

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

SPIRO-SİKLOTRİFOSFAZATRİEN
BİLEŞİKLERİ İLE TETRAETİLENGLİKOLÜN
REAKSİYONLARI

Özlem ARISOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

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

SPIRO-SİKLOTRİFOSFAZATRİEN
BİLEŞİKLERİ İLE TETRAETİLENGLİKOLÜN
REAKSİYONLARI

Özlem ARISOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Serap BEŞLİ

GEBZE
2004

ÖZET

Bu çalışmada Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile etanolaminin tetrahidrofuranda trietilamin varlığında oda sıcaklığında, 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu oluşan karışıma uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri ile 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiği elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin tetrahidrofuranda, oda sıcaklığında 20 saatte gerçekleştirilen reaksiyonundan, uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (7) bileşiği elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletildiaminin THF içerisinde oda sıcaklığında 1 saatte tamamlanan reaksiyonundan 2,2-(N-metiletildiamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (10) bileşiği elde edildi.

(3) ve (7) bileşikleri THF içerisinde NaH varlığında oda sıcaklığında 2 saat tetraetilenglikol ile etkileştirildi. Bu reaksiyonlar sonucunda; (3) bileşiğinden 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) elde edildi. (7) bileşiğinden ise 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (8) elde edildi.

Sentezleri gerçekleştirilen ürünlerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H NMR spektrofotometresi ve X-ışınları difraktometresinden elde edilen bilgilerle açıklandı.

SUMMARY

Hexachlorocyclotriphosphazatriene and ethanolamine were reacted in tetrahydrofuran in the presence of triethylamine at room temperature for 6 hours. After the process of purified 2,2-(2'-amino-1'-ethoxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene (3) was obtained. Hexachlorocyclotriphosphazatriene and N-methylethanolamine were reacted in tetrahydrofuran at room temperature for 20 hours. After the process of purified 2,2-(N-methylamino-1'-ethoxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene (7) was obtained. Hexachlorocyclotriphosphazatriene and N-methylethylenediamine were reacted in THF at room temperature for 1 hour and 2,2-(n-methylethylenediamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene (10) was obtained.

The compounds which are numbered as (3) and (7) were reacted with tetraethyleneglycol in the presence of NaH at room temperature for 2 hours. At the end of the reactions; 2,4-(2'-amino-1'-ethoxy)-4,6-oxytetra(ethyleneoxy)-2,6-dichlorocyclotriphosphazatriene (5) was obtained from the compound which is numbered as (3). 2,2-(N-methylamino-1'-ethoxy)-4,6-oxytetra(ethyleneoxy)-4,6-dichlorocyclotriphosphazatriene (8) was obtained from the compound which is numbered as (7).

The structures of the products were elucidated by mass spectra, ^{31}P , ^1H NMR measurements and X-ray diffractometer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimime başladığım ilk günden itibaren her aşamada destek ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım kıymetli hocam Yrd.Doç.Dr. Serap BEŞLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ' a, GYTE Kimya Bölümü'nde çalışan öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana emek vermiş olan sevgili anne ve babama, tanıştığımız andan itibaren bana destek olan sevgili eşime, kıymetli ağabeyime, değerli amcam ve eşine, arkadaşım Ebru Sertdemir'e , çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmadıkları için saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Fosfazenlerin Tarihçesi	2
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	2
2.3. Reaksiyon Yolları	5
2.4. Elektronik Yapı	6
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	8
2.5.1. Kütle Spektrometresi	8
2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	9
2.5.2.1. ^{31}P NMR Kaymaları	9
2.5.2.2. ^1H NMR Kaymaları	10
2.5.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri	11
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	12
3.1. Trimerin Difonksiyonlu Alifatik Nükleofiller İle Reaksiyonları	12
3.1.1. Trimerin Etanolamin ile Reaksiyonları	13
3.1.2. Trimerin N-metiletanolamin ile Reaksiyonları	15
3.1.3. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	16

4.DENEYSEL BÖLÜM

	18
4.1. Kullanılan Madde ve Aletler	18
4.2. Deneyler	19
4.2.1. Etanolamin ile Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu	19
4.2.2. 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-Tetraklorosiklotrifosfazatrienin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonu	20
4.2.3. N-metiletanolamin ile Hezaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu	21
4.2.4. 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	22
4.2.5. N-metiletilendiamin ile Hezaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu	23
5.SONUÇLAR	25
5.1. 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	26
5.2. 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	28
5.3. 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	33
5.4. 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	36
5.5. 2,2-(N-metiletilendiamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	40
KAYNAKLAR	44
EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A ⁰	Angström
FAB	Fast Atom Bombardment
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infra Red
TLC	Thin Layer Chromotography
THF	Tetrahidrofuran
DCM	Diklormetan
NaH	Sodyum Hidrür
Me	Metil
TEG	Tetraetilenglikol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien	1
1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış siklosiklotetrafosfazatetraen.	1
1.3. Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazen türevi	1
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X- ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	5
3.1. Trimerin etanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün	13
3.2. Trimerin etanolamin ile reaksiyonundan oluşan dispiro cis- ve trans- ürünler	14
3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün	15
3.4. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan dispiro ürünler	15
3.5. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan trispiro ürünler	16
3.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	17
5.1. (3) Bileşiğinin yapısı	26
5.2. (5) Bileşiğinin yapısı	28
5.3. (7) Bileşiğinin yapısı	33
5.4. (8)Bileşiğinin yapısı	36
5.5. (10) Bileşiğinin yapısı	40

TABLolar DİZİNİ

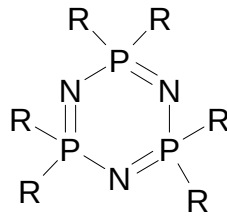
Tablo	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri	4
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)	4
2.3. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri	9
2.4. Bazı fosfazenler için ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri	9
2.5. Fosfazenlerin yapısal özellikleri	11
3.1. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR verileri	14
3.2. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^1H NMR verileri	14
3.3. N-metiletanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR değerleri	16
4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	18
4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	18
4.3. Sentezlenen bileşikler	24

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

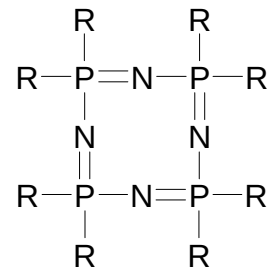
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (3) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektumu	26
5.2. (3) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	27
5.3. (3) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı	28
5.4. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu	29
5.5. (5) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	30
5.6. (5) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	31
5.7. (5) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı	32
5.8. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu	33
5.9. (7) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	34
5.10. (7) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	35
5.11. (7) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı	35
5.12. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu	36
5.13. (8) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	37
5.14. (8) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	38
5.15. (8) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı	39
5.16. (10) Bileşiğinin kütle spektrumu	40
5.17. (10) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	41
5.18. (10) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	42
5.19. (10) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı	43

1.GİRİŞ

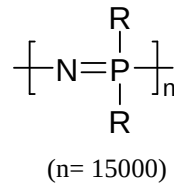
Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından ibarettir. Siklo veya polifosfazenler en çok çalışılan fosfor azot bileşikleridir. Bunlar halka veya zincir yapılı bileşikler olup, her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır. Azot atomu üzerinde ise süstitüent bulunmamaktadır. Siklik trimer (Şekil 1.1), siklik tetramer (Şekil 1.2), ve yüksek polimerler (Şekil 1.3), en yoğun çalışılan fosfazen bileşikleridir. Fosfora bağlı R grubu; halojen, amino, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi çeşitli organik gruplar olabilir.



Şekil 1.1.Tamamen süstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien



Şekil 1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotetrafosfazatetraen



Şekil 1.3.Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazen polimeri

Fosfor-azot, fosfor-oksijen bileşikleri yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Bu özellikleri sebebiyle ileri teknoloji malzemelerin yapımında kullanılmaktadırlar. Dolayısıyla yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önem kazanmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihçesi

İlk fosfazen bileşiği, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir $(\text{NPCl}_2)_n$. [Liebeg ,1834][Rose,1834]. Gerhardt ve Laurent ise analizler sonucu doğru empirik formülü bularak, yapının NPCl_2 olduğunu göstermişlerdir. Bundan sekiz yıl sonra Gladstone ve Holmes, arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu göstermişlerdir[Wichelhaus, 1870]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Bu yıllarda Gladstone, Besson, Besson ve Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes’a ait yayınlar bulunmaktadır. Bu yayınlar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. $(\text{NPCl}_2)_3$ yapısını siklik yapı olarak ilk kez Stokes önermiştir. Daha yüksek siklik homologların bir serisini de $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$ şeklinde tanımlamıştır. Ayrıca, klorofosfazenlerin ‘inorganik kauçuğa’ termal polimerizasyonunu, bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Stokes, klorofosfazenlerin, ‘metafosfimik asitlere’ hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır. Siklofosfazanlar diye adlandırılan türevlerin tuzlarını da izole edebilmiştir [Stokes, 1899]. Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları Ficquelmont tarafından incelenmiştir.

Fosfazenlerin polimer kimyasında yer alması Stokes’un çalışmalarıyla başlamıştır. Polimerlerle ilgili araştırmalarda; lineer ve siklik türlerin depolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının araştırılması, lineer yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezleri ve karşıt-bağlı siklomatrikpolimerlerinin geliştirilmesi olmak üzere üç önemli konu geliştirilmiştir.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

Daha önce de belirtildiği gibi; ilk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler, $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesiyle 1834’de Liebig ve

Wöhler tarafından hazırlanmış, [Liebig, 1834], [Rose, 1834] heksaklorosiklotrifosfazatrien içinse altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından da incelenmiş olup, 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright, 1943].

Fosfazenlerin yapı araştırmalarında infrared ve raman spektroskopisi 1954'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca UV, NMR, NQR, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer birçok teknik fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında halen kullanılmaktadır.

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



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

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

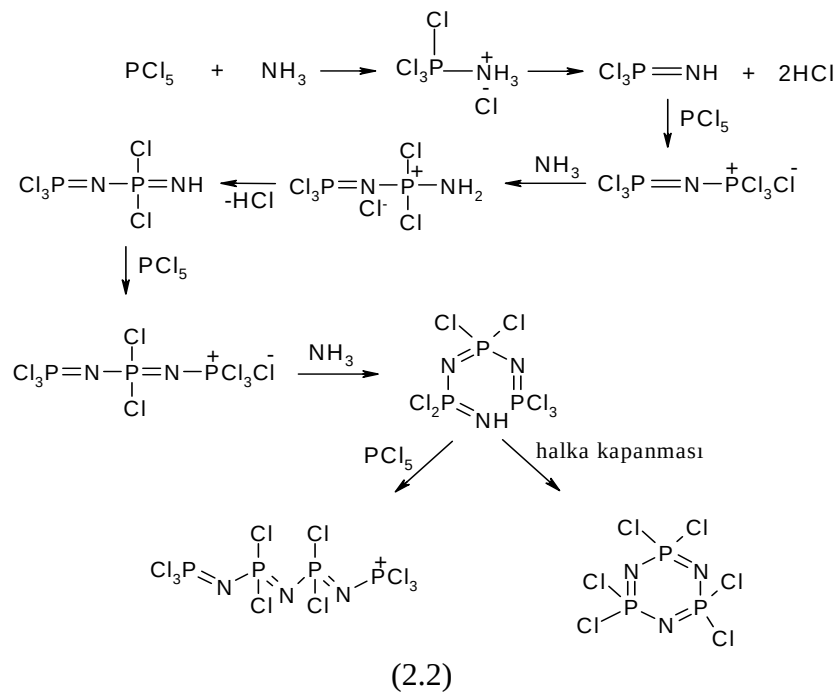
Tablo 2.1.Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

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

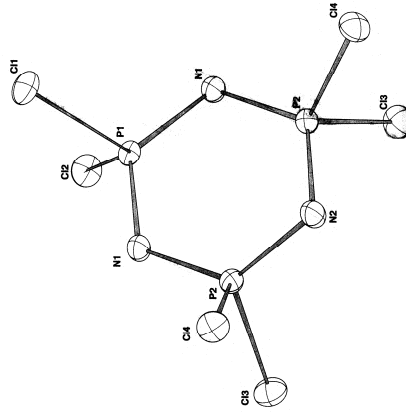
Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

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

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



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



Şekil 2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X- ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

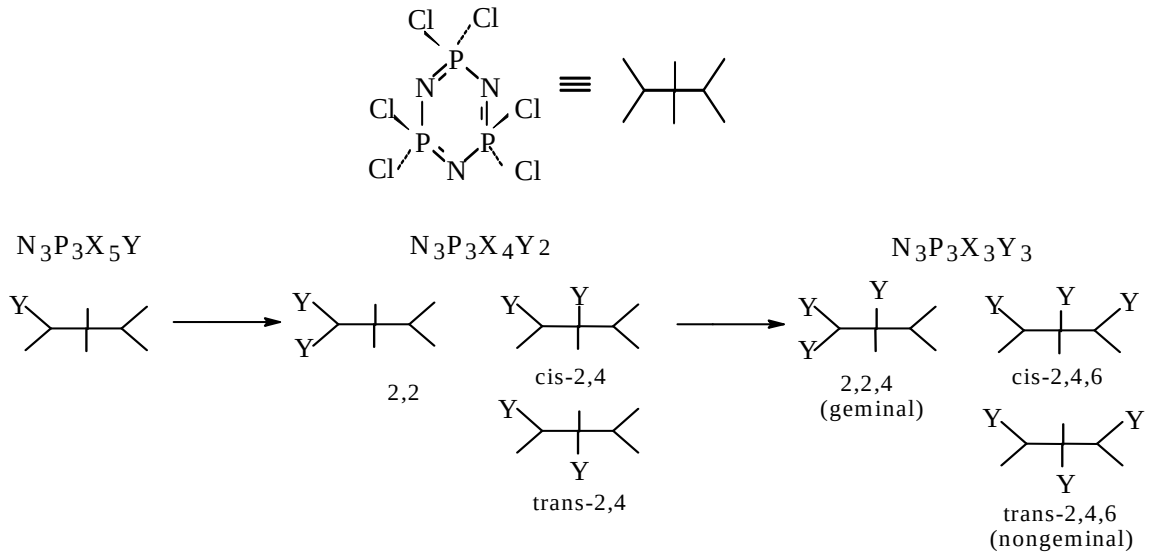
Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da iki koordinatlı, üç değerliklidir.

2.3.Reaksiyon Yolları

Trimer farklı süstitüentlerle kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonları verebilir. Trimerin reaksiyonlarında genellikle halojen atomları, diğer atom ve gruplarla kısmen veya tamamen yer değiştirirler.

Organik moleküllerin en çok regio ve stereokimyasal yollardan elde edilişi onları organik kimyanın ilginç reaksiyonlarından yapar. Anorganik kimyada, bu çeşitlilik halosiklofosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarında görülmektedir.(2.3). Hekzahalosiklotrifosfazatrienlerde bütün 6 pozisyon ($N_3P_3X_6$) aynı olmakla birlikte, (en genel $X=Cl$ olarak ve ticari olarak bulunur) monosüstitüe $N_3P_3X_5Y$ 'de kalan 5 pozisyon birbirine eşdeğer değildir. Bu yüzden süstitüsyona yol açan reaksiyonlar

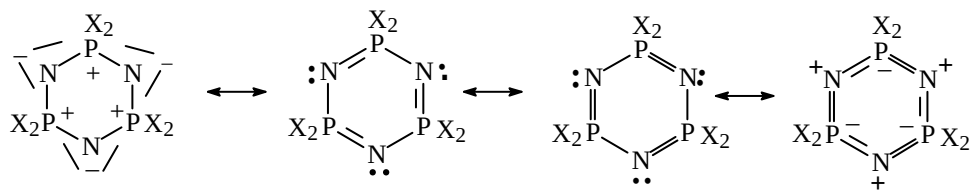
$N_3P_3X_4Y_2$ regio izomerlere yol açar, yani 2,2 veya 2,4(Numaralamaya N atomundan başlanır.) “geminal” ve “geminal olmayan” izomerler olarak bulunur.



“Geminal olmayan” izomerlerde cis ve trans olmak üzere molekül düzleminde iki stereoizomer mevcuttur. Trans 2,4- $N_3P_3X_4Y_2$ molekülü (ve 2,2,4 $N_3P_3X_3Y_3$) dikkatle incelendiğinde bunların optikçe aktiflik gösterebileceği görülmektedir. Siklofosfazenlerde yalnız bir adet diastereoizomer bildirilmiştir ve ana trimerin süstitüsyon reaksiyonlarından elde edilmiştir, [Schmulbach et al, 1971].

