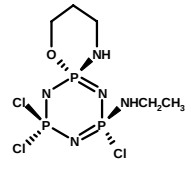
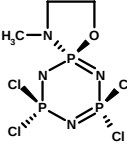
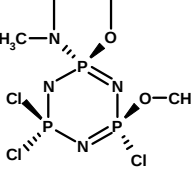
Tez çalışması kapsamında, elde edilen verilerin bir kısmı “*Inorganic Chemistry Communications*, 12, 773, 2009” dergisinde yayınlanmıştır.

Tablo 6.2. Bu Çalışmada Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formülü ve Molekül ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	I	362.89 $C_4H_{10}Cl_4N_5P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien
2	II	349 $C_3H_7Cl_4N_4OP_3$	Kristal	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien
3	III	484 $C_{12}H_{26}Cl_2N_5O_5P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(tetraetilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien
4	IV	452 $C_8H_{14}Cl_2F_4N_5O_2P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien
5	V	541 $C_{12}H_{18}F_8N_5O_4P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-di-(2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandioksi)-siklotrifosfazatrien

6	VI	502 $C_9H_{14}Cl_2F_6N_5O_2P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandioksi)-4,6-diklorosiklotri-fosfazatrien
7	VII	502 $C_9H_{14}Cl_2F_6N_5O_2P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandioksi)-6,6-diklorosiklotri-fosfazatrien
8	VIII	641 $C_{14}H_{18}F_{12}N_5O_4P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4,6,6-di(2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentan dioksi)siklotrifosfazatrien
9	IX	394 $C_9H_{20}Cl_2N_5O_2P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,4-(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien
10	X	394 $C_9H_{20}Cl_2N_5O_2P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien

11	XI	425 $C_{14}H_{30}N_5O_4P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)- 4,4,6,6-di(2,2-dimetil 1,3-propandioksi)- siklotrifosfazatrien
12	XII	489 $C_8H_{11}Cl_2F_6N_4O_3P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)- 4,4- (2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5-pentandioksi)- 6,6-diklorosiklotrifosfazatrien
13	XIII	628 $C_{13}H_{15}F_{12}N_4O_5P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)- 4,4,6,6- di(2,2,3,3,4,4-hekzafloro 1,5- pentandioksi)-siklotrifosfazatrien
14	XIV	381 $C_8H_{17}Cl_2N_4O_3P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,4-(2,2- dimetil-1,3-propandioksi)-6,6-dikloro- siklotrifosfazatrien
15	XV	381 $C_8H_{17}Cl_2N_4O_3P_3$	Kristal	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4,6-(2,2- dimetil-1,3-propandioksi)-4,6- diklorosiklotri fosfazatrien
16	XVI	420 $C_{10}H_{15}Cl_3N_5OP_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4- fenoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien

17	XVIIb	407 $C_9H_{12}Cl_3N_4O_2P_3$	Kristal	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4-fenoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien
18	XVIII	465 $C_{15}H_{17}Cl_2N_4O_3P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4,6-difenoksi-4,6,-diklorosiklo trifosfazatrien
19	XIXa	371 $C_6H_{16}Cl_3N_6P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4-etilamino -4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien
20	XIXb	371 $C_6H_{16}Cl_3N_6P_3$	Beyaz Katı	 2,2-(N-metil-1',3'-diaminopropan)-4-etilamino -4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien
21	XX	358 $C_5H_{13}Cl_3N_5OP_3$	Kristal	 2,2-(3-amino-1-propanoksi)-4-etilamino-4,6,6-triklorosiklotri fosfazatrien
22	XXI	349 $C_3H_7Cl_4N_4OP_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-etanolamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien
23	XXII	345 $C_4H_{10}Cl_3N_4O_2P_3$	Kristal	 2,2-(N-metil-etanolamino)-4-metoksi-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien

24	XXIII	407 $C_9H_{12}Cl_3N_4O_2P_3$	Kristal	2,2-(N-metil-etanolamino)- 4-fenoksi- 4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien
25	XXIV	465 $C_{15}H_{17}Cl_2N_4O_3P_3$	Beyaz Katı	2,2-(N-metil-etanolamino)- 4,6-difenoksi- 4,6,-diklorosiklotrifosfazatrien
26	XXV	384 $C_7H_{15}Cl_3N_5OP_3$	Beyaz Katı	2,2-(N-metil-etanolamino)- 4-pirolidino- 4,6,6-trikloro siklotrifosfazatrien

KAYNAKLAR

1. ALLEN C.W., CARTER K.R., CALICHMAN M., *Inorg. Chem.*, 48, 7476, 2009
2. BEŞLİ S., *Inorg. Chem. Comm.*, 8, 449, 2005
3. ALLCOCK H.R.; *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Newyork and London, 1972
4. LIEBIG J., *Ann.Chem.*, 11, 139, 1834
5. STOKES H.N., *Z.Anorg.Chem.*, 19, 36, 1899
6. MEYER, K. H., LOTMAR, W. and PANKOW, G.W.; *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930 1936
7. BROCKWAY L.O. and BRIGHT, W.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 1551, 1943
8. AUDRIETH F., TOY A.D.F.; STEINMAN R., *Chem Rev.*, 32, 109, 1943
9. CHAPLIN A.B., HARRISON J.A., DYSON P.J., *Inorg. Chem.*, 44, 8407, 2005
10. SHAW, R.A.; FITZSIMMONS B.W.; SMITH B.C.; *Chem. Rev.* 62, 247, 1962
11. DAVIES D.B., CLAYTON T.A., EATON R.E., SHAW R.A., EGAN A., HURSTHOUSE M.B., SYKARA G.D., CZOMPERLIK I.P., SİWY M., BRANDT K., *J.Am.Chem.Soc.*, 122, 12447, 2000
12. COLES S.J., DAVIES D.B., EATON R.J., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., MAYER T.A., SHAW R.A., YENİLMEZ G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3, 365, 2001
13. COLES S.J., DAVIES D.B., EATON R.J., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., SHAW R.A., ŞAHİN Ş., USLU A., YEŞİLOT S., *Inorg. Chem. Comm.*, 657, 2004
14. BEŞLİ S., COLES S.J., DAVIES D.B., EATON R.J., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., SHAW R.A., YENİLMEZ G., YEŞİLOT S., *J.Am.Chem.Soc.*, 125, 16, 4944, 2003
15. KILIÇ A., BUİ T., COLES S.J., DAVIES D.B., DRAKE A.F., EATON R.J., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., SHAW R.A., YEŞİLOT S., *Chirality*, 17, 438, 2005
16. YEŞİLOT S., ÇOŞUT B., *Inorg. Chem. Comm.*, 10, 88, 2007
17. CHANDRASEKHAR V., MURALİDHARA M. G., REDDY N.S., *Heterocyclic*, 33, 111, 1992
18. KUMAR E.S., MURALİDHARA M.G., CHANDRASEKHAR V., *Polyhedron*, 14, 1571, 1995

19. SOURNIES F., KARİNE Z., VERCRUYSSSE K., LABARRE M.C., LABARRE J.F., *J.Mol. Struct.*, 412, 19, 1997
20. CHANDRASEKHAR V., KRISHNAMURTHY S.S., MANOHAR H., VASUDEVA MURTHY A.R., SHAW R.A., WOODS M., *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, 621, 1984
21. ALLEN C.W., *Chem. Rev.*, 91, 119, 1991
22. GOLDSCHMIDT J.M.E.; GOLDSTEINR. *J.Chem Soc. A.*, 1283, 1981
23. KUMAR A SWAMY K.C., KRISHNAMURTHY S.S., *Inorg. Chem.*, 25, 920, 1986
24. LINGLEY J.D., SHAW R.A., YU H.S., *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, 16, 219, 1980
25. HEALY J.D., SHAW R.A., SMITH B.C., THAKUR C.P., WOODS M., *J.Chem.Soc.* 1286, 1974
26. ALKUBAİSİ, A.H., AL-MADFA, H.A., DEUTSCH W.F., HURSTHOUSE M.B., PARKES H.G., SHAW L.A., SHAW R.A., *Phosphorus Sulfur*, 28, 277, 1986
27. SHAW R.A., and KEAT R., *J.Chem. Soc. (A)*, 908, 1966
28. BEŞLI S., DAVIES D.B., KILIÇ A., SHAW R.A., ŞAHİN Ş., USLU A., YEŞİLOT S., *J.Chromatogr. A*, 1132, 201, 2006
29. İLTER E.E., ASMAFİLİZ N., KILIÇ Z., IŞIKLAN M., HÖKELEK T., ÇAYLAK N., ŞAHİN E., *Inorg. Chem.*, 46, 9931, 2007
30. KRISHNAMURTHY S.S. and KATI K.V., *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, 285, 1985
31. KRISHNAMURTHY S.S., *Curr. Sci.*, 45,433, 1976
32. WALDEN B., *Ber.Dtsch. Chem. Ges.*, 32, 1855, 1899
33. BEŞLI S., COLES S.J., DAVIES D.B., EATON R.J., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., SHAW R.A., *Eur. J. Inorg.Chem.*, 959, 2005
34. MARCH J, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th ed., Wiley, 1992
35. BEŞLI S., COLES S.J., DAVIES D.B., HURSTHOUSE M.B., İBIŞOĞLU H., KILIÇ A., SHAW R.A., *Chem. Eur. J.*, 10, 4915, 2004
36. BEŞLI S., COLES S.J., DAVIES D.B., HURSTHOUSE M.B., KILIÇ A., SHAW R.A., *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2792, 2007

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul’da doğdu. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü’nde yüksek lisansını tamamladı ve aynı yıl doktora eğitimine başladı. 2006 yılı Ocak ayından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

EK.1. I bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0261 (305-440)		
Empirical formula	$C_4H_{10}Cl_4N_5P_3$		
Formula weight	362.88		
Temperature	120(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	$Pna2_1$		
Unit cell dimensions	$a = 14.7454(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.4628(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 7.0301(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	$1395.58(8)$ Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.727 Mg / m ³		
Absorption coefficient	1.173 mm ⁻¹		
$F(000)$	728		
Crystal	Rod; colourless		
Crystal size	$0.38 \times 0.14 \times 0.12$ mm ³		
θ range for data collection	$3.27 - 27.50^\circ$		
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 17, -9 \leq l \leq 9$		
Reflections collected	26988		
Independent reflections	3194 [$R_{int} = 0.0535$]		
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.8721 and 0.6642		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	3194 / 1 / 151		
Goodness-of-fit on F^2	1.095		
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0307, wR2 = 0.0693$		
R indices (all data)	$R1 = 0.0392, wR2 = 0.0740$		
Absolute structure parameter	0.65(7)		
Largest diff. peak and hole	0.283 and -0.422 e Å ⁻³		

Diffractometer: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill asymmetric unit sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-37; R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 421-426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.785, P2-P3 = 2.731, P1-P3 = 2.782, max deviation from mean plane = 0.055 (P3)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.476(3)	N3–P3	1.552(2)
C2–N4	1.500(3)	N3–P1	1.613(2)
C2–C3	1.517(4)	N4–P1	1.661(2)
C3–C4	1.519(4)	N5–P1	1.626(2)
C4–N5	1.482(3)	P2–Cl1	2.0013(10)
N1–P2	1.563(2)	P2–Cl2	2.0037(9)
N1–P1	1.609(2)	P3–Cl4	2.0019(11)
N2–P3	1.582(2)	P3–Cl3	2.0157(11)
N2–P2	1.583(2)	N3–P1–N4	108.40(11)
N4–C2–C3	112.1(2)	N5–P1–N4	106.27(11)
C2–C3–C4	111.7(2)	N1–P2–N2	119.89(11)
N5–C4–C3	110.3(2)	N1–P2–Cl1	109.05(9)
P2–N1–P1	122.77(13)	N2–P2–Cl1	108.29(9)
P3–N2–P2	119.26(13)	N1–P2–Cl2	109.73(10)
P3–N3–P1	123.02(13)	N2–P2–Cl2	107.57(9)
C1–N4–C2	111.2(2)	Cl1–P2–Cl2	100.57(4)
C1–N4–P1	114.25(18)	N3–P3–N2	119.77(11)
C2–N4–P1	115.77(18)	N3–P3–Cl4	109.67(9)
C4–N5–P1	117.17(18)	N2–P3–Cl4	107.37(9)
N1–P1–N3	114.58(11)	N3–P3–Cl3	110.03(9)
N1–P1–N5	108.39(12)	N2–P3–Cl3	107.73(9)
N3–P1–N5	110.21(11)	Cl4–P3–Cl3	100.52(5)
N1–P1–N4	108.65(11)		

EK.2. II bileşiminin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	01src939 (300-330)	
Empirical formula	$C_3H_7Cl_4N_4OP_3$	
Formula weight	349.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$Pna2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 11.7856(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.4587(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.0556(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1201.83(6)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.933 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.362 mm ⁻¹	
$F(000)$	696	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	$0.14 \times 0.10 \times 0.04$ mm ³	
θ range for data collection	2.94 – 27.47°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 13, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	8053	
Independent reflections	2628 [$R_{int} = 0.0595$]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9475 and 0.8322	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2628 / 1 / 141	
Goodness-of-fit on F^2	1.039	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0339, wR2 = 0.0826$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0376, wR2 = 0.0853$	
Absolute structure parameter	0.45(10)	
Extinction coefficient	0.0025(10)	
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.644 e Å ⁻³	

Diffractometer: *Enraf Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *Ewald* sphere). **Data collection and cell**

refinement: *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. **276**: *Macromolecular Crystallography*,

part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing,

Acta Cryst. **A51** (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 421–426). **Program used to solve structure:**

SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) **A46** 467–473). **Program used to refine structure:** *SHELXL97* (G. M. Sheldrick

(1997), University of Göttingen, Germany).

