

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

YENİ TİP SPERMİN TÜREVİ
AMİNOSİKLOFOSFAZATRİEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Elif ŞENKUYTU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

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

YENİ TİP SPERMİN TÜREVİ
AMİNOSİKLOFOSFAZATRİEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Elif ŞENKUYTU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ

GEBZE
2010

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olan tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ, Arş.Gör. Esra TANRIVERDİ EÇİK, GYTE Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince gösterdikleri anlayış, destek ve verdikleri güven için ailemin tüm fertlerine teşekkür ederim.

108T355 No'lu projeye sağlamış olduğu maddi destek nedeniyle TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLOLAR DİZİNİ	XV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVI
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ve Tarihsel Geçmişi	4
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı	5
2.3. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	7
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası	9
2.5. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	11
2.5.1. Halojenin Yer Değiştirme Yolları	13
2.5.2. Aminoliz Reaksiyonu Üzerinde Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi	14
2.5.3. Reaksiyon Mekanizması	15
2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	18
2.6.1. Sıvı Kristal	18
2.6.2. Gaz Sensör	19
2.6.3. Tıbbi Uygulama Alanları	19
2.6.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları	22
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	23
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-diaminopropanın Reaksiyonları	23
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Anilin Reaksiyonları	23
3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile İzopropilaminin Reaksiyonları	24
3.4. Spermin Köprülü Siklotrifosfazenler ve Kiral Özellikleri	25

3.5. NMR Kaydırma Reaktiflerinin (CSA ve ya CSR) ^{31}P NMR Sinyallerine Etkilerinin Açıklanması	29
4. MATERYAL VE YÖNTEM	32
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	32
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	33
5. DENEYSEL BÖLÜM	34
5.1. GENEL İŞLEMLER	34
5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması	34
5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması	34
5.2. DENEYLER	35
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-diaminopropanın (1:2 mol) Reaksiyonu	35
5.2.2. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin (1:1 mol) Reaksiyonu	36
5.2.3. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin (1:2 mol) Reaksiyonu	38
5.2.4. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile Anilinin (1:2 mol) Reaksiyonu	39
5.2.5. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile Spermin (1:1 mol) Reaksiyonu	40
5.2.6. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile Spermin (1:2 mol) Reaksiyonu	42
5.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile izopropilaminin (1:4 mol) Reaksiyonu	43
5.2.8. 2-(izopropilamino)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien Bileşiği ile Sperminin (1:1 mol) Reaksiyonu	45
5.3. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	46
5.3.1. Trimer ile 1,3-diaminopropan'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi	46
5.3.2. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II) Yapı Analizi	50
5.3.3. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi	56
5.3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi	61

5.3.5. 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi	65
5.3.6. 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VI) Yapı Analizi	75
5.3.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile izopropilamin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VII, VIII/1, VIII/2) Yapı Analizi	81
5.3.8. 2-(izopropilamino)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IX) Yapı Analizi	91
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	94
6.1. Sübstitüe Olmuş Fosfazenlerin CH_2Cl_2 İçinde Spermin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi	94
6.2. Sübstitüe Olmuş Fosfazenlerin CHCl_3 İçinde Spermin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi	97
KAYNAKLAR DİZİNİ	102
ÖZGEÇMİŞ	105
EK:1. (II/1) Numaralı Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	106
EK:2. (III) Numaralı Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	108
EK:3. (V/1)) Numaralı Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	110
EK:4. (VI) Numaralı Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Kırınım Ölçümünden Elde Edilen Veriler	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
CSA	Kiral Solvent Ajanı
CSR	Kiral Solvent Reaktif
TMS	Tetrametil Silan

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Fosfazen bileşikleri, (a) düz zincirli, (b) halkalı trimer, (c) halkalı tetramer, (d) düz zincirli polimerik	1
2.1. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı	7
2.2. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları	8
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası	9
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de geminal yer değiştirme	10
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de geminal olmayan yer değiştirme	10
2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler	11
2.7. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonunda bağlanma yolları	13
2. 9. S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	15
2.10. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	16
2.11. <i>t</i> -butilaminin geminal süstitüsüyonu	16
2.12. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon	17
2.13. <i>Cis</i> - halojen grubuna kısmi negatif yükün verililişi	17
2.14. Sıvı kristal bileşik	18
2.15. Hekzakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiği	19
2.16. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiği ile alkildiaminlerin reaksiyon ürünü	20
2.17. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiğinin spermin türevi	20
2.18. Floroalkoksifosfazen Türevi	22
3.1. Spermin türevi siklotrifosfazen bileşikleri	27
3.2. Mezo ve rasemik formları ayrılarak CSA ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumları alınan bileşik	28
3.3. Mezo ve rasemik formların CSA ilavesiyle alınan ^{31}P NMR spektrumları	28
5.1. Bileşik I	46
5.2. Bileşik II	50

5.3. Bileşik II/1'in tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	55
5.4. Bileşik III	56
5.5. Bileşik III'ün tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	59
5.6. Bileşik IV	61
5.7. Bileşik V	65
5.8. Bileşik V/2'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	74
5.9. Bileşik VI	75
5.10. Bileşik VI'nın tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	80
5.11. Bileşik VII, VIII/1, VIII/2	81
5.12. Bileşik VIII/2'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	90
5.13. Bileşik IX	91

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri	6
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)	6
4.1. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler	32
4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	33
5.1. Bileşik II/1'in ^1H NMR verileri	54
5.2. Bileşik III'ün ^1H NMR verileri	59
5.3. Bileşik V/1'in ^1H NMR verileri	69
5.4. VII, VIII/1 ve VIII/2 bileşiklerinin ^1H NMR verileri	89
6.1. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	100

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrumlar</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bileşik I'in kütle spektrumu	46
5.2. Bileşik I'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	47
5.3. Bileşik I'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	48
5.4. Bileşik I'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	49
5.5. Bileşik II'nin kütle spektrumu	51
5.6. Bileşik II'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	52
5.7. Bileşik II/1'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	53
5.8. Bileşik II/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	54
5.9. Bileşik III'ün kütle spektrumu	56
5.10. Bileşik III'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	57
5.11. Bileşik III'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	58
5.12. Bileşik IV'ün kütle spektrumu	61
5.13. Bileşik IV'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	62
5.14. Bileşik IV'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	63
5.15. Bileşik IV'ün fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	64
5.16. Bileşik V'in kütle spektrumu	66
5.17. Bileşik V'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	67
5.18. V/1 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	68
5.19. Bileşik V/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	69
5.20. Bileşik V/2(rasemik)'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	70
5.21. Bileşik V/2(rasemik)'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	71
5.22. V/2 bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	72
5.23. Bileşik V/2(rasemik)'nin döteryumlanması sonucu elde edilen ^1H NMR	73
5.24. Bileşik VI'nın kütle spektrumu	75
5.25. Bileşik VI'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	76
5.26. Bileşik VI'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	77
5.27. Bileşik VI'nın fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	78
5.28. Bileşik VI'nın döteryumlanması sonucu elde edilen ^1H NMR spektrumu	79
5.29. Bileşik VII'nin kütle spektrumu	82
5.30. Bileşik VII'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	83

5.31. Bileşik VII'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	84
5.32. Bileşik VIII/1'in kütle spektrumu	84
5.33. VIII/1 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	85
5.34. Bileşik VIII/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	86
5.35. Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	87
5.36. Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	88
5.37. (a) VII , (b) VIII/1, (c) VIII/2 bileşiklerinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	89
5.38. Bileşik IX'un kütle spektrumu	91
5.39. Bileşik IX'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	92
5.40. Bileşik IX'un fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	93
6.1. (a) II Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) II Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) II/1 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	95
6.2. (a) IV Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) IV Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) IV/1 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (d) IV/2 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	96
6.3. (a) III Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) III Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	97
6.4. (a) VI Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) VI Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	98

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: YENİ TİP SPERMIN TÜREVİ AMİNOSİKLOFOSFAZATRIEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: Elif ŞENKUYTU

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 1,3-diaminopropanın 1:2 mol oranında kuru THF’de, argon atmosferinde 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **I** elde edildi. Trimer ile anilin 1:2 mol oranında Et₃N varlığında, kuru THF’de, argon atmosferinde 4 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **IV** elde edildi. Trimer ile izopropilaminin 1:4 mol oranında kuru THF’de, argon atmosferinde 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonundan **VII**, **VIII/1** ve **VIII/2** bileşikleri elde edildi.

I, **IV** ve **VII** bileşikleri ile sperminin 1:1 mol oranında trietilamin varlığında CH₂Cl₂ içinde, argon atmosferinde sırasıyla 4, 4 ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarından dispirobino yapısındaki bileşikler **II/1**, **V/1**, **V/2** ve **IX** elde edildi. **I** ve **IV** bileşikleri ile sperminin 1:2 mol oranında CHCl₃ içinde, argon atmosferinde sırasıyla 4 ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarından dispiroansa yapısındaki bileşikler **III** ve **VI** elde edildi.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ¹H, ve ³¹P NMR spektrumları ile incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca **II/1**, **III**, **V/2**, **VI**, **VIII/2** bileşiklerinin yapıları X-ışınları kırınımı ile belirlendi.

Fosfazen bileşiklerinin çeşitli farmakolojik (antitümör, sitotoksik, antiviral ve fungusit gibi) etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Sentezlenen bu bileşikler de bu özellikleri göstermeye aday bileşiklerdir. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktivite çalışmaları devam etmektedir.

SUMMARY

THESIS TITLE: THE NEW TYPE SPERMINE DERIVATIVES AMINOCYCLOTRIPHOSHAZATRIENE COMPOUNDS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

AUTHOR'S NAME: Elif ŞENKUYTU

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with two equivalent of 1,3-propanediamine in dry THF with stirring for 4 hours at room temperature under argon atmosphere compound **I** was isolated. Trimer was reacted with two equivalent of aniline in the presence of Et₃N in dry THF with stirring for four days at room temperature under argon atmosphere compound **IV** was isolated. Trimer was reacted with four equivalent of isopropylamine in dry THF with stirring for four hours at room temperature under argon atmosphere and compounds **VII**, **VIII/1** and **VIII/2** were isolated.

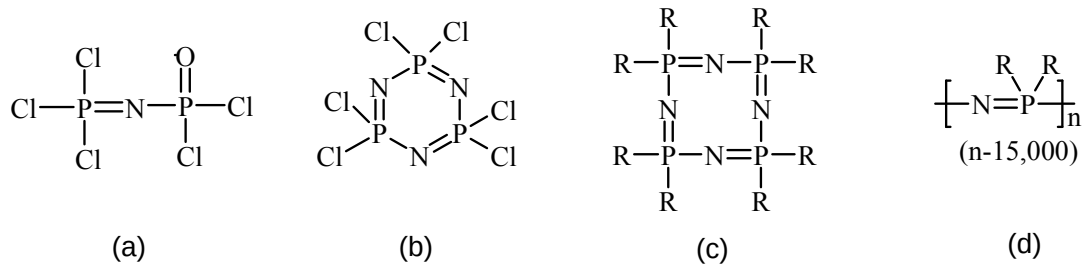
Monospiro 1,3-propanediamine derivative of trimer (**I**), geminal dianiline derivative of trimer (**IV**) and mono isopropylamine derivative of trimer (**VII**) were reacted with one equivalent of spermine in the presence of triethylamine in CH₂Cl₂ with stirring for 4, 4 and 1 days respectively at room temperature under argon atmosphere and compounds **II/1**, **V/1**, **V/2** and **IV** were isolated. Compounds **I** and **IV** were reacted with two equivalent of spermine in CHCl₃ with stirring for 4 and 3 days respectively at room temperature under argon atmosphere and compounds **III** and **VI** were isolated.

The structure of these compounds were elucidated by mass spectrometry, ¹H, and ³¹P NMR spectra. In addition the structures of **II/1**, **III**, **V/2**, **VI**, **VIII/2** compounds were determined with X-ray diffraction measurement.

Phosphazane compounds are known to possess various pharmacological properties (antitumor, cytotoxic, antiviral and fungicide). These features show that the synthesized compounds are candidate compounds. Biological activity studies of the synthesized compounds are in progress.

1.GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Fosfazenler, yapılarında $-N=PX_2-$ birimleri içeren düşük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan 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) yapıdaki bileşiklerdir (Şekil 1.1). Bu bileşiklere p-trikloro-n-dikloro-fosforilmonofosfazen (a), trimer (b), tetramer (c) ve yüksek polimerler (d) örnek olarak verilebilir. Bunların dışında beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N-$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir [Gleria and De Jaeger 2001].



Şekil 1.1. Fosfazen bileşikleri, (a) düz zincirli, (b) trimer, (c) tetramer, (d) düz zincirli polimerik

Fosfazenlere nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile organik, organometalik yada inorganik gruplar bağlanabildiği için bu bileşikler anorganik ve organik kimya arasında bileşikler olarak kabul edilir. Diğer yandan organik çözücülerde çözünmeleri nedeni ile organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar. Trimer (b), tetramer (c) ve birçok fosfazen türevi beyaz renkli, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler. Lineer yüksek polimerler (d), elastomerik veya termoplastiktirler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfazen kimyasının en önemli özelliği çok farklı gruplarla sübstitüsyon reaksiyonları verebilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çok farklı özellikler göstermesidir. Yan gruplar değiştikçe fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişmektedir. Bu da sentezlenen yeni fosfazen türevlerinin birçok uygulama alanında kullanılmasını sağlar. Uygulama alanı olarak sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, lineer olmayan optik karakter, biyomedikal madde verilebilir [Moriya et al. 2001, Allcock et al. 2003].

Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikleri ile ilgili daha çok $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerinin yer değiştirme reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bazı aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik, antibakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir [Labarre et al. 1980, Labarre et al. 1984]. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir [Beak et al. 2000].

Günümüze kadar birçok fosfazen türevinin polimeri yapılmış ve bunların çeşitli özellikleri incelenmiştir. Polifosfazenler birçok özelliğe karşı direnç gösteren maddelerdir. Yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı olmaları ve elektrokimyasal işlemlerde kullanabilmeleri bu maddelere diğer organik polimerlere göre avantaj sağlamıştır. Bu avantajlarından dolayı polifosfazenlerin oldukça yaygın bir kullanım alanı vardır. Bunlar; yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, ilaç salımı için matriksler, enzim immobilizasyonu, organ mühendisliği, kontakt lens yapımı vb.), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar, olarak sıralanabilir [Zhou et al. 2003, Allcock et al. 1996, Bartsch et al. 2002].

Bu çalışmadaki amacımız, bazı aminofosfazenlerin çeşitli çözücülerde reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve elde edilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Daha sonraki aşama ise bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin araştırılmasıdır.

Bu çalışmada öncelikle çıkış maddesi olarak kullanılması planlanan trimerin monospiro 1,3-propandiamin türevi (**I**), geminal disüstitüe anilin türevi (**IV**), monosüstitüe izopropilamin türevi (**VII**), *trans*-disüstitüe izopropilamin türevi (**VIII/1**) ve *cis*-disüstitüe izopropilamin türevi (**VIII/2**) sentezlendi.

2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien (**I**) bileşiği ile sperminin (1:1) mol oranında CH_2Cl_2 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **II**; (1:2) mol oranında CHCl_3 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **III** sentezlendi. 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien (**IV**) bileşiği ile sperminin (1:1) mol oranında CH_2Cl_2 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **V**; (1:2) mol oranında CHCl_3 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan bileşik **VI** sentezlendi. 2-(izopropilamino)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien bileşiği (**VII**) ile sperminin (1:1) mol oranında CH_2Cl_2 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan ise bileşik **IX** sentezlendi.

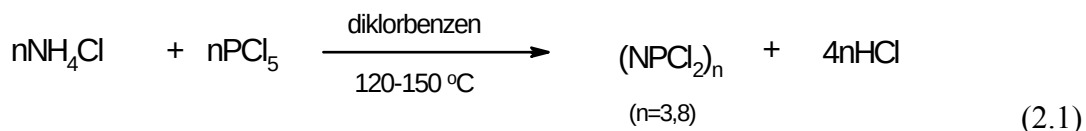
Sentezlenen ve izole edilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları kütle, ^{31}P , ^1H -NMR spektroskopisi ile yapıları aydınlatıldı. Bileşik **II/1**, **III**, **V/2**, **VI** ve **VIII/2**'nin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile de incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ve Tarihsel Geçmişi

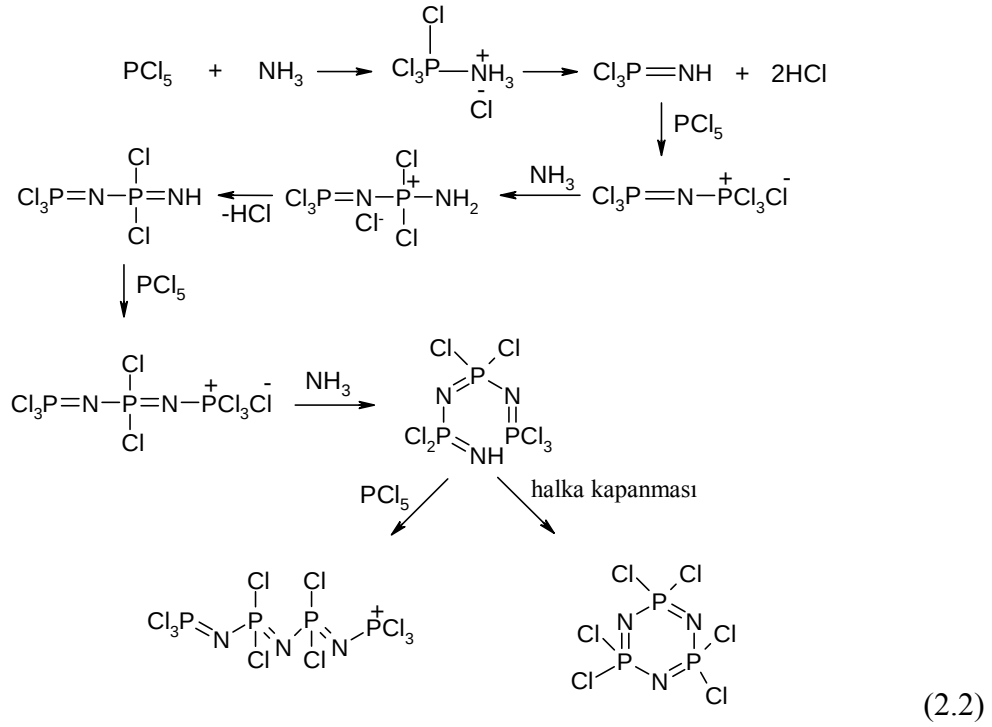
İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile reaksiyonundan 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından sentezlenmiştir [Liebig, 1834]. Ancak o yıllardaki tekniklerin yetersiz olmasından dolayı sentezledikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır. Daha sonra, Gerhardt, Laurent, Gladstone, Holmes ve arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, bu bileşiğin fosfazen $(\text{NPCl}_2)_3$ şeklinde olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir [Gerhardt, 1846; Gladstone and Holmes, 1864; Wichelhaus, 1870]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında fosfazen bileşikleri konusunda yapılmış yayınlar mevcuttur [Stokes, 1899]. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluşturmuştur.

Schenck ve Römer, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok çalışma yapmış ve çeşitli metotlar geliştirmişlerdir [Schenck and Römer, 1924]. Bu metodlardan biri amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, simetrik tetrakloroetan (s-TCE) veya diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücünde etkileştirilmesidir (2.1).



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

(PNCl_2)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak mevcut bilgilere göre, reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki şekilde yazmak mümkündür (2.2) [Walker, 1972].



1950’li yıllarda enstrümental tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960’ tan beri bir yandan siklofosfazenlerin alkol, amin, organometalik v.b. bileşikler ile süstitüsyon reaksiyonları, bir yandan ise polimerlerinin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusunda çalışmalar hızla devam etmektedir.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)’in Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı

Trimer, erime noktası 114,6 °C, kaynama noktası 256 °C olan beyaz kristal yapıda bir bileşiktir. Petrol eteri ve hekzan gibi çözücülerde kristallenen trimerin kristal yapısı rombiktir. 55 °C’ de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine

sahiptir ve yoğunluğu $1,98 \text{ g/cm}^3$ tür. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz.

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

Tablo 2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

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

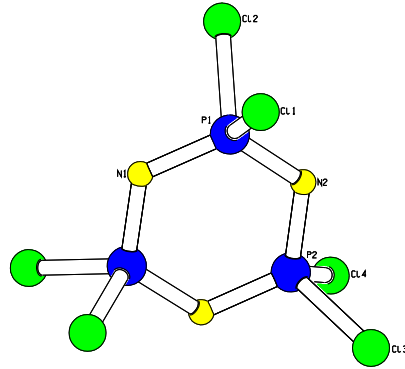
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

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

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer et al., 1936].

Trimerin, x-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, herbir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1).

Trimer, D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır [Breza, 2000].



Şekil 2.1. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı

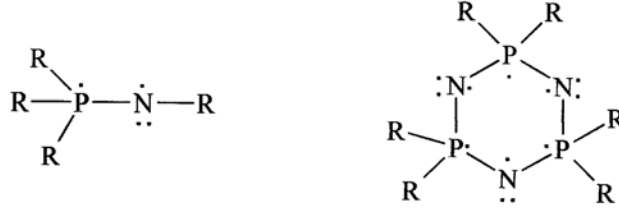
Trimerde fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1,58 Å' dur. N-P-N bağ açısı ortalama 118,8° , P-N-P bağ açısı 120,9° ve dış bağ açısı Cl-P-Cl 101,8°' dir.

Fosforlara bağlanan süstitüentlerin elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosforlar üzerinde farklı atomlar ya da gruplar varsa halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür [Allen,1991].

2.3. 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 elektronu 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

(Şekil 2.2). π Bağlarının varlığı X-ışınları kırınımı çalışmalarında fosfor-azot bağ uzunluklarının, (1.58 Å), tek bağ uzunluğundan (1.77 Å) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir [Corbridge, 1974].



Şekil 2.2. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları

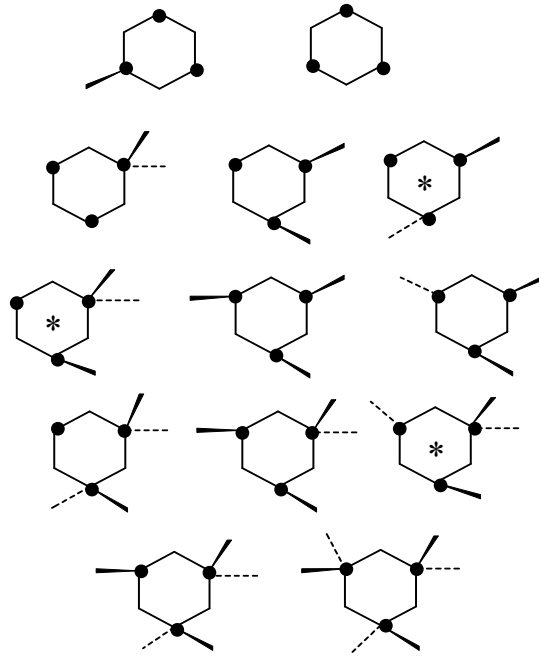
Chaplin ve araştırma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağa katkısının düşünüldüğünden daha az olduğu belirtilmiştir [Chaplin et al, 2005].

Bu çalışmada, bazı siklofosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$) bağının ise kovalent karakter gösterdiği ifade edilmiştir.

Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonu, çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla, fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, $-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$ gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda yapılan NICS ölçümleri sonucu, halkada zayıf da olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiştir [Chaplin et al, 2005].

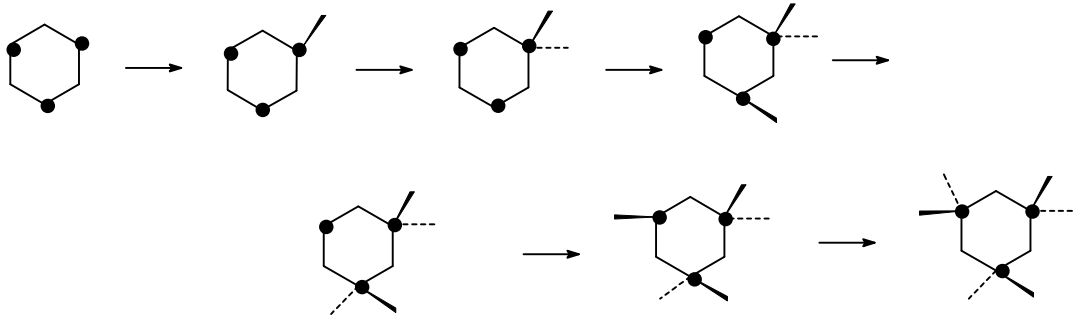
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası

Klor atomlarının ikinci bir sübstituent ile yerdeğiştirdiğinde trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri Şekil 2.5’de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci sübstituentin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabildiğini gösterir. *Cis-trans* izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir [Toy, 1960].

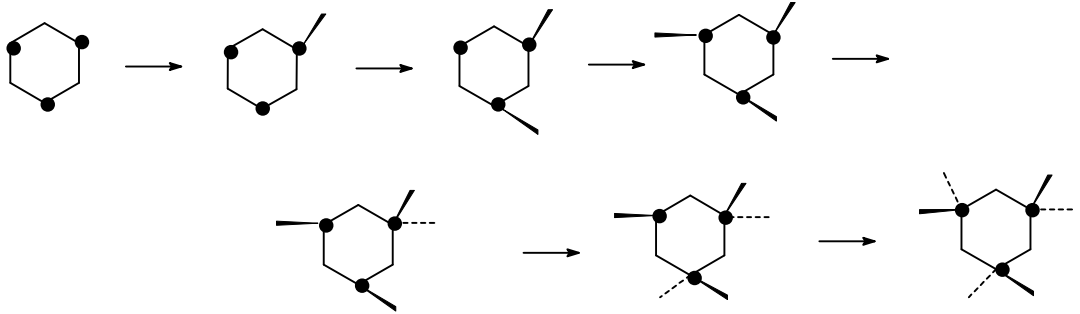


Şekil 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin stereokimyası

Trimerde klor atomlarının yerdeğişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci sübstitüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) (Şekil 2.6) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) meydana gelmesine bağlıdır (Şekil 2.7) [Shaw et al., 1962].



Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de geminal yer değiştirme

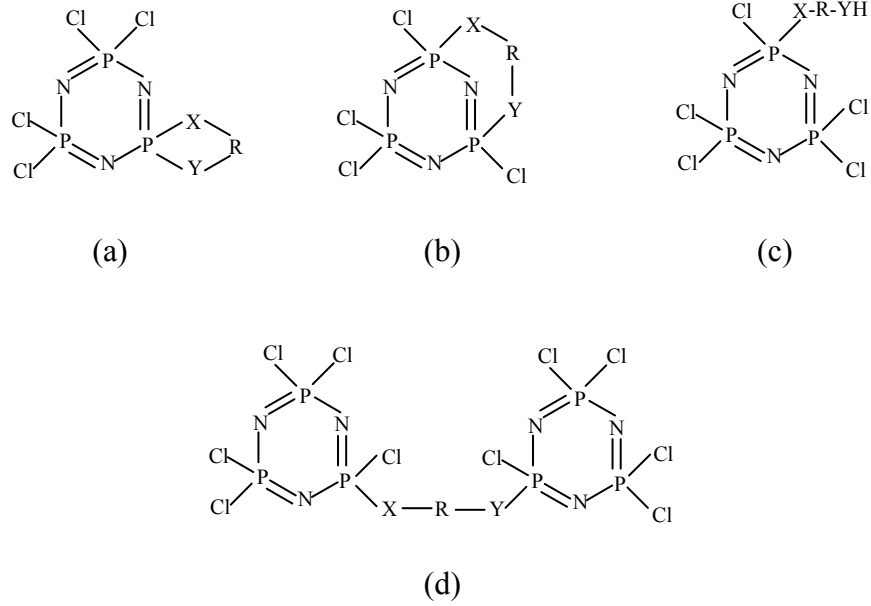


Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de geminal olmayan yer değiştirme

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yer değiştirme yolu (Şekil 2.6) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yer değiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yer değiştirme meydana gelir. Fakat, yer değiştiren grup klordan daha büyük ise, yer değiştirme farklı fosfor atomunda (geminal olmayan) meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için, geminal olmayan yer değiştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu, yer değiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şekil 2.8) verirler [Allcock, 1963].

- a) Spiro:** İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır.
- b) Ansa:** İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.
- c) Açık zincir yapısı:** Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır
- d) Köprülü:** İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar.

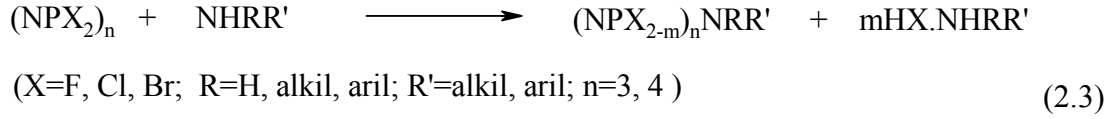


Şekil 2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler

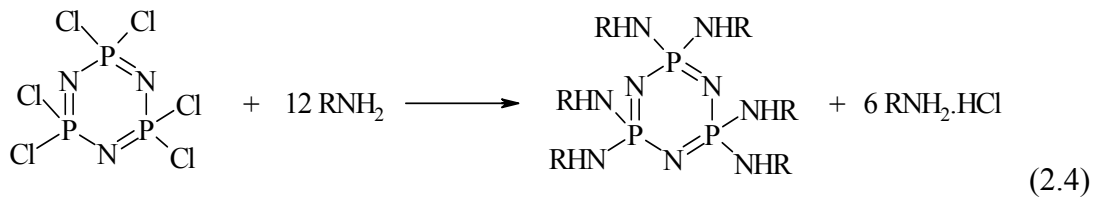
2.5. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “nükleofilik yerdeğiştirme” reaksiyonları halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan aminoliz reaksiyonlarıdır.

Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur (2.3).



Trimerin, aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidini tutmak için kullanılır (2.4). Oluşan HCl'in tutulması için pridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir. Bu tuzun reaksiyonda oluşan üründen ayrılması önemlidir. Bu nedenle reaksiyonların çoğu, içinde aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücüde yapılabilir. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur.



Aminoliz reaksiyonları, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile olduğu kadar diğer halkalı ve lineer fosfazenlerle ve fluoro ve bromo fosfazenlerle de yapılabilir.

Birçok aminosiklofosfazen türevi kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Aminofosfazenler baziktirler ve hidrohalojenür tuzlarına dönüşebilirler. Fakat sulu ortamda alkoksi- ve ariloksifosfazenlere göre hidrolitik olarak çok az kararlıdırlar, amine hidroliz olurlar ve homojen ortamda ölçülebilir miktarda fosfat meydana getirebilirler. Yüksek sıcaklıklarda aminofosfazenler dekompoze olmaya ve bir amin çıkışı ile kondanse olmaya eğilim gösterirler. Bu tür bir proses birçok türevin termal kararlılığını sınırlar.

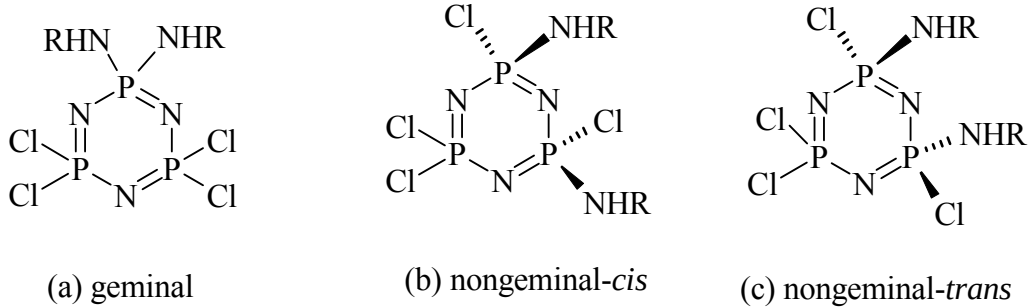
Birçok aminofosfazen, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım için test edilmişlerdir. Yüksek polimerler, özellikle yarı geçirgen membranlar ve vücut implantasyon plastikleri olarak kullanım için mümkün olabilirliği bakımından denenmişlerdir [Hutmacher and Martina, 2007].

2.5.1. Halojenin Yer Değiştirme Yolları

Aminler ile halojenlerin değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, aminlerin elektron salma gücüne, sterik etkisine ve çözücüye bağlı olarak değişir. Bunu iki yolla açıklayabiliriz [Van der Huizen et al., 1986].

1. Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen yer değiştirme sonucu geminal ürünlerin oluşumu (Şekil 2.9.a).

2. Farklı fosfor atomları üzerinden gerçekleşen yer değiştirme sonucu nongeminal *cis* ve *trans* (Şekil 2.9.b ve c) bileşiklerin oluşumu.



Şekil 2.7. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonunda bağlanma yolları

Hacimli aminlerde sterik engellilik aynı fosfora bağlanmayı güçleştirir ve daha çok nongeminal süstitüsyon reaksiyonu olur. Bu özellikler genel bir eğilim olmasına rağmen istisnai durumlar söz konusudur. Örneğin tersiyerbütülamın gibi hacimli bir aminin nongeminal süstitüsyon vermesi beklenirken geminal süstitüsyon verir. Ayrıca fosfazene bağlanmış amino grubu ile ikinci aminin hidrojen bağı oluşturmaları da geminal süstitüsyonu daha etkin yapar [Krishnamurthy et al., 1977].

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerden çok daha fazla uyum içerisindedir. Birçok sekonder amin nongeminal süstitüsyon ürünü verir. Hem geminal hem de nongeminal bağlanmaya yatkın bileşiklerde, reaksiyon ortamı değiştirilerek geminal-nongeminal ürün oranı değişebilmektedir [Krishnamurthy and Ganapathiappan, 1987].

2.5.2. Aminoliz Reaksiyonu Üzerinde Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi

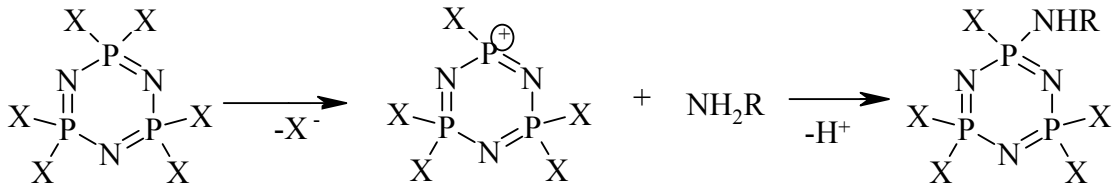
Aminoliz reaksiyonlarında için kullanılan çözücüler sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Daha öncede belirtildiği gibi reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorürlerin çözünmeyip aminofosfazenin çözünebildiği sistem seçilmelidir. Çözücünün reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklık aralığında reaksiyon ortamında sıvı halde bulunması gerektiğinden çözücünün kaynama noktası veya donma noktası da önemlidir. Klorun yer değiştirme yolu, çözücüye bağlı olarak değiştiğini biliyoruz. Çözücü, *cis-trans* izomerizasyon reaksiyonları üzerinde kuvvetli bir etki gösterir.

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino gurupları ile yer değişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bis-amino türevlerin oluşumu için en iyi şartları sağlar. Halojenlerin tamamının yer değişiminin sağlanabilmesi için yüksek sıcaklık hatta kapalı tüplerde reaksiyon yapılması gerekebilmektedir [Krause et al., 1996].

2.5.3. Reaksiyon Mekanizması

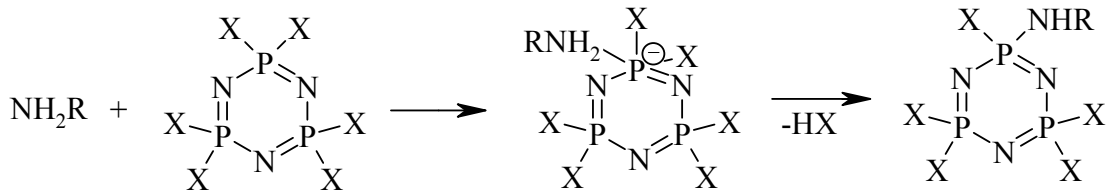
Siklofosfazen bileşiklerinin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş, geminal ve nongeminal ürünler izole edilebilmiştir. Bu reaksiyonlar için S_N^1 ve S_N^2 olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir [Lensink,1984].

Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “nükleofilik yerdeğiştirme” reaksiyonlarıdır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevleri oluştururlar.



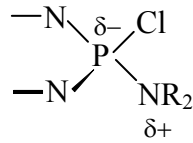
Şekil 2.8. S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması

S_N^1 tipindeki mekanizma, klor iyonunun fosfordan dissosiyasyonu ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

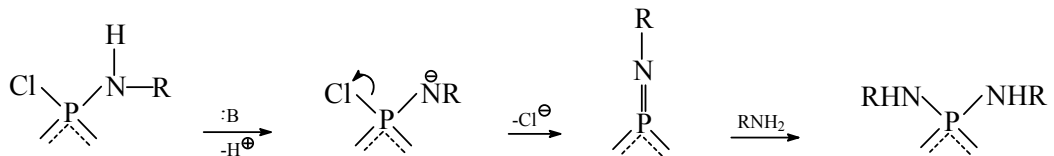
Bir halosiklofosfazenin aminolizi, basit bir S_N^2 tipi mekanizmayı takip ederse, fosfor üzerindeki bir halojen atomunun amin ile yer değiştirmesi, aynı fosfor atomunda ikinci bir amin molekülünün saldırı eğilimini azaltır (Şekil 2.11). Aminden fosfora doğru olan indüktif elektron verilmesi ve azotun çiftlenmemiş elektronunu fosforun dz^2 orbitallerine vermesini içeren π -etkilerinin her ikisi de fosfordaki elektron yoğunluğu ile artar ve nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.12).



Şekil 2.10. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler

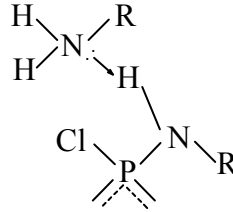
Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve *t*-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve *N*-metilanilinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir [Lensink, 1984]. Hacimce büyük ve kuvvetli elektron verici olan *t*-bütilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde, protonun çıkarılması ile klorürün ayrılma mekanizması önerilmiştir [Lensink, 1984 ve Shaw et al., 1962].

Shaw, *t*-bütilaminin geminal sübstütasyonu için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.11. *t*-bütilaminin geminal sübstütasyonu

Böyle bir proses S_N^1 karakteristiklerini verir. Alternatif bir olasılık da, Şekil 2.14’da gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyondur.



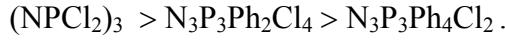
Şekil 2.12. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon

(NPCl_2)₃’deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yerdeğişimi geminal-olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama, Shaw tarafından önerilmiştir ve bir “cis etki”den söz edilmiştir. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir *cis*-geminal-olmayan klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen grubuna kısmi negatif yük verilmiş olur (Şekil 2.15). Eğer aminoliz S_N^2 tipi bir proses ise; saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve -triamino ürünleri oluşur. Kısmen sübstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.



Şekil 2.13. *Cis*- halojen grubuna kısmi negatif yükün verilmesi

Yukarıda sözü edilen kanıtlardan anlaşıldığı gibi, verilen bir dizi şartlar altında halojen yerdeğişiminin kolaylığı ve klor atomlarının sayısı, aminin yapısına bağlı olarak değişir. Örneğin, hacimli aminlerle olan reaksiyonlar (özellikle t-butilamin), dallanmamış aminlere göre daha ağır şartlar gerektirir. Fenil bağlı fosfazenler, amin bağlı türevlere göre daha zayıf fakat $(\text{NPCl}_2)_3$ ' den daha kuvvetli bazdırlar. Buna göre, aminolizin kolaylığındaki azalma, şu düzende değişir;

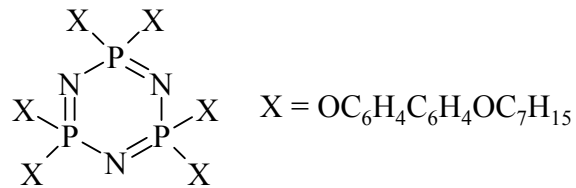


S_N^1 tipi bir prosede, $(\text{NPCl}_2)_3$ ' deki klorlar ile yerdeğiştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artış, kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu da kolaylaştırır. Bu durum, monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin neden zor olduğunu açıklar.

2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

2.6.1. Sıvı Kristal

Bazı fosfazen türevleri, sıvı kristal özelliği gösterdikleri için, hesap makineleri, telefonlar, display saatler, ofis ekipmanları, personel bilgisayarları, minyatür televizyonları, otomobil ön tablosu yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Hekzakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksi siklotrifosfazen (Şekil 2.16) (Sıvı Kristal Aralığı: 440-455 K) maddesi sıvı kristal özelliği gösteren siklofosfazenlere örnek olarak verilebilir [Mizusaki et al., 1995].



Şekil 2.14. Sıvı kristal bileşik

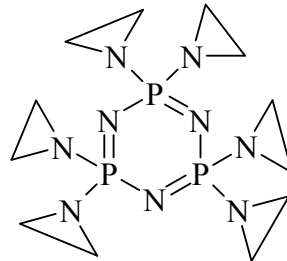
2.6.2. Gaz Sensör

Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyiciler ve optik konsantrantlarda kullanılır. Kimyasal sensörlerin tipik uygulama alanları: Çevre kontrolü (hava, su, toprak), alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba), emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su), yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri); Nefes gazları: Kontrol ve düzenleme (yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak), proses kontrolü ve düzenlenmesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma), kimyasal ve biyokimyasal analizler, tıbbi uygulamalar (klinik teşhisler, prostetik, anestetik, veterinerlik) ve tarım (tarım, bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması).

Lineer poli[bis(trifloroetoksifosfazen)] bileşiğinin 20-110°C arasında He, Xe, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazlarını geçirgenlikleri ve difüzyonları incelenmiştir. Özellikle CO₂ için yüksek geçirgenlik gözlenmiştir [Soedin, 1994].

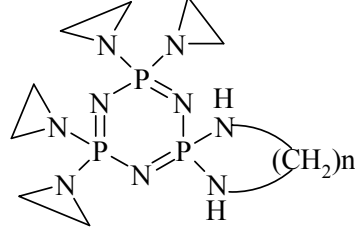
2.6.3. Tıbbi Uygulama Alanları

1. Bazı Fosfazen türevlerinin canlı vücudunda tümör oluşumunu önlediği ve tümör hücrelerinin gelişimini durdurucu özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.



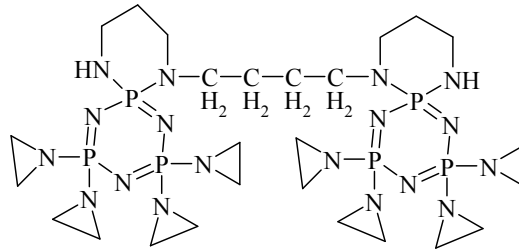
Şekil 2.15. Hekzakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiği

1983’de yayınlanan bir çalışmada Şekil 2.17’deki bileşiğinin farelerde ve katı tümör modellerinde tümör oluşumunu önleyici aktivite gösterdiği belirtilmiştir [Carmela et al, 1983].



Şekil 2.16. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiği ile alkildiaminlerin reaksiyon ürünü

1988’de alınan Polonya patentinde, tetrakis(aziridinil) diklorosiklotrifosfazenin, alkilendiaminlerle ($\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$) verdiği reaksiyonla elde edilen bileşiğin (Şekil 2.18) ($n=1-4$) tümör oluşumunu önlediği ve kümülatif zehirliliği de azaltıcı rol oynadığı gözlenmiştir [Labarre et al. 1984].



