

T.C.

171037



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,2-(3'-AMİNO-1'-PROPANOKSİ)-4,4,6,6-
TETRAKLOROSİKLOTRİFOZFAZEN İLE
TRİETİLENGLİKOLÜN REAKSİYONU

Çağlar ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr. Adem KILIÇ

GEBZE

2005

Çağlar ŞAHİN'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.01.2005 tarih ve 2005/2 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr.Serap BEŞLİ

ÜYE

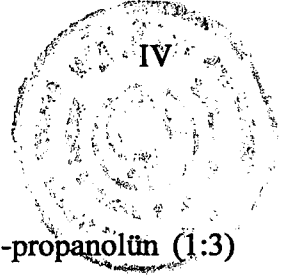
: Yrd.Doç.Dr.Tülay HEKİMBAŞI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...07.02.2005...tarih ve...2005/6...sayılı kararı

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Müdür Yardımcısı

Ahmet Capoğlu



ÖZET

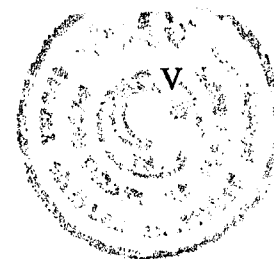
Bu çalışmada, önce heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanolün (1:3) tetrahidrofuranda, oda sıcaklığında yirmi saatte gerçekleştirilen reaksiyonundan, $N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2CH_2NH)$ (3) bileşiği elde edildi.

Bileşik (3) ile trietilenglikolün tetrahidrofuranda NaH varlığında, iki saat oda sıcaklığında etkileştirilmesiyle $N_3P_3Cl_3(OCH_2CH_2CH_2N)N_3P_3Cl_3(OCH_2CH_2CH_2N)$ (5), spiro- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)(OCH_2CH_2)_3O$ (6) ve ansa- $N_3P_3Cl_2(OCH_2CH_2CH_2NH)(OCH_2CH_2)_3O$ (7) bileşikleri elde edildi.

Bileşik (7) ile pirolidinin (1:6) tetrahidrofuranda, oda sıcaklığında bir günde gerçekleştirilen reaksiyonundan $N_3P_3(OCH_2CH_2CH_2NH)(OCH_2CH_2CH_2)_3O[N(CH_2)_4]$ (9) bileşiği elde edildi.

Bileşik (3) ile trietilenglikolün NaH varlığında tetrahidrofuranda iki saatlik reaksiyonundan oluşan bileşik (5), bileşik (3) ile NaH'ün tetrahidrofuranda oda sıcaklığında bir gün süreyle etkileştirilmesiyle de elde edildi.

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin yapıları; elementel analiz, FT-IR, kütle, ^{31}P ve 1H NMR ve DSC ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca (3), (5) ve (7) no'lu bileşiklerin yapıları X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle de belirlendi.



SUMMARY

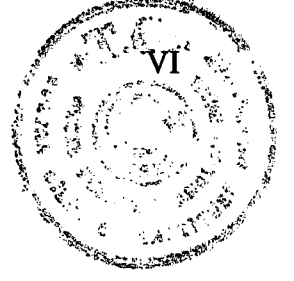
In this study firstly the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with 3-amino-1-propanol were made in tetrahydrofurane at room temperature for 20 hours. Reaction mixture was purified and compound (3) was isolated.

Compound (3) was reacted with triethyleneglycol in THF in presence NaH at room temperature for 2 hours and compounds (5), (6) and (7) were isolated.

The reaction of compound (7) with pyrrolidine was made in THF at room temperature for 24 hours. Reaction mixture was purified and compound (9) was isolated.

By experiment, compound (3) was also reacted with NaH in THF for 24 hours at room temperature and compound (5) was isolated in this way.

These products which were synthesised were investigated structurally via elemental analysis, FT-IR, mass, ^{31}P and ^1H NMR and DSC so the results were given. The structures of compounds (3), (5), (7) were investigated with X-ray diffraction measurement.



TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, ilgi ve yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Adem KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Serap Beşli'ye, GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm hocalarıma ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince verdikleri destek; gösterdikleri sabır nedeniyle ailemin kıymetli fertlerine sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.





İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları	3
2.3. Fosfazenlerin Sentezi	5
2.4. Reaksiyon Yolları	6
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	7
2.5.1. IR İncelemeleri	7
2.5.2. Kütle Spektrometresi	8
2.5.3. Nükleer Magnetik Rezonans	9
2.5.3.1. ³¹ P NMR Spektroskopisi	9
2.5.3.2. ¹ H NMR Spektroskopisi	10
2.6. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	10
2.6.1. Geminal ve Nongeminal Yer Değiştirme	12
2.6.2. Primer Aminler İle Sübstitüsyon	13
2.6.3. Sekonder Aminler İle Sübstitüsyon	15
2.6.4. Sübstitüsyon Süresince Cis-Trans İzomerleşmesi	15
2.6.5. Aminoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler	16
2.6.6. Reaksiyon Mekanizmaları	16
2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları	18
2.7.1. Alkoksi ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	19
2.7.2. Sübstitüsyona Nükleofillığın Etkisi	20

2.7.3. Fosfazen Halkası veya Zincir Büyüklüğünün Etkisi	22
2.7.4. Çözücü Etkisi	23
2.7.5. Sıcaklığın Etkisi	24
2.7.6. Bazın Etkisi	25
2.7.7. Reaksiyon Mekanizması	26
2.8. Trimerin Difonksiyonlu Reaktifler İle Reaksiyonları	28
2.8.1. Trimerin Etandiol, 1,3-Propandiol ve 1,4-Bütandiol İle Reaksiyonları	33
3. KONUS İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	35
3.1. Trimerin Dietilenglikol İle Reaksiyonu	35
3.2. Trimer İle Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	36
3.3. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Reaksiyonları	36
4. KULLANILAN MADDE VE CİHAZLAR	40
5. DENEYSEL BÖLÜM	41
5.1. Genel İşlemler	41
5.2. Deneyler	42
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 3-amino-1-propanol'un (1:3) Oranında Reaksiyonu	42
5.2.2. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle Trietilenglikolün Reaksiyonu	43
5.2.3. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien İle Pirolidin Reaksiyonu	44
5.2.4. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle NaH'ün Reaksiyonu	45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46
6.1. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) Bileşiğinin Yapı Analizi	47
6.2. Bileşik (5)'in Yapı Analizi	49
6.3. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4-[oksitri(etilenoksi)]-4,4-diklorosiklotrifosfazatrienin (6) Yapı Analizi	55
6.4. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4-[oksitri(etilenoksi)]-4,4-diklorosiklotrifosfazatrienin (7) Yapı Analizi	57

6.5. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-dipirolidinosiklo-	
trifosfazatrienin (9) Yapı Analizi	60
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	67
EKLER	68



KISALTMALAR DİZİNİ

FAB	Fast Atomic Bombardman
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetrahidrofüran
TLC	Thin Layer Chromotography
DSC	Differential Scanning Calorimeter



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Benzen halkasındaki elektronik yapı	5
2.2. Fosfazen halkasındaki elektronik yapı	5
2.3. Trimerin yapısı	6
2.4. Halosiklofosfazenlerde regio ve stereo izomerler	7
2.5. Geminal ve nongeminal yer değiştirme	12
2.6. S_N1 reaksiyon mekanizması	17
2.7. S_N2 reaksiyon mekanizması	17
2.8. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	18
2.9. Geminal olmayan cis- ve trans- izomerleri	21
2.10. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları	24
2.11. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması	27
2.12. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması	27
2.13. OR- grubunun aksiyel bağlanması	28
2.14. Fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları	28
2.15. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler	29
2.16. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro, dispiro ve trispiro ürünler	32
2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diollerin reaksiyonu sonucu bileşikler	33
2.18. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	34
2.19. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile bis(hidroksimetil)malonatın reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	34
3.1. Trimerin dietilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	35
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	36
3.3. Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol türevi trimer bileşiklerinin sodyumfenolat ve sodyumnaftolat ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	37

3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ve bisnaftolat ile reaksiyonları	39
6.1. Bileşik (3)'ün Yapısı	47
6.2. Bileşik (5)'in Yapısı	50
6.3. Bileşik (6)'nın Yapısı	55
6.4. Bileşik (7)'nin Yapısı	57
6.5. Bileşik (9)'un Yapısı	60



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Siklo- ve Polifosfazenler İçin Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri	8
2.2. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri	9
2.3. Bazı fosfazen türevleri için ³¹ P NMR kayma değerleri	10
2.4. N-metiltanolamin türevi siklofosfaznlerin için ³¹ P NMR değerleri	32
2.5. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ³¹ P NMR verileri	33
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
4.2. Yapı Aydınlatma alışmalarında Kullanılan Cihazlar	40
6.1. (5),(6),(7),(9) bileşiklerinin elementel analiz değerleri	65



SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Bileşik (3)'ün Kütle Spektrumu	47
6.2. Bileşik (3)'ün Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	48
6.3. Bileşik (3)'ün X-ışını Kırınımı İle Belirlenen Yapısı	49
6.4. Bileşik (5)'in Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	51
6.5. Bileşik (5)'in Proton İle Eşleşmiş ³¹ P NMR Spektrumu	52
6.6. Bileşik (5)'in ¹ H NMR Spektrumu	53
6.7. Bileşik (5)'in DSC Spekturumu	54
6.8. Bileşik (5)'in X-ışını Kırınımı İle Belirlenen Yapısı	54
6.9. Bileşik (6)'nın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spekturumu	55
6.10. Bileşik (6)'nın ¹ H NMR Spekturumu	56
6.11. Bileşik (7)'nin Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spekturumu	58
6.12. Bileşik (7)'nin ¹ H NMR Spekturumu	59
6.13. Bileşik (7)'nin X-ışını Kırınımıyla Belirlenen Yapısı	60
6.14. Bileşik (9)'un FT-IR Spekturumu	61
6.15. Bileşik (9)'un Kütle Spekturumu	62
6.16. Bileşik (9)'un Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	63
6.17. Bileşik (9)'un ¹ H NMR Spektrumu	64

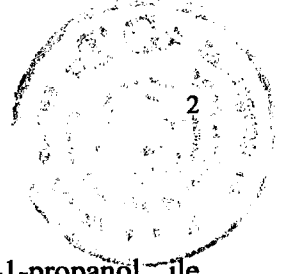


1. GİRİŞ

Fosfazenler, fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından oluşan ve yapılarında fosfor-azot bağı bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bir kısmı düz zincirli, bir kısmı ise halkalı yapıdadır. Fosfazen bileşiklerine nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile organik, organometalik ve anorganik gruplar bağlanabildiğinden bu bileşikler anorganik ve organik kimya arasında bileşikler olarak kabul edilir. Organik çözücülerde çözünmeleri ile organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar.

Fosfazen bileşiklerinin en önemli özelliği çok farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri ve bağlanan gruplara göre farklı özellikler kazanabilmeleridir. Böylece yan grupların değışmesiyle birlikte fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri de değışmekte ve çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler. Bu şekilde hazırlanan fosfazen bileşiklerinin çoğunluğu ileri teknoloji malzemelerin yapımında, yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bunun yanısıra inorganik polimerlerin gelişmesiyle polifosfazenlerin önemi ve kullanım alanları da artmaya başlamıştır. Polifosfazenler, yanmaya, radyasyona, ısıya, indirgen ve yükseltgenlere duyarlı olduğundan bu özellikler onlara, organik polimerlere göre üstünlük sağlamaktadır. Polifosfazenlerin kullanım alanları; yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, ilaç salımı için matriksler, enzim immobilizasyonu, organ mühendisliğı), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar olarak sıralanabilir.

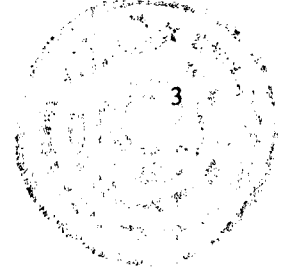
Bu çalışmanın amacı, amino alkol türevi fosfazen bileşiğinin difonksiyonlu bir reaktif olan trietilenglikol ile reaksiyonunu incelemek, reaksiyon şartlarını araştırmak, sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak, gerekli denemelerin yapılması mümkün olur ise; uygulama alanlarını belirlemektir.



Bu çalışmada önce, heksaklorosiklotrifosfazatrien 3-amino-1-propanol ile etkileştirildi ve 2,2-(3'-amino-1'-propanol)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (3) elde edildi. Elde edilen bileşik (3) trietilenglikol ile reaksiyona sokularak, reaksiyon sonucu oluşan bileşikler (5),(6),(7) incelendi. (7) nolu bileşik pirolidin ile reaksiyona sokularak (9) nolu bileşik elde edildi.

Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapı aydınlatma çalışmaları; elementel analiz, FT-IR, kütle, ³¹P, ¹H NMR, DSC, X-ışınları kırınım incelemeleri ile yapıldı.





2. KURAMSAL TEMELLER

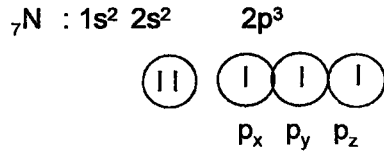
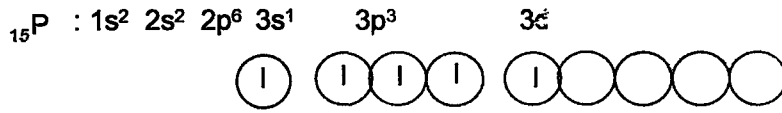
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel GemiŖi

Fosfazen tarihi ilk olarak 1834 yılında Wohler ve Rose'nin fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonlarından beyaz, katı ve kararlı kristal yapıda bileşikler elde ettiklerini belirlemeleri ile başlamıştır[Rose, 1834]. Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır $(\text{NPCl}_2)_n$. Daha sonra Gerhardt, Laurent, Gladstone ve Wichelhaus, bu bileşiklerden trimeri, $(\text{NPCl}_2)_3$, izole ederek yapısını açıklamışlardır. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir ve Gladstone, Besson, Besson ve Rosset, Corbridge ve özellikle Stokes tarafından bu yıllarda yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu yayınlar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. Amerikan kimyacı Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 olan bileşikleri izole etmiş ve bu bileşiklerin ısıtıldıkları zaman elastomerik yapıda polimer ürünlere dönüştüklerini belirtmiştir[Stokes, 1899].

Fosfazen kimyasında 1950'li yılların ortalarında, sentez tekniklerinin ve enstrümental tekniklerin gelişmesi ile birlikte süstitüsyon reaksiyonları, yapı tayinleri vb. çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle, düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiminin Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlenmesinden sonra (Allcock and Kugel 1965), bu bileşiklerin polimerleri konusunda çok hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. 1960'lı yılların başından beri bir taraftan alkoliz, aminoliz, organometalik vb. bileşiklerle süstitüsyon reaksiyonları, diğer taraftan polimerlerinin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusundaki çalışmalar artan bir hızla devam etmektedir.

2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

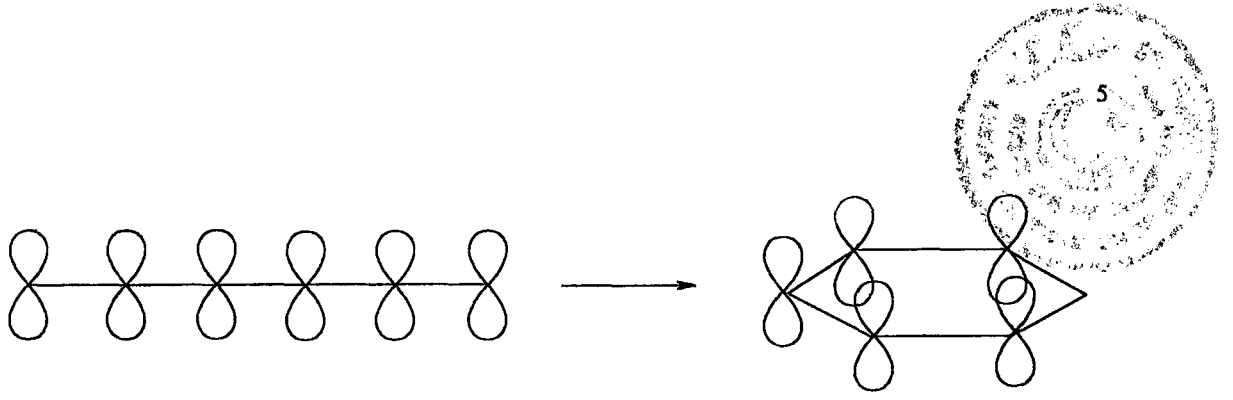
Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar halen devam etmektedir. Fosfazenler fosfor ile azot atomunun ardışık olarak bağlanmaları sonucu oluşan σ ve π bağı iskelet yapısına sahiptir.



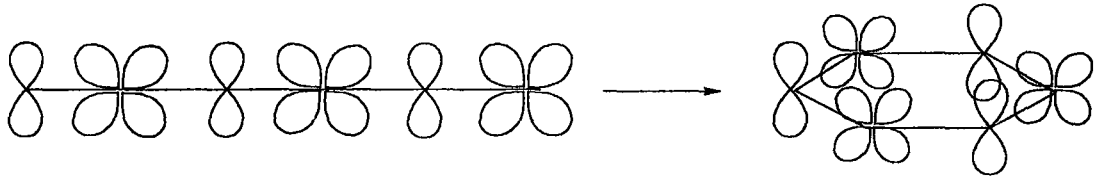
Her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları da sp^2 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. p_z orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur.

Fosfazen halkasında π -bağlarının varlığı X-Ray kristalografisi ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda bağ uzunluklarının ($1,58 \text{ \AA}$), tek bağ uzunluğundan ($1,77 \text{ \AA}$) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum, bağın σ bağı karakterine ilaveten π -bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır (Corbridge 1974).

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği altı üyeli halkalı yapıda olup altı tane π -elektronu vardır. Aromatik olması beklenir fakat benzende olan şekilde aromatiklik söz konusu değildir. Benzende p_π - p_π etkileşimi vardır ve atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğünden elektron delokalizasyonu vardır (Şekil 2.1.). Fakat fosfazen halkasında d_π - p_π etkileşimi vardır ve trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için tam bir elektron delokalizasyonu yoktur (Şekil 2.2.).



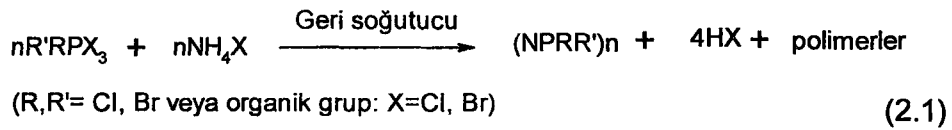
Şekil 2.1. Benzen halkasındaki elektronik yapı



Şekil 2.2. Fosfazen halkasındaki elektronik yapı

2.3. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler, fosforun PX_3 ve PX_5 gibi halojen bileşikleri ile amonyum halojenürlerin tetrakloroetan ya da klorbenzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip organik bir çözücü ortamındaki reaksiyonlarından sentezlenir (2.1).

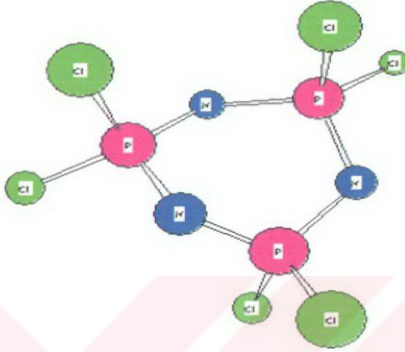


Genel olarak reaksiyon sonucunda %95 civarında halkalı bileşikler, %5 civarında da düz zincirli bileşikler oluşur. Halkalı bileşikler; $(PNCI_2)_3$ (%40), $(PNCI_2)_4$ (%20), $(PNCI_2)_5$ (%20), $(PNCI_2)_6$ (%5)' dir. Halkalı ve düz zincirli polimerik yapıdaki bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır.

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile



birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur(Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Trimerin Yapısı

Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da iki koordinatlı, üç değerliklidir. Trimer halkasında bağ uzunlukları birbirine eşittir(1.581 \AA). N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile, 118.4° ve 121.4° , dış bağ açısı (Cl-P-Cl), 101.4° dir.

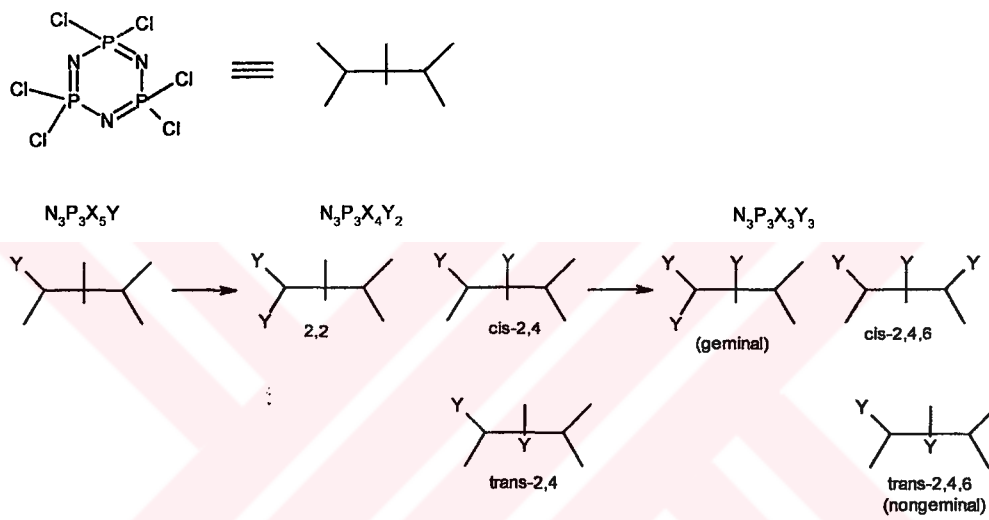
2.4. Reaksiyon Yolları

Trimer değişik sübtütüentlerle kolaylıkla sübtütüsyon reaksiyonları verebilir. Trimerin reaksiyonlarının büyük bir kısmında, halojen atomları diğer atom ve gruplarla kısmen veya tamamen yer değiştirirler.

Organik moleküller çoğunlukla regio ve stereokimyasal yollardan elde edilirler. Anorganik kimyada, bu çeşitlilik halosiklofosfazenlerin sübtütüsyon reaksiyonlarında görülmektedir (Şekil 2.4).