Further information: <http://www.soton.ac.uk/~xservice/strat.htm>

Special details:

N-H proton experimentally located. P1-P2 = 2.786, P2-P3 = 2.733, P1-P3 = 2.799

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–O1	1.439(4)	N2–P2	1.584(3)
C1–C2	1.492(5)	N2–P3	1.594(3)
C1–H1A	0.9900	N3–P3	1.558(3)
C1–H1B	0.9900	N3–P1	1.606(3)
C2–C3	1.517(4)	N4–P1	1.608(2)
C2–H2A	0.9900	N4–H1	0.80(3)
C2–H2B	0.9900	O1–P1	1.5635(19)
C3–N4	1.462(3)	P2–Cl1	1.9999(11)
C3–H3A	0.9900	P2–Cl2	2.0016(12)
C3–H3B	0.9900	P3–Cl4	1.9963(11)
N1–P2	1.552(3)	P3–Cl3	2.0010(12)
N1–P1	1.601(3)		
		C3–N4–H1	116(2)
O1–C1–C2	110.5(3)	P1–N4–H1	113(2)
O1–C1–H1A	109.6	C1–O1–P1	119.6(2)
C2–C1–H1A	109.6	O1–P1–N1	106.56(15)
O1–C1–H1B	109.6	O1–P1–N3	110.18(15)
C2–C1–H1B	109.6	N1–P1–N3	112.89(11)
H1A–C1–H1B	108.1	O1–P1–N4	104.07(11)
C1–C2–C3	111.8(3)	N1–P1–N4	111.19(17)
C1–C2–H2A	109.3	N3–P1–N4	111.46(17)
C3–C2–H2A	109.3	N1–P2–N2	119.80(16)
C1–C2–H2B	109.3	N1–P2–Cl1	109.28(13)
C3–C2–H2B	109.3	N2–P2–Cl1	107.30(10)
H2A–C2–H2B	107.9	N1–P2–Cl2	110.73(12)
N4–C3–C2	112.2(2)	N2–P2–Cl2	107.24(9)
N4–C3–H3A	109.2	Cl1–P2–Cl2	100.77(5)
C2–C3–H3A	109.2	N3–P3–N2	119.04(15)
N4–C3–H3B	109.2	N3–P3–Cl4	109.82(12)
C2–C3–H3B	109.2	N2–P3–Cl4	107.55(10)
H3A–C3–H3B	107.9	N3–P3–Cl3	110.86(11)
P2–N1–P1	124.12(19)	N2–P3–Cl3	107.45(9)
P2–N2–P3	118.61(13)		
P3–N3–P1	124.37(18)		
C3–N4–P1	128.57(18)		

EK.3. III bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src1517 (306-471-A)	
Empirical formula	$C_{12}H_{28}Cl_2N_5O_6P_3$	
Formula weight	502.20	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 8.4014(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.1631(3)$ Å	$\beta = 95.6630(10)^\circ$
	$c = 15.9189(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2284.21(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.460 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.531 mm ⁻¹	
$F(000)$	1048	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	$0.55 \times 0.20 \times 0.20$ mm ³	
θ range for data collection	$3.40 - 27.49^\circ$	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	28789	
Independent reflections	5226 [$R_{int} = 0.0363$]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9012 and 0.7587	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5226 / 0 / 266	
Goodness-of-fit on F^2	1.044	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0297, wR2 = 0.0760$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0366, wR2 = 0.0797$	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.503 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill asymmetric unit sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A51* (1995) 33-37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 421-426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.788, P2-P3 = 2.729, P1-P3 = 2.801, max deviation from mean plane = 0.057 (N1).

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.469(2)	C11–C12	1.498(2)
C2–N4	1.480(2)	C12–O5	1.4565(18)
C2–C3	1.515(3)	N1–P2	1.5722(13)
C3–C4	1.516(2)	N1–P1	1.5983(13)
C4–N5	1.475(2)	N2–P2	1.5817(13)
C5–O1	1.4525(18)	N2–P3	1.5900(13)
C5–C6	1.502(2)	N3–P3	1.5644(13)
C6–O2	1.4216(19)	N3–P1	1.6177(13)
C7–O2	1.4261(19)	N4–P1	1.6593(13)
C7–C8	1.501(2)	N5–P1	1.6434(14)
C8–O3	1.4236(19)	O1–P2	1.5707(11)
C9–O3	1.419(2)	O5–P3	1.5745(11)
C9–C10	1.503(2)	P2–Cl1	2.0275(5)
C10–O4	1.425(2)	P3–Cl2	2.0329(5)
C11–O4	1.4261(19)		
N4–C2–C3	111.70(14)	O5–C12–C11	107.92(13)
C2–C3–C4	112.14(14)	P2–N1–P1	123.11(8)
N5–C4–C3	109.34(14)	P2–N2–P3	118.70(8)
O1–C5–C6	106.89(13)	P3–N3–P1	123.31(8)
O2–C6–C5	108.60(13)	C1–N4–C2	112.34(14)
O2–C7–C8	108.14(13)	C1–N4–P1	113.78(11)
O3–C8–C7	107.57(13)	C2–N4–P1	116.20(11)
O3–C9–C10	108.30(14)	C4–N5–P1	119.35(12)
O4–C10–C9	108.99(13)	C5–O1–P2	121.38(10)
O4–C11–C12	109.15(13)	C6–O2–C7	112.49(12)
C9–O3–C8	112.40(12)	N1–P2–N2	119.82(7)
C10–O4–C11	112.13(12)	O1–P2–Cl1	101.52(5)
C12–O5–P3	121.90(10)	N1–P2–Cl1	106.49(5)
N1–P1–N3	113.87(7)	N2–P2–Cl1	108.14(5)
N1–P1–N5	108.11(7)	N3–P3–O5	108.47(7)
N3–P1–N5	112.27(7)	N3–P3–N2	119.66(7)
N1–P1–N4	109.21(7)	O5–P3–N2	110.69(7)
N3–P1–N4	109.66(7)	N3–P3–Cl2	108.60(5)
N5–P1–N4	103.16(7)	O5–P3–Cl2	101.46(5)
O1–P2–N1	112.68(7)	N2–P3–Cl2	106.39(5)
O1–P2–N2	106.59(7)		

EK.4. IV bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0909 (306-468-A)	
Empirical formula	$C_8H_{14}Cl_2F_4N_5O_2P_3$	
Formula weight	452.05	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 8.1306(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.62130(10)$ Å	$\beta = 90.540(2)^\circ$
	$c = 16.0725(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$865.23(4)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.735 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.706 mm ⁻¹	
$F(000)$	456	
Crystal	Blade; colourless	
Crystal size	$0.65 \times 0.10 \times 0.02$ mm ³	
θ range for data collection	$3.80 - 27.47^\circ$	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -8 \leq k \leq 8, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	13241	
Independent reflections	3736 [$R_{int} = 0.0408$]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9860 and 0.6567	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3736 / 1 / 222	
Goodness-of-fit on F^2	1.061	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0355, wR2 = 0.0667$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0514, wR2 = 0.0718$	
Absolute structure parameter	0.00(6)	
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.411 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-37; R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 421-426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.790, P2-P3 = 2.775, P1-P3 = 2.726, max deviation from mean plane = 0.084 (P1).
P2 = S. Chiral space group, therefore enantiomerically pure crystal.

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–O1	1.436(3)	C8–N5	1.476(3)
C1–C2	1.510(4)	N1–P1	1.564(2)
C2–F2	1.359(3)	N1–P2	1.6021(19)
C2–F1	1.364(3)	N2–P3	1.5704(19)
C2–C3	1.531(4)	N2–P2	1.606(2)
C3–F4	1.356(3)	N3–P3	1.566(2)
C3–F3	1.365(3)	N3–P1	1.587(2)
C3–C4	1.510(4)	N4–P2	1.629(2)
C4–O2	1.429(3)	N5–P2	1.668(2)
C5–N4	1.472(3)	O1–P1	1.5891(16)
C5–C6	1.517(3)	O2–P1	1.5869(18)
C6–C7	1.517(4)	P3–Cl2	2.0094(10)
C7–N5	1.489(3)	P3–Cl1	2.0133(10)
O1–C1–C2	110.1(2)	N5–C7–C6	112.6(2)
F2–C2–F1	106.74(19)	P1–N1–P2	123.60(13)
F2–C2–C1	107.7(2)	P3–N2–P2	121.78(12)
F1–C2–C1	109.2(2)	P3–N3–P1	119.68(13)
F2–C2–C3	108.4(2)	C5–N4–P2	116.27(17)
F1–C2–C3	107.2(2)	C8–N5–C7	111.2(2)
C1–C2–C3	117.1(2)	C8–N5–P2	113.20(17)
F4–C3–F3	107.0(2)	C7–N5–P2	117.35(16)
F4–C3–C4	109.4(2)	C1–O1–P1	119.27(15)
F3–C3–C4	108.2(2)	C4–O2–P1	122.13(16)
F4–C3–C2	107.5(2)	N1–P1–N3	118.19(11)
F3–C3–C2	108.4(2)	N1–P1–O2	106.30(10)
C4–C3–C2	115.9(2)	N3–P1–O2	111.26(12)
O2–C4–C3	108.4(2)	N1–P1–O1	112.94(10)
N4–C5–C6	110.9(2)	N3–P1–O1	104.10(10)
C5–C6–C7	111.74(19)	O2–P1–O1	103.12(9)
N1–P2–N2	114.86(10)	N3–P3–N2	120.47(11)
N1–P2–N4	109.74(11)	N3–P3–Cl2	108.23(9)
N2–P2–N4	108.57(11)	N2–P3–Cl2	109.53(10)
N1–P2–N5	109.56(11)	N3–P3–Cl1	108.96(10)
N2–P2–N5	108.44(12)	N2–P3–Cl1	107.81(9)
N4–P2–N5	105.22(11)	Cl2–P3–Cl1	99.90(5)

EK.5. V bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0910 (306-468-B)	
Empirical formula	$C_{12}H_{18}F_8N_5O_{4.50}P_3$	
Formula weight	549.22	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 6.51420(10)$ Å	$\alpha = 86.3560(10)^\circ$
	$b = 10.4891(2)$ Å	$\beta = 83.3250(10)^\circ$
	$c = 15.5861(3)$ Å	$\gamma = 77.0940(10)^\circ$
Volume	$1030.25(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.770 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.395 mm ⁻¹	
$F(000)$	556	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	$0.20 \times 0.05 \times 0.02$ mm ³	
θ range for data collection	$3.35 - 27.50^\circ$	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	24494	
Independent reflections	4716 [$R_{int} = 0.0356$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9921 and 0.9252	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4716 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F^2	1.074	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0447, wR2 = 0.1012$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0583, wR2 = 0.1080$	
Largest diff. peak and hole	0.849 and -0.813 e Å ⁻³	

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33–37; R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 421–426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467–473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.782, P2-P3 = 2.731, P1-P3 = 2.790, max deviation from mean plane = 0.07 (P2).

Partial water molecule present - couldn't find hydrogen atoms.

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.483(3)	C10–C11	1.534(3)
C1–C2	1.507(4)	C11–F7	1.356(3)
C2–C3	1.518(4)	C11–F8	1.364(3)
C3–N5	1.481(3)	C11–C12	1.510(3)
C4–N5	1.440(4)	C12–O4	1.436(3)
C5–O1	1.434(3)	N1–P2	1.571(2)
C5–C6	1.516(4)	N1–P1	1.599(2)
C6–F1	1.347(3)	N2–P2	1.575(2)
C6–F2	1.368(3)	N2–P3	1.582(2)
C6–C7	1.526(3)	N3–P3	1.564(2)
C7–F4	1.359(3)	N3–P1	1.604(2)
C7–F3	1.361(3)	N4–P1	1.636(2)
C7–C8	1.507(3)	N5–P1	1.664(2)
C8–O2	1.430(3)	O1–P2	1.5924(18)
C9–O3	1.432(3)	O2–P2	1.5855(17)
C9–C10	1.515(3)	O3–P3	1.5888(18)
C10–F5	1.358(3)	O4–P3	1.5925(17)
C10–F6	1.360(3)		
N4–C1–C2	111.1(2)	O4–C12–C11	108.80(19)
C1–C2–C3	111.7(2)	P2–N1–P1	122.73(13)
N5–C3–C2	111.5(2)	P2–N2–P3	119.79(13)
O1–C5–C6	109.1(2)	P3–N3–P1	123.44(13)
F1–C6–F2	107.3(2)	C1–N4–P1	116.65(17)
F1–C6–C5	110.0(2)	C4–N5–C3	112.3(2)
F2–C6–C5	107.6(2)	C4–N5–P1	112.01(19)
F1–C6–C7	107.1(2)	C3–N5–P1	117.36(18)
F2–C6–C7	107.8(2)	C5–O1–P2	119.51(17)
C5–C6–C7	116.7(2)	C8–O2–P2	122.67(15)
F4–C7–F3	106.37(18)	C9–O3–P3	123.77(15)
F4–C7–C8	108.3(2)	C12–O4–P3	119.11(15)
F3–C7–C8	110.04(19)	N1–P1–N3	114.63(11)
F4–C7–C6	107.70(19)	N1–P1–N4	108.22(11)
F3–C7–C6	107.6(2)	N3–P1–N4	111.29(11)
C8–C7–C6	116.4(2)	N1–P1–N5	107.92(12)
O2–C8–C7	109.32(19)	N3–P1–N5	110.33(12)
O3–C9–C10	108.9(2)	N4–P1–N5	103.84(11)
F5–C10–F6	106.88(19)	N1–P2–N2	119.22(11)
F5–C10–C9	109.9(2)	N1–P2–O2	104.25(11)
F6–C10–C9	108.2(2)	N2–P2–O2	111.54(11)
F5–C10–C11	107.5(2)	N1–P2–O1	112.92(11)
F6–C10–C11	108.10(19)	N2–P2–O1	105.15(11)
C9–C10–C11	116.0(2)	O2–P2–O1	102.65(9)
F7–C11–F8	106.83(19)	N3–P3–N2	119.08(11)
F7–C11–C12	109.6(2)	N3–P3–O3	105.68(11)
F8–C11–C12	108.0(2)	N2–P3–O3	111.22(11)
F7–C11–C10	107.2(2)	N3–P3–O4	112.72(11)
F8–C11–C10	108.1(2)	N2–P3–O4	104.34(10)
C12–C11–C10	116.8(2)	O3–P3–O4	102.70(9)

EK.6. VI bileşiminin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Sample and crystal data for 09GYTE01.

