

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

TERSİYERBÜTİLAMİNO TÜREVİ
SİKLOTRİFOSFAZENLER İLE
POLİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERİN
REAKSİYONLARI

İlker ÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2005

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

TERSİYERBÜTİLAMİNO TÜREVİ
SİKLOTRİFOSFAZENLER İLE
POLİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERİN
REAKSİYONLARI

İlker ÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Hanife İBİŞOĞLU

GEBZE
2005

İlker ÜN'ün tez çalışması, G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'un **13.01.2005** tarih ve **2005/2** sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

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

ÜYE :Prof.Dr. Adem KILIÇ

ÜYE :Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ONAY

G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve sayılı kararı.

İmza / Mühür

ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), ter-bütilamin ile DCM’da, altı gün geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan, ter-bütilamino türevi (I) ve (II) bileşikleri elde edildi.

(II) bileşiği ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol; piridin varlığında, THF’de 7 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. İnce tabaka ve kolon kromatografisi teknikleri ile ayırma ve uygun saflaştırma işlemlerinin uygulanması sonucu mono-spiro (III) ve di-spiro (IV) ürünleri elde edildi. (II) bileşiği ile 1,3-propandiolün reaksiyonu DCM’da ve piridin varlığında, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Bu reaksiyondan ürün (V) elde edildi. (I) bileşiği ile spermidinin reaksiyonu, kloroform’da 5 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Ayırma ve uygun saflaştırma işlemleri ile ürün (VI) elde edildi. (II) bileşiği ile spermidinin reaksiyonu kloroform’da 12 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Ayırma ve uygun saflaştırma işlemleri ile ürün (VII) elde edildi. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapıları; FT-IR, elementel analiz, DSC, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H NMR spektrumları ve X ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

SUMMARY

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with ter-butylamine in DCM under reflux for six days and ter-butylamino derivatives (I) and (II) isolated.

Compound (II) was reacted with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol in the presence of pyridine in THF under reflux for seven days. The reaction mixture was separated and purified by using thin layer and column chromatography technique to obtain mono-spiro (III) and di-spiro (IV). Compound (II) was reacted with 1,3-propanediol in the presence of pyridine and DCM at room temperature for 24 hours. The reaction mixture was separated and purified to obtain compound (V). The reaction of compound (I) with spermidine was carried out in chloroform at room temperature for 4 days. The reaction mixture was separated and purified to obtain compound (VI). The reaction of compound (II) with spermidine was carried out in chloroform at room temperature for 12 days. The reaction mixture was separated and purified to obtain compound (VII). The structure of all synthesized compounds were determined by FT-IR, DSC, mass spectroscopy, ^{31}P , ^1H NMR spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction measurement.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ, Prof.Dr. Vefa AHSEN ve tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan, GYTE Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIII
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	3
2.2.Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	4
2.3.Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	5
2.3.1. Reaksiyon Mekanizması	8
2.4.Fosfazenlerin Bazikliği	9
3.Konu İle İlgili Yayın Ve Çalışmalar	11
3.1.Trimerin Tersiyer Bütilamin İle Reaksiyonları	11
3.2.Tersiyerbütilamino Türevi Fosfazenlerin Monofonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonu	15
3.2.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Monofonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları	15
3.2.1.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer bütilaminin Reaksiyonları	15
3.2.1.2. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Dimetilaminin Reaksiyonu	18
3.2.1.3. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Metanolün Reaksiyonu	19
3.2.2. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütilamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Monofonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları	20

3.2.2.1. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütülamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer bütülaminin Reaksiyonu	20
3.2.2.2. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütülamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Dimetilaminin Reaksiyonu	20
3.3. Tersiyerbütülamino Türevi Fosfazenlerin Difonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonları	21
3.3.1. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Difonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları	21
3.3.1.1. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, ve 1,4-bütandiol Reaksiyonları	21
3.3.1.2. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-etandiamin, 1,3-propandiamin, ve 1,4-bütandiamin Reaksiyonları	24
3.3.1.3. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 2-amino-1-etanol, 3-amino-1-propanol ve 4-amino-1-bütanol ile Reaksiyonları	26
3.3.1.4. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin <i>N-N'</i> -dimetil-etan-1,2-diamin, <i>N-N'</i> -dimetil-propan-1,3-diamin, <i>N'</i> -metil-etan-1,2-diamin, <i>N'</i> -metil-propan-1,3-diamin ve 2-metilamino-etanol ile Reaksiyonlar	28
3.3.1.5. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile Reaksiyonu	30
3.4. Tersiyerbütülamino Türevi Fosfazenlerin Polifonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonları	32
3.4.1. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütülamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Sperminin Reaksiyonu	32
4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER	34
5.DENEYSEL BÖLÜM	36
5.1.Genel İşlemler	36
5.2.Deneyler	37
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer bütülaminin Reaksiyonu	37
5.2.2.2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün Reaksiyonu	38
5.2.3. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu	40

5.2.4. 2-tertiyerbütillamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien ile Spermidinin Reaksiyonu	41
5.2.5. 2,2-bistertiyerbütillamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Spermidinin Reaksiyonu	42
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
6.1. 2-tertiyerbütillamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin (I) Yapı Analizi	43
6.2. 2,2-bistertiyerbütillamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin (II) Yapı Analizi	47
6.3. 2,2-bistertiyerbütillamino-4,4-(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin (III) Yapı Analizi	50
6.4. 2,2-bistertiyerbütillamino-4,4,6,6-bis(2,2-dimetil-1,3-propandioksi) siklotrifosfazatrien Bileşğinin (IV) Yapı Analizi	55
6.5. 2,2-bistertiyerbütillamino-4,4-(1,3-propandioksi)-6,6-dikloro siklotrifosfazatrien Bileşğinin (V) Yapı Analizi	58
6.6. 2-tertiyerbütillamino-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien Bileşğinin (VI) Yapı Analizi	61
6.7. 2,2-bistertiyerbütillamino-6-kloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-4,6-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien Bileşğinin (VII) Yapı Analizi	65
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	71
EK:1. (I) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	72
EK:2. (II) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	77
EK:3. (III) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	86
EK:4. (V) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	93
EK:5. (VI) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	97
EK:6. (VII) Bileşğinin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromotography
DCM	Diklorometan
Reflux	Çözücünün kaynama noktasında, geri soğutucu altında ısıtma
NH ₂ Bu ^t	Tersiyer bütüilamin

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
2.1. Trimerin yapısı	5
2.2. $N_3P_3Cl_5(NH_2Et)$ ve $N_3P_3Cl_5(NH_2Bu^t)$ bileşiklerinin, etilamin ve ter-bütilamin ile geminal veya non-geminal bağlanması	7
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tip reaksiyon mekanizması	8
2.4. Ter-bütilamin ile süstitüsyon	9
6.1. (I) bileşiğinin yapısı	43
6.2. (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	46
6.3. (II) bileşiğinin yapısı	47
6.4. (II) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	49
6.5. (III) bileşiğinin yapısı	50
6.6. (III) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	54
6.7. (IV) bileşiğinin yapısı	55
6.8. (V) bileşiğinin yapısı	58
6.9. (V) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	60
6.10. (VI) bileşiğinin yapısı	61
6.11. (VI) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	64
6.12. (VII) bileşiğinin yapısı	65
6.13. (VII) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenmiş yapısı	68

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri	4
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri	4
2.3. Çeşitli aminlerin trimer ile yaptıkları bağlama şekilleri	7
3.1. Bazı tersiyerbütilamino türevlerinin ^{31}P NMR verileri	14
3.2. $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^t)_2(\text{OMe})_4$ bileşiğinin ^{31}P NMR verileri	19
3.3. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri	23
3.4. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri	25
3.5. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri	27
3.6. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri	29
3.7. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin 2,2-dimetil-1,3-propandioksi türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri	31
3.8. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütilamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile spermin reaksiyonu sonucu oluşan bileşiğin ^{31}P NMR ^(a) verileri	33
4.1. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	34
4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	35
6.1. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	69

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUMLAR	SAYFA
6.1. (I) bileşiğinin FT-IR Spektrumu	43
6.2. (I) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	44
6.3. (I) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	45
6.4. (I) bileşiğinin DSC spektrumu	46
6.5. (II) bileşiğinin FT-IR spektrumu	47
6.6. (II) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	48
6.7. (II) bileşiğinin DSC spektrumu	49
6.8. (III) bileşiğinin kütle spektrumu	50
6.9. (III) bileşiğinin FT-IR spektrumu	51
6.10. (III) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	52
6.11. (III) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	53
6.12. (IV) bileşiğinin kütle spektrumu	55
6.13. (IV) numaralı bileşiğin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	56
6.14. (IV) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	57
6.15. (V) bileşiğinin kütle spektrumu	58
6.16. (V) numaralı bileşiğin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	59
6.17. (VI) bileşiğinin kütle spektrumu	61
6.18. (VI) bileşiğinin FT-IR spektrumu	62
6.19. (VI) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	63
6.20. (VII) bileşiğinin kütle spektrumu	65
6.21. (VII) bileşiğinin FT-IR spektrumu	66
6.22. (VII) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	67

1. GİRİŞ

Fosfazenler, fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran, düz zincirli $[(R)HN=PX_3, XP(Y)N=PX_3]$ (R: alkil; X: halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S) ve halkalı $[(NPX_2)_n]$ (X: F, Cl, Br; n=3,12) bileşiklerdir. Bu yapılar, tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük molekülü bileşiklerden polimerlere kadar pek çok bileşiği kapsar.

Fosfazenlere nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile organik, organometalik yada inorganik gruplar bağlanabildiği için bu bileşikler anorganik ve organik kimya arasında bileşikler olarak kabul edilir. Organik çözücülerde çözünmeleri nedeni ile organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar. Fosfazen kimyasının en önemli özelliği çok farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları verebilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çok farklı özellikler kazanabilmesidir.

Polifosfazenlerin yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı olmaları ve elektro kimyasal işlemlerde kullanabilmeleri bu maddelere diğer organik polimerlere göre avantaj sağlamıştır. Bu nedenle polifosfazenler malzeme biliminde önemli bir yer edinmiştir. Günümüze kadar yaklaşık 700 civarında fosfazen türevinin polimeri yapılmış ve bunların çeşitli özellikleri incelenmiştir. Polifosfazenlerin kullanım alanlarının bazıları, yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojel, ilaç salımı için matriksler, enzim immobilizasyonu ve organ mühendisliği alanları), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non lineer optik ve yüksek kırılma indeksine sahip camlar olarak verilebilir.

Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikleriyle ilgili daha çok $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerinin süstitüsyon reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bir kısım aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik [Labarre et al. 1979], antibakteriyel [Konar et al. 2000] ve HIV virüsüne karşı [Brandt et al. 2001]

aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir. [Beak et al.2000].

Bu çalışmada amaç, tersiyer bütülin türevi fosfazen bileşiklerinin polifonksiyonlu bileşikler ile reaksiyonlarını inceleyerek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Bu çalışmada önce, trimer ile tersiyer bütülin türevi fosfazen bileşiklerinin, çıkış maddesi olarak kullanılan (I) ve (II) bileşikler hazırlandı. İzole edilen ve yapısı aydınlatılan (I) bileşiğinin spermidin, (II) bileşiğinin ise 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,3-propandiol ve spermidin ile reaksiyonları incelendi.

Trimerin mono-süstitüe tersiyer bütülin türevi (I) ile spermidinin (1:2) mol oranında reaksiyonu sonucu spiro-cis-ansa (VI) bileşiği sentezlendi.

Trimerin di-süstitüe geminal tersiyer bütülin türevi (II) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün (1:2) mol oranında piridin varlığında reaksiyonu sonucu mono-spiro (III) ve bis-spiro (IV) bileşikler; 1,3-propandiol ile (1:2) mol oranında piridin varlığında reaksiyonu sonucu mono spiro (V) bileşiği; spermidin ile (1:2) mol oranındaki reaksiyonu sonucu ise spiro-cis-ansa (VII) bileşiği sentezlendi.

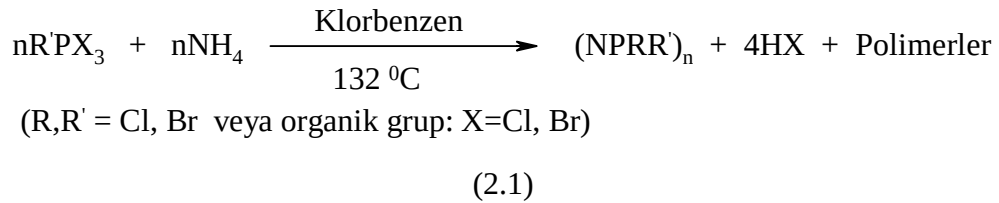
Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle spektrometresi, X-ışınları, ^{31}P , ^1H NMR, FT-IR spektrofotometresi teknikleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi suretiyle 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır. Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$, Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Allcock, 1972].

Fosfazenler, fosforun PX_3 ve PX_5 gibi halojen bileşikleri ile amonyum halojenürlerin simetrik tetrakloroetan (s-TCE) yada klorbenzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip organik bir çözücü ortamındaki reaksiyonlardan sentezlenir (Reaksiyon 2.1).



Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu oldukça karmaşıktır ve bu konuda oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Genel olarak reaksiyon sonucunda % 95 civarı halkalı bileşikler, % 5 civarı da düz zincirli bileşikler oluşur. Halkalı bileşikler 2/3 oranında $(\text{NPCl}_2)_3$, 4 , 1/3 oranında diğer oligomerler den oluşur. Halkalı ve düz zincirli polimerik yapıdaki bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır. Halkalı bileşiklerin, $(\text{PNCl}_2)_{(3-8)}$ birbirinden ayrılması, fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile yapılabilir. Halkalı bileşiklerin oranını veya istenilen türün oranını arttırmak amacı ile birçok çalışma yapılmış fakat önemli bir mesafe alınamamıştır. Reaksiyon mekanizması net olarak bilinmemektedir. Aynı reaksiyon şartları

kullanılmasına rağmen farklı deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde bu bileşiklerin sentezi ile ilgili detaylı çalışmalar vardır ve bunların büyük kısmı patentlidir. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktantların özelliğine, çözücüyeye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlıdır [Emsley and Udy, 1971].

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

Tablo 2.1.Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

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

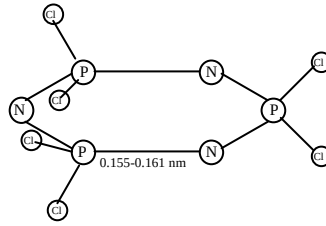
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl₄	CS₂
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

2.2 Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan σ ve π bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu, sp^3 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronun diğer atomlar ile σ bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibriti yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ bağı yapmakta kullanılır, diğer sp^2 hibrit orbitali üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur ve diğer bağ yapmamış tek elektronunu da p_z atomik orbitali üzerinde bulundurur. Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının p_z atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar π bağlarını oluşturur. π

bağlarının varlığı X-ışınları çalışmalarında fosfor-azot bağ uzunluklarının, ($1.58 \text{ \AA}$), tek bağdan ($1.77 \text{ \AA}$) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir [Corbridge, 1974].

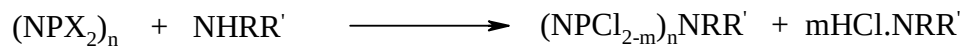


Şekil 2.1 Trimerin yapısı

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

2.3 Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi aminoliz reaksiyonlarıdır. Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur (Reaksiyon 2.2). Çıkan HX genel olarak aminin bir mol fazlası veya tretilamin ve pridin gibi tersiyer bir amin kullanarak tutulur. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur.



(2.2)

Birçok aminosiklofosfazen türevi, kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazı özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedirler ve bu yüzden termal dayanıklılıkları sınırlıdır.

Aminler ile halojenlerin değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Geminal bağlanma ligandların aynı fosfor atomuna, non-geminal bağlanma ise ligandların farklı fosfor atomlarına bağlanmasıdır. Deęiřimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gúcüne, sterikliğine ve çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir. Bu durumda nongeminal ürün baskın yada tamamen oluşur.

Hacimli aminlerde sterik engellilik aynı fosfora bağlanmayı güçleştirir ve nongeminal sübstitüsyon olur. Bu özellikler genel bir eğilim olmasına rağmen istisnai durumlar söz konusudur. Örneğin tersiyerbütülamın gibi hacimli bir aminin nongeminal sübstitüsyon vermesi beklenirken geminal sübstitüsyon verir. Ayrıca fosfazene bağlanmış amino grubu ile, ikinci aminin hidrojen bağı oluşturması da geminal sübstitüsyonu daha etkin yapar.

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerden çok daha fazla uyum içerisindedir. Birçok sekonder amin nongeminal sübstitüsyon verir. Hem geminal hem de nongeminal bağlanmaya yatkın bileşiklerde, reaksiyon ortamı değiştirilerek geminal-nongeminal oranı değişebilmektedir.

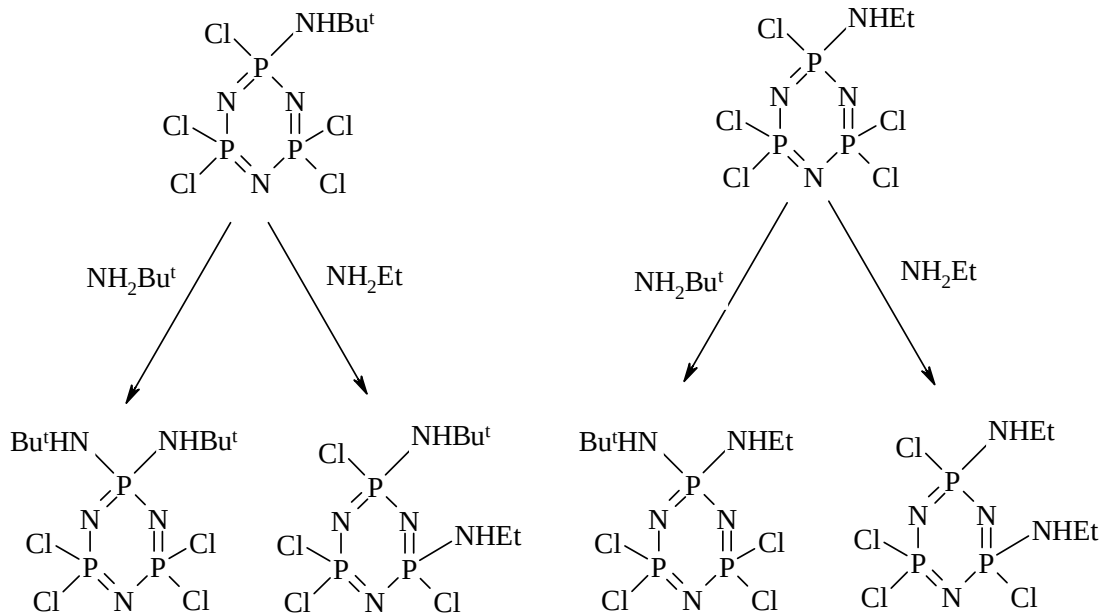
Dimetilamin, piperidin ve muhtemelen metilamin ile olan reaksiyonlarda genellikle non-geminal bağlanma hakim olmaktadır. Bu reaksiyonların kuvvetli bazlar (alkilaminler) ile non-geminal bağlanma, zayıf bazlar (arilaminler) geminal bağlanma takip ettikleri düşünölmektedir. Aynı zamanda trimer reaktif olan aminler (NH_2Me ve NH_2Et) ile non-geminal bis türevlerini verirken daha az reaktif olan aminler (NH_2Bu^t) ile sadece bis-geminal yapılar vermektedir [Shaw, 1965].

Tablo 2.3’de geminal ve non-geminal bağlanma yapan aminler gösterilmektedir [R.A.Shaw *Z.Naturforsch* ,31 h, 641-667, 1976].

Tablo 2.3 Çeşitli aminlerin trimer ile yaptıkları bağlama şekilleri.

<i>Reaktif</i>	<i>geminal</i>	<i>non-geminal</i>
NH ₃	+	
NH ₂ Me		+
NH ₂ Et		+
NHPr ⁱ	+	+
NH ₂ Bu ^t	+	
NH ₂ CH ₂ Ph	(+)	+
NH ₂ Ph	+	

Farklı amin grubu içeren siklofosfazen türevlerinin yapılarını belirlemek amacı ile yapılan çalışmalarda N₃P₃Cl₅(NH₂Et) ve N₃P₃Cl₅(NHBu^t) türevlerinin iki mol etilamin ile reaksiyonunda nongeminal, iki mol ter-bütilamin ile reaksiyonunda ise geminal bileşikler olduğu, reaksiyon mekanizmasını belirleyici grubun, bağlı olan değil, nükleofilin olduğu belirtilmiştir (şekil 2.2) [Keat et a., 1968, Hasan et.al.1975, Shaw, 1976].

**Şekil 2.2.** N₃P₃Cl₅(NH₂Et) ve N₃P₃Cl₅(NHBu^t) bileşiklerinin, etilamin ve *tert*-bütilamin ile geminal veya non-geminal bağlanması

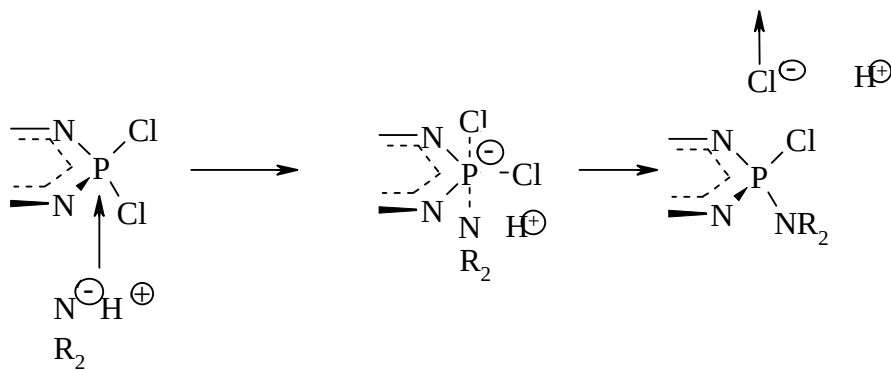
2.3.1 Reaksiyon Mekanizması

Fosfazenlere nötral ambident elektrofiller olarak bakılabilir. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien deki ilk klor atomunun yer değiştirmesi, nitrojen bazlar ile reaksiyonunda, fosfor üzerine nükleofilik saldırı ile meydana gelir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin klor atomlarının, ter-bütilamin grubu ile yer değiştirmesinin sadece geminal pozisyonda meydana gelmesi ve dördüncü klor atomunun, üçüncü klor atomuna göre ter-bütilamin ile yer değişim oranının fazla ve çok daha hızlı oluşması nedeniyle, tris-ter-bütilamino türevinin izine rastlanmamaktadır..

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla da gerçekleşebilir. Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir.

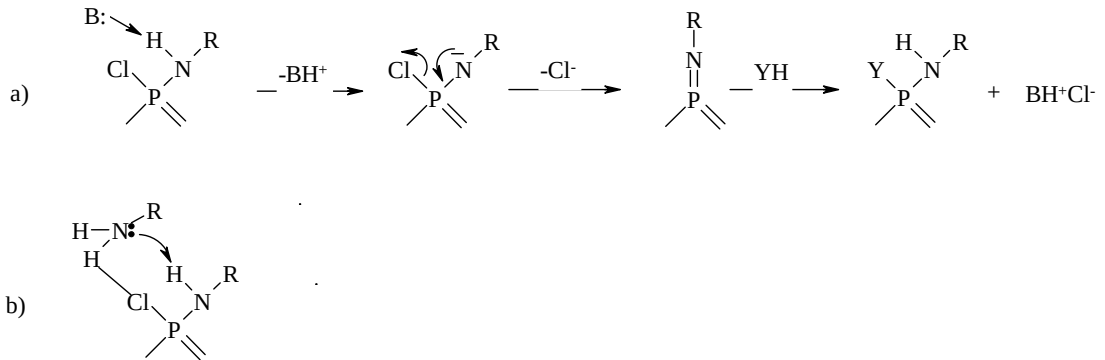
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin ter-bütilamin ile reaksiyonunda ilk ter-bütilamin grubunun bağlanması S_N^2 mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. S_N^2 tip mekanizmada nükleofil saldırısı ve çıkan grubun ayrılışı aynı anda gerçekleşir. Aşağıdaki şekilde S_N^2 tip mekanizma gösterilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tip reaksiyon mekanizması

Primer amino grupları (PClNHR) içeren bileşikler ile baz katalizli reaksiyonlar proton ayrılmasının alternatif bir mekanizması (proton abstraction / chloride elimination) ile gerçekleşebilir (Şekil 2.4.a).

Eğer proton koparan baz (B:), tersiyer bütülin gibi hidrojen bağı yapabilen hidrojen atomları içeriyorsa, bu etkileşim klor iyonunun ayrışmasına yardımcı olabilir. Muhtemel bir siklik geçiş hali gösterilmiştir (Şekil 2.4.b).



Şekil 2.4. Ter-bütülin ile süstitüsyon

Trimerin; ter-bütülinin aşırısı ile eter içerisinde geri soğutucu altında ısıtılarak, gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütülinamo-2,2-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Eğer uygun reaksiyon ortamı sağlanırsa altı klor atomu da ter-bütülin ile yerdeğıştirebilir [Shaw,1965].

2.4. Fosfazenlerin Bazikliği

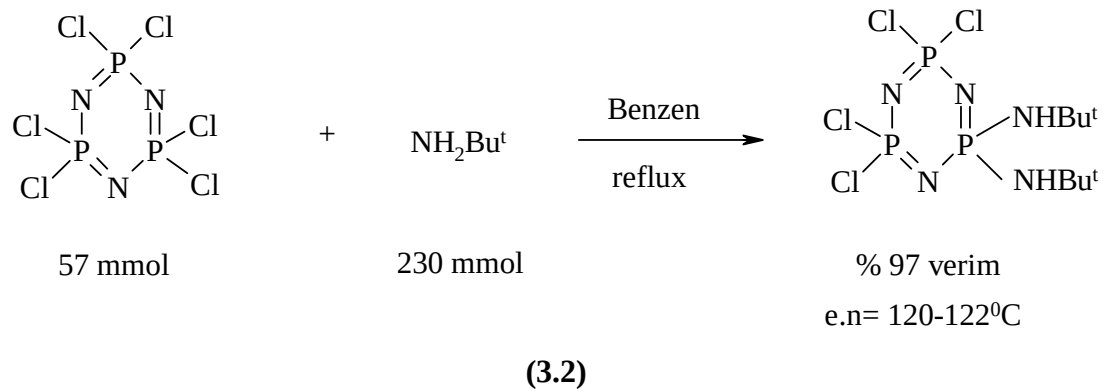
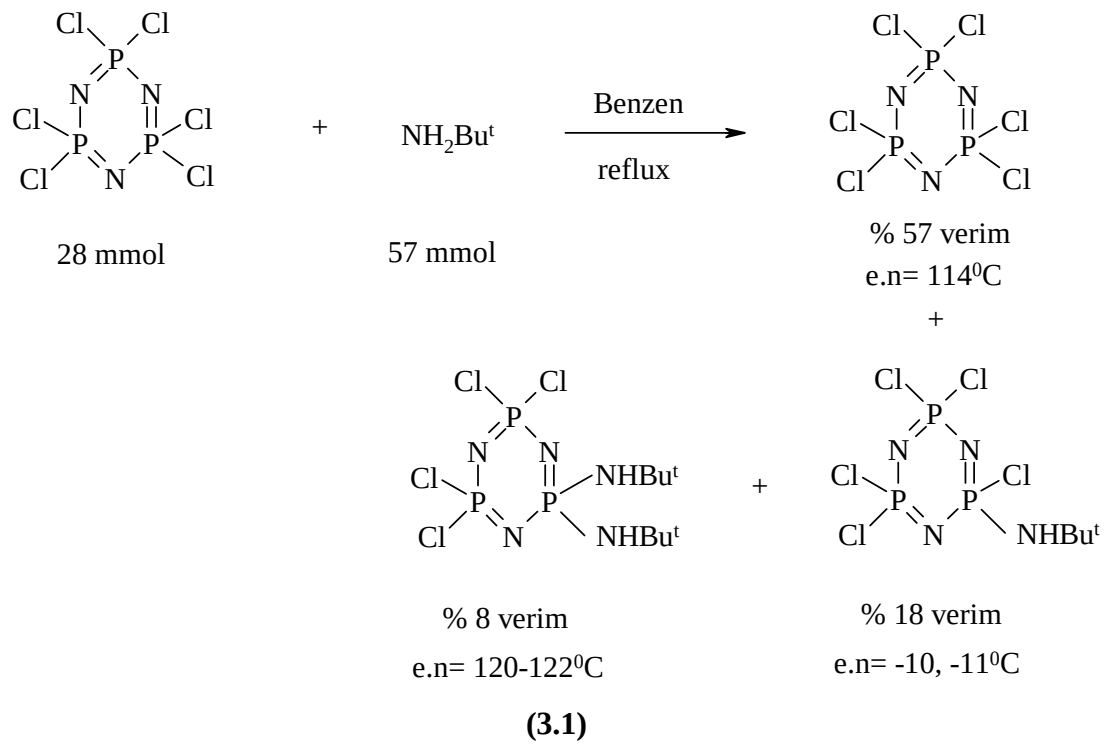
Hekzakistersiyerbütülinamo ve hekzakisdimetilaminosiklotrifosfazatrien nispeten kuvvetli bazlardır. Bu bileşiklerin nitrobenzen içerisindeki pKa değerleri sırasıyla 8.0 ve 7.6'dır. Bilinen tüm hekzakisalkilamino türevlerinin pKa değerleri 7.6 – 8.8 arasında değışir.

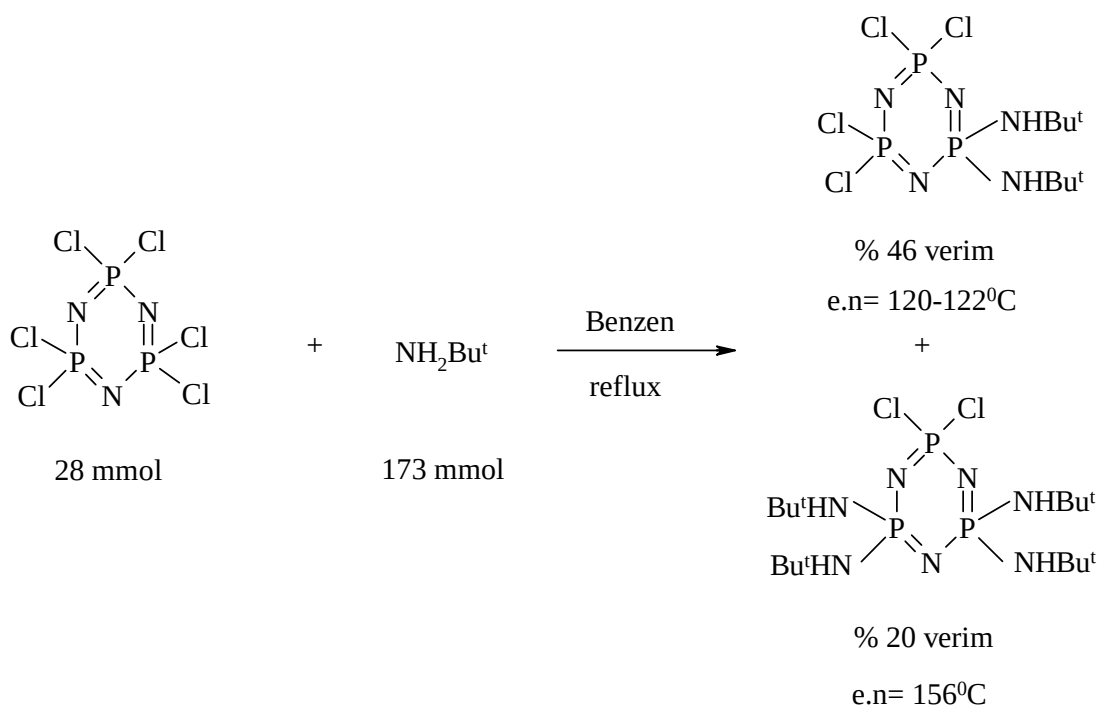
Nitrobenzen içerisinde tetrakis-ter-bütilamino türevi ($pK_a=4.35$), non-geminal terakis-dimetilamino ($pK_a=-1.40$) türevinden oldukça bazıktır. 2,2,4,4-tetra-amino türevlerinin, 2,2,4,6-tetra-amino türevlerinden daha kuvvetli bazlar olduğu düşünülmektedir [Shaw, 1965].

3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

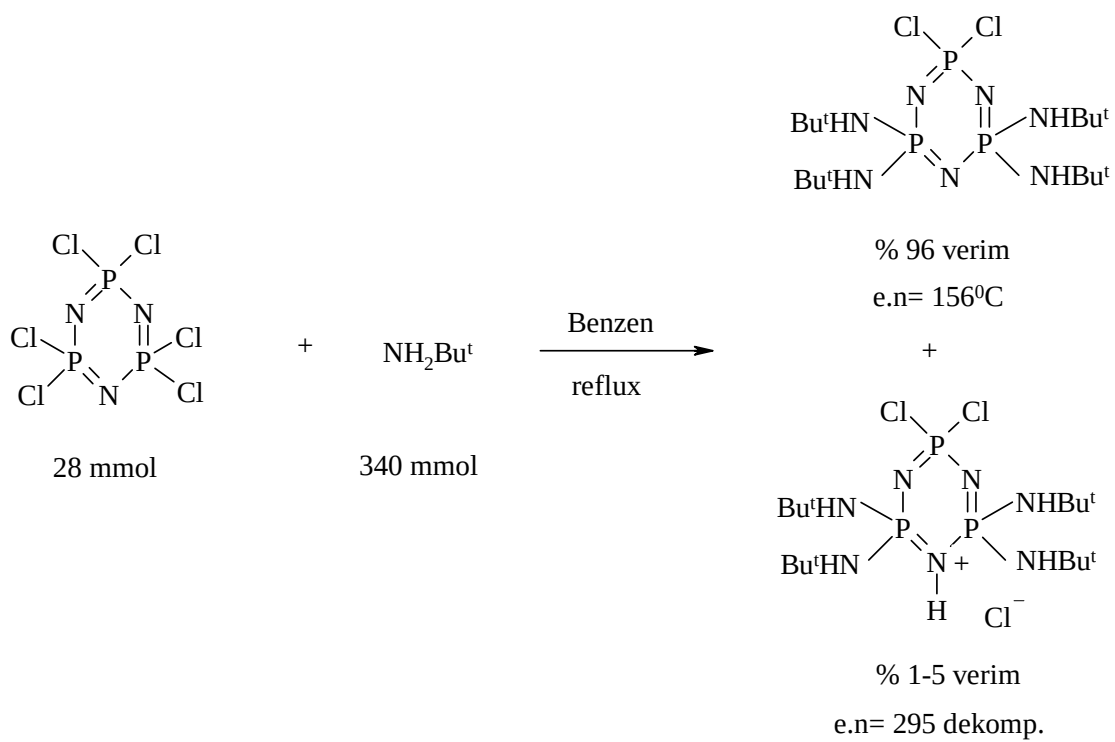
3.1 Trimerin Tersiyer Bütülamın ile Reaksiyonları

R.A.Shaw ve arkadaşları, trimerin ter-bütülamın ile reaksiyonlarını detaylı araştırmışlardır. Bir seri ter-bütülamino türevi madde, yapılarının ve dolayısıyla reaksiyon modelinin açıklanmasına yardımcı olması için hazırlanmıştır [Shaw, 1965].