2.4. Elektronik Yapı

Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar sürmektedir. Fosfazenlerde elektronik yapıyı açıklamak için başlangıç noktası çoklu $P=N$ bağlarıdır (2.4.)[Paddock, 1986]



π bağları azot atomlarına doğru kuvvetle polarize olurlar. Bu durum fosfor atomunda azalmış veya yok denecek kadar az olan π elektron yoğunluğuna neden olur. Yukarıda verilen rezonans şekillerinde; elektron kabul eden fosfor atomlarına geri kalan azotun tekli elektron çiftinden elektron verilmesi düşünülebilir. Bu model fosfazen türevlerinde basit olarak yapısal eğilimleri açıklamaya yarar [Paddock, 1986]. Tamamen süstitüe olmuş trimerler ($N_3P_3X_6$) genelde düzlemsel halkalar olup, fosfor atomu etrafında tetrahedral geometri vardır. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ mesafesinden (177 pm) 20 pm daha kısadır. Süstitüentin elektronegativitesi arttıkça halka içi bağlar da kısalmır. Karışık olarak süstitüe olmuş fosfazen türevlerinde, bağ uzunluklarında değişiklikler ve düzlemsel olmayan yapılar görülür.

2,2- $N_3P_3X_4Y_2$ molekülünde Y grubunun X grubuna göre elektron verme kabiliyeti yüksek olduğunda PY_2 merkezine bitişik P-N bağı uzun olacaktır. Y_2PNX_2 bölümünde diğer bağ kısa olacaktır ve geri kalan P-N bağları (X_2PNX_2 bölümünde) $N_3P_3X_6$ 'da görülen bağlara eşdeğer olacaktır. Bu durum özel bir örnek (X=F; Y= C_6H_5) gösterilebilir. Bu sistemde P-N bağ uzunlukları sırasıyla 161.7, 153.9 ve 155.5 pm'dir. Bu olaya basit yoldan bakış açısı; $\equiv PY_2$ merkezinin azotun elektron çiftini çekiminin, $\equiv PX_2$ 'e göre daha az etkili oluşudur ki bu da Y_2PNX_2 bölümünde tesbit edilen bağ uzunluğu değişikliğine yol açar.

Fosfor atomuna ekzosiklik(halka dışından) süstitüe gruplardan gelen π elektronlarının verilişi, önemli bir elektronik yapı olarak karşımıza çıkar. Halka dışındaki azot atomunun halka içindeki fosfor atomuna π elektron verme kapasitesi, çok detaylı bir şekilde incelenen aminosiklofosfazenlerde karşımıza çıkmaktadır. Halka dışından (ekzosiklik) π elektronu verilişini izah etmek için 2 yapısal kriter faydalı olmaktadır. Azot atomu etrafındaki geometri düzlemsel olup; halka haricindeki (ekzosiklik) P-N bağ uzunluğu kabul edilmiş bağ uzunluğundan daha kısadır (Yaklaşık 161 pm). Azot atomunun fosfazen ve ekzosiklik (spirosiklik) halkalara bağlandığı türevlerde, spirosiklik bağların oluşabileceğine ilişkin gerek deneysel, gerekse teorik kanıtlar vardır [Haddon et al, 1985]. Fosfazen, halka dışı azotta bulunan tek elektron yoğunluğu için trimetilsilil gruplarına göre daha etkin rekabet eder [Allen et al, 1988]. Eşlenmemiş elektron çiftinin fosfazene doğru yer

değiştirmesi eğer halka dışı azot atomu pirazol veya imidozal gruplarına ait ise gerçekleşmez [Gallicano and Paddock, 1982]. En fazla incelenmiş olan; azota ait bir adet eşlenmemiş elektron çiftinin yer değiştirdiği bileşik aziridin türevleridir. Üç atomlu halka dolayısıyla gerilmiş olmasından, azot atomu düzlemsel yerine piramit bir şekil alır. Böylelikle tek elektron çifti fosfor atomundan uzaklaşır. Bu durumda halka dışı P-N bağ uzunluğu, lokalize duruma göre oldukça uzundur [Paddock, 1986]. Bu gözlemler, trigonal düzlemsel geometriye sahip aminlerde tek elektron çiftinin yer değiştirmesine delil teşkil eder [Gallicano et al, 1981]. Karbonik fosfazen türevlerinde halka dışı elektronun yer değiştirmesi önemlidir. Halka dışında iki koordinatlı oksijen ihtiva eden türevlerde oksijen atomunun büyük elektronegativeye sahip oluşu halka dışı elektron çiftinin yer değiştirmesine manidir. Vinil grubunun, vinil oksisiklofosfazenlerde oksijenin elektron yoğunluğunu çekmesi, fosfazene bağlı süstitüe grupların tabiatına göre elektron yoğunluğunun değiştiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [Allen et al, 1989]. π elektronlarının ekzosiklik aril grubunda yer değiştirmesi henüz tartışılmaktadır. NMR çalışmaları fosfor-aril mezomerik etkileşimleri ile ilgili yorumlar getirmiştir .

2.5.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.5.1. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilebilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler $(N_3P_3Cl_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(NPCl_2)_6$ bileşiği, siklik trimere parçalanır, $(NPCl_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir.

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

Tablo 2.3.Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)
(NPCl ₂) ₃	10.26	(NPCl ₂) ₄	9.80
[NP(OMe) ₂] ₃	9.29	[NP(OMe) ₂] ₄	8.83
[NP(NMe) ₂] ₃	7.85	[NP(NMe) ₂] ₄	7.45

2.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

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

2.5.2.1. ³¹P NMR Kaymaları

³¹P NMR kayma verilerinin önemli bir kısmı, siklo-ve polifosfazenler ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler için elde edilmiştir. Bazı bileşikler için seçilmiş ³¹P NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Bazı fosfazenler için ³¹P NMR kimyasal kayma verileri

Grup	Bileşik	³¹ P kayması (ppm)
PCl ₂	(NPCl ₂) ₃	20
PCl ₂	(NPCl ₂) ₄	7.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	22.5
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	21.7
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	22.7

Grup	Bileşik	³¹ P kayması (ppm)
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ NH ₂	20.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂) ₂	18.3
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	20.5
PClPh	(NPClPh) ₃ -cis	29.4
PClPh	(NPClPh) ₃ -trans	30.3, 32.7
PCl(OMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	16.7
PCl(OPr ⁱ)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	12.6
PCl(OCH ₂ CF ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	16.5
PCl(NH ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NH ₂)	19.0
PCl(NHMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHMe)	22.2
PPh ₂	(NPPH ₂) ₃	14.3
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ Ph ₂ -gem	20.6
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₂ Ph ₄ -gem	19.1, 17.2
P(NH ₂) ₂	[NP(NH ₂) ₂] ₃	18.8
P(NH ₂)(Ph)	[NP(NH ₂)(Ph)] ₃	23.0
P(OMe) ₂	[NP(OMe) ₂] ₃	21.7
P(OCH ₂ CF ₃) ₂	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₃	17.7
P(OPh) ₂	[NP(OPh) ₂] ₃	9
PO ₂ C ₆ H ₄ -o	[NP(O ₂ C ₆ H ₄ -o)] ₃	11.8
PO ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2 ¹	[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2 ¹)] ₃	9.5
PH(OPh)	N ₃ P ₃ Ph ₄ (OPh)H-gem	5.8

2.5.2.2. ¹H NMR Kaymaları

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun içinde bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe₂ ligandında bulunan protonlar, δ = 1.27'den 1.79'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler, NMe₂ protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis- ve trans- izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, [NP(NMe₂)₂]₃ için 1.20'den, [NP(NMe₂)₂]₇ için 1.08'e kadar değişen δ değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Proton

kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, “parmakizi” teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

2.5.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

X-ışını kırınım çalışmaları; $(\text{NPR}_2)_{3-6}$ veya $(\text{NPR}')_2$ formülüne sahip bileşiklerin sıklık, $(\text{NPR}_2)_n$ formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin lineer tipli yüksek polimerler olduğunu göstermiştir. X-ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir (Tablo 2.5)[Allcock,1972].

Tablo 2.5.Fosfazenlerin yapısal özellikleri

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

3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Trimerin Difonksiyonlu Alifatik Nükleofiller İle Reaksiyonları

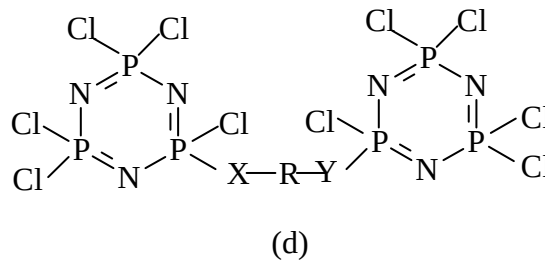
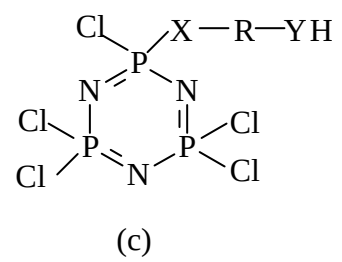
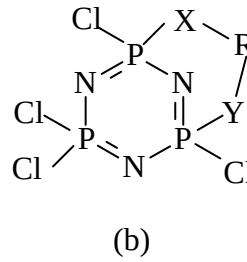
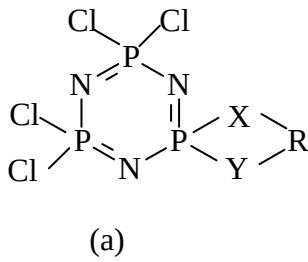
Difonksiyonlu alifatik nükleofilik reaktifler yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir, [Allcock,1963].

1.Spiro: İki fonksiyonel ucu da aynı fosfor atomuna bağlanır (a).

2.Ansa: İki fonksiyonel ucu da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (b).

3. Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbesttir (c).

4.Köprülü: İki fonksiyonel uç farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanır (d) [Kılıç,1995].



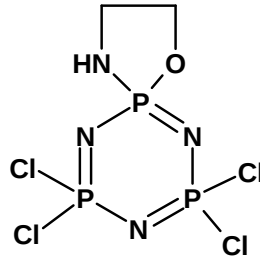
Dialkollerle bu dört tip bileşik elde edilmiş, fakat spiro ürünün daha fazla olduğu görülmüştür. Trimerin disekonder aminler ile $\text{HNR}(\text{CH}_2)_n\text{NRH}$ reaksiyonundan mono-, di-, tri-spiro türevleri izole edilmiştir. Primer aminler ile $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ise mono-spiro türevleri izole edilebilmiştir.[Kılıç,1995].

3.1.1. Trimerin Etanolamin ile Reaksiyonları

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

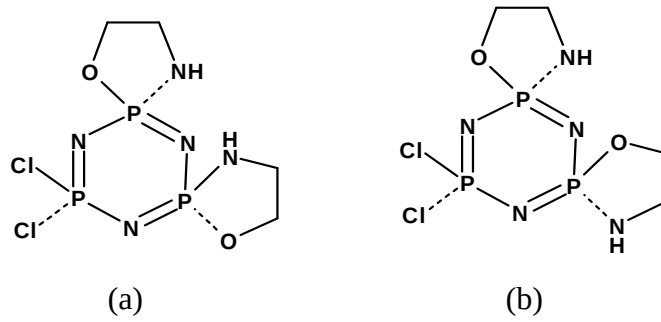
Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu bir ligant olan etanolamin ile reaksiyonları sistematik olarak araştırılmıştır.

$N_3P_3Cl_6$ (I) ile üç eşdeğer etanolaminin tetrahidrofuranda reaksiyonu % 55 verimle spiro- $N_3P_3(NHCH_2CH_2O)Cl_4$ bileşiğini verir (Şekil 3.1). Reaksiyon dietileterde daha yavaş gerçekleşir ve kolon kromatografisiyle % 35 verimle monospiro ürün izole edilirken, heksaklorür'de % 40 $N_3P_3Cl_6$ oranında geri alınır. Eşdeğer molde trimer ve etanolaminin, iki eşdeğer trietilamin varlığında tetrahidrofuranda etkileştirilirse spiro- $N_3P_3(NHCH_2CH_2O)Cl_4$ bileşiği % 66.7 verimle elde edilir.



Şekil 3.1. Trimerin etanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün

Tetrahidrofuranda, trietilamin varlığında trimerin etanolaminle (1:2) mol oranında etkileştirilmesi sonucu di-spiro izomerleri (-cis, -trans) izole edilir (Şekil 3.2).



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

(a) ve (b) türevleri için halka dışı azot atomlarının pozisyonlarına bağlı olarak cis- veya trans- iki yapı mümkündür. (a) ve (b) bileşikleri metilenklorürde fraksiyonlu kristallendirme ile ayrılabilir.

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

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

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

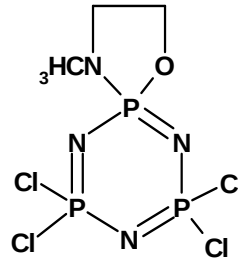
Tablo 3.2. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^1H NMR verileri

Bileşik	$\delta(\text{O-CH}_2)$ ppm	$\delta(\text{N-CH}_2)$ ppm	$\delta(\text{N-H})$ ppm
spiro- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}_4$	4.40	3.55	3.1
trans- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (a)	4.40	3.55	3.1
cis- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (b)	4.40	3.53	2.8

3.1.2. Trimerin N-metiletanolamin ile Reaksiyonları

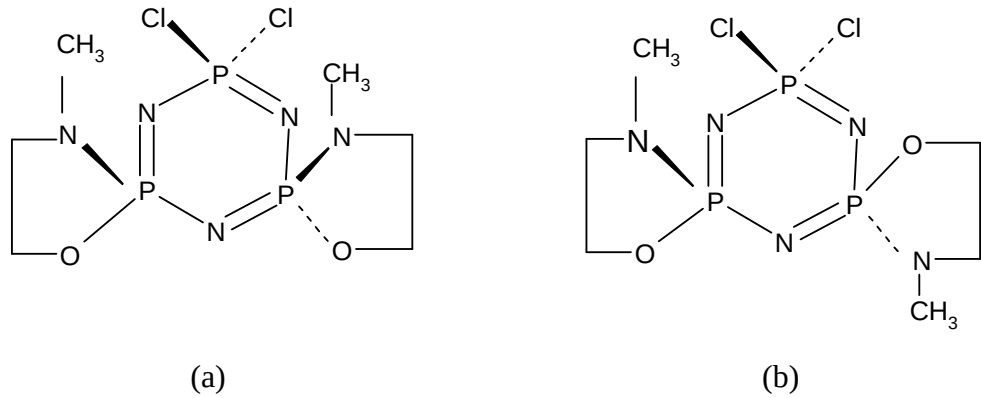
Trimer $N_3P_3Cl_6$ ile N-metiletanolaminin değişik mol oranlarında reaksiyonları incelenmiştir.

Tetrahidrofuranda, trimer ve N-metiletanolamin (1:3) mol oranında etkileştirilirse % 72 verimle monospiro ürün elde edilir (Şekil 3.3).



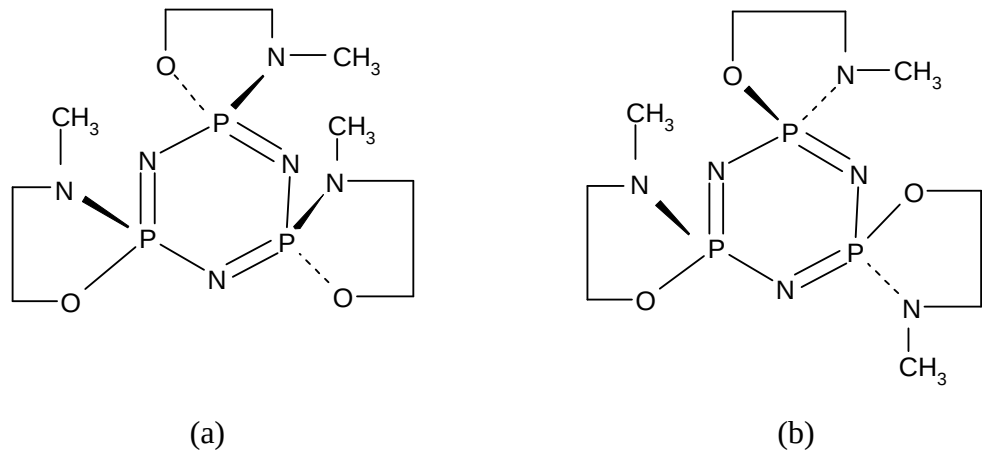
Şekil 3.3. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro ürün

Tetrahidrofuranda, trimer ile N-metiletanolaminin (1:6) mol oranında reaksiyonundan % 60 verimle di-spiro ürünler elde edilir (Şekil 3.4).