Hekzahalosiklotrifosfazatrienlerde bütün altı pozisyon ($N_3P_3X_6$) aynı olmakla birlikte, monosüstitüe $N_3P_3X_5Y$ 'de kalan beş 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.



Şekil 2.4. Halosiklofosfazenlerde regio ve stereo izomerler.

2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.5.1. IR İncelemeleri

Siklofosfazenler için gözlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşimi ve halka bükülmesi etkilerinden meydana gelir. Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetric titreşimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banttır. İkincisi ise, $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde katılar için gözlenen banttır ve bu P-N-P simetric gerilmesine karşılık gelir. Bu değer siklik trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, siklik tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Yapı yorumlarının çoğunda $1200-1400\text{ cm}^{-1}$

bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler. Tablo 2.1’de karakteristik P-N titreşim frekansları görülmektedir.

Tablo 2.1. Siklo- ve Polifosfazenler İçin Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

Bileşik	Titreşim Frekansı (cm^{-1})
$(\text{NPCI}_2)_3$	1218
$(\text{NPMe}_2)_3$	1180
$(\text{NPEt}_2)_3$	1157-1225
$(\text{NPPH}_2)_3$	1190
$[\text{NP(OMe)}_2]_3$	1235-1275
$[\text{NP(OEt)}_2]_3$	1225-1240
$[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$	1240-1280

2.5.2. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(\text{NPCI}_2)_6$ bileşiği, siklik trimere parçalanır, $(\text{NPCI}_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve $(\text{NPCI}_2)_{6-8}$ gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.2’de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil de iskelet π -sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesiyle anlaşılabilir.

Tablo 2.2. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli(Ev)	Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli(Ev)
(NPCl ₂) ₃	10.26	[NP(OMe) ₂] ₃	9.29
(NPCl ₂) ₄	9.80	[NP(OMe) ₂] ₄	8.83
(NPCl ₂) ₅	9.83	[NP(OPh) ₂] ₃	8.83
(NPCl ₂) ₆	9.81	[NP(OPh) ₂] ₄	8.70
(NPCl ₂) ₇	9.80	[NP(NMe ₂) ₂] ₃	7.85
N ₃ P ₃ Cl ₅ Br	9.38	[NP(NMe ₂) ₂] ₄	7.45
N ₃ P ₃ Cl ₄ Br ₂	9.80	(NPM _e) ₃	8.35
N ₃ P ₃ Cl ₃ Br ₃	9.72	(NPM _e) ₄	8.36

2.5.3.Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin metotudur. P atomu ½ spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan gruplarda hidrojen veya fluor (I=1/2) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve cis-trans izomerlerini, kimyasal kaymalardan 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. Bunun her ikisi de her bir NMR tekniği tipi için göz önünde bulundurulabilir.

2.5.3.1. ³¹P NMR Spektroskopisi

³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. Bu alanda yapılan bazı çalışmalardan elde edilen kimyasal kayma değerleri seçilerek tablo 2.5'de verilmiştir. Tablo'da %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre kimyasal kaymalar verilmiştir.[Allcock 1972].

Tablo 2.3. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P NMR kayma değerleri

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	+20.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	+20.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	+20.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	+18.3
$\text{P}(\text{Cl}(\text{OMe}))$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	+16.7
$\text{P}(\text{Cl}(\text{OEt}))$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	+13.6
$\text{P}(\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CF}_3))$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	+16.5
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$	+17.7

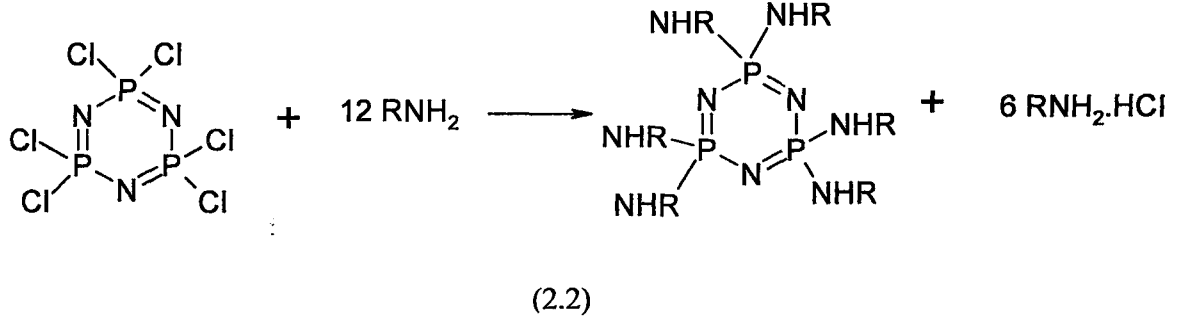
2.5.3.2. ^1H -NMR Spektroskopisi

Proton NMR spektroskopisi fosfazen türevlerinin yapılarının aydınlatılmasında faydalı ve en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Proton NMR spektroskopisi ile a) yapıdaki farklı kimyasal çevreye sahip protonlar, b) $^3J_{\text{P-H}}$ etkileşim değerleri, c) geminal-nongeminal ve cis-trans izomerlerin kimyasal kaymaları ve d) üç bağdan daha uzaktaki atomlarının etkilerinin olup olmadığı belirlenebilir. Genel olarak geminal etkileşim sabitleri, nongeminal etkileşim sabitlerinden daha düşüktür (Krishnamurthy et al. 1978). Fosfazenlerin primer amin türevlerinde geminal yapıdaki N-H protonu, nongeminal yapıdakinden daha düşüktür. (Krishnamurthy and Woods 1987).

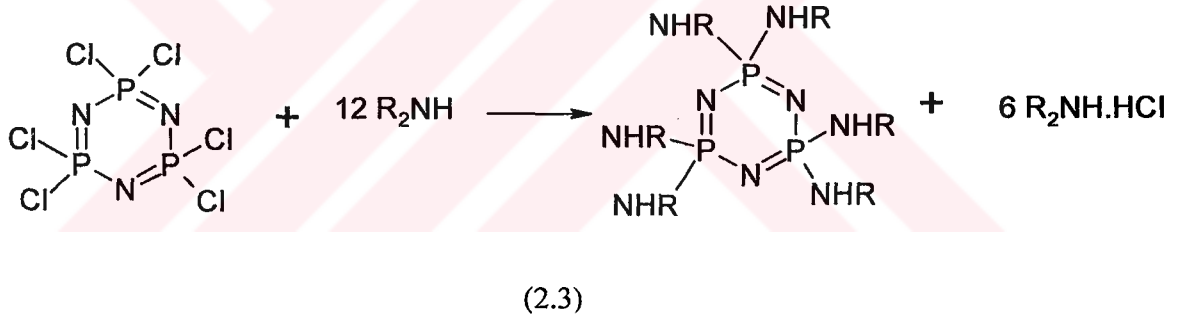
2.6. Halofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Siklofosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi fosfazenler ile primer ve sekonder amin bileşikleri arasındaki reaksiyonlardır. Primer ve sekonder aminlerin siklofosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur [(2.2) ve (2.3)]. Çıkan HX genel olarak aminin aşırısı veya trietilamin ve pridin gibi tersiyer bir amin kullanılarak tutulur.

Amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile aşağıda gösterildiği gibi etkileşime girerler.



Aynı şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminlerde siklofosfazenlerdeki halojen atomları ile yer değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar(2.3).



Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri:

Birçok aminosiklofosfazen türevi, oda sıcaklığında kararlı, beyaz kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler ve yeniden kristallendirilebilirler. Aminosüstitüe yüksek polimerler ya camsı maddelerdir ya da bükülebilir, film oluşturulabilen plastiklerdir. Bu yüksek polimerler, özellikle yarı geçirgen membran olarak kullanılırlar. Beklenildiği gibi aminofosfazenler baziktirler ve hidrohalojen tuzları oluştururlar. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazıları, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur. Aminofosfazenler sulu ortamda ariloksi ve alkoksi fosfazenlere göre daha kolay hidroliz

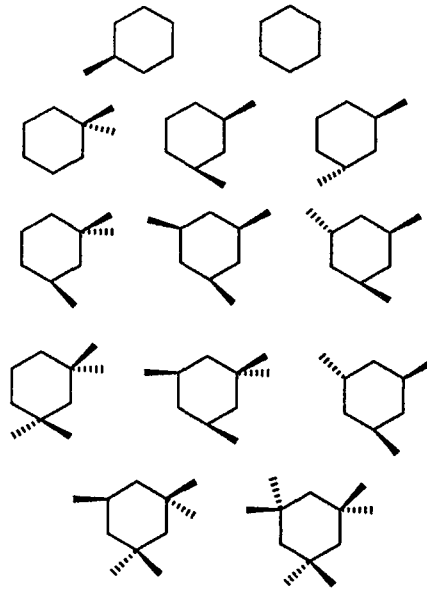
olurlar. Homojen ortamda hidroliz olayı sonucu amin ve fosfata dönüşürler. Yüksek sıcaklıklarda aminofosfazenler bozulmaya meyil gösterirler (amin ayrılması gözlenir) ve bu yüzden termel dayanıklılıkları sınırlıdır.

Bazı aminofosfazenler ilginç farmokolojik özelliklere sahiptirler. Örneğin; etilimosiklofosfazenler antitümör etkisi gösterirler ve bunlar Afolat ticari ismi ile böceklere karşı kullanılırlar.

Biyomedikal ve farmokolojik uygulamalarda kullanılması amacıyla birçok aminofosfazenler hala test edilmektedir. Hekzakis(amino)siklotrifosfazenin ultra-yüksek-kapasite gübre olarak kullanımı konusunda çalışılmaktadır.

2.6.1. Geminal ve Non geminal Yer Değiştirme

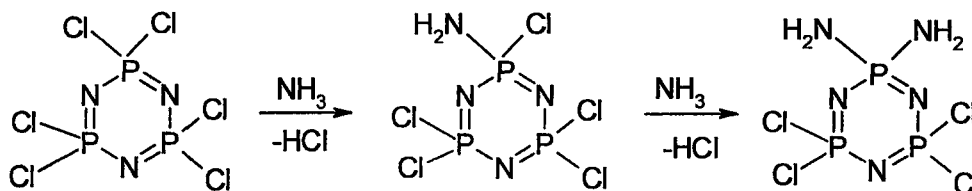
Bir trimer halkasında aynı fosfora bağlı klor atomları nükleofil ile yer değiştiriyorsa geminal, farklı fosfora bağlı klor atomları nükleofil ile yer değiştiriyorsa non geminal süstitüsyon meydana gelir. Bu yer değiştirme örnekleri trimer için aşağıda gösterildiği gibidir(Şekil 2.5). Bu süstitüsyon yolları aynı zamanda mono fonksiyonlu nükleofilik reaktifler için de geçerlidir.



Şekil 2.5. Geminal ve nongeminal yer değiştirme.

2.6.2. Primer Aminler İle Süstitüsyon

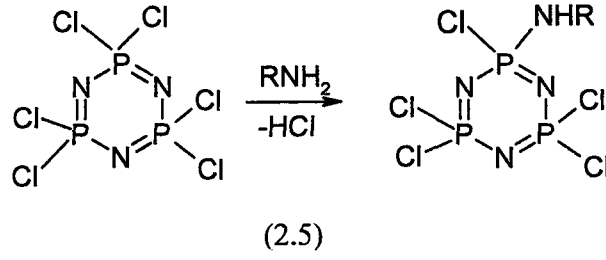
Primer aminler, NH_2R , bis ürünler oluşturduklarında, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHR})_2$, reaktivitelerine ve mekanizmalarına bağlı olarak hem geminal hem de nongeminal ürünler oluşturabilirler. Amonyak ise sadece geminal yoldan süstitüe olur, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$, (2.4).



(2.4)

Genellikle dallanmamış primer alkil aminler trimerdeki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidirler ve bunun sonucu olarak ılıman şartlar altında kısmen süstitüe olmuş bileşiklerin yanında tamamen süstitüe olmuş amino fosfazen bileşikleri de oluştururlar. Örneğin; oda sıcaklığının altında metil aminin aşırısı ile $(\text{NPCI}_2)_3$ reaksiyonu hızlıdır ve heksakis metil-amino türevi oluşur $[\text{NP}(\text{MHMe})_2]_3$. Benzen ya da eterde $(\text{NPCI}_2)_3$ ile n-propilamin, n-bütilamin, n-pentilamin ve n-hekzilamin reaksiyonları benzerdir. Allil amin, benzen içerisinde 20-25 °C'de beş buçuk gibi reaksiyon süresinde $(\text{NPCI}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirir.

Bununla birlikte, reaksiyon şartları yeteri kadar ılıman ise, özellikle halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi süstitüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin; dietileterde çözülmüş $(\text{NPCI}_2)_3$ ile %30 sulu dimetilamin muamele edildiğinde 10 dakikada bis(metilamin)tetraklorosiklotrifosfazen oluşmaktadır. Benzer şekilde dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütilamin, n-propilamin, etilamin, metilamin $(\text{NPCI}_2)_3$ ile 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa mono amino penta kloro türevleri de hazırlanabilir(2.5).



Metilamin ve etilamin gibi daha reaktif primer aminler ikinci süstitüsyon sonucunda ana ürün olarak nongeminal bileşikler oluştururlar. Ancak çok az da olsa geminal ürün de oluşabilir. Bundan dolayı, eterde çözülmüş (NPCI₂)₃ ile sulu metilamin reaksiyona sokulunca N₃P₃Cl₄(NHMe)₂'nin üç izomeri elde edilmiş ve Lehr, bunların geminal trans izomer (E.N: 128 °C), non-geminal trans izomer (E.N:103 °C) ve non-geminal cis izomer (E.N: 149 °C) olduğunu göstermiştir.

Dallanmış primer aminler ile halojen atomları ile ılıman şartlarda kısmen süstitüe olmuş ürünler oluştururlar. Bu yüzden trimerin dallanmış amin gruplarıyla tamamen süstitüe olmuş ürünler oluşturabilmesi için daha güçlü şartlar gereklidir. Örneğin; izopropilamin, izobütülinamin, sec-bütülinamin ve sikloheksilamin, (NPCI₂)₃ ile reaksiyona sokulunca sadece basınç altında 140-180 °C'de ya da benzende kaynatılınca bütün klorları yer değiştirir. Yaklaşık oda sıcaklığında ılıman şartlar ile tetrasüstitüe ürünler oluşur.

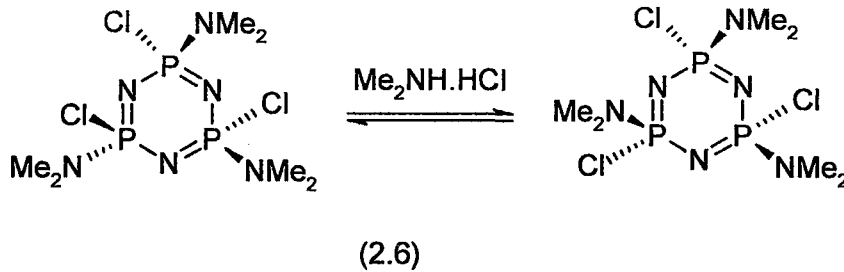
Anilin, p-toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve p-triflorometilanilin gibi aromatik primer aminler ile (NPCI₂)₃ reaksiyona sokulduğunda bütün klor atomları yer değiştirir. Anilin trimer ile benzendeki 80 °C ve 48 saatteki reaksiyonu sonucu tamamen süstitüe olmuş hekza(fenilamino)siklotrifosfazen bileşiği oluşur. Bununla birlikte benzende yapılan anilin ve (NPCI₂)₃ reaksiyonundan bir tetrakis (fenilamino) diklorosiklotrifosfazen ürünü de meydana gelir. HCl tutucusu olarak trietilamin kullanılıp, 80 °C'de toluende gerçekleştirilen (NPCI₂)₃ ve anilin reaksiyonundan bir geminal bis (fenilamino)tetrakloro türevi oluşmaktadır. Bis(anilino)türevi, N₃P₃Cl₄(NHPh)₂'nin ³¹P NMR'ında (H decoupled) PCI₂'den bir dublet, P(NHPh)₂'den bir triplet gözlenmesinden anlaşılır.

2.6.3. Sekonder Aminler İle Sübstitüsyon

Sekonder aminler genellikle nongeminal yolu izlerler ve en çok trans geminal olmayan izomerler oluşur. Prolidin, piperidin, NHET_2 gibi bütün sekonder aminler nongeminal ürünler verirler. Sekonder aminlerin reaksiyonları çoğunlukla stereo-regio spesifik olmaktan ziyade stereo-regio seçicidir. Bu da ürünlerin trans geminal olmayan yapıda olmasını sağlar. Ancak daha küçük sekonder aminler nongeminal ürün yanında geminal ürün de oluştururlar. Örneğin; trimerin dimetilamin ile olan reaksiyonu incelenmiş olup trans geminal olmayan izomerleri en yaygın şekilde olmakla birlikte geminal ürünün de oluştuğu görülmüştür.

2.6.4. Sübstitüsyon Süresince Cis-Trans İzomerleşmesi

Sikloklorofosfazenler ile aminlerin reaksiyonları aynı zamanda cis-trans izomerizasyon proseslerini içerebilir. Keat ve Shaw cis-trans non-geminal amino fosfazenlerin çoğu aminoliz reaksiyonlarının bir ürünü olan amin hidroklorür ile muamelesi sonucu her iki formu içeren karışıma dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Örneğin; trans-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen, kloroformda dimetilamin hidroklorür ile ısıtılınca cis- ve trans izomerleri içeren karışıma dönüştürülebilir. Eğer başlangıç maddesi olarak saf cis izomer kullanılırsa aynı sonuç elde edilir(2.6).



Solvent etkileri bu proses için oldukça spesifiktir. Çünkü izomerizasyon benzen ya da eterde meydana gelmez. Fakat kloroform, asetonitril ya da pridinde meydana gelir.

Bunun nedeninin benzen yada eterde amin hidroklorürlerin çözünürlüğünün az olduğundan kaynaklandığı sanılmaktadır.

2.6.5. Aminoliz Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler

1) **Çözücü Etkisi:** Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler; sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarına çözücü etkisi kesin olarak anlaşılammıştır. Bu tür reaksiyonlar için reaksiyon sonucu oluşan amin tuzunu çözen, fakat reaksiyon sırasında oluşan amin tuzunu çözmeyen çözücüler idealdir. Bununla beraber çözücü değiştirilerek istenilen izomer miktarı artırılabilir ya da azaltılabilir. Örneğin; tris izomerlerinde geminal miktar aromatik çözücüler kullanılarak artırılabilirken, asetonitrilin kullanılması, N-metilanilin'in durumu hariç, tris geminal olmayan türevlerin oluşmasını kolaylaştırır. Benzil amin ile olan reaksiyonlarda geminal süstitüsyon üstün olsa da az miktarda nongeminal ürün de oluşur. Aynı şekilde aromatik bir çözücü olan toluen içinde gerçekleştirilen reaksiyonda geminal izomer artırılmıştır. Ayrıca $N_3P_3(NHPh)_2$ nongeminal süstitüsyon ürünü çözücü olarak metil siyanürün kullanıldığı reaksiyonda fazla miktarlarda elde edilebilmiştir. Ancak bu organik ortamın nasıl bir etkisinin olduğu kesin olarak açıklanamamıştır.

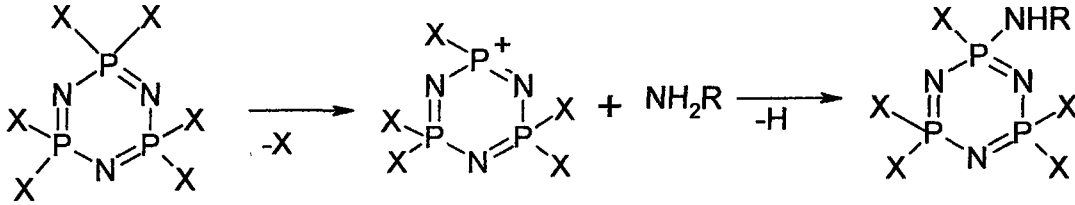
2) **Sıcaklık Etkisi:** Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürümesi için düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlatılarak yavaş yavaş yükseltilir. Mono ve bisamino türevlerinin oluşumu için oda sıcaklığı yeterlidir. Daha fazla yer değiştirmiş türevlerin sentezi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir.

2.6.6. Reaksiyon Mekanizmaları

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları genel olarak unimoleküler (S_N1) (şekil 2.6) ve bimoleküler (S_N2) (şekil 2.7) mekanizmaları üzerinden yürür. Bu mekanizmalardan

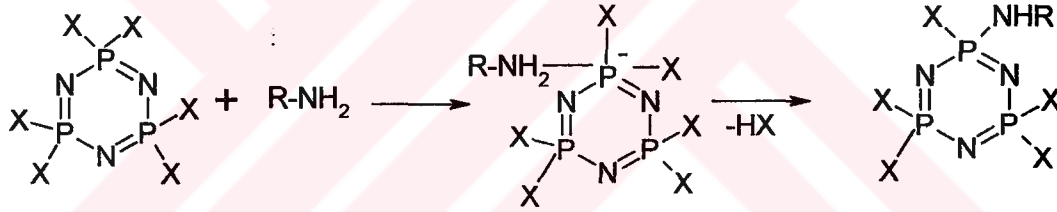


hangisinin etkin olduğu çözücüye ve nükleofilin elektronik ve sterik etkilerine bağlıdır. Bir reaksiyonda mekanizmalardan birisi ya da ikisi birden etkin olabilir.



Şekil 2.6. S_N1 reaksiyon mekanizması.

(Şekil 2.6)'de gösterilen S_N1 tipindeki proses reaksiyon şartları fosfazenden X^- iyonlaşması için uygun olduğunda gerçekleşir. X^- ayrılması sonucu fosfor atomunun sp^2 hibriti yaptığı düzlem üçgen geometriye sahip geçiş hali kompleksi oluşur. Bunu takiben katyona nükleofilin hızlı saldırısı gerçekleşir.



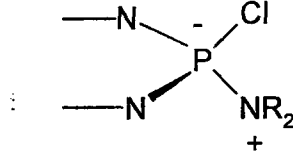
Şekil 2.7. S_N2 reaksiyon mekanizması.

(Şekil 2.7)'de gösterilen S_N2 tipindeki proses reaksiyon şartlarının X^- iyonlaşmasına uygun olmadığı şartlarda gerçekleşir. Mekanizma, fosfor atomunun beşli koordinasyona sahip olduğu trigonal bipiramidal geometrideki geçiş halinin oluşumunu içerir ve bu durum klor iyonunun fosfordan dissosiyasyonu ile bunu takiben kation üzerine hızlı amin saldırısıyla sonlanır.