Şekil 2.17. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien bileşiğinin spermin türevi

1986’da yayınlanan bir çalışmada Şekil 2.19’de ifade edilen spermin türevi aziridinosiklotrifosfazatrien bileşiğinin, farelerde tümör sistemi üzerine olan etkisi incelenmiştir [Labarre et al, 1986].

2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [Kiener et al, 1973].

3. Kontakt Lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kusuda et al,1992].

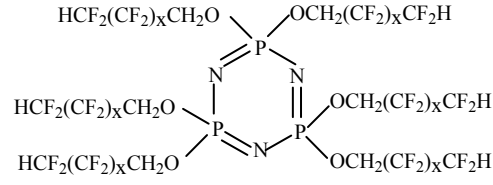
4. Organ naklinde, yapay organ yapımında ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak uygulamaları: 1995’ de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)] fosfazen bileşiminin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [Palma et al., 1995]. $-OCH_2CF_3$ gibi substituentler bulunduran organofosfazenler suyu sevmeyenlerinden canlı doku ile reaksiyona girmezler ve bu özelliklerinden dolayı kalp kapakçığı veya canlı vücudunun diğer kısımları için yapay organ yapımında kullanılırlar. Bakterilerde ayrıştırılan ve amino asitten türetilen polimerler yavaş yavaş hidroliz olurlar ve zararsız amino asit, fosfat ve NH_3 oluştururlar. Bu bakımdan bu tip polimerler ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılırlar.

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri bulunmuştur [Ohashi and Anzai, 1984].

6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [Sullivan and Medina, 1984].

2.6.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler $300^{\circ}C$ civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir (Şekil 2.20).



Şekil 2.18. Floroalkoksifosfazen türevi

Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [Lederle and Kober,1966].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-diaminopropanın Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonları sonucunda dört tip ürün oluşmaktadır. İki uç da aynı fosfor atomuna bağlı olan ‘spiro’ yapısı, iki uç da aynı molekülde olup farklı fosfor atomlarına bağlı olan ‘ansa’ yapısı, reaktifin sadece bir ucu fosfor atomuna bağlı olan ‘açık zincir’ yapısı (diğer uç serbest) ve reaktifin iki ucunun da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlı olduğu ‘köprülü’ yapısıdır.

Trimerin 1,3-diaminopropan ile 1:2 mol oranında dietileter içinde yapılan reaksiyonundan, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NH]$, 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,- tetraklorosiklotrifosfazen izole edilmiş, ^{31}P NMR ölçümleri ile yapısı incelenmiştir [Chandrasekhar et al., 1981]. Daha sonra yapılan bir çalışmada bu bileşiğin ^1H , ^{31}P NMR ve FT-IR ölçümleri ile yapısı tamamen aydınlatılmış ve X-ışını kırınımı yöntemi ile açık yapısının spiro bileşiği olduğu görülmüştür [Guerch et al., 1982].

3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Anilin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aromatik primer amin olan anilinin reaksiyonunda çözücü olarak benzen kullanılmış; mono-, 2,2-bis-, 2,4-bis-, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis- ve heksakis- anilin türevleri, $N_3P_3Cl_{6-n}(NHPh)_n$ ($n=1, 2, 3, 4$ ve 6), olmak üzere altı farklı ürün elde edilmiştir. Oluşan ürünlere bakıldığında bu reaksiyonda anilinin nükleofilik yer değiştirmesinde geminal değişim yolunun baskın olduğu görülmüştür. Yine aynı çalışmada, reaktiflerin değişik mol oranlarında kullanılmasıyla reaksiyon tekrar edilerek ürün verimliliği ve çeşitliliği

incelenmiştir. Değiştirilen şartlara göre reaksiyon verimlerinin de değiştiği anlaşılmıştır [Shaw et al 1970].

Daha sonra asetonitril, dietileter ve tetrahidrofuran (trietlamin varlığında) çözücülerini kullanılarak (1:2) ve (1:4) mol oranlarındaki reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, $N_3P_3Cl_5(NHPh)$, $gem-N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$, $nongem-cis-N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$, $nongem-trans-N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$ türevleri ile $gem-N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$, $nongem-cis-N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$, $nongem-trans-N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$ türevleri elde edilmiştir. Asetonitril çözücüsü kullanılarak yapılan reaksiyonların sonucunda nongeminal bis- türevlerinin baskın olarak oluştuğu hatta dietileter içinde bile nongeminal bis- ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir [Ganapathiappan and Krishnamurthy, 1987].

3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile İzopropilaminin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile izopropilaminin reaksiyonları benzen, eter ve kloroform çözücülerinde çalışılmış ve beş farklı ürün, $N_3P_3Cl_{6-n}(NHPr^i)_n$ [$n=1, 2, 4$ (2 izomer), 6], elde edilmiştir. Dimetilaminoizopropilaminosiklotrifosfazenin bir serisi, $N_3P_3(NMe_2)_{6-n}(NHPr^i)_n$ [$n=1, 2$ (2 izomer) ve 4 (3 izomer)] hazırlanmış ve ^1H NMR ölçümleri ile yapısı incelenmiştir. Bu sonuçlar, kloroizopropilaminosiklotrifosfazatrienin baziklik ölçümleriyle birlikte değerlendirildiğinde geminal ve nongeminal yapıda olduğu anlaşılmıştır [Das et al., 1966].

Daha sonra çeşitli organik çözücüler kullanılarak hekzaklorosiklotrifosfazen ile izopropilaminin (1:4) mol oranında reaksiyonu bis-türevlerini büyük çoğunlukta elde etmek amacı ile tekrarlanmış ancak daha önceki sonuçlar elde edilememiştir. Bu çalışmada tüm izomerik bis-izopropilamin türevleri izole edilerek, $N_3P_3Cl_4(NHPr^i)_2$, bunların preparatif detayları ve NMR spektroskopik dataları verilmiştir [Krishnamurthy et al, 1978]. Bis-izopropilamino türevlerinin çeşitli organik solventlerin kaynama noktalarında reaksiyonları denenmiş, dietileter ve

kloroformda reaksiyonun 3 saatte tamamlanmadığı ve ana ürünün mono-izopropilamino, $N_3P_3Cl_5(NHPr^i)$, türevi olduğu görülmüştür. Benzen ve metil siyanür ile yapılan denemeler sonucu bis-izopropilamino türevleri, gem- $N_3P_3Cl_4(NHPr^i)_2$, nongem-*cis*- $N_3P_3Cl_4(NHPr^i)_2$, nongem-*trans*- $N_3P_3Cl_4(NHPr^i)_2$ türevleri elde edilmiştir.

Hekzaklorosiklotrifosfazenin diğer primer aminlerle reaksiyonlarına da bakıldığında, reaktif aminlerle ($MeNH_2$, $EtNH_2$) nongeminal bis-türevlerin, özellikle nongeminal-*trans* ürünlerin baskın olduğu, daha az reaktif (t-butilamin, anilin) aminlerle reaksiyonlarında ise sadece geminal ürün verdiği görülmüştür. Ayrıca hekzaklorosiklotrifosfazenin izopropilamin gibi orta derecede reaktif bir aminle nongeminal-bis-türevi ve geminal-bis türevi ürünlerin her ikisini de verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar ^1H ve ^{31}P NMR dataları ile desteklenmiştir [Krishnamurthy et al 1978].

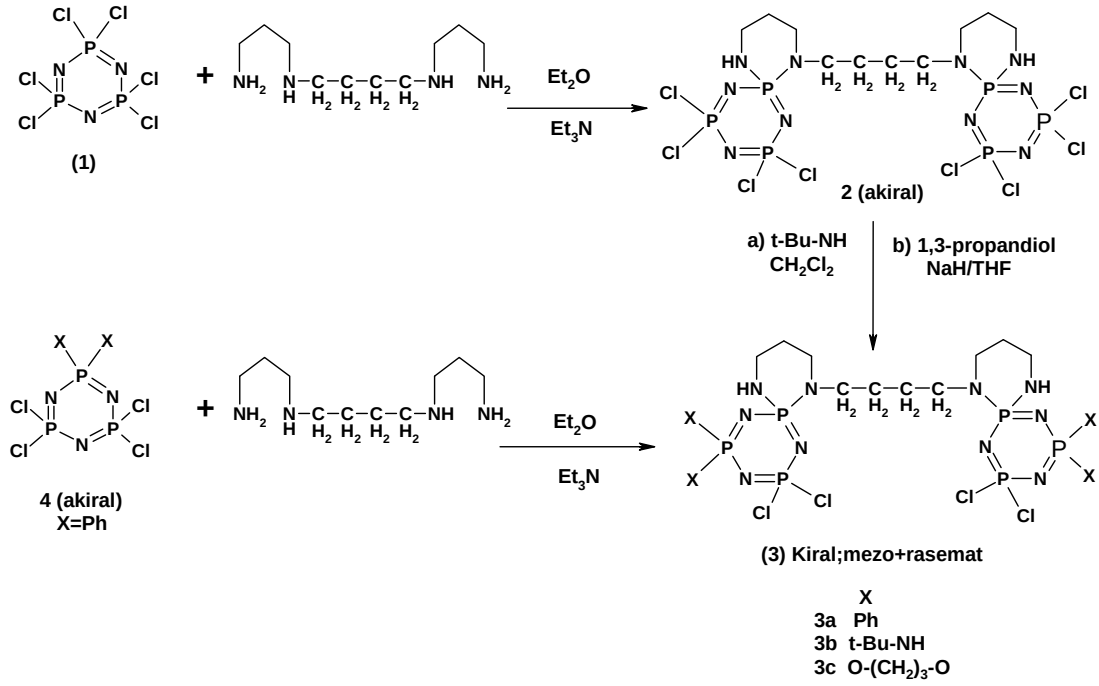
3.4. Spermin Köprülü Siklotrifosfazenler ve Kiral Özellikleri

Siklofosfazenlerde $(NPXY)_n$ dört koordinasyonlu fosfor atomları pentavalenttir ve kiral özellik gösterebilirler. Optik izomerlik ilk olarak 1962'de yayınlana bir çalışmada tartışılmıştır [Shaw et al, 1962]. X ve Y çiftlerinin fosfazen halkasındaki bağlı dağılımları kiral merkez çiftlerine yol açmaktadır. Bu kiral merkezler R, S(mezo) veya R, R/ S, S(rasemik) şeklinde olabilir.

Fosfazenlerin kiral konfigürasyonları ilk defa 2000 yılında ^{31}P NMR ölçümlerinde NMR kaydırma reaktifleri ilave edilerek tartışılmıştır. Bu çalışmada NMR kaydırma reaktifi olarak Chiral Shift Reagent, (CSR), olarak $Eu(hfc)_3$, kullanılmıştır. Reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR ölçümlerinde NMR kaydırma reaktifi (CSR) ilave edilerek kiral konfigürasyonları belirlenmiştir [Davies et al, 2000].

Spermin köprülü siklotrifosfazen bileşiklerinin kiral özellikleri ise ilk olarak 2002 yılında yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Geminal disüstitüe siklotrifosfazen halkalarının tek köprülü spermin serilerinde, her bir fosfazen halkasındaki üç fosfor atomunda farklı süstitüsyon çiftleri bulunduğundan dolayı stereoizomerlik beklenmektedir. Spermin köprüsünde >PN(spiro) kiral merkezdir ve spermin köprülü bileşiklerde 1:1 karışım oranında mezo (RS/SR) ve rasemik (RR/SS) formların oluşması beklenmektedir [Coles et al, 2002].

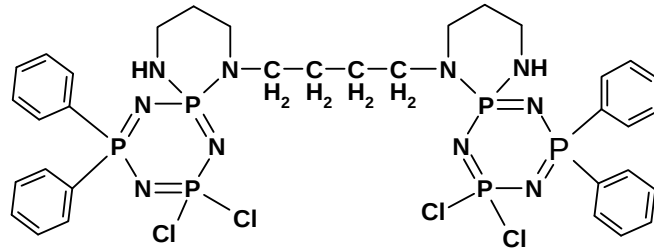
Spermin köprülü siklotrifosfazen bileşikleri iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Birinci yöntem daha önce sentezlenmiş olan gem-disüstitüe siklotrifosfazenin, 4, (X=Ph) trietilamin varlığında dietileter içinde spermin ile raksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyondan kiral 3a bileşiği izole edilmiştir. İkinci yöntem ise hazırlanan spermin köprülü siklotrifosfazen bileşiğinin, 2, (akiral) gem-disüstitüsyon nükleofili olarak bilinen reaktiflerden tert-bütilamin ile diklormetan varlığındaki reaksiyonundan kiral 3b bileşiği izole edilmiştir. Ayrıca 1,3-propandiol ile NaH ve THF varlığındaki reaksiyonundan ise kiral 3c bileşiği izole edilmiştir (Şeki 3.1). İzole edilen kiral bileşikler (3a ve 3b) kolon kromatografisi tekniği ile mezo ve rasemik formlarına ayrılarak yapıları ^{13}C ve ^{31}P NMR ölçümleri ile aydınlatılmıştır. 3a bileşiğinin meso (SR) ve rasemik (SS) formları ayrı ayrı kristallendirilerek yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüştür.



Şekil 3.1. Spermin türevi siklotrifosfazen bileşikler

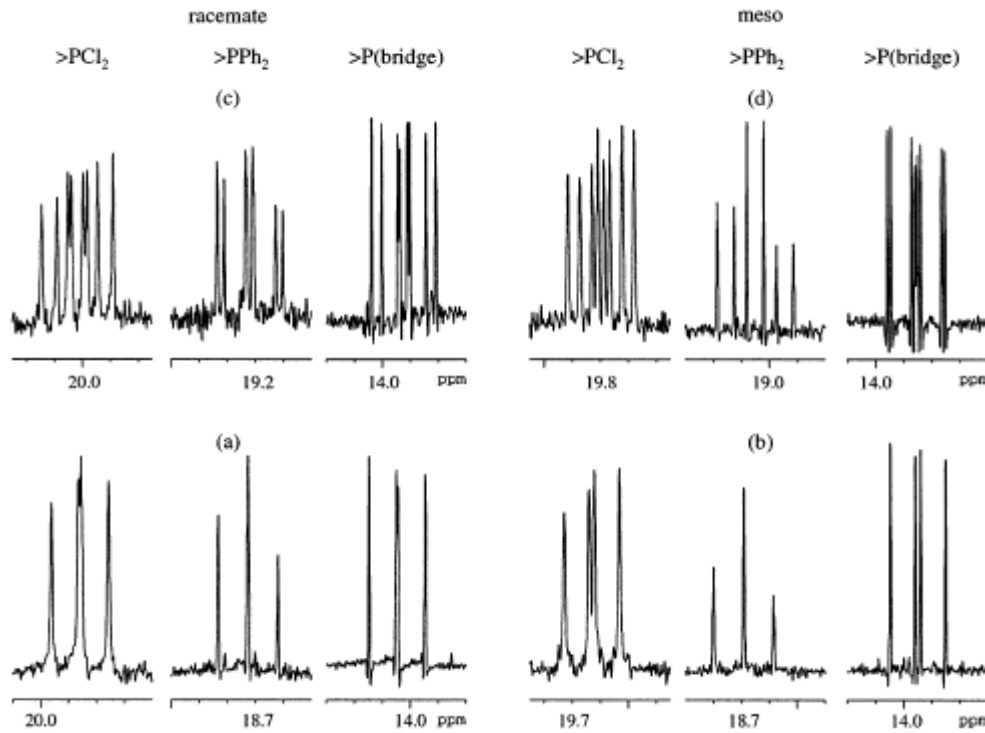
Simetrik olmayan tek köprülü fosfazen bileşiklerinin kiral konfigürasyonunu belirlemek için de rasemik karışımlar üzerinde NMR kaydırma reaktifleri (CSR ve CSA) kullanılmıştır. Rasemik karışımlara CSR/CSA ilave edilmesiyle alınan ³¹P NMR ölçümlerinde piklerde yarılmalara görülmüştür. Rasemik karışımlardaki CSR/CSA miktarlarının artırılması sonucunda aynı oranda piklerdeki yarılmalara arttığı görülmüştür [Davies et al, 2002].

2003 yılında yapılan bir diğer çalışmada tek köprülü iki kiral merkeze sahip diastereoizomer fosfazen bileşiklerinin mezo ve rasemik formları ayrılarak, stereojenik özelliklerini belirlemek için ³¹P NMR ölçümlerinde her iki izomere de CSR/CSA ilave edilmiştir [Beşli et al., 2003].



Kiral; mezo+rasemat

Şekil 3.2. Mezo ve rasemik formları ayrılarak CSA ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumları alınan bileşik



Şekil 3.3. Mezo ve rasemik formların CSA ilavesiyle alınan ^{31}P NMR spektrumları

Aynı bileşiğin hem diastereoizomer karışım haline hem de daha önce yapılan çalışmalar ile kesin konfigürasyonları X-ışını kırınımı tekniğinden alınan bilgilerle belirlenmiş olan mezo ve rasemik form hallerine ayrı ayrı CSA ilavesi yapılarak ^{31}P NMR ölçümleri incelenmiştir. CSA ve ya CSR ilave edilerek alınan ^{31}P NMR ölçümlerinde rasemik formun piklerinde eşit yarılmalar beklenirken mezo formun

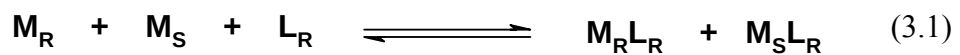
piklerinde herhangi bir değişiklik beklenmemiştir. Ancak sonuçlar tam olarak beklenildiği gibi olmamış, rasemik formda görülen pik yarılmalarının mezo formda da olduğu görülmüştür (Şekil 3.3). Beklenmedik bu davranışın mezo formun kiral bir ligant ile denge kompleksi oluşturmaları sonucu ortaya çıkabileceği düşünülmüştür [Beşli et al. 2003].

3.5. NMR Kaydırma Reaktiflerinin (CSA ve ya CSR) ^{31}P NMR Sinyallerine Etkilerinin Açıklanması

Genel kural olarak, NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye yarıldığı, mezo formun ise etkilenmediği veya kimyasal kaymalarında küçük değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Ancak Beşli ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada simetrik tek köprülü mezo formdaki fosfazen bileşiklerine, NMR kaydırma reaktifleri ilave edildiğinde alınan spektrumda beklenenden fazla sayıda pikler görüldü. Mezo formda görülen bu anormallikler denge tepkimeleriyle açıklandı.

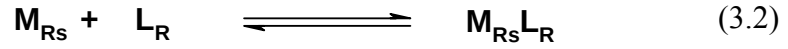
Enantiyomerlerin NMR spektrumlarına CSA ve ya CSR etkisi açıklanırken, kiral komplekslerin çözeltisi bir denge tepkimesi olarak kabul edilir. Kiral ligant L , kiral molekül M ile gösterilir [Sullivan, 1978].

Bir kiral molekülde rasemik karışım $\text{M}_\text{R} + \text{M}_\text{S}$, mezo form M_RS , kiral ligant ise L_R olarak gösterilebilir. Çözücü içinde rasemat bir bileşiğin kompleks karışımları bir denge tepkimesi oluşturur. Bir siklofosfazen halkası içeren rasemik bir bileşik için denge tepkimesi yazılabilir (3.1).



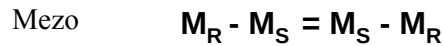
$\text{M}_\text{R}\text{L}_\text{R}$ ve $\text{M}_\text{S}\text{L}_\text{R}$ kompleksleri diastereoizomerdir. Bir siklofosfazen halkası rasemik bir bileşiğin NMR kaydırma reaktifleri ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu alındığında NMR sinyallerinin farklı kimyasal kaymalara sahip olması beklenir.

Bir siklofosfazen halkası içeren mezo formdaki bileşik için denge tepkimesi yazılabilir (3.2).

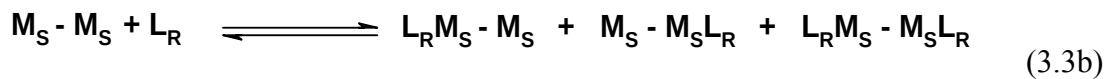


Denge tepkimesinde (3.2) görüldüğü gibi herhangi bir diastereoizomer mevcut değildir. NMR kaydırma reaktifleri (CSA) ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde sadece bir set NMR sinyalleri görülmesi beklenir.

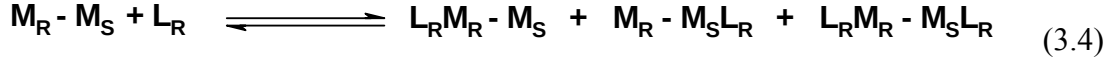
Simetrik tek köprülü fosfazen bileşikleri **M-M** olarak gösterilebilir. Köprü yapan her bir fosfor atomu kiral merkez olarak kabul edildiğinde, rasemat ve mezo formlarındaki bileşikler için aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Simetrik tek köprülü rasemik veya mezo formlarındaki fosfazen bileşiklerine NMR kaydırma reaktifleri (CSA ve ya CSR) ilave edildiğinde her iki fosfazen halkası kompleks yapabilir, her bir fosfazen halkası ayrı ayrı kompleks yapabilir ve ya hiç kompleks yapmayabilir. Rasemik form için beklenen komplekslerin denge tepkime denklemleri aşağıdaki gibidir (3.3a ve 3.3b).



Simetrik tek köprülü mezo formdaki fosfazen bileşikleri için denge tepkime denklemi yazılabilir (3.4).



Denge tepkime denklemine (3.4) göre simetrik tek köprülü mezo formdaki bir bileşiğin NMR kaydırma reaktifleri ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu alındığında yalnız bir set NMR sinyalleri görülmesi beklenir.

Bu durumu incelemek amacıyla tek köprülü mezo formdaki bileşiklere NMR kaydırma reaktifleri (CSA ve CSR) ilave edilerek ^{31}P NMR spektrumları alınmıştır. Bileşiklere NMR kaydırma reaktifleri (CSA ve CSR) ilavesiyle ^{31}P NMR spektrumu alındığında NMR sinyallerinde beklenenin aksine rasemik formdaki gibi yarılmalara görülmüştür (Şekil 3.3). NMR sinyallerinde görülen bu anormal davranışlar sonucunda diastereoizomer karışımı oluşturan bileşiklerin mezo veya rasemik formlarına CSR/CSA ilave edilmesiyle alınan NMR ölçümleri sonucunda karar verilemeyeceği anlaşılmıştır [Beşli et al. 2003].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, ≥98.0 %
Spermin	Merck Ltd.	107901	Sentez için >97.0 %
Anilin	Merck Ltd.	8.22256	Sentez için, 99.0 %
İzopropilamin	Sigma	1-9632	Sentez için, 99.0 %
1,3-Diaminopropan	Merck Ltd.	8.08272	Sentez için, >99.0 %
Metanol	Fluka Ltd.	65543	Sentez için, >99.0 %
Kloroform	Merck Ltd.	8.22265	Sentez için, >99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
Etil asetat	Fluka Ltd.	45780	Ekstra saf, >99.0%
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, ≥95.0 %
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0.200 mm
Silikajel	Merck Ltd.	109385	0.040-0.063 mm
Ninhidrin	Fluka Ltd.	33437	Analiz için, 99.0 %
Asetik asit	Merck Ltd.	100056	Ekstra saf, 100%
2-propanol	Merck Ltd.	818766	Analiz için, >99.5%
Dötero kloroform	Merck Ltd.	1.3420.0500	NMR Analizi için, 99.0 %

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Agilent-1100	GYTE
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GYTE
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Kappa APEXII CCD	Anadolu Üniversitesi

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. GENEL İŞLEMLER

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmalarına önem gösterildi. Reaksiyonlar, ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve oluşan ürünler kolon kromatografisi tekniğiyle izole edildi. Daha sonra izole edilen ürünler uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

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

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması:

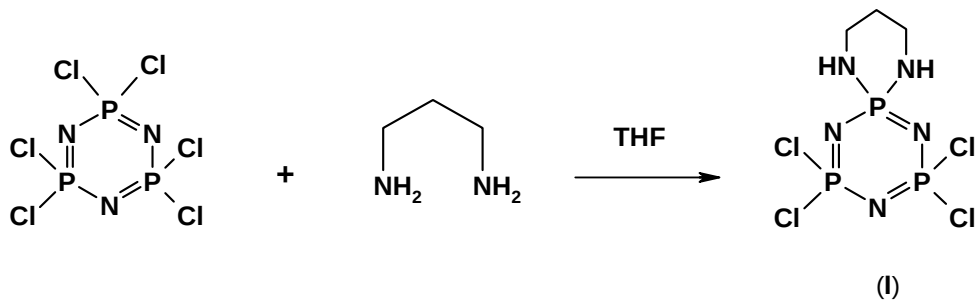
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, *n*-hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması:

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

5.2. DENEYLER

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-diaminopropanın (1:2 mol) Reaksiyonu

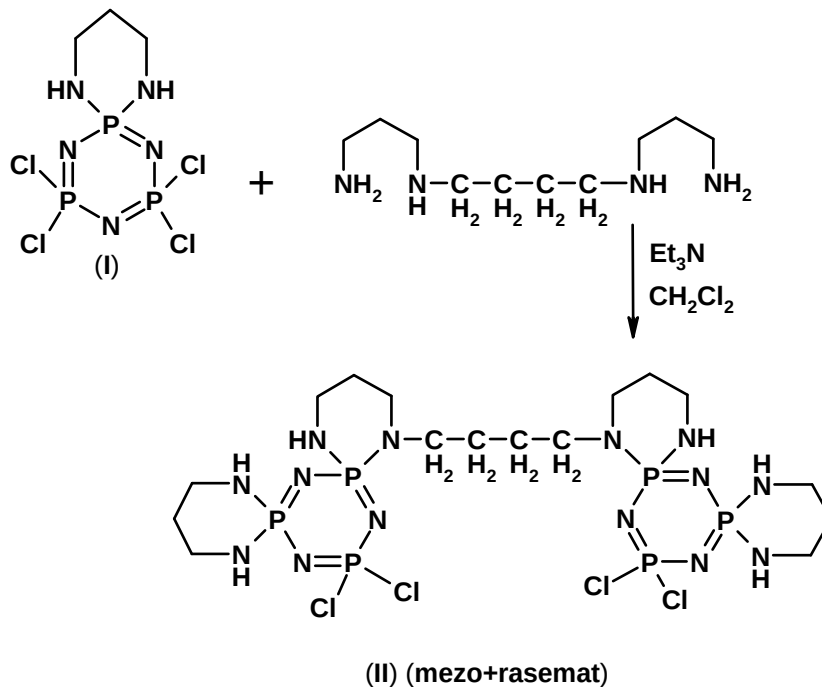


(5.1)

Araştırma sırasında kullanılan 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklotrifosfazen (**I**) Chandrasekhar ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Chandrasekhar et al., 1981].

Trimer (6g, 17.3 mmol), 40 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. 1,3-diaminopropanın (2.55g, 34.5 mmol) 20 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek dört saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek 1,3-diaminopropanın dihidroklorür tuzlarının büyük oranda ayrılması sağlandı. Süzütünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, CH_2Cl_2 çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh), 150 g.) dolgu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (**I**) ($R_f=0.4$), (e.n:165 $^{\circ}\text{C}$), (3.2 g, 9.2 mmol), % 54 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklotrifosfazen (**I**) bileşiği diklorometan:n-hekzan (4:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

**5.2.2. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-
tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin (1:1 mol) Reaksiyonu**



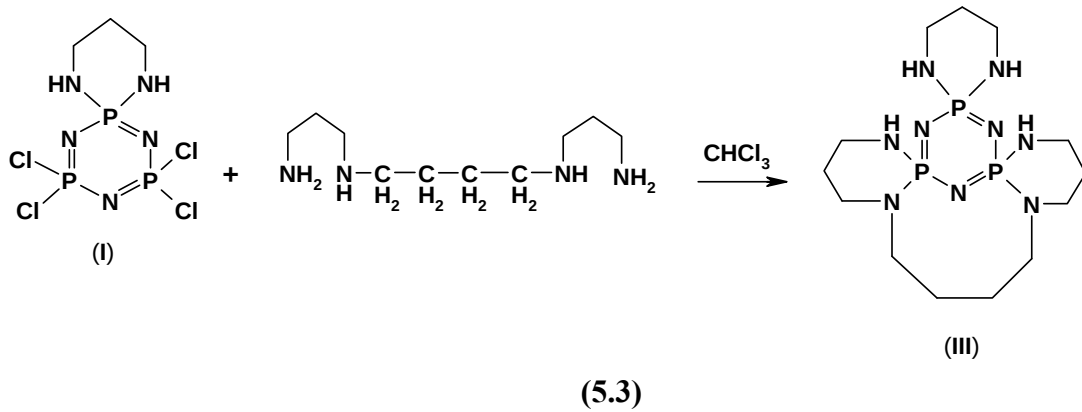
(5.2)

Bileşik **I** (2 g, 5.75 mmol), 100 mL diklormetanda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (3.2 mL, 23 mmol) ilave edildi. Spermin (1.16 g, 5.75 mmol) 10 mL diklorometan çözeltisinde damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 4 gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzlarının büyük oranda ayrılması sağlandı. Süzüntünün çözücüsü (CH_2Cl_2) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, tetrahidrofuran:diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm), diastereoizomer karışımı olan ürün **(II)** izole edildi. İzole edilen beyaz katı ürün (1.25 g, 1.65 mmol), (e.n: $210-214^{\circ}\text{C}$), % 57 verimle elde edildi.

Diastereoizomer karışımı olarak izole edilen ürünün (**II**), tetrahidrofuran:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) bileşik **II/1** (rasemat), ($R_f=0,48$), (0.17 g, 0.23 mmol), (e.n: $>250^\circ\text{C}$), % 16 verimle izole edildi.

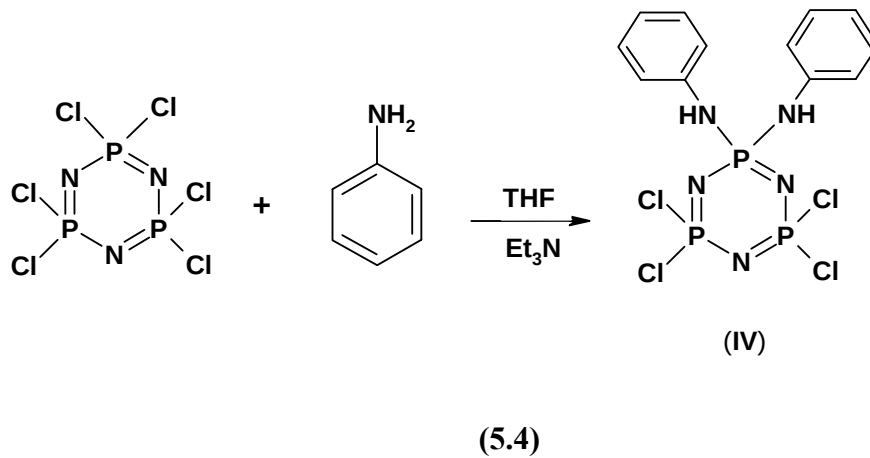
Beyaz renkli katı olarak izole edilen bileşik **II/1** diklorometan:*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek X-ışını kırınımı tekniğine uygun tek kristaller elde edildi.

**5.2.3. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-
tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin (1:2 mol) Reaksiyonu**



Bileşik **I** (1 g, 2.86 mmol), 50 mL kloroformda argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Spermin (1.156 g, 5.72 mmol) 10 mL kloroformda çözülerek damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 4 gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek spermin tetrahidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (CHCl_3) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, metanol çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün **(III)** ($R_f = 0.14$), (e.n.: $>250^{\circ}\text{C}$), (0.3g, 0.74 mmol), %29 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen bileşik **III** diklorometan:*n*-hekzan (3:2) çözücü sisteminde kristallendirilerek, X-ışını kırınımı tekniğine uygun tek kristaller elde edildi.

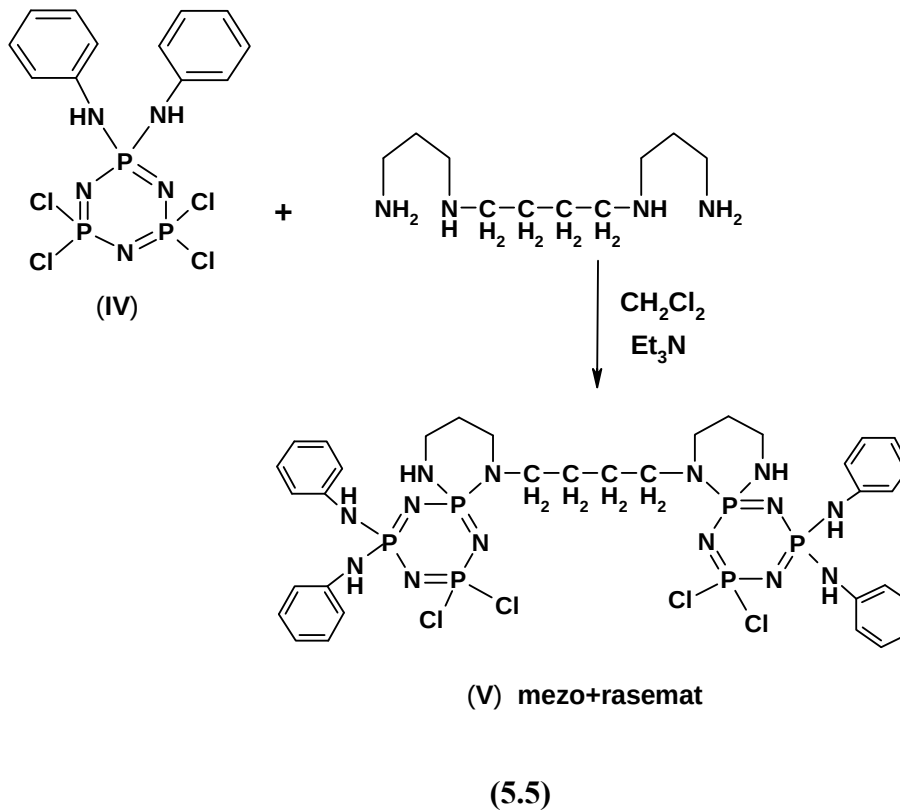
5.2.4. Hekzaklorosiklofosfazatrien ile Anilinin (1:2 mol) Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (IV) Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Shaw et al., 1970].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (5.25g, 15 mmol), 100 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (4.33 ml, 30 mmol) ilave edildi. Anilin (2.75ml, 30mmol) 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 4 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan:*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (IV) ($R_f=0.51$), (e.n:211°C), (3.25g, 9.07 mmol), %61 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (IV) bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (4:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

5.2.5. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile Spermin (1:1 mol) Reaksiyonu

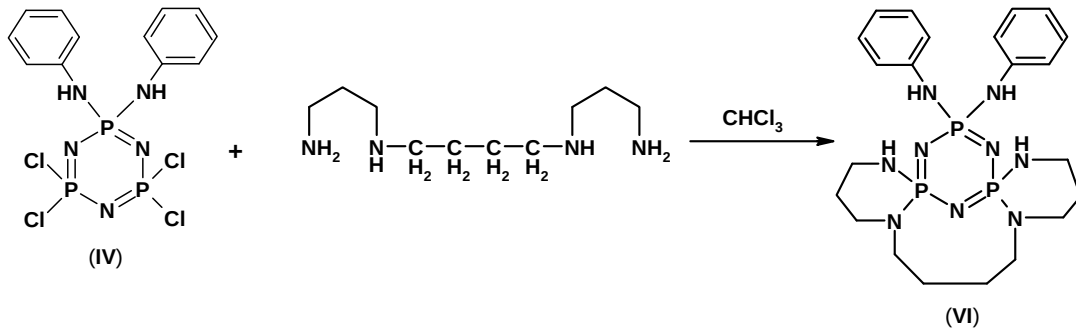


2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiği (IV) (2 g, 4.33 mmol), 100 mL diklormetanda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (2.4 mL, 17 mmol) ilave edildi. Spermin (0.878 g, 4.33 mmol) 10 mL diklorometan çözeltisinde damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 4 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (CH_2Cl_2) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından diklorometan:tetrahidrofuran (8:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgululu kolonda (3.5, 90 cm) diastereoizomer karışımı olan ürün (V) izole edildi. İzole edilen beyaz katı ürün (V) ($R_f=0.42$), (1.42 g, 1.45 mmol), (e.n: $226-230^{\circ}\text{C}$), %66 verimle elde edildi.

Diastereoizomer karışımı olarak izole edilen ürünün (**V**), tetrahidrofuran:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) Bileşik **V/1** (rasemat) ($R_f=0.55$), (0.18. g, 0.18mmol), (e.n: $>240^\circ\text{C}$), % 17 verimle, Bileşik **V/2** (mezo) ($R_f=0.50$), (0.24 g, 0.24 mmol), (e.n: $>240^\circ\text{C}$), % 23 verimle izole edildi.

Beyaz renkli katı olarak izole edilen Bileşik **V/2** (mezo) metanol çözücü sisteminde kristallendirilerek X-ışını kırınımı tekniğine uygun tek kristaller elde edildi.

5.2.6. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile Spermin (1:2 mol) Reaksiyonu

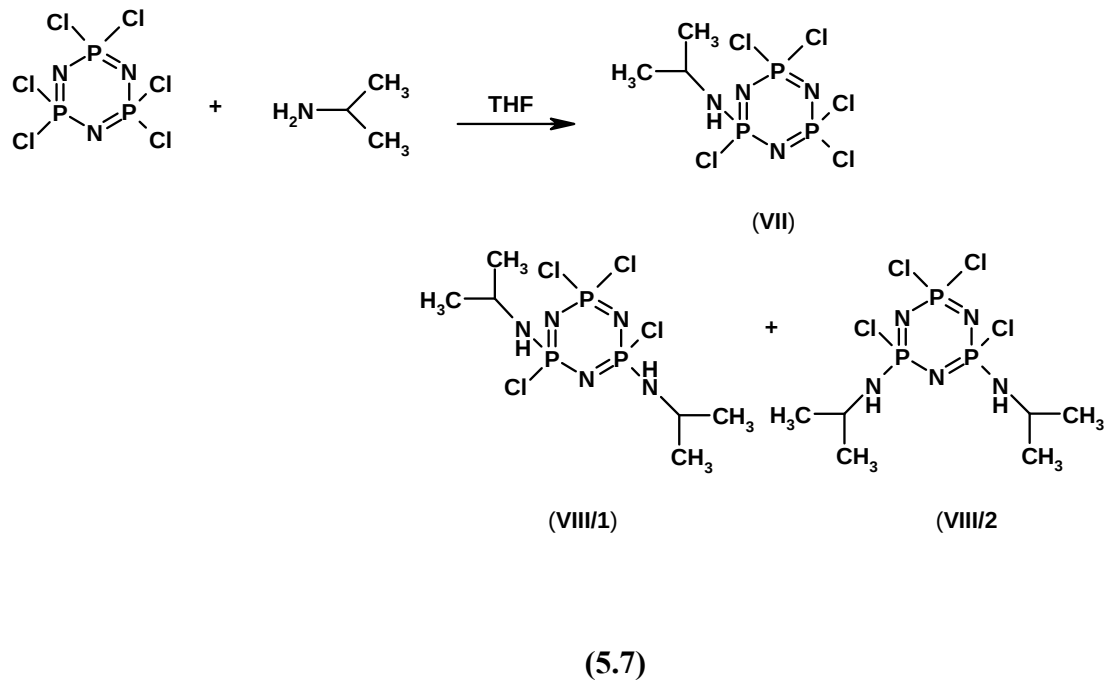


(5.6)

Araştırma sırasında kullanılan bileşik **VI** Yenilmez Çiftçi ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Yenilmez Çiftçi et al., 2008].

2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (**IV**) (1g, 2.169 mmol), 40 mL kloroformda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu ve sperminin (0.87g, 4.34 mmol) 20 mL kloroformdaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek üç gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek spermin tetrahidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (kloroform) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından tetrahidrofuran:diklorometan (4:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 130 g) dolgu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (**VI**) ($R_f = 0.1$), (0.634 g, 1.22 mmol), (e.n: 240°C), % 57 verimle izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen bileşik **VI** etilasetat:diklorometan:n-hekzan (4:1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek X-ışını kırınımı tekniğine uygun tek kristaller elde edildi.

5.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile izopropilaminin (1:4 mol) Reaksiyonu



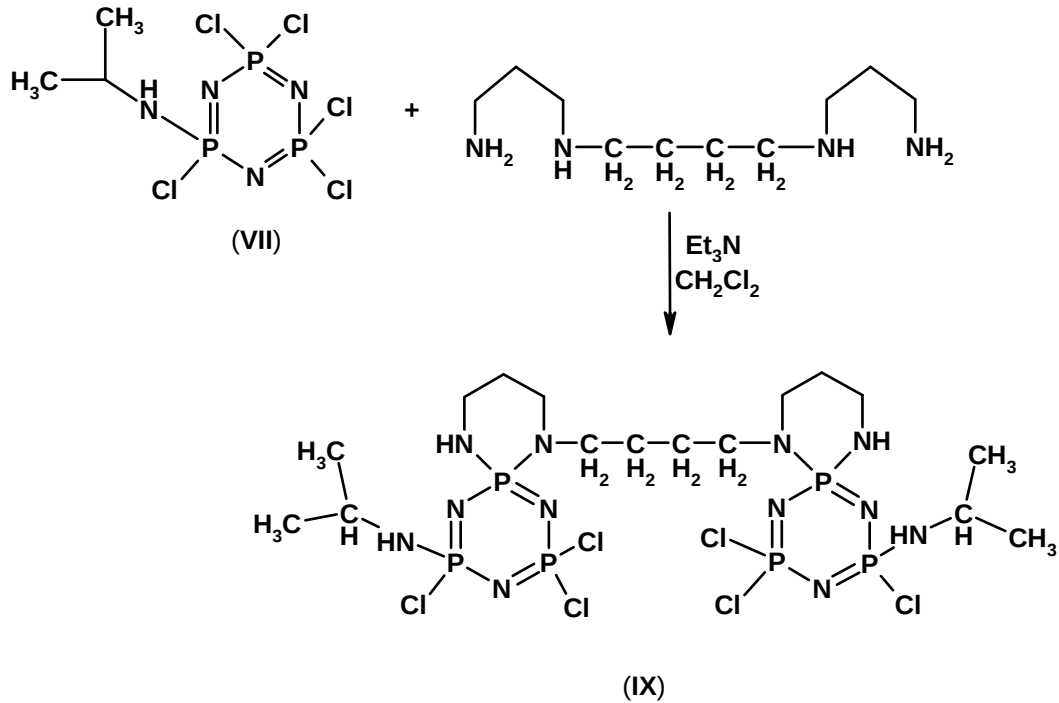
Araştırma sırasında kullanılan 2-izopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (VII) Das ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Das et al., 1966].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (5g, 14.35mmol), 40 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. İzopropilamin (3.39, 57.44 mmol) 20 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakikada reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek dört saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek izopropilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometan-*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) 2-izopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (VII) ($R_f=0.69$), (e.n: $55-56^{\circ}\text{C}$), (3.48g, 9.39 mmol),

% 66 verimle izole edildi. Aynı kolondan karışım olarak alınan **VIII/1** ve **VIII/2** bileşikleri *n*-hekzan-tetrahidrofuran (5:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm), sırasıyla *trans*-2,4-diizopropilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (**VIII/1**) ($R_f = 0.53$), (0.5 g, 1.27 mmol), % 9 verimle ve *cis*-2,4- diizopropilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (**VIII/2**) ($R_f = 0.40$), (e.n: 104 °C), (0.8 g, 2.03 mmol), % 16 verimle izole edildi.