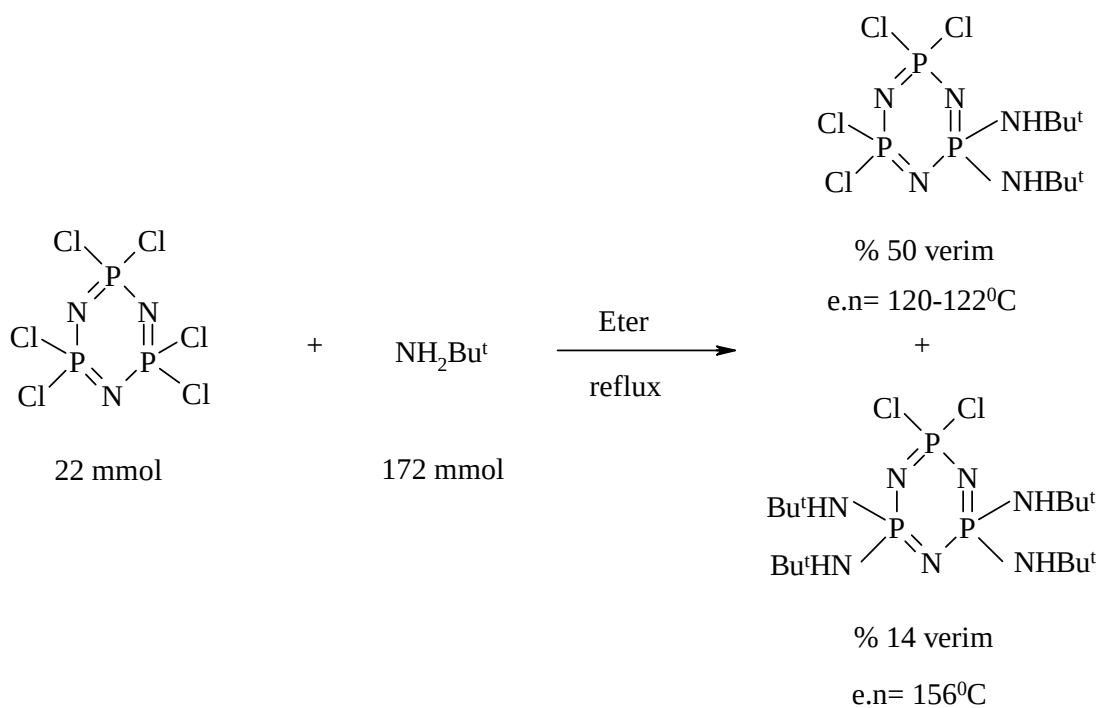




(3.3)

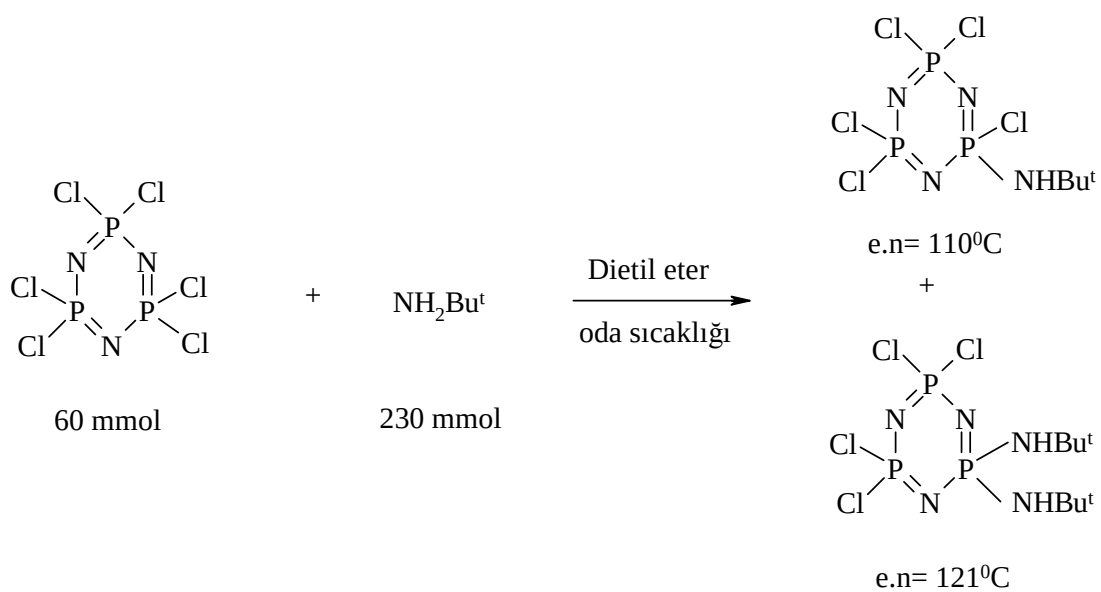


(3.4)



(3.5)

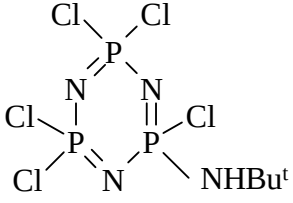
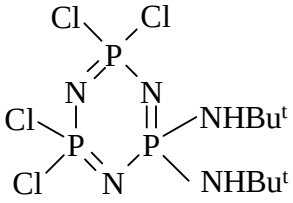
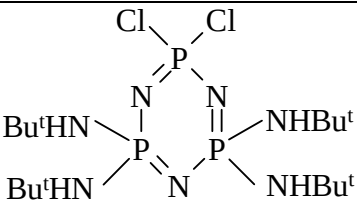
M. J. Bagley ve D.B. Sowerby 1979 yılında yaptıkları çalışmada; Trimer ile ter-bütülinin reaksiyonu sonucunda 2-tertiyerbütülamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin erime noktasını 110⁰C olarak bulmuşlardır [Sowerby, 1979].



(3.6)

Tersiyerbütülamino türevi fosfazenlerin ^{31}P NMR verileri tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Bazı tersiyerbütülamino türevlerinin ^{31}P NMR verileri [Shaw, 1976]

Bileşik	$\delta\text{PClNHBu}^t$ ppm	δPCl_2 ppm	$\delta(\text{PNHBu}^t)_2$ ppm	$J(\text{PNP})$ /Hz
	-5.3	16.0	-	40.6
	-	17.5	0.7	44.7
	-	19.7	2.3	48

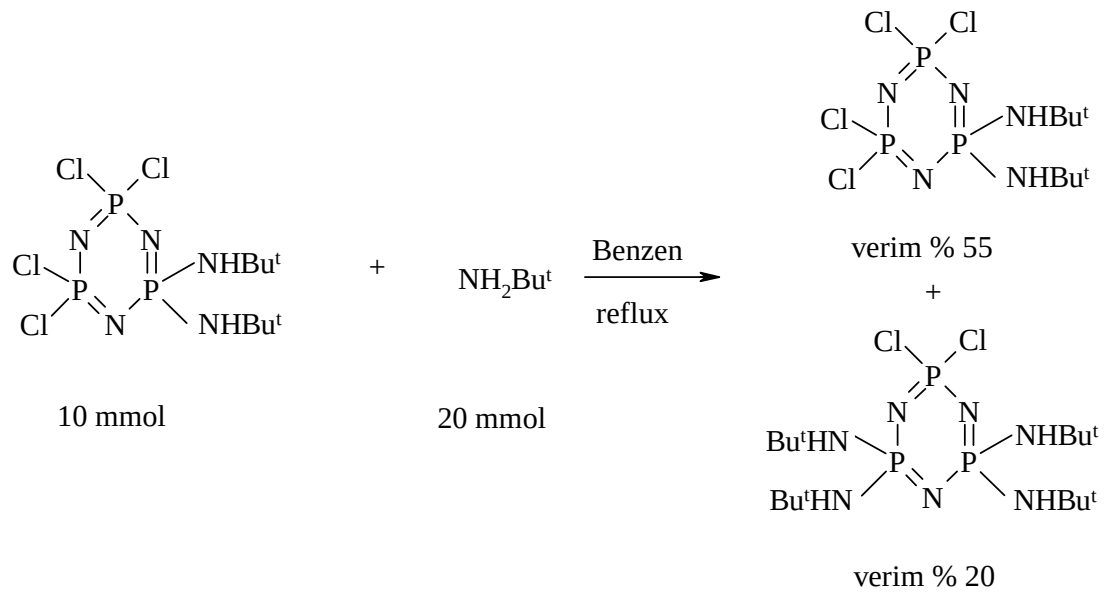
3.2. Tersiyerbütilamino Türevi Fosfazenlerin Monofonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonları

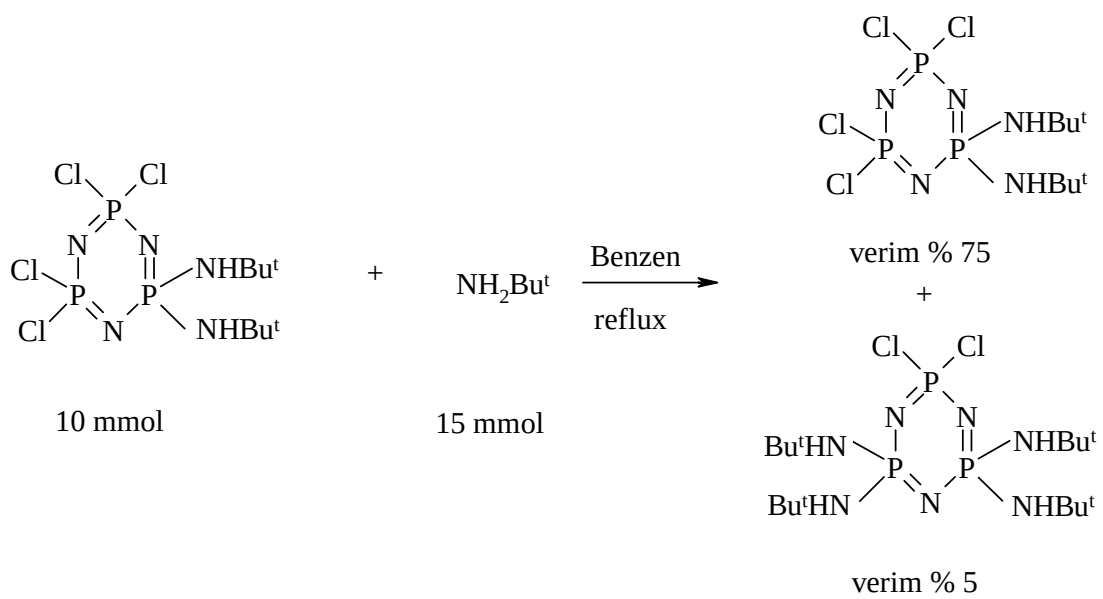
3.2.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Monofonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin monofonksiyonlu bileşikler (ter-bütilamin, dimetilamin ve metanol) ile yapılmış çalışmaları aşağıda verilmiştir [Shaw, 1965].

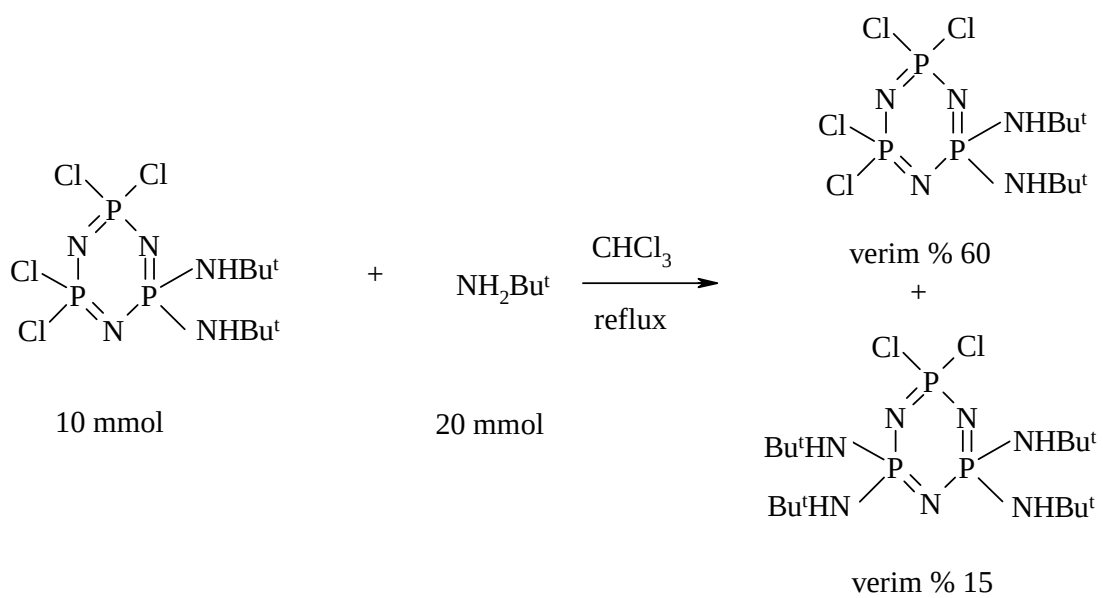
3.2.1.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer bütilaminin Reaksiyonları

R.A.Shaw ve arkadaşlarının 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile ter-bütilaminin, değişik mol oranlarında ve farklı çözücülerde yaptıkları reaksiyon çalışmaları aşağıda verilmiştir [Shaw, 1965].

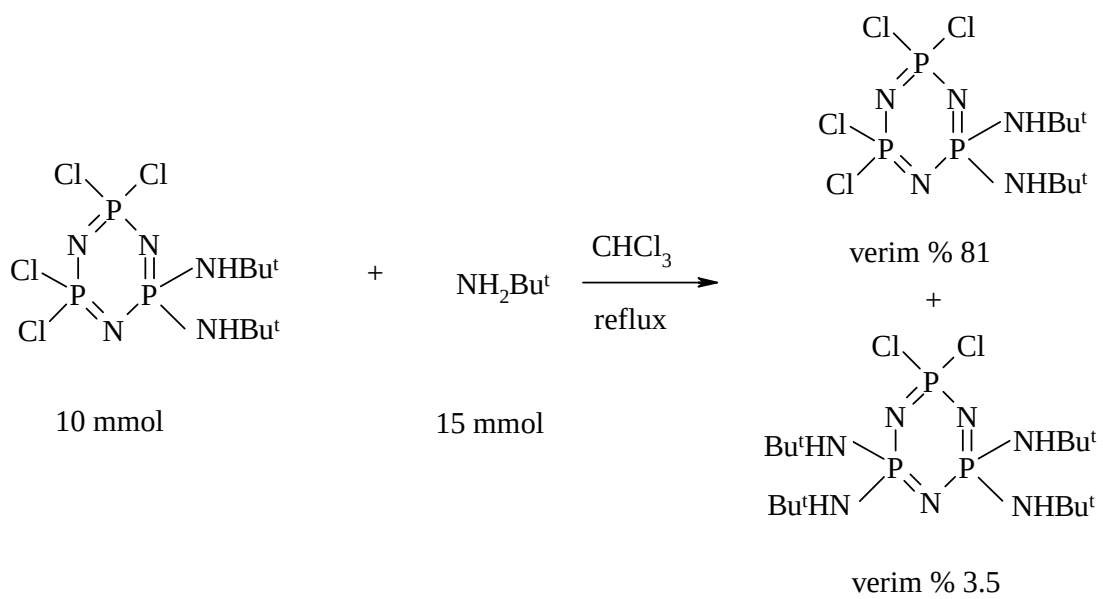




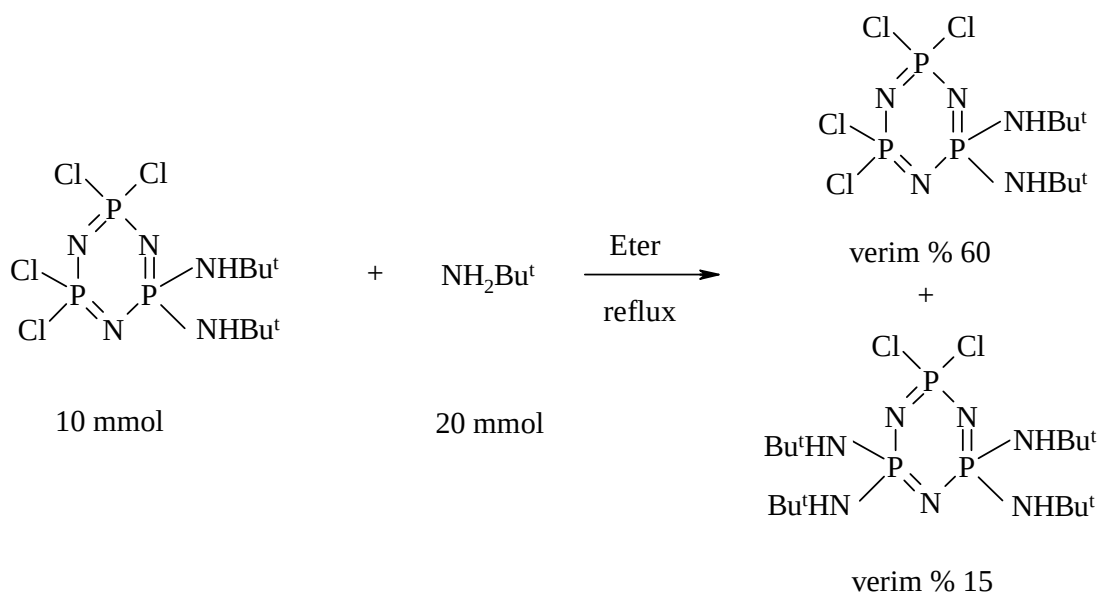
(3.8)



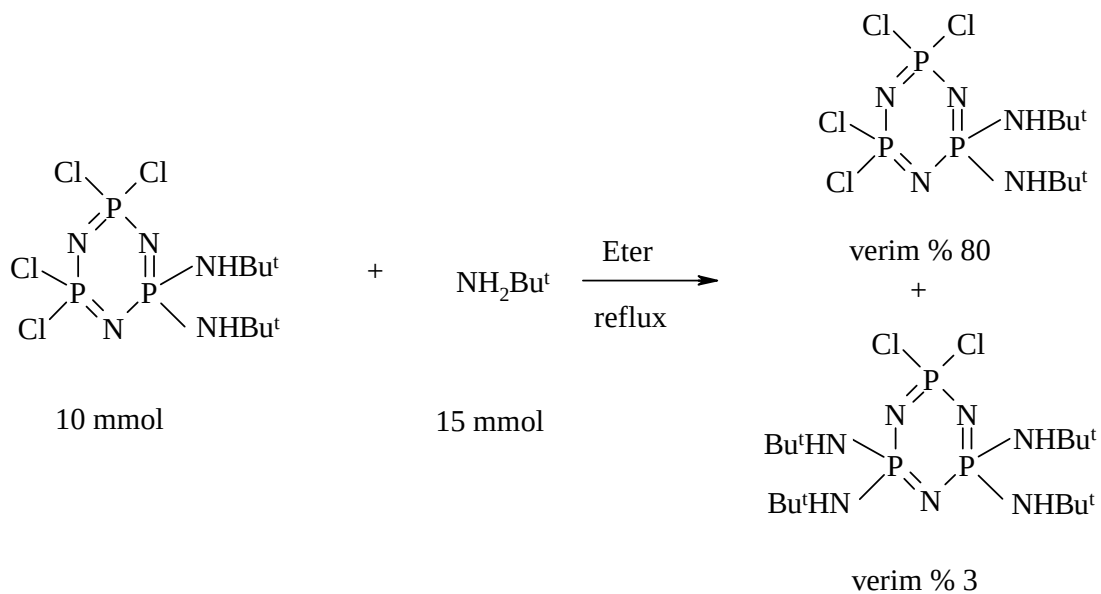
(3.9)



(3.10)



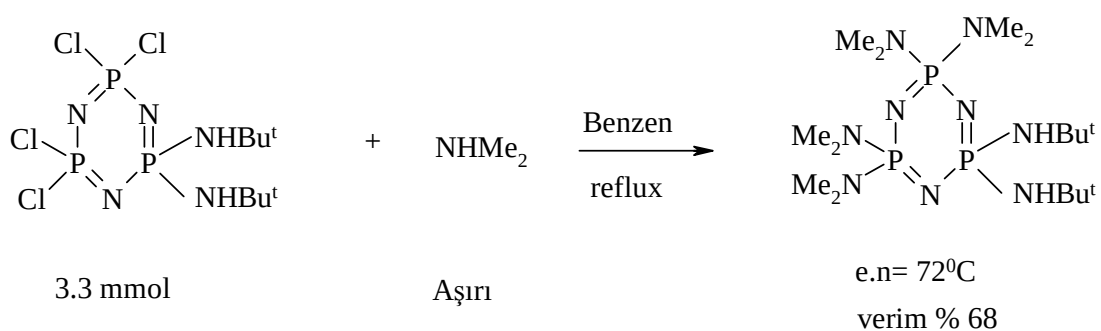
(3.11)



(3.12)

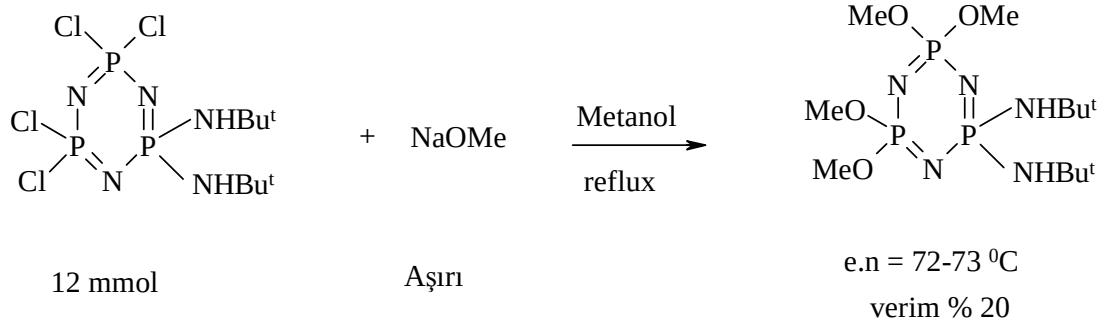
3.2.1.2. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Dimetilaminin Reaksiyonu

R.A.Shaw ve arkadaşlarının 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin, dimetilaminin aşırısı ile benzen’de gerçekleştirdikleri reaksiyon aşağıda verilmiştir [Shaw, 1965].



(3.13)

3.2.1.3. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Metanolün Reaksiyonu



(3.14)

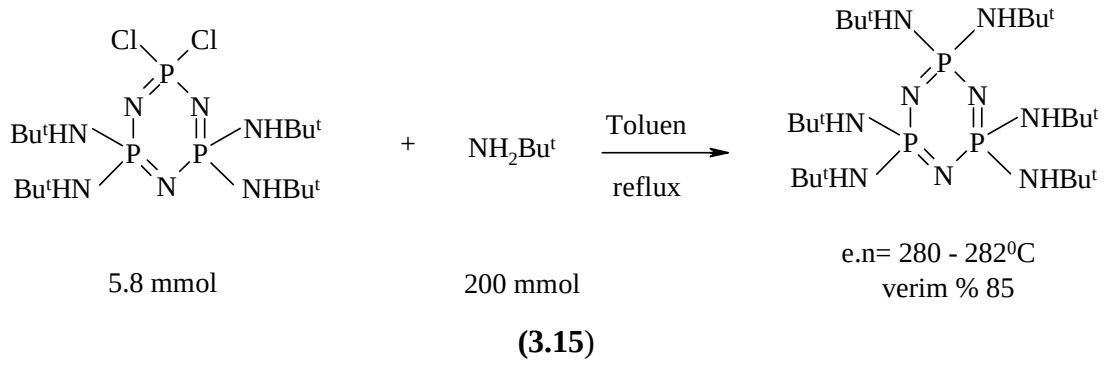
Tablo 3.2 $N_3P_3(NHBU^t)_2(OMe)_4$ bileşiğinin ^{31}P NMR verileri [Shaw,1981].

Bileşik	$\delta P(OMe)_2$ ppm	$\delta P(NHBU^t)_2$ ppm	J(PNP) /Hz
	18.9	11.6	63.7

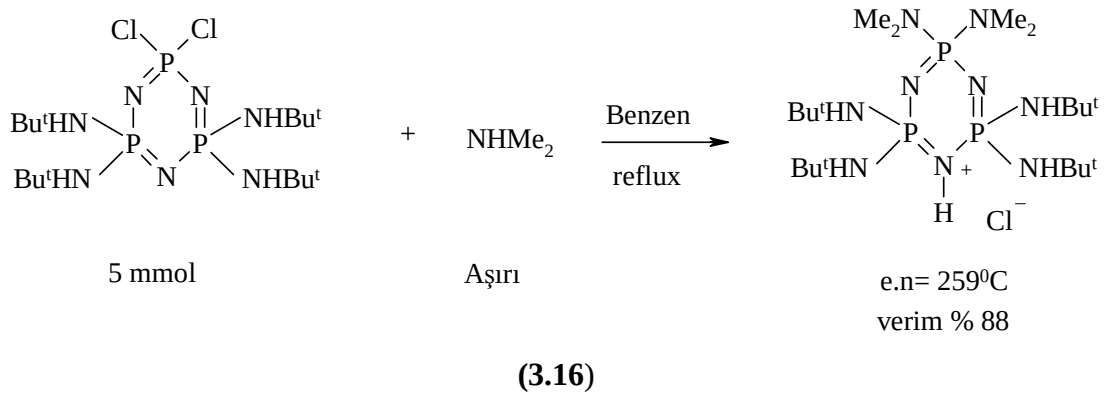
3.2.2. 2,2,4,4-tetrakis(terbütülamino)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Monofonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları

2,2,4,4-tetrakis(terbütülamino)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrienin monofonksiyonlu bileşikler (ter-bütülamın ve dimetilamin) ile reaksiyonları R.A.Shaw ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Shaw, 1965].

3.2.2.1. 2,2,4,4-tetrakis(terbütülamino)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer bütülamının Reaksiyonu



3.2.2.2. 2,2,4,4-tetrakis(terbütülamino)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Dimetilaminin Reaksiyonu

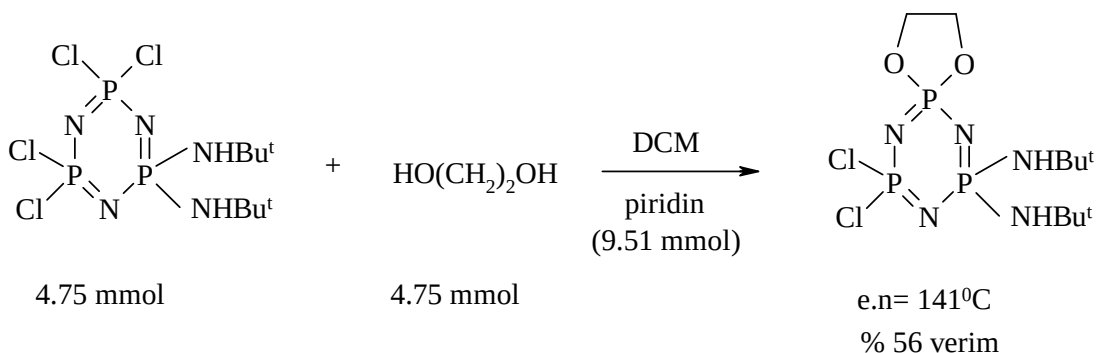


3.3. Tersiyerbütilamino Türevi Fosfazenlerin Difonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonları

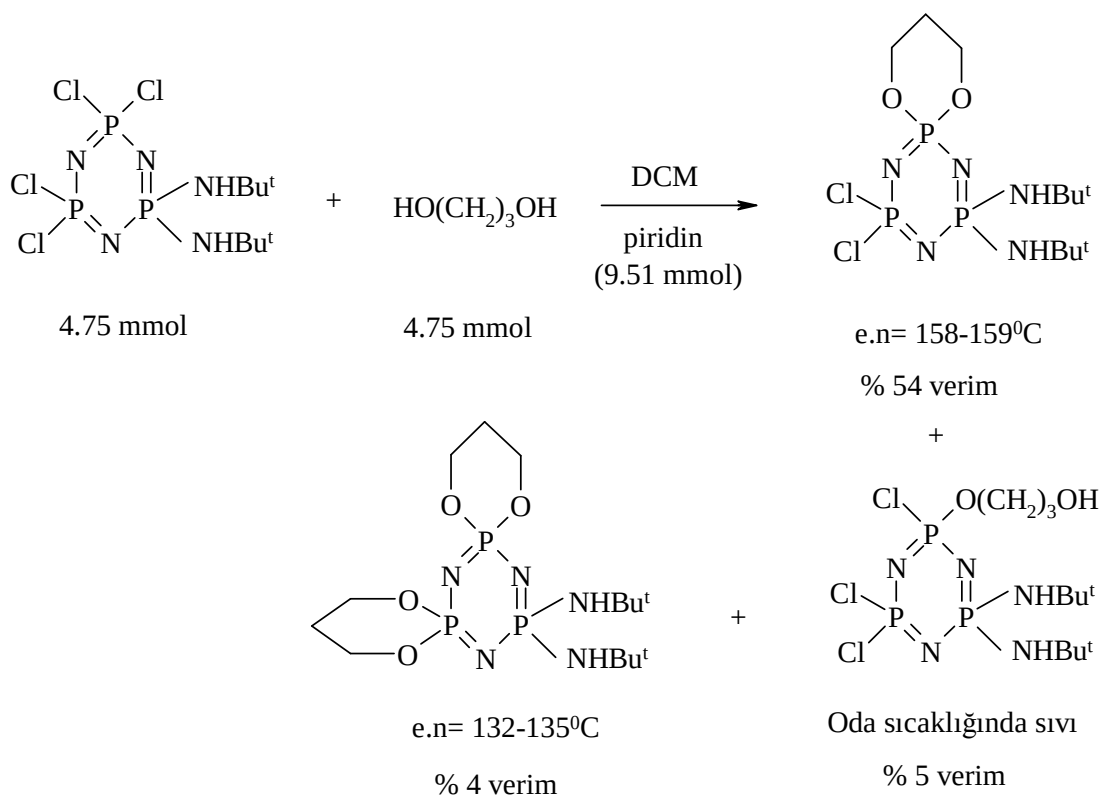
3.3.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Difonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile yapılan çalışmalarda diol ve aminoalkollerin reaksiyonları genellikle piridin varlığında yapılmıştır. Trietilamin kullanılarak yapılan reaksiyonların oldukça yavaş olduğu tespit edilmiştir. Diaminler ile yapılan reaksiyonlarda ise piridin yerine trietilamin baz olarak tercih edilmiş, tüm reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri 24-28 saattir [Deutsch and Shaw, 1990].