Identification code	09GYTE01
Chemical formula	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ F ₆ N ₅ O ₂ P ₃
Formula weight	504.08
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal size	0.03 x 0.25 x 0.30 mm
Crystal system	monoclinic
Space group	P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 8.37510(10) Å α = 90° b = 26.3989(2) Å β = 92.0940(10)° c = 8.42520(10) Å γ = 90°
Volume	1861.51(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.799 Mg/cm ³
Absorption coefficient	0.681 mm ⁻¹
F(000)	1016

Table 2. Data collection and structure refinement for 09GYTE01.

Theta range for data collection	1.54 to 28.33°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -35 ≤ k ≤ 35, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	34029
Independent reflections	4628 [R(int) = 0.0308]
Coverage of independent reflections	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9798 and 0.8217
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Function minimized	Σ w(F _o ² - F _c ²) ²
Data / restraints / parameters	4628 / 0 / 246
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Δ/σ _{max}	1.172
Final R indices	4011 data; R1 = 0.0353, wR2 = I > 2σ(I) 0.0908 all data R1 = 0.0417, wR2 = 0.0952
Weighting scheme	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0409P) ² + 1.5189P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Largest diff. peak and hole	0.611 and -0.494 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.056 eÅ ⁻³

Table 3. Bond lengths (Å) for 09GYTE01.

P2-N2	1.5538(17)	P2-O2	1.5830(14)
P2-N1	1.5891(17)	P2-Cl2	2.0069(7)
Cl1-P1	2.0133(8)	P3-N3	1.604(2)
P3-N2	1.6197(17)	P3-N4	1.623(2)
P3-N5	1.6452(17)	P1-N3	1.5556(18)
P1-N1	1.5800(17)	P1-O1	1.5808(15)
F3-C7	1.353(3)	F4-C7	1.349(3)
F2-C6	1.355(2)	F1-C6	1.355(3)
F6-C8	1.350(2)	F5-C8	1.360(3)
O1-C5	1.425(2)	O2-C9	1.429(2)
C2-N5	1.469(3)	C2-C3	1.504(3)
C2-H2A	0.97	C2-H2B	0.97
N5-C1	1.460(3)	C8-C9	1.511(3)
C8-C7	1.550(3)	C3-C4	1.506(4)
C3-H3A	0.97	C3-H3B	0.97
C5-C6	1.511(3)	C5-H5A	0.97
C5-H5B	0.97	C6-C7	1.553(3)
C9-H9A	0.97	C9-H9B	0.97
C4-N4	1.469(3)	C4-H4A	0.97
C4-H4B	0.97	N4-H4	0.86
C1-H1A	0.96	C1-H1B	0.96
C1-H1C	0.96		

Table 4. Bond angles (°) for 09GYTE01.

N2-P2-O2	109.49(9)	N2-P2-N1	119.30(9)
O2-P2-N1	108.95(8)	N2-P2-Cl2	108.96(7)
O2-P2-Cl2	100.94(6)	N1-P2-Cl2	107.63(7)
N3-P3-N2	113.24(9)	N3-P3-N4	108.18(12)
N2-P3-N4	112.96(11)	N3-P3-N5	108.97(10)
N2-P3-N5	110.09(9)	N4-P3-N5	102.84(10)
N3-P1-N1	120.10(9)	N3-P1-O1	108.02(10)
N1-P1-O1	109.89(8)	N3-P1-Cl1	108.23(8)
N1-P1-Cl1	107.18(7)	O1-P1-Cl1	101.89(7)
C5-O1-P1	123.38(13)	C9-O2-P2	121.65(13)
N5-C2-C3	112.55(18)	N5-C2-H2A	109.1
C3-C2-H2A	109.1	N5-C2-H2B	109.1
C3-C2-H2B	109.1	H2A-C2-H2B	107.8
C1-N5-C2	112.8(2)	C1-N5-P3	115.21(14)
C2-N5-P3	119.54(15)	P2-N2-P3	123.82(11)
P1-N1-P2	117.05(10)	F6-C8-F5	106.95(17)
F6-C8-C9	107.63(18)	F5-C8-C9	108.07(18)
F6-C8-C7	107.98(18)	F5-C8-C7	104.79(18)
C9-C8-C7	120.69(17)	C2-C3-C4	112.1(2)
C2-C3-H3A	109.2	C4-C3-H3A	109.2
C2-C3-H3B	109.2	C4-C3-H3B	109.2
H3A-C3-H3B	107.9	P1-N3-P3	122.88(11)
O1-C5-C6	110.01(18)	O1-C5-H5A	109.7
C6-C5-H5A	109.7	O1-C5-H5B	109.7

C6-C5-H5B	109.7	H5A-C5-H5B	108.2
F1-C6-F2	107.39(18)	F1-C6-C5	108.00(18)
F2-C6-C5	107.0(2)	F1-C6-C7	104.9(2)
F2-C6-C7	107.36(18)	C5-C6-C7	121.48(18)
F4-C7-F3	107.7(2)	F4-C7-C8	106.16(18)
F3-C7-C8	108.24(18)	F4-C7-C6	105.78(18)
F3-C7-C6	107.64(18)	C8-C7-C6	120.7(2)
O2-C9-C8	108.76(16)	O2-C9-H9A	109.9
C8-C9-H9A	109.9	O2-C9-H9B	109.9
C8-C9-H9B	109.9	H9A-C9-H9B	108.3
N4-C4-C3	109.5(2)	N4-C4-H4A	109.8
C3-C4-H4A	109.8	N4-C4-H4B	109.8
C3-C4-H4B	109.8	H4A-C4-H4B	108.2
C4-N4-P3	122.18(17)	C4-N4-H4	118.9
P3-N4-H4	118.9	N5-C1-H1A	109.5
N5-C1-H1B	109.5	H1A-C1-H1B	109.5
N5-C1-H1C	109.5	H1A-C1-H1C	109.5

EK.7. XV bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement for 2008src1085r.

Identification code	2008src1085r	
Empirical formula	C ₈ H ₁₇ Cl ₂ N ₄ O ₃ P ₃	
Formula weight	381.07	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P(2) ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.0978(2) Å	a = 90°.
	b = 11.9568(3) Å	b = 104.030(2)°.
	c = 16.5937(4) Å	g = 90°.
Volume	1558.74(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.624 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.735 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	3.05 to 27.50°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	15081	
Independent reflections	3569 [R(int) = 0.0446]	
Completeness to theta = 27.50°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9854 and 0.9435	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3569 / 0 / 187	
Goodness-of-fit on F ²	1.061	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.0958	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0587, wR ₂ = 0.1029	
Largest diff. peak and hole	0.709 and -0.423 e.Å ⁻³	
Max deviation from mean plane = 0.302 (N2). P1-P2 = 2.770, P2-P3 = 2.665, P1-P3 = 2.745		

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for 2008src1085r

C(1)-O(1)	1.455(3)	N(2)-P(3)	1.596(2)
C(1)-C(2)	1.507(4)	N(2)-P(2)	1.597(2)
C(2)-C(3)	1.521(4)	N(3)-P(3)	1.566(2)
C(3)-N(4)	1.475(4)	N(3)-P(1)	1.615(2)
C(4)-O(2)	1.465(4)	N(4)-P(1)	1.624(3)
C(4)-C(5)	1.531(4)	O(1)-P(1)	1.579(2)
C(5)-C(8)	1.528(4)	O(2)-P(2)	1.579(2)
C(5)-C(7)	1.529(4)	O(3)-P(3)	1.578(2)
C(5)-C(6)	1.535(4)	P(2)-Cl(1)	1.9950(10)
C(8)-O(3)	1.463(3)	P(2)-P(3)	2.6653(10)
N(1)-P(2)	1.573(2)	P(3)-Cl(2)	2.0118(10)
N(1)-P(1)	1.597(2)		
O(1)-C(1)-C(2)	110.3(2)	P(2)-N(1)-P(1)	121.85(15)
C(1)-C(2)-C(3)	111.0(2)	P(3)-N(2)-P(2)	113.18(14)
N(4)-C(3)-C(2)	109.5(2)	P(3)-N(3)-P(1)	119.29(15)
O(2)-C(4)-C(5)	114.9(2)	C(3)-N(4)-P(1)	119.6(2)
C(8)-C(5)-C(7)	109.5(3)	C(1)-O(1)-P(1)	118.56(18)
C(8)-C(5)-C(4)	114.0(2)	C(4)-O(2)-P(2)	117.36(18)
C(7)-C(5)-C(4)	105.8(2)	C(8)-O(3)-P(3)	121.04(18)
C(8)-C(5)-C(6)	106.2(2)	O(1)-P(1)-N(1)	107.75(12)
C(7)-C(5)-C(6)	110.7(3)	O(1)-P(1)-N(3)	108.85(12)
C(4)-C(5)-C(6)	110.7(3)	N(1)-P(1)-N(3)	115.16(13)
O(3)-C(8)-C(5)	111.8(2)		
O(1)-P(1)-N(4)	102.87(13)	N(1)-P(2)-Cl(1)	110.47(10)
N(1)-P(1)-N(4)	108.56(13)	O(2)-P(2)-Cl(1)	99.10(8)
N(3)-P(1)-N(4)	112.84(13)	N(2)-P(2)-Cl(1)	106.75(10)
N(1)-P(2)-O(2)	111.88(13)	N(1)-P(2)-P(3)	89.28(9)
N(1)-P(2)-N(2)	116.20(13)	O(2)-P(2)-P(3)	107.27(8)
O(2)-P(2)-N(2)	110.96(12)	N(2)-P(2)-P(3)	33.40(9)

EK.8. XVI bileşiğinin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2007src0927 (307-475-A)	
Empirical formula	$C_{10}H_{15}Cl_3N_5OP_3$	
Formula weight	420.53	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 9.68270(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.3776(2)$ Å	$\beta = 91.8460(10)^\circ$
	$c = 16.0124(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3467.70(6)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.611 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.812 mm ⁻¹	
$F(000)$	1712	
Crystal	Prism; colourless	
Crystal size	$0.20 \times 0.06 \times 0.04$ mm ³	
θ range for data collection	$3.01 - 27.50^\circ$	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -29 \leq k \leq 28, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	35212	
Independent reflections	15188 [$R_{int} = 0.0323$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9683 and 0.8545	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	15188 / 1 / 814	
Goodness-of-fit on F^2	1.034	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0316, wR2 = 0.0696$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0345, wR2 = 0.0714$	
Absolute structure parameter	0.44(3)	
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.336 e Å ⁻³	

Diffractionmeter: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SADABS Version 2.10. (G. M. Sheldrick (2003)) Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** PLATON (A.L. Spek, J. Appl. Crystallogr. 2003, 36, 7).