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

Trietilamin varlığında, trimer ile N-metiletanolaminin (1:12) mol oranında reaksiyonundan, % 49 verimle tri-spiro ürünler elde edilir (Şekil 3.5).



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

(N-metiletanolamino)-siklofosfazenler için spirosiklik yapıdaki bileşiklerin ^{31}P NMR dataları verilmiştir (Tablo 3.3) [Chandrasekhar V, Shaw R.A., 1984]. Difonksiyonlu asimetrik reaktiflerin di- ve tri- spiro yapıları için geometrik izomerler mümkündür.

Di-spiro türevi için cis- ve trans- yapılar arasında ayırım yapmak NMR verilerinden mümkün değildir. Ancak X-ışını kristallografisi halkadışı azot atomlarının trans- veya cis- yapıya sahip olduğunu gösterir.

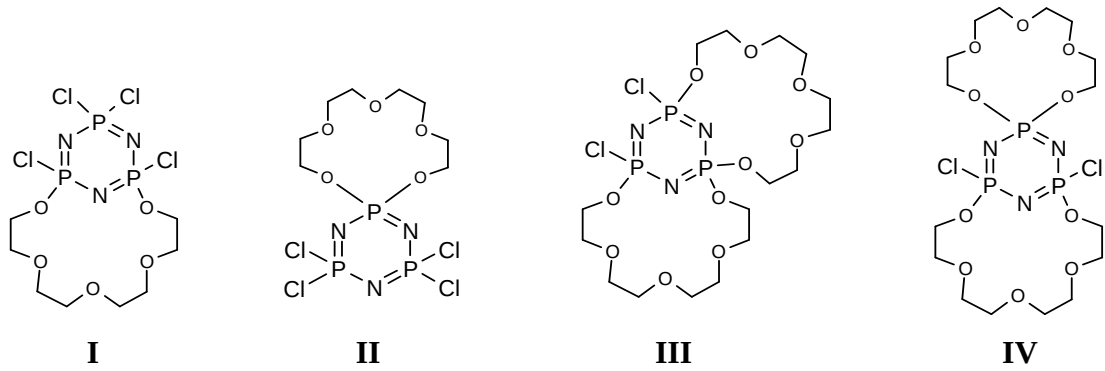
Tablo 3.3. N-metiletanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR değerleri

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

3.1.3. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

K.Brandt ve arkadaşları tarafından sodyumhidrür varlığında tetraetilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyondan polimerik ürünlerin yanı sıra mono-ansa (I), mono-spiro (II), bis-ansa (III) ve

spiro-ansa(IV) (Şekil 3.6) türevlerini içeren makrosiklik siklofosfazenler elde edilmiştir. Bu reaksiyonda en yüksek verimle elde edilen mono-ansa türevidir. HCl tutucu olarak piridin kullanıldığında mono-ansa türevi bile çok az miktarda oluşmaktadır. Buradan anlaşıldığı gibi sodyumhidrür kullanıldığında template etki sayesinde makrosiklik ürünlerin oluşumu artmaktadır [Brandt et al., 1995].



Şekil 3.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

4.DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Madde ve Aletler

Tablo 4.1.Kullanılan kimyasal maddeler

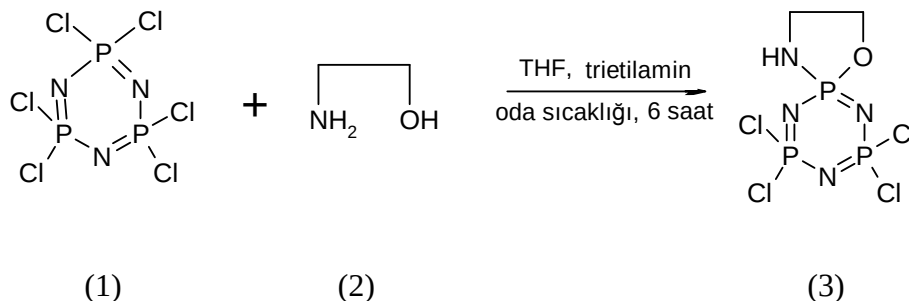
Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özellik
Diklormetan	Merck	822277	Sentez için
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114	Sentez için
Hekzan	Merck	1.04368	Sentez için
Trimer	Fluka	79562	Sentez için
Etanolamin	Merck	8.00849	Sentez için
Trietilamin	Merck	808352	Sentez için
Tetraetilenglikol	Fluka	86662	Sentez için
Sodyumhidrür (%60)	Merck	814552	Sentez için
N-metiletanolamin	Merck	805802	Sentez için
N-metiletilediamin	Merck	8.41791	Sentez için
Silikajel	Merck	1.07734	0.063-0200 nm (kolon için)
Silikajel	Merck	1.05554	TLC için

Tablo 4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birckbeck Koleji
X-Işını Difraktometresi	Enraf Nonius KappaCCD	Southampton Üniversitesi

4.2. Deneyler

4.2.1. Etanolamin ile Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu

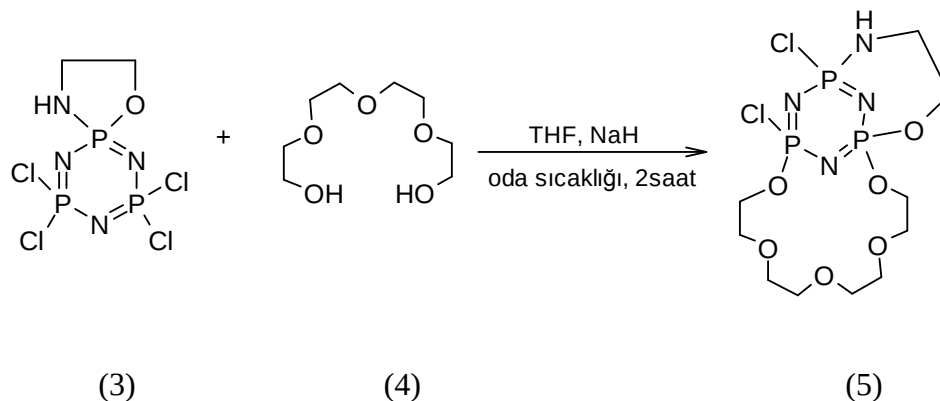


(4.1)

3 boyunlu yuvarlak dipli 500 mL'lik balonda argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (6.96 g, 20 mmol) 250 mL kuru THF'da çözüldü. Reaksiyon ortamına trietilamin (4.04 g, 40 mmol) eklendi. 25 mL kuru THF'da çözülen etanolamin (1.22 g, 20 mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına yarım saatte ilave edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında ($20^\circ\text{C} \pm 2$) 6 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı, çöken trietilamonyumhidroklorür tuzlarını uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen ham ürün yine DCM çözücüsü kullanılarak TLC ile incelendiğinde R_f değeri farklı iki madde görüldü [$R_f=0.92$ (1), $R_f=0.43$ (3)]. R_f değerlerinin başlangıç maddesi R_f değeri ile karşılaştırılmasıyla, önde yürüyen maddenin reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) olduğu anlaşıldı. Silikajel (230-400 mesh, 150 g) ile doldurulmuş kolonda (3.5 cm, 90 cm), DCM çözücü sistemiyle (1) ve (3) nolu bileşikler ayrıldı. (3) nolu bileşik, 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien, DCM-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (3) beyaz kristal yapılı olup, erime noktası 152°C ve ulaşılan verim %74' dür.

4.2.2. 2,2-(2'-Amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-

tetraklorosiklotrifosfazatrienin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonu

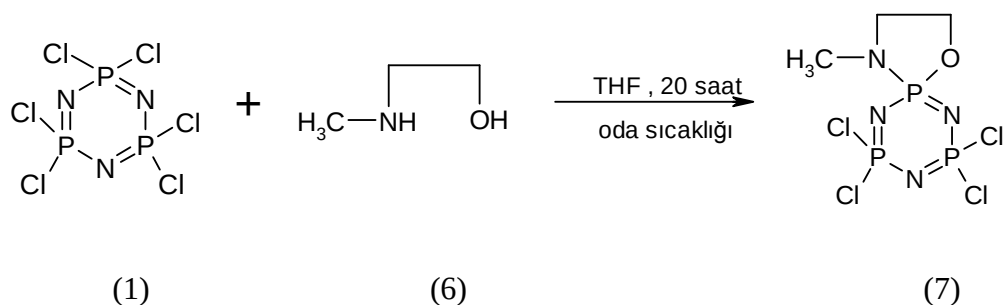


(4.2)

3 boyunlu yuvarlak dipli 500 mL'lik balonda argon atmosferinde 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3.34 g, 10 mmol) ve tetraetilenglikol (2.33 g, 12 mmol) 300 mL THF'da çözüldü. Tuz-buz banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına NaH (0.96 g, 24 mmol) edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) 2 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı çöken NaCl'leri uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen ham ürün THF-hekzan (3:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde, bir maddenin olduğu görüldü [$R_f=0.57$ (5)]. Silikajel (230-400 mesh, 100 g) ile doldurulmuş kolonda (3.5 cm, 90 cm), THF-hekzan (2:1) çözücü sistemiyle (5) nolu bileşik alındı. (5) nolu bileşik, 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra (etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien, DCM-THF (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (5) beyaz kristal yapılı olup, erime noktası 171°C ve ulaşılan verim %43'dür.

4.2.3. N-metiletanolamin ile Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin

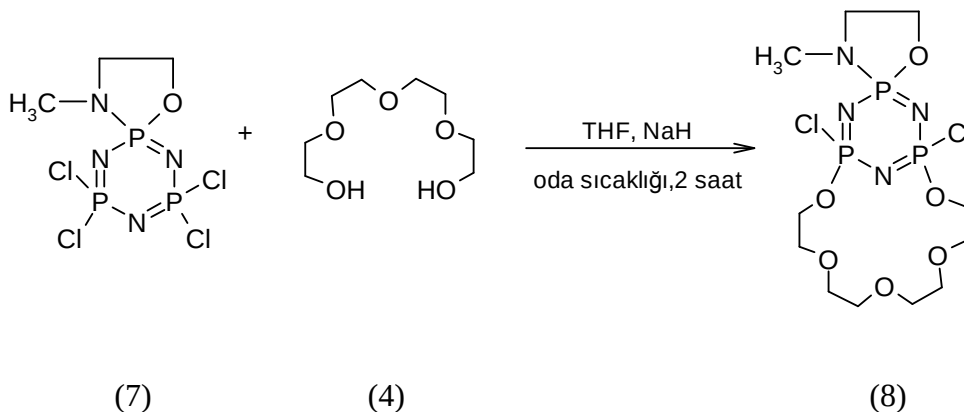
Reaksiyonu



(4.3)

3 boyunlu yuvarlak dipli 500 mL'lik balonda argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (6.96 g, 20 mmol) 250 mL kuru THF'da çözüldü. 250 mL kuru THF'da çözülen N-metiletanolamin (4.5 g, 60 mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına yarım saatte ilave edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) 20 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı çöken N-metiletanolaminhidroklorür tuzlarını uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen ham ürün DCM-hekzan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde R_f değeri farklı iki madde görüldü [$R_f=0.81$ (1), $R_f=0.28$ (7)]. R_f değerlerinin başlangıç maddesi R_f değeri ile karşılaştırılmasıyla, önde yürüyen maddenin reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) olduğu anlaşıldı. Silikajel (230-400 mesh, 150 g) ile doldurulmuş kolonda (3.5 cm, 90 cm), DCM-hekzan (1:1) çözücü sistemiyle (1) ve (7) nolu bileşikler ayrıldı. (7) nolu bileşik, 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien, DCM-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (7) beyaz kristal yapılı olup, erime noktası 137°C ve ulaşılan verim %50'dir.

4.2.4. 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

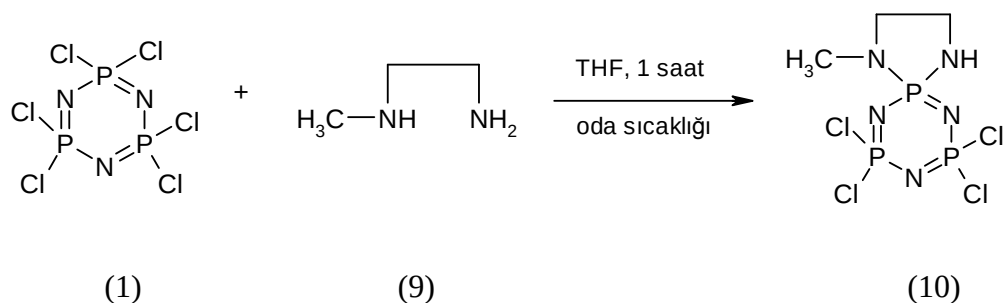


(4.4)

3 boyunlu yuvarlak dipli 500 mL'lik balonda argon atmosferinde 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3.5 g, 10 mmol) ve tetraetilenglikol (2.33 g, 12 mmol) 300 mL THF'da çözüldü. Tuz-buz banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına NaH (0.96 g, 24 mmol) ilave edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) 2 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı çöken NaCl'leri uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen ham ürün THF-hekzan (3:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde, bir maddenin olduğu görüldü [$R_f=0.57$ (8)]. Silikajel (230-400 mesh, 100 g) ile doldurulmuş kolonda (3.5 cm, 90 cm), THF-hekzan (2:1) çözücü sistemiyle (8) nolu bileşik alındı. (8) nolu bileşik, 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien, THF-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (8) beyaz kristal yapılu olup, erime noktası 106°C ve ulaşılan verim % 40' dır.

4.2.5. N-metiletilendiamin ile Hezaklorosiklotrifosfazatrienin

Reaksiyonu



(4.5)

3 boyunlu yuvarlak dipli 500 mL'lik balonda argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (6.96 g, 20 mmol) 250 mL kuru THF'da çözüldü. 250 mL kuru THF'da çözülen N-metiletilendiamin (2.96 g, 40 mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına yarım saatte ilave edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) 1 saatte tamamlandı. Reaksiyon karışımı çöken N-metiletilendiaminhidroklorür tuzlarını uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen ham ürün DCM çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde Rf değeri farklı iki madde görüldü [$R_f=0.92$ (1), $R_f=0.23$ (10)]. Rf değerlerinin başlangıç maddesi Rf değeri ile karşılaştırılmasıyla, önde yürüyen maddenin reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) olduğu anlaşıldı. Silikajel (230-400 mesh, 100 g) ile doldurulmuş kolonda (3.5 cm, 90 cm), DCM çözücü sistemiyle (1) ve (10) nolu bileşikler ayrıldı. (10) nolu bileşik, 2,2-(N-metiletilendiamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien hekzan çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bileşik (10) beyaz kristal yapılı olup, 200°C de bozunmaktadır ve ulaşılan verim % 30' dur.

Tablo 4.3. Sentezlenen bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formül	Görünüş, Erime Noktası	Açık Formül
1	3	$N_3P_3(NHCH_2CH_2O)Cl_4$	Kristal, 152°C	
2	5	$N_3P_3[NH(CH_2CH_2O)_5O]Cl_2$	Kristal, 171°C	
3	7	$N_3P_3(NCH_3CH_2CH_2O)Cl_4$	Kristal, 137°C	
4	8	$N_3P_3[NCH_3(CH_2CH_2O)_5O]Cl_2$	Kristal, 106°C	
5	10	$N_3P_3(NCH_3CH_2CH_2ONH)Cl_4$	Kristal, 200°C'de bozunmaktadır	

5.SONUÇLAR

Allcock ve çalışma arkadaşları 5 üyeli spiro halka içeren tris-katekol türevlerinde reaktif aşırı kullanıldığı zaman fosfazen halkasının kırıldığını, ürünün spiro-fosfazenin trietilamonyum tuzuna dönüştüğünü belirtmişlerdir [H.R.Allcock, 1964].

Bizimde çalışmaya başlarken amacımız, 5- üyeli spiro-siklotrifosfazatrien bileşiklerinin tetraetilenglikol ile reaksiyonlarını incelemek, oluşan bileşiklerden izole edilebilenlerin yapılarını aydınlatmaktır. Bu amaç doğrultusunda, önce heksaklorosiklotrifosfazatrienin etanolamin, N-metiletanolamin ve N-metiletildiamin ile reaksiyonlarından, spiro-siklotrifosfazatrien bileşikleri (3, 7, 10) elde edildi. Bu bileşikler, NaH varlığında tetraetilenglikol ile etkileştirildi.

Reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak ayrıldı. İzole edilebilen bileşiklerin (3, 5, 7, 8, 10) yapıları kütle, ^{31}P , ^1H NMR spektrumları ve X- ışınları difraktometresinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

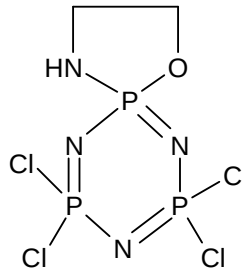
2,2-(2',-amino-1',-etoksi)-4,4,6,6- tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiğinin tetraetilenglikol ile reaksiyonundan %43 verimle 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra (etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) bileşiği elde edildi. Başlangıç maddesinde; spiro olarak bağlanmış olan 2-amino-1-etoksi grubunun reaksiyon sırasında spirodan-ansaya dönüştüğü görüldü. Literatürde, siklofosfazen bileşiklerinde ansadan-spiroya dönüşüm belirtildiği halde, spirodan-ansaya dönüşüm olayına rastlanmamıştır [Elias et al, 1994].

2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (7) bileşiğinin tetraetilenglikolle etkileştirilmesi sonucu %40 verimle 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (8) bileşiği elde edildi. Spirodan-ansaya dönüşüm olmadı.

2,2-(N-metiletilendiamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (10)

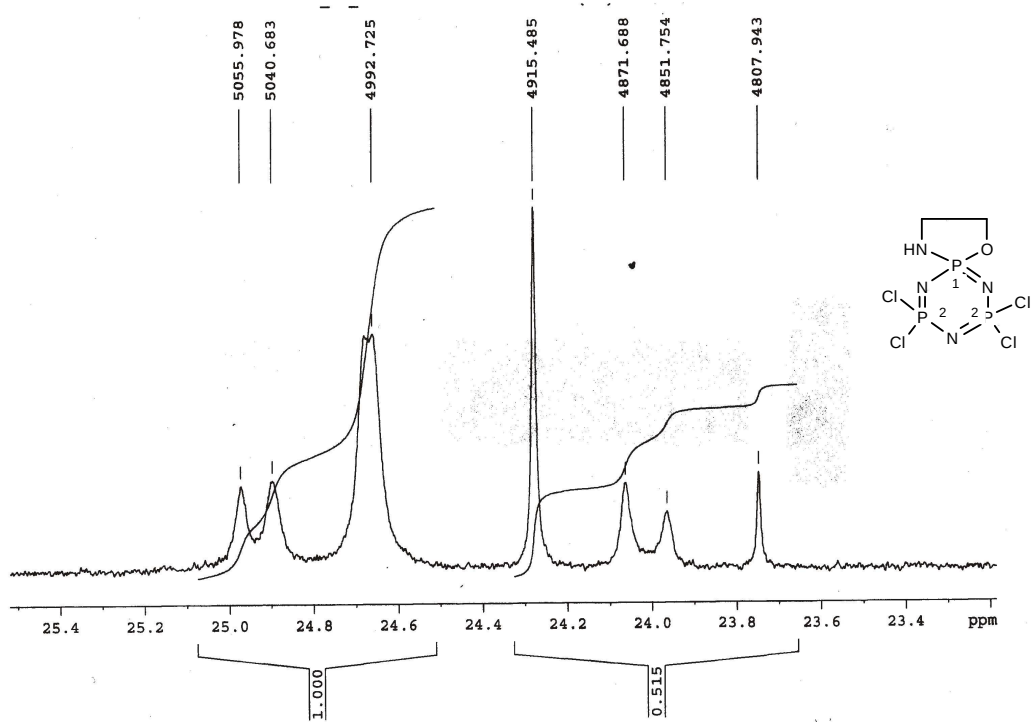
bileşğinin tetraetilenglikolle etkileştirilmesi sonucu ise herhangi bir ürün izole edilememiştir.

5.1. 2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin Yapı Tayini



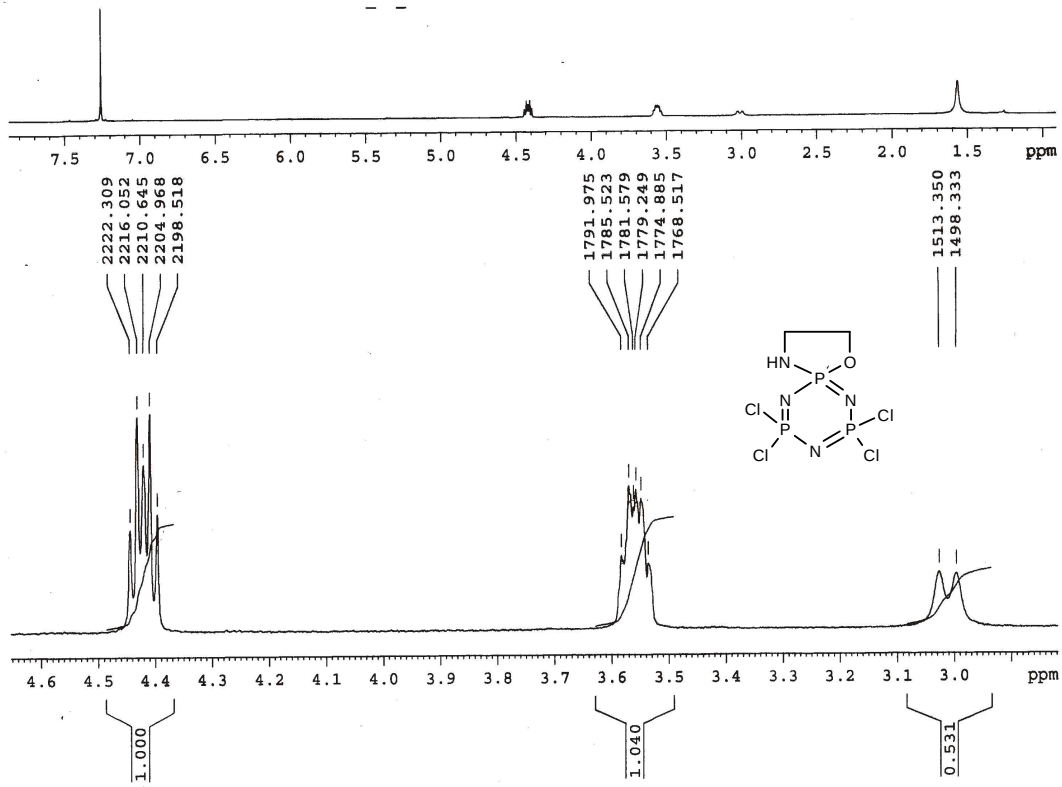
Şekil 5.1.(3) Bileşğinin yapısı

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile etanolaminin reaksiyonu sonucu, (3) bileşğı elde edildi.



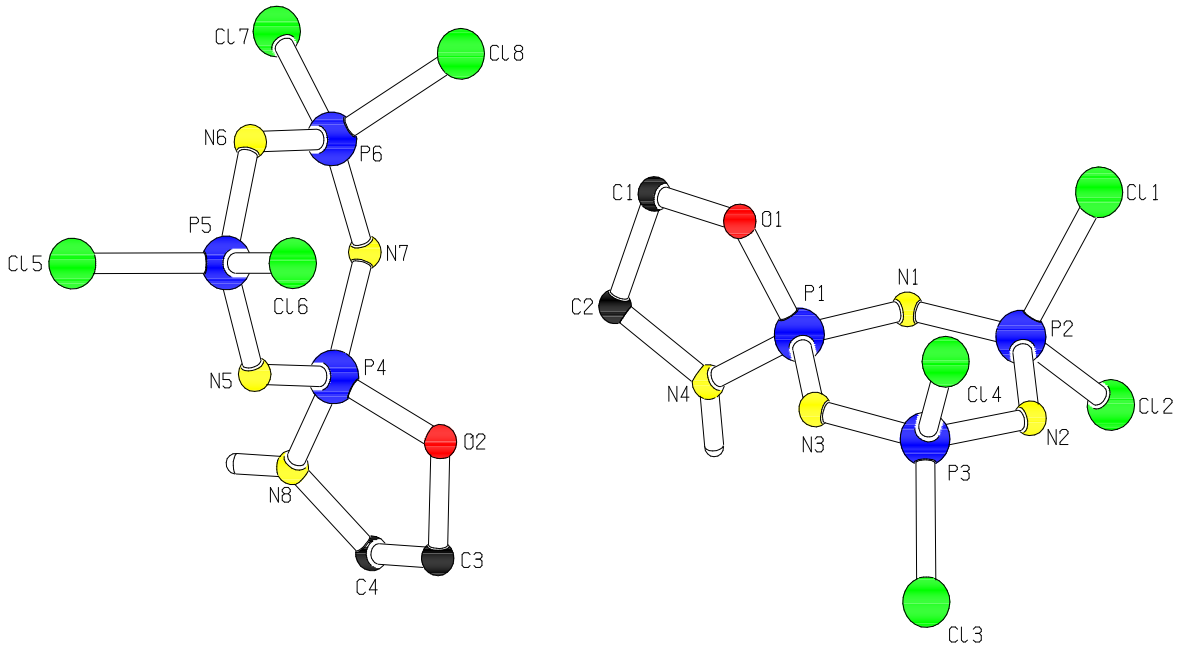
Spektrum 5.1. (3) Bileşğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, 298 °K ve CDCl_3 'de alınan (3) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektumu 2. dereceden bir spektrum olup, çatı etkisi görülmektedir. 2 farklı pik grubu vardır. $\delta = 25\text{-}24.6$ ppm deki pik grubu (2) nolu P atomlarına (PCl_2), $\delta = 24.3\text{-} 23.7$ ppm deki pik grubu ise (1) nolu P atomuna (P-spiro) aittir.



Spektrum 5.2. (3) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektumu

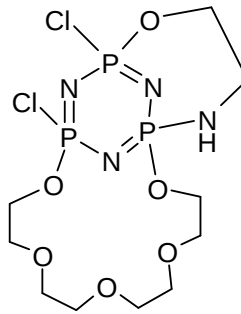
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı, 298°K ve CDCl_3 'de alınan (3) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda; $\delta = 4.39\text{-}4.46$ ppm deki pik grubu O atomuna komşu CH_2 protonlarına, $\delta = 3.52\text{-} 3.6$ ppm deki pik grubu N atomuna komşu CH_2 protonlarına ait olup, her iki pik de P atomundan dolayı ikiye, CH_2 protonlarından da üçe yarılmıştır. $\delta = 2.97\text{-}3.05$ ppm arasında NH grubunun protonuna ait ikili pik görülmektedir ve komşu P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.3. (3) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı

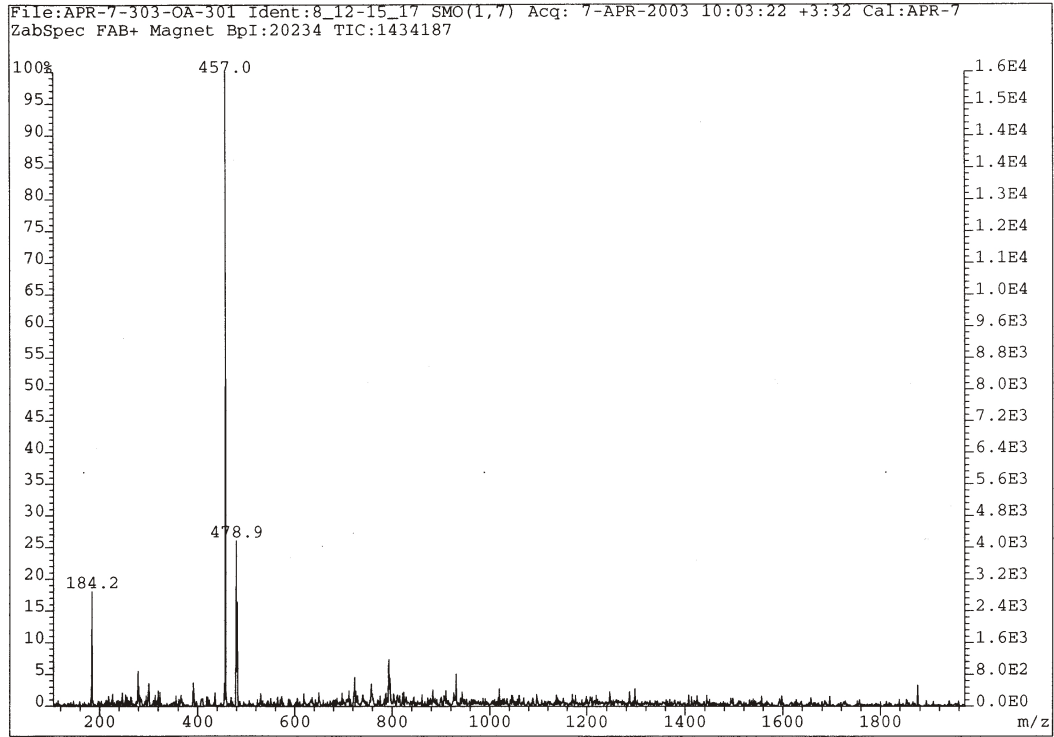
Bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 1' de verilmiştir.

5.2. 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



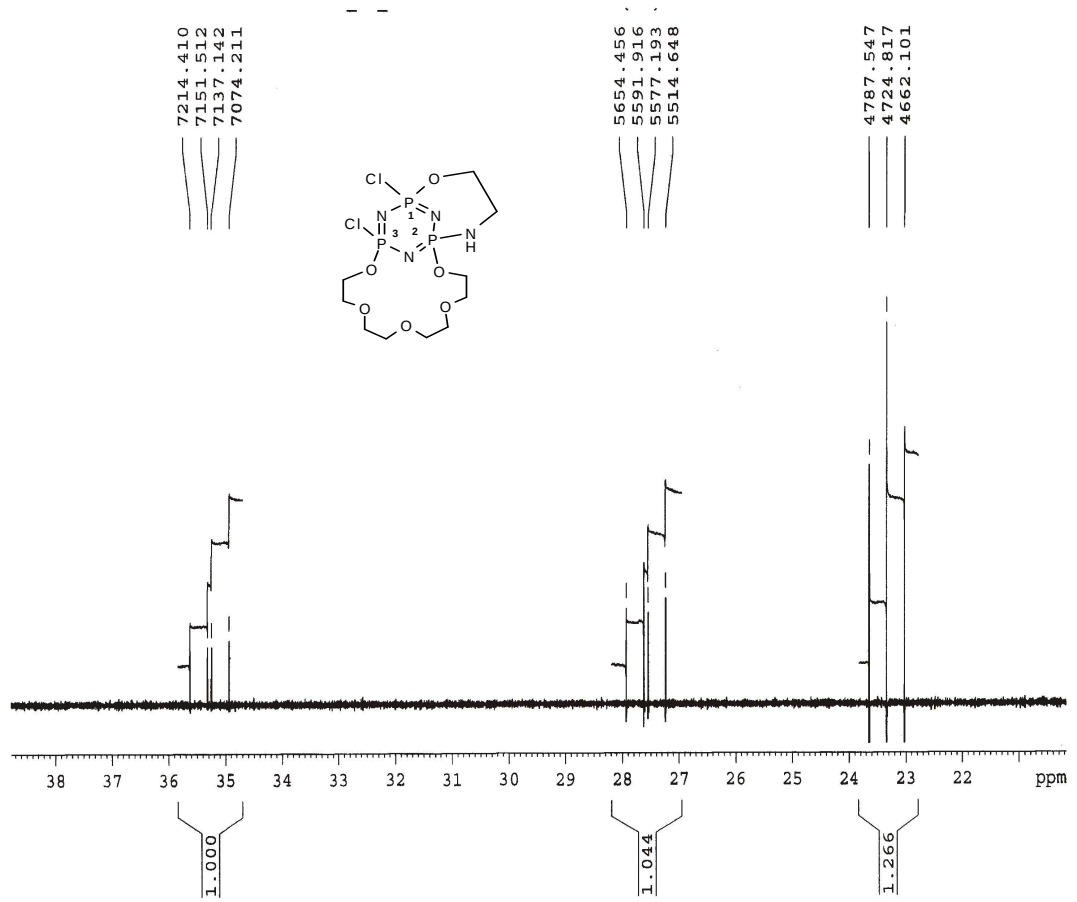
Şekil 5.2. (5) Bileşiğinin yapısı

2,2-(2'-amino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) ile tetraetilenglikolün reaksiyonundan 2,4-(2'-amino-1'-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-2,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) bileşiği elde edildi.