Halofosfazenin aminolizi S_N2 tipi mekanizma izliyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır. Fosfora aminin indüktif elektron vermesi ve fosforun dz^2 orbitallerine azotun çift elektronlarının göçünü içeren π etkilerinin her ikisi,



fosfordaki elektron yoğunluğunu artırır ve bu da nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler.

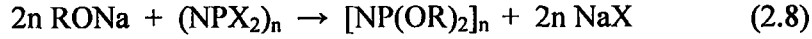
Büyük amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yavaşmasını yavaşlatır. Nitekim, non-geminal süstitüsyon örnekleri, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren ya da hacimli amin üniteleri için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyutlar ile en zayıf aminler geminal süstitüe ürünler oluştururlar. Bununla birlikte, S_N1 tipi mekanizma oluşursa fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonizasyonunun aynı fosfor atomunda bir elektron verici süstitüent varlığı durumunda daha kolay olabileceği tartışılabilir. Çoğu durumda daha çok geminal süstitüsyon ürünleri oluşur ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilirler.

2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.7).



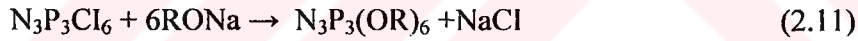
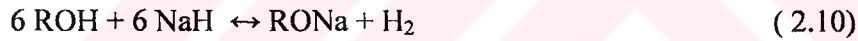
ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol veya diolü ifade edebilir. Bir çok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda (2.8)'de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker.



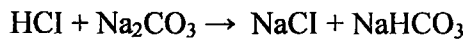
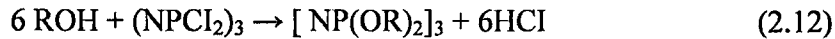
Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Nükleofil olarak söz konusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir. Alkol ve fenollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Bu bazlar özellikle spiro siklik fosfazenlerin hazırlanmasında kullanılır.



Kuvvetli asidik alkol kullanıldığında reaktifin tuzunu hazırlamak için sodyum veya potasyum hidrür kullanılabilir.



Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir(2.12).



2.7.1. Alkoxi ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Fakat, ısıya ve hidrolize karşı kararlılık $-\text{OR}$ süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözümler. Bununla birlikte, $[NP(OEt)_2]_3$, $[NP(OBu^n)_2]_3$ veya $[NP(OMe)_2]_5$ gibi bazı alkoksi türevlerinin oda sıcaklığında renkli sıvılar olduğu tesbit edilmiştir.

Bilindiği gibi fosfazenlerin en önemli özellikleri, P atomuna bağlı halojen atomlarının alkoller, aminler ve organometalik reaktifliklerle kolaylıkla yer değiştirme reaksiyonları verebilmeleridir. Yan grupların değişimiyle çözümlük, kristallenme, biyolojik aktiflik ve karakteristik özellikleri değişir ve bu da onların çok değişik alanlar da kullanılmalarını sağlar. Özellikle ariloksi yan grupları içeren polifosfazenler yüksek sıcaklıklarda yanmaya karşı direnç göstererek tekstil, uçak vb. sanayinde kullanılırlar. Aynı özelliklere sahip olan floroalkoksi grupları içeren polifosfazenler de alev geciktirici materyaller olarak kullanılırlar. Bunun yanı sıra bir çok alkoksi türevi de oda sıcaklığında ve atmosfer neminde saklandığında oldukça kararlıdır.

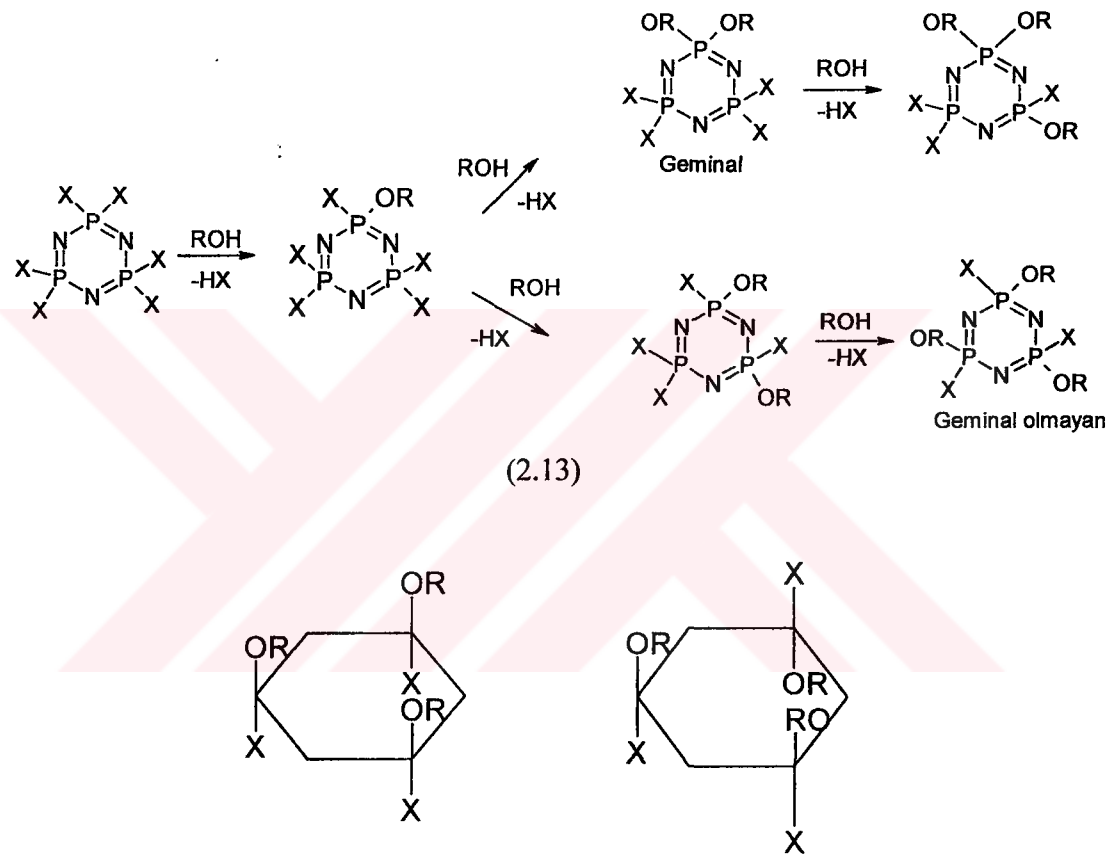
2.7.2. Süstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi

1) Halojenin Yerdeğiştirme Derecesi:

Klorosiklotrifosfazenlerde klorların yer değiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından çok daha kolay ve hızlı meydana gelir. Örneğin; trimer metoksit, etoksit ve n-propoksit ile çok kolay reaksiyon verirken, fenoksit veya izopropoksit grupları ile tam bir süstitüsyona ulaşmak için daha ağır şartlar gereklidir. Fosfazenlerin kısmi süstitüsyonundan $N_3P_3Cl(OPh)_5$, $N_3P_3Cl_2(OPh)_4$, $N_3P_3Cl_3(OPh)_3$, $N_3P_3Cl_4(OPh)_2$ ve $N_3P_3Cl_5(OPh)$ gibi ürünler izole edilebilir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse reaksiyon şartları ılıman olsa bile $N_3P_3Cl(OCH_2CF_3)_5$, $N_3P_3Cl_2(OCH_2CF_3)_4$, $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ veya $N_3P_3Cl_4(OCH_2CF_3)_2$ gibi kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Benzer şekilde 20 °C'de n-butoksit ile $(N_3P_3Cl_2)$ 'ün reaksiyonundan $N_3P_3Cl_5(OBu)$, $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$ ve $N_3P_3Cl_3(OBu)_3$ tipinde butoksi türevleri elde edilebilir.

2) Halojenin Yerdeğiştirme Yolları:

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon ya geminal ya da non-geminal yolla gerçekleşebilir (2.13). Bundan başka non-geminal süstitüsyon cis- ve trans- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Geminal olmayan cis- ve trans- izomerleri.

Alkoksî nükleofilleri olduğu zaman durum daha az belirgindir. Örneğin; sodyum trifluoroetoksit, heksaklorosiklotrifosfazen ile $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ ürününü vermek üzere reaksiyona girer. Bu bileşik daha sonra amonyakla reaksiyona sokulduğunda $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ bileşiğinin üç izomeri elde edilir. Elde edilen bu izomerlerin ikisi muhtemelen non-geminal cis- ve trans- izomerler, üçüncüsü ise geminal şeklidir. Heksaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyum butilatın bir dibutoksî türevi, $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$, verir. Fakat bu bileşiğin non-geminal olduğu ispatlanamamıştır.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw alkollerde alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ alkolleme reaksiyonlarını incelemiştir. Nülkeofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasında süstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir.

2.7.3. Fosfazen Halkası veya Zincir Büyüklüğünün Etkisi

Genel olarak, heksaklorosiklotrifosfazen için tanımlanan reaksiyonların çoğu aynı şekilde siklik tetramer, daha yüksek halkalı oligomerler ve çok yüksek polimerler için de uygulanabilir. Ancak uygulamada durum farklılık gösterir. Örneğin; trimer bir baz varlığında katekol ile reaksiyona girerek spirosiklik fosfazen oluşturmasına rağmen, yüksek polimerler fosforan veya amonyaga dönüşür. Halkalı tetramerik spiro fosfazen pek tabi çok kritik şartlar altında izole edilebilir fakat burada da baskın olan reaksiyon fosforan oluşumu yönündedir. Bu davranış daha yüksek homologların ve tetramerin halka esnekliğinin daha büyük olmasıyla ve reaksiyon vermesinin zorlaşmasıyla açıklanabilir.

Çok yüksek molekül ağırlıklı poli(diklorofosfazen) ile alkoksit veya ariloksitler etkileştiği zaman özel problemler ortaya çıkar. Birinci olarak, yüksek molekül ağırlıklı bir polimer üzerinde süstitüsyonu tamamlamak için daha yüksek sıcaklık daha uzun süre gerekir. Örneğin trimerin bir çok alkoksitle olan reaksiyonunda klorların hepsinin süstitüe olabilmesi için eter içerisinde 25 °C'de 12 saatlik bir süre veya eter-toluen karışımında 4 saat reflux yeterlidir. Buna karşılık yüksek bir polimer üzerinde süstitüsyonun tamamlanabilmesi için 70-80 °C 'de en az 16 saatlik süre gerekir. Hatta fenoksi gibi hacimli gruplar olduğu zaman toplam polimer süstitüsyonu için daha ağır reaksiyon şartları gerekir. Bu sonuçlar polimer zincirinin çözücü tarafından geniş ölçüde sarıldığını ve bir nükleofilin yeterli derecede nüfuz ederek polimer zinciri üzerinde etkili bir süstitüsyon yapabilmesi için öncelikle önemli sterik engellerin üstesinden gelmesi

gerektiğini gösterir. Yüksek polimerlerin süstitüsüyonu ile ilgili ikinci problem de yüksek sıcaklıklarda depolimerizasyonla siklik oligomerlerin oluşumudur. Bu yüzden sıcaklık çok yüksek olmamalıdır.

2.7.4. Çözücü Etkisi

Bu tür süstitüsüyon reaksiyonlarında susuz çözücülerin geniş bir sınıfı kullanılabilir. Bunlar; dietiler, tetrahidrofur, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, pridin ve süstitüsüyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin fazlası olabilir. Susuz şartlar, süstitüsüyon süresince fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofur, dioksan, dimetilformamid ve pridin gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kullanılmalıdır. Aynı şekilde çözücü olarak reaktif olan alkolün aşırısının kullanıldığı durum için de geçerlidir. Şayet reaksiyonda baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Böylece reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilir. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu beklenmedik şekilde etkileyebilir. Bu yüzden benzen içerisinde $N_3P_3Cl_4Ph_2$ fenoksillendiği zaman cis-nongeminal $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ izomeri oluşur. Ancak reaksiyon tetrahidrofuranda yapıldığı zaman su tetrahidrofurana azetrop oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir.

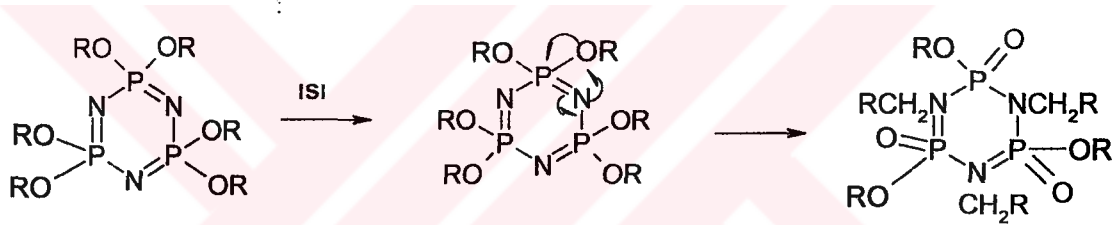
Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi, oluşan tuzları ise çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarında çözücü olarak genellikle tetrahidrofurana tercih edilmesinin sebebi budur.

Çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu etki reaksiyondan reaksiyona değiştiği için çözücü etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak polar çözücülerin alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonizasyonunu kolaylaştırdığı için

sübstitüsyon hızını dolayısıyla da reaksiyon hızını artırdığı şeklinde bir genelleme yapılabilir. Buna bağlı olarak sübstitüsyon derecesi dimetilformamid > diglym > tetrahidrofuran > benzen > dietileter şeklindedir. Na⁺ iyonunun solvasyonunun azalmasına paralel olarak reaksiyon hızı da azalmaktadır.

2.7.5. Sıcaklığın Etkisi

Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler (Fitzsimmons et al.1964). Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksi grubunun α karbonuna molekül içi veya moleküller arası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.

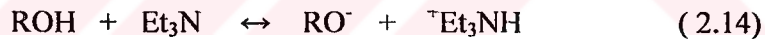
Bu çeşit reaksiyonlar, -OR grubu metoksi veya etoksi olduğu zaman, oda sıcaklığında bile yavaş bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle benzen-metanol çözeltilisinde, heksaklorosiklotrifosfazen ile sodyum metoksitin reaksiyonu 0 °C'de gerçekleştirilir. Etanol, pridin ve heksaklorosiklotrifosfazenin etkileşimi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

Daha ağır sıcaklık şartları (30-120 °C), nükleofil olarak izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoraalkoksi kullanıldığında uygulanabilir. Ariloksi ve fluoroalkoksi fosfazenler sıcaklıkla okso fosfazenlere dönüşmezler. 250 °C'de fluoroalkoksi grupları bir molekülden diğer bir moleküle değişebilir.

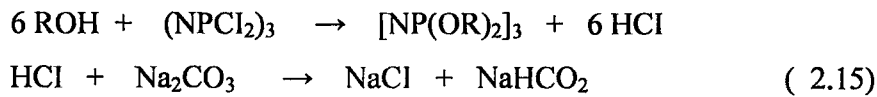
2.7.6. Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile alkol veya fenol etkileştirilmeden önce ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Bu tip reaksiyonların çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin yüksek sıcaklıklarda sertleşmesi için olanlarında baz konulmayabilir. Fakat bu durumda bile bir HCl tutucunun varlığı prosesi önemli derecede kolaylaştırır.

Alkoksitlerin ve ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır. Reaksiyonda sodyum klorür oluşur, bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Bu şartlar altında HCl tutucusu olarak sodyum karbonat, pridin veya trietil amin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur. Bu yöntem özellikle spirosiklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır(2.14).



Çok yavaş yürüyen direkt fenoliz prosesleri esnasında açığa çıkan hidrohalojenürü uzaklaştırmak için kısmen bir hidrohalojen akseptörü olarak davranış gösteren sodyum karbonat kullanışlıdır(2.15).



Baz olarak pridinin kullanıldığı reaksiyonlar özellikle neme karşı duyarlıdırlar. Ayrıca pridin, heksaklorosiklotrifosfazen ile izole edilebilir kristal kompleksler de verir.

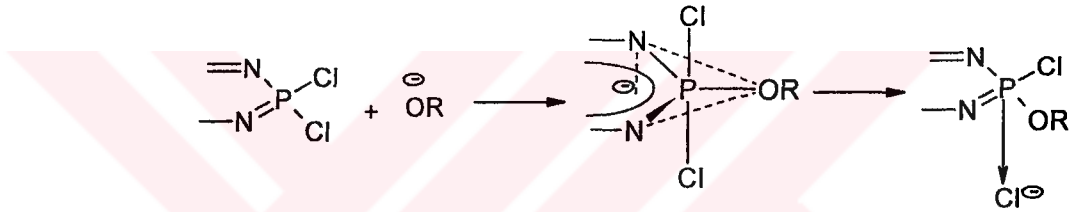
2.7.7. Reaksiyon Mekanizması

Alkoliz veya fenoliz reaksiyonlarının mekanizmaları hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyon mekanizmaları ile benzerlik gösterir. Bu mekanizmalar ile ilgili bazı deneysel bulgular aşağıda verilmiştir.

- 1) Bir halofosfazen ve bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri verir. Alkoksit veya fenoksit ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyon ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Reaktif ürün EtONa değil, EtO⁻ olduğu, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Cl₄(OBu)₂'in sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir (Allcock 1972). Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını artırmaktadır.
- 2) Süstitüsyon derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine bağlıdır ve dallanmış türlerin süstitüsyonu zor gerçekleşir. Bu yüzden fenoksitler veya dallanmış alkoksitlerin tamamlanmış süstitüsyonları zor gerçekleşir.
- 3) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin Cl-P-Cl biriminin aktifliğinin altına düşürülmesi sonucu nongeminal değişim mekanizmasının gözlenmesi de mümkündür. Polarografik deneylerin sonuçlarından (Allcock and Birdsall 1971), bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.
- 4) Spirosiklofosfazenlerin oluşumunda geminal halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum geminal süstitüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.

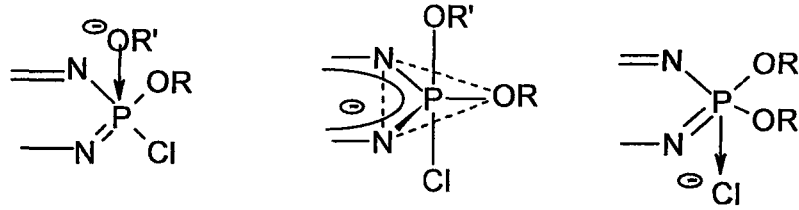
5) Hekzaklorosiklotrifosfazen'de klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBU}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBU})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBU})_3$ sırasında artarken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma bütoksi gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi mekanizmayı olanaksızlaştırır. Çünkü elektron sunulması P-Cl bağının iyonlaşmasını kolaylaştırır ve bunun sonucu hız artar.

6) Eğer reaksiyon $\text{S}_{\text{N}}2$ tipi mekanizmadan yürür ise geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci mekanizma (şekil 2.11)'de görüldüğü gibi halka düzleminde fosfor üzerine nükleofilin saldırmasını içerir. Konfigürasyonun inversiyonu ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Butoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilir.



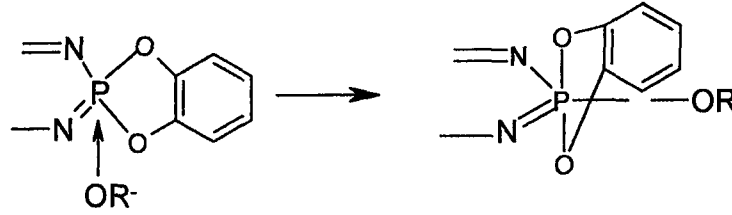
şekil 2.11. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması.

İkinci ve daha mantıklı diğer bir yolda ise, trigonal bipiramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyona ulaşmasıdır (şekil 2.12).



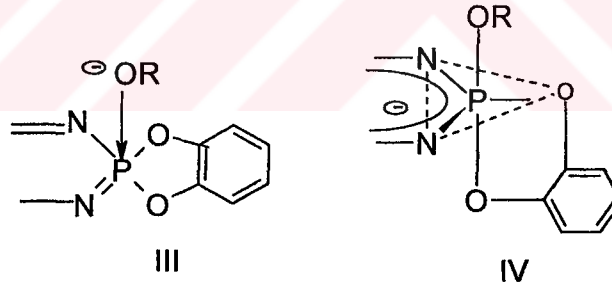
şekil 2.12. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak OH^- ya da MeO^- gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir. RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyel pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelmeyebilir (şekil 2.13) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 2.13. OR- grubunun aksiyel bağlanması.

HO⁻ ve RO⁻ tarafından fosforda beş üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları bulunmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.14). Böylece O-P-O bağı yaklaşık 90-95 ° olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO⁻ tarafından yapılan saldırının, OH⁻ tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir S_N2 mekanizmasıdır. OH⁻ ve RO⁻ arasındaki farklar R grubunun yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.

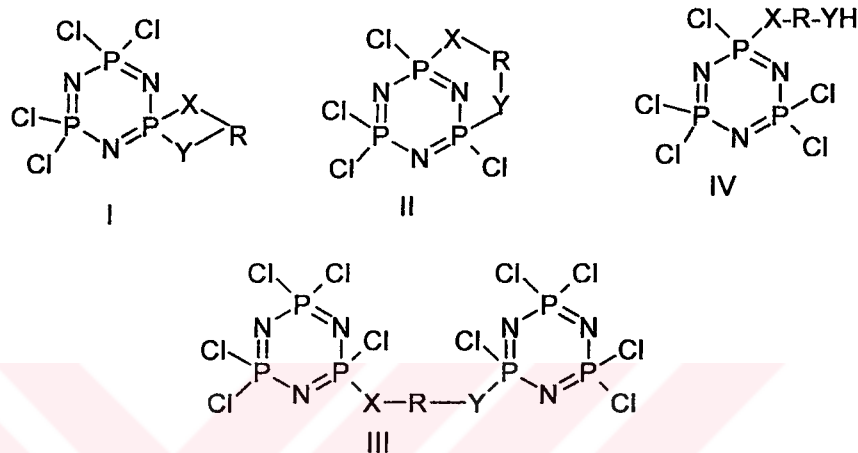


Şekil 2.14. Fosforda beş-üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları.

2.8. Trimerin Difonksiyonlu Reaktifler İle Reaksiyonları

Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir; (Şekil 2.15), [Allcock, 1963].