Special details:

Four independent molecules:

P1-P2 = 2.798, P2-P3 = 2.697, P1-P3 = 2.881, max dev = 0.127 (N2)

P4-P5 = 2.795, P5-P6 = 2.712, P4-P6 = 2.779, max dev = 0.133 (N7)

P7-P8 = 2.778, P8-P9 = 2.729, P7-P9 = 2.776, max dev = 0.109 (N12)

P10-P11 = 2.787, P11-P12 = 2.701, P10-P12 = 2.796, max dev = 0.144 (N17)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.465(4)	C25–C26	1.380(4)
C2–N4	1.477(4)	C25–O3	1.415(3)
C2–C3	1.503(4)	C26–C27	1.394(4)
C3–C4	1.501(4)	C27–C28	1.382(5)
C4–N5	1.471(4)	C28–C29	1.380(5)
C5–C6	1.363(4)	C29–C30	1.382(4)
C5–C10	1.373(4)	C31–N19	1.479(4)
C5–O1	1.425(3)	C32–N19	1.474(4)
C6–C7	1.403(4)	C32–C33	1.521(4)
C7–C8	1.365(4)	C33–C34	1.517(4)
C8–C9	1.373(5)	C34–N20	1.467(4)
C9–C10	1.396(4)	C35–C36	1.378(4)
C11–N9	1.474(3)	C35–C40	1.389(4)
C12–N9	1.480(4)	C35–O4	1.423(3)
C12–C13	1.517(4)	C36–C37	1.395(4)
C13–C14	1.513(4)	C37–C38	1.369(5)
C14–N10	1.474(4)	C38–C39	1.390(5)
C15–C16	1.379(4)	C39–C40	1.389(4)
C15–C20	1.379(4)	N1–P2	1.565(2)
C15–O2	1.416(3)	N1–P1	1.610(2)
C16–C17	1.385(4)	N2–P2	1.576(2)
C17–C18	1.375(5)	N2–P3	1.587(2)
C18–C19	1.384(5)	N3–P3	1.570(2)
C19–C20	1.387(4)	N3–P1	1.630(2)
C21–N14	1.468(4)	N4–P1	1.658(2)
C22–N14	1.481(4)	N5–P1	1.621(3)
C22–C23	1.517(4)	N6–P5	1.560(2)
C23–C24	1.507(5)	N6–P4	1.623(2)
C24–N15	1.486(4)	N7–P6	1.588(2)
C25–C30	1.377(4)	N7–P5	1.589(2)
N8–P6	1.561(2)	C24–C23–C22	112.3(2)
N8–P4	1.606(2)	N15–C24–C23	111.7(3)
N9–P4	1.653(2)	C30–C25–C26	122.5(3)
N10–P4	1.634(2)	C30–C25–O3	120.0(3)
N11–P8	1.552(2)	C26–C25–O3	117.5(3)
N11–P7	1.620(2)	C25–C26–C27	118.4(3)
N12–P8	1.578(3)	C28–C27–C26	119.8(3)
N12–P9	1.589(2)	C28–C29–C30	120.7(3)
N13–P9	1.571(2)	C25–C30–C29	118.3(3)
N13–P7	1.594(2)	N19–C32–C33	112.0(2)
N14–P7	1.650(2)	C34–C33–C32	111.8(2)
N15–P7	1.646(2)	N20–C34–C33	108.5(2)
N16–P11	1.564(2)	C36–C35–C40	122.9(3)
N16–P10	1.612(2)	C40–C35–O4	117.2(3)
N17–P11	1.580(2)	C38–C37–C36	121.6(3)
N17–P12	1.593(2)	C37–C38–C39	119.8(3)
N18–P12	1.555(2)	C40–C39–C38	120.3(3)
N18–P10	1.621(2)	C39–C40–C35	118.1(3)
N19–P10	1.648(2)	P2–N1–P1	123.63(14)
N20–P10	1.626(2)	P2–N2–P3	117.05(15)
O1–P3	1.578(2)	P3–N3–P1	122.89(15)
O2–P6	1.5768(19)	C1–N4–C2	113.5(2)
O3–P9	1.569(2)	C1–N4–P1	115.7(2)
O4–P12	1.5766(19)	C2–N4–P1	119.09(19)
P2–Cl2	1.9950(10)	C4–N5–P1	122.4(2)
P2–Cl1	2.0263(10)	P5–N6–P4	122.84(15)
P2–P3	2.6974(10)	P6–N7–P5	117.25(14)
P3–Cl3	2.0355(10)	P6–N8–P4	122.64(14)
P5–Cl4	2.0021(10)	C11–N9–C12	112.0(2)
P5–Cl5	2.0275(9)	C11–N9–P4	114.71(19)
P6–Cl6	2.0315(10)	C12–N9–P4	118.58(19)

P8–Cl7	1.9993(10)	C14–N10–P4	116.66(19)
P8–Cl8	2.0142(9)	P8–N11–P7	122.32(15)
P9–Cl9	2.0198(10)	P8–N12–P9	119.02(15)
P11–Cl11	1.9922(10)	P9–N13–P7	121.85(14)
P11–Cl10	2.0292(10)	C21–N14–C22	111.8(2)
P12–Cl12	2.0336(10)	C21–N14–P7	114.7(2)
N4–C2–C3	112.1(2)	C22–N14–P7	115.2(2)
C4–C3–C2	111.8(2)	C24–N15–P7	114.50(19)
N5–C4–C3	109.9(2)	P11–N16–P10	122.69(14)
C6–C5–C10	122.6(3)	P11–N17–P12	116.68(14)
C6–C5–O1	120.6(3)	P12–N18–P10	123.40(14)
C10–C5–O1	116.7(3)	C32–N19–C31	111.6(2)
C8–C7–C6	120.6(3)	C32–N19–P10	119.8(2)
C7–C8–C9	119.7(3)	C31–N19–P10	115.5(2)
C8–C9–C10	121.1(3)	C34–N20–P10	119.3(2)
C5–C10–C9	117.7(3)	C5–O1–P3	123.32(17)
N9–C12–C13	111.8(2)	C15–O2–P6	123.69(16)
C14–C13–C12	111.1(2)	C25–O3–P9	122.62(16)
N10–C14–C13	111.3(2)	C35–O4–P12	122.19(16)
C16–C15–C20	122.7(3)	N1–P1–N5	109.04(13)
C16–C15–O2	118.9(3)	N1–P1–N3	112.78(12)
C20–C15–O2	118.3(2)	N5–P1–N3	112.27(13)
C15–C16–C17	118.6(3)	N1–P1–N4	107.67(13)
C18–C17–C16	120.0(3)	N5–P1–N4	102.43(13)
C17–C18–C19	120.6(3)	N3–P1–N4	112.05(13)
C15–C20–C19	117.7(3)	N1–P2–N2	119.95(12)
N14–C22–C23	112.5(2)	N1–P2–Cl2	108.86(10)
N2–P2–Cl2	108.82(10)	N13–P7–N11	115.43(12)
N1–P2–Cl1	109.22(9)	N13–P7–N15	108.92(12)
N2–P2–Cl1	107.28(10)	N11–P7–N15	108.27(13)
Cl2–P2–Cl1	101.06(4)	N13–P7–N14	109.39(12)
N1–P2–P3	90.12(9)	N11–P7–N14	108.66(13)
N2–P2–P3	31.60(9)	N15–P7–N14	105.74(12)
Cl2–P2–P3	133.85(4)	N11–P8–N12	119.41(13)
Cl1–P2–P3	111.96(4)	N11–P8–Cl7	110.41(10)
N3–P3–O1	107.62(12)	N12–P8–Cl7	107.41(11)
N3–P3–N2	118.59(12)	N11–P8–Cl8	109.23(10)
O1–P3–N2	110.22(12)	N12–P8–Cl8	108.37(10)
N3–P3–Cl3	110.64(10)	Cl7–P8–Cl8	100.31(4)
O1–P3–Cl3	101.95(9)	O3–P9–N13	107.57(11)
N2–P3–Cl3	106.57(10)	O3–P9–N12	109.96(12)
N3–P3–P2	89.83(9)	N13–P9–N12	119.10(13)
O1–P3–P2	136.02(10)	O3–P9–Cl9	102.16(8)
N2–P3–P2	31.36(8)	N13–P9–Cl9	109.30(10)
Cl3–P3–P2	109.16(4)	N12–P9–Cl9	107.43(11)
N8–P4–N6	114.37(12)	N16–P10–N18	113.64(12)
N8–P4–N10	109.26(12)	N16–P10–N20	109.26(13)
N6–P4–N10	108.94(13)	N18–P10–N20	112.11(13)
N8–P4–N9	109.11(12)	N16–P10–N19	107.15(13)
N6–P4–N9	109.06(12)	N18–P10–N19	111.43(12)
N10–P4–N9	105.75(12)	N20–P10–N19	102.58(13)
N6–P5–N7	119.57(12)	N16–P11–N17	119.80(13)
N6–P5–Cl4	110.90(10)	N16–P11–Cl11	108.70(10)
N7–P5–Cl4	107.43(9)	N17–P11–Cl11	109.10(10)
N6–P5–Cl5	109.47(10)	N16–P11–Cl10	110.11(10)
N7–P5–Cl5	108.31(9)	N17–P11–Cl10	107.73(10)
N8–P6–O2	106.66(11)	Cl11–P11–Cl10	99.49(4)
N8–P6–N7	119.51(12)	N18–P12–O4	108.45(12)
O2–P6–N7	110.88(12)	N18–P12–N17	119.01(12)
N8–P6–Cl6	109.58(9)	O4–P12–N17	110.11(12)
O2–P6–Cl6	102.18(8)	N18–P12–Cl12	109.14(10)
N7–P6–Cl6	106.69(9)	O4–P12–Cl12	101.94(8)
		N17–P12–Cl12	106.84(10)

EK.9. XVIIb bileşiminin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Sample and crystal data for 09gyte20_309_476.

Identification code	09gyte20_309_476	
Chemical formula	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂ P ₃	
Formula weight	386.06	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.05 x 0.30 x 0.37 mm	
Crystal habit	colorless plate	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 11.6461(18) Å	α = 90°
	b = 8.0500(11) Å	β = 90°
	c = 35.067(5) Å	γ = 90°
Volume	3287.6(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.560 Mg/cm ³	
Absorption coefficient	0.694 mm ⁻¹	
F(000)	1576	

Table 2. Data collection and structure refinement for 09gyte20_309_476.

Diffractometer	APEX II QUAZAR	
Radiation source	ImuS, MoK _α	
Theta range for data collection	2.10 to 25.03°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -9 ≤ k ≤ 9, -41 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	11292	
Independent reflections	2830 [R(int) = 0.0879]	
Coverage of independent reflections	97.6%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9648 and 0.7832	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)	
Function minimized	Σ w(F _o ² - F _c ²) ²	
Data / restraints / parameters	2830 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Δ/σ _{max}	0.001	
Final R indices	1872 data; I > 2σ(I)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0951
	all data	R1 = 0.0893, wR2 = 0.1059
Weighting scheme	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0518P) ² + 0.0000P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Extinction coefficient	0.0016(3)	
Largest diff. peak and hole	0.372 and -0.323 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.097 eÅ ⁻³	

Table 4. Bond lengths (Å) for 09gyte20_309_476.

Cl1-P2	2.0062(15)	Cl2-P3	2.0155(14)
Cl3-P3	1.9912(13)	P1-O1	1.569(2)
P1-N1	1.586(3)	P1-N3	1.618(3)
P1-N4	1.623(3)	P2-N1	1.564(3)
P2-O2	1.568(3)	P2-N2	1.578(3)
P3-N3	1.561(3)	P3-N2	1.572(3)
O2-C4	1.422(4)	O1-C3	1.448(4)
C2-C3	1.496(5)	C2-C1	1.503(6)
C2-H2A	0.97	C2-H2B	0.97
C1-N4	1.467(5)	C1-H1A	0.97
C1-H1B	0.97	N4-H111	0.76(4)
C4-C5	1.347(6)	C4-C9	1.347(6)
C5-C6	1.375(7)	C5-H5	0.93
C6-C7	1.352(8)	C6-H6	0.93
C7-C8	1.352(8)	C7-H7	0.93
C3-H3A	0.97	C3-H3B	0.97
C9-C8	1.388(7)	C9-H9	0.93
C8-H8	0.93		

Table 5. Bond angles (°) for 09gyte20_309_476.

O1-P1-N1	108.53(16)	O1-P1-N3	107.93(15)
N1-P1-N3	114.88(16)	O1-P1-N4	102.13(16)
N1-P1-N4	109.84(18)	N3-P1-N4	112.66(17)
N1-P2-O2	106.27(15)	N1-P2-N2	119.13(17)
O2-P2-N2	111.11(17)	N1-P2-Cl1	109.86(14)
O2-P2-Cl1	102.30(12)	N2-P2-Cl1	106.91(15)
N3-P3-N2	119.51(16)	N3-P3-Cl3	109.43(13)
N2-P3-Cl3	108.82(13)	N3-P3-Cl2	108.89(13)
N2-P3-Cl2	108.55(14)	Cl3-P3-Cl2	99.84(6)
C4-O2-P2	124.3(2)	C3-O1-P1	119.7(2)
P2-N1-P1	122.50(18)	P3-N2-P2	119.6(2)
P3-N3-P1	122.2(2)	C3-C2-C1	111.5(3)
C3-C2-H2A	109.3	C1-C2-H2A	109.3
C3-C2-H2B	109.3	C1-C2-H2B	109.3
H2A-C2-H2B	108.0	N4-C1-C2	110.0(3)
N4-C1-H1A	109.7	C2-C1-H1A	109.7
N4-C1-H1B	109.7	C2-C1-H1B	109.7
H1A-C1-H1B	108.2	C1-N4-P1	116.9(3)
C1-N4-H111	113.(3)	P1-N4-H111	119.(3)
C5-C4-C9	121.9(4)	C5-C4-O2	118.5(4)
C9-C4-O2	119.4(4)	C4-C5-C6	119.2(5)
C4-C5-H5	120.4	C6-C5-H5	120.4
C7-C6-C5	120.2(6)	C7-C6-H6	119.9
C5-C6-H6	119.9	C6-C7-C8	120.0(5)
C6-C7-H7	120.0	C8-C7-H7	120.0
O1-C3-C2	111.3(3)	O1-C3-H3A	109.4
C2-C3-H3A	109.4	O1-C3-H3B	109.4
C2-C3-H3B	109.4	H3A-C3-H3B	108.0

C4-C9-C8	118.4(5)	C4-C9-H9	120.8
C8-C9-H9	120.8	C7-C8-C9	120.3(6)
C7-C8-H8	119.9	C9-C8-H8	119.9

Table 6. Torsion angles (°) for 09gyte20_309_476.