Beyaz renkli katı olarak izole edilen **VIII/2** bileşiği diklorometan-*n*-hekzan (5:2) çözücü sisteminde kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun hale getirildi.

5.2.8.2-izopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien Bileşiği ile Sperminin (1:1 mol) Reaksiyonu



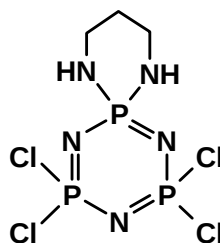
(5.8)

Bileşik **VII** (2 g, 5.40 mmol), 100 mL diklormetanda argon atmosferinde 250 mL'lık yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (2.99 ml, 21.6 mmol) ilave edildi. Spermin (1.092 g, 5.40 mmol) 10 mL diklorometan çözeltisinde damlatma hunisi yardımıyla 20 dakika boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 1 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (CH_2Cl_2) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından diklorometan:tetrahidrofur (20:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230- 400 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) diastereoizomer karışımı olan ürün **(IX)** izole edildi. İzole edilen yağimsı ürün **(IX)** (0.91 g, 1.14 mmol), % 42 verimle elde edildi.

5.3. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

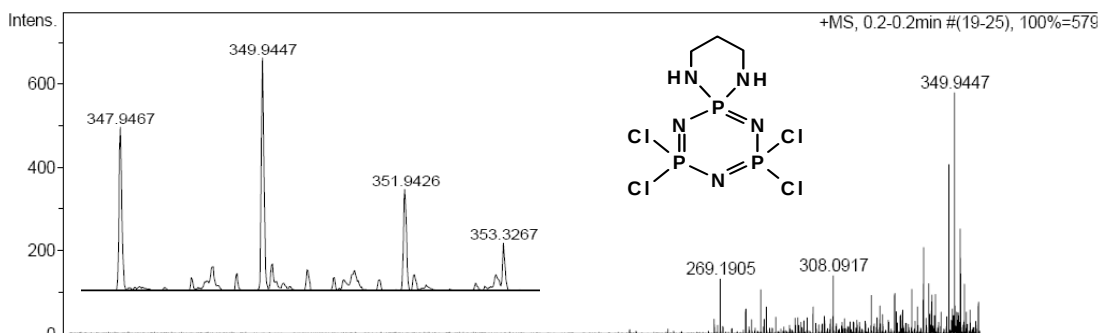
5.3.1. Trimer ile 1,3-diaminopropan'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi

Trimer ile 1,3-diaminopropanın (1:2 mol) reaksiyonu sonucu, spiro yapısındaki bileşik **I** elde edildi. Bu bileşiğin (**I**) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



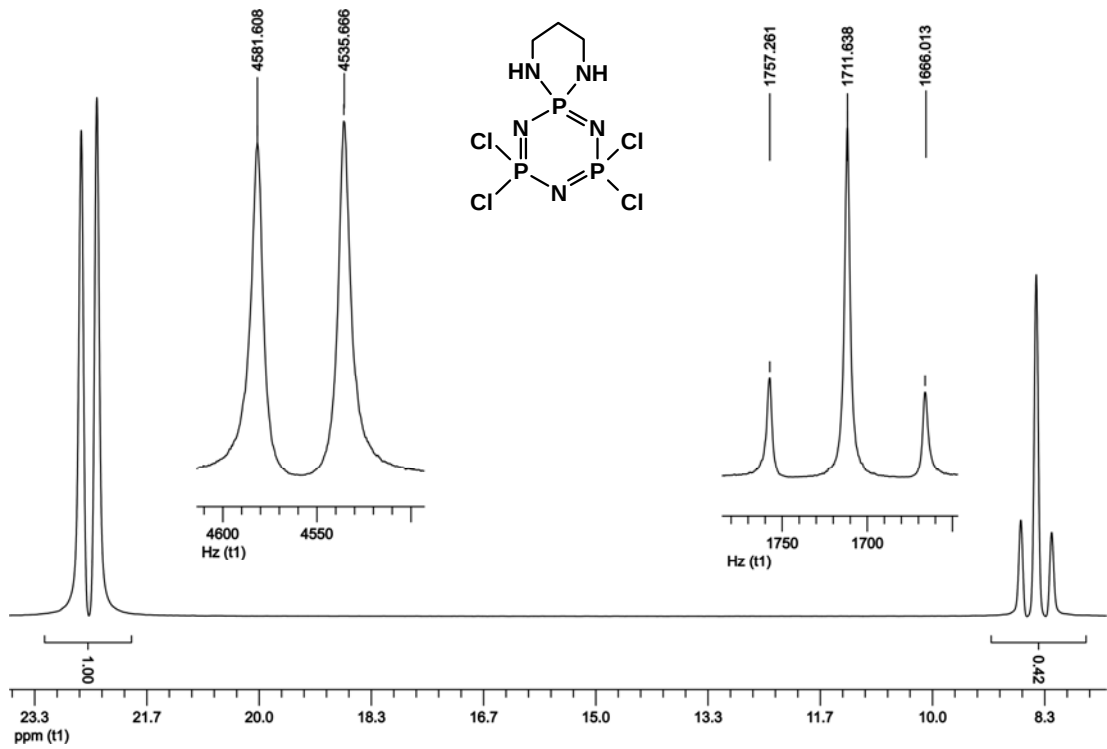
Şekil 5.1. Bileşik I

Bileşik **I**'in elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 349,9 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (348,8) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda dört klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.1).



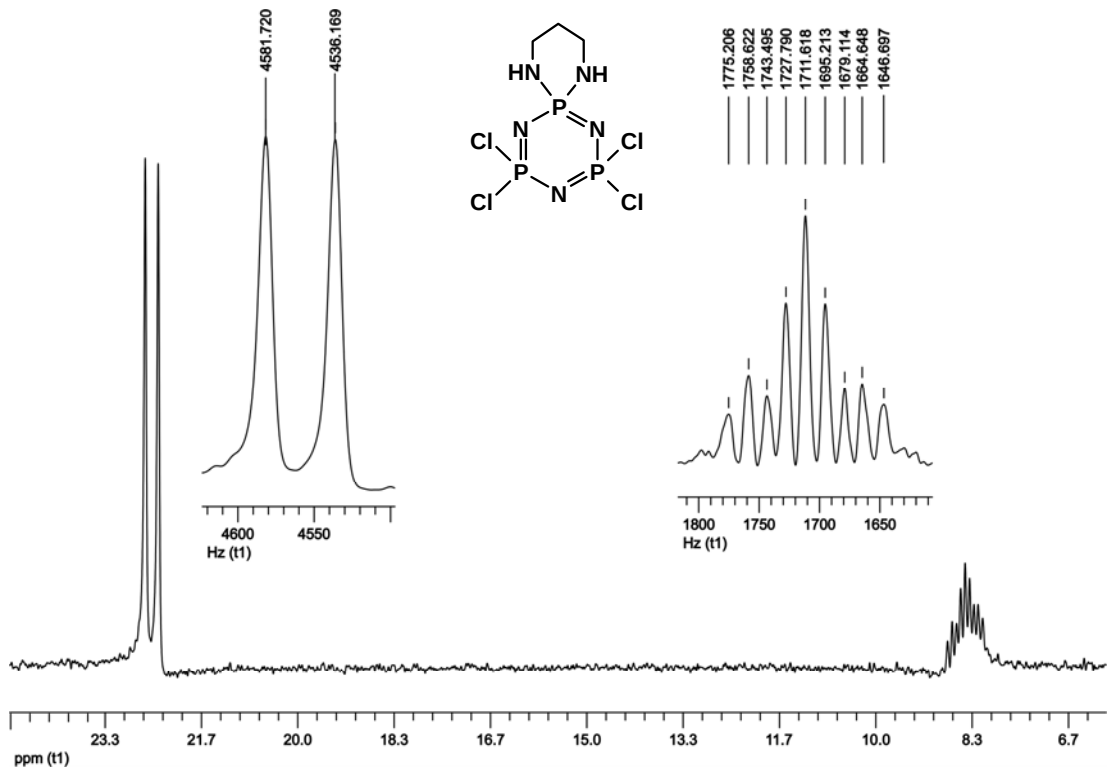
Spektrum 5.1. Bileşik **I**'in kütle spektrumu

Bileşik **I**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=22.52$ ppm' de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik P(Nspiro) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=45.60$ Hz) yarılmıştır. $\delta=8.51$ ppm' de görülen üçlü pik ise P(Nspiro) grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=45.60$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.42 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.2).



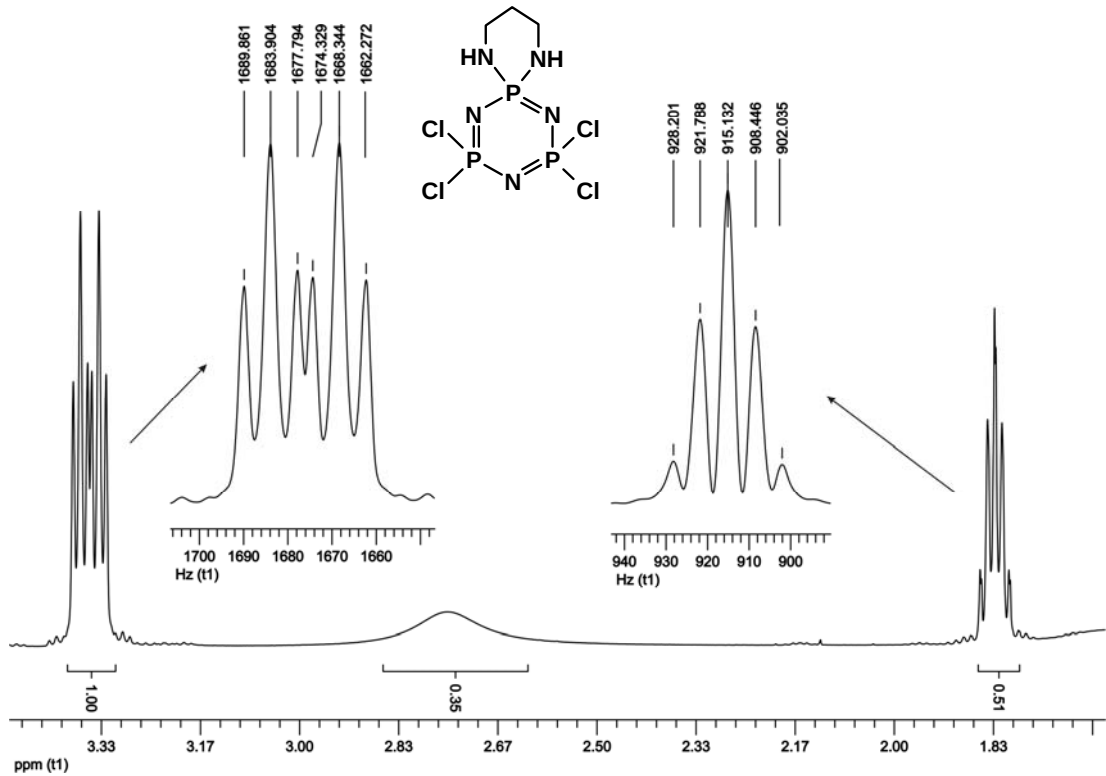
Spektrum 5.2. Bileşik **I**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik I'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=22.5$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir ve eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 8.5$ ppm'de görülen çoklu pik ise P(Nspiro) grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomları, komşu azot ve karbon atomu üzerinde bulunan protonlar ile eşleşerek çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.3).



Spektrum 5.3. Bileşik I'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik I'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=3.4$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik çokluğu, $-\text{CH}_2\text{NH}-$ protonlarına ait olup, komşu fosfor atomlarından dolayı önce ikiye ($J=15.56$ Hz), komşu iki protondan ve NH protonundan dolayı dörde ($J=6.03$) yarılmıştır. $\delta=2.7-2.8$ ppm'de -NH protonuna ait pik rezonansa gelmiştir. $\delta=1.83$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla; 1:0.35:0.51 olup; 4:2:2 protona karşılık gelmektedir (Spekturum 5.4).



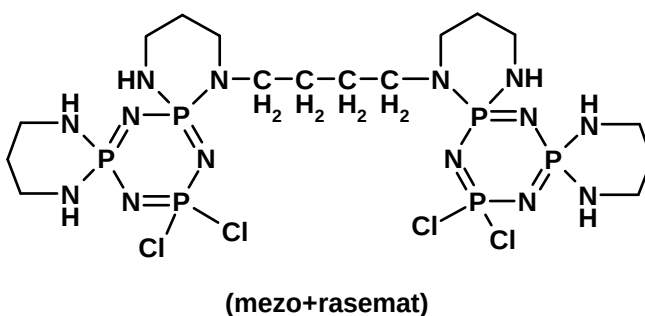
Spekturum 5.4. Bileşik I'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

5.3.2. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II) Yapı Analizi

2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklotrifosfazen ile sperminin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu, dispirobino yapısındaki diastereoizomer karışımı olan ürün (II) elde edildi. Beyaz katı olan bileşiğin (II) erime noktası 210-214°C bulundu (Şekil 5.2).

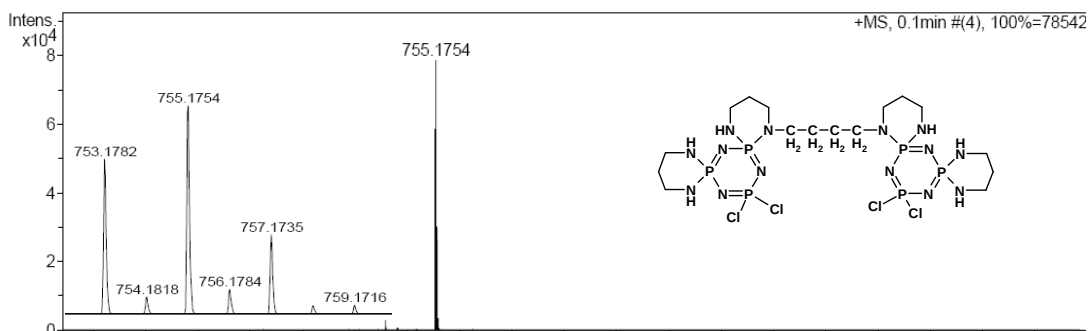
Diastereoizomer karışımı olarak izole edilen II bileşiğine kolon kromatografisi uygulanarak rasemat form (II/1), (e.n. >240 °C) izole edildi. Yapılan ayırma işlemi sonucunda diğer izomer olan mezo formu diastereoizomer karışımı içindeki oranının çok az olması sebebiyle izole edilemedi.

Diastereoizomer karışımı olan bileşik II'nin ve rasemat formun (II/1) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca rasemat formunun yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği incelemelerinden elde edilen veriler ile desteklendi.



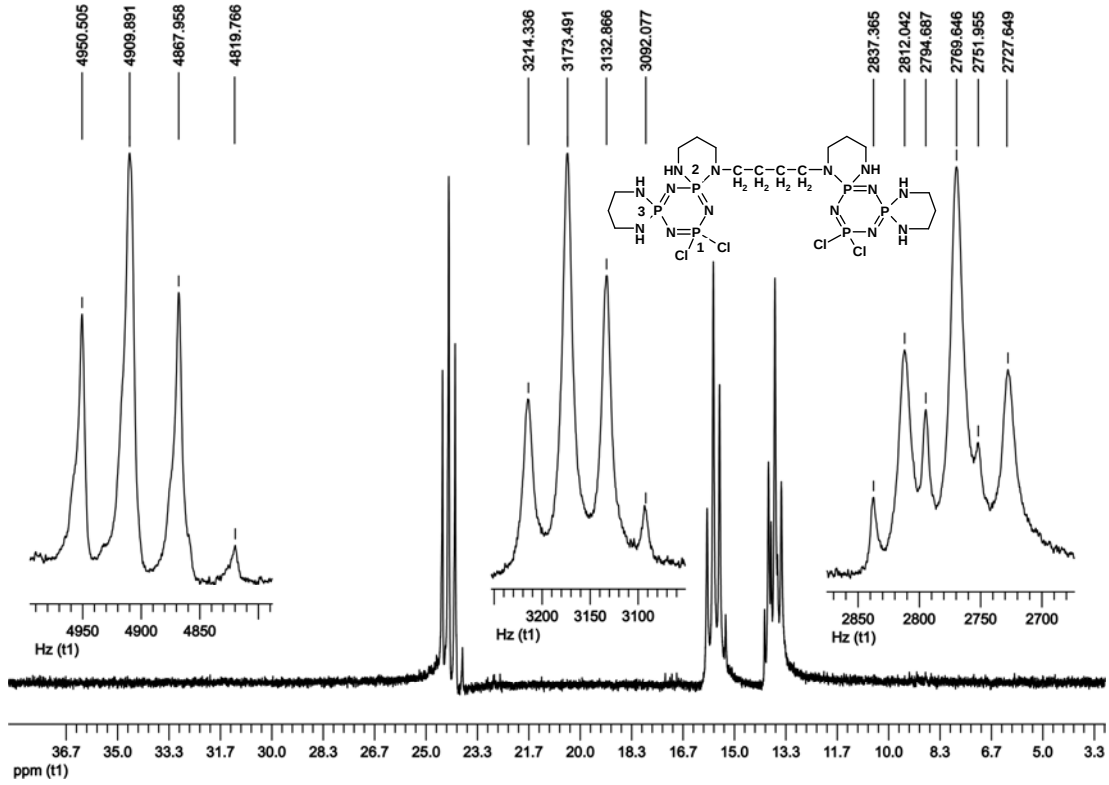
Şekil 5.2. Bileşik II

Bileşik **II**'nin elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 755.17 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (754.22) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda dört tane klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.5).



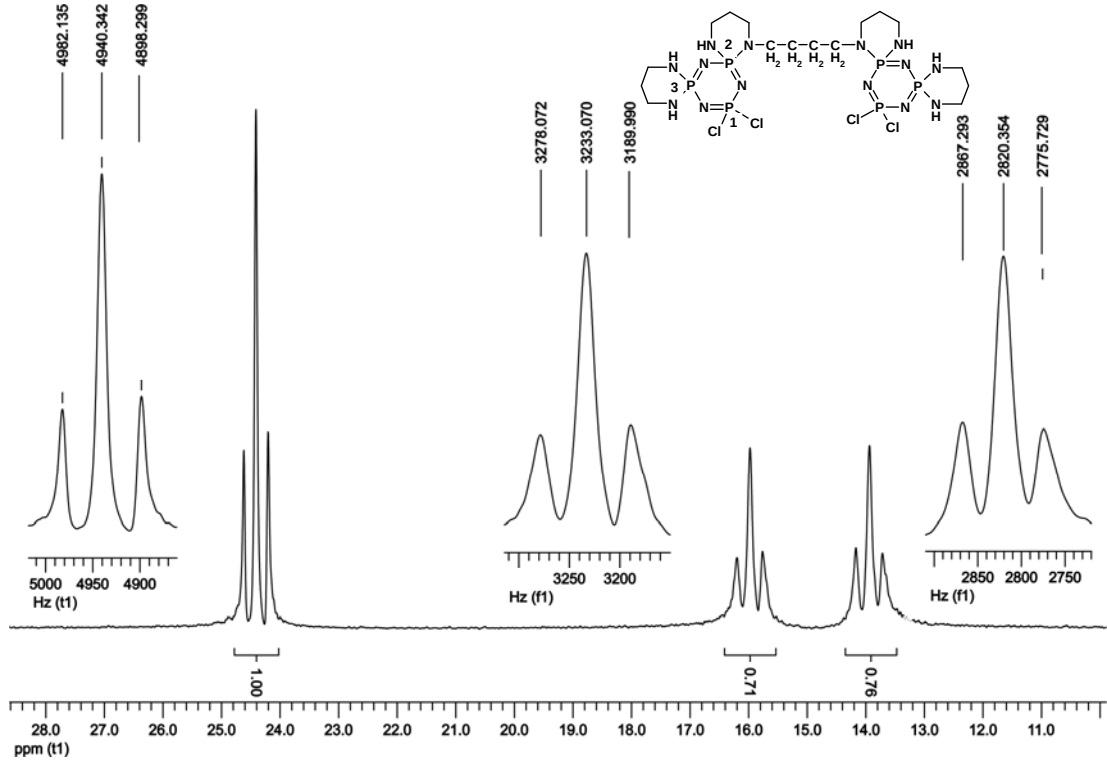
Spektrum 5.5. Bileşik **II**'nin kütle spektrumu

Bileşik **II**'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda**, üst üste çakışmış iki tane AMX spin sistemi gözlenmektedir. Bu veri, Bileşik **II**'nin diastereoizomer karışımı olduğunu doğrulamaktadır. $\delta=24.20$ ppm' de PCl_2 (1 numaralı fosfor atomu) grubundaki fosfor atomlarına ait pikler görülmektedir ve bu pik $\text{P}(\text{Nspiro})$ grubundaki fosfor ve $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik olarak yarılmıştır. $\delta=15.60$ ppm'de $\text{P}(\text{Nspiro})$ (2 numaralı fosfor atomu) grubundaki fosfor atomlarına ait pikler görülmektedir ve bu pik $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ grubundaki fosfor ve PCl_2 grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik olarak yarılmıştır. $\delta=13.80$ ppm 'de görülen pik ise $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (3 numaralı fosfor atomu) grubundaki fosfor atomuna aittir ve $\text{P}(\text{Nspiro})$ ve PCl_2 grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.6).



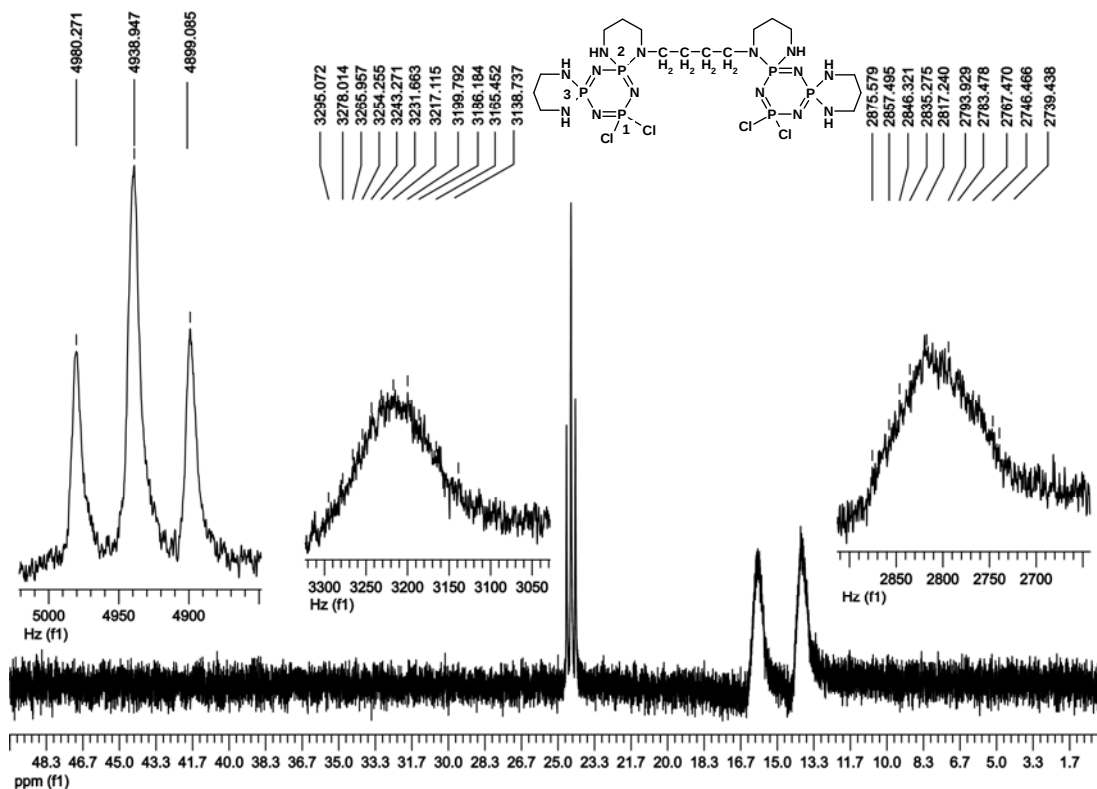
Spektrum 5.6. Bileşik II'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik II/1(rasemat)'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır $\delta=24.41$ ppm' de PCl_2 grubundaki(1 numaralı fosfor atomu) fosfor atomlarına ait pik görülmektedir ve bu pik P(Nspiro) grubundaki fosfor ve $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik olarak yarılmıştır ($^2J=41.92$ Hz). $\delta=16.00$ ppm'de P(Nspiro) (2 numaralı fosfor atomu) grubundaki fosfor atomlarına ait pik görülmektedir ve bu pik PCl_2 grubundaki fosfor ve $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pikler olarak yarılmıştır ($^2J=44.04$ Hz). $\delta=13.90$ ppm 'de görülen üst üste çakışmış üçlü pik ise $\text{P}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (3 numaralı fosfor atomu) grubundaki fosfor atomuna aittir ve P(Nspiro) ve PCl_2 grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik olarak yarılmıştır ($^2J=45.78$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.71:0.76 olup sırasıyla 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spekturum 5.7).



Spektrum 5.7. Bileşik II/1'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik II/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta = 24.40$ ppm'deki 1 numaralı fosfor atomuna ait pikler görülmektedir ve bu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 16.00$ ppm 2 numaralı fosfor atomuna ait çoklu pikler görülmektedir. Bu pikler diğer fosfor atomları ve protonlarından dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır. $\delta = 13.90$ ppm'de görülen çoklu pikler ise 3 numaralı fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.8).



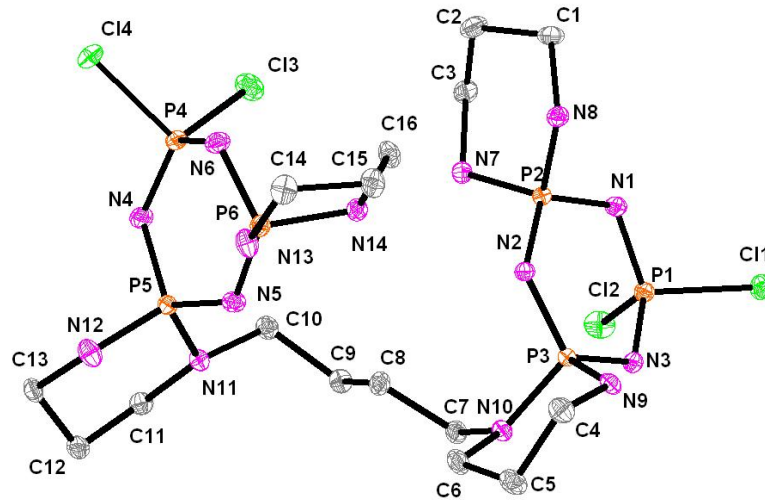
Spektrum 5.8. Bileşik II/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik II/1'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bileşik II/1'in ^1H NMR verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm]							
	P(N) spiro halkası			P(N) köprü				
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	HNCH_2	HN	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (köprü)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (spiro)	NH (spiro)	NCH_2	HNCH_2
II/1	4H,m, 1.60-1.80	8H,m, 3.15-3.40	4H m 2.60-2.80	4H,m, 1.60-1.8 0	4H,m, 1.60-1.80	2H 4.10-4.20	8H,m, 2.08-3.02	4H,m, 2.08-3.02

m: multiplet



Şekil 5.3. Bileşik **II/1**'in tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

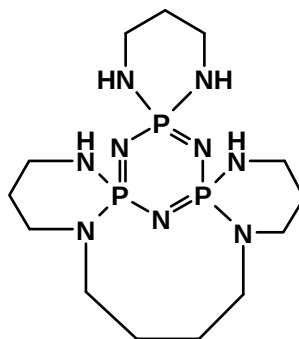
Bu bileşiğin (**II/1**) yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile de incelendi (Şekil 5.3). 1,3-diaminopropanın monospiro bağlandığı trimer halkasına, sperminin dispirobino şeklinde bağlandığı yapının rasemat olduğu gözlemlendi.

Bileşik **II/1**'in kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, iki N_3P_3 halkasına ait bağ uzunlukları; $P1-P2 = 2.750 \text{ Å}$, $P2-P3 = 2.856 \text{ Å}$, $P1-P3 = 2.738 \text{ Å}$, $P4-P5 = 2.778 \text{ Å}$, $P5-P6 = 2.820 \text{ Å}$, $P4-P6 = 2.727 \text{ Å}$ şeklindedir.

Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:1'de verilmiştir.

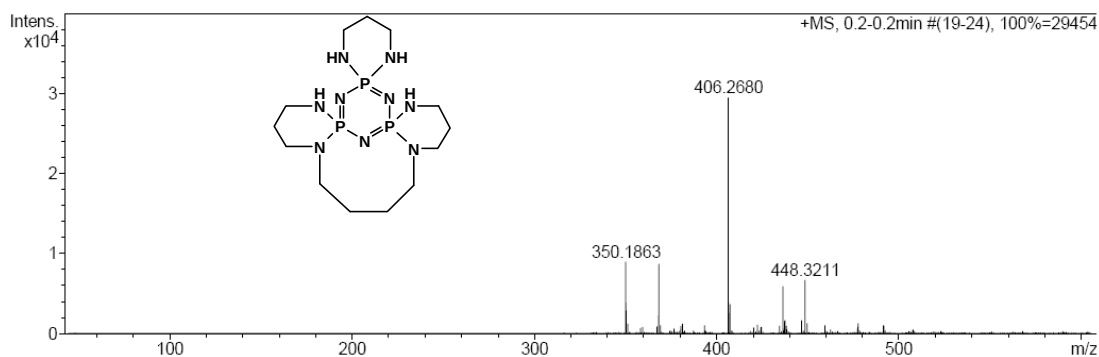
5.3.3. 2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

2,2-bis(1,3-diaminopropan)-4,4,6,6,-tetraklorosiklotrifosfazen ile sperminin (1:2 mol) reaksiyonu sonucu, dispiroansa yapısındaki ürün (III) elde edildi. Bu bileşiğin (III) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



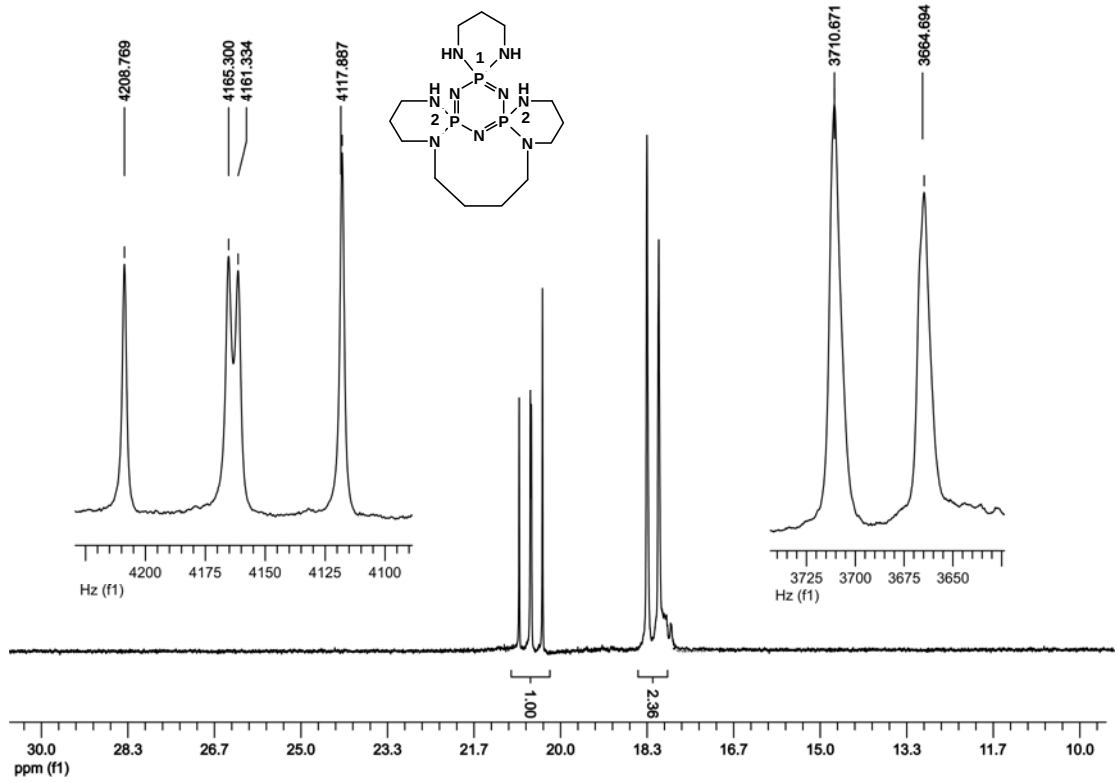
Şekil 5.4. Bileşik III

Bileşik III'ün elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 406.26 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (405.7) uyum göstermektedir (Spektrum 5.9).



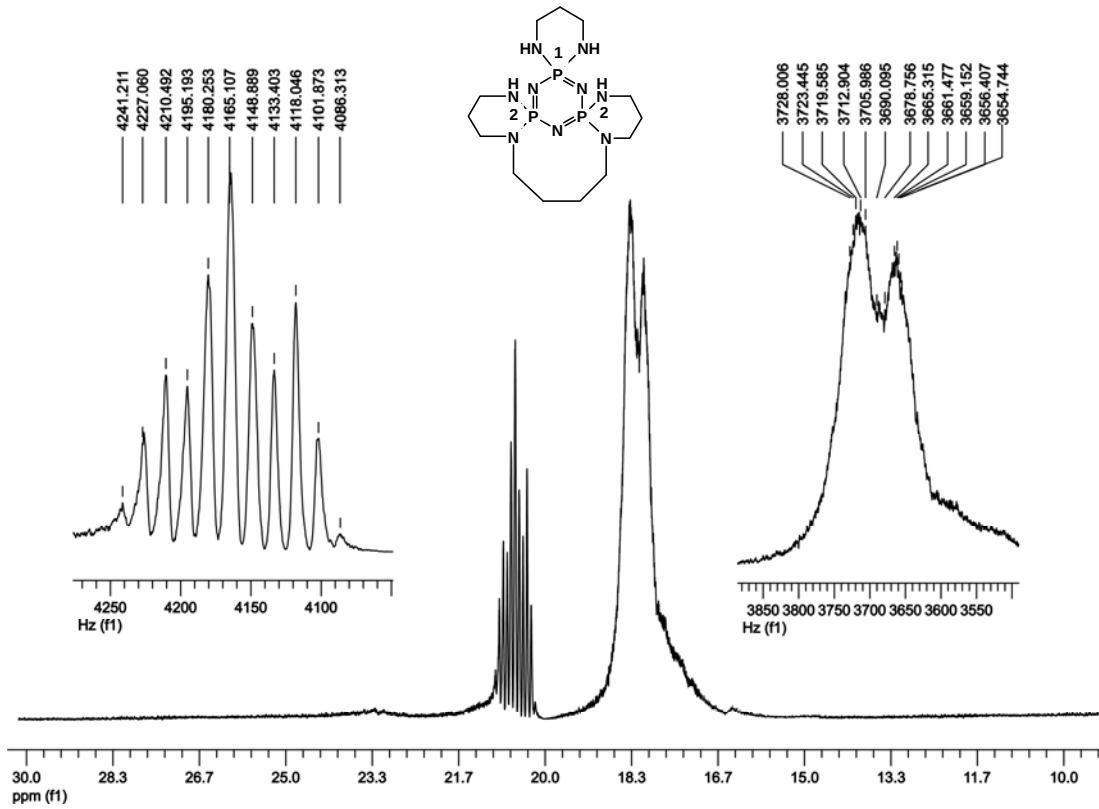
Spektrum 5.9. Bileşik III'ün kütle spektrumu

Bileşik **III**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=20.60$ ppm' de 1 numaralı fosfor atomuna ait pik görülmektedir ve bu pik 2 numaralı fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi ($^2J_{\text{PNP}}=45.70$ Hz) şeklinde yarılmıştır. $\delta=18.20$ ppm'de görülen ikili pik ise 2 numaralı fosfor atomlarına ait olup 1 numaralı fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=45.70$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.36 olup sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.10).



Spektrum 5.10. Bileşik **III**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik III'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta = 20.60$ ppm'deki çoklu pikler 1 numaralı fosfor atomuna aittir. Bu pik 2 numaralı fosfor atomları ve protonlardan dolayı çoklu pik olarak yarılmıştır. $\delta = 18.20$ ppm'deki çoklu pik 2 numaralı fosfor atomuna aittir. Bu pik, 1 numaralı fosfor atomundan ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı, çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.11).



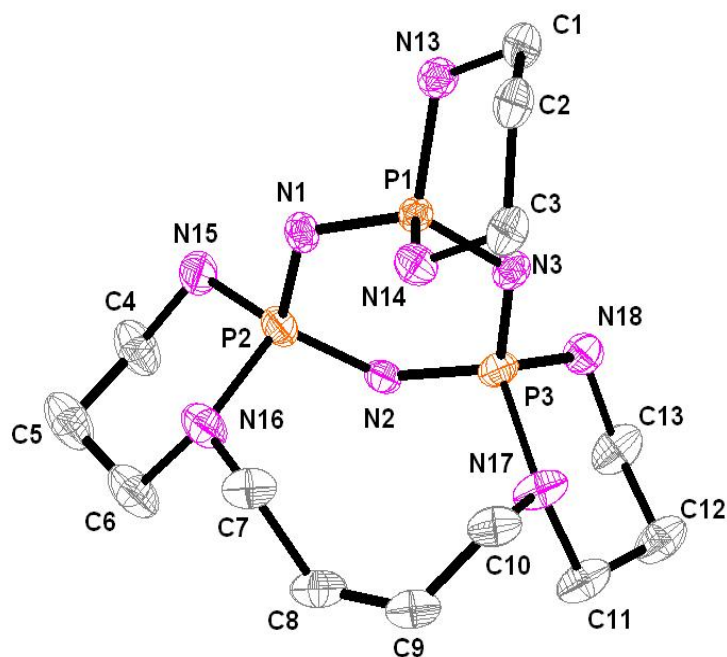
Spektrum 5.11. Bileşik III'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik **III**'ün ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Bileşik **III**'ün ^1H NMR verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm]							
	P(N) spiro halkası			P(N) spiro-ansa halkası				
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	HNCH_2	HN	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (ansa)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (spiro)	NH (spiro)	NCH_2	HNCH_2
III	2H,m, 1.20-1.80	4H,m, 2.50-3.40	2H 2.20-2.30	4H,m, 1.20-1.80	4H,m, 1.20-1.80	2H 3.38-4.00	8H,m, 3.40-3.80	4H,m, 2.50-3.40

m: multiplet



Şekil 5.5 Bileşik **III**'ün tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

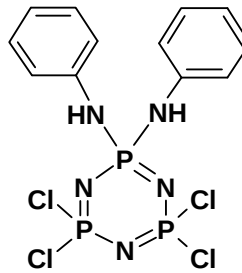
Bu bileşiğin (**III**) yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile de bulundu (Şekil 5.5). 1,3-diaminopropanın monospiro bağlandığı trimer halkasına, sperminin dispiroansa şeklinde bağlandığı gözlemlendi.

Bileşik **III**'ün kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, N_3P_3 halkasına ait bağ uzunlukları; $P1-P2 = 2.833 \text{ \AA}$, $P2-P3 = 2.814 \text{ \AA}$, $P1-P3 = 2.809 \text{ \AA}$ şeklindedir.

Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:2'de verilmiştir.

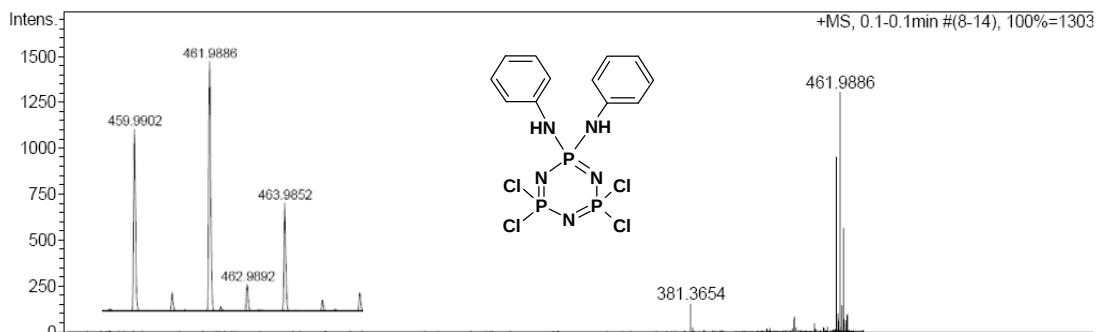
5.3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile anilinin (1:2 mol) reaksiyonu sonucu, geminal disubstitüe yapısındaki bileşik **IV** elde edildi. Bu bileşiğin (**IV**) yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



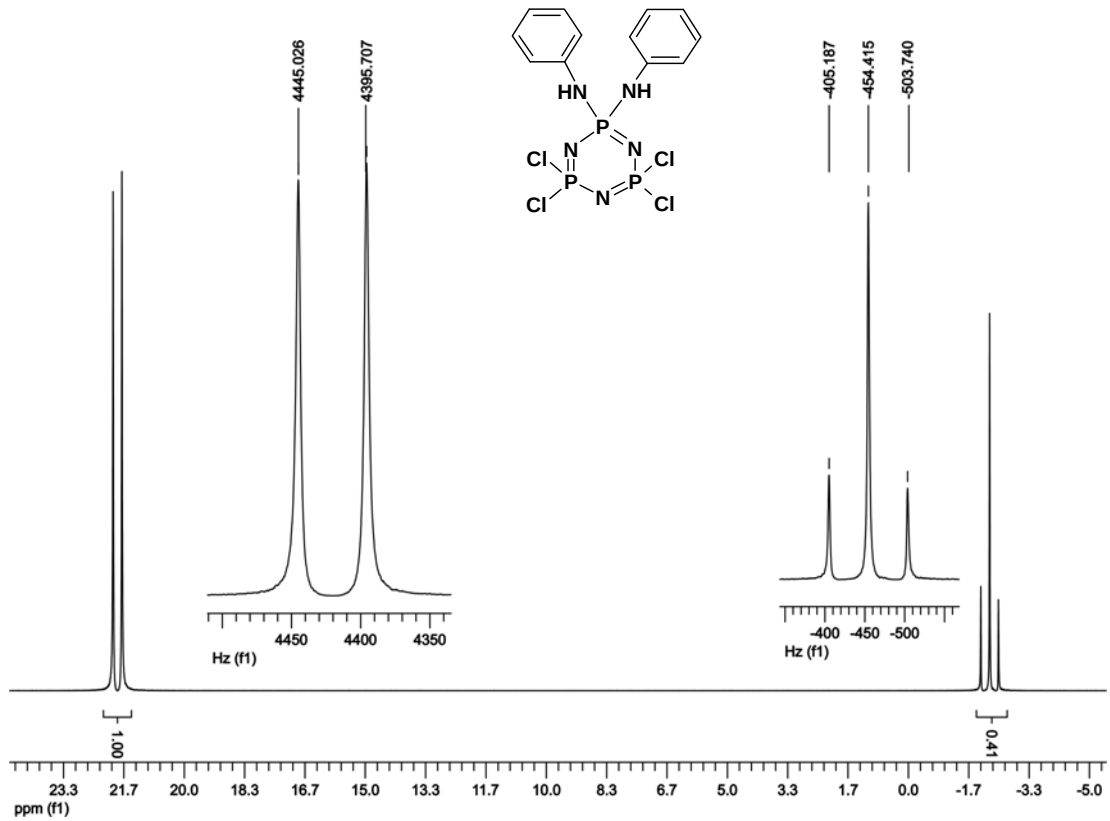
Şekil 5.6. Bileşik IV

Bileşik **IV**'ün elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 461,98 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (461) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda dört klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.12).



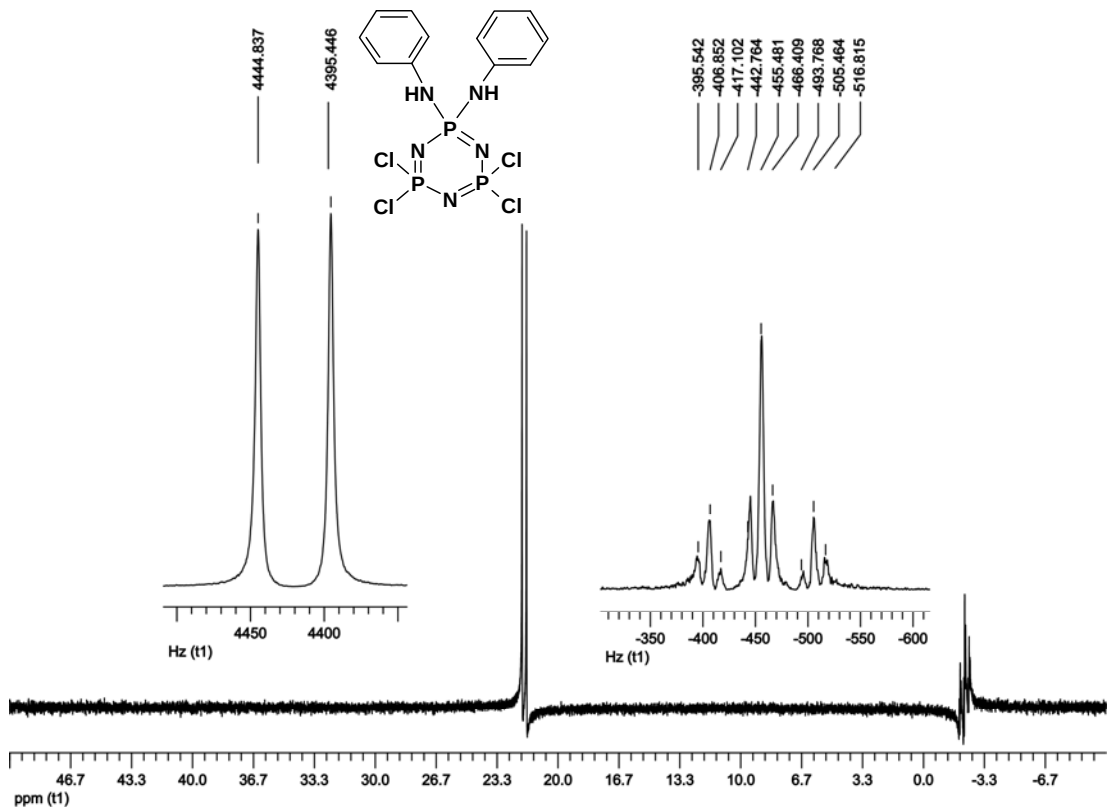
Spektrum 5.12. Bileşik **IV**'ün kütle spektrumu

Bileşik IV'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=21.8$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir ve bu pik $\text{P}(\text{NHPH})_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=49.19$ Hz) yarılmıştır $\delta = -2.25$ ppm'de görülen üçlü pik iser $\text{P}(\text{NHPH})_2$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, komşu PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=49.19$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.41 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.13).



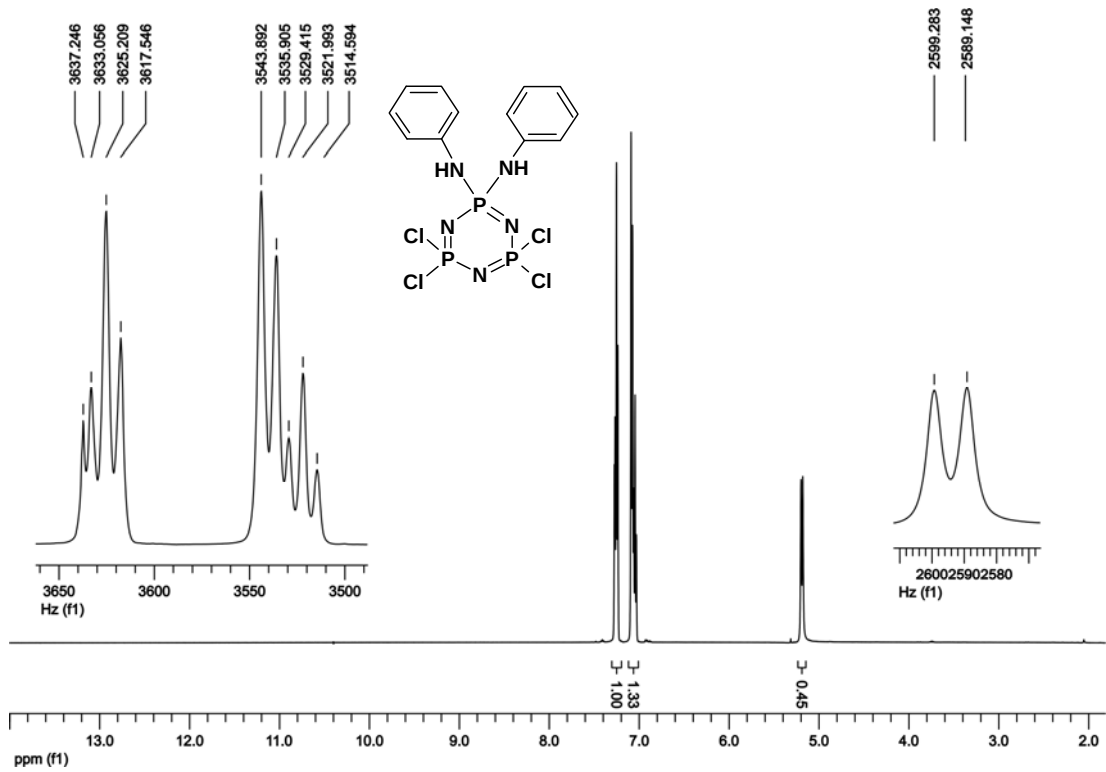
Spektrum 5.13 Bileşik IV'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik IV'ün **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=21.7$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir ve eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = -2.26$ ppm'de görülen üçlü pikler, $\text{P}(\text{NHPh})_2$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, komşu PCl_2 gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe; komşu azot atomu üzerinde bulunan protonlardan dolayı da tekrar üçe yarılarak üçe yarılmıştır (Spektrum 5.14).



Spektrum 5.14. Bileşik IV'ün proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik IV'ün fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=5.19$ ppm'de NH protonları rezonansa gelmiştir. Buradaki NH protonu, komşu fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta=7.02-7.10$ ppm arasında *m*- ve *p*-karbon atomlarına ait protonlar, $\delta=7.22-7.29$ ppm'de *o*-karbon atomunun protonları rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de sırasıyla; 1:1.33:0.45 olup; sırasıyla 4:6:2 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.15).



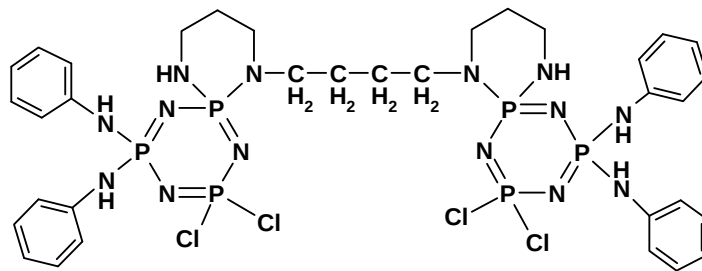
Spektrum 5.15. Bileşik IV'ün fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

5.3.5. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi

2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile sperminin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu, dispirobino yapısındaki diastereoizomer karışımı ürün (V) elde edildi. Beyaz katı olan bileşiğin (V) erime noktası 226-230°C'dir (Şekil 5.7).

Diastereoizomer karışımı olarak izole edilen V Bileşiğine uygulanan ayırma işlemleri sonucu mezo ve rasemat formları saf olarak ayrıldı. Mezo olduğu düşünülen (V/1) bileşiğin erime noktası >240 °C'dir ve tek kristal X-ışını kırınımına uygun kristal elde edilemedi. İkinci izomer olan kristal (rasemat) (V/2) bileşiğinin erime noktası da >240 °C'dir.

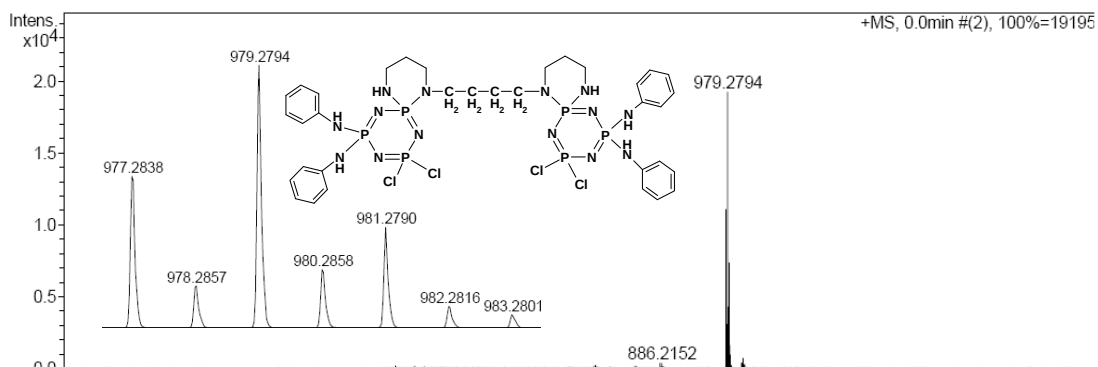
Diastereoizomer karışımı olan bileşik V'in, mezo (V/1) ve rasemat (V/2) formun yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca rasemat formunun yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen verilerle desteklendi.



(mezo+rasemat)

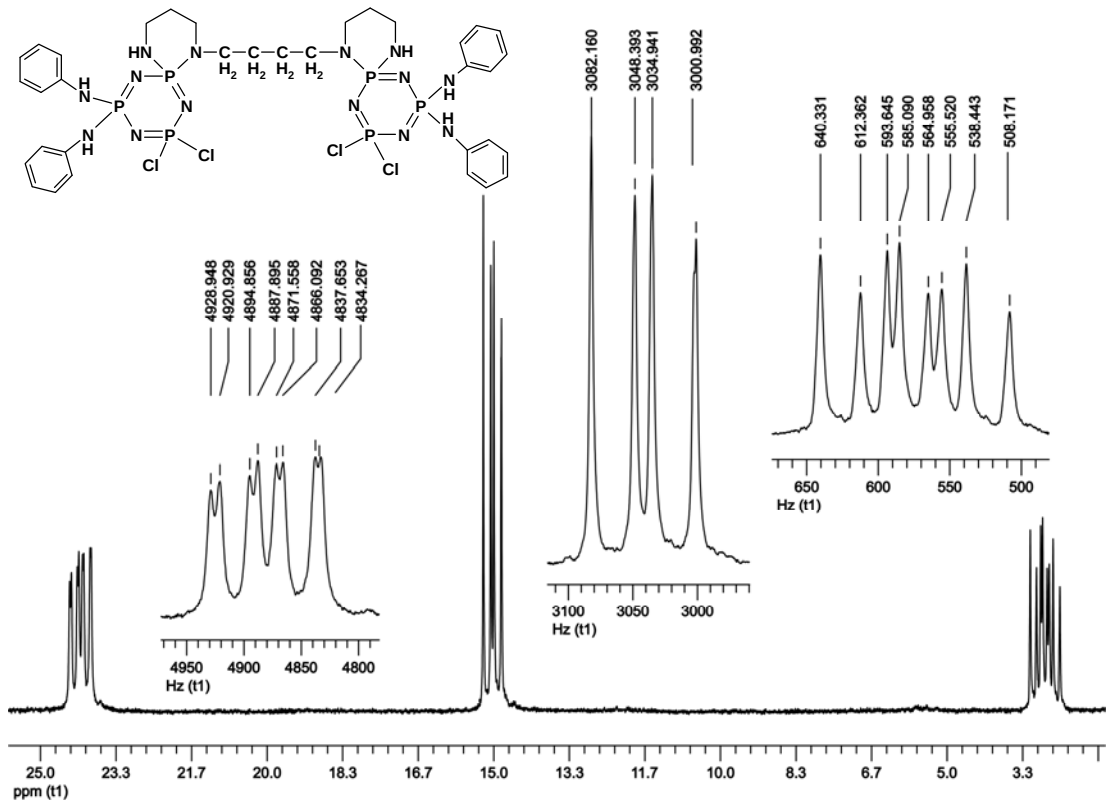
Şekil 5.7. Bileşik V

Bileşik V'in elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 979.27 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (978.48) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda dört tane klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.16).



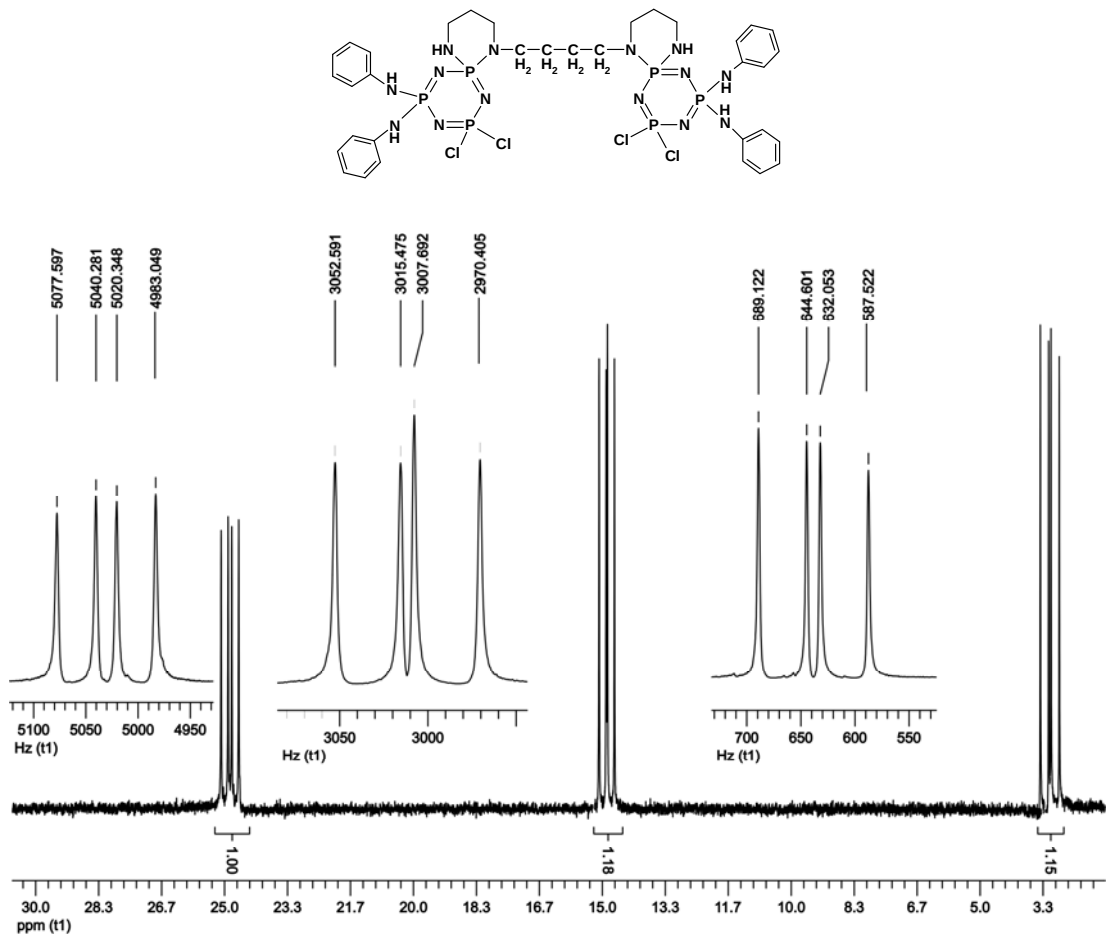
Spektrum 5.16. Bileşik V'in kütle spektrumu

Bileşik V'in **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda**, üst üste çakışmış iki tane AMX spin sistemi gözlenmektedir. Bu, bileşik V'in diastereoizomer karışımı olduğunu doğrulamaktadır. $\delta=24.12$ ppm' de PCl₂ grubundaki fosfor atomlarına ait üst üste çakışmış dörtlü pikler görülmektedir ve bu pikler P(Nspiro) ve P(HNPh)₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. $\delta=15.0$ ppm'de P(Nspiro) grubundaki fosfor atomlarına ait pikler görülmektedir ve bu pik PCl₂ grubundaki fosfor ve P(HNPh)₂ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. $\delta=2.6$ ppm 'de görülen üst üste çakışmış dörtlü pikler ise P(HNPh)₂ grubundaki fosfor atomuna aittir ve P(Nspiro) ve PCl₂ grubundaki fosfor atomlarından dolayı yarılmıştır (Spektrum 5.17).



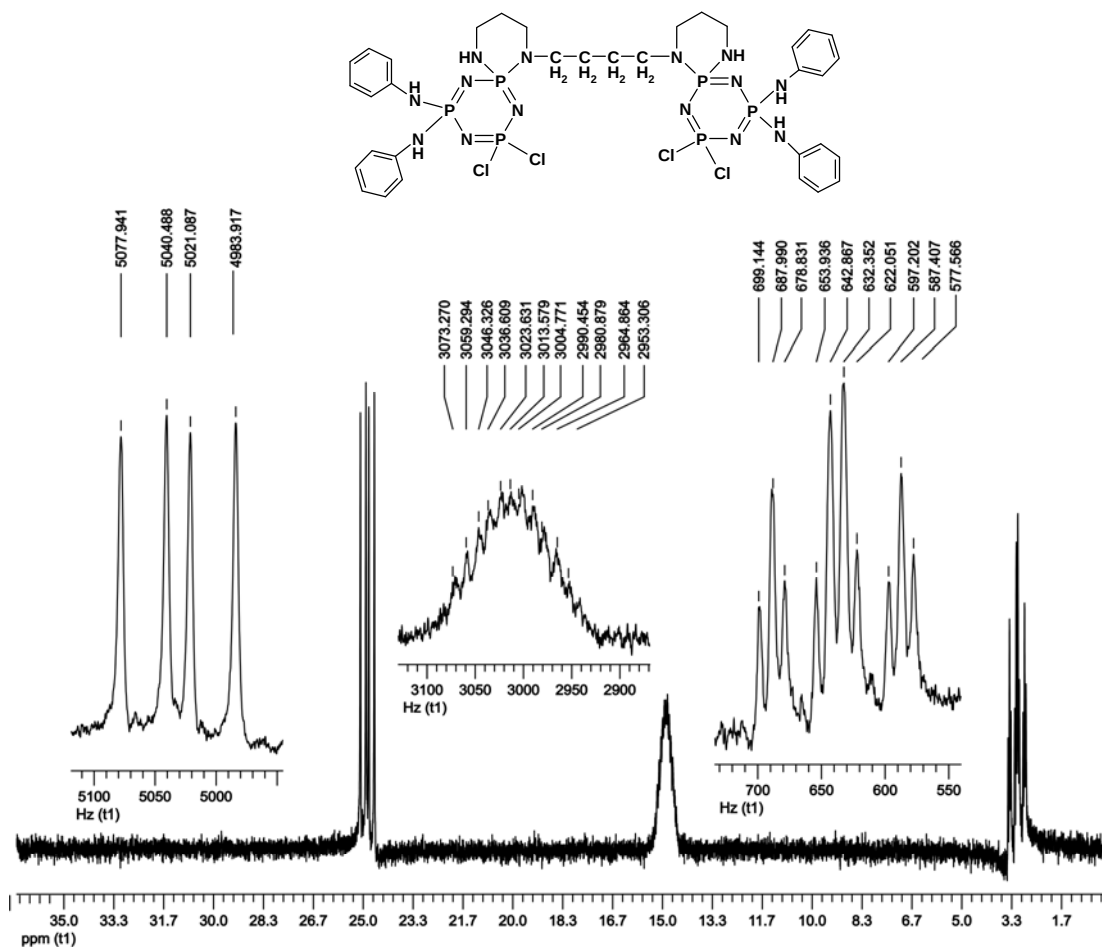
Spektrum 5.17. Bileşik V'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik V/1 proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=24.85$ ppm' de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pikler görülmektedir ve bu pik $\text{P}(\text{HNPh})_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=56.82$ Hz) ve $\text{P}(\text{Nspiro})$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=37.35$ Hz). $\delta=14.87$ ppm'de görülen dörtlü pik ise $\text{P}(\text{Nspiro})$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $\text{P}(\text{HNPh})_2$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=44.54$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=37.35$ Hz). $\delta=3.14$ ppm 'de $\text{P}(\text{HNPh})_2$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu PCl_2 ve $\text{P}(\text{Nspiro})$ gruplarındaki fosfor atomundan dolayı yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=56.82$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=44.54$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.18:1.15 olup sırasıyla 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.18).



Spektrum 5.18. V/1 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik V/1'in **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=24.86$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=14.84$ ppm'deki ve $\delta=3.13$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $\text{P}(\text{Nspiro})$ ve $\text{P}(\text{HNPh})_2$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.19).



Spektrum 5.19. Bileşik V/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

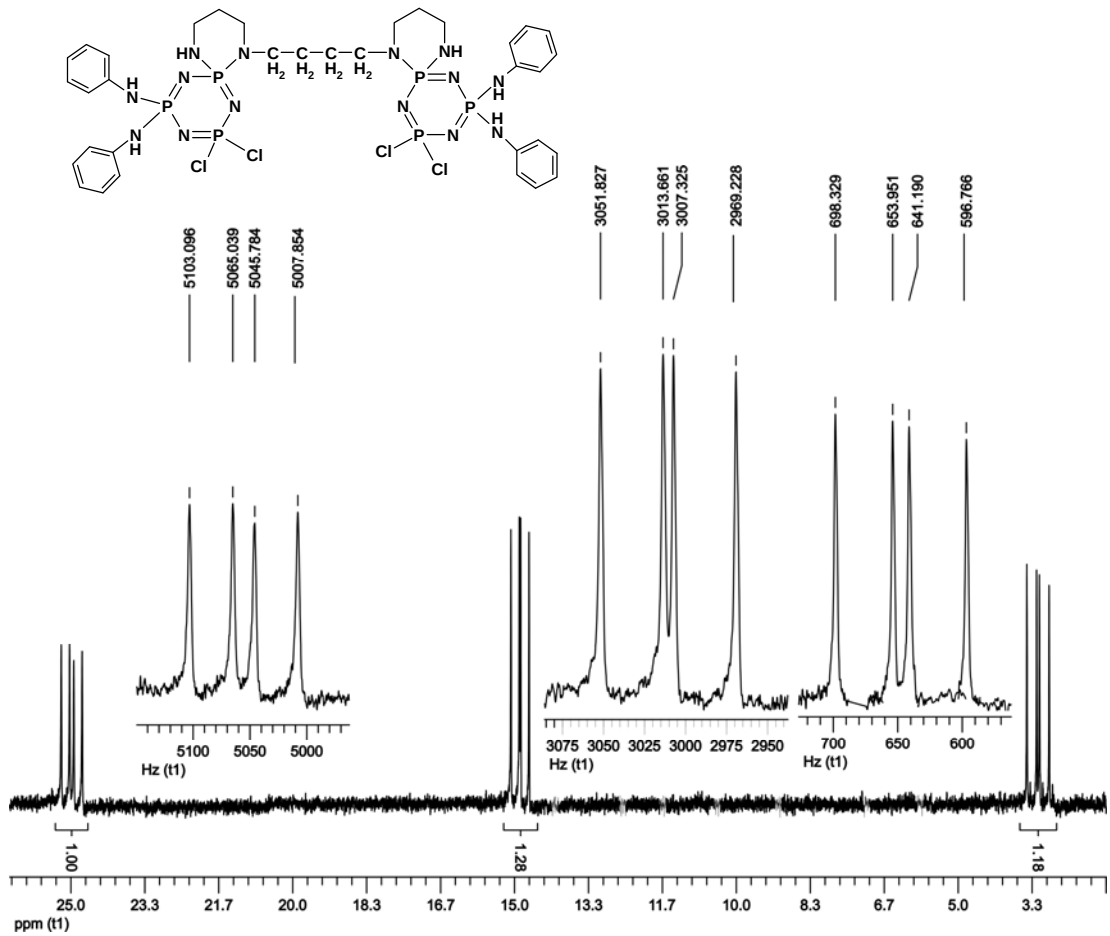
Bileşik V/1'in ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Bileşik V/1'in ^1H NMR verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm]							
	P(N) aromatik			P(N) köprü				
	<i>o</i> -CH	<i>m</i> ve <i>p</i> -CH	HN	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (köprü)	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (spiro)	NH (spiro)	NCH ₂	HNCH ₂
V/1	4H,m, 7.3-7.12	6H,m, 6.98-6.80	4H d 5.85	4H,m, 1.68-1.60	4H,m, 1.68-1.60	2H 6.50	8H,m, 3.20-3.10	4H,m, 2.50-2.70

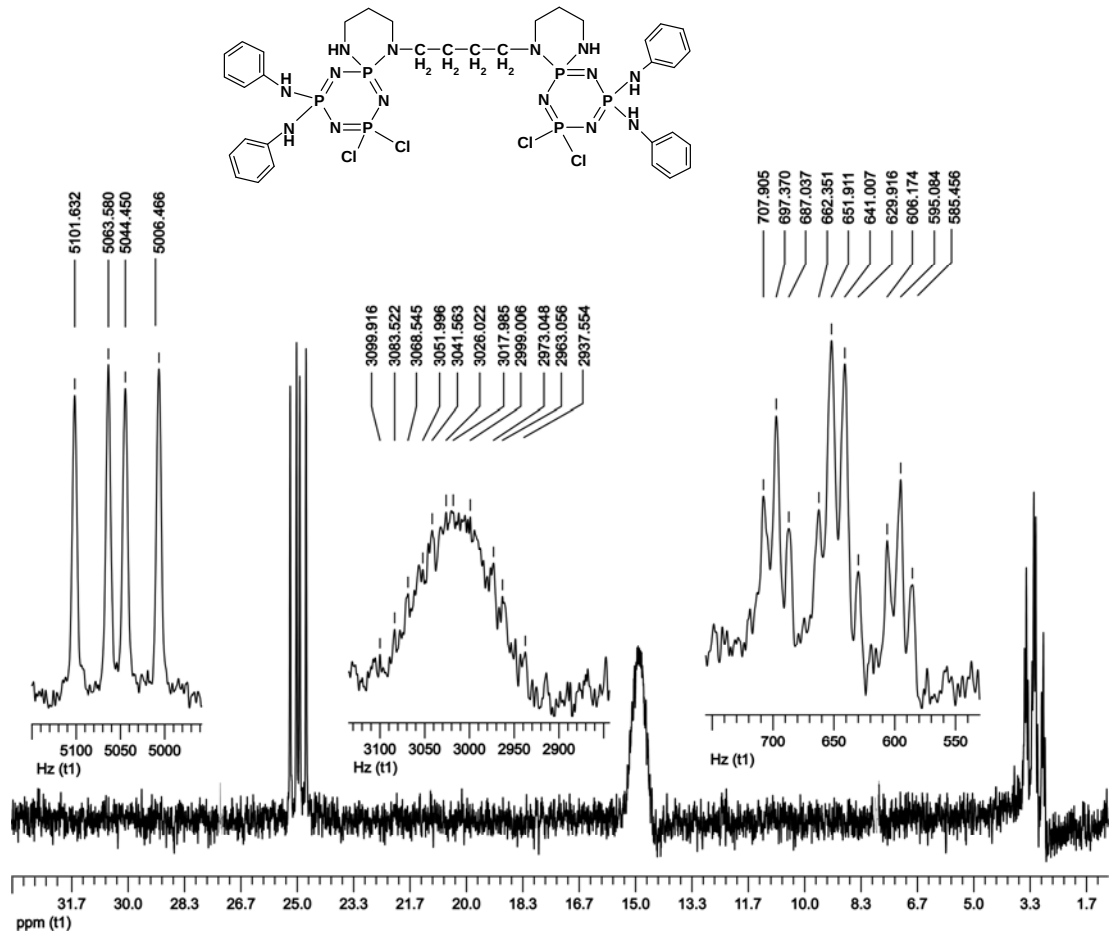
m: multiplet, d:dublet

Bileşik V/2(rasemik)'nin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır $\delta=24.13$ ppm' de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pikler görülmektedir ve bu pik $\text{P}(\text{HNPh})_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı önce ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=57.20$ Hz) ve $\text{P}(\text{Nspiro})$ grubundaki fosfor atomundan dolayı da tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=38.10$ Hz). $\delta=14.90$ ppm'de görülen dörtlü pik ise $\text{P}(\text{Nspiro})$ grubundaki fosfor atomuna ait olup sırasıyla $\text{P}(\text{HNPh})_2$ ve PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=44.50$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=38.10$ Hz). $\delta=2.89$ ppm 'de $\text{P}(\text{HNPh})_2$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü (ikilinin ikilisi) pik görülmektedir ve bu PCl_2 ve $\text{P}(\text{Nspiro})$ gruplarındaki fosfor atomundan dolayı yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=57.20$ Hz), ($^2J_{\text{PNP}}=44.50$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.28:1.18 olup sırasıyla 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.20).



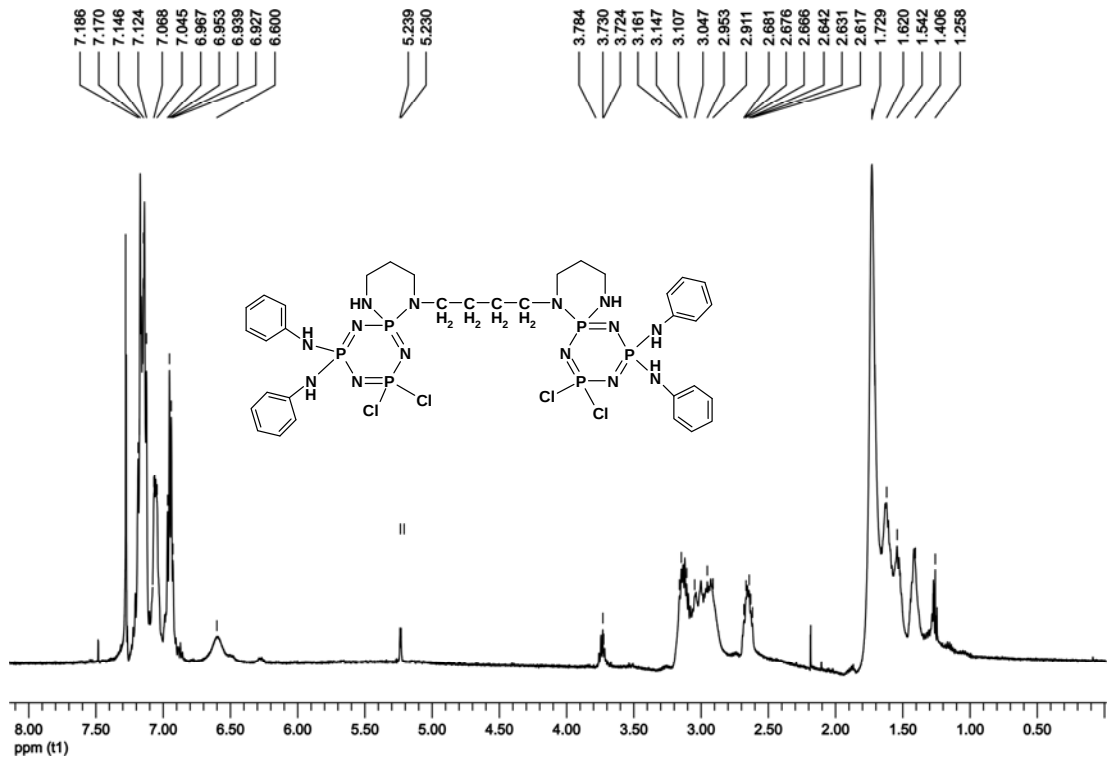
Spektrum 5.20. Bileşik V/2(rasemik)'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik V/2(rasemik)'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=24.13$ ppm'deki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna aittir. Eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=14.90$ ppm'deki ve $\delta=2.89$ ppm'deki çoklu pikler sırasıyla $\text{P}(\text{Nspiro})$ ve $\text{P}(\text{HNPh})_2$ gruplarının fosfor atomlarına aittir (Spektrum 5.21).



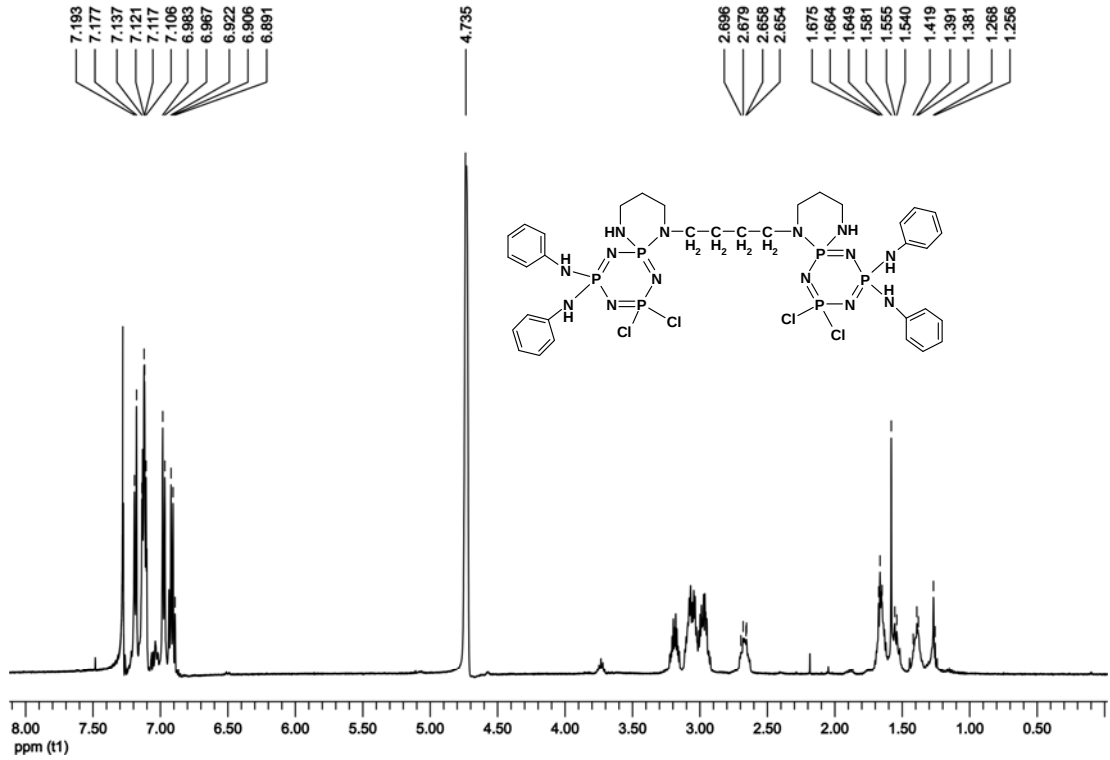
Spektrum 5.21. Bileşik V/2(rasemik)'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik V/2(rasemik)'nin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=7.30\text{-}7.10$ ppm'deki pik çoklukları; aromatik $-\text{CH}$ protonlarına ait olup, fosfordan dolayı ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan çoklu pikler olarak yarılmıştır. $\delta=6.59$ ppm'deki geniş pik N(spiro) grubundaki $-\text{NH}$ protonları, $\delta=5.23$ ppm'deki dublete yarılmış şekilde ise aromatik $-\text{NH}$ protonları bulunmaktadır (5.23 ppm'deki $-\text{NH}$ protonlarının varlığı spekturum 5.15 de yer almaktadır). $\delta=2.68$ ppm'deki çoklu pikler $-\text{HNCH}_2$, $\delta=3.2\text{-}3.08$ ppm'deki çoklu pik ise $-\text{NCH}_2$ (köprülü, spiro) protonlarına aittir. $\delta=1.68\text{-}1.60$ ppm'deki çoklu pikler ise $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (köprülü, spiro) protonlarına aittir (Spektrum 5.22).

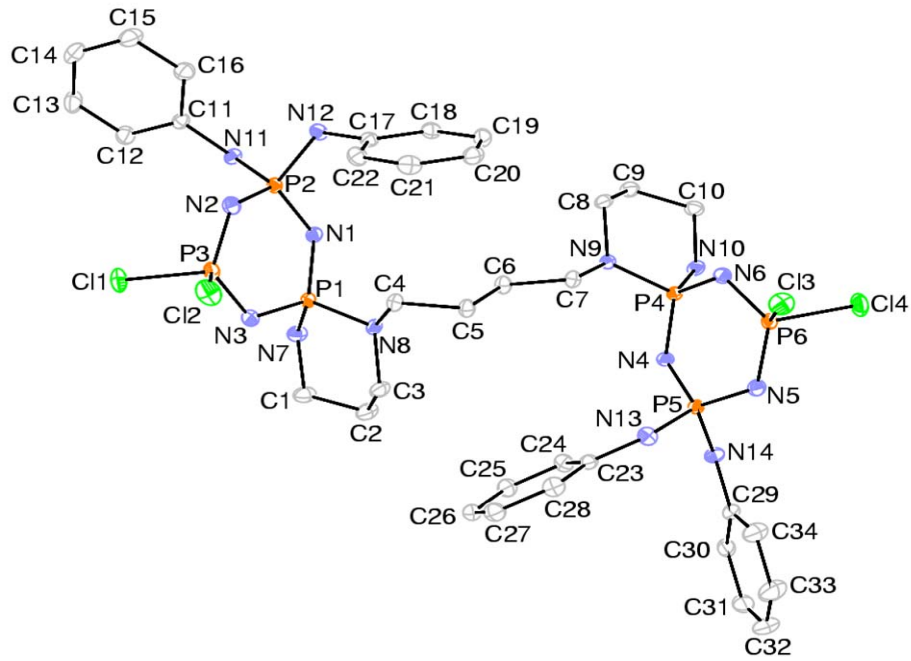


Spektrum 5.22. Bileşik V/2'nin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

Bileşik V/2(rasemik)'nin CDCl_3 ile çalkalanması, 5.23 ppm'de gözlenen aromatik -NH ve 6.59 ppm'de gözlenen N(spiro) grubundaki -NH protonlarına ait piklerin kaybolduğu görüldü (Spektrum 5.23).



Spektrum 5.23. Bileşik V/2(rasemik)'nin döteryumlanması sonucu elde edilen ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.8. Bileşik V/2'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

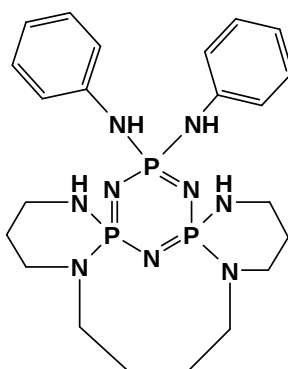
Bu bileşiğin (V/2) yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi (Şekil 5.8). Geminal disüstitüe anilin bağlı trimer halkasına, sperminin dispirobino şeklinde bağlandığı yapının rasemat form olduğu gözlemlendi.

Bileşik V/2(rasemik)'nin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, iki N_3P_3 halkasına ait bağ uzunlukları; $P1-P2 = 2.829 \text{ Å}$, $P2-P3 = 2.764 \text{ Å}$, $P1-P3 = 2.779 \text{ Å}$, $P4-P5 = 2.814 \text{ Å}$, $P5-P6 = 2.747 \text{ Å}$, $P4-P6 = 2.797 \text{ Å}$ şeklindedir.

Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:3'de verilmiştir.

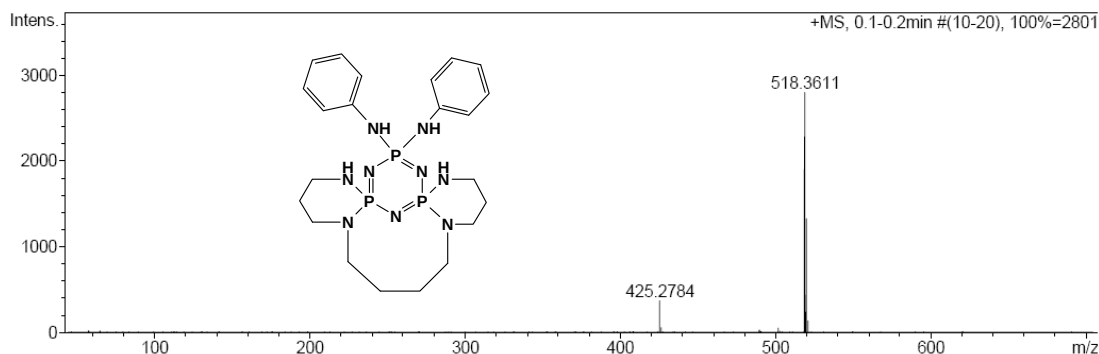
5.3.6. 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VI) Yapı Analizi

2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklofosfazatrien ile sperminin (1:2) reaksiyonu sonucu, dispiroansa yapısındaki ürün (VI) elde edildi. Bu bileşiğin (VI) yapısı kütle spektroskopisi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumu ve X ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



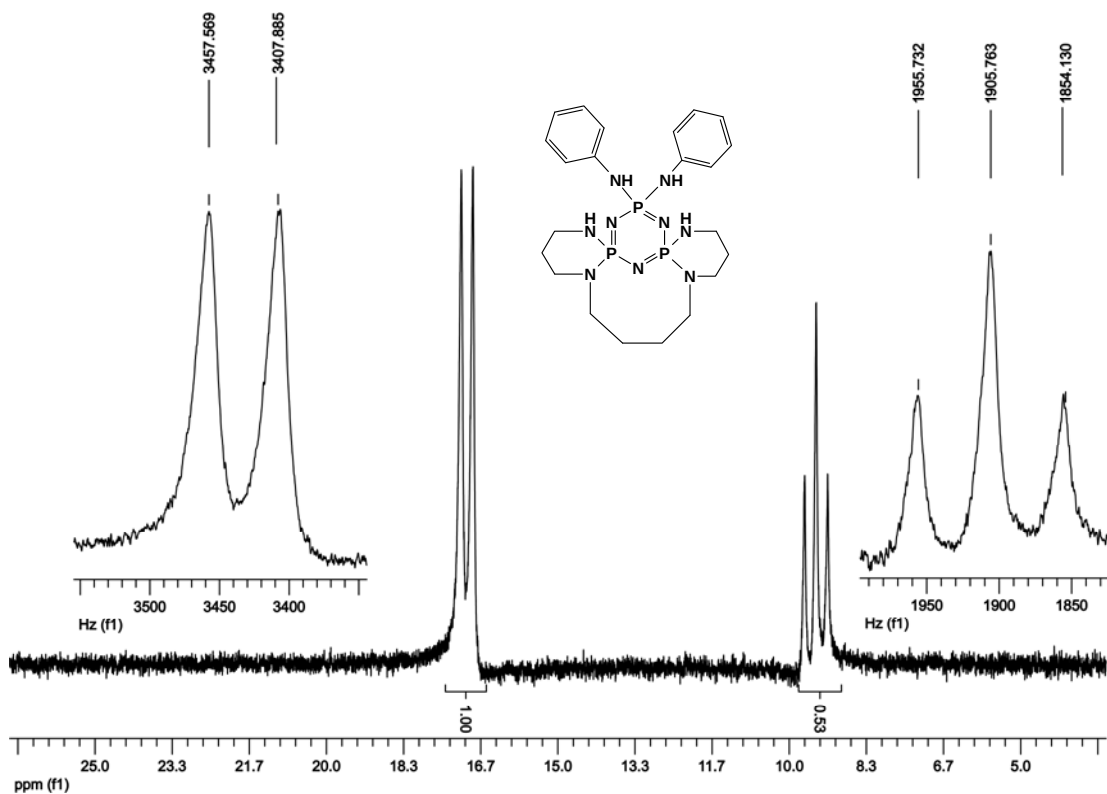
Şekil 5.9. Bileşik VI

Bileşik VI'nın elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektromu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 518.36 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (517.50) uyum göstermektedir (Spektrum 5.24).



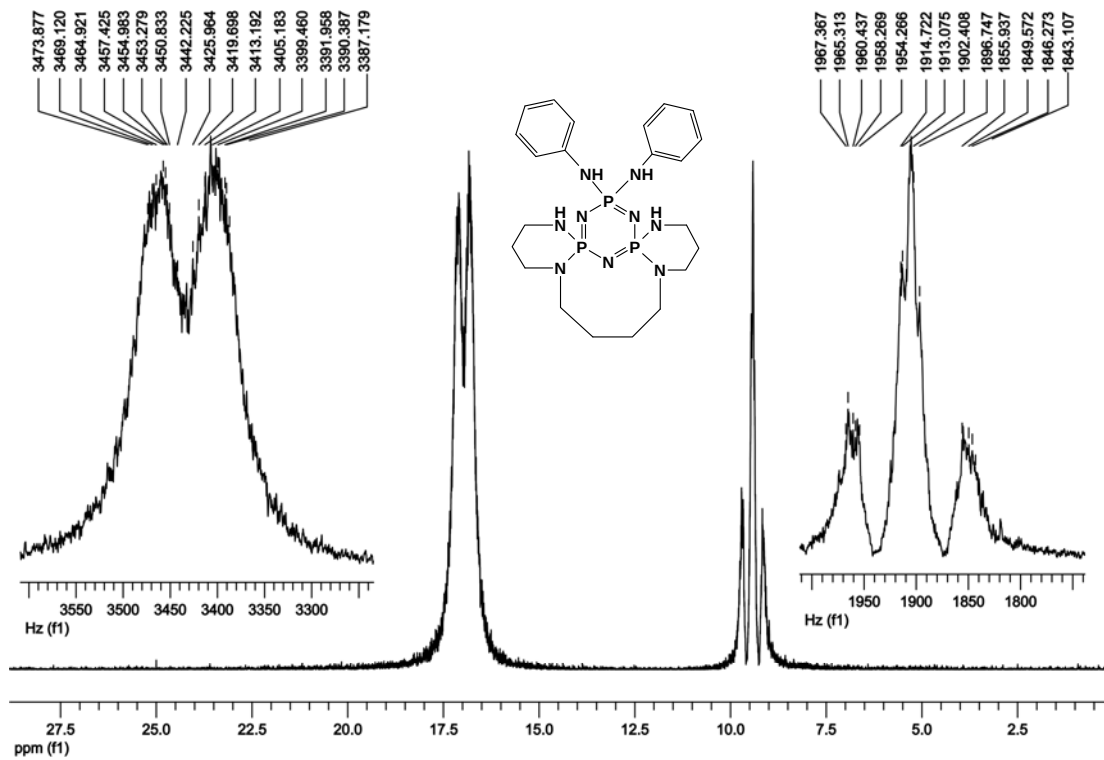
Spektrum 5.24. Bileşik VI'nın kütle spektromu

Bileşik VI'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=17.00$ ppm'de görülen ikili pik ise PN(spiro) grubundaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{P}(\text{HNPh})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 50.80$ Hz) yarılmıştır. $\delta=9.40$ ppm'de $[\text{P}(\text{HNPh})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait pik görülmektedir ve bu pik PN(spiro) grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçlü pik ($^2J_{\text{PNP}} = 50.80$ Hz) şeklinde yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.53 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.25).



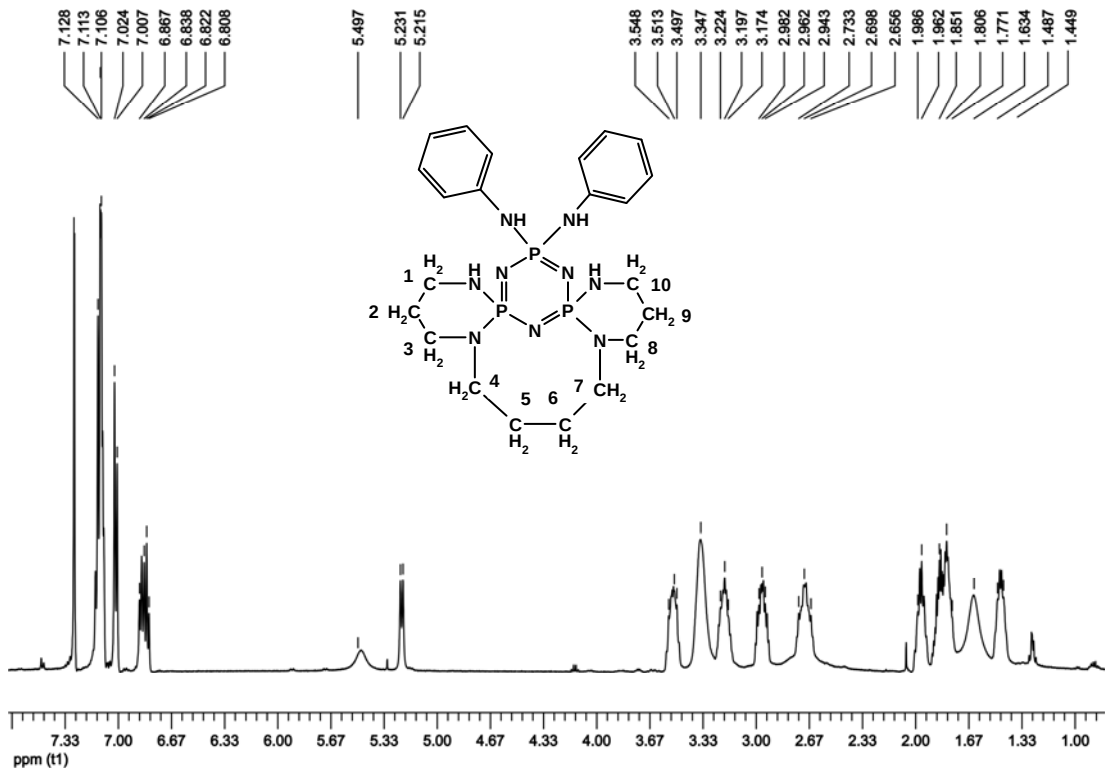
Spektrum 5.25. Bileşik VI'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VI'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=9.40$ ppm' de pik çokluğu $[\text{P}(\text{HNPh})_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik PN(spiro) grubundaki fosfor atomları ve protonlardan dolayı çoklu pik olarak yarılmıştır. $\delta=17.00$ ppm'de görülen çoklu pik ise PN(spiro) grubundaki fosfor atomlarına aittir. Bu pik, $[\text{P}(\text{HNPh})_2]$ grubundaki fosfor atomundan ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı, çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.26).



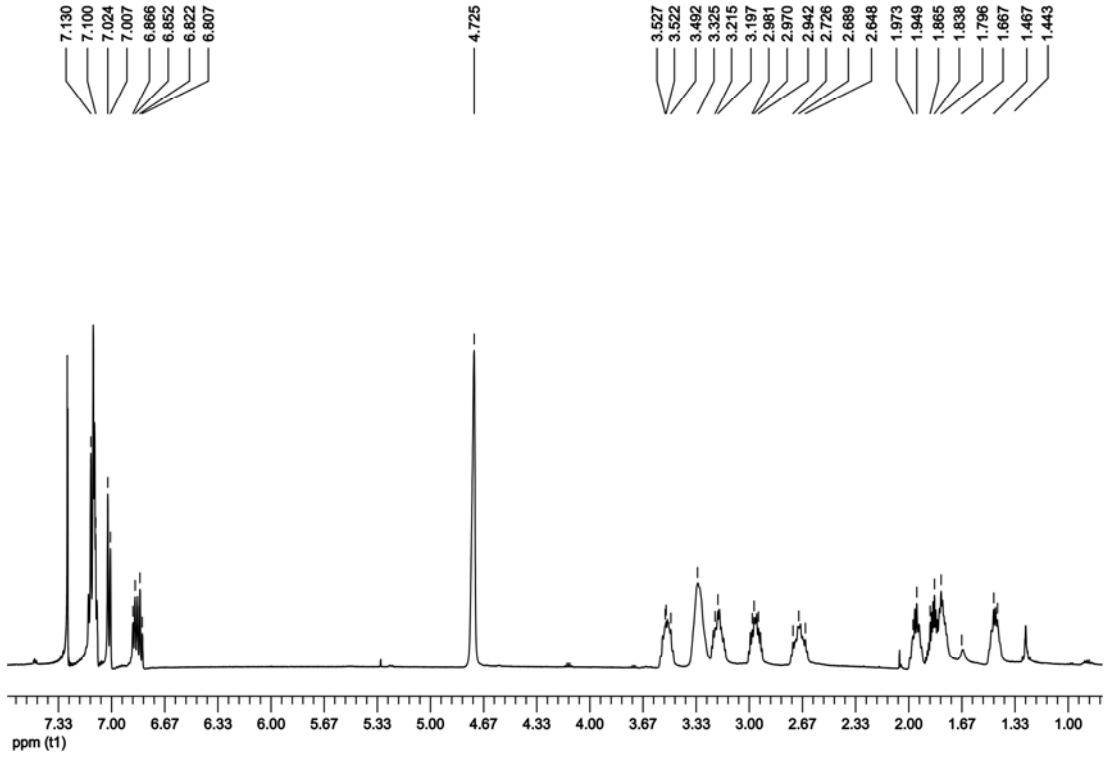
Spektrum 5.26. Bileşik VI'nın proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VI'nın fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=7.20\text{-}6.80$ ppm'deki pik çoklukları; aromatik $-\text{CH}$ protonlarına ait olup, komşu karbonlarda bulunan protonlardan çoklu pikler olarak yarılmıştır. $\delta=5.49$ ppm'deki geniş pik N(spiro) grubundaki $-\text{NH}$ protonları, $\delta=5.22$ ppm'deki ikiye yarılmış pik ise aromatik $-\text{NH}$ protonlarına (5.22 ppm'deki $-\text{NH}$ protonlarına ait pikin varlığı spektrum 5.15 'de yer almaktadır) aittir. $\delta=2.65\text{-}3.57$ ppm'deki pik çoklukları; 1,3,4,7,8,10 No'lu $-\text{CH}_2$ protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan protonlardan ve fosfordan dolayı, çoklu pikler olarak görülmektedir. $\delta=1.41\text{-}2.02$ ppm'deki pik çoklukları; 2,5,6,9 No'lu $-\text{CH}_2$ protonlarına ait olup, fosfordan ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır (Spektrum 5.27).

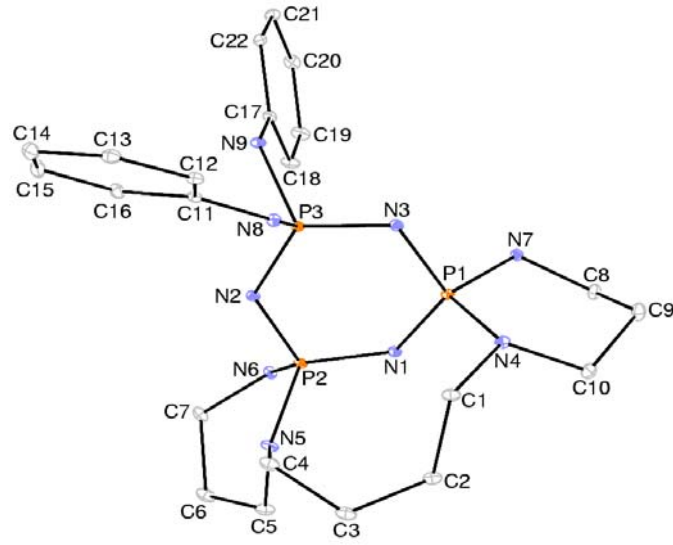


Spektrum 5.27 Bileşik VI'nın fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

Bileşik VI'nın CDCl_3 ile çalkalanması sonucu, 5.22 ppm'de yer alan aromatik -NH ve 5.47 ppm'de yer alan N(spiro) grubundaki -NH protonlarına ait piklerin kaybolduğu görüldü (Spektrum 5.28).



Spektrum 5.28. Bileşik VI'nın döteryumlanması sonucu elde edilen ^1H NMR spektrumu

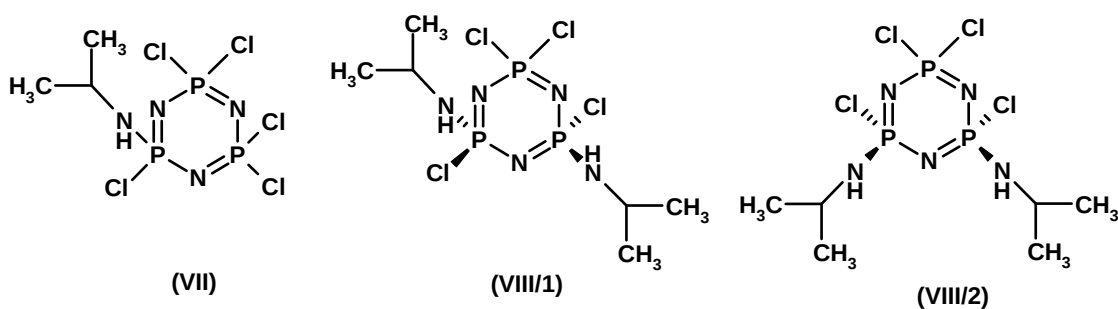


Şekil 5.10. Bileşik VI'nın tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bu bileşiğin (VI) yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi (Şekil 5.10). Geminal disüstitüe anilin bağlı trimer halkasına, sperminin dispiroansa şeklinde bağlandığı gözlemlendi. X-ışını kırınımı tekniği ile yapılan ölçümler sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:4'de verilmiştir.

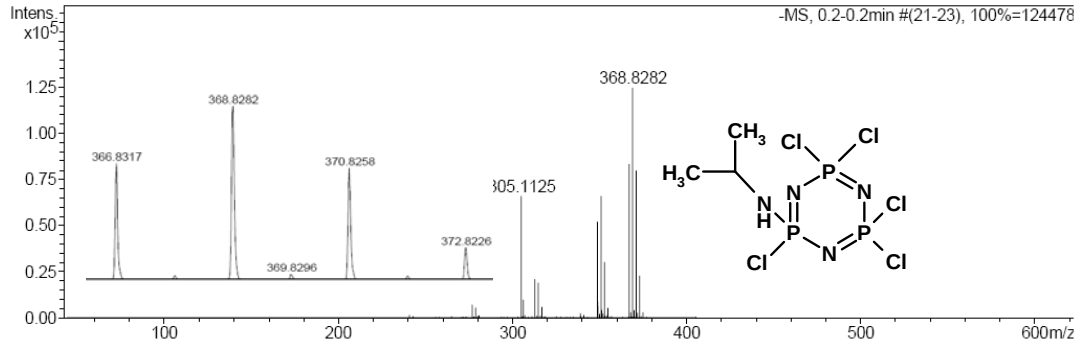
5.3.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile izopropilamin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VII, VIII/1, VIII/2) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile izopropilamin'in (1:4 mol) reaksiyonu sonucu, mono süstitüe yapısındaki bileşik (VII), nongeminal *trans*-disüstitüe yapısındaki bileşik (VIII/1) ve nongeminal *cis*-disüstitüe yapısındaki bileşik (VIII/2) elde edildi. Bu bileşiklerin (VII, VIII/1, VIII/2) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ve ^1H NMR tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca VIII/2 bileşiğinin yapısı X ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilerle de aydınlatıldı.



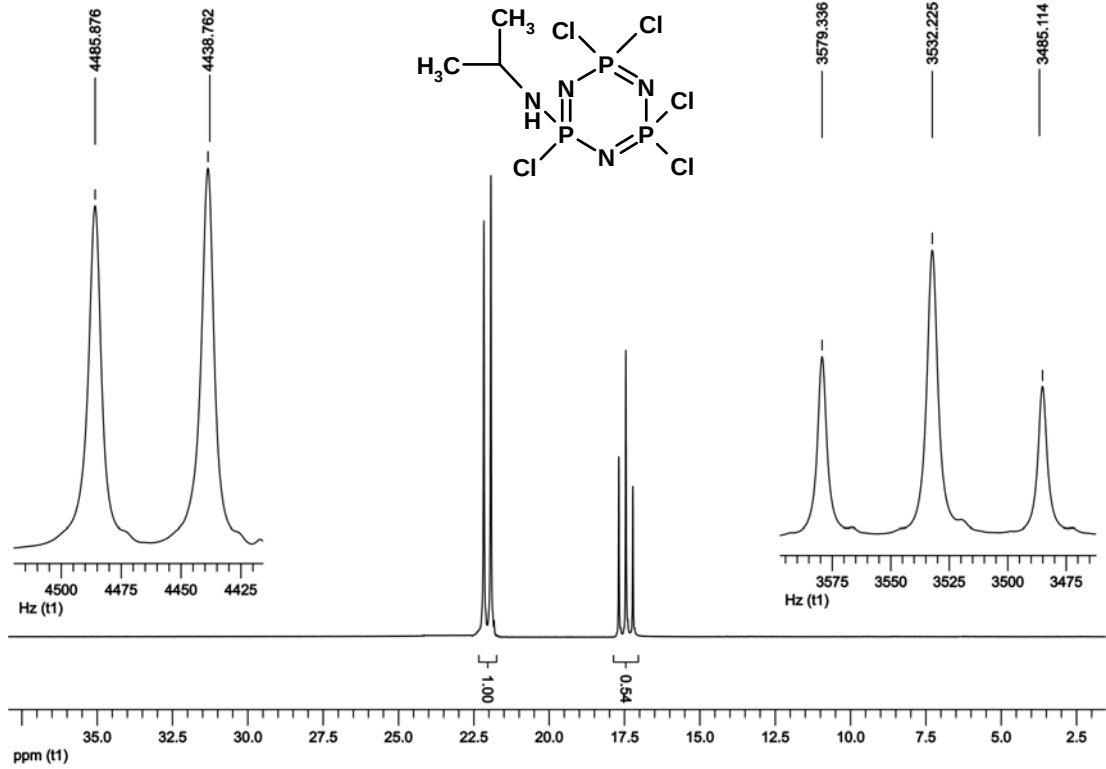
Şekil 5.11. Bileşik VII, VIII/1, VIII/2

Bileşik VII'nin elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 368.82 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (370.31) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda beş klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.29).



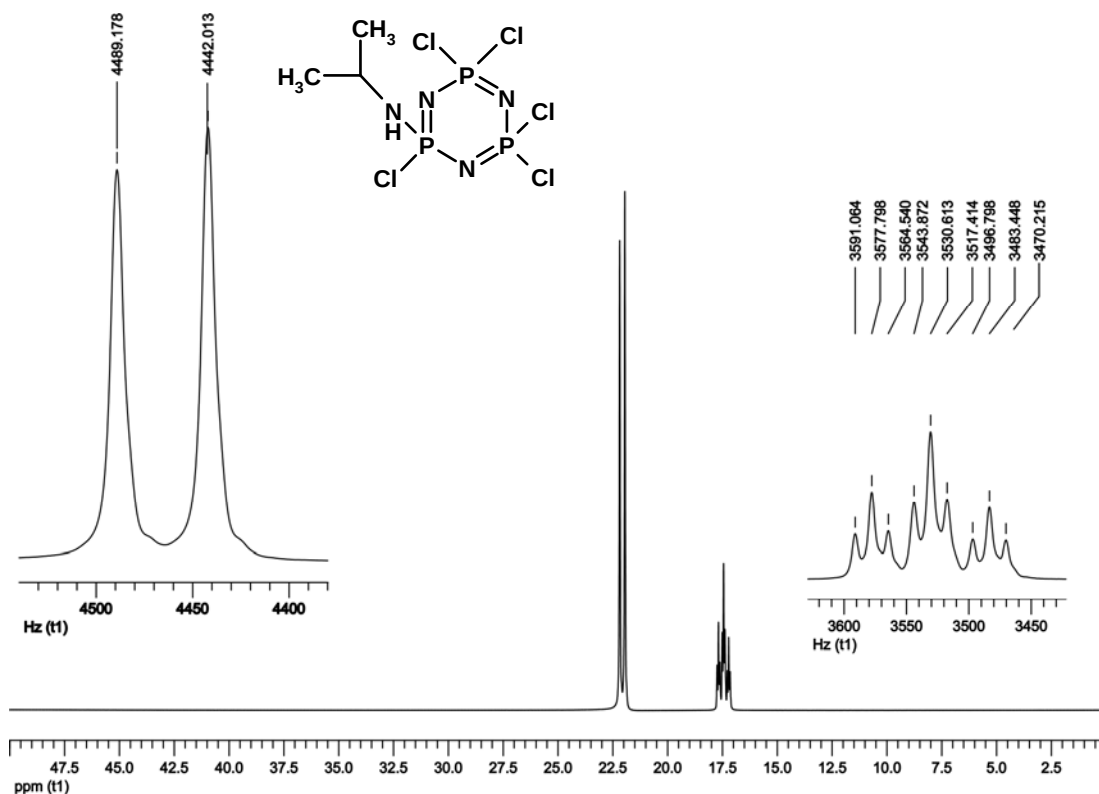
Spektrum 5.29. Bileşik VII'nin kütle spektrumu

Bileşik VII'nin **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda**, A₂X spin sistemi gözlenmektedir. δ=22.03 ppm' de PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik [PCl(NHPrⁱ)] grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye (²J_{PNP} =47.11 Hz) yarılmıştır. δ=17.44 ppm' de görülen üçlü pik ise [PCl(NHPrⁱ)] grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl₂ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe (²J_{PNP}=47.11 Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.54 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.30).



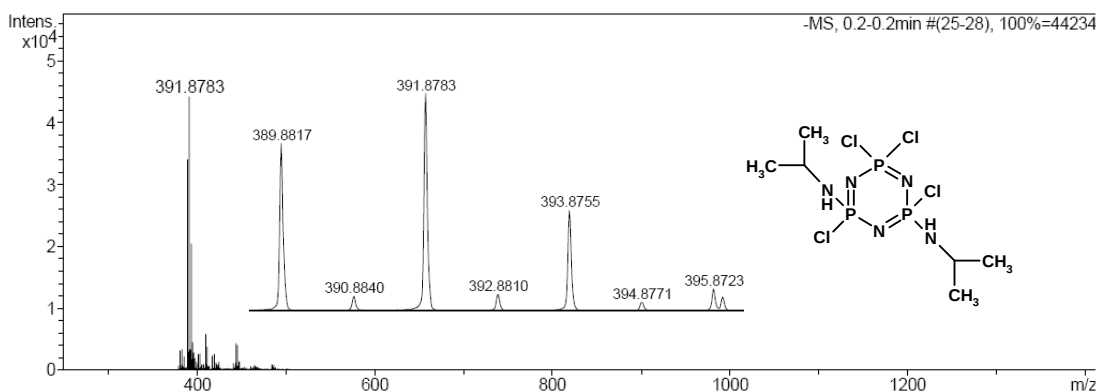
Spektrum 5.30. Bileşik VII'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VII'nin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=22.07$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına aittir ve eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 17.44$ ppm'de görülen çoklu pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomları ve komşu protonlar ile eşleşerek çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.31).



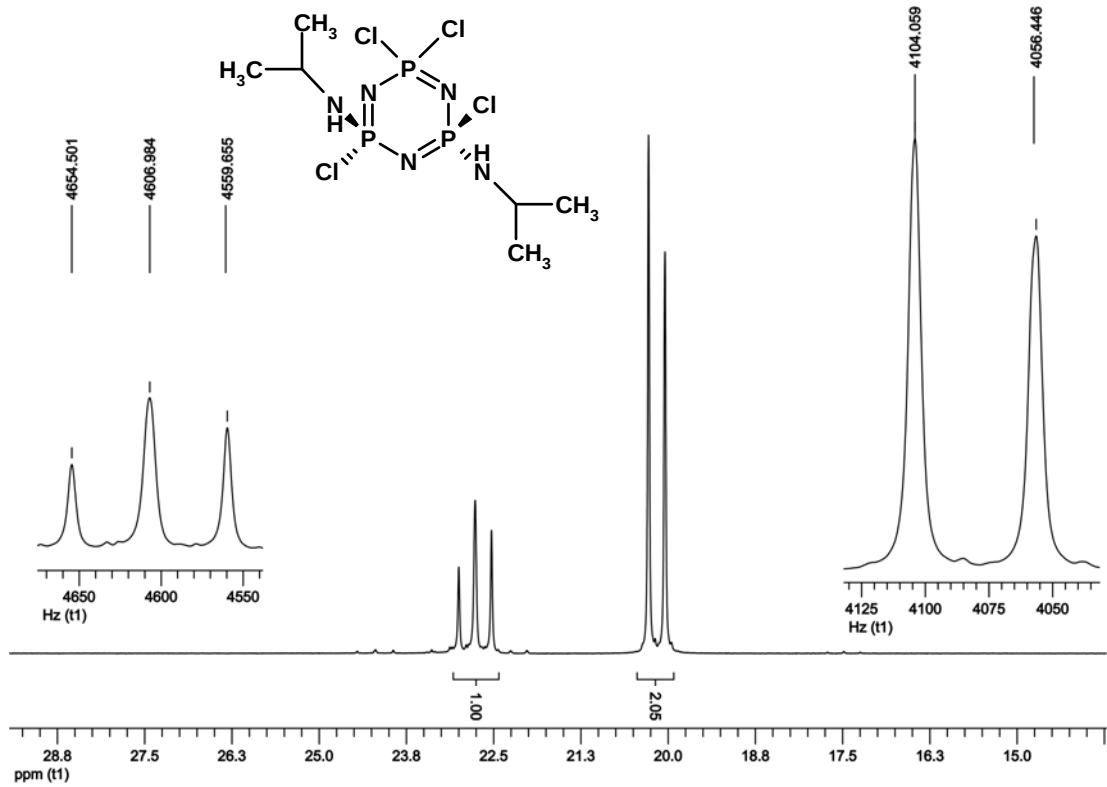
Spektrum 5.31. Bileşik VII'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VIII/1'in elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 391.87 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (392.96) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda dört klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.32).



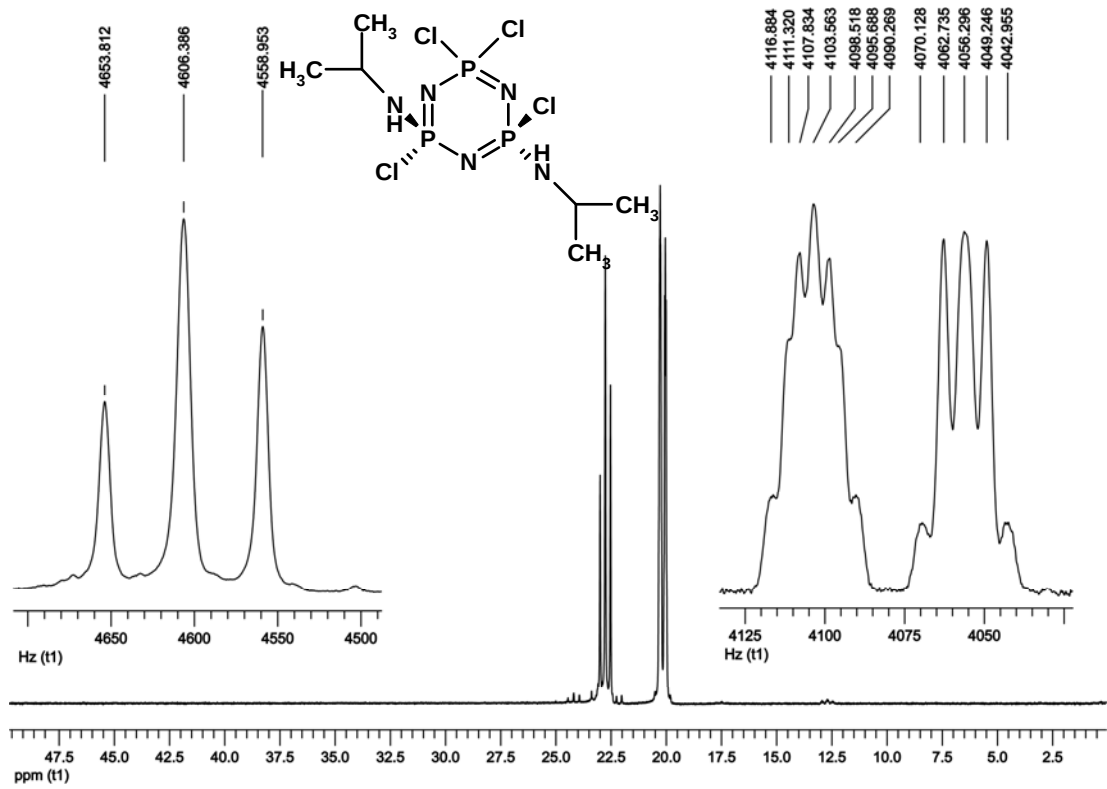
Spektrum 5.32. Bileşik VIII/1'in kütle spektrumu

VIII/1 Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda, AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=22.77$ ppm' de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}} = 47.61$ Hz) yarılmıştır. $\delta=20.14$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grublarındaki fosfor atomlarına ait olup PCl_2 grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 47.61$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.05 olup sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.33).



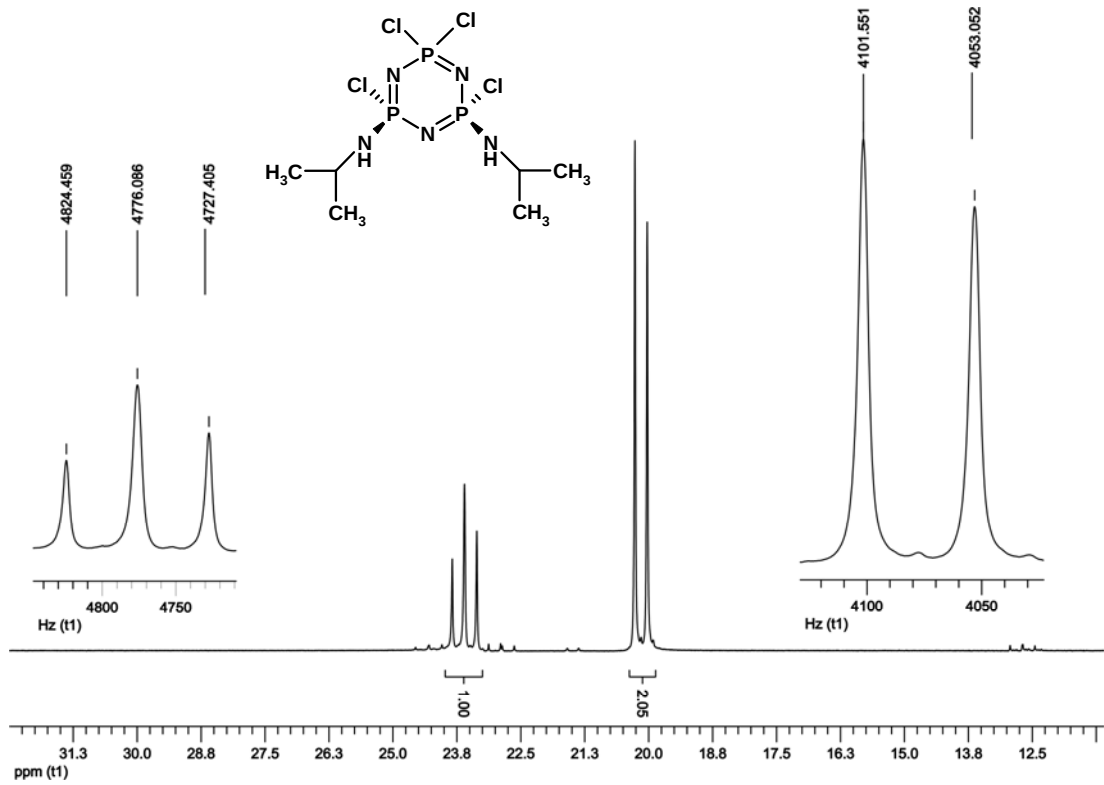
Spektrum 5.33. VIII/1 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VIII/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=22.76$ ppm' de rezonansa gelmiş olan üçlü pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir ve eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 20.15$ ppm'de görülen çoklu pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarına aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomları, komşu protonlar ile eşleşerek çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.34).



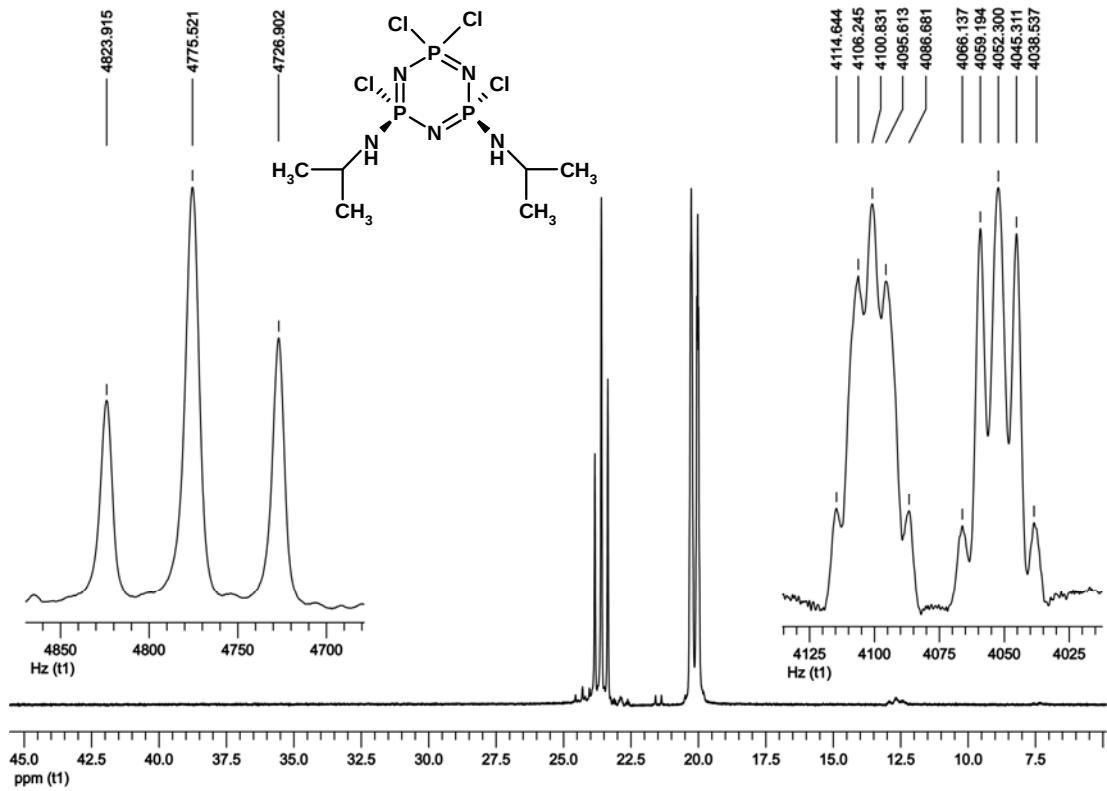
Spektrum 5.34. Bileşik VIII/1'in proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=23.59$ ppm' de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=48.50$ Hz) yarılmıştır. $\delta=20.13$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup PCl_2 grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=48.50$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.05 olup sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.35).



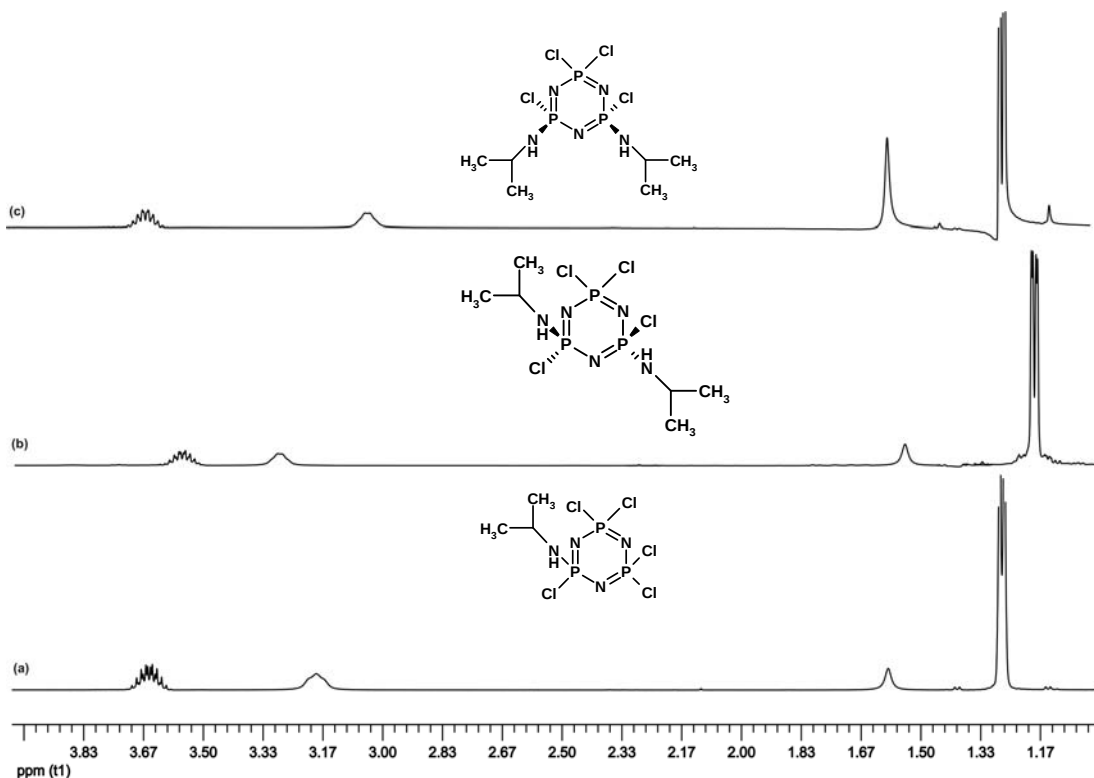
Spektrum 5.35. Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=23.60$ ppm' de rezonansa gelmiş olan üçlü pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir ve eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 20.16$ ppm'de görülen çoklu pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarına aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomları, komşu azot ve karbon atomu üzerinde bulunan protonlar ile eşleşerek çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.36).



Spektrum 5.36. Bileşik VIII/2'nin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

VII, VIII/1 ve VIII/2 bileşiklerinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumları üst üste çakıştırılmış olarak spektrum 5.37’de verilmiştir.

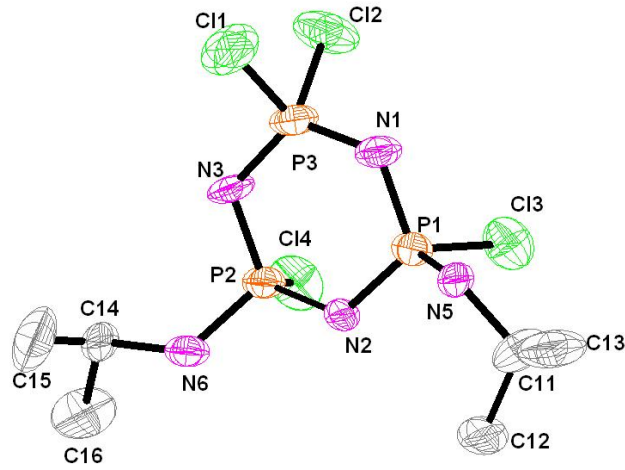


Spektrum 5.37. (a) **VII** , (b) **VIII/1**, (c) **VIII/2** bileşiklerinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

VII, VIII/1 ve VIII/2 bileşiklerinin ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4. **VII, VIII/1 ve VIII/2** bileşiklerinin ^1H NMR verileri

No	Kimyasal kayma [δ , ppm]		
	CH_3CHNH	NH	NHCH_3
VII	6H,m, 1.26	1H, 3.18	1H, 3.67
VIII/1	6H,m, 1.16	1H, 3.29	1H, 3.56
VIII/2	6H,m, 1.23	1H, 3.01	1H, 3.62



Şekil 5.12. Bileşik **VIII/2**'nin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

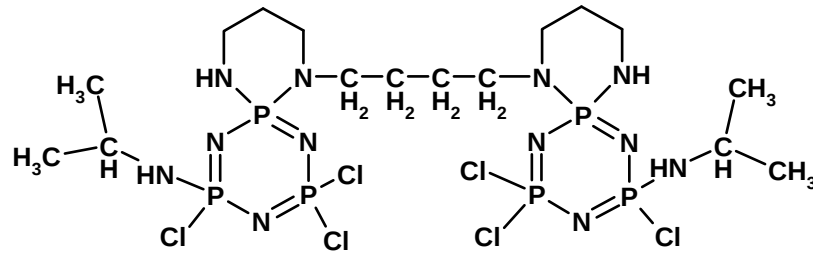
Bu bileşiğin (**VIII/2**) yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi (Şekil 5.12). Trimer halkasına izopropilaminin nongeminal-*cis* olarak bağlandığı gözlemlendi.

Bileşik **VIII/2**'nin kristal yapısından elde edilen veriler incelendiğinde, iki N_3P_3 halkasına ait bağ uzunlukları; $P1-P2 = 2.741 \text{ Å}$, $P2-P3 = 2.722 \text{ Å}$, $P1-P3 = 2.745 \text{ Å}$, şeklindedir.

Bileşik **VIII/2**'nin kristalleri kristal kalitesi düşük olduğu için ve bu yüzden yeterli yansıma elde edilemediği için tek kristal X-ışını kırınımından elde edilen moleküler yapının kristal hücre parametreleri ve bağ değerleri verilmemiştir. Ancak elde edilen yapıdan (Şekil 5.12) Bileşik **VIII/2**'nin *cis* formda bulunduğu anlaşılmıştır. Bu bileşiğin kristallendirme çalışmaları devam etmektedir.

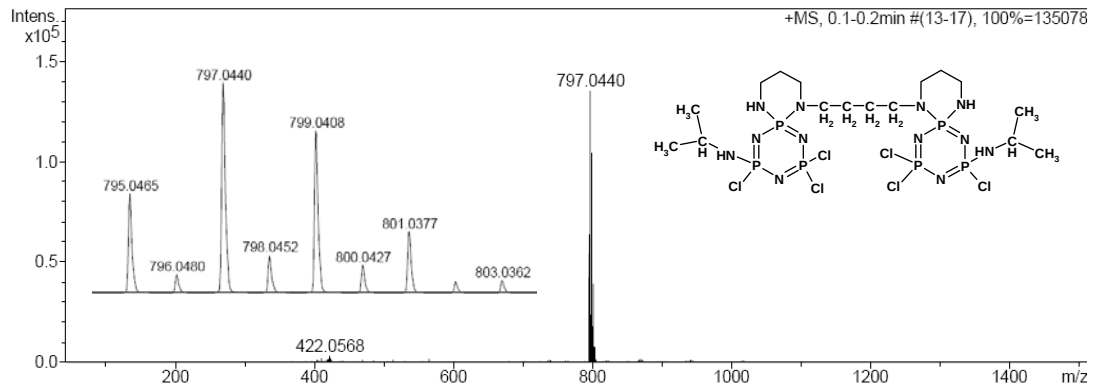
5.3.8. 2-izopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien İle Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IX) Yapı Analizi

2-İzopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklofosfazatrien ile sperminin (1:1 mol) reaksiyonu sonucu, dispirobino yapısındaki diastereoizomer karışımı yağimsı ürün (IX) elde edildi (Şekil 5.13).



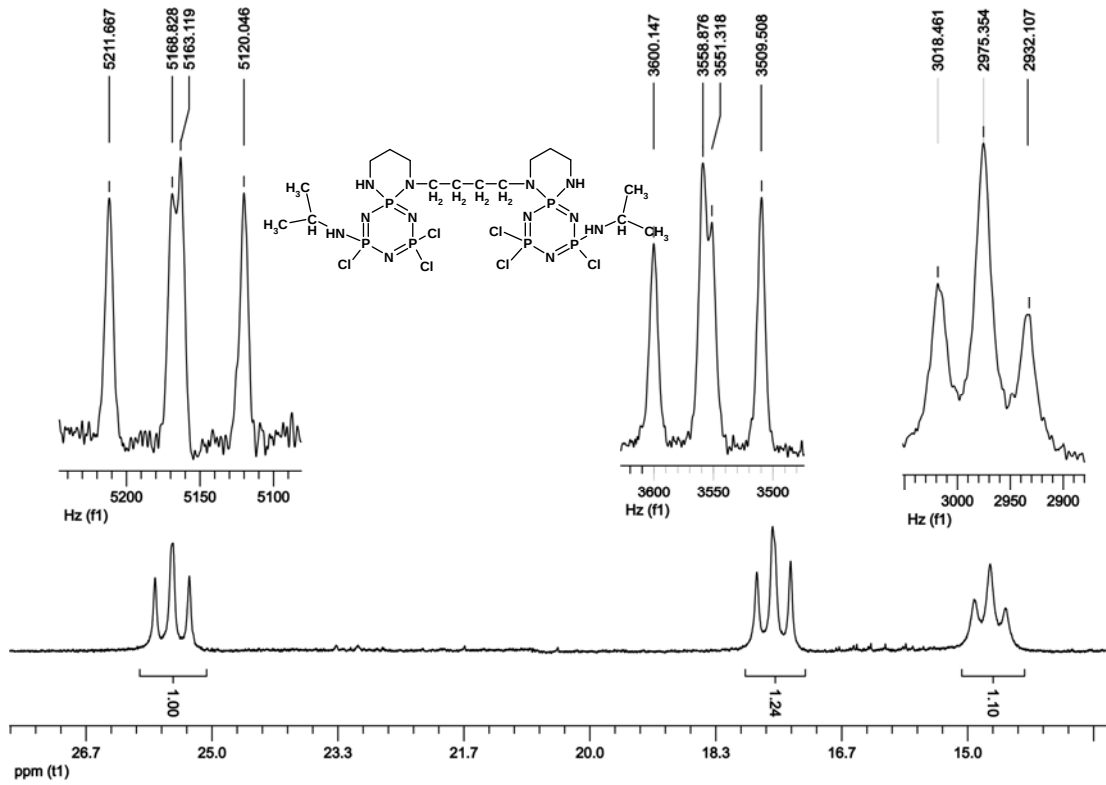
Şekil 5.13. Bileşik IX

Bileşik IX'un elektron sprey iyonlaşma (ESI) tekniği ile alınmış **kütle spektrumu** incelendiğinde, moleküler iyon piki 797.04 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (797.12) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda altı tane klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.38).



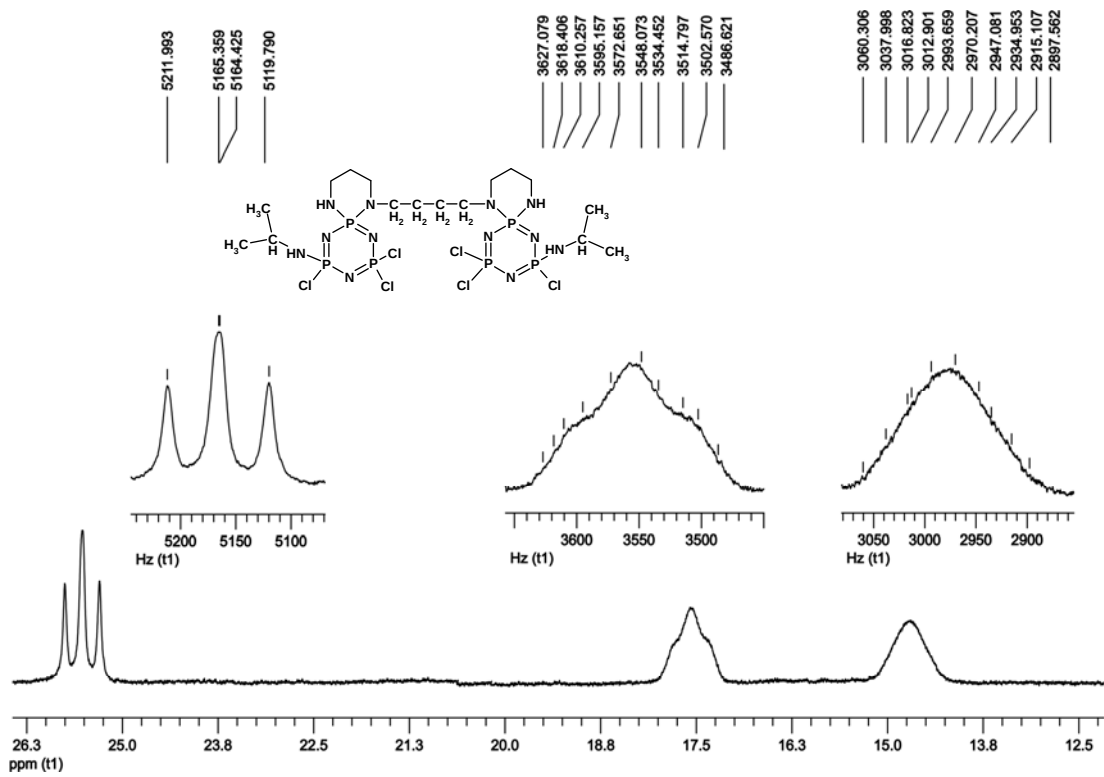
Spektrum 5.38. Bileşik IX'un kütle spektrumu

Bileşik IX'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AMX spin sistemi gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=22.52$ ppm' de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grubundaki fosfor P(Nspiro) grubundaki fosfordan dolayı dörde yarılmıştır. $\delta=17.55$ ppm' de görülen pik ise $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 grubundaki ve P(Nspiro) grubunda bulunan fosfor atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. $\delta=14.69$ ppm' de görülen pik ise P(Nspiro) grubundaki fosfor atomuna ait olup PCl_2 grubundaki ve $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grubunda bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.24 :1.10 olup sırasıyla 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.39).



Spektrum 5.39. Bileşik IX'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşik IX'un proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta = 25.51$ ppm'deki PCl_2 grubundaki fosfor atomlarına ait pikler görülmektedir ve bu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta = 17.55$ ppm $[\text{PCl}(\text{NHPr}^i)]$ grubundaki fosfor atomlarına ait çoklu pikler görülmektedir. Bu pikler diğer fosfor atomları ve protonlarından dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır. $\delta = 14.69$ ppm'de görülen çoklu pikler ise PN(spiro) grubundaki fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.40).



Spektrum 5.40. Bileşik IX'un fosfor ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

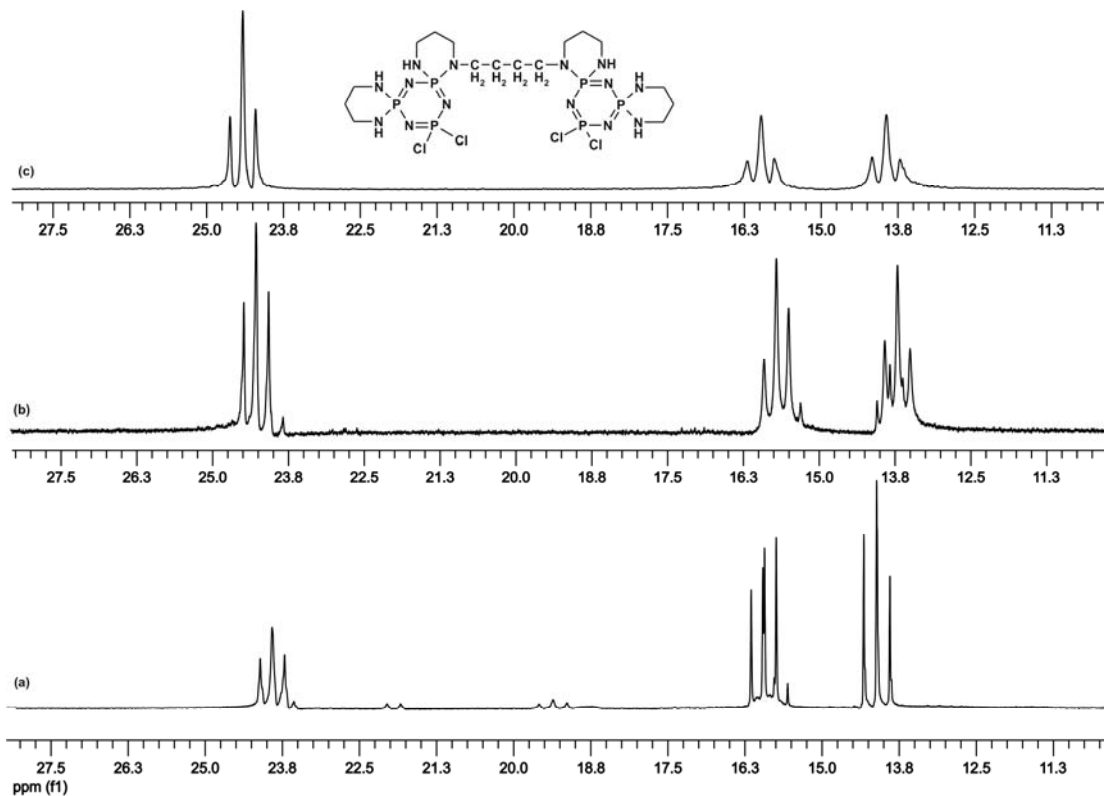
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Sübstitüe Olmuş Fosfazenlerin CH₂Cl₂ İçinde Spermin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

Tez kapsamında, N₃P₃[NH(CH₂)₃NH]Cl₄ (**I**), N₃P₃[NHPh]₂Cl₄ (**IV**) ve N₃P₃[NHCH(CH₃)₂]Cl₅ (**VII**) bileşiklerinin spermin ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonlar, 1:1 mol oranında, 100 mL diklormetan içerisinde, baz olarak trietilamin kullanılarak ve sırasıyla 4, 4, 1 gün oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

N₃P₃[NH(CH₂)₃NH]Cl₄ (**I**) ile sperminin (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde, yüksek verimle dispirobino yapısındaki ürünün (**II**) ve az miktarda diğer ürünlerin oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.1a). Reaksiyon ortamından izole edilen ürünün (**II**) proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde diastereoizomer karışımı olduğu görüldü (Spektrum 6.1b).

Diastereoizomer karışımına uygulanan ayırma işlemleri sonucunda izomerlerden bir formunun ayrıldığı proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde anlaşıldı (Spektrum 6.1c). Ancak çok düşük verimle oluşan diğer izomer ürün izole edilemedi.



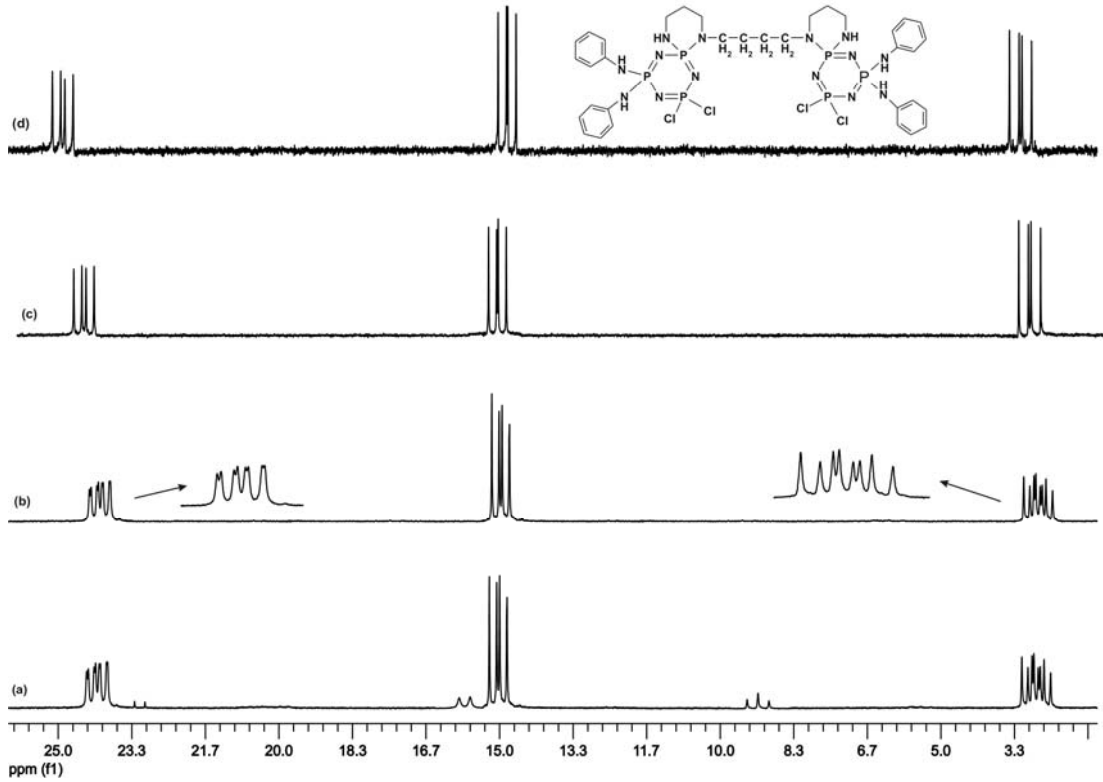
Spektrum 6.1.(a) II Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) II Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) II/1 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Diastereoizomer karışımında izole edilen ürün (II/1) tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için kristallendirme çalışmaları ile uygun hale getirildi. Dispirobino ürüne (II/1) ait X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen veriler incelendiğinde, bileşik II/1'in rasemik formda olduğu belirlendi (Şekil 5.3).

$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NHPh}]_2\text{Cl}_4$ (IV) ile sperminin (1:1 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, yüksek verimle dispirobino yapısındaki ürünün (V) olduğu gözlemlendi (Spektrum 6.2a). Reaksiyon ortamından izole edilen ürünün (V) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde diastereoizomer karışımı olduğu görüldü (Spektrum 6.2b).

Diastereoizomer karışımına uygulanan ayırma işlemleri sonucunda her iki izomerde ayrı ayrı izole edilerek yapıları aydınlatıldı (Spektrum 6.1c), (Spektrum 6.d). İzole edilen izomerlerden biri (**V/2**) kristallendirilerek tek kristal X-ışını kırınımı tekniği için uygun kristaller elde edildi.

Tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilere göre bileşik **V/2**'nin rasemik formda olduğu tespit edildi (Şekil 5.8).

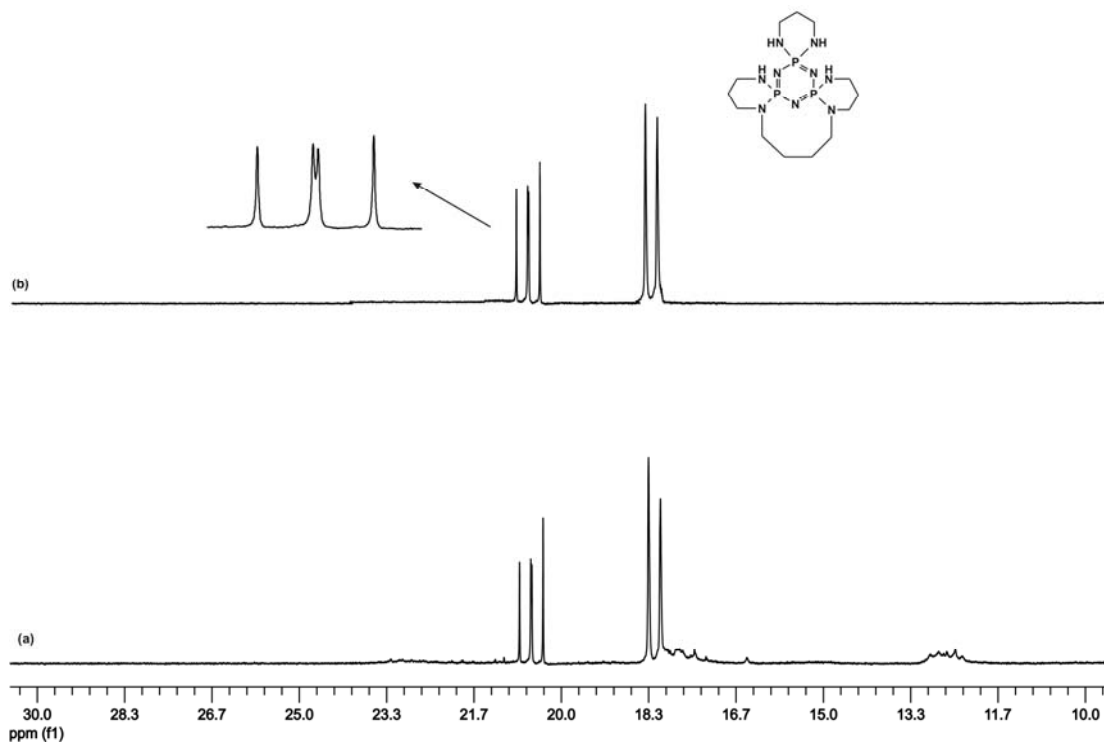


Spektrum 6.2.(a) **V** Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) **V** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) **V/1** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (d) **V/2** Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

6.2. Sübstitüe Olmuş Fosfazenlerin CHCl_3 İçinde Spermin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

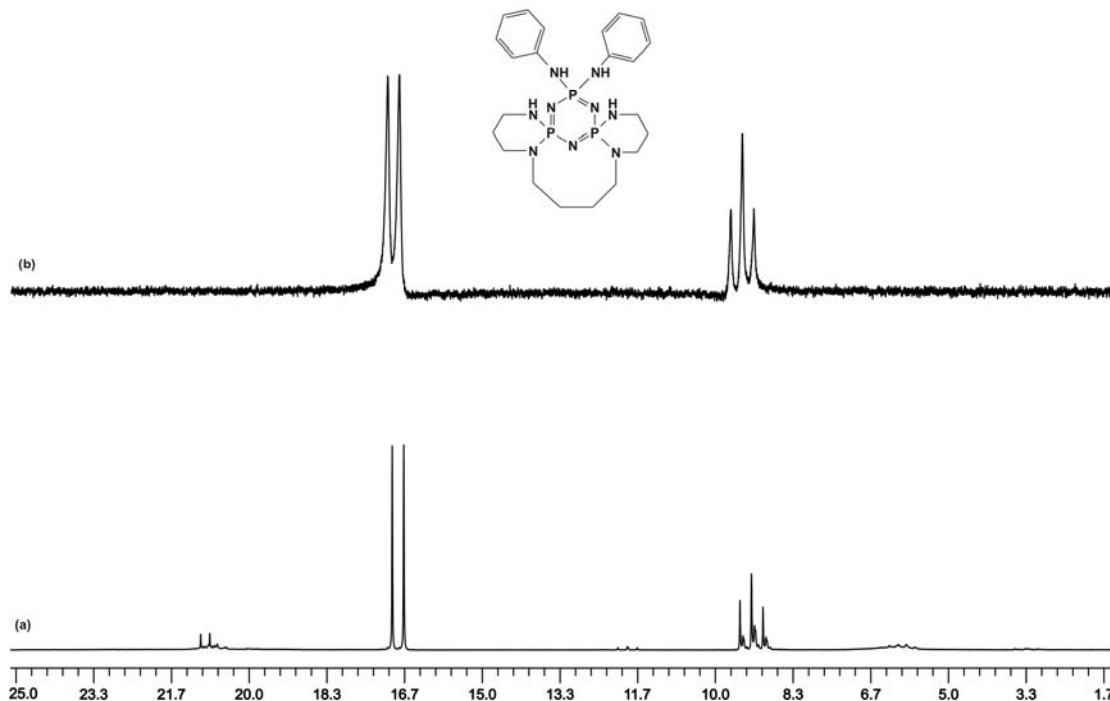
Tez kapsamında, sübstitüe olmuş $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{Cl}_4$ ve $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NHPh}]_2\text{Cl}_4$ fosfazen türevlerinin (**I** ve **IV**) spermin ile reaksiyonları, 1:2 mol oranında, 100 mL kloroformda, baz olarak sperminin kullanılmasıyla ve sırasıyla 4 ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{Cl}_4$ (**I**) ile sperminin (1:2 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, yüksek verimle dispiroansa yapısındaki ürünün (**III**) oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.3a).



Spektrum 6.3. (a) III Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) III Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

$N_3P_3[NHPh]_2Cl_4$ (IV) ile sperminin (1:2 mol) reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde ise yüksek verimle dispiroansa yapısındaki ürünün (VI) oluştuğu gözlemlendi (Spektrum 6.4a).



Spektrum 6.4. (a) VI Bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) VI Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilere göre de sperminin trimere dispiroansa şeklinde (III ve VI) bağlandığı görüldü (Şekil 5.5 ve Şekil 5.10).

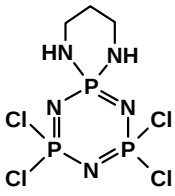
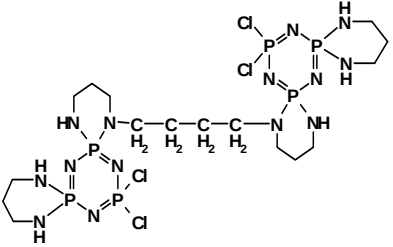
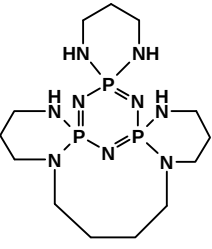
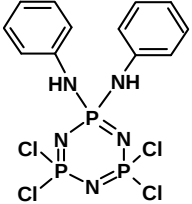
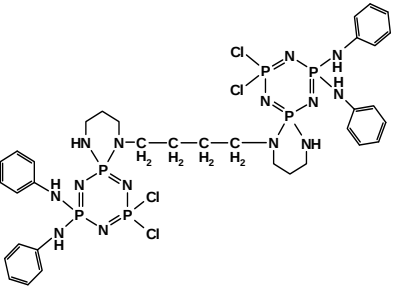
Bu tez kapsamındaki çalışmalar 108T355 Nolu TÜBİTAK Projesinin bir bölümünü oluşturmaktadır. Söz konusu TÜBİTAK projesinde amaç, yeni tip kiral özellik göstermesi muhtemel köprülü spermin türevi siklofosfazatrien ve dispiroansa spermin türevi siklofosfazatrien bileşiklerinin sentezi için en uygun reaksiyon

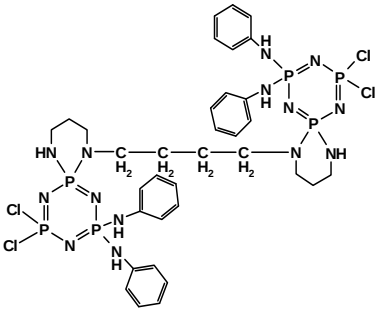
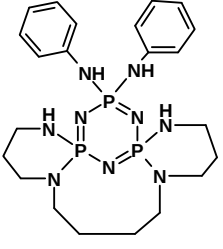
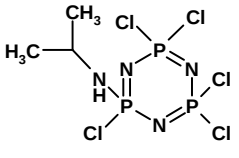
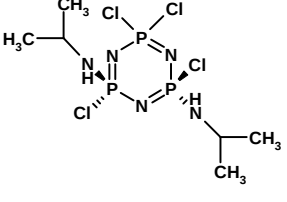
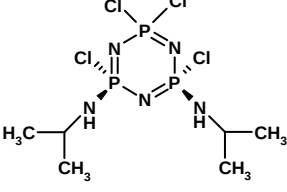
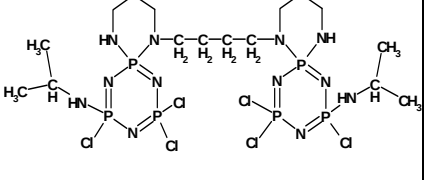
şartlarını belirlemek, sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak ve biyolojik aktivitelerini incelemektir.

Bu tezde, sentezlenen bileşikler ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Polyhedron 29 (2010) 1209–1218 dergisinde yayınlandı.

Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ve yapı incelemeleri tamamlanan bileşiklerin biyolojik aktivite çalışmaları devam etmekte olup, biyolojik aktivite özelliği gösterebilecek bileşikler olarak düşünülmektedir.

Tablo 6.1. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formülü ve Molekül Ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	I	$C_3H_8Cl_4N_5P_3$ 348	Kristal	
2	II/1	$C_{16}H_{38}Cl_4N_{14}P_6$ 754	Rasemik Kristal	
3	III	$C_{13}H_{30}N_9P_3$ 405	Kristal	
4	IV	$C_{12}H_{12}Cl_4N_5P_3$ 461	Kristal	
5	V/1	$C_{34}H_{46}Cl_4N_{14}P_6$ 978	Rasemik Kristal	

6	V/2	$C_{34}H_{46}Cl_4N_{14}P_6$ 978	Mezo Beyaz Katı	
7	VI	$C_{22}H_{34}N_9P_3$ 517	Kristal	
8	VII	$C_3H_8Cl_5N_4P_3$ 370	Beyaz Katı	
9	VIII/1	$C_6H_{16}Cl_4N_5P_3$ 392	Yagımsı	
10	VIII/2	$C_6H_{16}Cl_4N_5P_3$ 392	Kristal	
11	IX	$C_{16}H_{38}Cl_6N_{12}P_6$ 797	Yagımsı	

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. **ALLCOCK, H.R.**; *J. Am. Chem. Soc.* 85, 4050, **1963**
2. **ALLCOCK, H.R.**; *Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, Newyork, 1972*
3. **ALLCOCK, H.R.**; ERİC, R.; DİDİER, L.; MİREİLLE, A.; JEAN-PIERRE, C.; *Macromolecules* 29, 1951, **1996**
4. **ALLCOCK, H. R.**; KELAM, E. C. *Solid State Ionics*, 156(3), 401–414, **2003**
5. **ALLEN, C.W.**; Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes, *Chem.Rev.*, 91, 119-135, **1991**
6. **ALLEN, C.W.**, Linear cyclic and polimeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130,137-173, **1994**
7. **AUDRIETH,F.**; TOY, A. D. F.; Steinman R., *Chem. Rev.*, 32, 109, **1943**
8. **BARTSCH, R.A.**; LEE, E.K. ; CHUN, S.; ELKARİM, N.; BRANDT, K.; PARWOLİK-CZOMPERLİK, I.; SİWY, M.; LACH, D.; SİLBERRİNG, J.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.,2* , 442, **2002**
9. **BEAK, H.**; CHO, Y.; LEE, C.O.; AND SHON, Y.S.; *Anti Cancer Drugs.*, 11(9), 715-725, **2000**
10. **BEŞLİ, S**; COLES, S.J.; DAVİES, D.B.; EATON, R.J.; HURSTHOUSE, M.B.; KILIÇ, A.; SHAW, R.A.; YENİLMEZ ÇİFTÇİ, G.; AND YEŞİLOT, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (16), 4943–4950, **2003**
11. **BREZA M.**, *Polyhedron*, 19,389, **2000**
12. **CARMELA, M.** ; LAURA, M. ; STEFANIE, F. ; *Chem. Abs. Rew.*, 3, (6), 425-429, **1983**
13. **CHANDRASEKHAR, V.**; KRİSHNAMURTHY, S.S.; VASUDEVA MURTHY, A.R.; SHAW, R.A.; WOODS, M.; *Inorg.nucl.Chem.Letters* 17, 181-185, **1981**
14. **CHAPLİN A.B.**, HARRİSON J.A. and DYSON J.P. *Inorganic Chemistry*, 44, 8407-8417, **2005**
15. **COLES, S.J.**; DAVİES, D.B.; EATON, R.J.; HURSTHOUSE, M.B.; KILIÇ, A.; MAYER, T.A.; SHAW, R.A.; YENİLMEZ, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 365-370, **2002**

16. **CORBRIDGE, D.E.C.**; *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds, (Elsevier), 333-365, 1974*
17. **DAS, S.K.**; KEAT, R.; SHAW, R.A. AND SMITH, B.C.; *J.Chem.Soc. (A)*, 1677, **1966**
18. **DAVIES, D.B.** ; LAYTON, T.A.; EATON, R.J. ; SHAW, R.A. ;EGAN, A.; HURSTHOUSE, M.B.SYKARA, G.D.;CZOMPERLIK, I.;SIWY,M. AND BRANDT, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 122, (50) 12447-12457, **2000**
19. **DAVIES, D.B.** ; PORWOLIK-CZOMPERLIK, I. ; BRANDT, K. ; CLAYTON, T.A. ; EATON, R.J. ; SHAW, R.A. ; *Inorg. Chem.*, 41, 4944-4951, **2002**
20. **GANAPATHIAPPAN, S.**; KRISHNAMURTHY, S.S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 579-584, **1987**
21. **GERHARDT, C.**; *Ann. Chim. Phys.*, 18, 188, **1846**
22. **GERHARDT, C.**; *Compt. Rend. Hebd. Sěances Acad. Sci.*, 22, 858, **1846**
23. **GLADSTONE, J.H.**; **HOLMES, J.D.**; *J. Chem. Soc., London*, 17, 225, **1864**
24. **GLADSTONE, J.H.**; **HOLMES, J.D.**; *Ann. Chim. Phys.*, 3, 465, **1864**
25. **GLERİA, M.**; DE JAEGER R.; *J. Inorg. and Organometal. Polymers*, 11, 1-45, **2001**
26. **GUERCH, G.**; GRAFFEUIL, M.; LABARRE, J.F.; ENJALBERT, R.; LAHANA, R.; SOURNIES, F.; *J. Mol. Struct.* 95, 237, **1982**
27. **HUTMACHER, D. W.** and MARTİNA, M.; *Polym Int* ; 56, 145–157, **2007**
28. **KRAUSE, W. E.**; PARVEZ, M.; VISSCHER, K. B. and ALLCOCK, H. R. *Inorg. Chem.* 35, 6337-6338, **1996**
29. **KIENER, V.**; WUNSCH, G.; BEWERT, W.; ADOLPI, H., C.A.(Vol: 78, 107015w) *Ger. Offen.*, 2.139.691, **1973**
30. **KRISHNAMURTY, S.S.**; LİNGLEY, D.J.; SHAW, R:A. AND WOODS, M.; *Phosphorus and Sulfur*, 4, 379-382, **1978**
31. **KRISHNAMURTY, S.S.**; SAU, A.C.; VASUDEVA MURTHY, A. R.; KEAT, R.; SHAW, R:A. AND WOODS, M.; *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, 1980 – 1985, **1977**
32. **KUSUDA, T.**; HAKOZAKI, S.; KAJIWARA N.; C.A. (Vol 121, 302264k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06, 136, 272 [94, 136, 272]*, **1992**

33. **LABARRE, J.F.;** LEVY, G.; SOURNIES, F.; *Journal of Molecular Structure*, 63, 127-130, **1980**
34. **LABARRE , J.F.;** SOURNIES, F; GUERCH,G.; *Journal of Molecular Structure*, 117, 59-72, **1984**
35. **LABARRE, J.-F.,** GUERCH, G.; SOURNIES, F.; LAHANA, R.; ENJALBERT, R.; GALY; J.; *J. Mol. Struct.* 116, 75–88, **1984**
36. **LABARRE, J.F.;** SOURNIES F.; SPREAFICO F.; FILIPESCHI, S.; Jin, X.Q.; *Journal of Molecular Structure*, 147, 161-173, **1986**
37. **LEDERLE, H.;** KOBER, E.; *J. Chem .Eng. Data*, 11, 221, **1966**
38. **LENSINK, C.B.;** *J.Chem. Soc. Dalton Trans* 1521-1526, **1984**
39. **LIEBIG, A.;** *Ann. Chem.*, 11, 139, **1834**
40. **MEYER, K. H.;** LOTMAR, W.; PANKOW, G.W.; *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930, **1936**
41. **MIZUSAKI, H.;** MORIYAMA, K.; KATO M.; YANO S.; KAJIWARA M.; *Liquid Crystals*,18, 5, 795, **1995**
42. **MORIYA, K.;** MASUDA, T.; YANO, S.; SUZUKI, T.; KAJIWARA, M. ;*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 318, 267–277, **2001**
43. **OHASHI, M.;** ANZAI M.; C.A.(Vol 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai*, 3(3), 401, **1984**
44. **PALMA, G.;** VALENTI F.; PARNIGOTTO P.P.; CALICET P.; VERONESE, F.M.; LORA S.; LANGONE F.; *Biomaterials*, 16(5), 347, **1995**
45. **SCHENK, R.;** ROMER, G.; *Ber.* 57B, 1343, **1924**
46. **SHAW, R.A.;** FITZSIMMONS, B.W.; SMITH, B.C.; *Chem. Rev.*, 62, 247-281, **1962**
47. **SHAW, R.A.;** DESAI, V.B.; SMITH, B.C.; *Journal of the Chemical Society.* 2023-2025, **1970**
48. **SOEDIN, V.;** *Chem. Abs.* 36, 11, **1994**
49. **SULLIVAN, J.M.;** MEDINA, R.; *Chemical Abstract* (Vol 133,177559k) *Def. Publ .U.S .Pat. Off. T.S.* 105, 605, **1984**
50. **SULLIVAN, G. R. ;** *Top. Stereochem.*, 10, 287, **1978**
51. **STOKES, H.N.;** *Z. Anorg. Chem.* 19, 36, **1899**
52. **TOY, A.D.F.;** *Phosphonitrilic Chlorides*, 459, **1960**

53. **VAN DER HUIZEN, A. A.;** VAN DE GRAMPPEL, J. C.; RUSCH, J. W.; WILTING, T.; BOLHIUS, F.; MEETSMA, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1317-1327, **1986**.
54. **YENILMEZ ÇİFTÇİ, G.;** TANRIVERDI, E.; and ZORLU, Y.; *Heterocycles* Vol:75(3), 635-643, **2008**
55. **ZHOU, X. Y.;** WESTON, J.; CHALKOVA, E.; HOFMANN, M. A.; AMBLER, C. M.; ALLCOCK, H. R.; LVOV, S. N. *ElectrochimActa*, 48(14–16), 2173–2180, **2003**
56. **WICHELHAUS, H.;** *Ber. dtsh. chem. Ges.* 3, 163-166, **1870**
57. **WALKER, B.J.;** *Organophosphorus Chemistry*, 91, **1972**

ÖZGEÇMİŞ

Elif Şenkuytu 27.06.1981 yılında Yalova’da doğdu. İlkokulu İsmet Paşa İlkokulu’nda, ortaokulu Gazi Osman Paşa İlköğretim Okulu’nda ve liseyi Anadolu Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü’nde tamamladı. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden mezun oldu. 2006-2008 yılları arasında Yalova Çınar Dershanesi’nde Kimya Öğretmenliği yaptı. 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.

Ek.1. II/2 Nuramalı Bileşiğın Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₁₆ H ₃₈ Cl ₄ N ₁₄ P ₆
Molekül Ağırlığı	754.22
T(K)	120(2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/c
a (Å)	9.3533(2)
b (Å)	37.5367(5)
c (Å)	9.4217(2)
β(deg.)	109.0980(10)
V (Å³)	3125.82(11)
Z	4
μ (mm⁻¹)	0.724
Ref. Collected	22101
Indep. Ref.	5499
Data	5324
R(int)	2.02
Goodness-of-fit on F²	1.009
R(F)^a	0.0284
Rw(F²)^b	0.0731

Tablo 2. Bağ Uzunlukları [$\text{\AA}$] ve Bağ Açıları [$^{\circ}$].

P4-N6	1.5645(17)	N13-P6-N14	104.12(9)
P4-N4	1.5697(17)	N1-P1-N3	120.64(9)
P4-C14	2.0158(7)	N1-P1-C11	108.04(7)
P4-C13	2.0529(7)	N3-P1-C11	107.18(6)
P3-N2	1.6085(16)	N1-P1-C12	109.79(7)
P3-N3	1.6215(16)	N3-P1-C12	109.53(7)
P3-N9	1.6430(17)	C11-P1-C12	99.53(3)
P3-N10	1.6561(16)	N2-P2-N1	114.81(9)
P6-N5	1.5804(17)	N2-P2-N8	110.78(9)
P6-N6	1.6287(17)	N1-P2-N8	109.23(9)
P6-N13	1.6403(17)	N2-P2-N7	110.37(9)
P6-N14	1.6540(17)	N1-P2-N7	106.93(9)
P1-N1	1.5677(16)	N8-P2-N7	104.12(9)
P1-N3	1.5728(17)	N5-P5-N12	110.05(9)
P1-C11	2.0096(7)	N5-P5-N4	113.93(9)
P1-C12	2.0387(7)	N12-P5-N4	110.56(9)
P2-N2	1.5842(16)	N5-P5-N11	109.41(9)
P2-N1	1.6349(16)	N12-P5-N11	103.69(9)
P2-N8	1.6475(17)	N4-P5-N11	108.68(9)
P2-N7	1.6597(17)	P6-N5-P5	125.78(11)
P5-N5	1.5871(16)	P1 -N3-P3	120.85(10)
P5-N12	1.6220(18)	P1-N1-P2	118.34(10)
P5-N4	1.6434(17)	P4-N6-P6	117.28(10)
P5-N11	1.6528(17)	P2-N2-P3	126.90(10)
N8-C1	1.483(3)	P4-N4-P5	119.66(10)
N11-C10	1.478(2)	C1-N8-P2	119.94(14)
N11-C11	1.480(2)	C10-N11-C11	113.17(15)
N7-C3	1.483(3)	C10-N11-P5	116.20(13)
N14-C16	1.484(2)	C11-N11-P5	119.78(13)
N9-C4	1.470(3)	C3-N7-P2	113.71(13)
N13-C14	1.469(3)	C16-N14-P6	114.19(13)
N12-C13	1.465(3)	C4-N9-P3	119.54(14)
N10-C6	1.470(3)	C14-N13-P6	119.17(15)
N10-C7	1.474(2)	C13-N12-P5	121.31(15)
C11-C12	1.519(3)	C6-N10-C7	113.82(15)
C12-C13	1.525(3)	C6-N10-P3	119.62(13)
C4-C5	1.512(3)	C7-N10-P3	117.63(13)
C6-C5	1.520(3)	N11-C11-C12	113.45(16)
C10-C9	1.523(3)	C11-C12-C13	110.99(16)
C15-C14	1.524(3)	N9-C4-C5	108.71(17)
C15-C16	1.529(3)	N10-C6-C5	112.03(17)
C9-C8	1.520(3)	N11-C10-C9	113.40(16)
C8-C7	1.527(3)	C14-C15-C16	112.01(17)
C2-C3	1.517(3)	C8-C9-C10	113.13(16)
C2-C1	1.521(3)	N12-C13-C12	109.25(16)
N6-P4-N4	121.62(9)	C9-C8-C7	111.82(16)
N6-P4-C14	107.26(7)	C3-C2-C1	111.61(17)
N4-P4-C14	109.06(7)	N14-C16-C15	112.13(17)
N6-P4-C13	110.37(7)	N8-C1-C2	111.08(16)
N4-P4-C13	107.22(7)	N10-C7-C8	114.95(16)
C14-P4-C13	98.95(3)	N7-C3-C2	111.82(16)
N2-P3-N3	113.55(8)	C4-C5-C6	111.43(17)
N2-P3-N9	112.42(9)	N13-C14-C15	109.62(17)
N3-P3-N9	107.56(9)		
N2-P3-N10	112.55(8)		
N3-P3-N10	108.49(8)		
N9-P3-N10	101.46(9)		
N5-P6-N6	115.92(9)		
N5-P6-N13	108.37(9)		
N6-P6-N13	110.88(9)		
N5-P6-N14	111.40(9)		
N6-P6-N14	105.51(9)		

Ek.2. III Nura malı Bileşğin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	$C_{13} H_{30} N_9 P_3 \cdot 2(CH_2Cl_2) \cdot H_2O$
Molekül Ağırlığı	589.24
T(K)	293.(2)
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay grubu	Pna21
a (Å)	24.2311(2)
b (Å)	13.67290(10)
c (Å)	25.2186(2)
V (Å³)	8355.16(14)
Z	16
μ (mm⁻¹)	0.232
Ref. Collected	63773
Indep. Ref.	13894
Data	12739
R(int)	3.09
Goodness-of-fit on F²	1.222
R(F)_a	0.0581
Rw(F₂)_b	0.1211

Tablo 2. Seçilmiş Bağ Uzunlukları [$\text{\AA}$] ve Bağ Açıları [$^\circ$].

P1 N3	1.603(5)	P3 N2	1.603(5)
P1 N1	1.613(5)	P3 N18	1.653(5)
P1 N14	1.656(5)	P3 N17	1.672(5)
P1 N13	1.661(5)	N13 C1	1.444(8)
P2 N1	1.598(5)	N13 H13	0.86
P2 N2	1.606(5)	N14 C3	1.468(8)
P2 N15	1.651(6)	N14 H14	0.86
P2 N16	1.676(6)	N15 C4	1.458(8)
P3 N3	1.592(5)	N15 H15	0.86
N16 C7	1.480(11)	C10 H10B	0.97
N16 C6	1.482(9)	C11 C12	1.484(12)
N17 C11	1.484(9)	C11 H11A	0.97
N17 C10	1.484(11)	C11 H11B	0.97
N18 C13	1.448(9)	C12 C13	1.468(10)
N18 H18	0.86	C12 H12A	0.97
C1 C2	1.525(9)	C12 H12B	0.97
C1 H1A	0.97	C13 H13A	0.97
C1 H1B	0.97	C13 H13B	0.97
C2 C3	1.522(9)	N3 P1 N1	116.3(2)
C2 H2A	0.97	N3 P1 N14	108.5(3)
C2 H2B	0.97	N1 P1 N14	109.0(3)
C3 H3A	0.97	N3 P1 N13	109.5(3)
C3 H3B	0.97	N1 P1 N13	109.6(3)
C4 C5	1.487(10)	N14 P1 N13	103.1(3)
C4 H4A	0.97	N1 P2 N2	114.3(3)
C4 H4B	0.97	N1 P2 N15	108.4(3)
C5 C6	1.495(12)	N2 P2 N15	111.8(3)
C5 H5A	0.97	N1 P2 N16	108.4(3)
C5 H5B	0.97	N2 P2 N16	112.5(3)
C6 H6A	0.97	N15 P2 N16	100.6(3)
C6 H6B	0.97	N3 P3 N2	112.4(3)
C7 C8	1.583(14)	N3 P3 N18	109.9(3)
C7 H7A	0.97	N2 P3 N18	109.9(3)
C7 H7B	0.97	N3 P3 N17	109.6(3)
C8 C9	1.341(15)	N2 P3 N17	113.6(3)
C8 H8A	0.97	N18 P3 N17	100.7(3)
C8 H8B	0.97	P2 N1 P1	122.0(3)
C9 C10	1.436(13)	P2 N2 P3	125.8(3)
C9 H9A	0.97	P3 N3 P1	123.5(3)
C9 H9B	0.97	C1 N13 P1	117.7(5)
C10 H10A	0.97	C1 N13 H13	121.1
P1 N13 H13	121.2	C3 N14 P1	113.7(4)
C3 N14 H14	123.2	C7 N16 C6	115.9(6)
P1 N14 H14	123.0	C7 N16 P2	116.5(6)
C4 N15 P2	119.8(5)	C6 N16 P2	118.6(5)
C4 N15 H15	120.2	C11 N17 C10	116.0(6)
P2 N15 H15	120.0	C11 N17 P3	120.7(5)
C10 N17 P3	118.4(5)	C13 N18 P3	120.7(5)
C13 N18 H18	119.5	C3 C2 C1	111.2(6)
P3 N18 H18	119.8	C3 C2 H2A	109.3
N13 C1 C2	112.6(6)	C1 C2 H2A	109.4
N13 C1 H1A	109.2	C3 C2 H2B	109.5
C2 C1 H1A	109.3	C1 C2 H2B	109.3
N13 C1 H1B	108.7	H2A C2 H2B	108.1
C2 C1 H1B	109.0	N14 C3 C2	111.1(5)
H1A C1 H1B	107.9	C2 C3 H3A	109.5
N14 C3 H3A	109.4		

Ek.3. V/2 Nuramalı Bileşiğin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₃₄ H ₄₆ N ₁₄ P ₆ Cl ₄ .3(CH ₃ OH)
Molekül Ağırlığı	1074.59
Kristal Sistemi	monoclinic
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	12.7765(2)
<i>b</i> (Å)	20.0542(3)
<i>c</i> (Å)	19.4903(4)
α (°)	90.00
β (°)	94.222(2)
γ (°)	90.00
<i>V</i> (Å³)	4980.30(15)
<i>Z</i>	4
μ (cm⁻¹)	0.482
ρ (calcd) (g cm⁻³)	1.433
No of Refl. Coll.	44345
No of Refl. Total	12312
No of Refl. Unique	10355
<i>R</i>_{int}	0.0268
2θ_{max} (°)	56.60
<i>T</i>_{min} / <i>T</i>_{max}	0.7773/0.9097
No of Parameters	648
R [<i>F</i>² > 2σ(<i>F</i>²)]	0.0331
wR	0.0857

Tablo 2. Bağ Uzunlukları [$\text{\AA}$] ve Bağ Açıları [$^{\circ}$].

C13	P6	2.0062(7)	C6	C5	1.526(3)
P1	N1	1.5918(17)	C6	H6A	0.9700
P1	N3	1.6219(18)	C6	H6B	0.9700
P1	N7	1.6585(18)	C7	C6	1.521(3)
P1	N8	1.6585(16)	C7	H7A	0.9700
P2	N1	1.6031(17)	C7	H7B	0.9700
P2	N2	1.6203(17)	C8	C9	1.523(3)
P2	N11	1.6477(17)	C8	H8A	0.9700
P2	N12	1.6446(17)	C8	H8B	0.9700
P3	C11	2.0199(7)	C9	H9A	0.9700
P3	C12	2.0087(7)	C9	H9B	0.9700
P3	N2	1.5716(17)	C10	C9	1.520(3)
P3	N3	1.5659(19)	C10	H10A	0.9700
P4	N4	1.5898(16)	C10	H10B	0.9700
P4	N6	1.6440(17)	C11	C12	1.386(3)
P4	N9	1.6493(17)	C11	C16	1.397(3)
P4	N10	1.6330(18)	C12	H12	0.9300
P5	N4	1.5965(17)	C13	C12	1.385(3)
P5	N5	1.6120(17)	C13	C14	1.386(3)
P5	N13	1.6441(18)	C13	H13	0.9300
P5	N14	1.6431(17)	C14	H14	0.9300
P6	C14	2.0361(7)	C15	C14	1.382(3)
P6	N5	1.5671(17)	C15	C16	1.390(3)
P6	N6	1.5715(17)	C15	H15	0.9300
N7	C1	1.485(3)	C16	H16	0.9300
N7	H7'	0.80(3)	C18	C17	1.392(3)
N8	C3	1.482(2)	C18	C19	1.390(3)
N8	C4	1.474(2)	C18	H18	0.9300
N9	C7	1.473(2)	C19	C20	1.389(3)
N9	C8	1.480(2)	C19	H19	0.9300
N10	C10	1.469(2)	C20	H20	0.9300
N10	H10'	0.853(18)	C21	C20	1.387(3)
N11	C11	1.425(2)	C21	C22	1.389(3)
N11	H11'	0.849(18)	C21	H21	0.9300
N12	C17	1.426(2)	C22	C17	1.390(3)
N12	H12'	0.84(3)	C22	H22	0.9300
N13	C23	1.410(3)	C23	C28	1.393(3)
N13	H13'	0.81(3)	C24	C23	1.394(3)
N14	C29	1.410(3)	C24	C25	1.389(3)
N14	H14'	0.82(3)	C24	H24	0.9300
C1	H1A	0.9700	C25	H25	0.9300
C1	H1B	0.9700	C26	C25	1.385(3)
C2	C1	1.520(3)	C26	C27	1.385(3)
C2	H2A	0.9700	C26	H26	0.9300
C2	H2B	0.9700	C27	H27	0.9300
C3	C2	1.523(3)	C28	C27	1.388(3)
C3	H3A	0.9700	C28	H28	0.9300
C3	H3B	0.9700	C29	C30	1.395(3)
C4	C5	1.525(3)	C29	C34	1.387(3)
C4	H4A	0.9700	C30	C31	1.388(3)
C4	H4B	0.9700	C30	H30	0.9300
C5	H5A	0.9700	C31	C32	1.381(4)
C5	H5B	0.9700	C34	H34	0.9300
C31	H31	0.9300	C34	C33	1.393(3)
C32	H32	0.9300			
C33	C32	1.384(4)			
C33	H33	0.9300			

N1 - P1 - N3	115.02(9)	P5 -N13 -H13'	116.8(19)
N1 -P1- N7	109.60(9)	C23 -N13- P5	128.13(15)
N1 - P1 - N8	111.30(8)	C23- N13- H13'	115.1(19)
N3 - P1 - N7	106.08(10)	P5- N14 -H14'	115.8(17)
N3 - P1- N8	109.51(9)	C29 -N14 -P5	127.63(15)
N - P1- N7	104.69(9)	C29 -N14 -H14'	116.3(17)
N1- P2 - N2	114.61(9)	N7 -C1- C2	111.85(17)
N1- P2 - N11	107.25(9)	N7 -C1 -H1A	109.2
N1 -P2 - N12	112.26(9)	N7- C1- H1B	109.2
N2 -P2 -N11	112.17(9)	C2- C1- H1A	109.2
N2 - P2 - N12	106.83(9)	C2 -C1- H1B	109.2
N12 - P2- N11	103.19(9)	H1A -C1-H1B	107.9
Cl2 - P3 - Cl1	100.32(3)	C1- C2 -C3	111.59(18)
N2 - P3 - Cl1	109.96(7)	C1- C2- H2A	109.3
N2 -P3- Cl2	106.87(7)	C1 -C2 -H2B	109.3
N3 - P3 - Cl1	108.44(7)	C3-C2 -H2A	109.3
N3 - P3 - Cl2	109.59(7)	C3- C2- H2B	109.3
N3 - P3- N2	119.88(9)	H2A- C2 -H2B	108.0
N4 - P4 - N6	113.87(9)	N8 -C3 -C2	112.75(17)
N4 - P4 - N9	110.43(9)	N8- C3 -H3A	109.0
N4 - P4 - N10	108.64(9)	N8 -C3 -H3B	109.0
N6 - P4 - N9	108.54(9)	C2 -C3 -H3A	109.0
N10 - P4 - N6	112.34(9)	C2- C3 -H3B	109.0
N10 - P4 - N9	102.42(9)	H3A -C3 -H3B	107.8
N4 -P5 - N5	116.32(9)	N8 -C4 -C5	112.88(16)
N4 -P5 - N13	114.30(9)	N8 -C4 -H4A	109.0
N4 -P5 -N14	102.63(9)	N8 -C4- H4B	109.0
N5 - P5 - N13	103.97(9)	C5 -C4 -H4A	109.0
N5 - P5- N14	111.43(9)	C5- C4 -H4B	109.0 ?
N14 - P5- N13	108.14(9)	H4A- C4 -H4B	107.8
Cl3- P6- Cl4	98.92(3)	C4 -C5 -C6	112.70(16)
N5 -P6- Cl3	109.63(7)	C4-C5- H5A	109.1
N5- P6 -Cl4	107.72(7)	C4 -C5 -H5B	109.1
N5 -P6- N6	120.29(9)	C6 -C5 -H5A	109.1
N6 -P6 -Cl3	107.93(7)	C6 -C5 -H5B	109.1
N6 -P6- Cl4	110.24(7)	H5A -C5 -H5B	107.8
P1 -N1 -P2	124.60(11)	C7- C6 -C5	110.96(16)
P3- N2 -P2	119.98(11)	C7 -C6 -H6A	109.4
P3 -N3-P1	121.34(11)	C7 -C6 -H6B	109.4
P4- N4 -P5	124.06(10)	C5 -C6- H6A	109.4
P6 -N5 -P5	119.53(11)	C5- C6- H6B	109.4
P6 -N6 -P4	120.83(10)	H6A -C6 -H6B	108.0
P1- N7 -H7'	108.1(18)	N9 -C7 -C6	112.59(16)
C1- N7- P1	115.35(14)	N9 -C7- H7A	109.1
C1- N7 -H7'	111.6(19)	N9-C7 -H7B	109.1
C3 -N8 -P1	115.87(13)	C6 -C7- H7A	109.1
C4 -N8 -P1	114.27(13)	C6 -C7 -H7B	109.1
C4 -N8 -C3	112.43(15)	H7A -C7 -H7B	107.8
C7- N9 -P4	114.89(13)	N9 -C8 -C9	112.36(16)
C7 -N9 -C8	114.29(15)	N9- C8 -H8A	109.1
C8 -N9-P4	117.90(13)	N9- C8- H8B	109.1
P4 -N10 -H10'	113.2(18)	C9 -C8- -H8A	109.1
C10 -N10- P4	118.52(14)	C9- C8 H8B	109.1
C10 -N10- H10'	116.6(18)	H8A -C8 -H8B	107.9
P2 -N11- H11'	110.8(19)	C10 -C9- C8	112.27(17)
C11 -N11- P2	122.72(14)	C10 -C9 -H9A	109.2
C11 -N11- H11'	115.3(19)	C10 -C9 -H9B	109.2
P2 -N12- H12'	114.3(19)	C8- C9- H9A	109.2
C17 -N12- P2	121.91(14)	C8 -C9 -H9B	109.2
C17 N12 -H12'	114.9(19)	H9A- C9 -H9B	107.9

N10 -C10- C9	108.26(16)	C34- C29- C30	119.7(2)
N10- C10- H10A	110.0	C34 -C29 -N14	122.28(19)
N10 -C10 -H10B	110.0	C29 -C30 -H30	120.0
C9 -C10 -H10A	110.0	C31 -C30- C29	119.9(2)
C9- C10- H10B	110.0	C31 -C30 -H30	120.0
H10A -C10 -H10B	108.4	C30 -C31 -H31	119.8
C12 -C11 -N11	119.06(17)	C32 -C31 -C30	120.4(2)
C12 -C11 -C16	119.28(19)	C32 -C31- H31	119.8
C16 -C11 -N11	121.67(18)	C31 -C32 -C33	119.7(2)
C11 -C12 -H12	119.8	C31 -C32 -H32	120.1
C13- C12-C11	120.4(2)	C33 -C32 -H32	120.1
C13- C12- H12	119.8	C32 -C33 -C34	120.5(2)
C12- C13 -C14	120.6(2)	C32- C33 -H33	119.8
C12 -C13 -H13	119.7	C34 -C33- H33	119.8
C14 -C13- H13	119.7	C29- C34- C33	119.7(2)
C13 -C14- H14	120.4	C29 -C34 -H34	120.1
C15 -C14- C13	119.1(2)	C33 -C34- H34	120.1
C15- C14- H14	120.4		
C14- C15 -C16	120.9(2)		
C14 -C15- H15	119.6		
C16-C15-H15	119.6		
C11- C16 -H16	120.1		
C15- C16 -C11	119.7(2)		
C15- C16 -H16	120.1		
C18 -C17 -N12	119.81(18)		
C22 -C17- N12	120.86(18)		
C22 -C17 -C18	119.33(18)		
C17 -C18- H18	119.9		
C19 -C18 -C17	120.16(19)		
C19 -C18- H18	119.9		
C18- C19 -H19	119.7		
C20 -C19 -C18	120.58(19)		
C20- C19 -H19	119.7		
C19 -C20- H20	120.5		
C21- C20- C19	119.05(19)		
C21 -C20- H20	120.5		
C20- C21-C22	120.7(2)		
C20- C21 -H21	119.6		
C22- C21 -H21	119.6		
C17 -C22-H22	119.9		
C21- C22- C17	120.16(19)		
C21 -C22 -H22	119.9		
C24 -C23- N13	122.65(18)		
C28 -C23 -C24	119.06(19)		
C28- C23-N13	118.28(18)		
C23 -C24 -H24	119.9		
C25- C24- C23	120.25(19)		
C25 -C24 -H24	119.9		
C24 -C25 -H25	119.7		
C26 -C25- C24	120.7(2)		
C26 -C25 -H25	119.7		
C25 -C26- C27	119.03(19)		
C25 -C26- H26	120.5		
C27 -C26- H26	120.5		
C26 -C27 -C28	120.9(2)		
C26 -C27- H27	119.5		
C28 -C27 -H27	119.5		
C23- C28- H28	120.0		
C27 -C28 -C23	120.08(19)		
C27 -C28 -H28	120.0		
C30 -C29- N14	117.94(19)		

Ek.4. VI Nuralı Bileşimin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₂₂ H ₃₄ N ₉ P ₃ .H ₂ O
Molekül Ağırlığı	535.51
Kristal Sistemi	triclinic
Uzay Grubu	P -1
<i>a</i> (Å)	12.0800(3)
<i>b</i> (Å)	13.8905(4)
<i>c</i> (Å)	16.3567(4)
α (°)	93.741(2)
β (°)	103.131(3)
γ (°)	107.151(3)
<i>V</i> (Å³)	2528.07(11)
<i>Z</i>	4
μ (cm⁻¹)	0.266
ρ (calcd) (g cm⁻³)	1.407
No of Refl. Coll.	43250
No of Refl. Total	12497
No of Refl. Unique	10241
<i>R</i>_{int}	0.0285
$2\theta_{\max}$ (°)	56.84
<i>T</i>_{min} / <i>T</i>_{max}	0.8741/0.9365
No of Parameters	654
R [<i>F</i>² > 2σ(<i>F</i>²)]	0.0536
wR	0.1461

Tablo 2. Bağ Uzunlukları [Å] ve Bağ Açıları [°].

P1 -N1	1.605(2)	C6 -C5	1.509(5)
P1 -N3	1.602(2)	C6 -H6A	0.9700
P1 -N4	1.670(2)	C6 -H6B	0.9700
P1 -N7	1.645(2)	C7 -C6	1.534(4)
P2 -N1	1.601(2)	C7- H7A	0.9700
P2- N2	1.609(2)	C7 -H7B	0.9700
P2 -N5	1.657(2)	C8 -C9	1.509(4)
P2 -N6	1.643(2)	C8 -H8A	0.9700
P3 -N2	1.584(2)	C12- C13	1.388(4)
P3 -N3	1.597(2)	C12- H12	0.9300
P3- N8	1.669(2)	C13- C14	1.382(4)
P3- N9	1.664(2)	C13- H13	0.9300
N4 -C1	1.465(3)	C14- C15	1.384(4)
N4 -C10	1.470(3)	C14 -H14	0.9300
N5 -C4	1.467(3)	C15- H15	0.9300
N5 -C5	1.464(3)	C16 -C15	1.390(4)
N6 -C7	1.467(3)	C16 -H16	0.9300
N6- H6	0.76(3)	C17- C22	1.399(3)
N7 -C8	1.467(3)	C17 -C18	1.394(3)
N7 -H7	0.76(4)	C18 -C19	1.390(4)
N8- C11	1.401(3)	C18 -H18	0.9300
N8 -H8	0.86(3)	C19- H19	0.9300
N9- C17	1.407(3)	C20- C19	1.382(4)
N9- H9	0.87(3)	C20- H20	0.9300
C1 -C2	1.541(4)	C21- C20	1.386(4)
C1- H1A	0.9700	C21- H21	0.9300
C1 -H1B	0.9700	C21 -C22	1.385(4)
C2 -C3	1.521(4)	C22 -H22	0.9300
C2- H2A	0.9700	C10 -H10A	0.9700
C2- H2B	0.9700	C10 -H10B	0.9700
C3 -H3A	0.9700	C11- C16	1.393(4)
C3- H3B	0.9700	C11 -C12	1.399(3)
C4- C3	1.527(4)	C8- H8B	0.9700
C4 -H4A	0.9700	C9-H9A	0.9700
C4 -H4B	0.9700	C9- H9B	0.9700
C5 -H5A	0.9700	C10- C9	1.519(4)
C5- H5B	0.9700		
N1- P1- N4	111.46(11)	N2 -P3- N8	113.04(11)
N1- P1 -N7	110.56(11)	N2- P3 -N9	109.61(11)
N3 -P1 -N1	114.56(11)	N3 -P3 -N8	103.39(11)
N3 -P1 -N4	107.79(11)	N3- P3 -N9	111.74(11)
N3- P1 -N7	107.88(11)	N9- P3 -N8	100.15(10)
N7 -P1 -N4	103.99(11)	P2 -N1- P1	124.18(12)
N1- P2- N2	114.28(11)	P3 -N2- P2	123.65(13)
N1 -P2- N5	115.84(12)	P3- N3-P1	122.83(13)
N1 -P2- N6	106.35(11)	C1 -N4- P1	114.37(18)
N2 -P2- N5	106.76(11)	C1 -N4 -C10	114.0(2)
N2- P2- N6	112.27(11)	C10- N4- P1	123.29(17)
N6-P2 -N5	100.61(11)	C5 -N5- P2	117.54(18)
N2 -P3- N3	117.46(11)		

C5 -N5- C4	118.3(2)	H7A- C7 -H7B	07.7
C4 -N5- P2	121.85(17)	N7- C8-C9	111.5(2)
P2 -N6- H6	116(2)	N7- C8 -H8A	109.3
C7 -N6- P2	117.68(17)	N7 -C8- H8B	109.3
C7- N6 -H6	116(2)	C9- C8 -H8A	109.3
P1 -N7 -H7	112(3)	C9 -C8- H8B	109.3
C8 -N7- P1	120.44(18)	H8A -C8 -H8B	108.0
C8- N7 -H7	113(3)	C8- C9 -C10	111.2(2)
P3 -N8 -H8	115(2)	C8 -C9- H9A	109.4
C11- N8 -P3	130.99(18)	C8- C9 -H9B	109.4
C11 -N8- H8	113(2)	C10 -C9- H9A	109.4
P3- N9 -H9	110(2)	C10 -C9 -H9B	109.4
C17 -N9- P3	124.45(17)	H9A -C9 -H9B	108.0
C17 -N9 -H9	113(2)	N4 -C10- C9	112.1(2)
N4 -C1 -C2	114.8(2)	N4 -C10 -H10A	109.2
N4 -C-1 H1A	08.6	N4- C10 -H10B	109.2
N4 -C1- H1B	108.6	C9 -C10 -H10A	109.2
C2 -C1 -H1A	108.6	C9 -C10- H10B	109.2
C2 -C1 -H1B	108.6	H10A -C10 -H10B	107.9
H1A -C1 -H1B	107.5	C16 -C11 -C12	119.3(2)
C3- C2 -C1	112.7(2)	C16 -C11-N8	122.7(2)
C3- C2- H2A	109.1	C12 -C11 -N8	118.0(2)
C3 -C2- H2B	109.1	C13 -C12-C11	120.4(2)
C1- C2- H2A	109.1	C13- C12- H12	119.8
C1- C2 -H2B	109.1	C11- C12- H12	119.8
H2A -C2 -H2B	107.8	C14 -C13- C12	120.1(2)
C2 -C3- C4	115.6(2)	C14 -C13-H13	119.9
C2 -C3- H3A	108.4	C12 -C13 -H13	119.9
C2 -C3 -H3B	108.4	C13 -C14-C15	119.5(2)
C4- C3- H3A	108.4	C13- C14- H14	120.3
C4 -C3- H3B	108.4	C15- C14 -H14	120.3
H3A- C3 -H3B	107.4	C14 -C15 -C16	121.2(3)
N5 -C4 -C3	115.5(2)	C14- C15- H15	119.4
N5- C4 -H4A	108.4	C16 -C15 -H15	119.4
N5 -C4 -H4B	108.4	C11- C16- H16	120.3
C3 -C4 -H4A	108.4	C15-C16 -C11	119.4(2)
C3- C4 -H4B	108.4	C15 -C16-H16	120.3
H4A -C4- H4B	107.5	C18- C17 -N9	123.3(2)
N5- C5 -C6	112.6(2)	C18- C17- C22	119.0(2)
N5 -C5-H5A	109.1	C22 -C17 -N9	117.7(2)
N5 -C5 -H5B	109.1	C17- C18 -H18	120.1
C6- C5 -H5A	109.1	C19-C18 -C17	119.9(2)
C6 -C5 -H5B	109.1	C19 -C18- H18	120.1
H5A- C5 -H5B	107.8	C18- C19 -H19	119.4
C5 -C6 -C7	112.2(2)	C20 -C19 -C18	121.2(2)
C5- C6 -H6A	109.2	C20- C19 -H19	119.4
C5- C6 -H6B	109.2	C19 -C20 -C21	118.8(2)
C7 -C6 -H6A	109.2	C19 -C20 -H20	120.6
C7 -C6 -H6B	109.2	C21- C20- H20	120.6
H6A -C6 -H6B	107.9	C22- C21- C20	120.9(2)
N6- C7 -C6	113.3(2)	C22 -C21- H21	119.5
N6 -C7 -H7A	108.9	C20- C21 -H21	119.5
N6- C7 -H7B	108.9	C21 -C22 -C17	120.1(2)
C6- C7 -H7A	108.9	C21- C22 -H22	119.9
C6- C7 -H7B	108.9	C17- C22 -H22	119.9



The new dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazenes

Gönül Yenilmez Çiftçi^{a,*}, Hakan Dal^b, Esra Tanrıverdi Eçik^a, Tuncer Hökelek^c, Adem Kılıç^a, Elif Şenkuytu^a

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

^b Department of Chemistry, Anadolu University, Eskişehir 26470, Turkey

^c Department of Physics, Hacettepe University, Beytepe, Ankara 06800, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2009

Accepted 15 December 2009

Available online 23 December 2009

Keywords:

Cyclotriphosphazenes

Spermine derivatives

Dispirobino

Dispiroansa

NMR

ABSTRACT

In this study, the crystal structures of the dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazene are characterised for the first time. The reaction of *spiro*-, *gem*-disubstituted cyclotriphosphazene derivatives, $N_3P_3Cl_4R_2$ [$R = NPh, (HN(CH_2)_3NH)_{0.5}, (OCH_2C(CH_3)_2CH_2O)_{0.5}$], (**1–3**), with spermine (**4**), in aprotic solvents such as CH_2Cl_2 results in a series of dispirobino spermine derivatives of cyclotriphosphazene (**5a**, **6a**, **7**), namely spermine bridged compounds. Whereas, in protic solvents such as $CHCl_3$ give, dispiroansa derivatives (**8–10**) namely tetracyclic cyclotriphosphazene. The new series of dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazene (**5a**, **6a**, **7–10**) have been characterised by elemental analysis, mass spectrometry, X-ray (for **5a**, **8**, **10**) and ^1H , ^{31}P NMR spectroscopies.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cyclotriphosphazenes are an important class of inorganic compounds. Different cyclotriphosphazene compounds could be synthesised by reacting with various nucleophiles [1]. The syntheses of a large number of cyclotriphosphazenes with monofunctional or difunctional groups have been reported [2–9]; particularly, singly and double bridged derivatives have been widely studied [10–18]. Most of the bridged cyclotriphosphazene compounds are based on linking two cyclotriphosphazene derivatives with linear primary di-amines [19], polyamines, such as spermidine [20] or spermine which have the tetra-functional biogenic amine [14–25]. Tetra-coordinated phosphorus atoms in cyclotriphosphazenes are pentavalent and thus each phosphorus atom has a potential stereocentre. Although the possibility of optical isomerism in cyclotriphosphazene derivatives, $[(NPXY)_n]$ $n = 3, 4$ was first discussed many years ago [26], chiral properties of these molecules have only recently been elucidated [14–18] and used to investigate reaction mechanisms [27,28]. The reactions of spermine with the cyclotriphosphazenes are well known [17,18] and fully-substituted products are isolated from the reaction between spermine and digem tetrasubstituted cyclotriphosphazenes [18]. There are also some works in the literature about spermine bridged cyclotriphosphazenes and their stereogenic properties [14–16]. Nevertheless, studies on the dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazenes are limited [29,30]. Derivatives of cyclotriphosphazene lead to a number of applications in chemistry such

as anticancer agents [21,31], liquid crystals [32–35], hydrolic fluids and lubricants [36,37], electrical conductivity [38], phase transfer catalyst [39] and flame retardant [40] materials that would depend on substituted groups.

In this work, syntheses of new dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazene (**5a**, **6a**, **7–10**) are presented (Scheme 1). The $>P(N\text{-spiro})$ group in each cyclotriphosphazene ring of **5a**, **6a** and **7** is stereogenic and homotopic, and thus it is anticipated that the spermine bridged cyclotriphosphazene (**5a**, **6a**, **7**) should be chiral and exist in *meso* and *racemic* forms. The *racemic* form of **5a** (*gem*-dianilino derivative) has been separated by column chromatography and its structure has been characterised by X-ray crystallography. The structures of the compounds (**5a**, **6a**, **7–10**) have been determined by elemental analysis, mass spectrometry, ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy. To our best knowledge, this is the first time the X-ray structures of dispiroansa compounds (**8** and **10**) are reported.

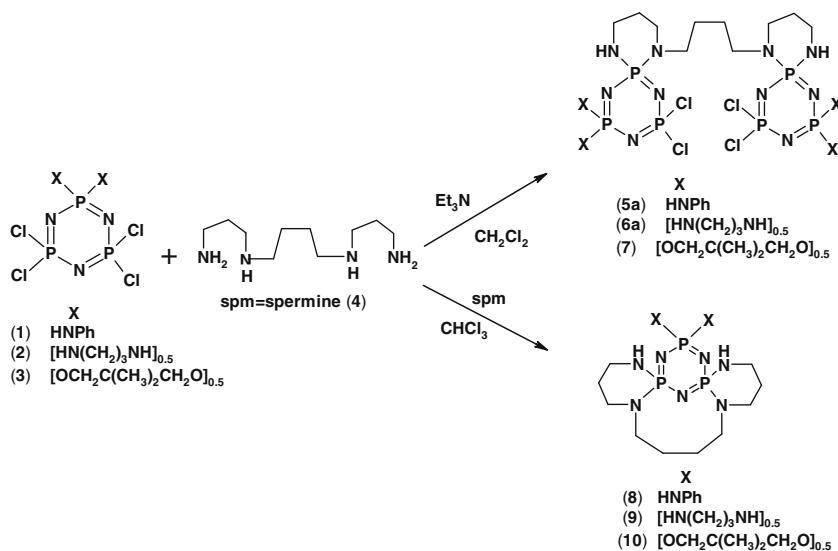
2. Experimental

2.1. Materials

Hexachlorocyclotriphosphazene, trimer, $(N_3P_3Cl_6)$ (Otsuka Chemical Co., Ltd.) was purified by fractional crystallisation from hexane. THF ($\geq 99.0\%$), *n*-hexane ($\geq 96.0\%$), methanol ($\geq 99.0\%$), NaH (60% dispersion in mineral oil), 2,2-dimethyl-1,3-propanediol ($\geq 98.0\%$), 1,3-propanediamine ($\geq 98.0\%$), CH_2Cl_2 ($\geq 99.0\%$), $PhNH_2$ ($\geq 99.0\%$) and $CHCl_3$ (99.0–99.4%). Et_3N ($\geq 99.0\%$) were obtained from Merck. Spermine (99.0%) was obtained from Fluka. All solvents were used after being purified and dried by conventional

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

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



Scheme 1. Dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazenes.

methods. THF was distilled over a sodium–potassium alloy under an atmosphere of dry argon. CDCl_3 for NMR spectroscopy was obtained from Merck.

2.2. Measurements

Elemental analyses were obtained using a Carlo Erba 1106 Instrument. Mass spectra were recorded on a Bruker MicrOTOF LC-MS spectrometer using the electrospray ionization (ESI) method; ^{35}Cl values were used for calculated masses. Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck silica gel plates (Merck, Kieselgel 60, 0.25 mm thickness) with F_{254} indicator. Column chromatography was performed on silica gel (Merck, Kieselgel 60, 230–400 mesh; for 3 g crude mixture, 100 g silica gel was used in a column of 3 cm in diameter and 60 cm in length). All reactions were monitored using TLC in different solvents. ^1H and ^{31}P NMR spectra were recorded in CDCl_3 solutions on a Varian INOVA 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference for ^1H NMR and 85% H_3PO_4 as an external reference for ^{31}P .

2.3. Synthesis

Compounds (**1**, **2**, **3**) were prepared as described in the literatures [41–44], respectively.

2.3.1. Synthesis of compound 5a

Compound **1** [41] (2 g, 4.3 mmol) and Et_3N (2.4 mL, 17.3 mmol) were dissolved in 100 mL of CH_2Cl_2 in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and **4** (0.9 g, 4.3 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 was added under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for 36 h. Triethylamine hydrochloride and any other insoluble material such as oligomers or polymers were filtered off and the solvent was removed by heating at 40 °C. The resulting colourless oil was subjected to column chromatography using CH_2Cl_2 –THF (8:1) as eluent. Compound (**5**) was isolated as white powder product (yield 1.9 g, 44%, m.p. 226–230 °C). *Anal.* Calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_{14}\text{P}_6$, requires: C, 41.73; H, 4.74; N, 20.04, M^+ , 978. Found: C, 41.70; H, 4.70; N, 20.1%; P%, $(\text{M}+\text{H})^+$, 979. ^{31}P NMR of the product **5** showed two sets of signals of an AMX spin system corresponding to the expected mixture of diastereoisomers (Fig. 1b), which were separated by silica gel column chromatography using CH_2Cl_2 –THF (10:1) as eluent. Compound **5a** (racemate)

was isolated as a white solid and recrystallised from methanol and obtained as white crystals (m.p. > 250 °C) suitable for X-ray crystallography. ^1H NMR, CDCl_3 , 298 K: 7.3–7.1 m, 20H, Ar–CH; 3.2–3.08 m, 8H NCH_2 ; 2.68 m, 4H, NHCH_2 ; 2.41–2.50 broad, 6H, NH; 1.68–1.61 m, 8H, CCH_2 (spiro and bridge).

2.3.2. Synthesis of compound 6a

Compound **2** [42,43] (2 g, 5.8 mmol) and Et_3N (3.2 mL, 23.2 mmol) were dissolved in 100 mL of CH_2Cl_2 in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and **4** (1.2 g, 5.8 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 was added under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for 36 h. Triethylamine hydrochloride and any other insoluble material such as oligomers or polymers were filtered off and the solvent was removed by heating at 40 °C. The resulting colourless oil was subjected to column chromatography using THF– CH_2Cl_2 (2:1) as eluent. Compound (**6**) was isolated as a white solid (yield 1.25 g, 57%, m.p. 211–214 °C). *Anal.* Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_{14}\text{P}_6$, requires: C, 25.48; H, 5.08; N, 26.00, M^+ , 754. Found: C, 25.43; H, 5.02; N, 26.07%, $(\text{M}+\text{H})^+$, 755. ^{31}P NMR of the product **6** showed two sets of signals of an AMX spin system corresponding to the expected mixture of diastereoisomers (Fig. 2b), which were separated by silica gel column chromatography using CH_2Cl_2 –THF (1:1). Compound (**6a**) was isolated as a white solid (m.p. > 250 °C). ^1H NMR, CDCl_3 , 298 K: 3.4–3.15 m, 8H NCH_2 ; 3.02–2.08 m, 12H, NHCH_2 ; 2.6 broad, 6H, NH; 1.8–1.61 m, 12H, CCH_2 (spiro and bridge).

2.3.3. Synthesis of compound 7

Compound **3** [44] (2 g, 5.3 mmol) and Et_3N (2.9 mL, 21.2 mmol) were dissolved in 100 mL of CH_2Cl_2 in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and **4** (1.07 g, 5.3 mmol) in 50 mL of CH_2Cl_2 was added to the stirred solution under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for 36 h. Triethylamine hydrochloride and any other insoluble material such as oligomers or polymers were filtered off and the solvent was removed by heating at 40 °C. The resulting colourless oil was subjected to column chromatography using *n*-hexane–THF (3:1) as eluent. Compound (**7**) was isolated as a white solid (yield 1.8 g, 42%, m.p. 188–192 °C). *Anal.* Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{O}_4\text{P}_6$, requires: C, 29.50; H, 5.20; N, 17.20, M^+ , 814. Found: C, 29.55; H, 5.18; N, 17.24%, $(\text{M}+\text{H})^+$, 815. ^1H NMR, CDCl_3 , 298 K: 4.26 m, 4H, OCH_2 , 3.95 m,

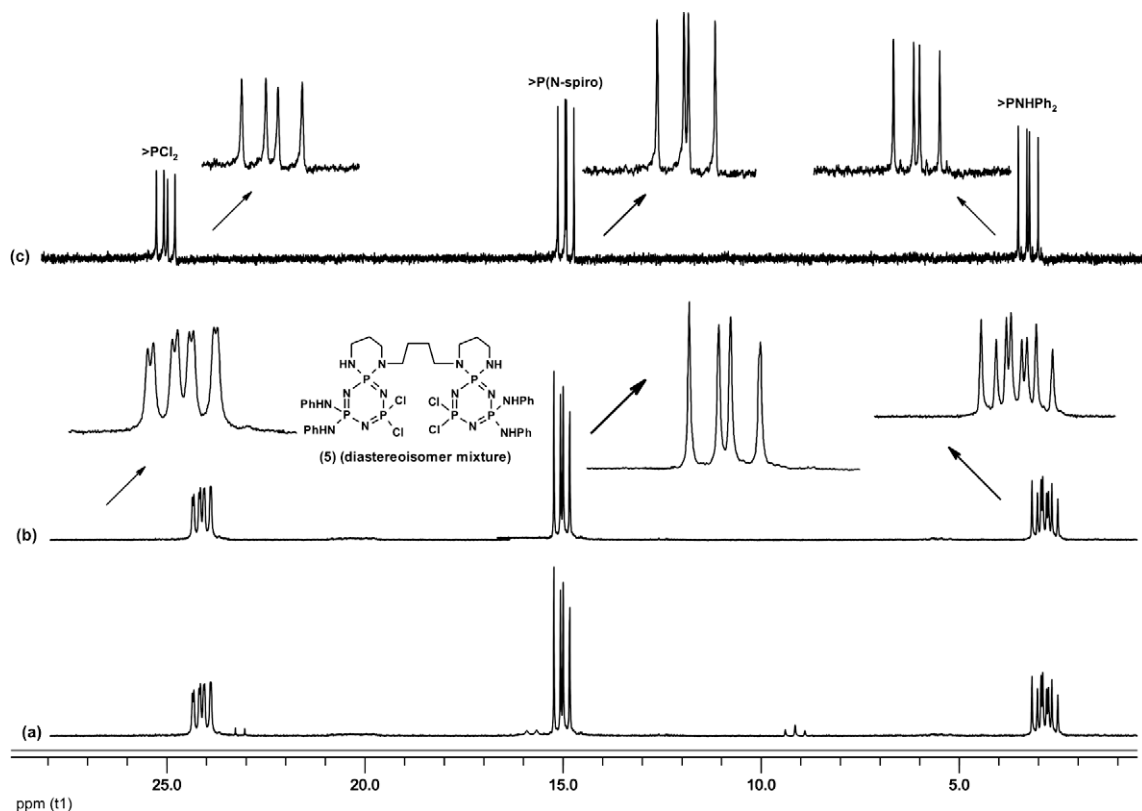


Fig. 1. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction of compound 1 with 4 at a 1:1 ratio in CH_2Cl_2 solution; the reaction mixture was filtered and the solvent was removed prior to dissolving in CDCl_3 solution; (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound 5; (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound (5a).

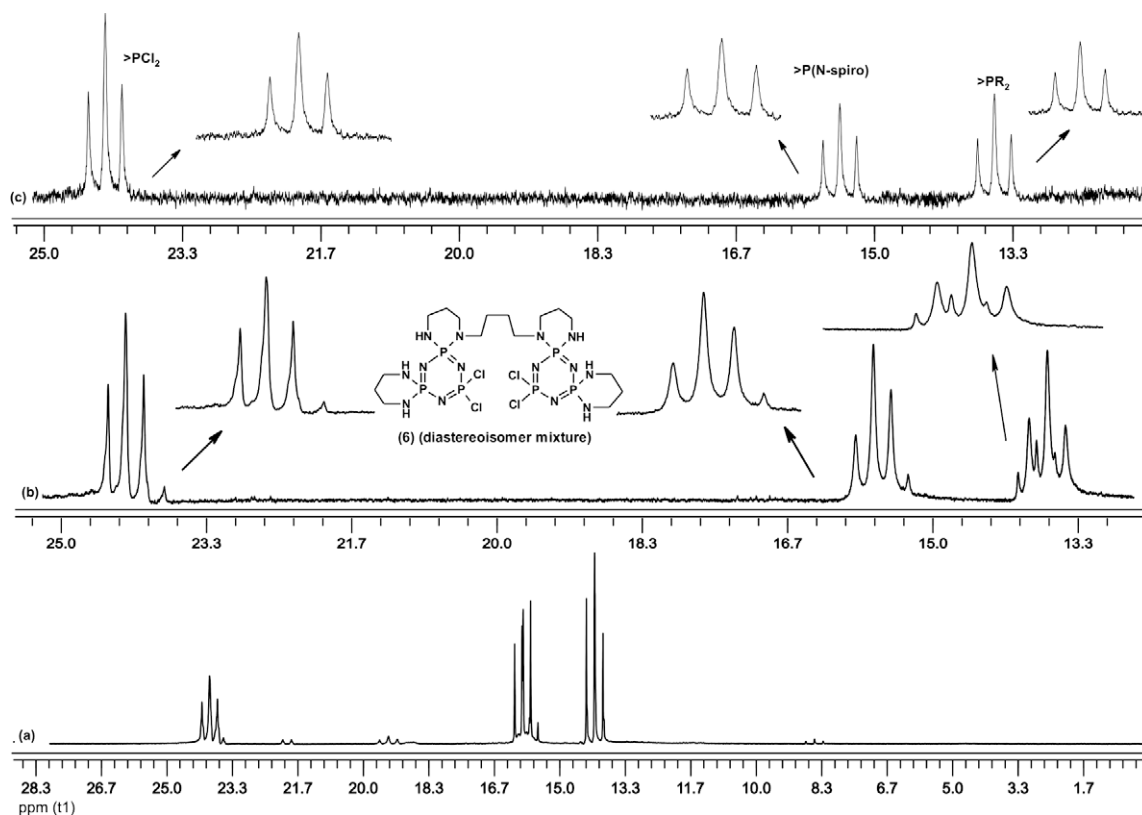


Fig. 2. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction of compound 2 with 4 at a 1:1 ratio in CH_2Cl_2 solution; the reaction mixture was filtered and the solvent was removed prior to dissolving in CDCl_3 solution; (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound 6; (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound (6a).

4H, OCH₂, 3.3 m, 4H, NCH₂; 3.24 m, 4H, NHCH₂; 2.9 m, 4H, NHCH₂; 2.55 broad, 2H, NH; 1.92–1.6 m, 8H, CCH₂ (spiro and bridge); 1.2 s, 6H, C(CH₃)₂; 1.0 s, 6H, C(CH₃)₂.

2.3.4. Synthesis of compound 8

Compound **8** was prepared according to literature [30]. Although, the product was reported to be an oily substance [30], we isolated it as a white powder substance (yield 0.6 g, 50%, m.p. 239–240 °C). Compound (**8**) crystallised from CH₂Cl₂:*n*-hexane (3:1) and was obtained as white crystals suitable for X-ray crystallography. *Anal.* Calc. for C₂₂H₃₄N₉P₃, requires: C, 51.06; H, 6.62; N, 24.36, M⁺, 517. Found: C, 51.10; H, 6.65; N, 24.31%, (M+H)⁺, 518. ¹H NMR, CDCl₃, 298 K: 7.3–7.05 m, 10H, Ar-CH; m 3.5–3.2 m, 8H NCH₂; 2.9 m, 4H, NHCH₂; 2.74–2.80 broad, 4H, NH; 1.98–1.75 m, 8H, CCH₂ (spiro and ansa).

2.3.5. Synthesis of compound 9

Compound **2** [42,43] (1 g, 2.9 mmol) was dissolved in 100 mL of CHCl₃ in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and **4** (1.2 g, 5.8 mmol) in 50 mL of CHCl₃ was added into the stirred solution under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature. The spermine tetrahydrochloride and any other insoluble material such as oligomers or polymers were filtered off and the solvent was removed at reduced pressure at 30 °C. The resulting colourless oil was subjected to column chromatography using methanol as eluent. Compound (**9**) was isolated as white solid (yield 0.3 g, 29%, m.p. > 250 °C). Compound (**9**) was crystallised from CH₂Cl₂:*n*-hexane (3:2) and obtained as white crystals suitable for X-ray crystallography. *Anal.* Calc. for C₁₃H₃₀N₉P₃, requires: C, 38.52; H, 7.46; N, 31.10, M⁺, 405. Found: C, 38.57; H, 7.49; N, 31.14%, (M+H)⁺, 406. ¹H NMR, CDCl₃, 298 K: 3.8–3.4 m, 8H NCH₂; 3.4–2.5 m, 8H, NHCH₂; 2.3 broad, 4H, NH; 1.8–1.2 m, 10H, CCH₂ (spiro and bridge).

2.3.6. Synthesis of compound 10

Compound **3** [44] (1.2 g, 3.2 mmol) was dissolved in 100 mL of CHCl₃ in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and **4** (1.3 g, 6.4 mmol) in 50 mL of CHCl₃ was added to the stirred solution under an argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature. The spermine tetrahydrochloride and any other insoluble material such as oligomers or polymers were filtered off and the solvent was removed at reduced pressure at 30 °C.

The resulting colourless oil was subjected to column chromatography using CH₂Cl₂–THF (1:2) as eluent. Compound (**10**) was isolated as white solid (yield 0.85 g, 61%, m.p. 194–195 °C). It was crystallised from CH₂Cl₂:*n*-hexane (3:2) and obtained as white crystals suitable for X-ray crystallography. *Anal.* Calc. for C₁₅H₃₂N₇O₂P₃, requires: C, 41.38; H, 7.41; N, 22.52, M⁺, 435. Found: C, 41.40; H, 7.45; N, 22.56%, (M+H)⁺, 436. ¹H NMR, CDCl₃, 298 K: 4.1 m, 4H, OCH₂, 3.44 m, 4H, NHCH₂; 3 m, 4H, NHCH₂; 2.9 broad, 2H, NH; 2.65 m, 4H, NCH₂; 1.95–1.8 m, 8H, CCH₂ (spiro and ansa); 1.9 s, 6H, C(CH₃)₂.

2.4. X-ray crystallography

Colorless crystals of **5a**, **8** and **10** were crystallised from methanol, CH₂Cl₂:*n*-hexane (3:1) and CH₂Cl₂:*n*-hexane (3:2), respectively at room temperature. Selected bond lengths and angles were given in Table 2, crystallographic data were listed in Table 3 and hydrogen bond geometries are given in Table 4. Crystallographic data were recorded on a Bruker Kappa APEXII CCD area-detector diffractometer using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) at T = 100(2) K. Absorption corrections by multi-scan [45] were applied. Structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least squares against F^2 using all data [46]. All non-H atoms were refined anisotropically. In compound **5a**, only the H atoms of NH groups and H atoms of OH and CH₃ groups of three methanol solvent molecules were located in a difference Fourier map and refined isotropically. The remaining H atom positions were calculated geometrically at distances of 0.93 Å (CH) and 0.97 Å (CH₂) from the parent C atoms; a riding model was used during the refinement process and the $U_{iso}(H)$ values were constrained to be 1.2 U_{eq} (carrier atom). In compound **8**, only the H atoms of NH groups were located in a difference Fourier map and refined isotropically. The remaining H atom positions were calculated geometrically at distances of 0.93 Å (CH) and 0.97 Å (CH₂) from the parent C atoms; a riding model was used during the refinement process and the $U_{iso}(H)$ values were constrained to be 1.2 U_{eq} (carrier atom). In compound **10**, only the H atoms of NH groups were located in a difference Fourier map and refined isotropically. The remaining H atom positions were calculated geometrically at distances of 0.97 Å (CH₂) and 0.96 Å (CH₃) from the parent C atoms; a riding model was used during the refinement process and the $U_{iso}(H)$ values were constrained to be xU_{eq} (carrier atom), where x = 1.2 and 1.5 for methylene and methyl H atoms, respectively.

Table 1

³¹P NMR parameters of compounds of dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazenes.^a

Chemical shifts/ppm				R	² J(PP)/Hz		
Compound	P(N-spiro)	PR ₂	PCl ₂		² J _{1,2}	² J _{1,3}	² J _{2,3}
1 ^b		−1.10	23.00	NHPh		49.2	
2 ^b		8.51	22.52	[NH(CH ₂) ₃ NH] _{0.5}		45.6	
3 ^b		3.20	24.50	[OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ O] _{0.5}		68.7	
5a ^{c,f}	14.90	2.89	24.13	NHPh	38.1	57.2	44.5
6a ^c	16.00	13.90	24.41	[NH(CH ₂) ₃ NH] _{0.5}	41.0	41.7	
7 ^{c,g}	15.89–15.95	9.39	25.09	[OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ O] _{0.5}	37.0	69.9	64.4
8 ^b	17.00	9.40		NHPh			50.8
9 ^d	18.20	20.60		[NH(CH ₂) ₃ NH] _{0.5}			45.7
10 ^e	18.00	17.70		[OCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ O] _{0.5}			54.7

^a 202.38 MHz ³¹P NMR measurements in CDCl₃ solutions at 298 K. Chemical shifts referenced to external H₃PO₄.

^b ³¹P NMR spectrum analysed as an A₂X spin system.

^c ³¹P NMR spectrum analysed as an AMX spin system.

^d ³¹P NMR spectrum analysed as an AX₂ spin system.

^e ³¹P NMR spectrum analysed as an A₂B spin system.

^f The *racemic* form has been determined of structures by X-ray crystallography.

^g Diastereoisomer mixture.

Table 2The selected bond lengths (Å) and angles (°) for **5a**, **8** and **10**.

	5a	8	10
P1–N1	1.5918(17)	1.605(2)	1.6002(12)
P1–N3	1.6219(18)	1.602(2)	1.6114(12)
P2–N1	1.6031(17)	1.601(2)	1.6011(12)
P2–N2	1.6203(17)	1.609(2)	1.5947(12)
P3–N2	1.5716(17)	1.584(2)	1.6043(12)
P3–N3	1.5659(19)	1.597(2)	1.5620(12)
P4–N4	1.5898(16)		
P4–N6	1.6440(17)		
P5–N4	1.5965(17)		
P5–N5	1.6120(17)		
P6–N5	1.5671(17)		
P6–N6	1.5715(17)		
N1–P1–N3	115.02(9)	114.56(11)	115.41(6)
N1–P2–N2	114.61(9)	114.28(11)	115.45(6)
N2–P3–N3	119.88(9)	117.46(11)	117.19(7)
P1–N1–P2	124.60(11)	124.18(12)	123.03(7)
P2–N2–P3	119.98(11)	123.65(13)	118.43(7)
P1–N3–P3	121.34(11)	122.83(13)	120.41(7)
N4–P4–N6	113.87(9)		
N4–P5–N5	116.32(9)		
N5–P6–N6	120.29(9)		
P4–N4–P5	124.06(10)		
P6–N5–P5	119.53(11)		
P6–N6–P4	120.83(10)		
P1'–N1'		1.592(2)	1.6048(12)
P1'–N3'		1.608(2)	1.5946(13)
P2'–N1'		1.606(2)	1.6092(12)
P2'–N2'		1.598(2)	1.6085(13)
P3'–N2'		1.603(2)	1.5636(12)
P3'–N3'		1.578(2)	1.5896(12)
N1'–P1'–N3'		115.11(11)	114.99(6)
N1'–P2'–N2'		115.28(11)	114.56(6)
N2'–P3'–N3'		117.10(11)	118.36(7)
P1'–N1'–P2'		123.55(12)	122.57(7)
P2'–N2'–P3'		122.02(13)	122.09(8)
P1'–N3'–P3'		123.97(13)	121.99(8)

3. Results and discussion

3.1. Formation of cyclotriphosphazenes (**5a**, **6a**, **7–10**)

Reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with spermine in aprotic solvents such as CH₂Cl₂ results in a series of dispirobino spermine derivatives of cyclotriphosphazene compounds [47], whereas, in protic solvents such as CHCl₃ proceeds to yield the

Table 3

The crystallographic data.

	5a	8	10
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₆ N ₁₄ P ₆ Cl ₄ ·3(CH ₃ OH)	C ₂₂ H ₃₄ N ₉ P ₃ ·H ₂ O	C ₃₀ H ₆₄ O ₄ N ₁₄ P ₆ ·CH ₂ Cl ₂
Formula weight	1074.59	535.51	955.70
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
a (Å)	12.7765(2)	12.0800(3)	12.2676(2)
b (Å)	20.0542(3)	13.8905(4)	15.1106(3)
c (Å)	19.4903(4)	16.3567(4)	24.2956(4)
α (°)	90.00	93.741(2)	90.00
β (°)	94.222(2)	103.131(3)	92.4570(10)
γ (°)	90.00	107.151(3)	90.00
V (Å ³)	4980.30(15)	2528.07(11)	4499.55(14)
Z	4	4	4
μ (cm ^{−1})	0.482	0.266	0.411
ρ _{calc} (g cm ^{−3})	1.433	1.407	1.411
Number of reflections collected	44345	43250	41530
Number of total reflections	12312	12497	11300
Number of unique reflections	10355	10241	9792
R _{int}	0.0268	0.0285	0.0274
2θ _{max} (°)	56.60	56.84	56.90
T _{min} /T _{max}	0.7773/0.9097	0.8741/0.9365	0.8368/0.8432
Number of parameters	648	654	534
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.0331	0.0536	0.0320
wR	0.0857	0.1461	0.0823

Table 4Hydrogen-bond geometries (Å, °) for **5a**, **8** and **10**.

	D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
5a	O1–H1...N3	0.85(2)	2.06(2)	2.892(3)	169(3)
	O2–H2...N2 ⁱ	0.84(4)	2.23(4)	3.031(3)	159(4)
	O3–H3...N6	0.77(3)	2.18(3)	2.943(2)	174(3)
	N10–H10'...N7 ⁱⁱ	0.85(2)	2.28(2)	3.104(3)	163(2)
	N11–H11'...N4 ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.24(2)	3.077(2)	170(2)
	N12–H12'...O3 ^{iv}	0.84(3)	2.09(3)	2.900(2)	160(3)
8	N13–H13'...O2 ^v	0.81(3)	2.12(3)	2.915(3)	168(3)
	N14–H14'...N1 ⁱⁱ	0.82(3)	2.29(3)	3.110(2)	172(2)
	N6–H6...N1'	0.77(3)	2.34(3)	3.091(3)	167(3)
	N7'–H7'...N1	0.80(3)	2.28(3)	3.069(3)	163(3)
	N9–H9...N3 ^{vi}	0.87(4)	2.19(4)	3.034(3)	163(3)
	N9'–H9'...N2 ^{vii}	0.86(3)	2.24(3)	3.068(3)	163(3)
10	N6–H6...N1'	0.86(2)	2.36(2)	3.214(2)	178(2)
	N6'–H6'...N2	0.85(2)	2.08(2)	2.919(2)	170(2)
	N7–H7...N3 ^{viii}	0.85(2)	2.02(2)	2.868(2)	173(2)
	N7'–H7'...N1 ^{ix}	0.84(2)	2.37(2)	3.212(2)	177(2)

Symmetry codes: (i) $x - 1/2, 1/2 - y, z + 1/2$, (ii) $3/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$, (iii) $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$, (iv) $2 - x, -y, 1 - z$, (v) $1/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$, (vi) $1 - x, 1 - y, -z$, (vii) $1 - x, -y, 1 - z$, (viii) $1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$, (ix) $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

dispiroansa derivatives [48]. Accordingly, the reaction of *gem*-disubstituted of N₃P₃Cl₆ (**1**), monospiro derivatives of N₃P₃Cl₆ (**2**, **3**) with spermine (**4**) in CH₂Cl₂ in the presence of NEt₃ afford dispirobino spermine derivatives of cyclotriphosphazene compounds (**5a**, **6a**, **7**). Dispiro spermine derivatives of cyclotriphosphazene compounds (**8–10**) are also obtained in the presence of spermine in CHCl₃. The exact synthesis of these compounds were described in Section 2 and graphical presentation is given in Scheme 1. Each of the new compounds (**5a**, **6a**, **7–10**) has been characterised by MS, elemental analysis, X-ray (for **5a**, **8**, **10**), ¹H and ³¹P NMR spectroscopies. The ¹H NMR results are provided as part of the analytical data in the synthesis section for each new compound and the ³¹P NMR chemical shifts and phosphorus–phosphorus coupling constants are summarised in Table 1.

3.2. Characterisation of cyclotriphosphazenes (**5a**, **6a**, **7–10**) by ³¹P NMR spectroscopy

Spermine bridged analogues with *gem*-disubstituted cyclotriphosphazene rings (e.g., **5–7**) exhibit stereoisomerism [14] because

the three phosphorus atoms of each cyclophosphazene ring have different substitution patterns and those that are part of the bridge, >P(N-spiro), are stereogenic, i.e., there are R and S forms. It is

shown that spermine-bridged compounds such as **5** are diastereoisomeric mixtures of *meso* and *racemic* forms [14]. The proton decoupled ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of compound

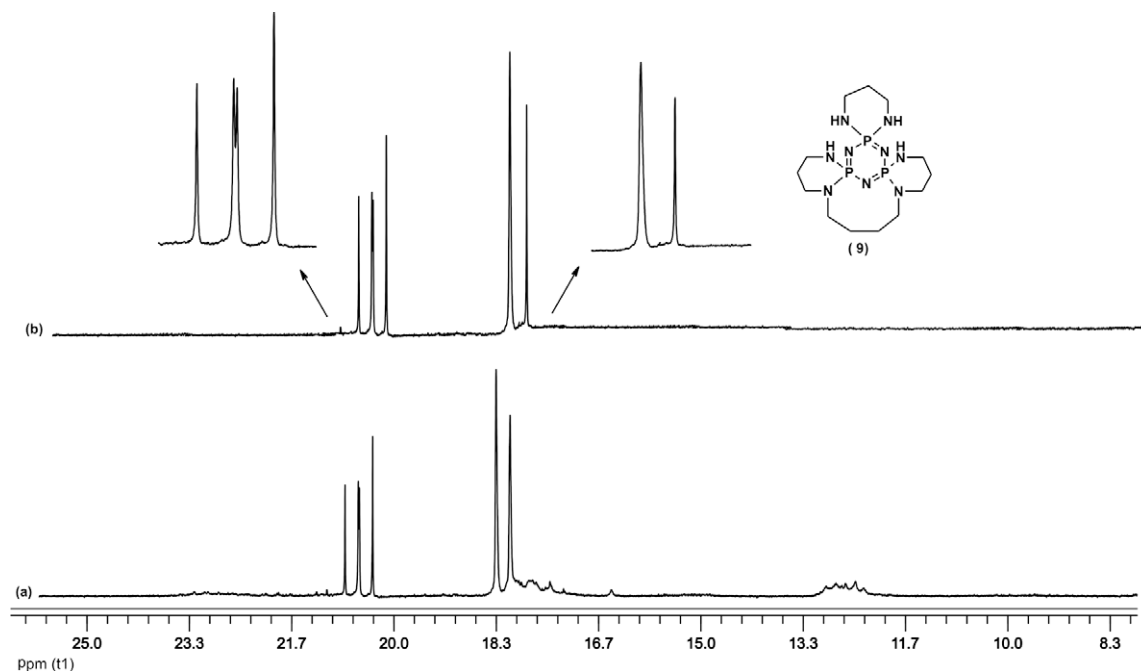


Fig. 3. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction of compound **2** with **4** at a 1:2 ratio in CHCl_3 solution; the reaction mixture was filtered and the solvent was removed prior to dissolving in CDCl_3 solution; (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound **9**.

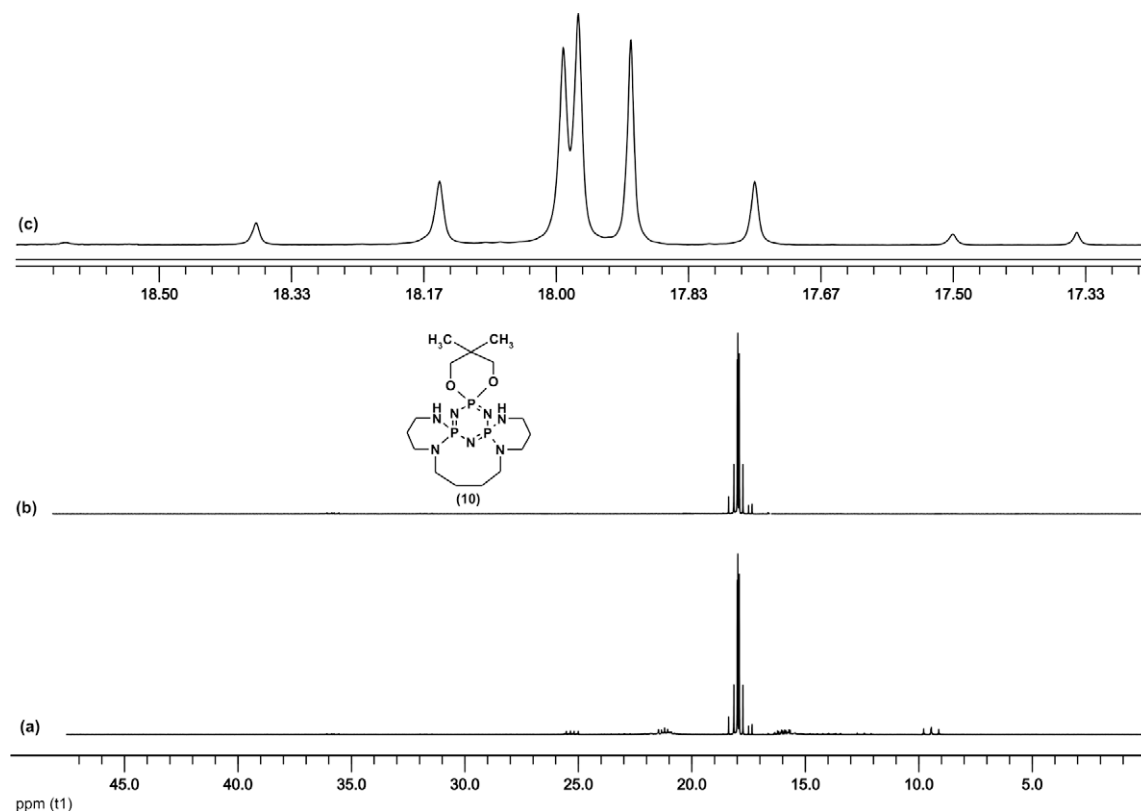


Fig. 4. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction of compound **3** with **4** at a 1:2 ratio in CHCl_3 solution; the reaction mixture was filtered and the solvent was removed prior to dissolving in CDCl_3 solution; (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in CDCl_3 solution of the compound **10**; (c) expanded proton-decoupled ^{31}P NMR spectrum of compound **10**.

5 (Fig. 1a) is clean, there is diastereoisomer mixture of compound **5**, trace amounts of dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazene compound (**8**) and starting material (**1**). The proton decoupled ^{31}P NMR spectrum of diastereoisomer mixture of compound **5** (Fig. 1b) in CDCl_3 solution are observed as pairs of AMX spin systems, consistent with the existence is *meso* and *racemic* forms with small chemical shift differences between NMR signal of the diastereoisomers. Diastereoisomer mixture is resubjected to column chromatography and separation of the *racemic* form by column chromatography was achieved. Crystallisation of the *racemic* form of the *gem*-dianiline cyclophosphazene derivative (**5a**) has been characterised by proton decoupled ^{31}P NMR (Fig. 1c) and X-ray crystallography. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (AMX spin system) of **5a** consists of one doublet of doublet $>\text{PCl}_2$ ($\delta = 24.13$ ppm), one doublet of doublet $>\text{P}(\text{N-spiro})$ ($\delta = 14.90$ ppm) and one doublet of doublet $>\text{P}(\text{NHPh})_2$ ($\delta = 2.89$ ppm) due to three different phosphorus environment within the molecules. Coupling constant are given in Table 1.

The reaction of the *spiro*-substituted 1,3-propanediamine of cyclotriphosphazene (**2**) with **4** in CH_2Cl_2 yielded compound **6** (Fig. 2) [21]. The proton decoupled ^{31}P NMR spectrum of the sample taken from the reaction mixture of compound **6** (Fig. 2a) indicates that there are diastereoisomer mixture of compound **6**, trace amounts of dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazene compound (**9**) as well as some starting material (**2**).

^{31}P NMR spectrum of the product **6** shows two sets of signals of AMX spin system corresponding to the expected mixture of diastereoisomers (Fig. 2b), which are separated by a column chromatography. Compound **6a** is obtained as a solid which is not appropriate for X-ray crystallography.

Compound **6a** is characterised by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (Fig. 2c). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **6a** is consisting of one triplet $>\text{PCl}_2$ ($\delta = 24.41$ ppm), one triplet $>\text{P}(\text{N-spiro})$ ($\delta = 16.00$ ppm) and one triplet $>\text{PR}_2$ ($\delta = 13.90$ ppm) due to three different phosphorus environment within the molecules.

Compound **7** is obtained as a diastereoisomer mixture. Chemical shift and coupling constants are shown in Table 1. The synthesis and characterisation of compound **8** was reported previously [30], but X-ray study is completed with this study.

^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of compound **9** (Fig. 3a) is observed dispiroansa compound (**9**) and trace amounts of dispiroobino compound (**6**). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (Fig. 3b) (AX_2 spin system) of **9** consists of one triplet of $>\text{P}(\text{R}_2)$ ($\delta = 20.60$ ppm) and one doublet of $>\text{P}(\text{N-spiro})$ ($\delta = 18.20$ ppm), due to two different phosphorus environment within the molecules.

In the ^{31}P NMR spectrum of the reaction mixture of compound **10** (Fig. 4a), in addition to the signals corresponding to the

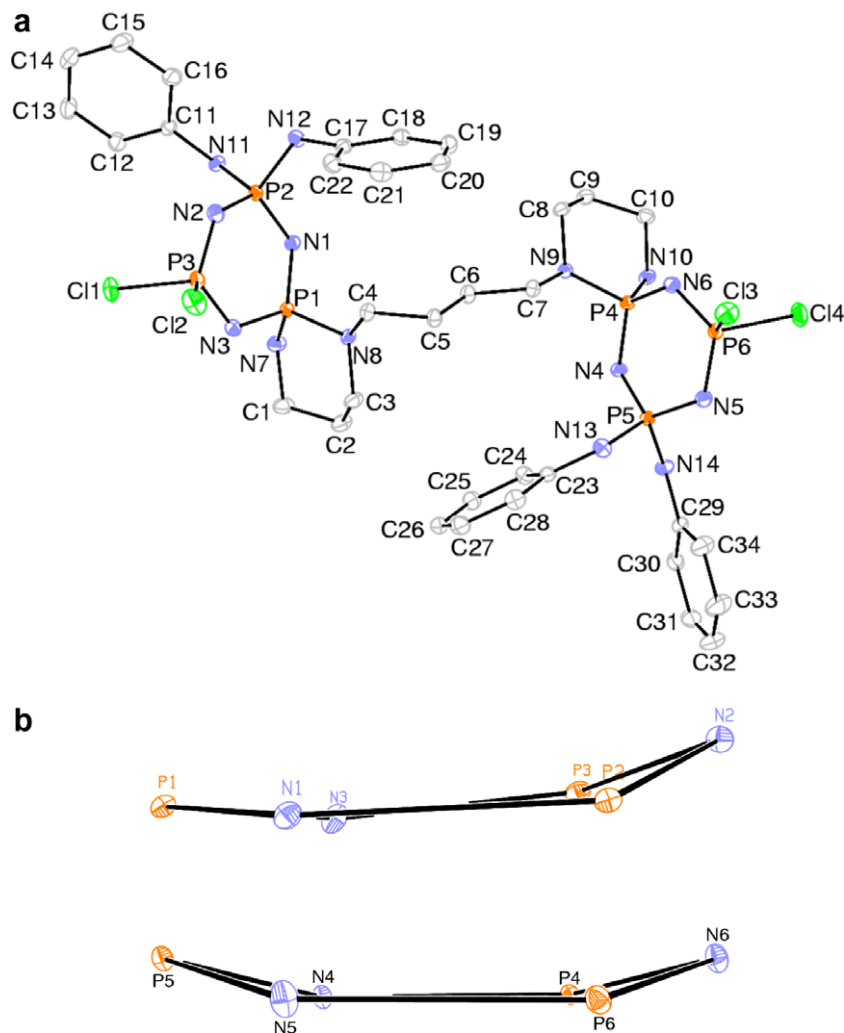


Fig. 5. (a) An ORTEP-3 [50] drawing of **5a** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 20% probability level. The solvent molecules and hydrogen atoms have been omitted for clarity. (b) The conformations of the phosphazene rings.

dispiroansa compound (**10**), signals corresponding to the trace amounts of dispirobino compound (**7**) are observed. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (Fig. 4b) (A_2B spin system) of **10** consisting of $>\text{P}(\text{N-spiro})$ ($\delta = 18.00$ ppm) and $>\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}$) ($\delta = 17.70$ ppm) is shown. It is also shown expanded proton-decoupled ^{31}P NMR spectrum of compound **10** (Fig. 4c).

3.3. X-ray crystallographic characterisations of **5a**, **8** and **10**

The X-ray structural determinations of compounds **5a**, **8** and **10** confirm the assignments of their structures from spectroscopic data. The asymmetric units of compounds (**8** and **10**) contain two crystallographically independent molecules, besides of one water (for **8**) molecule, in which its H atoms could be located neither in a difference Fourier map nor calculated geometrically, and one dichloromethane solvent (for **10**) molecule. The asymmetric unit of compound (**5a**) contains three methanol solvent molecules. The molecular structures of compounds (**5a**, **8** and **10**) along with the atom-numbering schemes are depicted in Figs. 5a, 6a and 7a, respectively. The phosphazene rings of **5a**, **8** and **10** are not planar. They are in flattened-boat and boat forms in compound **5a** [Fig. 5b; $\varphi_2 = 167.7(3)^\circ$, $\theta_2 = 77.2(3)^\circ$ and Fig. 5b; $\varphi_2 = -62.1(3)^\circ$, $\theta_2 = 90.9(3)^\circ$] having total puckering amplitudes [49] Q_T of 0.239(1) Å and 0.257(1) Å.

They are in flattened-boat forms in compound **8** [Fig. 6b; $\varphi_2 = 43.5(8)^\circ$, $\theta_2 = 45.9(6)^\circ$ and Fig. 6b; $\varphi_2 = -66.7(8)^\circ$, $\theta_2 = 132.3(6)^\circ$] having total puckering amplitudes [49] Q_T of 0.162(2) Å and 0.163(2) Å, while they are in twisted boat conformations in compound **10** [Fig. 7b; $\varphi_2 = -147.4(2)^\circ$, $\theta_2 = 75.5(2)^\circ$ and Fig. 7b; $\varphi_2 = -152.5(4)^\circ$, $\theta_2 = 78.3(2)^\circ$] having total puckering amplitudes [49] Q_T of 0.346(1) Å and 0.583(3) Å.

In the phosphazene rings, the P–N bond lengths are in the ranges 1.5659(19)–1.6440(17) Å (for **5a**), 1.578(2)–1.609(2) Å (for **8**) and 1.5620(12)–1.6114(12) Å (for **10**). The phosphazene rings P–N bonds generally show double-bond character (Table 2). In phosphazene compounds, the P–N single and double bonds are generally in the ranges 1.628–1.691 Å and 1.571–1.604 Å, respectively.

In **5a**, the six-membered *spiro*-cyclic rings (P1/N7/N8/C1–C3) and (P4/N9/N10/C8–C10) are in chair conformations [$\varphi_2 = 153.2(3)^\circ$, $\theta_2 = 56.3(1)^\circ$ and $\varphi_2 = -32.3(2)^\circ$, $\theta_2 = 126.6(1)^\circ$] having total puckering amplitudes [49] Q_T of 0.929(4) Å and 0.992(4) Å, respectively. Rings A (C11–C16), B (C17–C22), C (C23–C28) and D (C29–C34) are, of course, planar and they are oriented at dihedral angles of $73.23(5)^\circ$ and $74.47(5)^\circ$, respectively. Intramolecular O–H...N hydrogen bonds (Table 3) link the methanol solvent molecules to the phosphazene rings nitrogen atoms. In the crystal structure, intermolecular O–H...N, N–H...O and N–H...N hydrogen bonds (Table 4) link the molecules into a three-dimensional network.

In **8**, the six-membered *spiro*-cyclic rings (P2/N5/N6/C5–C7), (P1/N4/N7/C8–C10), (P2'/N5'/N6'/C5'–C7') and (P1'/N4'/N7'/C8'–C10') are in twisted [$\varphi_2 = -78.2(1)^\circ$ and $\theta_2 = 123.1(1)^\circ$], chair [$\varphi_2 = -144.4(3)^\circ$ and $\theta_2 = 60.9(4)^\circ$], chair [$\varphi_2 = -26.8(6)^\circ$ and $\theta_2 = 133.2(2)^\circ$] and chair [$\varphi_2 = -145.2(3)^\circ$ and $\theta_2 = 88.2(3)^\circ$] conformations having total puckering amplitudes [49] Q_T of 1.568(5) Å, 0.505(3) Å, 0.831(7) Å and 0.636(3) Å, respectively. The macrorings (P1/P2/N1/N4/N5/C1–C4) and (P1'/P2'/N1'/N4'/N5'/C1'–C4') are, of course, not planar having total puckering amplitudes [49] Q_T of 1.794(7) Å and 1.955(6) Å, respectively. Rings A (C11–C16), B (C17–C22) and A' (C11'–C16'), B' (C17'–C22') are, of course, planar and they are oriented at dihedral angles of $74.72(9)^\circ$ and $69.37(9)^\circ$, respectively. Intramolecular N–H...N hydrogen bonds (Table 4) link the two molecules in the asymmetric unit. In the crystal structure, intermolecular N–H...N hydrogen bonds (Table 4) link the molecules into a three-dimensional network.

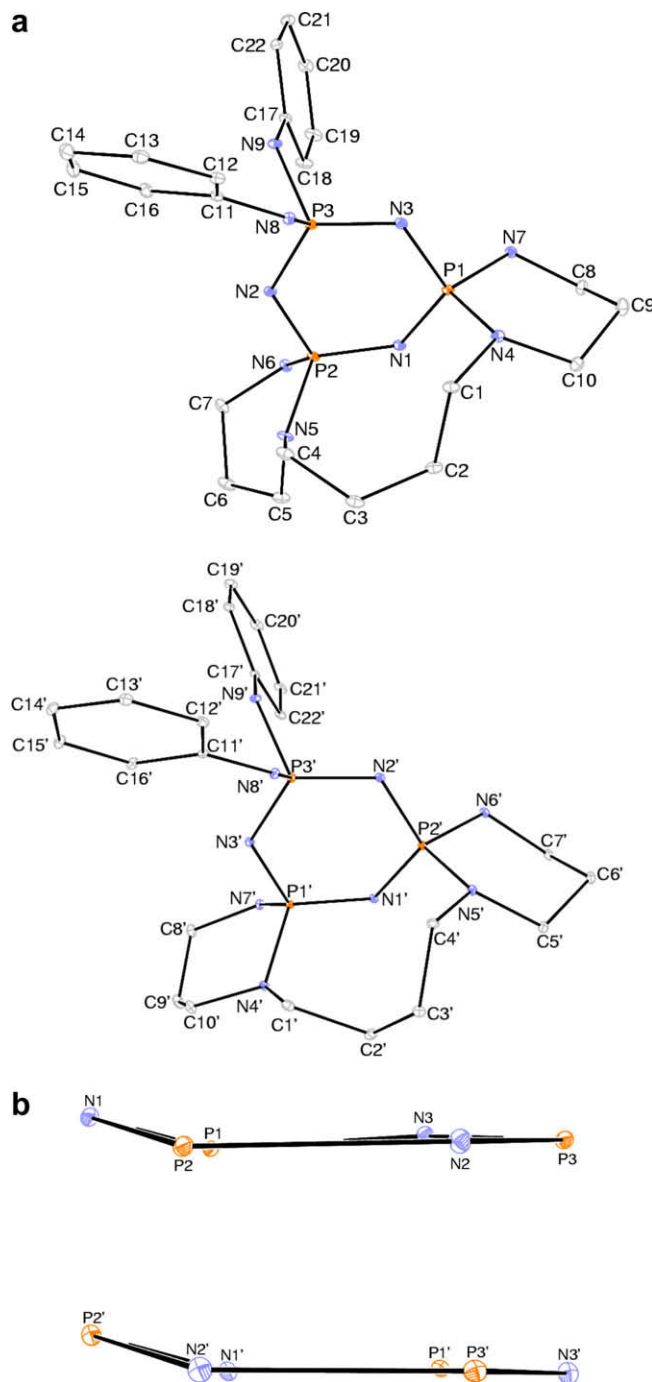


Fig. 6. (a) An ORTEP-3 [50] drawing of **8** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 20% probability level. The water molecule and hydrogen atoms have been omitted for clarity. (b) The conformations of the phosphazene rings.

In **10**, the six-membered *spiro*-cyclic rings (P2/N5/N6/C5–C7), (P1/N4/N7/C8–C10), (P2'/N5'/N6'/C5'–C7') and (P1'/N4'/N7'/C8'–C10') are in chair [$\varphi_2 = -34.2(2)^\circ$ and $\theta_2 = 127.1(1)^\circ$], chair [$\varphi_2 = -145.8(1)^\circ$ and $\theta_2 = 72.5(2)^\circ$], twisted [$\varphi_2 = -79.0(1)^\circ$ and $\theta_2 = 122.4(1)^\circ$] and chair [$\varphi_2 = -147.7(1)^\circ$ and $\theta_2 = 77.4(2)^\circ$] conformations having total puckering amplitudes [49] Q_T of 1.029(3) Å, 0.539(2) Å, 1.571(3) Å and 0.582(2) Å, respectively. The macrorings (P1/P2/N1/N4/N5/C1–C4) and (P1'/P2'/N1'/N4'/N5'/C1'–C4') are, of course, not planar having total puckering amplitudes [49] Q_T of 1.277(2) Å and 1.941(3) Å, respectively. Rings A (P3/O1/O2/C11–C13) and A' (P3'/O1'/O2'/C11'–C13')

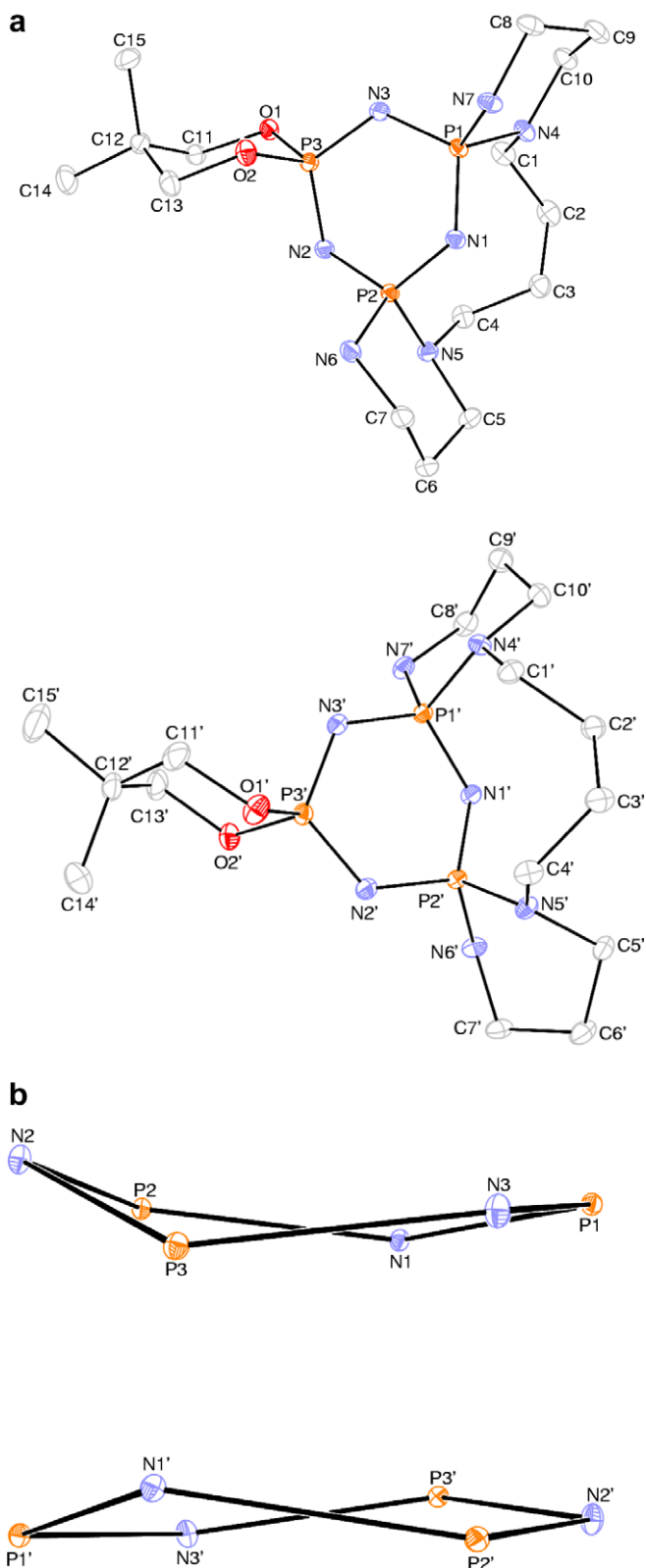


Fig. 7. (a) An ORTEP-3 [50] drawing of **10** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 20% probability level. The solvent molecule and hydrogen atoms have been omitted for clarity. (b) The conformations of the phosphazene rings.

adopt chair conformations [$\varphi_2 = -31.2(2)^\circ$, $\theta_2 = 124.6(1)^\circ$ and $\varphi_2 = -30.5(2)^\circ$, $\theta_2 = 124.0(1)^\circ$, respectively], having total puckering amplitudes [49] Q_T of 1.016(3) Å and 1.016(3) Å, respectively.

Intramolecular N–H...N hydrogen bonds (Table 4) link the two molecules in the asymmetric unit. In the crystal structure, intermolecular N–H...N hydrogen bonds (Table 4) link the molecules into a three-dimensional network.

4. Conclusion

New spirobino compounds (**5a**, **6a**, **7**) which show chiral properties and dispiroansa spermine cyclotriphosphazene compounds (**8–10**) are synthesised and characterised. The crystal structures of the spiroansa spermine derivatives (**8**, **10**) are investigated for the first time in this study. Similar compounds have been shown before to have some biological activities [21]. Therefore, the compounds (**5a**, **6a**, **7–10**) might also have such biological activities, which should be investigated thoroughly.

Supplementary data

CCDC 748175, 748176 and 748177 contain the supplementary crystallographic data for **5a**, **8** and **10**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgment

The authors thank the Scientific and Technical Research Council of Turkey for financial support TUBITAK (Grant 108T355). We also thank Anadolu University and Medicinal Plants and Medicine Research Center of Anadolu University Eskişehir, for allowing us to use the X-ray facility.

References

- [1] W.C. Allen, Chem. Rev. 91 (1991) 119.
- [2] G.A. Carriedo, Francisco J.G. Alonso, J.L.G. Alvarez, G.C. Pappalardo, F. Punzo, P. Rossi, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 2413.
- [3] M.E. Amato, G.A. Carriedo, F.J. Garcia Alonso, J.L. Garcia-Alvarez, G.M. Lombardo, G.C. Pappalardo, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3047.
- [4] R.K. Voznicova, J. Taraba, J. Prihoda, M. Alberti, Polyhedron 27 (2008) 2077.
- [5] J.H. Jung, S.K. Potluri, H. Zhang, P.W. Neilson, Inorg. Chem. 43 (2004) 7784.
- [6] E.S. Kumar, M.G. Muralidhara, V. Chandrasekhar, Polyhedron 14 (1995) 1571.
- [7] N. Behera, M.S. Kumar, A.J. Elias, Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 1929.
- [8] R. Bertani, E. Ghedini, M. Gleria, R. Liantonio, G. Marras, P. Metrangola, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, Cryst. Eng. Commun. 7 (2005) 511.
- [9] J.F. Bickley, R.B. Law, G.T. Lawson, P.I. Richards, F. Rivals, A. Steiner, S. Zacchini, Dalton Trans. (2003) 1235.
- [10] J.F. Labarre, G. Guerch, F. Sournies, R. Lahana, R. Enjalbert, J. Galy, J. Mol. Struct. 116 (1984) 75.
- [11] A. Kiliç, Z. Kiliç, R.A. Shaw, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 57 (1991) 111.
- [12] D.B. Davies, T.A. Clayton, R.J. Eaton, R.A. Shaw, A. Egan, M.B. Hursthouse, G. Sykara, I. Porwollik-Czomperlik, M. Siwy, K. Brandt, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 12447.
- [13] I.P. Czomperlik, K. Brandt, T.A. Clayton, D.B. Davies, R.J. Eaton, R.A. Shaw, Inorg. Chem. 41 (2002) 4944.
- [14] S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kiliç, T.A. Mayer, R.A. Shaw, G. Yenilmez, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 365.
- [15] S. Bešli, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kiliç, R.A. Shaw, G. Yenilmez Çiftçi, S. Yeşilot, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 4943.
- [16] S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, A. Kiliç, R.A. Shaw, G. Yenilmez Çiftçi, Polyhedron 25 (2006) 953.
- [17] S.J. Coles, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, A. Kiliç, T.A. Mayer, R.A. Shaw, G. Yenilmez Çiftçi, Acta Crystallogr., Sect. B 60 (2004) 739.
- [18] G. Yenilmez Çiftçi, Inorg. Chem. Commun. 7 (2004) 1258.
- [19] K. Brandt, I. Porwollik, M. Siwy, T. Kupka, R.A. Shaw, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, G. Sykara, J. Org. Chem. 64 (1999) 7299.
- [20] G. Guerch, J.F. Labarre, R. Lahana, F. Sournies, R. Enjalbert, J. Galy, J.P. Declercq, Inorg. Chim. Acta 83 (1984) L33.
- [21] J.L. Sassus, M. Graffeuil, P. Castera, J.F. Labarre, Inorg. Chim. Acta 108 (1985) 23.
- [22] F.J. Perez Cano, A. Franch, C. Castellote, M. Castell, Cell Immunol. 226 (2003) 86.
- [23] M. Fogel-Petrovic, D.L. Kramer, S. Vujcic, J. Miller, J.S. Mcmanis, R.J. Bergeron, C.W. Porter, Mol. Pharmacol. 52 (1997) 69.

- [24] W. Choi, L. Proctor, Q. Xia, Y. Feng, E.W. Gerner, P.J. Chiao, S.R. Hamilton, W. Zhang, *Mol. Carcinog.* 45 (2006) 685.
- [25] C. Mayeur, G. Veuillet, M. Michauda, F. Raulb, H.M. Blottiere, F. Blachiera, *Biochim. Biophys. Acta* 1745 (2005) 111.
- [26] R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmons, B.C. Smith, *Chem. Rev.* 62 (1962) 247.
- [27] S. Besli, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıc, R.A. Shaw, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 959.
- [28] S. Besli, S.J. Coles, D.B. Davies, M.B. Hursthouse, H. Ibisoglu, A. Kılıc, R.A. Shaw, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 4915.
- [29] T.S. Cameron, A. Linden, G. Guerch, J.P. Bonnet, J.F. Labarre, *J. Mol. Struct.* 212 (1989) 295.
- [30] G. Yenilmez Çiftçi, E. Tanrıverdi, Y. Zorlu, *Heterocycles* 75 (3) (2008) 635.
- [31] S. In, A.D. Lann, F. Oksman, E.L. Fournie, J.F. Labarre, H. Benoist, G.J. Fournie, *Int. J. Immunopharmacol.* 14 (1992) 871.
- [32] K. Moriya, T. Masuda, S. Yano, T. Suzuki, M. Kajiwar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 318 (2001) 267.
- [33] K. Moriya, T. Suzuki, S. Yano, S. Miyajima, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7920.
- [34] K. Moriya, T. Yamane, T. Suzuki, T. Masuda, H. Mizusaki, S. Yano, M. Kajiwar, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 177 (2002) 1427.
- [35] J. Barber, M. Bardaj, J. Jimnez, A. Laguna, J. Martnez, L. Serrano, I. Zaragozano, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8994.
- [36] R.E. Singler, A.J. Deome, D.A. Dunn, M.J. Bieberich, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 46.
- [37] M.A. Keller, C.S. Saba, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3489.
- [38] K. Inoue, T. Yamauchi, T. Itoh, E. Ihara, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 17 (2007) 367.
- [39] L. Corda, C. Anchisi, G. Podda, P. Traldi, M. Gleria, *Heterocycles* 24 (1986) 2821.
- [40] W.K. Huang, J.T. Yeh, K.J. Chen, K.N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 662.
- [41] S. Ganapathiaappan, S.S. Krishnamurthy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 30 (1987) 579.
- [42] S.S. Krishnamurthy, K. Ramachandran, A.R. Vasudeva Murthy, R.A. Shaw, M. Woods, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 407.
- [43] G. Guerch, M. Graffeuil, J.F. Labarre, R. Enjalbert, R. Lahana, F. Sournies, *J. Mol. Struct.* 95 (1982) 237.
- [44] H.A. Al-Madfa, R.A. Shaw, S. Ture, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 53 (1990) 333.
- [45] Bruker, *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- [46] G.M. Sheldrick, *SHELXS97* and *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [47] G. Guerch, J.F. Labarre, *J. Mol. Struct.* 195 (1989) 11.
- [48] G. Guerch, J.P. Bonnet, J.F. Labarre, *J. Mol. Struct.* 196 (1989) 221.
- [49] D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.
- [50] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.