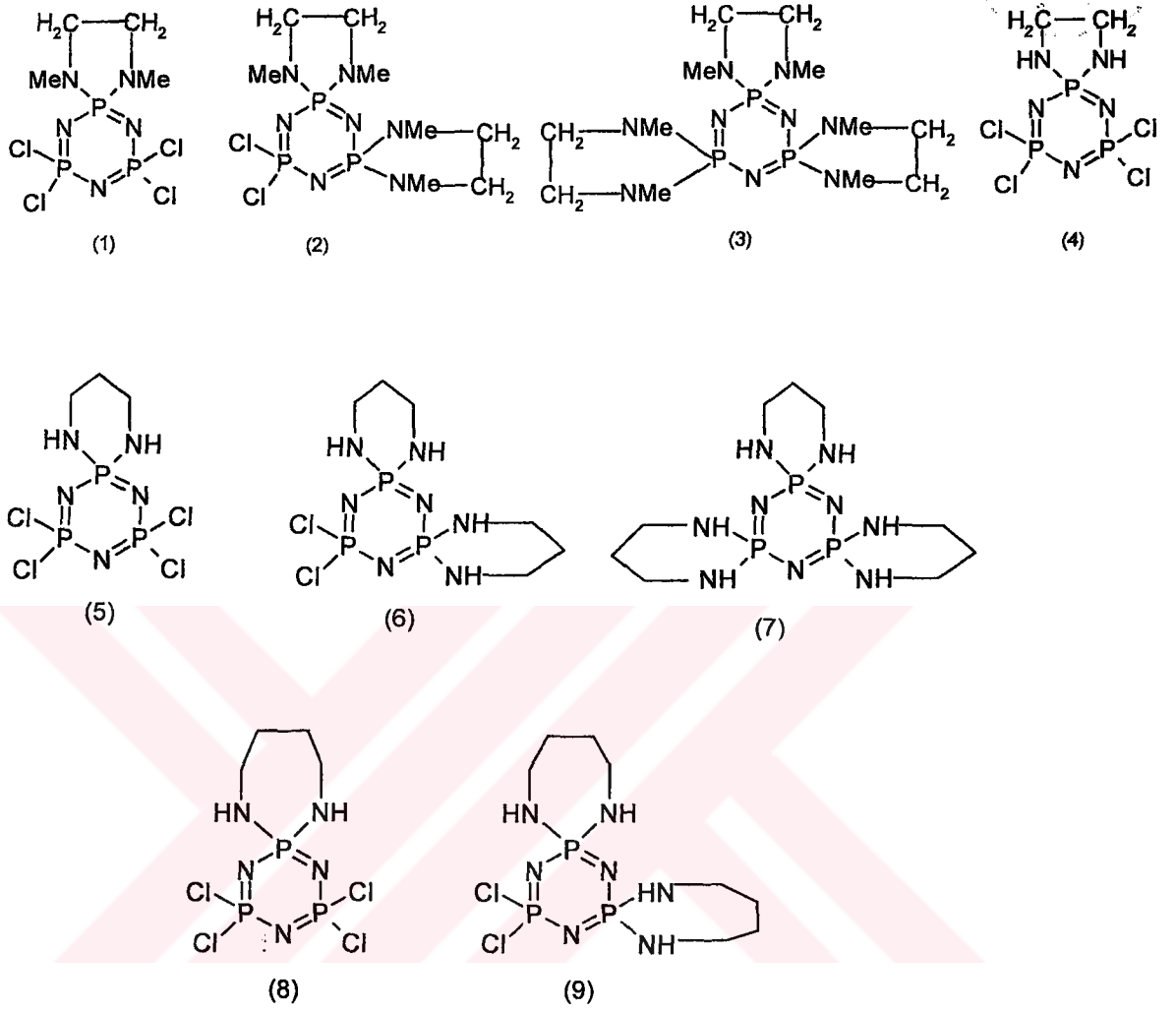
- a) Spiro: İki uç da fosfor atomuna bağlanır (I).
 b) Ansa: İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (II).
 c) Köprülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (III).
 d) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır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



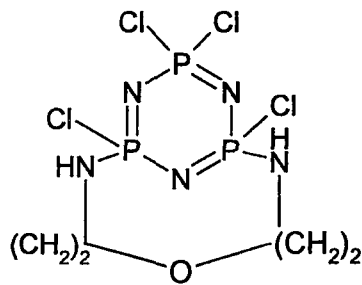
Şekil 2.15. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler.

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

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin $\text{HNR}(\text{CH}_2)_n\text{NRH}$ ve $\text{HNMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMeH}$ gibi disekonder aminlerle reaksiyonlarından, beş üyeli spiro halkası içeren mono-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ (1), bis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_2$ (2) ve tri-spiro, $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_3$ (3) bileşikleri izole edilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu ana ürünlerin spirosiklik bileşikler olduğu görülmüştür. Benzer yapıdaki di-primer amin olan etilendiamin, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ile sadece mono spiro türevi $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}]$ (4) izole edilebilmiştir. 1,3-diaminopropan, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, ile üç spiro türevi, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ (5), $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$ (6), $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$ (7) elde edilmiştir. 1,4-diaminopropan, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, ile ise sadece mono- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]$ (8) ve bis spiro türevler, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}]_2$ (9) elde edilmiştir.

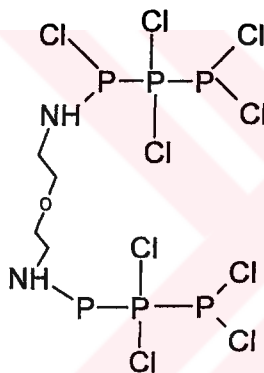


Son zamanlarda trimer ile difonksiyonlu primer aminlerin reaksiyonlarından ansa yapının oluştuğu ürün de elde edilmiştir. Aşağıda 1,5-diaminodietiler, $H_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2$, bileşiğinden oluşan ve iki fosfor atomu arasında yedi atomlu zincirin bulunduğu ansa yapısı görülmektedir.

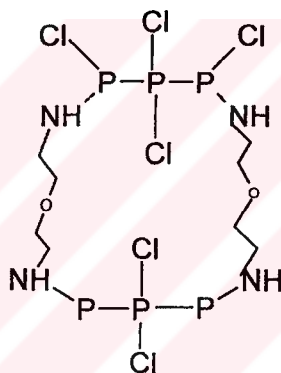


(10)

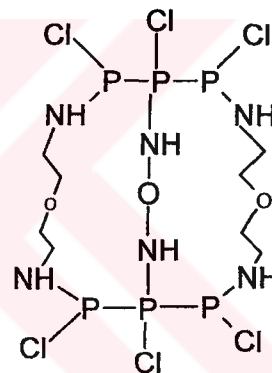
Diaminler ile köprülü türevler de $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_nNH]$ ($n=5-10$) (6) izole edilen bileşikler arasındadır. Bu çalışmalar ikili ve üçlü türevleri de kapsamıştır.



(11)

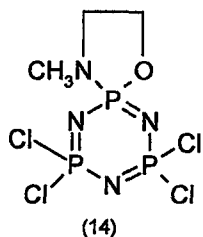


(12)

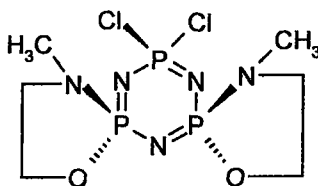


(13)

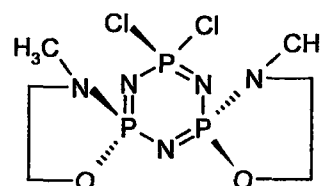
Aminoalkoller ile olan reaksiyonlar incelendiğinde, amino fonksiyonu sekonder olduğunda ($HO(CH_2)_2NMeH$ gibi), elde edilen türevler mono-, $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NMe]$ (14), bis-, $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NMe]_2$ (15),(16) ve tri-spiro türevleri $N_3P_3[O(CH_2)_2NMe]_3$ (17),(18) izole edilmiştir (Şekil 2.16).



(14)



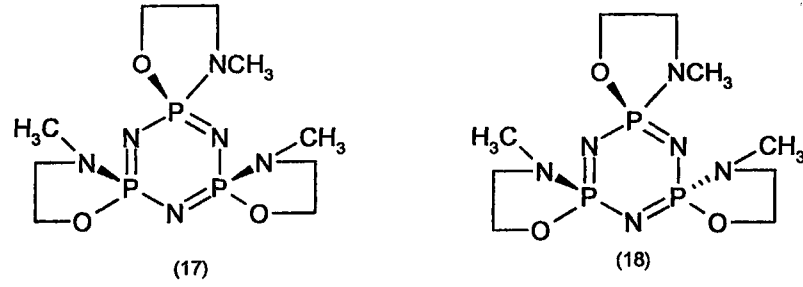
(15)



(16)

monospiro ürün

dispiro ürünler



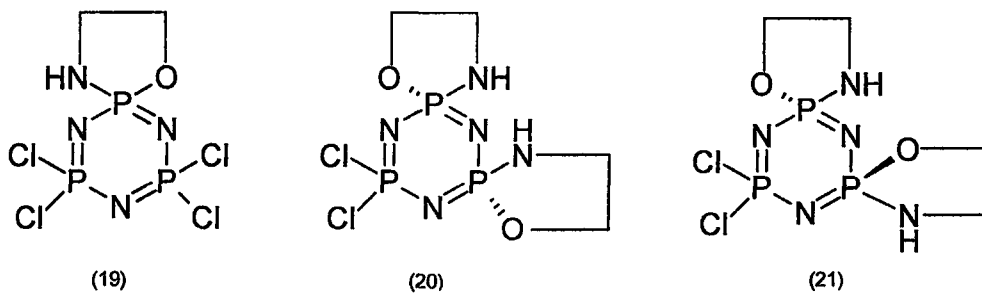
Şekil 2.16. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan monospiro, dispiro ve trispiro ürünler.

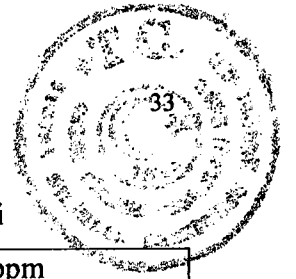
(N-metilamino)-siklofosfazener için spirosiklik yapıdaki bileşiklerin ^{31}P NMR dataları tablo 2.4'de verilmiştir[Chandrasekhar V, Shaw R.A., 1984]. Difonksiyonlu reaktantların di- ve tri- spiro yapıları için geometrik izomeri mümkündür.

Tablo 2.4. N-metiletanolamin türevi siklofosfazener için ^{31}P NMR değerleri

Bileşik	δ (PCl_2) ppm	δ (Pspiro) ppm
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}_4$	25.1	22.4
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (10)	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ (11)	30.7	28.5
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	-	33.6

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin üç eşdeğer etanolamin ile reaksiyonundan mono spiro ürün, trietilamin varlığındaki (1:2:4) reaksiyonundan ise iki kristal izomeri dispiro yapıları $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ izole edilmiştir.



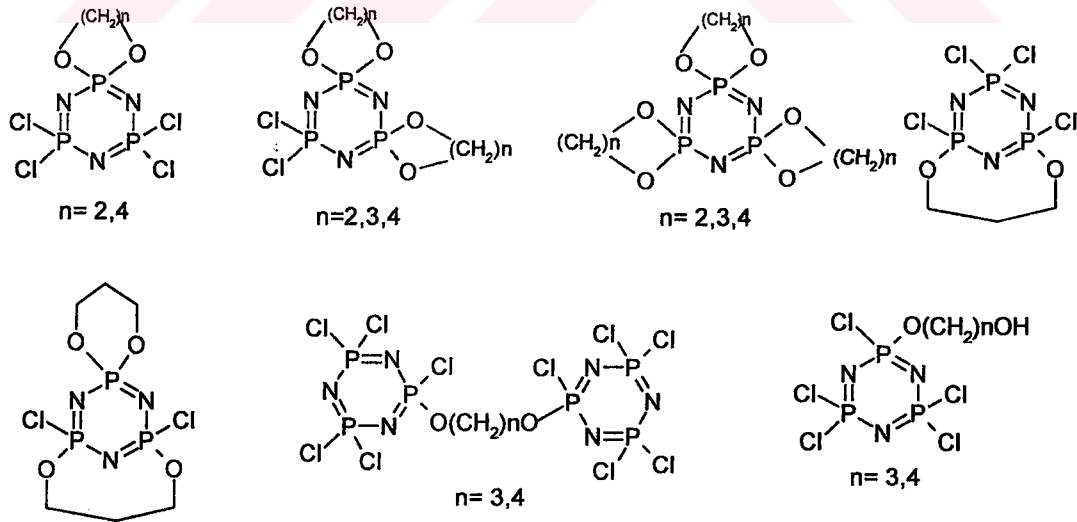


Tablo 2.5. Etanolamin türevi siklofosfazenler için ^{31}P NMR verileri

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

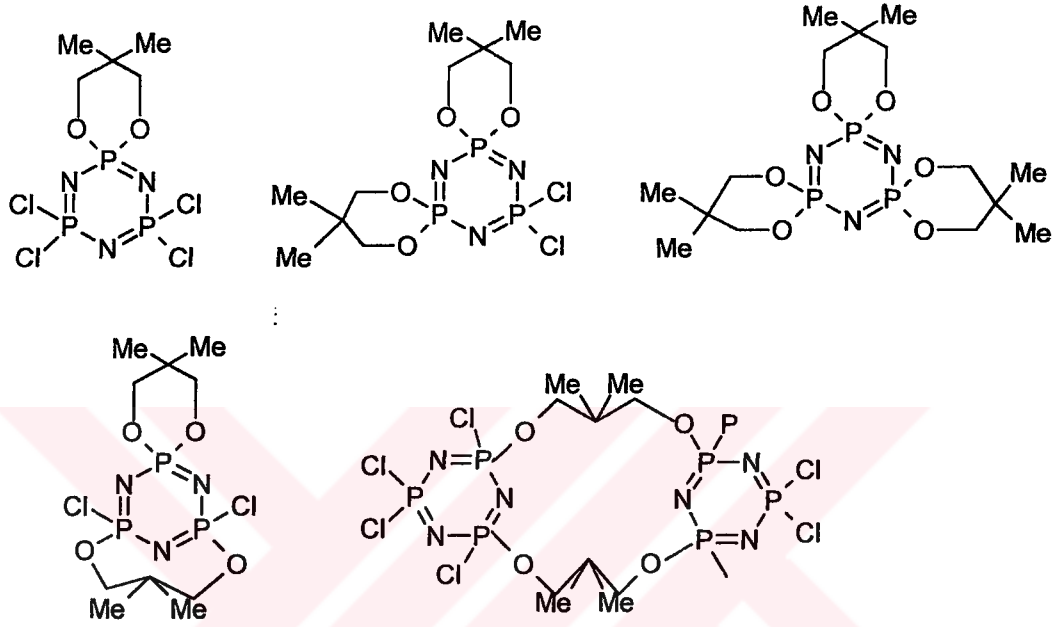
2.8.1. Trimerin Etandiol, 1,3-Propandiol ve 1,4-Bütandiol İle Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,2-etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol'ün reaksiyonları sistematik olarak incelenmiştir. Çalışma sonunda toplam dokuz spiro, bir ansa, bir spiro-ansa, iki köprülü ve iki tane açık zincirli olmak üzere toplam on beş adet bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.17)[A.H.Alkubaisi,1989]. Etilendiol ile olan reaksiyonda köprülü ve açık zincirli türevler izole edilebilmiştir. Etilen ve propilendiol ile olan reaksiyonlarda ana ürün spiro türevleridir. Butilendiol ile dikkate değer miktarda köprülü türevler oluşmuştur. Spiro-ansa bileşiği dispiro izomerinden daha az miktardadır. Ansa türevleri ise eser miktarda izole edilmiştir. Köprülü bileşikler açık zincir bileşiklerden daha yüksek verimle elde edilmiştir [Shaw, 1989].

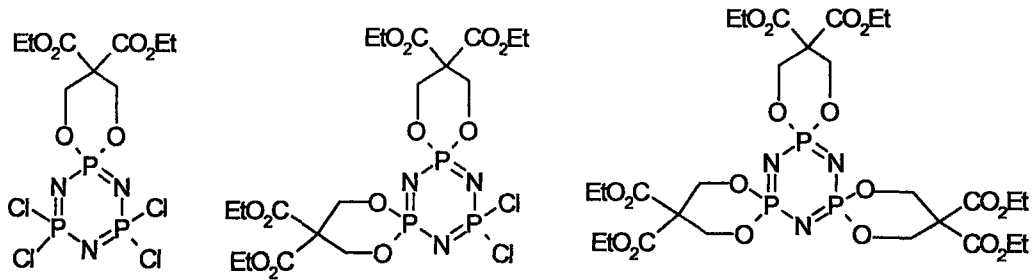


Şekil 2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diollerin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetil-1,3-propandiol ve bis(hidroksimetil)malonat türevleri ile de reaksiyonları incelenmiştir. 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile olan reaksiyonlardan ansa, spiro ve köprülü türevlerin üçü de elde edilirken (Şekil 2.18), bis(hidroksimetil)malonat ile olan reaksiyondan sadece mono-, bis- ve trispiro türevler izole edilmiştir (Şekil 2.19)[Shaw 1989].



Şekil 2.18. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

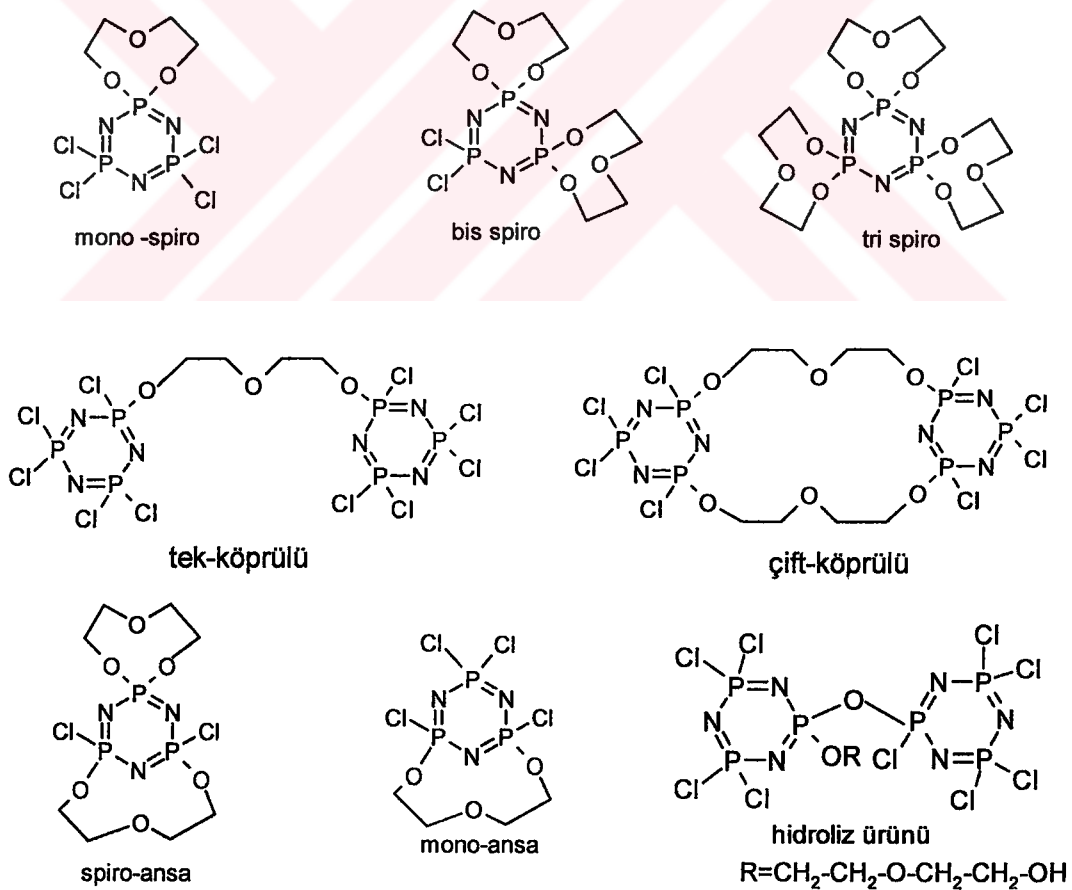


Şekil 2.19. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile bis(hidroksimetil)malonatın reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

3.1. Trimerin Dietilenglikol ile Reaksiyonu

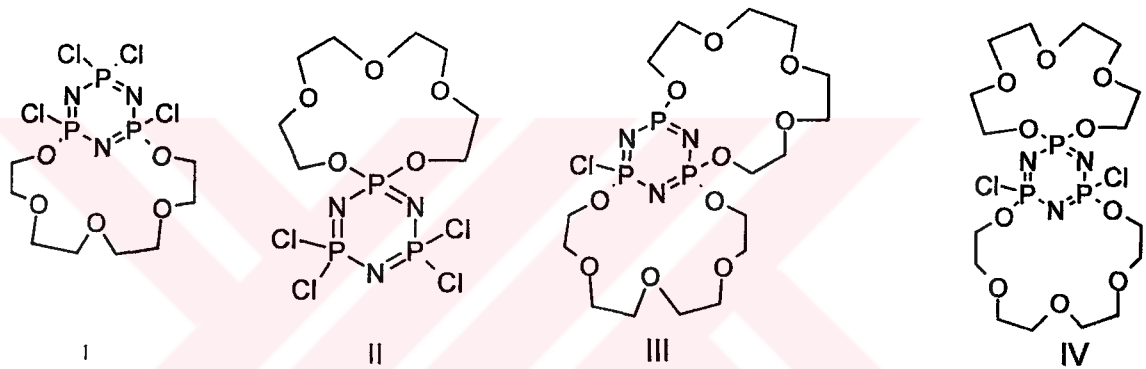
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dietilenglikolün reaksiyonlarından 8 ürün izole edilmiştir. Bu ürünler; üç spiro, $N_3P_3Cl_4[(OCH_2CH_2)_2O]$, $N_3P_3Cl_2[(OCH_2CH_2)_2O]_2$, $N_3P_3[(OCH_2CH_2)_2O]_3$, bir ansa, $N_3P_3Cl_4[(OCH_2CH_2)_2O]$, bir spiro-ansa, $N_3P_3Cl_2[(OCH_2CH_2)_2O]_2$, tek köprülü, $(N_3P_3Cl_5)_2[(OCH_2CH_2)_2O]$ ve çift köprülü, $(N_3P_3Cl_4)_2[(OCH_2CH_2)_2O]$ fosfazen bileşikleridir. Ayrıca $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH]ON_3P_3Cl_5$ bileşiği de bir hidroliz ürünü olarak izole edilmiştir (Şekil 3.1)[Robert A. SHAW and SIDIT TURE].



Şekil 3.1. Trimerin dietilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

3.2. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

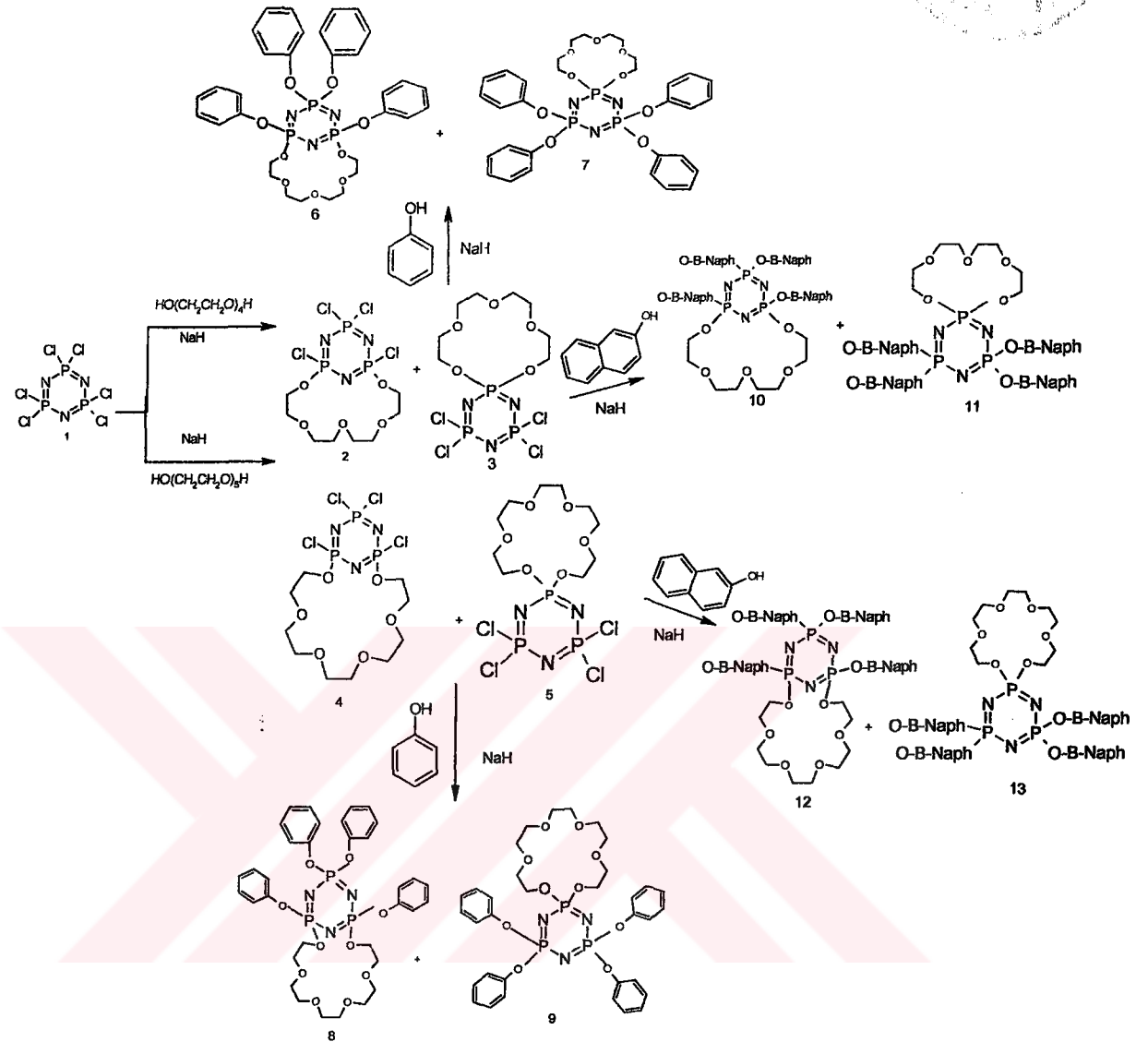
K.Brandt ve arkadaşları tarafından sodyumhidrür varlığında tetraetilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyondan polimerik ürünlerin yanı sıra mono-ansa(I), mono-spiro(II), spiro-ansa(III) ve bis-ansa(IV) (Şekil 3.2) türevlerini içeren makrosiklik siklofosfazenler elde edilmiştir. Bu reaksiyonda en yüksek verimle elde edilen mono-ansa türevidir. HCl tutucu olarak pridin 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 3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

3.3. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Reaksiyonları

Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol, heksaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyona sokulup elde edilen mono-spiro ve mono-ansa makrosiklik fosfazenlerin sodyumfenolat ve sodyumnaftolat ile reaksiyonları incelenmiştir (Şekil 3.3) [Brandt et. al., 1995].



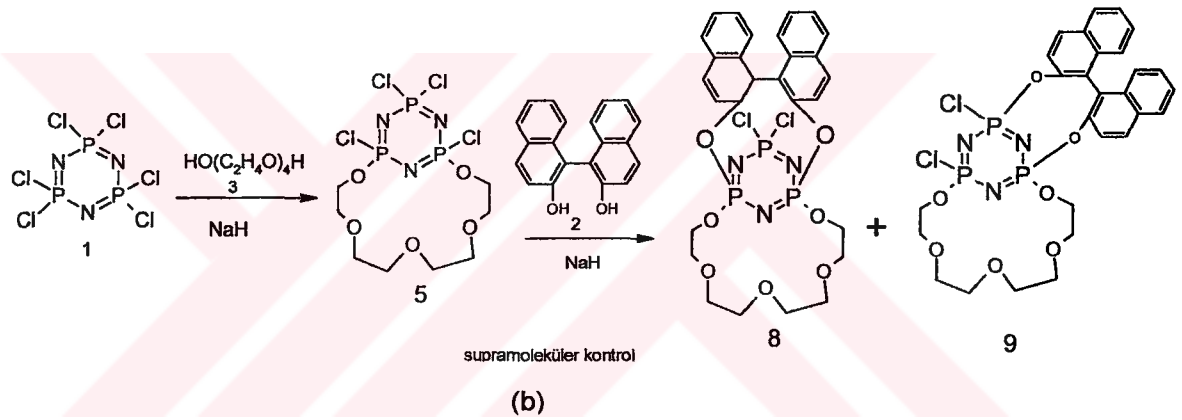
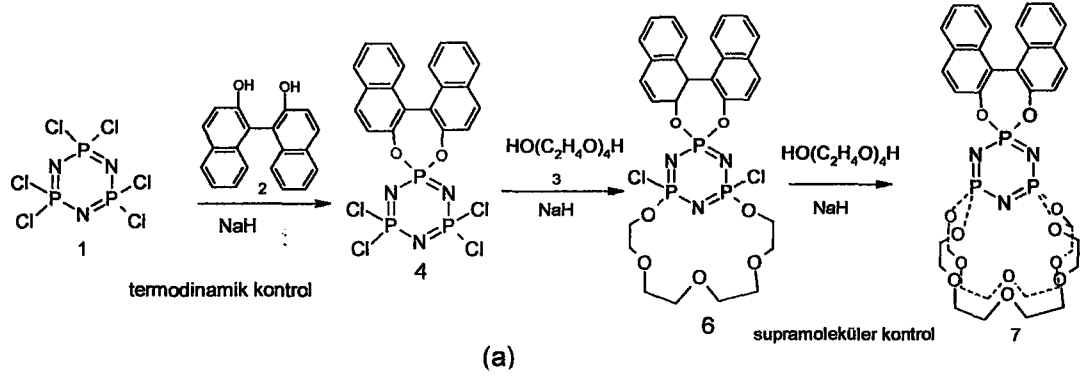
Şekil 3.3. Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol türevi trimer bileşiklerinin sodyumfenolat ve sodyumnafolat ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Brandt ve arkadaşları tarafından n sayısı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 olan diaminler ile monoansa[(oksitetraetilenoksi)tetraklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda da ansa-ansa, bino-ansa ve bis-bino-ansa olmak üzere üç tür fosfazen bileşiği izole edilmiştir [Brandt et.al., 1999].

K.Brandt ve arkadaşları trimerin tetraetilenglikol ve 2,2-dihidroksi-1,1-binaftil(bis- β -naftol)'ün sodyum tuzları ile de reaksiyonları incelenmiştir [Brandt et.al., 19997].

Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi ilk önce disodyumbis-naftolat, trimer ile reaksiyona sokularak tetrakloro mono-spiro(binaftelendioksi)siklotrifosfazen (4) türevi elde edilmiştir. Bu ürün aşırı disodyum glikolat ile etkileştirilmiş ve mono (6) ve bis siklofosfazen (7) türevleri izole edilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağı termodinamik faktörler tarafından kontrol edilmektedir. Çünkü 7 üyeli kararlı spiro halkası oluşmuştur. Diğer taraftan ikinci basamakta mono ve bis P-N-P taç türevlerinin oluşumu Na kationunun template etkisiyle kontrol edilmektedir. Özellikle mono P-N-P taç türevinden bis P-N-P taç türevinin oluşumu, tetrakloro mono-spiro (binaftalendioksi) bileşiğinden mono taç türevinin oluşumundan daha hızlıdır.

Daha sonra Şekil 3.4 (b) de görüldüğü gibi, önce P-N-P taç türevini oluşturmak üzere tetraetilenglikolün sodyum tuzu ile trimer etkileştirilerek 1,3-ansa-(oksi(tetraetilenoksi)) bileşiği (5) izole edilmiş ve bu bileşik bis naftolat ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyondan da biri ikinci derecede (9) ve diğeri birinci derecede (8) olmak üzere yalnızca iki tane ansa-siklosüstitüe regio izomer elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Hezzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ve bisnaftolat ile reaksiyonları.

4. KULLANILAN MADDE VE CİHAZLAR

Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özellik
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, >98.0 %
3-Amino-1-Propanol	Merck Ltd.	09290	Sentez için, >99 %
Trietilenglikol	Merck Ltd.	808245	Sentez için, >99 %
Pirolidin	Merck Ltd.	807994	Sentez için, >99 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
Sodyum Hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0.200
Ninhidrin	Merck Ltd.	106762	Analiz için
Asetik Asit	Merck Ltd.	100056	Analiz için
2-propanol	Merck Ltd.	818766	Analiz için

Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Du Pont 910	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Emler 983	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra University BirckbeckCollage
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-ANKARA
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-ANKARA
X-Işını Diffraktometresi	Enraf Nonious Kapa CCD	Southampton Üniversitesi

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile argon atmosferinde yapıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi tekniklerinin uygulanmasıyla ayrıldılar ve uygun yöntemlerin kullanılmasıyla saflaştırıldılar.

Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon gazı verilerek kapatıldı. Reaksiyondan önce argon gazı atmosferinde distillenerek kullanıldı.

Ninhidrin Hazırlanması

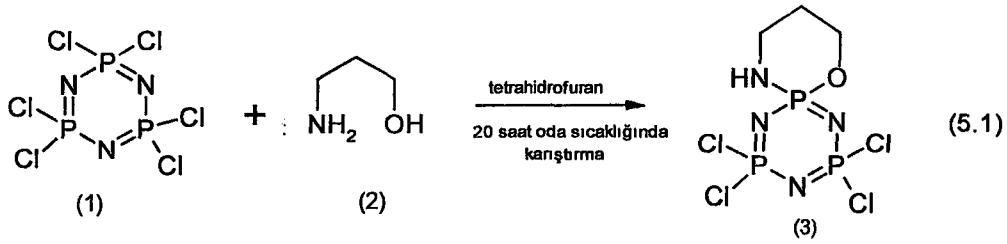
TLC analizleri için 0.3 g ninhidrin, 95 ml 2-propanol ve 5 ml asetik asit manyetik karıştırıcıda katıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Saflaştırılması

Trimer, hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemi ile kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

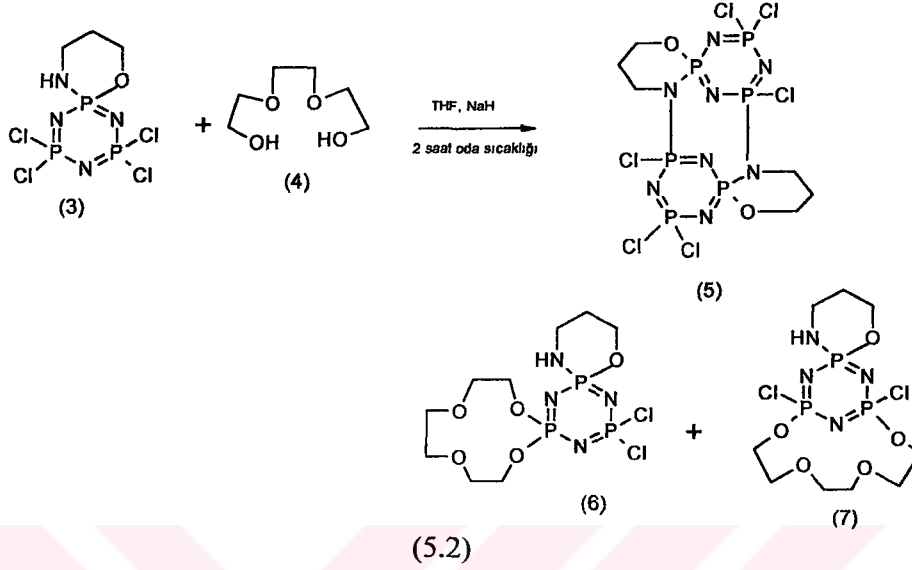
5.2. Deneyler

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanol'un Reaksiyonu



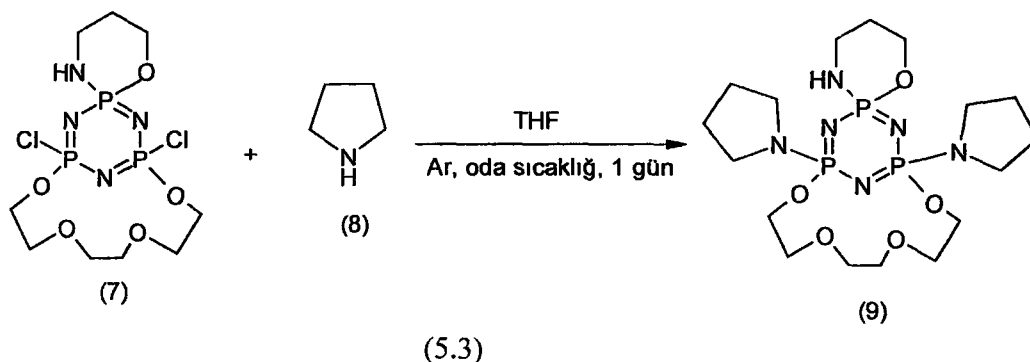
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (13.9 g, 0.04 mol) 500 ml'lik üç boyunlu balonda, 300 ml kuru THF ile çözüldü. Argon atmosferinde, reaksiyon karışımına 40 ml THF'de çözülen 3-amino-1-propanol (9 g, 0.12 mol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında (25 °C ±2) 20 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı oluşan tuzları uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü ve çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. DCM'da çözülen reaksiyon karışımı TLC ile incelendiğinde Rf değeri farklı iki bileşiğin mevcut olduğu gözlemlendi. [Rf=0.94, Rf=0.73]. Rf değerlerinin, başlangıç maddesinin Rf değeri ile karşılaştırılmasıyla, önde yürüyen maddenin reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) olduğu anlaşıldı. Silikajel (70-230 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-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien DCM-Hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşik (3) (9 g, %65) beyaz kristal yapılı olup, erime noktası 154 °C'dir.

5.2.2. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle Trietilenglikolün Reaksiyonu



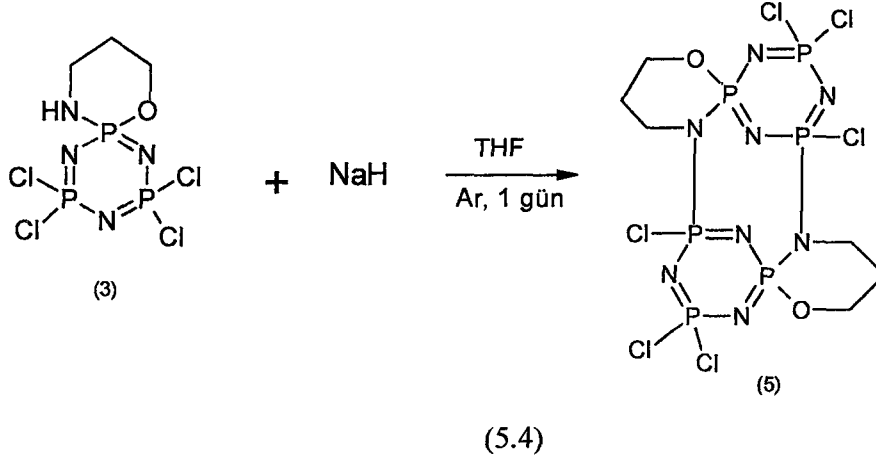
2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3.5 g, 10 mmol) argon atmosferinde, 500 ml'lik üç boyunlu balonda, 350 ml kuru THF içinde çözüldü. Reaksiyon ortamına önce trietilenglikol (1.5 g; 10 mmol) daha sonra NaH (0.8 g; %60'lık) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat devam etti. Bu süre içinde reaksiyon yürüyüşü THF:hekzan (2:1) çözücü sisteminde TLC ile izlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'leri uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı THF:hekzan (2:1) çözücü sisteminde TLC ile incelendiğinde Rf değeri farklı olan altı bileşiğin varlığı gözlemlendi. [Rf=0.69, Rf=0.65, Rf=0.55, Rf=0.52, Rf= 0.48, Rf=0.38]. Reaksiyon karışımı, silikajel (70-230 mesh, 150 g) ile doldurulmuş kolona (3.5 cm, 120 cm) yüklendi. Kolondan saf olarak ilk önce başlangıç maddesi (3), ardından (5), (6) 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4-[oksitri(etilenoksi)]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ve (7) 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiklerini ayırdı. (5) ve (7) nolu bileşikler beyaz kristal olup (5) nolu bileşiğin (0.04 g, %1,14) erime noktası 338 °C (Rf=0.69), (7) nolu bileşiğin (0.25 g, %7.1) erime noktası 150 °C (Rf=0.48)'dir. (6) nolu bileşik (0.0719 g, % 2.02) (Rf=0.52) yağimsı durumdadır. Diğer üç bileşik ise izole edilemedi.

5.2.3 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien İle Piroolidinin Reaksiyonu

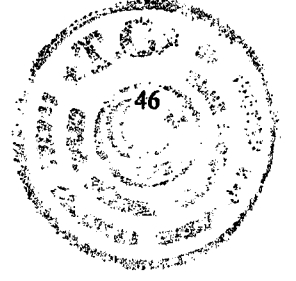


Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik balonda, argon atmosferinde 50 ml kuru THF içinde çözülmüş 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatriene (0.427 g, 1 mmol), pirolidin (0.426 g, 6 mmol) ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon yürüyüşü THF:hekzan (2:1) çözücü sisteminde TLC ile izlendi ve başlangıç maddesinden hariç yeni bir ürünün oluştuğu ($R_f=0.38$) gözlemlendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan tuzlar ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak ısıtma yapılmaksızın uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, silikajel (70-230 mesh, 80 g) ile doldurulmuş kolona (2.5 cm, 90 cm) yüklendi. Kolondan ilk olarak başlangıç maddesi (7), ikinci olarak 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-dipiroolidinosiklotrifosfazatrien (9) (0.02 g; %4.7) ayrıldı. Bileşik (9) yağimsı bir görünümündedir.

5.2.4. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle NaH'ün Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balonda, argon atmosferinde 50 ml kuru THF içinde çözülmüş 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatriene (2.8 g; 8 mmol), NaH (0.64 g; 16 mmol) ilave edildi ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon yürüyüşü THF-hekzan (2:1) çözücü sistemiyle TLC ile incelendi. Rf değeri başlangıç maddesinden farklı olan yeni bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzüldü ve çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (70-230 mesh, 70 g) ile doldurulmuş kolondan (3.5 cm, 90 cm) THF:hekzan (2:1) çözücü sistemi ile bileşik (5) (0.95 g; %34) ayrıldı ve THF-hekzan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.



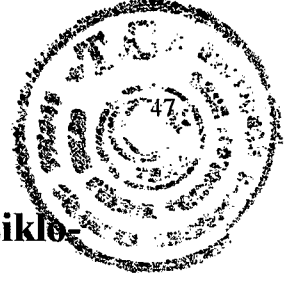
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin trietilenglikol ile reaksiyonunu incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve elde edilen yeni bileşiklerin yapısını aydınlatarak fosfazen kimyasına katkıda bulunmaktır.

Bu amaç doğrultusunda önce heksaklorosiklotrifosfazatrien bileşiği 3-amino-1-propanol ile etkileştirildi ve 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (3) elde edildi. Elde edilen bileşiğin NaH varlığında trietilenglikol ile reaksiyonundan (5), (6), (7) bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerden (7) nolu bileşiğin piroldin ile reaksiyonundan (9) nolu bileşik izole edildi.

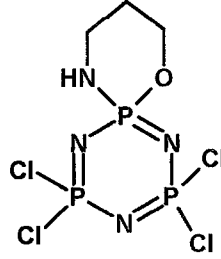
Bu reaksiyonlar dışında 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin, sadece NaH ile etkileştirildiği reaksiyon incelendi ve (5) nolu bileşik izole edildi. Bu sonuç bize, (5) nolu bileşiğin, ortamda trietilenglikol olmadan da sadece NaH varlığında elde edilebileceğini gösterdi ve böylece bu tip bileşikler için yeni bir sentez metodu geliştirilmiş oldu.

Elde edilen ürünlerin yapıları; element analizi, FT-IR, kütle, ^1H NMR ve ^{31}P NMR, DSC incelemeleri ile yapıldı. Ayrıca (3), (5), (7) nolu bileşiklerin kristal yapıları X-ışını kırınımı tekniği ile belirlendi.