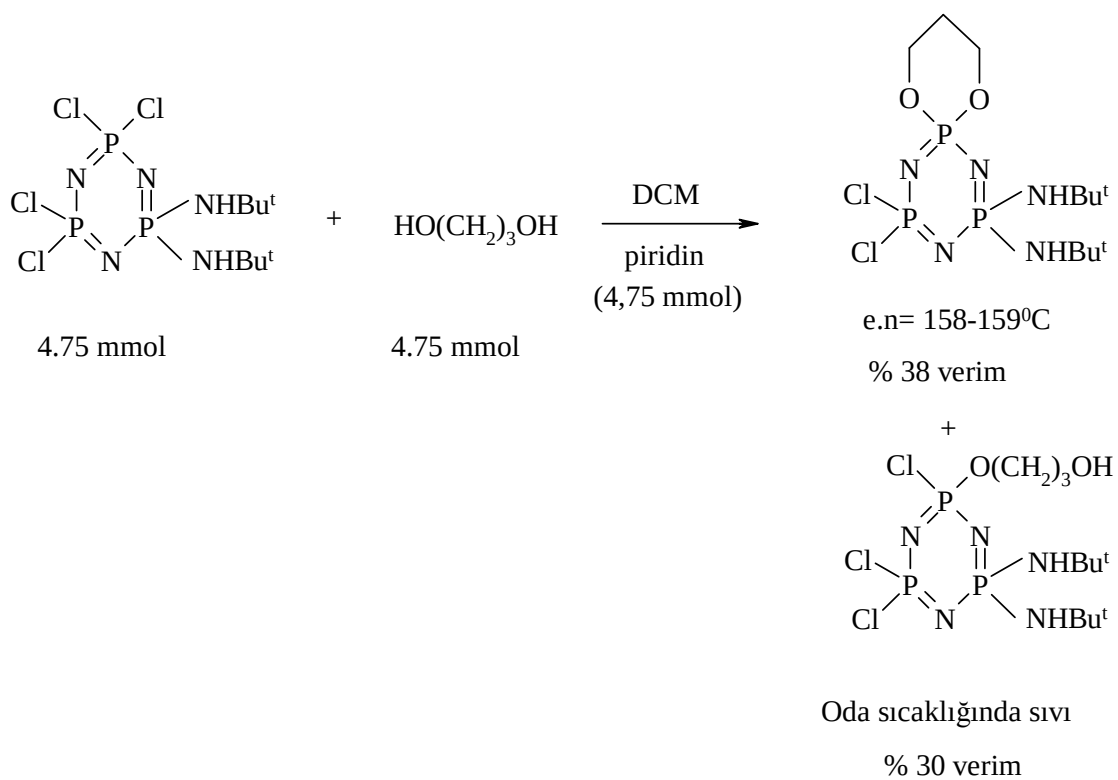
3.3.1.1. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-Etandiol, 1,3-Propandiol, ve 1,4-Bütandiol ile Reaksiyonları



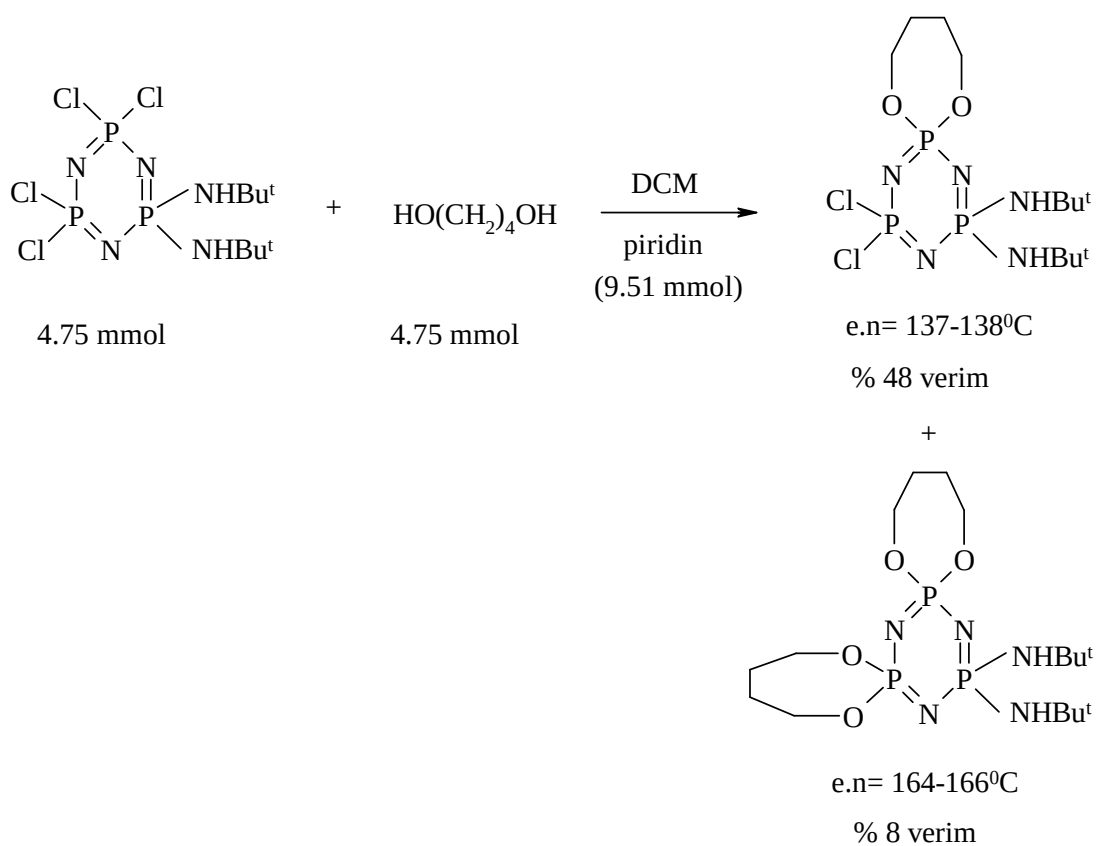
(3.17)



(3.18)



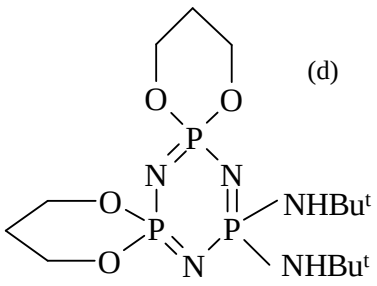
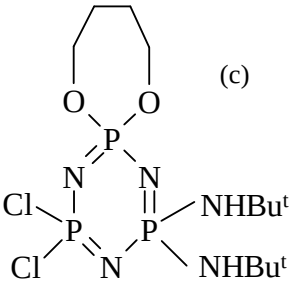
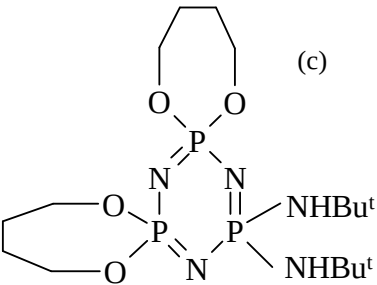
(3.19)



(3.20)

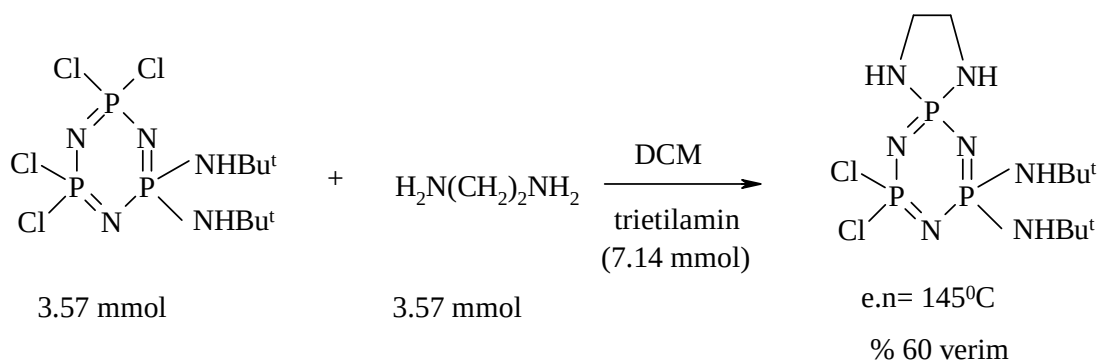
Tablo 3.3. Geminal N₃P₃Cl₄(NHBu^t)₂' nin spiro türevlerinin ³¹P NMR ^(a) verileri
 [Deutsch and Shaw, 1990]

Bileşik	δPspiro ppm	δPR ₂ ppm	δPCl ₂ ppm	J(Pspiro- PCl ₂)/Hz	J(Pspiro- PR ₂)/Hz	J(PCl ₂ - PR ₂)/Hz
 (c)	26.8	7.0	24.5	72.6	56.3	57.3
 (c)	7.1	7.3	23.0	67.1	65.4	51.2

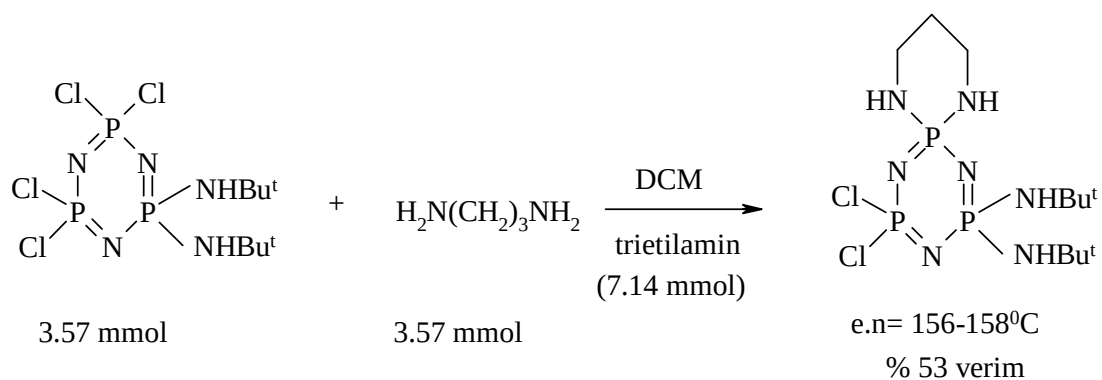
 (d)	12.3	13.2	-	-	63.2	-
 (c)	13.0	5.9	23.5	76.6	64.1	48.8
 (c)	19.4	10.8	-	-	65.9	-

(a): CDCl₃ çözücüsünde (c): 24.15 MHz, (d): 80.95 MHz, R=NHBu^t

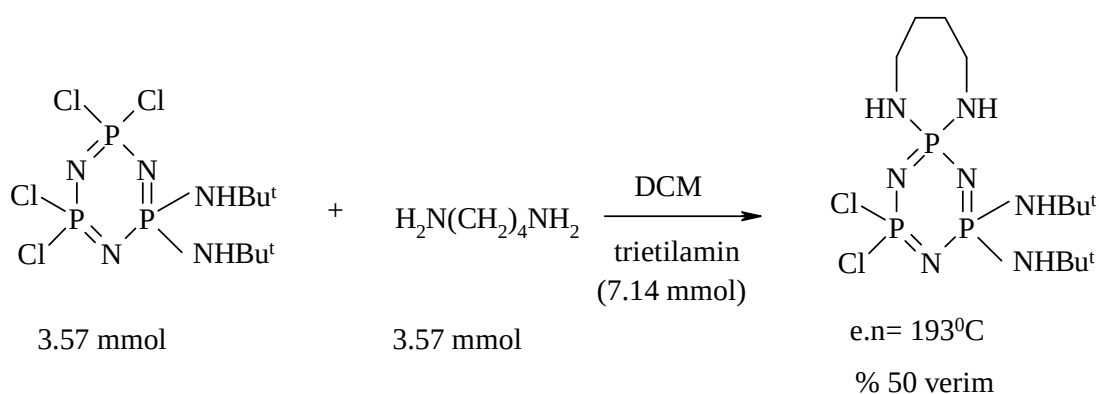
3.3.1.2. 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-Etandiamin, 1,3-Propandiamin ve 1,4-Bütandiamin ile Reaksiyonları



(3.21)



(3.22)

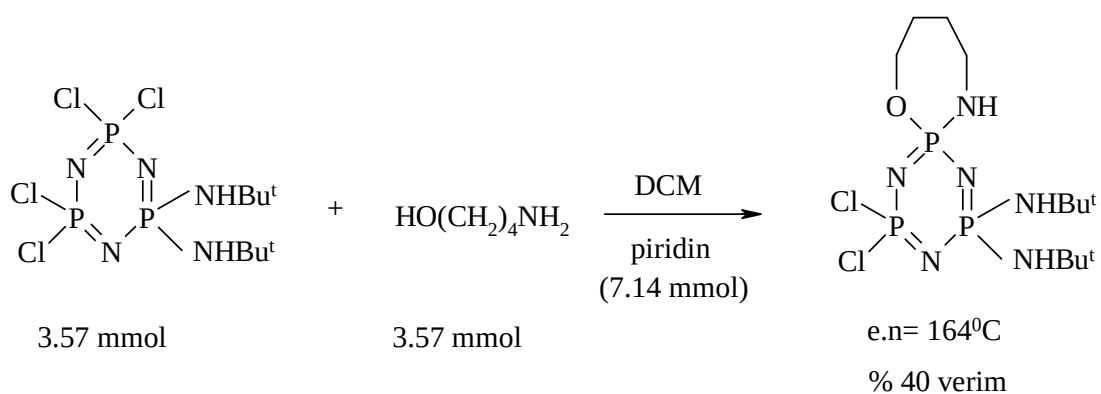


(3.23)

Tablo 3.4. Geminal N₃P₃Cl₄(NHBu^t)₂'nin spiro türevlerinin ³¹P NMR ^(a) verileri

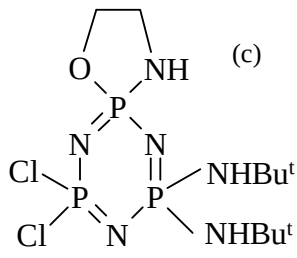
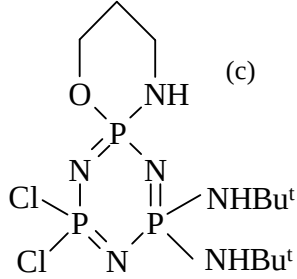
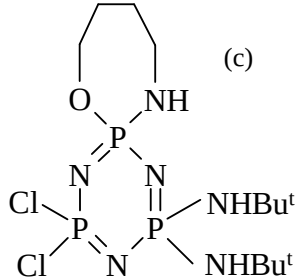
[Deutsch and Shaw, 1990]

Bileşik	δPspiro ppm	δPR ₂ ppm	δPCl ₂ ppm	J(Pspiro- PCl ₂)/Hz	J(Pspiro- PR ₂)/Hz	J(PCl ₂ - PR ₂)/Hz
 (c)	25.3	5.9	23.1	49.5	42.6	56.9
 (d)	10.7	5.4	21.3	46.6	40.7	47.4



(3.26)

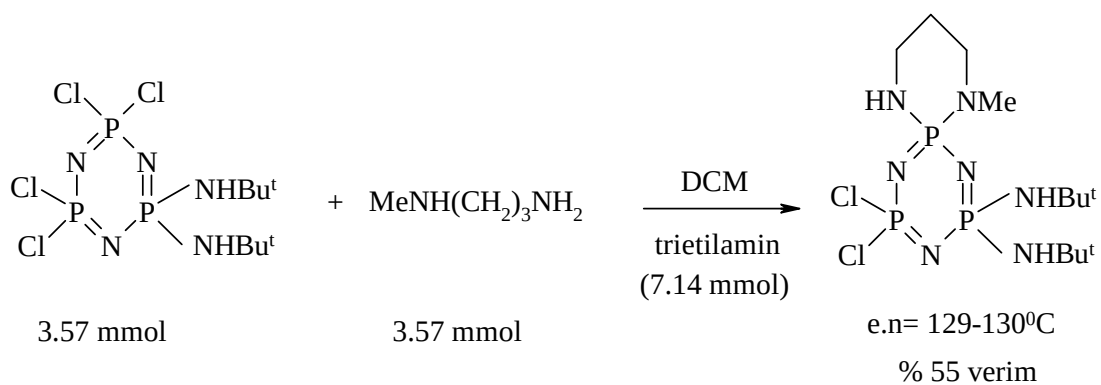
Tablo 3.5. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri
[Deutsch and Shaw, 1990]

Bileşik	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}$ ppm	δPR_2 ppm	δPCl_2 ppm	$\text{J}(\text{P}_{\text{spiro}}-\text{PCl}_2)/\text{Hz}$	$\text{J}(\text{P}_{\text{spiro}}-\text{PR}_2)/\text{Hz}$	$\text{J}(\text{PCl}_2-\text{PR}_2)/\text{Hz}$
 (c)	27.0	6.4	23.7	54.3	50.6	59.8
 (c)	9.3	6.8	21.4	55.1	54.0	46.9
 (c)	16.9	5.7	22.6	65.3	51.1	49.1

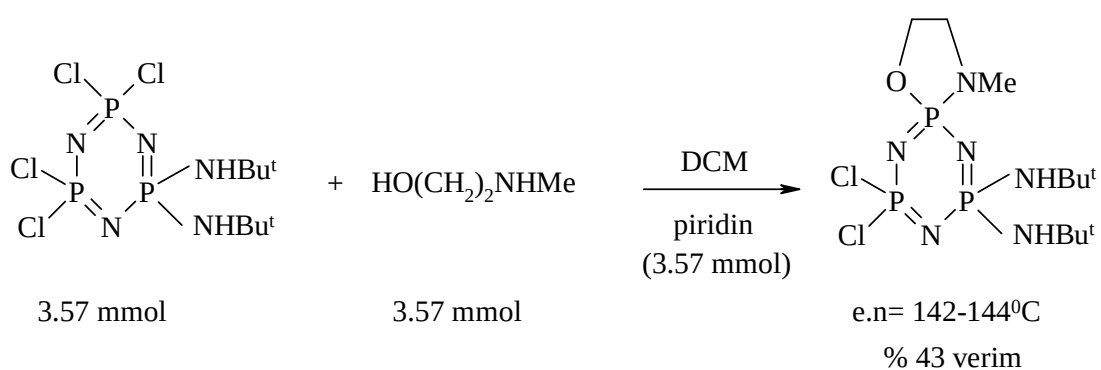
(a): CDCl_3 çözücüsünde

(c): 24.15 MHz,

 $\text{R}=\text{NHBu}^t$



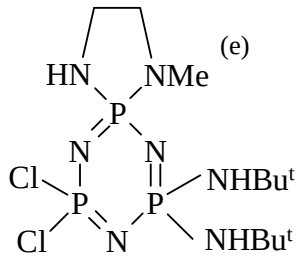
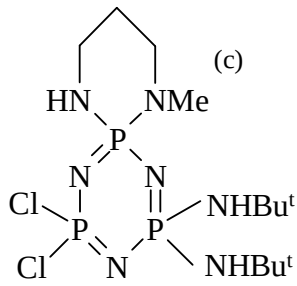
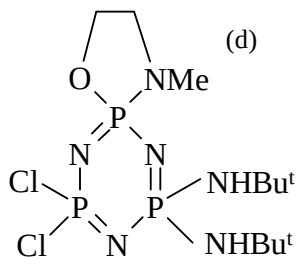
(3.30)



(3.31)

Tablo 3.6. Geminal $N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$ 'nin spiro türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri
[Deutsch and Shaw, 1990]

Bileşik	δP_{spiro} ppm	δPR_2 ppm	δPCl_2 ppm	$J(P_{spiro}-PCl_2)/Hz$	$J(P_{spiro}-PR_2)/Hz$	$J(PCl_2-PR_2)/Hz$
 (d)	22.9	7.4	24.4	45.9	40.5	57.8
 (c)	18.4	6.4	22.4	31.7	43.9	50.2

	25.3	8.1	24.1	44.5	47.4	56.8
	14.7	6.3	21.9	38.5	43.4	47.5
	25.0	7.2	24.3	50.2	49.5	60.4

(a): CDCl₃ çözücüsünde

(c): 24.15 MHz,

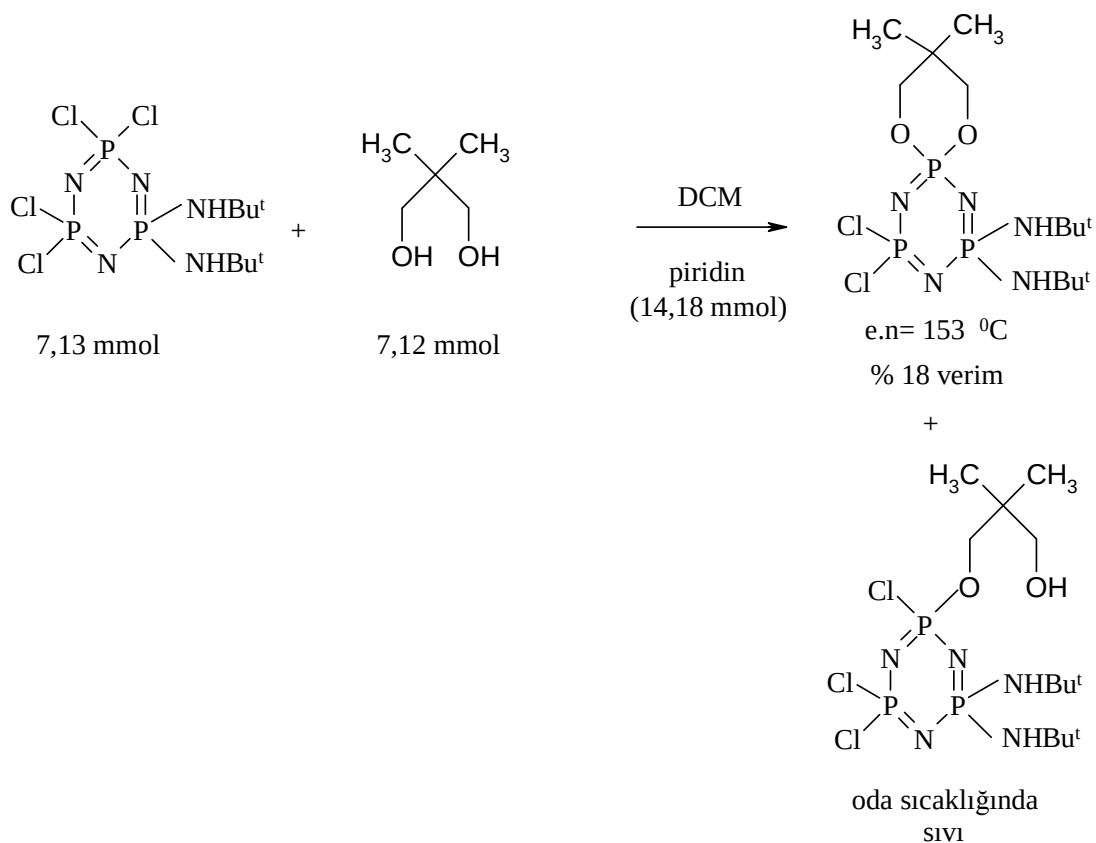
(d): 80.95 MHz,

(e): 162.0 MHz,

R=NHBu^t

3.3.1.5. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile Reaksiyonu

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol reaksiyonu, piridin varlığında, DCM içerisinde, oda sıcaklığında yapılmıştır [Al-Madfa,1988].



(3.32)

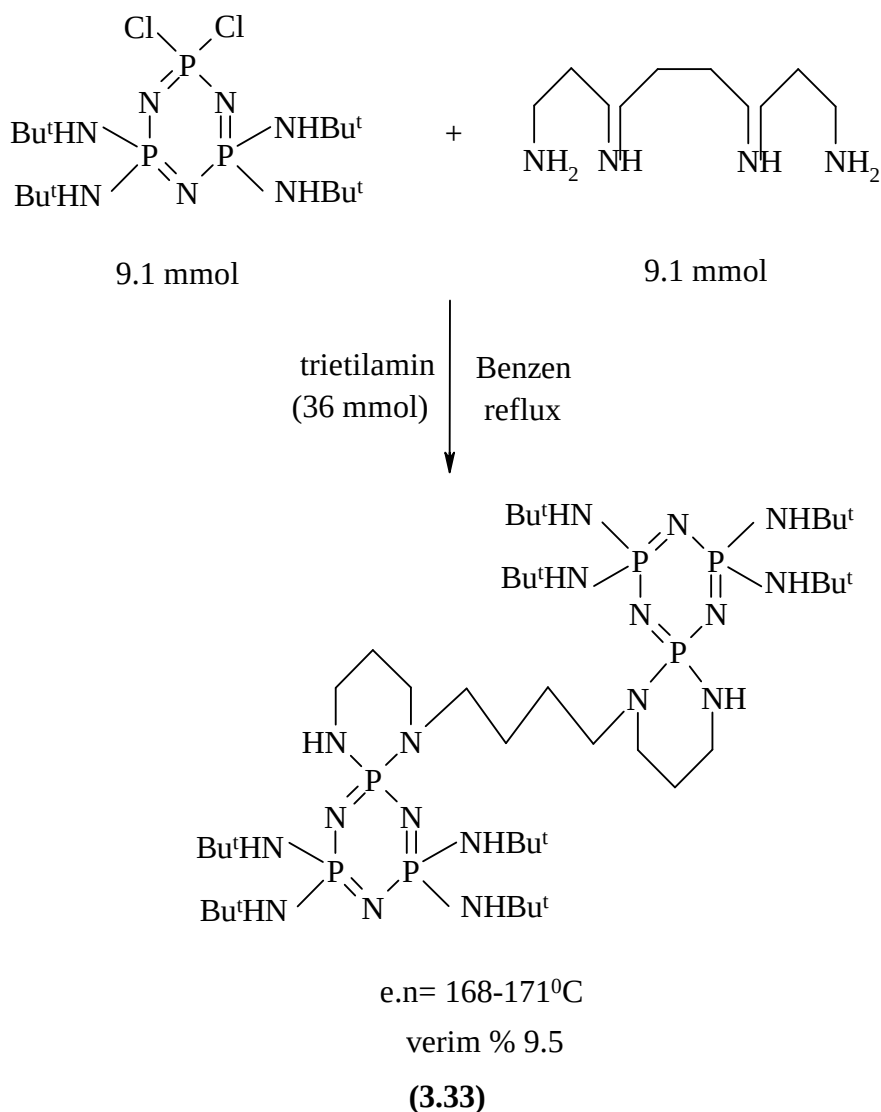
Tablo 3.7. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$ 'nin 2,2-dimetil-1,3-propandioksi türevlerinin ^{31}P NMR ^(a) verileri

Bileşik	$\delta\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ ppm	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}$ ppm	$\delta\text{P}(\text{OR})\text{Cl}$ ppm	$\delta\text{P}\text{Cl}_2$ ppm
	5.28	-	18.15	22.48
	8.0	6.5	-	21.9

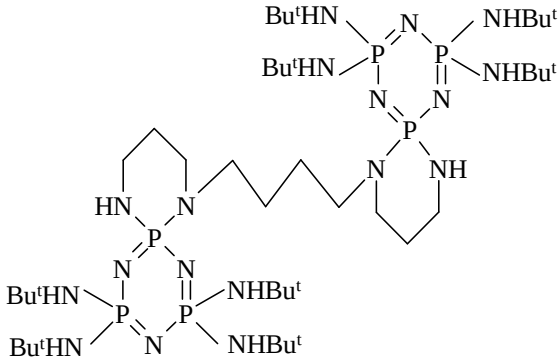
3.4. Tersiyerbütilamino Türevi Fosfazenlerin Polifonksiyonlu Bileşikler ile Reaksiyonları

3.4.1 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütilamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Sperminin Reaksiyonu

2,2,4,4-tetrakistersiyerbütilamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile spermin reaksiyonu benzen içerisinde, trietilamin varlığında, 5 gün geri soğutucu altında ısıtılarak yapılmıştır [G.Y.Çiftçi, 2004].



Tablo 3.8. 2,2,4,4-tetrakistersiyerbütülamino-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile spermin reaksiyonu sonucu oluşan bileşiğin ^{31}P NMR ^(a) verileri

Bileşik	$\delta\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ ppm	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}$ ppm
	10	18-19

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
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Fosfonitrilik 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, $>99.0\%$
Ter-bütilamin	Merk Ltd.	8.01546	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 %
2,2-dimetil-1,3-propandiol	Merck Ltd.	803507	Sentez için, $>98.0\%$
1,3-propandiol	Merck Ltd.	807481	Ekstra saf, $\geq 98\%$
Piridin	Merck Ltd	107462	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Asetonitril	Merck Ltd.	800015	Sentez için, $\geq 99.0\%$
Nitrometan	Merck Ltd	820894	Sentez için, $>98.0\%$

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
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffraktometresi	Enraf Nonius Kappa CCD	Southampton Üniversitesi
Polarize Mikroskop	Leice Wild MPS52	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 atmosferinde yapıldı. Reaksiyon için gerekli olan tüm cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi , kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağız sıkıca kapatıldı.Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması

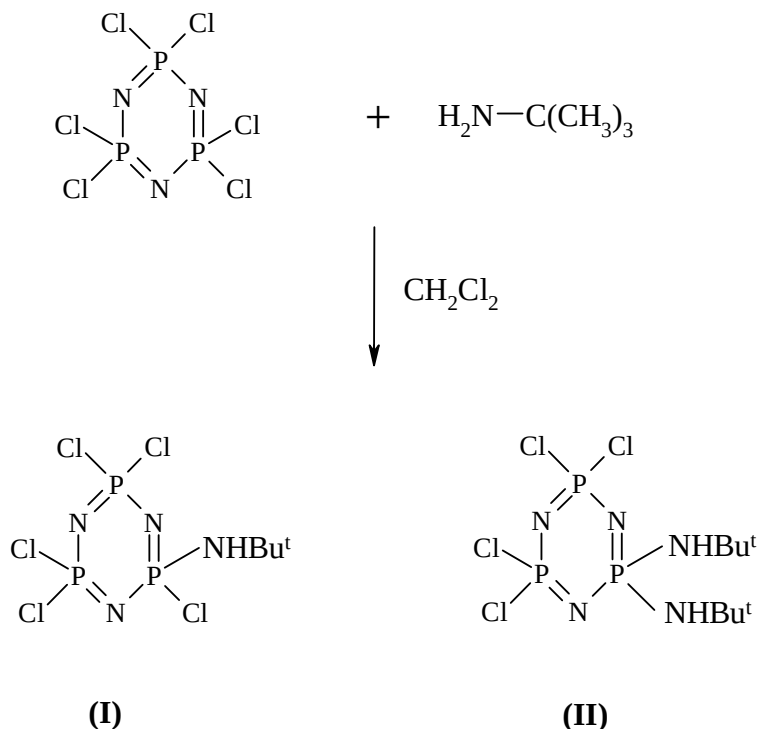
0.3 g ninhidrin 100 ml n-bütanol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması

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

5.2 DENEYLER

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer Bütilaminin Reaksiyonu



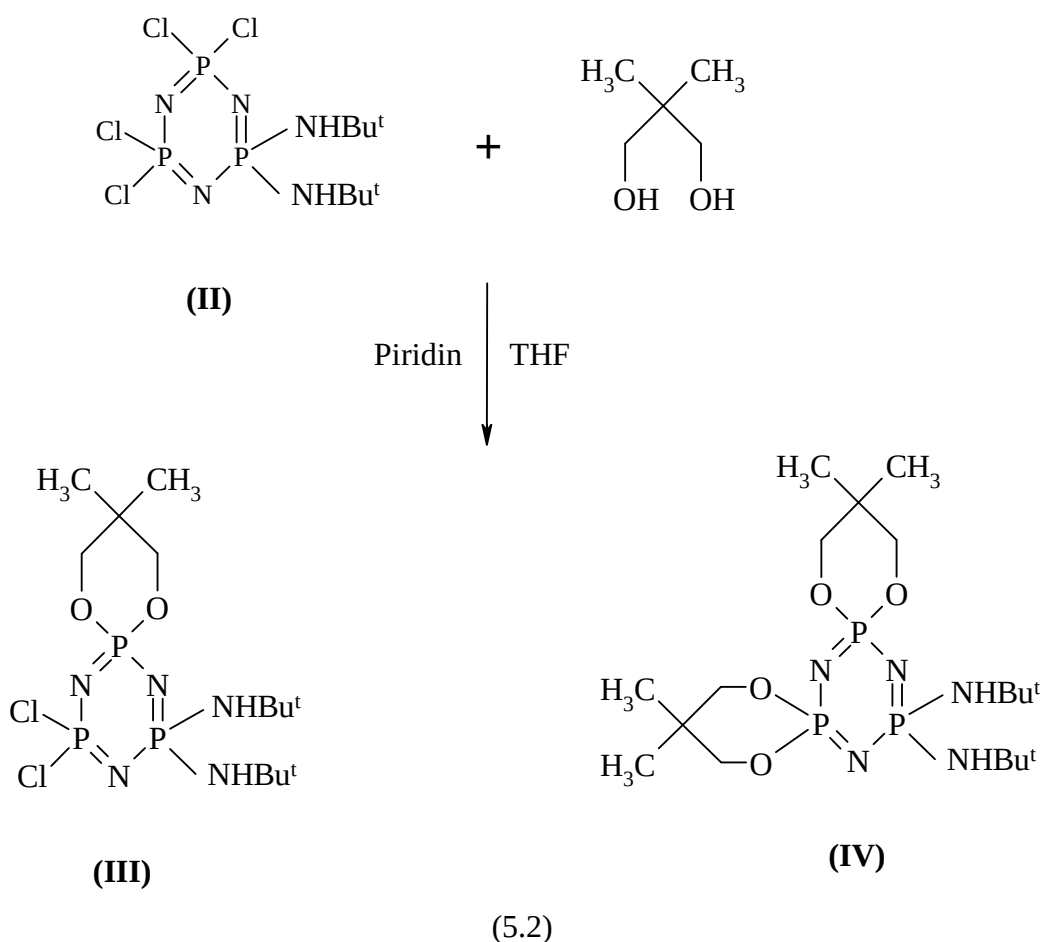
(5.1)

Üç boyunlu, yuvarlak dipli, 500 mL'lik bir reaksiyon balonuna hekzaklorosiklotrifosfazatrien (15 g, 43 mmol) ve tersiyer bütilamin (12.6 g, 172 mmol) 200 mL DCM da çözülerek konuldu. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 6 gün geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında, magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten sonra, tersiyer bütilamin hidroklorür tuzları sinterli filitreden (G4) süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcı yardımı ile süzüntüden DCM uzaklaştırıldı. DCM-*n*-hekzan (1:2) çözücü sistemi kullanılarak ham ürün TLC'de kontrol edildi ve üç farklı lekenin varlığı gözlemlendi. [R_f : 0.82 ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$), R_f : 0.64 (I), R_f : 0.42 (II)]. Ham ürün, DCM-*n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanılmasıyla silikajel dolgulu (70-230 mesh, 130 g) kolonda (3.5 cm, 90 cm) sırasıyla $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, (I) ve (II) nolu bileşikler ayrıldı. 2-tersiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHBu}^t)$ (I), DCM-*n*-hekzan (1:1) çözücü

sisteminde kristallendirilerek ($e.n=46.21^0C$), (2 g, 5.2 mmol) % 21 verimle elde edildi.