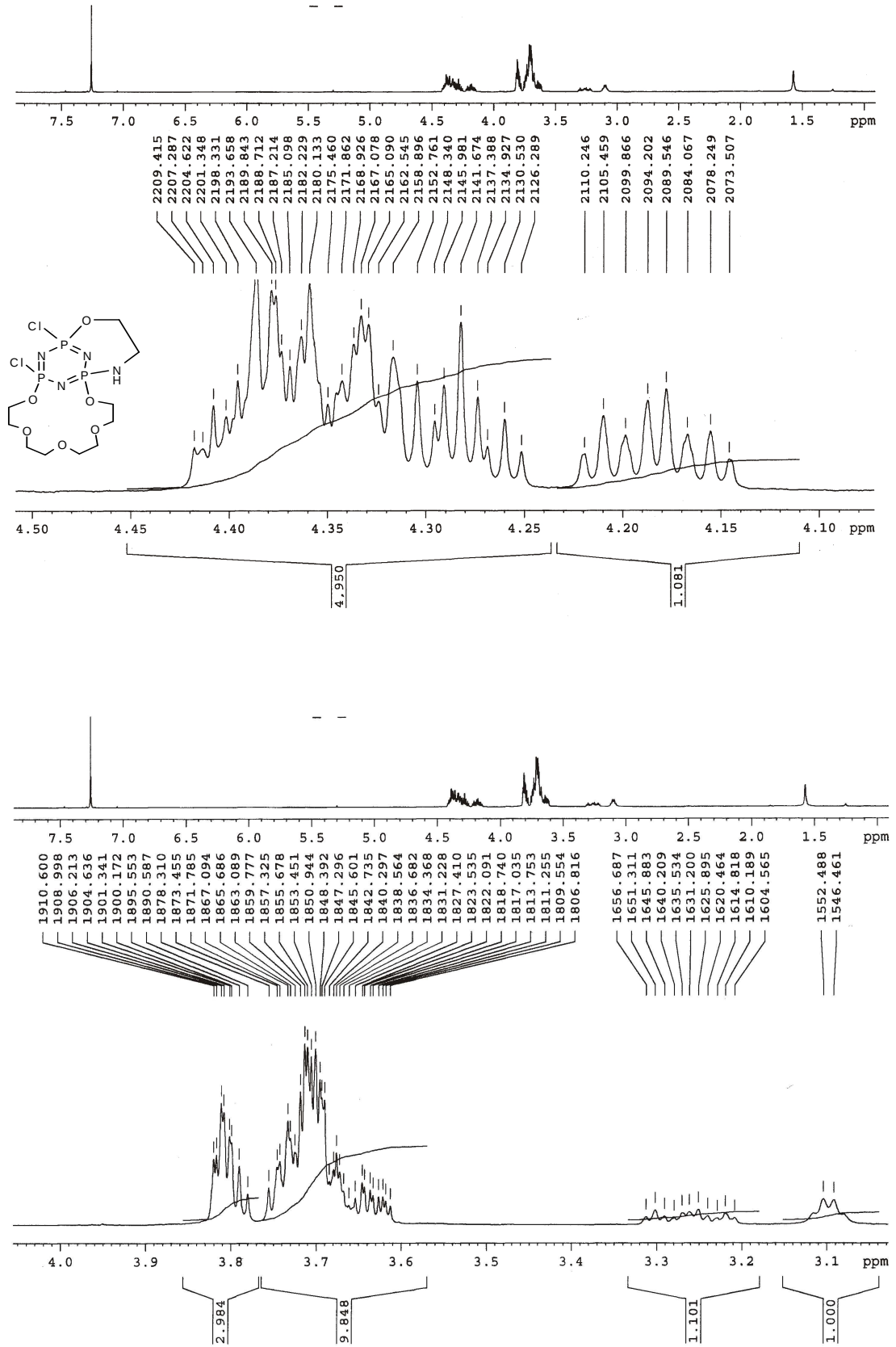
Spektrum 5.4. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu

(5) Bileşiğine ait FAB tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki 457.0 m/z (%100)'dir. 478.9 m/z deki pik, ortamdaki Na iyonunun tutulmasından kaynaklanmaktadır. 184.2 m/z de görülen pik, $[(CH_2CH_2)_4O]$, $(NHCH_2CH_2O)$, $[(CH_2CH_2O_4)O]$ ve bir Cl atomunun kopması sonucu oluşan piktir.



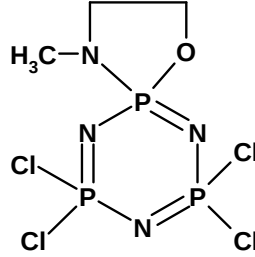
Spektrum 5.5. (5) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄' ün kullanıldığı, 298 °K ve CDCl₃ 'de alınan (5) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda, δ =23- 24 ppm de (3) nolu P atomuna ait üçlü pik, δ =27-28 ppm de (2) nolu P atomuna ait dördlü pik ve δ =35-36 ppm arasında (1) nolu P atomuna ait dördlü pik görülmektedir.



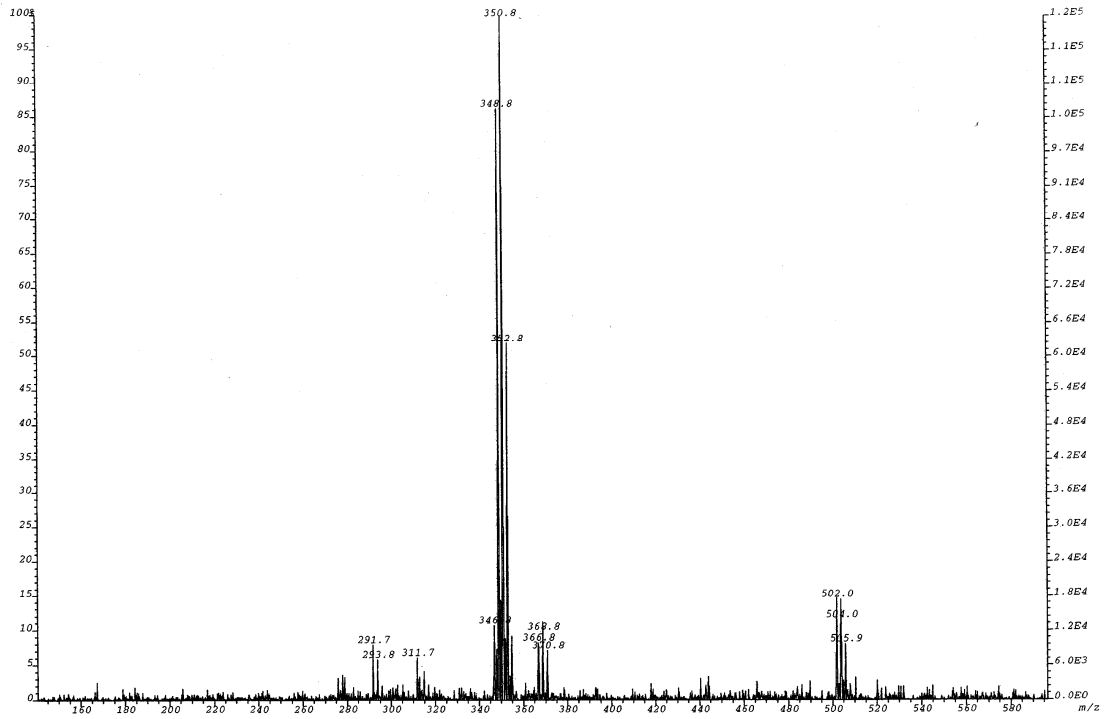
Spektrum 5.6. (5) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

5.3. 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 5.3. (7) Bileşiğinin yapısı

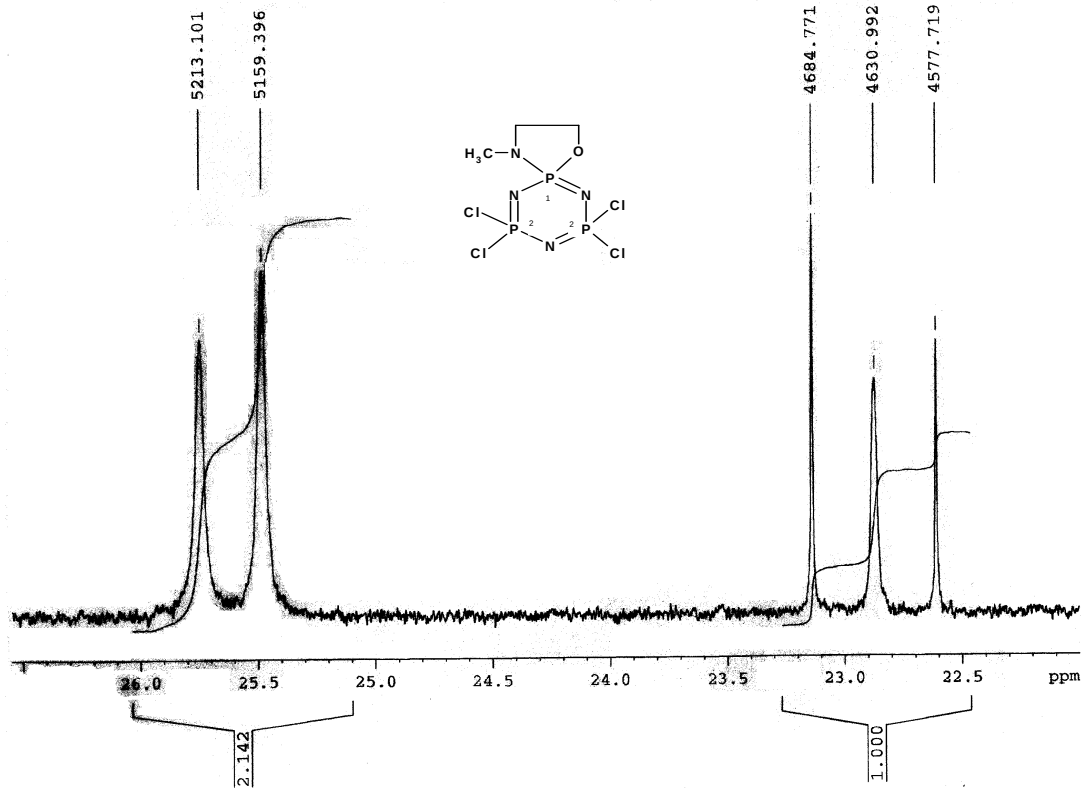
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile N-metiletanolaminin reaksiyonu sonucu 2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (7) bileşiği elde edildi.



Spektrum 5.8. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu

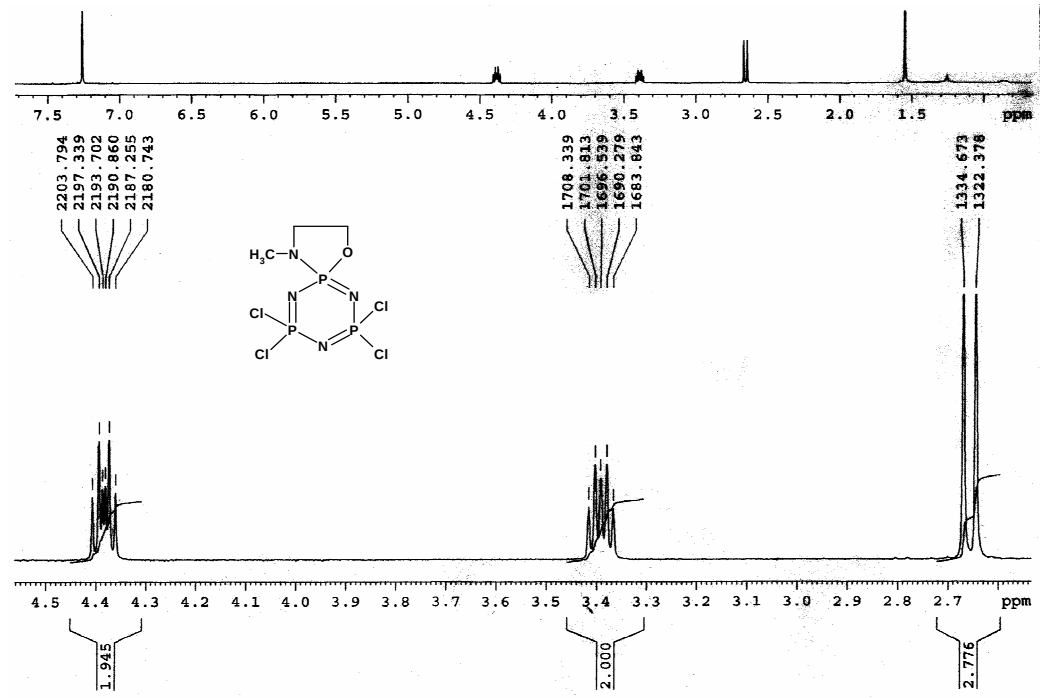
(7) Bileşiğine ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 350.8 m/z (%100)'dir. Moleküler iyon pikinde yer alan Cl izotop piklerinin görünüşü de yapıda dört Cl atomunun varlığına işaret etmektedir. 311.7 m/z de

görülen pik bir klor ve metil grubunun ayrılmasıyla oluşan, 279.8 m/z deki ise dört klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pike, ait verilerdir.



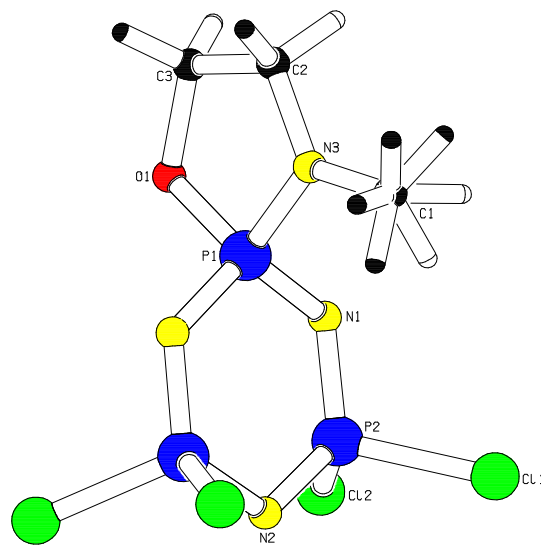
Spektrum 5.9. (7) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 ' ün kullanıldığı, 298°K ve CDCl_3 'de alınan (7) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta = 22.5-23.5$ ppm'de görülen üçlü pik (1) nolu fosfor atomuna (P-spiro) aittir. Bu pik, (2) nolu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 25.5-26$ ppm'deki ikili pik (2) nolu fosfor atomlarına (PCl_2) aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu pik, (1) nolu fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.10. (7) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

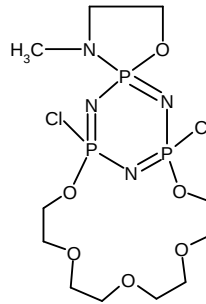
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı, 298°K ve CDCl_3 'de alınan (7) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda; $\delta = 2.6-2.7$ ppm'deki pik CH_3 grubunun protonlarına aittir ve komşu P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta = 3.4$ ppm'deki pik çokluğu NH'a bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir, $\delta = 4.4$ ppm 'deki pik çokluğu ise O atomuna bağlı CH_2 grubunun protonlarına aittir.



Spektrum 5.11. (7) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı

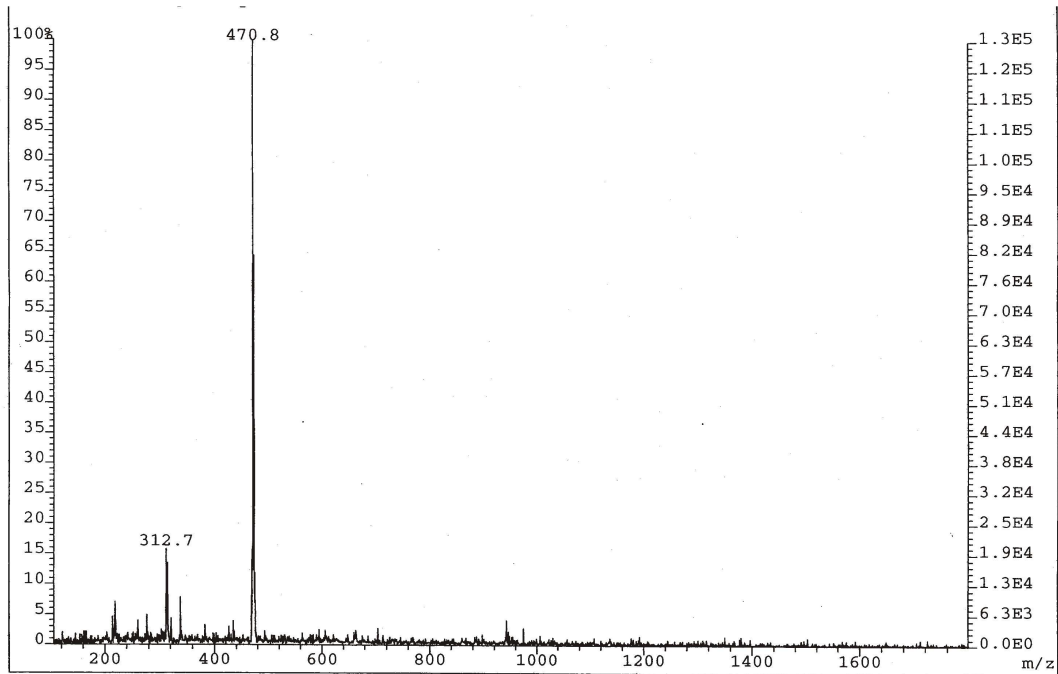
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 3' de verilmiştir.