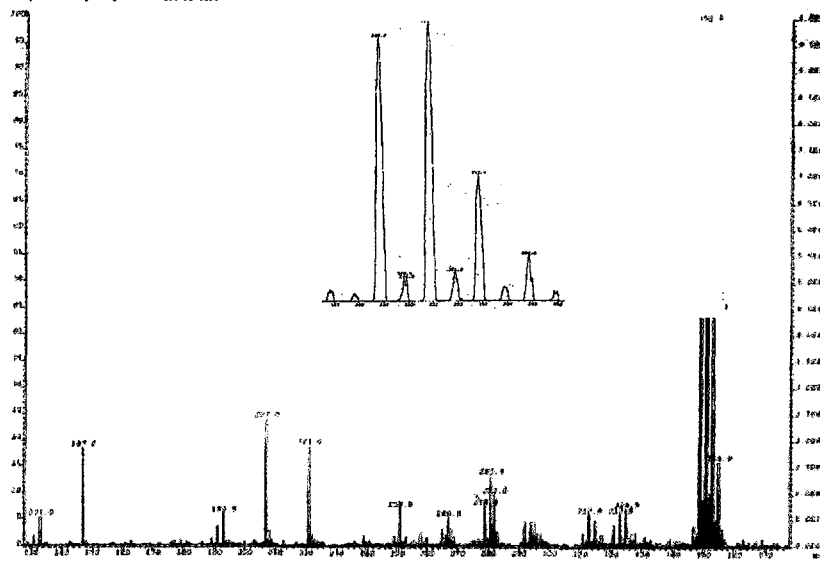
6.1. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklo- trifosfazatrien Bileşğinin (3) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanol'un reaksiyonu sonucu $e.n=154\text{ }^{\circ}\text{C}$ [lit: $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ (S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1980)] olan kristal bir bileşik (3) elde edildi(Şekil 6.1).

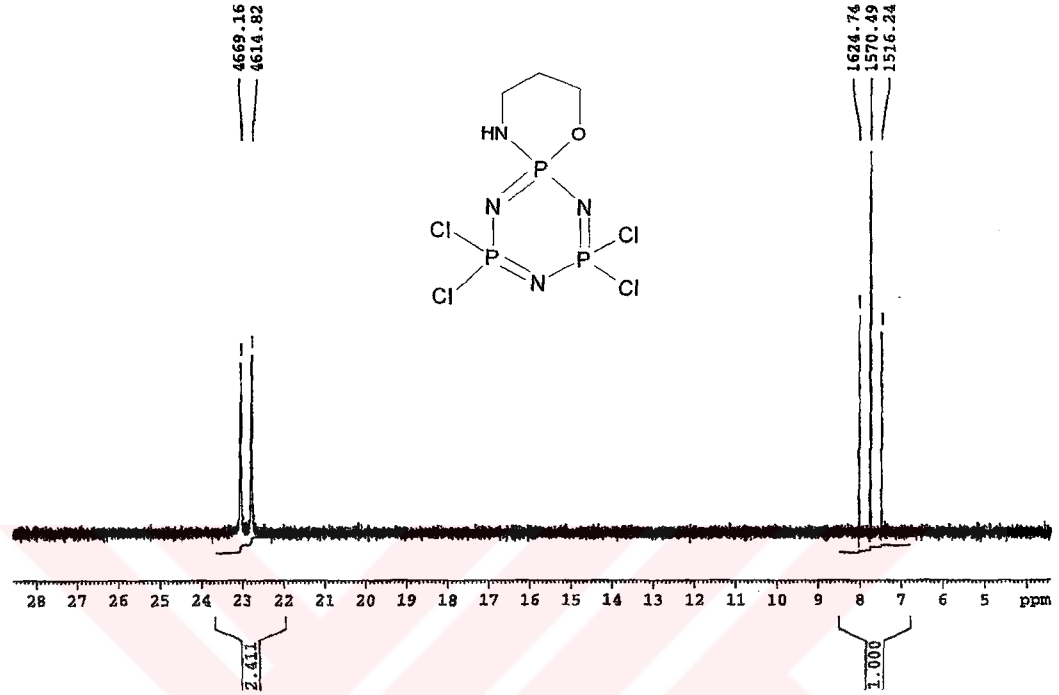


Şekil 6.1. Bileşik (3)'ün Yapısı

Bileşik (3)'e ait FAB (Hızlı atom bombardımanı) tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $350.9\text{ }m/z$ (%100) 'dir. İki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pik $280.9\text{ }m/z$ 'da, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})$ grubunun ayrılmasıyla oluşan pik $278.9\text{ }m/z$ 'de, iki klor atomunun ve $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})$ grubunun ayrılmasıyla oluşan pik $207.0\text{ }m/z$ 'da görülmektedir.

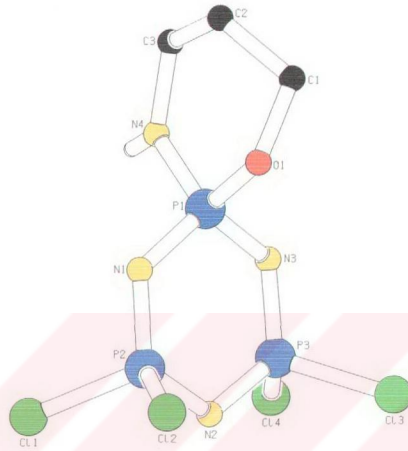


Spektrum 6.1. Bileşik (3)'ün Kütle Spektrumu



Spektrum 6.2. Bileşik (3)'ün Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (3) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde $\delta = 7.8$ ppm'deki üçlü pik Pspiro şeklinde bağlanmış fosfor atomuna aittir. Bu pik, P-Cl₂ gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe ($^2J_{\text{PP}} = 54.25$) yarılmıştır. $\delta = 23$ ppm'deki ikili pik PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı birbirlerini yarmayıp, sadece P-spiro fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}} = 54.34$) yarılmışlardır.

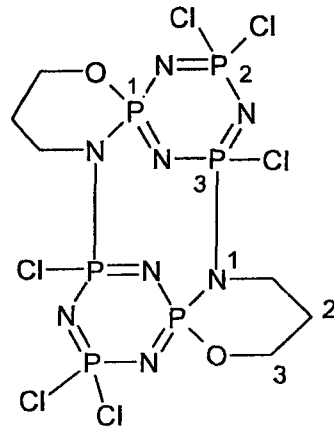


Spektrum 6.3. Bileşik (3)'ün X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi (Spektrum 6.3.). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verildi(Ek:1).

6.2. (5) Bileşiğinin Yapı Analizi

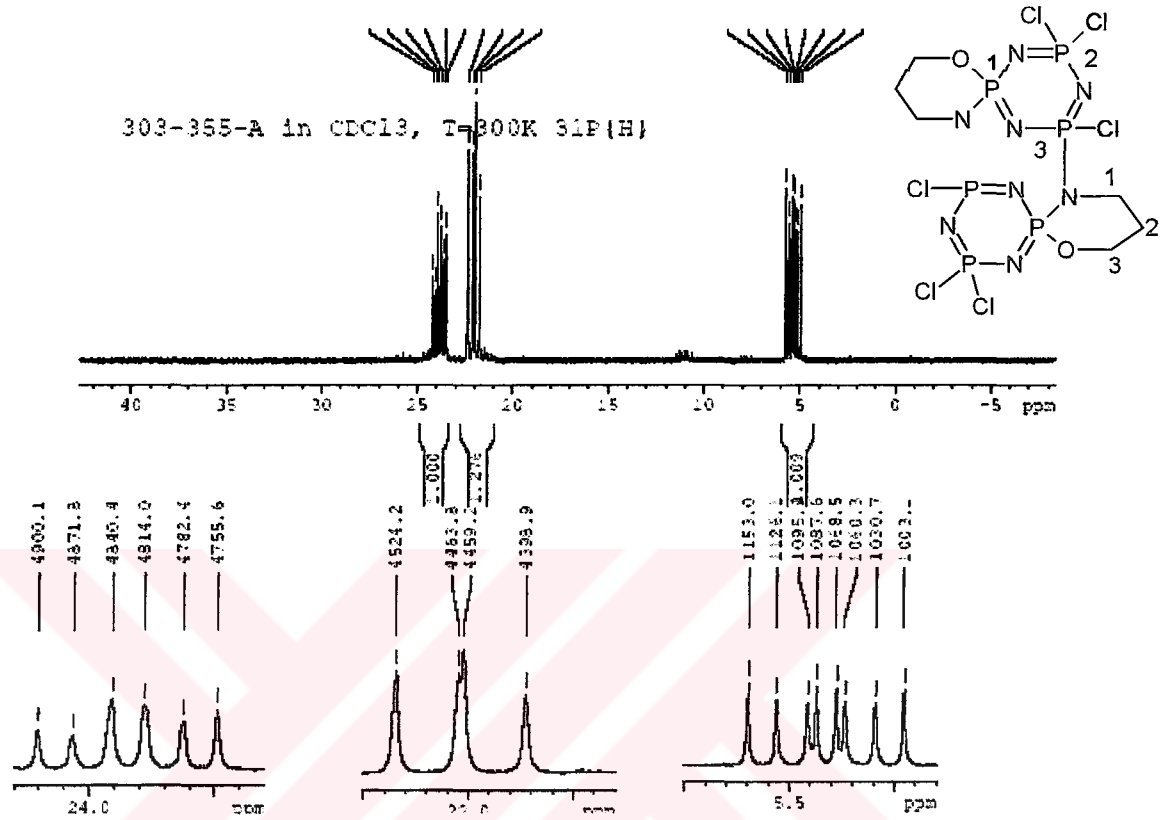
2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiği ile trietilenglikolün reaksiyonu sonucu e.n=338 °C olan kristal bir bileşik (5) elde edildi. Aynı bileşik, 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiğinin THF'de NaH ile etkileştirilmesi sonucu da elde edildi.



Şekil 6.2. Bileşik (5)'in Yapısı

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

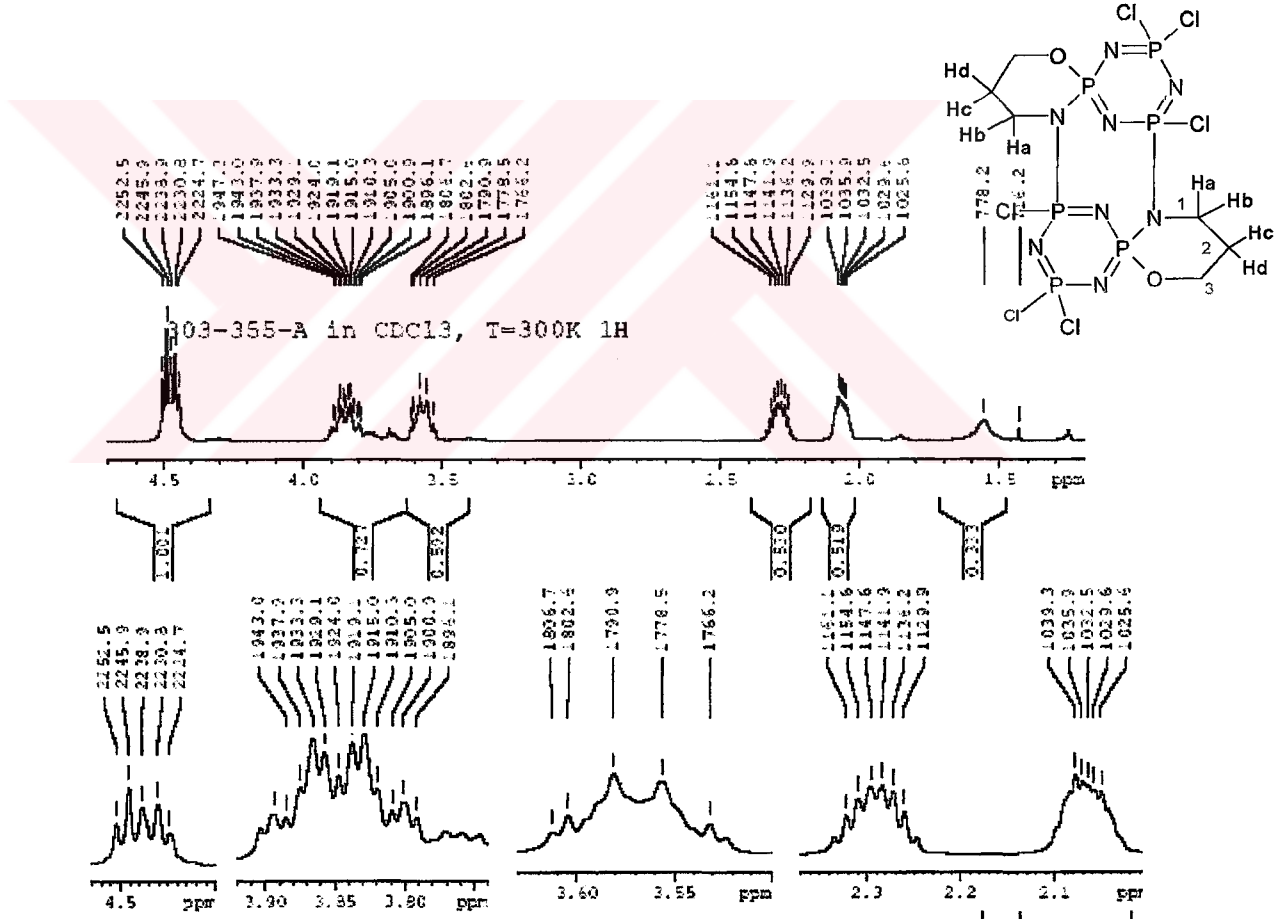
Bileşik (5)'in CDCl_3 'de 300 °K de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda beklenildiği gibi 3 farklı P atomu görülmektedir. $\delta = 4.95\text{-}5.69$ ppm arasında görülen çoklu pik grubu, 1 nolu P atomuna ($J_{\text{P1-P2}} = 65.18$, $J_{\text{P1-P3}} = 84.98$), $\delta = 21.7\text{-}22.4$ ppm arasında çıkan çoklu pik grubu 2 nolu P atomuna ($J_{\text{P2-P1}} = 65.18$, $J_{\text{P2-P3}} = 59.7$), $\delta = 23.5\text{-}24.2$ ppm arasında görülen çoklu pik grubu ise 3 nolu P atomuna ($J_{\text{P3-P1}} = 84.98$, $J_{\text{P3-P2}} = 59.7$) aittir. Bileşikte (5) iki fosfazen halkası mevcuttur. Bu iki fosfazen halkasının uzaydaki duruşlarında birtakım küçük farklar olacağı için ^{31}P NMR spektrumundaki piklerin beklenenden fazla olması doğaldır.



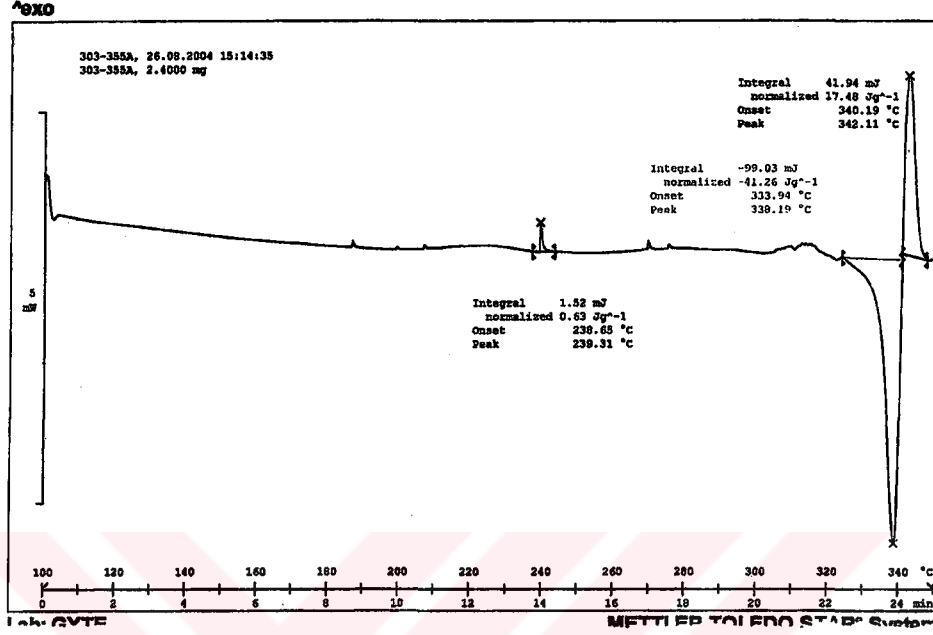
Spektrum 6.4. Bileşik (5)'in Proton İle Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrumu

¹H NMR spektrumunda $\delta = 2.0-2.4$ ppm arasında çıkan iki çoklu pik grubu Hc ve Hd protonlarına, $\delta = 3.5-3.9$ ppm arasında çıkan iki çoklu pik grubu Ha ve Hb protonlarına, $\delta = 4.4-4.6$ ppm arasında çıkan çoklu pikler ise $-OCH_2$ protonlarına aittir. Bileşiğin uzaysal konfigürasyonu incelendiğinde 1 ve 2 nolu karbona bağlı protonların molekülün farklı kısımlarını görmelerinden dolayı, aynı karbona bağlı protonlar birbirine yakın bölgede iki farklı çoklu pik grubu olarak yarılmışlardır. Bu şekilde geminal bağlı protonların farklılanması integral alanlarının oranlarından da anlaşılmaktadır. 3 nolu karbona bağlı protonlar için bu durum söz konusu değildir.

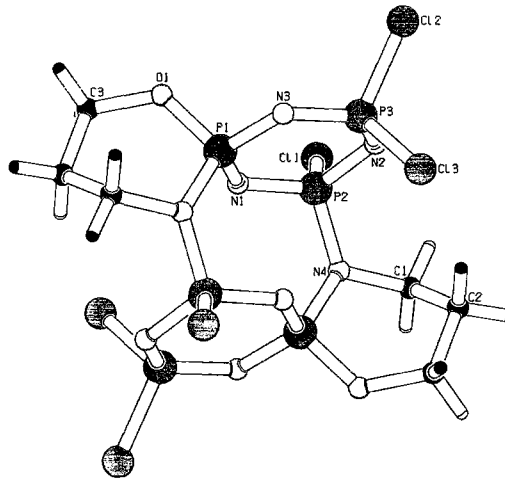


Spektrum 6.6. Bileşik (5)'in ¹H NMR Spektrumu



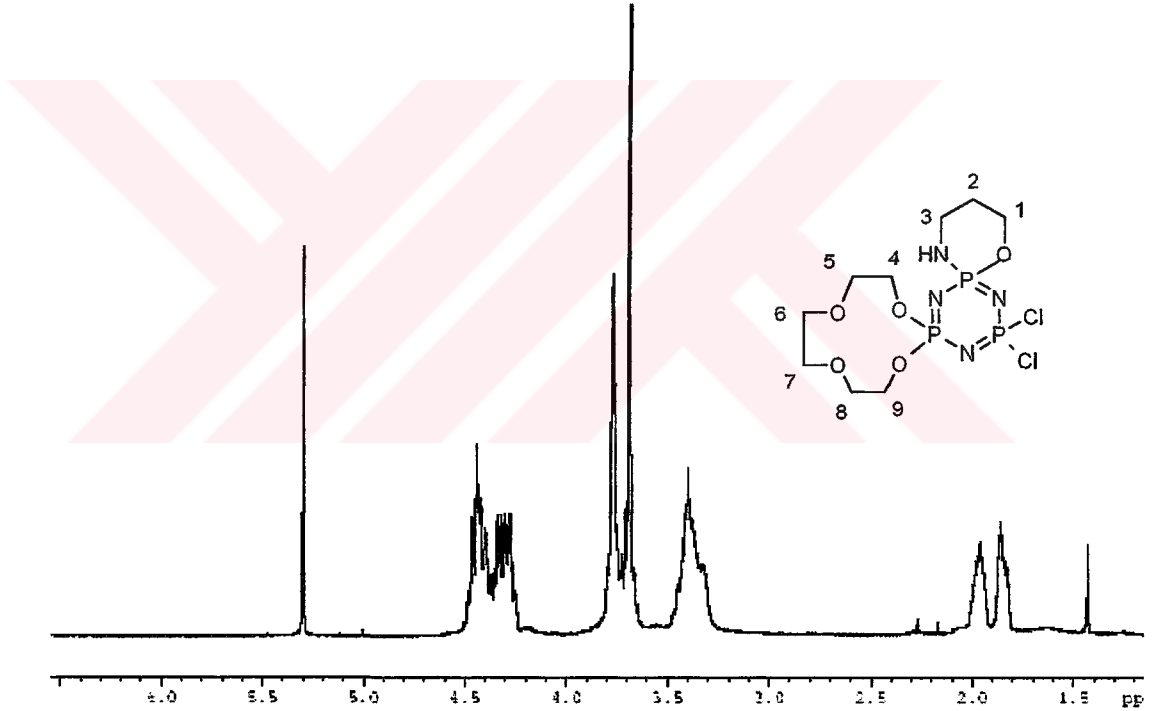
Spektrum 6.7. Bileşik (5)'in DSC Spektrumu

DSC spektrumundan görüldüğü gibi Bileşik (5) 338 °C'de erimektedir. Spektrumdaki endotermik pikin keskin ve tek olması ürünün saf olduğunu göstermektedir.



Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (6) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda 3 farklı P atomunun olduğu görülmektedir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomundan dolayı dörtlü olarak yarılmıştır. $\delta = 10.9$ ppm'deki dörtlü pik 1 nolu P atomuna aittir ve iki farklı fosfordan dolayı dörde ($J_{\text{P1-P2}} = 67$, $J_{\text{P1-P3}} = 53$) yarılmıştır. $\delta = 21.5$ ppm'deki dörtlü pik 2 nolu P atomuna aittir ve diğer fosfor atomlarından dolayı dörde ($J_{\text{P2-P1}} = 67$, $J_{\text{P2-P3}} = 70$) yarılmıştır. $\delta = 24.3$ ppm'deki dörtlü pik 3 nolu P atomuna ait olup diğer fosfor atomlarından dolayı dörde ($J_{\text{P3-P1}} = 53$, $J_{\text{P3-P2}} = 70$) yarılmıştır.



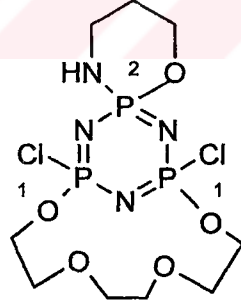
Spektrum 6.10. Bileşik (6)'nin ^1H NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrumu

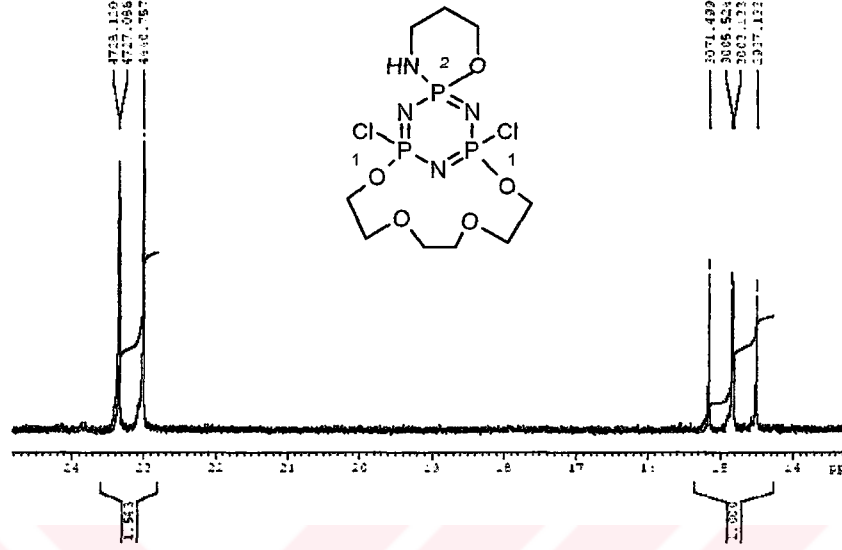
TMS'in iç referans olarak kullanıldığı, CDCl₃ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda $\delta = 1.8-2.0$ ppm arasında görülen çoklu pik grupları 2 nolu karbon atomuna bağlı protonlara aittir. Bu protonlardan birinin trimer halkasına bağlı klor atomlarını diğer protonun ise trietilenglikol halkasını görmesinden dolayı birbirine çok yakın ama farklı bölgelerde rezonansa geldiği düşünülmektedir. $\delta = 3.2-3.5$ ppm'de görülen çoklu pik grubu 3 nolu karbon atomuna bağlı protonlara aittir. 1 nolu karbon atomuna ve trietilenglikol halkasındaki karbon atomlarına bağlı protonların kesin yerini belirlemek zordur. $\delta = 3.6-4.5$ ppm arasında gözlenen pikler 1 nolu karbon atomuna ve trietilenglikol halkasındaki karbon atomlarına bağlı protonlara aittir.

6.4. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (7) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiği ile trietilenglikolün reaksiyonundan (7) bileşiği elde edildi.



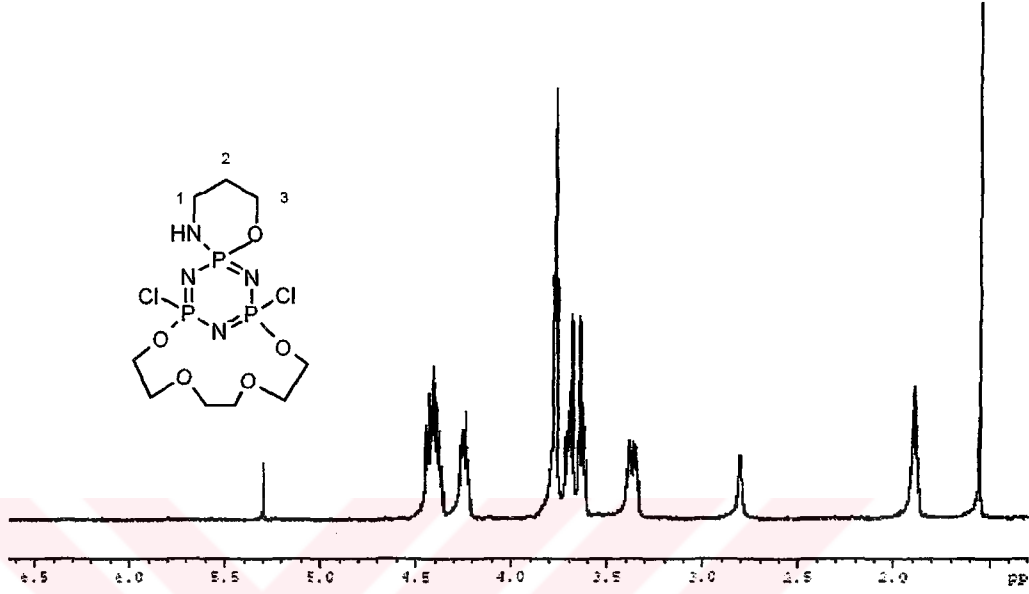
Şekil 6.4 Bileşik (7)'nin Yapısı



Spektrum 6.11. Bileşik (7)'nin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 23.2$ ppm'de görülen ikili pik 1 nolu fosfor atomlarına aittir. $\delta = 14.8$ ppm'de görülen üçlü pik 2 nolu fosfor atomuna aittir. 1 nolu fosfor atomları 2 nolu fosfor atomundan dolayı ikiye ($J_{\text{P1-P2}} = 66.85$ Hz) yarılmıştır. 2 nolu fosfor atomu ise 1 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe ($J_{\text{P2-P1}} = 67.20$ Hz) yarılmıştır.

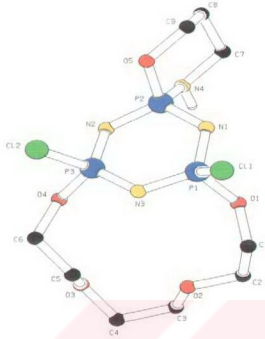


Spektrum 6.12. Bileşik (7)'nin ¹H NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrumu

¹H NMR spektrumunda $\delta= 1.8$ ppm'deki pik, 2 nolu karbon atomuna bağlı protonlara, $\delta= 2.8$ ppm'deki pik -NH protonuna, $\delta= 3.3$ ppm'deki pik, 1 nolu karbon atomuna bağlı protonlara aittir. Spektrumun $\delta= 3.6-4.5$ ppm arasındaki çoklu pik grupları 3 nolu karbon atomuna bağlı protonlara ve trietilenglikol halkasındaki -CH₂ protonlarına aittir.

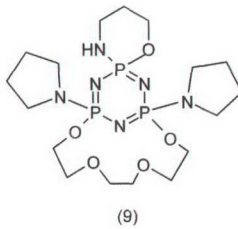
Bu bileşiğin (7) yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi. X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verildi(Ek:3).



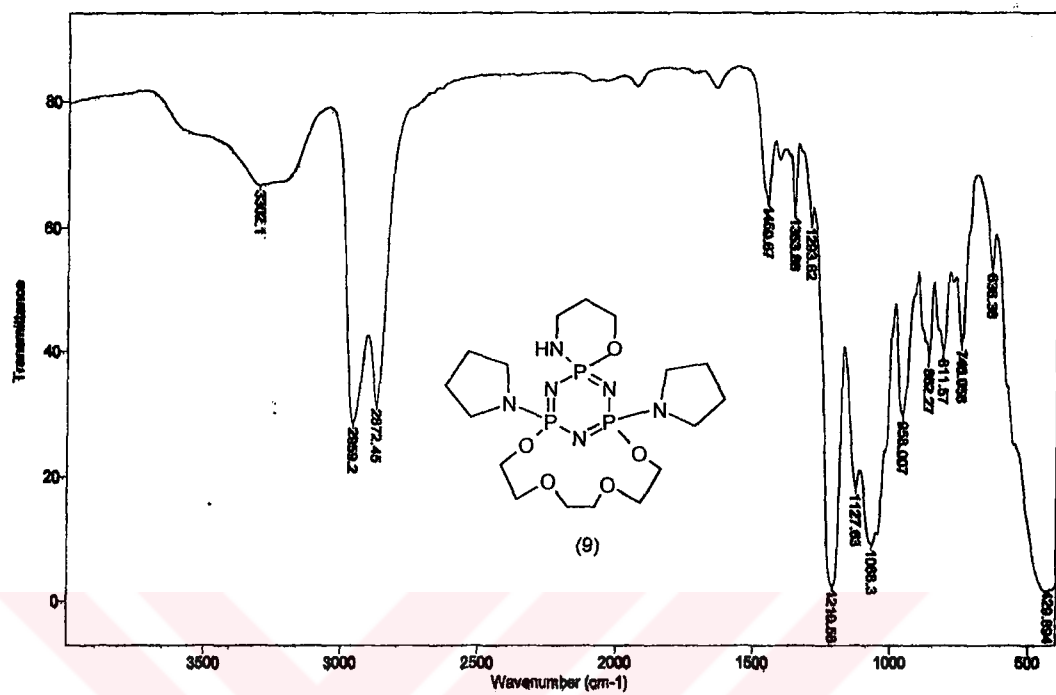
Spektrum 6.13. Bileşik (7)'nin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

6.5. 2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-dipirolidinosiklotrifosfazatrien (9) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2-(3'-amino-1'-propanoksi)-4,6-[oksitri(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (7) bileşiği ile pirolidinin reaksiyonundan (9) bileşiği elde edildi.

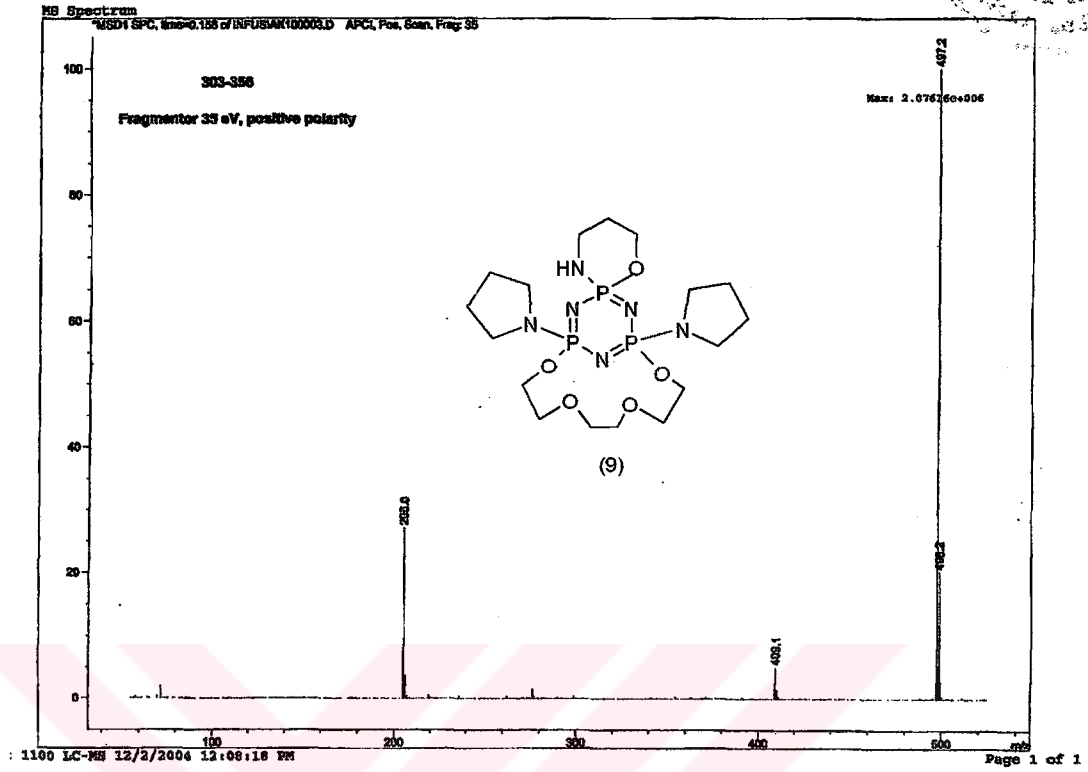


Şekil 6.5. Bileşik (9)'un Yapısı



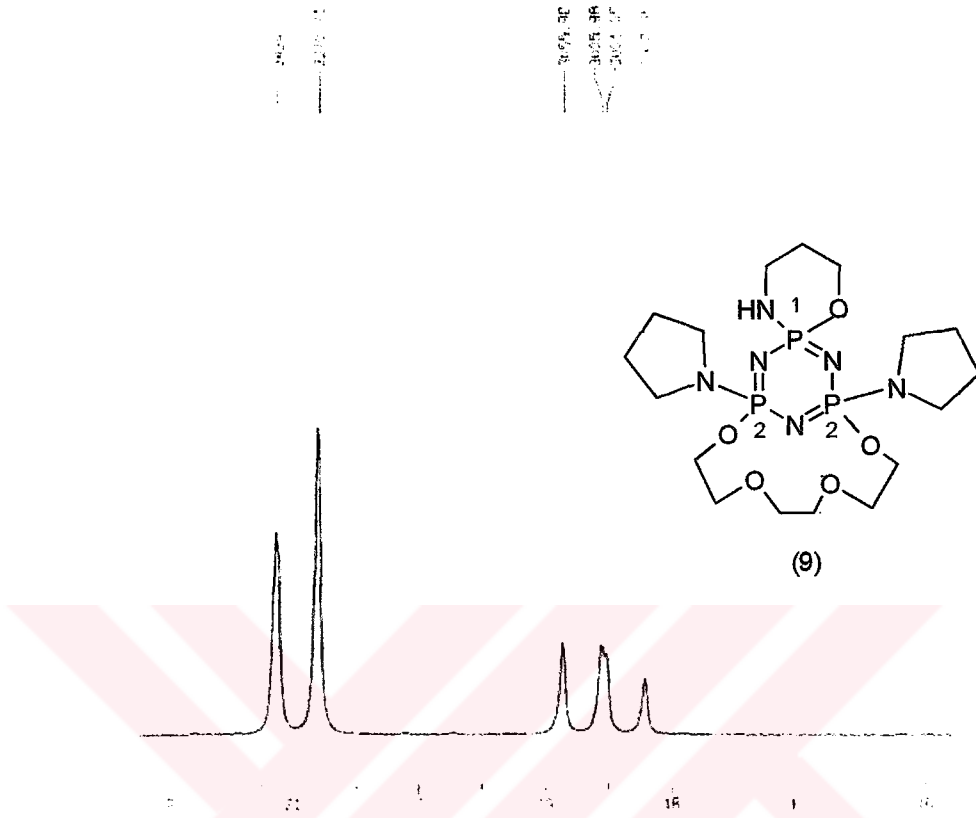
Spektrum 6.14. Bileşik (9)'un FT-IR Spektrumu

3302 cm ⁻¹	-NH gerilmesi
2959 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2872 cm ⁻¹	"
1210 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1127 cm ⁻¹	CH ₂ -O gerilmesi
1068 cm ⁻¹	C-N gerilmesi
958 cm ⁻¹	P-O "



Spektrum 6.15. Bileşik (9)'un Kütle Spektrumu

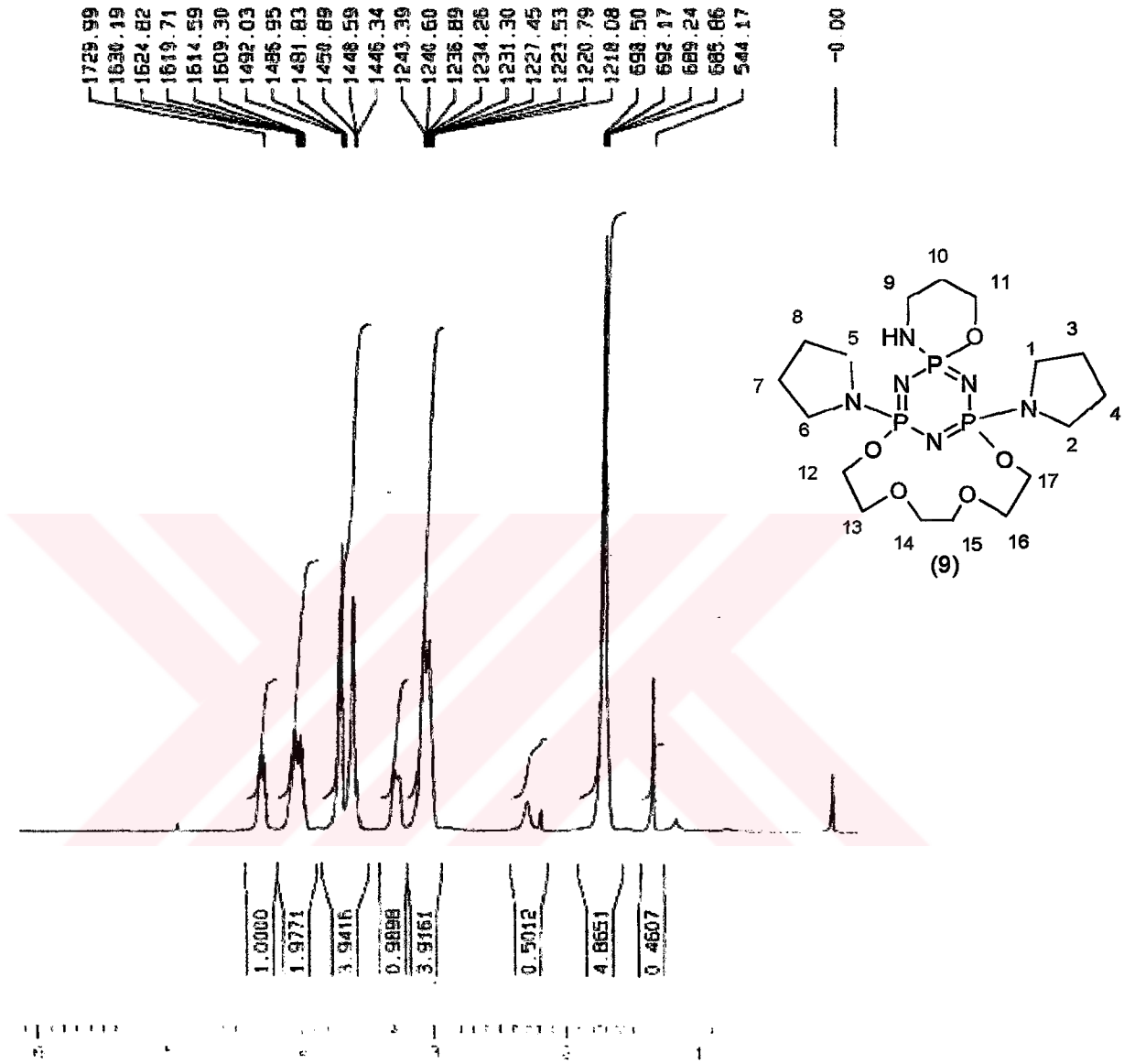
(9) bileşiğine ait APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 497.2 m/z (%100)'dir. $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ - grubunun ayrılması sonucu oluşan pik 409.1 m/z'da, $[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})(\text{NC}_4\text{H}_8)]$ - grubunun ayrılmasıyla oluşan pik 205.0 m/z'da görülmektedir.



Spektrum 6.16. Bileşik (9)'un Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 296 °K de alınan (9) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda 2 farklı P atomunun olduğu görülmektedir. $\delta = 18.5$ ppm'deki üçlü pik 1 nolu fosfor atomuna aittir. Bu pik, 2 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe ($J_{\text{P1-P2}} = 52.53$) yarılmıştır. $\delta = 21$ ppm'deki ikili pik 2 nolu fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan birbirlerini yarmayıp, sadece 1 nolu fosfor atomundan dolayı ikiye ($J_{\text{P2-P1}} = 53.38$) yarılmışlardır.



Spektrum 6.17. Bileşik (9)'un ¹H NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrumu

¹H NMR spektrumunda $\delta = 1.7$ ppm'deki pik 3,4,7,8 ve 10 nolu -CH₂ protonlarına, $\delta = 3.05$ ppm'deki pik çokluğu 1,2,5,6 nolu -CH₂ protonlarına, $\delta = 3.3$ ppm'deki pik çokluğu 9 nolu -CH₂ protonlarına, $\delta = 3.6-3.8$ ppm arasındaki pik çokluğu 13,14,15,16 nolu -CH₂ protonlarına, $\delta = 4.0-4.1$ ppm arasındaki pik çokluğu 12 ve 17 nolu -CH₂ protonlarına, $\delta = 4.1-4.2$ ppm arasındaki pik grubu ise 11 nolu -CH₂ protonlarına, aittir. $\delta = 2.3$ ppm'deki geniş ve yayvan pik ise -NH protonuna aittir. İntegral değerleri de 5:0.5:4:1:4:2:1 olup 10:1:8:2:8:4:2 protona karşılık gelmekte ve yapıyı doğrulamaktadır.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin elementel analiz değerleri Tablo 6.1'de verildi.

Tablo 6.1. (5),(6),(7),(9) Bileşiklerinin Elementel Analiz Değerleri.

Bileşik		% C	% N	% H
(5)	Hesaplanan	17.49	16.31	3.52
	Bulunan	17.12	16.05	3.15
(6)	Hesaplanan	27.10	12.64	5.23
	Bulunan	26.86	12.18	5.01
(7)	Hesaplanan	27.10	12.64	5.23
	Bulunan	27.01	12.48	5.03
(9)	Hesaplanan	42.19	16.40	7.67
	Bulunan	42.01	16.15	7.61

KAYNAKLAR

1. ROSE, H. *Ann. Chem.*, 11, 131, 1834.
2. STOKES, H. N. *Z. Anorg. Chem.*, 19, 36, 1899.
3. ALLCOCK, H. R. and Kugel, R. L., 1965. Synthesis of Polymeric Alkoxy and Aryloxyphosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 4216-4217.
4. CORBRIDGE, D. E. C. 1974. The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds. Elsevier, 333-365. Amsterdam.
5. ALLCOCK H. R. **Phosphorus-Nitrogen Compounds**, Academic press, 1972, New York.
6. KRISHNAMURTY, S. S., and Woods, M. 1987. Nuclear Magnetic Resonance of Cyclophosphazenes. *Phosp. Sulp. And Silica.*, 441; 375-391
7. FITZSIMMON, B. W., and Shaw, R. A. 1964. Phosphorus-Nitrogen Compounds Part VIII. The alkoxyphosphazane-oxophosphazane rearrangement. *J. Chem. Soc.*, 4459-4464.
8. ALLCOCK, H. R., and Birdsall, W. J. 1971. Phosphonitrilic Compounds X. Synthesis of Spirophosphazenes with five-, six- and seven membered exocyclic rings at phosphorus. *Inorg. Chem.*, 10; 1643-1647.
9. ALLCOCK, H. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4050, 1963.
10. CHANDRASKER V.; KRISHNAMURTY S. S.; MANOHAR H.; MURTY A. R.; Shaw R. A.; Wodos M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984.
11. A. H. ALKUBAISI, Harold G. Parkes, and Robert A. Shaw **Department of Chemistry**, Birkbeck College, 1989.
12. ROBERT A. SHAW and SIDIT TURE, **Department of Chemistry**, Birkbeck College, Gordon House, Gordon Square, 1990.
13. BRANDT, K.; Kupta, T., Drodz, J.; Grampel, J. C.; Meetsma, A.; Jekel, A. P.; *Inorganica Chimica Acta*, 228, 187-192, (1995).
14. BRANDT, K.; Porwollik, I.; Kupta, T.; Olejnik, A.; Shaw, R. A.; Davies, D. B.; *J. Org. Chem.*; 60, 7433-7438, (1995).

ÖZGEÇMİŞ

Çağlar ŞAHİN 1980 Aybastı (ORDU) doğumludur. 1998 yılında Samsun Atatürk Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı. 2003 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı.



EKLER

EK:1

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	01src939	
Empirical formula	C ₃ H ₇ Cl ₄ N ₄ OP ₃	
Formula weight	349.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 11.7856(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.4587(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.0556(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1201.83(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.933 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.362 mm ⁻¹	
$F(000)$	696	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.14 × 0.10 × 0.04 mm ³	
θ range for data collection	2.94 – 27.47°	
Index ranges	–15 ≤ h ≤ 13, –10 ≤ k ≤ 10, –14 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	8053	
Independent reflections	2628 [$R_{int} = 0.0595$]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9475 and 0.8322	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2628 / 1 / 141	
Goodness-of-fit on F^2	1.039	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0339$, $wR2 = 0.0826$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0376$, $wR2 = 0.0853$	
Absolute structure parameter	0.45(10)	
Extinction coefficient	0.0025(10)	
Largest diff. peak and hole	0.433 and –0.644 e Å ⁻³	

Diffractometer: *Enraf Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *Ewald* sphere). **Data collection and cell refinement:** *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 421–426). **Program used to solve structure:** *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467–473). **Program used to refine structure:** *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany).

Further information: <http://www.soton.ac.uk/~caservice/strat.htm>

Special details:

N-H proton experimentally located. P1-P2 = 2.786, P2-P3 = 2.733. P1-P3 = 2.799.

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

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
C1	7111(3)	7970(3)	1092(3)	26(1)	1
C2	8249(3)	8210(3)	1609(3)	27(1)	1
C3	9032(2)	6820(3)	1396(4)	18(1)	1
N1	6719(3)	3984(3)	2560(2)	17(1)	1
N2	5525(2)	1815(2)	1383(3)	16(1)	1
N3	6731(2)	4118(3)	344(2)	16(1)	1
N4	8448(2)	5304(3)	1505(3)	18(1)	1
O1	6552(2)	6626(2)	1577(3)	24(1)	1
P1	7107(1)	4953(1)	1483(1)	14(1)	1
P2	5889(1)	2561(1)	2534(1)	14(1)	1
P3	5908(1)	2680(1)	269(1)	14(1)	1
C11	6517(1)	810(1)	3465(1)	23(1)	1
C12	4464(1)	3064(1)	3365(1)	23(1)	1
C13	4499(1)	3254(1)	-565(1)	26(1)	1
C14	6558(1)	1039(1)	-737(1)	22(1)	1

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

C1–O1	1.439(4)
C1–C2	1.492(5)
C1–H1A	0.9900
C1–H1B	0.9900
C2–C3	1.517(4)
C2–H2A	0.9900
C2–H2B	0.9900
C3–N4	1.462(3)
C3–H3A	0.9900
C3–H3B	0.9900
N1–P2	1.552(3)
N1–P1	1.601(3)
N2–P2	1.584(3)
N2–P3	1.594(3)
N3–P3	1.558(3)
N3–P1	1.606(3)
N4–P1	1.608(2)
N4–H1	0.80(3)
O1–P1	1.5635(19)
P2–C11	1.9999(11)
P2–C12	2.0016(12)
P3–C14	1.9963(11)
P3–C13	2.0010(12)
O1–C1–C2	110.5(3)
O1–C1–H1A	109.6
C2–C1–H1A	109.6
O1–C1–H1B	109.6
C2–C1–H1B	109.6
H1A–C1–H1B	108.1
C1–C2–C3	111.8(3)
C1–C2–H2A	109.3
C3–C2–H2A	109.3
C1–C2–H2B	109.3
C3–C2–H2B	109.3
H2A–C2–H2B	107.9
N4–C3–C2	112.2(2)

N4-C3-H3A	109.2
C2-C3-H3A	109.2
N4-C3-H3B	109.2
C2-C3-H3B	109.2
H3A-C3-H3B	107.9
P2-N1-P1	124.12(19)
P2-N2-P3	118.61(13)
P3-N3-P1	124.37(18)
C3-N4-P1	128.57(18)
C3-N4-H1	116(2)
P1-N4-H1	113(2)
C1-O1-P1	119.6(2)
O1-P1-N1	106.56(15)
O1-P1-N3	110.18(15)
N1-P1-N3	112.89(11)
O1-P1-N4	104.07(11)
N1-P1-N4	111.19(17)
N3-P1-N4	111.46(17)
N1-P2-N2	119.80(16)
N1-P2-C11	109.28(13)
N2-P2-C11	107.30(10)
N1-P2-C12	110.73(12)
N2-P2-C12	107.24(9)
C11-P2-C12	100.77(5)
N3-P3-N2	119.04(15)
N3-P3-C14	109.82(12)
N2-P3-C14	107.55(10)
N3-P3-C13	110.86(11)
N2-P3-C13	107.45(9)
C14-P3-C13	100.47(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	26(2)	13(2)	37(2)	5(1)	1(1)	1(1)
C2	24(2)	12(1)	46(3)	1(2)	2(2)	-3(1)
C3	14(1)	17(1)	24(1)	1(2)	0(2)	-4(1)
N1	21(2)	16(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
N2	19(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	1(2)	-8(1)
N3	16(2)	15(1)	18(1)	4(1)	-1(1)	-6(1)
N4	11(1)	8(1)	36(2)	-4(1)	2(1)	1(1)
O1	13(1)	9(1)	50(2)	-1(1)	4(1)	2(1)
P1	10(1)	8(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
P2	14(1)	12(1)	14(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
P3	14(1)	13(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C11	27(1)	19(1)	22(1)	6(1)	0(1)	4(1)
C12	18(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	9(1)	1(1)
C13	20(1)	24(1)	35(1)	3(1)	-12(1)	-1(1)
C14	28(1)	20(1)	19(1)	-5(1)	3(1)	0(1)

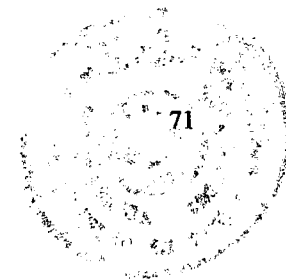


Table 5. Torsion angles [°].

O1-C1-C2-C3	63.1(4)
C1-C2-C3-N4	-41.4(5)
C2-C3-N4-P1	18.1(5)
C2-C1-O1-P1	-61.0(3)
C1-O1-P1-N1	150.3(3)
C1-O1-P1-N3	-86.9(3)
C1-O1-P1-N4	32.7(3)
P2-N1-P1-O1	110.7(2)
P2-N1-P1-N3	-10.4(2)
P2-N1-P1-N4	-136.5(2)
P3-N3-P1-O1	-109.3(2)
P3-N3-P1-N1	9.7(2)
P3-N3-P1-N4	135.7(2)
C3-N4-P1-O1	-11.9(4)
C3-N4-P1-N1	-126.2(3)
C3-N4-P1-N3	106.8(4)
P1-N1-P2-N2	9.7(3)
P1-N1-P2-C11	134.00(19)
P1-N1-P2-C12	-115.9(2)
P3-N2-P2-N1	-7.2(2)
P3-N2-P2-C11	-132.41(13)
P3-N2-P2-C12	120.03(13)
P1-N3-P3-N2	-8.3(3)
P1-N3-P3-C14	-132.86(18)
P1-N3-P3-C13	117.01(19)
P2-N2-P3-N3	6.5(2)
P2-N2-P3-C14	132.11(13)
P2-N2-P3-C13	-120.48(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

EK:2

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0234 (303-355-2)	
Empirical formula	$C_9H_{19}Cl_2N_4O_5P_3$	
Formula weight	427.09	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 8.78(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.350(5)$ Å	$\beta = 115.37(8)^\circ$
	$c = 8.635(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1669(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.700 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.705 mm ⁻¹	
$F(000)$	880	
Crystal	Shard; colourless	
Crystal size	0.12 × 0.04 × 0.01 mm ³	
θ range for data collection	3.06 – 27.50°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -31 \leq k \leq 30, -11 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	19241	
Independent reflections	3831 [$R_{int} = 0.0787$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3831 / 0 / 285	
Goodness-of-fit on F^2	0.753	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$RI = 0.0445, wR2 = 0.1032$	
R indices (all data)	$RI = 0.0749, wR2 = 0.1239$	
Extinction coefficient	0.0041(9)	
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.524 e Å ⁻³	

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

Special details:

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
C1	1567(4)	1607(2)	1882(4)	24(1)	1
C2	1417(4)	2169(2)	1107(4)	27(1)	1
C3	2808(5)	3033(2)	1720(4)	28(1)	1
C4	3981(5)	3389(2)	3172(5)	26(1)	1
C5	5615(4)	2788(1)	5452(4)	23(1)	1
C6	7318(4)	2548(1)	6410(4)	22(1)	1
C7	7406(4)	352(1)	10(4)	23(1)	1
C8	8529(5)	-99(1)	1122(4)	26(1)	1
C9	8153(4)	-219(1)	2639(4)	24(1)	1
O1	2909(3)	1311(1)	1699(3)	22(1)	1
O2	2560(3)	2522(1)	2381(3)	30(1)	1
O3	5611(3)	3144(1)	4137(3)	25(1)	1
O4	7762(3)	2186(1)	5310(3)	19(1)	1
O5	8403(3)	276(1)	3670(3)	21(1)	1
N1	5401(3)	695(1)	2335(3)	22(1)	1
N2	8185(3)	1312(1)	3996(3)	19(1)	1
N3	5458(3)	1442(1)	4680(3)	21(1)	1
N4	7648(3)	859(1)	1038(3)	19(1)	1
P1	4430(1)	1022(1)	3189(1)	19(1)	1
P2	7352(1)	801(1)	2778(1)	17(1)	1
P3	7370(1)	1559(1)	5150(1)	17(1)	1
Cl1	3251(1)	501(1)	4132(1)	28(1)	1
Cl2	8737(1)	1303(1)	7602(1)	29(1)	1

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

C1-O1	1.447(5)	C8-C9	1.511(5)
C1-C2	1.505(5)	C8-H8A	0.94(4)
C1-H1A	0.96(4)	C8-H8B	0.98(4)
C1-H1B	0.94(4)	C9-O5	1.457(4)
C2-O2	1.418(4)	C9-H9A	0.97(4)
C2-H2A	0.95(5)	C9-H9B	0.95(5)
C2-H2B	1.00(3)	O1-P1	1.569(3)
C3-O2	1.423(4)	O4-P3	1.559(2)
C3-C4	1.510(5)	O5-P2	1.573(2)
C3-H3A	0.97(5)	N1-P1	1.562(3)
C3-H3B	0.98(4)	N1-P2	1.608(5)
C4-O3	1.442(5)	N2-P3	1.575(3)
C4-H4A	0.98(4)	N2-P2	1.590(3)
C4-H4B	0.97(4)	N3-P3	1.576(5)
C5-O3	1.427(4)	N3-P1	1.589(3)
C5-C6	1.484(6)	N4-P2	1.637(3)
C5-H5A	0.96(4)	N4-H4	0.83(4)
C5-H5B	0.87(4)	P1-Cl1	2.017(2)
C6-O4	1.466(4)	P3-Cl2	2.033(2)
C6-H6A	0.90(4)		
C6-H6B	1.03(4)	O1-C1-C2	109.0(3)
C7-N4	1.481(4)	O1-C1-H1A	108(2)
C7-C8	1.513(5)	C2-C1-H1A	113(2)
C7-H7A	0.99(4)	O1-C1-H1B	107(2)
C7-H7B	1.00(4)	C2-C1-H1B	113(2)



H1A-C1-H1B	107(3)	N1-P1-N3	118.3(2)
O2-C2-C1	108.0(3)	O1-P1-N3	111.34(16)
O2-C2-H2A	112(3)	N1-P1-C11	110.45(14)
C1-C2-H2A	109(3)	O1-P1-C11	102.04(19)
O2-C2-H2B	112(2)	N3-P1-C11	106.81(13)
C1-C2-H2B	111(2)	O5-P2-N2	107.75(16)
H2A-C2-H2B	105(3)	O5-P2-N1	109.15(17)
O2-C3-C4	109.7(3)	N2-P2-N1	115.07(15)
O2-C3-H3A	112(3)	O5-P2-N4	103.21(16)
C4-C3-H3A	106(3)	N2-P2-N4	109.34(16)
O2-C3-H3B	106(3)	N1-P2-N4	111.59(17)
C4-C3-H3B	113(3)	O4-P3-N2	106.75(14)
H3A-C3-H3B	110(4)	O4-P3-N3	111.72(13)
O3-C4-C3	113.4(3)	N2-P3-N3	119.43(18)
O3-C4-H4A	113(2)	O4-P3-C12	101.47(10)
C3-C4-H4A	107(2)	N2-P3-C12	108.43(16)
O3-C4-H4B	104(2)	N3-P3-C12	107.54(14)
C3-C4-H4B	109(2)		
H4A-C4-H4B	110(3)		
O3-C5-C6	109.9(3)		
O3-C5-H5A	110(2)		
C6-C5-H5A	109(2)		
O3-C5-H5B	111(2)		
C6-C5-H5B	107(2)		
H5A-C5-H5B	109(3)		
O4-C6-C5	111.1(3)		
O4-C6-H6A	110(2)		
C5-C6-H6A	110(2)		
O4-C6-H6B	104(2)		
C5-C6-H6B	115(2)		
H6A-C6-H6B	107(3)		
N4-C7-C8	109.7(3)		
N4-C7-H7A	111(2)		
C8-C7-H7A	110(2)		
N4-C7-H7B	110.7(19)		
C8-C7-H7B	110.0(19)		
H7A-C7-H7B	105(3)		
C9-C8-C7	111.4(3)		
C9-C8-H8A	109(2)		
C7-C8-H8A	112(2)		
C9-C8-H8B	111(2)		
C7-C8-H8B	108(2)		
H8A-C8-H8B	105(3)		
O5-C9-C8	109.8(3)		
O5-C9-H9A	105(2)		
C8-C9-H9A	109(2)		
O5-C9-H9B	111(3)		
C8-C9-H9B	106(3)		
H9A-C9-H9B	116(3)		
C1-O1-P1	125.6(2)		
C2-O2-C3	113.4(3)		
C5-O3-C4	112.0(3)		
C6-O4-P3	122.5(2)		
C9-O5-P2	118.0(2)		
P1-N1-P2	123.2(2)		
P3-N2-P2	120.9(2)		
P3-N3-P1	119.85(18)		
C7-N4-P2	116.1(2)		
C7-N4-H4	112(2)		
P2-N4-H4	111(2)		
N1-P1-O1	106.68(18)		



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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	17(2)	32(2)	23(2)	-4(1)	9(1)	1(1)
C2	22(2)	32(2)	24(2)	-3(1)	6(1)	5(1)
C3	33(2)	28(2)	25(2)	5(1)	14(2)	8(2)
C4	30(2)	20(2)	32(2)	5(1)	16(2)	6(1)
C5	27(2)	19(2)	27(2)	-2(1)	14(2)	-2(1)
C6	29(2)	19(2)	22(2)	-7(1)	15(1)	-2(1)
C7	31(2)	19(2)	22(2)	-4(1)	14(2)	-4(1)
C8	28(2)	21(2)	29(2)	-5(1)	14(2)	1(1)
C9	26(2)	16(2)	26(2)	-2(1)	8(1)	4(1)
O1	23(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
O2	36(1)	27(1)	23(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
O3	29(1)	19(1)	29(1)	2(1)	15(1)	1(1)
O4	24(1)	15(1)	21(1)	-4(1)	12(1)	-2(1)
O5	26(1)	16(1)	20(1)	0(1)	8(1)	5(1)
N1	20(1)	22(1)	24(1)	-7(1)	11(1)	-3(1)
N2	20(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	12(1)	-2(1)
N3	22(1)	20(1)	24(1)	-7(1)	12(1)	-6(1)
N4	23(1)	17(1)	20(1)	0(1)	11(1)	1(1)
P1	18(1)	18(1)	21(1)	-3(1)	9(1)	-3(1)
P2	18(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
P3	18(1)	15(1)	18(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
Cl1	31(1)	26(1)	32(1)	1(1)	18(1)	-7(1)
Cl2	34(1)	27(1)	20(1)	4(1)	7(1)	4(1)

EK:3

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0793 (303-355-A)	
Empirical formula	$C_6H_{12}Cl_6N_8O_2P_6$	
Formula weight	626.76	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P-1$	
Unit cell dimensions	$a = 8.0754(7)$ Å	$\alpha = 104.350(5)^\circ$
	$b = 8.4197(4)$ Å	$\beta = 101.583(6)^\circ$
	$c = 9.2892(6)$ Å	$\gamma = 114.827(4)^\circ$
Volume	520.89(6) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.998 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.311 mm ⁻¹	
$F(000)$	312	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	0.50 × 0.15 × 0.15 mm ³	
θ range for data collection	3.11 – 27.49°	
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10, –10 ≤ k ≤ 10, –11 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	9787	
Independent reflections	2371 [$R_{int} = 0.0274$]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8277 and 0.5603	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2371 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F^2	1.176	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0244$, $wR2 = 0.0666$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0264$, $wR2 = 0.0678$	
Extinction coefficient	0.028(3)	
Largest diff. peak and hole	0.348 and –0.480 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 = 2.772, P2-P3 = 2.727, P1-P3 = 2.768, max deviation = 0.098 (N2).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	S.o.f.
O1	4698(2)	-1960(2)	461(2)	16(1)	1
C1	2414(3)	-2837(3)	-2455(2)	17(1)	1
C2	3784(3)	-3632(3)	-2417(2)	21(1)	1
C3	5288(3)	-2804(3)	-773(2)	19(1)	1
N1	1939(2)	-4656(2)	891(2)	12(1)	1
N2	1221(2)	-3095(2)	3467(2)	14(1)	1
N3	2547(2)	-1092(2)	1672(2)	15(1)	1
N4	1289(2)	-3386(2)	-1391(2)	13(1)	1
P1	2584(1)	-2796(1)	491(1)	11(1)	1
P2	1014(1)	-4912(1)	2216(1)	11(1)	1
P3	1699(1)	-1292(1)	3036(1)	12(1)	1
Cl1	2242(1)	-5978(1)	3500(1)	18(1)	1
Cl2	3495(1)	1004(1)	5000(1)	17(1)	1
Cl3	-669(1)	-993(1)	2605(1)	22(1)	1

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

O1-C3	1.465(2)	N1-P1	1.5947(15)
O1-P1	1.5586(13)	N2-P3	1.5767(15)
C1-N4	1.499(2)	N2-P2	1.5952(15)
C1-C2	1.514(3)	N3-P3	1.5688(16)
C1-H1A	0.9900	N3-P1	1.5918(16)
C1-H1B	0.9900	N4-P2 ⁱ	1.6569(16)
C2-C3	1.520(3)	N4-P1	1.6719(15)
C2-H2A	0.9900	P2-N4 ⁱ	1.6569(16)
C2-H2B	0.9900	P2-Cl1	2.0043(6)
C3-H3A	0.9900	P3-Cl2	2.0012(7)
C3-H3B	0.9900	P3-Cl3	2.0069(7)
N1-P2	1.5761(15)		



C3-O1-P1	124.80(12)
N4-C1-C2	109.21(15)
N4-C1-H1A	109.8
C2-C1-H1A	109.8
N4-C1-H1B	109.8
C2-C1-H1B	109.8
H1A-C1-H1B	108.3
C1-C2-C3	111.61(16)
C1-C2-H2A	109.3
C3-C2-H2A	109.3
C1-C2-H2B	109.3
C3-C2-H2B	109.3
H2A-C2-H2B	108.0
O1-C3-C2	112.30(15)
O1-C3-H3A	109.1
C2-C3-H3A	109.1
O1-C3-H3B	109.1
C2-C3-H3B	109.1
H3A-C3-H3B	107.9
P2-N1-P1	121.88(9)
P3-N2-P2	118.60(9)
P3-N3-P1	122.27(10)
C1-N4-P2 ⁱ	118.35(12)
C1-N4-P1	116.80(12)
P2 ⁱ -N4-P1	121.53(9)
O1-P1-N3	105.14(8)
O1-P1-N1	112.00(8)
N3-P1-N1	116.15(8)
O1-P1-N4	101.67(7)
N3-P1-N4	112.05(8)
N1-P1-N4	108.86(8)
N1-P2-N2	118.52(8)
N1-P2-N4 ⁱ	109.67(8)
N2-P2-N4 ⁱ	110.73(8)
N1-P2-C11	108.45(6)
N2-P2-C11	105.58(6)
N4 ⁱ -P2-C11	102.59(6)
N3-P3-N2	119.31(8)
N3-P3-C12	108.62(6)
N2-P3-C12	108.61(6)
N3-P3-C13	109.16(7)
N2-P3-C13	109.12(6)
C12-P3-C13	100.36(3)

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O1	13(1)	18(1)	12(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C1	18(1)	19(1)	13(1)	9(1)	7(1)	5(1)
C2	19(1)	22(1)	17(1)	3(1)	9(1)	7(1)
C3	22(1)	22(1)	17(1)	9(1)	12(1)	14(1)
N1	15(1)	11(1)	10(1)	4(1)	5(1)	7(1)
N2	20(1)	11(1)	10(1)	3(1)	6(1)	7(1)
N3	22(1)	10(1)	12(1)	4(1)	8(1)	6(1)
N4	13(1)	12(1)	10(1)	5(1)	4(1)	3(1)
P1	13(1)	10(1)	9(1)	3(1)	3(1)	4(1)
P2	13(1)	9(1)	9(1)	3(1)	3(1)	5(1)
P3	14(1)	10(1)	10(1)	2(1)	4(1)	5(1)
C11	22(1)	18(1)	16(1)	9(1)	3(1)	11(1)
C12	20(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	3(1)	6(1)
C13	18(1)	22(1)	26(1)	7(1)	5(1)	12(1)