N1-P2-O2-C4	177.5(3)	N2-P2-O2-C4	-51.5(4)
Cl1-P2-O2-C4	62.3(3)	N1-P1-O1-C3	163.4(3)
N3-P1-O1-C3	-71.5(3)	N4-P1-O1-C3	47.4(3)
O2-P2-N1-P1	142.3(2)	N2-P2-N1-P1	16.0(3)
Cl1-P2-N1-P1	-107.7(2)	O1-P1-N1-P2	108.5(2)
N3-P1-N1-P2	-12.4(3)	N4-P1-N1-P2	-140.7(2)
N3-P3-N2-P2	-6.5(3)	Cl3-P3-N2-P2	-133.2(2)
Cl2-P3-N2-P2	119.1(2)	N1-P2-N2-P3	-6.0(3)
O2-P2-N2-P3	-130.0(2)	Cl1-P2-N2-P3	119.2(2)
N2-P3-N3-P1	10.0(3)	Cl3-P3-N3-P1	136.3(2)
Cl2-P3-N3-P1	-115.5(2)	O1-P1-N3-P3	-121.9(2)
N1-P1-N3-P3	-0.7(3)	N4-P1-N3-P3	126.1(2)
C3-C2-C1-N4	-57.5(4)	C2-C1-N4-P1	57.2(4)
O1-P1-N4-C1	-48.6(3)	N1-P1-N4-C1	-163.7(3)
N3-P1-N4-C1	66.9(3)	P2-O2-C4-C5	-105.4(4)
P2-O2-C4-C9	79.0(5)	C9-C4-C5-C6	0.4(7)
O2-C4-C5-C6	-175.0(4)	C4-C5-C6-C7	-0.4(8)
C5-C6-C7-C8	-0.5(8)	P1-O1-C3-C2	-54.5(4)
C1-C2-C3-O1	55.5(4)	C5-C4-C9-C8	0.6(7)
O2-C4-C9-C8	175.9(4)	C6-C7-C8-C9	1.4(8)
C4-C9-C8-C7	-1.5(8)		

EK.10. XX bileşiğinin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2008src0009 (307-478-B)		
Empirical formula	$C_5H_{13}Cl_3N_5OP_3$		
Formula weight	358.46		
Temperature	120(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	$P2_1n$		
Unit cell dimensions	$a = 18.3051(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 8.13900(10)$ Å	$\beta = 101.6620(10)^\circ$	
	$c = 39.2691(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	$5729.7(2)$ Å ³		
Z	16		
Density (calculated)	1.662 Mg / m ³		
Absorption coefficient	0.966 mm ⁻¹		
$F(000)$	2912		
Crystal	Block; colourless		
Crystal size	$0.28 \times 0.20 \times 0.05$ mm ³		
θ range for data collection	$2.96 - 27.50^\circ$		
Index ranges	$-23 \leq h \leq 23, -9 \leq k \leq 10, -50 \leq l \leq 50$		
Reflections collected	47265		
Independent reflections	11550 [$R_{int} = 0.0757$]		
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	87.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9533 and 0.7736		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	11550 / 0 / 649		
Goodness-of-fit on F^2	1.076		
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0542, wR2 = 0.1145$		
R indices (all data)	$R1 = 0.1003, wR2 = 0.1337$		
Largest diff. peak and hole	0.714 and -0.582 e Å ⁻³		

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill asymmetric unit sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SADABS Version 2.10. (G. M. Sheldrick (2003)) Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** PLATON (A.L. Spek, J. Appl. Crystallogr. 2003, 36, 7).

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C20–C19	1.517(6)	N16–P11	1.597(3)
C1–O1	1.475(5)	N17–P12	1.573(3)
C1–C2	1.519(5)	N17–P11	1.599(3)
C2–C3	1.509(6)	N18–P12	1.566(3)
C3–N4	1.480(5)	N18–P10	1.605(3)
C4–N5	1.475(5)	N19–P10	1.635(4)
C4–C5	1.500(6)	N20–P11	1.625(4)
C6–O2	1.461(5)	O1–P1	1.576(3)
C6–C7	1.526(5)	O2–P4	1.587(3)
C7–C8	1.517(6)	O3–P7	1.579(3)
C8–N9	1.472(5)	O4–P10	1.579(3)
C9–N10	1.466(5)	P2–Cl1	2.0427(16)
C9–C10	1.511(5)	P3–Cl2	1.9989(16)
C11–N14	1.482(5)	P3–Cl3	2.0132(15)
C11–C12	1.523(6)	P5–Cl4	2.0458(15)
C12–C13	1.507(6)	P6–Cl5	2.0012(16)
C13–O3	1.467(5)	P6–Cl6	2.0118(15)
C14–N15	1.474(5)	P8–Cl7	2.0568(16)
C14–C15	1.497(6)	P9–Cl8	2.0023(15)
C16–N19	1.472(5)	P9–Cl9	2.0070(17)
C16–C17	1.521(6)	P11–Cl10	2.0311(15)
C17–C18	1.516(5)	P12–Cl11	1.9959(15)
C18–O4	1.465(5)	P12–Cl12	2.0270(16)
C19–N20	1.472(5)		
N1–P1	1.583(3)	O1–C1–C2	109.2(3)
N1–P2	1.593(3)	C3–C2–C1	111.2(4)
N2–P3	1.569(3)	N4–C3–C2	109.9(3)
N2–P2	1.603(3)	N5–C4–C5	111.2(3)
N3–P3	1.569(3)	O2–C6–C7	110.0(3)
N3–P1	1.618(3)	C8–C7–C6	110.6(4)
N4–P1	1.635(3)	N9–C8–C7	110.1(3)
N5–P2	1.611(4)	N10–C9–C10	111.3(3)
N6–P4	1.584(3)	N14–C11–C12	112.4(4)
N6–P5	1.600(3)	C13–C12–C11	111.0(4)
N7–P6	1.569(3)	O3–C13–C12	111.6(4)
N7–P5	1.599(3)	N15–C14–C15	110.7(3)
N8–P6	1.581(3)	N19–C16–C17	109.8(3)
N8–P4	1.609(3)	C18–C17–C16	110.8(4)
N9–P4	1.632(3)	O4–C18–C17	109.7(3)
N10–P5	1.615(4)	N20–C19–C20	110.0(3)
N11–P9	1.563(4)	P1–N1–P2	122.6(2)
N11–P7	1.605(3)	P3–N2–P2	119.0(2)
N12–P9	1.577(3)	P3–N3–P1	120.0(2)
N12–P8	1.595(3)	C3–N4–P1	117.5(3)
N13–P7	1.587(3)	C4–N5–P2	123.9(3)
N13–P8	1.593(3)	P4–N6–P5	122.0(2)
N14–P7	1.633(4)	P6–N7–P5	119.2(2)
N15–P8	1.614(4)	P6–N8–P4	119.6(2)
N16–P10	1.593(3)	C8–N9–P4	118.0(3)
C9–N10–P5	121.3(3)	N10–P5–Cl4	106.17(14)
P9–N11–P7	121.8(2)	N7–P6–N8	118.39(17)
P9–N12–P8	118.9(2)	N7–P6–Cl5	108.08(15)
P7–N13–P8	121.11(19)	N8–P6–Cl5	108.21(14)
C11–N14–P7	115.4(3)	N7–P6–Cl6	109.04(13)
C14–N15–P8	121.5(3)	N8–P6–Cl6	111.06(14)
P10–N16–P11	121.2(2)	Cl5–P6–Cl6	100.52(7)
P12–N17–P11	117.79(19)	O3–P7–N13	107.45(17)
P12–N18–P10	122.2(2)	O3–P7–N11	107.36(19)
C16–N19–P10	117.2(3)	N13–P7–N11	116.65(18)
C19–N20–P11	121.6(3)	O3–P7–N14	105.88(18)

C1–O1–P1	116.3(2)	N13–P7–N14	110.05(18)
C6–O2–P4	116.1(2)	N11–P7–N14	108.9(2)
C13–O3–P7	118.3(3)	N13–P8–N12	118.11(18)
C18–O4–P10	116.5(2)	N13–P8–N15	109.47(17)
O1–P1–N1	108.81(17)	N12–P8–N15	109.6(2)
O1–P1–N3	108.70(16)	N13–P8–Cl7	106.33(14)
N1–P1–N3	114.63(18)	N12–P8–Cl7	106.02(14)
O1–P1–N4	102.28(18)	N15–P8–Cl7	106.66(14)
N1–P1–N4	109.70(18)	N11–P9–N12	119.64(18)
N3–P1–N4	111.95(18)	N11–P9–Cl8	108.11(15)
N1–P2–N2	118.70(18)	N12–P9–Cl8	109.89(14)
N1–P2–N5	109.58(17)	N11–P9–Cl9	110.45(16)
N2–P2–N5	109.2(2)	N12–P9–Cl9	106.83(15)
N1–P2–Cl1	106.06(14)	Cl8–P9–Cl9	100.17(7)
N2–P2–Cl1	105.11(14)	O4–P10–N16	108.39(16)
N5–P2–Cl1	107.60(15)	O4–P10–N18	109.12(17)
N2–P3–N3	118.60(17)	N16–P10–N18	115.07(18)
N2–P3–Cl2	107.92(15)	O4–P10–N19	102.51(18)
N3–P3–Cl2	108.41(14)	N16–P10–N19	109.41(18)
N2–P3–Cl3	108.85(14)	N18–P10–N19	111.54(19)
N3–P3–Cl3	111.16(13)	N16–P11–N17	118.23(17)
Cl2–P3–Cl3	100.28(7)	N16–P11–N20	108.90(17)
N6–P4–O2	108.95(17)	N17–P11–N20	109.87(19)
N6–P4–N8	114.98(18)	N16–P11–Cl10	107.06(13)
O2–P4–N8	109.03(16)	N17–P11–Cl10	104.89(12)
N6–P4–N9	109.19(18)	N20–P11–Cl10	107.30(14)
O2–P4–N9	102.09(18)	N18–P12–N17	119.36(18)
N8–P4–N9	111.79(18)	N18–P12–Cl11	112.17(15)
N7–P5–N6	118.72(18)	N17–P12–Cl11	107.83(12)
N7–P5–N10	109.6(2)	N18–P12–Cl12	107.38(15)
N6–P5–N10	109.62(18)	N17–P12–Cl12	108.73(14)
N7–P5–Cl4	105.45(13)	Cl11–P12–Cl12	99.50(7)
N6–P5–Cl4	106.46(14)		

EK.11. XXII bileşiminin X-Işınlari Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Sample and crystal data for 09gyte19_309403A.

Identification code	09gyte19_309403A	
Chemical formula	C ₄ H ₁₂ Cl ₃ N ₄ O ₂ P ₃	
Formula weight	347.44	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.14 x 0.26 x 0.31 mm	
Crystal habit	colorless block	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 29.790(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 6.5492(5) Å	$\beta = 114.5980(10)^\circ$
	c = 15.5333(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2755.5(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.675 Mg/cm ³	
Absorption coefficient	1.005 mm ⁻¹	
F(000)	1408	

Table 2. Data collection and structure refinement for 09gyte19_309403A.

Diffractometer	APEX II QUAZAR
Radiation source	ImuS, MoK _α
Theta range for data collection	2.88 to 25.02°
Index ranges	-35<= <i>h</i> <=35, -6<= <i>k</i> <=7, -15<= <i>l</i> <=18
Reflections collected	7000
Independent reflections	2353 [R(int) = 0.0289]
Coverage of independent reflections	96.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8696 and 0.7432
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Data / restraints / parameters	2353 / 0 / 147
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices	2046 data; I>2σ(I) R1 = 0.0444, wR2 = 0.1267 all data R1 = 0.0502, wR2 = 0.1314
Weighting scheme	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0636P) ² +3.8004P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Largest diff. peak and hole	0.519 and -0.453 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.056 eÅ ⁻³

Table 4. Bond lengths (Å) for 09gyte19_309403A.

Cl1-P3	1.9901(15)	Cl2-P3	1.9982(17)
Cl3-P1	2.0159(16)	P1-N1	1.558(3)
P1-O1	1.560(3)	P1-N3	1.584(3)
P2-O2	1.573(3)	P2-N1	1.588(3)
P2-N4	1.597(3)	P2-N2	1.624(3)
P3-N4	1.555(3)	P3-N3	1.565(3)
O1-C1	1.421(5)	O2-C4	1.455(5)
N2-C3	1.441(5)	N2-C2	1.450(5)
C1-H1A	0.96	C1-H1B	0.96
C1-H1C	0.96	C2-C4	1.467(7)
C2-H2	0.93	C3-H3A	0.96
C3-H3B	0.96	C3-H3C	0.96
C4-H4A	0.97	C4-H4B	0.97

Table 5. Bond angles (°) for 09gyte19_309403A.