5.4. 2,2-(N-metilamino-1',-etoksi)-4,6-oksitetra(etilenoksi)-4,6- diklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



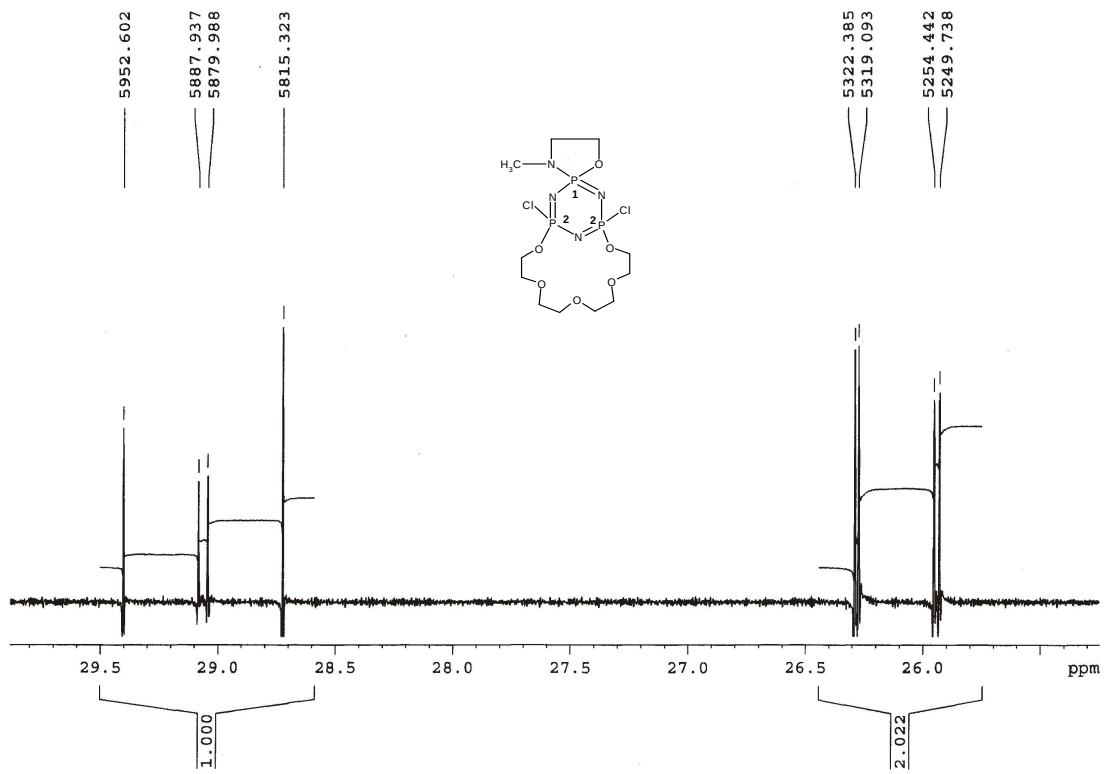
Şekil.5.4. (8) Bileşiğinin yapısı

2,2-(N-metilamino-1'-etoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile tetraetilenglikolün reaksiyonundan (8) bileşiği elde edildi.



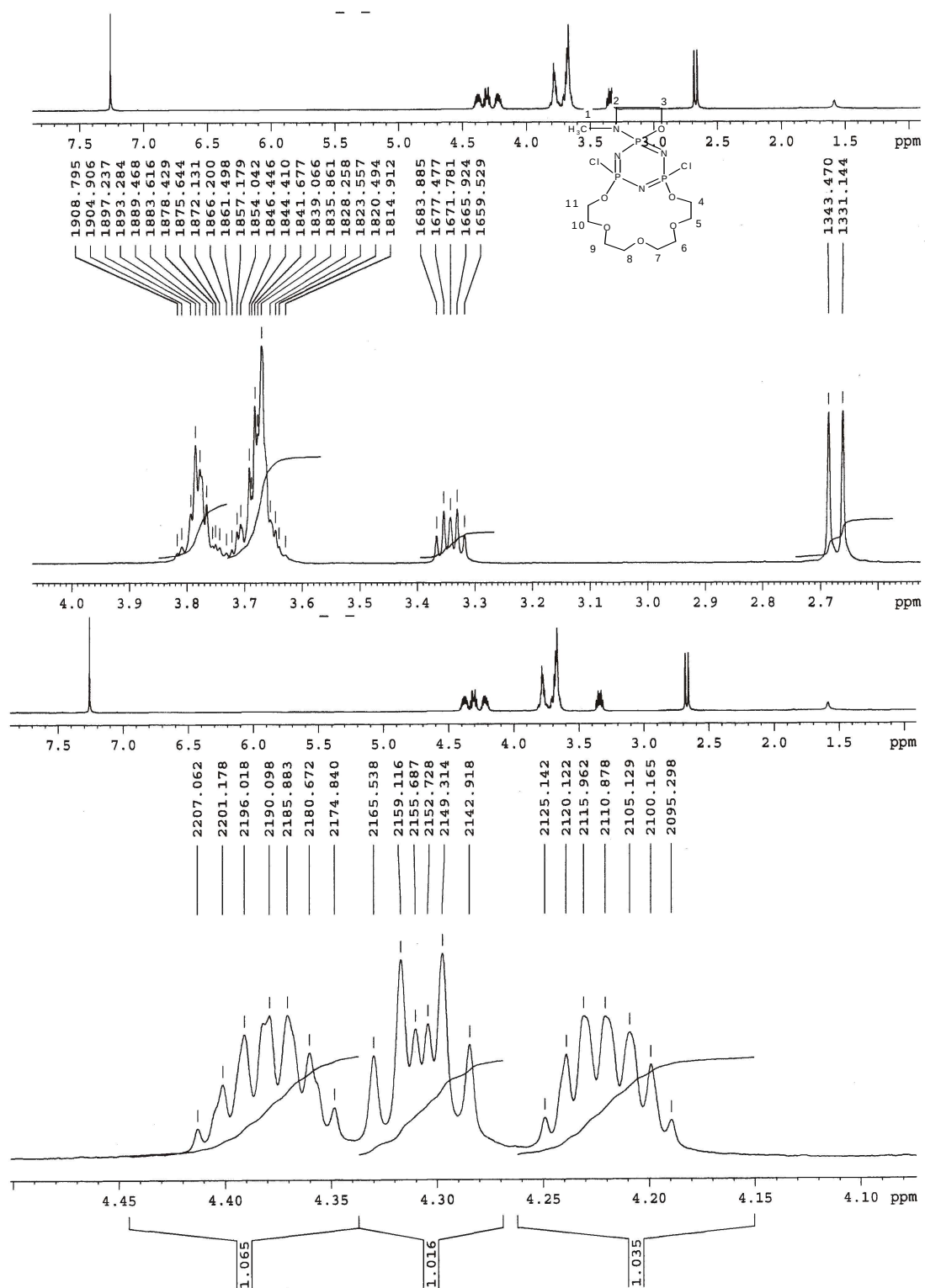
Spektrum 5.12. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu

(8) Bileşiğine ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 470.8 m/z (%100) dir. 312.7 m/z de görülen pik, (CH₃NCH₂CH₂O) grubunun ve iki Cl atomunun kopması sonucu oluşan piktir.



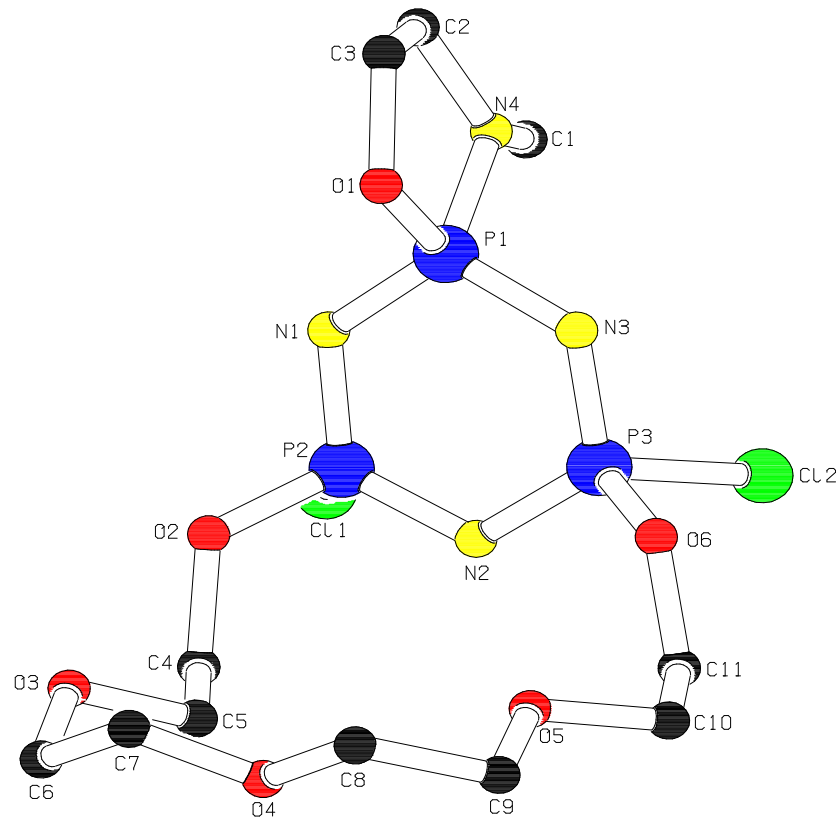
Spektrum 5.13. (8) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄' ün kullanıldığı, 298°K ve CDCl₃ 'de alınan (8) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde, 2 farklı pik grubu görülmektedir. δ =28.7-29.4 ppm deki pik (1) nolu P atomuna ait olup (2) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. δ =25.9-26.3 ppm deki pik (2) nolu P atomlarına ait olup (1) nolu P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.14. (8) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu

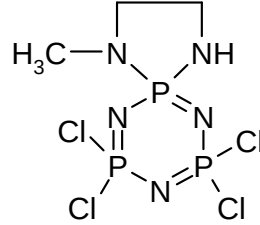
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı, 298°K ve CDCl₃ 'de alınan (8) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spekturumu incelendiğinde δ =2.64-2.7 ppm de görülen ikili pik CH₃ protonlarına, δ =3.3-3.37 ppm de görülen pik grubu (2) nolu C atomunun protonlarına, δ =4.27-4.34 ppm de görülen pik grubu (3) nolu C atomunun protonlarına, δ =4.35-4.42 ppm de ve δ =4.18-4.25 ppm de görülen pik grupları (4) ve (11) nolu C atomlarının protonlarına, δ =3.73-3.82 ppm de görülen pik grubu (5) ve (10) nolu C atomlarının protonlarına, δ =3.62-3.72 ppm de bulunan pik grubu (6), (7), (8) ve (9) nolu C atomlarının protonlarına aittir. İntegral değerleri de bunu doğrulamaktadır.



Spektrum. 5.15. (8) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı

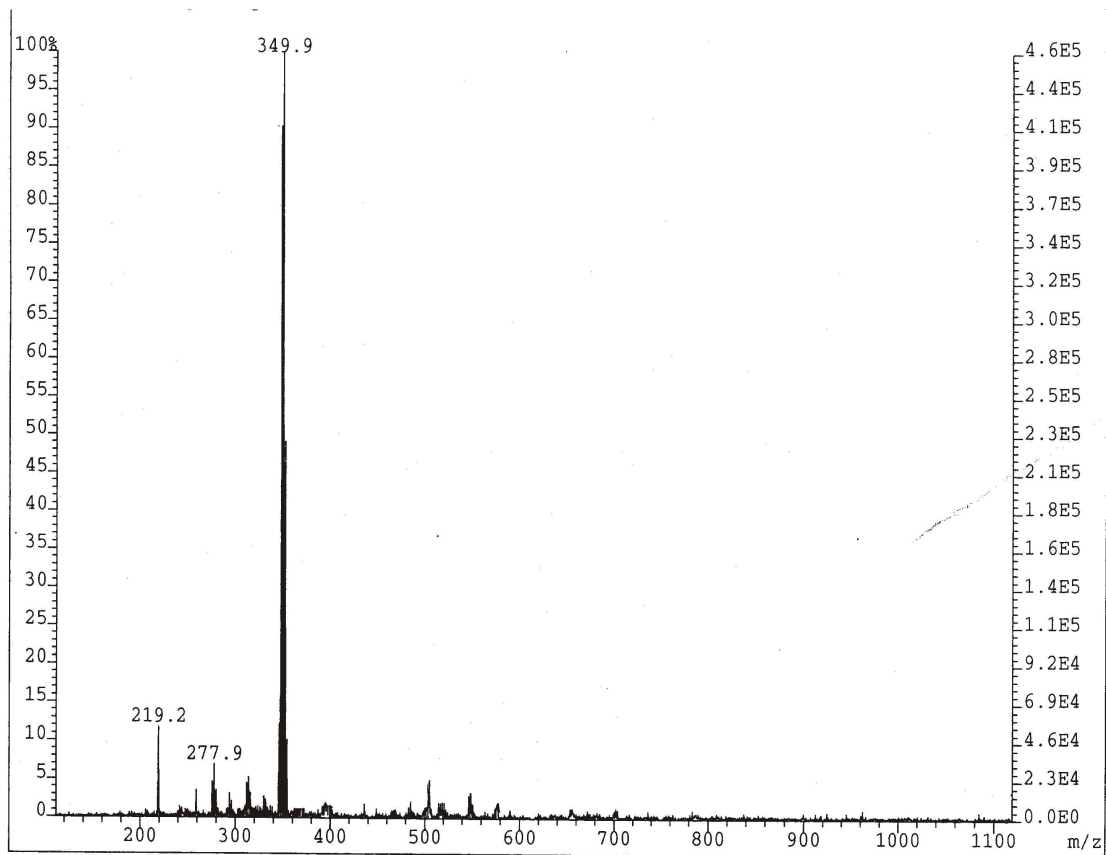
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 4' de verilmiştir.

5.5. 2,2-(N-metiletilendiamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 5.5. (10) Bileşiğinin yapısı

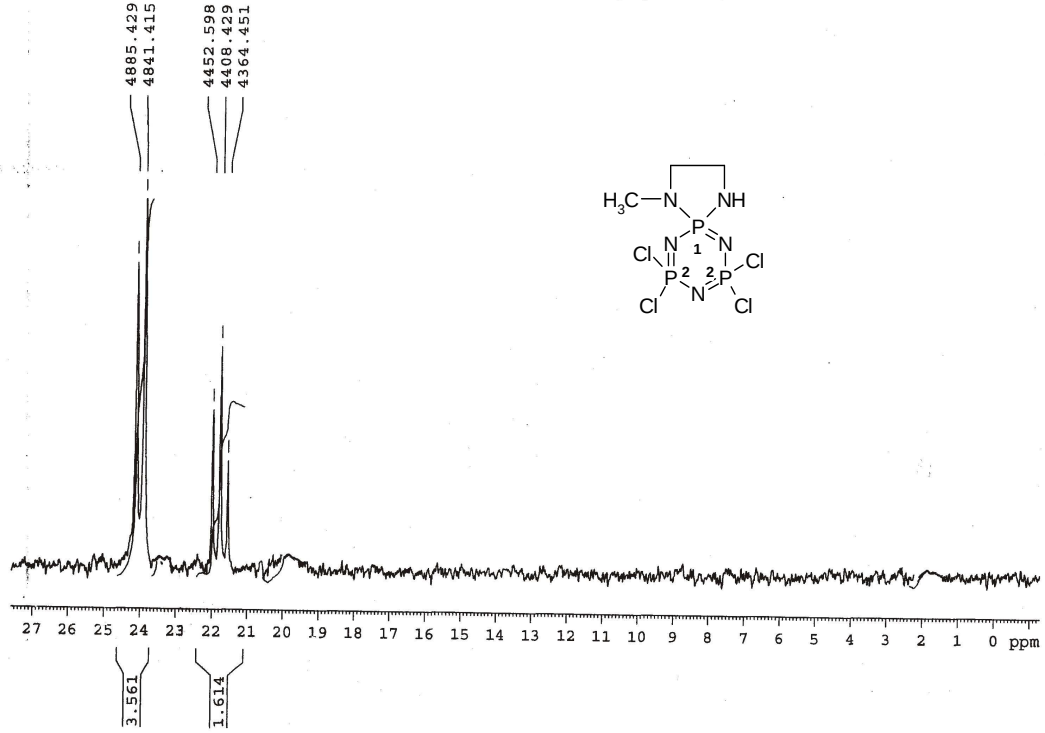
N-metiletilendiamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien reaksiyonundan (10) bileşiği elde edildi.