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien, $N_3P_3Cl_4(NHBU^t)_2$ (II), DCM-*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (II) beyaz kristal görünüşte, ($e.n=121.62^0C$) ve ulaşılan verim (4.35 g, 10.3 mmol) % 24.03'dür

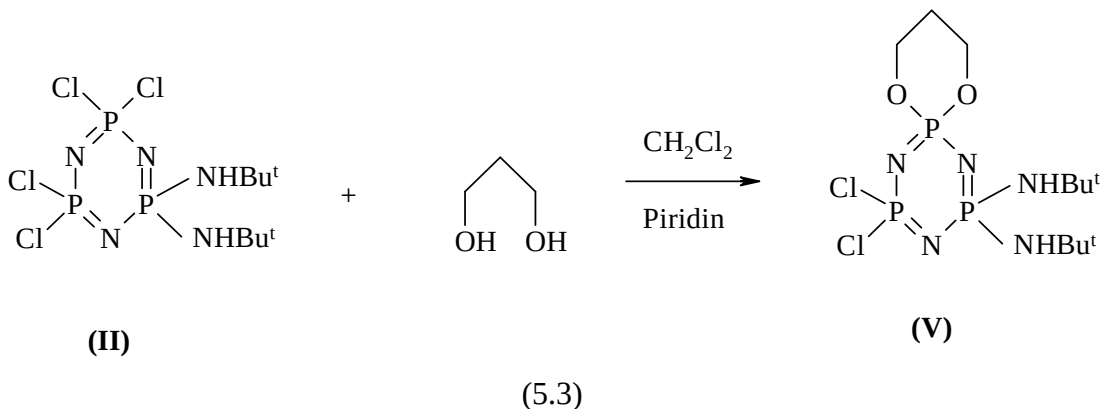
5.2.2. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün Reaksiyonu



Üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (1g, 2.375 mmol), 2,2-dimetil-1,3-propandiol (0.495 g, 4.750 mmol) ve piridin (1.534 g, 19 mmol) 30 mL THF de çözülerek konuldu. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 7 gün geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına

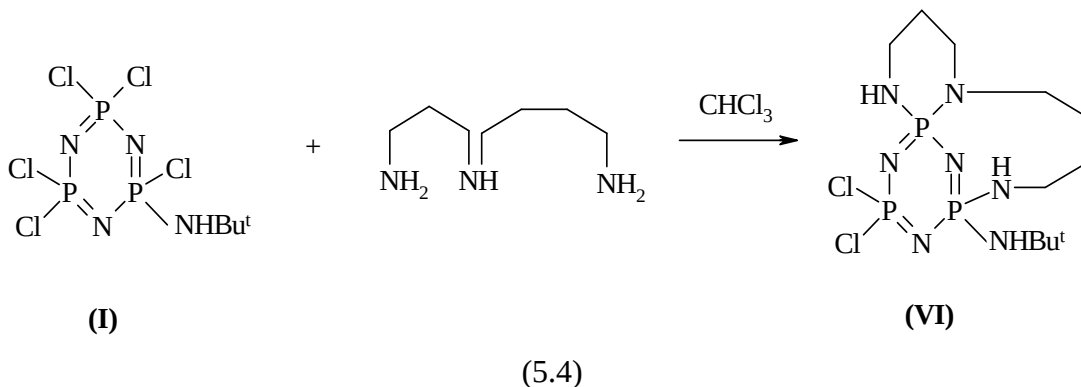
geldikten sonra, piridinyum klorür tuzları sinterli filitreden (G4) süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak THF uzaklaştırıldı. DCM-*n*-hekzan (3:1) çözücü sistemi kullanılarak ham ürün TLC’de kontrol edildi ve üç farklı lekenin varlığı gözlemlendi. [Rf:0.7 (II), Rf: 0.46 (III), Rf: 0.2 (IV)]. Ham ürün, DCM-*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanılmasıyla silikajel (70-230 mesh, 80 g) dolgulu kolonda (2 cm, 90 cm) sırasıyla (II), (III) ve (IV) numaralı bileşikler ayrıldı. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4-(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien, $C_{13}H_{30}Cl_2N_5O_2P_3$ (III), asetonitril de kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (III) beyaz kristal görünüşte olup (e.n=167.08°C) (0.111 g, 0.245 mmol) % 10.3 verimle elde edildi. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-bis(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)siklotrifosfazatrien, $C_{18}H_{40}N_5O_4P_3$ (IV), nitrometanda kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (IV) beyaz kristal görünüşte olup (e.n=231-232°C) (0.0375 g, 0.078 mmol) % 3.26 verim ile elde edildi.

5.2.3. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3 propandiolün Reaksiyonu



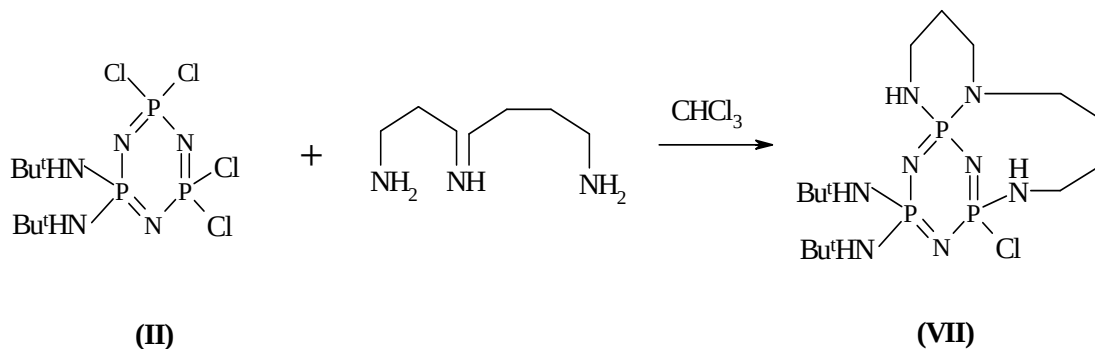
Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (2 g, 4,75 mmol) 20 mL DCM'de çözüldü. Balona piridin (1.50 g, 19 mmol) ilave edildi. 1,3-propandiol (0.72 g, 9.5 mmol) 30 mL DCM'de çözülerek tuz-buz banyosunda (yaklaşık (-5) - (-18) °C) soğutulmuş reaksiyon karışımına 1 saat süre ile damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında (25°C ± 2) magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filitreden (G4) süzülerek, piridinyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü DCM döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham üründen, *n*-hekzan-THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanılmasıyla silikajel (70-230 mesh, 60 g) dolgululu kolonda (2 cm, 90 cm) (V) nolu bileşik ($R_f = 0.5$) ayrıldı. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4-(1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_3$ (V), petrol eteri – DCM (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (V) beyaz kristal görünüşte olup ($n_D^{20}=1.52$) ulaşılan verim (0.552 g, 1.234 mmol) % 27.34 'dür

5.2.4. 2-tertiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien ile Spermidinin Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 2-tertiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (2 g, 5.17 mmol) 30 mL kloroformda çözülerek konuldu. Tuz-buz banyosunda (yaklaşık $(-5) - (-18) ^\circ\text{C}$) soğutulmuş reaksiyon karışımının üzerine 25 mL kloroformda çözülen spermidin (1.5 g, 10.3 mmol) 1 saat süre ile damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 5 gün oda sıcaklığında ($25^\circ\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filitreden (G4) süzülerek spermidin trihidroklorür tuzları ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak süzüntüden kloroform uzaklaştırıldı. Ham üründen, DCM-THF (5:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanılmasıyla silikajel (70-230 mesh, 80 g) dolgulu kolonda (2 cm, 90 cm) (VI) nolu bileşik ($R_f = 0.4$) ayrıldı. 2-tertiyerbütilamino-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{P}_3$ (VI), DCM-THF-*n*-Hekzan (5:1:2) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (VI) beyaz kristal görünüşte olup ($n_D^{20} = 1.473$) ulaşılan verim (0.24 g, 0.573 mmol) % 11.60' dır.

5.2.5 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Spermidinin Reaksiyonu



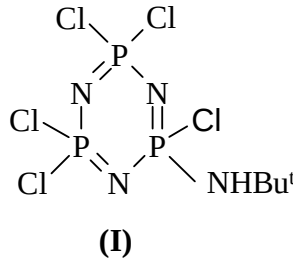
(5.5)

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (2 g, 4.75 mmol) 30 mL kloroformda çözülerek konuldu. Tuz-buz banyosunda (yaklaşık -5°C) soğutulmuş reaksiyon karışımının üzerine 25 mL kloroformda çözülen spermidin (1.38 g, 9.5 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 12 gün oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filitreden (G4) süzülerek spermidin trihidroklorür tuzları ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak süzüntüden kloroform uzaklaştırıldı. Ham üründen, DCM-THF (1:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanılmasıyla silikajel (70-230 mesh, 80 g) dolgulu kolonda (2 cm, 90 cm) (VII) nolu bileşik ($R_f : 0.66$) ayrıldı. 2,2-bistersiyerbütilamino-6-kloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-4,6-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien, $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{ClN}_8\text{P}_3$ (VII), DCM-*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (VII) beyaz kristal görünüşte olup ($e.n=186.37^{\circ}\text{C}$) ulaşılan verim (0.112 g, 0.246 mmol) % 5.17 'dir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

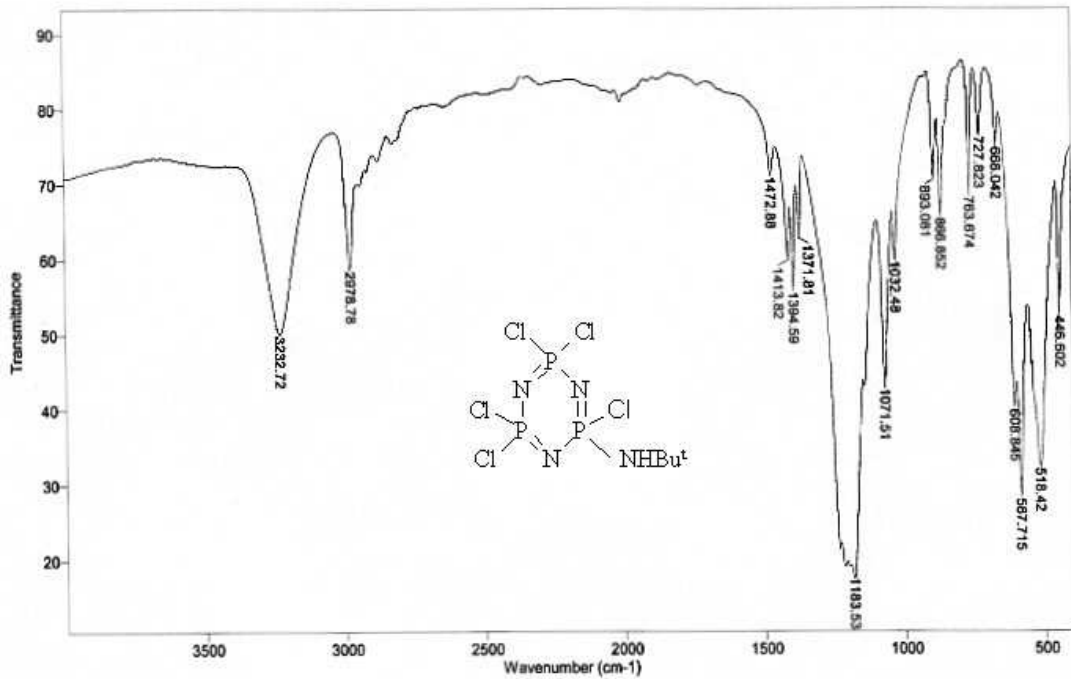
6.1. 2-tertiyerbütülamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin (I) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile terciyer bütülamın reaksiyonu sonucu $n=46.21^{\circ}\text{C}$ olan (I) bileşiği (Şekil 6.1) elde edildi .



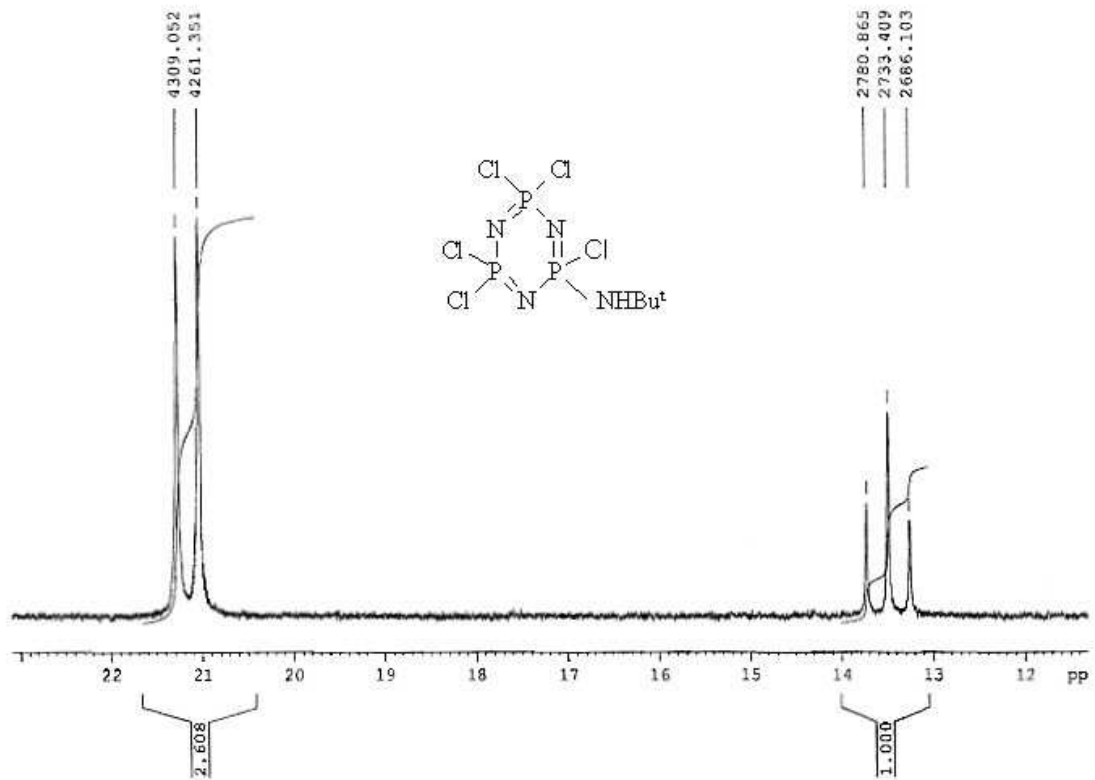
Şekil 6.1. (I) bileşiğinin yapısı

(I) bileşiğinin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3232 cm^{-1} N-H gerilmesi; 2978 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1472 cm^{-1} , 1413 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilmesi; 1183 cm^{-1} P-N gerilmesi; 1071 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} C-N gerilmesi; 893 cm^{-1} , 866 cm^{-1} N-H düzlem dışı eğilmesi; 608 cm^{-1} , 587 cm^{-1} , 518 cm^{-1} P-Cl gerilmesi görülmektedir (Spektrum 6.1).



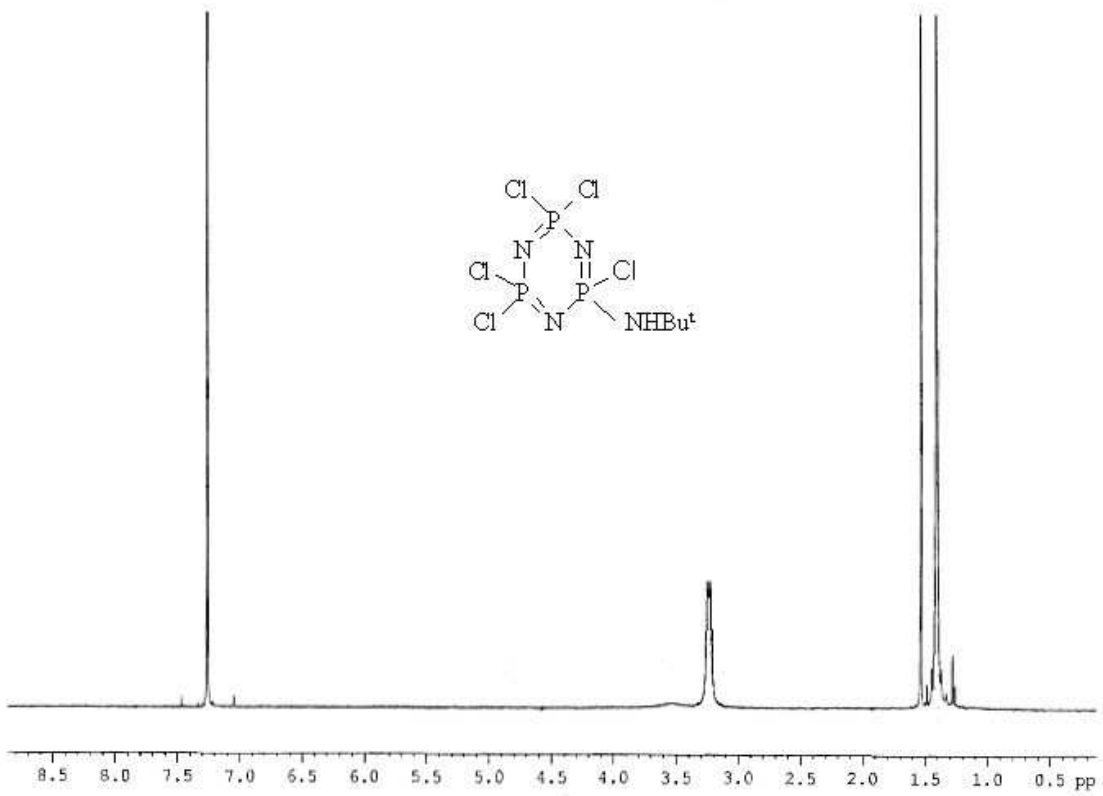
Spektrum 6.1 (I) bileşiğinin FT-IR spektrumu

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 spektrumunda A_2X spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 21.2$ ppm'de görülen ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $\text{PCl}(\text{NHBu}^t)$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 47.7$ Hz). $\delta = 13.5$ ppm'de $\text{PCl}(\text{NHBu}^t)$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 47.4$ Hz). İntegral değerleri 2.608 : 1.000 olup sırasıyla 2:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.2).



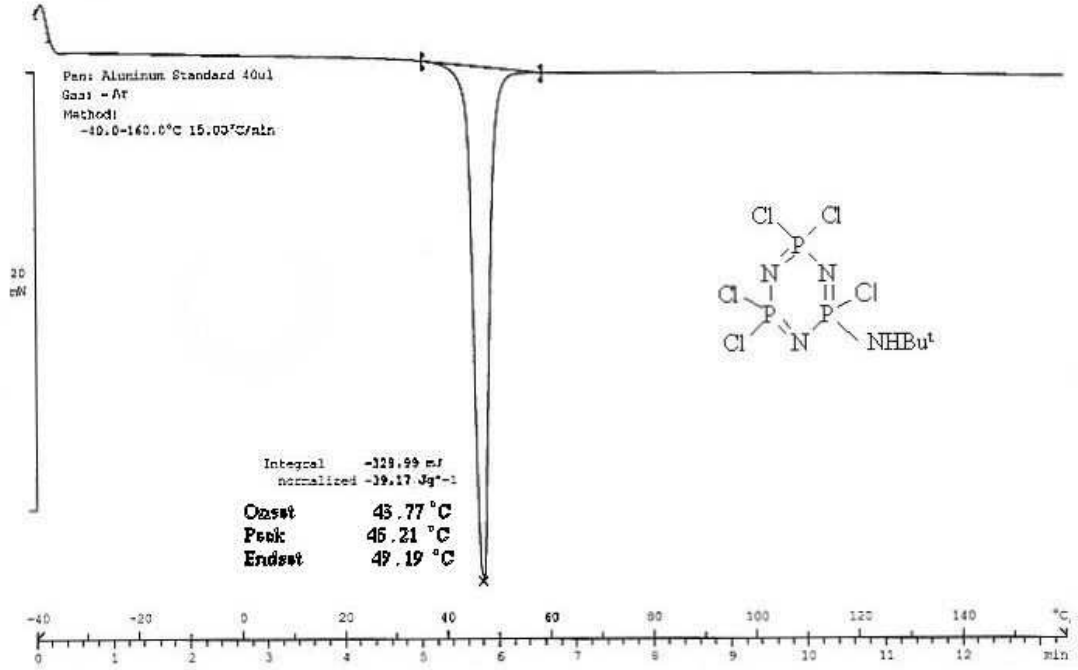
Spektrum 6.2 (I) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298⁰K'de CDCl₃ de alınan (I) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ¹H NMR spektrumu incelendiğinde δ= 1.55 ppm'de fosfor atomuna bağlı tersiyer bütıl gruplarının metil protonlarına ait pik, δ= 3.25 ppm'de ise N protonuna ait pik görülmektedir (Spektrum 6.3).



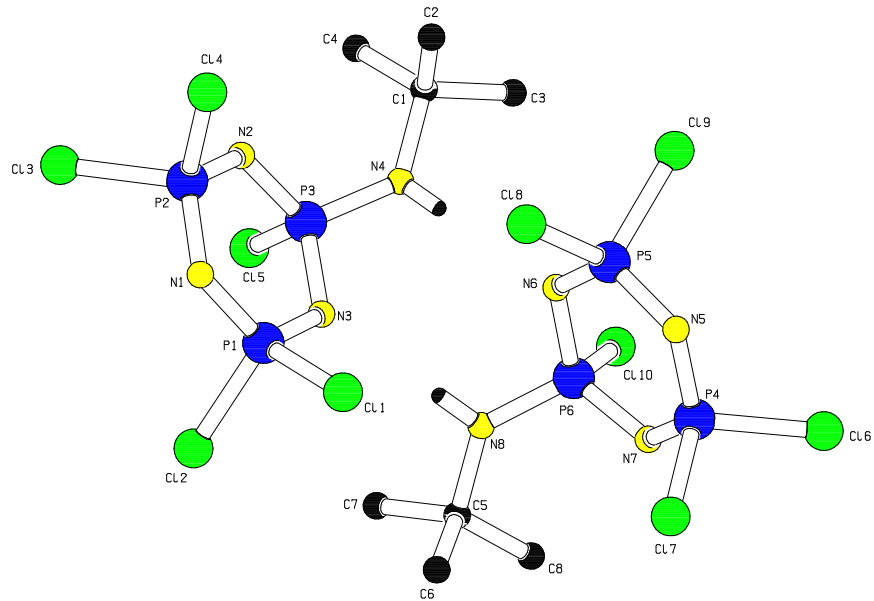
Spektrum 6.3 (I) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu

(I) bileşiğinin **DSC (Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi)** tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 46.21⁰C de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.4).



Spektrum 6.4 (I) bileşiğinin DSC spektrumu

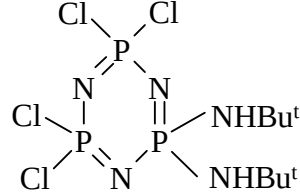
(I) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.2) **X-ışını kırınımı** yöntemi ile de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:1’de verildi.



Şekil 6.2. (I) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

6.2. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin (II) Yapı Analizi

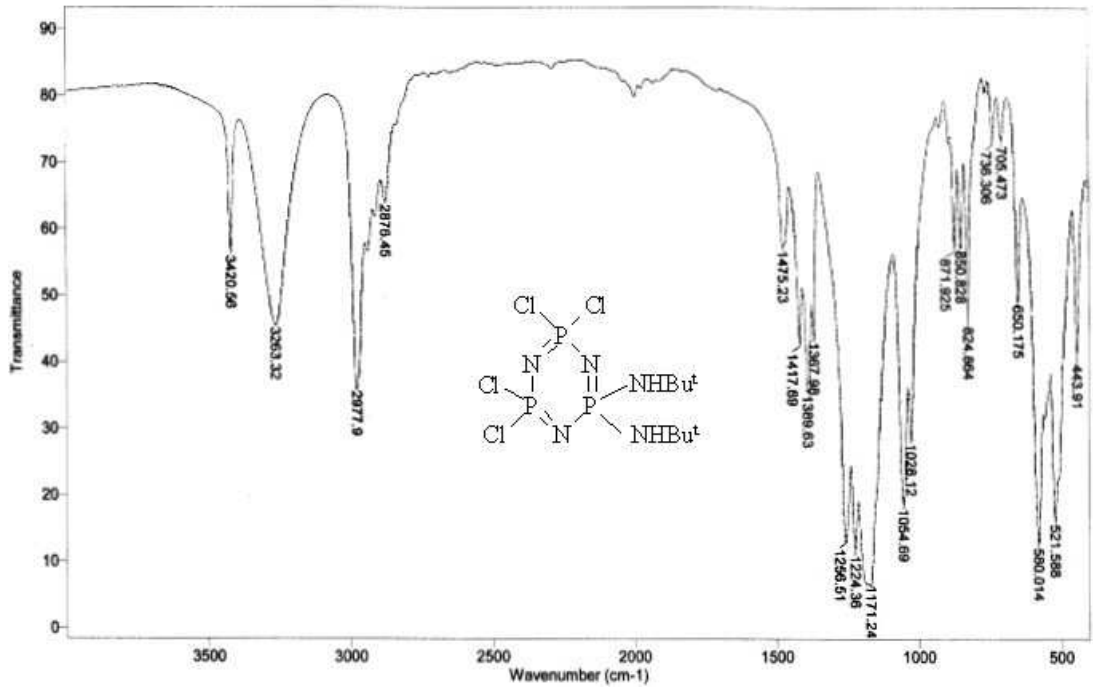
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile tersiyer bütilamin reaksiyonu sonucu $e.n=121.62^{\circ}\text{C}$ olan (II) bileşiği (Şekil 6.3) elde edildi.



(II)

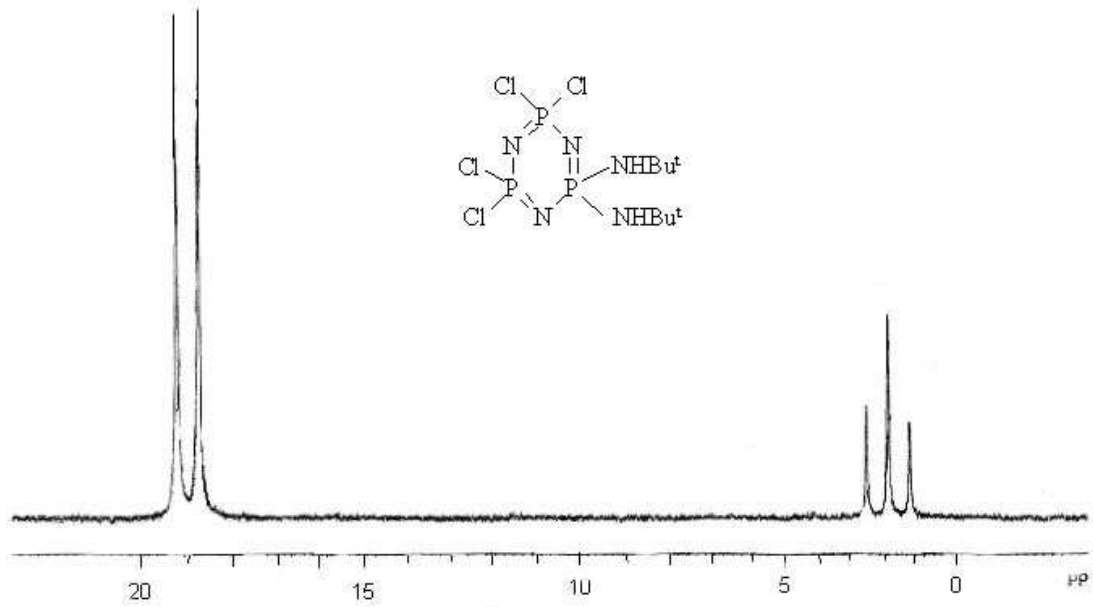
Şekil 6.3. (II) bileşiğinin yapısı

(II) bileşiğinin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3420 cm^{-1} , 3263 cm^{-1} N-H gerilmesi; 2977 cm^{-1} , 2876 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1475 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilmesi; 1256 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} P-N gerilmesi; 1054 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} C-N gerilmesi; 871 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 824 cm^{-1} N-H düzlem dışı eğilmesi; 580 cm^{-1} , 521 cm^{-1} P-Cl gerilmesi görülmektedir (Spektrum 6.5).



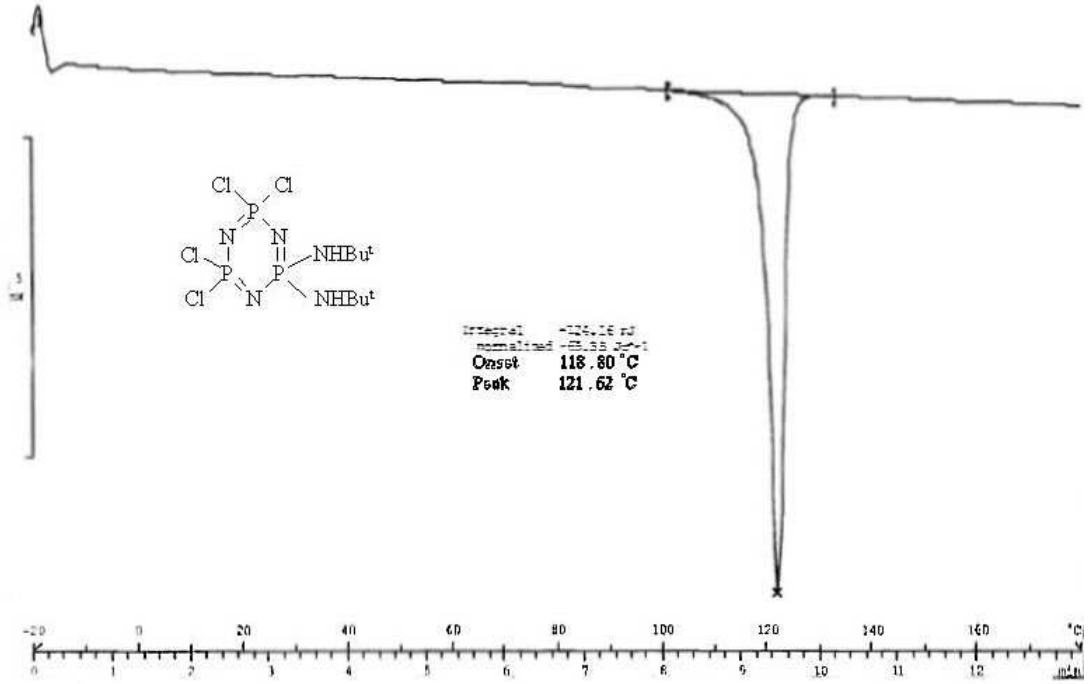
Spektrum 6.5 (II) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298^0K 'de CDCl_3 'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR** spektrumunda A_2X spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=19$ ppm'de görülen ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta= 2$ ppm'de ise $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (Spektrum 6.6).



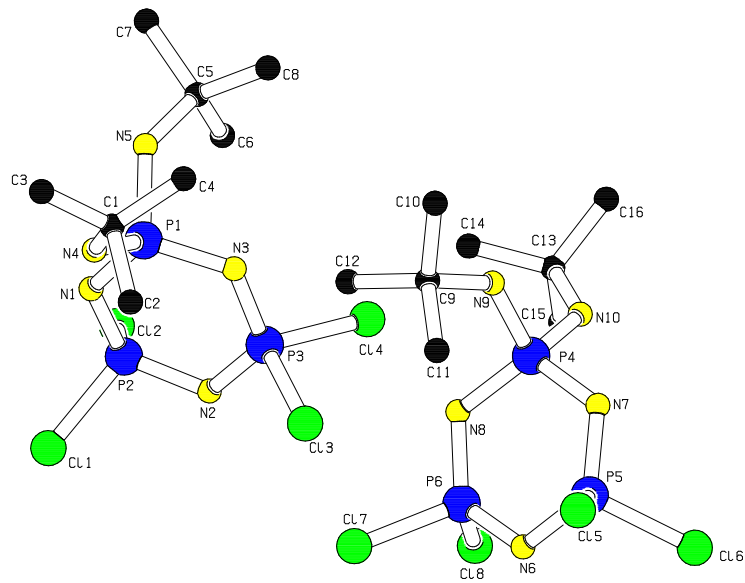
Spektrum 6.6 (II) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

(II) bileşiğinin **DSC (Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi)** tekniği ile alınmış spektrumu incelendiğinde 121.62°C de görülen pik bileşiğin erime noktasını göstermektedir (Spektrum 6.7).



Spektrum 6.7 (II) bileşiğinin DSC spektrumu

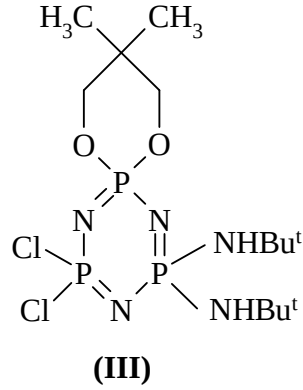
(I) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.4) **X-ışını kırınımı** yöntemi ile de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:2’de verildi.



Şekil 6.4. (II) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

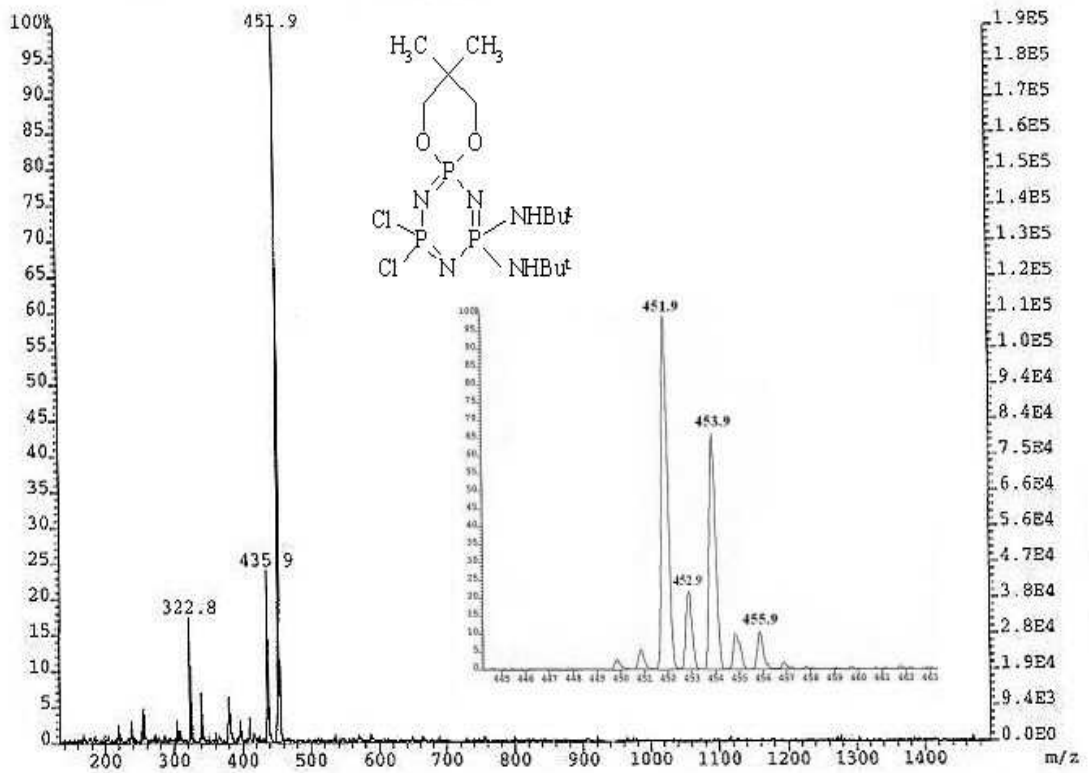
6.3 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4-(2,2-dimetil-1,3-propandioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin (III) Yapı Analizi

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (II) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu $e.n=167.08^{\circ}\text{C}$ olan (III) bileşiği (Şekil 6.5) elde edildi.