N1-P1-O1	107.95(15)	N1-P1-N3	118.92(16)
O1-P1-N3	110.99(17)	N1-P1-Cl3	109.00(14)
O1-P1-Cl3	102.19(13)	N3-P1-Cl3	106.49(15)
O2-P2-N1	110.00(17)	O2-P2-N4	109.70(18)
N1-P2-N4	113.67(15)	O2-P2-N2	96.83(15)
N1-P2-N2	112.23(18)	N4-P2-N2	113.12(18)
N4-P3-N3	119.85(16)	N4-P3-Cl1	109.30(14)
N3-P3-Cl1	108.81(15)	N4-P3-Cl2	109.15(15)
N3-P3-Cl2	108.03(15)	Cl1-P3-Cl2	99.85(8)
C1-O1-P1	122.4(3)	C4-O2-P2	111.9(3)
P1-N1-P2	123.95(18)	C3-N2-C2	120.5(4)
C3-N2-P2	121.7(3)	C2-N2-P2	111.6(3)
P3-N3-P1	119.06(17)	P3-N4-P2	123.8(2)
O1-C1-H1A	109.5	O1-C1-H1B	109.5
H1A-C1-H1B	109.5	O1-C1-H1C	109.5
H1A-C1-H1C	109.5	H1B-C1-H1C	109.5
N2-C2-C4	105.7(3)	N2-C2-H2	127.1
C4-C2-H2	127.1	N2-C3-H3A	109.5
N2-C3-H3B	109.5	H3A-C3-H3B	109.5
N2-C3-H3C	109.5	H3A-C3-H3C	109.5
H3B-C3-H3C	109.5	O2-C4-C2	109.6(3)
O2-C4-H4A	109.7	C2-C4-H4A	109.7
O2-C4-H4B	109.7	C2-C4-H4B	109.7
H4A-C4-H4B	108.2		

Table 6. Torsion angles (°) for 09gyte19_309403A.

N1-P1-O1-C1	176.6(4)	N3-P1-O1-C1	-51.5(4)
Cl3-P1-O1-C1	61.7(4)	N1-P2-O2-C4	-120.5(3)
N4-P2-O2-C4	113.7(3)	N2-P2-O2-C4	-3.8(4)
O1-P1-N1-P2	138.6(2)	N3-P1-N1-P2	11.0(3)
Cl3-P1-N1-P2	-111.2(2)	O2-P2-N1-P1	-131.9(2)
N4-P2-N1-P1	-8.5(3)	N2-P2-N1-P1	121.5(2)
O2-P2-N2-C3	168.1(5)	N1-P2-N2-C3	-77.0(5)
N4-P2-N2-C3	53.2(5)	O2-P2-N2-C2	15.7(3)
N1-P2-N2-C2	130.7(3)	N4-P2-N2-C2	-99.1(3)
N4-P3-N3-P1	3.7(4)	Cl1-P3-N3-P1	130.4(2)
Cl2-P3-N3-P1	-122.0(2)	N1-P1-N3-P3	-8.2(4)
O1-P1-N3-P3	-134.3(2)	Cl3-P1-N3-P3	115.3(2)
N3-P3-N4-P2	-1.6(4)	Cl1-P3-N4-P2	-128.1(2)
Cl2-P3-N4-P2	123.6(2)	O2-P2-N4-P3	127.3(3)
N1-P2-N4-P3	3.7(3)	N2-P2-N4-P3	-125.9(3)
C3-N2-C2-C4	-174.6(5)	P2-N2-C2-C4	-21.9(4)
P2-O2-C4-C2	-8.8(5)	N2-C2-C4-O2	18.8(5)

EK.12. XXIII bileşiminin X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Sample and crystal data for 10gyte126_GY_309_494_A.

Identification code	10gyte126_GY_309_494_A
Chemical formula	C ₉ H ₁₂ Cl ₃ N ₄ O ₂ P ₃
Formula weight	407.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal size	0.32 x 0.38 x 0.48 mm
Crystal habit	colorless block
Crystal system	orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.8587(2) Å α = 90° b = 11.5290(2) Å β = 90° c = 16.1554(4) Å γ = 90°
Volume	1649.98(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.640 Mg/cm ³
Absorption coefficient	0.853 mm ⁻¹
F(000)	824

Table 2. Data collection and structure refinement for 10gyte126_GY_309_494_A.

Diffractometer	APEX II QUAZAR
Radiation source	ImuS, MoK _α
Theta range for data collection	2.17 to 28.26°
Index ranges	-8<=h<=11, -15<=k<=10, -21<=l<=9
Reflections collected	8445
Independent reflections	3981 [R(int) = 0.0335]
Coverage of independent reflections	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7743 and 0.6854
Structure solution technique	direct methods
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Function minimized	Σ w(F _o ² - F _c ²) ²
Data / restraints / parameters	3981 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Δ/σ _{max}	0.001
Final R indices	3850 data; R1 = 0.0260, wR2 = I>2σ(I) 0.0715 all data R1 = 0.0270, wR2 = 0.0725
Weighting scheme	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0376P) ² +0.1674P] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Absolute structure parameter	-0.0(1)
Largest diff. peak and hole	0.259 and -0.202 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.042 eÅ ⁻³

Table 4. Bond lengths (Å)

P1-N3	1.5613(15)	P1-N1	1.5673(16)
P1-Cl2	1.9944(5)	P1-Cl1	2.0147(7)
P2-O2	1.5788(14)	P2-N2	1.5977(16)
P2-N3	1.6034(16)	P2-N4	1.6177(17)
P3-N2	1.5642(14)	P3-O1	1.5811(13)
P3-N1	1.5861(15)	P3-Cl3	2.0127(7)
N4-C9	1.442(3)	N4-C8	1.443(2)
O1-C1	1.428(2)	O2-C7	1.448(2)
C1-C6	1.364(3)	C1-C2	1.366(3)
C2-C3	1.398(3)	C2-H2	0.93
C3-C4	1.372(3)	C3-H3	0.93
C4-C5	1.366(4)	C4-H4	0.93
C5-C6	1.396(3)	C5-H5	0.93
C6-H6	0.93	C7-C8	1.507(3)
C7-H7A	0.97	C7-H7B	0.97
C8-H8A	0.97	C8-H8B	0.97
C9-H9A	0.96	C9-H9B	0.96
C9-H9C	0.96		

Table 5. Bond angles (°)

N3-P1-N1	119.72(8)	N3-P1-Cl2	108.68(7)
N1-P1-Cl2	108.51(6)	N3-P1-Cl1	109.58(7)
N1-P1-Cl1	108.39(7)	Cl2-P1-Cl1	100.19(3)
O2-P2-N2	108.95(9)	O2-P2-N3	110.32(9)
N2-P2-N3	113.51(8)	O2-P2-N4	96.71(8)
N2-P2-N4	115.13(10)	N3-P2-N4	110.90(9)
N2-P3-O1	107.26(8)	N2-P3-N1	118.95(8)
O1-P3-N1	110.64(8)	N2-P3-Cl3	109.49(7)
O1-P3-Cl3	102.59(6)	N1-P3-Cl3	106.70(7)
P1-N1-P3	118.37(9)	P3-N2-P2	123.41(10)
P1-N3-P2	122.66(10)	C9-N4-C8	121.44(18)
C9-N4-P2	124.60(14)	C8-N4-P2	113.51(14)
C1-O1-P3	120.24(11)	C7-O2-P2	111.49(12)
C6-C1-C2	122.66(18)	C6-C1-O1	118.22(18)
C2-C1-O1	119.08(17)	C1-C2-C3	118.1(2)
C1-C2-H2	121.0	C3-C2-H2	121.0
C4-C3-C2	120.5(2)	C4-C3-H3	119.8
C2-C3-H3	119.8	C5-C4-C3	119.9(2)
C5-C4-H4	120.0	C3-C4-H4	120.0
C4-C5-C6	120.7(2)	C4-C5-H5	119.7
C6-C5-H5	119.7	C1-C6-C5	118.2(2)
C1-C6-H6	120.9	C5-C6-H6	120.9
O2-C7-C8	107.99(15)	O2-C7-H7A	110.1
C8-C7-H7A	110.1	O2-C7-H7B	110.1
C8-C7-H7B	110.1	H7A-C7-H7B	108.4
N4-C8-C7	104.84(16)	N4-C8-H8A	110.8
C7-C8-H8A	110.8	N4-C8-H8B	110.8
C7-C8-H8B	110.8	H8A-C8-H8B	108.9
N4-C9-H9A	109.5	N4-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5	N4-C9-H9C	109.5

H9A-C9-H9C	109.5	H9B-C9-H9C	109.5
------------	-------	------------	-------

Table 6. Torsion angles (°)

N3-P1-N1-P3	15.63(17)	Cl2-P1-N1-P3	141.08(9)
Cl1-P1-N1-P3	-110.99(10)	N2-P3-N1-P1	-0.51(16)
O1-P3-N1-P1	124.28(11)	Cl3-P3-N1-P1	-124.86(10)
O1-P3-N2-P2	-140.55(12)	N1-P3-N2-P2	-14.14(18)
Cl3-P3-N2-P2	108.84(12)	O2-P2-N2-P3	135.82(12)
N3-P2-N2-P3	12.47(17)	N4-P2-N2-P3	-116.87(13)
N1-P1-N3-P2	-17.44(18)	Cl2-P1-N3-P2	-142.80(11)
Cl1-P1-N3-P2	108.62(12)	O2-P2-N3-P1	-119.21(12)
N2-P2-N3-P1	3.39(17)	N4-P2-N3-P1	134.84(13)
O2-P2-N4-C9	173.9(2)	N2-P2-N4-C9	59.3(2)
N3-P2-N4-C9	-71.3(2)	O2-P2-N4-C8	1.59(17)
N2-P2-N4-C8	-113.02(15)	N3-P2-N4-C8	116.37(15)
N2-P3-O1-C1	174.58(14)	N1-P3-O1-C1	43.38(16)
Cl3-P3-O1-C1	-70.12(14)	N2-P2-O2-C7	132.80(14)
N3-P2-O2-C7	-101.96(15)	N4-P2-O2-C7	13.30(16)
P3-O1-C1-C6	100.4(2)	P3-O1-C1-C2	-81.8(2)
C6-C1-C2-C3	-2.5(3)	O1-C1-C2-C3	179.9(2)
C1-C2-C3-C4	1.9(4)	C2-C3-C4-C5	-0.3(4)
C3-C4-C5-C6	-0.8(4)	C2-C1-C6-C5	1.4(4)
O1-C1-C6-C5	179.1(2)	C4-C5-C6-C1	0.3(4)
P2-O2-C7-C8	-23.5(2)	C9-N4-C8-C7	172.6(2)
P2-N4-C8-C7	-14.8(2)	O2-C7-C8-N4	23.1(2)



A *cis*-directing effect towards diols by an exocyclic P-NHR moiety in cyclotriphosphazenes

Serap Bešli^a, Simon J. Coles^c, David B. Davies^b, Adem Kılıç^a, Elif Okutan^a, Robert A. Shaw^b, Esra Tanrıverdi^a, Gönül Yenilmez Çiftçi^{a,*}

^a Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze, 41400 Kocaeli, Turkey

^b School of Biological and Chemical Sciences, Birkbeck College (University of London), Malet Street, London WC1E 7HX, UK

^c Department of Chemistry, University of Southampton, Highfield, Southampton SO17 1BJ, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 April 2009

Accepted 9 June 2009

Available online 14 June 2009

Keywords:

Cyclotriphosphazene derivatives

cis-Directing effect

NMR

X-ray crystallography

ABSTRACT

Cyclotriphosphazenes containing the P-NHR moiety in an exocyclic spiro ring, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$, (**1**), and $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$, (**2**), were used to investigate a possible directing effect of the P-NHR moiety on the formation of products in the nucleophilic substitution reactions with diols such as tetraethyleneglycol, 1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. The ^{31}P NMR spectra of the reaction mixtures showed that only one kind of ansa product is formed in each of these reactions. X-ray crystallographic studies of the ansa products [(**4a**), (**5a**), (**6a**) and (**7a**)] have provided definitive proof of the *cis*-directing effect of the P-NHR moiety in cyclotriphosphazenes. It is likely that hydrogen-bond interaction between the incoming nucleophile and the P-NHR moiety of the reactant accounts for the preference for products with the substituents *cis* to the NH group.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

A great deal of effort has been devoted to the question of geminal versus non-geminal replacement patterns in cyclotriphosphazenes [1–9], but little appears to be known about whether an incoming group is directed *cis* or *trans* to an existing structural feature. In general, di-, tri- and tetra- non-geminal replacements lead to a mixture of *cis* and *trans* isomers and their proportions are often controlled by kinetic effects [7]. It has also been shown that many isomer pairs can be interconverted by a variety of methods and equilibration of *cis/trans* isomer pairs can be attained [9]. The proportions of these isomer pairs differ markedly under kinetic and thermodynamic control [10]. Generally *trans*-isomers predominate under kinetic control, though the proportion of the *cis*-isomer may sometimes be increased for NaOR reagents, where a co-ordination of the Na ion to an existing POR group has been postulated [11]. Moreover, a distinctive *cis* preference has been observed in the reactions of chlorocyclotriphosphazenes with sodium methoxide [1,11c]. An unusually sensitive solvent effect in the distribution of regio- and stereoisomers of disubstituted derivatives of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ has also reported [11d]. Steric effects obviously play a part; for example, with the sterically very demanding dibenzylamino groups only the *trans*-isomer, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$, is formed [12,13].