Spektrum 5.16. (10) Bileşiğinin kütle spektrumu

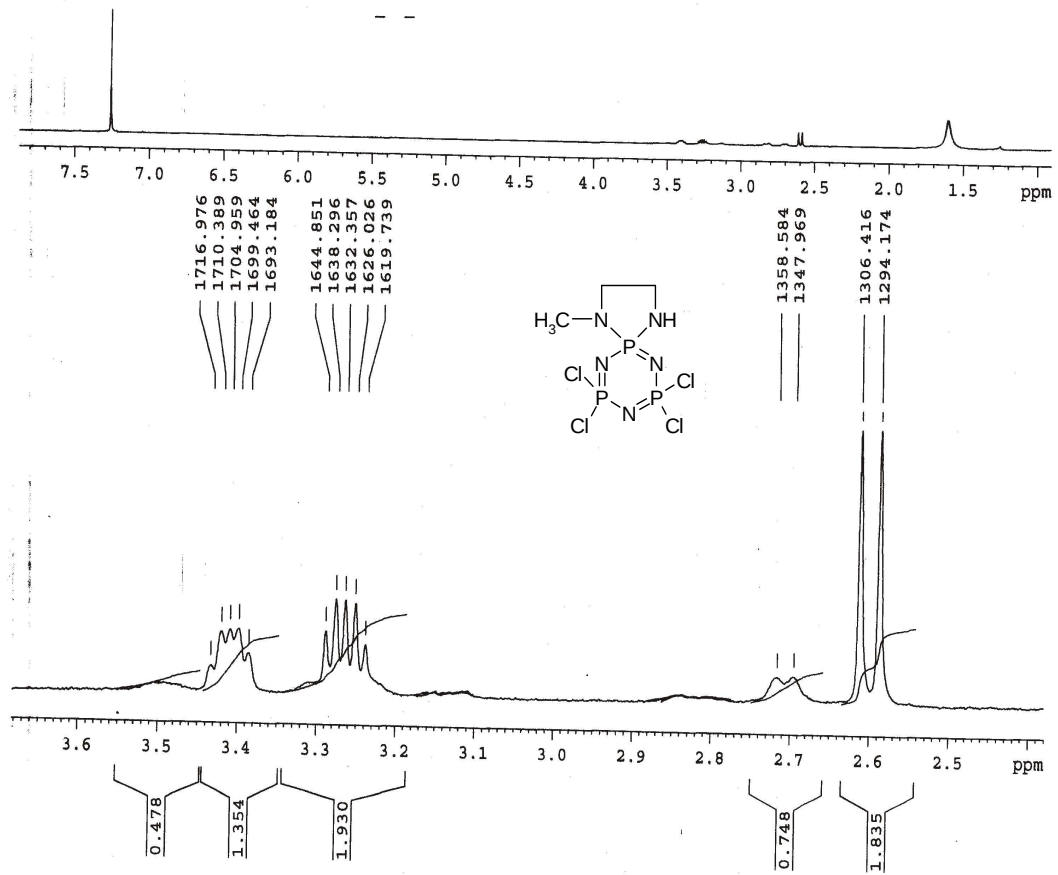
(10) Bileşiğine ait FAB tekniği ile alınmış kütle spekturumunda moleküler iyon piki 349.9 m/z (%100) dir. İki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pik 277.9 m/z

de, iki klor ve $\text{CH}_3\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ grubunun kopması sonucu oluşan pik ise 219.2 m/z de görülmektedir.



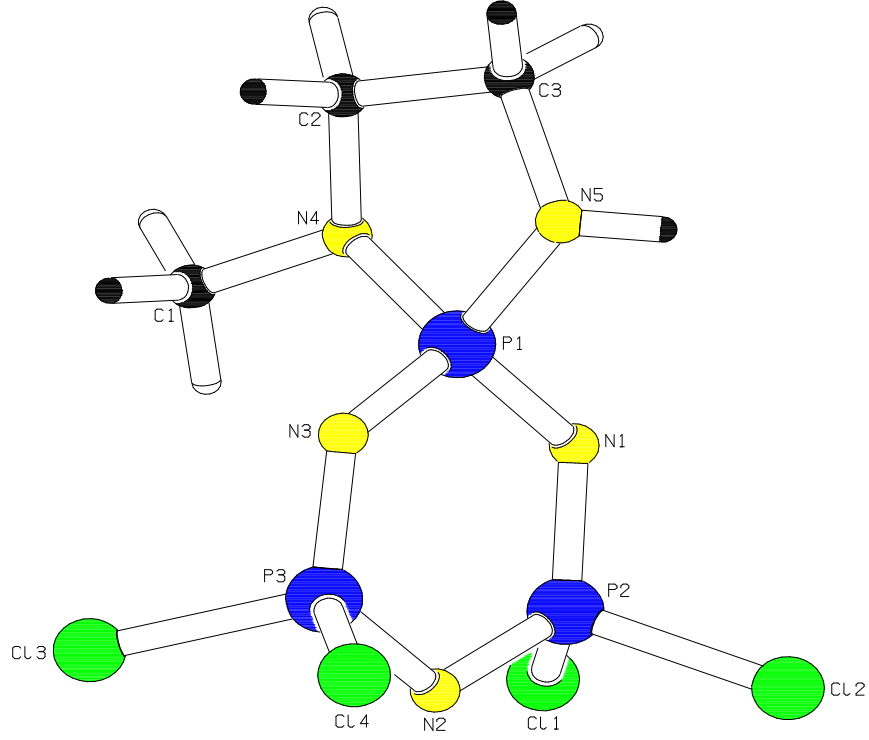
Spektrum 5.17. (10) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 ' ün kullanıldığı, 298°K ve CDCl_3 'de alınan (10) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta = 21\text{-}22$ ppm deki üçlü pik (1) nolu P atomuna (P-spiro) aittir. Bu pik (2) nolu P atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 24\text{-}25$ ppm deki ikili pik (2) nolu P atomlarına (PCl_2) aittir. Bu P atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu pik (1) nolu P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



Spektrum 5.18. (10) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı, 298°K ve CDCl₃ 'de alınan (10) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumunda, δ =2.6 ppm deki pik CH₃ grubunun protonlarına aittir ve komşu P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. δ =2.7 ppm deki pik NH grubunun protonuna aittir ve o da P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. δ =3.2-3.3 ppm deki pik grubu CH₃-N 'e komşu CH₂ grubunun protonlarına, δ =3.4 ppm deki pik grubu NH 'a komşu CH₂ grubunun protonlarına aittir.



Spektrum 5.19. (10) Bileşiğinin X- ışını kırınımı ölçümüyle belirlenmiş yapısı

Bu bileşiğin yapısı X – ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek 5’ de verilmiştir.

KAYNAKLAR

1. LİEBİG, J. Ann. Chem., 11, 139, 1834
2. ROSE, H. Ann. Chem., 11, 131, 1834
3. WICHELHAUS, H. Chem., Ber., 3, 163, 1870
4. STOKES, H.N. Z. Anorg. Chem., 19, 36, 1899
5. MEYER, K.H., LOTMAR W., and PANKOW, G. W. Helv: Chim: Acta., 19, 930, 1936
6. BROCKWAY L. O. and BRIGHT, W.M. J. Am. Chem. Soc., 65, 1551, 1943
7. AUDRIETH F., SCHIRMER F.B., STEINMAN R., J. Amer. Chem. Soc., 64, 2377, 1942
8. AUDRIETH F., TOY A.D.F., STEINMAN R., Chem. Rev., 32, 109, 1943
9. WALKER, B.J. Organophosphorus Chemistry, 91, 1972
10. SCHMULBACH C.D., DEREIAN C., ZECK C., SAHURI S., Inorg. Chem., 1971, 10, 195
11. PADDOCK N.L., Int. Rev. Phys. Chem., 1986, 5, 161
12. HADDON R.C., MAYO S.L., CHICHESTER S.V., MARSHALL J.H., J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 7585
13. ALLEN C.W., BROWN D.E., CORDES A.W., CRAIG S.L., J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1988, 1405
14. GALLICANO K.D., PADDOCK N.L., Can. J. Chem., 1982, 60, 521
15. GALLICANO K.D., OAKLEY R.T., SHARMA R.D., N.L., Can. J. Chem., 1981, 59, 2654
16. ALLEN C.W., BROWN D.E., CARTER K.R., Phosphorus Sulfur Silicon 1989, 41, 311
17. ALLCOCK H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, New York and London, 1972
18. ALLCOCK H.R., J. Am. Chem. Soc., 85, 4050, 1963
19. KILIÇ A., Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi, 1995, 6, (1), 1-20
20. KRİSHNAMURTY S.S., RAMACHANDRAN K., MURTY A.R., SHAW R.A., WOODS.M., J. Amer. Chem. Soc., 840, 1980

21. CHANDRASKER V., KRISHNAMURTY S.S., MANOHAR H., MURTY A.R., SHAW R.A., WOODS.M., J.Chem.Soc.Dalton trans., 1984
22. BRANDT K., PORWOLIK I., KUPKA T., OLEJNÍK A., SHAW R.A., DAVIES D.B., J.Org.Chem., 60, 7433-7438, 1995
23. ALLCOCK H.R., Reactions of Phosponitrilic Chlorides with Catechol and Triethylamine , 1964
24. ELIAS A.J., KIRCHMEIER R.L., SHREEVE J.M., Inorg. Chem., 1994

EKLER

EK.1.(3) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0762 (300-OA-300)	
Empirical formula	$C_2H_5Cl_4N_4OP_3$	
Formula weight	335.81	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 11.5157(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2904(2)$ Å	$\beta = 90.14^\circ$
	$c = 15.9098(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2251.75(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.981 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.449 mm ⁻¹	
$F(000)$	1328	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	$0.55 \times 0.16 \times 0.12$ mm ³	
θ range for data collection	3.05 – 27.48°	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	33175	
Independent reflections	5121 [$R_{int} = 0.0669$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8453 and 0.5028	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5121 / 0 / 258	
Goodness-of-fit on F^2	1.327	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.1294, wR2 = 0.3127$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1333, wR2 = 0.3141$	
Extinction coefficient	0.0024(6)	
Largest diff. peak and hole	1.938 and -1.288 e Å ⁻³	

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

SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.798, P2-P3 = 2.717, P1-P3 = 2.786, max deviation from mean plane = 0.084 (N2). P4-P5 = 2.794, P5-P6 = 2.727, P4-P6 = 2.792, maximum deviation from mean plane = 0.095 (P5).

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

C1–O1	1.474(16)
C1–C2	1.514(18)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–N4	1.475(15)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–O2	1.450(17)
C3–C4	1.53(2)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–N8	1.463(15)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
N1–P2	1.576(10)
N1–P1	1.584(11)
N2–P2	1.587(11)
N2–P3	1.596(11)
N3–P3	1.548(12)
N3–P1	1.614(12)
N4–P1	1.619(10)
N4–H4	0.8800
N5–P5	1.563(11)
N5–P4	1.606(11)
N6–P6	1.580(10)
N6–P5	1.605(11)
N7–P6	1.550(11)
N7–P4	1.602(12)
N8–P4	1.615(11)
N8–H8N	0.76(17)
O1–P1	1.581(9)
O2–P4	1.579(9)
P2–Cl2	1.990(5)
P2–Cl1	2.001(5)
P3–Cl3	1.995(5)
P3–Cl4	2.005(5)
P5–Cl5	1.993(5)
P5–Cl6	1.998(5)
O1–C1–C2	106.8(10)
O1–C1–H1A	110.4
C2–C1–H1A	110.4

O1-C1-H1B	110.4
C2-C1-H1B	110.4
H1A-C1-H1B	108.6
N4-C2-C1	103.8(10)
N4-C2-H2A	111.0
C1-C2-H2A	111.0
N4-C2-H2B	111.0
C1-C2-H2B	111.0
H2A-C2-H2B	109.0
O2-C3-C4	105.3(11)
O2-C3-H3A	110.7
C4-C3-H3A	110.7
O2-C3-H3B	110.7
C4-C3-H3B	110.7
H3A-C3-H3B	108.8
N8-C4-C3	101.3(10)
N8-C4-H4A	111.5
C3-C4-H4A	111.5
N8-C4-H4B	111.5
C3-C4-H4B	111.5
H4A-C4-H4B	109.3
P2-N1-P1	124.6(7)
P2-N2-P3	117.2(6)
P3-N3-P1	123.5(7)
C2-N4-P1	113.5(8)
C2-N4-H4	123.2
P1-N4-H4	123.3
P5-N5-P4	123.7(7)
P6-N6-P5	117.8(6)
P6-N7-P4	124.7(7)
C4-N8-P4	113.1(9)
C4-N8-H8N	127(10)
P4-N8-H8N	120(10)
C1-O1-P1	111.1(8)
C3-O2-P4	111.1(8)
O1-P1-N1	112.0(6)
O1-P1-N3	107.1(6)
N1-P1-N3	113.1(6)
O1-P1-N4	96.6(5)
N1-P1-N4	112.1(6)
N3-P1-N4	114.7(6)
N1-P2-N2	118.7(6)

N1–P2–Cl2	109.8(5)
N2–P2–Cl2	106.9(4)
N1–P2–Cl1	110.3(5)
N2–P2–Cl1	108.2(4)
Cl2–P2–Cl1	101.6(2)
N3–P3–N2	120.1(6)
N3–P3–Cl3	109.5(5)
N2–P3–Cl3	107.2(4)
N3–P3–Cl4	110.7(5)
N2–P3–Cl4	107.2(4)
Cl3–P3–Cl4	100.1(2)
O2–P4–N7	107.5(6)
O2–P4–N5	111.9(6)
N7–P4–N5	113.0(6)
O2–P4–N8	95.9(5)
N7–P4–N8	116.9(6)
N5–P4–N8	110.3(6)
N5–P5–N6	118.5(6)
N5–P5–Cl5	109.7(5)
N6–P5–Cl5	106.6(4)
N5–P5–Cl6	111.1(5)
N6–P5–Cl6	108.1(4)
Cl5–P5–Cl6	101.3(2)
N7–P6–N6	119.5(6)
N7–P6–Cl7	109.1(5)
N6–P6–Cl7	108.3(4)
N7–P6–Cl8	110.1(5)
N6–P6–Cl8	107.5(4)
Cl7–P6–Cl8	100.6(2)

EK.2.(5) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0274 (303-0a-301)	
Empirical formula	$C_{10}H_{21}Cl_2N_4O_6P_3$	
Formula weight	457.12	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 8.94690(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.13320(10)$ Å	$\beta = 97.97^\circ$
	$c = 15.0562(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1885.44(4)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.610 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.634 mm ⁻¹	
$F(000)$	944	
Crystal	Prism; colourless	
Crystal size	$0.18 \times 0.16 \times 0.10$ mm ³	
θ range for data collection	3.09 – 27.50°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	39331	
Independent reflections	4312 [$R_{int} = 0.0394$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9393 and 0.8945	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4312 / 1 / 241	
Goodness-of-fit on F^2	1.019	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0402, wR2 = 0.1099$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0440, wR2 = 0.1136$	
Extinction coefficient	0.016(2)	
Largest diff. peak and hole	0.867 and -0.428 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.749, P2-P3 = 2.711, P1-P3 = 2.653, max deviation from mean plane = 0.273 (N3). Ring compression and hence puckering.