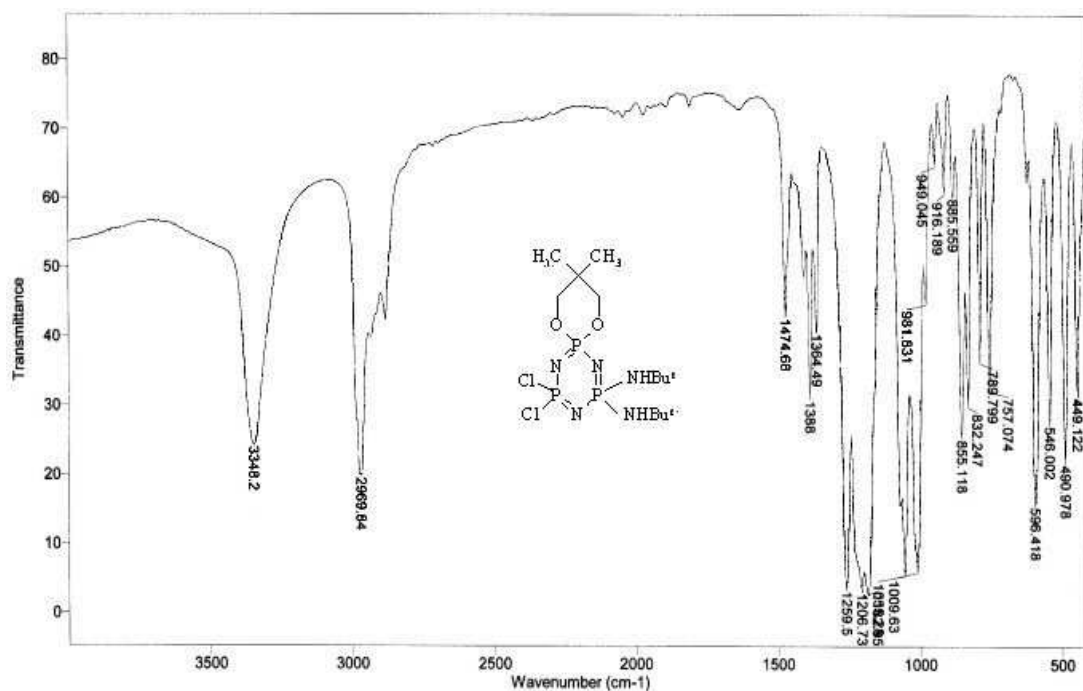


Şekil 6.5. (III) bileşiğinin yapısı

(III) bileşiğinin **MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 451.9 m/z (hesaplanan 452.24 m/z) piki görülmektedir (Spektrum 6.8).

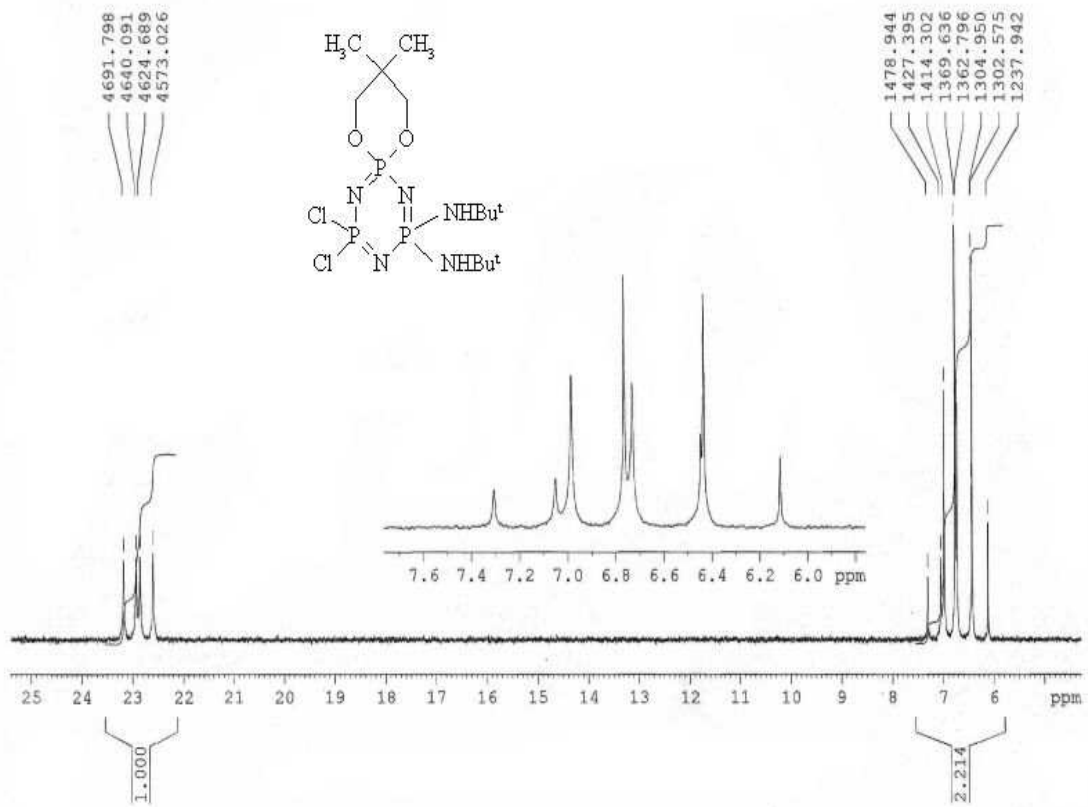


(III) bileşiğinin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 3348 cm^{-1} N-H gerilmesi; 2969 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1474 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilmesi; 1259 cm^{-1} , 1206 cm^{-1} P-N gerilmesi; 1092 cm^{-1} C-O gerilmesi; 1009 cm^{-1} P-O gerilmesi; 855 cm^{-1} , 832 cm^{-1} N-H düzlem dışı eğilmesi; 596 cm^{-1} , 546 cm^{-1} P-Cl gerilmesi görülmektedir (Spektrum 6.9).



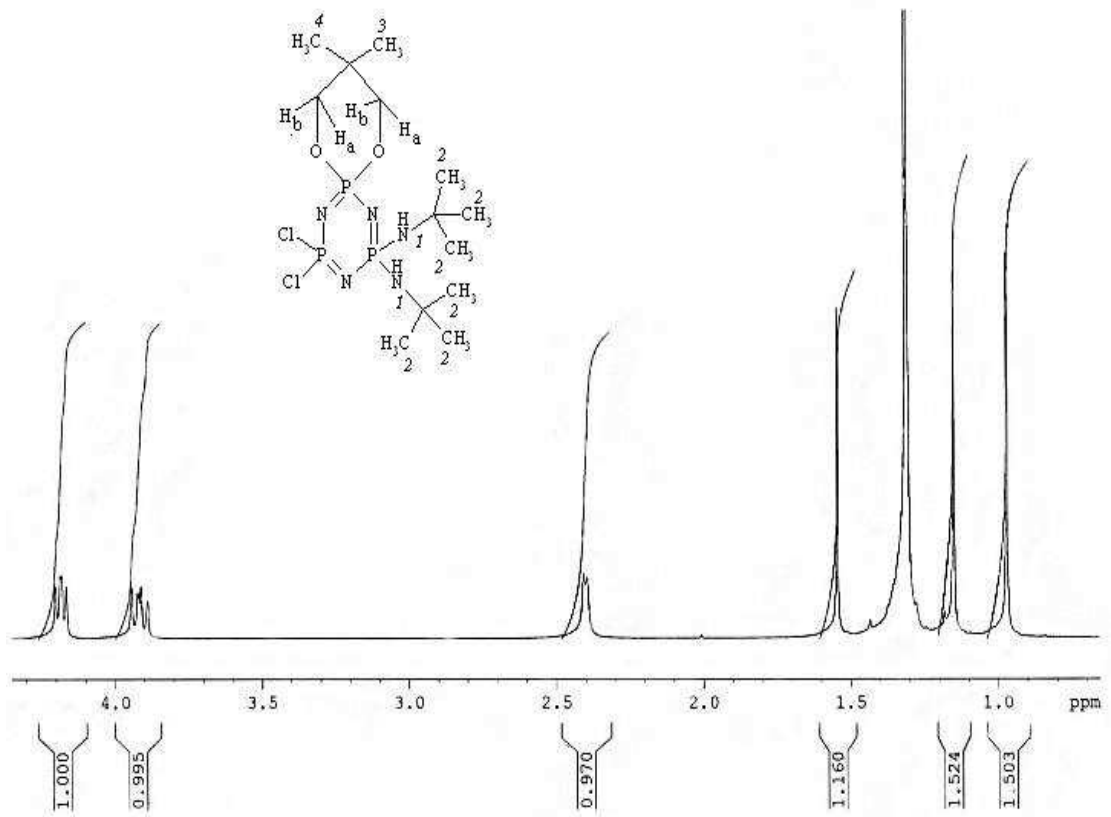
Spektrum 6.9 (III) bileşiğinin FT-IR spektrumu

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 spektrumunda ABX spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=22.9$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır. $\delta=7.4$ ppm deki dörtlü pik $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomunun piki, spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır. $\delta=6.5$ ppm deki dörtlü pik ise spiro grubundaki fosfor atomuna aittir. Spiro grubundaki fosfor atomunun piki PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır. İntegral değerleri 1.000 : 2.214 olup sırasıyla 1:2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.10).



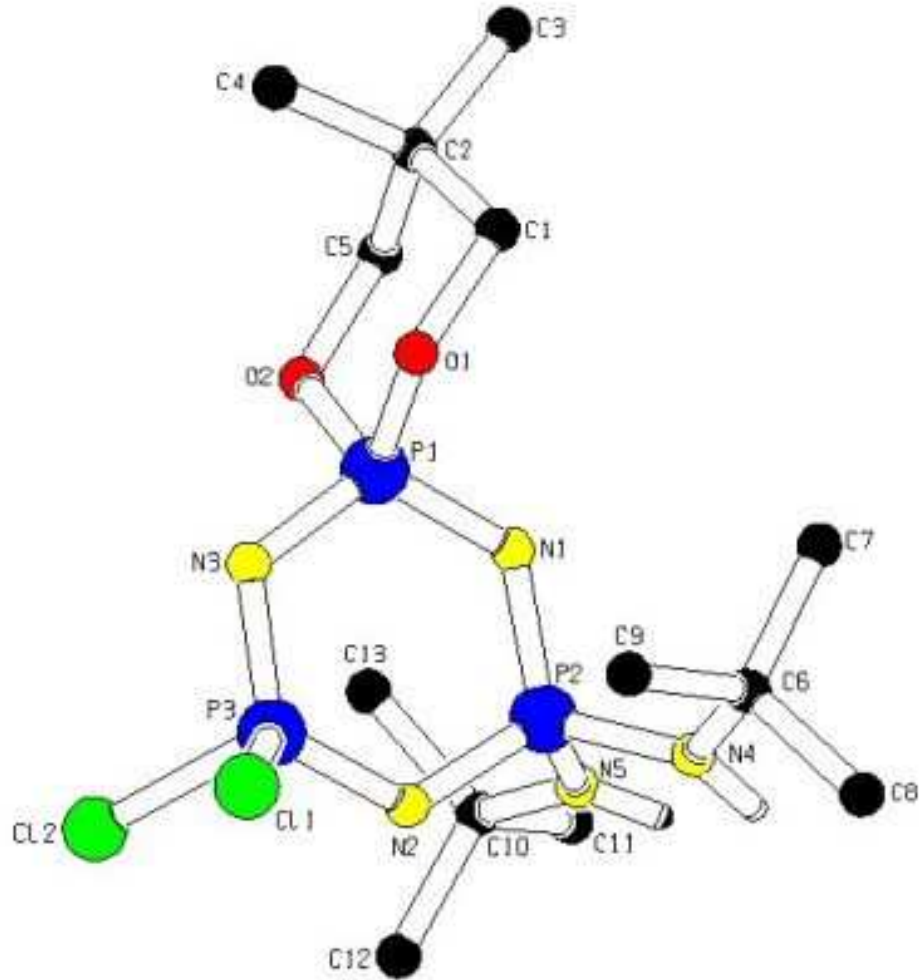
Spektrum 6.10 (III) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298⁰K'de CDCl₃'de alınan (III) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ¹H NMR spektrumu incelendiğinde: δ=0.98 ppm'de 3 numaralı C'nun protonlarına ait pik, δ=1.15 ppm'de 4 numaralı C'nun protonlarına ait pik, δ=1.55 ppm'de 2 numaralı C'ların protonlarına ait pik, δ=2.4 ppm'de 1 numaralı N protonlarına ait pik, δ=3.9 ppm'de Ha ve δ=4.2 ppm'de Hb protonlarına ait çoklu pik görülmektedir (Spektrum 6.11).



Spektrum 6.11. (III) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu

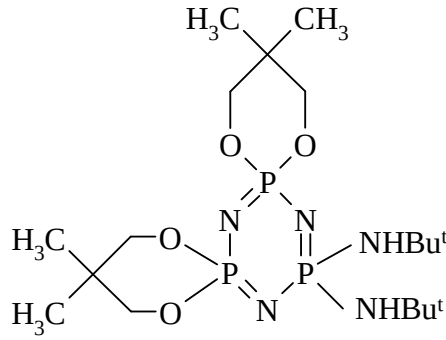
(III) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.6) **X-ışını kırınımı** yöntemi ile de incelendi. 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatriene mono spiro olarak bağlanmıştır. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:3'de verildi.



Şekil 6.6. (III) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

6.4. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-bis(2,2-dimetil-1,3-propandioksi) siklotrifosfazatrien Bileşiğinin (IV) Yapı Analizi

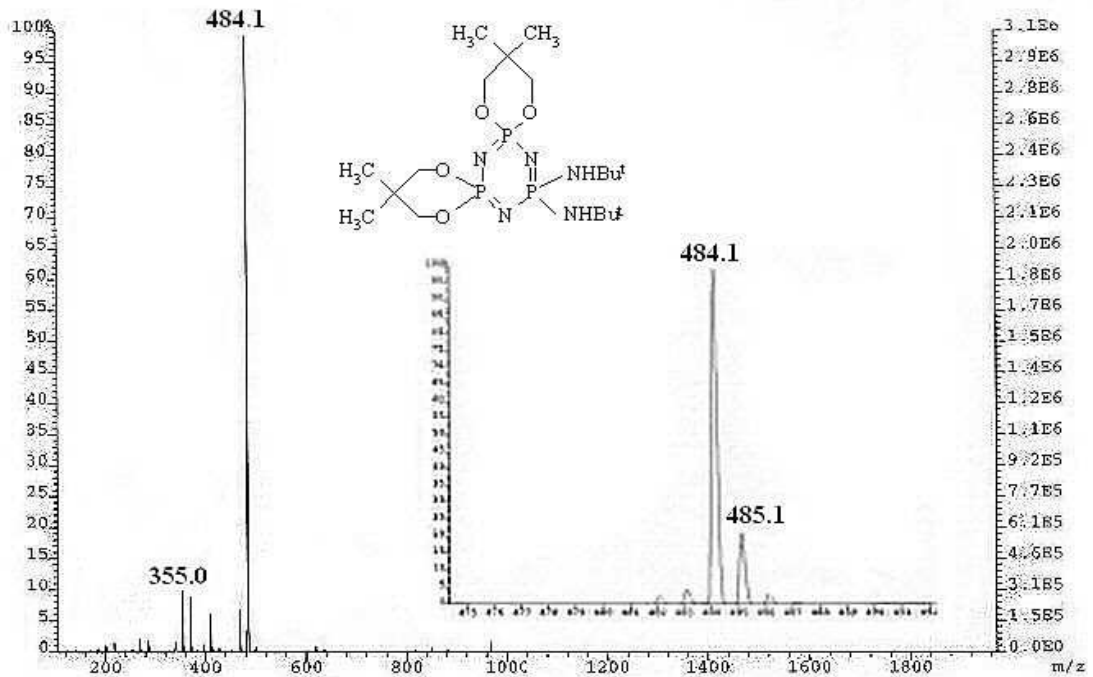
2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol'ün reaksiyonu sonucu e.n=231-232⁰C olan (IV) bileşiği (Şekil 6.7) elde edildi.



(IV)

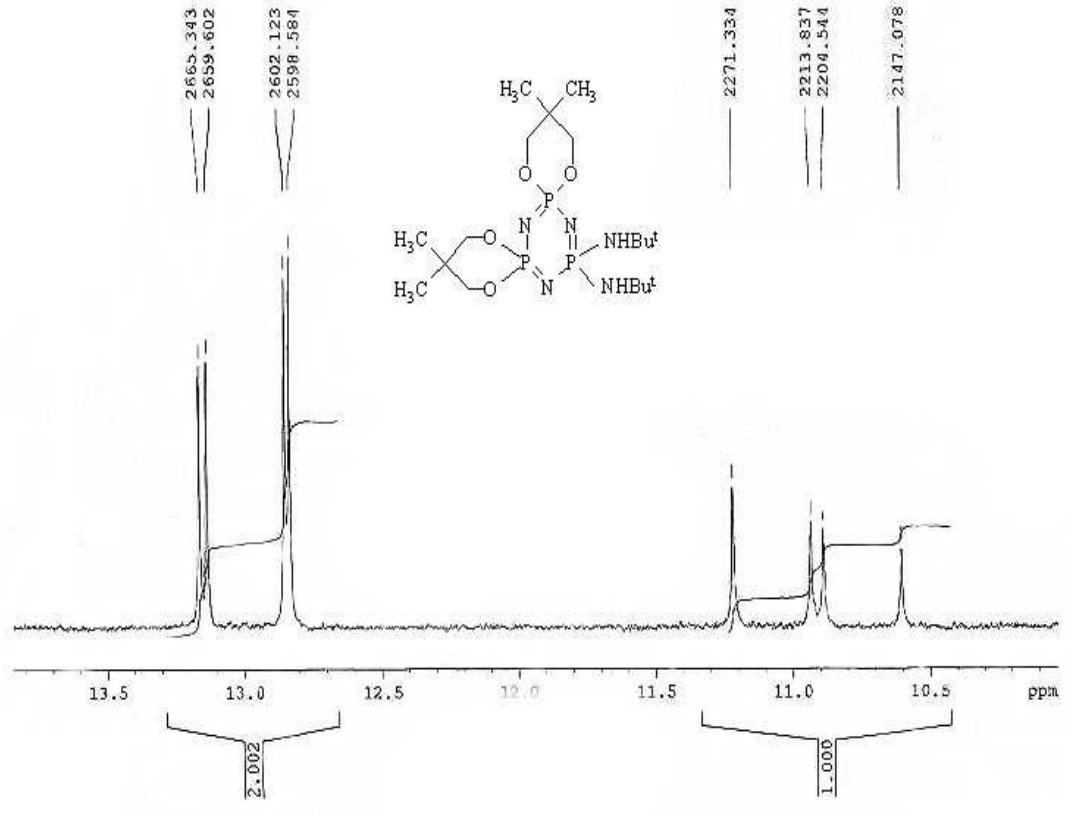
Şekil 6.7. (IV) bileşiğinin yapısı

(IV) bileşiğinin **MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 484.1 m/z (hesaplanan 483.47 m/z) piki görülmektedir (Spektrum 6.12).



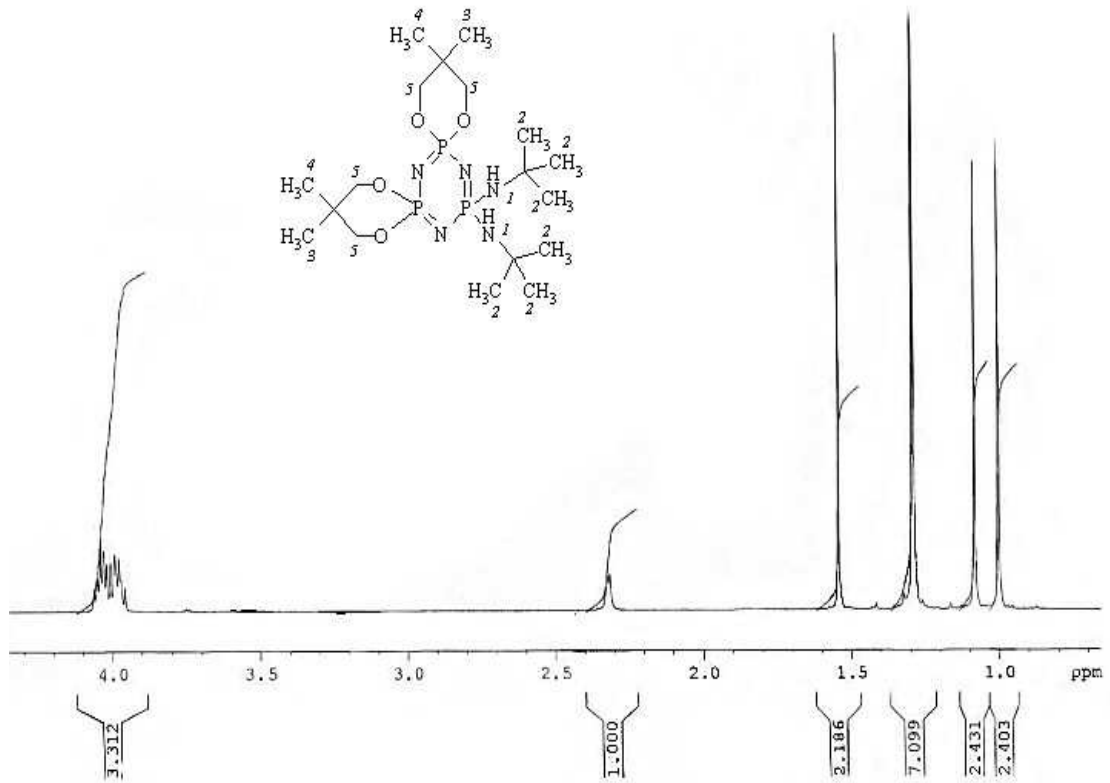
Spektrum 6.12 (IV) bileşiğinin kütle spektrumu

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 spektrumunda A_2B spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 13$ ppm'de ikili pik spiro gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Spiro gruplarındaki fosfor atomları $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta = 10.9$ ppm'de $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik de spiro gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. İntegral değerleri 2.002:1.000 olup sırasıyla 2:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.13).



Spektrum 6.13 (IV) numaralı bileşiğin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

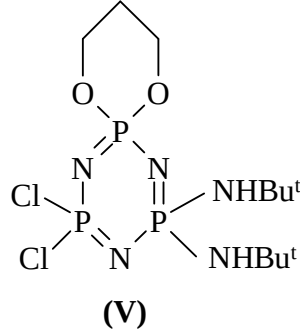
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298⁰K'de CDCl₃'de alınan (IV) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ¹H NMR spektrumu incelendiğinde δ=1.0 ppm'de 4 numaralı C'ların protonlarına ait pik, δ=1.1 ppm'de 3 numaralı C'ların protonlarına ait pik, δ=1.55 ppm'de 2 numaralı C'ların protonlarına ait pik, δ=2.33 ppm'de 1 numaralı N protonlarına ait pik ve δ=3.95-4.07 ppm arasında 5 numaralı C'ların protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir (Spektrum 6.14).



Spektrum 6.14 (IV) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu

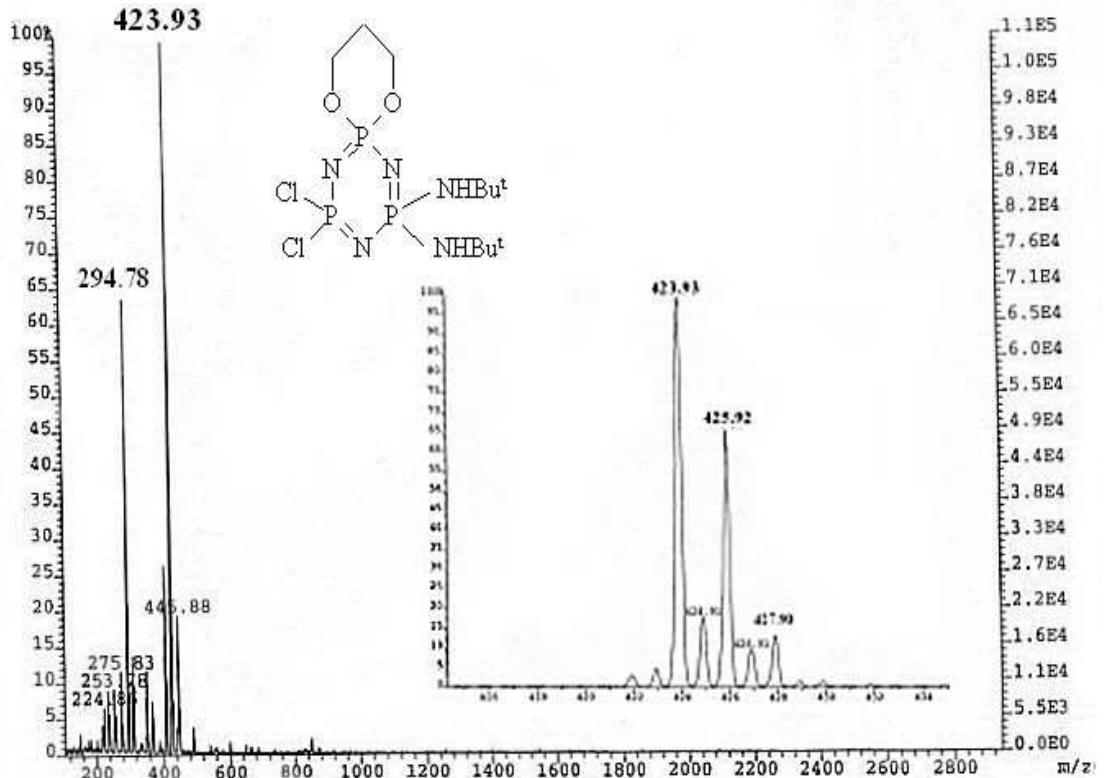
6.5. 2,2-bistersiyerbütilamino-4,4-(1,3-propandioksi)-6,6-dikloro siklotrifosfazatrien Bileşiğinin (V) Yapı Analizi

2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiol'ün reaksiyonu sonucu e.n=161.52°C olan (V) bileşiği (Şekil 6.8) elde edildi.



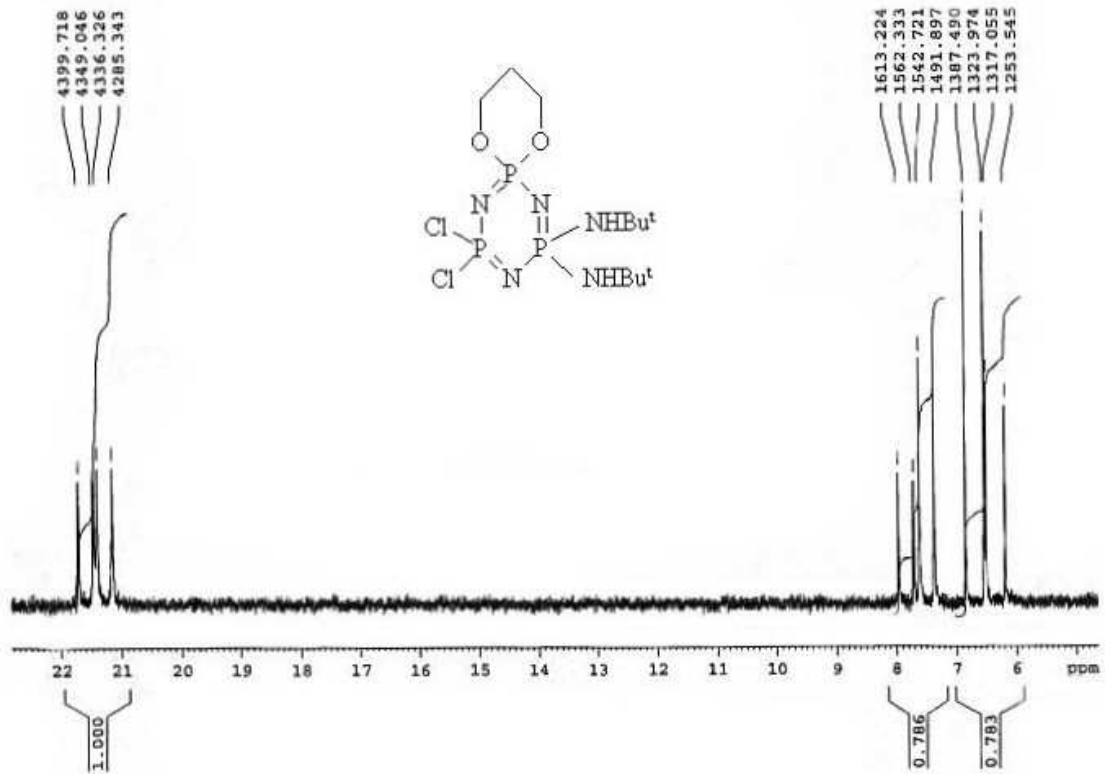
Şekil 6.8. (V) bileşiğinin yapısı

(V) bileşiğinin **MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 423.93 m/z (hesaplanan 424.19 m/z) piki görülmektedir (Spektrum 6.15).



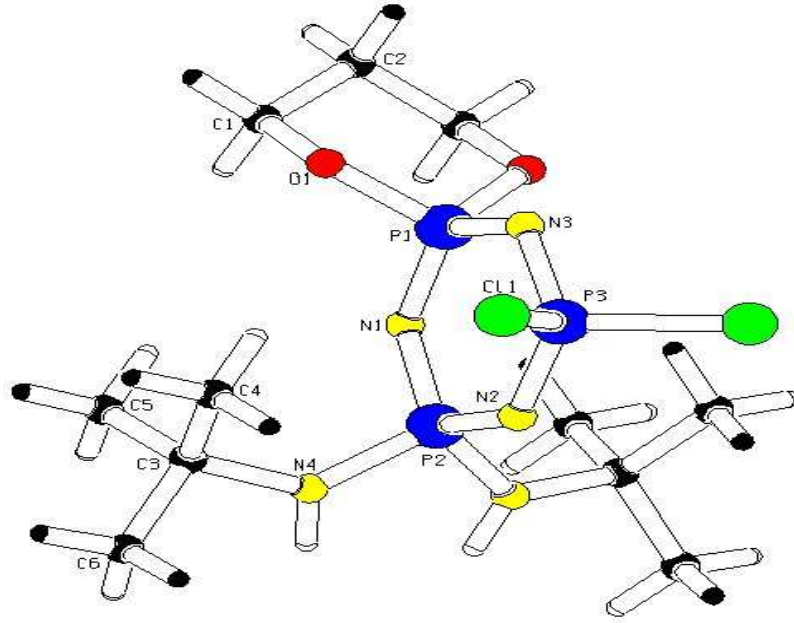
Spektrum 6.15 (V) bileşiğinin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (V) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda ABX spin sistemi görülmektedir. Bileşiğin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 21.4$ ppm'de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik spiro grubundaki fosfor atomundan ve $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dörde yarılmıştır. $\delta = 7.7$ ppm'de $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomuna ait pikler görülmektedir. $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomunun piki spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye sonra PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik vermiştir. $\delta = 6.5$ ppm'de ise spiro grubundaki fosfor atomuna ait pikler görülmektedir. Spiro grubundaki fosfor atomunun oluşturduğu pik, PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye sonra $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik vermiştir. İntegral değerleri 1.000:0.706:0.783 olup sırasıyla 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.16).



Spektrum 6.16 (V) numaralı bileşiğin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

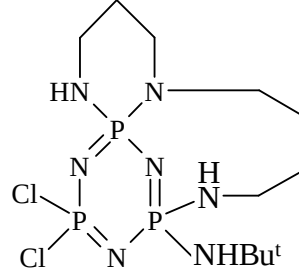
(V) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.9) X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi. 1,3-propandiol, 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatriene mono spiro olarak bağlanmıştır. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:4’de verildi.



Şekil 6.9. (V) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

6.6. 2-tertiyerbütülamino-6,6-dikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien Bileşiğinin (VI) Yapı Analizi

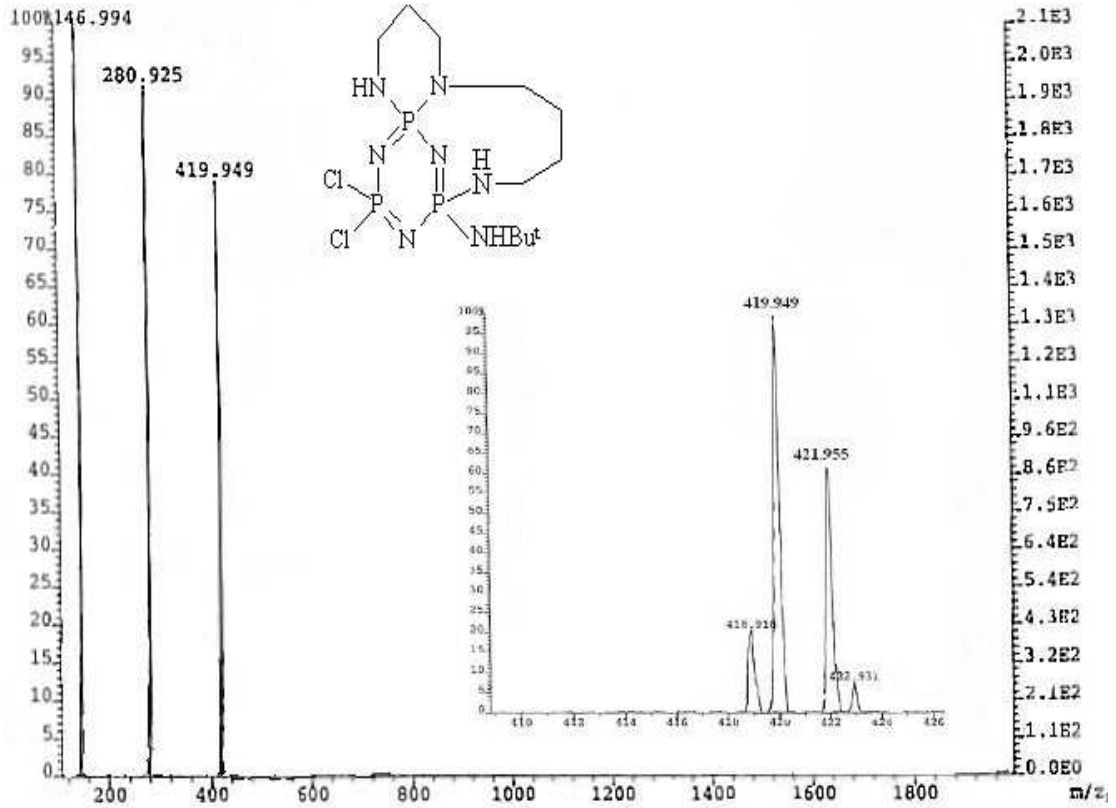
2-tertiyer-bütülamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien ile spermidinin reaksiyonu sonucu e.n=197.37⁰C olan (VI) bileşiği (Şekil 6.10) elde edildi.



(VI)

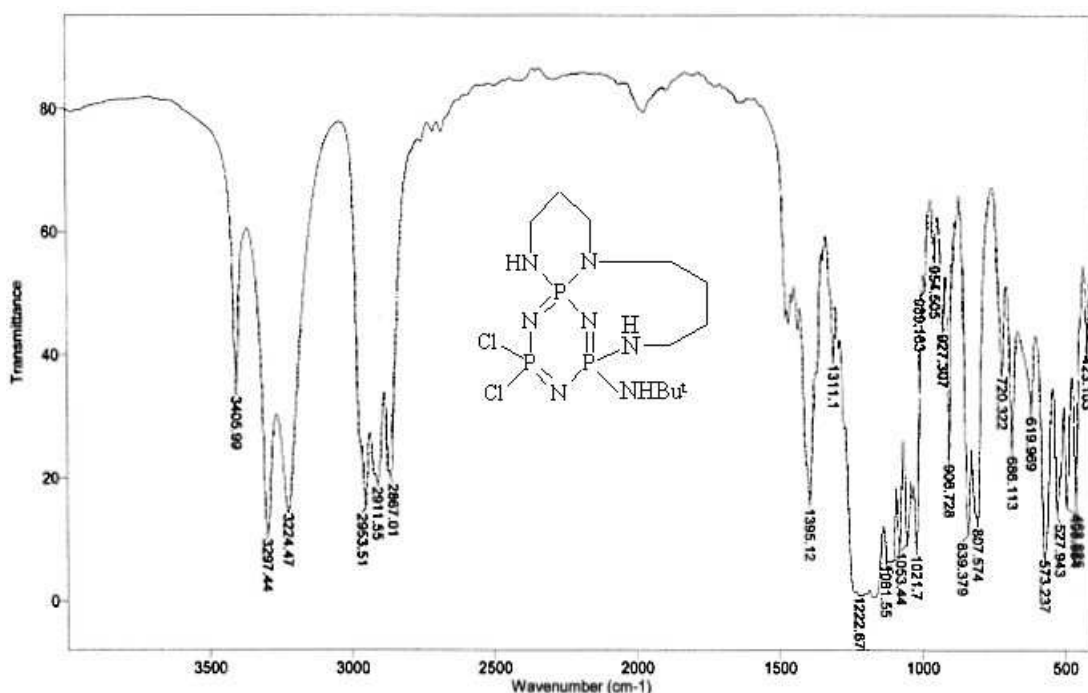
Şekil 6.10. (VI) bileşiğinin yapısı

(VI) bileşiğinin **MS FAB (hızlı atom bombardımanı)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 419.949 m/z (hesaplanan 420.20 m/z) piki görülmektedir (Spektrum 6.17).



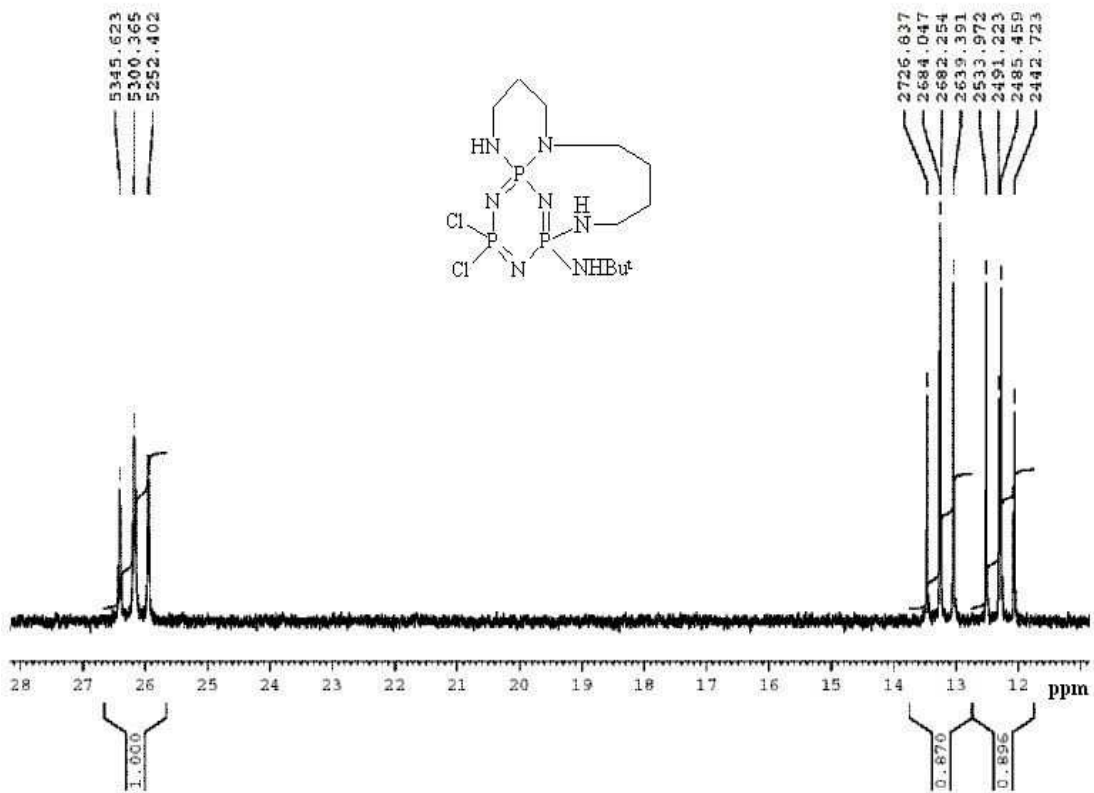
Spektrum 6.17 (VI) bileşiğinin kütle spektrumu

(VI) bileşiğinin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 3405 cm^{-1} , 3297 cm^{-1} , 3224 cm^{-1} N-H gerilmesi; 2953 cm^{-1} , 2911 cm^{-1} , 2867 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1395 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilmesi; 1222 cm^{-1} P-N gerilmesi; 1081 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} C-N gerilmesi; 954 cm^{-1} , 927 cm^{-1} , 906 cm^{-1} alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi; 839 cm^{-1} , 807 cm^{-1} N-H düzlem dışı eğilmesi; 573 cm^{-1} , 527 cm^{-1} P-Cl gerilmesi görülmektedir (Spektrum 6.18).



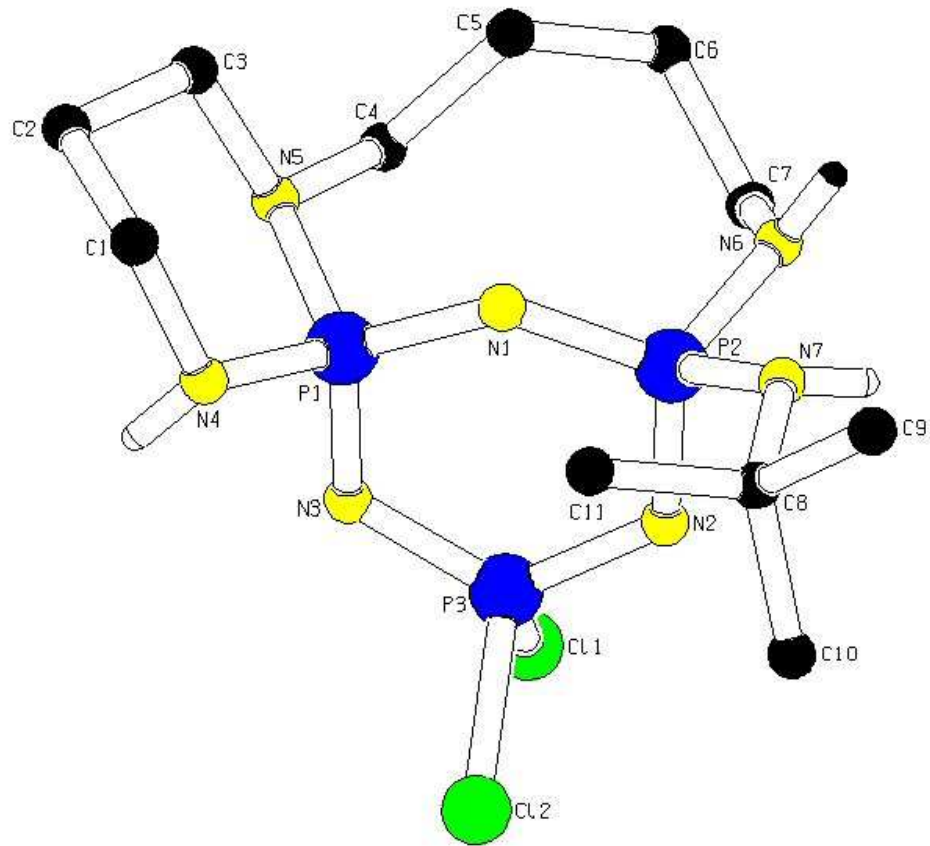
Spektrum 6.18 (VI) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (VI) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda AMX spin sistemi görülmektedir. $\delta=26.2$ ppm'de PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik spiro ve $\text{PNH}(\text{NHBu}^t)$ grubundaki fosfor atomları nedeniyle üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=46.6$ Hz). $\delta=13.2$ ppm'de spiro grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra $\text{PNH}(\text{NHBu}^t)$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=42.8$ Hz). $\delta=12.3$ ppm'de ise $\text{PNH}(\text{NHBu}^t)$ grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik, PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=42.7$ Hz) . İntegral değerleri 1.000:0.870:0.896 olup sırasıyla 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.19).



Spektrum 6.19 (VI) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

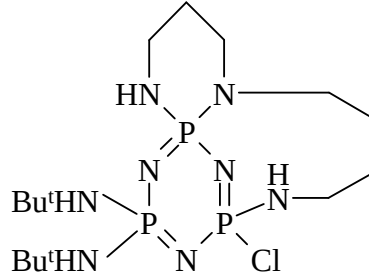
(VI) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.11) **X-ışını kırınımı** yöntemi ile de incelendi. Spermidin, 2-tertiyerbütülamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatriene spiro ansa bağlanmıştır. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:5’de verildi.



Şekil 6.11. (VI) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

6.7. 2,2-bistersiyerbütilamino-6-kloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-4,6-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6-trien Bileşiğinin (VII) Yapı Analizi

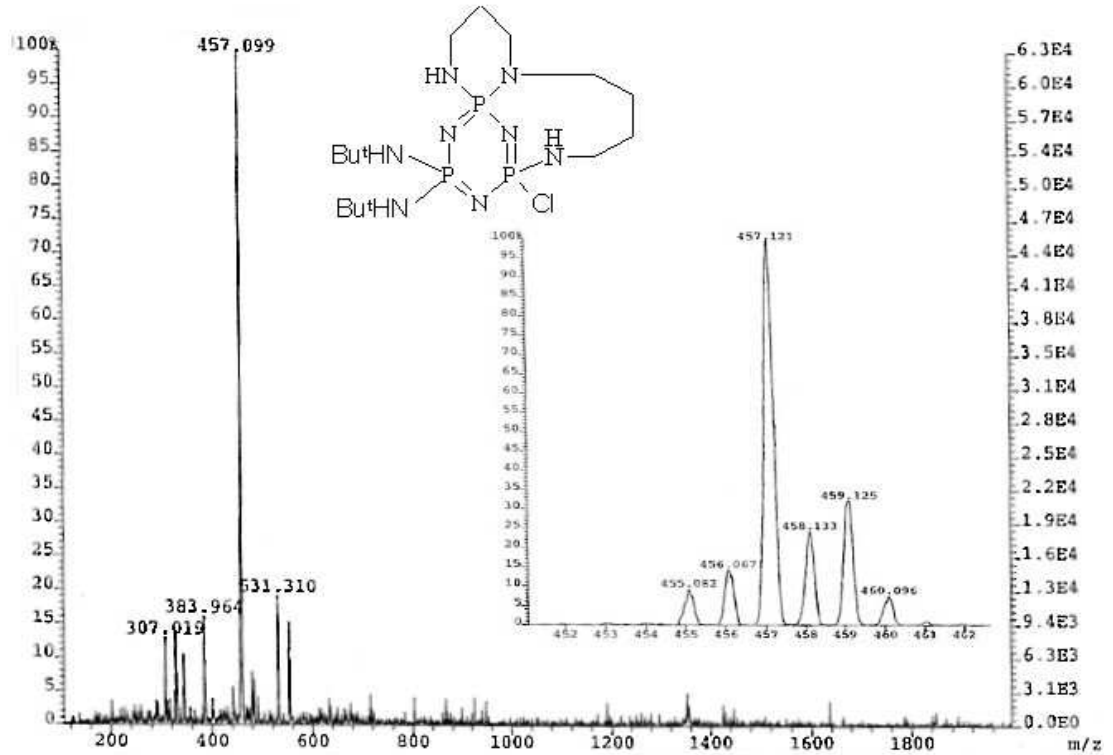
2,2-bistersiyerbütilamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile spermidinin reaksiyonu sonucu e.n=186.37⁰C olan (VII) bileşiği (Şekil 6.12) elde edildi.



(VII)

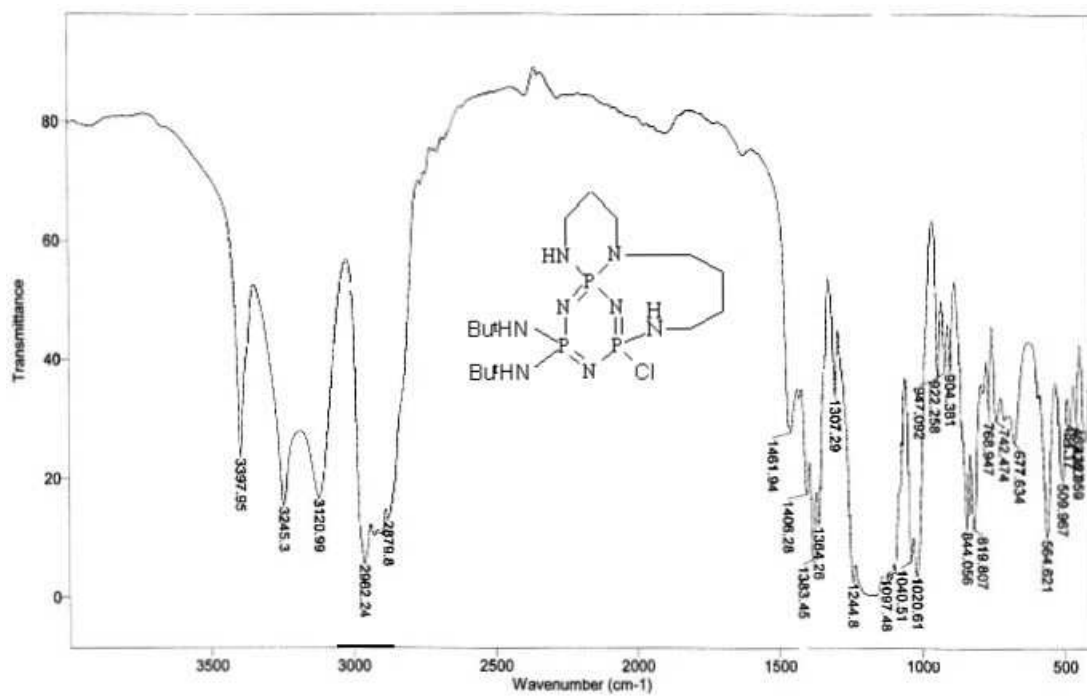
Şekil 6.12. (VII) bileşiğinin yapısı

(VI) bileşiğinin **MS FAB (hızlı atom bombardımanı)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ 457.099 m/z (hesaplanan 456 m/z) piki görülmektedir (Spektrum 6.20).



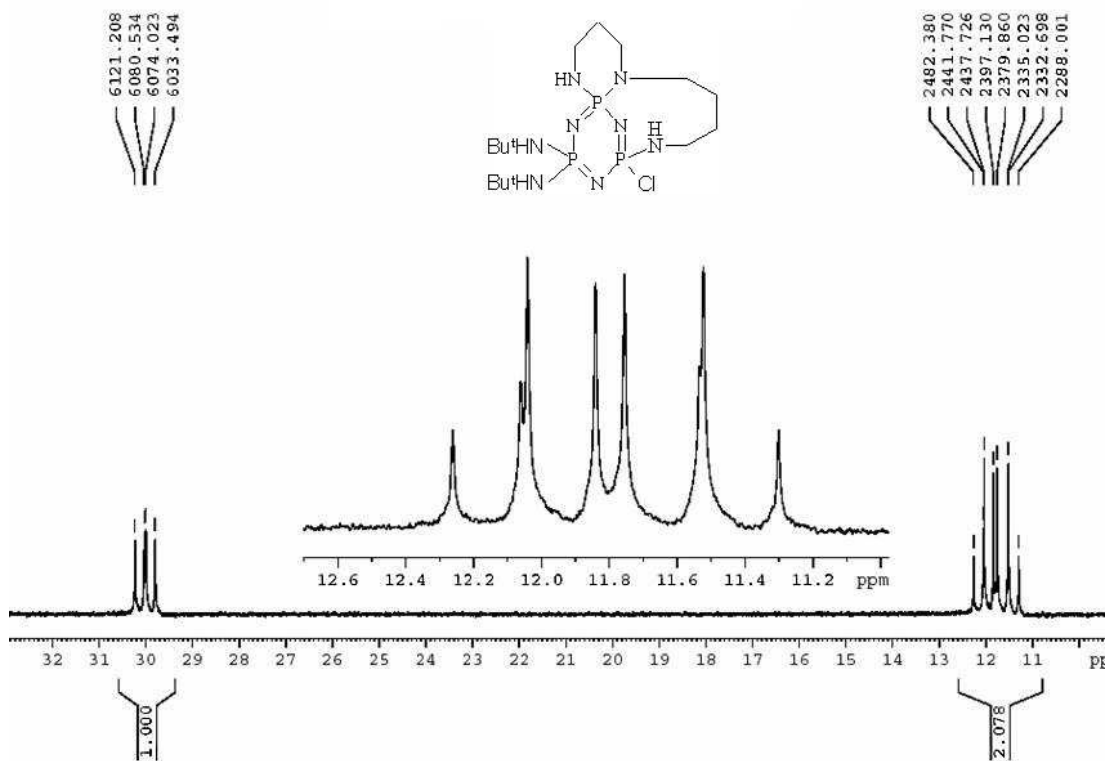
Spektrum 6.20 (VII) bileşiğinin kütle spektrumu

(VII) bileşiğinin **FT-IR spektrumunda** (KBr)($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 3397 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} , 3120 cm^{-1} N-H gerilmesi; 2962 cm^{-1} , 2879 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesi; 1461 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi eğilmesi; 1244 cm^{-1} P-N gerilmesi; 1040 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} C-N gerilmesi; 947 cm^{-1} , 922 cm^{-1} , 904 cm^{-1} alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi; 844 cm^{-1} , 819 cm^{-1} N-H düzlem dışı eğilmesi; 564 cm^{-1} , 509 cm^{-1} P-Cl gerilmesi görülmektedir (Spektrum 6.21).



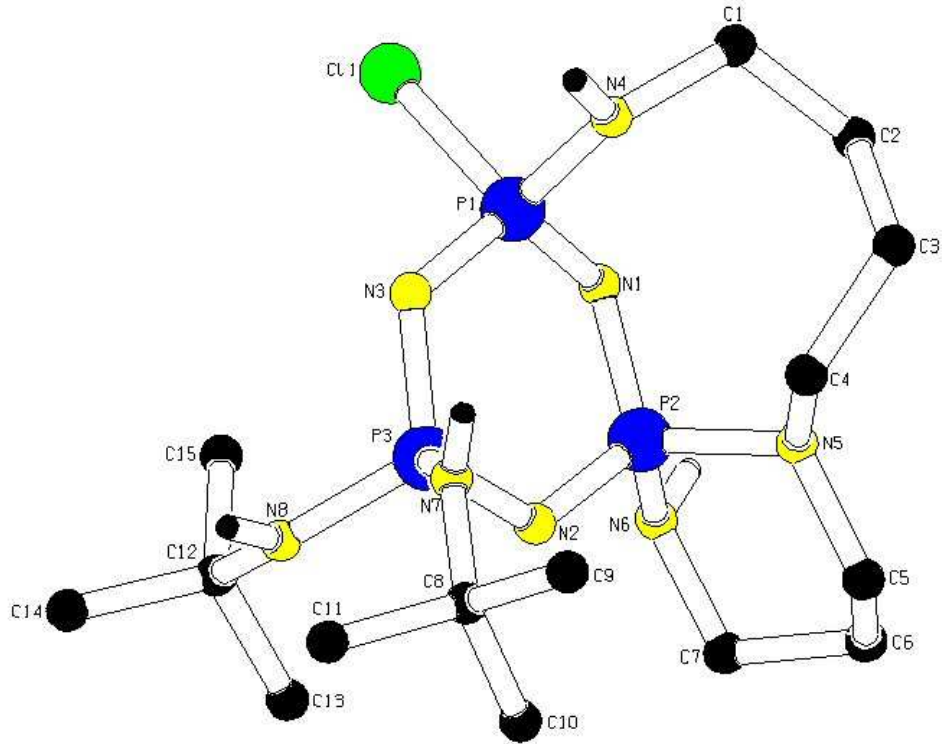
Spektrum 6.21 (VII) bileşiğinin FT-IR spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (VII) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda ABX spin sistemi görülmektedir. $\delta=30$ ppm'de PNHCl grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik Pspiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=40.6$ Hz). $\delta=12$ ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik PNHCl grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=40.6$ Hz). $\delta=11.6$ ppm'de ise $\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$ grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik PNHCl grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra Pspiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=44.8$ Hz). İntegral değerleri 1.000 : 2.078 olup sırasıyla 1:2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.22).



Spektrum 6.22 (VII) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

(VI) bileşiğinin yapısı (Şekil 6.13) **X-ışını kırınımı** yöntemi ile de incelendi. spermidin, 2,2-bistersiyerbütülamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatriene spiro-ansa bağlanmıştır. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:6’da verildi.



Şekil 6.13. (VII) bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümleriyle belirlenen yapısı

Tablo 6.1. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formül Ve Molekül ağırlığı	Görünüşü ve Erime noktası (°C)	Yapısı
1	I	$C_4H_{10}Cl_5N_4P_3$ 382	Kristal 46.21	
2	II	$C_8H_{20}Cl_4N_5P_3$ 419	Kristal 121.62	
3	III	$C_{13}H_{30}Cl_2N_5O_2P_3$ 451	Kristal 167.08	
4	IV	$C_{18}H_{40}N_5O_4P_3$ 483	Kristal 231-232	
5	V	$C_{11}H_{26}Cl_2N_5O_2P_3$ 423	Kristal 161.52	
6	VI	$C_{11}H_{26}Cl_2N_7P_3$ 419	Kristal 197.37	
7	VII	$C_{15}H_{36}ClN_8P_3$ 456	Kristal 186.37	

KAYNAKLAR

1. **LABARRE J.F.**; Bovin, O.J. and Gally, J. *Acta Cryst.*, 1395;1182-1186, **1979**.
2. **KONAR V.**, Yılmaz, Ö., Öztürk A.J., Kirbağ S. and Arslan M. *Bioorg. Chem.*, 28; 214-225, **2000**.
3. **BRANDT K.**, Seliger P., Gzejdziak A., Bartazak T., Kruszyński R., Lach, Dariusz and Silberring T. *Inorg. Chem.*, 40; 3704-3710, **2001a**.
4. **BEAK H.**, cCho, Y., Lee C., and Shon. *Anti Cancer Drugs.*, 11; 715-725, **2000**.
5. **ALLCOCK H.R.**, *Academic Press New York*, **1972**.
6. **EMSLEY J.** and Udy, J. *Chem. Soc. A.*, 768-772, **1971**.
7. **AUDRIETH F.**; Schirmen F.B.; Steinman R.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 64, 2377, **1942**.
8. **AUDRIETH F.**; Toy A.D.F.; Steinman R.; *Chem. Rev.*; 32, 109, **1943**.
9. **CORBRIDGE**, D.E.C., *Elsevier*, 333-365., **1974**.
10. **SHAW R.A.**; Das S.K.; Smith B.C.; Keat R.; *J. Chem. Soc.*, 5032-5036, **1965**.
11. **SHAW R.A.**, *Z. Naturforsch.* 31h. 641-667, **1976**.
12. **KEAT R.** and Shaw R.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 703-706, **1968**.
13. **HASAN M.**, Shaw, R.A. and Woods M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2202-2207, **1975**.
14. **BEGLEY M.J.** and Sowerby D.B., *J.S.C. Dalton*, 1401-1404, **1979**.
15. **SHAW R.A.** Keat R. and Woods M., *J.C.S. Dalton*, 1582-1588, **1976**.
16. **SHAW R.A.**, Woods M, Dhathathyreyan K.S., Krishnamurthy S.S and Murthy R.V., *J.C.S. Dalton*; 1928-1934, **1981**.
17. **SHAW R.A.** Deutsch W.F.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* Vol.47. pp.119-140, **1990**.
18. **AL-MADFA H.A.**; *Birkbeck College University of London*, Doktora Tezi, **1988**
19. **ÇİFÇİ G.Y.**; *Inorganic Chem Com.*; 1258-1260, **2004**.

ÖZGEÇMİŞ

İlker ÜN 1979 yılında Gebze’de doğdu. İlk öğrenimini Gebze’de, lise eğitimini 1997 yılında İstanbul Pendik Lisesinde tamamladı. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans programından mezun oldu ve aynı yıl Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisans programına başladı.

Ek:1. (I) Bileşiminin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0369 (304-602)	
Empirical formula	$C_4H_{10}Cl_5N_4P_3$	
Formula weight	384.32	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 13.8045(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.7964(16)$ Å	$\beta = 104.132(7)^\circ$
	$c = 20.7719(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
	$3002.1(6)$ Å ³	
Volume	8 (2 molecules in asymmetric unit)	
Z	1.701 Mg / m ³	
Density (calculated)	1.266 mm ⁻¹	
Absorption coefficient	1536	
$F(000)$	Cut plate; colourless	
Crystal	$0.18 \times 0.10 \times 0.02$ mm ³	
Crystal size	$3.04 - 27.50^\circ$	
θ range for data collection	$-17 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 14, -26 \leq l \leq 26$	
Index ranges	40456	
Reflections collected	6867 [$R_{int} = 0.0437$]	
Independent reflections	99.7 %	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	Semi-empirical from equivalents	
Absorption correction	0.9751 and 0.8042	
Max. and min. transmission	Full-matrix least-squares on F^2	
Refinement method	6867 / 0 / 370	
Data / restraints / parameters	1.072	
Goodness-of-fit on F^2	$R1 = 0.0339, wR2 = 0.0787$	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0492, wR2 = 0.0862$	
R indices (all data)	0.0021(2)	
Extinction coefficient	0.486 and -0.498 e Å ⁻³	
Largest diff. peak and hole		

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 = 2.735, P2-P3 = 2.760, P1-P3 = 2.759, max. deviation from mean plane = -0.056 (N3); P4-P5 = 2.737, P5-P6 = 2.766, P4-P6 = 2.752, max. deviation from mean plane = 0.056 (N7)

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	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	1713(2)	13566(2)	207(1)	20(1)	1
C2	609(2)	13307(3)	-101(1)	27(1)	1
C3	1898(2)	14958(2)	263(1)	28(1)	1
C4	2045(2)	12962(2)	886(1)	26(1)	1
N1	1972(2)	9477(2)	-1322(1)	26(1)	1
N2	1950(2)	10672(2)	-184(1)	22(1)	1
N3	2985(1)	11639(2)	-1022(1)	20(1)	1
N4	2311(2)	13091(2)	-248(1)	19(1)	1
P1	2704(1)	10475(1)	-1486(1)	19(1)	1
P2	1609(1)	9551(1)	-661(1)	19(1)	1
P3	2688(1)	11708(1)	-326(1)	17(1)	1
Cl1	2167(1)	11089(1)	-2408(1)	32(1)	1
Cl2	3945(1)	9620(1)	-1575(1)	30(1)	1
Cl3	1986(1)	7978(1)	-164(1)	33(1)	1
Cl4	129(1)	9452(1)	-890(1)	33(1)	1
Cl5	3964(1)	11471(1)	386(1)	33(1)	1
C5	4914(2)	11284(2)	3353(1)	23(1)	1
C6	4741(2)	11961(3)	2697(2)	36(1)	1
C7	5492(2)	12093(3)	3913(2)	38(1)	1
C8	5476(2)	10082(3)	3331(2)	40(1)	1
N5	1229(1)	9223(2)	2356(1)	26(1)	1
N6	2193(1)	10225(2)	3539(1)	20(1)	1
N7	3242(1)	9041(2)	2774(1)	30(1)	1
N8	3918(2)	11045(2)	3489(1)	26(1)	1
P4	2263(1)	8815(1)	2224(1)	19(1)	1
P5	1190(1)	9883(1)	3024(1)	18(1)	1
P6	3253(1)	9820(1)	3422(1)	18(1)	1
Cl6	2165(1)	7029(1)	1975(1)	30(1)	1
Cl7	2399(1)	9584(1)	1380(1)	36(1)	1
Cl8	351(1)	11392(1)	2819(1)	33(1)	1
Cl9	358(1)	8835(1)	3477(1)	28(1)	1
Cl10	3881(1)	8683(1)	4176(1)	37(1)	1

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

C1–N4	1.490(3)
C1–C4	1.519(3)
C1–C3	1.524(3)
C1–C2	1.528(3)
C2–H2A	0.93(3)
C2–H2B	0.94(3)
C2–H2C	0.98(3)
C3–H3A	0.91(3)
C3–H3B	0.97(3)
C3–H3C	0.95(3)
C4–H4A	0.99(3)
C4–H4B	0.99(3)
C4–H4C	0.97(3)
N1–P1	1.570(2)
N1–P2	1.5737(19)
N2–P2	1.562(2)
N2–P3	1.5886(19)
N3–P1	1.5736(19)
N3–P3	1.5991(18)
N4–P3	1.6021(19)
N4–H4N	0.76(3)
P1–Cl1	1.9902(8)
P1–Cl2	1.9946(8)
P2–Cl4	1.9844(9)
P2–Cl3	1.9901(9)
P3–Cl5	2.0200(9)
C5–N8	1.492(3)
C5–C6	1.513(4)
C5–C7	1.516(4)
C5–C8	1.518(4)
C6–H6A	0.92(3)
C6–H6B	0.99(3)
C6–H6C	1.00(4)
C7–H7A	0.99(3)
C7–H7B	0.98(3)
C7–H7C	0.96(4)
C8–H8A	0.96(3)
C8–H8B	0.98(3)
C8–H8C	1.00(4)
N5–P5	1.5733(19)
N5–P4	1.581(2)
N6–P5	1.5722(19)
N6–P6	1.6014(18)
N7–P4	1.560(2)
N7–P6	1.585(2)
N8–P6	1.597(2)
N8–H8N	0.82(3)
P4–Cl7	1.9909(8)
P4–Cl6	1.9922(9)
P5–Cl8	1.9834(9)
P5–Cl9	2.0020(8)
P6–Cl10	2.0125(9)
N4–C1–C4	110.64(19)
N4–C1–C3	106.22(19)
C4–C1–C3	110.2(2)
N4–C1–C2	108.78(18)
C4–C1–C2	110.8(2)
C3–C1–C2	110.1(2)
C1–C2–H2A	109.3(15)
C1–C2–H2B	108.9(17)
H2A–C2–H2B	112(2)