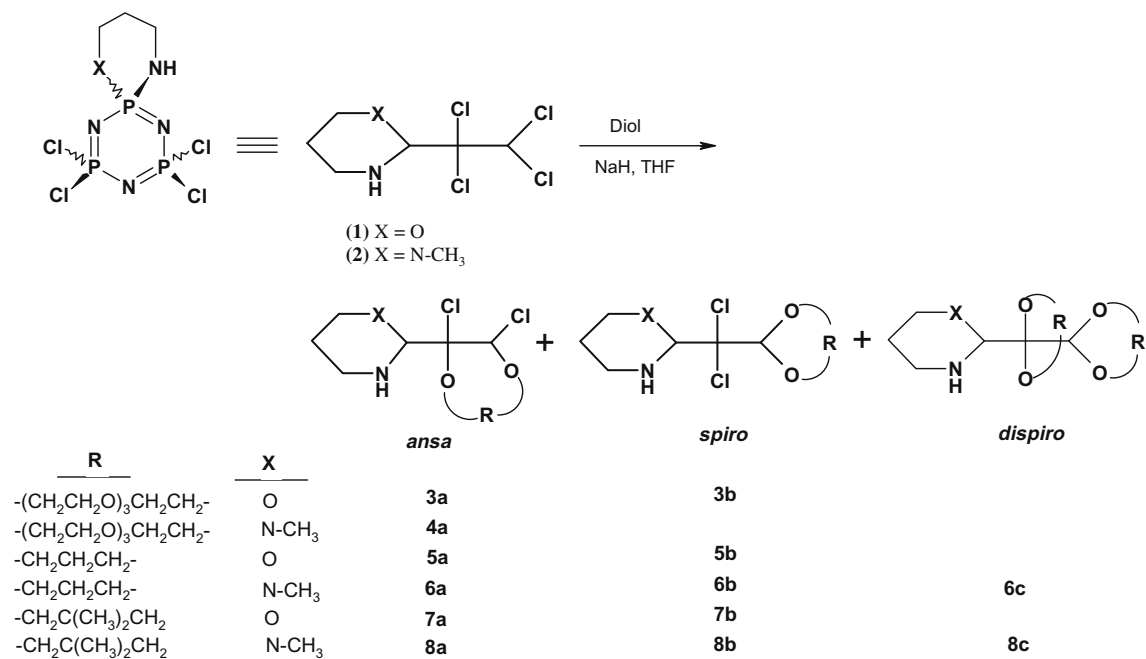
Although both spiro and ansa products were formed in the reaction of tetraethyleneglycol with a cyclotriphosphazene containing an

exocyclic P-NHR group, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$, (**1**) [14,15], it was found, somewhat surprisingly, that only one ansa product formed and it had the ansa ring on the same side of the phosphazene ring as the exocyclic NH moiety *i.e.* *cis* and not *trans* to the NH group [16]. This result lead us to consider whether an interaction between the NH group and incoming nucleophile was involved in the *cis*-directing effect on the diol. Therefore, it was decided to investigate the reaction of tetraethyleneglycol with a different molecular system containing the exocyclic P-NHR moiety, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ [17] (**2**), and to react both **1** and **2** with diols having much smaller chains than tetraethyleneglycol, *viz.* 1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. For comparison purposes a standard set of conditions was used for each reaction [*i.e.* proportions of reactants (1:1), solvent (tetrahydrofuran), temperature (24 °C) and reaction time (23 h)], the products were separated by column chromatography and characterized by elemental analysis, mass spectrometry, and by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy. The products formed in the reactions were the mono-ansa (**4a–8a**), mono-spiro (**5b–8b**) and di-spiro (**6c**, **8c**) derivatives (Scheme 1). The ^{31}P NMR chemical shifts and phosphorus–phosphorus coupling constants of the ansa derivatives (**4a–8a**) are summarized in Table 1, whereas all the experimental details and other analytical data are given in the Supplementary material.

The proton-decoupled ^{31}P NMR spectra of all the ansa compounds **3a–8a** have A_2X spin systems and a typical example is shown in Fig. 1b for the new tetraethyleneglycol derivative (**4a**). The ^{31}P chemical shift of the $[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ groups in **4a**, 25.0 ppm, is

* Corresponding author. Tel.: +90 262 6053110; fax: +90 262 6053101.

E-mail address: yenilmez@gyte.edu.tr (G.Y. Çiftçi).



Scheme 1.

Table 1
³¹P NMR parameters of compounds **3a–8a**^{a,b}

Compound	[PCl(R)] R=O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ O(CH ₂) ₃ O or OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ O	[PNH(CH ₂) ₃ X] X = O or NCH ₃	² J(PP) (Hz)
3a	23.4 (d)	13.8 (t)	65.5
4a	25.0 (d)	18.1 (t)	51.5
5a	31.2 (d)	15.7 (t)	56.7
6a	31.6 (d)	19.2 (t)	45.4
7a	31.8 (d)	16.3 (t)	55.1
8a	32.1 (d)	19.2 (t)	44.1

^a 202.38 MHz ³¹P NMR measurements in CDCl₃ solutions at 298 K. Chemical shifts referenced to external H₃PO₄. d: doublet, t: triplet.

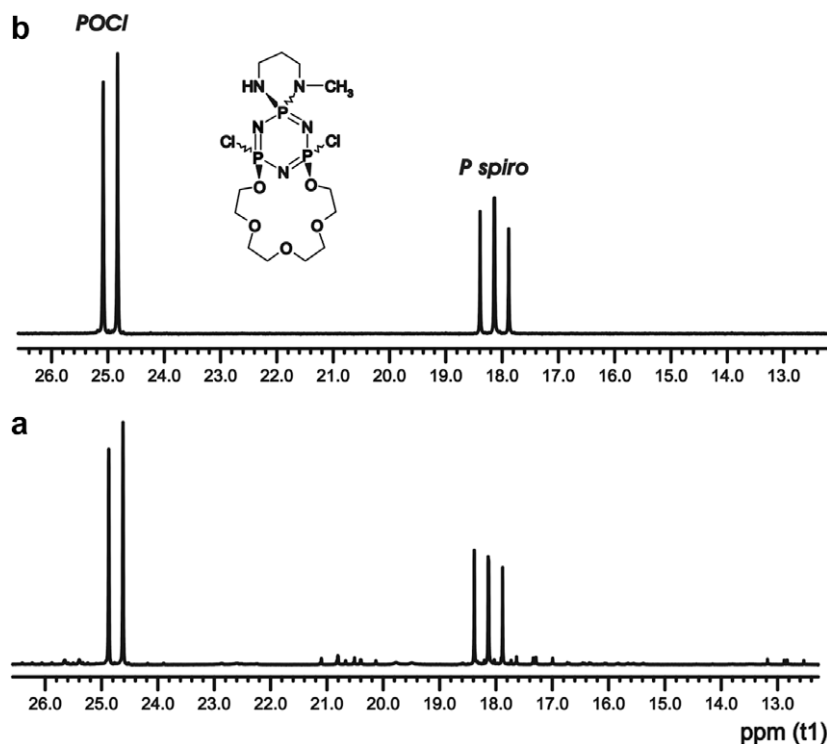


Fig. 1. (a) Proton-decoupled ³¹P NMR spectrum of the reaction of compound **2** with sodium tetraethyleneglycol (TEG) at a 1:1 ratio in THF solution; the reaction mixture was filtered and solvent removed prior to dissolving in CDCl₃ solution; (b) proton-decoupled ³¹P NMR spectrum in CDCl₃ solution of the compound **4a**.

similar to that observed recently for the analogue (**3a**), 23.4 ppm [16a], shown to have a planar cyclophosphazene ring, because the large sixteen-membered ansa ring system involving the tetraethylene glycol moiety does not introduce any strain in the cyclophosphazene ring [18]. On the other hand, the ^{31}P NMR chemical shifts of the $[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ groups of the 1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol ansa compounds **5a–8a** are observed *ca.* 31 ppm, which is similar to that found for other ansa derivatives with seven- or eight-membered rings [19], known to have strained and puckered cyclophosphazene rings [19,20]. The strain and puckering of the cyclophosphazene ring in compounds **5a–8a** also decreases the phosphorus–phosphorus geminal coupling constants compared to the value in their tetraethylene glycol analogues (**3a**, **4a**), *i.e.* about 9–10 Hz for the $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ derivatives and about 6–7 Hz for the $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ derivatives (Table 1). In each reaction only one ansa compound **4a–8a** was isolated but it is would be very difficult by ^{31}P NMR to determine whether the ansa ring is *cis* or *trans* to the exocyclic NHR group. However, compounds **4a**, **5a**, **6a** and **7a** gave crystals suitable for X-ray crystallography, as shown in Fig. 2 and the appropriate crystallographic data are summarized in the reference section. [21]

In the crystal structures of compounds **4a**, **5a**, **6a** and **7a** the bond lengths and bond angles of the N_3P_3 moieties are within the normal range found for cyclophosphazenes [1,22]. In compound **4a** the N_3P_3 ring is nearly planar, because the 16-membered glycol ring is flexible and causes little strain in the molecule as shown by the maximum deviation from the mean plane of the cyclophosphazene ring being only 0.057(6) Å (N1). On the other hand the strain in the molecule caused by the 8-membered ansa ring results in puckering of the cyclophosphazene rings of compounds **5a**, **6a** and **7a**, which is reflected in the cyclophosphazene ring nitrogen (N2) atom that is part of the exocyclic ansa ring being 0.29(3) Å, 0.23(2) Å and 0.30(3) Å, respectively, from the plane of the cyclophosphazene ring, which is similar to previous observations on seven- or eight-membered ring ansa derivatives cyclophosphazene rings [23]. For the purposes of the present work, the most important conclusion from the crystal structures of **4a**, **5a**, **6a** and **7a**, in Fig. 2 is that the ansa ring formed by the diol is on the same side of the cyclophosphazene ring as the NH moiety of the exocyclic $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{X}]$ spiro ring, *i.e.* it is *cis* to the NH group.

In principle, in the reactions of the starting compounds **1** and **2** with diols, there could be two kinds of ansa products in which the diol ring could be either *cis* or *trans* to NH. The products formed in each reaction mixture were checked by proton-decoupled ^{31}P NMR spectroscopy. The ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of **2** with tetraethyleneglycol (Fig. 1a) shows the formation of only one product with only traces of starting material or any other derivative. The product is the ansa compound **4a** with the dioxo ring *cis* to the NH group (Fig. 2a). Reactions of compounds **1** and **2** with 1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol not only give ansa products (**5a–8a**) but also mono-spiro (**5b–8b**) and some di-spiro (**6c**, **8c**) derivatives. An example is given in Fig. 3a for the reaction mixture of **2** with 1,3-propanediol, which shows the formation of the ansa (**6a**), mono-spiro (**6b**) and di-spiro (**6c**) derivatives. Although derivatives containing the six-membered spiro ring (**6b**, **6c**) are formed to a greater extent than the eight-membered ansa ring derivative (**6a**), the ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture in Fig. 3a shows that only one type of ansa derivative is formed in the reaction and X-ray crystallography confirms that the 1,3-propanedioxo ansa ring in **6a** is *cis* to the NH group of the exocyclic $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ moiety (Fig. 2c). The same conclusion can be made for the reactions of **1** with 1,3-propanediol and 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, where only one ansa product is observed by ^{31}P NMR of each reaction mixture and X-ray crystallography confirms that the ansa ring is *cis* to the NH group of the exocyclic $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ moiety in **5a** (Fig. 2b) and to the

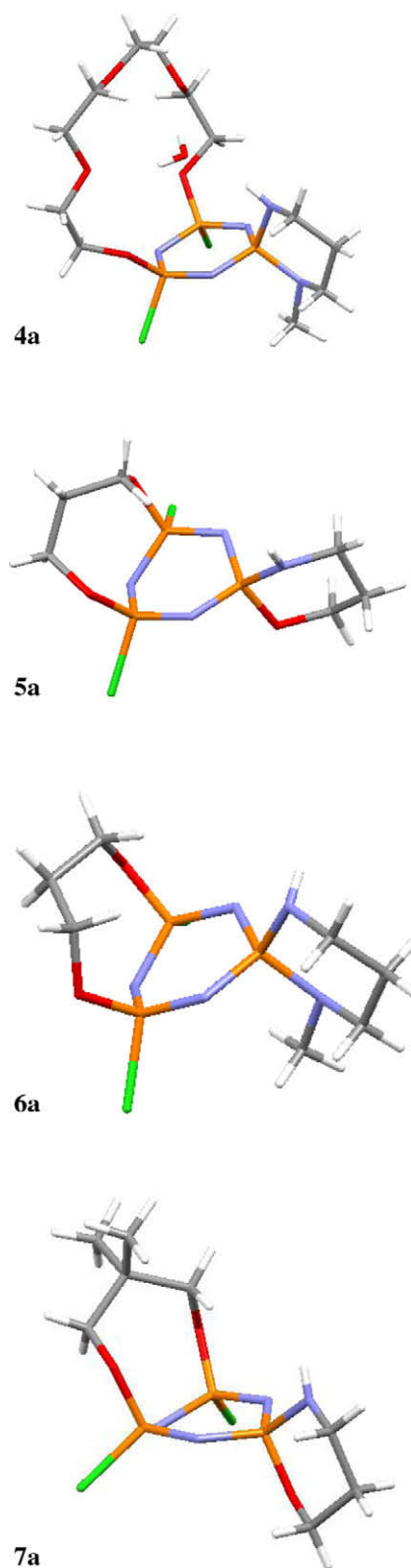


Fig. 2. Crystal structures of ansa compounds (a) **4a**, (b) **5a**, (c) **6a** and (d) **7a**.