Some disorder in macrocycle

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

C1–O1	1.474(3)
C1–C2	1.520(4)
C1–H1A	0.9700
C1–H1B	0.9700
C2–N4	1.467(3)
C2–H2A	0.9700
C2–H2B	0.9700
C3–O2	1.436(3)
C3–C4	1.482(4)
C3–H3A	0.9700
C3–H3B	0.9700
C4–O3	1.402(4)
C4–H4A	0.9700
C4–H4B	0.9700
C5–O3	1.424(4)
C5–C6	1.460(5)
C5–H5A	0.9700
C5–H5B	0.9700
C6–O4	1.421(4)
C6–H6A	0.9700
C6–H6B	0.9700
C7–O4	1.419(4)
C7–C8	1.429(6)
C7–H7A	0.9700
C7–H7B	0.9700
C8–O5	1.415(4)
C8–H8A	0.9700
C8–H8B	0.9700
C9–C10	1.390(6)
C9–O5	1.483(4)
C9–H9A	0.9700
C9–H9B	0.9700
C9'–O5	1.284(11)

C9'-C10	1.509(12)
C9'-H9'1	0.9700
C9'-H9'2	0.9700
C10-O6	1.441(3)
C10-H10A	0.9700
C10-H10B	0.9700
N1-P2	1.5845(18)
N1-P1	1.5879(18)
N2-P2	1.5714(17)
N2-P3	1.6073(18)
N3-P1	1.5756(18)
N3-P3	1.6019(18)
N4-P3	1.6345(19)
N4-H4N	0.933(10)
O1-P1	1.5841(17)
O2-P2	1.5654(16)
O6-P3	1.5714(16)
P1-Cl1	1.9997(7)
P1-P3	2.6535(7)
P2-Cl2	2.0345(8)
O1-C1-C2	115.17(19)
O1-C1-H1A	108.5
C2-C1-H1A	108.5
O1-C1-H1B	108.5
C2-C1-H1B	108.5
H1A-C1-H1B	107.5
N4-C2-C1	116.1(2)
N4-C2-H2A	108.3
C1-C2-H2A	108.3
N4-C2-H2B	108.3
C1-C2-H2B	108.3
H2A-C2-H2B	107.4
O2-C3-C4	111.5(2)
O2-C3-H3A	109.3
C4-C3-H3A	109.3
O2-C3-H3B	109.3
C4-C3-H3B	109.3
H3A-C3-H3B	108.0
O3-C4-C3	108.7(2)
O3-C4-H4A	110.0
C3-C4-H4A	110.0

O3-C4-H4B	110.0
C3-C4-H4B	110.0
H4A-C4-H4B	108.3
O3-C5-C6	109.3(3)
O3-C5-H5A	109.8
C6-C5-H5A	109.8
O3-C5-H5B	109.8
C6-C5-H5B	109.8
H5A-C5-H5B	108.3
O4-C6-C5	109.8(3)
O4-C6-H6A	109.7
C5-C6-H6A	109.7
O4-C6-H6B	109.7
C5-C6-H6B	109.7
H6A-C6-H6B	108.2
O4-C7-C8	116.8(3)
O4-C7-H7A	108.1
C8-C7-H7A	108.1
O4-C7-H7B	108.1
C8-C7-H7B	108.1
H7A-C7-H7B	107.3
O5-C8-C7	113.5(3)
O5-C8-H8A	108.9
C7-C8-H8A	108.9
O5-C8-H8B	108.9
C7-C8-H8B	108.9
H8A-C8-H8B	107.7
C10-C9-O5	110.7(3)
C10-C9-H9A	109.5
O5-C9-H9A	109.5
C10-C9-H9B	109.5
O5-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	108.1
O5-C9'-C10	115.5(7)
O5-C9'-H9'1	108.4
C10-C9'-H9'1	108.4
O5-C9'-H9'2	108.4
C10-C9'-H9'2	108.4
H9'1-C9'-H9'2	107.5
C9-C10-O6	114.4(3)
C9-C10-C9'	39.2(5)
O6-C10-C9'	119.4(5)

C9–C10–H10A	108.7
O6–C10–H10A	108.7
C9'–C10–H10A	70.6
C9–C10–H10B	108.7
O6–C10–H10B	108.7
C9'–C10–H10B	129.9
H10A–C10–H10B	107.6
P2–N1–P1	120.09(11)
P2–N2–P3	117.04(11)
P1–N3–P3	113.25(10)
C2–N4–P3	123.99(16)
C2–N4–H4N	113(2)
P3–N4–H4N	121(2)
C1–O1–P1	116.45(14)
C3–O2–P2	125.62(15)
C4–O3–C5	112.8(2)
C7–O4–C6	113.9(3)
C9'–O5–C8	130.9(6)
C9'–O5–C9	40.6(5)
C8–O5–C9	105.2(3)
C10–O6–P3	122.46(19)
N3–P1–O1	111.66(9)
N3–P1–N1	117.35(9)
O1–P1–N1	110.35(10)
N3–P1–Cl1	109.00(7)
O1–P1–Cl1	98.70(7)
N1–P1–Cl1	108.09(7)
N3–P1–P3	33.69(6)
O1–P1–P3	107.85(6)
N1–P1–P3	89.91(7)
Cl1–P1–P3	140.34(3)
O2–P2–N2	112.37(10)
O2–P2–N1	111.12(10)
N2–P2–N1	119.48(9)
O2–P2–Cl2	96.81(7)
N2–P2–Cl2	109.28(8)
N1–P2–Cl2	105.02(8)
O6–P3–N3	111.75(9)
O6–P3–N2	102.14(10)
N3–P3–N2	115.27(9)
O6–P3–N4	109.09(10)
N3–P3–N4	105.29(10)

N2-P3-N4	113.34(11)
O6-P3-P1	143.27(7)
N3-P3-P1	33.06(6)
N2-P3-P1	92.18(7)
N4-P3-P1	95.40(8)

EK.3.(7) Numaralı bileşiğin X-ışını yapısı

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0260 (300-OA-302)	
Empirical formula	$C_3H_7Cl_4N_4OP_3$	
Formula weight	349.84	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pnma</i>	
Unit cell dimensions	$a = 8.522(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.7987(19)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17.296(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1296.9(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.792 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.262 mm ⁻¹	
$F(000)$	696	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	$0.14 \times 0.12 \times 0.04$ mm ³	
θ range for data collection	$2.60 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	6297	
Independent reflections	1406 [$R_{int} = 0.0726$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	88.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9513 and 0.8431	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1406 / 12 / 81	
Goodness-of-fit on F^2	1.120	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0796, wR2 = 0.2002$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1067, wR2 = 0.2182$	
Extinction coefficient	0.021(4)	
Largest diff. peak and hole	1.107 and -0.717 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.798, P2-P2' = 2.728, max deviation from mean plane = 0.025 (P1).

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

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

EK.4. (8) Numaralı bileşiğin X-ışını yapısı

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0273 (303-aa-303)	
Empirical formula	$C_{11}H_{23}Cl_2N_4O_6P_3$	
Formula weight	471.14	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 16.2798(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.95600(10)$ Å	$\beta = 108.0650(10)^\circ$
	$c = 16.9414(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2086.12(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.500 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.575 mm ⁻¹	
$F(000)$	976	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.50 × 0.30 × 0.05 mm ³	
θ range for data collection	2.98 – 27.48°	
Index ranges	–21 ≤ h ≤ 19, –9 ≤ k ≤ 10, –21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	30433	
Independent reflections	4790 [$R_{int} = 0.0602$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9718 and 0.7619	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4790 / 0 / 237	
Goodness-of-fit on F^2	1.026	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0422$, $wR2 = 0.1056$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0578$, $wR2 = 0.1159$	
Extinction coefficient	0.0047(11)	
Largest diff. peak and hole	0.441 and –0.387 e Å ⁻³	

Diffractometer: *Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** *DirAx* (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** *Collect* (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. **276**: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **51** (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 421–426). **Structure solution:** *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) **A46** 467–473). **Structure refinement:** *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** *Cameron - A Molecular Graphics Package*. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.778, P2-P3 = 2.725, P1-P3 = 2.768, max deviation from mean plane = 0.059 (P3). P2 = R, P3 = S.

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

C1–N4	1.446(4)
C1–H1A	0.9800
C1–H1B	0.9800
C1–H1C	0.9800
C2–N4	1.434(4)
C2–C3	1.461(6)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–O1	1.450(4)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
C4–O2	1.460(2)
C4–C5	1.485(3)
C4–H4A	0.9900
C4–H4B	0.9900
C5–O3	1.416(3)
C5–H5A	0.9900
C5–H5B	0.9900
C6–O3	1.427(3)
C6–C7	1.485(4)
C6–H6A	0.9900
C6–H6B	0.9900
C7–O4	1.409(4)
C7–H7A	0.9900
C7–H7B	0.9900
C8–O4	1.405(3)
C8–C9	1.479(4)
C8–H8A	0.9900
C8–H8B	0.9900
C9–O5	1.421(3)
C9–H9A	0.9900
C9–H9B	0.9900
C10–O5	1.404(3)
C10–C11	1.489(4)
C10–H10A	0.9900
C10–H10B	0.9900
C11–O6	1.459(3)
C11–H11A	0.9900
C11–H11B	0.9900
N1–P2	1.5584(19)

N1–P1	1.592(2)
N2–P3	1.5725(17)
N2–P2	1.5742(18)
N3–P3	1.5676(19)
N3–P1	1.582(2)
N4–P1	1.638(2)
O1–P1	1.576(2)
O2–P2	1.5548(14)
O6–P3	1.5585(17)
P2–Cl1	2.0280(9)
P3–Cl2	2.0232(9)

N4–C1–H1A	109.5
N4–C1–H1B	109.5
H1A–C1–H1B	109.5
N4–C1–H1C	109.5
H1A–C1–H1C	109.5
H1B–C1–H1C	109.5
N4–C2–C3	106.4(3)
N4–C2–H2A	110.5
C3–C2–H2A	110.5
N4–C2–H2B	110.5
C3–C2–H2B	110.5
H2A–C2–H2B	108.6
O1–C3–C2	108.4(3)
O1–C3–H3A	110.0
C2–C3–H3A	110.0
O1–C3–H3B	110.0
C2–C3–H3B	110.0
H3A–C3–H3B	108.4
O2–C4–C5	110.41(18)
O2–C4–H4A	109.6
C5–C4–H4A	109.6
O2–C4–H4B	109.6
C5–C4–H4B	109.6
H4A–C4–H4B	108.1
O3–C5–C4	109.87(18)
O3–C5–H5A	109.7
C4–C5–H5A	109.7
O3–C5–H5B	109.7
C4–C5–H5B	109.7
H5A–C5–H5B	108.2

O3-C6-C7	114.5(2)
O3-C6-H6A	108.6
C7-C6-H6A	108.6
O3-C6-H6B	108.6
C7-C6-H6B	108.6
H6A-C6-H6B	107.6
O4-C7-C6	110.2(3)
O4-C7-H7A	109.6
C6-C7-H7A	109.6
O4-C7-H7B	109.6
C6-C7-H7B	109.6
H7A-C7-H7B	108.1
O4-C8-C9	109.5(2)
O4-C8-H8A	109.8
C9-C8-H8A	109.8
O4-C8-H8B	109.8
C9-C8-H8B	109.8
H8A-C8-H8B	108.2
O5-C9-C8	108.4(2)
O5-C9-H9A	110.0
C8-C9-H9A	110.0
O5-C9-H9B	110.0
C8-C9-H9B	110.0
H9A-C9-H9B	108.4
O5-C10-C11	108.31(19)
O5-C10-H10A	110.0
C11-C10-H10A	110.0
O5-C10-H10B	110.0
C11-C10-H10B	110.0
H10A-C10-H10B	108.4
O6-C11-C10	108.7(2)
O6-C11-H11A	109.9
C10-C11-H11A	109.9
O6-C11-H11B	109.9
C10-C11-H11B	109.9
H11A-C11-H11B	108.3
P2-N1-P1	123.73(13)
P3-N2-P2	119.95(11)
P3-N3-P1	123.04(12)
C2-N4-C1	119.9(3)
C2-N4-P1	110.3(3)
C1-N4-P1	120.2(2)

C3–O1–P1	112.1(2)
C4–O2–P2	120.29(12)
C5–O3–C6	113.7(2)
C8–O4–C7	113.1(2)
C10–O5–C9	114.3(2)
C11–O6–P3	119.74(15)
O1–P1–N3	110.19(12)
O1–P1–N1	110.01(13)
N3–P1–N1	114.78(10)
O1–P1–N4	96.18(13)
N3–P1–N4	111.58(12)
N1–P1–N4	112.56(12)
O2–P2–N1	108.56(10)
O2–P2–N2	110.75(9)
N1–P2–N2	118.76(10)
O2–P2–Cl1	101.90(7)
N1–P2–Cl1	108.78(9)
N2–P2–Cl1	106.75(9)
O6–P3–N3	108.26(10)
O6–P3–N2	110.84(10)
N3–P3–N2	118.85(10)
O6–P3–Cl2	101.90(7)
N3–P3–Cl2	108.44(8)
N2–P3–Cl2	107.19(9)

EK.5. (10) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	03src0272 (303-oA-306)	
Empirical formula	$C_3H_8Cl_4N_5P_3$	
Formula weight	348.85	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbcn</i>	
Unit cell dimensions	$a = 19.1100(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.24340(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.5450(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2606.36(11) Å ³	
<i>Z</i>	8	
Density (calculated)	1.778 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.252 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1392	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.50 × 0.30 × 0.07 mm ³	
θ range for data collection	2.96 – 27.49°	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24, -8 \leq k \leq 10, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	21994	
Independent reflections	2979 [$R_{int} = 0.0802$]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9175 and 0.5733	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2979 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F^2	1.065	
Final <i>R</i> indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0351, wR2 = 0.0843$	
<i>R</i> indices (all data)	$R1 = 0.0423, wR2 = 0.0888$	
Extinction coefficient	0.0015(3)	
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.461 e Å ⁻³	

Diffraction: *Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit sphere*). **Cell determination:** *DirAx* (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** *Collect* (Collect: Data collection software, R. Hoof, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. **276**: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **51** (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 421–426). **Structure solution:** *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) **A46** 467–473). **Structure refinement:**

SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.812, P2-P3 = 2.726, P1-P3 = 2.813, max deviation from mean plane = 0.054 (P1).

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

C1–N4	1.462(3)
C1–H1A	0.9800
C1–H1B	0.9800
C1–H1C	0.9800
C2–N4	1.470(3)
C2–C3	1.516(3)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–N5	1.480(3)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
N1–P2	1.563(2)
N1–P1	1.6164(19)
N2–P2	1.5794(18)
N2–P3	1.5911(18)
N3–P3	1.5554(19)
N3–P1	1.6086(18)
N4–P1	1.647(2)
N5–P1	1.637(2)
N5–H5N	0.84(3)
P2–Cl1	1.9965(8)
P2–Cl2	2.0085(8)
P3–Cl4	1.9997(8)
P3–Cl3	2.0049(8)
N4–C1–H1A	109.5
N4–C1–H1B	109.5
H1A–C1–H1B	109.5
N4–C1–H1C	109.5
H1A–C1–H1C	109.5
H1B–C1–H1C	109.5
N4–C2–C3	105.61(19)

N4–C2–H2A	110.6
C3–C2–H2A	110.6
N4–C2–H2B	110.6
C3–C2–H2B	110.6
H2A–C2–H2B	108.7
N5–C3–C2	105.71(19)
N5–C3–H3A	110.6
C2–C3–H3A	110.6
N5–C3–H3B	110.6
C2–C3–H3B	110.6
H3A–C3–H3B	108.7
P2–N1–P1	124.38(12)
P2–N2–P3	118.56(12)
P3–N3–P1	125.53(12)
C1–N4–C2	115.89(19)
C1–N4–P1	118.29(16)
C2–N4–P1	108.93(15)
C3–N5–P1	111.55(16)
C3–N5–H5N	112(2)
P1–N5–H5N	117(2)
N3–P1–N1	111.68(10)
N3–P1–N5	112.05(10)
N1–P1–N5	112.15(11)
N3–P1–N4	111.25(10)
N1–P1–N4	112.46(10)
N5–P1–N4	96.41(10)
N1–P2–N2	120.09(10)
N1–P2–Cl1	109.24(8)
N2–P2–Cl1	108.60(8)
N1–P2–Cl2	108.66(8)
N2–P2–Cl2	108.13(8)
Cl1–P2–Cl2	100.30(4)
N3–P3–N2	119.11(10)
N3–P3–Cl4	109.75(8)
N2–P3–Cl4	107.85(8)
N3–P3–Cl3	109.67(8)
N2–P3–Cl3	107.99(8)
Cl4–P3–Cl3	100.91(4)

ÖZGEÇMİŞ

Özlem ARISOY 1976 yılında Dinar’ da doğdu. İlk ve ortaokulu Keçiborlu (Isparta)’da bitirmiştir. Kütahya Anadolu Öğretmen Lisesi’nden, mezun olduktan sonra, Balıkesir Üniversitesi Necati Bey Eğitim Fakültesinde Kimya Bölümüne devam etti. 2000 yılında sınıf öğretmeni olarak çalışmaya başladı. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır.