

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

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
VE PENTAERİTRİTOL TÜREVİ
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE AMİNOALKOLERİN REAKSİYONLARI**

**Şule ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

GEBZE

2003

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

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
VE PENTAERİTRİTOL TÜREVİ
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE AMİNOALKOLERİN REAKSİYONLARI**

**Şule ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr.Aylin USLU**

**GEBZE
2003**

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino,1-propanolün tetrahidrofuran çözücüsü içinde $N(C_2H_5)_3$ varlığında, oda sıcaklığında, gerçekleştirilen reaksiyonunda oluşan reaksiyon karışımına uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri ile $N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2CH_2NH)$ (I), $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)_2$ (II) ve cis- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)_2$ (III) bileşikleri elde edildi. Heksaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin tetrahidrofuranda (1:3) oranında, oda sıcaklığında gerçekleştirilen, reaksiyonundan uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu $N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2NMe)$ (IV), (1:6) oranında oda sıcaklığında, gerçekleştirilen reaksiyonundan ise, trans- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2NMe)_2$ (V) ve cis- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2NMe)_2$ (VII) bileşikleri elde edildi.

(I), (III) ve (IV) bileşiklerinin pentaeritritol ile değişik şartlarda reaksiyonları denendi, fakat hiçbir ürün izole edilemedi. Bunun üzerine heksaklorosiklotrifosfazatrien ile pentaeritritol piridin varlığında diklormetanda 48 saat geri soğutucu altında ısıtılarak doğrudan etkileştirildi. Uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonunda iki trimer halkasına spiro köprülü pentaeritritolün bağlandığı $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2] N_3P_3Cl_4$ (VII) bileşiği elde edildi.

(VII) bileşiği ile 3-amino,1-propanolün tetrahidrofuranda $N(C_2H_5)_3$ varlığında, oda sıcaklığında, gerçekleştirilen reaksiyonundan uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu iki ürün [(VIII) , (IX)] elde edildi.

(VII) bileşiği ile N-metiletanolaminin tetrahidrofuranda $N(C_2H_5)_3$ varlığında, oda sıcaklığında, gerçekleştirilen reaksiyonundan uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu (X) ürünü elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları; elementel analiz, kütle, ^{31}P ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) ve (IX) numaralı bileşiklerin yapıları X-ışınları difraktometresinden elde edilen verilerle de aydınlatıldı.

SUMMARY

In this study first of all the reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with 3-amino-1-propanol were studied in tetrahydrofurane in the presence of triethylamine at room temperature. Separation and purification methods were applied to the reactions mixtures and $N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2CH_2NH)$ (I), $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)_2$ (II), and *cis*- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)_2$ (III), were isolated. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with N-methylethanolamine were also studied in tetrahydrofurane at room temperature. Separation and purification methods were applied to the reactions mixtures and $N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2NMe)$ (IV), *trans*- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2NMe)_2$ (V), and *cis*- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2NMe)_2$ (VI), were isolated.

The reactions of (I), (III) and (IV) with pentaerythritol were studied, but no products were isolated. Therefore, the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with pentaerythritol was studied with pyridine in dichloromethane and the reaction was boiled under reflux for 24 hours, separation and purification methods were applied to the reaction mixture and a spirane compound $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ (VII) which is bonded to two trimer ring with spiro bridge was isolated.

The reaction of (VII) with 3-amino -1-propanol was studied with triethylamine in tetrahydrofurane at room temperature and separation and purification methods were applied to the reaction mixture and two compounds (VIII) and (IX) were also isolated.

The reaction of (VII) with N-methylethanolamine was also studied in tetrahydrofurane in the presence of triethylamine at room temperature and separation and purified methods were applied to the reaction mixture and one compound (X) was isolated.

These products (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) were analysed structurally via mass, ^{31}P and ^1H NMR spectra and elemental analysis. The structures of compounds (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) and (IX) were also analysed with x-ray diffraction measurement.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Aylin USLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Prof.Dr.Adem KILIÇ'a, Prof.Dr.Vefa AHSEN'e, GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine ve Prof.Dr.R A.Shaw'a tezime katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteklerini gördüğüm aileme tez aşamam boyunca da desteklerini esirgemedikleri için saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Ayrıca, yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan sevgili arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIII
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	4
2.3.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	7
2.3.1.IR İncelemeleri	7
2.3.2.Kütle Spektrometresi	7
2.3.3.Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	8
2.3.4.X-ışını kırınımı ölçümleri	10
2.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları	11
2.4.1.Halofosfazenlerin Aminolizi	22
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	32
3.1. Trimerin Etanolamin ile Reaksiyonları	32
3.2 Trimerin N-metiletanolamin ile Reaksiyonları	34
3.3 Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları	36
3.4.Yapılan diğer çalışmalar	38
4.DENEYSEL KISIM	49
4.1.Kullanılan Madde Ve Aletler	49
4.2.Deneyler	50
4.2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amimo1-propanol'un (1:1) oranında reaksiyonu	50
4.2.2.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amimo-1-propanol'un	

(1:2) oranında reaksiyonu	51
4.2.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin	
(1:3) oranında reaksiyonu	52
4.2.4.Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile N-metiletanolaminin	
(1:6) oranında reaksiyonu	53
4.2.5.(I) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu	54
4.2.6.(II) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu	55
4.2.7.(II) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu	56
4.2.8.(IV) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu	57
4.2.9.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile pentaeritritolün reaksiyonu	58
4.2.10.(VII) numaralı ürün ile 3-amino,1-propanolün reaksiyonu	59
4.2.11.(VII) numaralı ile N-metiletanolaminin reaksiyonu	60
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
5.1 (I) numaralı ürünün yapı analizi	61
5.2.(II) numaralı ürünün yapı analizi	64
5.3.(III) numaralı ürünün yapı analizi	67
5.4.(IV) numaralı ürünün yapı analizi	71
5.5.(V) numaralı ürünün yapı analizi	75
5.6.(VI) numaralı ürünün yapı analizi	78
5.7.(VII) numaralı ürünün yapı analizi	82
5.8.(VIII) numaralı ürünün yapı analizi	86
5.9.(IX) numaralı ürünün yapı analizi	89
5.10.(X) numaralı ürünün yapı analizi	94
KAYNAKLAR	96
EKLER	97
ÖZGEÇMİŞ	118

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A^0

Angström

EI

Elektron Impact

FAB

Fast Atom Bombardment

NMR

Nükleer Magnetik Resonans

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Tamamen sübstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien	1
1.2. Tamamen sübstitüsyona uğramış siklotetrafosfazatetraen	1
1.3. Tamamen sübstitüsyona uğramış lineer fosfazen polimeri	1
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	6
2.2. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler	14
2.3. Geminal olmayan <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri	15
2.4. Geminal-olmayan, siklize olmamış türler	20
2.5. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması	20
2.6. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması	21
2.7. Fosfor üzerine bir RO ⁻ nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi	21
2.8. Fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları	22
2.9. Amino ligandlarının <i>cis-trans</i> yarışında , fosfor atomundan klorun uzaklaşması	25
2.10. S _N ² bimoleküler reaksiyon tipi	27
2.11. S _N ¹ tipindeki proses	27
2.12. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	27
2.13. Amonyagın (NPCl ₂) ₃ ile reaksiyonu.	29
2.14. <i>t</i> -butilaminin geminal sübstitüsyonu	29
2.15. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyon	29
2.16. <i>Cis</i> - halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilişı	30
3.1. Trimerin etanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün	32
3.2. Trimerin etanolamin ile reaksiyonundan oluşan dispiro <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - ürünler	33
3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün	34
3.4. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan dispiro ürünler	35

3.5. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan trispiro ürünler	35
3.6. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro ve spiro-ansa yapıdaki ürünler	37
3.7. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro yapılı ürün	37
3.8. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]_2$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$, c) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_4O]$ ‘ün 24.15 MHz’de ^{31}P n.m.r spektrumları	44
3.9. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]_2$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NH]$, c) $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_2NH]$ ‘ün 162.0 MHz’de ^{31}P n.m.r spektrumları	44
3.10. $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ ‘ün 400 MHz’de ^1H n.m.r spektrumu	45
3.11. $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ ‘ün 200 MHz’de ^1H n.m.r spektrumu a)normal spektrum b)homonukleer eşleşmemiş spektrumu	45
3.12. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ ve b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2CMe_2]_2$ ‘ün ^1H n.m.r spektrumları	46
5.1.(I) numaralı ürün	61
5.2.(II) numaralı ürün	64
5.3.(III) numaralı ürün	67
5.4.(IV) numaralı ürün	71
5.5.(V) numaralı ürün	75
5.6.(VI) numaralı ürün	78
5.7.(VII) numaralı ürün	82
5.8.(VIII) numaralı ürün	86
5.9.(IX) numaralı ürün	90
5.10.(X) numaralı ürün	94

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	5
2.2.Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)	5
2.3.Siklo- ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri	7
2.4.Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri	8
2.5.Bazı Fosfazenler için ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri	9
2.6.Fosfazenlerin Yapısal Özellikleri	10
3.1.Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR dataları	33
3.2.Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^1H NMR dataları	34
3.3.N-metiletanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR dataları	36
4.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
4.2.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	49
5.1.(I) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	61
5.2.(II) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	65
5.3.(III) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	68
5.4.(IV) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	72
5.5.(V) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	76
5.6.(VI) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	79
5.7.(VII) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	83
5.8.(VIII) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	87
5.9.(IX) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	91
5.10.(X) numaralı bileşiğinin elementel analiz değerleri	95

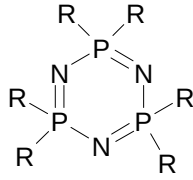
SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUM	SAYFA
5.1. (I) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	61
5.2. (I) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	62
5.3. (I) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	63
5.4. (II) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	64
5.5. (II) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	65
5.6. (II) numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu	66
5.7. (II) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	67
5.8. (III) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	68
5.9. (III) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	69
5.10. (III) numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu	70
5.11. (III) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	71
5.12. (IV) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	72
5.13. (IV) numaralı bileşiğin ^{31}P nmr spektrumu	73
5.14. (IV) numaralı bileşiğin ^1H nmr spektrumu	73
5.15. (IV) numaralı bileşiğin X-ışını kırınım ile çözülmüş yapısı	74
5.16. (V) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	75
5.17. (V) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	76
5.18. (V) numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu	77
5.19. (V) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	77
5.20. (VI) numaralı bileşiğin kütle spektrumu	78
5.21. (VI) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	79
5.22. (VI) numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu	80
5.23. (VI) numaralı bileşiğin X-ışını kırınım ile çözülmüş yapısı	81
5.24. (VII) numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	82
5.25. (VII) numaralı bileşiğe ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	83
5.26. (VII) numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	84
5.27. (VII) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	85
5.28. (VIII) numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	86
5.29. (VIII) numaralı bileşiğe ait protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	87

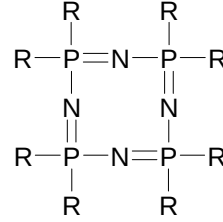
5.30. (VIII) numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	88
5.31. (VIII) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	89
5.32. (IX) numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	90
5.33. (IX) numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	91
5.34. (IX) numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	92
5.35. (IX) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	93
5.36. (X) numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	94
5.37. (X) numaralı bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu	95
5.38. (X) numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu	96

1.GİRİŞ

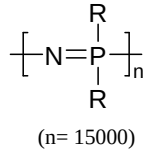
Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve yoğun olarak çalışılan fosfor azot bileşikleridir. Bunlar halka veya zincir yapılı bileşiklerdir ve her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır fakat azot atomu üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Siklik trimer (Şekil 1.1), siklik tetramer (Şekil 1.2), ve yüksek polimerler (Şekil 1.3), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir. Fosfora bağlı R grubu; halojen, pseudohalojen, amino, azido, alkoks, ariloks, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi çeşitli organik gruplar olabilir.



Şekil 1.1. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien



Şekil 1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotetrafosfazatetraen



Şekil 1.3. Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazen polimeri

R gruplarının farklı olduğu karışık süstitüsyonlar da mümkündür. Siklik trimer ve tetramer ve bir çok 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].

Fosfor-azot bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü, nonlineer optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, pentaeritritol türevi fosfazenin difonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını araştırmak, sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Bu çalışmada öncelikle 3-amino,1-propanol ve N-metiletanol amin ile trimerin reaksiyonları incelendi. Bu reaksiyonlar sonucu mono- ve dispiro ürünler elde edildi. Oluşan dispiro ürünlerin cis- ve trans geometrik izomerler verdiği gözlemlendi. Elde edilen bu ürünlerin pentaeritritol ile reaksiyonları çok zor gerçekleştiğinden bu ligantların bispiro pentaeritritol köprülü trimer ile reaksiyonları incelendi.

Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR, spektrofotometresi, X-ışını kırınım teknikleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri verildi.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

İlk fosfazen bileşiği, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir $(\text{NPCl}_2)_n$. [Liebeg ,1834][Rose,1834].Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır $(\text{NPNH})_n$, fakat Leibeg ve Wöhler çok az miktarda heksaklorosiklotrifosfazen $(\text{NPCl}_2)_3$ 'de izole etmişlerdir. Bu bileşik beyaz kristal katıdır. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru empirik formülü bularak, yapının NPCl_2 olduğunu göstermişler, bundan sekiz yıl sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu göstermişlerdir[Wichelhaus, 1870]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir ve Gladstone, Besson, Besson ve Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yıllarda yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu yayınlar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. Stokes, ilk olarak siklik yapı olan $(\text{NPCl}_2)_3$ yapısını önermiştir. Stokes ayrıca, daha yüksek siklik homologların bir serisini de $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$ tanımlamıştır ve klorofosfazenlerin 'inorganik kauçuğa' termal polimerizasyonunu ve bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Stokes ayrıca, klorofosfazenlerin, 'metafosfamik asitlere' hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır ve bizim siklofosfazanlar diye adlandırdığımız türevlerin tuzlarını da izole edebilmiştir [Stokes, 1899]. Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları Ficquelmont tarafından incelenmiştir.

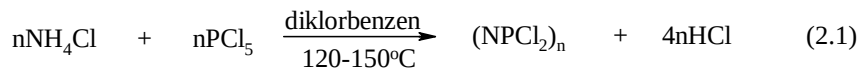
Fosfazenlerin polimer kimyasının tarihi en erken Stokes'un çalışmalarına dayanır. Polimerlerle ilgili araştırmalarda üç önemli konu geliştirilmiştir; lineer ve siklik türlerin depolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının araştırılması, lineer yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezleri ve karışık siklomatrikspolimerlerinin geliştirilmesi.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi suretiyle 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır [Liebig, 1834], [Rose, 1834]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright, 1943].

Diğer fiziksel teknikler, fosfazenlerin yapı araştırmaları için güçlü aletler olmuşturlar. Infrared ve raman spektroskopisi 1954'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır ve UV, NMR, NQR, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer birçok teknik fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında halen kullanılmaktadır.

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmiş ve hatta 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 çözücülerde çözünmezler. Böylece halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2)[Audrieth, Steinmann, 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943]

Tablo 2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

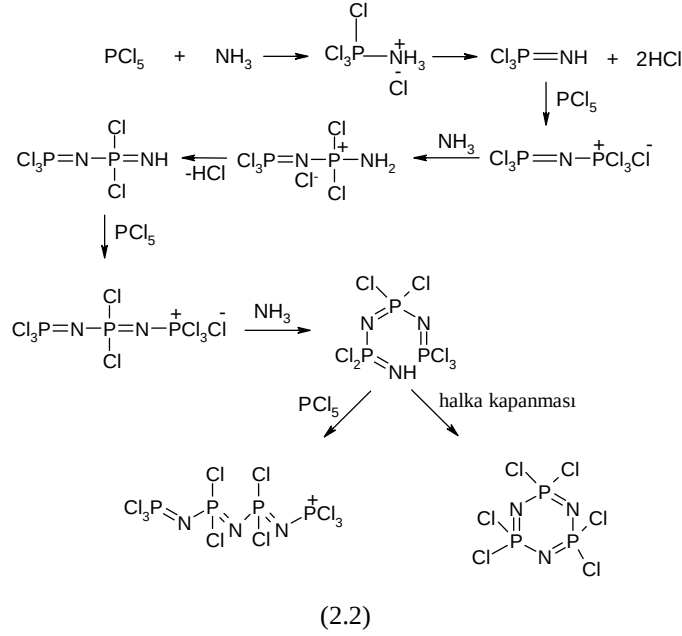
	Yoğunluk	M.p, °C	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

Açıklama [s1]:

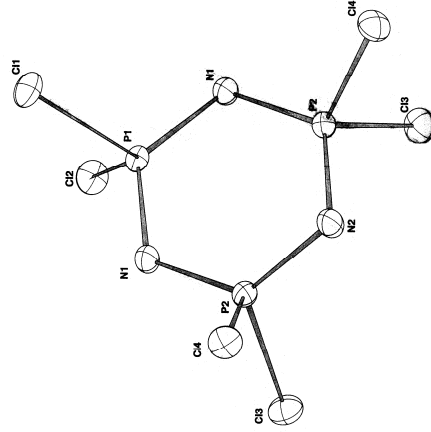
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

(PNCl₂)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki şekilde yazmak mümkündür (2.2) [Walker, 1972].



Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, herbir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da iki koordinatlı, üç değerliklidir.

2.3.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.3.1.IR İncelemeleri

Siklofosfazenler için gözlenen IR bandları , N-P-N biriminin titreşimi ve halka bükülmesi etkilerinden meydana gelir. Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetric titreşimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banttır. İkincisi ise, $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde katılar için gözlenen banttır ve bu P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer siklik trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, siklik tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler. Tablo 2.3'de karakteristik P-N titreşim frekansları görülmektedir.

Tablo 2.3. Siklo- ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

Bileşik	n =				
	3	4	5	6	$\approx 15,000$
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
$(\text{NPMe}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(\text{NPEt}_2)_n$	(1157)1225	1320	-	-	-
$(\text{NPPh}_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$(\text{NPClPh})_n$	1180	-	-	-	1290
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	1235,1275	1337	1340	1335	1250
$[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	1225-1240	1320	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{OPr}^i)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OBu}^i)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	1240,1280	1272	-	-	1270
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	1180	-	-	-	1255,1200
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	1195	1265	-	-	1240,1280
$[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_n$	-	-	-	-	1180-1220
$[\text{NP}(\text{NHMe})(\text{Ph})]_n$	1122	1240	-	-	-

2.3.2.Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden

türetilabilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler $(N_3P_3Cl_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(NP_3Cl_2)_6$ bileşiği, siklik trimere parçalanır, $(NP_3Cl_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.3'de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun liganlardan değil de iskelet π -sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesi ile anlaşılabilir.

Tablo 2.4. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)
$(NP_3Cl_2)_3$	10.26	$(NP_3Cl_2)_4$	9.80
$[NP(OMe)_2]_3$	9.29	$[NP(OMe)_2]_4$	8.83
$[NP(NMe)_2]_3$	7.85	$[NP(NMe)_2]_4$	7.45

2.3.3.Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

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

³¹P NMR'ı

³¹P NMR kayma verilerinin önemli bir kısmı, siklo-ve polifosfazenler ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler için elde edilmiştir. Bazı bileşikler için seçilmiş

³¹P NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Bazı Fosfazenler için ³¹P NMR Kimyasal Kayma Verileri

Gurup	Bileşik	³¹ P kayması (ppm)
PCl ₂	(NPCl ₂) ₃	-20
PCl ₂	(NPCl ₂) ₄	+7.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	-22.5
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	-21.7
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	-22.7
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ NH ₂	-20.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂) ₂	-18.3
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	-20.5
PClPh	(NPClPh) ₃ -cis	-29.4
PClPh	(NPClPh) ₃ -trans	-30.3,-32.7
PCl(OMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	-16.7
PCl(OPr ⁱ)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	-12.6
PCl(OCH ₂ CF ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	-16.5
PCl(NH ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NH ₂)	-19.0
PCl(NHMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHMe)	(-22.2)
PPh ₂	(NPPH ₂) ₃	-14.3
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ Ph ₂ -gem	-20.6
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₂ Ph ₄ -gem	-19.1 (-17.2)
P(NH ₂) ₂	[NP(NH ₂) ₂] ₃	-18.8
P(NH ₂)(Ph)	[NP(NH ₂)(Ph)] ₃	-23.0
P(OMe) ₂	[NP(OMe) ₂] ₃	-21.7
P(OCH ₂ CF ₃) ₂	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₃	-17.7
P(OPh) ₂	[NP(OPh) ₂] ₃	-9
PO ₂ C ₆ H ₄ -o	[NP(O ₂ C ₆ H ₄ -o)] ₃	-11.8
PO ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2'	[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2')] ₃	-9.5
PH(OPh)	N ₃ P ₃ Ph ₄ (OPh)H-gem	-5.8

¹H NMR'ı

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun içinde bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe₂ ligandında bulunan protonlar, π =7.27'den 7.79'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler, NMe₂ protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis- ve trans- izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, [NP(NMe₂)₂]₃ için 7.20'den, [NP(NMe₂)₂]₇ için 7.08'e kadar değişen π değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir

protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, “parmakizi” teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

2.4.4. X-ışını kırınımı ölçümleri

X-ışını kırınım çalışmaları; $(\text{NPR}_2)_{3-6}$ veya $(\text{NPR}'_3)_2$ formülüne sahip bileşiklerin siklik, $(\text{NPR}_2)_n$ formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin lineer tipli yüksek polimerler olduğunu göstermiştir. X-ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [Allcock, 1972].

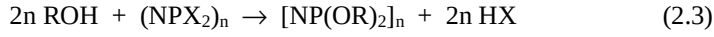
Tablo 2.6.Fosfazenlerin Yapısal Özellikleri

Bileşik	P-N bağ uzunluğu (Å)	N-P-N bağ açısı (°)	P-N-P bağ açısı (°)	R-P-R bağ açısı (°)	İskelet yapısı	Kaynak
$(\text{NPF}_2)_3$	1.57	119.4	120.3	<99.9	Düzlemsel halka	[Dougill,1963]
$(\text{NPCI}_2)_3$	1.58	118.4	121.4	101.4	Düzlemsel	[Wilson, 1960], Bullen, 1971]
$(\text{NPCI}_2)_4$	1.57	121.2	131.3	102.8	Bükülmüş halka (K formu)	[Hazekamp,1962]
$(\text{NPBr}_2)_3$	1.58	117	126.8	102.5	Bükülmüş halka	[Giglio, 1962], [Giglio, 1967]
$(\text{NPPH}_2)_3$	1.60	117.8	122.1	103.8	Hafif sandalye şeklinde bükülmüş yapı	[Ahmed,1969]
1,1- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_2\text{F}_6$	1.47	116.9	143.3	93.2	Bükülmüş halka	[Marsh, 1970]

Tablo 2.6’de görüldüğü gibi, siklo- ve polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağ uzunluğu 1.47-1.62 Å arasındaır. Tetramerin P-N bağ uzunluğu, trimer ile karşılaştırıldığında 0.03 Å daha kısadır. Düzlemsel ve bükülmüş siklofosfazenlerin her ikisi de bulunmaktadır.

2.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları

Bu bölümde halofosfazenler ile alkoksitlerin ve ariloksitlerin geniş bir aralıktaki organo-süstitüe fosfazenleri veren reaksiyonları gözden geçirildi. Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.3).



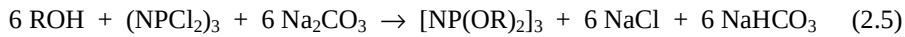
(1)Deneyisel Teknik Çeşitleri: Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol, veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda (2.4)'de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker.



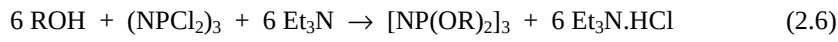
Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohlojenürleri uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Halojen atomu X; fluor, klor veya brom olabilir.

Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan birini sağlar. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdırlar ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Ariloksi ve fluoroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir (2.5).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halosiklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücünde reaksiyonu yapıldığı zaman kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, (2.6)'da gösterildiği gibi hidrojenklorür akseptörü olarak kullanılır.



Reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü bu etkileşimler için kullanılabilir, fakat dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler özellikle kullanışlıdır. Kurutma tuzakları ile nemi tutan standart cam malzemelerin bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılmasının olağan olmasına rağmen, çözücü olarak pridin kullanıldığında pridini uzaklaştırmakta cam yüksek vakum sisteminin kullanılması gereklidir.

(2)Alkoxi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri: Genelde, $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadırlar. Fakat, ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR süstitüentinin tabiatına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoxi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözünürler. Fakat, $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_3$, $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_{3\text{veya}4}$ veya $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_{5\text{veya}7}$ gibi bazı alkoxi türevleri oda sıcaklığında renkli sıvıdırlar. Fosfazen halkası etrafındaki karışık

sübstitüsyonların etkilerinin etrafıca bir çalışması sonucu, trimerik veya tetramerik halkanın fluoroalkoksi ve ariloksi guruplarının her ikisi tarafından da yapılan sübstitüsyonun erime noktasını düşürdüğünü göstermiştir. Böyle maddeler, ateşe dayanıklı, düşük-sıcaklık hidrolik akıcıları veya kaydırıcıları olarak kullanışlı özelliklere sahip olurlar. Alkoksi- veya ariloksi-sübstitüe yüksek polimerler elastomerdirler veya bükülebilir film oluşturma malzemesidirler. Bazı durumlarda, maddeler -80°C 'nin altına kadar soğutulsa bile esneklik özelliklerini kaybetmezler.

Hekzafenoksisiklotrifosfazen $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ ısıya ve hidrolize karşı oldukça karardır ve bu davranış, birçok ariloksifosfazenin karakteristiğidir. Alkoksifosfazenler (fluoroalkoksi türevleri hariç) ısıtıldığında siklofosfazan verecek şekilde yeniden düzenlenirler ve bunlar ariloksi bileşiklerine göre hidrolize karşı daha duyarlıdır. Birçok alkoksi türevi oda sıcaklığında ve atmosfer neminde saklandığında da oldukça karardır ve fluoroalkoksifosfazenler ısıtmaya ve nötral hidrolizlere karşı özellikle karardır. Fosfora beş üyeli siklik gurup şeklinde bağlanma var ise, hidroliz çözeltide kolayca kendiliğinden meydana gelir, fakat belirgin hidrolitik kararlılık, spiro bir düzenlenme ile fosfora altı- veya yedi-üyeli halka sistemleri oluşturacak şekilde bağlı türler tarafından gösterilir. Trimer ve $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_3$, suda da çözünür.

(3)Nükleofilin Sübstitüsyon Üzerindeki Etkisi: Bu prosese daha detaylı bir açıklık sağlamak için sübstitüsyon üzerinde etkin birkaç faktörü incelemek gereklidir. Bunların en önemlilerinden biri de nükleofilin (RO^-) etkisidir. Nükleofilin rolü hakkında kullanışlı bilgiler, tamamlanmamış sübstitüsyon örneklerinin incelenmesi, sübstitüsyon reaksiyonunun yoluna dair kanıtlar, yan reaksiyonların etkileri, diğer sübstitüentlerin reaksiyon üzerindeki etkisi ve fosfordaki siklizasyon proseslerinin sonuçları ile sağlanır.

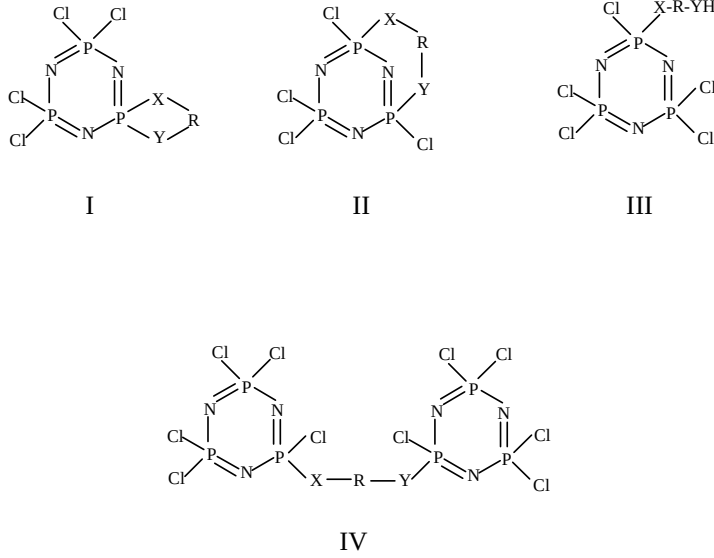
Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir; (Şekil 2.2), [Allcock, 1963].

a)Spiro: iki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (I).

b)Ansa: iki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (II).

c)Köprülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (IV).

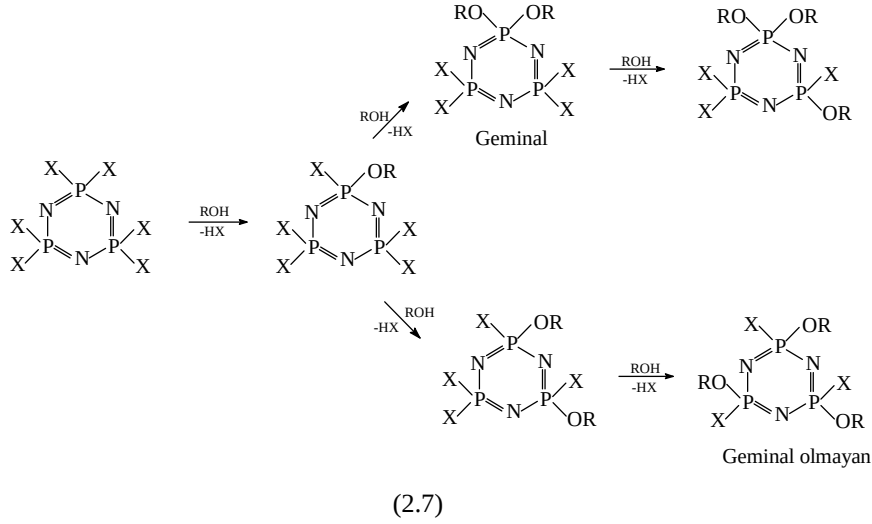
d) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (III).



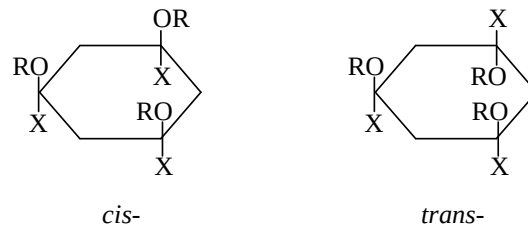
Şekil 2.2. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler.

(a) *Halojen Yerdeğişiminin Derecesi*: Klorosiklofosfazendeki klorun dallanmamış alkoksi grupları ile yerdeğişimi, fenoksi veya dallanmış alkoksi gruplarından daha kolay meydana gelir. Bundan dolayı, $(\text{NP}(\text{Cl})_2)_3$, $(\text{NP}(\text{Cl})_2)_4$, $(\text{NP}(\text{Cl})_2)_{15.000}$ yapılarındaki klorun tamamen değişimi metoksit, etoksit veya n-propoksit ile kolayca meydana gelir, fakat izopropoksit veya fenoksit grupları ile tam bir süstitüsyona ulaşmak için daha ağır şartlar gereklidir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}(\text{OPh})_5$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{OPh})_4$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OPh})_3$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OPh})_2$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPh})$ gibi kısmen süstitüe olmuş fenoksikloro-siklofosfazenler, tamamlanma için güç harcanmış reaksiyonlardan izole edilebilir. Aynı durum, $(\text{NP}(\text{Cl})_2)_3$ ve p-bromofenoksit iyonu arasındaki reaksiyonlar için de geçerlidir.

(b) *Halojen Yerdeğişiminin Yolu*: Siklo- veya polifosfazenlerdeki fosfor üzerindeki süstitüsyon, ya geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir (2.7).



Ayrıca, geminal olmayan süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Geminal olmayan *cis*- ve *trans*- izomerleri.

Alkoksit veya ariloksit süstitüsyonlarının stereokimyası ve yolu üzerine olan çalışmalar, bu reaksiyonların mekanizmalarını açıklamaya yardım etmiştir.

Alkoksit nükleofilleri olduğu zaman durum daha az belirgindir. Örneğin, sodyum trifluoroetoksit, heksaklorosiklotrifosfazen ile $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ ürününü vermek üzere reaksiyona girer. Bu bileşik, aminoliz edilebilir ve $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ bileşiğinin üç izomeri de izole edilir. Bu türlerden ikisi muhtemelen geminal olmayan *cis*- ve *trans*- izomerleridir ve üçüncüsü ise geminal

yapıdadır. Sodyum butilat, heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyona girer ve bir dibutoksi türevi $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$ meydana getirir. Bu bileşik de muhtemelen geminal değildir.

Alkol çözücülerde alkoksit iyonu kullanılarak bazı geminal türevlerin $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3Ph_4Cl_2$ alkoliz reaksiyonları yapılmıştır. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlara göre, süstitüsyon derecesinin kolaylığının $(N_3P_3Cl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ düzeninde olduğu önerilmiştir.

(4)Çözücünün Etkisi: Bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında susuz çözücülerin geniş bir sınıfı kullanılabilir. Bunlar, dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metiletilketon, dimetilformamid, fluorokarbon-t-butilamin, pridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin fazlası olabilir. Susuz şartlar, süstitüsyon süresince fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sürdürülmelidir ve tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve pridin gibi hidrofilik çözücüler kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Bunun aynısı reaktif olarak kullanılan alkol ve çözücüler için de geçerlidir. Baz olarak katı potasyum veya sodyum hidroksit kullanıldığında reaksiyon sırasında oluşan suyun destilasyon yolu ile kolayca uzaklaştırılmasını sağlamak için ksilen, benzen veya toluen kullanılır. Bundan dolayı, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ bileşiğinin fenoksilasyonu benzende gerçekleştirilir ve $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ yapısının *cis-geminal olmayan* izomeri oluşur.

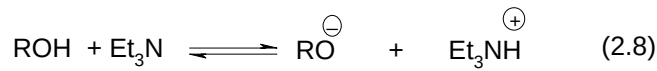
Çözücü etkisinin bir başka önemi de, çözücü polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Örneğin, önerilen bir çözücüde sodyum alkoksit veya ariloksit çözünmeli, fakat sodyum klorürler çözünmemelidir. Eterler çoğunlukla bu kategoriye girerler.

Çözücünün, reaksiyon hızı veya mekanizması üzerine olan etkisini tayin etmek kolay değildir. Daha polar çözücüler, alkoksit veya ariloksit iyonlarının kolay iyonizasyon olmalarını sağlamaları nedeniyle süstitüsyon hızını artırır.

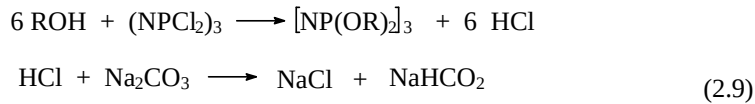
(5) Bazın Etkisi: Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin olduğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür akseptörünün bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dioksanda bir bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilchlorürü verir.

Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, reaksiyonda sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, pridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirociklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır (2.8).

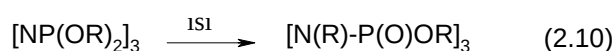


Çok yavaş yürüyen direkt fenoliz prosesleri esnasında açığa çıkan hidrohalojeni uzaklaştırmak için kısmen bir hidrohalojen akseptörü olarak davranış gösteren sodyum karbonat, kullanışlıdır (2.9).



Bazı olarak pridin kullanıldığı reaksiyonlar özellikle neme karşı duyarlıdır. Ayrıca pridin, heksaklorosiklotrifosfazen ile izole edilebilir kristal kompleksler de verir.

(6) Sıcaklığın Etkisi: Bazı fluorlanmamış alkol veya alkoksitlerin klorofosfazenler ile etkileşimi, alkoksisiklofosfazenlerin bir oksofosfazana dönüşümünü engellemek için düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır (2.10).



Bu çeşit düzenlenmeler, OR grubu metoksi veya etoksi olduğu zaman, oda sıcaklığında bile yavaş bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle benzen-metanol çözeltisinde, heksaklorosiklotrifosfazen ile sodyum metoksidin reaksiyonu 0°C'de gerçekleştirilir. Etanol, pridin ve heksaklorosiklotrifosfazenin etkileşimi 0°-5°C'de yapılır. Etanol yerine n-butanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında yapılır.

Bazı spirociklik bileşiklerin oluşumunda yan reaksiyonlardan sakınmak için ılımlı şartlar önerilir. Örneğin, $(\text{NPCl}_2)_3$ veya 4 ile katekolün pridin çözeltisindeki reaksiyonu -8°- 30°C arasında yapılabilir.

Daha ağır sıcaklık şartları (30°-120°C), nükleofil olarak izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi kullanıldığında uygulanabilir. Ariloksi- ve fluoroalkoksifosfazenler termal olarak oksofosfazenlere dönüşmezler. Fakat, 250°C'de fluoroalkoksi gruplarının bir molekülden diğer bir moleküle geçebildikleri de unutulmamalıdır.

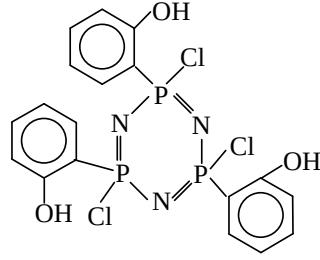
(7) Reaksiyon Mekanizması: Alkoliz veya fenoliz sırasındaki reaksiyon mekanizmasının doğası, hidroliz, aminoliz, metatetik değişim ve halofosfazenlerin iskelet bozunma mekanizmaları ile bağlantılıdır. Alkoliz ve fenoliz mekanizmaları hakkındaki bazı gerçekler, tamamen sonuçlandırılmamış olmakla beraber aşağıda toparlanmaya çalışılmıştır:

(a) Bir halofosfazen ve bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve reaksiyon yan ürünler verir veya süstitüe fosfazenlere nazaran bozunmuş türler meydana gelir. Fakat, sodyum alkoksitler, ariloksitler kullanıldığında, alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir baz kullanıldığında reaksiyon hızlıdır. Bu durum, alkoksit veya ariloksit iyonlarının normal süstitüsyon sırasında reaktif türler olduğunu gösterir. Sodyum etoksit, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2$ ile reaksiyona girdiği zaman, nükleofil EtO^- 'dur, EtONa değildir. Etoksit iyonuna iyonizasyon, yüksek dielektrik sabitli çözücülerde artar ve bu da, böyle bir ortamdaki süstitüsyon hızını artırır.

(b) Hem süstitüsyon derecesi ve hem de halojen yerdeğişim yolu, nükleofilin sterik karakterine duyarlıdır. Bundan dolayı, dallanmış alkoksitler veya fenoksitlerin tamamlanmış süstitüsyonları zor gerçekleşir.

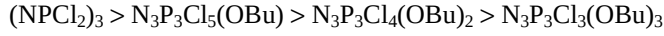
(c) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde geminal-olmayan yerdeğişim yolunun gözlemlenmesi de mümkündür. Bunun nedeni, alkoksitten veya ariloksitten fosfora doğru olan elektron verilmesidir ve bir Cl-P-OR biriminin, bir Cl-P-Cl biriminden daha düşük reaktivite göstermesidir. Alkoksi- ve ariloksifosfazenler ile yapılan polarografik deneylerden alınan sonuçlara göre, fenil gruplarının içerdiği rezonans etkileri, elektorn sağlanmasından sorumludur. Fakat, oksijenin çiftlenmemiş elektronlarını fosfora doğru vermesi de mümkündür.

(d) Spirosiklofosfazenlerin oluşumu için geminal siklizasyon, fosforda beş-, altı- veya yedi-üyelı halkalar olduğu zaman kolayca meydana gelir. Bu durum, geminal süstitüsyonun sterik etkilerden dolayı geciktirilmediği zaman, geminal prosese mani olan ciddi elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir. Bu görüşün ispatı, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile katekol, 2,3-dihidroksinaftalen, 2,2'-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksinaftalen veya toluen-3,4-ditiyol reaksiyona girdiği zaman, (Şekil 2.4)'deki gibi geminal-olmayan, siklize olmamış türlerin izole edilmesiyle sağlanır.



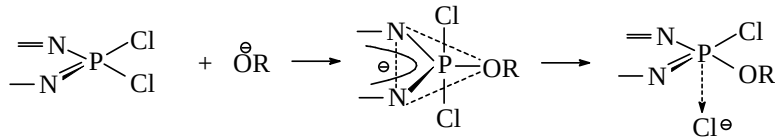
Şekil 2.4. Geminal-olmayan, siklize olmamış türler.

(e) Hekzaklorosiklotrifosfazende butoksid iyonunun klor ile yerdeğiştirdiği zaman aktivasyon enerjisinin sırasıyla 10.0 , 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol düzeninde artması ile reaksiyon hızı şu düzende azalır;



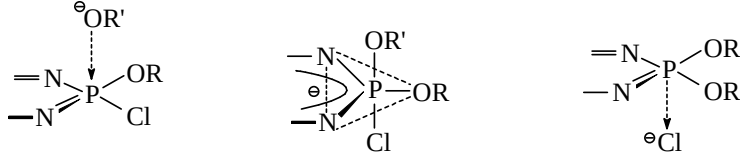
Eğer bu hız azalışı, butoksi guruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, elektron verilmesi ile P-Cl'in P^+Cl^- 'ye iyonizasyonunu zenginleştirmesi sebebiyle S_N^1 tipi bir mekanizma engellenir. Sonuçta, S_N^2 tipi bir mekanizma önerilir.

(f) Eğer mekanizma S_N^2 tipindeki proses ile ilerlerse, geçiş halini elde etmek için iki olasılık vardır. Birinci mekanizma (Şekil 2.5)'da görüldüğü gibi halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırmasını içerir. Konfigürasyonun ya inversiyonu veya alıkonması, ayrılan gurubun karakterine bağlı olarak oluşur. Hekzaklorosiklotrifosfazene saldıran butoksid iyonu için aktivasyon değerinin düşük entropisi prosesin bu tipi için kanıt olarak gösterilir.



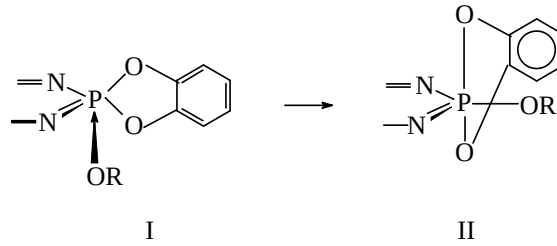
Şekil 2.5. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması.

Trigonal bipiramidal hal için ikinci ve mantığa daha uygun bir yaklaşım da, (Şekil 2.6)'da görüldüğü gibi konfigürasyonun inversiyonuna yolaçan bir geri saldırı yolu ile olanıdır.



Şekil 2.6. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

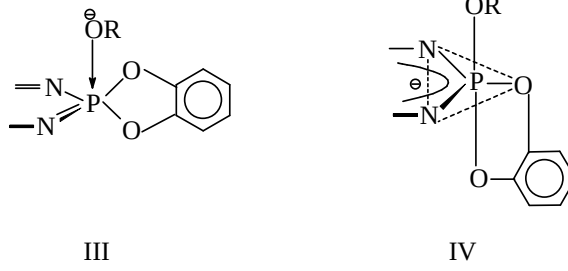
Saldıran nükleofilin boş bir dz^2 orbitalinin z eksenı boyunca fosfora yaklaşmasından dolayı, mekanizmanın bu tipi için kanıt, HO^- veya MeO^- gibi nükleofiller ile spirociklik ariloksifosfazenler arasındaki reaksiyon sonuçlarından sağlanır. (Şekil 1.11)'deki I yapısı gibi bir birim üzerinde RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyal pozisyonlara taşımak için kuvvet harcayan bir yol ile meydana gelemez (Şekil 2.7, II yapısı) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 2.7. Fosfor üzerine bir RO^- nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi.

(Şekil 2.8)'de III yapısı gibi HO^- (ve RO^-) tarafından fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi-üyelı halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstütüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum, beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal

pozisyonları bulundurmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.8, IV yapısı), böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak 90-95° olur.

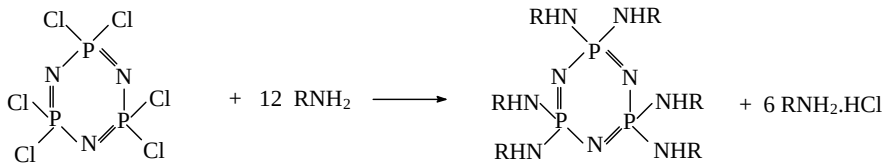


Şekil 2.8. fosforda beş-üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları.

Bundan dolayı, geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş-üyeli halkanın varlığı ile düşer ve hız da artar. RO⁻ tarafından yapılan saldırının, HO⁻ tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür, yani bir SN² mekanizmasıdır. HO⁻ ve RO⁻ arasındaki başlıca farklılıklar, R gurubunun yoğun ve yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.

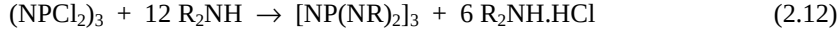
2.4.1. Halofosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazenler, primer veya sekonder aminler ile hidrohalojenür açığa çıkartarak reaksiyon verirler ve bir amino-süstitüe olmuş fosfazen oluşur. Amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile (1.11)'de gösterildiği gibi etkileşime girerler.



(2.11)

Aminin fazlası hidrohalojenür akseptörü olarak fonksiyon gösterir. Benzer şekilde, dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler, halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yerdeğştirirler ve bu proses (2.12)'deki gibidir.



Böyle reaksiyonlar uygun bir çözücü ortamında aminhidroklorürün çözünmesiyle kolaylaşır veya bu tip reaksiyonlar sıvı amin içinde de yapılabilir ve hatta bir heterofaz sulu organik ortamda da yapılabilir.

Farklı aminlerin geniş bir sınıfı ile reaksiyonlar denenmiştir ve aminofosfazenler, fosfor-azot bileşiklerinin çok geniş iki sınıfından (diğeri, alkoksi- ve ariloksifosfazenler) birini kapsar. Aminofosfazenler, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak araştırılmasına rağmen, bunların farmokolojik ve biyomedikal özellikleri de uygulamalar için gösterilmiştir.

(1)Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri ve Kullanımları: Birçok aminosiklofosfazen kararlı, beyaz, kristal katılardır. $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3-4}$ bileşiğinin organik ortama göre suda çözünmesine rağmen, aminosiklofosfazenler genelde organik çözücülerde çözünürler ve tekrar kristallendirilebilirler. Amino süstitüe yüksek polimerler ya camsı malzemeler veya saydam, bükülebilir, film yapısında plastiklerdir ve poli(etilentereftalat) (Mylar) veya poli(vinilklorür-vinilidenklorür) (Saran) yapılarına benzerlik gösterirler. Beklenildiği gibi, aminofosfazenler baziktirler ve hidrohalojenür tuzlarına dönüşebilirler. Fakat, sulu ortamda alkoksi- ve ariloksifosfazenlere göre hidrolitik olarak çok az kararlıdır ve amine hidroliz olurlar ve homojen ortamda ölçülebilir miktarda fosfat meydana gelebilir. Yüksek sıcaklıklarda da aminofosfazenler dekompoze olmaya ve bir amin çıkışıyla kondanase olmaya eğilim gösterirler ve böyle bir proses birçok türevin termal kararlılığını sınırlar.

Fakat, kararlı aminofosfazenler ilginç farmokolojik özellikler gösterirler ve insektisit olarak da kullanılabilirler (Afolat ismi altında). Örneğin,

etileniminosiklofosfazenler antitümör aktivitesi gösterirler. Birçok aminofosfazen, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım için test edilmişlerdir. Yüksek polimerler, özellikle yarıgeçirgen membranlar ve vücut implantasyon plastikleri olarak kullanım için mümkün olabilirliği bakımından denenmişlerdir. Hekzakis(amino)siklotrifosfazenin yüksek kapasite gübresi olarak kullanımının mümkün olabilirliği de incelenmiştir [Wakefield, 1970].

(2) Sübstitüsyon Sırasındaki Cis-Trans İzomerliği: Aminlerin, aminoklorofosfazenler ile olan reaksiyonları, aynı anda oluşan cis-trans izomerleşme proseslerini içerebilir. Bir sübstitüentin bir fosfor atomundan bir başkasına büyük pozisyonel değişiklikleri meydana gelmez. *Cis-* veya *trans*-geminal-olmayan aminofosfazenler, bir aminhidroklorür ile muamele edilerek her iki formu da içeren karışımlara dönüşebilirler.

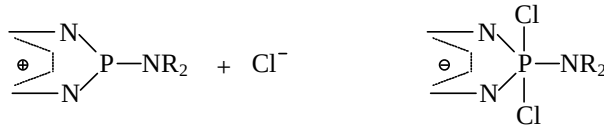
Örneğin, *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen, dimetilamin hidroklorür ile kloroform çözeltisinde ısıtılarak kolayca *cis* ve *trans* izomerleri karışımına dönüştürülebilir (2.13). Eğer, başlangıç maddesi olarak saf *cis*- izomer kullanılırsa, aynı sonuçlar sağlanır.



(2.13)

İzomerizasyonun aynı çeşidi, piperidinoklorosiklofosfazenler ile de meydana gelir. İzomerizasyonun benzen veya eterde meydana gelmemesinden dolayı, bu proses için çözücü etkisi oldukça spesifik, fakat kloroformda, asetonitrilde veya pridinde meydana gelir. Katkıda bulunan bir diğer faktör de, bazı aminhidroklorürlerin benzen veya eterde çözünürlüğünün zayıf olmasıdır. Fakat sadece bu faktör değil,

aminhidroklorürün yapısı da önemlidir. Bundan dolayı, dimetilamonyum klorür ve piperidinyum klorüre ek olarak da metil- ve tetrametilamonyum klorürler, pridinyum klorür, tetra-n-amonyum klorür ve hatta lityum klorür de inversiyonları sağlayabilir. Yabancı amino gurupları, orijinal ligandları değıştirmezler ve orijinal aminin uzaklaşmasını içeren bir mekanizma da olası değildir. Fakat, amin hidroklorür ve fosfora bağlı klor arasında halojen değışimi meydana gelebilir. Bundan dolayı, bir iyonizasyon prosesinde veya pentakovalent bir ara ürün oluşumunda, fosfor atomundan klorun uzaklaşması, amino ligandlarının *cis-trans* yarışına önderlik eder (Şekil 2.9). Bir aminofosfazenin *cis* veya *trans* yapısı ardışık süstitüsyon adımları ile tayin edildiğinde, bu gerçekler gözönünde bulundurulmalıdır. *Cis-trans* izomerizasyonlarının alüminyum klorür ile azaltılması da ilginçtir.

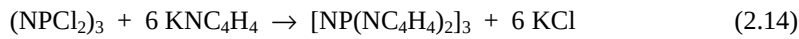


Şekil 2.9. Amino ligandlarının *cis-trans* yarışında , fosfor atomundan klorun uzaklaşması.

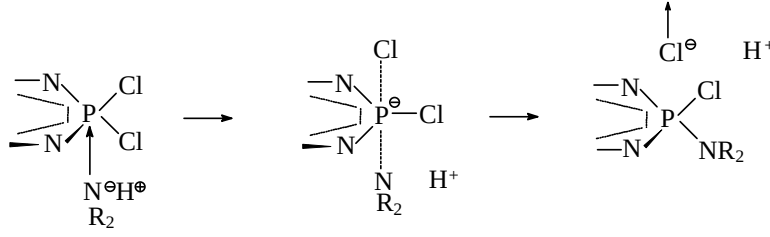
(3)Aminoliz Reaksiyonu Üzerinde Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi: Aminoliz reaksiyonları için kullanılmış çözücüler, sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Çözücü ideal olarak öyle seçilmelidir ki, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorür ortamda çözünmemeli, fakat aminofosfazen çözünmelidir. Çözücü kaynama noktasına veya donma noktasına göre seçilir. Klorun yerdeğıştirme yolu, farklı çözücüler ile çeşitlenir, fakat bu farklılıklar farklı reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklanır. Çözücü etkileri, *cis-trans* izomerizasyon reaksiyonları üzerinde kuvvetli bir etki gösterir.

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino gurupları ile yerdeğişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bisamino türevlerin oluşumu için en iyi şartları sağlar, fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun süstitüentler için tamamen halojen yerdeğişimini desteklerler. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları bazı örneklerde geminal veya geminal-olmayan süstitüsyon yollarının seçimini azaltır.

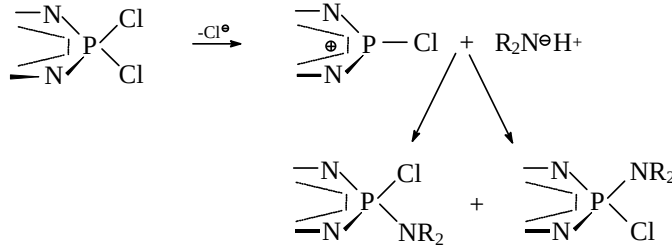
(4)Hidrohalojenür Akseptörünün Etkisi: Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda reaksiyona giren aminin aşırısı, bir hidrohalojenür akseptörü olarak fonksiyon gösterir. Fakat, çok az durumda, özellikle nükleofil zayıf bir baz ise, hidrojen klorürü uzaklaştırmak için trietilamin kullanılır. Organik-su heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir. Prensipde katı, susuz sodyum karbonatın bir organik çözücünde oluşan hidrojen klorürü uzaklaştırmak için kullanılmamasında bir neden yoktur. Bu teknik fenoliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılmıştır. Preparatif tekniklerin daha fazla bir uygulaması da, aminin alkali metal tuzunun kullanımıdır. Örneğin, potasyum pirol, potasyum ve pirolde hazırlanabilir. Potasyum tuzu, $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_3$ veya $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_4)_3$ ile benzende reaksiyona girer ve bütün halojen atomları, potasyum klorürün çökmesiyle aynı anda yerdeğştirir (2.14).



(5)Reaksiyon Mekanizması: Reaksiyon mekanizmasının iki basit yorumu, bir S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi (Şekil 2.10) veya aminin saldırması için bir evvelki halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 2.11). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi, tetrakoordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma, trigonal bipiramidal geçiş halinin oluşumu ile karakterize edilir. (Şekil 1.15)'de gösterilen S_N^1 tipindeki proses, klor iyonunun fosfordan dissosiyasyonu ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir.

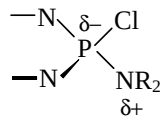


Şekil 2.10. S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi.



Şekil 2.11. S_N^1 tipindeki proses.

Bir halosiklofosfazenin aminolizi, basit bir S_N^2 tipi mekanizmayı takip ederse, fosfor üzerindeki bir halojen atomunun amino ile yerdeğiştirmesi, aynı fosfor atomunda ikinci bir amino molekülünün saldırı eğiliminin azaltılmalıdır. Aminden fosfora doğru olan indüktif elektron verilmesi ve azotun çiftlenmemiş elektronunu fosforun dz^2 orbitallerine vermesini içeren π -etkilerinin her ikisi de fosfordaki elektron yoğunluğu ile artar ve nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2..12).



Şekil 2.12. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler.

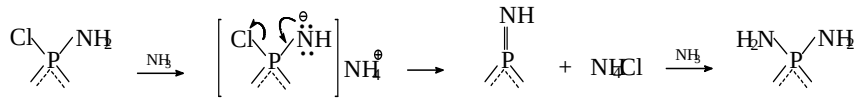
Hacimli amino gurupları tarafından oluşturulan sterik engellerin de bu fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasına engel olması beklenir. Bundan dolayı, geminal-olmayan sübstütüsyon yolu, birçok aminde ve özellikle kuvvetli bir şekilde elektron veren ve yoğun amino birimleri için gözlenmelidir. Yalnızca en küçük boyutlardaki zayıf aminlerden, geminal olarak sübstütüe olmuş ürün vermesi beklenebilir. Eğer, bir S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor üzerinden bir halojen atomunun iyonizasyonu, aynı fosfor üzerinde elektron verebilen bir sübstütüentin bulunmasıyla kolaylaşabilir. Geminal sübstütüsyon yolu baskın olabilir ve bu, amindeki yoğun sterik etkilere oranla da daha yoğun olabilir.

Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

- (a) Geminal sübstütüsyon yolları, amonyak, t-butilamin, anilin veya etileniminin $(NPCl_2)_3$ ile reaksiyonlarında elde edilen veriler ile belirlenir.
- (b) Dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metilanilin ve dietilaminin klorofosfazenler ile reaksiyonlarında geminal-olmayan mekanizmalar baskındır.
- (c) Metilamin ve izopropilamin, hem geminal hem de geminal-olmayan ürünler verirler.
- (d) Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, geminal-olmayan *trans* sübstütüsyon, *cis*'e göre çok daha fazla oluşur.

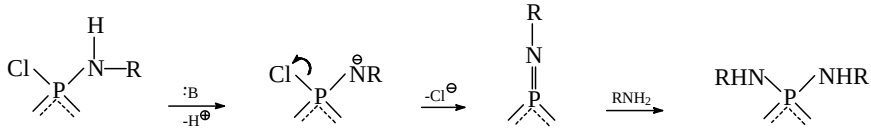
Yukarıda verilen basit mekanistik sonuçlar, deneysel sonuçları hesaplayabilmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, geminal-olmayan bir reaksiyon yolunun dimetilamin, piperidin gibi relatif olarak hacimli, kuvvetli elektron verici aminler ile gözlenebilmesine ve etileniminin küçük boyutu ve zayıf bazikliği nedeniyle geminal olarak sübstütüe olmasına rağmen, çok hacimli ve çok kuvvetli elektron verici aminlerden biri olan t-butilamin, geminal bir yol ile sübstütüe olur. Gerçekte primer aminler, nükleofiliklerine ve boyutlarına bakmaksızın geminal sübstütüsyon için özel bir tercih gösteriyormuş gibi görünürler.

Bu konu ile ilgili olarak ve özellikle amonyağın ve *t*-butilaminin geminal süstitüsü için iki açıklama önerilmiştir. Moeller, amonyağın $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonunda, (Şekil 2.13)'de gösterildiği gibi başlangıçta monoamino türevin (bu türev izole edilememiştir), bir protonu amonyağa verdiğini ve imino ara ürününün hızlı bir şekilde amonyak ile geminal diamino ürünleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini önermiştir.



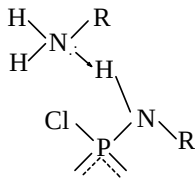
Şekil 2.13. Amonyağın $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonu.

Shaw, *t*-butilaminin geminal süstitüsü için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. *t*-butilaminin geminal süstitüsü.

Böyle bir proses S_N^1 karakteristiklerini verir. Alternatif bir olasılık da, (Şekil 2.15)'de gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyondur.



Şekil 2.15. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyon.

(NPCl_2)₃'deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yerdeğişimi geminal-olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama, Shaw tarafından önerilmiştir ve bir "cis etki"den söz edilmiştir. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino gurubundan tercihli olarak bir *cis*-geminal-olmayan klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen gurubuna kısmi negatif yük verilmiş olur (Şekil 2.16). Bir elektron sağlayanın (amino gurubu) ve bir elektron alanın (halojen), bunun çok güçlü bir proses olmasına katkıda bulunduğu zaman bu etkinin en fazla olacağı varsayılır. Eğer aminoliz S_N^2 tipi bir proses ise saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve -triamino ürünleri oluşur. Kısmen süstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.



Şekil 2.16. *Cis*- halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilmesi.

Yukarıda sözü edilen kanıtlardan anlaşıldığı gibi, verilen bir dizi şartlar altında halojen yerdeğişiminin kolaylığı ve klor atomlarının sayısı, aminin yapısına bağlı olarak değişir. Örneğin, daha hacimli aminler (özellikle *t*-butilamin), dallanmamış aminlere göre tamamen halojen yerdeğişimini sağlamak için daha ağır şartlar gerektirir. Difenilamin, yüksek polimerlerdeki (NPCl_2)_n halojen atomunu yerinden çıkaramaz, halbuki dietilamin polimerdeki yalnızca bir tane klor atomu ile yerdeğiştirebilir. Mekanizma ile ilgili bir başka görüş de, pentakisaminomonoklorosiklotrifosfazenlerin hazırlanmasında karşılaşılan zorluklardır. Tetrakisamino ve heksakisamino türevlerinin hazırlanması genelde daha kolaydır. Bu gözlemler için iki açıklama belirtilmiştir; birincisi, amino

sübstitüentlerinden halkaya kuvvetli bir şekilde elektron verilmesi temeline dayanır, ikincisi ise, sterik etkiler temeline dayanır.

Baziklik ölçümleri, alkilamino sübstitüentlerin (özellikle dimetilamino gurupları), iskeletteki azot atomlarına kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve daha fazla halojen atomunun amin gurupları ile yerdeğiştirdiğini göstermiştir. İskelet atomlarındaki daha büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktivitenin azalması ile amin sübstitüsyonun derecesinin de artması beklenebilir. Fenil bağlı fosfazenler, amin bağlı türevlere göre daha zayıf bazdırlar, fakat $(\text{NPCl}_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Buna göre, aminolizin kolaylığındaki azalma, şu düzende değişir;

$(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$. S_N^1 tipi bir prosesde, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki klorlar ile yerdeğiştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artış, kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu da kolaylaştırır. Bu durum, monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin neden zor olduğunu açıklar. S_N^1 tipi bir prosesde muhtemelen kalan klor atomu, özellikle hızlı bir şekilde yerdeğiştirir.

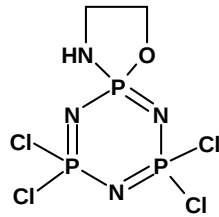
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Trimerin Etanolamin ile Reaksiyonları

Klorosiklofosfazenlerin difonksiyonel ligantlarla etkileşimleri daha az çalışılmıştır. Bu reaksiyonlar son yıllarda ilgi uyandıran fosfazen polimerlerinin kimyasının ayrıntılı olarak çalışılmasını sağlamıştır.

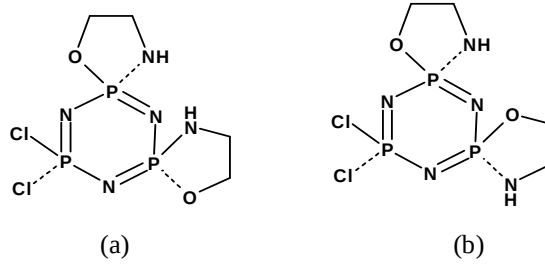
Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu ligant etanolamin ile reaksiyonları sistematik olarak araştırılmıştır. Etanol amin ile trimerin reaksiyonu bu tezde incelenen trimer-propanolamin reaksiyonu ile benzerlik gösterebileceği yaklaşımı ile gözden geçirildi. Propanol amin ile yapılan reaksiyon incelemelerinde etanol amin için uygulanan yöntem kullanıldı.

$N_3P_3Cl_6$ (I) ile üç eşdeğer etanolaminin tetrahidrofuranda reaksiyonu %55 verimle $N_3P_3(NHCH_2CH_2O)Cl_4$ bileşiğini verir (Şekil 3.1). Reaksiyon dietlelerde daha yavaş gerçekleşir ve kolon kromatografisiyle %35 verimle monospiro ürün izole edilir, heksaklorür'de %40 oranında geri alınır. $N_3P_3(NHCH_2CH_2O)Cl_4$ bileşiğinin verimi eşdeğermolde trimer ve etanolaminin, iki eşdeğer trietilamin varlığında tetrahidrofuranda reaksiyonuyla arttırılabilir.



Şekil 3.1. Trimerin etanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün

İki kristal izomeri dispiro yapıları $N_3P_3(NHCH_2CH_2O)_2Cl_2$, (a) ve (b), trimerin etanolamin ile trietilamin varlığında (1:2:4) mol oranlarında tetrahidrofuranda reaksiyonundan izole edilir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Trimerin etanolamin ile reaksiyonundan oluşan dispiro cis- ve trans- ürünler

Bileşikler (a) ve (b) metilenklorürde fraksiyonlu kristallendirme ile ayrılabilir, ilk olarak bileşik (a) kristallenir. Alternatif ayırma, benzen ile ekstraksiyonla sağlanabilir: bileşik (a) tercihen çözünür. Reaksiyonun ana ürünü reçinedir. Hekzaklorür ile, iki eşdeğerden fazla etanolaminin reaksiyonundan yalnızca reçinemsi metaryeller elde edilir.

(a) ve (b) türevleri için halka dışı azot atomlarının cis- veya trans-pozisyonlarına bağlı olarak iki yapı mümkündür. Bileşik (a) büyük t.l.c Rf değerinden dolayı trans'tir. Genel olarak; trans –aminoklorosiklotrifosfazenlerin Rf değerleri cis-izomerlerinininkinden büyüktür.

Elde edilen bileşiklerin spirosiklik yapıları onların ^1H NMR ve ^{31}P NMR verilerinden anlaşıldı. ^1H ve ^{31}P NMR verileri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verildi. [S.S. Krishnamurty, Robert A. Shaw, 1980]

Tablo 3.1. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR verileri

Bileşik	$\delta(\text{PCl}_2)$ ppm	$\delta(\text{Pspiro})$ ppm
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}_4$	23.3	23.3
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (a)	29.0	29.0
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (b)	-	-

Tablo 3.2. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^1H NMR verileri

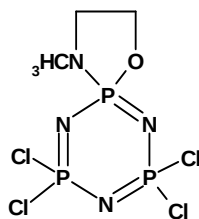
Bileşik	δ (O-CH ₂) ppm	δ (N-CH ₂) ppm	δ (N-H) ppm
N ₃ P ₃ (NHCH ₂ CH ₂ O)Cl ₄	4.40	3.55	3.1
N ₃ P ₃ (NHCH ₂ CH ₂ O) ₂ Cl ₂ (a)	4.40	3.55	3.1
N ₃ P ₃ (NHCH ₂ CH ₂ O) ₂ Cl ₂ (b)	4.40	3.53	2.8

3.2 Trimerin N-metiletanolamin ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin alifatik difonksiyonlu reaktantlarla reaksiyonu son yıllarda sistematik bir şekilde incelenmiştir ve çeşitli spirosiklik fosfazenler izole ve karakterize edilmiştir. Klorosiklotrifosfazenin etanolamin ile reaksiyonlarının incelenmesinde görüldü ki, iki klor atomunun yerdeğiştirmesi spirosiklik fosfazen elde etmek için kolayca gerçekleşir, fakat moleküller arası kondenzasyonla reçine oluşum reaksiyonu da baskındır.

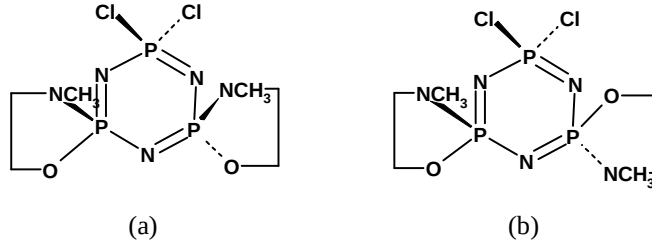
Trimer N₃P₃Cl₆ (1) ile N-metiletanolaminin reaksiyonunda, reaksiyon gidişine etki eden faktörleri açıklamak için araştırmalar yapıldı elde edilen sonuçlar yayınlandı [Chandrasekhar V, Shaw R.A, 1984]. N₃P₃(NMeCH₂CH₂O)₂Cl₂ bileşiğinin yapısı X-ışını kristalografisi ile aydınlatıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile N-metiletanolaminin (1:3) oranında tetrahidrofuranda reaksiyonundan monospiro ürün elde edilir (verim %72)(Şekil 3.3).



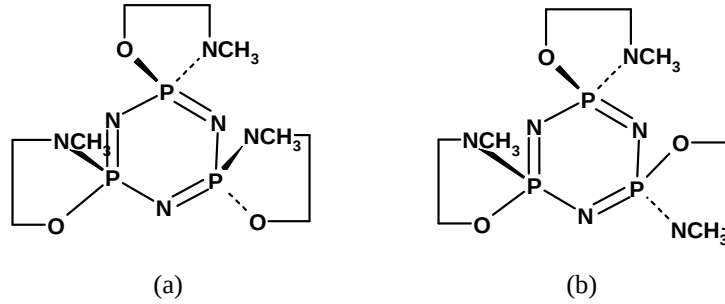
Şekil 3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile N-metiletanolaminin (1:6) oranında tetrahidrofuranda reaksiyonundan dispiro ürünler elde edilir (verim %60) (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan dispiro ürünler

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile N-metiletanolaminin (1:12) oranında tetrahidrofuranda trietilamin varlığında reaksiyonundan da trispiro ürünler elde edilir (verim %49) (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan trispiro ürünler

(N-metilamino)-siklofosfazenler için spiro siklik yapıdaki bileşiklerin ^{31}P NMR dataları verilmiştir (Tablo 3.3) [Chandrasekhar V, Shaw R.A., 1984]. Difonksiyonlu reaktantların di- ve tri- spiro yapıları için asimetriklik olduğunda geometrik izomeri mümkündür.

Dispiro türevi için cis- ve trans- yapılar arasında ayırım yapmak n.m.r verilerinden mümkün değildir, X-ışını kristallografisi halkadışı azot atomlarının cis-yönelmesine sahip olduğunu gösterir ve trans- ile cis- yapı arasında ayırım yapılabilir.

Yapılan çalışmalarda N-metilamino türevi siklofosfazenlerin dispiro türevinin cis- izomerinin X-ışını kırınımı yöntemiyle yapısı aydınlatılmıştır. Çok az miktarda

oluşan trans- yapı daha önce izole edilememiştir. Bu tez çalışmasında trans- yapı izole edildi ve yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı.

Tablo 3.3: N-metiletanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR değerleri

Bileşik	$\delta(\text{PCl}_2)$ ppm	$\delta(\text{Pspiro})$ ppm
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}_4$	25.1	22.4
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (a)	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (b)	30.7	28.5
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	-	33.6

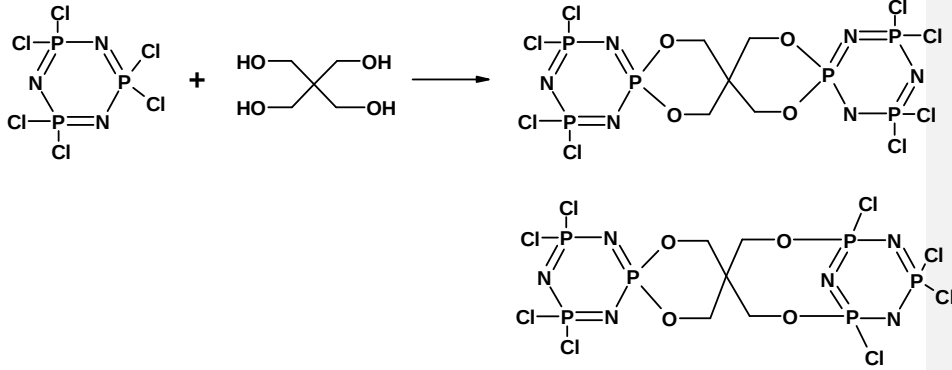
3.3 Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları

Bir tetrafonksiyonlu alifatik hidroksi bileşik olan pentaeritritol ile siklo fosfazenlerden, trimer ve tetramerin reaksiyonları Shaw tarafından incelenmiştir [Robert A. Shaw, 1991]

Hekzaklorosiklotrifosfazenin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, pentaeritritol $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ile reaksiyonları, bu tetraolün her çeşit non-hydro siklik organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olmasından dolayı çok zordur.

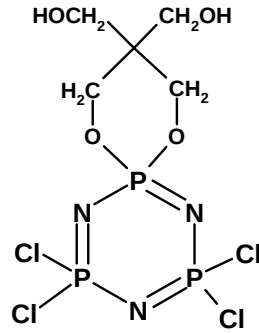
Penteeritritol ile trimerin reaksiyonunda teorik olarak çeşitli ürünler oluşabilir, bir fosfazen halkasının başlangıç reaksiyonu ile spiro yada ansa yapı oluşurken iki fonksiyonel grup da serbest kalır. Bu serbest kalan grupta diğer bir fosfazen halkasıyla reaksiyona girme potansiyeline sahiptir.

Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonunda pridin varlığında, çözücü olarak diklormetan kullanıldığında spiro oluşumu baskındır. Ana ürün olarak iki spiro biriminin iki fosfazen halkasını bağladığı spiro-spiro yapı izole edilir (Şekil 3.6). Bu yolla ikinci bir bileşikte izole edilir. Bu bileşikte de iki fosfazen halkası pentaeritritol ile bağlıdır, fakat bu yapıda pentaeritritol köprüsü trimere spiro-ansa şeklinde bağlıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro ve spiro-ansa yapıdaki ürünler

Çözücü olarak asetonitril kullanıldığında , bazda dimetil aminopridin ($\text{Me}_2\text{NC}_5\text{H}_5\text{N}$) olarak değiştirildiğinde ana ürün bir fosfazen halkasına monospiro olarak tetrafonksiyonel reaktifin iki fonksiyonunun bağlandığı yapıdır ve spiro açık zincirli yapı olarak adlandırılır (Şekil 3.7).



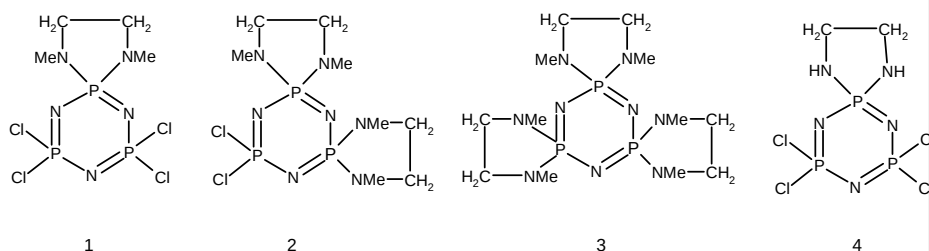
Şekil 3.7. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro yapılu ürün

Bu ürünlerin $^{31}\text{P}(^1\text{H})$, $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, ^1H ve ^{13}C n.m.r spektrumları bu bileşikleri karşılaştırmak için kullanılır.

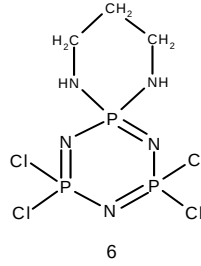
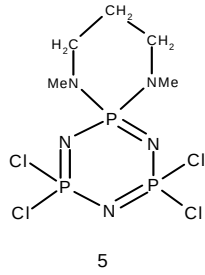
3.4. Diğer Çalışmalar

Siklofosfazenler ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarının incelendiği çalışmalardan bu reaksiyonların ana ürünlerinin spiro siklik bileşikler olduğu görülmüştür.

Disekonder aminler ile ($\text{HNR}(\text{CH}_2)_n\text{NRH}$), [örnek $\text{HNMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMeH}$], mono- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ (1), bis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_2$ (2), ve tri-spiro türevleri $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_3$ (3), beş üyeli spiro halkalar içeren türevler, izole edilmiştir. Benzer yapıda di-primer amin olan ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) ile sadece mono spiro türevi $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ (4) izole edilebilmiştir.

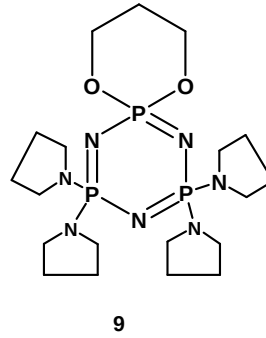
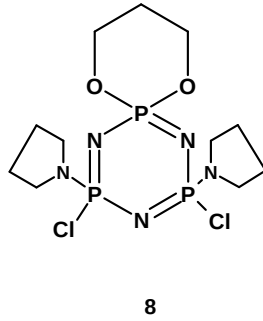
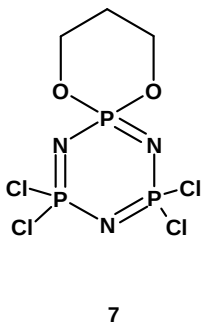


Trimerin diamino spiro türevleri ile çalışmaların sonucu, sekonder amin bileşiğinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}]$ (5) $^3\text{J}(\text{PNCC})$ 2.3 Hz kapling eşleşme sabitine, primer amin benzerinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (6) ise 6.5 Hz kapling eşleşme sabitine sahip olduğu görülmüştür. Bu türevlerin kristal yapılarından görüldü ki (PNCC) dihedral açıları sırasıyla 49° ve 62° 'dir.



(POCC) sisteminde inceleme yapmak için monospiro propandioksi $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$ (7), trans- $N_3P_3Cl_4pyr_2[O(CH_2)_3O]$ (8) ve dört klor atomunun prolidino grupları ile yerdeğiştirdiği $N_3P_3pyr_4[O(CH_2)_3O]$ (9) türevlerinin P-O bağ uzunlukları ve $^3J(\text{POCC})$ spin-spin eşleşme sabitleri araştırılmıştır.

$N_3P_3Cl_6$ ile 1,3-propandiolün reaksiyonunda dört tip ürün de gözlenir fakat, iki geminal klor atomunun ayrılmasıyla spiro ürünün oluşması ansa ürün oluşumundan daha baskındır.



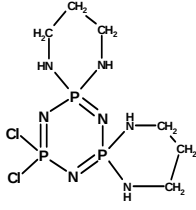
Prolidin grubu, siklofosfazenlerde yaptığımız baziklik çalışmalarında gözlemlenen en çok elektron verici sekonder amino grubudur ve sırasıyla α_{pyr} ve γ_{pyr} için 5.9 ve 3.0 değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmalar siklofosfazen halkasındaki azot atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunu ölçerken, unperturbed molekülün X-ray kristalografisi parametrelerini ölçer. Yinede bu iki tip ölçüm arasında sıkı bir ilişki olduğu not edildi.

Elektron verme kapasitesi $\text{pyr} > \text{NMe}_2 > \text{pip} > \text{morph}$ yüksüz Π sistemleri için şeklindedir.

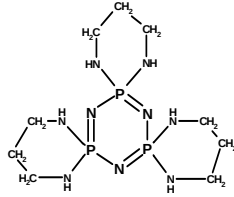
Elektron verici klor atomlarının güçlü elektron çekici prolidino grupları ile yerdeğiştirmesi alı üyeli fosfat halkasında elektron yoğunluğunu değiştirir. Gerçekten görüldü ki, $(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{P-N-PXY}$ türevlerinde ($\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$;7, $\text{X}=\text{Cl}$ $\text{Y}=\text{pyr}$;8, $\text{X}=\text{Y}=\text{pyr}$; 9), $(\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{P-N}$ bağı 7 nolu bileşikte en uzundur. Bağ uzunlukları farkı $\Delta(\text{P-N})$ olarak adlandırılmıştır; bileşik 7, 8 ve 9 için bu farklar sırasıyla 0,021 (4), 0,012 (3), - 0,09 (3) Å'dur. Spiro fosfor atomunda elektron yoğunluğundaki artış ile, oksijen atomundaki eşleşmemiş elektrton çiftinin fosfor atomuna geri dönüşümü azaltılır ve bileşik 7'den 8'ye ve oradan da 9'e geğerken P-O bağ uzunluğunda artış gözlemlenmiş, elektron vermedeki artışa bağlı olarak ve bu bağ uzunlukları 1,551 (3), 1,571 (2) ve 1,586 (2) Å olarak değişmektedir.

Buda üç bağda spin-spin eşleşme sabitlerinde azalma olarak yansımıştır, $^3\text{J}(\text{POCC})$ (7) den 7.35 Hz, (8) de 6.45 Hz ve (9) de 5.9 Hz dir. Ortalama POCC dihedral açıları (7) de $54,4^\circ$, (8) de $56,3^\circ$ ve (9) de $57,2^\circ$ olarak değişir.

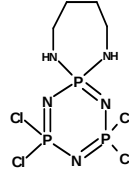
Hekzaklorür, etilendiamin ile sadece monospiro bileşik (4) oluşturur. 1,3-diaminopropan üç spiro türevini de verir, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (6), $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$ (10), $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$ (11) . 1,4-diaminopropan ile reaksiyonda sadece mono- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]$ (12) ve bis spiro türevler, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]_2$ (13) elde edilmiştir. Karışık diamino spiro türevleri $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}][\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (14), $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}][\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]$ (15), $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}][\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]$ (16) de elde edilmiştir.



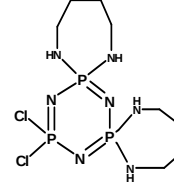
10



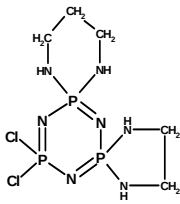
11



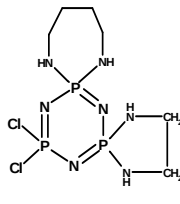
12



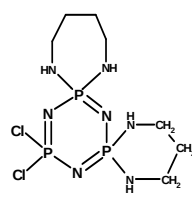
13



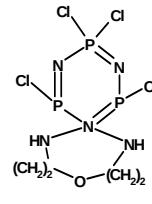
14



15



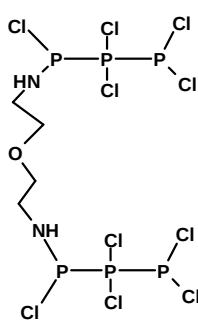
16



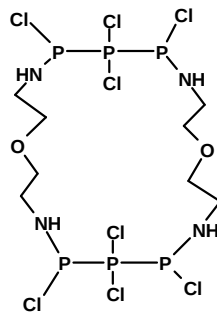
17

İki fosfor atomunun arasında yedi atomlu zincir ile bir ansa yapı $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_2O(CH_2)_2NH]_2$ (17) izole edilmiştir. Bu yapı hekza klorür ile 1,5 diamino dietilelerin reaksiyonundan $NH_2(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2$ hazırlanmıştır.

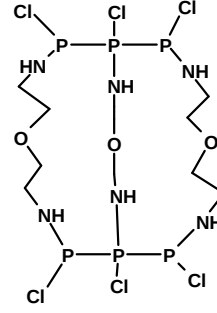
Diaminler ile; köprülü türevler de $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_nNH]$ $N_3P_3Cl_5$ ($n=5-10$) (18) izole edilen bileşikler arasındadır. Bu çalışmalar ikili ve üçlü türevleri de kapsamıştır.



18

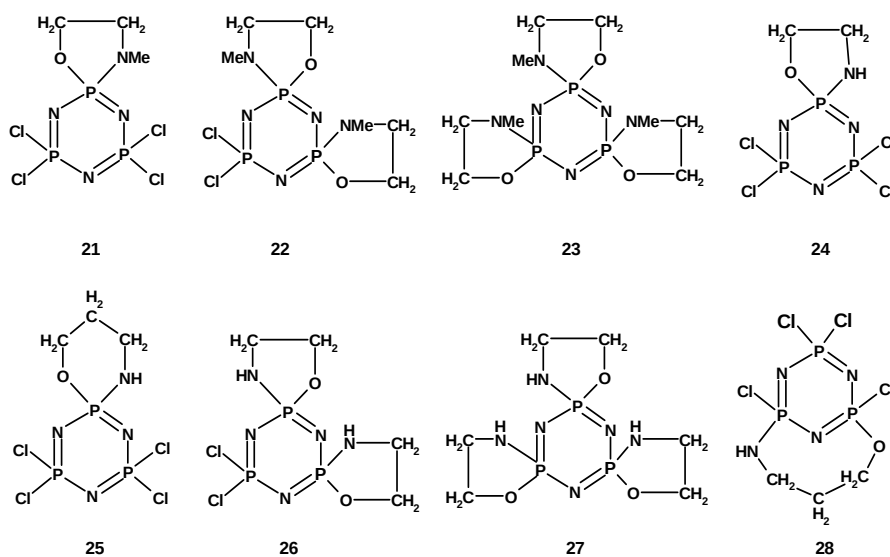


19



20

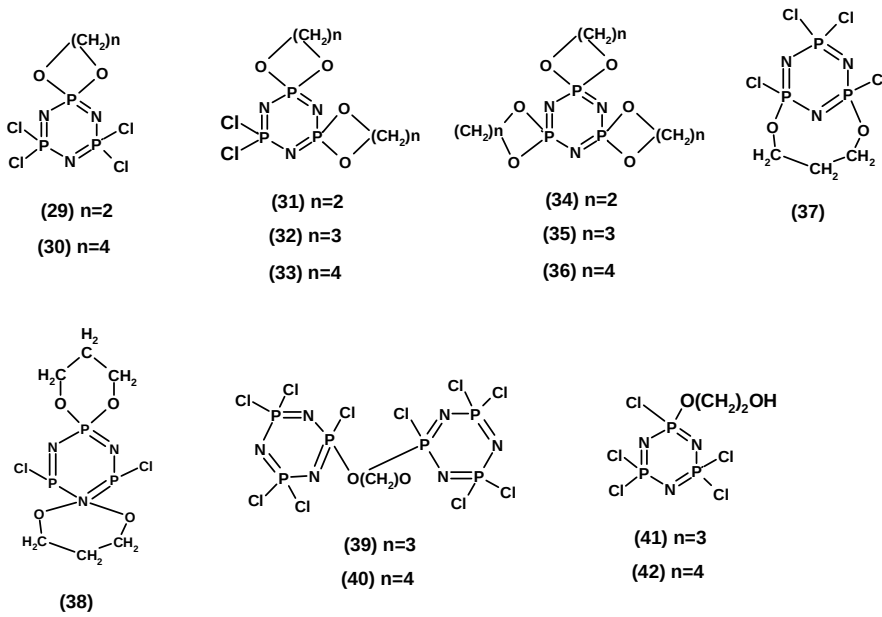
Aminoalkoller ile olan reaksiyonlar incelendiğinde, amino fonksiyonu sekonder olduğunda ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NMeH}$ gibi), elde edilen türevler mono-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ (21), bis-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_2$ (22) ve tri-spiro türevleri $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_3$ (23) bölüm 3.2’de incelenmiştir. Cis-trans izomerliği aminoalkollerin bis ve tris türevleri için mümkündür. Yapı –özelik ilişkisi için primer amino türevlerinin, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ (24) ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (25) n.m.r, baziklik ve X-ışını kristalografik özellikleri incelenmiştir. Bölüm 3.1’de incelenen etanolamin ile cis- ve trans- bis izomerlerin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_2$ (26) az miktarları izole edilebilmiş ve tris türevlerin $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_3$ (27) hiç biri izole edilememiştir. Ayrıca $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}$ ile propanolaminin reaksiyonundan bir ansa yapının $\text{N}_3\text{P}_3\text{Me}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{Cl}_3$ (28), sentezi gerçekleştirilmiştir.



Dioller göz önünde bulundurulduğunda; heksaklorür ile etandiol, propan-1,3-diol ve butan-1,4- diollerin reaksiyonları incelenmiştir.

Dört yapı tipine de örnek teşkil eden toplam 15 bileşik izole edilmiştir: 9 spiro (29,30,7,31-36), 1 ansa (38), 2 köprülü (39,40) ve iki açık zincir (41,42). İlâveten

gözlemlenen fakat izole edilemeyen bir köprülü yapı $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_2O]$ $N_3P_3Cl_5$ ve bir açık zincir yapı $N_3P_3[O(CH_2)_2O]Cl_5$, etilendiole bağlı olarak mevcuttur. Özellikle etilen ve propilen dioller için spiro türevler ana ürünlerdir. Köprülü türevler 1,4-bütandiol ile daha olasıdır. Spiro-ansa bileşiği (38) dispiro izomerinden daha az miktarda mevcuttur. Ansa bileşiği (37) sadece az miktarda izole edilebilmiştir. Köprülü bileşikler açık zincirlerden daha iyi verimle elde edilmişlerdir.

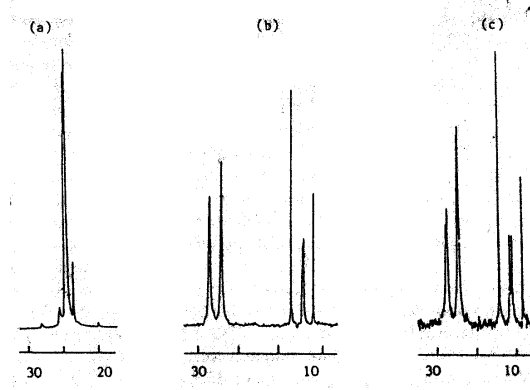


Bunlardan yedi tanesinin (7,29-32,36,38) kristal yapısı aydınlatılmış, üçünde (7,29,30) ^{35}Cl n.q.r ölçümleri yapılmıştır.

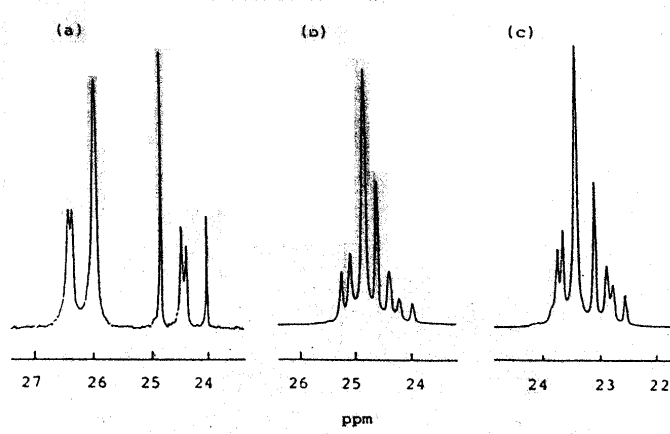
Siklotrifosfazen türevlerinde, altı ve yedi üyeli halkalı spiro-türevleri iyi çözünen spekturumlar verir.

Etilendiamin ve etanolamin türevleri orta manyetik alanda ΞPCl_2 ve ΞP spiro grupları arasındaki küçük kimyasal ayrılmalardan dolayı sadece tek bir broad pik verir. Bu spektrumları yüksek alanda da analiz edilmiştir.

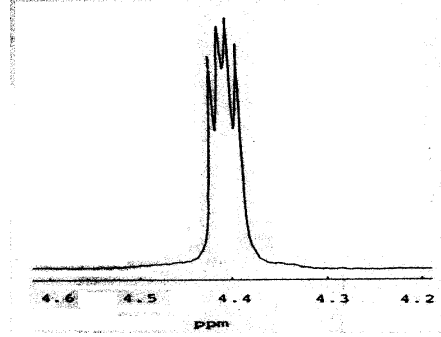
$N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_nO]_2$ ($n=2,3$ ve 4) 'ün 24.15 MHz'de ^{31}P n.m.r spektrumları Şekil 3.8'de ve $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]_2$, $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NH]$, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_2NH]$ 'ün 162.0 MHz'de ^{31}P n.m.r spektrumları Şekil 3.9'de verilmiştir.



Şekil 3.8: a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]_2$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$, c) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_4O]$ 'ün 24.15 MHz'de ^{31}P n.m.r spektrumları

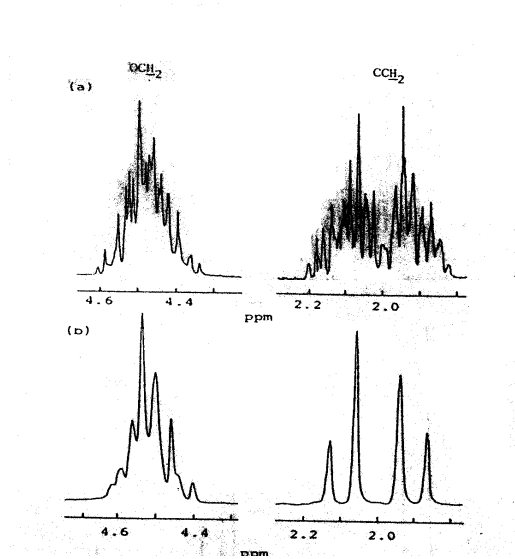


Şekil 3.9. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]_2$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NH]$, c) $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_2NH]$ 'ün 162.0 MHz'de ^{31}P n.m.r spektrumları



Şekil 3.10 $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ 'ün 400 MHz'de ^1H n.m.r spektrumu

$N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ 'ün 400 MHz'de ^1H n.m.r spektrumu Şekil 3.10'da verilmiştir.

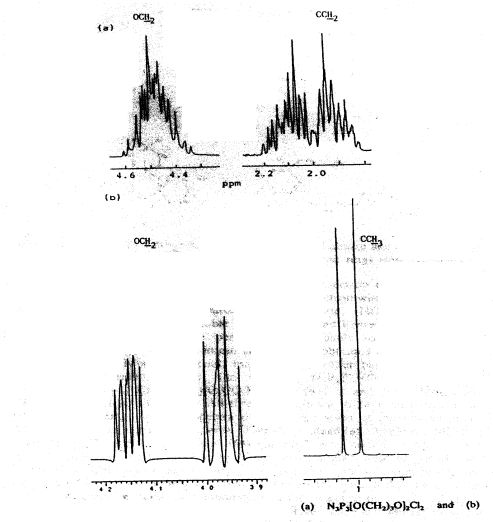


Şekil 3.11. $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]_2$ 'ün 200 MHz'de ^1H n.m.r spektrumu a) normal spektrum b) homonukleer eşleşmemiş spektrumu

Trimerin, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonları çalışılmıştır. Sadece OCH_2 proton sinyalleri propan-1,3-diol türevlerinden daha komplikedir, fakat CCH_2 gruplarının ilavesi singletleri verir ve farklı çevreler kolayca analiz edilebilir.

Metilen gruplarının indüktif etkisine bağlı olarak metilli dioller, metilsiz benzerlerinden daha güçlü nükleofildir. Bu gem-dimetil gruplarının etkisi, Thorpe-Ingold etkisi olarak bilinir.

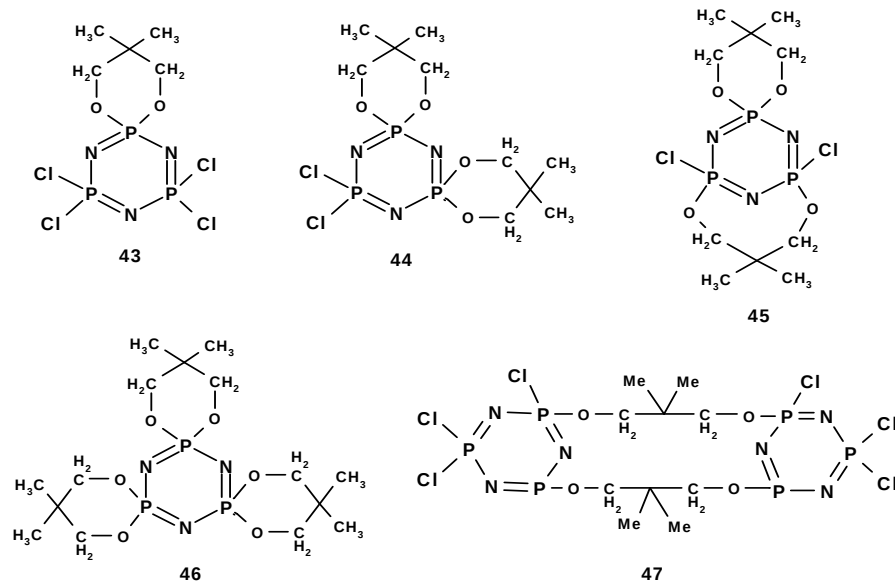
2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyondan beş ürün izole edilmiştir: $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})$ (43), $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (44) ve (45), $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (46) ve $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4)(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (47). Bu ürünlerin yapıları n.m.r spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bunların dördü propan-1,3-diol'den elde edilen ürünlerle benzerdir. Bunlardan (43), (44) ve (46) mono-, bis- ve tris-spiro türevleridir, (45) da (44)'in spiro-ansa izomeridir. Bileşik (47) ise yeni bir tiptir, bir çift köprülü diol türevidir. ^1H NMR spektrumları açıklamaya değerdir. Bunlar propan-1,3-diol gibi benzer bileşiklerin spektrumları ile karşılaştırılarak basitleştirilebilir. Eğer 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile heksaklorürün reaksiyonuna ait olan bulguları göz önünde bulundurursak ve bunları daha önce çalıştığımız propan-1,3-diol ile karşılaştırırsak, tezatlıklar gibi benzerlikleri de not edebiliriz. Metilli diol, metilsiz benzerlerinden oldukça az sayıda türevler vermektedir.



Şekil 3.12. a) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2$ ve b) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2]_2$ 'ün ^1H n.m.r spektrumları

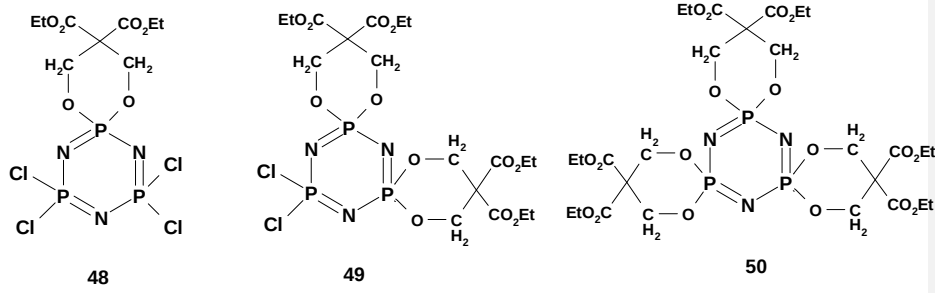
İkisi de baskın olarak spiro (mono, bis ve tris) türevler verir. C-metilli diol, metilsiz benzerinden daha büyük oranda spiro-ansa / dispiro izomeri verir.

Önceki çalışmalardan farklı olarak, hiç açık zincir veya tek köprülü bileşikler gözlemlenememiştir. Diğer taraftan, merkezi 16-üyeli halka ile çift köprülü diol türevlerinin ilk örneği izole edilmiştir. Çift köprülü di(primer amino) türevleri Labarre ve yardımcıları tarafından yayınlanmıştır.



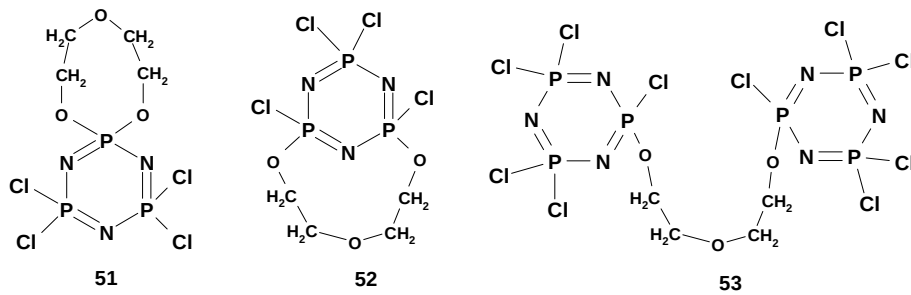
Çalışmalar dietil bis(hidroksimetil)malonate, $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ kadar genişletilmiştir. Diolün kendisi hidrolize karşı dayanıksızdır ve buna bağlı olarak saflaştırılması ve saklanması zordur. Aynı şeyler onun fosfazen türevleri içinde geçerlidir. Çalışmalarda karakterize edilmeyen, tahminen polimerik, , diğer iki diolden material elde edilmiştir. İzole edilen tek ürün mono-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ (48), bis-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_2$ (49), ve tris-türevleri, $\text{N}_3\text{P}_3[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_3$ (50) dir. Üçünün de spiro yapıda olduğu görüldü. Üç spiro malonate türevinin mass spektrumu incelenirken (48-50), M^+ iyon piki gözlenememiştir. Bileşik (48) ve (49) için $(\text{M}+1)^+$ iyon piki, bileşik (50) için $(\text{M}+3)^+$ piki bulunmuştur.

Bileşikler (48-50) sırasıyla 2, 4 ve 6 such gruplar içerir. Listeye $(M+H)^+$ pikini gösteren ve yayınlanmış iki bileşik (48 ve 49) daha eklenmiştir, $(M+3H)^+$ pikini gösteren bir türevin ilk örneği olduğu sanılmaktadır.



Özetlenecek olursa, üç diolde de spiro türev oluşumu için bir eğilim vardır. İki diol sırasıyla tek ve çift köprülü dioller verir. Aynı iki diol ansa türevlerde verir, metilli olan açıkça daha çok spiro-ansa izomer verir. Basit diol ile açık zincirlerde izole edilmiştir.

Trimerin 1,5-bishidroksi dietileter $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ ile reaksiyonunu incelenmiştir. Bir spiro türev $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O(CH_2)_2O]$ (51), onun ansa izomeri (52) ve bir köprülü bileşik $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_2O(CH_2)_2O]$ $N_3P_3Cl_5$ (53) izole edilmiştir. Bu ansa türevi (52) 10-üyeli halka içeren diamino analoguna benzer [Shaw, 1989].



4. DENEYSEL KISIM

4.1. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

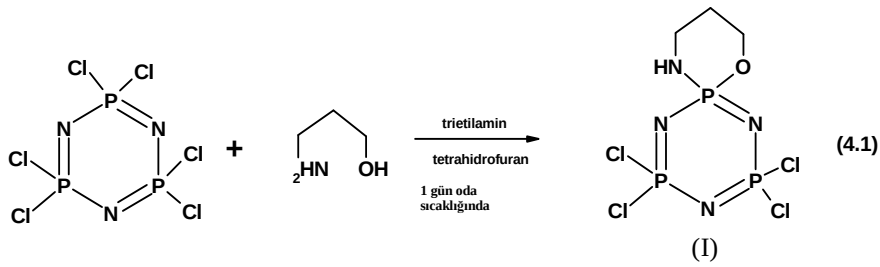
Madde adı	Üretici Firma	Katalog No	Özellik
Diklormetan	Merck	822277	Sentez için
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114	Sentez için
Etilasetat	Merck	822277	Sentez için
Petroleteri	J.C.Baker	8115	Sentez için
Hekzan	Merck	1.04368	Sentez için
Trimer	Fluka	79562	Sentez için
3-amino,1-propanol	Merck	09290	Sentez için
N-metiletanolamin	Merck	805802	Sentez için
Pentaeritritol	Merck	8.07331	Sentez için
Trietilamin	Merck	808352	Sentez için
Pridin	Merck	1.07462	Sentez için
Silikajel	Merck	1.07734	0.063-0200 mm
Ninhidrin	Merck	1.06762	Analiz için
Hidroklorik asit	Merck	1.00319	Analiz için
2-propanol	Merck	8.18766	Analiz için
Sodyumhidrür	Merck	814552	Sentez için

Tablo.4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birckbeck Collage
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Işını Diffraktometresi	Enraf Nonious Kapa CCD	Southampton Üniversitesi

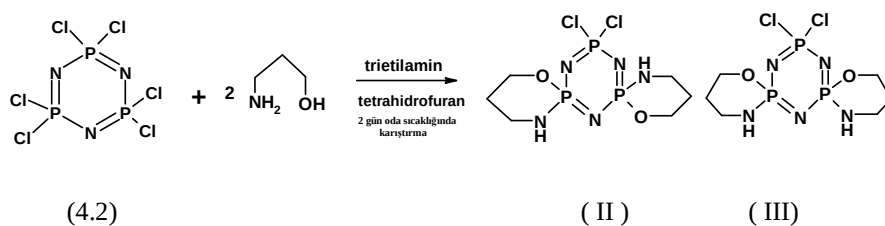
4.2. DENEYLER

4.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino1-propanol'un (1:1) Oranında Reaksiyonu



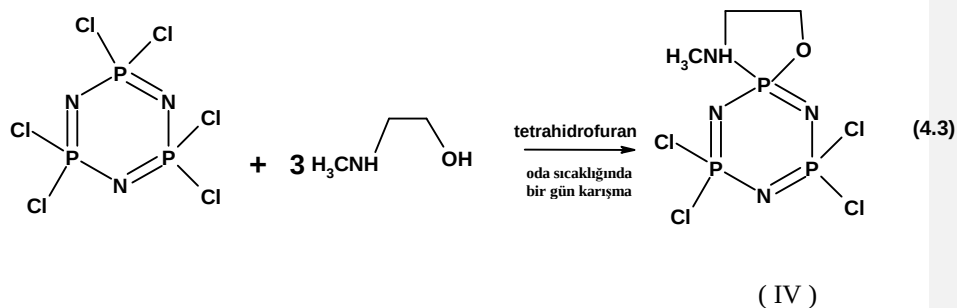
Literatürden faydalanılarak (S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1980) üç boyunlu 250ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (6.96g- 20 mmol) 100 ml tetrahidrofuran ile çözüldü. Karışım üzerine 50 ml tetrahidrofuran ile çözülmüş trietilamin (4.04g-40mmol) ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına 3-amino1-propanol (1.5 g-20 mmol-) 50 ml tetrahidrofuran ile çözülerek yarım saat içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında (25 °C ±2) 1 gün karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak diklormetanın, adsorban olarak da (70-320 mesh) (80 g) silikajel kullanılarak yapılan kolon kromatoğrafisi ile beyaz katı bir ürün izole edildi. Diklormetanda kristallendirilen (I) (e.n=149 °C) (4. g) (verim:%47.5) bileşiğinin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ³¹P NMR ve X-ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanol'un (1:2) Oranında Reaksiyonu



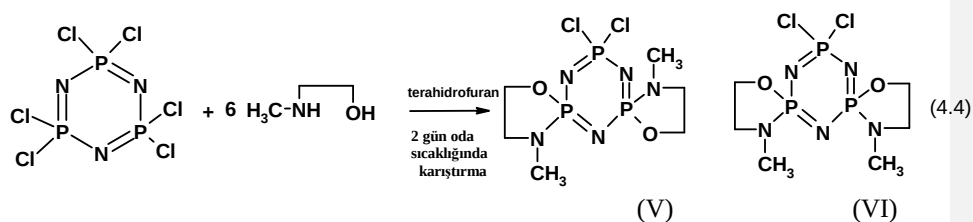
Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak (S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1980) 250 ml'lik reaksiyon balonunda hekzaklorosiklotrifosfazatrien (6.96g, 20 mmol) argon atmosferinde 100 ml tetrahidrofuran ile çözüldü. Karışıma 50 ml tetrahidrofuran ile çözülen trietilamin (8.08 g, 80 mmol) ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 ml tetrahidrofuranda çözülen 3-amino-1-propanol (3g, 40 mmol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak diklormetan- tetrahidrofuran (7:1), adsorban olarak da (70-320 mesh) (85 g) silikajel kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile katı iki ürün izole edildi. Diklormetan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen, (1.5 g II) ($e.n=203^{\circ}\text{C}$) (1.92 g) (verim: %27.25) ve (III) ($e.n=203^{\circ}\text{C}$) (1.06 g) (verim: %15.07) bileşikler kristal olarak izole edildi. Ürünlerin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin (1:3) oranında reaksiyonu



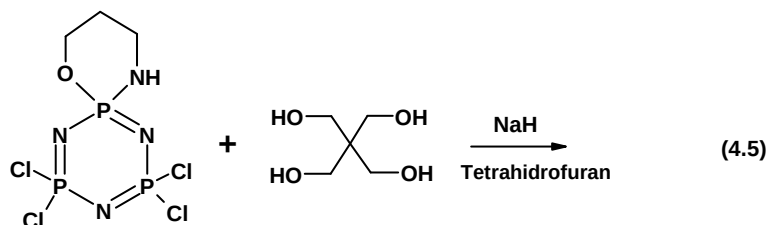
Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak (S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1984), hekzaklorosiklotrifosfazatrien (10 g, 28.7 mmol) üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonunda ,argon atmosferinde 100 ml tetrahidrofuran ile çözüldü. Daha sonra ortama N-metiletanolamin (6,465g, 86,2 mmol) 100 ml tetrahidrofuran ile çözülerek ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında (25 °C $\pm$ 2) 2 gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi.Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (70 g) silikajel kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile katı bir ürün izole edildi. Tetrahidrofuranda kristallendirilen, (en=134 °C), (4.3g), (verim: %42.66) olan kristal bir bileşik (IV) elde edildi. (IV) numaralı ürünün yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile N-metiletanolaminin (1:6) oranında reaksiyonu



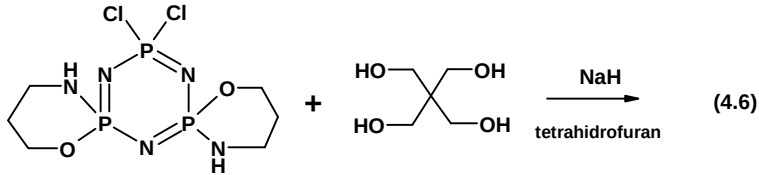
Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak (S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1984), hekzaklorosiklotrifosfazatrien (6.96 g, 20.0 mmol) üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde 100 ml tetrahidrofuran ile çözüldü. Daha sonra ortama N-metiletanolamin (9.0 g, 120 mmol) 100 ml tetrahidrofuran ile çözülerek ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında (25 °C ±2) iki gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak tetrahidrofuran:hekzan (1:1) çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (70 g) silikajel kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile katı bir ürün izole edildi. Tetrahidrofuranda kristallendirilen, (V) (e.n=177-178 °C) (0.4 g) (verim: %5.685) ve (VI) (e.n=193-195 °C) (1.52 g) (verim: %21.08) nolu ürünlerin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ³¹P NMR, ¹H NMR ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.5. (I) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu



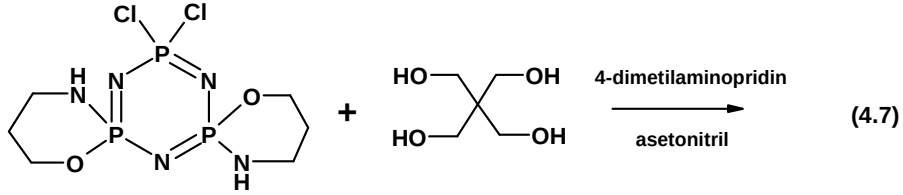
Reaksiyon balonuna $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ (1.75 g, 5 mmol) konularak 20 ml kuru tetrahidrofuran ile çözüldü. Karışıma 20 ml kuru tetrahidrofuran içinde pentaeritritol (0.34 g, 2.5 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışıma NaH (0,4 g, %60'lık) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$) iki hafta manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak etilasetat:hekzan (1:1) çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (75 g) silikajel kullanılarak uygulanan kolon kromatografisinde, hiçbir ürün izole edilemedi.

4.2.6. (II) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu



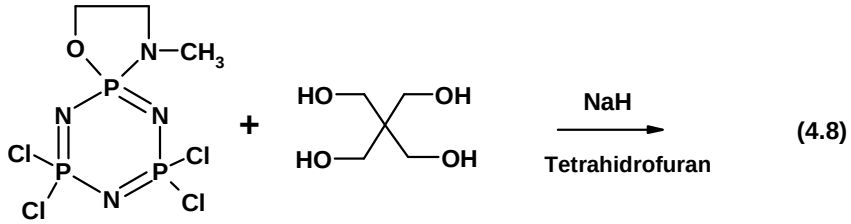
Reaksiyon balonuna $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (1.0 g, 2.8 mmol) konularak 20 ml kuru tetrahidrofuran ile çözüldü. Karışıma 20 ml kuru tetrahidrofuran içinde pentaeritritol (0.193 g, 1.42 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışıma NaH (0.23 g, %60'lık) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$) iki gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak etilasetat çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (75 g) silikajel kullanılarak uygulanan kolon kromatografisinde herhangi bir ürün izole edilemedi.

4.2.7. (II) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu



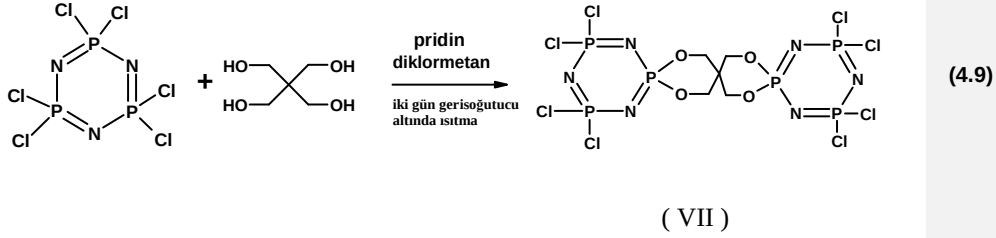
Reaksiyon balonuna $N_3P_3Cl_2(HNCH_2CH_2CH_2O)_2$ (0.64 g, 1.8 mmol) konularak 20 ml asetonitril ile çözüldü. Karışıma 20 ml asetonitril içinde pentaeritritol (0.123g, 0.9 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışıma 4-dimetilaminopridin (0.44 g, 3.6 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gün geri soğutucu altında asetonitrilin kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Reaksiyon karışımından herhangi bir ürün izole edilemedi.

4.2.8. (IV) numaralı ürün ile pentaeritritolün reaksiyonu



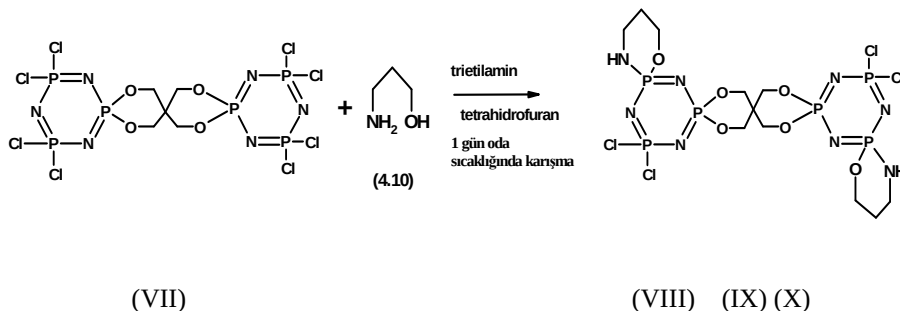
Reaksiyon balonunda $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(3\text{HCNCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ (1.0 g, 2.857 mmol) konularak 20 ml kuru tetrahidrofuran ile çözüldü. Karışıma 20 ml kuru tetrahidrofuran içinde pentaeritritol (0.2 g, 1.4285 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışıma NaH (0.23 g, %60'lık) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında ($25^\circ\text{C} \pm 2$) beş gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak etilasetat:hekzan (1:1) çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (73 g) silikajel kullanılarak kolon kromatografisi yapıldı, fakat hiçbir ürün izole edilemedi.

4.2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile pentaeritritolün reaksiyonu



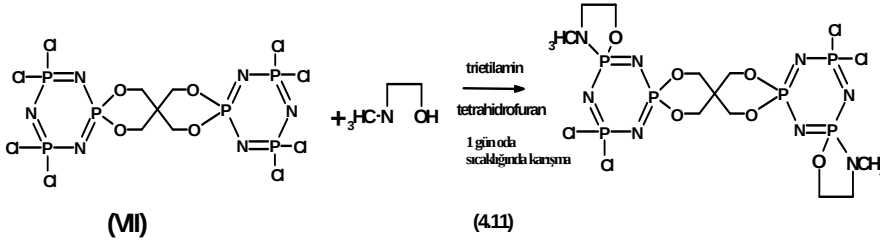
Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak (R.A.Shaw, 1991) heksaklorosiklotrifosfazatrien (13.92g, 40 mmol) reaksiyon balonunda 200 ml diklormetan ile çözüldü. Pentaeritritol (2.72g, 20 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi. Pridin (5.92g, 80 mmol) 100 ml diklormetan ile çözülerek reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon karışımı iki gün geri soğutucu altında diklormetanın kaynama sıcaklığında ısıtıldı. Karışım adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına diklormetan:petroleteri (3:2) çözücü sisteminde, adsorban olarakta (70-320 mesh) (100 g) silikajel kullanılarak kolon kromatografisi tekniği uygulandı ve (VII) numaralı ürün izole edildi. Diklormetanda kristallendirilen (VII) bileşiğinin ($m_p=253\text{ }^{\circ}\text{C}$), (1.0g), (verim:%15.5) yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.10. (VII) numaralı ürün ile 3-amino,1-propanolün reaksiyonu



250 ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde, $[N_3P_3Cl_4]_2[C(CH_2O)_4]$ bileşiği (2 g, 2.919 mmol) 80 ml tetrahidrofuranda çözüldü. 40 ml tetrahidrofuranda çözülmüş 3-amino,1-propano (0.44g, 5.84 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi. Daha sonra karışıma trietilamin (1.2 g, 11.68 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldı. Karışım mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına diklormetan:petroleteri (3:2) çözücü sisteminde, adsorban olarakta (70-320 mesh) (90 g) silikajel kullanılarak kolon kromatoğrafisi tekniği uygulandı. Kolon kromotoğrafisi ile üç ürün izole edildi. Diklormetan:hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (VIII) ($en = >250\text{ }^{\circ}C$), (IX) ($en = >250\text{ }^{\circ}C$) bileşiklerinin yapıları elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.2.11. (VII) numaralı ile N-metiletanolaminin reaksiyonu

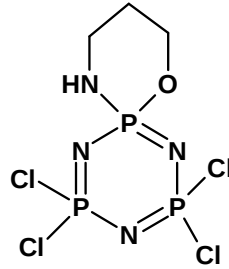


100 ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde, $[N_3P_3Cl_4]_2[C(CH_2O)_4]$ bileşiği (1 g, 1.48 mmol) 20 ml tetrahidrofuran ile çözüldü. 20 ml tetrahidrofuran ile çözülmüş N-metiletanolamin (0.22g, 2.92 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi. Daha sonra karışıma trietilamin (0.5898 g, 5.84 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldı. Karışım mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına etilasetat:petroleteri (3:2) çözücü sisteminde, adsorban olarak (70-320 mesh) (60 g) silikajel kullanılarak kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Kolon kromatografisi ile bir ürün izole edildi. Diklormetan:hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (X) (en= 134-135 °C) bileşiğinin yapısı elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^1H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

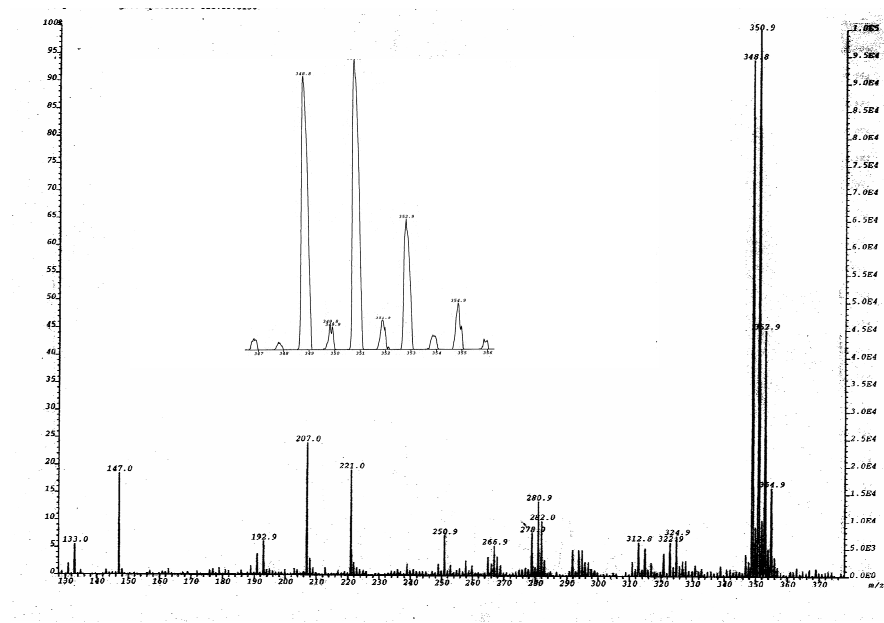
5.1. (I) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile 3-amino,1-propanol'un reaksiyonu (1:1) sonucu e.n=149 °C olan kristal bir bileşik (I) elde edildi Şekil (5.1).



Şekil 5.1. (I) bileşiğinin yapısı

(I) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardımanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 350.9 m/z (%100) 'dir. İki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pik 280.9 m/z'da, bir (OCH₂CH₂CH₂NH) grubunun ayrılmasıyla oluşan pik 278.9 m/z'de, iki klor atomunun ve bir (OCH₂CH₂CH₂NH) grubunun ayrılmasıyla oluşan pik 207.0 m/z 'da görülmektedir.

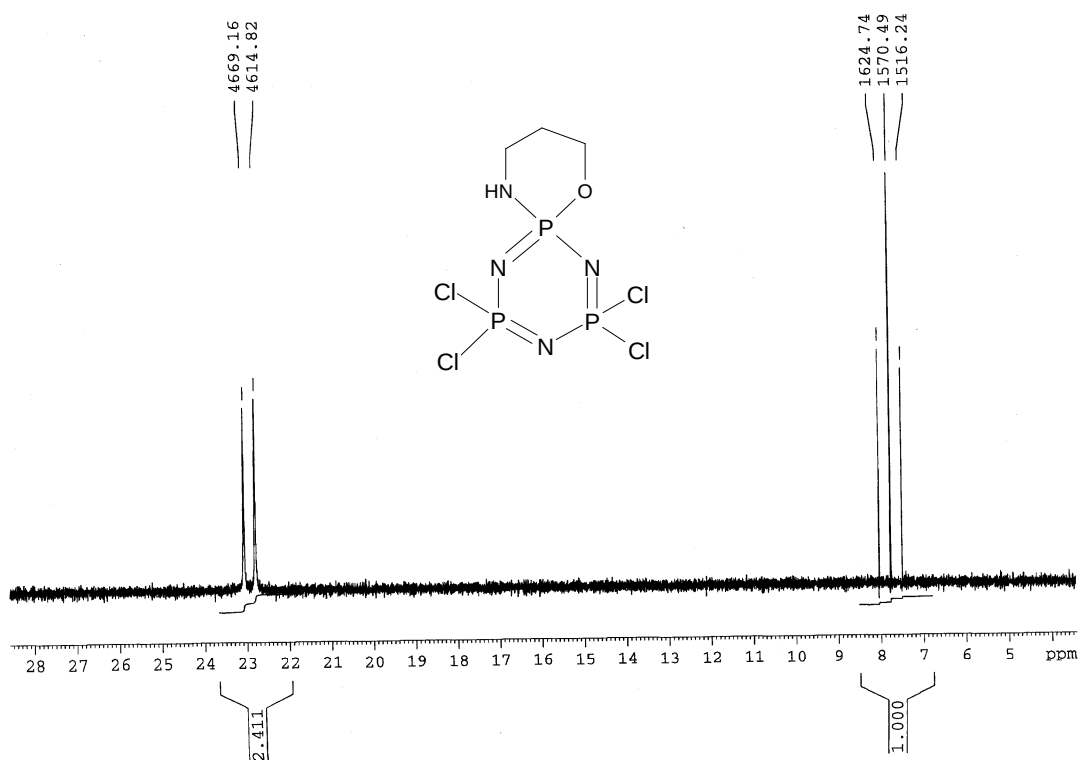


Spektrum 5.1. (I) bileşiğine ait kütle spektrumu

(I) bileşiğinin elementel analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 5.1’de verildi. Görüldüğü gibi hesaplanan değerlerle bulunan değerler uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.1: (I) bileşiğinin elementel analiz değerleri

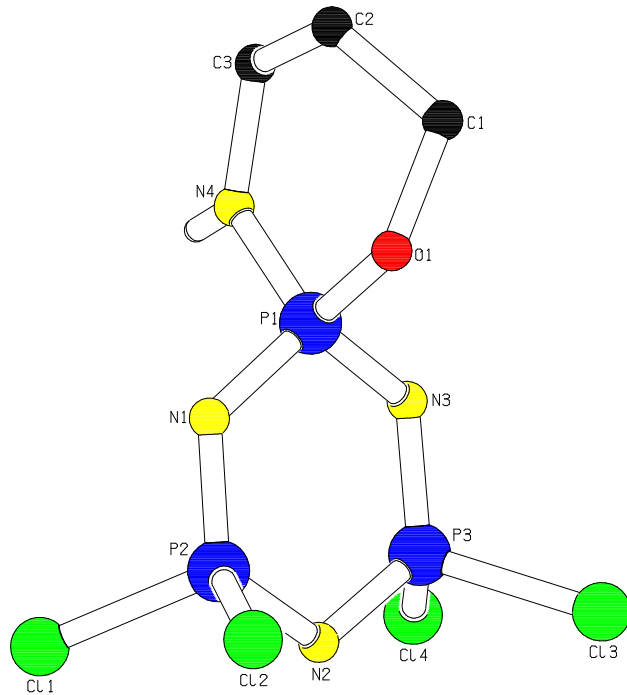
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	10.30	16.01	2.02
Bulunan	10.58	16.24	2.15



Spektrum 5.2. (I) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85’lik H_3PO_4 ’dün kullanıldığı, CDCl_3 ’de 298 °K de alınan (I) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde ; A_2X spin sistemi görülmektedir. $\delta = 7.8$ ppm’deki üçlü pik Pspiro şeklinde bağlanmış fosfor atomuna aittir. Bu pik, P-Cl_2 gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 54.25$). $\delta = 23$ ppm’deki ikili pik PCl_2

gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmayıp, sadece P-spiro fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PP} = 54.34$).

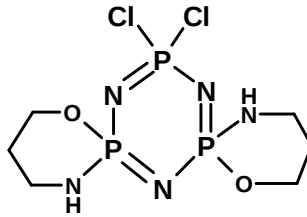


Spektrum 5.3. (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

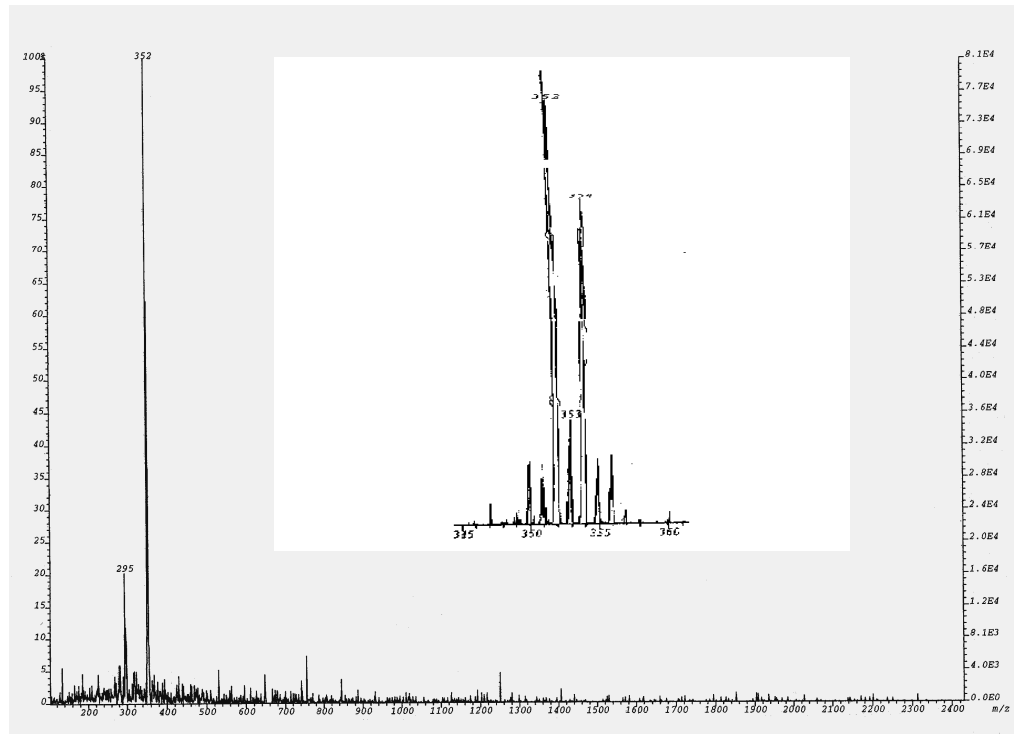
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.3) . X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında gösterildi.

5.2. (II) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile 3-amino,1-propanol'un reaksiyonu (1:2) sonucu elde edilen ürünlerden biri en =203 °C olan trans- yapılı bileşiktir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: (II) bileşiğinin



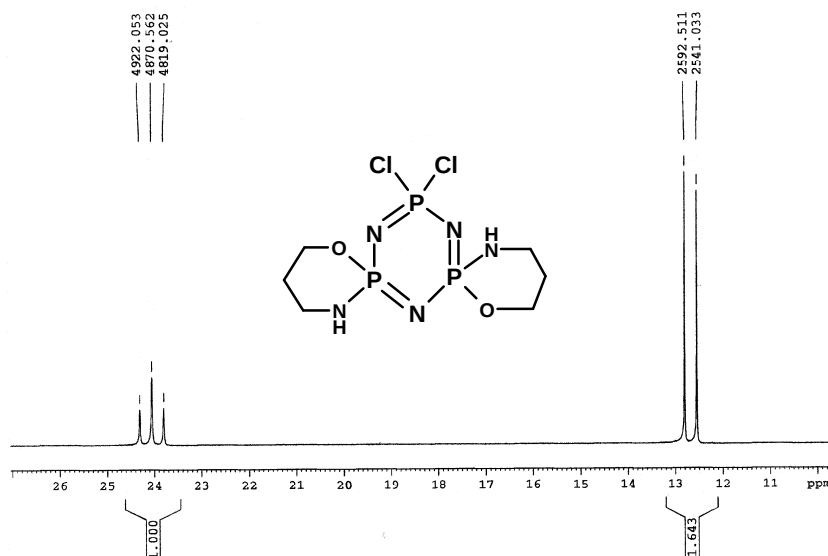
Spektrum 5.4. (II) bileşiğinin kütle spektrumu

(II) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardımanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 352.0 m/z (%100)'dir. 295 m/z piki - HNCH₂CH₂CH₂- grubunun ayrılması sonucu oluşan pike ait verilerdir.

(II) bileşiğinin elementel analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 5.2’de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.2. (II) bileşiğinin elementel analiz değerleri

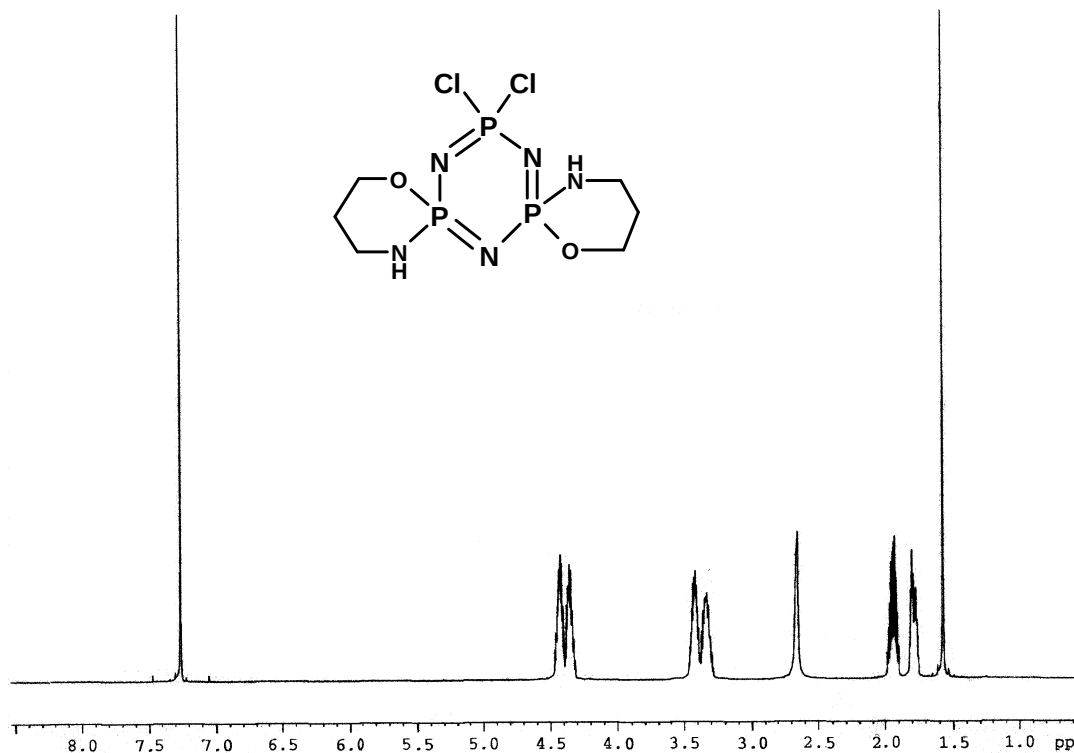
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	20.17	19.89	4.01
Bulunan	20.10	20.00	4.10



Spektrum 5.5. (II) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

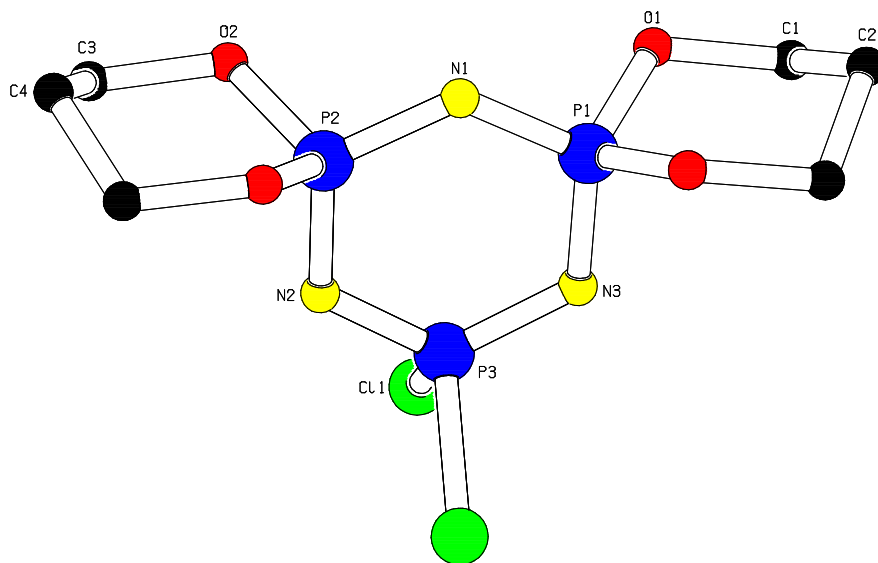
Dış referans olarak %85’lik H_3PO_4 ’dün kullanıldığı, CDCl_3 ’de 298 °K de alınan numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AX_2 spin sistemi görülmektedir. $\delta = 12\text{-}13$ ppm’deki ikili pik Pspiro şeklinde bağlanmış fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevrelerinin aynı olmasından dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu pik P-Cl_2 gruplarındaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 54.053$). $\delta = 24$

ppm'deki üçlü pik P-Cl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik P-spiro fosfor atomlarından dolayı üçe ayrılmıştır ($^2J_{PP} = 54.153$).



Spektrum 5.6. (II) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl₃'de 298 °K de alınan fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde; δ= 1.7-2.0 ppm'deki pik propanolamin -O- CH₂-CH₂- CH₂-N - grubunun CH₂ protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan ayrılmıştır. δ= 2.7 ppm 'deki pik NH grubunun protonuna aittir. δ= 3.4 ppm 'deki pik -O-CH₂-CH₂-CH₂-N- grubunun CH₂ protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan ayrılmıştır. δ= 4.4 ppm 'deki pik -O- CH₂-CH₂-CH₂-N- grubunun CH₂ protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan ayrılmıştır.

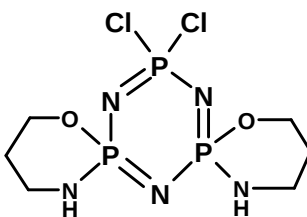


Spektrum 5.7. (II) bileşiğinin X- ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında gösterildi.

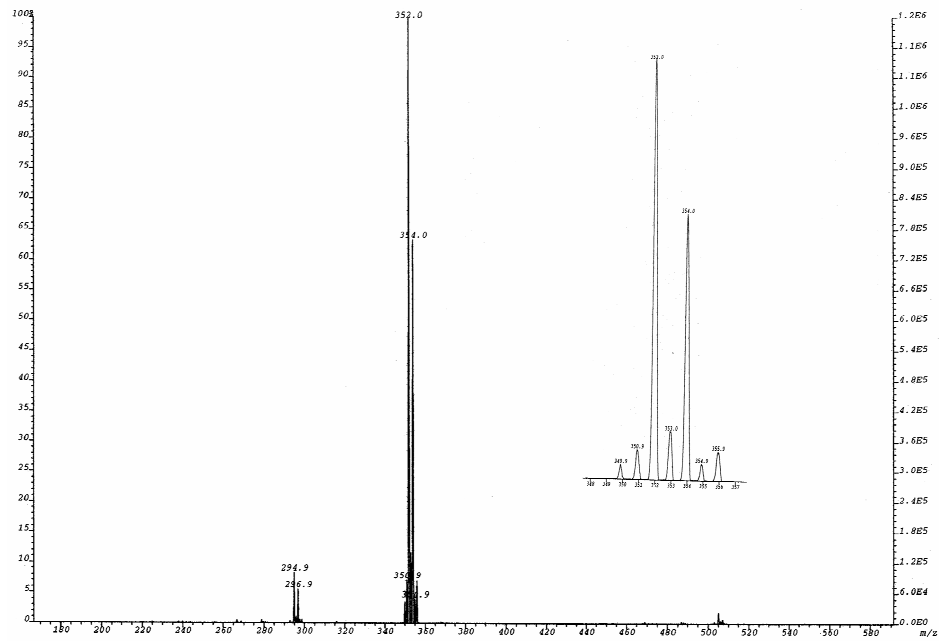
5.3. (III) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile 3-amino,1-propanol'un reaksiyonu (1:3) sonucu e.n=205 °C olan cis- yapılı kristal bir bileşikte elde edildi (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. (III) bileşiğinin yapısı

(III) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 352.0 m/z (%100)'dir. 294.9 m/z 'de görülen pik - $\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - grubunun ayrılması sonucu oluşan pike ait verilerdir.

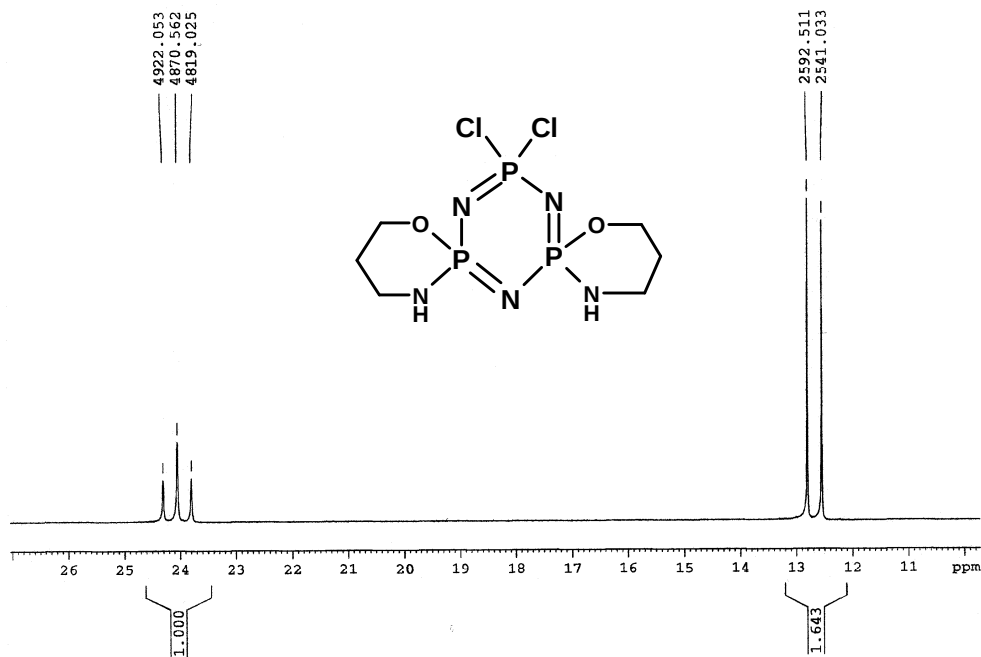


Spektrum 5.8. (III) bileşiğine ait kütle spektrumu

(III) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.3'de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

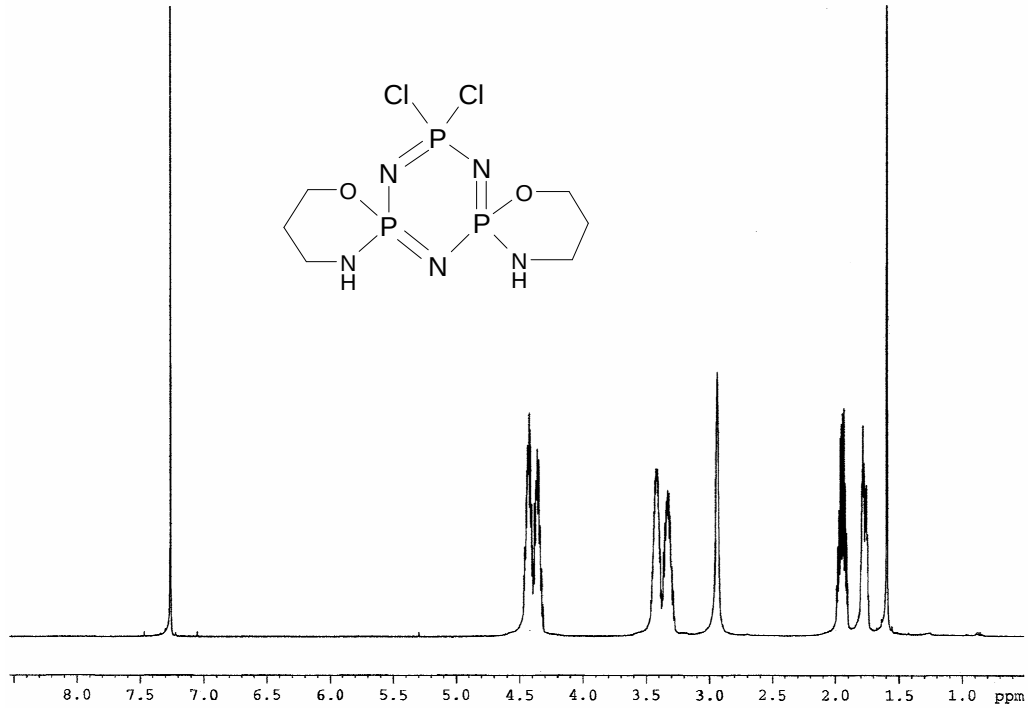
Tablo 5.3: (III) bileşiğinin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	20.17	19.89	4.01
Bulunan	20.120	18.98	4.06



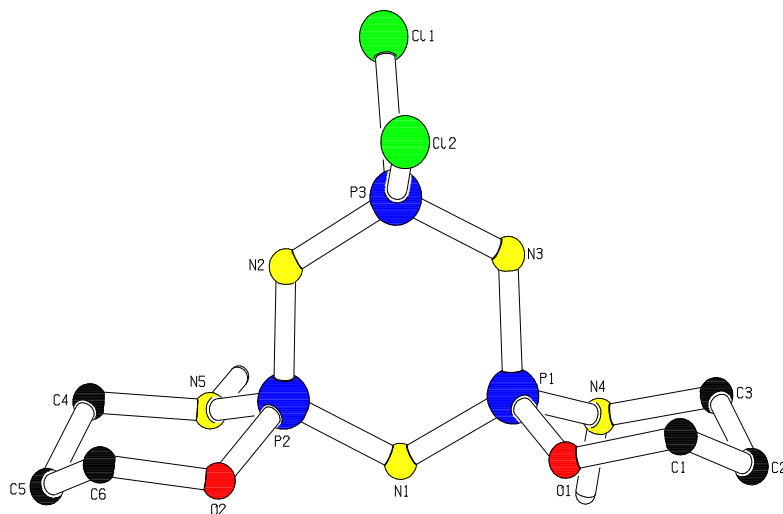
Spektrum 5.9. (III) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'dün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (III) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde ; (III) nolu bileşik için, AX_2 spin sistemi görülmektedir. $\delta = 12\text{-}13$ ppm'deki ikili pik Pspiro şeklinde bağlanmış fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu pik, P-Cl_2 gruplarındaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 51.478$). $\delta = 24$ ppm'deki üçlü pik P-Cl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir.. Bu pik P-spiro fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 51.537$) .



Spektrum 5.10. (III) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl_3 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumlarının verileri incelendiğinde; $\delta = 1.6\text{-}2.0$ ppm'deki pik propanolamin $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubunun CH_2 protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan yarılmıştır. $\delta = 3.0$ ppm 'deki pik NH grubunun protonuna aittir. $\delta = 3.4$ ppm 'deki pik $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubunun CH_2 grubunun protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan yarılmıştır. $\delta = 4.4$ ppm 'deki pik $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ grubunun CH_2 grubunun protonlarına aittir. Bu pik komşu karbonlardaki protonlardan ve fosforlardan yarılmıştır.

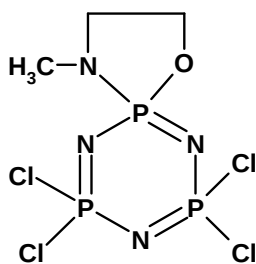


Spektrum 5.11. III bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.11). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verilmiştir.

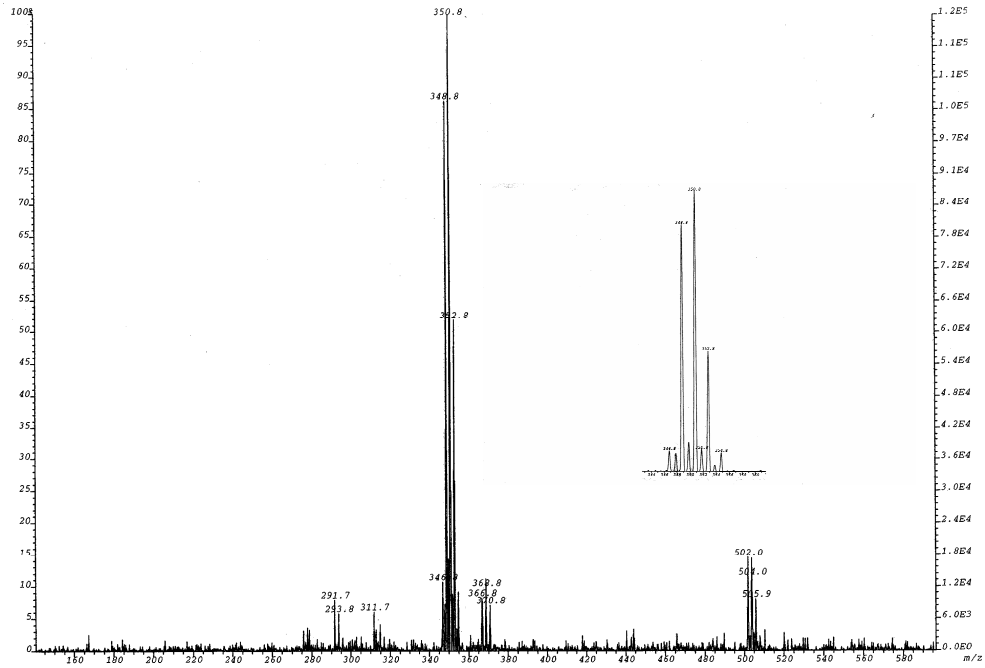
5.4. (IV) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile N-metiletanolaminin reaksiyonu (1:1) sonucu e.n=134 °C olan kristal bir bileşik elde edildi (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: (IV) bileşiğinin yapısı

(IV) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 350.8 m/z (%100) 'dir. 311.7 m/z de görülen pik bir klor ve metil grubunun ayrılmasıyla oluşan, 279.8 m/z deki ise dört klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pike, ait verilerdir.

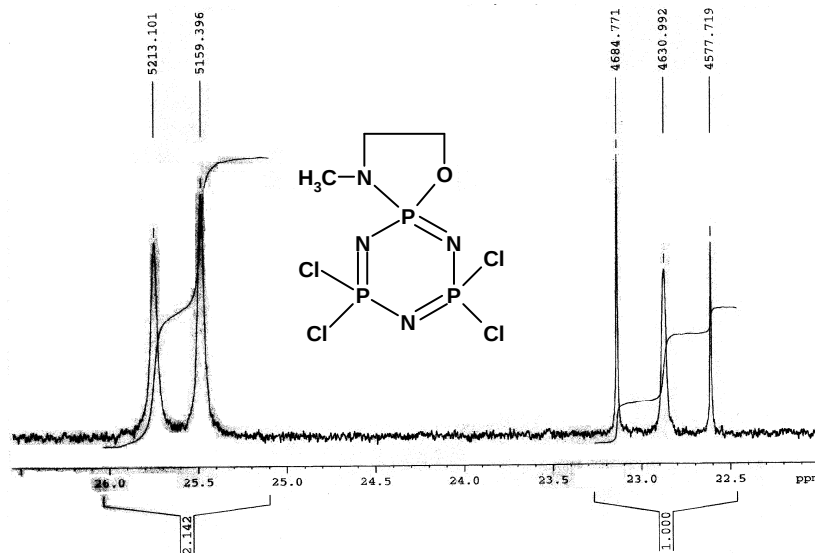


Spektrum 5.12. (IV) bileşiğine ait kütle spektrumu

(IV) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.4'de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

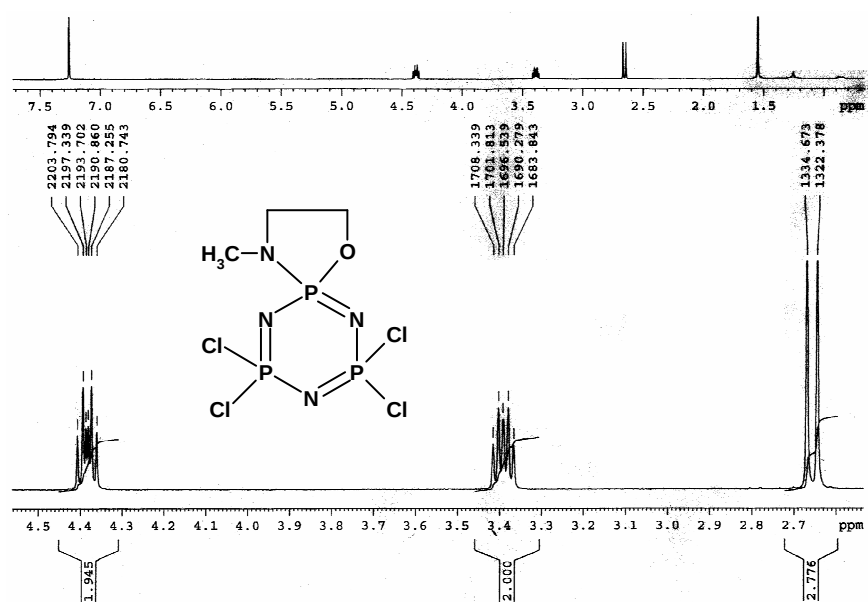
Tablo 5.4. (IV) bileşiğinin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	10.30	16.01	2.02
Bulunan	10.45	15.98	2.16



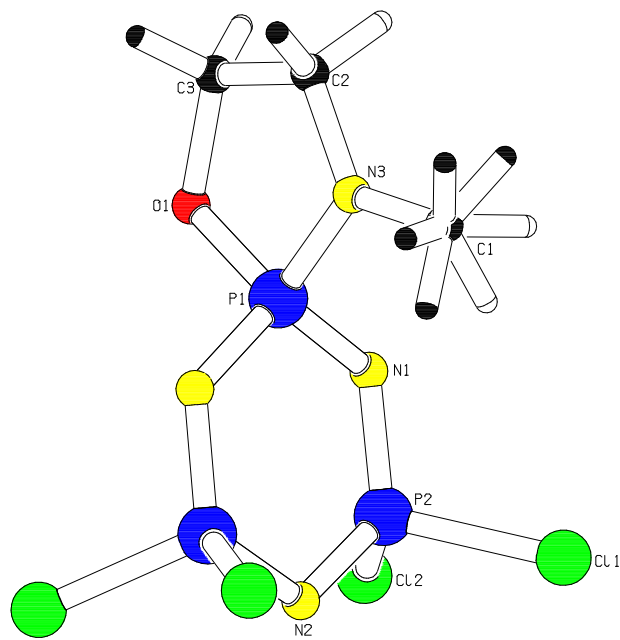
Spektrum 5.13. (IV) bileşiğine ait ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı, CDCl₃'de 298 °K de alınan (IV) bileşiğinin protonla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A₂X spin sistemi görülmektedir δ= 22-23 ppm'deki üçlü pik P-spiro şeklinde bağlanmış fosfor atomuna aittir. Bu pik, P-Cl₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. δ= 25 ppm'deki ikili pik P-Cl₂ gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu pik P-spiro fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.14. (IV) bileşiğine ait ¹H nmr spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl_3 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumlarının verileri incelendiğinde AMX spin sistemi görülmektedir; $\delta = 2.6-2.7$ ppm'deki pik CH_3 grubunun protonlarına aittir. $\delta = 3.4$ ppm 'deki pik çokluğu NH'a bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir, $\delta = 4.4$ ppm 'deki pik çokluğu ise O'ya bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir.

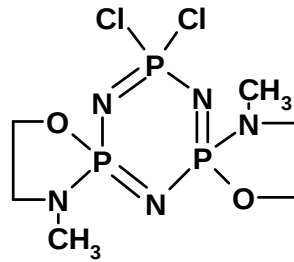


Spektrum 5.15. (IV) bileşiğinin X-ışını kırınım ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında gösterildi.

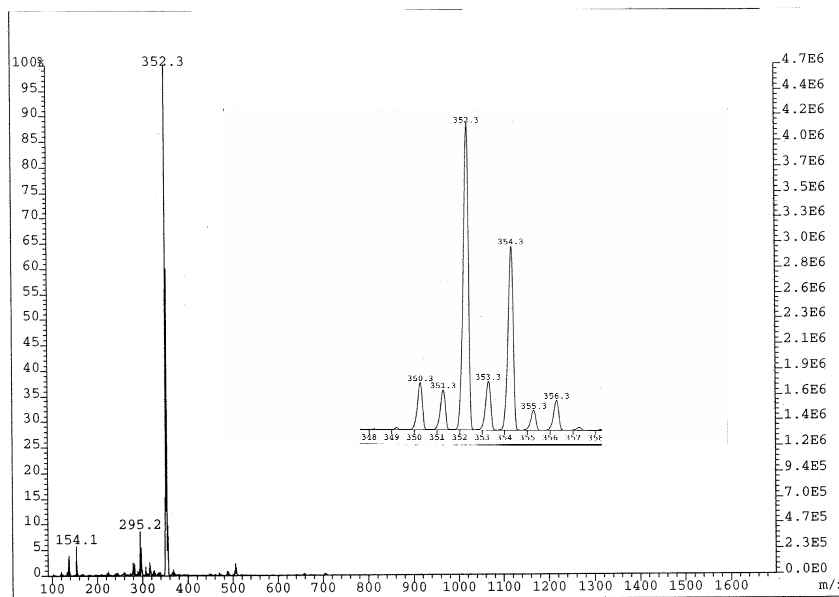
5.5. (V) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile N-metiletanolaminin reaksiyonu (1:6) sonucu elde edilen ürünlerden birisi e.n=177-178 °C olan trans- yapıya sahip kristal bir bileşiktir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: (V) bileşiğinin yapısı

(V) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardımanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 352.3 m/z (%100)'dir. 295.2 m/z iki CH₂ ve iki CH₃ grubunun ayrılması sonucu oluşan pike ait verilerdir. 288.2 m/z de gözlenen pik ise iki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan piktir.

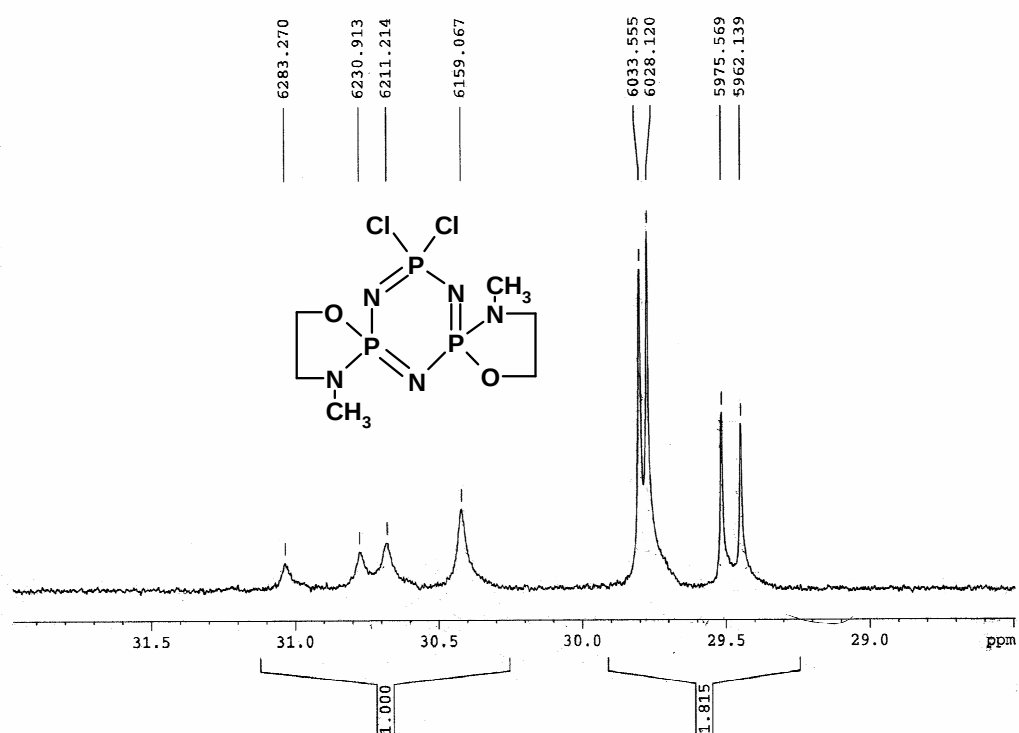


Spektrum 5.16. (V) bileşiğine ait kütle spektrumu

(V) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.5’de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

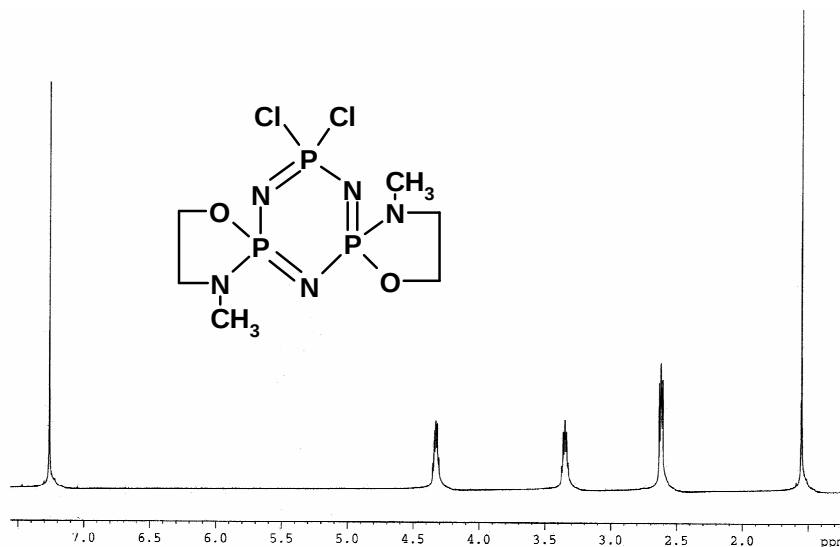
Tablo 5.5:(V) bileşiğinin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	20.47	19.89	4.01
Bulunan	20.50	20.10	4.08



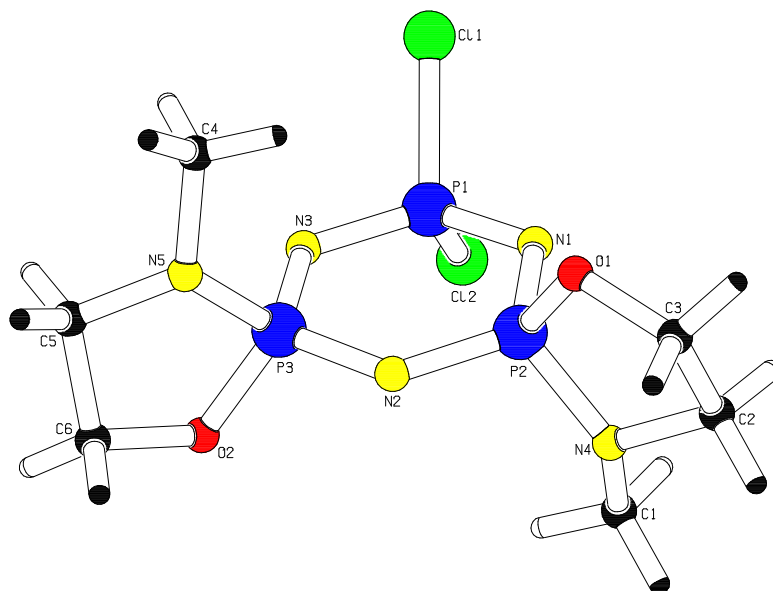
Spektrum 5.17. (V) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bu bileşiğin CDCl_3 ’de 298 $^\circ\text{K}$ de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunun verileri incelendiğinde; ikinci dereceden bir spektrum vermiştir. AA`B spin sisteminde olduğu görülmektedir. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 29.5$ ve 29.8 ppm de gözlenen pikler Pspiro şeklinde bağlanmış fosfor atomlarına aittir $\delta = 30.4$ - 31 ppm gözlenen pikler P-Cl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir.



Spektrum 5.18. (V) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl_3 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde; $\delta = 2.62$ ppm'deki pik CH_3 grubunun protonlarına aittir. $\delta = 3.35$ ppm'deki pik spiro halkada azota bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir, $\delta = 4.33$ ppm'deki pik spiro halkada oksijene bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir.

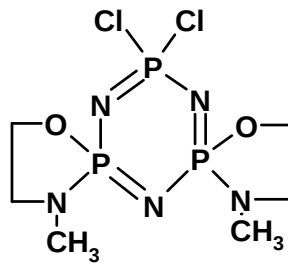


Spektrum 5.19. (V) bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.19). X-ışını kırınımından elde edilen veriler tablo olarak ekte gösterildi.

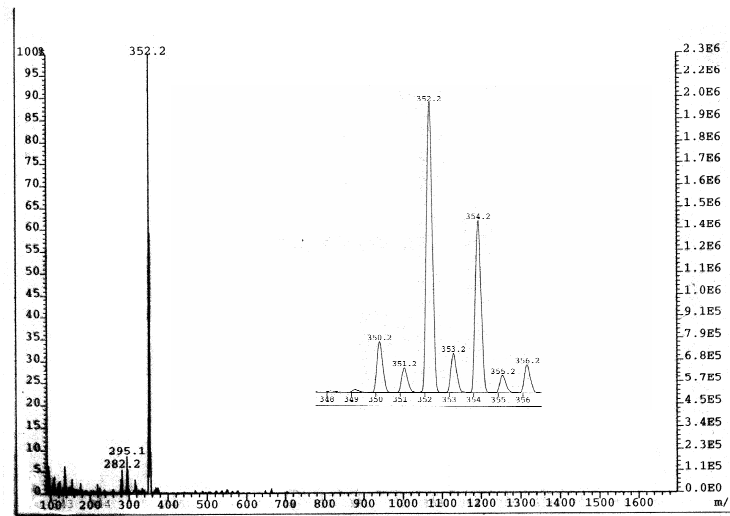
5.6. (VI) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin reaksiyonu (1:6) sonucu oluşan diğer ürün de e.n=193-195 °C olan cis- yapıya sahip kristal bir bileşiktir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. (VI) bileşiğinin yapısı

(VI) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 352.2 m/z (%100)'dir. 295.2 m/z iki CH₂ ve iki grubunun ayrılması sonucu oluşan pike ait verilerdir. 288.2 m/z de gözlenen pik ise iki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan piktir.

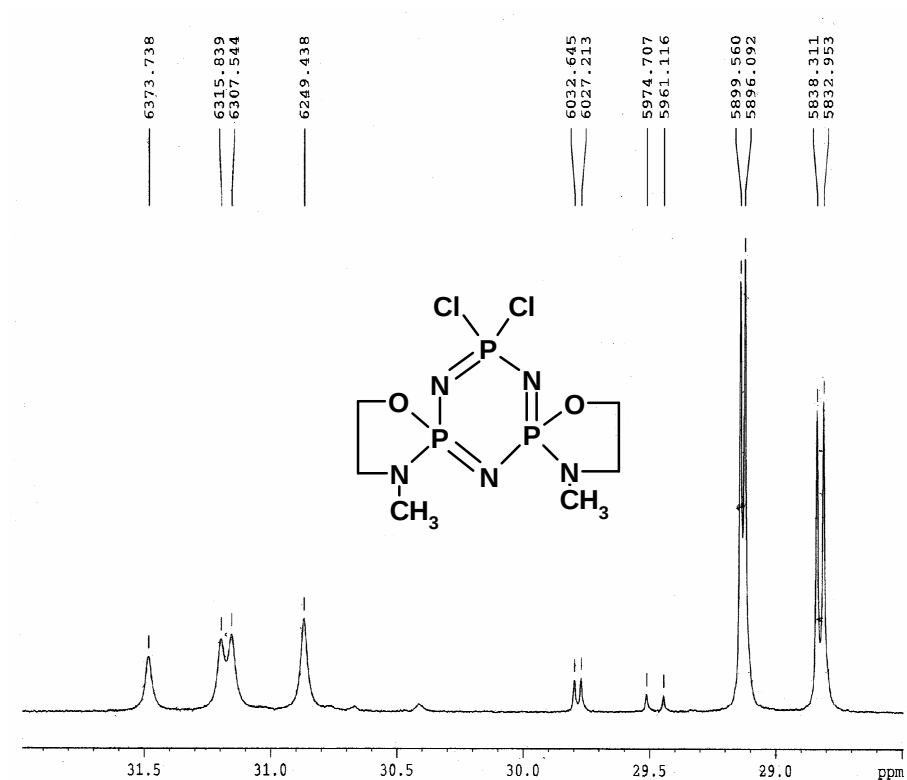


Spektrum 5.20. (VI) bileşiğine ait kütle spektrumu

(VI) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.6'da verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.6. (VI) bileşiğinin elementel analiz değerleri

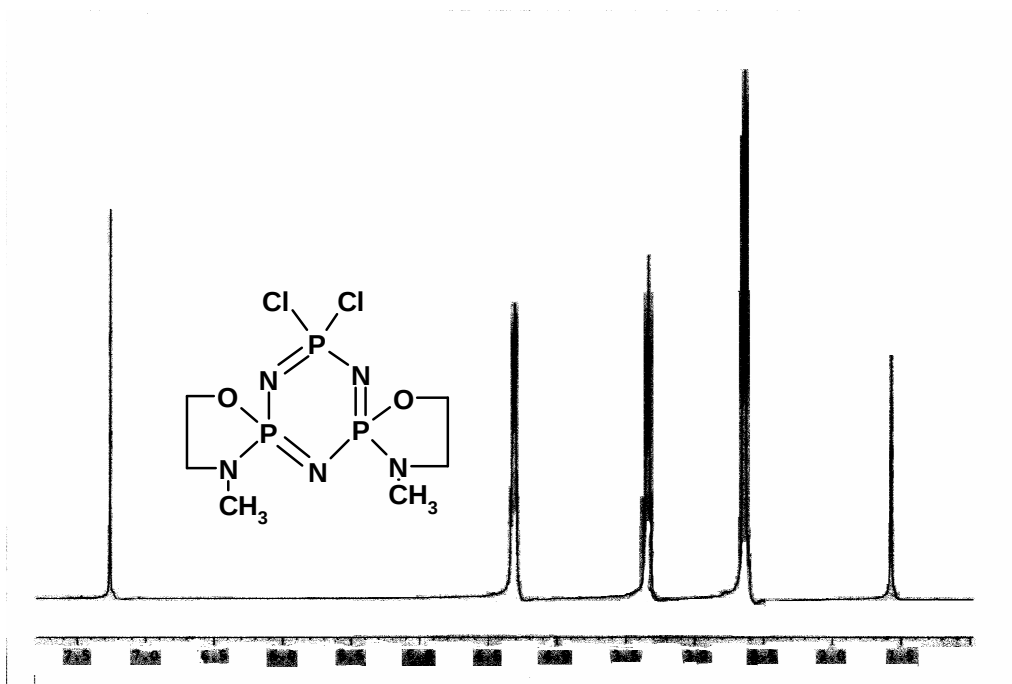
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	20.47	19.89	4.01
Bulunan	20.35	19.70	3.97



Spektrum 5.21. (VI) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

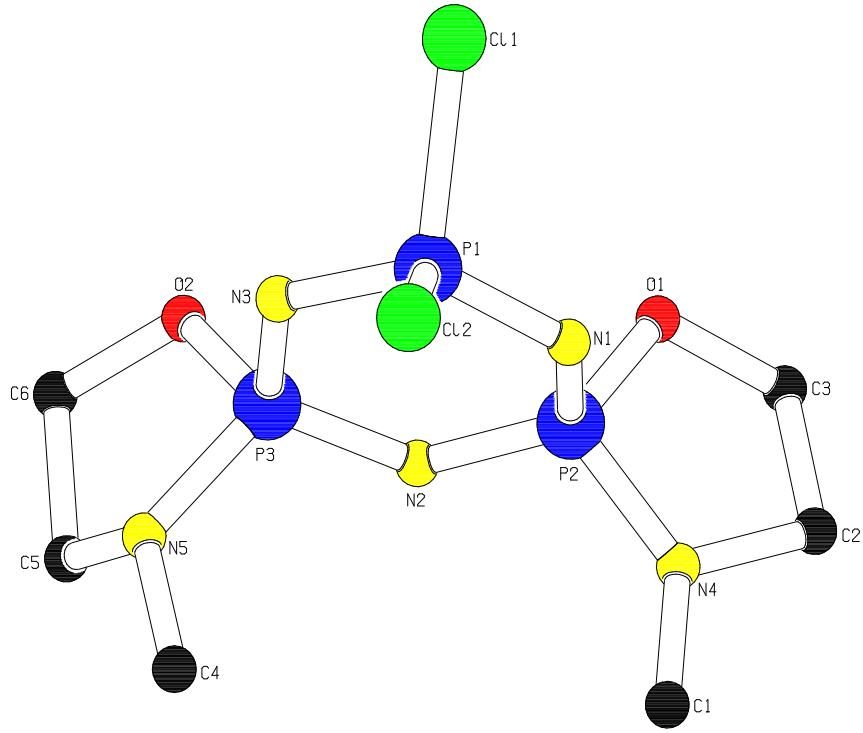
Bu bileşiklerin CDCl_3 'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunun verileri incelendiğinde; AA'B spin sisteminde olduğu görülmektedir. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 29.0$ ppm de gözlenen pikler Pspiro fosfor

atomlarına aittir. $\delta = 31-31.5$ ppm de gözlenen pikler $P-Cl_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir.



Spektrum 5.22. (VI) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $CDCl_3$ 'de 298 °K de alınan fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde; $\delta = 2.65$ ppm'deki pik CH_3 grubunun protonlarına aittir. $\delta = 3.35$ ppm 'deki pik spiro halkada azota bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir, $\delta = 4.32$ ppm 'deki pik spiro halkada oksijene bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir.

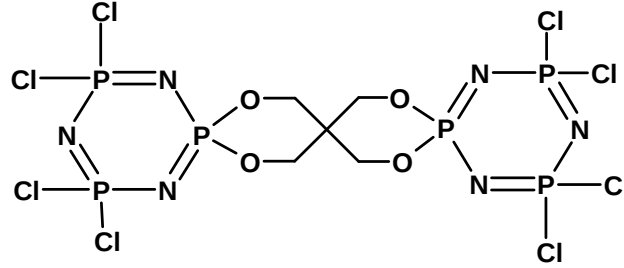


Spektrum 5.23. (VI) bileşiğinin X-ışını kırınım ile çözülmüş yapısı

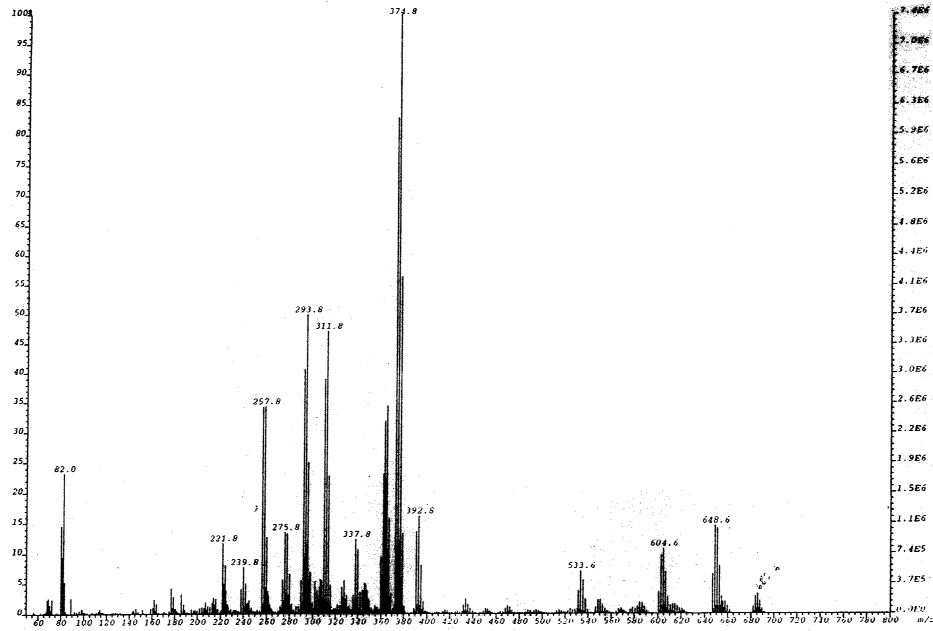
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.23). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında gösterildi.

5.7. (VII) Ürününün Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatriein ile pentaeritritolün reaksiyonu sonucu e.n=253 °C olan spiro-spiro pentaeritritol köprülü ürün edildi (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. (VII) bileşiğinin



Spektrum 5.24. (VII) bileşiğine ait kütle spektrumu

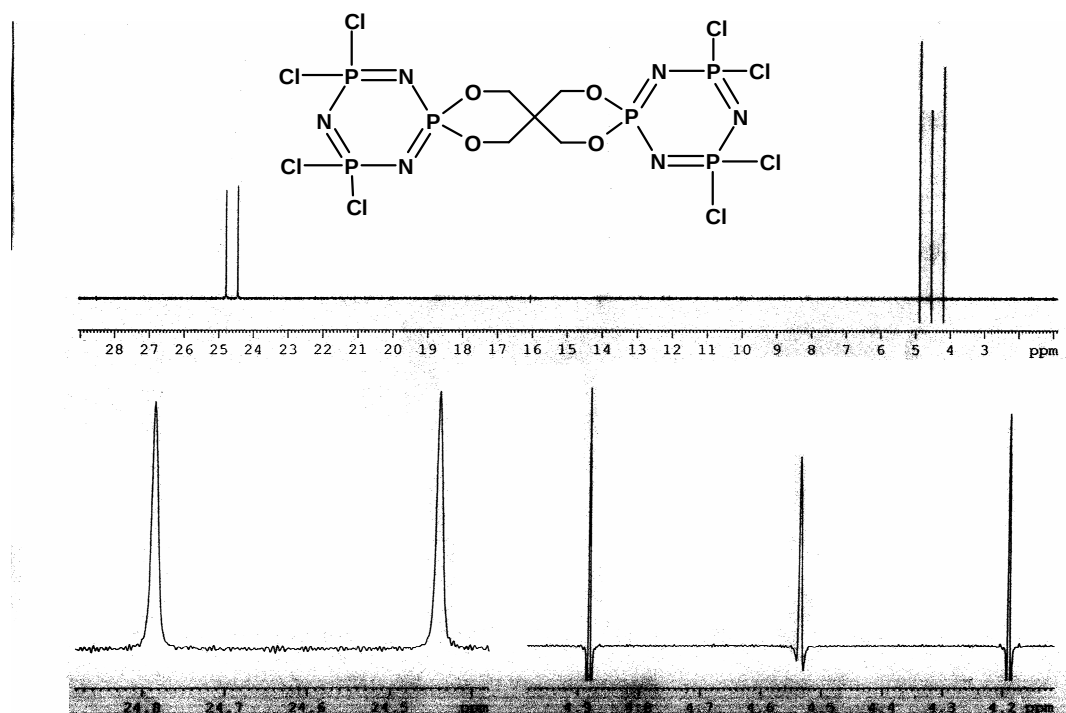
Bu bileşiğin elektron impact (EI) tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki 685.6 m/z (%100) dir. Moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılmasıyla oluşan pik 648.6 m/z , iki klor atomunun ayrılmasıyla oluşan pik 614.6 m/z, bir klor atomunun ve bir (CH₂)₂O ayrılmasıyla oluşan pik 604.6, üç klor atomunun ve bir (CH₂)₂O ayrılmasıyla oluşan pik 533.6 m/z, beş kloratomunun ve

bir (CH₂)₂O ayrılmasıyla oluşan pik 433.6 m/z, yedi klor atomunun ve bir (CH₂)₂O ayrılmasıyla oluşan pik 392.8 m/z 'de bulunmaktadır.

Bu bileşiğin elementel analiz değerleri hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 5.7).

Tablo 5.7. (VII) bileşiğinin elementel analiz değerleri

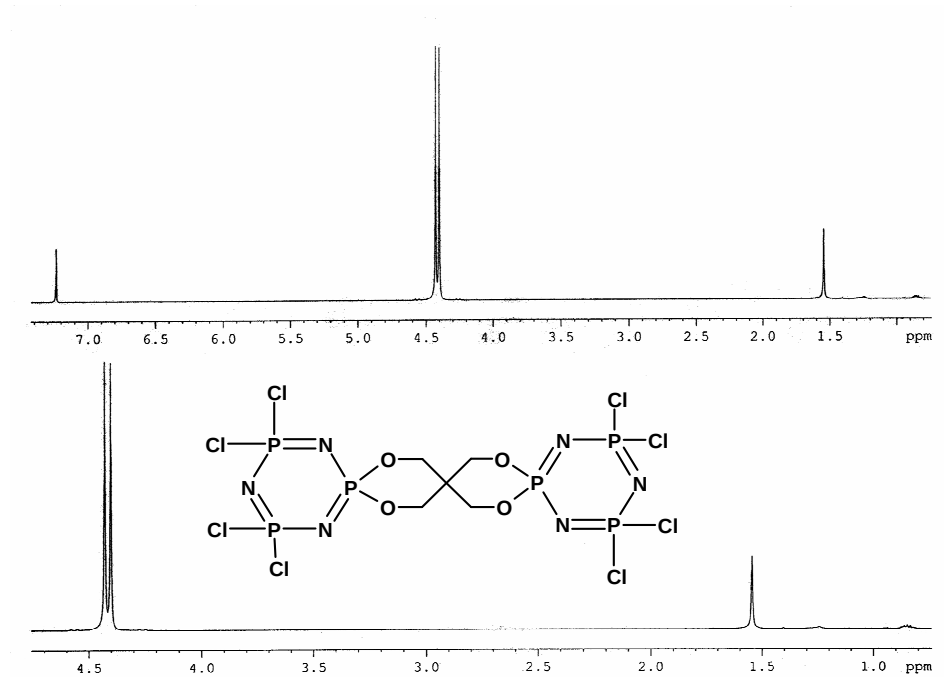
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	8.76	12.26	1.18
Bulunan	8.95	11.50	1.15



Spektrum 5.25. (VII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

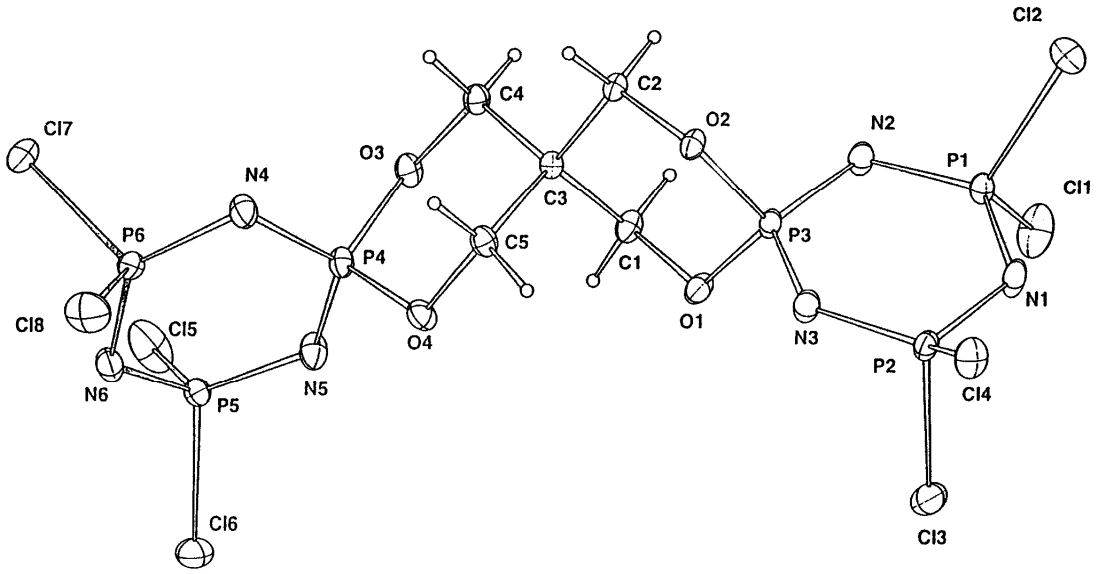
(VII) bileşiğinin CDCl₃'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A₂X spin sisteminde olduğu ve simetrik yapısından dolayı basit bir spektrum verdiği görülmektedir. δ= 4-5 ppm de gözlenen

üçlü pik Pspiro fosfor atomlarına aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 24\text{-}25$ ppm'deki ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu pik P-spiro fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.26. (VII) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = 4.4$ ppm'de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait dublet bir pik gözlenmektedir. Bu pik, fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.

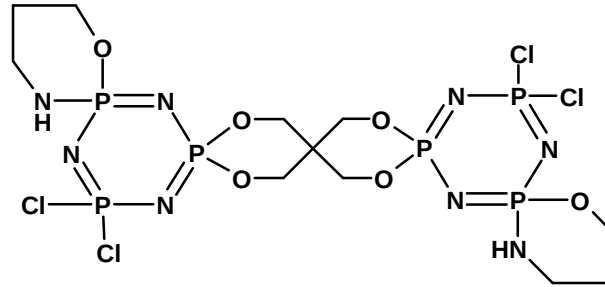


Spektrum 5.27. (VII) bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.27). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında gösterildi.

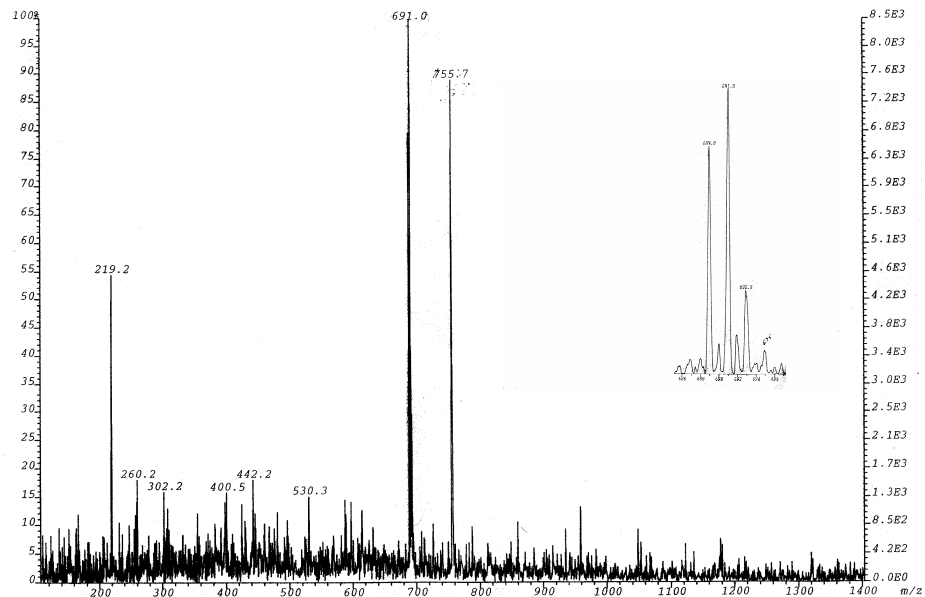
5.8. (VIII) Ürününün Yapı Analizi

$[N_3P_3Cl_4][C(CH_2O)_4]$ ile 3-amino,1-propanolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerden biri $m/z > 250$ °C olan kristal bir bileşiktir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. (VIII) bileşiğinin yapısı

(VIII) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 691.0 m/z (%100)'dir. 400.5 m/z 'de gözlenen pik iki propanolamin ve dört Cl atomunun ayrılmasıyla oluşan pike aittir.

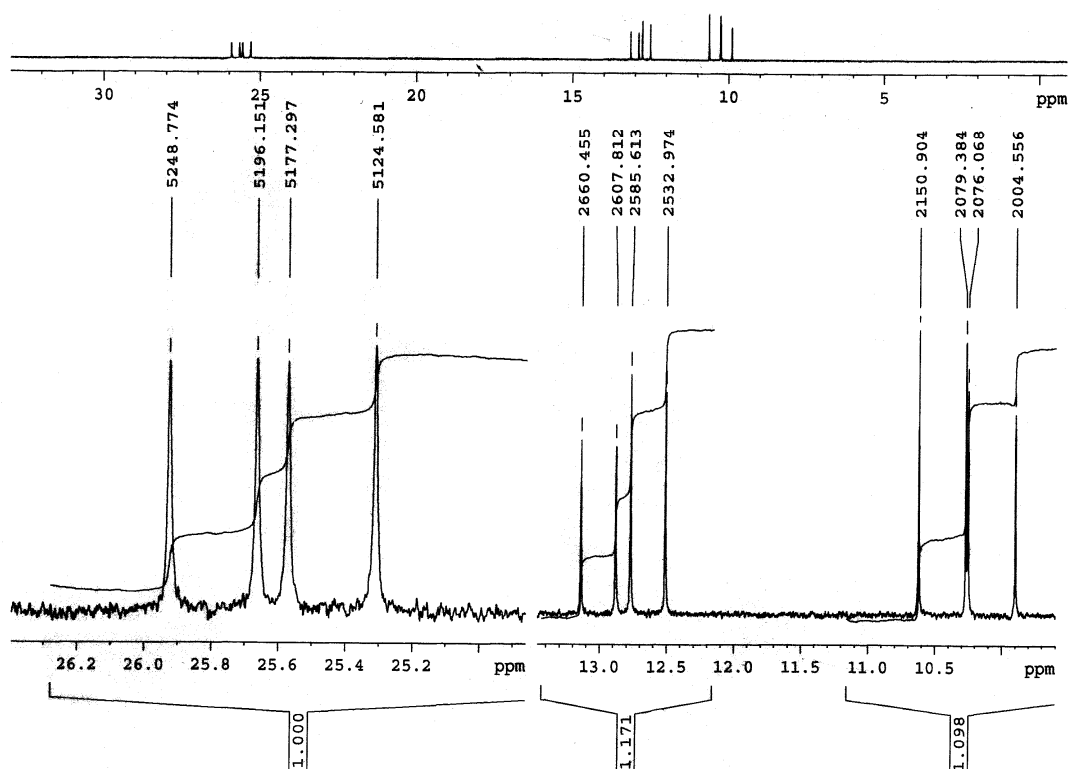


Spektrum 5.28. (VIII) bileşiğine ait kütle spektrumu

(VIII) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.8’de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.8.(VIII) bileşiğinin elementel analiz değerleri

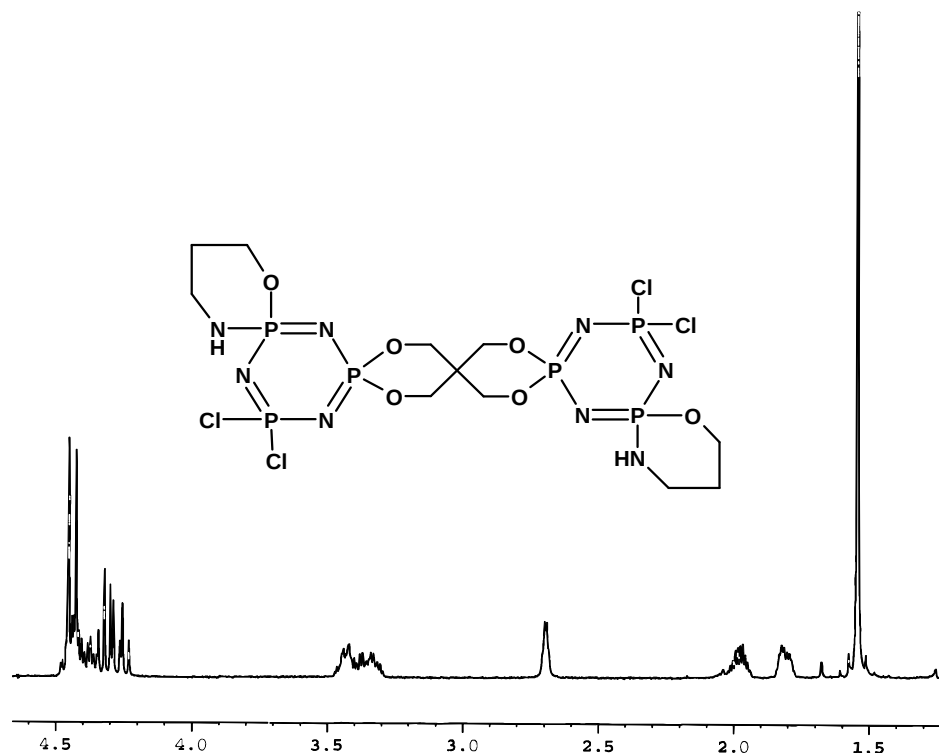
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	19.76	16.53	3.48
Bulunan	19.68	16.50	3.17



Spektrum 5.29. (VIII) bileşiğine ait protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

(VIII) bileşiğinin CDCl_3 ’de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; ABX spin sisteminde olduğu görülmektedir. $\delta=$

10-11 ppm civarında gözlenen dörtlü pik Pspiro (-NH-P-O-) fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{PP}=76.04$). $\delta=12.5-13$ ppm'deki dörtlü pik Pspiro (-O-P-O-) fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{PP}=76.045$). $\delta=25-26$ ppm'deki dörtlü pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu pik de diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{PP}=69.80$).

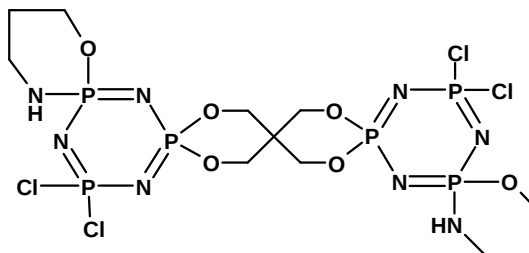


Spektrum 5.30. (VIII) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $CDCl_3$ 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde ; $\delta=1.8$ ve 2.0 ppm'deki pik çokluklarının iki ayrı trimer halkasına bağlı ($OCH_2CH_2CH_2NH$) grubundaki $\underline{CH_2}$ protonlarına ait olduğu, $\delta=2.7$ ppm 'deki pikin NH protonuna ait olduğu, $\delta=3.3-3.5$ ppm deki pik çokluklarının da iki ayrı trimer halkasına bağlı ($OCH_2CH_2CH_2NH$) grubundaki $\underline{CH_2}$ protonlarına ait olduğu, $\delta=4.3$ ppm'deki pik çokluğununda da iki ayrı trimer halkasına bağlı ($OCH_2CH_2CH_2NH$) grubundaki $\underline{CH_2}$ protonlarına ait

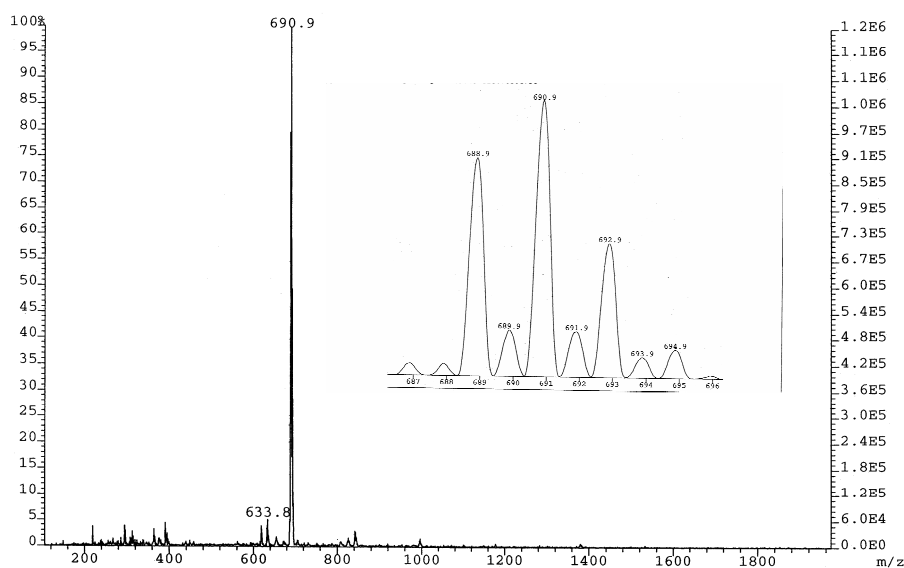
5.9. (IX) Ürününün Yapı Analizi

$[N_3P_3Cl_4][C(CH_2O)_4]$ ile 3-amino,1-propanol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerden biri $m/z > 250$ °C olan kristal bir bileşiktir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. (IX) bileşiğinin yapısı

(IX) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 690.9 m/z (%100)'dir.

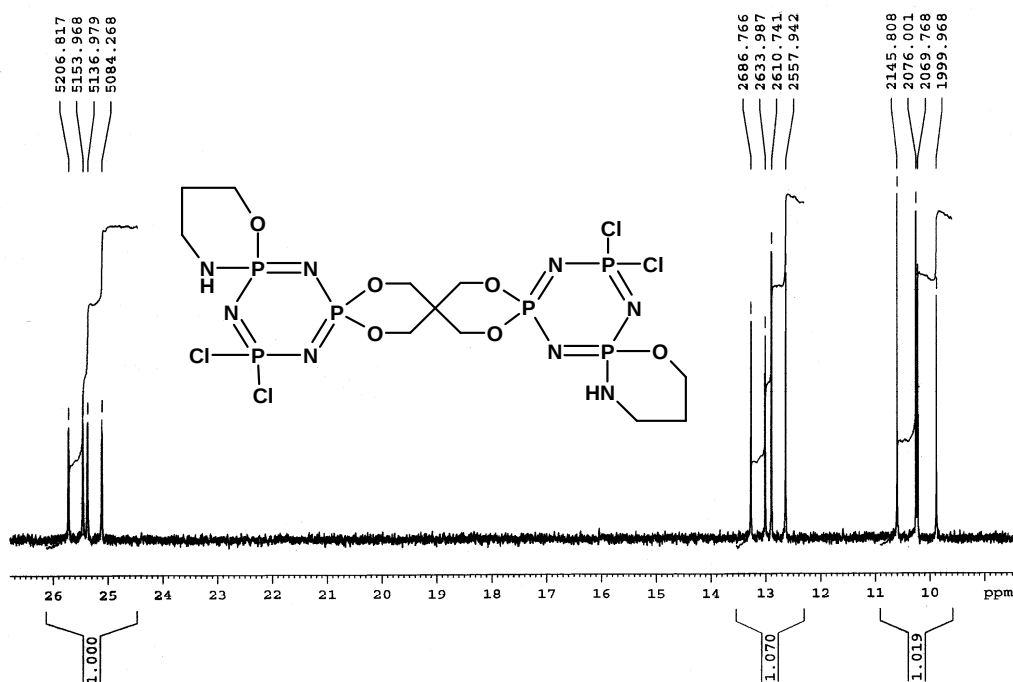


Spektrum 5.32. (IX) bileşiğine ait kütle spektrumu

(IX) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.9'da verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

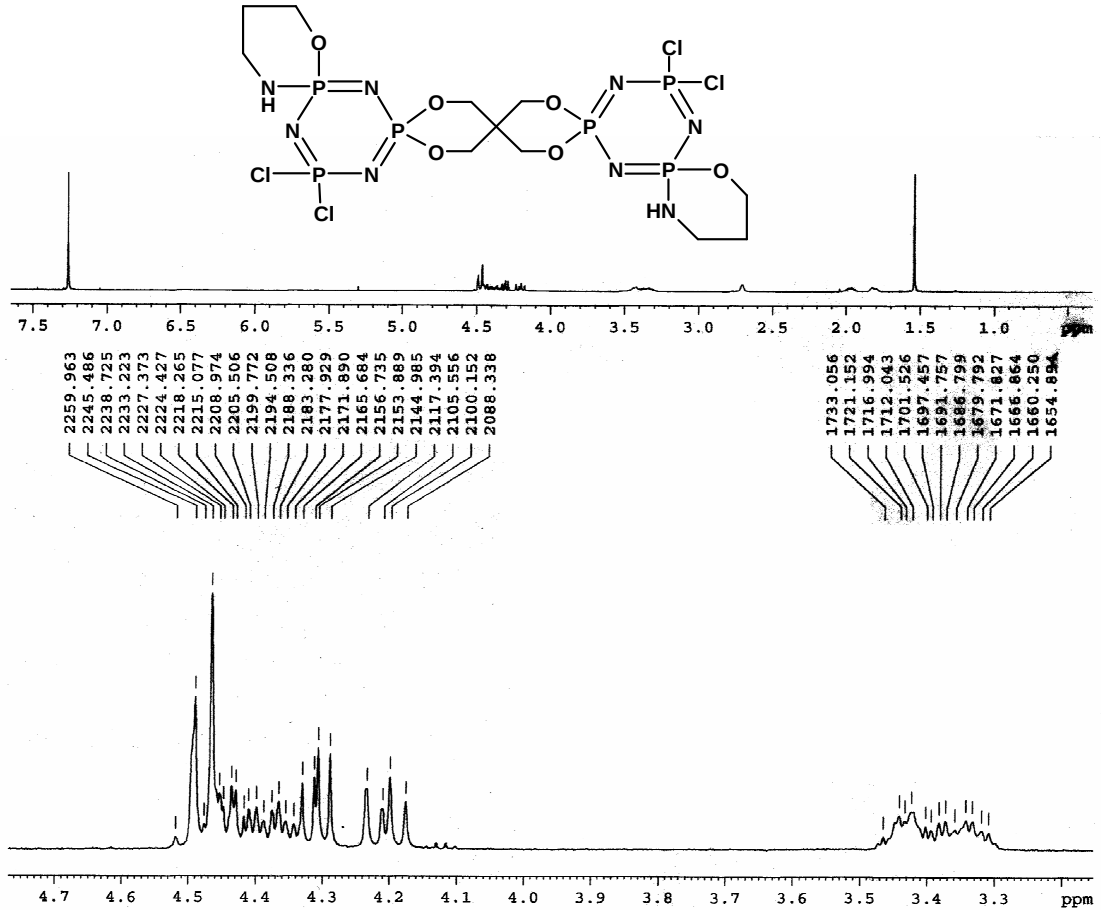
Tablo 5.9. (IX) bileşiğinin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	19.5	16.24	3.21
Bulunan	19.68	16.50	3.17

**Spektrum 5.33.** (IX) bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu

(IX) bileşiğine CDCl_3 'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AA'X spin sisteminde olduğu görülmektedir. $\delta = 10\text{-}11$ ppm civarında gözlenen dörtlü pik Pspiro ($-\text{NH}-\text{P}-\text{O}-$) fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 76.04$). $\delta = 13$ ppm'deki dörtlü pik Pspiro ($-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$) fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}} = 76.045$). $\delta = 25\text{-}26$ ppm'deki dörtlü pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu pik

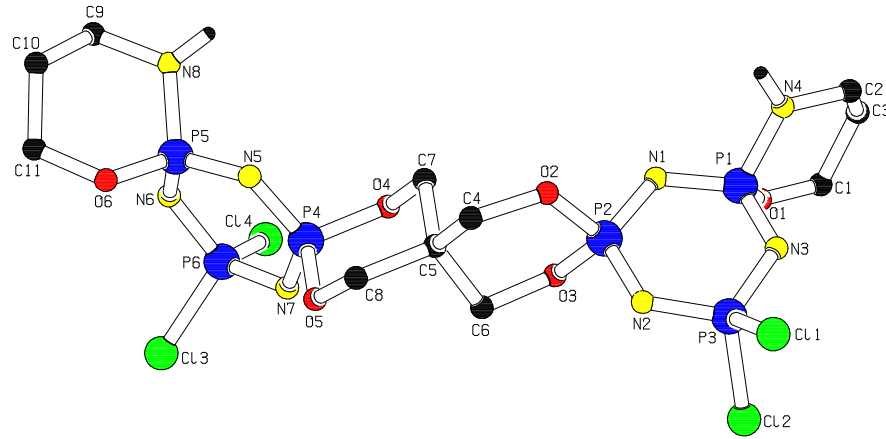
de diğer iki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır ($^2J_{PP}=69.80$).



Spektrum 5.34. (IX) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl_3 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde ; $\delta= 1.8$ ve 2.0 ppm'deki pik çokluklarının iki ayrı trimer halkasına bağlı ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) grubundaki CH_2 protonlarına ait olduğu, $\delta= 2.7$ ppm 'deki pikin NH protonuna ait olduğu, $\delta= 3.3$ -3.5 ppm deki pik çokluklarının da iki ayrı trimer halkasına bağlı ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) grubundaki CH_2 protonlarına ait olduğu, $\delta= 4.3$ ppm'deki pik çokluğununda da iki ayrı trimer halkasına bağlı ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) grubundaki CH_2 protonlarına ait

olduğu, $\delta = 4.5$ ppm'deki piklerin ise $\text{C}(\text{OCH}_2)_4$ grubunun protonlarına ait olduğu görülmektedir.

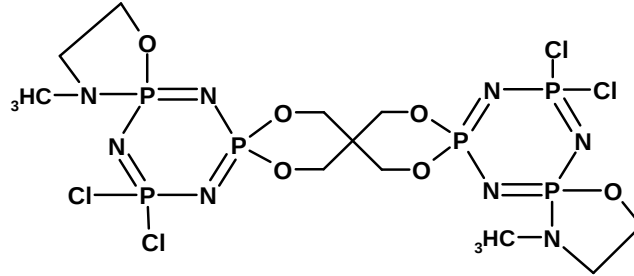


Spektrum 5.35. (IX) numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 5.35). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verilmiştir.

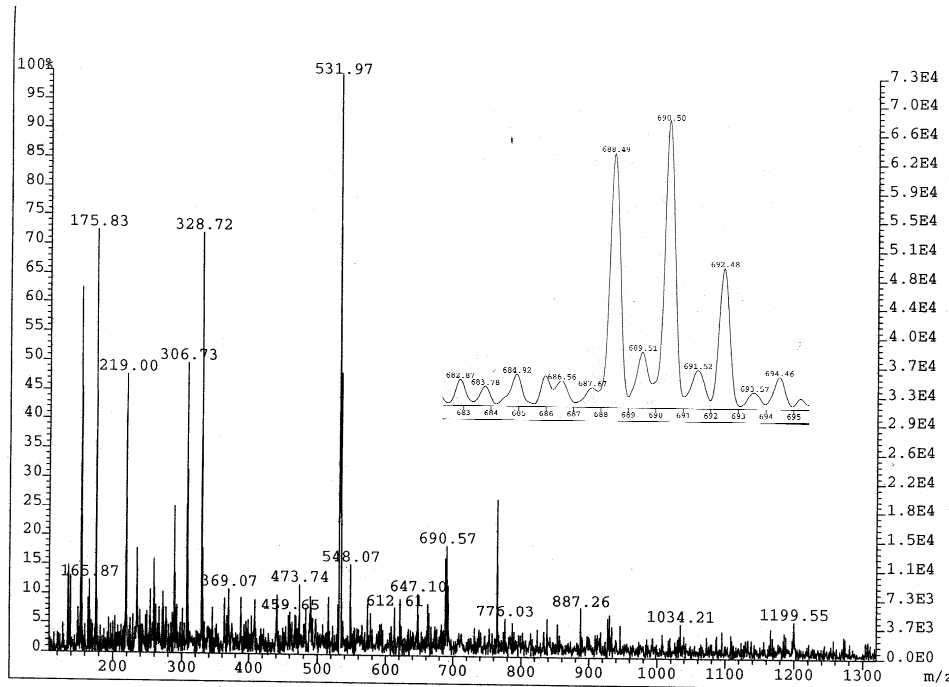
5.10. (X) Ürününün Yapı Analizi

[N₃P₃Cl₄][C(CH₂O)₄] ile N-metiletanol aminin reaksiyonu sonucu izole edilen ürün en= 134-135 °C olan kristal bir bileşiktir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 (X) bileşiğinin yapısı

(X) bileşiğine ait FAB (Hızlı atom bombardımanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 690.57 m/z (%100)'dir.



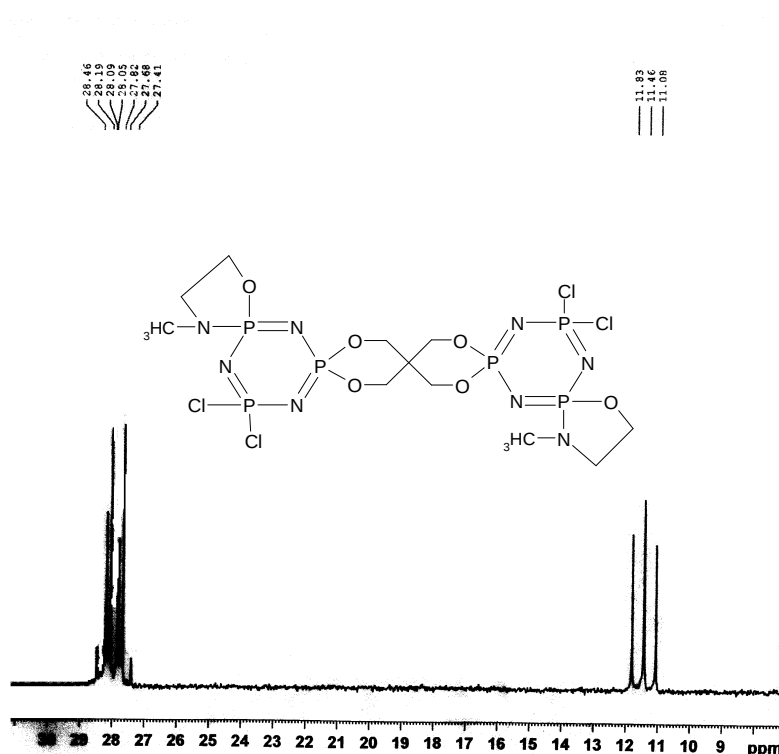
Spektrum 5.36 (X) bileşiğine ait kütle spektrumu

(X) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.10'da verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.10. (X) bileşiğinin elementel analiz değerleri

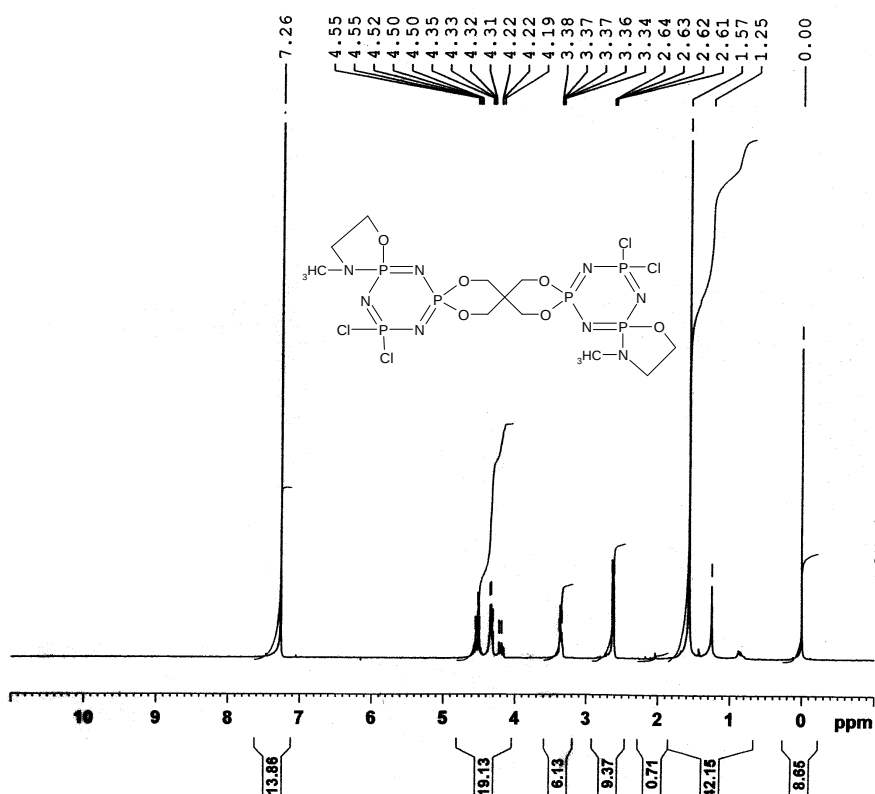
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	19.5	16.24	3.21
Bulunan	18.98	16.40	3.50

(X) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AA'X spin sisteminde olduğu görülmektedir. $\delta = 11\text{-}12$ ppm civarında gözlenen üçlü pik Pspiro (-MeN-P-O-) fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 27.5\text{-}28$ ppm'deki pikler Pspiro (-O-P-O-) fosfor atomlarına aittir. $\delta = 28\text{-}28.5$ ppm'deki pikler ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir.



Spektrum 5.37. (X) bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

Bu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı CDCl_3 'de 298 °K de alınan ^1H NMR spektrumunun verileri incelendiğinde ; $\delta = 1.3$ ppm'deki piklerin CH_3 protonlarına ait olduğu, $\delta = 2.7$ ve 3.4 ppm 'deki piklerin iki ayrı trimer halkasına bağlı ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$) grubunun CH_2 protonuna ait olduğu, $\delta = 4.2$ - 4.4 ppm deki piklerin iki ayrı trimer halkasına bağlı ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$) grubunun CH_2 protonlarına ait olduğu, $\delta = 4.6$ ppm'deki piklerin ise $\text{C}(\text{OCH}_2)_4$ grubunun protonlarına ait olduğu görülmektedir.



Spektrum 5.38. (X) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

KAYNAKLAR

1. ALLCOCK, H.R. *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, New York and London , 1972
2. LIEBIG, J. *Ann. Chem.*, 11, 139, 1834
3. ROSE, H. *Ann. Chem.*, 11, 131, 1834
4. WICHELHAUS, H. *Chem. Ber.*, 3, 163, 1870
5. STOKES, H.N. *Z. Anorg. Chem.*, 19, 36, 1899
6. BROCKWAY L.O. and BRIGHT, W.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1551, 1943
7. MEYER, K.H.; LOTMAR W.; and PANKOW, G.W. *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930, 1936
8. AUDRIETH F.; SCHIRMER F.B.; STEINMAN R.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2377, 1942
9. AUDRIETH F.; TOY A.D.F.; STEINMAN R.; *Chem. Rev.* 32, 109, 1943
10. WALKER, B. J. *Organophosphorus Chemistry*, 91, 1972
11. ALLCOCK, H.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4050, 1963
12. WAKEFIELD, Z.T.; LUFF, B.B.; and KOHLER, J.J. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 314, 1970
- 13.. KRISHNAMURTY S.S.; RAMACHANDRAN K.; MURTY A. R.; SHAW R.A.; WOODS.M.; *J. Amer. Chem. Soc.*, , 840, 1980
14. CHANDRASKER V.; KRISHNAMURTY S.S.; MANOHAR H.; MURTY A. R.; SHAW R.A.; WOODS M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984
15. SHAW, R.A; AL-MADFA, H.A. ; SHAW, L.S. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 56, 133, 1991
16. SHAW, R.A.; *Phosphorus and Sulfur*, 45, 103, 1989

EKLER

EK.1. (I) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	01src939 (300-330)	
Empirical formula	C ₃ H ₇ Cl ₄ N ₄ OP ₃	
Formula weight	349.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.7856(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 8.4587(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 12.0556(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1201.83(6) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.933 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.362 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	696	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.14 × 0.10 × 0.04 mm ³	
θ range for data collection	2.94 – 27.47°	
Index ranges	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Reflections collected	8053	
Independent reflections	2628 [<i>R</i> _{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 <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	2628 / 1 / 141	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.039	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0339, <i>wR</i> 2 = 0.0826	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0376, <i>wR</i> 2 = 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)
C1–C2	1.492(5)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.517(4)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–N4	1.462(3)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
N1–P2	1.552(3)
N1–P1	1.601(3)
N2–P2	1.584(3)
N2–P3	1.594(3)
N3–P3	1.558(3)
N3–P1	1.606(3)
N4–P1	1.608(2)
N4–H1	0.80(3)
O1–P1	1.5635(19)
P2–Cl1	1.9999(11)
P2–Cl2	2.0016(12)
P3–Cl4	1.9963(11)
P3–Cl3	2.0010(12)
O1–C1–C2	110.5(3)
O1–C1–H1A	109.6
C2–C1–H1A	109.6
O1–C1–H1B	109.6
C2–C1–H1B	109.6
H1A–C1–H1B	108.1
C1–C2–C3	111.8(3)
C1–C2–H2A	109.3
C3–C2–H2A	109.3
C1–C2–H2B	109.3
C3–C2–H2B	109.3
H2A–C2–H2B	107.9
N4–C3–C2	112.2(2)
N4–C3–H3A	109.2
C2–C3–H3A	109.2
N4–C3–H3B	109.2
C2–C3–H3B	109.2
H3A–C3–H3B	107.9
P2–N1–P1	124.12(19)
P2–N2–P3	118.61(13)
P3–N3–P1	124.37(18)
C3–N4–P1	128.57(18)
C3–N4–H1	116(2)
P1–N4–H1	113(2)
C1–O1–P1	119.6(2)
O1–P1–N1	106.56(15)
O1–P1–N3	110.18(15)
N1–P1–N3	112.89(11)
O1–P1–N4	104.07(11)
N1–P1–N4	111.19(17)
N3–P1–N4	111.46(17)
N1–P2–N2	119.80(16)
N1–P2–Cl1	109.28(13)
N2–P2–Cl1	107.30(10)
N1–P2–Cl2	110.73(12)
N2–P2–Cl2	107.24(9)
Cl1–P2–Cl2	100.77(5)
N3–P3–N2	119.04(15)
N3–P3–Cl4	109.82(12)
N2–P3–Cl4	107.55(10)

N3–P3–Cl3	110.86(11)
N2–P3–Cl3	107.45(9)
Cl4–P3–Cl3	100.47(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

EK.2. (II) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	02src811 (302-185-1)	
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₅ O ₂ P ₃	
Formula weight	352.03	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.8579(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 10.2009(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 9.9026(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1399.86(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.670 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.808 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	720	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	0.40 × 0.05 × 0.02 mm ³	
θ range for data collection	3.22 – 27.47°	
Index ranges	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	
Reflections collected	15671	
Independent reflections	1699 [<i>R</i> _{int} = 0.0596]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.7382	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1699 / 0 / 103	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0370, <i>wR</i> 2 = 0.0869	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0395, <i>wR</i> 2 = 0.0884	
Extinction coefficient	0.0077(11)	
Largest diff. peak and hole	0.429 and –0.453 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. Hoof, 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:

N-H protons found experimentally. Mirror plane in molecule so can't uniquely determine N/O positions, and hence *cis* or *trans* configuration. P1-P2 = 2.806, P2-P3 = 2.769, P1-P3 = 2.764. Max deviation = 0 (as the N₃P₃ ring is the mirror plane!).

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

C1–N4	1.475(4)
C1–C2	1.499(5)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C1 ⁱ	1.499(5)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–N5	1.476(3)
C3–C4	1.489(4)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–C3 ⁱ	1.489(4)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
N4–P1	1.593(2)
N4–H4N	0.48(5)
N5–P2	1.5860(19)
N5–H5N	0.72(5)
N1–P1	1.574(3)
N1–P2	1.579(2)
N2–P3	1.557(3)
N2–P2	1.617(3)
N3–P3	1.572(3)
N3–P1	1.618(3)
P1–O1 ⁱ	1.593(2)
P1–N4 ⁱ	1.593(2)
P2–O2 ⁱ	1.5860(19)
P2–N5 ⁱ	1.5860(19)
P3–Cl1	2.0259(8)
P3–Cl1 ⁱ	2.0259(8)
N4–C1–C2	109.8(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 ⁱ –C2–C1	110.1(3)
C1 ⁱ –C2–H2A	109.6
C1–C2–H2A	109.6
C1 ⁱ –C2–H2B	109.6
C1–C2–H2B	109.6
H2A–C2–H2B	108.2
N5–C3–C4	111.0(2)
N5–C3–H3A	109.4
C4–C3–H3A	109.4
N5–C3–H3B	109.4
C4–C3–H3B	109.4
H3A–C3–H3B	108.0
C3–C4–C3 ⁱ	110.6(3)
C3–C4–H4A	109.5
C3 ⁱ –C4–H4A	109.5
C3–C4–H4B	109.5
C3 ⁱ –C4–H4B	109.5
H4A–C4–H4B	108.1
C1–N4–P1	118.5(2)
C1–N4–H4N	103(7)
P1–N4–H4N	121(8)
C3–N5–P2	119.27(18)
C3–N5–H5N	122(4)
P2–N5–H5N	117(4)
P1–N1–P2	125.70(16)

P3–N2–P2	121.51(16)
P3–N3–P1	120.08(16)
N1–P1–N4	108.81(11)
N1–P1–O1 ⁱ	108.81(11)
N4–P1–O1 ⁱ	102.6(2)
N1–P1–N4 ⁱ	108.81(11)
N4–P1–N4 ⁱ	102.6(2)
O1 ⁱ –P1–N4 ⁱ	0.0(2)
N1–P1–N3	116.32(13)
N4–P1–N3	109.71(11)
O1 ⁱ –P1–N3	109.71(11)
N4 ⁱ –P1–N3	109.71(11)
N1–P2–O2 ⁱ	110.03(9)
N1–P2–N5 ⁱ	110.03(9)
O2 ⁱ –P2–N5 ⁱ	0.00(19)
N1–P2–N5	110.02(9)
O2 ⁱ –P2–N5	103.72(15)
N5 ⁱ –P2–N5	103.72(15)
N1–P2–N2	115.18(14)
O2 ⁱ –P2–N2	108.63(11)
N5 ⁱ –P2–N2	108.63(11)
N5–P2–N2	108.63(11)
N2–P3–N3	121.21(14)
N2–P3–Cl1	109.25(7)
N3–P3–Cl1	108.28(7)
N2–P3–Cl1 ⁱ	109.25(7)
N3–P3–Cl1 ⁱ	108.28(7)
Cl1–P3–Cl1 ⁱ	98.09(5)

EK.3. (III) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	02src812 (302-185-2)	
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₅ O ₂ P ₃	
Formula weight	352.03	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 30.3337(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.3362(2)$ Å	$\beta = 123.4730(10)^\circ$
	$c = 17.7871(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2851.68(14) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.640 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.793 mm ⁻¹	
$F(000)$	1440	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	0.22 × 0.06 × 0.02 mm ³	
θ range for data collection	3.22 – 27.54°	
Index ranges	–39 ≤ h ≤ 35, –8 ≤ k ≤ 8, –20 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	17431	
Independent reflections	3246 [$R_{int} = 0.0596$]	
Completeness to $\theta = 27.54^\circ$	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9843 and 0.8449	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3246 / 2 / 172	
Goodness-of-fit on F^2	1.154	

Final <i>R</i> indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0753$, $wR2 = 0.1923$
<i>R</i> indices (all data)	$R1 = 0.0827$, $wR2 = 0.1963$
Extinction coefficient	0.0000(4)
Largest diff. peak and hole	2.205 and $-0.680 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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:

Cis isomer. N-H protons found experimentally (difficult to find and positions constrained due to low data quality). P1 = S, P2 = R. P1-P2 = 2.803, P2-P3 = 2.772, P1-P3 = 2.736, max deviation = 0.106.

Table 2. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1-O1	1.451(8)
C1-C2	1.527(10)
C1-H1A	0.9900
C1-H1B	0.9900
C2-C3	1.517(9)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-N4	1.484(7)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-N5	1.476(7)
C4-C5	1.506(8)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
C5-C6	1.496(8)
C5-H5A	0.9900
C5-H5B	0.9900
C6-O2	1.460(6)
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
N1-P1	1.589(4)
N1-P2	1.597(4)
N2-P3	1.564(4)
N2-P2	1.608(4)
N3-P3	1.567(4)
N3-P1	1.609(4)
N4-P1	1.632(4)
N4-H4N	0.96(7)
N5-P2	1.621(5)
N5-H5N	0.983(6)
O1-P1	1.592(4)
O2-P2	1.581(4)
P2-H5N	2.263(3)
P3-Cl2	2.0256(19)
P3-Cl1	2.0319(19)
O1-C1-C2	111.3(6)
O1-C1-H1A	109.4
C2-C1-H1A	109.4
O1-C1-H1B	109.4

C2-C1-H1B	109.4
H1A-C1-H1B	108.0
C3-C2-C1	111.2(5)
C3-C2-H2A	109.4
C1-C2-H2A	109.4
C3-C2-H2B	109.4
C1-C2-H2B	109.4
H2A-C2-H2B	108.0
N4-C3-C2	111.7(4)
N4-C3-H3A	109.3
C2-C3-H3A	109.3
N4-C3-H3B	109.3
C2-C3-H3B	109.3
H3A-C3-H3B	107.9
N5-C4-C5	110.4(5)
N5-C4-H4A	109.6
C5-C4-H4A	109.6
N5-C4-H4B	109.6
C5-C4-H4B	109.6
H4A-C4-H4B	108.1
C6-C5-C4	111.3(5)
C6-C5-H5A	109.4
C4-C5-H5A	109.4
C6-C5-H5B	109.4
C4-C5-H5B	109.4
H5A-C5-H5B	108.0
O2-C6-C5	110.9(4)
O2-C6-H6A	109.5
C5-C6-H6A	109.5
O2-C6-H6B	109.5
C5-C6-H6B	109.5
H6A-C6-H6B	108.0
P1-N1-P2	123.2(3)
P3-N2-P2	121.8(3)
P3-N3-P1	119.0(3)
C3-N4-P1	115.6(4)
C3-N4-H4N	114(4)
P1-N4-H4N	108(4)
C4-N5-P2	119.6(4)
C4-N5-H5N	113(4)
P2-N5-H5N	118.7(5)
C1-O1-P1	117.1(4)
C6-O2-P2	117.9(3)
N1-P1-O1	107.5(2)
N1-P1-N3	117.2(2)
O1-P1-N3	108.0(3)
N1-P1-N4	110.0(2)
O1-P1-N4	105.9(2)
N3-P1-N4	107.7(2)
O2-P2-N1	108.1(2)
O2-P2-N2	107.7(2)
N1-P2-N2	115.7(2)
O2-P2-N5	103.1(2)
N1-P2-N5	109.8(2)
N2-P2-N5	111.6(3)
O2-P2-H5N	125.2(4)
N1-P2-H5N	97(2)
N2-P2-H5N	104(2)
N5-P2-H5N	22.4(2)
N2-P3-N3	120.8(2)
N2-P3-Cl2	108.94(19)
N3-P3-Cl2	108.8(2)
N2-P3-Cl1	108.4(2)
N3-P3-Cl1	107.77(19)
Cl2-P3-Cl1	100.23(8)

EK.4. (IV) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0260 (302-187)	
Empirical formula	C ₃ H ₇ Cl ₄ N ₄ OP ₃	
Formula weight	349.84	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pnma</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.522(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 8.7987(19) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 17.296(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1296.9(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.792 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.262 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	696	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.14 × 0.12 × 0.04 mm ³	
θ range for data collection	2.60 – 27.48°	
Index ranges	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Reflections collected	6297	
Independent reflections	1406 [<i>R</i> _{int} = 0.0726]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	88.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9513 and 0.8431	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1406 / 12 / 81	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.120	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0796, <i>wR</i> 2 = 0.2002	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1067, <i>wR</i> 2 = 0.2182	
Extinction coefficient	0.021(4)	
Largest diff. peak and hole	1.107 and –0.717 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:** *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 = 2.798, P2-P2' = 2.728, max deviation from mean plane = 0.025 (P1).

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

C1–N3	1.389(13)
C2–N3	1.403(12)
C2–C3	1.415(16)
C3–O1	1.475(15)
Cl1–P2	2.012(2)
Cl2–P2	1.994(2)
N1–P2	1.569(5)
N1–P1	1.606(7)
N2–P2 ⁱ	1.586(4)
N2–P2	1.586(4)
N3–P1	1.631(10)
O1–P1	1.587(6)
P1–N1 ⁱ	1.606(7)
N3–C2–C3	111.2(9)
C2–C3–O1	109.4(10)
P2–N1–P1	123.6(4)
P2 ⁱ –N2–P2	118.6(4)
C1–N3–C2	126.0(10)
C1–N3–P1	122.6(8)
C2–N3–P1	111.5(7)
C3–O1–P1	110.7(7)
O1–P1–N1	109.8(2)
O1–P1–N1 ⁱ	109.8(2)
N1–P1–N1 ⁱ	113.9(4)
O1–P1–N3	97.2(4)
N1–P1–N3	112.4(3)
N1 ⁱ –P1–N3	112.4(3)
N1–P2–N2	120.0(4)
N1–P2–Cl2	109.0(2)
N2–P2–Cl2	108.7(3)
N1–P2–Cl1	108.4(2)
N2–P2–Cl1	108.3(3)
Cl2–P2–Cl1	100.78(13)

EK.5. (V) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0227	
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₅ O ₂ P ₃	
Formula weight	352.03	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.7135(2) Å <i>b</i> = 14.8789(5) Å <i>c</i> = 14.9895(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.331(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1485.05(9) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.575 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.761 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	720	
Crystal	Blade; colourless	
Crystal size	0.20 × 0.08 × 0.02 mm ³	
θ range for data collection	3.06 – 27.49°	
Index ranges	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected	15342	
Independent reflections	3398 [<i>R</i> _{int} = 0.0757]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9849 and 0.8626	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3398 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.009	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0369, <i>wR</i> 2 = 0.0825	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0594, <i>wR</i> 2 = 0.0905	
Extinction coefficient	0.0036(7)	
Largest diff. peak and hole	0.294 and –0.510 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. A* 51 (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 = 2.761, P2-P3 = 2.830, P1-P3 = 2.767, max dev = 0.051 (P3).

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.455(3)
C1–H1A	0.9800
C1–H1B	0.9800
C1–H1C	0.9800
C2–N4	1.465(3)
C2–C3	1.524(4)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–O1	1.455(3)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–N5	1.459(3)
C4–H4A	0.9800
C4–H4B	0.9800
C4–H4C	0.9800
C5–N5	1.467(3)
C5–C6	1.510(3)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–O2	1.459(3)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
O1–P2	1.5865(16)
O2–P3	1.5834(16)
P1–N3	1.5643(19)
P1–N1	1.5639(19)
P1–Cl1	2.0149(8)
P1–Cl2	2.0325(8)
P2–N2	1.5758(19)
P2–N1	1.6110(19)
P2–N4	1.6485(19)
P3–N2	1.5864(19)
P3–N3	1.6124(19)
P3–N5	1.6386(19)
N4–C1–H1A	109.5
N4–C1–H1B	109.5
H1A–C1–H1B	109.5
N4–C1–H1C	109.5
H1A–C1–H1C	109.5
H1B–C1–H1C	109.5
N4–C2–C3	103.17(18)
N4–C2–H2A	111.1
C3–C2–H2A	111.1
N4–C2–H2B	111.1
C3–C2–H2B	111.1
H2A–C2–H2B	109.1
O1–C3–C2	106.51(19)
O1–C3–H3A	110.4
C2–C3–H3A	110.4
O1–C3–H3B	110.4
C2–C3–H3B	110.4
H3A–C3–H3B	108.6
N5–C4–H4A	109.5
N5–C4–H4B	109.5
H4A–C4–H4B	109.5
N5–C4–H4C	109.5
H4A–C4–H4C	109.5
H4B–C4–H4C	109.5
N5–C5–C6	103.19(18)
N5–C5–H5A	111.1
C6–C5–H5A	111.1

N5-C5-H5B	111.1
C6-C5-H5B	111.1
H5A-C5-H5B	109.1
O2-C6-C5	106.16(18)
O2-C6-H6A	110.5
C5-C6-H6A	110.5
O2-C6-H6B	110.5
C5-C6-H6B	110.5
H6A-C6-H6B	108.7
C3-O1-P2	112.50(14)
C6-O2-P3	111.57(14)
N3-P1-N1	121.41(10)
N3-P1-Cl1	108.58(8)
N1-P1-Cl1	109.07(8)
N3-P1-Cl2	108.21(8)
N1-P1-Cl2	108.10(8)
Cl1-P1-Cl2	99.20(4)
N2-P2-O1	112.16(10)
N2-P2-N1	114.79(10)
O1-P2-N1	107.67(10)
N2-P2-N4	111.22(10)
O1-P2-N4	96.28(9)
N1-P2-N4	113.19(10)
O2-P3-N2	111.19(10)
O2-P3-N3	108.14(10)
N2-P3-N3	114.15(10)
O2-P3-N5	96.78(9)
N2-P3-N5	112.45(10)
N3-P3-N5	112.71(10)
P1-N1-P2	120.82(12)
P2-N2-P3	126.97(12)
P1-N3-P3	121.14(12)
C1-N4-C2	117.98(19)
C1-N4-P2	119.82(17)
C2-N4-P2	109.42(15)
C4-N5-C5	117.99(19)
C4-N5-P3	120.04(16)
C5-N5-P3	109.76(14)

EK.6. (VI) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0226 (302-188-2)	
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₃ O ₂ P ₃	
Formula weight	352.03	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.5058(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 9.6272(5) Å	$\beta = 90.373(2)^\circ$
	<i>c</i> = 11.5703(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1392.99(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.679 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.812 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	720	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.16 × 0.12 × 0.03 mm ³	
θ range for data collection	3.26 – 27.50°	
Index ranges	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Reflections collected	5775	
Independent reflections	3155 [<i>R</i> _{int} = 0.0285]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.8811	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3155 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.112	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.1633, <i>wR</i> 2 = 0.3935	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1673, <i>wR</i> 2 = 0.3952	
Extinction coefficient	0.049(7)	
Largest diff. peak and hole	1.185 and –1.131 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:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* 51 (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:

Poor *R* factor due to split crystal.

P2 = *R*, P3 = *S*. P1-P2 = 2.752, P2-P3 = 2.838, P1-P3 = 2.760; max deviation from mean plane = 0.1 (P2).

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

C1–N4	1.46(2)
C1–H1A	0.9802
C1–H1B	0.9802
C1–H1C	0.9802
C2–N4	1.47(2)
C2–C3	1.54(2)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–O1	1.45(2)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–N5	1.475(19)
C4–H4A	0.9800
C4–H4B	0.9800
C4–H4C	0.9800
C5–N5	1.44(2)
C5–C6	1.55(2)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–O2	1.429(16)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
N1–P1	1.560(12)
N1–P2	1.605(13)
N2–P2	1.565(13)
N2–P3	1.585(13)
N3–P1	1.578(12)
N3–P3	1.603(12)
N4–P2	1.608(15)
N5–P3	1.646(12)
O1–P2	1.577(12)
O2–P3	1.600(10)
P1–Cl2	2.018(5)
P1–Cl1	2.032(5)
N4–C1–H1A	109.5
N4–C1–H1B	109.5
H1A–C1–H1B	109.4
N4–C1–H1C	109.5
H1A–C1–H1C	109.4
H1B–C1–H1C	109.4
N4–C2–C3	105.1(13)
N4–C2–H2A	110.7
C3–C2–H2A	110.7
N4–C2–H2B	110.7
C3–C2–H2B	110.7
H2A–C2–H2B	108.8
O1–C3–C2	105.6(13)
O1–C3–H3A	110.6
C2–C3–H3A	110.6
O1–C3–H3B	110.6
C2–C3–H3B	110.6
H3A–C3–H3B	108.8
N5–C4–H4A	109.5
N5–C4–H4B	109.5
H4A–C4–H4B	109.5
N5–C4–H4C	109.5
H4A–C4–H4C	109.5
H4B–C4–H4C	109.5
N5–C5–C6	103.0(12)
N5–C5–H5A	111.2
C6–C5–H5A	111.1

N5-C5-H5B	111.2
C6-C5-H5B	111.2
H5A-C5-H5B	109.1
O2-C6-C5	106.0(11)
O2-C6-H6A	110.5
C5-C6-H6A	110.5
O2-C6-H6B	110.5
C5-C6-H6B	110.5
H6A-C6-H6B	108.7
P1-N1-P2	120.8(7)
P2-N2-P3	128.5(8)
P1-N3-P3	120.3(8)
C1-N4-C2	119.0(14)
C1-N4-P2	125.7(11)
C2-N4-P2	113.0(12)
C5-N5-C4	119.6(12)
C5-N5-P3	109.2(10)
C4-N5-P3	120.0(9)
C3-O1-P2	115.4(10)
C6-O2-P3	113.2(8)
N2-P2-O1	112.7(7)
N2-P2-N4	112.6(8)
O1-P2-N4	96.3(7)
N2-P2-N1	112.8(7)
O1-P2-N1	108.8(7)
N4-P2-N1	112.6(7)
N2-P3-O2	109.6(6)
N2-P3-N3	113.8(6)
O2-P3-N3	111.7(6)
N2-P3-N5	115.6(7)
O2-P3-N5	95.2(6)
N3-P3-N5	109.5(7)
N1-P1-N3	121.4(7)
N1-P1-Cl2	109.3(5)
N3-P1-Cl2	107.6(5)
N1-P1-Cl1	109.6(5)
N3-P1-Cl1	107.7(5)
Cl2-P1-Cl1	98.8(2)

EK.7. (VII) Numaralı bileşğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	00tam013	
Empirical formula	$C_5H_8Cl_8N_6O_4P_6$	
Formula weight	685,59	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)/c$	
Unit cell dimensions	$a = 11.659(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.096(3)$ Å	$\beta = 90.89(3)^\circ$
	$c = 14.038(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2306.8(8)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.974 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.421 mm ⁻¹	
$F(000)$	1352	
Crystal	Colourless needle	
Crystal size	$0.1 \times 0.15 \times 0.2$ mm ³	
θ range for data collection	$3.23 - 30.54^\circ$	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	25062	
Independent reflections	6075 [$R_{int} = 0.0382$]	
Completeness to $\theta = 30.54^\circ$	86.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6075 / 0 / 295	
Goodness-of-fit on F^2	0.893	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0359, wR2 = 0.0936$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0482, wR2 = 0.1053$	
Extinction coefficient	0.0041(5)	
Largest diff. peak and hole	0.717 and -0.616 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. A* **51** (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>

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

P1-N2	1.574(2)	N2-P1-N1	118.27(11)	N6-P6-Cl7	107.71(9)
P1-N1	1.580(2)	N2-P1-Cl2	108.72(9)	N4-P6-Cl8	109.75(9)
P1-Cl2	1.9852(10)	N1-P1-Cl2	109.22(9)	N6-P6-Cl8	108.16(10)
P1-Cl1	1.9870(9)	N2-P1-Cl1	109.70(9)	Cl7-P6-Cl8	100.56(5)
P3-O2	1.5731(16)	N1-P1-Cl1	108.24(9)	C1-O1-P3	117.68(14)
P3-O1	1.5731(18)	Cl2-P1-Cl1	101.35(5)	C5-O4-P4	117.16(14)
P3-N3	1.585(2)	O2-P3-O1	104.08(9)	C4-O3-P4	119.51(14)
P3-N2	1.585(2)	O2-P3-N3	106.62(10)	C2-O2-P3	119.98(13)
P4-O4	1.5720(17)	O1-P3-N3	107.98(10)	O1-C1-C3	108.64(17)
P4-O3	1.5761(17)	O2-P3-N2	109.71(10)	P5-N5-P4	120.78(13)
P4-N5	1.584(2)	O1-P3-N2	110.39(11)	P6-N4-P4	121.57(13)
P4-N4	1.594(2)	N3-P3-N2	117.20(11)	P1-N2-P3	122.00(13)
P2-N3	1.576(2)	O4-P4-O3	104.11(9)	O3-C4-C3	110.52(18)
P2-N1	1.576(2)	O4-P4-N5	107.87(11)	C5-C3-C2	110.05(17)
P2-Cl4	1.9863(9)	O3-P4-N5	107.42(11)	C5-C3-C4	108.84(18)
P2-Cl3	2.0081(9)	O4-P4-N4	110.63(11)	C2-C3-C4	108.38(17)
P5-N5	1.567(2)	O3P4-N4	109.21(11)	C5-C3-C1	110.90(18)
P5-N6	1.583(2)	N5-P4-N4	116.82(11)	C2-C3-C1	108.79(17)
P5-Cl6	1.9790(9)	N3-P2-N1	119.21(11)	C4-C3-C1	109.84(18)
P5-Cl5	1.9852(10)	N3-P2-Cl4	108.58(8)	O2-C2-C3	111.24(17)
P6-N4	1.564(2)	N1-P2-Cl4	108.32(9)	O4-C5-C3	109.79(17)
P6-N6	1.582(2)	N3-P2-Cl3	108.51(8)	P2-N3-P3	119.97(13)
P6-Cl7	1.9921(9)	N1-P2-Cl3	109.05(9)	P2-N1-P1	120.42(13)
P6-Cl8	1.9980(10)	Cl4-P2-Cl3	101.75(5)	P5-N6-P6	118.90(13)
O1-C1	1.457(3)	N5-P5-N6	119.41(11)		
O4-C5	1.457(3)	N5-P5-Cl6	110.19(9)		
O3-C4	1.455(3)	N6-P5-Cl6	105.50(9)		
O2-C2	1.457(3)	N5-P5-Cl5	108.08(9)		
C1-C3	1.532(3)	N6-P5-Cl5	109.87(10)		
C4-C3	1.530(3)	Cl6-P5-Cl5	102.50(5)		
C3-C5	1.523(3)	N4-P6-N6	118.80(11)		
C3-C2	1.528(3)	N4-P6-Cl7	110.29(9)		

EK.8. (VIII) Numaralı bileşğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0310 (303-186-1)	
Empirical formula	$C_{11}H_{22}Cl_4N_8O_6P_6$	
Formula weight	689.99	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 28.605(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.4274(7)$ Å	$\beta = 108.196(6)^\circ$
	$c = 11.8629(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2716.7(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.687 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.834 mm ⁻¹	
$F(000)$	1400	
Crystal	Needle; colourless	
Crystal size	$0.15 \times 0.01 \times 0.01$ mm ³	
θ range for data collection	$2.97 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-36 \leq h \leq 36, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	15491	
Independent reflections	2946 [$R_{int} = 0.0849$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	94.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9917 and 0.8851	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2946 / 0 / 191	
Goodness-of-fit on F^2	1.125	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0604, wR2 = 0.1268$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0800, wR2 = 0.1350$	
Extinction coefficient	0.0008(3)	
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.482 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:

N-H proton experimentally located. Very disordered hexane solvent present with no hydrogens located. P1-P2 = 2.802, P2-P3 = 2.792, P1-P3 = 2.751, max deviation = 0.091 (N1).

Table 1. Bond lengths [Å] and angles [°].

C01–C03	1.16(2)
C02–C02 ⁱ	1.54(4)
C02–C03	1.89(2)
C03–C03 ⁱⁱ	1.66(3)
C1–O1	1.460(4)
C1–C2	1.539(5)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.525(5)
C2–C3 ⁱⁱ	1.525(5)
C2–C1 ⁱⁱ	1.539(5)
C3–O2	1.455(4)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–O3 ⁱⁱⁱ	1.457(5)
C4–C5	1.505(6)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
C5–C6	1.515(7)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–N4	1.451(6)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
N1–P1	1.567(3)
N1–P2	1.613(3)
N2–P3	1.562(4)
N2–P2	1.594(3)
N3–P3	1.586(3)
N3–P1	1.605(3)
N4–P2 ⁱⁱⁱ	1.625(3)
N4–H4N	0.81(5)
O1–P1	1.578(3)
O2–P1	1.589(3)
O3–C4 ^{iv}	1.457(5)
O3–P2	1.570(3)
P2–N4 ^{iv}	1.625(3)
P3–Cl2	2.0036(14)
P3–Cl1	2.0072(15)
C02 ⁱ –C02–C03	112.5(18)
C01–C03–C03 ⁱⁱ	158.4(19)
C01–C03–C02	11.1(16)
C03 ⁱⁱ –C03–C02	147.7(13)
O1–C1–C2	110.3(3)
O1–C1–H1A	109.6
C2–C1–H1A	109.6
O1–C1–H1B	109.6
C2–C1–H1B	109.6
H1A–C1–H1B	108.1
C3–C2–C3 ⁱⁱ	111.8(5)
C3–C2–C1	109.4(2)
C3 ⁱⁱ –C2–C1	109.6(2)
C3–C2–C1 ⁱⁱ	109.6(2)
C3 ⁱⁱ –C2–C1 ⁱⁱ	109.4(2)
C1–C2–C1 ⁱⁱ	107.1(5)
O2–C3–C2	110.2(3)
O2–C3–H3A	109.6
C2–C3–H3A	109.6
O2–C3–H3B	109.6
C2–C3–H3B	109.6
H3A–C3–H3B	108.1

O3 ⁱⁱⁱ –C4–C5	108.2(4)
O3 ⁱⁱⁱ –C4–H4A	110.1
C5–C4–H4A	110.1
O3 ⁱⁱⁱ –C4–H4B	110.1
C5–C4–H4B	110.1
H4A–C4–H4B	108.4
C4–C5–C6	111.4(4)
C4–C5–H5A	109.3
C6–C5–H5A	109.3
C4–C5–H5B	109.3
C6–C5–H5B	109.3
H5A–C5–H5B	108.0
N4–C6–C5	112.2(4)
N4–C6–H6A	109.2
C5–C6–H6A	109.2
N4–C6–H6B	109.2
C5–C6–H6B	109.2
H6A–C6–H6B	107.9
P1–N1–P2	123.6(2)
P3–N2–P2	124.3(2)
P3–N3–P1	119.1(2)
C6–N4–P2 ⁱⁱⁱ	126.9(3)
C6–N4–H4N	117(4)
P2 ⁱⁱⁱ –N4–H4N	114(4)
C1–O1–P1	119.4(2)
C3–O2–P1	118.1(3)
C4 ^{iv} –O3–P2	118.8(3)
N1–P1–O1	108.05(16)
N1–P1–O2	107.74(17)
O1–P1–O2	103.45(14)
N1–P1–N3	118.02(17)
O1–P1–N3	108.79(18)
O2–P1–N3	109.79(16)
O3–P2–N2	107.39(17)
O3–P2–N1	109.42(17)
N2–P2–N1	113.40(18)
O3–P2–N4 ^{iv}	103.99(19)
N2–P2–N4 ^{iv}	111.07(18)
N1–P2–N4 ^{iv}	111.06(18)
N2–P3–N3	119.44(17)
N2–P3–Cl2	110.54(14)
N3–P3–Cl2	107.94(13)
N2–P3–Cl1	108.74(14)
N3–P3–Cl1	108.43(15)
Cl2–P3–Cl1	100.00(6)

EK.9. (VIII) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0280	
Empirical formula	C ₁₁ H ₂₂ Cl ₄ N ₈ O ₆ P ₆	
Formula weight	689.99	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.7919(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 15.0734(13) Å	$\beta = 99.611(4)^\circ$
	<i>c</i> = 15.2160(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2666.6(4) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.719 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.850 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1400	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	0.08 × 0.02 × 0.01 mm ³	
θ range for data collection	2.98 – 24.22°	
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Reflections collected	26667	
Independent reflections	4263 [<i>R</i> _{int} = 0.2496]	
Completeness to $\theta = 24.22^\circ$	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9916 and 0.9351	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	4263 / 6 / 317	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.024	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.1066, <i>wR</i> 2 = 0.2056	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.2124, <i>wR</i> 2 = 0.2513	
Extinction coefficient	0.0001(4)	
Largest diff. peak and hole	1.025 and –0.749 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:** *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:

Not terribly good data...unable to experimentally locate N-H protons.

Racemic, P1=S, P5=S. P1-P2 = 2.724, P2-P3 = 2.711, P1-P3 = 2.811, max deviation = 0.084, P4-P5 = 2.780, P5-P6 = 2.771, P4-P6 = 2.737, max deviation = 0.094.

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

C1–O1	1.22(2)
C1–C2	1.49(2)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.51(2)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–N4	1.323(16)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–O2	1.444(14)
C4–C5	1.505(15)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
C5–C6	1.507(15)
C5–C7	1.522(15)
C5–C8	1.547(16)
C6–O3	1.458(13)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
C7–O4	1.467(12)
C7–H7A	0.9900
C7–H7B	0.9900
C8–O5	1.444(12)
C8–H8A	0.9900
C8–H8B	0.9900
C9–N8	1.472(15)
C9–C10	1.53(2)
C9–H9A	0.9900
C9–H9B	0.9900
C10–C11	1.51(2)
C10–H10A	0.9900
C10–H10B	0.9900
C11–O6	1.412(18)
C11–H11A	0.9900
C11–H11B	0.9900
N1–P1	1.513(12)
N1–P2	1.565(11)
N2–P3	1.563(10)
N2–P2	1.580(10)
N3–P1	1.429(15)
N3–P3	1.746(15)
N4–P1	1.637(13)
N4–H4	0.8800
N5–P4	1.571(10)
N5–P5	1.585(10)
N6–P6	1.558(10)
N6–P5	1.612(11)
N7–P4	1.576(10)
N7–P6	1.584(9)
N8–P5	1.664(11)
N8–H8	0.8800
O1–P1	1.563(13)
O2–P2	1.572(9)
O3–P2	1.573(8)
O4–P4	1.584(8)
O5–P4	1.578(8)
O6–P5	1.580(9)
P3–Cl1	2.003(5)
P3–Cl2	2.008(6)
P6–Cl3	1.996(5)
P6–Cl4	2.011(5)

O1-C1-C2	118.3(15)
O1-C1-H1A	107.7
C2-C1-H1A	107.7
O1-C1-H1B	107.8
C2-C1-H1B	107.7
H1A-C1-H1B	107.1
C1-C2-C3	114.7(13)
C1-C2-H2A	108.6
C3-C2-H2A	108.6
C1-C2-H2B	108.6
C3-C2-H2B	108.6
H2A-C2-H2B	107.6
N4-C3-C2	113.6(13)
N4-C3-H3A	108.8
C2-C3-H3A	108.8
N4-C3-H3B	108.9
C2-C3-H3B	108.8
H3A-C3-H3B	107.7
O2-C4-C5	110.8(10)
O2-C4-H4A	109.5
C5-C4-H4A	109.5
O2-C4-H4B	109.5
C5-C4-H4B	109.5
H4A-C4-H4B	108.1
C4-C5-C6	110.6(9)
C4-C5-C7	108.7(9)
C6-C5-C7	111.8(10)
C4-C5-C8	108.2(9)
C6-C5-C8	109.2(9)
C7-C5-C8	108.3(9)
O3-C6-C5	108.2(9)
O3-C6-H6A	110.0
C5-C6-H6A	110.1
O3-C6-H6B	110.1
C5-C6-H6B	110.1
H6A-C6-H6B	108.4
O4-C7-C5	108.9(8)
O4-C7-H7A	109.9
C5-C7-H7A	109.9
O4-C7-H7B	109.9
C5-C7-H7B	109.9
H7A-C7-H7B	108.3
O5-C8-C5	111.5(9)
O5-C8-H8A	109.3
C5-C8-H8A	109.3
O5-C8-H8B	109.3
C5-C8-H8B	109.3
H8A-C8-H8B	108.0
N8-C9-C10	110.4(12)
N8-C9-H9A	109.6
C10-C9-H9A	109.6
N8-C9-H9B	109.6
C10-C9-H9B	109.6
H9A-C9-H9B	108.1
C11-C10-C9	111.4(12)
C11-C10-H10A	109.3
C9-C10-H10A	109.3
C11-C10-H10B	109.4
C9-C10-H10B	109.3
H10A-C10-H10B	108.0
O6-C11-C10	112.4(13)
O6-C11-H11A	109.1
C10-C11-H11A	109.1
O6-C11-H11B	109.1
C10-C11-H11B	109.1

H11A–C11–H11B	107.9
P1–N1–P2	124.5(9)
P3–N2–P2	119.2(6)
P1–N3–P3	124.3(7)
C3–N4–P1	121.4(11)
C3–N4–H4	119.3
P1–N4–H4	119.3
P4–N5–P5	123.5(6)
P6–N6–P5	121.8(6)
P4–N7–P6	120.0(6)
C9–N8–P5	115.8(9)
C9–N8–H8	122.1
P5–N8–H8	122.1
C1–O1–P1	124.2(15)
C4–O2–P2	123.0(7)
C6–O3–P2	118.8(7)
C7–O4–P4	115.9(7)
C8–O5–P4	119.1(7)
C11–O6–P5	119.0(9)
N3–P1–N1	117.6(7)
N3–P1–O1	102.2(10)
N1–P1–O1	110.0(8)
N3–P1–N4	111.8(8)
N1–P1–N4	111.1(7)
O1–P1–N4	102.9(7)
N1–P2–O2	106.0(6)
N1–P2–O3	107.3(6)
O2–P2–O3	104.7(5)
N1–P2–N2	118.6(6)
O2–P2–N2	109.9(5)
O3–P2–N2	109.5(5)
N2–P3–N3	114.1(6)
N2–P3–Cl1	108.9(4)
N3–P3–Cl1	113.9(5)
N2–P3–Cl2	108.4(4)
N3–P3–Cl2	111.3(5)
Cl1–P3–Cl2	99.2(3)
N5–P4–N7	118.2(5)
N5–P4–O5	110.3(5)
N7–P4–O5	105.7(5)
N5–P4–O4	110.0(5)
N7–P4–O4	108.0(5)
O5–P4–O4	103.6(4)
O6–P5–N5	107.5(5)
O6–P5–N6	109.5(5)
N5–P5–N6	115.0(5)
O6–P5–N8	104.6(5)
N5–P5–N8	108.7(5)
N6–P5–N8	110.9(5)
N6–P6–N7	119.6(5)
N6–P6–Cl3	110.6(4)
N7–P6–Cl3	106.7(4)
N6–P6–Cl4	109.0(4)
N7–P6–Cl4	109.0(4)
Cl3–P6–Cl4	100.3(2)

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Of'da doğdu. 1996 yılında Beşikdüzü Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı. 2001 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı. 2001 yılı Aralık ayından itibaren araştırma görevlisi olarak Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde çalışmaktadır.