$[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ moiety in **7a** (Fig. 2d). The ^{31}P NMR spectra of the reaction mixture of the reaction of compound **2** with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol also shows that only one ansa product is formed, although in this case there is no X-ray crystallographic evidence to prove unequivocally that the ansa ring in **8a** is *cis* to the NH group of the $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{X}]$ moiety.

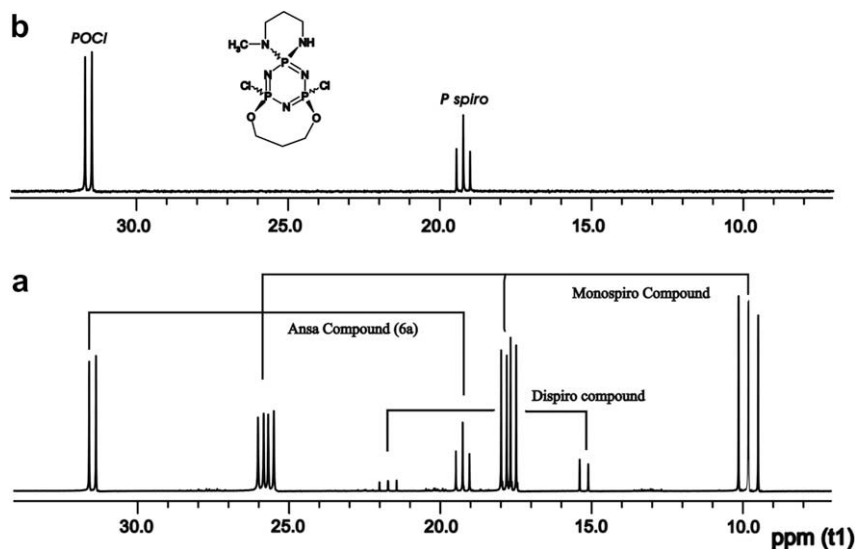


Fig. 3. (a) Proton-decoupled ^{31}P NMR spectrum of the reaction of compound **2** with sodium 1,3-propanediol at a 1:1 ratio in THF solution; the reaction mixture was filtered and solvent removed prior to dissolving in CDCl_3 solution; (b) proton-decoupled ^{31}P NMR spectrum in CDCl_3 solution of the ansa compound **6a**.

The X-ray crystal structure of compound **1** [14] (Fig. 4) shows that the mean plane of the spiro $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ moiety is approximately perpendicular to the plane of the cyclophosphazene ring.

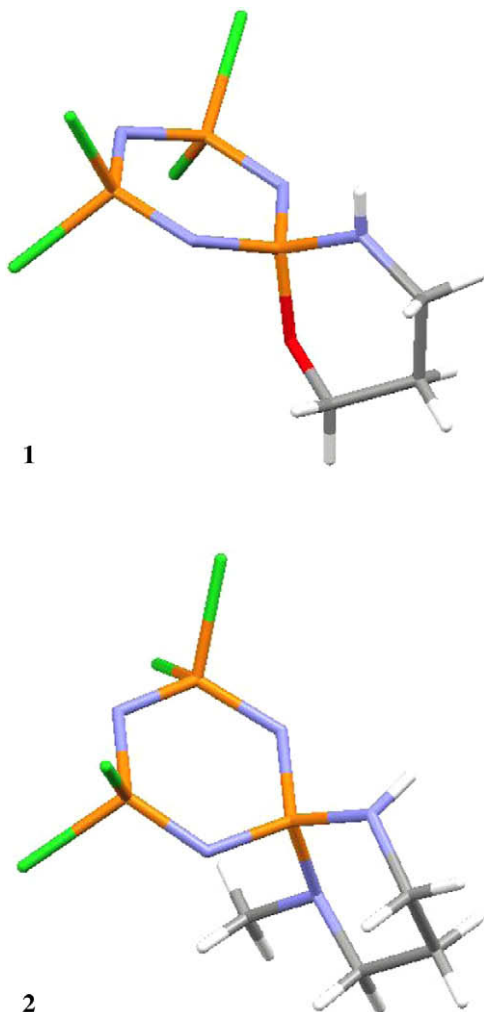


Fig. 4. The crystal structures of compounds **1** and **2**.

As the original structural data for compound **1** were not included in the Cambridge Structural Database, the structure has been repeated [21] and it shows that the angle between the ring planes is $85.6(2)^\circ$. An analogous crystal conformation with respect to the plane of the cyclophosphazene ring is found in this work (Fig. 4) for the $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ moiety of compound **2** and so, in both compounds **1** and **2**, the NH group of the exocyclic spiro moiety projects over one face of the cyclophosphazene ring. Hence, assuming that these average conformations are maintained in solution, then in the reactions of compounds **1** and **2** with the alkoxide form of diols (tetraethylene glycol and 1,3-propanediol), it is likely that the exclusive formation of ansa derivatives with the ansa ring *cis* to the NH group of the $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{X}]$ moiety results from hydrogen-bonding effects between the proton of the NH group and one of the lone pairs of electrons of the incoming nucleophile, *i.e* it favours the initial attack of the incoming group to be *cis* to the NH group. The hydrogen-bonding effect on formation of products that are *cis* to a proton donor group are being investigated with various di functional amines and mono-functional alcohols and amines.

Acknowledgements

We thank the Otsuka Chemical Co. Ltd. for gifts of N3P3Cl6 and Gebze Institute of Technology (GIT) for the provided financial support (Grant No.: BAP 2008-A-02).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 726786, 726787, 726788, 726790, 726791 and 726792 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2**, **4a**, **5a**, **6a** and **7a**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.inoche.2009.06.014](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.06.014).

References

- [1] W.C. Allen, Chem. Rev. 91 (1991) 119.
- [2] R.A. Shaw, Phosphorus Sulfur Silicon 45 (1989) 103.
- [3] (a) J.L. Schmutz, H.R. Allcock, Inorg. Chem. 14 (1975) 2433; (b) J.H. Jung, S.K. Potluri, H. Zhang, P.W. Neilson, Inorg. Chem. 43 (2004) 7784.

- [4] R. Keat, R.A. Shaw, *J. Chem. Soc. A* (1966) 908.
- [5] (a) A.S. Freund, M. Calichman, C.W. Allen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2059;
(b) Y.J. Jun, U.S. Toti, H.Y. Kim, J.Y. Yu, B. Jeong, M.J. Jun, Y.S. Sohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6173.
- [6] R.A. Shaw, *Z. Naturforsch. Teil B* 31 (1976) 641.
- [7] J.M.E. Goldschmidt, R. Goldstein, *J. Chem. Soc. A* (1981) 1283.
- [8] A.A. Huizen, J.C. Grampel, J.W. Rusch, T. Wilting, F. Bolhuis, A. Meetsma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1317.
- [9] (a) J.K. Fincham, H.G. Parkes, L.S. Shaw, R.A. Shaw, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 1169;
(b) S.N. Nabi, R.A. Shaw, C. Stratton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 588.
- [10] J.M.E. Goldschmidt, E. Licht, *J. Chem. Soc. Dalton.* (1971) 728.
- [11] (a) D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R. Shaw, *J. Chem. Soc.* (1965) 4070;
(b) D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R. Keat, R.A. Shaw, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1680;
(c) K.C. Kumara Swamy, S.S. Krishnamurthy, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 920;
(d) C.N. Myer, W.C. Allen, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 60.
- [12] J.D. Healy, R.A. Shaw, B.C. Smith, C.P. Thakur, M. Woods, *J. Chem. Soc.* (1974) 1286.
- [13] M. Hasan, R.A. Shaw, M. Woods, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2202.
- [14] A.H. Alkubaisi, H.A. Al-Madfa, W.F. Deutsch, M.B. Hursthouse, H.G. Parkes, L.S. Shaw, R.A. Shaw, *Phosphorus Sulfur* 28 (1986) 277.
- [15] (a) K.C. Kumara Swamy, S.S. Krishnamurthy, *Indian J. Chem. Sect. A* 3 (1984) 717;
(b) F. Sournies, K. Zai, K. Vercruysse, M.C. Labarre, J.F. Labarre, *J. Mol. Struct.* 412 (1997) 19.
- [16] (a) S. Bešli, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 959;
(b) S. Bešli, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 449.
- [17] E.S. Kumar, M.G. Muralidharan, V. Chandrasekhar, *Polyhedron* 14 (1995) 1571.
- [18] (a) K. Brandt, I. Porwollik, A. Olejnik, R.A. Shaw, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, G.D. Sykara, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4496;
(b) K. Brandt, I. Porwollik, M. Siwy, T. Kupka, R.A. Shaw, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, G.D. Sykara, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1143;
(c) K. Brandt, I. Porwollik-Czomperlik, M. Siwy, T. Kupka, R.A. Shaw, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, G.D. Sykara, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12432.
- [19] (a) A. Uslu, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1042;
(b) S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, G. Yenilmez Çiftçi, *Polyhedron* (2006) 953;
(c) S. Bešli, S.J. Coles, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, *Dalton Trans.* 26 (2007) 2792.
- [20] A.H. Alkubaisi, H.G. Parkes, R.A. Shaw, *Heterocycles* 28 (1989) 347.
- [21] The complete crystallographic data have also been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre [Deposition numbers are CCDC 726786 (**1**), CCDC 726787 (**2**), CCDC 726788 (**4a**), CCDC 726790 (**5a**), CCDC726791 (**6a**), CCDC726792 (**7a**)]. Crystal data for **1**: $C_3H_7Cl_4N_4OP_3$, $M = 349.84 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombic, space group $Pna2_1$, $a = 11.7856(4) \text{ Å}$, $b = 8.4587(2) \text{ Å}$, $c = 12.0556(3) \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 1201.83(6) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Refinement of 141 parameters on 2628 independent reflections out of 8053 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.0595$) led to $R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0853$ (all data). Crystal data for **2**: $C_4H_{10}Cl_4N_5P_3$, $M = 362.88 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombic, space group $Pna2_1$, $a = 14.7454(5) \text{ Å}$, $b = 13.4628(5) \text{ Å}$, $c = 7.0301(2) \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 1395.58(8) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Refinement of 151 parameters on 3194 independent reflections out of 26,988 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.0535$) led to $R_1 = 0.0392$, $wR_2 = 0.0740$ (all data). Crystal data for **4a**: $C_{12}H_{28}Cl_2N_5O_6P_3$, $M = 502.20 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 8.4014(2) \text{ Å}$, $b = 17.1631(3) \text{ Å}$, $c = 15.9189(2) \text{ Å}$, $\beta = 95.6630(10)^\circ$, $V = 2284.21(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Refinement of 266 parameters on 5226 independent reflections out of 28,789 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.0363$) led to $R_1 = 0.0366$, $wR_2 = 0.0797$ (all data). Crystal data for **5a**: $C_6H_{13}Cl_2N_4O_3P_3$, $M = 353.01 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombic, space group $Pbca$, $a = 11.7043(7) \text{ Å}$, $b = 7.9663(4) \text{ Å}$, $c = 28.6070(17) \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 2667.3(3) \text{ Å}^3$, $Z = 8$. Refinement of 167 parameters on 3051 independent reflections out of 21,935 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.1041$) led to $R_1 = 0.0990$, $wR_2 = 0.1293$ (all data). Crystal data for **6a**: $C_7H_{16}Cl_2N_5O_5P_3$, $M = 366.06 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 7.29710(10) \text{ Å}$, $b = 10.9162(2) \text{ Å}$, $c = 17.9902(3) \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 1433.04(4) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Refinement of 177 parameters on 3282 independent reflections out of 21,772 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.0316$) led to $R_1 = 0.0512$, $wR_2 = 0.0907$ (all data). **7a**: $C_8H_{17}Cl_2N_4O_3P_3$, $M = 381.07 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 8.0978(2) \text{ Å}$, $b = 11.9568(3) \text{ Å}$, $c = 16.5937(4) \text{ Å}$, $\beta = 104.030(2)^\circ$, $V = 1558.74(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Refinement of 187 parameters on 3569 independent reflections out of 3569 measured reflections ($R_{\text{int}} = 0.0446$) led to $R_1 = 0.0587$, $wR_2 = 0.1029$ (all data).
- [22] (a) G.A. Carriedo, Francisco J.G. Alonso, J.L.G. Alvarez, G.C. Pappalardo, F. Punzo, P. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2413;
(b) R. Bertani, E. Ghedini, M. Gleria, R. Liantonio, G. Marras, P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, *CrystEngComm* 7 (2005) 511;
(c) M.E. Amato, G.A. Carriedo, F.J. Garcia Alonso, J.L. Garcia-Alvarez, G.M. Lombardo, G.C. Pappalardo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 3047.
- [23] (a) S.R. Contractor, M.B. Hursthouse, H.B. Parkes, L.S. Shaw (née Gözen), R.A. Shaw, H. Yılmaz, *Phosphorus Sulfur* 28 (1986) 267;
(b) K. Muralidharan, N.D. Reddy, A.J. Elias, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3988;
(c) K. Muralidharan, P. Venugopalan, A.J. Elias, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3176;
(d) S. Bešli, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, *Polyhedron* 25 (2006) 963.