C1-C2-H2C	112.4(17)
H2A-C2-H2C	109(2)
H2B-C2-H2C	105(2)
C1-C3-H3A	105.9(17)
C1-C3-H3B	109.8(16)
H3A-C3-H3B	110(2)
C1-C3-H3C	108.4(17)
H3A-C3-H3C	111(2)
H3B-C3-H3C	111(2)
C1-C4-H4A	107.4(17)
C1-C4-H4B	113.3(15)
H4A-C4-H4B	108(2)
C1-C4-H4C	109.1(17)
H4A-C4-H4C	109(2)
H4B-C4-H4C	110(2)
P1-N1-P2	120.85(13)
P2-N2-P3	122.38(12)
P1-N3-P3	120.80(12)
C1-N4-P3	128.93(16)
C1-N4-H4N	113.9(19)
P3-N4-H4N	113.8(19)
N1-P1-N3	119.38(10)
N1-P1-Cl1	109.22(8)
N3-P1-Cl1	107.54(8)
N1-P1-Cl2	108.39(9)
N3-P1-Cl2	109.70(8)
Cl1-P1-Cl2	101.05(4)
N2-P2-N1	118.84(10)
N2-P2-Cl4	109.04(8)
N1-P2-Cl4	108.49(9)
N2-P2-Cl3	109.35(8)
N1-P2-Cl3	108.14(9)
Cl4-P2-Cl3	101.60(4)
N2-P3-N3	116.88(10)
N2-P3-N4	113.50(10)
N3-P3-N4	107.17(10)
N2-P3-Cl5	105.06(8)
N3-P3-Cl5	106.65(8)
N4-P3-Cl5	106.93(8)
N8-C5-C6	107.7(2)
N8-C5-C7	106.9(2)
C6-C5-C7	110.5(2)
N8-C5-C8	111.1(2)
C6-C5-C8	110.8(2)
C7-C5-C8	109.8(2)
C5-C6-H6A	109.2(19)
C5-C6-H6B	112.5(18)
H6A-C6-H6B	110(2)
C5-C6-H6C	112(2)
H6A-C6-H6C	107(3)
H6B-C6-H6C	106(3)
C5-C7-H7A	110.1(19)
C5-C7-H7B	112.7(19)
H7A-C7-H7B	106(3)
C5-C7-H7C	107(2)
H7A-C7-H7C	107(3)
H7B-C7-H7C	114(3)
C5-C8-H8A	109.3(18)
C5-C8-H8B	112.6(18)
H8A-C8-H8B	102(2)
C5-C8-H8C	111(2)
H8A-C8-H8C	110(3)
H8B-C8-H8C	111(3)

P5–N5–P4	120.40(12)
P5–N6–P6	121.25(11)
P4–N7–P6	122.14(12)
C5–N8–P6	131.54(17)
C5–N8–H8N	114.4(19)
P6–N8–H8N	114.0(19)
N7–P4–N5	119.15(10)
N7–P4–Cl7	109.17(9)
N5–P4–Cl7	108.62(8)
N7–P4–Cl6	109.47(9)
N5–P4–Cl6	107.94(9)
Cl7–P4–Cl6	100.94(4)
N6–P5–N5	119.46(10)
N6–P5–Cl8	108.91(8)
N5–P5–Cl8	109.00(8)
N6–P5–Cl9	108.97(8)
N5–P5–Cl9	107.78(9)
Cl8–P5–Cl9	101.17(4)
N7–P6–N8	113.58(12)
N7–P6–N6	116.98(10)
N8–P6–N6	106.72(11)
N7–P6–Cl10	104.53(9)
N8–P6–Cl10	107.95(9)
N6–P6–Cl10	106.54(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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	27(1)	16(1)	19(1)	–2(1)	9(1)	2(1)
C2	27(1)	31(2)	25(1)	2(1)	12(1)	2(1)
C3	37(2)	19(1)	30(1)	–3(1)	10(1)	2(1)
C4	35(2)	25(1)	19(1)	1(1)	11(1)	3(1)
N1	34(1)	24(1)	24(1)	–9(1)	13(1)	–9(1)
N2	32(1)	15(1)	23(1)	–1(1)	14(1)	–4(1)
N3	23(1)	18(1)	23(1)	–2(1)	12(1)	–3(1)
N4	27(1)	13(1)	19(1)	3(1)	10(1)	1(1)
P1	21(1)	18(1)	18(1)	–1(1)	7(1)	1(1)
P2	22(1)	15(1)	20(1)	0(1)	6(1)	–2(1)
P3	20(1)	14(1)	18(1)	0(1)	6(1)	–1(1)
Cl1	40(1)	33(1)	20(1)	4(1)	3(1)	6(1)
Cl2	28(1)	29(1)	34(1)	–4(1)	10(1)	9(1)
Cl3	45(1)	16(1)	35(1)	4(1)	4(1)	1(1)
Cl4	22(1)	41(1)	35(1)	1(1)	6(1)	–4(1)
Cl5	25(1)	40(1)	31(1)	2(1)	–2(1)	7(1)
C5	16(1)	23(1)	33(1)	–1(1)	11(1)	0(1)
C6	26(1)	48(2)	38(2)	10(1)	15(1)	2(1)
C7	25(1)	47(2)	43(2)	–14(2)	9(1)	–6(1)
C8	27(2)	29(2)	73(2)	–3(2)	28(2)	2(1)
N5	20(1)	36(1)	19(1)	–5(1)	2(1)	6(1)
N6	18(1)	24(1)	20(1)	–5(1)	7(1)	–1(1)
N7	16(1)	43(1)	30(1)	–16(1)	6(1)	3(1)
N8	20(1)	19(1)	46(1)	–3(1)	18(1)	0(1)
P4	20(1)	22(1)	18(1)	–2(1)	6(1)	2(1)
P5	17(1)	21(1)	18(1)	0(1)	7(1)	2(1)
P6	16(1)	20(1)	18(1)	–2(1)	6(1)	0(1)
Cl6	30(1)	22(1)	38(1)	–5(1)	10(1)	–1(1)
Cl7	49(1)	35(1)	31(1)	11(1)	23(1)	10(1)
Cl8	32(1)	29(1)	40(1)	5(1)	10(1)	13(1)
Cl9	25(1)	35(1)	25(1)	2(1)	8(1)	–10(1)
Cl10	37(1)	39(1)	37(1)	18(1)	12(1)	10(1)

Ek:2. (II) Bileşiminin X-Işınlari Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03swb002	
Empirical formula	$C_8H_{20}Cl_4N_5P_3$	
Formula weight	421.00	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$Pna2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 20.3441(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.9481(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.9661(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3880.9(3)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.441 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.854 mm ⁻¹	
$F(000)$	1728	
Crystal	Plate; Colourless	
Crystal size	$0.16 \times 0.14 \times 0.06$ mm ³	
θ range for data collection	$2.92 - 27.47^\circ$	
Index ranges	$-26 \leq h \leq 24, -13 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	29642	
Independent reflections	8590 [$R_{int} = 0.0785$]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9505 and 0.8754	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8590 / 1 / 378	
Goodness-of-fit on F^2	1.051	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0565, wR2 = 0.1221$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1015, wR2 = 0.1416$	
Absolute structure parameter	0.18(9)	
Extinction coefficient	0.0075(6)	
Largest diff. peak and hole	0.610 and -0.569 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:

Non-bonded phosphorous distances: P1...P2 = 2.806 Å P1...P3 = 2.782 Å P2...P3 = 2.711 Å P4...P5 = 2.815 Å P4...P6 = 2.786 Å P5...P6 = 2.707 Å.

Maximum deviation from meanplane: For P1 ring = -0.081 Å for atom N3, for P4 ring = 0.125 Å for atom N8.

No chirality was observed. Nitrogen based hydrogens picked out of map, all other hydrogens placed in calculated positions.

Possible long distance hydrogen bonds: N4H1...N7 = 3.123 Å, N10H31...N1 = 3.167 Å. Forms head to tail dimeric pairs.

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	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C2	-4543(5)	7255(17)	4573(12)	286(13)	1
C10	614(4)	2951(6)	6288(4)	83(2)	1
C12	467(3)	4380(5)	5196(4)	76(2)	1
C9	429(3)	3137(5)	5385(3)	56(1)	1
C14	2129(3)	3733(5)	3899(6)	93(3)	1
C13	2240(2)	2600(5)	3581(4)	61(2)	1
C11	-256(3)	2657(7)	5214(5)	93(2)	1
C15	2372(6)	2732(9)	2652(7)	148(5)	1
C16	2796(4)	2026(7)	3988(12)	203(9)	1
C3	-4109(13)	5871(10)	5505(9)	318(16)	1
C4	-3547(5)	7633(9)	5237(7)	147(5)	1
C1	-3933(3)	6713(5)	4905(4)	71(2)	1
C5	-1695(2)	6633(5)	4243(4)	54(1)	1
C6	-1428(3)	6700(7)	3372(4)	79(2)	1
C7	-1288(3)	5753(5)	4735(5)	75(2)	1
C8	-1654(3)	7757(5)	4690(5)	78(2)	1
N1	-3017(2)	5506(4)	2866(3)	45(1)	1
N2	-3077(4)	7071(5)	1649(4)	100(2)	1
N3	-2938(2)	7680(3)	3284(3)	52(1)	1
N4	-3636(2)	6144(4)	4175(3)	56(1)	1
N5	-2384(2)	6241(4)	4257(3)	47(1)	1
N6	-328(2)	1836(4)	2601(3)	65(1)	1
N7	515(2)	956(3)	3746(3)	41(1)	1
N8	570(2)	3149(3)	3368(2)	45(1)	1
Cl7	-574(1)	4214(2)	2641(1)	89(1)	1
Cl8	503(1)	3212(2)	1539(1)	78(1)	1
N9	917(2)	2535(4)	4862(3)	45(1)	1
N10	1655(2)	1857(4)	3662(3)	49(1)	1
P1	-2993(1)	6423(1)	3621(1)	42(1)	1
P2	-3005(1)	5810(1)	1925(1)	56(1)	1
P3	-3031(1)	8008(1)	2345(1)	73(1)	1
P4	901(1)	2135(1)	3890(1)	37(1)	1
P5	-118(1)	841(1)	3195(1)	48(1)	1
P6	70(1)	2961(1)	2648(1)	47(1)	1
Cl1	-3690(1)	4935(2)	1308(1)	98(1)	1
Cl2	-2197(1)	5157(2)	1380(1)	88(1)	1
Cl3	-3808(1)	9008(2)	2208(2)	125(1)	1
Cl4	-2313(2)	9081(2)	2011(2)	125(1)	1
Cl6	-57(1)	-569(2)	2530(1)	89(1)	1
Cl5	-903(1)	449(1)	3907(1)	77(1)	1

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

C2–C1	1.497(15)
C2–H2A	0.9800
C2–H2B	0.9800
C2–H2C	0.9800
C10–C9	1.508(9)
C10–H10A	0.9800
C10–H10B	0.9800
C10–H10C	0.9800
C12–C9	1.518(8)
C12–H12A	0.9800
C12–H12B	0.9800
C12–H12C	0.9800
C9–N9	1.483(7)
C9–C11	1.530(8)
C14–C13	1.463(8)
C14–H14A	0.9800
C14–H14B	0.9800
C14–H14C	0.9800
C13–C16	1.475(10)
C13–N10	1.490(6)
C13–C15	1.516(13)
C11–H11A	0.9800
C11–H11B	0.9800
C11–H11C	0.9800
C15–H15A	0.9800
C15–H15B	0.9800
C15–H15C	0.9800
C16–H16A	0.9800
C16–H16B	0.9800
C16–H16C	0.9800
C3–C1	1.434(13)
C3–H3A	0.9800
C3–H3B	0.9800
C3–H3C	0.9800
C4–C1	1.451(10)
C4–H4A	0.9800
C4–H4B	0.9800
C4–H4C	0.9800
C1–N4	1.478(7)
C5–N5	1.478(7)
C5–C6	1.496(9)
C5–C8	1.523(8)
C5–C7	1.550(8)
C6–H6A	0.9800
C6–H6B	0.9800
C6–H6C	0.9800
C7–H7A	0.9800
C7–H7B	0.9800
C7–H7C	0.9800
C8–H8A	0.9800
C8–H8B	0.9800
C8–H8C	0.9800
N1–P2	1.547(4)
N1–P1	1.630(4)
N2–P2	1.577(6)
N2–P3	1.581(6)
N3–P3	1.560(5)
N3–P1	1.600(4)

N4-P1	1.614(5)
N4-H1	0.65(5)
N5-P1	1.618(5)
N5-H11	0.63(5)
N6-P6	1.571(4)
N6-P5	1.581(5)
N7-P5	1.566(4)
N7-P4	1.630(3)
N8-P6	1.551(4)
N8-P4	1.617(4)
Cl7-P6	1.990(2)
Cl8-P6	2.002(2)
N9-P4	1.623(5)
N9-H21	0.71(4)
N10-P4	1.610(4)
N10-H31	0.68(5)
P2-Cl1	2.002(2)
P2-Cl2	2.016(2)
P3-Cl3	1.994(3)
P3-Cl4	2.015(3)
P5-Cl6	1.995(2)
P5-Cl5	2.014(2)
C1-C2-H2A	109.5
C1-C2-H2B	109.5
H2A-C2-H2B	109.5
C1-C2-H2C	109.5
H2A-C2-H2C	109.5
H2B-C2-H2C	109.5
C9-C10-H10A	109.5
C9-C10-H10B	109.5
H10A-C10-H10B	109.5
C9-C10-H10C	109.5
H10A-C10-H10C	109.5
H10B-C10-H10C	109.5
C9-C12-H12A	109.5
C9-C12-H12B	109.5
H12A-C12-H12B	109.5
C9-C12-H12C	109.5
H12A-C12-H12C	109.5
H12B-C12-H12C	109.5
N9-C9-C10	107.4(5)
N9-C9-C12	109.2(5)
C10-C9-C12	108.7(5)
N9-C9-C11	109.1(5)
C10-C9-C11	110.1(6)
C12-C9-C11	112.2(6)
C13-C14-H14A	109.5
C13-C14-H14B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5
C13-C14-H14C	109.5
H14A-C14-H14C	109.5
H14B-C14-H14C	109.5
C14-C13-C16	113.3(7)
C14-C13-N10	113.5(4)
C16-C13-N10	107.3(5)
C14-C13-C15	105.7(7)
C16-C13-C15	110.1(10)
N10-C13-C15	106.7(6)
C9-C11-H11A	109.5
C9-C11-H11B	109.5

H11A-C11-H11B	109.5
C9-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5
H11B-C11-H11C	109.5
C13-C15-H15A	109.5
C13-C15-H15B	109.5
H15A-C15-H15B	109.5
C13-C15-H15C	109.5
H15A-C15-H15C	109.5
H15B-C15-H15C	109.5
C13-C16-H16A	109.5
C13-C16-H16B	109.5
H16A-C16-H16B	109.5
C13-C16-H16C	109.5
H16A-C16-H16C	109.5
H16B-C16-H16C	109.5
C1-C3-H3A	109.5
C1-C3-H3B	109.5
H3A-C3-H3B	109.5
C1-C3-H3C	109.5
H3A-C3-H3C	109.5
H3B-C3-H3C	109.5
C1-C4-H4A	109.5
C1-C4-H4B	109.5
H4A-C4-H4B	109.5
C1-C4-H4C	109.5
H4A-C4-H4C	109.5
H4B-C4-H4C	109.5
C3-C1-C4	115.0(11)
C3-C1-N4	107.9(6)
C4-C1-N4	114.6(6)
C3-C1-C2	109.4(14)
C4-C1-C2	104.4(10)
N4-C1-C2	105.0(7)
N5-C5-C6	112.0(5)
N5-C5-C8	108.9(5)
C6-C5-C8	111.6(5)
N5-C5-C7	106.5(5)
C6-C5-C7	108.3(5)
C8-C5-C7	109.4(5)
C5-C6-H6A	109.5
C5-C6-H6B	109.5
H6A-C6-H6B	109.5
C5-C6-H6C	109.5
H6A-C6-H6C	109.5
H6B-C6-H6C	109.5
C5-C7-H7A	109.5
C5-C7-H7B	109.5
H7A-C7-H7B	109.5
C5-C7-H7C	109.5
H7A-C7-H7C	109.5
H7B-C7-H7C	109.5
C5-C8-H8A	109.5
C5-C8-H8B	109.5
H8A-C8-H8B	109.5
C5-C8-H8C	109.5
H8A-C8-H8C	109.5
H8B-C8-H8C	109.5
P2-N1-P1	124.1(3)
P2-N2-P3	118.3(4)
P3-N3-P1	123.4(3)

C1–N4–P1	131.9(4)
C1–N4–H1	114(5)
P1–N4–H1	111(5)
C5–N5–P1	132.4(5)
C5–N5–H11	118(5)
P1–N5–H11	109(5)
P6–N6–P5	118.4(3)
P5–N7–P4	123.5(2)
P6–N8–P4	123.1(2)
C9–N9–P4	131.9(4)
C9–N9–H21	113(3)
P4–N9–H21	114(3)
C13–N10–P4	131.0(4)
C13–N10–H31	107(5)
P4–N10–H31	122(5)
N3–P1–N4	115.8(3)
N3–P1–N5	106.5(3)
N4–P1–N5	104.5(3)
N3–P1–N1	112.6(2)
N4–P1–N1	104.0(2)
N5–P1–N1	113.3(2)
N1–P2–N2	119.7(3)
N1–P2–Cl1	110.14(19)
N2–P2–Cl1	107.2(3)
N1–P2–Cl2	109.96(18)
N2–P2–Cl2	109.0(3)
Cl1–P2–Cl2	98.82(10)
N3–P3–N2	120.3(3)
N3–P3–Cl3	110.6(2)
N2–P3–Cl3	107.4(3)
N3–P3–Cl4	109.0(2)
N2–P3–Cl4	107.9(3)
Cl3–P3–Cl4	99.50(13)
N10–P4–N8	115.8(2)
N10–P4–N9	105.0(3)
N8–P4–N9	106.3(2)
N10–P4–N7	104.4(2)
N8–P4–N7	111.9(2)
N9–P4–N7	113.5(2)
N7–P5–N6	119.6(2)
N7–P5–Cl6	108.80(16)
N6–P5–Cl6	109.4(2)
N7–P5–Cl5	110.81(18)
N6–P5–Cl5	107.4(2)
Cl6–P5–Cl5	98.83(9)
N8–P6–N6	119.9(2)
N8–P6–Cl7	109.10(17)
N6–P6–Cl7	107.7(2)
N8–P6–Cl8	110.23(17)
N6–P6–Cl8	108.2(2)
Cl7–P6–Cl8	99.90(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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}
C2	91(8)	460(30)	310(20)	-290(20)	-46(10)	115(12)
C10	103(5)	100(5)	46(4)	-5(4)	13(3)	-14(4)
C12	101(5)	67(4)	60(4)	-17(3)	-4(4)	18(3)
C9	59(3)	65(4)	44(3)	-7(3)	7(2)	-3(3)
C14	74(4)	65(4)	139(7)	-28(5)	29(4)	-35(3)
C13	45(3)	46(3)	90(5)	-6(3)	12(3)	-11(2)
C11	59(4)	139(7)	81(5)	-48(5)	22(3)	-14(4)
C15	182(9)	116(7)	148(9)	-37(7)	99(8)	-81(7)
C16	70(5)	86(6)	450(30)	73(10)	-100(10)	-28(4)
C3	730(40)	95(8)	127(10)	-24(8)	239(19)	-40(16)
C4	143(8)	154(9)	144(9)	-121(8)	48(7)	-44(7)
C1	61(4)	71(4)	80(5)	-37(4)	21(3)	-6(3)
C5	44(3)	59(3)	59(4)	-11(3)	-7(2)	-4(2)
C6	43(3)	118(6)	78(5)	-4(4)	5(3)	1(3)
C7	58(4)	78(5)	90(5)	-2(4)	-31(3)	2(3)
C8	64(4)	65(4)	106(6)	-23(4)	-2(3)	-13(3)
N1	54(2)	38(2)	42(2)	-9(2)	1(2)	-1(2)
N2	206(7)	46(3)	50(3)	-2(3)	-15(4)	8(4)
N3	64(3)	35(2)	58(3)	-6(2)	-13(2)	2(2)
N4	44(3)	63(3)	62(3)	-28(3)	7(2)	-6(2)
N5	47(3)	47(3)	46(3)	4(2)	-3(2)	1(2)
N6	67(3)	60(3)	68(3)	17(3)	-34(3)	-21(2)
N7	39(2)	33(2)	52(3)	1(2)	-3(2)	-7(1)
N8	57(2)	40(2)	38(2)	-1(2)	-9(2)	-5(2)
Cl7	78(1)	83(1)	107(2)	14(1)	-11(1)	32(1)
Cl8	97(1)	97(1)	41(1)	6(1)	3(1)	-16(1)
N9	44(3)	50(3)	42(3)	3(2)	-11(2)	5(2)
N10	41(2)	38(3)	68(3)	-11(2)	8(2)	-2(2)
P1	44(1)	37(1)	44(1)	-9(1)	-3(1)	2(1)
P2	80(1)	46(1)	42(1)	-6(1)	-5(1)	1(1)
P3	121(1)	39(1)	59(1)	2(1)	-19(1)	9(1)
P4	40(1)	33(1)	38(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
P5	45(1)	43(1)	56(1)	-1(1)	-5(1)	-10(1)
P6	51(1)	48(1)	42(1)	5(1)	-5(1)	-2(1)
Cl1	97(1)	120(2)	77(1)	-44(1)	-23(1)	-3(1)
Cl2	94(1)	101(1)	68(1)	-10(1)	36(1)	-9(1)
Cl3	156(2)	76(1)	145(2)	-8(1)	-79(2)	42(1)
Cl4	185(2)	68(1)	123(2)	25(1)	34(2)	-15(1)
Cl6	95(1)	68(1)	104(2)	-38(1)	-12(1)	-15(1)
Cl5	45(1)	77(1)	108(1)	16(1)	5(1)	-14(1)

Table 5. Hydrogen coordinates [$\times 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
H2A	−4422	7849	4179	429	1
H2B	−4794	7576	5039	429	1
H2C	−4811	6694	4285	429	1
H10A	589	2150	6418	124	1
H10B	311	3364	6651	124	1
H10C	1064	3216	6383	124	1
H12A	339	4513	4613	114	1
H12B	917	4644	5286	114	1
H12C	167	4787	5569	114	1
H14A	1742	4057	3624	139	1
H14B	2515	4197	3781	139	1
H14C	2055	3704	4505	139	1
H11A	−371	2778	4625	140	1
H11B	−578	3033	5573	140	1
H11C	−256	1853	5335	140	1
H15A	2455	1995	2404	223	1
H15B	2757	3212	2570	223	1
H15C	1988	3073	2382	223	1
H16A	2850	1279	3742	304	1
H16B	2709	1955	4589	304	1
H16C	3199	2461	3902	304	1
H3A	−4359	5278	5226	477	1
H3B	−4378	6208	5947	477	1
H3C	−3709	5554	5752	477	1
H4A	−3367	8074	4773	221	1
H4B	−3186	7336	5577	221	1
H4C	−3828	8111	5585	221	1
H21	1183(19)	2320(30)	5090(30)	10(10)	1
H11	−2470(30)	5910(40)	4550(30)	29(17)	1
H31	1750(30)	1330(50)	3540(40)	44(18)	1
H1	−3840(20)	5830(40)	3970(30)	31(15)	1
H6A	−1464	5966	3102	119	1
H6B	−966	6927	3392	119	1
H6C	−1680	7252	3051	119	1
H7A	−1457	5696	5308	113	1
H7B	−826	5984	4749	113	1
H7C	−1325	5024	4457	113	1
H8A	−1832	7683	5258	118	1
H8B	−1909	8314	4379	118	1
H8C	−1194	7997	4721	118	1

Table 6. Torsion angles [°].

C3–C1–N4–P1	–135.9(13)
C4–C1–N4–P1	–6.4(11)
C2–C1–N4–P1	107.5(11)
C6–C5–N5–P1	–34.1(8)
C8–C5–N5–P1	89.8(6)
C7–C5–N5–P1	–152.3(5)
C10–C9–N9–P4	162.0(5)
C12–C9–N9–P4	–80.2(6)
C11–C9–N9–P4	42.8(8)
C14–C13–N10–P4	11.6(9)
C16–C13–N10–P4	137.6(9)
C15–C13–N10–P4	–104.4(7)
P3–N3–P1–N4	–108.6(4)
P3–N3–P1–N5	135.7(3)
P3–N3–P1–N1	10.9(4)
C1–N4–P1–N3	–50.3(7)
C1–N4–P1–N5	66.5(7)
C1–N4–P1–N1	–174.4(6)
C5–N5–P1–N3	–37.6(6)
C5–N5–P1–N4	–160.6(5)
C5–N5–P1–N1	86.8(6)
P2–N1–P1–N3	–1.4(4)
P2–N1–P1–N4	124.8(3)
P2–N1–P1–N5	–122.4(3)
P1–N1–P2–N2	–9.4(5)
P1–N1–P2–Cl1	–134.2(3)
P1–N1–P2–Cl2	117.9(3)
P3–N2–P2–N1	11.0(7)
P3–N2–P2–Cl1	137.2(5)
P3–N2–P2–Cl2	–116.7(5)
P1–N3–P3–N2	–9.6(6)
P1–N3–P3–Cl3	116.6(3)
P1–N3–P3–Cl4	–135.0(3)
P2–N2–P3–N3	–1.9(7)
P2–N2–P3–Cl3	–129.6(5)
P2–N2–P3–Cl4	123.9(5)
C13–N10–P4–N8	49.2(6)
C13–N10–P4–N9	–67.6(6)
C13–N10–P4–N7	172.8(5)
P6–N8–P4–N10	104.5(3)
P6–N8–P4–N9	–139.4(3)
P6–N8–P4–N7	–15.0(4)
C9–N9–P4–N10	164.2(5)
C9–N9–P4–N8	41.1(5)
C9–N9–P4–N7	–82.4(5)
P5–N7–P4–N10	–128.3(3)
P5–N7–P4–N8	–2.3(4)
P5–N7–P4–N9	118.0(3)
P4–N7–P5–N6	12.5(4)
P4–N7–P5–Cl6	139.1(2)
P4–N7–P5–Cl5	–113.2(3)
P6–N6–P5–N7	–5.9(5)
P6–N6–P5–Cl6	–132.2(3)
P6–N6–P5–Cl5	121.4(3)
P4–N8–P6–N6	22.1(5)
P4–N8–P6–Cl7	146.8(2)
P4–N8–P6–Cl8	–104.4(3)
P5–N6–P6–N8	–10.7(5)
P5–N6–P6–Cl7	–136.1(3)
P5–N6–P6–Cl8	116.8(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Ek:3. (III) Bileşiminin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src281 (303-IU-600AandB)	
Empirical formula	$C_{13}H_{30}Cl_2N_5O_2P_3$	
Formula weight	452.23	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 7.27880(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.2703(3)$ Å	$\beta = 91.8040(10)^\circ$
	$c = 16.2238(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2156.47(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.393 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.541 mm ⁻¹	
$F(000)$	952	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	$0.50 \times 0.14 \times 0.14$ mm ³	
θ range for data collection	$3.01 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -23 \leq k \leq 23, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	24586	
Independent reflections	4932 [$R_{int} = 0.0791$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9281 and 0.7736	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4932 / 0 / 242	
Goodness-of-fit on F^2	1.222	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0578, wR2 = 0.1254$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0626, wR2 = 0.1274$	
Largest diff. peak and hole	0.799 and -0.630 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 = 2.843, P2-P3 = 2.816, P1-P3 = 2.732, max deviation from mean plane = 0.028 (P3).

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	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	7251(4)	4253(2)	7856(2)	17(1)	1
C2	8080(5)	3932(2)	7086(2)	20(1)	1
C3	7511(6)	4407(2)	6347(2)	34(1)	1
C4	10179(5)	3908(2)	7182(2)	25(1)	1
C5	7309(5)	3161(2)	6948(2)	22(1)	1
C6	2419(4)	3841(2)	9915(2)	17(1)	1
C7	2371(5)	4406(2)	9220(2)	26(1)	1
C8	877(5)	4004(2)	10504(2)	30(1)	1
C9	4261(5)	3867(2)	10385(2)	26(1)	1
C10	2401(4)	1253(2)	8297(2)	14(1)	1
C11	781(5)	1103(2)	7701(2)	26(1)	1
C12	2521(4)	648(2)	8953(2)	19(1)	1
C13	4186(4)	1279(2)	7826(2)	21(1)	1
N1	4743(3)	2966(1)	8521(2)	14(1)	1
N2	4711(3)	2084(1)	9822(2)	15(1)	1
N3	7994(3)	2530(2)	9218(2)	21(1)	1
N4	2040(3)	3097(1)	9582(2)	15(1)	1
N5	2031(3)	1972(1)	8683(2)	14(1)	1
O1	7633(3)	3795(1)	8575(1)	15(1)	1
O2	7652(3)	2697(1)	7670(1)	19(1)	1
P1	6898(1)	2978(1)	8517(1)	13(1)	1
P2	3464(1)	2538(1)	9142(1)	11(1)	1
P3	6842(1)	2105(1)	9883(1)	14(1)	1
Cl1	7711(1)	2468(1)	11007(1)	25(1)	1
Cl2	7802(1)	1068(1)	9953(1)	21(1)	1

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

C1–O1	1.456(3)
C1–C2	1.522(4)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.527(4)
C2–C5	1.530(4)
C2–C4	1.532(5)
C3–H3A	0.9800
C3–H3B	0.9800
C3–H3C	0.9800
C4–H4A	0.9800
C4–H4B	0.9800
C4–H4C	0.9800
C5–O2	1.461(4)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–N4	1.485(4)
C6–C9	1.522(4)
C6–C8	1.526(4)
C6–C7	1.529(5)
C7–H7A	0.9800
C7–H7B	0.9800
C7–H7C	0.9800
C8–H8A	0.9800
C8–H8B	0.9800
C8–H8C	0.9800
C9–H9A	0.9800
C9–H9B	0.9800
C9–H9C	0.9800
C10–N5	1.485(4)
C10–C11	1.525(4)
C10–C13	1.529(4)
C10–C12	1.534(4)
C11–H11A	0.9800
C11–H11B	0.9800
C11–H11C	0.9800
C12–H12A	0.9800
C12–H12B	0.9800
C12–H12C	0.9800
C13–H13A	0.9800
C13–H13B	0.9800
C13–H13C	0.9800
N1–P1	1.569(2)
N1–P2	1.598(2)
N2–P3	1.552(2)
N2–P2	1.633(2)
N3–P3	1.589(3)
N3–P1	1.596(3)
N4–P2	1.636(2)
N4–H4N	0.84(4)
N5–P2	1.631(2)
N5–H5N	0.83(5)
O1–P1	1.586(2)
O2–P1	1.582(2)
P3–Cl2	2.0221(10)
P3–Cl1	2.0232(11)
O1–C1–C2	111.4(2)
O1–C1–H1A	109.3
C2–C1–H1A	109.3
O1–C1–H1B	109.3
C2–C1–H1B	109.3

H1A-C1-H1B	108.0
C1-C2-C3	108.7(3)
C1-C2-C5	108.8(3)
C3-C2-C5	108.6(3)
C1-C2-C4	110.4(3)
C3-C2-C4	110.0(3)
C5-C2-C4	110.4(3)
C2-C3-H3A	109.5
C2-C3-H3B	109.5
H3A-C3-H3B	109.5
C2-C3-H3C	109.5
H3A-C3-H3C	109.5
H3B-C3-H3C	109.5
C2-C4-H4A	109.5
C2-C4-H4B	109.5
H4A-C4-H4B	109.5
C2-C4-H4C	109.5
H4A-C4-H4C	109.5
H4B-C4-H4C	109.5
O2-C5-C2	111.3(2)
O2-C5-H5A	109.4
C2-C5-H5A	109.4
O2-C5-H5B	109.4
C2-C5-H5B	109.4
H5A-C5-H5B	108.0
N4-C6-C9	111.2(3)
N4-C6-C8	105.9(2)
C9-C6-C8	109.5(3)
N4-C6-C7	110.4(3)
C9-C6-C7	110.4(3)
C8-C6-C7	109.3(3)
C6-C7-H7A	109.5
C6-C7-H7B	109.5
H7A-C7-H7B	109.5
C6-C7-H7C	109.5
H7A-C7-H7C	109.5
H7B-C7-H7C	109.5
C6-C8-H8A	109.5
C6-C8-H8B	109.5
H8A-C8-H8B	109.5
C6-C8-H8C	109.5
H8A-C8-H8C	109.5
H8B-C8-H8C	109.5
C6-C9-H9A	109.5
C6-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5
C6-C9-H9C	109.5
H9A-C9-H9C	109.5
H9B-C9-H9C	109.5
N5-C10-C11	106.2(2)
N5-C10-C13	110.6(2)
C11-C10-C13	109.9(3)
N5-C10-C12	110.7(2)
C11-C10-C12	109.7(3)
C13-C10-C12	109.8(2)
C10-C11-H11A	109.5
C10-C11-H11B	109.5
H11A-C11-H11B	109.5
C10-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5
H11B-C11-H11C	109.5
C10-C12-H12A	109.5
C10-C12-H12B	109.5

H12A–C12–H12B	109.5
C10–C12–H12C	109.5
H12A–C12–H12C	109.5
H12B–C12–H12C	109.5
C10–C13–H13A	109.5
C10–C13–H13B	109.5
H13A–C13–H13B	109.5
C10–C13–H13C	109.5
H13A–C13–H13C	109.5
H13B–C13–H13C	109.5
P1–N1–P2	127.73(16)
P3–N2–P2	124.31(16)
P3–N3–P1	118.18(15)
C6–N4–P2	128.1(2)
C6–N4–H4N	115(3)
P2–N4–H4N	116(3)
C10–N5–P2	129.2(2)
C10–N5–H5N	116(3)
P2–N5–H5N	115(3)
C1–O1–P1	115.94(18)
C5–O2–P1	116.94(19)
N1–P1–O2	111.89(13)
N1–P1–O1	110.41(13)
O2–P1–O1	103.41(11)
N1–P1–N3	117.86(13)
O2–P1–N3	105.88(14)
O1–P1–N3	106.27(13)
N1–P2–N5	113.56(13)
N1–P2–N2	110.63(12)
N5–P2–N2	108.67(13)
N1–P2–N4	111.04(13)
N5–P2–N4	100.94(13)
N2–P2–N4	111.67(13)
N2–P3–N3	121.12(13)
N2–P3–Cl2	108.85(10)
N3–P3–Cl2	107.90(11)
N2–P3–Cl1	110.45(10)
N3–P3–Cl1	107.16(11)
Cl2–P3–Cl1	99.11(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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	21(2)	14(1)	17(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C2	30(2)	16(1)	13(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C3	49(2)	35(2)	19(2)	12(2)	-2(2)	1(2)
C4	24(2)	26(2)	26(2)	2(1)	13(1)	-5(1)
C5	28(2)	21(2)	16(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C6	14(1)	13(1)	24(2)	-8(1)	1(1)	-1(1)
C7	28(2)	17(2)	34(2)	-2(1)	0(1)	2(1)
C8	24(2)	24(2)	40(2)	-15(2)	12(2)	-2(1)
C9	20(2)	25(2)	31(2)	-11(1)	-7(1)	-1(1)
C10	17(1)	10(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C11	31(2)	24(2)	23(2)	-6(1)	-6(1)	-5(1)
C12	23(2)	15(1)	19(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C13	25(2)	19(2)	20(2)	0(1)	9(1)	2(1)
N1	9(1)	16(1)	17(1)	5(1)	-2(1)	-1(1)
N2	11(1)	17(1)	16(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
N3	8(1)	27(1)	27(1)	13(1)	0(1)	1(1)
N4	7(1)	15(1)	25(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
N5	10(1)	13(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	0(1)
O1	18(1)	16(1)	11(1)	3(1)	1(1)	-4(1)
O2	22(1)	14(1)	22(1)	0(1)	9(1)	0(1)
P1	9(1)	15(1)	16(1)	4(1)	2(1)	0(1)
P2	7(1)	12(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
P3	8(1)	16(1)	17(1)	5(1)	0(1)	0(1)
Cl1	23(1)	27(1)	23(1)	0(1)	-10(1)	-3(1)
Cl2	20(1)	19(1)	26(1)	6(1)	2(1)	7(1)

Table 5. Torsion angles [°].

O1–C1–C2–C3	175.9(3)
O1–C1–C2–C5	57.8(3)
O1–C1–C2–C4	–63.4(3)
C1–C2–C5–O2	–56.3(3)
C3–C2–C5–O2	–174.4(3)
C4–C2–C5–O2	65.0(3)
C9–C6–N4–P2	–41.9(4)
C8–C6–N4–P2	–160.8(3)
C7–C6–N4–P2	81.0(3)
C11–C10–N5–P2	–159.3(2)
C13–C10–N5–P2	–40.1(4)
C12–C10–N5–P2	81.7(3)
C2–C1–O1–P1	–59.1(3)
C2–C5–O2–P1	56.7(3)
P2–N1–P1–O2	121.7(2)
P2–N1–P1–O1	–123.70(19)
P2–N1–P1–N3	–1.4(3)
C5–O2–P1–N1	68.5(2)
C5–O2–P1–O1	–50.3(2)
C5–O2–P1–N3	–161.8(2)
C1–O1–P1–N1	–68.6(2)
C1–O1–P1–O2	51.2(2)
C1–O1–P1–N3	162.5(2)
P3–N3–P1–N1	–0.6(3)
P3–N3–P1–O2	–126.70(19)
P3–N3–P1–O1	123.78(19)
P1–N1–P2–N5	–122.4(2)
P1–N1–P2–N2	0.1(3)
P1–N1–P2–N4	124.7(2)
C10–N5–P2–N1	73.5(3)
C10–N5–P2–N2	–50.1(3)
C10–N5–P2–N4	–167.6(3)
P3–N2–P2–N1	3.3(2)
P3–N2–P2–N5	128.63(19)
P3–N2–P2–N4	–120.90(19)
C6–N4–P2–N1	–42.0(3)
C6–N4–P2–N5	–162.7(3)
C6–N4–P2–N2	81.9(3)
P2–N2–P3–N3	–5.5(3)
P2–N2–P3–Cl2	–131.33(16)
P2–N2–P3–Cl1	120.86(16)
P1–N3–P3–N2	3.9(3)
P1–N3–P3–Cl2	130.14(17)
P1–N3–P3–Cl1	–123.96(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Ek:4. (V) Bileşiminin X-Işınlari Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0393 (300-IU-601-1B)	
Empirical formula	$C_{11}H_{26}Cl_2N_5O_2P_3$	
Formula weight	424.18	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pnma</i>	
Unit cell dimensions	$a = 15.8843(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.9625(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 7.2435(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1951.67(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.444 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.593 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	888	
Crystal	Needle; colourless	
Crystal size	0.16 × 0.08 × 0.06 mm ³	
θ range for data collection	3.06 – 27.49°	
Index ranges	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	
Reflections collected	19224	
Independent reflections	2279 [<i>R</i> _{int} = 0.0889]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9653 and 0.9111	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	2279 / 0 / 123	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.066	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0419, <i>wR</i> 2 = 0.1172	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0479, <i>wR</i> 2 = 0.1262	
Extinction coefficient	0.007(2)	
Largest diff. peak and hole	0.441 and –0.450 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:

NH proton experimentally found. P1-P2 = 2.840, P2-P3 = 2.818, P1-P3 = 2.736. Ring flat as on mirror plane.

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	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	1521(1)	6772(1)	-75(3)	28(1)	1
C2	1200(2)	7500	-1039(4)	28(1)	1
C3	3514(1)	5917(1)	5334(3)	23(1)	1
C4	3913(2)	5662(1)	3514(3)	33(1)	1
C5	2563(2)	5777(1)	5281(3)	35(1)	1
C6	3903(2)	5459(1)	6930(3)	33(1)	1
N1	2907(1)	7500	2888(3)	20(1)	1
N2	4580(1)	7500	3106(3)	25(1)	1
N3	3827(2)	7500	-269(3)	28(1)	1
N4	3693(1)	6760(1)	5711(2)	21(1)	1
O1	2443(1)	6764(1)	-93(2)	24(1)	1
P1	2926(1)	7500	722(1)	19(1)	1
P2	3697(1)	7500	4259(1)	17(1)	1
P3	4645(1)	7500	970(1)	22(1)	1
Cl1	5380(1)	6591(1)	142(1)	32(1)	1

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

C1-O1	1.464(3)
C1-C2	1.508(3)
C1-H1A	0.9900
C1-H1B	0.9900
C2-C1 ⁱ	1.508(3)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-N4	1.483(2)
C3-C6	1.524(3)
C3-C4	1.526(3)
C3-C5	1.529(3)
C4-H4A	0.9800
C4-H4B	0.9800
C4-H4C	0.9800
C5-H5A	0.9800
C5-H5B	0.9800
C5-H5C	0.9800
C6-H6A	0.9800
C6-H6B	0.9800
C6-H6C	0.9800
N1-P1	1.569(2)
N1-P2	1.601(2)
N2-P3	1.550(3)
N2-P2	1.632(2)
N3-P3	1.579(3)
N3-P1	1.601(2)
N4-P2	1.6377(17)
N4-H4N	0.86(3)
O1-P1	1.5797(14)
P1-O1 ⁱ	1.5797(14)
P2-N4 ⁱ	1.6377(17)
P3-Cl1 ⁱ	2.0244(7)
P3-Cl1	2.0244(7)
O1-C1-C2	109.97(18)
O1-C1-H1A	109.7
C2-C1-H1A	109.7
O1-C1-H1B	109.7
C2-C1-H1B	109.7
H1A-C1-H1B	108.2
C1 ⁱ -C2-C1	110.0(2)
C1 ⁱ -C2-H2A	109.7

C1–C2–H2A	109.7
C1 ⁱ –C2–H2B	109.7
C1–C2–H2B	109.7
H2A–C2–H2B	108.2
N4–C3–C6	105.94(16)
N4–C3–C4	110.61(17)
C6–C3–C4	110.00(18)
N4–C3–C5	110.13(17)
C6–C3–C5	109.90(18)
C4–C3–C5	110.18(18)
C3–C4–H4A	109.5
C3–C4–H4B	109.5
H4A–C4–H4B	109.5
C3–C4–H4C	109.5
H4A–C4–H4C	109.5
H4B–C4–H4C	109.5
C3–C5–H5A	109.5
C3–C5–H5B	109.5
H5A–C5–H5B	109.5
C3–C5–H5C	109.5
H5A–C5–H5C	109.5
H5B–C5–H5C	109.5
C3–C6–H6A	109.5
C3–C6–H6B	109.5
H6A–C6–H6B	109.5
C3–C6–H6C	109.5
H6A–C6–H6C	109.5
H6B–C6–H6C	109.5
P1–N1–P2	127.27(14)
P3–N2–P2	124.61(15)
P3–N3–P1	118.72(16)
C3–N4–P2	128.45(14)
C3–N4–H4N	114.8(19)
P2–N4–H4N	115.8(19)
C1–O1–P1	118.42(12)
N1–P1–O1	111.36(7)
N1–P1–O1 ⁱ	111.36(7)
O1–P1–O1 ⁱ	104.38(11)
N1–P1–N3	117.73(13)
O1–P1–N3	105.48(8)
O1 ⁱ –P1–N3	105.48(8)
N1–P2–N2	110.84(12)
N1–P2–N4 ⁱ	113.26(8)
N2–P2–N4 ⁱ	109.42(8)
N1–P2–N4	113.26(8)
N2–P2–N4	109.42(8)
N4 ⁱ –P2–N4	100.11(12)
N2–P3–N3	120.82(13)
N2–P3–Cl1 ⁱ	109.52(6)
N3–P3–Cl1 ⁱ	107.82(6)
N2–P3–Cl1	109.52(6)
N3–P3–Cl1	107.82(6)
Cl1 ⁱ –P3–Cl1	99.17(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(i) $x, -y+3/2, z$

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	23(1)	33(1)	28(1)	-4(1)	0(1)	-7(1)
C2	18(1)	44(2)	24(1)	0	0(1)	0
C3	29(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C4	45(1)	25(1)	29(1)	-6(1)	6(1)	0(1)
C5	32(1)	36(1)	37(1)	-2(1)	0(1)	-10(1)
C6	48(1)	22(1)	30(1)	4(1)	-3(1)	2(1)
N1	18(1)	29(1)	14(1)	0	1(1)	0
N2	17(1)	39(1)	19(1)	0	-1(1)	0
N3	20(1)	50(2)	15(1)	0	2(1)	0
N4	28(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O1	25(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	-3(1)	2(1)
P1	18(1)	24(1)	13(1)	0	0(1)	0
P2	18(1)	21(1)	13(1)	0	-1(1)	0
P3	17(1)	35(1)	15(1)	0	1(1)	0
Cl1	27(1)	43(1)	26(1)	-3(1)	5(1)	7(1)

Ek:5. (VI) Bileşiminin X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0670 (300-655-1)	
Empirical formula	$C_{11}H_{26}Cl_2N_7P_3$	
Formula weight	420.20	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$Pna2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 9.6472(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.4376(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.6544(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1901.82(6)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.468 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.603 mm ⁻¹	
$F(000)$	880	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	$0.36 \times 0.20 \times 0.16$ mm ³	
θ range for data collection	2.95 – 27.49°	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	16850	
Independent reflections	4062 [$R_{int} = 0.0587$]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9097 and 0.8122	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4062 / 1 / 225	
Goodness-of-fit on F^2	1.023	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0275, wR2 = 0.0640$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0300, wR2 = 0.0656$	
Absolute structure parameter	0.21(5)	
Extinction coefficient	0.0042(9)	
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.310 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 = 2.837, P2-P3 = 2.792, P1-P3 = 2.755, max. deviation from mean plane = 0.132 (N1). NH protons located experimentally. P1 = S P2=??.

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	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	8610(2)	1988(2)	4238(2)	23(1)	1
C2	7200(2)	1626(2)	4581(2)	23(1)	1
C3	6491(2)	1082(2)	3769(2)	20(1)	1
C4	6610(2)	-325(2)	2736(2)	20(1)	1
C5	6024(2)	157(2)	1816(2)	20(1)	1
C6	6036(2)	-442(2)	894(2)	22(1)	1
C7	7483(2)	-693(2)	519(2)	22(1)	1
C8	11711(2)	1722(1)	598(2)	17(1)	1
C9	11832(2)	2453(2)	-208(2)	27(1)	1
C10	12971(2)	1091(2)	559(2)	27(1)	1
C11	11621(2)	2193(2)	1593(2)	28(1)	1
N1	9136(2)	954(1)	2062(1)	14(1)	1
N2	10503(2)	-498(1)	1313(1)	18(1)	1
N3	9831(2)	-462(1)	3259(1)	16(1)	1
N4	9556(2)	1228(1)	3963(1)	17(1)	1
N5	7348(2)	299(1)	3412(1)	16(1)	1
N6	8389(2)	99(1)	335(1)	19(1)	1
N7	10418(2)	1190(1)	375(1)	16(1)	1
P1	8996(1)	503(1)	3117(1)	13(1)	1
P2	9625(1)	450(1)	1089(1)	13(1)	1
P3	10672(1)	-876(1)	2380(1)	16(1)	1
Cl1	10348(1)	-2257(1)	2362(1)	38(1)	1
Cl2	12721(1)	-874(1)	2754(1)	38(1)	1

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

C1-N4	1.475(3)
C1-C2	1.530(3)
C1-H1A	0.9900
C1-H1B	0.9900
C2-C3	1.521(3)
C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900
C3-N5	1.482(3)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-N5	1.473(3)
C4-C5	1.543(3)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
C5-C6	1.526(3)
C5-H5A	0.9900
C5-H5B	0.9900
C6-C7	1.530(3)
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
C7-N6	1.461(3)
C7-H7A	0.9900
C7-H7B	0.9900
C8-N7	1.496(2)
C8-C10	1.520(3)
C8-C11	1.521(3)
C8-C9	1.529(3)
C9-H9A	0.9800
C9-H9B	0.9800
C9-H9C	0.9800
C10-H10A	0.9800
C10-H10B	0.9800
C10-H10C	0.9800

C11-H11A	0.9800
C11-H11B	0.9800
C11-H11C	0.9800
N1-P2	1.5864(17)
N1-P1	1.5876(17)
N2-P3	1.5644(17)
N2-P2	1.6379(17)
N3-P3	1.5671(17)
N3-P1	1.6207(17)
N4-P1	1.6503(17)
N4-H4N	0.79(3)
N5-P1	1.6663(17)
N6-P2	1.6551(18)
N6-H6N	0.80(3)
N7-P2	1.6358(17)
N7-H7N	0.76(3)
P3-Cl1	2.0183(7)
P3-Cl2	2.0417(7)
N4-C1-C2	111.96(17)
N4-C1-H1A	109.2
C2-C1-H1A	109.2
N4-C1-H1B	109.2
C2-C1-H1B	109.2
H1A-C1-H1B	107.9
C3-C2-C1	110.70(17)
C3-C2-H2A	109.5
C1-C2-H2A	109.5
C3-C2-H2B	109.5
C1-C2-H2B	109.5
H2A-C2-H2B	108.1
N5-C3-C2	112.51(16)
N5-C3-H3A	109.1
C2-C3-H3A	109.1
N5-C3-H3B	109.1
C2-C3-H3B	109.1
H3A-C3-H3B	107.8
N5-C4-C5	114.35(16)
N5-C4-H4A	108.7
C5-C4-H4A	108.7
N5-C4-H4B	108.7
C5-C4-H4B	108.7
H4A-C4-H4B	107.6
C6-C5-C4	114.42(18)
C6-C5-H5A	108.7
C4-C5-H5A	108.7
C6-C5-H5B	108.7
C4-C5-H5B	108.7
H5A-C5-H5B	107.6
C5-C6-C7	114.63(17)
C5-C6-H6A	108.6
C7-C6-H6A	108.6
C5-C6-H6B	108.6
C7-C6-H6B	108.6
H6A-C6-H6B	107.6
N6-C7-C6	114.72(18)
N6-C7-H7A	108.6
C6-C7-H7A	108.6
N6-C7-H7B	108.6
C6-C7-H7B	108.6
H7A-C7-H7B	107.6
N7-C8-C10	110.65(17)
N7-C8-C11	111.28(16)
C10-C8-C11	110.17(18)

N7-C8-C9	105.74(16)
C10-C8-C9	109.13(17)
C11-C8-C9	109.75(18)
C8-C9-H9A	109.5
C8-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5
C8-C9-H9C	109.5
H9A-C9-H9C	109.5
H9B-C9-H9C	109.5
C8-C10-H10A	109.5
C8-C10-H10B	109.5
H10A-C10-H10B	109.5
C8-C10-H10C	109.5
H10A-C10-H10C	109.5
H10B-C10-H10C	109.5
C8-C11-H11A	109.5
C8-C11-H11B	109.5
H11A-C11-H11B	109.5
C8-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5
H11B-C11-H11C	109.5
P2-N1-P1	126.68(10)
P3-N2-P2	121.31(10)
P3-N3-P1	119.61(10)
C1-N4-P1	116.57(14)
C1-N4-H4N	109(2)
P1-N4-H4N	114(2)
C4-N5-C3	113.76(16)
C4-N5-P1	114.66(13)
C3-N5-P1	118.46(13)
C7-N6-P2	124.29(15)
C7-N6-H6N	114.7(18)
P2-N6-H6N	118.2(18)
C8-N7-P2	127.15(14)
C8-N7-H7N	112.8(18)
P2-N7-H7N	107.7(19)
N1-P1-N3	114.73(9)
N1-P1-N4	110.31(9)
N3-P1-N4	107.42(9)
N1-P1-N5	111.92(9)
N3-P1-N5	107.08(9)
N4-P1-N5	104.80(9)
N1-P2-N7	109.74(9)
N1-P2-N2	112.36(9)
N7-P2-N2	114.57(9)
N1-P2-N6	116.53(9)
N7-P2-N6	99.58(9)
N2-P2-N6	103.49(9)
N2-P3-N3	121.72(9)
N2-P3-Cl1	108.47(7)
N3-P3-Cl1	107.82(7)
N2-P3-Cl2	109.51(7)
N3-P3-Cl2	108.01(7)
Cl1-P3-Cl2	98.90(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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	25(1)	18(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)
C2	24(1)	24(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	4(1)
C3	16(1)	24(1)	19(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C4	19(1)	22(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C5	17(1)	22(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C6	19(1)	26(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
C7	26(1)	21(1)	20(1)	-5(1)	0(1)	-6(1)
C8	17(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
C9	26(1)	28(1)	28(1)	8(1)	-1(1)	-7(1)
C10	21(1)	25(1)	35(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C11	30(1)	32(1)	23(1)	-8(1)	1(1)	-14(1)
N1	17(1)	13(1)	11(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N2	24(1)	15(1)	16(1)	0(1)	3(1)	4(1)
N3	20(1)	16(1)	14(1)	2(1)	1(1)	3(1)
N4	20(1)	18(1)	12(1)	-2(1)	-3(1)	2(1)
N5	16(1)	18(1)	15(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N6	24(1)	21(1)	12(1)	2(1)	-2(1)	-5(1)
N7	19(1)	18(1)	11(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
P1	15(1)	13(1)	12(1)	0(1)	0(1)	1(1)
P2	16(1)	13(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
P3	19(1)	13(1)	16(1)	2(1)	2(1)	4(1)
Cl1	69(1)	12(1)	32(1)	1(1)	16(1)	3(1)
Cl2	19(1)	58(1)	36(1)	19(1)	2(1)	11(1)

Table 5. Torsion angles [°].

N4–C1–C2–C3	–60.8(2)
C1–C2–C3–N5	57.0(2)
N5–C4–C5–C6	146.12(17)
C4–C5–C6–C7	–65.7(2)
C5–C6–C7–N6	–55.3(3)
C2–C1–N4–P1	56.2(2)
C5–C4–N5–C3	57.7(2)
C5–C4–N5–P1	–83.15(19)
C2–C3–N5–C4	171.24(17)
C2–C3–N5–P1	–49.5(2)
C6–C7–N6–P2	100.9(2)
C10–C8–N7–P2	73.6(2)
C11–C8–N7–P2	–49.2(2)
C9–C8–N7–P2	–168.34(16)
P2–N1–P1–N3	18.10(16)
P2–N1–P1–N4	139.56(12)
P2–N1–P1–N5	–104.16(14)
P3–N3–P1–N1	–0.69(15)
P3–N3–P1–N4	–123.72(12)
P3–N3–P1–N5	124.16(12)
C1–N4–P1–N1	77.85(17)
C1–N4–P1–N3	–156.44(15)
C1–N4–P1–N5	–42.79(17)
C4–N5–P1–N1	59.08(16)
C3–N5–P1–N1	–79.79(16)
C4–N5–P1–N3	–67.46(16)
C3–N5–P1–N3	153.67(14)
C4–N5–P1–N4	178.64(14)
C3–N5–P1–N4	39.77(16)
P1–N1–P2–N7	–148.98(12)
P1–N1–P2–N2	–20.27(16)
P1–N1–P2–N6	98.89(14)
C8–N7–P2–N1	61.22(19)
C8–N7–P2–N2	–66.3(2)
C8–N7–P2–N6	–175.97(17)
P3–N2–P2–N1	5.64(16)
P3–N2–P2–N7	131.78(12)
P3–N2–P2–N6	–120.89(13)
C7–N6–P2–N1	–73.09(19)
C7–N6–P2–N7	169.07(17)
C7–N6–P2–N2	50.76(19)
P2–N2–P3–N3	9.65(17)
P2–N2–P3–Cl1	135.50(10)
P2–N2–P3–Cl2	–117.55(11)
P1–N3–P3–N2	–12.27(17)
P1–N3–P3–Cl1	–138.42(10)
P1–N3–P3–Cl2	115.60(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Ek:6. (VII) Bileşiminin X-Işınlari Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src584 (300-652)	
Empirical formula	$C_{15}H_{36}ClN_8P_3$	
Formula weight	456.88	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.2315(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.6657(3)$ Å	$\beta = 97.3300(10)^\circ$
	$c = 22.3996(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2392.54(10)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.268 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.378 mm ⁻¹	
$F(000)$	976	
Crystal	Prism; colourless	
Crystal size	$0.62 \times 0.40 \times 0.30$ mm ³	
θ range for data collection	$3.06 - 27.43^\circ$	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 15, -28 \leq l \leq 28$	
Reflections collected	21859	
Independent reflections	5387 [$R_{int} = 0.0548$]	
Completeness to $\theta = 27.43^\circ$	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8951 and 0.7995	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5387 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F^2	1.017	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0314, wR2 = 0.0798$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0369, wR2 = 0.0827$	
Extinction coefficient	0.0044(8)	
Largest diff. peak and hole	0.465 and -0.317 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.712, P2-P3 = 2.815, P1-P3 = 2.786, max deviation from mean plane = 0.176 (N1). N-H protons experimental. 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^{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	3319(2)	1892(1)	−996(1)	25(1)	1
C2	2248(2)	2841(1)	−881(1)	26(1)	1
C3	1110(2)	2521(2)	−472(1)	30(1)	1
C4	1604(2)	2542(1)	206(1)	22(1)	1
C5	1381(2)	4270(1)	826(1)	24(1)	1
C6	1979(2)	5461(1)	984(1)	26(1)	1
C7	3567(2)	5447(1)	1265(1)	22(1)	1
C8	2966(2)	306(1)	1885(1)	20(1)	1
C9	1516(2)	−236(2)	1635(1)	40(1)	1
C10	2681(2)	1429(1)	2198(1)	27(1)	1
C11	3813(2)	−513(2)	2337(1)	41(1)	1
C12	7423(2)	2233(1)	2021(1)	19(1)	1
C13	6841(2)	3261(1)	2341(1)	28(1)	1
C14	8526(2)	1580(1)	2461(1)	26(1)	1
C15	8158(2)	2638(2)	1485(1)	32(1)	1
N1	4908(1)	3239(1)	112(1)	14(1)	1
N2	4345(1)	2797(1)	1246(1)	15(1)	1
N3	5507(1)	1132(1)	623(1)	14(1)	1
N4	4040(1)	1324(1)	−452(1)	18(1)	1
N5	2259(1)	3654(1)	419(1)	17(1)	1
N6	4515(1)	4911(1)	862(1)	18(1)	1
N7	3799(1)	506(1)	1374(1)	16(1)	1
N8	6213(1)	1419(1)	1838(1)	15(1)	1
P1	5245(1)	1916(1)	44(1)	13(1)	1
P2	4051(1)	3591(1)	664(1)	13(1)	1
P3	4950(1)	1528(1)	1250(1)	12(1)	1
Cl1	7189(1)	1853(1)	−318(1)	23(1)	1

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

C1–N4	1.4679(19)
C1–C2	1.528(2)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.526(2)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–C4	1.528(2)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–N5	1.4844(19)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
C5–N5	1.4802(19)
C5–C6	1.521(2)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–C7	1.519(2)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
C7–N6	1.4732(18)
C7–H7A	0.9900
C7–H7B	0.9900
C8–N7	1.4770(18)
C8–C9	1.521(2)
C8–C10	1.524(2)
C8–C11	1.531(2)
C9–H9A	0.9800
C9–H9B	0.9800

C9-H9C	0.9800
C10-H10A	0.9800
C10-H10B	0.9800
C10-H10C	0.9800
C11-H11A	0.9800
C11-H11B	0.9800
C11-H11C	0.9800
C12-N8	1.4837(18)
C12-C14	1.526(2)
C12-C15	1.529(2)
C12-C13	1.529(2)
C13-H13A	0.9800
C13-H13B	0.9800
C13-H13C	0.9800
C14-H14A	0.9800
C14-H14B	0.9800
C14-H14C	0.9800
C15-H15A	0.9800
C15-H15B	0.9800
C15-H15C	0.9800
N1-P1	1.5859(11)
N1-P2	1.6039(12)
N2-P3	1.5817(11)
N2-P2	1.5947(12)
N3-P1	1.5791(12)
N3-P3	1.6237(12)
N4-P1	1.6229(13)
N4-H4N	0.83(2)
N5-P2	1.6768(13)
N6-P2	1.6443(12)
N6-H6N	0.841(19)
N7-P3	1.6449(12)
N7-H7N	0.76(2)
N8-P3	1.6488(12)
N8-H8N	0.79(2)
P1-Cl1	2.0626(5)
N4-C1-C2	114.97(13)
N4-C1-H1A	108.5
C2-C1-H1A	108.5
N4-C1-H1B	108.5
C2-C1-H1B	108.5
H1A-C1-H1B	107.5
C1-C2-C3	115.72(14)
C1-C2-H2A	108.4
C3-C2-H2A	108.4
C1-C2-H2B	108.4
C3-C2-H2B	108.4
H2A-C2-H2B	107.4
C4-C3-C2	116.84(13)
C4-C3-H3A	108.1
C2-C3-H3A	108.1
C4-C3-H3B	108.1
C2-C3-H3B	108.1
H3A-C3-H3B	107.3
N5-C4-C3	113.00(13)
N5-C4-H4A	109.0
C3-C4-H4A	109.0
N5-C4-H4B	109.0
C3-C4-H4B	109.0
H4A-C4-H4B	107.8
N5-C5-C6	112.05(13)
N5-C5-H5A	109.2
C6-C5-H5A	109.2

N5-C5-H5B	109.2
C6-C5-H5B	109.2
H5A-C5-H5B	107.9
C7-C6-C5	112.85(12)
C7-C6-H6A	109.0
C5-C6-H6A	109.0
C7-C6-H6B	109.0
C5-C6-H6B	109.0
H6A-C6-H6B	107.8
N6-C7-C6	111.63(13)
N6-C7-H7A	109.3
C6-C7-H7A	109.3
N6-C7-H7B	109.3
C6-C7-H7B	109.3
H7A-C7-H7B	108.0
N7-C8-C9	107.47(13)
N7-C8-C10	110.96(12)
C9-C8-C10	109.35(14)
N7-C8-C11	109.76(12)
C9-C8-C11	109.62(15)
C10-C8-C11	109.64(14)
C8-C9-H9A	109.5
C8-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5
C8-C9-H9C	109.5
H9A-C9-H9C	109.5
H9B-C9-H9C	109.5
C8-C10-H10A	109.5
C8-C10-H10B	109.5
H10A-C10-H10B	109.5
C8-C10-H10C	109.5
H10A-C10-H10C	109.5
H10B-C10-H10C	109.5
C8-C11-H11A	109.5
C8-C11-H11B	109.5
H11A-C11-H11B	109.5
C8-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5
H11B-C11-H11C	109.5
N8-C12-C14	105.99(12)
N8-C12-C15	111.97(12)
C14-C12-C15	109.60(13)
N8-C12-C13	109.55(12)
C14-C12-C13	109.52(13)
C15-C12-C13	110.11(14)
C12-C13-H13A	109.5
C12-C13-H13B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5
C12-C13-H13C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5
H13B-C13-H13C	109.5
C12-C14-H14A	109.5
C12-C14-H14B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5
C12-C14-H14C	109.5
H14A-C14-H14C	109.5
H14B-C14-H14C	109.5
C12-C15-H15A	109.5
C12-C15-H15B	109.5
H15A-C15-H15B	109.5
C12-C15-H15C	109.5
H15A-C15-H15C	109.5
H15B-C15-H15C	109.5

P1–N1–P2	116.44(7)
P3–N2–P2	124.79(7)
P1–N3–P3	120.90(7)
C1–N4–P1	125.08(11)
C1–N4–H4N	114.0(14)
P1–N4–H4N	116.0(14)
C5–N5–C4	112.91(12)
C5–N5–P2	114.50(10)
C4–N5–P2	114.27(9)
C7–N6–P2	114.07(10)
C7–N6–H6N	112.3(12)
P2–N6–H6N	114.5(12)
C8–N7–P3	131.10(10)
C8–N7–H7N	111.5(15)
P3–N7–H7N	117.3(15)
C12–N8–P3	127.02(10)
C12–N8–H8N	114.4(15)
P3–N8–H8N	111.6(15)
N3–P1–N1	119.72(6)
N3–P1–N4	109.65(6)
N1–P1–N4	110.71(7)
N3–P1–Cl1	104.61(5)
N1–P1–Cl1	105.27(5)
N4–P1–Cl1	105.70(5)
N2–P2–N1	115.64(6)
N2–P2–N6	108.13(6)
N1–P2–N6	108.10(6)
N2–P2–N5	110.58(6)
N1–P2–N5	108.80(6)
N6–P2–N5	105.02(6)
N2–P3–N3	114.36(6)
N2–P3–N7	116.35(6)
N3–P3–N7	102.88(6)
N2–P3–N8	106.84(6)
N3–P3–N8	113.55(6)
N7–P3–N8	102.42(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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	34(1)	24(1)	15(1)	1(1)	-2(1)	6(1)
C2	32(1)	25(1)	18(1)	3(1)	-4(1)	7(1)
C3	22(1)	38(1)	28(1)	-3(1)	-5(1)	2(1)
C4	17(1)	23(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C5	21(1)	26(1)	28(1)	3(1)	9(1)	7(1)
C6	32(1)	20(1)	29(1)	2(1)	14(1)	12(1)
C7	33(1)	13(1)	22(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C8	22(1)	17(1)	22(1)	3(1)	11(1)	0(1)
C9	31(1)	45(1)	47(1)	-13(1)	22(1)	-17(1)
C10	36(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	18(1)	-1(1)
C11	51(1)	39(1)	38(1)	23(1)	25(1)	18(1)
C12	18(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C13	30(1)	21(1)	29(1)	-7(1)	-5(1)	1(1)
C14	20(1)	29(1)	26(1)	-3(1)	-5(1)	2(1)
C15	27(1)	40(1)	28(1)	2(1)	6(1)	-14(1)
N1	19(1)	11(1)	14(1)	2(1)	7(1)	1(1)
N2	20(1)	12(1)	13(1)	1(1)	6(1)	3(1)
N3	18(1)	11(1)	13(1)	1(1)	4(1)	2(1)
N4	26(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
N5	16(1)	17(1)	19(1)	2(1)	4(1)	3(1)
N6	26(1)	11(1)	17(1)	1(1)	9(1)	0(1)
N7	21(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	6(1)	-4(1)
N8	17(1)	12(1)	15(1)	2(1)	0(1)	1(1)
P1	17(1)	11(1)	12(1)	1(1)	5(1)	1(1)
P2	16(1)	10(1)	13(1)	2(1)	5(1)	2(1)
P3	14(1)	10(1)	11(1)	1(1)	3(1)	0(1)
Cl1	25(1)	20(1)	28(1)	0(1)	16(1)	2(1)

Table 5. Torsion angles [°].

N4–C1–C2–C3	–50.7(2)
C1–C2–C3–C4	80.34(19)
C2–C3–C4–N5	54.19(19)
N5–C5–C6–C7	–56.52(18)
C5–C6–C7–N6	58.57(17)
C2–C1–N4–P1	–69.16(18)
C6–C5–N5–C4	–173.71(13)
C6–C5–N5–P2	53.22(15)
C3–C4–N5–C5	114.37(14)
C3–C4–N5–P2	–112.45(13)
C6–C7–N6–P2	–57.50(15)
C9–C8–N7–P3	146.41(13)
C10–C8–N7–P3	26.9(2)
C11–C8–N7–P3	–94.44(16)
C14–C12–N8–P3	–162.85(11)
C15–C12–N8–P3	–43.38(18)
C13–C12–N8–P3	79.08(15)
P3–N3–P1–N1	19.54(11)
P3–N3–P1–N4	–109.97(9)
P3–N3–P1–Cl1	137.07(7)
P2–N1–P1–N3	–31.02(11)
P2–N1–P1–N4	98.02(9)
P2–N1–P1–Cl1	–148.21(6)
C1–N4–P1–N3	168.00(12)
C1–N4–P1–N1	33.75(14)
C1–N4–P1–Cl1	–79.75(13)
P3–N2–P2–N1	–21.00(12)
P3–N2–P2–N6	–142.33(9)
P3–N2–P2–N5	103.20(9)
P1–N1–P2–N2	30.67(11)
P1–N1–P2–N6	152.02(8)
P1–N1–P2–N5	–94.44(9)
C7–N6–P2–N2	–67.74(12)
C7–N6–P2–N1	166.37(10)
C7–N6–P2–N5	50.34(12)
C5–N5–P2–N2	68.04(11)
C4–N5–P2–N2	–64.39(11)
C5–N5–P2–N1	–163.93(10)
C4–N5–P2–N1	63.65(11)
C5–N5–P2–N6	–48.38(11)
C4–N5–P2–N6	179.19(10)
P2–N2–P3–N3	9.17(12)
P2–N2–P3–N7	–110.66(9)
P2–N2–P3–N8	135.71(9)
P1–N3–P3–N2	–7.82(11)
P1–N3–P3–N7	119.29(9)
P1–N3–P3–N8	–130.81(8)
C8–N7–P3–N2	–57.93(15)
C8–N7–P3–N3	176.23(13)
C8–N7–P3–N8	58.18(14)
C12–N8–P3–N2	–47.18(13)
C12–N8–P3–N3	79.84(13)
C12–N8–P3–N7	–169.98(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: