

T.C.



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİRO-CİS-ANSA SPERMİDİN TÜREVİ
SİKLOFOSFAZEN İLE MONOFONKSİYONLU
BİLEŞİKLERİN REAKSİYONLARI

Başak TEMUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd .Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

GEBZE

2005



Başak TEMUR' un tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **20.06.2005** tarih ve **2005/22** sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(Tez Danışmanı) : **Yrd.Doç.Dr. Hanife İBİŞOĞLU**

ÜYE

: **Prof. Dr. Adem KILIÇ**

ÜYE

: **Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA**

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **25.08.2005** tarih ve **2005/27** sayılı kararı



ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), ile spermidinin (1:2) mol oranında, argon atmosferinde, kloroformda 2 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla yapılan reaksiyondan spiro-cis-ansa spermidin türevi siklotrifosfazatrien (I) bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşik (I) bu tez kapsamında ileri düzeydeki reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

Bileşik (I) ile aşırı dimetilaminin, kuru THF’de, 2 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla yapılan reaksiyonundan bileşik (II) elde edildi. Bileşik (I) ile aşırı *n*-propilaminin , 3 saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonundan bileşik (III) elde edildi. Bileşik (I) ile pirolidinin kuru THF’de, NaH varlığında, 5 gün oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyonundan bileşik (IV) elde edildi. Bileşik (I) ile anilinin kuru THF’de, NaH varlığında, 1 gün oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyonundan bileşik (V) elde edildi. Bileşik (I) ile metanolün kuru THF’de, NaH varlığında, 1 saat 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyonundan (VI) ve (VII) bileşikleri elde edildi. Bileşik (I) ile izopropilalkolün (1:1) mol oranında, NaH varlığında, kuru THF’de, 1 saat oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bileşik (VIII) elde edildi. Bileşik (I) ile izopropilalkolün (1:3) mol oranında, NaH varlığında, kuru THF’de, 1 gün oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bileşik (IX) elde edildi.

Çalışmada sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları; Kütle spektrometresi, ³¹P NMR, DSC ve erime noktası tayini yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca (I), (II), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) ve (IX) bileşiklerinin yapıları tek kristal X-ışınları kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

SUMMARY

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with two equivalent of spermidine in CHCl_3 at room temperature for two days under argon atmosphere and spiro-cis-ansa cyclotriphosphazane derivative of spermidine (I) was isolated. This compound used as starting material.

Compound (I) was reacted with excess of dimethylamine in dry THF at room temperature for two days under argon atmosphere and compound (II) was isolated. Compound (I) was reacted with excess amount of *n*-propylamine in dry THF under reflux for three hours and compound (III) was isolated. Compound (I) was reacted with pyrrolidine in the presence of NaH, in dry THF at room temperature for five days and compound (IV) was isolated. Compound (I) was reacted with aniline in the presence of NaH, in dry THF at room temperature for one day and compound (V) was isolated. Compound (I) was reacted with methanol in the presence of NaH, in dry THF at room temperature for 1 hour 30 minutes and compounds (VI) and (VII) were isolated. Compound (I) was reacted with isopropylalcohol (1:1) in the presence of NaH, in dry THF at room temperature for 1 hour and compound (VIII) was isolated. Compound (I) was reacted with isopropylalcohol (1:3) in the presence of NaH, in dry THF at room temperature for 1 day and compound (IX) was isolated.

The structure of these compounds were elucidated by mass, ^{31}P NMR and DSC techniques. The structures of (I), (II), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) and (IX) compounds were determined with single crystal X-ray diffraction measurements.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni her zaman destekleyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen tüm GYTE kimya bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, arkadaşlarıma ve Arş.Grv. Ferda HACİVELİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

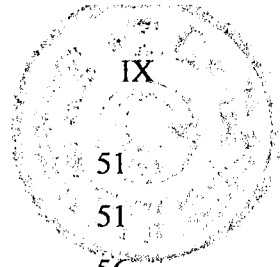
Ayrıca, çalışmalarım süresince maddi ve manevi her zaman desteklerini gördüğüm aileme, anlayışları ve sabırları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Fosfazenler	4
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	6
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	7
2.3.1 IR İncelemeleri	7
2.3.2 Kütle Spektrometresi	8
2.3.3 Nükleer Manyetik Rezonans	8
2.3.4 X-ışını kırınımı	9
2.3.5 DSC	10
2.4. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	10
2.4.1 Sıvı Kristal	10
2.4.2 Gaz ve Sıvı Ayırma Membranları	11
2.4.3 İyon Ayırma Membranları	12
2.4.4 Antikarsinojen Madde ve İlaç Olarak Kullanımı	13
2.4.5 Yanmaya Dayanıklı Malzeme Olarak Kullanımı	15
2.5. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	15
2.5.1 Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri	17
2.5.2 Aminoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler	17
2.5.3 Aminoliz Reaksiyonlarının Mekanizması	19
2.5.4 Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerlik	20
2.6. Halofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları	21
2.6.1 Alkoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler	23

2.6.2 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması	26
2.6.3 Alkoksifosfazen Bileşiklerinde Tautomeri	26
3.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	28
3.1. Trimerin Spermidin ile Reaksiyonları	28
3.1.1 Spiro-ansa Türevi	28
3.1.2 Spiro-dangling Türevi	29
3.1.3 Spiro-bino Türevi	30
3.2. Spermidin Türevi Fosfazenlerin Bazı Monofonksiyonlu Bileşiklerle Reaksiyonları	31
3.2.1 Spiro-bino Türevi İle Yapılan Çalışmalar	31
3.2.2 Spiro-ansa Türevi İle Yapılan Çalışmalar	32
3.3. Trimerin Dimetilamin ile Reaksiyonları	33
3.4. Dimetilaminofosfazenlerde İzomerlik	35
3.4.1 Alkilamonyumklorür Türevleriyle cis-trans İzomerizasyonu	35
3.4.2 LiCl İle cis-trans İzomerizasyonu	35
3.4.3 AlCl ₃ İle cis-trans İzomerizasyonu	36
3.4.4 HCl ve HBr İle cis-trans İzomerizasyonu	36
3.5. Klorofosfazenlerin Metanol ve İzopropilalkol İle Reaksiyonları	37
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	40
5. DENEYSEL BÖLÜM	42
5.1. Genel işlemler	42
5.1.1 Kuru THF Hazırlanması	42
5.1.2 TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	42
5.1.3 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması	42
5.2. Deneyler	43
5.2.1 Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu	43
5.2.2 (I) Bileşiği İle Dimetilaminin Reaksiyonu	44
5.2.3 (I) Bileşiği İle <i>n</i> -Propilaminin Reaksiyonu	45
5.2.4 (I) Bileşiği İle Pirolidinin Reaksiyonu	46
5.2.5 (I) Bileşiği İle Anilinin Reaksiyonu	47
5.2.6 (I) Bileşiği İle Metanolün Reaksiyonu	48
5.2.7 (I) Bileşiği İle İzopropilalkolün Reaksiyonu	49
5.2.8 (I) Bileşiği İle İzopropilalkolün Reaksiyonu	50



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- 6.1. (I) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.2. (II) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.3. (III) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.4. (IV) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.5. (V) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.6. (VI) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.7. (VII) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.8. (VIII) Bileşiğinin Yapı Analizi
- 6.9. (IX) Bileşiğinin Yapı Analizi

51
51
56
60
65
69
70
75
79
84

KAYNAKLAR

88

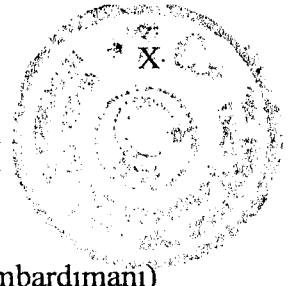
ÖZGEÇMİŞ

91

EKLER

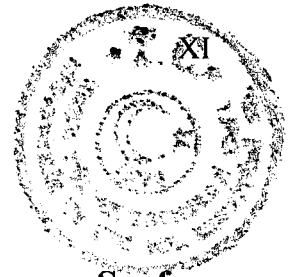
- EK:1 (I) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:2 (II) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:3 (IV) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:4 (V) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:5 (VI) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:6 (VII) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:7 (VIII) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler
- EK:8 (IX) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



FAB	Fast Atom Bombardment (Hızlı Atom Bombardmanı)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromotography
DSC	Diferansiyel Tarama kalorimetrisi
DCM	Diklorometan
Pr ⁱ OH	İzopropilalkol
MeOH	Metanol
PyrH	Pirolidin
Pr ⁿ NH ₂	<i>n</i> -propilamin
Me ₂ NH	Dimetilamin
NaH	Sodyumhidrür
CDCl ₃	Dötorokloroform

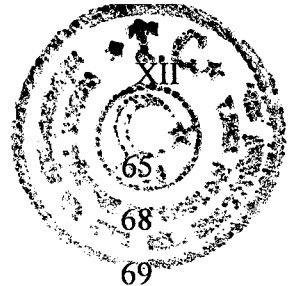
ŞEKİLLER DİZİNİ



Sekil

Sayfa

1.1 Halkalı trimer	1
1.2 Halkalı tetramer	1
1.3 Lineer fosfazen polimeri	1
2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin kristal yapısı	6
2.2 İlk sıvı kristal özelliği gösteren fosfazen bileşiği	11
2.3 Gaz ve sıvı ayırma membranı olarak kullanılan fosfazen polimeri	12
2.4 Katyon yakalamada kullanılan fosfazen polimeri	13
2.5 Antikarsinojen etkisi bulunan ilk fosfazen bileşikler	14
2.6 <i>t</i> -bütilaminin geminal sübstitüsyon mekanizması	18
2.7 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	19
2.8 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması	19
2.9 Trans-2,4,6-tris(dimetilamino)fosfazen bileşiğinin cis izomerine dönüşümü	21
2.10 İzomerizasyona çözücü ve reaktan etkisi	21
2.11 Fosfazatrien bileşiğinin ısı ile fosfazan bileşiğine dönüşümü	22
2.12. 2,2,4-trimetoksi-4-okso-6,6-difenilsiklotrifosfazadien bileşiği	23
2.13 Trimerin hidrolizi	24
2.14 HCl tutucusu olarak kullanılan bazlar ve oluşan tuzlar	25
2.15 Alkoksifosfazenlerin tautomerik formları	26
2.16 Fenoksifosfazatrien bileşiğinin KOH ile tautomerik bileşiğe dönüşümü	27
2.17 Sentezlenen tautomerik metoksi bileşiği	27
3.1 Dimetilaminin P atomuna elektron aktarımı	34
6.1 (I) Bileşiğinin yapısı	51
6.2 (I) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	55
6.3 (II) Bileşiğinin yapısı	56
6.4 (II) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	59
6.5 (III) Bileşiğinin yapısı	60



6.6 (IV) Bileşiminin yapısı	65
6.7 (IV) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	68
6.8 (V) Bileşiminin yapısı	69
6.9 (V) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	69
6.10 (VI) Bileşiminin yapısı	70
6.11 (VI) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	74
6.12 (VII) Bileşimin yapısı	75
6.13 (VII) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	78
6.14 (VIII) Bileşiminin yapısı	79
6.15 (VIII) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	83
6.16 (IX) Bileşiminin yapısı	84
6.17 (IX) Bileşiminin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	85



TABLÖLAR DİZİNİ



Tablo

Sayfa

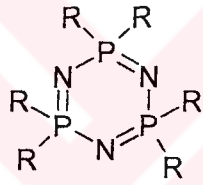
2.1 Trimerin bağ uzunluğu ve bağ açıları	6
2.2 Bazı siklofosfazenlerin P-N gerilme titreşimleri	7
2.3 Bazı siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri	8
2.4 Bazı siklofosfazenlerin ^{31}P NMR verileri	9
2.5 Tuz oluşumu gözlenen bazı aminofosfazen bileşikler	16
3.1 Spiro-ansa türevinin ^{31}P NMR verileri	29
3.2 Spiro-dangling türevinin ^{31}P NMR verileri	30
3.3 Spiro-bino türevinin ^{31}P NMR verileri	30
3.4 İzole edilen klorodimetilamino türevleri	34
4.1 Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	40
4.2.Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	41
6.1 (I) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	52
6.2 (II) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	57
6.3 (III) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	61
6.4 (IV) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	65
6.5 (VI) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	70
6.6 (VII) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	75
6.7 (VIII) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	79
6.8 Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	86

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

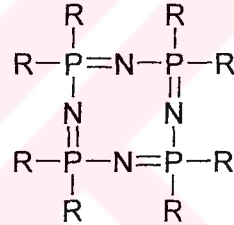
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 (I) Bileşiğinin kütle spektrumu	51
6.2 (I) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	53
6.3 (I) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	54
6.4 (I) Bileşiğinin DSC spektrumu	55
6.5 (II) Bileşiğinin kütle spektrumu	56
6.6 (II) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	58
6.7 (II) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	59
6.8 (III) Bileşiğinin kütle spektrumu	60
6.9 (III) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	62
6.10 (III) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	63
6.11 (III) Bileşiğinin DSC spektrumu	64
6.12 (IV) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	66
6.13 (IV) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	67
6.14 (VI) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	71
6.15 (VI) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	72
6.16 (VI) Bileşiğinin DSC spektrumu	73
6.17 (VII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	76
6.18 (VII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	77
6.19 (VII) Bileşiğinin DSC spektrumu	78
6.20 (VIII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	80
6.21 (VIII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	81
6.22 (VIII) Bileşiğinin DSC spektrumu	82
6.23 (IX) Bileşiğinin DSC spektrumu	85

1. GİRİŞ

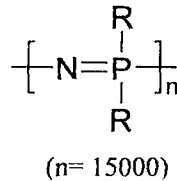
Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından meydana gelmektedir. Fosfor bileşiklerinin azotlu nükleofiller ile reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Fosfazenler ise fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bir kısmı lineer, bir kısmı ise halkalı yapıdadır. Bu bileşiklerde her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır, fakat azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Fosfazen bileşikleri organik çözücülerde çözüldükleri için organik, P-N zincirinden dolayı da anorganik karakterdedirler. Tipik üç örnek; halkalı trimer (Şekil 1.1), halkalı tetramer (Şekil 1.2) ve lineer polimer (Şekil 1.3)'dir. Burada fosfora bağlı R grubu; halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil ,aril gibi gruplar olabilir.



Şekil 1.1 Halkalı trimer



Şekil 1.2 Halkalı tetramer



Şekil 1.3 Lineer fosfazen polimeri

Halkalı trimer, halkalı tetramer ve pek çok fosfazen bileşiği beyaz kristaldir. Lineer polifosfazenler ise daha çok termoplastik yapıda olup hemen hepsi oksijene ve neme karşı dayanıklıdır [Allcock,1972].

Fosfazenlerle ilgili çalışmalar 1890'lı yıllarda başlamış ve 1960'lı yıllarda poli(diklorofosfazen) bileşiğinin sentezlenmesi ile hız kazanmıştır. Son yıllarda ise

fosfazenlerin değişik nükleofillerle etkileşimleri incelenmiş ve bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu şekilde elde edilen bileşiklerin çoğu ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu sebeple fosfazenler gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, polifosfazenlerde yan grup değiştikçe bileşik, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü, non-lineer optik karakteri olan madde veya biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özellikler yeni polimerlerin hazırlanmasında etkili olmuştur. Hazırlanan bu polimerler; yanmaya, radyasyona, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı malzemelerin üretiminde ve özellikle poliamin yan grupları içeren klorofosfazenlerden anti-karsinojenik maddelerin hazırlanmasında, enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yüksek kırılma indisine sahip camların yapımında, organ mühendisliği ve kontakt lens yapımında kullanılmaktadırlar. Son yıllarda yapılan araştırmalarda ise fosfazen türevlerinin düşük toksiditeye sahip olduğu bulunmuştur. Fosfazenlerin bu özelliği kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağlayacağı belirtilmiştir [Beak,2000].

Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin ve polimerlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, spiro-cis-ansa spermidin türevi siklotifosfazatrien (I) bileşiğinin çeşitli monofonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını araştırmak ve sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Çalışmada, önce başlangıç maddesi olarak kullanılan spiro-cis-ansa spermidin türevi siklofosfazatrien (I) bileşiğini hazırlamak için; spermidin ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin (2:1) mol oranında, CHCl_3 'da ve oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyonu yapıldı. Daha sonra (I) bileşiğinin dimetilamin, *n*-propilamin, pirolidin, anilin, metanol ve izopropilalkol ile reaksiyonları incelendi.

Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; DSC, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



2. KURAMSAL BİLGİLER

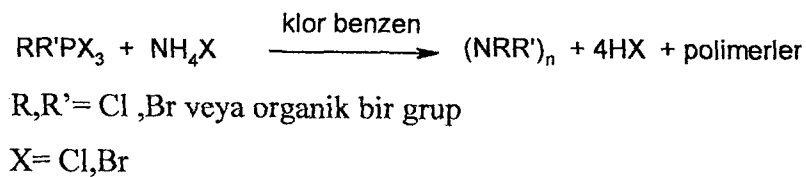
2.1. Fosfazenler

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$, Liebig ve Wöhler tarafından 1834'de fosforpentaklorürün amonyak ile reaksiyonundan beyaz katı ve kararlı kristal olarak hazırlanmıştır [Liebig,1834] [Rose,1834].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes, ayrıca 1895-1898 yılları arasında $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n=4,5,6,7$ olan bileşikler izole edip, bu bileşiklerin ısıtıldıklarında polimerleştiğini bulmuştur. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar,1936]. Trimerin yapısı ise Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar, 1943 yılındaki çalışmalarında bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright ,1943].

1950'li yıllarda sentez ve enstrümental tekniklerinin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960'tan beri ise hem siklofosfazenlerin çeşitli reaktiflerle süstitüsyon reaksiyonları, hem de polimerlerinin sentezi ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir.

Bromofosfazen ve klorofosfazenler için genel olarak en çok kullanılan sentez yöntemi, 2.1'de verilmiştir.



2.1

Bu reaksiyon sonunda halkalı ve düz zincirli bileşikler oluşur. Oluşan ve $(\text{NRR}')_n$ ile gösterilen bileşikler $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ ve oligomer $(\text{N}_5\text{P}_5\text{Cl}_{10}$, $\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_{12}$

... $N_8P_8Cl_{16}$) bileşikleridir. Düz zincirli bileşikler petrol eteri gibi organik çözücülerde çözünmezler. Böylece halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler. Halkalı bileşiklerin birbirinden ayrılması ise fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir.

Sentez reaksiyonunda fosfazen bileşiğinin verimini arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle katalizör ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ ve Al , Zn , Fe , Ge) kullanımına gidilmiş ancak bu yöntem, polimer ürününün verimini arttırırken halkalı fosfazen bileşiğinin verimi için bir dezavantaj olmuştur. Yine istenilen ürünün veriminin artırılması için reaksiyonda kaynama noktası yüksek farklı çözücüler (o-diklorbenzen, 1,2,4-triklorbenzen, 1,1,2,2-tetrakloroetan vs) denenmiştir. Bu çözücüler ise fosfazen bileşiğinin verimini arttırmada etkili olmuştur. Genel olarak, fosfazen bileşiklerinin sentez reaksiyonunda ürünlerin veriminin, reaktanların özelliğine, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olduğu görülmüştür [Emsley,1971].

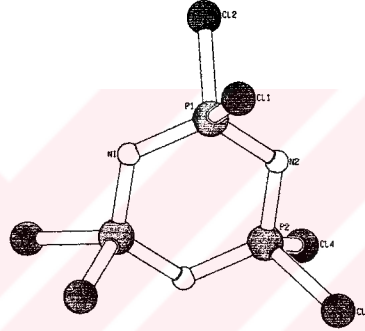
Florofosfazen ($N_3P_3F_6$, $N_4P_4F_8$) bileşikleri ise 2.1'de verilen yöntemle sentezlenememiştir. Florofosfazenler ilk olarak başarılı bir şekilde potasyumflorosülfat (KSO_2F) ile klorofosfazenlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [Haiduc,1970]. Daha sonraları ise KSO_2F yerine KF veya NaF kullanılarak da florofosfazenler sentezlenmiştir [Bamgboye,1983].

İyodofosfazenlerin sentezi ise henüz gerçekleştirilememiştir [Shaw,1973].

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, 2.1’de verilen yöntemle sentezlenmiş ve petrol eteri, hekzan gibi çözücülerde kristallendirilerek fosfazen polimerlerinden ayrılmıştır.

Hekzaklorotrifosfazatrien genellikle fosforun tetrahedral geometride olduğu düzlemsel yapıdadır. Erime noktası 114.6 °C olup yoğunluğu 1.98 g/cm³ dür. Kristal yapısı ortorombiktir. Trimerde fosfor atomu dört kordinasyonlu ve beş değerlikli, azot atomu ise iki kordinasyonlu ve üç değerliklidir. Trimerin kristal yapısı şekil 2.1’de bağ açıları ve bağ uzunlukları ise tablo 2.1 gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin kristal yapısı

Tablo 2.1 Trimerin bağ uzunluğu ve bağ açıları

NPN Bağ açısı [°]	PNP Bağ açısı [°]	ClPCl Bağ açısı [°]	P-N Bağ uzunluğu [Å]	P-Cl Bağ uzunluğu [Å]
118.8	120.9	101.8	1.580	1.987



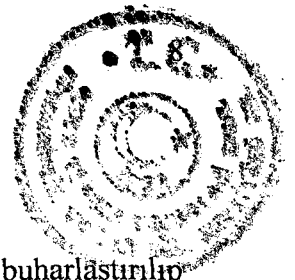
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.3.1 IR İncelemeleri

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, P-N-P asimetrik titreşimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki şiddetli banttır. İkincisi ise, $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde katılar için gözlenen banttır ve bu P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer halkalı trimerler için 885 cm^{-1} bölgesine yakındır, halkalı tetramerler için 895 cm^{-1} ve lineer polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Yapı yorumlarının çoğunda $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bantları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler. Genelde fosfazenlere süstitüe olan elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N gerilme titreşim frekansını artırırılar. Tablo 2.2'de bazı siklofosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Bazı siklofosfazenlerin P-N gerilme titreşimleri [Allcock,1972]

Bileşik	Titreşim frekansı (cm^{-1})
$(\text{NPCl}_2)_3$	1218
$(\text{NPPh}_2)_3$	1190
$(\text{NPClPh})_3$	1180
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$	1195
$[\text{NP}(\text{SEt})_2]_3$	1150
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_3$	1235-1275



2.3.2 Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen bileşiğinin kütle spektrumu; bileşiğin, buharlaştırılıp iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/elektron (m/e) değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi ile alınır. Bu sayede siklofosfazenlerin değişik homologları oluşarak bunların kararlılığı hakkında anlamlı bilgiler ile iyonizasyon potansiyelleri elde edilir. Halkalı klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, halkalı türler $(N_3P_3Cl_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(NPCl_2)_6$ bileşiği, halkalı trimere parçalanır, $(NPCl_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir.

İyonizasyon potansiyelleri, genellikle bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi (EI) ve hızlı atom bombardıman (FAB) tekniği ile ölçülür. Tablo 2.3'de bazı siklofosfazenlerin FAB tekniği ile ölçülmüş birinci iyonlaşma potansiyelleri gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Bazı siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri [Allcock,1972]

Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)
$(NPCl_2)_3$	10.26	$(NPCl_2)_4$	9.80
$N_3P_3Cl_3Br_3$	9.72	$[NP(NMe_2)_2]_3$	7.85

2.3.3 Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin tekniğidir. ^{31}P çekirdeği 1/2 spin kuantum sayısına sahip olduğu için NMR spektroskopisinde kolayca çalışılabilir. Yan gruplarda ^1H ($I=1/2$) veya ^{19}F ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, cis-trans izomerleridir. Bunu çekirdeklerin kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis



etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve molekülün iskelet yapısı hakkında bilgi sağlanabilir.

^{31}P NMR spektrumları dış standart olarak %85'lik H_3PO_4 çözeltisi kullanılarak ve genelde CDCl_3 çözücüsü içinde alınır. ^1H NMR spektrumları ise iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak ve yine genellikle CDCl_3 çözücüsü içinde alınır. Tablo 2.4'de bazı siklofosfazenlerin ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri gösterilmiştir.

Tablo 2.4 Bazı siklofosfazenlerin ^{31}P NMR verileri [Allcock,1972]

Grup	Bileşik	$\delta \text{ P(ppm)}$
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	19.3
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2\text{-gem}$	20.6
P(SPh)_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2\text{-gem}$	46.8
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	20.5
PCl(OMe)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	16.7
Pspiro	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{-NH}]$	9.2
PNHCl	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{-NH}]$	27.0

2.3.4 X-ışını kırınımı

X-ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [Allcock,1972].

Fosfazenlerin X-ışını kırınım çalışmaları; $(\text{NPR}_2)_{3-6}$ veya $(\text{NPR}'_3)_2$ formülüne sahip bileşiklerin halkalı, $(\text{NPR}_2)_n$ formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin ise lineer polimerler olduğunu göstermiştir.

2.3.5 DSC

DSC, fosfazen polimerlerinin karakterizasyonlarında, maddelerin polimorfluk ve sıvı kristal özelliklerinin belirlenmesinde, erime noktası ve donma noktası tayininde, saflık tayininde, ısınma ısı ve donma ısılarının belirlenmesinde kullanılır.

DSC, basit bir kalorimetre kabının geliştirilmiş şekli olarak düşünülebilir. DSC numune sıcaklığı ile referans sıcaklığının aynı kalması için numuneye fazladan verilmesi gereken veya numunenin dışarıya verdiği ısı miktarını (yani ısı akışını) ölçer. Böylece numune ve referans arasındaki ısı farkının, sıcaklığa göre değişimini gösteren spektrumlar elde edilir.

2.4. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin, sübstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, gaz, sıvı ve iyon ayırma membranları, yanmaya dayanıklı malzeme, antikarsinojen madde ve ilaç gibi bir çok uygulama alanları araştırılmıştır.

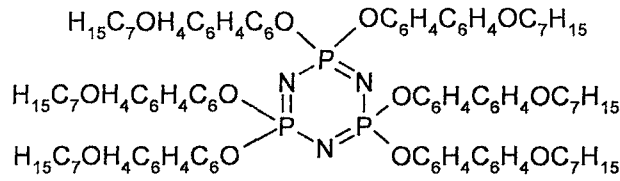
2.4.1 Sıvı Kristal

Sıvı kristaller (LCs) bir katının uzun dizi düzenini oluştururken, bir sıvı gibi akan organik bileşiklerdir. Sıvı kristallerin dikkati çeken yanı erime süreci sırasında düzenli üç boyutlu kristal yapının bir yada iki boyutlu bir düzene dönüşmesidir.

Sıvı kristaller anizotropik (eş yönlü olmayan) optik özellik sergilerler ve bu, sıvı kristal malzemenin beyaz ışıkla aydınlatıldığında, yanar döner renkler vermesine neden olur. Bu özellikleri sayesinde ısı haritacılıkta, oyuncak yapımında, tam renk görüntü panellerinde ve vasküler hastalıkların tıpsal tanılarında kullanım alanları vardır. Bunun yanında; gözlük, dizüstü bilgisayar ekranı, pencerelerde ara katman olarak ve pil (LC pili) üretimi gibi alanlarda kullanılırlar.

Fosfazen bileşiklerinde ise Hekzaklorosiklotrifosfazetrien (trimer)'in kendisi sıvı kristal özellik göstermez ancak çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevleri sıvı kristal özelliği gösterdiği bulunmuştur [Moriya ve kajiwara,1995] [Allcock,1995]. Bu nedenle son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen bileşikleri üzerine çalışmalar hızla gelişmektedir.

Bilinen ilk sıvı kristal fosfazen bileşiği Hekzakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksi siklotrifosfazetrien'dir (Şekil 2.2) [Mizusaki,1995].

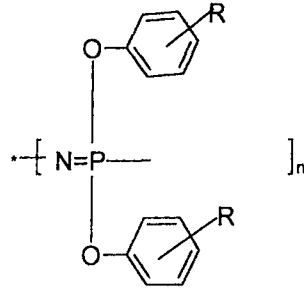


Şekil 2.2 İlk sıvı kristal özelliği gösteren fosfazen bileşiği

2.4.2 Gaz ve Sıvı Ayırma Membranları

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden, istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında ve suyun kullanılabilir hale gelmesi için sudaki kirliliği kontrol altına almada fosfazen türevlerinden yapılmış ayırma membranları önemli bir rol oynamaktadır.

Poli(ariloksifosfazen)'ler en çok gaz ve sıvı ayırma membranları olarak kullanılabilirdiği için dikkati çekmiştir. Bu nedenle membran özelliği gösteren fosfazen polimerleri üzerinde daha fazla araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarda en çok kullanılan gaz karışımları SO_2/N_2 , H_2S/CH_4 ve CO_2/CH_4 'dir. Gaz ve sıvı ayırma membranı olarak en çok kullanılan fosfazen polimeri şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Gaz ve sıvı ayırma membranı olarak kullanılan fosfazen polimeri

Şekil 2.3'teki bileşik için; p-klorofenoksi polimeri en yüksek O_2/N_2 seçiciliği olan bileşiktir. Yine p-etilfenoksi polimeri de N_2/H_2 için yüksek seçicilik gösteren polimerdir. Yalnız R grubu Br olduğunda özellikle CO_2 , He, O_2 , CH_4 , N_2 gazları için geçirgenlik oldukça düşmüştür. Ancak $SiMe_3$ grubu ise aynı gazlarda geçirgenliği artırmıştır. Özetle uç gruplar değiştirilerek polimerin seçici geçirgenliği her gaz için ayarlanabilmektedir [McCafferty,1993].

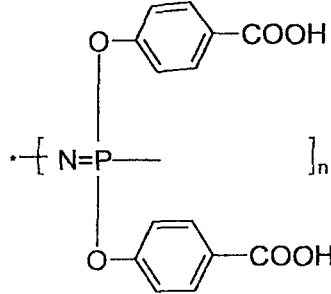
Gaz geçirgenliği konusunda en ilginç polifosfazenlerden biride mikrokristalin yapıda olan poli[bis(trifloroetoksi)]fosfazen'dir. Bu polimerin en önemli özelliği diğer gazlara kıyasla yüksek CO_2 seçiciliğidir [Allcock,1991].

Polifosfazenlerden özellikle gaz ayırma membranları olarak kullanılan ariloksifosfazen polimerleri aynı zamanda sıvı ayırma membranı olarak da kullanılmış ve sudan, klorla kirlilik oluşturan alifatik hidrokarbonların temizlenmesi sağlanmıştır [Peterson,1995].

2.4.3 İyon Ayırma Membranları

Özellikle trifloroetoksi ve metoksietoksi yan gruplu polifosfazenler iyon ayırıcı membran olarak kullanılmıştır [Allcock,1994].

Bunu yanında; Katyon (Ca^{+2} , Cu^{+2} , Al^{+3} gibi) yakalamada yaygın olarak kullanılan fosfazen polimeri şekil 2.4'de gösterilmiştir. Bu polimer sodyum tuzu gibi suda çözünebilirken katyon yakaladığı zaman sudaki çözünebilirliğini kaybeder.



Şekil 2.4 Katyon yakalamada kullanılan fosfazen polimeri

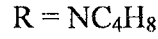
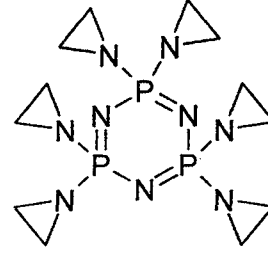
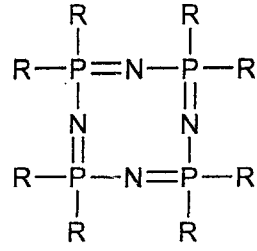
Sonuç olarak; polifosfazen membranlar suyun saflaştırılması, havanın zenginleştirilmesi, alkollerin çeşitli organik bileşiklerden ayrılması ve iyon karışımlarının ayrılmasında yaygın kullanım alanına sahiptir.

2.4.4 Antikarsinojen Madde ve İlaç Olarak Kullanımı

Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerini tümör oluşumunu önleyici etkisi olduğu bulunmuştur [Lahana,1980] [Labarre,1981].

B16-melonoma adı ile bilinen cilt kanseri ve P 388 kodu ile bilinen kan kanseri hastalıklarında antikarsinojen olarak kimliği saptanan ilk fosfazen bileşiği 2,2,4,4,6,6,8,8-oktaprolidinosiklotetrafosfazatetraen, $\text{N}_4\text{P}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_8$ bileşiğidir (Şekil 2.5) [Labarre,1979].

Yine şekil 2.5'de gösterilen heksakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiğinin de tümör oluşumunu önleyici etkide bulunduğu literatürlerde belirtilmiştir [Carmela,1983].



Şekil 2.5 Antikarsinojen etkisi bulunan ilk fosfazen bileşikler

Bu kullanım amacı için; 1,3-diaminopropan (DAP), putrasin, cadaverin, spermin ve spermidin gibi poliaminlerin fosfazenlerle reaksiyonları çalışılmıştır [Labarre ve Vidaud,1987].

İlaç olarak ise fosfazen türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan mikroorganizmalara karşı etkili olduğu bulunmuştur [Wunsch,1975] [Kilgore,1972]. Örneğin; %80 fenilalanin ve % 20 imidazol yan grupları içeren polifosfazen mikro kapsüllerinin ilaç olarak kullanımı saptanmıştır [Veronesi,1999].

1995'te yayınlanan bir çalışmada da poli[(etilmolano)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin biyo uyumlu olduğu ve yapay organ olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [Palma,1995].

2.4.5 Yanmaya Dayanıklı Malzeme Olarak Kullanımı

Fosfazenlerin halkalı türevleri özellikle floroalkoksifosfazenler 300°C'ye kadar kararlıdır. Bu özelliklerinden dolayı ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyiciler ve izolatörlerin kullanımına ayrıca kumaşlarda koruyucu ve alev geciktirici olarak kullanımına uygundur [Kober ve Lederle, 1966].

Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların bükülmeye ve aşınmaya karşı dirençleri artmıştır. Ayrıca klorofosfazenler ile yapılan reçineler ısıya dayanıklıdır. Kaplamalarda, laminantların yapıştırılmasında kullanılabildiği belirtilmiştir [Peters ve Teja, 1957].

2.5. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi aminoliz reaksiyonlarıdır. Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonlarından HX (X= halojenler) çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur. Reaksiyondan çıkan HX genelde kullanılan aminin bir mol fazlası ile yada herhangi tersiyer bir amin (Et₃N, piridin gibi) kullanılarak tutulur ve aminin tuzu oluşur (2.2).

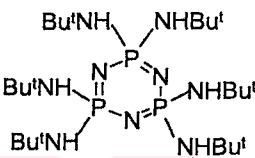
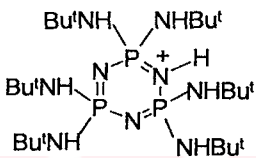
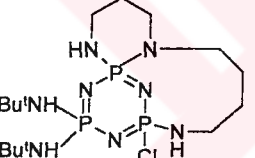
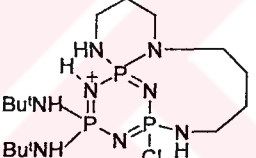


2.2

Oluşan bu tuz organik çözücülerde çözünmediğinden bileşikten ekstraksiyon yöntemiyle yada süzerek kolayca ayrılır. Bazı durumlarda ise reaksiyon sırasında aminofosfazenin bazlığı aminin bazlığından fazla olur ki bu durumda aminin tuzu yerine aminofosfazen bileşiğinin tuzu oluşur.

Örneğin; 2,2,4,4,6,6-hekzakis(tertiyerbutilamino)siklotrifosfazatrien (1) ve 2,2-bis(tertiyerbutilamino)-6-kloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-4,6-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien (2) bileşiklerinin aynı zamanda tuzları da (1' ve 2') sentezlenmiştir. (Tablo 2.5)

Tablo 2.5 Tuz oluşumu gözlenen bazı aminofosfazen bileşikleri

Bileşik	Erime noktası (°C)	Kaynak	Bileşik	Erime noktası (°C)	Kaynak
 (1)	280-282	Shaw (1965)	 (1')	>280	İbişoğlu (2002)
 (2)	186.37 (DSC)	Ün (2005)	 (2')	275.35 (DSC)	İbişoğlu (2002)

Aminofosfazenlerin tuzları tüm organik çözücülerde çözünür, serbest bileşikleri gibi iyi tek kristaller oluştururken erime noktaları serbest bileşiklerine göre daha yüksektir. IR, NMR, X-ray gibi yöntemlerle yapının tuz olduğu tayin edilebildiği gibi tamamen sübstitüe olmuş aminofosfazen bileşiklerinin tuzları, laboratuvar şartlarında basitçe Cl testi yapılarak da anlaşılabilir.



2.5.1 Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri

Aminofosfazenler genellikle beyaz renkli, katı kristal halde olan bileşiklerdir. organik çözücülerde çözünürler. Bazik özellik gösterirler. Yüksek sıcaklıkta bozulma eğilimindedirler. Bu yüzden termal dayanıklılıkları ariloksi ve alkoksi bileşiklerine göre daha sınırlıdır.

2.5.2 Aminoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler

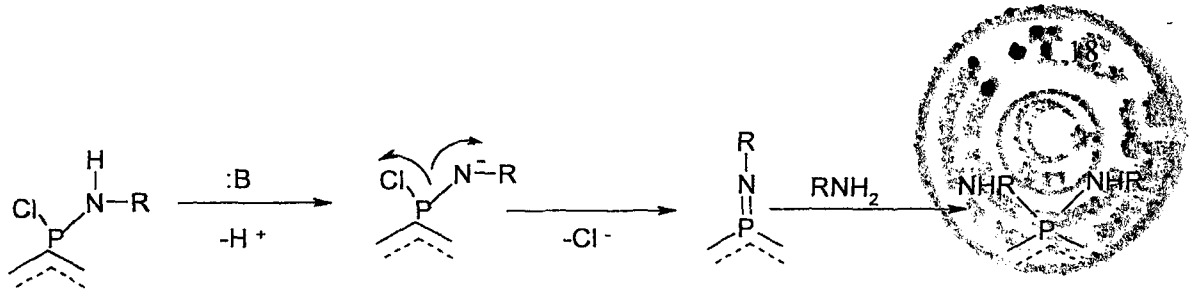
Aminler ile fosfazenlerdeki halojenlerin değişimi geminal veya non-geminal yoldan olabilir. Değişimin hangi yoldan olacağı aminlerin elektron salma gücüne (nükleofilik etkisi), sterik etkisine ve çözücüye bağlıdır.

Nükleofilik etki:

Aminin elektron salma gücü fazla ise, bağlandığı gruptaki fosfor atomu üzerinde kısmi negatif yük oluşturarak diğer aminin aynı fosfor atomuna bağlanmasını engeller bu durumda aminlerle fosfazendeki halojenlerin değişimi non-geminal olur. Fosfazene bağlanmış amino grubu ile, ikinci aminin H bağı oluşturması durumunda ise geminal değişim daha etkin olarak görülmektedir.

Sterik etki :

Hacimli aminlerde sterik engellik, aynı fosfor atomuna bağlanmayı güçleştirir ve non-geminal değişim görülür. Ancak istisnai durumlarda vardır. Örneğin; NH_2Bu^t EtNH_2 'nin klorofosfazenlerle reaksiyonunda NH_2Bu^t , EtNH_2 'den daha hacimli olmasına rağmen geminal değişim gösterirken, EtNH_2 non-geminal değişim gösterir. Bu durum; halojen değişimindeki mekanizmanın, bağlı olan gruba değil nükleofile bağlı olması şeklinde açıklanmıştır. Kuvvetli elektron verici olan NH_2Bu^t için literatürde protonun alınması ile klorun salınması mekanizması (proton abstraction / chlorine elimination mechanism) önerilmiştir. (Şekil 2.6) [Shaw,1976] [Keat,1968].



Şekil 2.6 *t*-bütilaminin geminal süstitüsyon mekanizması

Bu aminlerin yanında dimetilamin, dietilamin, piperidin, pirolidin, aziridin ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminler ile fosfazen bileşiklerinin reaksiyonlarında ise non-geminal değişim hakimdir [Shaw,1965].

Cözücü etkisi:

Aminoliz reaksiyonlarında çözücünün etkisi kesin olarak anlaşılamamıştır. Bununla beraber çözücü değiştirilerek istenilen izomer miktarının arttırıldığı görülmüştür. Bu amaçla aminoliz reaksiyonlarında kullanılan çözücüler; sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter, THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. Ancak sulu ortamda fosfazen bileşiklerinin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğundan su ve nem ortamındaki aminoliz reaksiyonlarından kaçınılmıştır. İdeal olarak, reaksiyon süresince oluşan aminhidroklorürün çözünmeden kaldığı, ancak aminofosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çoğu kez çözücü donma noktası veya kaynama noktası temel alınarak seçilmektedir.

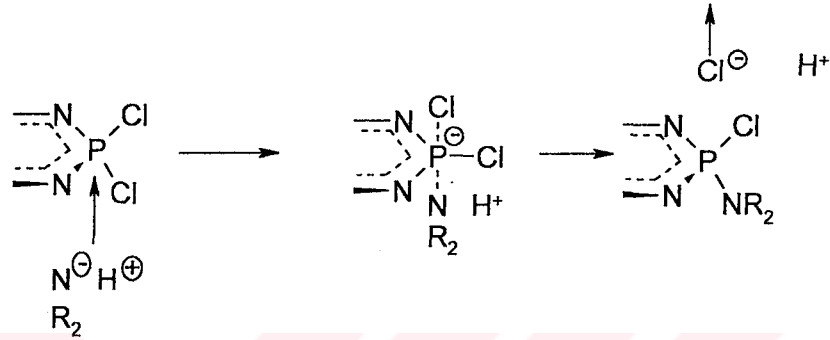
Sıcaklık etkisi:

Aminoliz reaksiyonlarında yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun türüne değil hızına etki eder ve amin grupları ile yer değiştiren halojen atomu sayısını arttırır. Bundan dolayı, düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlarken özellikle büyük hacimli süstitüentler için ve bütün halojen atomlarının yer değiştirmesini sağlamak için yüksek sıcaklıklarda çalışmak daha uygundur.

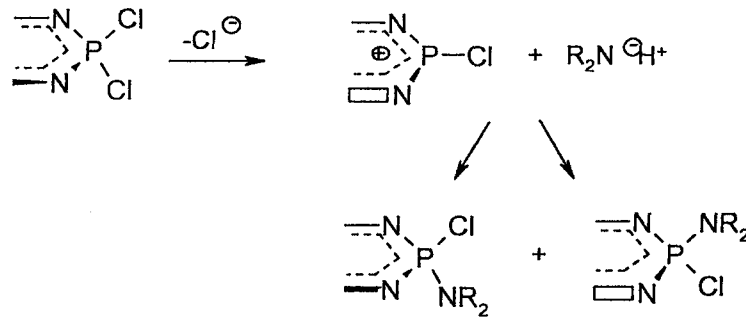


2.5.3 Aminoliz Reaksiyonlarının Mekanizması

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla gerçekleşebilir. Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 (Şekil 2.7) mekanizması yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren unimoleküler tipi S_N^1 (Şekil 2.8) mekanizmasıdır. Bir reaksiyonda bu mekanizmalardan biri yada her ikisinde aynı anda etkin olabilir.



Şekil 2.7 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması



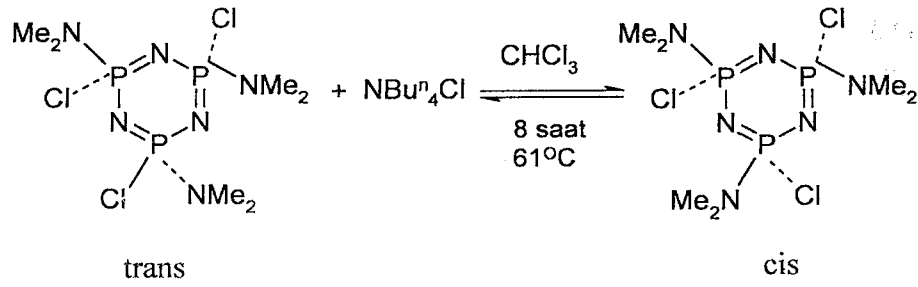
Şekil 2.8 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması

Eğer halofozfazenin aminolizi S_N^2 tipi reaksiyon mekanizmasını izliyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır. Bu durum non-geminal sübstitüe ürünlerin oluşmasına neden olur. S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması daha çok kuvvetli elektron veren yada hacimli amin gruplarında gözlenmektedir. Eğer, aminolizde S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici sübstitüentin varlığı durumunda daha kolaylaşır. Bu durum ise geminal sübstitüe ürünlerin oluşmasına neden olur. Özetle; aminoliz reaksiyonlarında S_N^2 tipi mekanizmayla non-geminal sübstitüe ürünler oluşurken S_N^1 tipi mekanizmayla geminal sübstitüe ürünler oluşur.

2.5.4 Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerlik

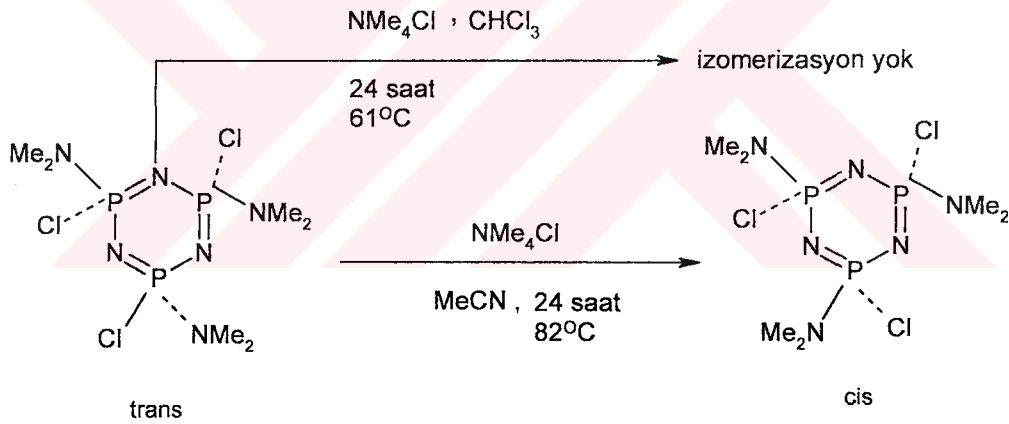
İkinci halojen atomunun sübstitüsyonundan itibaren geminal ve non-geminal izomerlik, non-geminal sübstitüsyonda ise cis ve trans izomerliği ortaya çıkar. Aminoliz reaksiyonlarının, termodinamik verilerinden, non-geminal sübstitüsyonda cis izomerinin termodinamik olarak tercih edilen izomer olduğu, ancak bir aminoliz reaksiyonunda izomer dağılımı söz konusu ise bunun reaksiyonun termodinamiğine değil kinetiğine bağlı olduğu belirtilmiştir [Allen,1991].

Aminoliz reaksiyonlarında hangi tür izomerin oluşacağı fosfazen bileşiminin türüne, kullanılan çözücüye, reaksiyon ortamında bulunan türlere ve nükleofilin cinsine bağlıdır. Örneğin; trans-2,4,6-tris(dimetilamino)fosfazen bileşiminin kloroformda n-bütillamonyumklorür varlığında ısıtıldığında cis izomerine dönüştüğü gözlenmiştir. Cis izomerinden çıkıldığı zaman da aynı izomer dönüşümünün gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 2.9) [Shaw,1965].



Şekil 2.9 2,4,6-tris(dimetilamino)fosfazen bileşiğinin cis-trans izomer dönüşümü

Aminofosfazenlerin izomerizasyon reaksiyonları için kullanılan çözücüler oldukça spesifikdir. Örneğin; NMe_4Cl ile yapılan cis-trans izomerizasyon dönüşümü CHCl_3 'da gerçekleşmezken asetonitril varlığında gerçekleşmektedir (Şekil 2.10). Yine aminofosfazenlerin benzen ve eterde izomerizasyonunun gerçekleşmediği görülmüştür [Shaw,1975].

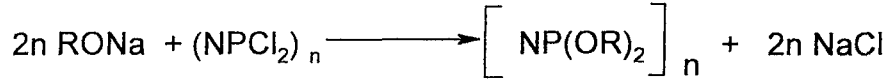


Şekil 2.10 İzomerizasyona çözücü ve reaktan etkisi

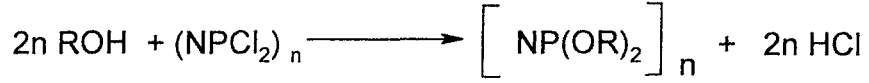
2.6. Halofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları

Özellikle klorofosfazenlerin alkollerle bir çok reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda alkollerin daha çok non-geminal ürünler verdiği görülmüş, ancak bu ürünlerin izomerlerinden ayrılması oldukça güç olmuştur.

Alkoliz reaksiyonlarında çoğu zaman alkollerin sodyum tuzları kullanılır. Alkollerin sodyum tuzlarının kullanılması ile yan ürün olarak sodyum halojenürler (NaCl) oluşur (2.3). Bu sayede ayrıca bir baz kullanımına gerek kalmadan reaksiyon gerçekleştirilebilir. Serbest alkoller kullanıldığı zaman ise yan ürün olarak HCl oluştuğu gözlenir (2.4). Bu nedenle klorofosfazenler ile serbest alkollerin reaksiyon çalışmalarında HCl tutucu bazlar kullanılarak sentez çalışmaları kolaylaştırılmıştır [Shaw,1967].

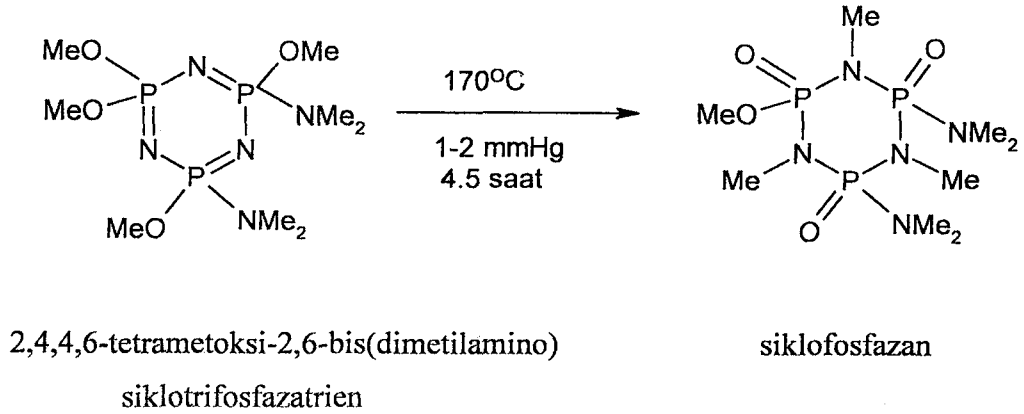


2.3



2.4

Genel olarak $[\text{NP(OR)}_2]_n$ yapısındaki fosfazen bileşikler kararlıdır. Ancak sıcaklıkla, hidrolizle yada -OR gruplarına bağlı olarak kararlılıkları değişebilir. Floroalkoksi bileşikler hariç diğer alkoksisiklofosfazen bileşikler ısıtıldıklarında yada hidrolizle siklofosfazanlara dönüşürler. Örneğin; 2,4,4,6-tetrametoksi-2,6-bis(dimetilamino)siklotrifosfazatrien bileşiği ısı ile termal düzenlenmeye giderek kararsız bir yapı olan siklofosfazan bileşiğine dönüşmüştür (Şekil 2.11)[Shaw,1987].



Şekil 2.11 Fosfazatrien bileşiğinin ısı ile fosfazan bileşiğine dönüşümü

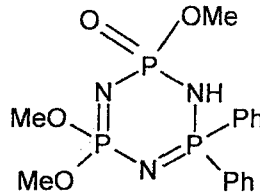
Aynı termal düzenlenme, etoksi ve izopropanoksi grupları taşıyan fosfazatrien bileşiklerinde gerçekleşmemiştir. Isı ile bu bileşiklerde reçineleşme görülmüştür.

2.6.1 Alkoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler

Nükleofilin Etkisi :

Halofosfazenlerde halojenlerin yer değiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarından dallanmış alkoksi gruplarına oranla daha hızlı gerçekleşir. Yani nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

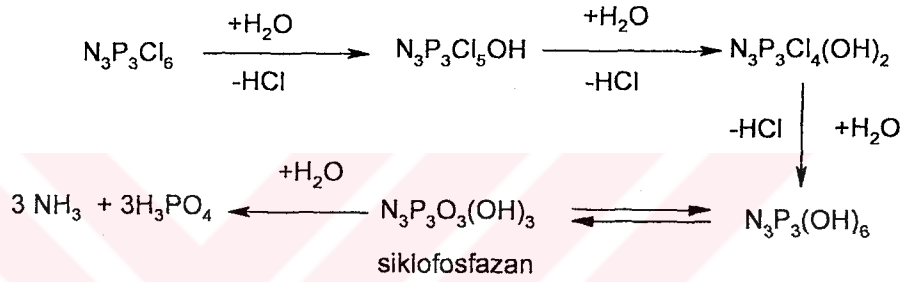
Fosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon, ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir. Bu durum, nükleofilin sterik büyüklüğüne bağlıdır. Bunun yanında yine fosfazen halkası üzerinde halihazırda bulunan süstitüentler de yeni halojen değişiminin non-geminal mi yoksa geminal mi olacağını yakından etkiler. Halojen değişiminde nükleofilin etkisini açıklamak için $N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3Cl_4Ph_2$, $N_3P_3Cl_2Ph_4$ bileşikler ile metoksit, etoksit, n-propanoksit ve izopropanoksit nükleofilleri arasında reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasıyla süstitüe kolaylığının azaldığı görülmüştür. Bununla beraber çeşitli tautomerik özellik gösteren yan ürünlerinde oluştuğu gözlenmiştir. Örneğin; $N_3P_3Cl_4Ph_2$ bileşiğinin NaOMe ile sulu ortamda reaksiyonu sırasında tautomerik özellik gösteren 2,2-difenil-4,6,6-trimetoksi-4-okso-siklotrifosfazadien bileşiği oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.12) [Shaw, 1980].



Şekil 2.12 2,2-difenil-4,6,6-trimetoksi-4-okso-siklotrifosfazadien

Cözücünün Etkisi :

Alkoksitler ile fosfazenlerin reaksiyonlarında çözücü seçimi önemlidir. En önemli husus P-X bağlarının hidrolizinden kaçınmak için reaksiyonda susuz şartlar sağlanmalıdır. Bu nedenle hidrofilik çözücüler (THF, diokzan, dimetilformamid gibi) ve reaktif olarak kullanılacak alkoller kullanılmadan önce iyice kurutulmalıdır. Sulu ortam hidrolize neden olarak kararsız fosfazan bileşiklerinin oluşumuna neden olabileceği gibi fosfazen bileşiklerinde cis-trans izomer oluşumunu da etkiler. Örneğin; trimer, sulu ortamda hidroliz olarak kararsız siklofosfazan üzerinden NH_3 ve H_3PO_4 vererek parçalanır (Şekil 2.13) [Kingston,2004].



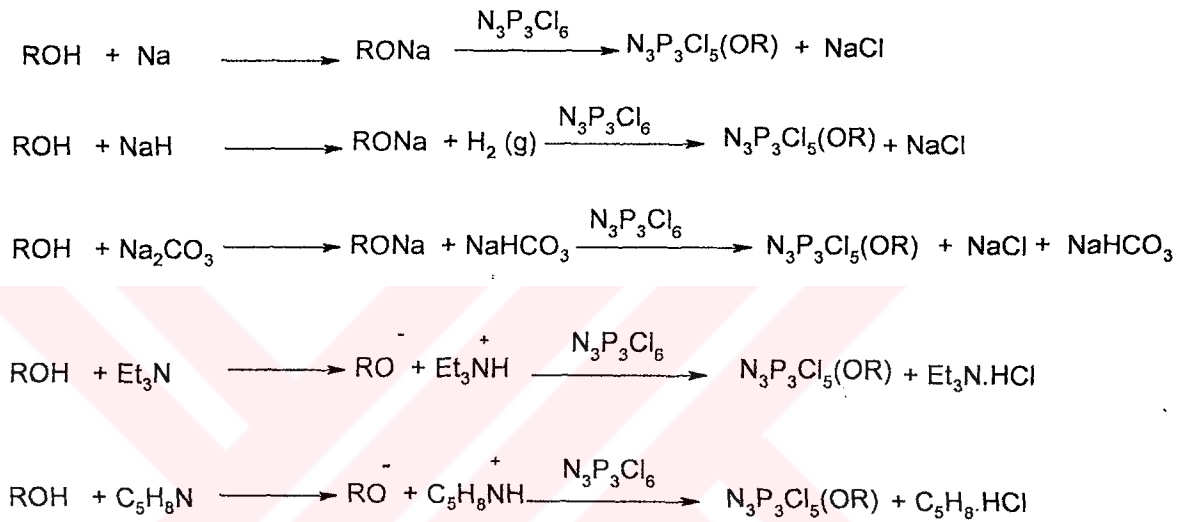
Şekil 2.13 Trimerin hidrolizi

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde çözücünün etkisini belirlemek ise kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin alkoksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, süstitüsyon hızını arttırdığı varsayılır. Bunla ilgili çalışmalar yapılmış ve reaksiyon hızının; aseton, diokzan, bütanol gibi çözücülerde veya diokzan-aseton, diokzan-metiletilketon gibi çözücü karışımlarında daha yüksek olduğu bulunmuştur [Allcock,1972].

Kullanılan Bazın Etkisi :

Halofosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarında bir baz kullanımı mutlaka gereklidir. Fakat yüksek sıcaklıkta polifosfazen reçinelerinin oluştuğu reaksiyonlarda ortamda bir baz bulunmaz hatta HCl tutucu olarak kullanılan bir bazın ortamda bulunuşu prosesi daha da zorlaştırır.

Alkoksitlerin sodyum tuzları ile yapılan reaksiyonlar genellikle zahmetsiz ve hızlıdır. Oluşan NaCl ortamdan kolayca uzaklaştırılır. Kuvvetli asidik alkoller kullanıldığında ise tuz oluşumu, yani HCl'i ortamdan uzaklaştırmak için KOH ve NaOH kullanılabilen bazlardır. Ancak daha çok HCl tutucusu olarak, Na_2CO_3 , NaH, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$ (piridin), Et_3N veya Na kullanılır. Bu bazların alkoliz reaksiyonlarında oluşturdukları tuzlar şekil 2.14'de gösterilmiştir. Burada tek dikkat edilecek husus piridin neme duyarlı olması ve fosfazenlerle izole edilebilir kristal kompleksler vermesidir.



Şekil 2.14 HCl tutucusu olarak kullanılan bazlar ve oluşan tuzlar

Sıcaklık etkisi :

Alkoksifosfazen türevleri daha önceden de bahsedildiği gibi sıcaklığın etkisiyle molekül içi göçme reaksiyonları vererek tautomerik ürünlere dönüşebilir yada reçineleşebilirler. Bu nedenle -OR grubunun özellikle metoksi, etoksi, propanoksi gibi gruplar olması durumunda reaksiyonlar oldukça düşük sıcaklıkta yapılmalıdır.

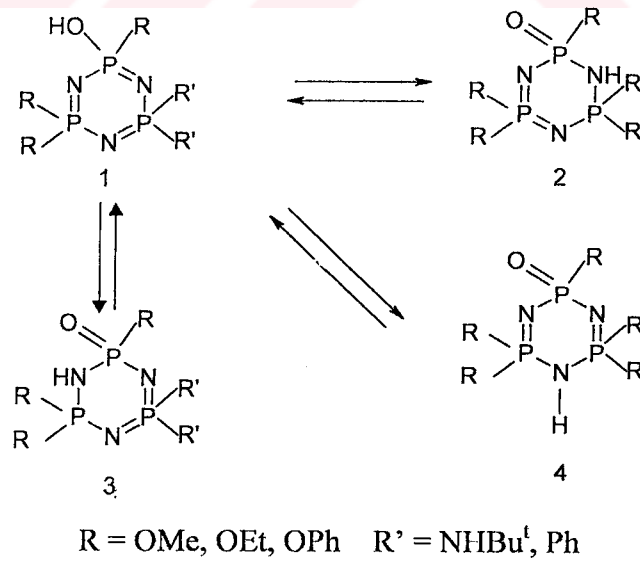
2.6.2 Alkoliz Reaksiyonlarının Mekanizması

Alkoliz reaksiyonlarının mekanizmaları hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyon mekanizmalarıyla benzerlik gösterir.

Halofosfazenlerin alkoller ile reaksiyonlarında ortamda bir baz yoksa reaksiyon oldukça yavaştır ve sübstitüe ürününden çok bozunma ürünleri veya yan ürünler verir. Kuvvetli bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır ve daha çok sübstitüe ürünler oluşur. Sübstitüsyon, aminoliz reaksiyonlarında olduğu gibi S_N^1 ve S_N^2 mekanizmasına göre geminal yada non-geminal yoldan olabilir.

2.6.3 Alkoksifosfazen Bileşiklerinde Tautomeri

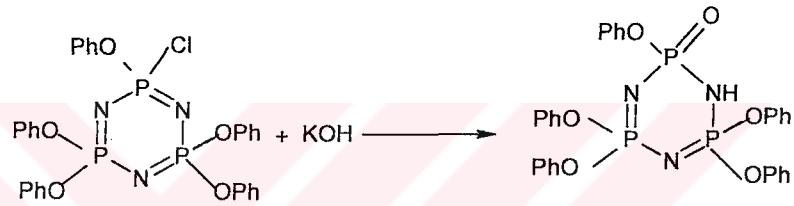
Fosfazen bileşiklerinde tautomerik özellik ilk olarak hidroliz reaksiyonları sırasında ortaya çıkmıştır. Sübstitüent olarak metoksi, etoksi, fenoksi grubu bulunduran monohidroksiklorofosfazatrien bileşiklerinin, hidroliz reaksiyonları sırasında tautomerik davranış gösterdiği bulunmuştur. Bu bileşiklerin ^{31}P NMR verilerinden faydalanılarak fosfazen bileşikleri için dört tautomerik form tanımlanmıştır (Şekil 2.15) [Shaw,1987].



Şekil 2.15 Alkoksifosfazenlerin tautomerik formları

Tanımlanan bu tautomerik formlar $N \leftrightarrow O$ tautomerisi olarak adlandırılmıştır. Ayrıca protonun hangi azot atomunda bulunacağı konusunda incelemeler yapılmış buna göre belli sıcaklıklarda tüm tautomerik formların birbirine dönüştüğü bulunarak bu dönüşümün fosfazenlerdeki endo (halka içi) azot atomlarının bazikliğine bağlı olduğu belirtilmiştir [Shaw,1982].

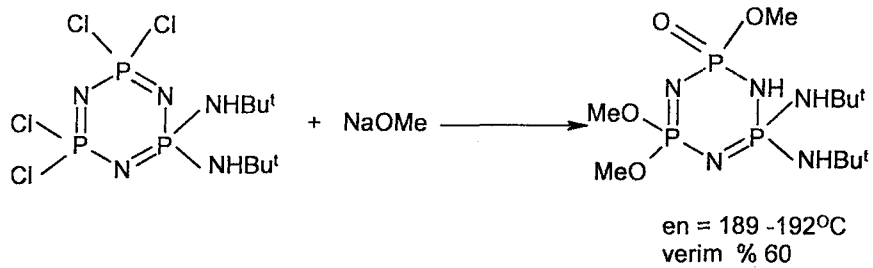
Alkoksifosfazenlerde tautomerik özellik, aynı zamanda sulu ortamda alkoksifosfazenlerin ROH, KOH, HCl gibi reaktanlarla yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkmıştır. Örneğin 2,2,4,6,6-pentafenoksi-4-klorosiklotrifosfazatrien bileşiği sulu KOH ile ikinci (2) tautomerik formu gösteren bir fosfazadien bileşiğine dönüşmüştür (Şekil 2.16) [Shaw,1982].



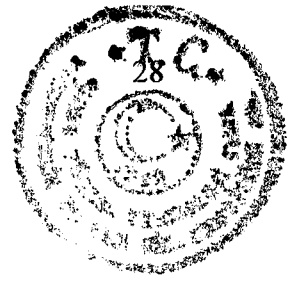
2,2,4,6,6-pentafenoksi-4-klorosiklotrifosfazatrien fosfazadien

Şekil 2.16 Fenoksifosfazetrien bileşiğinin KOH ile tautomerik bileşiğe dönüşümü

Yine fosfazenlerden sulu ortamda NaOEt, NaOMe ile alkoksifosfazen bileşiği sentezi sırasında tautomerik özellik gösteren metoksi ve etoksi bileşikler izole edilmiştir. İzole edilen bu ürünlerin yapısı X-ray, NMR, IR, Kondüktometrik titrasyon gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır (Şekil 2.17) [Shaw,1982].



Şekil 2.17 Sentezlenen tautomerik metoksi bileşiği



3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

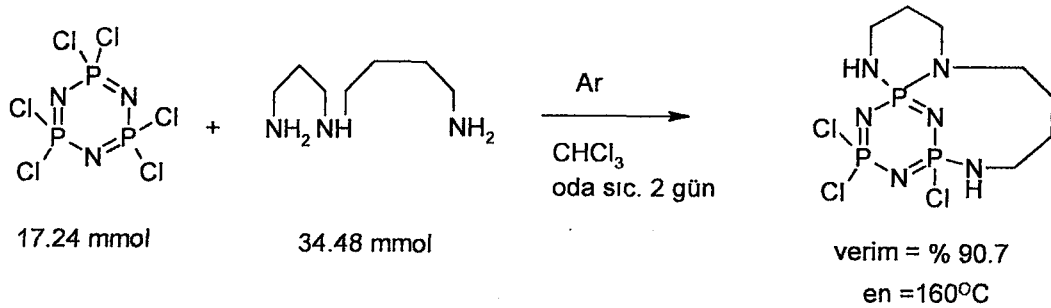
3.1. Trimerin Spermidin İle Reaksiyonları

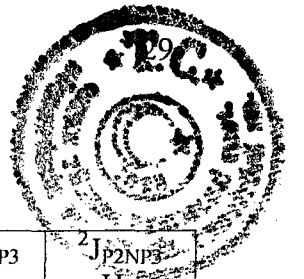
Klorofosfazenlerde poliamin bağları grup içinde hareketlidir. Bu nedenle kanser durdurucu (anti kanser) bir etkileri olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla trimerin 1,3-diaminopropan, cadaverin, aziridin, spermidin ve spermin ile reaksiyonları üzerinde çalışmalar yapılmıştır [Labarre,1988].

Diaminler ile trimerin reaksiyonlarından daha çok spiro veya köprülü bileşikler oluşurken, spermidin gibi bir tri fonksiyonlu aminin trimerle reaksiyonundan spiro-bino, spiro-ansa, spiro-dangling konfigürasyonlarına sahip ürünler oluşmuştur. Yine spermidinin trimerle ftalikanhidrit varlığındaki reaksiyonundan bidangling türevi de sentezlenmiştir [Labarre,1988].

3.1.1 Spiro-ansa Türevi

İlk olarak trimer ile spermidinin reaksiyonundan spiro-dangling konfigürasyonuna sahip bileşiğin sentezlenmesi düşünülmüş ancak 3.1'deki reaksiyon şartlarında $R_f = 0.84$ (toluen-asetonitril 3:7) olan spiro-cis-ansa spermidin türevi fosfazen bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu ABC spin sisteminde olup ^{31}P NMR verileri tablo 3.1'de gösterilmiştir [Labarre,1988].





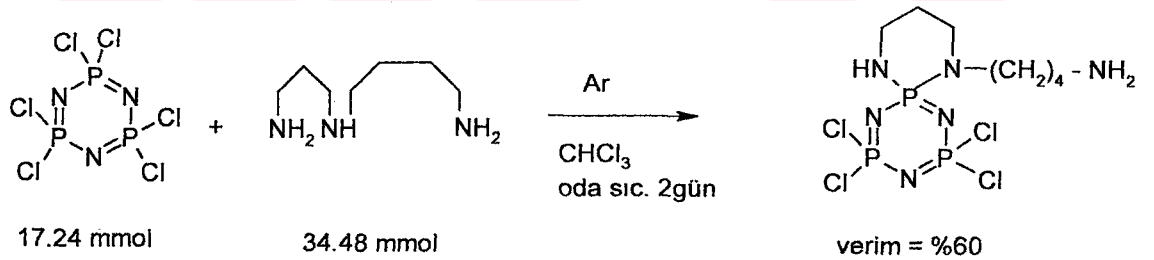
Tablo 3.1 Spiro-ansa türevinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	9.2	27.0	25.5	40.6	41.8	56.3

291°K'de tek kristal X-ışını kırınım ölçümü sonucu elde edilen verilerden spiro-cis-ansa spermidin türevi siklofosfazenin ortorombik kristal yapıda olduğu bulunmuştur [Labarre,1988].

3.1.2 Spiro-dangling Türevi

3.2'de gösterilen reaksiyonda 3.1'deki tüm şartlar aynı olduğu halde reaksiyon ortamının aşırı seyreltilmesiyle spiro-dangling spermidin türevi fosfazen elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde olup ^{31}P NMR verileri tablo 3.2'de gösterilmiştir [Labarre,1984].

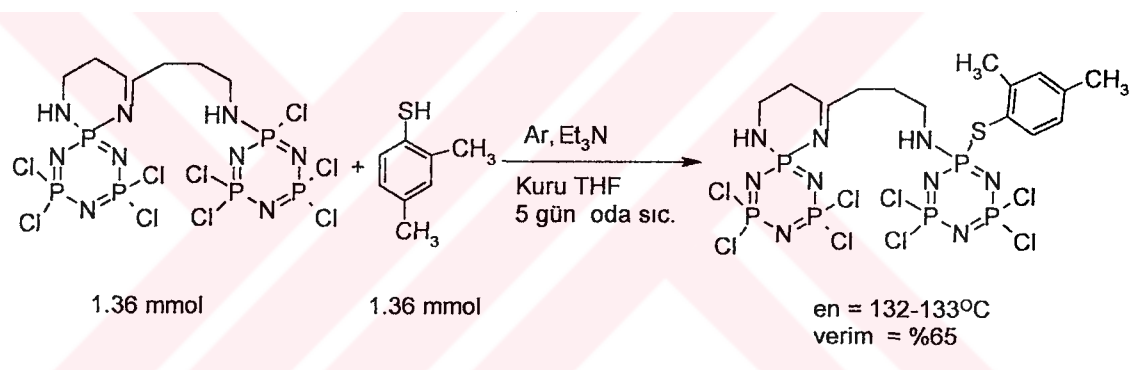


Trimerin spermidin ile reaksiyonları dietileter-asetonitril (2:1) çözücü karışımında, Et_3N bazı varlığında da yapılmış ve % 65 verimle spiro-bino spermidin türevi fosfazen elde edilmiştir [Shaw,1991].

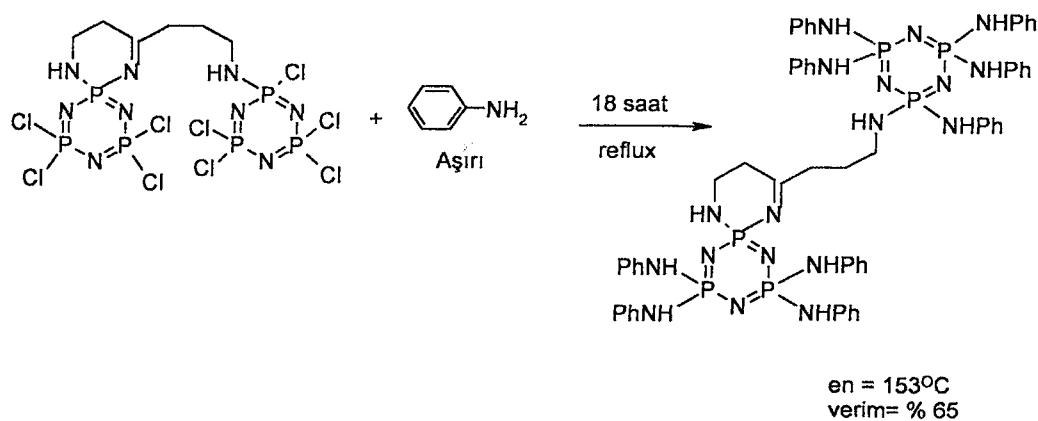
3.2. Spermidin Türevi Fosfazenlerin Bazı Monofonksiyonlu Bileşiklerle Reaksiyonları

3.2.1 Spiro-bino Türevi İle Yapılan Bazı Çalışmalar

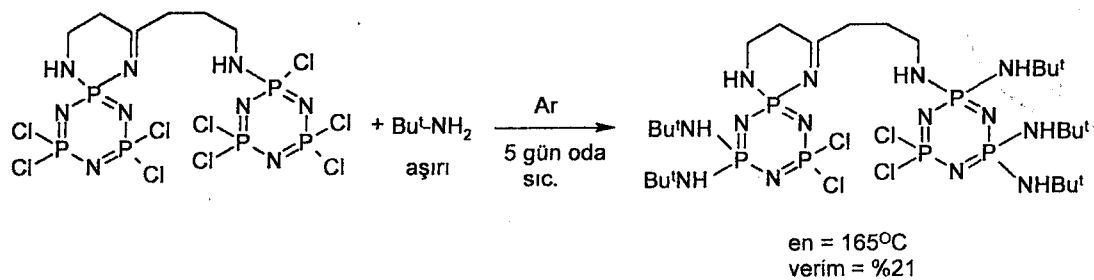
Spiro-bino spermidin türevi fosfazen bileşiğinin 2,4-dimetiltiyofenol, anilin ve tersiyer bütülin ile reaksiyonları incelenmiştir (3.5), (3.6), (3.7) [İbişoğlu,2002].



3.5



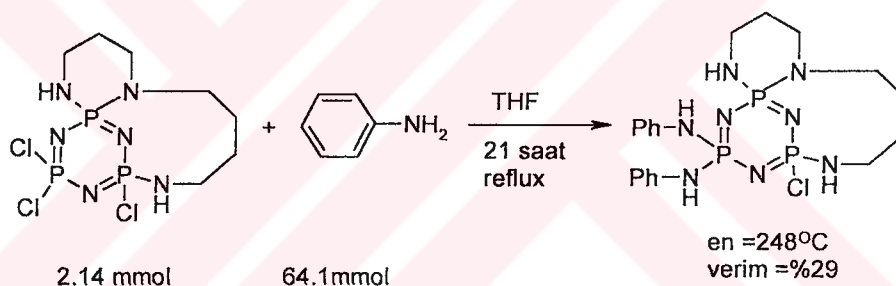
3.6



3.7

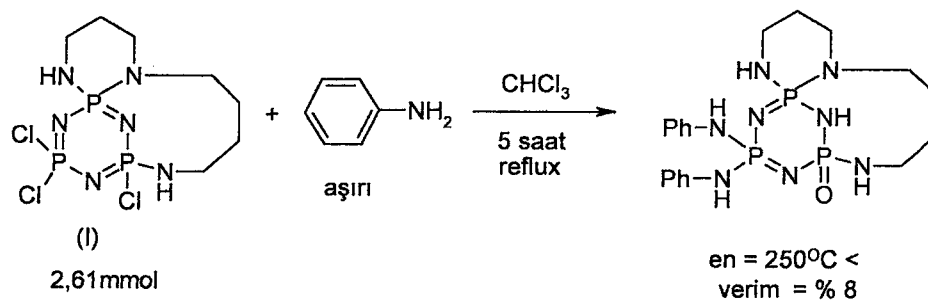
3.2.2 Spiro-ansa Türevi İle Yapılan Bazı Çalışmalar

3.8’da spiro-cis-ansa spermidin türevi fosfazenin (I) aşırı anilin ile reaksiyonu yapılmış ve bu reaksiyon sonunda cis-2-kloro-6,6-bis(anilino)-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien bileşiği sentezlenmiştir [Shaw,2004].



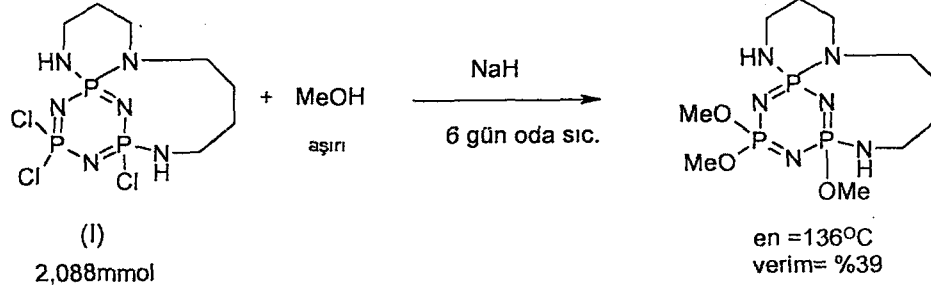
3.8

(I) bileşiğinin aşırı anilin ile farklı çözücüde reaksiyonu yapıldığında tautomerik özellik gösteren bir fosfazadien bileşiği sentezlenmiştir (3.9) [Shaw,2004].



3.9

(I) bileşiğinin aşırı metanol ile reaksiyonu yapılmış ve tamamen sübstitüe olmuş metoksi türevi elde edilmiştir (3.10) [Shaw,2004].



3.10

3.3. Trimerin Dimetilamin İle Reaksiyonları



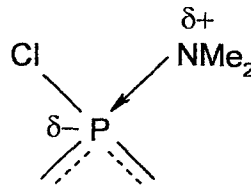
3.11

3.11'de genel olarak ifade edilen reaksiyonda dimetilaminin çoğunlukla non-geminal ürünler verdiği görülmüştür. Dimetilamin ile trimerin değişik şartlarda yapılan reaksiyonları sonucunda bir çok ürün oluştuğu gözlenmiştir. Ancak bunların yalnızca 9 tanesi izole edilebilmiştir. İzole edilen bu 9 ürün $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NMe}_2)_n$ genel formülünde $n=1,2,3,4,6$ olan türevleridir. Bunlar tablo 3.5'de gösterilmiştir [Shaw,1965].

Tablo 3.4 İzole edilen klorodimetilamino türevleri [Shaw,1965]

Bileşik	En (°C)	Bileşik	En (°C)	Bileşik	En (°C)
	16		152 cis		62
	86 cis		105 trans		104 cis
	103 trans		71		104

Tris-sübstitüsyon sırasında geminal ürünler oluşmasına rağmen, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dimetilaminin reaksiyonunda non-geminal mekanizma görülmektedir. Bunun sebebi, indüktif etkiden dolayı dimetilamin grubunun fosfor atomuna elektron aktarması ve aynı iskelet atomuna nükleofilik saldırıyı geciktirmesi şeklinde açıklanabilir (Şekil 3.1).

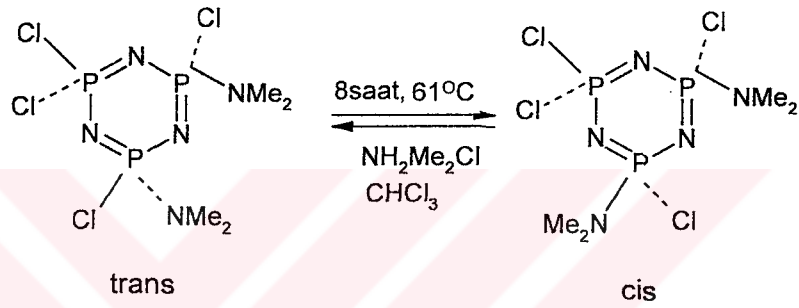


Şekil 3.1 Dimetilaminin P atomuna elektron aktarımı

3.4. Dimetilaminofosfazenlerde İzomerlik

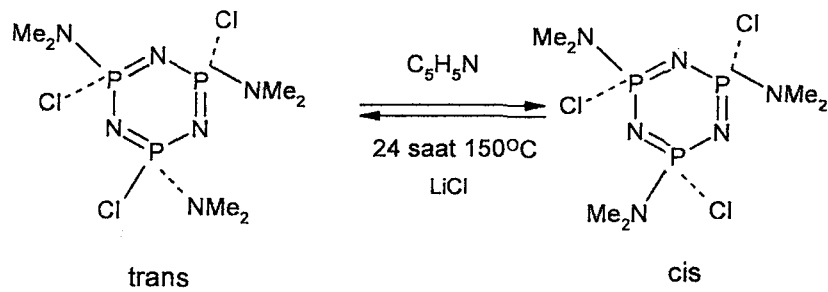
Non-geminal dimetilaminofosfazen bileşikler çeşitli reaktifler ve çözücülerde izomerizasyon reaksiyonları gösteriler. İzomerizasyonda kullanılan reaktifler; alkilamonyumklorür türevleri ($\text{NH}_2\text{Me}_2\text{Cl}$, $\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}$, NMe_4Cl , NMe_3Cl , NH_3MeCl , NBu^n_4Cl), LiCl , HCl , HBr ve AlCl_3 bileşikleridir. İzomerizasyon için daha çok CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, MeCN gibi çözücüler kullanılır [Shaw,1965].

3.4.1 Alkilamonyumklorür Türevleriyle Cis-trans İzomerizasyonu



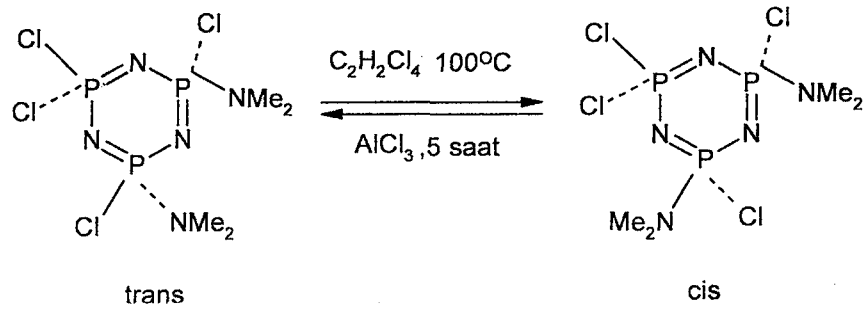
3.12

3.4.2 LiCl İle Cis-trans İzomerizasyonu



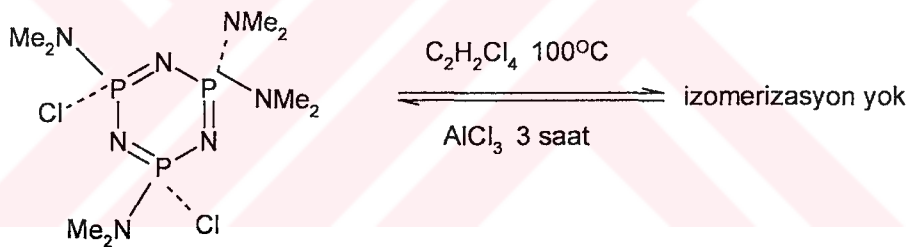
3.13

3.4.3 AlCl_3 İle Cis-trans İzomerizasyonu



3.14

Sonuç olarak, tüm reaktifler ile çeşitli şartlarda ve çözücülerde yapılan izomerizasyon çalışmalarında, sadece cis-tetrakisdimetilamino türevi trans formuna dönüştürülememiştir (3.15). Cis-tetrakisdimetilamino bileşiğinin trimerden çıkarak yapılan sentez çalışmalarında da trans formu sentezlenememiştir [Shaw,1965].

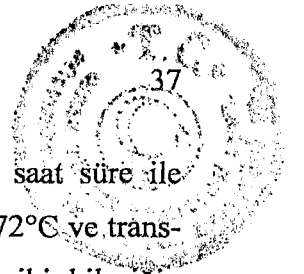


3.15

3.4.4 HCl ve HBr İle Cis-trans İzomerizasyonu

HCl ve HBr ile yapılan izomerizasyon reaksiyonları deaminoliz reaksiyonları üzerinden olmaktadır. Bu amaçla hekzakisdimetilamino türevinden çıkılarak deaminoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [Shaw,1975].

HCl gazı ile ksilen de geri soğutucu altında 24 saat süreyle yapılan deaminoliz reaksiyonu sonucu, cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ $\text{en}=152^\circ\text{C}$, trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ $\text{en}=105^\circ\text{C}$ ve cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4$ $\text{en}=104^\circ\text{C}$ bileşikleri oluştuğu gözlenmiştir.



Hekzakisdimetilamino türevinden çıkarak HBr ile ksilen de 24 saat süre ile yapılan deaminoliz reaksiyonu sonucu cis- $N_3P_3Br_3(NMe_2)_3$ en =170-172°C ve trans- $N_3P_3Br_3(NMe_2)_3$ en =121°C izomer bileşikleri izole edilmiştir. Bu iki bileşiğin yanında TLC'de gözlemlendiği halde çok az miktarda olup izole edilemeyen üçüncü bileşik daha vardır. Bu bileşiğinde tetrakis bileşiği olduğu düşünülmüştür. Burada ilginç olan başlangıç maddesi olarak $N_3P_3Br_6$ kullanılmadığı halde brom süstitüe cis ve trans izomerlerinin elde edilmiş olmasıdır.

Reaksiyon süresinin daha fazla arttırılması ise yalnızca trans izomerinin miktarını arttırmıştır.

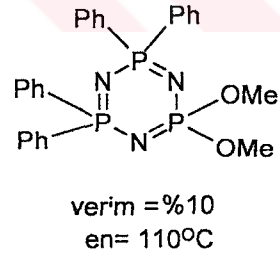
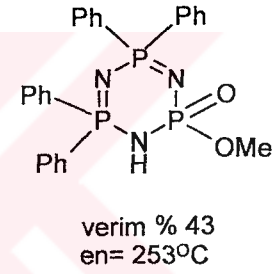
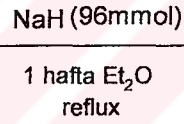
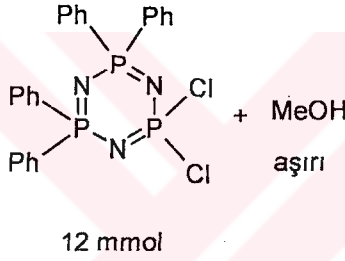
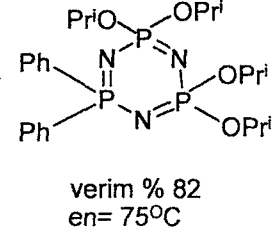
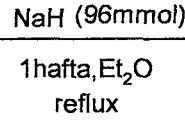
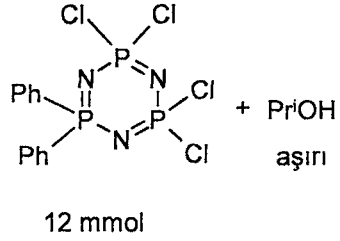
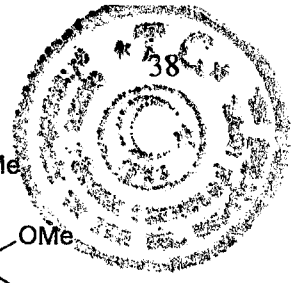
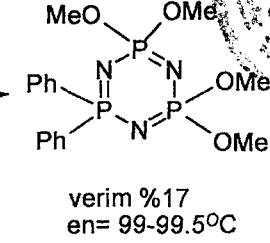
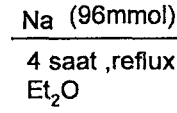
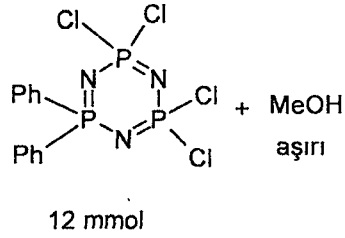
HBr ve HCl ile yapılan deaminoliz ve izomerizasyon reaksiyonlarından HBr ile yapılan reaksiyon daha kolay sonuç vermiş olup yapılması daha kolaydır. Ancak HBr ile reaksiyonda az miktarda aminobromo bileşikler izole edilmiş ve bu iki reaktifle de mono ve bisdimetilamino türevleri oluşmamıştır.

Hekzakisdimetilamino türevinin HI ile de aynı şartlarda deaminoliz reaksiyonları denenmiştir. Ancak, $N_3P_3(NMe_2)_6.HI_3$ en=144-145°C bileşiğinin oluştuğu, deaminoliz reaksiyon ürünlerinin ise oluşmağı görülmüştür.

Dimetilaminoflorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3F_{6-n}(NMe_2)_n$ n=1,2,3,4) türevlerinde HCl ve HBr ile aynı şartlarda deaminoliz reaksiyonları çalışılmış ve çalışmalarda $N_3P_3F_{6-n}X_n$ (X = Cl, Br) türevleri oluştuğu görülmüştür [Shaw,1975].

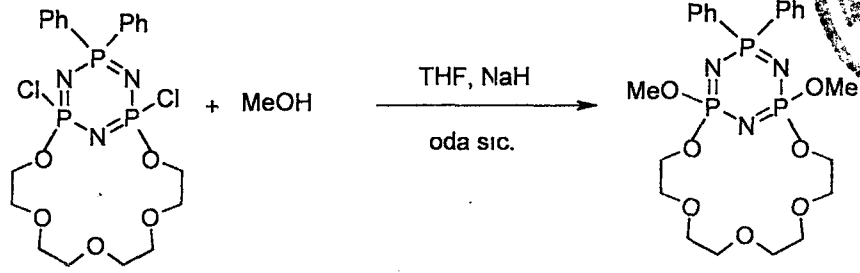
3.5. Klorofosfazenlerin Metanol ve İzopropilalkol İle Reaksiyonları

3.16'da gösterilen reaksiyonlarda olduğu gibi fenil süstitüe klorofosfazen bileşiklerinin çeşitli şartlarda metanol ve izopropilalkol ile reaksiyonları incelenmiştir [Shaw,1967].



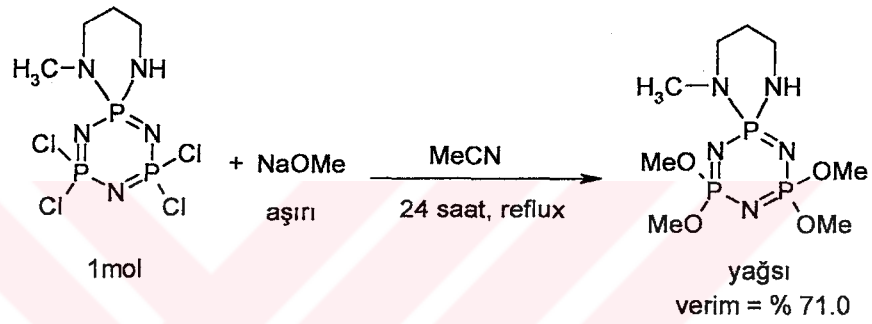
3.16

3.17'deki reaksiyonda; 2,2-difenil-4,6-cis-oksitetra(etilenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin metanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu incelenmiştir [Shaw, 2002].



3.17

3.18'deki reaksiyonda bu defa serbest metanol yerine bu alkolün sodyum tuzu ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir [Muralidhara,1994].



3.18

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1 Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog no	Özelliği
Spermidin	Sigma Ltd.	S-2626	Sentez için
Diklorometan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, $\geq$ % 99,0
Fofonitrilik Klorür (Trimer)	Fluka Ltd.	79562	$\geq$ % 98,0
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	1.04368	Ekstra saf, $\geq$ % 95
Petrol Eteri	Fluka Ltd	77380	(40°C -70°C)
Silikajel	Merck Ltd.	1.07734	0.063 – 0200 mm
Sodyum Sülfat	Merck Ltd.	1.06649	Susuz, min % 99,0
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	8.22306	Sentez için, $>$ % 99,0
Kloroform	Merck Ltd.	8.2226	Sentez için $>$ % 99,0
Aseton	Merck Ltd	1.00013	Ekstra saf, % 100
Ninhidrin	Merck Ltd	1.06762	Analiz için
Asetik Asit	Merck Ltd	1.00056	Ekstra saf, % 100
Etilasetat	Merck Ltd.	8.22277	Sentez için, $>$ % 99,0
Metanol	Merck Ltd.	1.06008	Ekstra saf, $\geq$ 99.5 %
2-Propanol	Merck Ltd.	1.00995	Analiz için
Dimetilamin	Merck Ltd.	8.22033	Sentez için
<i>n</i> -Propilamin	Fluka Ltd	90342	Sentez için, $\geq$ % 98.0
Pirolidin	Sigma Ltd.	1.23751	Sentez için
Anilin	Merck Ltd.	8.22256	Ekstra saf, $>$ % 99.0

Tablo 4.2 Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birkbeck Koleji
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffraktometresi	Enraf Nonius Kappa CCD	Southampton Üniversitesi
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Linkam TMS 93 heating Linkam LNP cooling	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Metler Toledo DSC 822 ^e	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

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

5.1.1 Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF'e H₂ gazı çıkışı sona erene kadar sodyumhidrür eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.1.2 TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

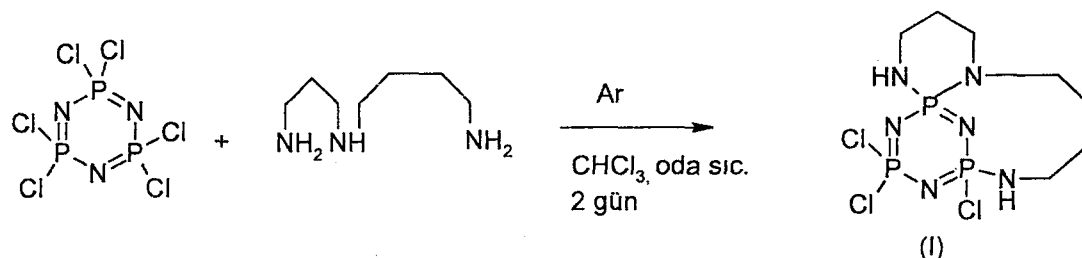
0.3 g ninhidrin, 95 ml 2-propanol ve 5 mL asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

5.1.3 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

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

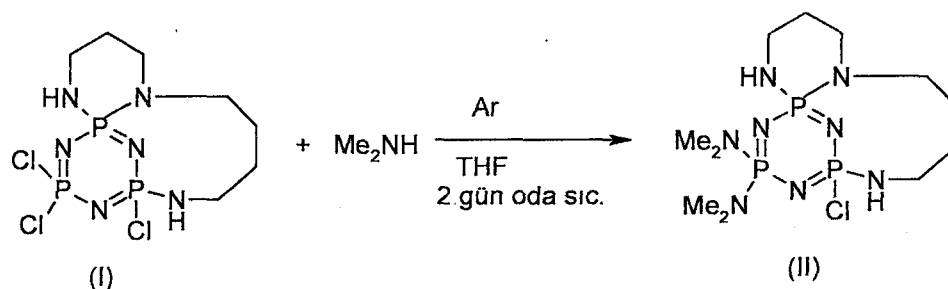
5.2. Deneyler

5.2.1 Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu



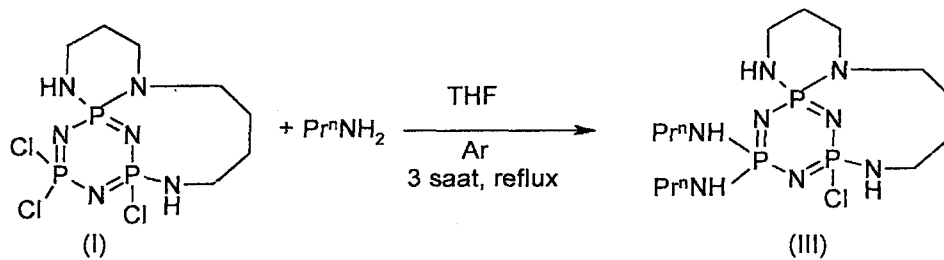
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (10.0 g, 28.80 mmol) 200 mL kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 mL kloroformda çözülen spermidin (8.19 g, 57.6 mmol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 2 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek spermidin trihidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Hareketli faz olarak DCM-Etilasetat (7:1) karışımı, sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (160g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2,6,6-trikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien (I) bileşiği kristal olarak izole edildi. (I) (e.n :165.79°C, 2.5g, % 23 verim, $R_f = 0.66$) bileşiğinin yapısı; kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.2 (I) Bileşiği İle Dimetilaminin Reaksiyonu



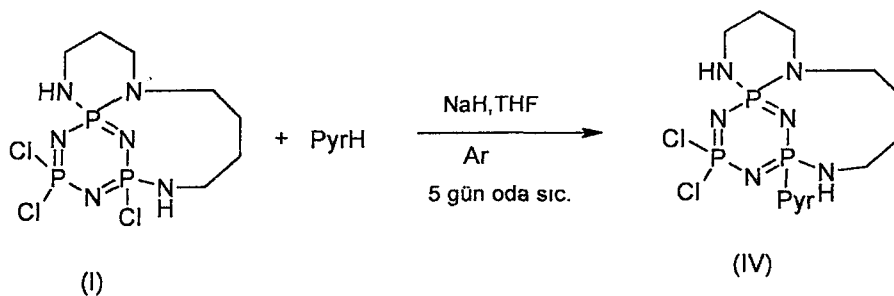
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde (I) (1.5 g, 3.90 mmol) bileşiği, 12 mL THF'de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra reaksiyon ortamına dimetilamin (5.28 g, 117 mmol) 15 mL THF'de çözülerek damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) manyetik karıştırıcı yardımı ile 2 gün karıştırıldı. THF döner buharlaştırıcı yardımıyla kısmen vakum uygulanarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 100 mL saf su ilave edilerek iyice karıştırıldı ve 3 defa 50 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip, Na_2SO_4 ile kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM-THF (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC'de kontrol edildi ve sadece bir lekenin [$R_f = 0.44$] varlığı gözlemlendi. Hareketli faz olarak DCM-THF (1:1) karışımı sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (90 g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2-kloro-6,6-bis(dimetilamino)-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien (II) bileşiği yağsı olarak izole edildi. DCM-*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (II) (e.n: 177°C , 0.15 g, % 10 verim) bileşiğinin yapısı; kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.3 (I) Bileşiğı İle *n*-Propilaminin Reaksiyonu



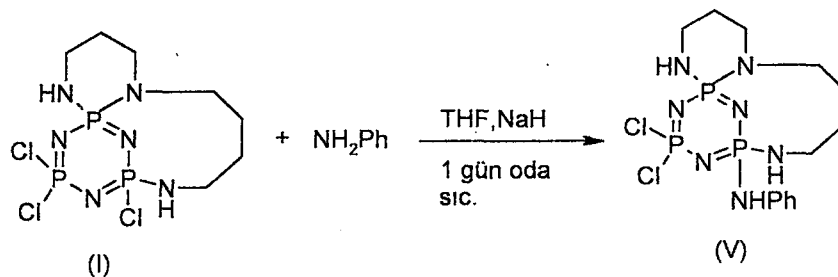
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde (I) (1.0 g, 2.61 mmol) bileşiğı, 15 mL THF’de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra reaksiyon ortamına *n*-propilamin (7.2 g, 121,8 mmol) 10 mL THF’de çözülerek damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, reaksiyon karışımı THF’in kaynama noktasında, geri soğutucu altında mağnetik karıştırıcı yardımı ile 3 saat karıştırılarak ısıtıldı. THF, döner buharlaştırıcı yardımıyla kısmen vakum uygulanarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 100 mL saf su ilave edilerek iyice karıştırıldı ve 3 defa 50 mL diklormetanla ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip, Na_2SO_4 ile kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM-THF (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC’de kontrol edildi ve sadece bir lekenin [$R_f = 0.10$] varlığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı çeşitli sistemlerde kristallenmeye bırakıldı. THF-*n*-Hekzan (1:1) sisteminde 2-kloro-6,6-bis(*n*-propilamino)-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien (III) bileşiğı kristallendirilerek izole edildi. (III) (e.n: 130.68°C, 0.4 g, % 35.71 verim) bileşiğinin yapısı; kütle spektrometresi ve ^{31}P NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.4 (I) Bileşiğı İle Pirolidinin Reaksiyonu



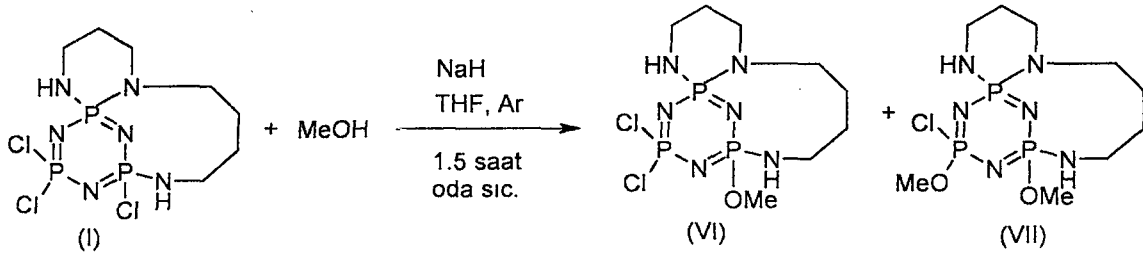
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde NaH (1.30 mmol, 0.052 g) 25 mL THF’de çözüldü. Bu çözeltiye pirolidin (0.093 g ,1.30 mmol) eklendi. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra (I) (0.5 g ,1.30 mmol) bileşiğı 5 mL THF’de çözümlenerek damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım argon atmosferinde ve oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) mağnetik karıştırıcı yardımı ile 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Hareketli faz olarak THF-*n*-Hekzan (1:1) karışım sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (75 g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2-pirolidino-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksazdeka-2,4,6-trien (IV) bileşiğı yağsı olarak izole edildi. İzole edilen (IV) bileşiğı Petroleteri-DCM (1:1) sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (IV) (e.n.: 197°C , 0.2g, % 36.7 verim, $R_f = 0.40$) bileşiğinin yapısı; ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.5 (I) Bileşiği İle Anilin Reaksiyonu



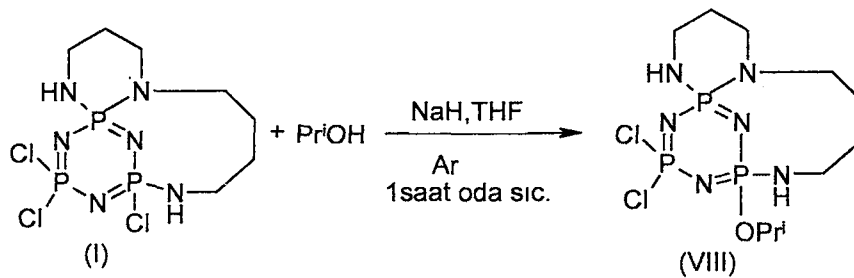
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde NaH (1.30 mmol, 0.052g) 15 mL THF’de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiye (I) (0.5 g, 1.30 mmol) bileşiği 10mL THF’de çözülerek eklendi. Daha sonra anilin (0.121g , 1.30 mmol) 5 mL THF’de çözülerek damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Hareketli faz olarak THF-*n*-Hekzan (1:1) karışımı sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (75 g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2-anilino-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien (V) bileşiği yağsı olarak izole edildi. İzole edilen bu ürün *n*-hekzan-DCM (1:1) sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (V) (e.n.: 190°C , 0.1 g, % 17.54 verim, $R_f = 0,50$) bileşiğinin yapısı; tek kristal X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.6 (I) Bileşiği İle Metanolün Reaksiyonu

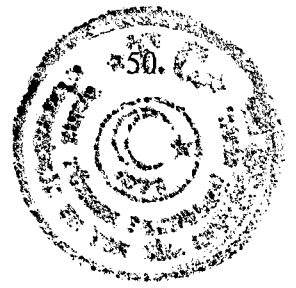


Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde NaH (2.61 mmol, 0.104 g) 10 mL THF'de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Bu çözeltiye (I) (1.0 g, 2.61 mmol) bileşiği 15 mL THF'de çözülerek eklendi. Daha sonra metanol (0.084g, 2.61 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 1 saat 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Çözücü olarak THF-DCM (1:2) karışımı kullanılarak ham ürün TLC'de kontrol edildi ve farklı iki lekenin [$R_f = 0.44$, $R_f = 0.62$] varlığı gözlemlendi. Hareketli faz olarak THF-DCM (1:2) karışımı sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (100 g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2-metoksi-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeca-2,4,6-trien (VI) bileşiği ile 2,6-dimetoksi-6-kloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeca-2,4,6-trien (VII) bileşiği yağı olarak izole edildi. (VI) bileşiği sikloheksan-THF (1:1) çözücü sisteminde, (VII) bileşiği ise DCM-THF-*n*-Hekzan (1:1:1) üçlü çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (VI) (e.n.: 148.94°C , 0.5g, % 50.5 verim, $R_f = 0.62$) bileşiğin ve (VII) (e.n.: 127.26°C , 0.3g, % 38.1 verim $R_f = 0.44$) bileşiğinin yapısı; ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

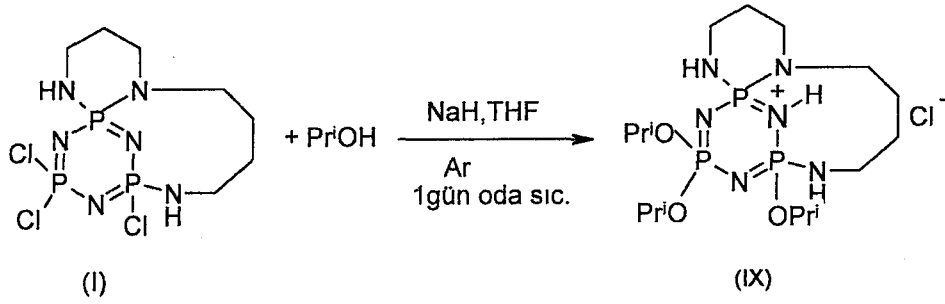
5.2.7 (I) Bileşiği İle İzopropilalkolün Reaksiyonu



Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde (I) (1.5 g, 4.0 mmol) bileşiği 10 mL THF'de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. NaH (8.0 mmol, 0.32 g) 5 mL THF'de çözülerek reaksiyon balonuna eklendi. Bu çözeltiye izopropilalkol (0.48 g, 8.0 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Hareketli faz olarak DCM-Etilasetat (3:1) karışımı sabit faz olarak da silikajel (230-400 mesh) (120g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi 2-izopropanoksi-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisiklohekzadeka-2,4,6-trien (VIII) bileşiği yağsı olarak izole edildi ve aynı çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (VIII) (e.n.: 177.78°C , 0.5g, % 30.7 verim, $R_f = 0.40$) bileşiğinin yapısı; ^{31}P NMR ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



5.2.8 (I) Bileşiği İle İzopropilalkolün Reaksiyonu



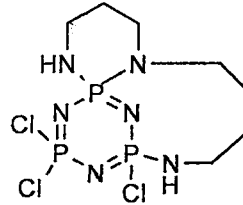
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde (I) (1.5 g, 4.0 mmol) bileşiği 15 mL THF’de çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. NaH (0.48 g ,12.0 mmol) 10 mL THF’de çözülerek reaksiyon balonuna eklendi. Bu çözeltiye izopropilalkol (0.72 g , 12.0 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Yürütücü çözücü olarak *n*-Hekzan-THF (1:1) karışımı, adsorban olarak da silikajel (230-400 mesh) (100g) kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile 2,6,6-tris(izopropanoksi)-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien hidroklorür (IX) bileşiği yağsı olarak izole edildi. Daha sonra bu ürün THF-Etilasetat-DCM (1:1:1) üçlü çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. (IX) (e.n.: 191.25°C , 0.6 g, %12.2 verim, $R_f = 0.50$) bileşiğinin yapısı, tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. (I) Bileşiğinin Yapı Analizi

Spermidin ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu en =165,79°C olan kristal (I) bileşiği (Şekil 6.1) elde edildi .



(I)

Şekil 6.1 (I) Bileşiğinin yapısı

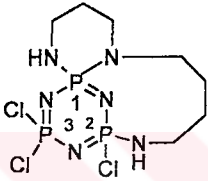
(I) bileşiğinin **FAB** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 383 m/z (hesaplanan 383 m/z) bileşiğin moleküler iyon pikidir (Spektrum 6.1).

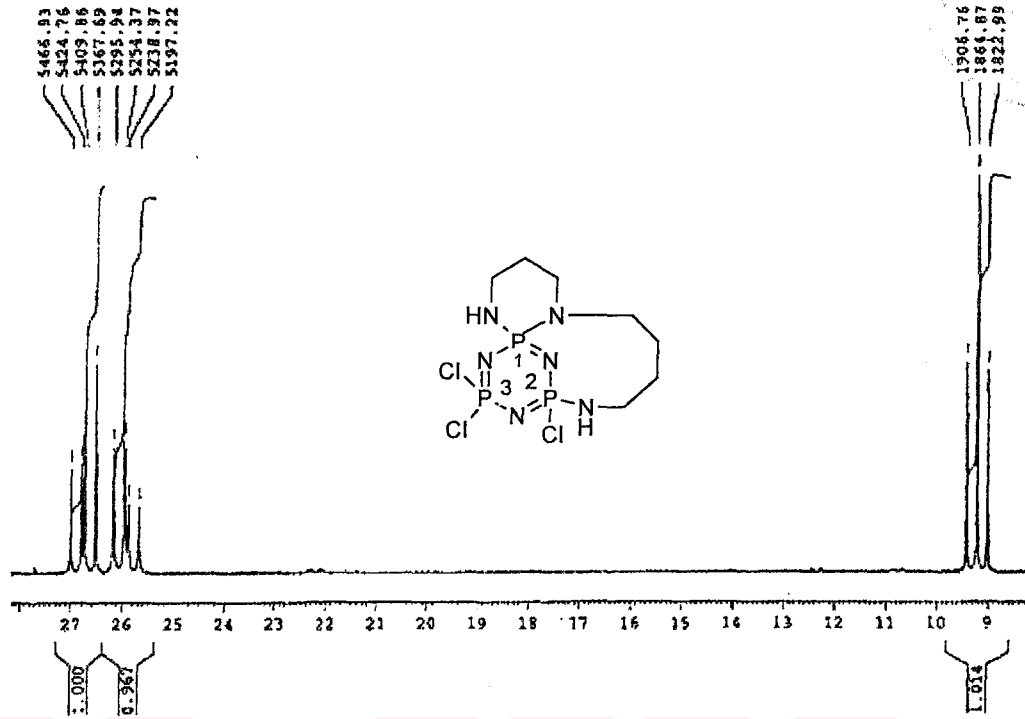


Spektrum 6.1 (I) Bileşiğinin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (I) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. Bu bileşiğin (I) ^{31}P NMR'a ait kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri tablo 6.1'de verilmiştir. İntegral değerleri de 1,014: 0,967: 1,000 olup sırasıyla 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.2).

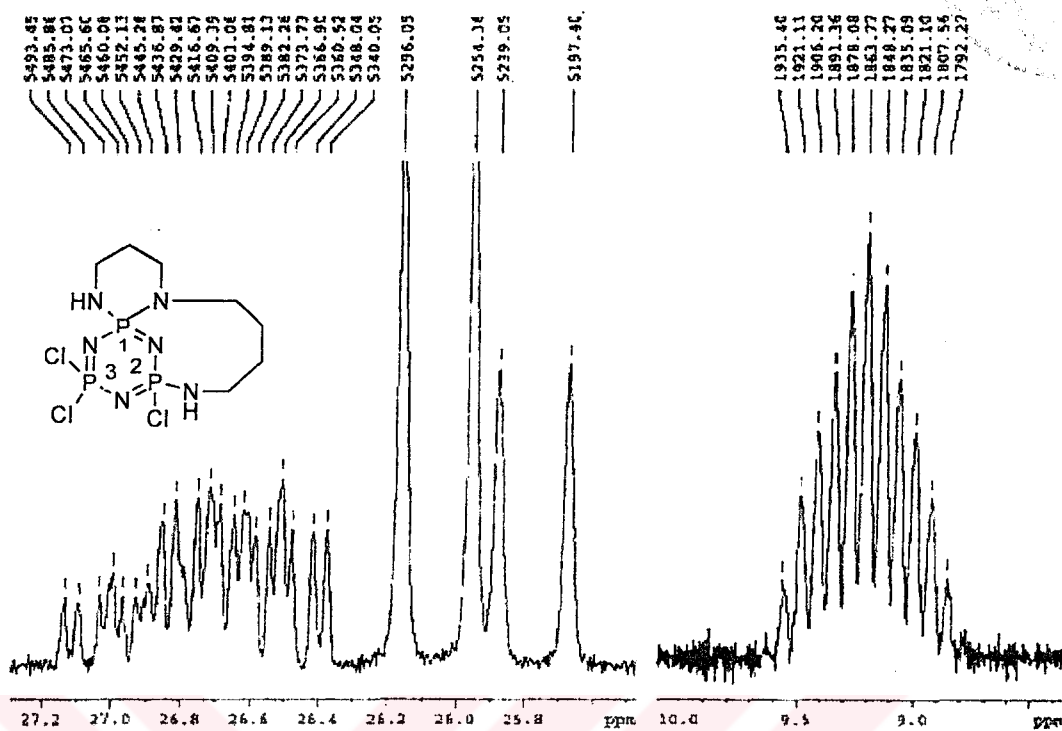
Tablo 6.1 (I) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	(I)	9.2	26.7	25.9	42.1	41.7	57.1



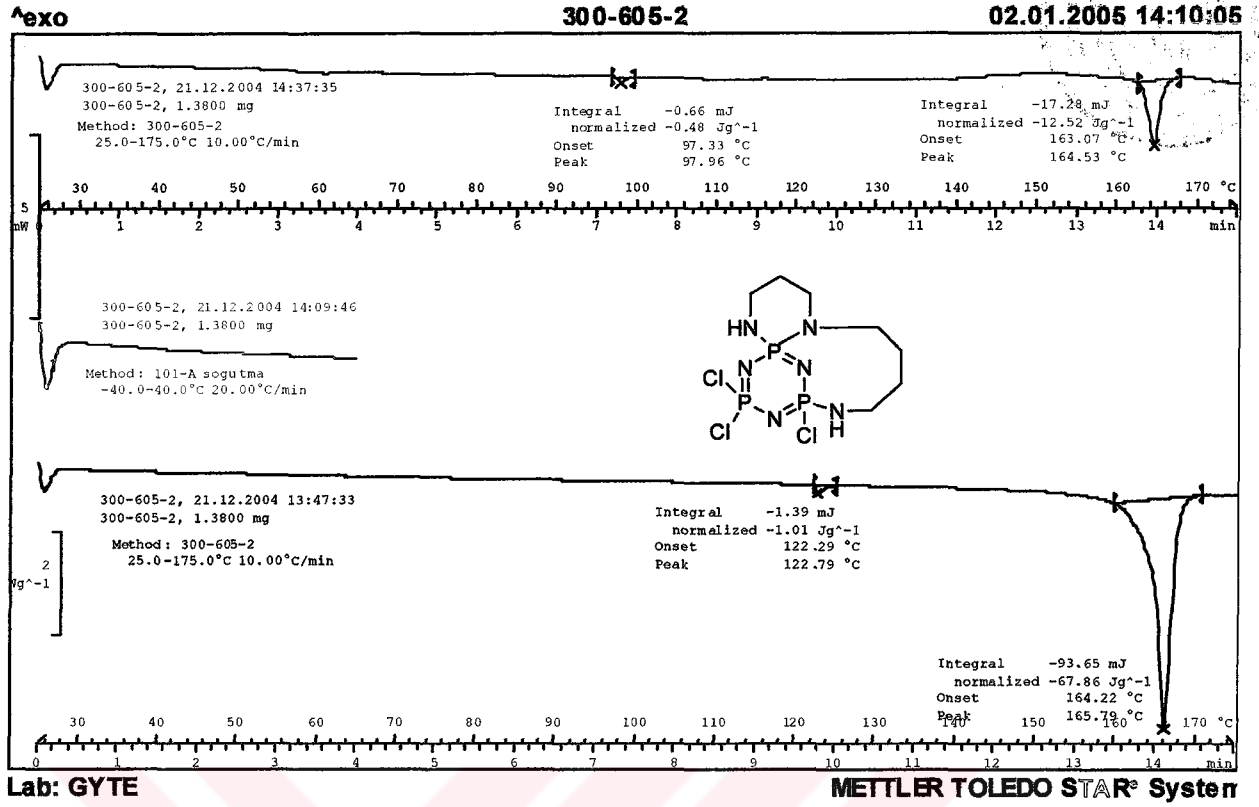
Spektrum 6.2 (I) Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (I) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ^{31}P NMR $\delta=9.2$ ppm'de 1 ve $\delta=26.7$ ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir. $\delta=25.9$ ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik 3 nolu fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun eşleşebileceği proton olmadığı için pikler değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.3).



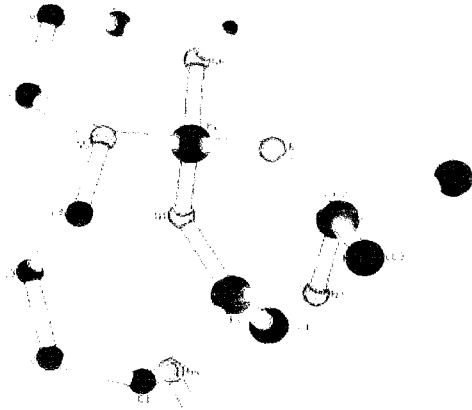
Spektrum 6.3 (I) Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

(I) bileşiğinin, DSC tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 165.79°C de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.4).



Spektrum 6.4 (I) Bileşiğinin DSC spektrumu

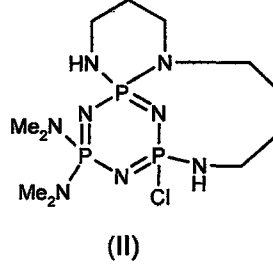
(I) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.2) 150°K'de tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınım ölçümü sonucu kristal yapının monoklinik olduğu bulunmuş ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:1'de verilmiştir.



Şekil 6.2 (I) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

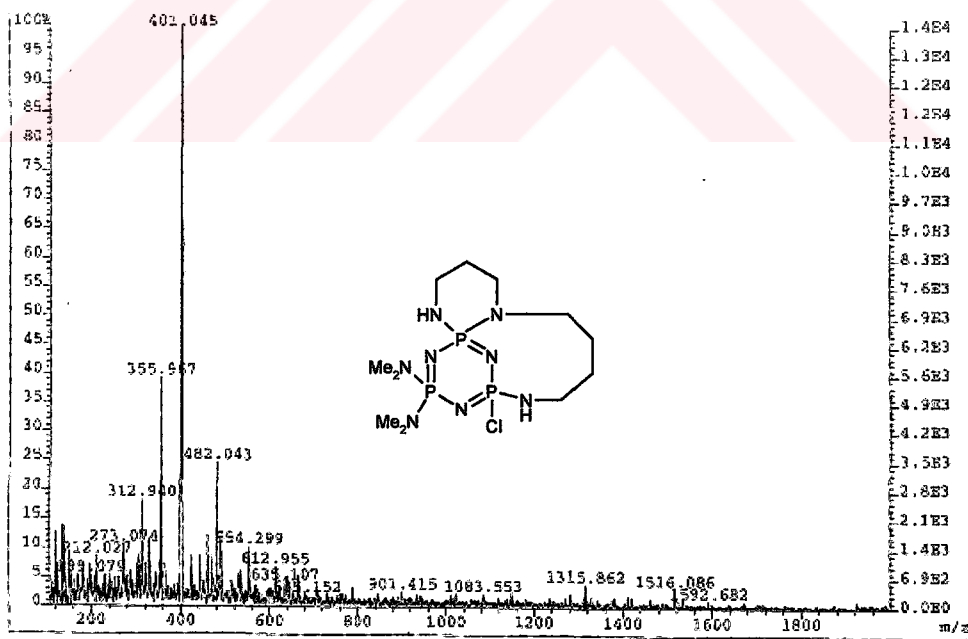
6.2. (II) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile dimetilaminin reaksiyonu sonucu en =177°C olan kristal (II) bileşiği (Şekil 6.3) elde edildi.

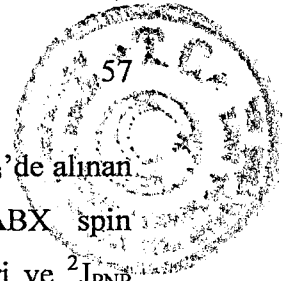


Şekil 6.3 (II) Bileşiğinin yapısı

(II) bileşiğinin FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 401.045 m/z (hesaplanan 401 m/z) bileşiğin moleküler iyon pikidir (Spektrum 6.5).



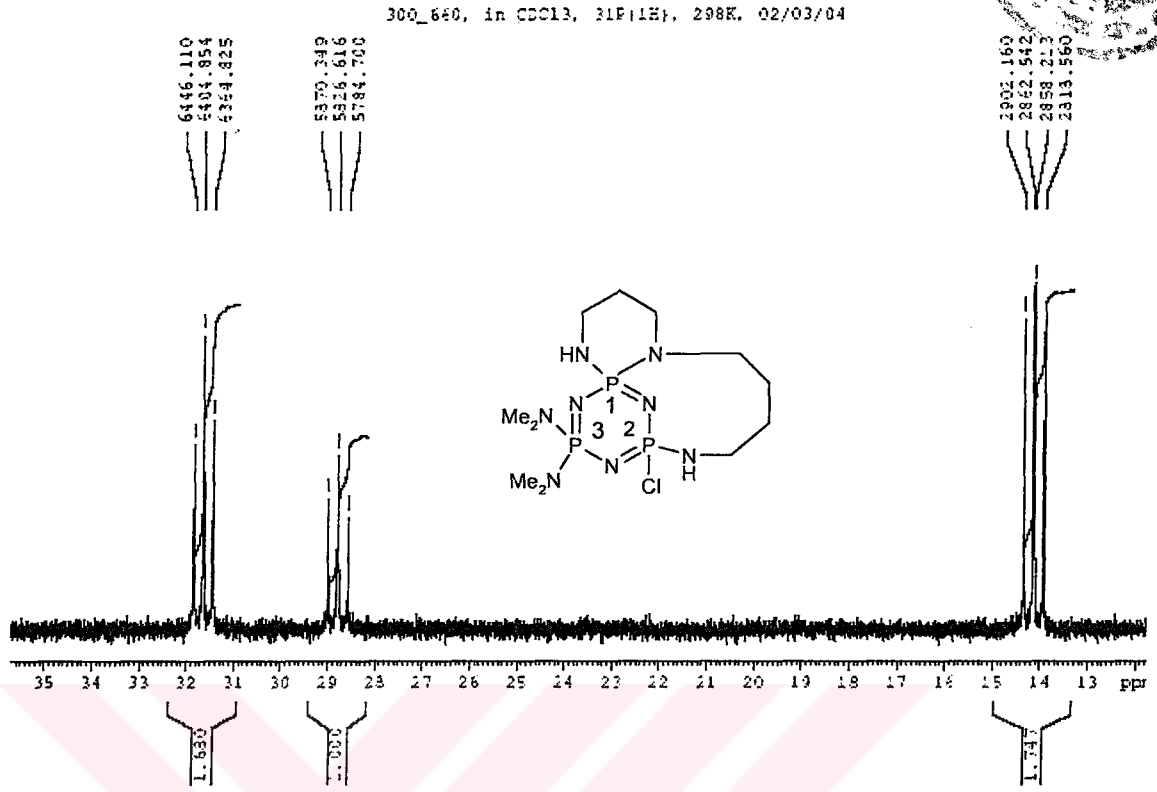
Spektrum 6.5 (II) Bileşiğinin kütle spektrumu



Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı $298^\circ K$ 'de $CDCl_3$ 'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. Bu bileşiğin (II) ^{31}P NMR'a ait kimyasal kayma değerleri ve $^2J_{PNP}$ eşleşme sabitleri, tablo 6.2 de verilmiştir. İntegral değerleri de 1,747: 1,000: 1,680 olup 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.6).

Tablo 6.2 (II) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{P1NP2}$ Hz	$^2J_{P1NP3}$ Hz	$^2J_{P2NP3}$ Hz
	(II)	14.1	31.6	28.8	40.2	43.4	41.7

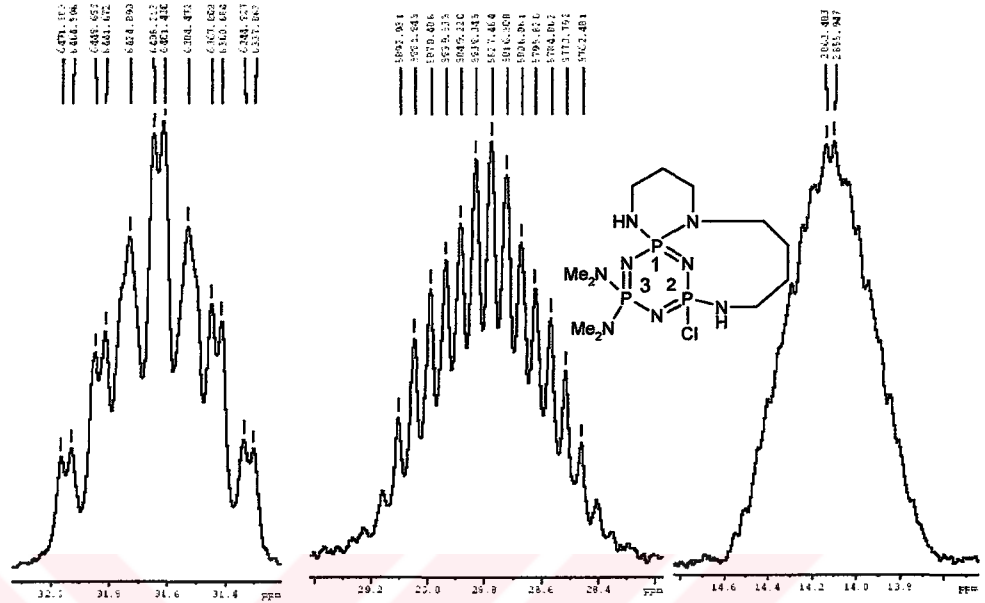


Spektrum 6.6 (II) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=14.1 ppm'de 1, δ=28.8 ppm'de 3 ve 31.6 ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.7).

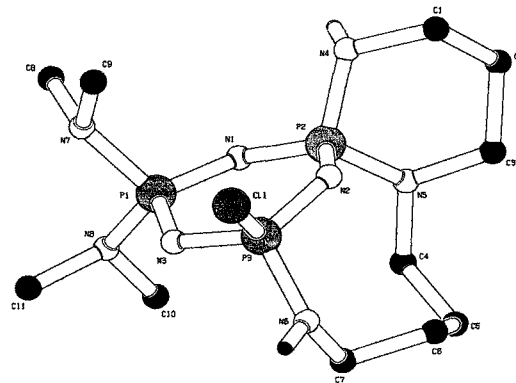


300-660, in CDCl₃, 31P{coupled}, 298K, 14/03/05



Spektrum 6.7 (II) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

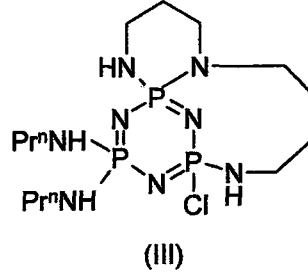
(II) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.4) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:2’de verilmiştir.



Şekil 6.4 (II) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

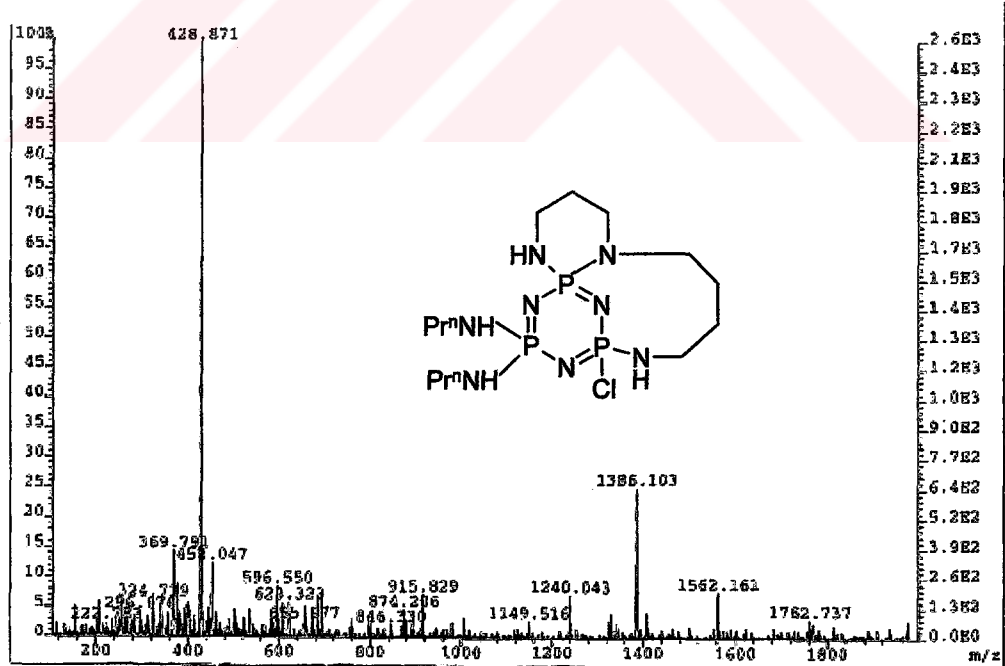
6.3. (III) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile *n*-propilaminin reaksiyonu sonucu en =130.68 °C olan kristal (III) bileşiği (Şekil 6.5) elde edildi.



Şekil 6.5 (III) Bileşiğinin yapısı

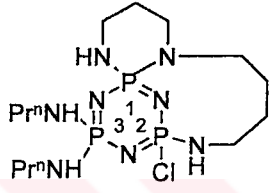
(III) bileşiğinin FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 428.871 m/z (hesaplanan 428 m/z) bileşiğin moleküler iyon pikidir (Spektrum 6.8).

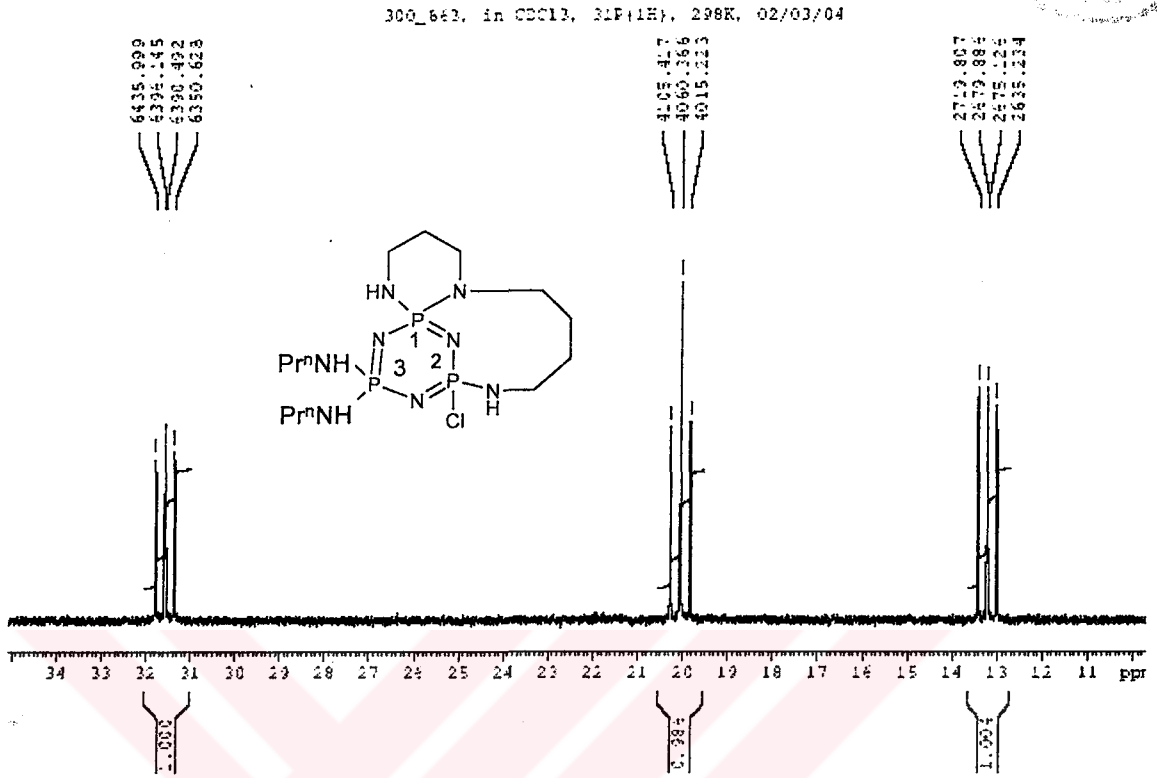


Spektrum 6.8 (III) Bileşiğinin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (III) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu AMX spin sistemindedir. Bu bileşiğe ait ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri ile $^2\text{J}_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri tablo 6.3'de gösterilmiştir. İntegral değerleri ise 1,004: 0,986: 1,000 olup sırasıyla 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.9).

Tablo 6.3 (III) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

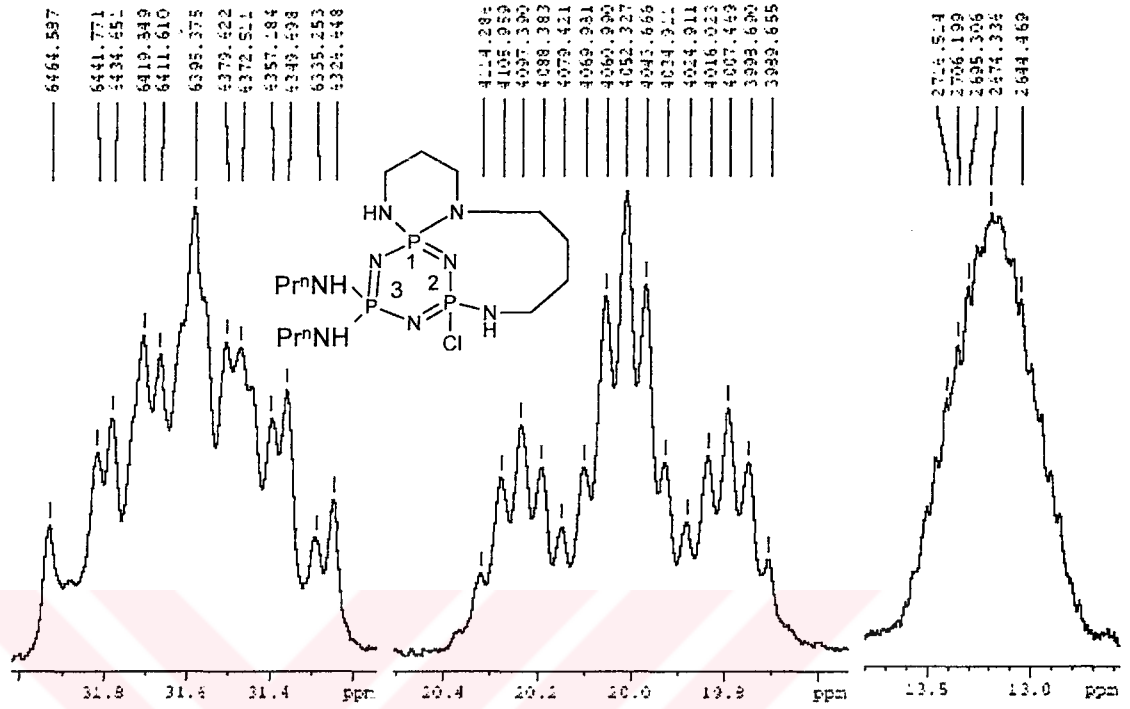
Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2\text{J}_{\text{P1NP2}}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P1NP3}}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P2NP3}}$ Hz
	(III)	13.2	31.5	20.0	39.9	44.9	45.3



Spektrum 6.9 (III) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

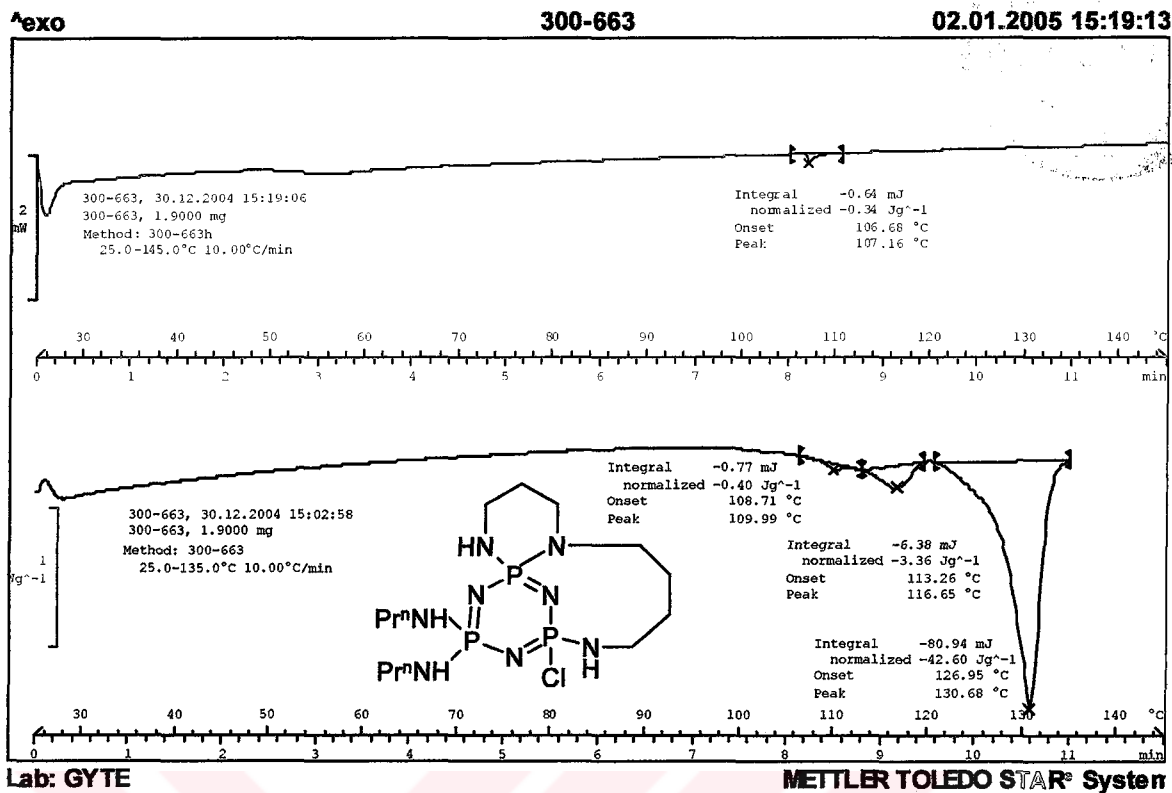
Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (III) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=13.2 ppm'de1, δ=20 ppm'de 3 ve 31.5 ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.10).

300-663, in CDCl₃, 31P(coupled), 298K, 10/03/05; for correct delta subtract 1.3ppm



Spektrum 6.10 (III) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

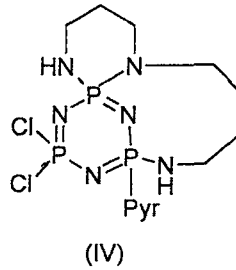
(III) bileşiğinin DSC tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 130.68°C'de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.11).



Spektrum 6.11 (III) Bileşığinin DSC spektrumu

6.4. (IV) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile pirolidinin reaksiyonu sonucu en =197°C olan kristal (IV) bileşiği (Şekil 6.6) elde edildi.



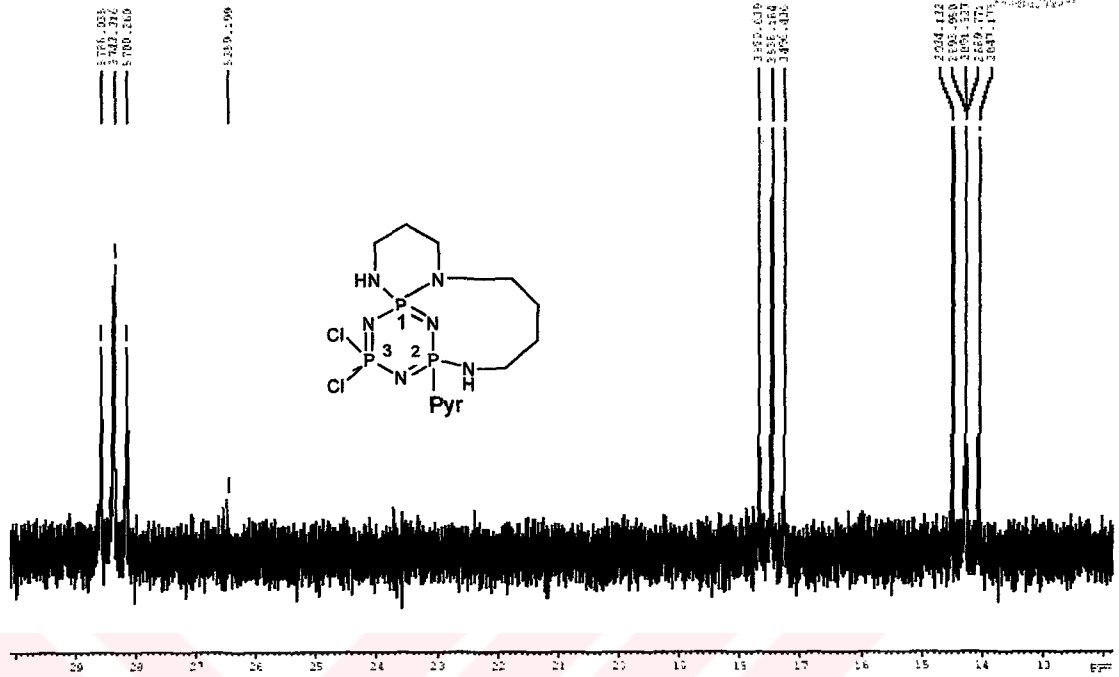
Şekil 6.6 (IV) Bileşiğinin yapısı

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K'de $CDCl_3$ 'de alınan (IV) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. Bu bileşiğin (IV) ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri ve $^2J_{PNP}$ eşleşme sabitleri tablo 6.4'de gösterilmiştir (Spektrum 6.12).

Tablo 6.4 (IV) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{P1NP2}$ Hz	$^2J_{P1NP3}$ Hz	$^2J_{P2NP3}$ Hz
	IV	14.3	17.5	28.4	41.8	44.2	42.5

300-670, in CDCl₃, 31P{1H}, 298K, 27/01/05



Spektrum 6.12 (IV) Bileşğinin protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

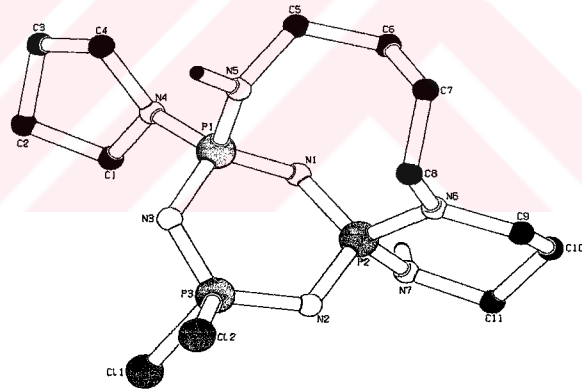
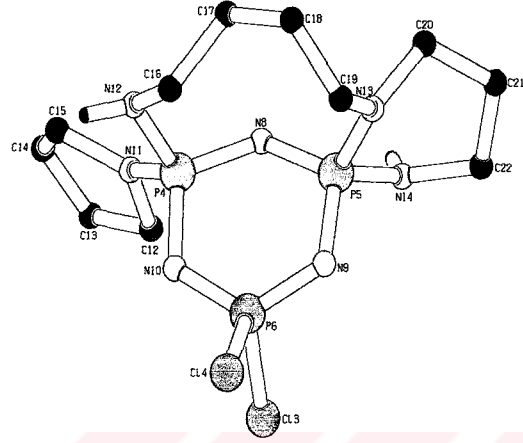
Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (IV) bileşğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=14.3 ppm'de 1 ve δ= 17.5 ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pik görölmektedir. δ= 28.4 ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik 3 nolu fosfor atomuna aittir (Spektrum 6.13).

[illegible]

Spektrum 6.13 (IV) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu



(IV) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.7) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:3'de verilmiştir.

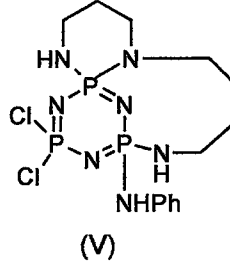


Şekil 6.7 (IV) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı



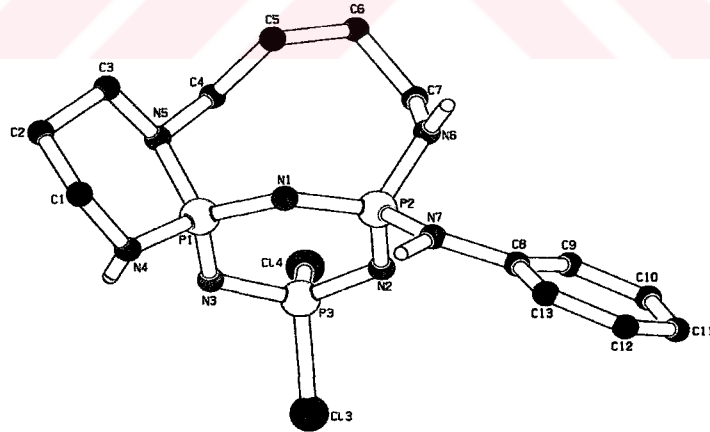
6.5 (V) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile anilinin reaksiyonu sonucu -190°C olan kristal (V) bileşiği (Şekil 6.8) elde edildi.



Şekil 6.8 (V) Bileşiğinin yapısı

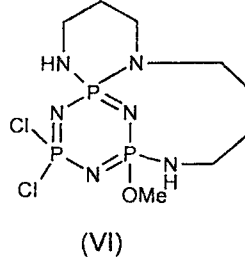
(V) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.9) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı. X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:4'de verilmiştir.



Şekil 6.9 (V) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

6.6. (VI) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile metanol reaksiyonu sonucu $m.p. = 148.94\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan kristal (VI) bileşiği (Şekil 6.10) elde edildi.

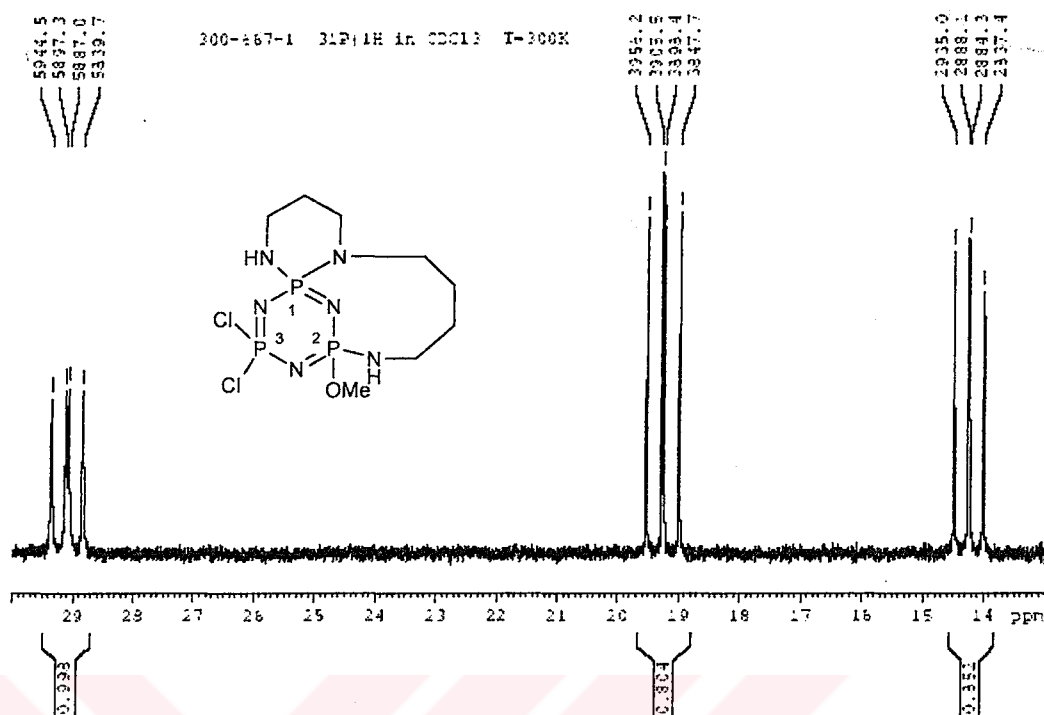


Şekil 6.10 (VI) Bileşiğinin yapısı

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 300°K 'de CDCl_3 'de alınan (VI) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu AMX spin sistemindedir. Bu bileşiğin (VI) ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri tablo 6.5'de gösterilmiştir. İntegral değerleri ise 0,998: 0,804 :0,852 olup her biri 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.14).

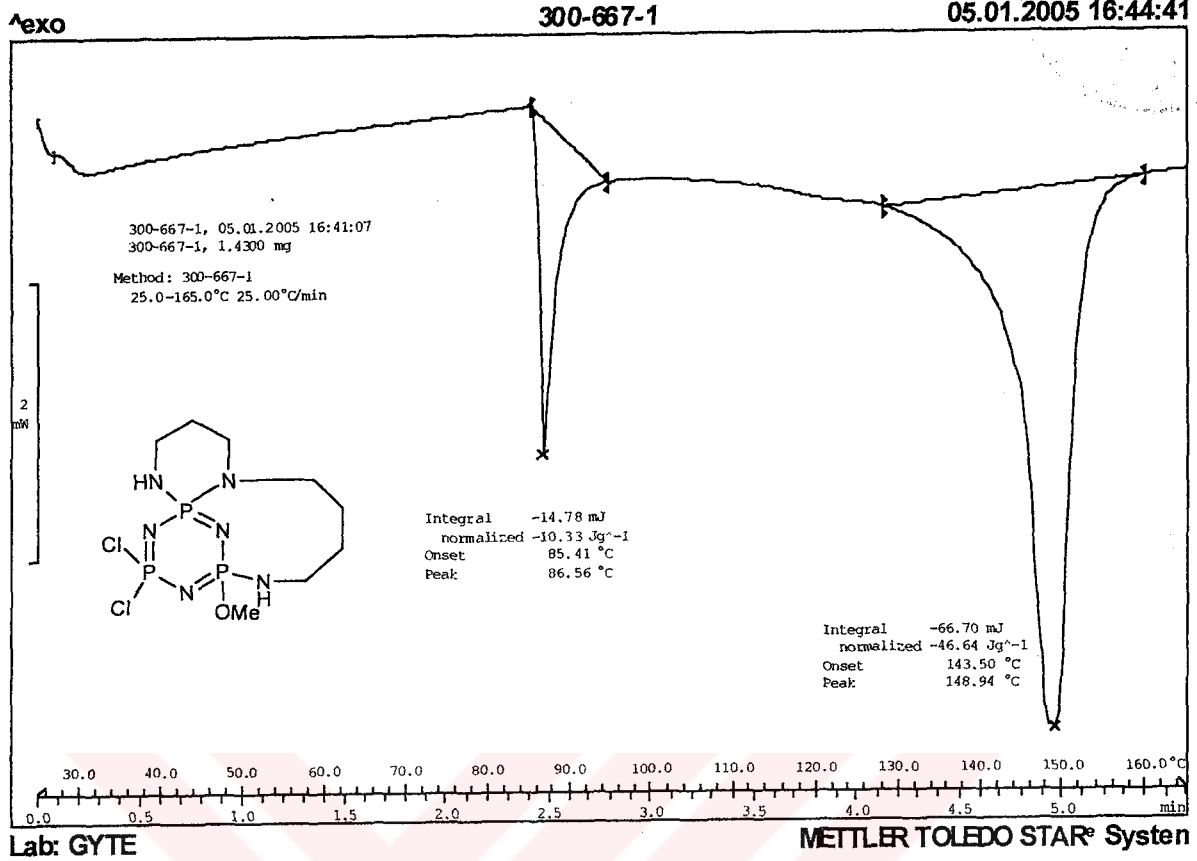
Tablo 6.5 (VI) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P1NP2}}$ Hz	$^2J_{\text{P1NP3}}$ Hz	$^2J_{\text{P2NP3}}$ Hz
	(VI)	14.3	19.3	29.1	50.7	47.1	57.7



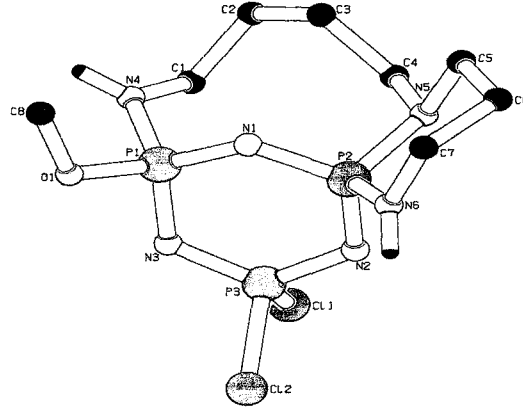
Spektrum 6.14 (VI) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 300°K'de CDCl_3 'de alınan (VI) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=14.3$ ppm'de 1 ve $\delta=19.3$ ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir. $\delta=29.1$ ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik 3 nolu fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun eşleşebileceği proton olmadığı için pikler değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.15).



Spektrum 6.16 (VI) Bileşiginin DSC spektrumu

(VI) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.11) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:5’de verilmiştir.

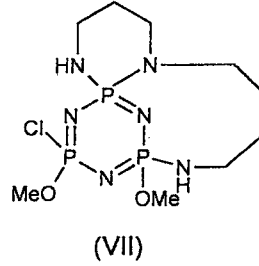


Şekil 6.11 (VI) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı



6.7. (VII) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile metanolün reaksiyonu sonucu en =127,26 °C olan kristal (VII) bileşiği (Şekil 6.12) elde edildi.

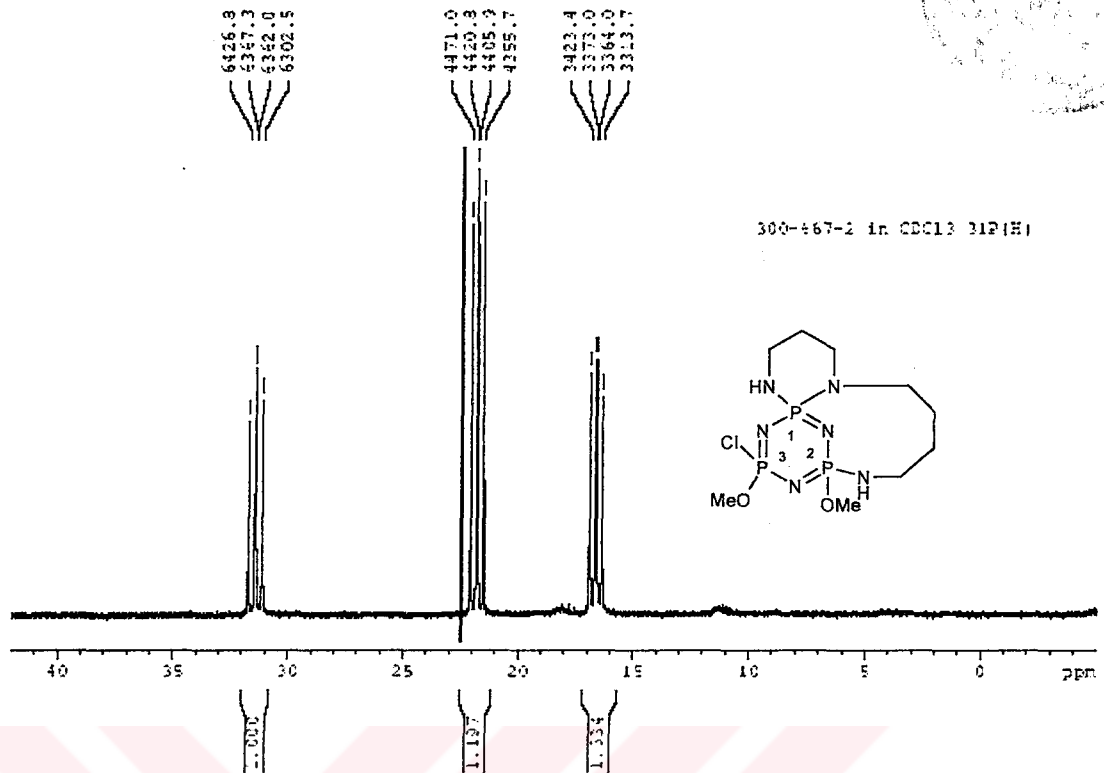


Şekil 6.12 (VII) Bileşiğinin yapısı.

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 300°K'de $CDCl_3$ 'de alınan (VII) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu AMX spin sistemindedir. Bu bileşiğin (VII) ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri ve $^2J_{PNP}$ eşleşme sabitleri tablo 6.6'de gösterilmiştir. İntegral değerleri ise 1,334: 1,197: 1,000 olup her biri 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.17).

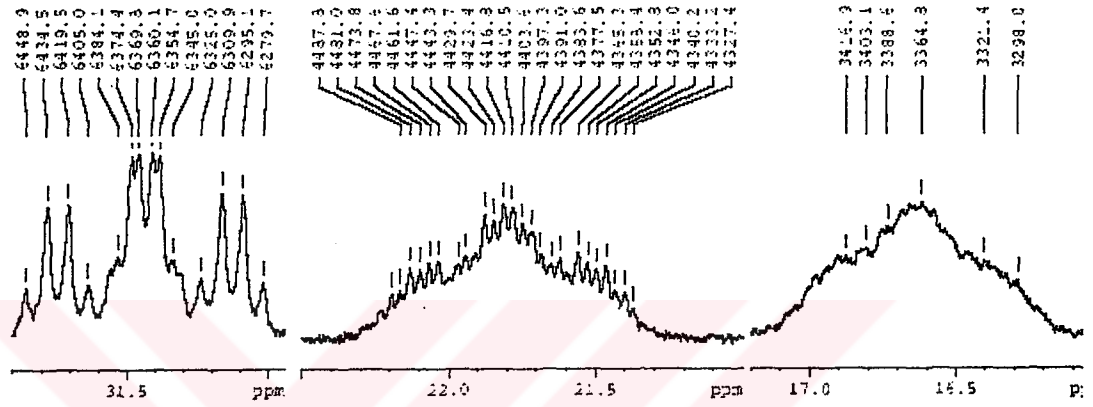
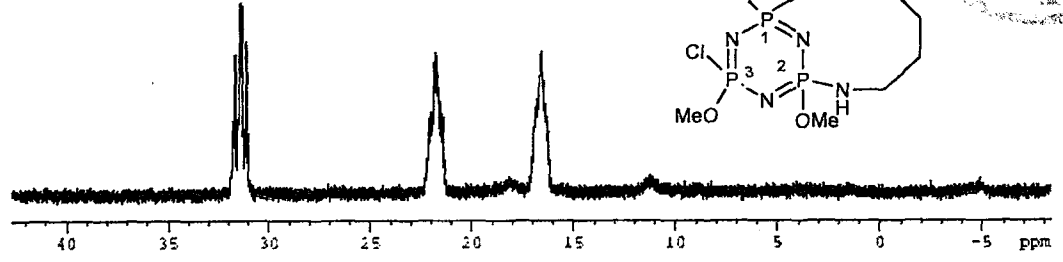
Tablo 6.6 (VII) Bileşiğinin ^{31}P NMR verileri

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{P1NP2}$ Hz	$^2J_{P1NP3}$ Hz	$^2J_{P2NP3}$ Hz
	(VII)	16.6	21.8	31.4	50.3	59.5	64.9



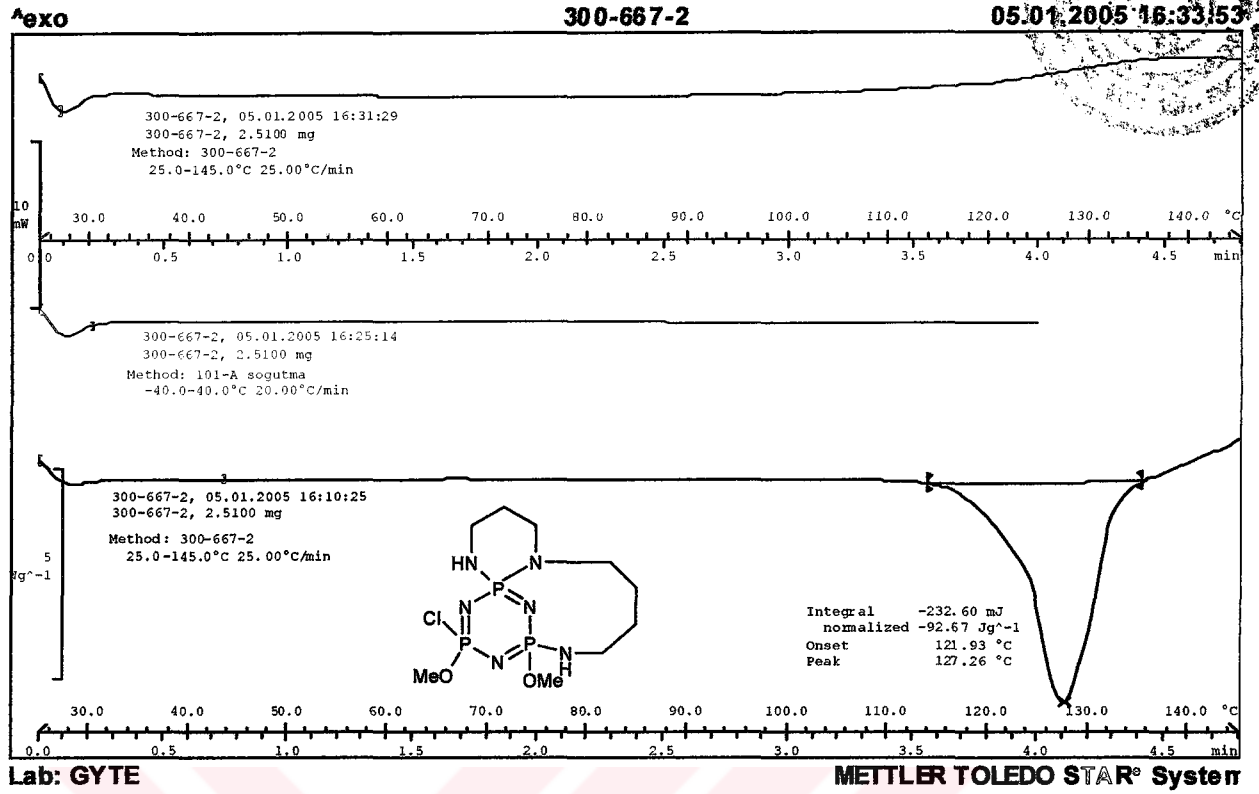
Spektrum 6.17 (VII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 300°K'de CDCl₃'de alınan (VII) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=16.6 ppm'de1, δ= 21.8 ppm'de 2 ve δ= 31.4 ppm'de 3 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir (Spektrum 6.18).



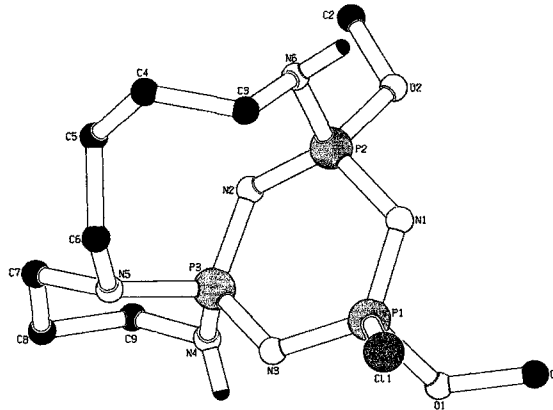
Spektrum 6.18 (VII) Bileşiminin protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

(VII) bileşiminin DSC tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 127.26°C 'de görülen pik bileşimin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.19).

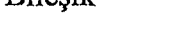


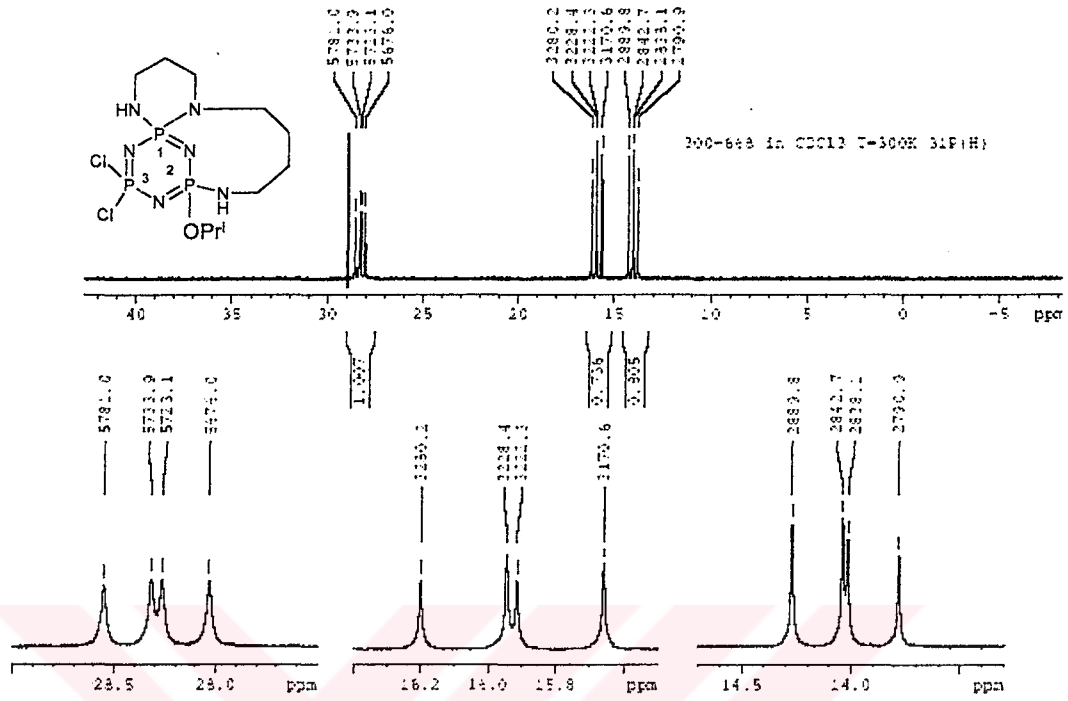
Spektrum 6.19 (VII) Bileşiğinin DSC spektrumu

(VII) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.13) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:6'de verilmiştir.



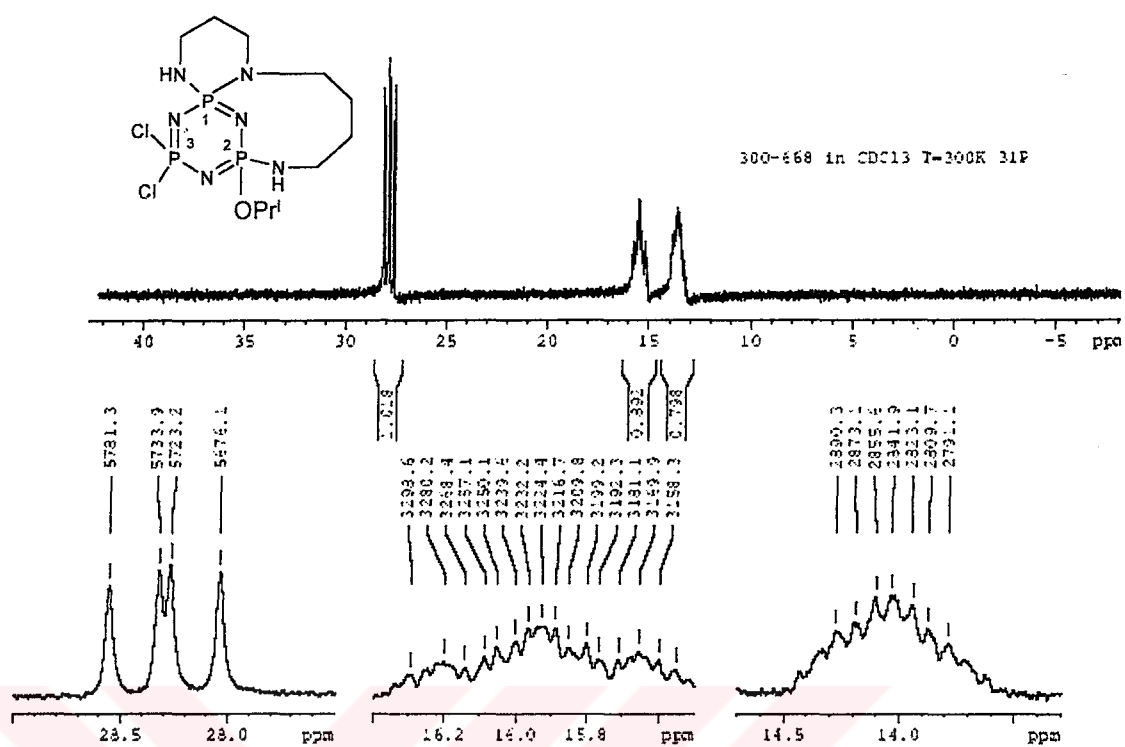
Şekil 6.13 (VII) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

Bileşik	Bileşik No	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{P_1NP_2}$ Hz	$^2J_{P_1NP_3}$ Hz	$^2J_{P_2NP_3}$ Hz
	(VIII)	14.0	15.9	28.3	51.7	47.2	57.9



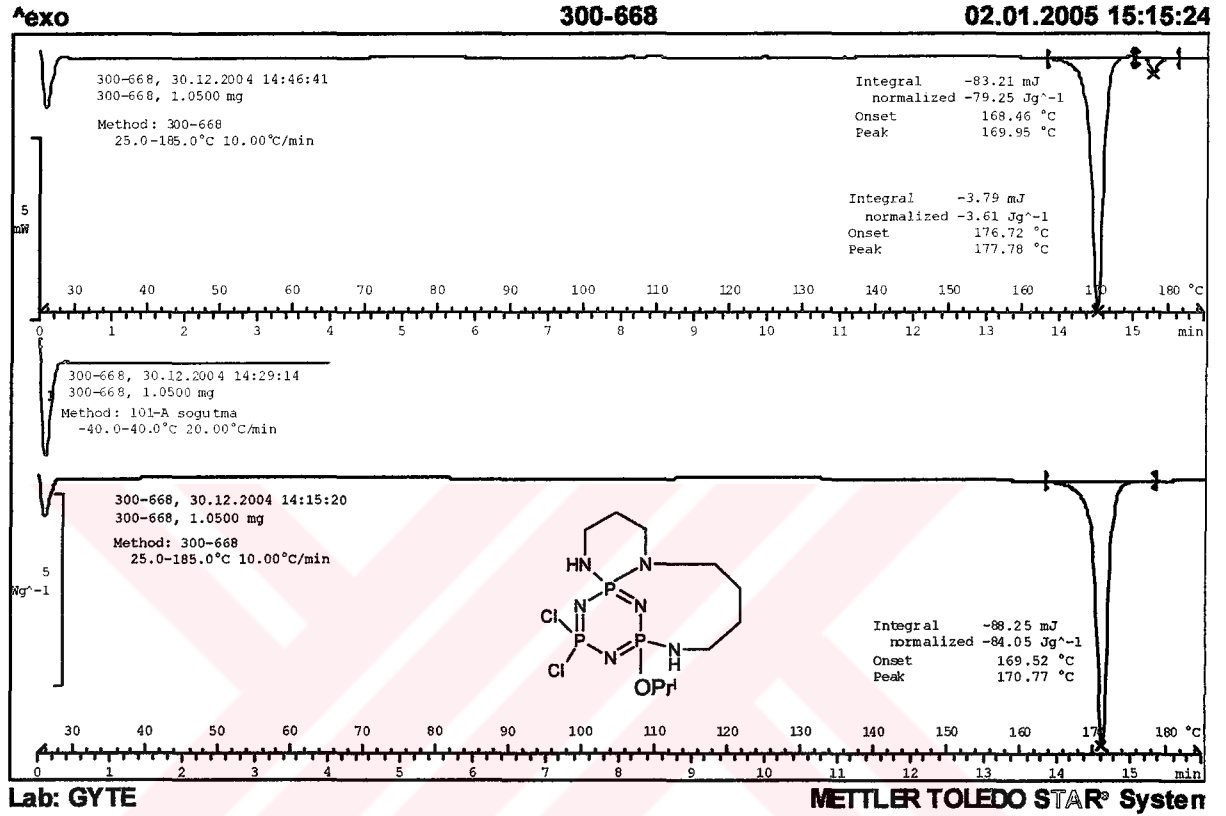
Spektrum 6.20 (VIII) Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 300°K'de CDCl₃'de alınan (VIII) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=14.0 ppm'de 1 ve δ= 15.9 ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir. δ= 28.3 ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik 3 nolu fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun eşleşebileceği proton olmadığı için pikler değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.21).



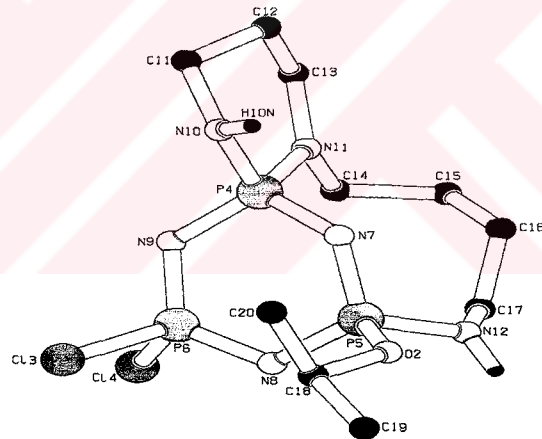
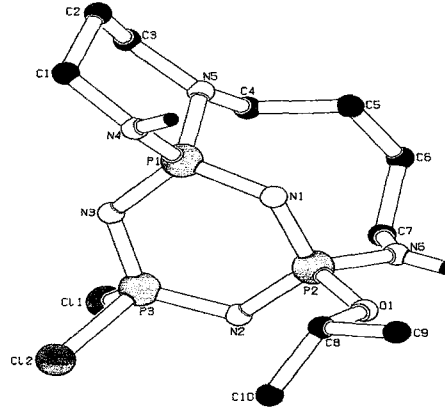
Spektrum 6.21 (VIII) Bileşğinin protonlar ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

(VIII) bileşiğinin DSC tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 177.78°C'de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.22).



Spektrum 6.22 (VIII) Bileşiğinin DSC spektrumu

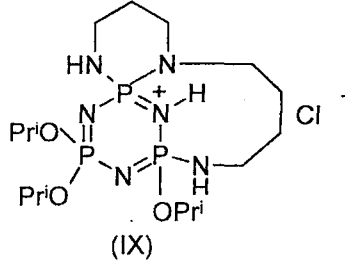
(VIII) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.15) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:7’de verilmiştir.



Şekil 6.15 (VIII) Bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

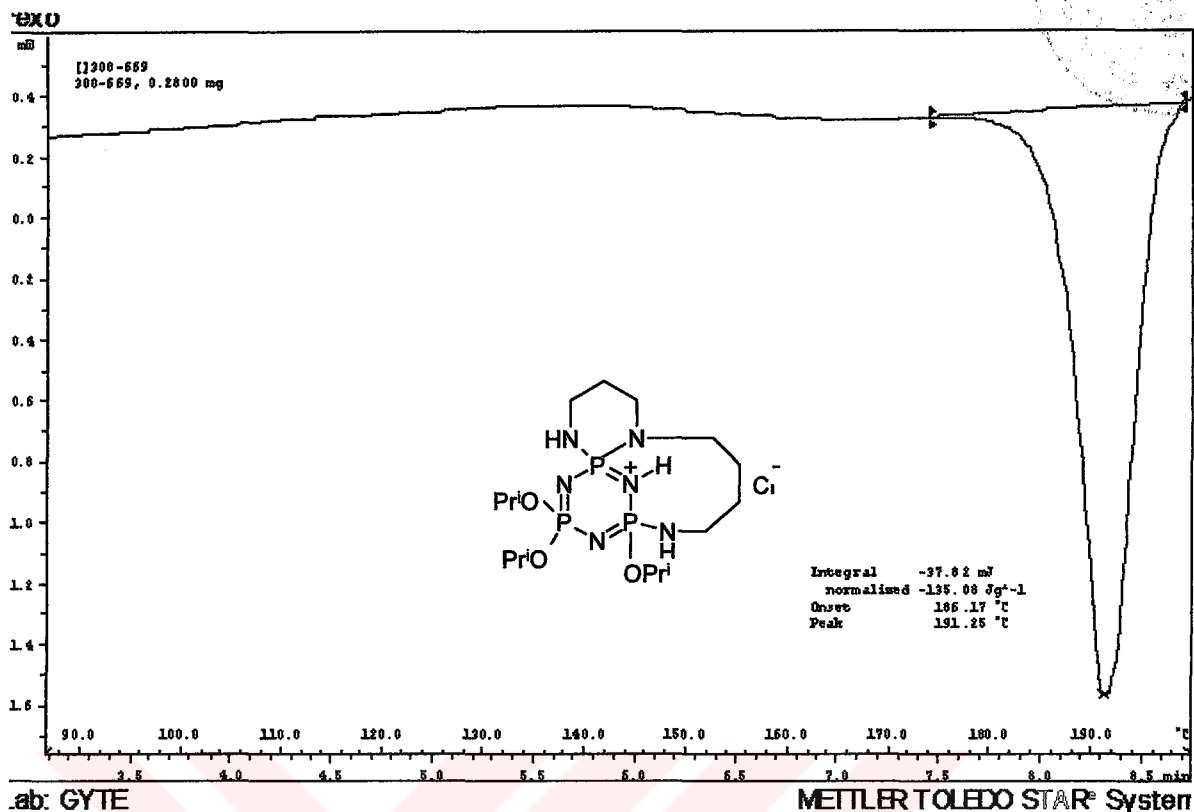
6.9. (IX) Bileşiğinin Yapı Analizi

(I) bileşiği ile izopropilalkolün reaksiyonu sonucu en =191,25 °C olan kristal (IX) bileşiği (Şekil 6.16) elde edildi.



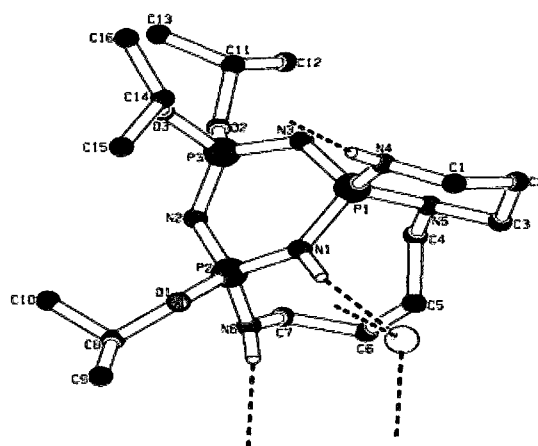
Şekil 6.16 (IX) Bileşiğinin yapısı.

(IX) bileşiğinin DSC tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 191.25°C'de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.23).



Spektrum 6.23 (IX) Bileşiğinin DSC spektrumu

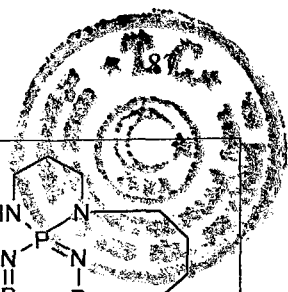
(IX) Bileşiğinin yapısı (Şekil 6.17) tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelendi X-ışını kırınım ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 8’de verilmiştir.



Şekil 6.17 (IX) bileşiğinin tek kristal X-ışını ölçümleriyle belirlenmiş yapısı

Tablo 6.8 Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formül Ve Molekül ağırlığı	Görünüşü ve Erime noktası (°C)	Yapısı
1	(I)	$C_7H_{16}Cl_3N_6P_3$ 383	Kristal 165,79	
2	(II)	$C_{11}H_{28}ClN_8P_3$ 401	Kristal 177	
3	(III)	$C_{13}H_{32}ClN_8P_3$ 428	Kristal 130,68	
4	(IV)	$C_{11}H_{24}Cl_2N_7P_3$ 418	Kristal 197	
5	(V)	$C_{13}H_{22}Cl_2N_7P_3$ 440	Kristal 190	
6	(VI)	$C_8H_{19}Cl_2N_6OP_3$ 379	Kristal 148,94	



7	(VII)	$C_9H_{22}ClN_6O_2P_3$ 374	Kristal 127,26	
8	(VIII)	$C_{10}H_{23}Cl_2N_6OP_3$ 407	Kristal 177,78	
9	(IX)	$C_{16}H_{38}ClN_6O_3P_3$ 490	Kristal 191,25	





KAYNAKLAR

1. **Allcock, H.R.**; Phosphorus-Nitrogen Compounds, New York and London, 1972
2. **Emsley, J.** and Udy.; J.Chem.Soc., 1971
3. **Bamgboye, T.T.** and Bamgboye, A.O.; University of Ilorin, Nijerya, 1983
4. **Haiduc, I.**; Wiley Interscience London, 1970
5. **Mizusaki, H.**; **Moriya, K.**; **Kato, M.** ; **Yano, S.**; **Kajiwara, M.**; Liquid Crystals 18, 5, 795, 1995
6. **Allcock, H.R.**; **Klingenberg, E.H.**; Macromolecules, 1995
7. **Moriya, K.**; **Mizusaki, H.** ; **Kato, M.** ; **Yano, S.**; **Kajiwara, M.**; Liquid Crystals 19, 5, 795, 1995
8. **McCaffery, R.R.**; **Peterson, E.S.**; **Stone, M.L.**; **Cummings, D.G.**; Separation Science and Technology, 28, (1-3), 425, 1993
9. **Allcock, H.R.**; **Fitzpatrick, R.J.**; **Salvati, L.**; Chem mater., 3, 450-454, 1991
10. **Allcock, H.R.**; **Kim, Y.B.**; Macromolecules, 27, 3933-3942, 1994
11. **Peterson, E.S.**; **Stone, M.L.**; **Orme, C.D.**; **Reavill, D.A.**; Step.SciTechnol., 30, 1573-1587, 1995
12. **Lahana, R.**; **Labarre, J.F.**; **Sournies, F.**; **Cros, S.**; **Francois, G.**; J.chim.phys.Phys-Chim.Biol.; 77, (1), 85, 1980
13. **Labarre, J.F.**; **Francois, S.**; **Butour, J.L.**; **Alix, J.P.**; **Manfait, M.**; J.mol.struct., 71, 39, 1981
14. **Labarre, J.F.**; **Galy J.**; **Bovin J.O.**; laboratoire Structure –France., 1979
15. **Shaw, R.A.**; **Das, S.K.**; **Smith B.C.**; **Woods, M.**; J.Chem.Soc., 1973
16. **Carmela, M.**; **Laura, M.**; **Stefanie, F.**; Chem.Abs. Rew. 3(6), 425-429, 1983
17. **Kilgore, W.W.**; **Gadallah, A.I.**; **Painter, R.R.**; Int.Congr.Etamol.; 13th California U.S.A, 1972
18. **Wunsch, G.**; **Kiener, V.**; **Adolpi, H.**; C.A.(Vol:82, 16591e) 2.334.917, 1975
19. **Veronese, F.M.**; **Marsilio, F.**; **Lora, S.**; **Caliceti, P.**; **Passi, P.**; **Orsolini, P.** Biomater.; 20, 9 1-98, 1999
20. **Palma, G.**; **Valenti, F.**; **Parnigotto, P.P.**; **Caliceti, P.**; **Veronese, F.M.**; **Lora, S.**; **Langpne, F.**; Biomater. 16(5)347, 1995
21. **Kober, E.**; **Lederle, H.**; J.chem.Eng.dat. 11, 221, 1966
22. **Teja, J.D.**; **Peters, R.A.**; U.S.Patent. 2,788,286, 1957



- 23.Beak,H.;**Cho,Y.;Lee,C.;Shon,Y Synthesis and Antitumor activity of cyclotriphosphazene,11;715-725 ,**2000**
- 24.Keat,R.;**Shaw,R.A.;Phosphorus-nitrogen compounds J.Chem.Soc.,**1968**
- 25.Shaw,R.A.;** Naturforsch Z., 31b, 641-667 ,**1976**
- 26.Shaw,R.A.;** Keat R.; J.Chem.Soc., 2215-2223 ,**1965**
- 27.Allen,C.W.;**Chem.Rev,91;119-135,**1991**
- 28.Shaw,R.A.;** Keat R.; Stratton,C.; J.Chem.Soc.University of London ,**1965**
- 29.Shaw,R.A.;** Safura,N.N.; Stratton,C.; J.Chem.Soc.University of London ,**1975**
- 30.Shaw,R.A.;**Fitzsimmons,B.W.;Hewlett,C.;Hills,K.;J.Chem.Soc.University of London ,**1967**
- 31.Shaw,R.A.;**Isomerisations and tautomerism Journal of organometallic Chem.341,357-361,**1987**
- 32.Shaw,R.A.;**Woods,M.;Cameron,T.S.;Chan,C.;Dhathathreyan,K.S.; Krishnamurthy,S.S.;Murthy,A.R.; J.Chem.Soc,**1980**
- 33.Shaw,R.A.;**Woods,M.;Dhathathreyan,K.S.;Krishnamurthy,S.S.;Murthy,A.R.; J.Chem.Soc,**1982**
- 34.Shaw,R.A.;**Kılıç,A.;Kılıç,Z.; Phosphorus, sulfur, Silicon, 57, 111-117,**1991**
- 35.Kingston,M.;**Lork,E.;Mews,R.;Journal of fluorine Chem,**2004**
- 36.Labarre,J.F.;**Guerch,G.; J.Molecular Structure,**1988**
- 37.Labarre,J.F.;** Vidaud L.; J.Molecular Structure,176 ,337-343,**1987**
- 38.Labarre,J.F.;**Guerch,G.;Bonnet,J.P.;Cameraon,T.S.;Linden,A.;J.Molecular Structure,**1988**
- 39.Labarre J.F.;** Guerch G.;Sournies F.;Lahana R.; Enjalbert R.; Galy J.; J.Molecular Structure, 116, 75-88 ,**1984**
- 40.Meyer,K.H.;**Lotmar,W.;Pankow,G.W.; Helv.Chim.Acta.,19,930,**1936**
- 41.Shaw,R.A.;**Kılıç,A.;Bešli,S.;Hursthouse,B.M.;Davies,B.D.;Coles,S.J.; Mayer,T.A.; Acta Cryst. B58 1067-1073,**2002**
- 42.Bockway,L.O.;**Bright,W.M.; J.Am.Chem.Soc.,65,1551,**1943**
- 43.Muralidhara,G.M.;**Kumar,S.E.;Chandrasekhar,V.;India,**1994**
- 44.Shaw,R.A.;**Kılıç,A.;İbişoğlu,H.;Bešli.S.;Hursthouse,B.M.;Davies,B.D.; Coles,S.J.; Chem.Eur.J,10,4915-4920,**2004**
- 45.İbişoğlu,H.;**Doktora tezi,G.Y.T.E.,**2002**
- 46.Ün,İ.;**Yüksek lisans tezi,G.Y.T.E.,**2005**

47.Liebig,J;Ann.Chem.,11,139,1834

48.Rose,H;Ann.Chem.,11,131,1834



ÖZGEÇMİŞ

Başak TEMUR 1978 yılında Artvin’de doğdu. İlk öğrenimini Artvin’de, lise öğrenimini 1996 yılında İzmit Mimar Sinan Lisesinde tamamladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı.1998 yılında DYO-Gebze tesislerinde 1 aylık stajını tamamladı. 2000 yılında lisans programından mezun oldu. 2000-2003 yılları arasında İstanbulda özel bir şirkette Kimya Mühendisliği yaptı. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisans programına başladı.



EKLER

Ek:1.(I)Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Kapalı Formülü	$C_7H_{16}Cl_3N_6P_3$
Molekül Ağırlığı	383.52
Sıcaklık	150(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	C_2/c
Temel Hücre Boyutları	$a=25.247(5) \text{ Å}$ $\alpha=90^\circ$ $b=7.4082(15) \text{ Å}$ $\beta=108.00(3)^\circ$ $c=16.788(3) \text{ Å}$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$2986.1(10) \text{ Å}^3$
Z	8
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.706 Mg/m^3
Absorpsiyon Katsayısı	0.930 mm^{-1}
F (000)	1568
Kristal	Renksiz, blok
Kristal Boyutu	$0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Toplam Yansımalar	9647
Bağımsız Yansımalar	3797 [$R_{int}=0.0349$]
Son R İndisi [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0347$, $wR2=0.0817$
R İndisleri	$R1=0.0458$, $wR2=0.0872$

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

P2-N2	1.6024 (16)	P3-N4	1.6386 (17)
P2-N1	1.6072 (16)	N5-C7	1.469 (3)
P2-N5	1.6344 (16)	P2-N2	1.6024 (16)
P2-N6	1.6665 (15)	P2-N1	1.6072 (16)
Cl3-P3	2.0204 (8)	P2-N5	1.6344 (16)
P1-N3	1.5670 (17)	P2-N6	1.6665 (15)
P1-N1	1.5692 (16)	Cl3-P3	2.0204 (8)
P1-Cl1	2.0000 (9)	P1-N3	1.5670 (17)
P1-Cl2	2.0111 (8)	P1-N1	1.5692 (16)
P3-N2	1.5679 (16)	P1-Cl1	2.0000 (9)
P3-N3	1.6137 (17)	P1-Cl2	2.0111 (8)
P3-N2	1.5679 (16)	N2-P2-N1	114.31B (8)
P3-N3	1.6137 (17)	N2-P2-N5	111.35 (8)
P3-N4	1.6386 (17)	N1-P2-N5	107.33 (9)
N5-C7	1.469 (3)	N2-P2-N6	109.48 (8)
N6-C4	1.482 (2)	N1-P2-N6	108.62 (8)
N6-C5	1.484 (2)	N5-P2-N6	105.33 (8)
C5-C6	1.517 (3)	N3-P1-N1	120.87 (9)
N4-C1	1.480 (3)	N3-P1-Cl1	107.62 (7)
C6-C7	1.515 (3)	N1-P1-Cl1	107.82 (7)
C3-C2	1.525 (3)	N3-P1-Cl2	108.55 (7)
C3-C4	1.536 (3)	N1-P1-Cl2	109.56 (7)
C2-C1	1.520 (3)	Cl1-P1-Cl2	100.49 (4)
Cl1-P1-Cl2	100.49 (4)	P3-N2-P2	125.56 (10)
N2-P3-N3	114.91 (9)	C4-N6-C5	112.36 (14)
N2-P3-N4	113.44 (9)	C4-N6-P2	114.50 (12)
N3-P3-N4	111.44 (9)	C5-N6-P2	118.50 (12)
N2-P3-Cl3	109.01 (7)	P1-N1-P2	121.05 (10)
N3-P3-Cl3	107.30 (7)	N6-C5-C6	113.15 (15)
N4-P3-Cl3	99.37 (7)	C1-N4-P3	118.95 (13)
C7-N5-P2	118.69 (13)	C7-C6-C5	111.50 (16)
P1-N3-P3	120.63 (10)	C2-C3-C4	113.38 (17)
N6-C4-C3	115.74 (15)	C1-C2-C3	115.02 (16)
N4-C1-C2	113.91 (17)	N5-C7-C6	112.00 (16)
P3-N4-H4N	109.86	C1-N4-H4N	111.87
P3-N4-C1	118.97	P2-N5-H5N	111.38
C7-N5-H5N	114.24	C7-N5-P2	118.70
P2-N6-C5	118.48		

Ek:2.(II) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0182 (300-660)	
Empirical formula	$C_{11}H_{28}ClN_8P_3$	
Formula weight	400.77	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 15.652(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.928(3)$ Å	$\beta = 114.95(3)^\circ$
	$c = 16.014(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3847.0(13)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.384 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.459 mm ⁻¹	
$F(000)$	1696	
Crystal	Shard; colourless	
Crystal size	$0.30 \times 0.10 \times 0.06$ mm ³	
θ range for data collection	$3.55 - 27.44^\circ$	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 21, -18 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	21480	
Independent reflections	4300 [$R_{int} = 0.1552$]	
Completeness to $\theta = 27.44^\circ$	98.1 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9730 and 0.8745	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4300 / 0 / 217	
Goodness-of-fit on F^2	1.105	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R / = 0.0581, wR2 = 0.1579$	
R indices (all data)	$R / = 0.0633, wR2 = 0.1622$	
Extinction coefficient	0.0031(6)	
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.843 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.815, P2-P3 = 2.799, P3-P1 = 2.828, maximum deviation from mean plane = 0.146 (P1)

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
C1	6965(2)	3222(2)	4019(2)	26(1)	1
C2	6607(2)	4071(2)	3925(2)	28(1)	1
C3	6613(2)	4482(2)	3074(2)	30(1)	1
C4	5847(2)	4515(2)	1371(2)	25(1)	1
C5	6631(2)	5020(2)	1293(2)	28(1)	1
C6	7518(2)	4572(2)	1376(2)	27(1)	1
C7	7336(2)	3969(2)	595(2)	27(1)	1
C8	4496(2)	902(2)	888(3)	37(1)	1
C9	6189(3)	714(2)	1560(3)	47(1)	1
C10	4305(2)	3014(2)	-649(2)	26(1)	1
C11	4625(2)	1720(2)	-1130(2)	30(1)	1
N1	5414(2)	2671(1)	1375(2)	20(1)	1
N2	7320(2)	2908(2)	2215(2)	21(1)	1
N3	6546(2)	2125(2)	595(2)	21(1)	1
N4	6359(2)	2747(2)	3202(2)	22(1)	1
N5	6099(2)	4037(2)	2212(2)	22(1)	1
N6	7904(2)	3243(2)	933(2)	23(1)	1
N7	5391(2)	1118(1)	856(2)	24(1)	1
N8	4648(2)	2209(2)	-357(2)	23(1)	1
P1	5544(1)	2065(1)	659(1)	18(1)	1
P2	6298(1)	3066(1)	2204(1)	18(1)	1
P3	7442(1)	2566(1)	1354(1)	18(1)	1
Cl1	8533(1)	1767(1)	1796(1)	25(1)	1

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1–N4	1.488(4)	C2–C1–H1A	109.5
C1–C2	1.526(5)	N4–C1–H1B	109.5
C1–H1A	0.9900	C2–C1–H1B	109.5
C1–H1B	0.9900	H1A–C1–H1B	108.1
C2–C3	1.534(4)	C1–C2–C3	112.1(2)
C2–H2A	0.9900	C1–C2–H2A	109.2
C2–H2B	0.9900	C3–C2–H2A	109.2
C3–N5	1.478(4)	C1–C2–H2B	109.2
C3–H3A	0.9900	C3–C2–H2B	109.2
C3–H3B	0.9900	H2A–C2–H2B	107.9
C4–N5	1.475(4)	N5–C3–C2	113.2(3)
C4–C5	1.544(4)	N5–C3–H3A	108.9
C4–H4A	0.9900	C2–C3–H3A	108.9
C4–H4B	0.9900	N5–C3–H3B	108.9
C5–C6	1.538(4)	C2–C3–H3B	108.9
C5–H5A	0.9900	H3A–C3–H3B	107.8
C5–H5B	0.9900	N5–C4–C5	117.5(3)
C6–C7	1.546(4)	N5–C4–H4A	107.9
C6–H6A	0.9900	C5–C4–H4A	107.9
C6–H6B	0.9900	N5–C4–H4B	107.9
C7–N6	1.478(4)	C5–C4–H4B	107.9
C7–H7A	0.9900	H4A–C4–H4B	107.2
C7–H7B	0.9900	C6–C5–C4	116.0(3)
C8–N7	1.470(4)	C6–C5–H5A	108.3
C8–H8A	0.9800	C4–C5–H5A	108.3
C8–H8B	0.9800	C6–C5–H5B	108.3
C8–H8C	0.9800	C4–C5–H5B	108.3

C9-N7	1.454(4)	H5A-C5-H5B	107.4
C9-H9A	0.9800	C5-C6-C7	113.9(3)
C9-H9B	0.9800	C5-C6-H6A	108.8
C9-H9C	0.9800	C7-C6-H6A	108.8
C10-N8	1.467(4)	C5-C6-H6B	108.8
C10-H10A	0.9800	C7-C6-H6B	108.8
C10-H10B	0.9800	H6A-C6-H6B	107.7
C10-H10C	0.9800	N6-C7-C6	112.1(3)
C11-N8	1.477(4)	N6-C7-H7A	109.2
C11-H11A	0.9800	C6-C7-H7A	109.2
C11-H11B	0.9800	N6-C7-H7B	109.2
C11-H11C	0.9800	C6-C7-H7B	109.2
N1-P2	1.604(2)	H7A-C7-H7B	107.9
N1-P1	1.614(2)	N7-C8-H8A	109.5
N2-P3	1.580(2)	N7-C8-H8B	109.5
N2-P2	1.615(2)	H8A-C8-H8B	109.5
N3-P3	1.601(2)	N7-C8-H8C	109.5
N3-P1	1.618(2)	H8A-C8-H8C	109.5
N4-P2	1.651(2)	H8B-C8-H8C	109.5
N4-H4N	0.81(4)	N7-C9-H9A	109.5
N5-P2	1.675(3)	N7-C9-H9B	109.5
N6-P3	1.644(3)	H9A-C9-H9B	109.5
N6-H6N	0.75(4)	N7-C9-H9C	109.5
N7-P1	1.669(3)	H9A-C9-H9C	109.5
N8-P1	1.658(3)	H9B-C9-H9C	109.5
P3-C11	2.0548(11)	N8-C10-H10A	109.5
N4-C1-C2	110.5(2)	N8-C10-H10B	109.5
N4-C1-H1A	109.5	H10A-C10-H10B	109.5
C2-C1-H1A	109.5	N8-C10-H10C	109.5
N4-C1-H1B	109.5	C8-N7-P1	117.4(2)
H11A-C11-H11B	109.5	C10-N8-C11	112.1(2)
N8-C11-H11C	109.5	C10-N8-P1	119.6(2)
H11A-C11-H11C	109.5	C11-N8-P1	116.8(2)
H11B-C11-H11C	109.5	N1-P1-N3	114.91(13)
P2-N1-P1	122.00(14)	N1-P1-N8	107.21(12)
P3-N2-P2	122.34(15)	N3-P1-N8	111.73(12)
P3-N3-P1	122.89(14)	N1-P1-N7	113.90(13)
C1-N4-P2	115.4(2)	N3-P1-N7	107.01(13)
C1-N4-H4N	109(3)	N8-P1-N7	101.31(13)
P2-N4-H4N	112(3)	N1-P2-N2	116.40(12)
C4-N5-C3	113.9(2)	N1-P2-N4	109.97(13)
C4-N5-P2	120.68(19)	N2-P2-N4	106.43(13)
C3-N5-P2	118.5(2)	N1-P2-N5	108.51(13)
C7-N6-P3	115.5(2)	N2-P2-N5	110.41(13)
C7-N6-H6N	116(3)	N4-P2-N5	104.45(13)
P3-N6-H6N	117(3)	N2-P3-N3	116.38(12)
C9-N7-C8	112.0(3)	N2-P3-N6	109.76(13)
C9-N7-P1	116.9(2)	N3-P3-N6	114.11(13)
C8-N7-P1	117.4(2)	N2-P3-C11	109.26(10)
C10-N8-C11	112.1(2)	N3-P3-C11	106.80(10)
		N6-P3-C11	98.93(10)

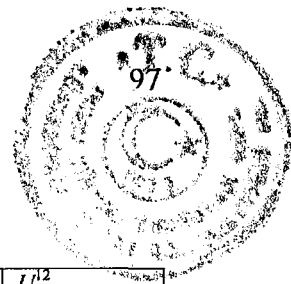
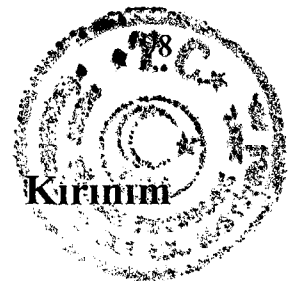


Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	24(1)	37(2)	18(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C2	33(2)	33(2)	25(2)	-7(1)	18(1)	-3(1)
C3	40(2)	28(2)	28(2)	-5(1)	20(1)	-7(1)
C4	28(1)	23(2)	27(2)	5(1)	14(1)	2(1)
C5	35(2)	23(2)	31(2)	2(1)	19(1)	0(1)
C6	33(2)	28(2)	26(2)	-4(1)	18(1)	-6(1)
C7	33(2)	27(2)	25(1)	-1(1)	16(1)	-3(1)
C8	26(2)	34(2)	55(2)	13(2)	20(2)	-2(1)
C9	33(2)	35(2)	63(3)	26(2)	12(2)	5(2)
C10	28(2)	25(2)	21(1)	3(1)	7(1)	4(1)
C11	28(2)	36(2)	22(2)	-9(1)	6(1)	1(1)
N1	20(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
N2	18(1)	30(1)	17(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
N3	21(1)	29(1)	16(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
N4	21(1)	31(1)	17(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)
N5	26(1)	21(1)	21(1)	0(1)	13(1)	0(1)
N6	24(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	16(1)	-2(1)
N7	21(1)	18(1)	32(1)	4(1)	11(1)	1(1)
N8	22(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
P1	17(1)	19(1)	18(1)	0(1)	8(1)	0(1)
P2	18(1)	21(1)	16(1)	0(1)	10(1)	0(1)
P3	18(1)	23(1)	17(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)
Cl1	22(1)	31(1)	25(1)	-1(1)	11(1)	5(1)



Ek:3.(IV) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını

Kırınım

Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src1078 (300-670)
Empirical formula	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₂ N ₇ P ₃
Formula weight	418.18
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	$a = 9.8225(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.7139(11)$ Å $\beta = 101.893(6)^\circ$ $c = 13.9121(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$ $1833.8(3)$ Å ³
Volume	1833.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.515 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.625 mm ⁻¹
$F(000)$	872
Crystal	Rod; colourless
Crystal size	0.20 × 0.08 × 0.06 mm ³
θ range for data collection	2.99 – 27.50°
Index ranges	–12 ≤ h ≤ 11, –17 ≤ k ≤ 17, –18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	21531
Independent reflections	8183 [$R_{int} = 0.0349$]
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9635 and 0.8852
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8183 / 1 / 432
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0293$, $wR2 = 0.0750$
R indices (all data)	$R1 = 0.0306$, $wR2 = 0.0759$
Absolute structure parameter	0.45(4)
Extinction coefficient	0.0026(9)
Largest diff. peak and hole	0.765 and –0.367 e Å ⁻³

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

Special details:

P1-P2 = 2.808, P2-P3 = 2.777, P1-P3 = 2.808 max dev = 0.219 (N1), P4 - P5 = 2.852, P5-P6 = 2.766, P4-P6 = 2.772, max dev = 0.156 (N8).
P1,P2,P4,P5 = R chirality. Chiral space group so MESO.

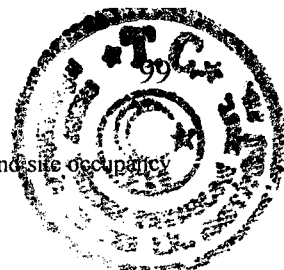


Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U^{\#}$ tensor

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>	<i>S. of</i>
C12	357(3)	7539(2)	-2074(2)	40(1)	1
C13	450(9)	6783(4)	-1300(4)	122(3)	1
C14	1072(6)	5930(3)	-1597(3)	73(1)	1
C15	1047(4)	5994(2)	-2666(2)	50(1)	1
C1	1086(2)	11310(2)	-1581(2)	29(1)	1
C2	305(3)	12249(2)	-1473(2)	35(1)	1
C3	1128(3)	13005(2)	-1892(2)	32(1)	1
C4	2625(3)	12706(2)	-1516(2)	26(1)	1
C5	5968(2)	11782(2)	-1610(2)	19(1)	1
C6	6692(2)	10915(2)	-1970(2)	20(1)	1
C7	7736(2)	10358(2)	-1204(2)	23(1)	1
C8	7109(2)	9614(2)	-595(2)	20(1)	1
C9	6853(3)	8037(2)	-1484(2)	32(1)	1
C10	5963(3)	7478(2)	-2313(2)	36(1)	1
C11	4557(3)	7246(2)	-2092(2)	25(1)	1
C16	1313(3)	7094(2)	-5609(2)	27(1)	1
C17	2777(3)	7491(2)	-5608(2)	29(1)	1
C18	2807(3)	8282(2)	-6367(2)	33(1)	1
C19	1969(3)	9197(2)	-6242(2)	29(1)	1
C20	3765(3)	10044(3)	-4951(3)	49(1)	1
C21	3757(3)	11079(2)	-4527(2)	44(1)	1
C22	2609(3)	11253(2)	-3993(2)	31(1)	1
N1	3867(2)	10006(1)	-1615(1)	16(1)	1
N2	4293(2)	8772(1)	-84(1)	18(1)	1
N3	3584(2)	10675(1)	158(1)	19(1)	1
N4	2542(2)	11634(1)	-1495(1)	19(1)	1
N5	5257(2)	11570(1)	-796(1)	16(1)	1
N6	6179(2)	8916(1)	-1208(1)	17(1)	1
N7	3789(2)	8137(1)	-1944(2)	20(1)	1
N8	1723(2)	8487(1)	-3806(1)	18(1)	1
N9	-140(2)	9688(1)	-4902(1)	20(1)	1
N10	-910(2)	7898(1)	-4336(2)	22(1)	1
N11	829(2)	7031(2)	-2874(2)	25(1)	1
N12	1199(2)	6750(1)	-4635(2)	22(1)	1
N13	2354(2)	9659(2)	-5273(1)	21(1)	1
N14	2115(2)	10345(1)	-3619(2)	23(1)	1
P1	3810(1)	10937(1)	-935(1)	14(1)	1
P2	4509(1)	8984(1)	-1201(1)	14(1)	1
P3	3708(1)	9589(1)	506(1)	17(1)	1
P4	697(1)	7579(1)	-3928(1)	17(1)	1
P5	1479(1)	9498(1)	-4392(1)	16(1)	1
P6	-1290(1)	8954(1)	-4717(1)	16(1)	1
Cl3	-2454(1)	9590(1)	-3840(1)	32(1)	1
Cl4	-2753(1)	8892(1)	-5974(1)	28(1)	1
Cl1	1816(1)	9160(1)	753(1)	33(1)	1
Cl2	4790(1)	9567(1)	1912(1)	30(1)	1

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

C12–N11	1.468(3)	C21–C22	1.493(4)
C12–C13	1.484(5)	C22–N14	1.469(3)
C13–C14	1.420(6)	N1–P2	1.5945(18)
C14–C15	1.484(5)	N1–P1	1.5976(18)
C15–N11	1.459(3)	N2–P3	1.5665(19)
C1–N4	1.478(3)	N2–P2	1.6363(18)
C1–C2	1.521(4)	N3–P3	1.5636(19)
C2–C3	1.505(4)	N3–P1	1.6213(19)
C3–C4	1.512(3)	N4–P1	1.6353(19)
C4–N4	1.473(3)	N5–P1	1.6424(19)
C5–N5	1.477(3)	N6–P2	1.6454(18)
C5–C6	1.522(3)	N7–P2	1.6189(19)
C6–C7	1.524(3)	N8–P4	1.5880(19)
C7–C8	1.534(3)	N8–P5	1.6021(19)
C8–N6	1.468(3)	N9–P6	1.5729(19)
C9–N6	1.463(3)	N9–P5	1.6238(19)
C9–C10	1.506(4)	N10–P6	1.5614(19)
C10–C11	1.509(4)	N10–P4	1.6233(19)
C11–N7	1.472(3)	N11–P4	1.629(2)
C16–N12	1.460(3)	N12–P4	1.644(2)
C16–C17	1.538(4)	N13–P5	1.6502(19)
C17–C18	1.517(4)	N14–P5	1.618(2)
C18–C19	1.530(4)	P3–C12	2.0243(8)
C19–N13	1.467(3)	P3–C11	2.0447(8)
C20–N13	1.464(3)	P6–C14	2.0229(7)
C20–C21	1.536(5)	P6–C13	2.0327(8)
N11–C12–C13	103.7(3)	C11–N7–P2	121.04(16)
C14–C13–C12	109.3(3)	P4–N8–P5	126.79(12)
C13–C14–C15	108.9(3)	P6–N9–P5	119.85(12)
N11–C15–C14	103.1(3)	P6–N10–P4	121.01(12)
N4–C1–C2	103.7(2)	C15–N11–C12	111.6(2)
C3–C2–C1	102.9(2)	C15–N11–P4	127.62(18)
C2–C3–C4	103.9(2)	C12–N11–P4	118.98(17)
N4–C4–C3	102.94(19)	C16–N12–P4	114.91(16)
N5–C5–C6	115.21(17)	C20–N13–C19	119.1(2)
C7–C6–C5	116.99(19)	C20–N13–P5	115.19(19)
C6–C7–C8	115.52(18)	C19–N13–P5	123.32(16)
N6–C8–C7	112.65(18)	C22–N14–P5	118.88(17)
N6–C9–C10	113.4(2)	N1–P1–N3	114.00(10)
C9–C10–C11	111.2(2)	N1–P1–N4	107.51(10)
N7–C11–C10	111.8(2)	N3–P1–N4	109.77(10)
N12–C16–C17	111.4(2)	N1–P1–N5	110.95(10)
C18–C17–C16	113.9(2)	N3–P1–N5	106.81(10)
C17–C18–C19	114.8(2)	N4–P1–N5	107.64(9)
N13–C19–C18	114.5(2)	N1–P2–N7	108.14(10)
N13–C20–C21	111.8(3)	N1–P2–N2	112.38(10)
C22–C21–C20	113.7(2)	N7–P2–N2	110.69(10)
N14–C22–C21	112.3(2)	N1–P2–N6	111.63(10)
P2–N1–P1	123.18(12)	N7–P2–N6	105.06(10)
P3–N2–P2	120.26(11)	N2–P2–N6	108.71(9)
P3–N3–P1	119.00(12)	N3–P3–N2	122.16(10)
C4–N4–C1	110.77(18)	N3–P3–C12	107.77(8)
C4–N4–P1	123.55(16)	N2–P3–C12	108.69(7)
C1–N4–P1	119.50(15)	N3–P3–C11	108.07(8)
C5–N5–P1	123.21(15)	N2–P3–C11	109.06(8)
C9–N6–C8	115.37(18)	C12–P3–C11	98.51(4)
C9–N6–P2	123.67(16)	N8–P4–N10	112.14(10)
C8–N6–P2	117.38(14)	N8–P4–N11	109.53(11)
N10–P4–N11	109.27(11)	N14–P5–N13	102.05(11)
N8–P4–N12	110.11(11)	N9–P5–N13	105.54(10)
N10–P4–N12	111.52(10)	N10–P6–N9	121.35(10)

N11-P4-N12	103.93(10)	N10-P6-C14	109.38(8)
N8-P5-N14	106.61(11)	N9-P6-C14	107.00(7)
N8-P5-N9	113.04(10)	N10-P6-C13	108.58(8)
N14-P5-N9	112.59(11)	N9-P6-C13	109.53(8)
N8-P5-N13	116.63(10)	C14-P6-C13	98.61(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C12	52(2)	45(2)	28(1)	6(1)	16(1)	19(1)
C13	247(8)	83(3)	57(3)	45(3)	80(4)	86(4)
C14	130(4)	48(2)	50(2)	25(2)	39(2)	24(2)
C15	91(3)	21(1)	35(2)	9(1)	10(2)	-1(2)
C1	18(1)	19(1)	50(2)	5(1)	7(1)	0(1)
C2	28(1)	33(1)	47(2)	8(1)	12(1)	7(1)
C3	29(1)	21(1)	44(2)	2(1)	1(1)	8(1)
C4	28(1)	14(1)	34(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C5	24(1)	14(1)	22(1)	2(1)	9(1)	-3(1)
C6	25(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	11(1)	-4(1)
C7	19(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	7(1)	-4(1)
C8	17(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C9	21(1)	26(1)	52(2)	-9(1)	11(1)	6(1)
C10	41(2)	28(1)	41(2)	-16(1)	15(1)	2(1)
C11	28(1)	13(1)	31(1)	-4(1)	-2(1)	5(1)
C16	31(1)	24(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C17	30(1)	26(1)	32(1)	-3(1)	11(1)	5(1)
C18	36(1)	33(1)	34(1)	-5(1)	18(1)	1(1)
C19	33(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
C20	35(2)	51(2)	63(2)	-5(2)	14(2)	-8(1)
C21	40(2)	39(2)	53(2)	-2(1)	7(1)	-22(1)
C22	45(2)	18(1)	26(1)	4(1)	-5(1)	-4(1)
N1	20(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
N2	22(1)	12(1)	20(1)	4(1)	7(1)	1(1)
N3	24(1)	16(1)	18(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N4	18(1)	12(1)	26(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N5	20(1)	14(1)	15(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
N6	16(1)	14(1)	22(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
N7	22(1)	11(1)	23(1)	-3(1)	-6(1)	2(1)
N8	19(1)	15(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
N9	20(1)	15(1)	23(1)	4(1)	3(1)	4(1)
N10	20(1)	15(1)	27(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
N11	34(1)	18(1)	24(1)	5(1)	5(1)	7(1)
N12	26(1)	15(1)	24(1)	-4(1)	1(1)	2(1)
N13	19(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
N14	32(1)	14(1)	19(1)	2(1)	-5(1)	-1(1)
P1	16(1)	11(1)	15(1)	0(1)	2(1)	0(1)
P2	15(1)	11(1)	15(1)	0(1)	1(1)	0(1)
P3	19(1)	15(1)	17(1)	2(1)	6(1)	0(1)
P4	20(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
P5	18(1)	13(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)
P6	17(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C13	35(1)	30(1)	36(1)	-4(1)	20(1)	6(1)
C14	25(1)	28(1)	26(1)	1(1)	-7(1)	0(1)
C11	28(1)	26(1)	52(1)	6(1)	23(1)	-1(1)

C12	45(1)	25(1)	16(1)	2(1)	2(1)	6(1)
C12	52(2)	45(2)	28(1)	6(1)	16(1)	19(1)
C13	247(8)	83(3)	57(3)	45(3)	80(4)	86(4)
C14	130(4)	48(2)	50(2)	25(2)	39(2)	24(2)
C15	91(3)	21(1)	35(2)	9(1)	10(2)	-1(2)

Ek:4.(V) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2005src0503 (300-684)
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ N ₇ P ₃
Formula weight	440.19
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pccn</i>
Unit cell dimensions	$a = 17.3718(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.8609(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 15.6740(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3774.1(4) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.549 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1824
Crystal	Block; colourless
Crystal size	0.40 × 0.20 × 0.20 mm ³
θ range for data collection	3.06 – 27.48°
Index ranges	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	24068
Independent reflections	4259 [<i>R</i> _{int} = 0.0312]
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8874 and 0.7919
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4259 / 0 / 238
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.049
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0365, <i>wR</i> 2 = 0.1042
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0442, <i>wR</i> 2 = 0.1109
Largest diff. peak and hole	1.149 and –0.532 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. A* 51 (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 421–426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. (1990) A* 46 467–473). **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 = 2.847, P2-P3 = 2.777, P1-P3 = 2.760, max deviation from mean plane = 0.118(N1).
Chirality: P1 = R, P2 = R.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U^{\#}$ tensor

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	5524(1)	7703(2)	1849(1)	26(1)	1
C2	4936(1)	8509(2)	1868(1)	27(1)	1
C3	5186(1)	9333(2)	2452(1)	24(1)	1
C4	6138(1)	10637(2)	2646(1)	22(1)	1
C5	6142(1)	10562(2)	3629(1)	21(1)	1
C6	6732(1)	11226(2)	4058(1)	23(1)	1
C7	7577(1)	10950(1)	3922(1)	21(1)	1
C8	9062(1)	8212(1)	4062(1)	17(1)	1
C9	9530(1)	9023(2)	4133(1)	21(1)	1
C10	10287(1)	8924(2)	4408(1)	23(1)	1
C11	10580(1)	8024(2)	4621(1)	25(1)	1
C12	10108(1)	7221(2)	4580(1)	26(1)	1
C13	9350(1)	7318(2)	4306(1)	22(1)	1
N1	7086(1)	8681(1)	2898(1)	17(1)	1
N2	8360(1)	9713(1)	2560(1)	19(1)	1
N3	7246(1)	9495(1)	1336(1)	22(1)	1
N4	6279(1)	8049(2)	1555(1)	25(1)	1
N5	5938(1)	9735(1)	2200(1)	19(1)	1
N6	7764(1)	9924(1)	4057(1)	19(1)	1
N7	8307(1)	8235(1)	3722(1)	18(1)	1
P1	6672(1)	8991(1)	2022(1)	17(1)	1
P2	7855(1)	9149(1)	3271(1)	15(1)	1
P3	8041(1)	9905(1)	1643(1)	18(1)	1
Cl3	8849(1)	9532(1)	774(1)	27(1)	1
Cl4	8046(1)	11365(1)	1456(1)	27(1)	1

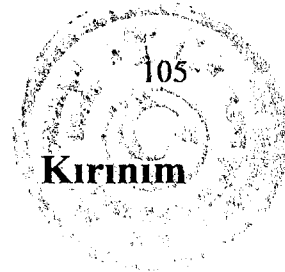
Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1–N4	1.471(3)	C11–C12	1.384(3)
C1–C2	1.513(3)	C12–C13	1.392(3)
C2–C3	1.526(3)	N1–P2	1.5966(16)
C3–N5	1.474(3)	N1–P1	1.6086(16)
C4–N5	1.474(3)	N2–P3	1.5631(17)
C4–C5	1.544(3)	N2–P2	1.6195(16)
C5–C6	1.534(3)	N3–P3	1.5696(18)
C6–C7	1.532(3)	N3–P1	1.6238(18)
C7–N6	1.474(3)	N4–P1	1.6457(19)
C8–C13	1.391(3)	N5–P1	1.6619(17)
C8–C9	1.392(3)	N6–P2	1.6425(17)
C8–N7	1.416(2)	N7–P2	1.6496(17)
C9–C10	1.390(3)	P3–C13	2.0212(7)
C10–C11	1.389(3)	P3–Cl4	2.0449(7)
N4–C1–C2	111.61(18)		
C1–C2–C3	111.82(17)	C4–N5–P1	115.17(13)
N5–C3–C2	111.99(17)	C7–N6–P2	122.97(14)
N5–C4–C5	114.60(17)	C8–N7–P2	128.29(15)
C6–C5–C4	113.61(17)	N1–P1–N3	113.92(9)
C7–C6–C5	115.39(16)	N1–P1–N4	110.64(10)
N6–C7–C6	115.62(17)	N3–P1–N4	107.52(10)
C13–C8–C9	119.22(18)	N1–P1–N5	111.44(9)
C13–C8–N7	117.16(17)	N3–P1–N5	108.37(9)
C9–C8–N7	123.59(18)	N4–P1–N5	104.44(9)
C10–C9–C8	119.85(19)	N1–P2–N2	113.46(8)
C11–C10–C9	120.67(19)	N1–P2–N6	117.39(9)
		N2–P2–N6	104.67(9)

C12-C11-C10	119.58(19)	N1-P2-N7	104.06(9)
C11-C12-C13	119.92(19)	N2-P2-N7	114.01(9)
C8-C13-C12	120.67(19)	N6-P2-N7	103.10(9)
P2-N1-P1	125.29(10)	N2-P3-N3	122.14(9)
P3-N2-P2	121.51(10)	N2-P3-C13	109.26(7)
P3-N3-P1	119.58(11)	N3-P3-C13	108.21(7)
C1-N4-P1	119.23(15)	N2-P3-C14	107.39(7)
C3-N5-C4	113.71(16)	N3-P3-C14	108.51(7)
C3-N5-P1	119.34(14)	C13-P3-C14	98.82(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	24(1)	23(1)	30(1)	-4(1)	-6(1)	-3(1)
C2	19(1)	30(1)	34(1)	-5(1)	-6(1)	-1(1)
C3	14(1)	28(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C4	22(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
C5	18(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C6	25(1)	21(1)	21(1)	-5(1)	-1(1)	4(1)
C7	24(1)	15(1)	26(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C8	18(1)	19(1)	15(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C9	22(1)	19(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	1(1)
C10	20(1)	26(1)	21(1)	0(1)	-3(1)	-5(1)
C11	20(1)	31(1)	24(1)	-1(1)	-7(1)	2(1)
C12	26(1)	23(1)	29(1)	3(1)	-10(1)	7(1)
C13	22(1)	17(1)	26(1)	3(1)	-5(1)	-1(1)
N1	16(1)	15(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
N2	17(1)	22(1)	20(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
N3	22(1)	24(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
N4	22(1)	24(1)	28(1)	-7(1)	-3(1)	-1(1)
N5	16(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	-3(1)	3(1)
N6	21(1)	19(1)	17(1)	1(1)	0(1)	2(1)
N7	16(1)	15(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
P1	16(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
P2	13(1)	15(1)	17(1)	1(1)	0(1)	1(1)
P3	18(1)	19(1)	18(1)	2(1)	2(1)	2(1)
Cl3	26(1)	30(1)	24(1)	2(1)	9(1)	6(1)
Cl4	34(1)	19(1)	28(1)	5(1)	6(1)	2(1)



Ek:5.(VI) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0771 (300-667-1)	
Empirical formula	C ₈ H ₁₉ Cl ₂ N ₆ OP ₃	
Formula weight	379.10	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.67780 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 8.2048(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.3131(15)$ Å	$\beta = 95.036(3)^\circ$
	$c = 25.818(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1543.2(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.632 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.736 mm ⁻¹	
$F(000)$	784	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.08 × 0.03 × 0.005 mm ³	
θ range for data collection	2.70 – 25.33°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -9 \leq k \leq 9, -32 \leq l \leq 32$	
Reflections collected	12582	
Independent reflections	3237 [$R_{int} = 0.0583$]	
Completeness to $\theta = 25.33^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9927 and 0.9435	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3237 / 0 / 182	
Goodness-of-fit on F^2	1.135	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0928, wR2 = 0.2422$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1157, wR2 = 0.2566$	
Largest diff. peak and hole	2.361 and -0.773 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. 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:
Synchrotron structure.

P1-P2 = 2.823, P2-P3 = 2.754, P1-P3 = 2.767, max deviation from mean plane = 0.116.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U^{\#}$ tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>	<i>S.o.f.</i>
C1	1012(9)	12543(9)	4353(3)	25(1)	1
C2	2124(9)	13613(10)	4027(3)	30(2)	1
C3	2725(8)	12602(9)	3563(3)	24(1)	1
C4	1307(8)	12076(10)	3158(3)	25(1)	1
C5	2998(8)	10141(11)	2635(3)	26(2)	1
C6	3125(8)	8373(11)	2338(3)	28(2)	1
C7	3004(8)	6689(10)	2686(3)	28(2)	1
C8	3780(9)	7417(12)	4896(3)	34(2)	1
N1	1975(6)	8527(8)	3807(2)	22(1)	1
N2	-990(7)	8459(8)	3271(2)	24(1)	1
N3	-693(7)	8490(9)	4335(2)	27(1)	1
N4	1766(7)	10882(8)	4595(2)	24(1)	1
N5	1460(6)	10273(8)	2898(2)	21(1)	1
N6	1444(7)	6689(8)	2926(2)	23(1)	1
P1	1267(2)	8855(3)	4350(1)	23(1)	1
P2	969(2)	8480(2)	3257(1)	21(1)	1
P3	-1754(2)	8299(3)	3807(1)	24(1)	1
Cl1	-3603(2)	10096(4)	3801(1)	44(1)	1
Cl2	-3032(3)	5938(3)	3828(1)	46(1)	1
O1	2014(6)	7510(7)	4784(2)	26(1)	1

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1–N4	1.478(9)	C7–H7A	0.9900
C1–C2	1.512(9)	C7–H7B	0.9900
C1–H1A	0.9900	C8–O1	1.454(8)
C1–H1B	0.9900	C8–H8A	0.9800
C2–C3	1.526(9)	C8–H8B	0.9800
C2–H2A	0.9900	C8–H8C	0.9800
C2–H2B	0.9900	N1–P2	1.580(6)
C3–C4	1.544(10)	N1–P1	1.581(5)
C3–H3A	0.9900	N2–P3	1.573(5)
C3–H3B	0.9900	N2–P2	1.611(5)
C4–N5	1.489(9)	N3–P3	1.557(6)
C4–H4A	0.9900	N3–P1	1.627(6)
C4–H4B	0.9900	N4–P1	1.650(6)
C5–N5	1.489(8)	N4–H4	0.8800
C5–C6	1.511(10)	N5–P2	1.675(6)
C5–H5A	0.9900	N6–P2	1.630(6)
C5–H5B	0.9900	N6–H6	0.8800
C6–C7	1.532(10)	P1–O1	1.574(5)
C6–H6A	0.9900	P3–Cl1	2.006(3)
C6–H6B	0.9900	P3–Cl2	2.023(3)
C7–N6	1.471(8)	H6A–C6–H6B	107.9
N4–C1–C2	114.2(6)	N6–C7–C6	110.5(6)
N4–C1–H1A	108.7	N6–C7–H7A	109.5
C2–C1–H1A	108.7	C6–C7–H7A	109.5
N4–C1–H1B	108.7	N6–C7–H7B	109.5
C2–C1–H1B	108.7	C6–C7–H7B	109.5
H1A–C1–H1B	107.6	H7A–C7–H7B	108.1
C1–C2–C3	115.9(6)	O1–C8–H8A	109.5
C1–C2–H2A	108.3	O1–C8–H8B	109.5
C3–C2–H2A	108.3	H8A–C8–H8B	109.5
C1–C2–H2B	108.3	O1–C8–H8C	109.5

C3-C2-H2B	108.3	H8A-C8-H8C	109.5
H2A-C2-H2B	107.4	H8B-C8-H8C	109.5
C2-C3-C4	112.2(6)	P2-N1-P1	126.6(3)
C2-C3-H3A	109.2	P3-N2-P2	119.8(4)
C4-C3-H3A	109.2	P3-N3-P1	120.7(3)
C2-C3-H3B	109.2	C1-N4-P1	119.7(5)
C4-C3-H3B	109.2	C1-N4-H4	120.2
H3A-C3-H3B	107.9	P1-N4-H4	120.2
N5-C4-C3	115.9(6)	C4-N5-C5	111.8(5)
N5-C4-H4A	108.3	C4-N5-P2	114.3(4)
C3-C4-H4A	108.3	C5-N5-P2	117.2(5)
N5-C4-H4B	108.3	C7-N6-P2	118.6(5)
C3-C4-H4B	108.3	C7-N6-H6	120.7
H4A-C4-H4B	107.4	P2-N6-H6	120.7
N5-C5-C6	112.7(5)	O1-P1-N1	112.6(3)
N5-C5-H5A	109.0	O1-P1-N3	103.7(3)
C6-C5-H5A	109.0	N1-P1-N3	113.2(3)
N5-C5-H5B	109.0	O1-P1-N4	102.7(3)
C6-C5-H5B	109.0	N1-P1-N4	112.3(3)
H5A-C5-H5B	107.8	N3-P1-N4	111.6(3)
C5-C6-C7	112.3(6)	N1-P2-N2	115.0(3)
C5-C6-H6A	109.1	N1-P2-N6	111.0(3)
C7-C6-H6A	109.1	N2-P2-N6	106.8(3)
C5-C6-H6B	109.1	N1-P2-N5	110.4(3)
C7-C6-H6B	109.1	N3-P3-C12	107.8(3)
N2-P2-N5	108.0(3)	N2-P3-C12	109.5(2)
N6-P2-N5	105.0(3)	Cl1-P3-Cl2	99.54(13)
N3-P3-N2	121.8(3)	C8-O1-P1	119.3(4)
N3-P3-Cl1	108.2(2)		
N2-P3-Cl1	107.6(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	28(3)	28(4)	20(3)	0(3)	13(3)	3(3)
C2	33(4)	28(4)	29(4)	1(3)	11(3)	-1(3)
C3	22(3)	26(4)	26(3)	-1(3)	11(3)	-1(3)
C4	27(3)	28(4)	21(3)	2(3)	11(3)	-2(3)
C5	13(3)	42(4)	26(3)	0(3)	12(3)	-3(3)
C6	17(3)	46(4)	22(3)	-3(3)	12(3)	-1(3)
C7	21(3)	33(4)	31(4)	-5(3)	8(3)	4(3)
C8	21(4)	50(5)	32(4)	0(3)	3(3)	5(3)
N1	15(2)	30(3)	21(3)	-1(2)	12(2)	2(2)
N2	18(3)	34(3)	20(3)	3(2)	8(2)	-1(2)
N3	18(3)	44(4)	21(3)	-1(3)	11(2)	0(2)
N4	19(3)	35(3)	19(3)	-5(2)	5(2)	-3(2)
N5	16(2)	28(3)	20(3)	2(2)	10(2)	2(2)
N6	22(3)	23(3)	25(3)	-7(2)	13(2)	-2(2)
P1	19(1)	31(1)	19(1)	0(1)	10(1)	1(1)
P2	17(1)	28(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
P3	16(1)	37(1)	22(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
Cl1	26(1)	76(2)	33(1)	-2(1)	12(1)	17(1)
Cl2	49(1)	58(1)	34(1)	-7(1)	19(1)	-24(1)
O1	25(2)	34(3)	21(2)	3(2)	11(2)	-1(2)
C1	28(3)	28(4)	20(3)	0(3)	13(3)	3(3)



Ek:6.(VII) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını

Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0770 (300-667-2)	
Empirical formula	C ₉ H ₂₂ ClN ₆ O ₂ P ₃	
Formula weight	374.69	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 8.395(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.337(3)$ Å	$\beta = 98.62(11)^\circ$
	$c = 25.54(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1556(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.600 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.568 mm ⁻¹	
$F(000)$	784	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	0.18 × 0.10 × 0.08 mm ³	
θ range for data collection	3.13 – 27.50°	
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10, –9 ≤ k ≤ 9, –33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	15527	
Independent reflections	3309 [$R_{int} = 0.1071$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	92.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9560 and 0.9047	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3309 / 0 / 201	
Goodness-of-fit on F^2	1.088	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0648$, $wR2 = 0.1561$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0997$, $wR2 = 0.1814$	
Extinction coefficient	0.0012(14)	
Largest diff. peak and hole	0.506 and –0.725 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.767, P2-P3 = 2.826, P1-P3 = 2.751, max deviation from mean plane = 0.145 (P2). P1, P2, P3 = S.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U^{\#}$ tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f
C1	-3176(7)	413(7)	4088(2)	40(1)	1
C2	4025(5)	2711(6)	4957(2)	27(1)	1
C3	928(5)	7509(5)	4353(2)	23(1)	1
C4	2007(6)	8701(5)	4066(2)	26(1)	1
C5	2699(6)	7767(5)	3615(2)	25(1)	1
C6	1378(5)	7208(5)	3158(2)	22(1)	1
C7	3026(5)	5329(5)	2655(2)	22(1)	1
C8	3175(5)	3569(5)	2350(2)	22(1)	1
C9	3102(5)	1911(5)	2703(2)	21(1)	1
N1	-477(5)	3304(5)	4323(1)	24(1)	1
N2	2135(4)	3682(4)	3841(1)	17(1)	1
N3	-811(5)	3578(4)	3241(1)	23(1)	1
N4	1611(5)	1846(4)	2928(1)	18(1)	1
N5	1547(4)	5413(4)	2905(1)	19(1)	1
N6	1767(4)	5919(4)	4631(1)	21(1)	1
O1	-2417(4)	1253(4)	3676(1)	30(1)	1
O2	2292(4)	2589(4)	4828(1)	22(1)	1
P1	-1536(1)	3148(1)	3760(1)	21(1)	1
P2	1402(1)	3872(1)	4373(1)	19(1)	1
P3	1113(1)	3626(1)	3258(1)	18(1)	1
Cl1	-3451(2)	4843(2)	3770(1)	36(1)	1

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1-O1	1.446(6)	C7-H7A	0.9900
C1-H1A	0.9800	C7-H7B	0.9900
C1-H1B	0.9800	C8-C9	1.522(6)
C1-H1C	0.9800	C8-H8A	0.9900
C2-O2	1.445(6)	C8-H8B	0.9900
C2-H2A	0.9800	C9-N4	1.454(6)
C2-H2B	0.9800	C9-H9A	0.9900
C2-H2C	0.9800	C9-H9B	0.9900
C3-N6	1.488(5)	N1-P1	1.577(5)
C3-C4	1.524(6)	N1-P2	1.619(4)
C3-H3A	0.9900	N2-P2	1.579(5)
C3-H3B	0.9900	N2-P3	1.604(5)
C4-C5	1.530(6)	N3-P1	1.573(5)
C4-H4A	0.9900	N3-P3	1.609(4)
C4-H4B	0.9900	N4-P3	1.643(4)
C5-C6	1.541(6)	N4-H4N	0.83(4)
C5-H5A	0.9900	N5-P3	1.662(4)
C5-H5B	0.9900	N6-P2	1.651(3)
C6-N5	1.483(5)	N6-H6N	0.87(4)
C6-H6A	0.9900	O1-P1	1.575(3)
C6-H6B	0.9900	O2-P2	1.594(4)
C7-N5	1.480(6)	P1-Cl1	2.036(2)
C7-C8	1.523(6)	C5-C6-H6A	107.9
O1-C1-H1A	109.5	N5-C6-H6B	107.9
O1-C1-H1B	109.5	C5-C6-H6B	107.9
H1A-C1-H1B	109.5	H6A-C6-H6B	107.2
O1-C1-H1C	109.5	N5-C7-C8	113.3(3)
H1A-C1-H1C	109.5	N5-C7-H7A	108.9
H1B-C1-H1C	109.5	C8-C7-H7A	108.9
O2-C2-H2A	109.5	N5-C7-H7B	108.9
O2-C2-H2B	109.5	C8-C7-H7B	108.9
H2A-C2-H2B	109.5	H7A-C7-H7B	107.7

O2-C2-H2C	109.5	C9-C8-C7	111.2(4)
H2A-C2-H2C	109.5	C9-C8-H8A	109.4
H2B-C2-H2C	109.5	C7-C8-H8A	109.4
N6-C3-C4	114.0(4)	C9-C8-H8B	109.4
N6-C3-H3A	108.8	C7-C8-H8B	109.4
C4-C3-H3A	108.8	H8A-C8-H8B	108.0
N6-C3-H3B	108.8	N4-C9-C8	112.0(3)
C4-C3-H3B	108.8	N4-C9-H9A	109.2
H3A-C3-H3B	107.6	C8-C9-H9A	109.2
C3-C4-C5	115.2(4)	N4-C9-H9B	109.2
C3-C4-H4A	108.5	C8-C9-H9B	109.2
C5-C4-H4A	108.5	H9A-C9-H9B	107.9
C3-C4-H4B	108.5	P1-N1-P2	119.9(2)
C5-C4-H4B	108.5	P2-N2-P3	125.3(3)
H4A-C4-H4B	107.5	P1-N3-P3	119.6(2)
C4-C5-C6	112.3(4)	C9-N4-P3	118.5(3)
C4-C5-H5A	109.1	C9-N4-H4N	115(3)
C6-C5-H5A	109.1	P3-N4-H4N	114(3)
C4-C5-H5B	109.1	C7-N5-C6	111.5(3)
C6-C5-H5B	109.1	C7-N5-P3	117.9(3)
H5A-C5-H5B	107.9	C6-N5-P3	114.9(3)
N5-C6-C5	117.4(3)	C3-N6-P2	118.4(3)
N5-C6-H6A	107.9	N2-P2-N1	114.3(2)
C3-N6-H6N	106(3)	O2-P2-N1	104.46(19)
P2-N6-H6N	109(3)	N2-P2-N6	110.61(19)
C1-O1-P1	121.7(3)	O2-P2-N6	101.9(2)
C2-O2-P2	118.3(3)	N1-P2-N6	112.70(19)
N3-P1-O1	107.14(19)	N2-P3-N3	114.9(2)
N3-P1-N1	121.2(3)	N2-P3-N4	110.8(2)
O1-P1-N1	112.17(18)	N3-P3-N4	107.5(2)
N3-P1-Cl1	107.09(16)	N2-P3-N5	110.7(2)
O1-P1-Cl1	100.68(16)	N3-P3-N5	107.62(19)
N1-P1-Cl1	106.44(17)	N4-P3-N5	104.8(2)
N2-P2-O2	112.0(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	50(4)	46(3)	25(2)	0(2)	11(2)	-21(2)
C2	25(3)	29(2)	26(2)	1(2)	1(2)	4(2)
C3	28(3)	17(2)	23(2)	-2(2)	6(2)	0(2)
C4	38(3)	18(2)	21(2)	-3(2)	0(2)	3(2)
C5	35(3)	18(2)	22(2)	-2(2)	5(2)	-2(2)
C6	32(3)	14(2)	21(2)	2(1)	5(2)	3(2)
C7	23(3)	24(2)	18(2)	3(2)	3(2)	-4(2)
C8	22(3)	26(2)	21(2)	2(2)	11(2)	0(2)
C9	19(2)	21(2)	26(2)	-4(2)	10(2)	0(2)
N1	34(2)	28(2)	11(2)	-3(1)	7(2)	-2(2)
N2	23(2)	16(2)	13(2)	0(1)	4(1)	-2(1)
N3	26(2)	28(2)	14(2)	0(1)	2(2)	1(2)
N4	22(2)	18(2)	15(2)	-2(1)	5(2)	-2(2)
N5	25(2)	15(2)	17(2)	1(1)	6(1)	1(1)
N6	30(2)	23(2)	12(2)	-2(1)	6(2)	0(2)
O1	39(2)	32(2)	19(2)	-5(1)	7(1)	-15(1)
O2	28(2)	20(1)	18(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
P1	25(1)	22(1)	16(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
P2	24(1)	18(1)	14(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
P3	25(1)	16(1)	14(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
Cl1	34(1)	46(1)	27(1)	-3(1)	6(1)	12(1)

Ek:7.(VIII) Bileşiminin Tek Kristal X-ışını Kırınım Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0795 (300-668)
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₃ Cl ₂ N ₆ OP ₃
Formula weight	407.15
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> = 14.3554(4) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 14.0329(10) Å $\beta = 96.249(4)^\circ$ <i>c</i> = 18.1035(13) Å $\gamma = 90^\circ$ Volume 3625.2(4) Å ³
<i>Z</i>	8
Density (calculated)	1.492 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.632 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1696
Crystal	Plate; colourless
Crystal size	0.22 × 0.20 × 0.04 mm ³
θ range for data collection	3.20 – 27.50°
Index ranges	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	55203
Independent reflections	8313 [<i>R</i> _{int} = 0.0311]
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9751 and 0.8734
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8313 / 0 / 428
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.010
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0273, <i>wR</i> 2 = 0.0669
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0338, <i>wR</i> 2 = 0.0705
Extinction coefficient	0.0015(2)
Largest diff. peak and hole	0.323 and –0.353 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. 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. 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 = 2.835, P2-P3 = 2.772, P1-P3 = 2.781, max deviation from mean plane = 0.133 (N1). P4-P5 = 2.845, P5-P6 = 2.769, P4-P6 = 2.778, max deviation from mean plane = 0.142 (N7).

P1, P2, P4, P5 = R. Centrosymmetric space group so S racemates generated by symmetry.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized $U^{\#}$ tensor

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	9585(1)	-380(1)	1834(1)	20(1)	1
C2	9317(1)	-465(1)	1002(1)	23(1)	1
C3	8787(1)	407(1)	686(1)	22(1)	1
C4	7254(1)	1250(1)	660(1)	20(1)	1
C5	6249(1)	860(1)	566(1)	22(1)	1
C6	5490(1)	1619(1)	591(1)	24(1)	1
C7	5489(1)	2118(1)	1337(1)	21(1)	1
C8	6421(1)	400(1)	3866(1)	23(1)	1
C9	5780(1)	-320(1)	4157(1)	33(1)	1
C10	6737(2)	1153(2)	4430(1)	46(1)	1
C11	14670(1)	3589(1)	2859(1)	22(1)	1
C12	14614(1)	3390(1)	3677(1)	32(1)	1
C13	14268(2)	2386(2)	3820(1)	20(1)	0.813(9)
C13'	13931(9)	2867(10)	3797(4)	19(3)	0.187(9)
C14	13135(1)	1144(1)	3490(1)	26(1)	1
C15	12424(1)	1140(1)	4060(1)	27(1)	1
C16	11528(1)	1684(1)	3805(1)	26(1)	1
C17	10930(1)	1200(1)	3153(1)	26(1)	1
C18	10537(1)	3279(1)	778(1)	21(1)	1
C19	9559(1)	3554(2)	460(1)	40(1)	1
C20	11222(1)	4093(1)	801(1)	34(1)	1
N1	7053(1)	440(1)	2274(1)	13(1)	1
N2	6915(1)	2230(1)	2769(1)	18(1)	1
N3	8503(1)	1639(1)	2214(1)	18(1)	1
N4	8762(1)	-226(1)	2245(1)	16(1)	1
N5	7915(1)	557(1)	1040(1)	16(1)	1
N6	5465(1)	1469(1)	1969(1)	18(1)	1
N7	12048(1)	2865(1)	2378(1)	15(1)	1
N8	11511(1)	1464(1)	1422(1)	20(1)	1
N9	13363(1)	1762(1)	1875(1)	18(1)	1
N10	13737(1)	3517(1)	2435(1)	17(1)	1
N11	13455(1)	2102(1)	3313(1)	21(1)	1
N12	10542(1)	1877(1)	2584(1)	18(1)	1
O1	5890(1)	837(1)	3218(1)	18(1)	1
O2	10453(1)	2951(1)	1530(1)	17(1)	1
P1	8031(1)	620(1)	1961(1)	13(1)	1
P2	6384(1)	1244(1)	2548(1)	14(1)	1
P3	7956(1)	2402(1)	2623(1)	16(1)	1
P4	13120(1)	2549(1)	2484(1)	14(1)	1
P5	11193(1)	2278(1)	1973(1)	14(1)	1
P6	12571(1)	1297(1)	1329(1)	16(1)	1
Cl1	8024(1)	3657(1)	2085(1)	27(1)	1
Cl2	8705(1)	2744(1)	3601(1)	27(1)	1
Cl3	12783(1)	1607(1)	263(1)	27(1)	1

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

C1–N4	1.4773(19)	C14–H14A	0.9900
C1–C2	1.519(2)	C14–H14B	0.9900
C1–H1A	0.9900	C15–C16	1.523(2)
C1–H1B	0.9900	C15–H15A	0.9900
C2–C3	1.519(2)	C15–H15B	0.9900
C2–H2A	0.9900	C16–C17	1.539(2)
C2–H2B	0.9900	C16–H16A	0.9900
C3–N5	1.4814(19)	C16–H16B	0.9900
C3–H3A	0.9900	C17–N12	1.466(2)
C3–H3B	0.9900	C17–H17A	0.9900
C4–N5	1.4767(18)	C17–H17B	0.9900
C4–C5	1.535(2)	C18–O2	1.4543(18)
C4–H4A	0.9900	C18–C20	1.505(2)
C4–H4B	0.9900	C18–C19	1.508(2)
C5–C6	1.527(2)	C18–H18	1.0000
C5–H5A	0.9900	C19–H19A	0.9800
C5–H5B	0.9900	C19–H19B	0.9800
C6–C7	1.522(2)	C19–H19C	0.9800
C6–H6A	0.9900	C20–H20A	0.9800
C6–H6B	0.9900	C20–H20B	0.9800
C7–N6	1.4649(19)	C20–H20C	0.9800
C7–H7A	0.9900	N1–P1	1.5909(12)
C7–H7B	0.9900	N1–P2	1.5950(12)
C8–O1	1.4627(17)	N2–P3	1.5646(13)
C8–C9	1.499(2)	N2–P2	1.6091(13)
C8–C10	1.505(3)	N3–P3	1.5615(13)
C8–H8	1.0000	N3–P1	1.6272(13)
C9–H9A	0.9800	N4–P1	1.6295(13)
C9–H9B	0.9800	N4–H4N	0.79(2)
C9–H9C	0.9800	N5–P1	1.6593(13)
C10–H10A	0.9800	N6–P2	1.6243(13)
C10–H10B	0.9800	N6–H6N	0.781(19)
C10–H10C	0.9800	N7–P5	1.5903(12)
C11–N10	1.4721(18)	N7–P4	1.5921(12)
C11–C12	1.518(2)	N8–P6	1.5661(13)
C11–H11A	0.9900	N8–P5	1.6150(13)
C11–H11B	0.9900	N9–P6	1.5642(13)
C12–C13'	1.263(9)	N9–P4	1.6256(13)
C12–C13	1.524(3)	N10–P4	1.6297(13)
C12–H12A	0.9900	N10–H10N	0.78(2)
C12–H12B	0.9900	N11–P4	1.6487(13)
C13–N11	1.460(2)	N12–P5	1.6243(13)
C13–H13A	0.9900	N12–H12N	0.83(2)
C13–H13B	0.9900	O1–P2	1.5771(10)
C13'–N11	1.502(9)	O2–P5	1.5743(10)
C13'–H13C	0.9900	P3–C11	2.0202(6)
C13'–H13D	0.9900	P3–C12	2.0269(6)
C14–N11	1.469(2)	P6–C14	2.0136(6)
C14–C15	1.527(2)	P6–C13	2.0335(6)
N4–C1–C2	112.39(12)	C3–C2–H2A	109.2
N4–C1–H1A	109.1	C1–C2–H2A	109.2
C2–C1–H1A	109.1	C3–C2–H2B	109.2
N4–C1–H1B	109.1	C1–C2–H2B	109.2
C2–C1–H1B	109.1	H2A–C2–H2B	107.9
H1A–C1–H1B	107.9	N5–C3–C2	111.35(13)
C3–C2–C1	111.87(13)	N5–C3–H3A	109.4
C2–C3–H3A	109.4	H12A–C12–H12B	107.8
N5–C3–H3B	109.4	N11–C13–C12	113.5(2)
C2–C3–H3B	109.4	N11–C13–H13A	108.9

H3A-C3-H3B	108.0	C12-C13-H13A	108.9
N5-C4-C5	111.41(13)	N11-C13-H13B	108.9
N5-C4-H4A	109.3	C12-C13-H13B	108.9
C5-C4-H4A	109.3	H13A-C13-H13B	107.7
N5-C4-H4B	109.3	C12-C13'-N11	128.8(7)
C5-C4-H4B	109.3	C12-C13'-H13C	105.1
H4A-C4-H4B	108.0	N11-C13'-H13C	105.1
C6-C5-C4	114.37(14)	C12-C13'-H13D	105.1
C6-C5-H5A	108.7	N11-C13'-H13D	105.1
C4-C5-H5A	108.7	H13C-C13'-H13D	105.9
C6-C5-H5B	108.7	N11-C14-C15	113.52(14)
C4-C5-H5B	108.7	N11-C14-H14A	108.9
H5A-C5-H5B	107.6	C15-C14-H14A	108.9
C7-C6-C5	114.63(13)	N11-C14-H14B	108.9
C7-C6-H6A	108.6	C15-C14-H14B	108.9
C5-C6-H6A	108.6	H14A-C14-H14B	107.7
C7-C6-H6B	108.6	C16-C15-C14	113.42(13)
C5-C6-H6B	108.6	C16-C15-H15A	108.9
H6A-C6-H6B	107.6	C14-C15-H15A	108.9
N6-C7-C6	114.11(13)	C16-C15-H15B	108.9
N6-C7-H7A	108.7	C14-C15-H15B	108.9
C6-C7-H7A	108.7	H15A-C15-H15B	107.7
N6-C7-H7B	108.7	C15-C16-C17	113.18(14)
C6-C7-H7B	108.7	C15-C16-H16A	108.9
H7A-C7-H7B	107.6	C17-C16-H16A	108.9
O1-C8-C9	106.19(13)	C15-C16-H16B	108.9
O1-C8-C10	110.01(14)	C17-C16-H16B	108.9
C9-C8-C10	112.68(15)	H16A-C16-H16B	107.8
O1-C8-H8	109.3	N12-C17-C16	112.97(13)
C9-C8-H8	109.3	N12-C17-H17A	109.0
C10-C8-H8	109.3	C16-C17-H17A	109.0
C8-C9-H9A	109.5	N12-C17-H17B	109.0
C8-C9-H9B	109.5	C16-C17-H17B	109.0
H9A-C9-H9B	109.5	H17A-C17-H17B	107.8
C8-C9-H9C	109.5	O2-C18-C20	109.59(13)
H9A-C9-H9C	109.5	O2-C18-C19	105.61(13)
H9B-C9-H9C	109.5	C20-C18-C19	113.25(16)
C8-C10-H10A	109.5	O2-C18-H18	109.4
C8-C10-H10B	109.5	C20-C18-H18	109.4
H10A-C10-H10B	109.5	C19-C18-H18	109.4
C8-C10-H10C	109.5	C18-C19-H19A	109.5
H10A-C10-H10C	109.5	C18-C19-H19B	109.5
H10B-C10-H10C	109.5	H19A-C19-H19B	109.5
N10-C11-C12	110.80(13)	C18-C19-H19C	109.5
N10-C11-H11A	109.5	H19A-C19-H19C	109.5
C12-C11-H11A	109.5	H19B-C19-H19C	109.5
N10-C11-H11B	109.5	C18-C20-H20A	109.5
C12-C11-H11B	109.5	C18-C20-H20B	109.5
H11A-C11-H11B	108.1	H20A-C20-H20B	109.5
C13'-C12-C11	113.6(4)	C18-C20-H20C	109.5
C13'-C12-C13	32.9(7)	H20A-C20-H20C	109.5
C11-C12-C13	112.88(14)	H20B-C20-H20C	109.5
C13'-C12-H12A	78.5	P1-N1-P2	125.71(8)
C11-C12-H12A	109.0	P3-N2-P2	121.73(8)
C13-C12-H12A	109.0	P3-N3-P1	121.38(8)
C13'-C12-H12B	131.9	C1-N4-P1	118.07(10)
C11-C12-H12B	109.0	C1-N4-H4N	113.4(14)
C13-C12-H12B	109.0	P1-N4-H4N	112.2(13)
C4-N5-C3	114.99(12)	O1-P2-N2	111.14(6)
C4-N5-P1	115.01(10)	N1-P2-N2	113.60(6)
C3-N5-P1	116.41(10)	O1-P2-N6	99.52(6)
C7-N6-P2	122.57(11)	N1-P2-N6	114.28(7)
C7-N6-H6N	115.6(14)	N2-P2-N6	108.82(7)

P2-N6-H6N	119.8(14)	N3-P3-N2	120.90(7)
P5-N7-P4	126.75(8)	N3-P3-Cl1	108.41(5)
P6-N8-P5	121.03(8)	N2-P3-Cl1	108.26(5)
P6-N9-P4	121.12(8)	N3-P3-Cl2	109.29(5)
C11-N10-P4	119.87(11)	N2-P3-Cl2	108.33(5)
C11-N10-H10N	113.7(14)	Cl1-P3-Cl2	99.53(2)
P4-N10-H10N	110.6(14)	N7-P4-N9	112.56(6)
C13-N11-C14	111.13(16)	N7-P4-N10	106.60(7)
C13-N11-C13'	32.4(5)	N9-P4-N10	111.76(7)
C14-N11-C13'	131.2(4)	N7-P4-N11	113.45(7)
C13-N11-P4	127.06(13)	N9-P4-N11	107.20(7)
C14-N11-P4	118.71(10)	N10-P4-N11	105.08(7)
C13'-N11-P4	109.2(5)	O2-P5-N7	111.62(6)
C17-N12-P5	120.10(11)	O2-P5-N8	109.31(6)
C17-N12-H12N	115.2(14)	N7-P5-N8	113.29(6)
P5-N12-H12N	114.9(14)	O2-P5-N12	98.55(6)
C8-O1-P2	122.03(9)	N7-P5-N12	109.74(7)
C18-O2-P5	123.10(9)	N8-P5-N12	113.43(7)
N1-P1-N3	113.29(6)	N9-P6-N8	121.16(7)
N1-P1-N4	109.60(7)	N9-P6-Cl4	107.65(5)
N3-P1-N4	108.48(7)	N8-P6-Cl4	108.55(5)
N1-P1-N5	110.74(6)	N9-P6-Cl3	109.66(5)
N3-P1-N5	108.82(7)	N8-P6-Cl3	108.45(5)
N4-P1-N5	105.61(6)	Cl4-P6-Cl3	99.11(2)
O1-P2-N1	108.61(6)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	13(1)	20(1)	27(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C2	18(1)	24(1)	26(1)	-4(1)	7(1)	6(1)
C3	19(1)	29(1)	20(1)	1(1)	8(1)	4(1)
C4	18(1)	24(1)	19(1)	6(1)	2(1)	4(1)
C5	19(1)	28(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C6	17(1)	34(1)	20(1)	7(1)	-1(1)	4(1)
C7	17(1)	23(1)	23(1)	8(1)	2(1)	5(1)
C8	20(1)	30(1)	18(1)	7(1)	3(1)	9(1)
C9	46(1)	31(1)	24(1)	11(1)	9(1)	0(1)
C10	60(1)	51(1)	24(1)	5(1)	-8(1)	-17(1)
C11	12(1)	20(1)	33(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C12	37(1)	27(1)	29(1)	-4(1)	-13(1)	-7(1)
C13	17(1)	23(2)	18(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
C13'	21(5)	22(7)	12(4)	-3(3)	-3(3)	-6(5)
C14	36(1)	18(1)	24(1)	4(1)	-3(1)	4(1)
C15	36(1)	25(1)	20(1)	6(1)	-5(1)	0(1)
C16	32(1)	25(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C17	31(1)	22(1)	24(1)	5(1)	-2(1)	-1(1)
C18	25(1)	25(1)	14(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C19	32(1)	54(1)	30(1)	14(1)	-9(1)	4(1)
C20	43(1)	34(1)	24(1)	4(1)	7(1)	-13(1)
N1	11(1)	12(1)	17(1)	1(1)	2(1)	1(1)
N2	15(1)	16(1)	25(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
N3	13(1)	15(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
N4	13(1)	15(1)	22(1)	2(1)	3(1)	3(1)
N5	14(1)	19(1)	16(1)	2(1)	3(1)	4(1)
N6	10(1)	24(1)	21(1)	7(1)	3(1)	3(1)
N7	11(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
N8	13(1)	23(1)	23(1)	-9(1)	1(1)	-3(1)

N9	11(1)	21(1)	23(1)	-6(1)	2(1)	2(1)
N10	11(1)	14(1)	25(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
N11	20(1)	17(1)	24(1)	-1(1)	-9(1)	1(1)
N12	13(1)	21(1)	19(1)	3(1)	1(1)	0(1)
O1	14(1)	22(1)	17(1)	5(1)	4(1)	4(1)
O2	12(1)	22(1)	16(1)	3(1)	0(1)	2(1)
P1	11(1)	12(1)	16(1)	0(1)	2(1)	1(1)
P2	11(1)	14(1)	16(1)	1(1)	2(1)	2(1)
P3	14(1)	13(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
P4	10(1)	14(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
P5	10(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P6	14(1)	16(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
Cl1	33(1)	15(1)	36(1)	3(1)	10(1)	-1(1)
Cl2	22(1)	32(1)	25(1)	-8(1)	-1(1)	-5(1)
Cl3	25(1)	36(1)	19(1)	4(1)	5(1)	0(1)
Cl4	33(1)	16(1)	30(1)	-4(1)	6(1)	1(1)



Ek:8.(IX) Bileşiğinin Tek Kristal X-ışını Ölçümünden Elde edilen Veriler :

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	05src0177 (300-669)
Empirical formula	C ₁₆ H ₃₈ ClN ₆ O ₃ P ₃
Formula weight	490.88
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.1143(19)$ Å $\alpha = 95.64(4)^\circ$ $b = 10.442(3)$ Å $\beta = 108.82(3)^\circ$ $c = 14.014(3)$ Å $\gamma = 90.96(2)^\circ$
Volume	1254.7(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.299 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.372 mm ⁻¹
F(000)	524
Crystal	Needle; colourless
Crystal size	0.35 × 0.03 × 0.03 mm ³
θ range for data collection	2.99 – 27.50°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	28038
Independent reflections	5751 [$R_{int} = 0.0488$]
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9889 and 0.8810
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5751 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0841$
R indices (all data)	$R1 = 0.0464$, $wR2 = 0.0891$
Extinction coefficient	0.0088(10)
Largest diff. peak and hole	0.322 and -0.480 e Å ⁻³

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

Special details:

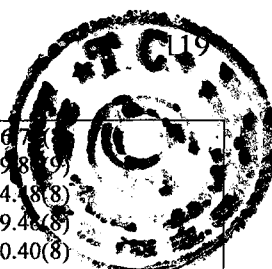
Ring distortion: P1-P2 = 2.985, P2-P3 = 2.798, P1-P3 = 2.818, max dev from mean plane = 0.188 (N1).
P1= S, P2= S.

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^j tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	5934(2)	8060(2)	5679(1)	21(1)	1
C2	5592(2)	6773(2)	5995(1)	23(1)	1
C3	3868(2)	6413(2)	5635(1)	21(1)	1
C4	1580(2)	5825(2)	4108(1)	18(1)	1
C5	417(2)	6523(2)	4534(1)	19(1)	1
C6	-1242(2)	6398(2)	3799(1)	22(1)	1
C7	-1466(2)	7003(2)	2814(1)	21(1)	1
C8	-593(2)	10925(2)	2184(1)	21(1)	1
C9	-391(3)	12282(2)	2696(2)	31(1)	1
C10	-605(3)	10845(2)	1106(1)	31(1)	1
C11	2674(2)	5018(2)	739(1)	24(1)	1
C12	2150(3)	3689(2)	871(2)	36(1)	1
C13	2531(3)	5179(2)	-347(2)	36(1)	1
C14	4552(2)	8762(2)	1525(1)	21(1)	1
C15	3982(2)	10097(2)	1620(2)	28(1)	1
C16	5492(2)	8595(2)	811(2)	28(1)	1
N1	2368(2)	8638(1)	3751(1)	16(1)	1
N2	906(2)	7959(1)	1814(1)	18(1)	1
N3	3575(2)	6904(1)	2787(1)	18(1)	1
N4	5345(2)	8003(2)	4569(1)	19(1)	1
N5	3186(2)	6371(1)	4526(1)	16(1)	1
N6	-837(2)	8330(1)	2959(1)	18(1)	1
O1	731(1)	10251(1)	2786(1)	17(1)	1
O2	1653(1)	5918(1)	1050(1)	20(1)	1
O3	3236(1)	7826(1)	1095(1)	19(1)	1
P1	3633(1)	7463(1)	3881(1)	14(1)	1
P2	769(1)	8750(1)	2787(1)	15(1)	1
P3	2359(1)	7195(1)	1749(1)	16(1)	1
Cl	-2631(1)	10210(1)	4032(1)	21(1)	1

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

C1–N4	1.468(2)	C14–O3	1.462(2)
C1–C2	1.513(3)	C14–C15	1.504(3)
C2–C3	1.516(3)	C14–C16	1.513(3)
C3–N5	1.472(2)	N1–P2	1.6519(16)
C4–N5	1.471(2)	N1–P1	1.6801(15)
C4–C5	1.536(2)	N2–P2	1.5660(16)
C5–C6	1.525(3)	N2–P3	1.5804(15)
C6–C7	1.531(3)	N3–P1	1.5705(15)
C7–N6	1.461(2)	N3–P3	1.5797(16)
C8–O1	1.467(2)	N4–P1	1.6045(16)
C8–C10	1.502(3)	N5–P1	1.6453(15)
C8–C9	1.504(3)	N6–P2	1.6180(15)
C11–O2	1.466(2)	O1–P2	1.5683(13)
C11–C12	1.508(3)	O2–P3	1.5688(14)
C11–C13	1.511(3)	O3–P3	1.5770(13)
N4–C1–C2	109.41(15)	C7–N6–P2	124.33(13)
C1–C2–C3	111.98(15)	C8–O1–P2	124.36(11)
N5–C3–C2	111.65(15)	C11–O2–P3	119.96(11)
N5–C4–C5	114.91(14)	C14–O3–P3	123.44(11)
C6–C5–C4	113.43(15)	N3–P1–N4	112.00(9)
C5–C6–C7	114.47(15)	N3–P1–N5	112.95(8)
N6–C7–C6	114.30(15)	N4–P1–N5	104.18(8)
O1–C8–C10	109.47(15)	N3–P1–N1	107.32(8)
O1–C8–C9	105.61(15)	N4–P1–N1	110.87(8)
C10–C8–C9	113.42(17)	N5–P1–N1	109.55(8)



O2-C11-C12	106.50(16)	N2-P2-O1	116.72(9)
O2-C11-C13	108.01(16)	N2-P2-N6	109.82(9)
C12-C11-C13	113.04(17)	O1-P2-N6	104.48(8)
O3-C14-C15	110.07(15)	N2-P2-N1	109.48(8)
O3-C14-C16	104.92(15)	O1-P2-N1	100.40(8)
C15-C14-C16	113.51(16)	N6-P2-N1	115.78(8)
P2-N1-P1	127.26(10)	O2-P3-O3	100.82(7)
P2-N2-P3	125.59(10)	O2-P3-N3	111.21(8)
P1-N3-P3	126.92(10)	O3-P3-N3	109.39(8)
C1-N4-P1	124.10(13)	O2-P3-N2	104.77(8)
C4-N5-C3	114.44(14)	O3-P3-N2	112.69(8)
C4-N5-P1	114.97(11)	N3-P3-N2	
C3-N5-P1	122.62(12)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	19(1)	22(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C2	23(1)	24(1)	18(1)	4(1)	2(1)	4(1)
C3	24(1)	22(1)	16(1)	5(1)	6(1)	1(1)
C4	18(1)	15(1)	22(1)	2(1)	7(1)	0(1)
C5	21(1)	16(1)	22(1)	4(1)	9(1)	1(1)
C6	19(1)	18(1)	31(1)	5(1)	11(1)	1(1)
C7	16(1)	17(1)	26(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C8	19(1)	20(1)	23(1)	6(1)	3(1)	5(1)
C9	39(1)	22(1)	31(1)	3(1)	9(1)	11(1)
C10	39(1)	30(1)	20(1)	7(1)	5(1)	7(1)
C11	25(1)	22(1)	25(1)	-6(1)	8(1)	3(1)
C12	45(1)	22(1)	40(1)	3(1)	12(1)	6(1)
C13	49(1)	33(1)	30(1)	-7(1)	21(1)	4(1)
C14	19(1)	23(1)	18(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C15	32(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	11(1)	-4(1)
C16	24(1)	34(1)	30(1)	6(1)	13(1)	1(1)
N1	19(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
N2	17(1)	22(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
N3	19(1)	18(1)	16(1)	1(1)	7(1)	3(1)
N4	18(1)	19(1)	18(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
N5	17(1)	15(1)	16(1)	2(1)	4(1)	0(1)
N6	18(1)	15(1)	21(1)	0(1)	9(1)	2(1)
O1	19(1)	13(1)	18(1)	3(1)	4(1)	3(1)
O2	21(1)	18(1)	21(1)	-5(1)	8(1)	0(1)
O3	21(1)	22(1)	15(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
P1	15(1)	14(1)	14(1)	1(1)	5(1)	1(1)
P2	16(1)	13(1)	14(1)	1(1)	5(1)	2(1)
P3	18(1)	16(1)	14(1)	0(1)	6(1)	1(1)
Cl1	23(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	11(1)	0(1)