

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

121299

**SPERMIN TÜREVİ  
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRIEN İLE MONO  
VE DİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERİN  
REAKSİYONLARI**

**Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**GEBZE 2002**

121299

Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ'nin tez çalışması G.Y.T.E Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...14.01.2002... tarih ve ...2002/2... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.



Üye

(Tez Danışmanı): Prof.Dr. Adem KILIÇ

Üye

: Prof.Dr. Vefa AHSEN

Üye

: Prof.Dr. Zeynel KILIÇ

Üye

: Doç.Dr. Hamza YILMAZ

Üye

: Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN



G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.03.2002... tarih ve 2002/10... sayılı kararı

## ÖZET



Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), spermin ile trietilamin varlığında, argon atmosferinde dietileterde, yedi gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonda dispirobino yapısındaki ürün (I) elde edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer),  $AlCl_3$  varlığında benzende üç gün geri soğutucu altında ısıtıldı ve 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (II) elde edildi. Elde edilen bileşik II ile spermin, dietileterde trietilamin varlığında oda sıcaklığında onüç gün karıştırılarak, diastereoizomer karışımı III elde edildi. Bu diastereoizomer karışımın (III), kolon kromatografisi tekniğinin uygulanmasıyla, meso (III/1) ve rasemat (III/2) yapıdaki ürünler saf olarak ayrıldılar. I Bileşiği ile t-butilaminin aşırısı, argon atmosferinde ve oda sıcaklığında sekiz gün karıştırıldı. Kolon kromatografisi tekniği ile ayırma ve saflaştırma işleminin uygulanması ile meso (IV/1) ve rasemat (IV/2) yapıdaki ürünler saf olarak elde edildiler. I Bileşiği ile tetraetilenglikolün reaksiyonu, THF'de, argon atmosferinde ve NaH varlığında beş saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirildi ve bu reaksiyondan V bileşiği elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), t-butilamin ile benzende onsekiz saat geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirilen reaksiyondan 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien bileşiği (VI) elde edildi. Bu bileşik (VI) ile sperminin, trietilamin varlığında benzende beş gün geri soğutucu altında ısıtılmasıyla yapılan reaksiyon sonunda, dispirobino VII bileşiği izole edildi. I bileşiğinin, anilinin aşırısında sekiz saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonda VIII ve IX bileşikleri elde edildi. Ayrıca I bileşiği ile sperminin trietilamin varlığında asetonitrilde sekiz gün geri soğutucu altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyondan X bileşiği elde edildi.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen ürünlerin yapıları FT-IR, elementel analiz, kütle ölçümleri,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  nükleer manyetik rezonans spektrumları incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca III/1, III/2, IV/1, IV/2, VII, IX ve X bileşiklerinin yapıları X-ışınları difraktometre ölçümlerinden elde edilen verilerle de aydınlatıldı.

## SUMMARY



Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with spermine in the presence of triethylamine in diethyl ether at room temperature for seven days under argon atmosphere and a dispirobino compound (I) was isolated.

Compound II, 2,2-diphenyl-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene, was obtained by the refluxing hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) in benzene in the presence of  $\text{AlCl}_3$  for 3 days. The reaction of compound (II) with spermine in the presence of triethylamine in diethylether at room temperature for 13 days resulted in a mixture of diastereoisomers (III) which were separated by using a column chromatography yielding meso (III/1), racemat (III/2). Meso (IV/1) and racemat (IV/2) compounds were obtained by reacting compound I and excess t-buthylamine stirred for eight days at room temperature under argon atmosphere. The reaction of the compound I with tetraethyleneglycol in the presence of NaH in tetrahydrofurane at room temperature and argon atmosphere for five hours yielded compound (V). Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) and t-buthylamine were refluxed in the presence of triethylamine in benzen for 18 hours and then 2,2-dichloro-4,4,6,6-t-tert-buthylaminocyclotriphosphazatrien (VI) was obtained. Compound (VI) and spermine was refluxed in the presence of triethylamine in benzene for five days and compound (VII) was isolated. Two compounds (VIII), (IX) were obtained by reacting I and excess aniline under reflux for eight hours. Compound X was obtained by the reaction of compound I with spermine under reflux in the presence of triethylamine in acetonitrile for eight days

The structure of these compounds were elucidated by FT-IR, mass,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spectra and elemental analysis. The structures of III/1, III/2, IV/1, IV/2, VII, IX, X compounds were determined with X-ray diffraction measurement.



## TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımını gördüğüm sayın Prof.Dr. Robert A. SHAW, Prof.Dr.David DAVIES, Prof.Dr. Vefa AHSEN, Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN, Yrd.Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŐ, Yrd.Doç.Dr.Serap BEŐLİ, Yrd.Doç.Dr. Aylin USLU ve tez çalışmalarım sırasında her zaman yardımlarını gördüğüm değerli araştırma görevlisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince gösterdikleri anlayış ve verdikleri destek için, eşim ve annem olmak üzere ailemin tüm fertlerine teşekkür ederim.

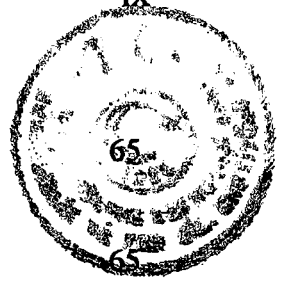


# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı	5
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası	9
2.3.1. Aminlerin Sübstitüsyonu Sırasında Cis- Trans İzomerliği	12
2.3.2. Siklofosfazenlerin Kiral Konfigürasyonları	13
2.4. Halofosfazenlerin Aminolizi	18
2.4.1. Reaksiyon Mekanizması	18
2.4.2. Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi	22
2.5. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları	22
2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	24
2.5.2. Nükleofilliğin Sübstitüsyona Etkisi	24
2.5.3. Sübstitüsyona Çözücünün Etkisi	26
2.5.4. Sübstitüsyona Kullanılan Bazın Etkisi	28
2.6. Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	29
2.6.1. Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı	29
2.6.1.1. Fenilleme için Şartlar	29
2.6.1.2. Diğer Sübstitüentlerin Etkileri	30
2.6.2. Friedel Crafts Arilasyonunun Mekanizması	31



<b>2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları</b>	
2.7.1. IR Spektrumu	
2.7.2. Nükleer Manyetik Rezonans	
2.7.2.1. <sup>31</sup> P NMR Kaymaları	36
2.7.2.2. Proton Kimyasal Kaymaları	37
2.7.3. Kütle Spektrometresi	37
<b>2.8. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları</b>	<b>38</b>
2.8.1. Sıvı Kristal	38
2.8.2. Gaz Sensör	38
2.8.3. Tıbbi Uygulama Alanları	39
2.8.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları	41
<b>3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR</b>	<b>42</b>
3.1. Trimerin Spermin ile Reaksiyonları	42
3.2. Trimerin t-butilamin ile Reaksiyonları	44
3.3. Trimerin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonları	46
3.4. Trimerin Anilin ile Reaksiyonları	46
3.5. Sperminin Ftalik anhidrit Türevinin, Trimer ile Reaksiyonları	47
3.6. Değişik Sıcaklıklarda Siklofosfazatrienlerin <sup>31</sup> P NMR İncelemeleri	48
<b>4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER</b>	<b>52</b>
<b>5. DENEYSEL BÖLÜM</b>	<b>54</b>
5.1. Genel İşlemler	54
5.2. Deneyler	55
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile Sperminin Reaksiyonu	55
5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle Fenillenmesi	56
5.2.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu	57
5.2.4. Trimerin Spermin Türevi ile t-butilaminin Reaksiyonu	58
5.2.5. Trimerin Spermin Türevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	59
5.2.6. Trimer ile t-butilaminin Reaksiyonu	60
5.2.7. 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien ile Sperminin Reaksiyonu	61
5.2.8. Trimerin Spermin Türevi ile Anilinin Reaksiyonu	62
5.2.9. Trimerin Spermin Türevi ile Sperminin Reaksiyonu	64

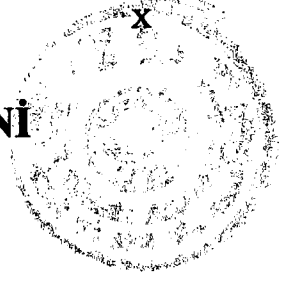


## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	
6.2. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Analizi	75
6.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	78
6.4. Trimerin Spermin Türevi ile t-butilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	96
6.5. Trimerin Spermin Türevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	122
6.6. Trimer ile t-butilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	131
6.7. Spermin ile 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	133
6.8. Trimerin Spermin Türevi ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	143
6.9. Trimerin Spermin Türevi ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	156
KAYNAKLAR DİZİNİ	165
ÖZGEÇMİŞ	168

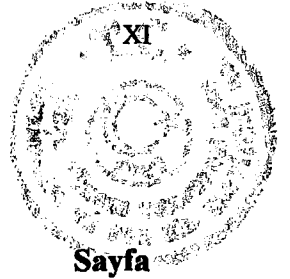


## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



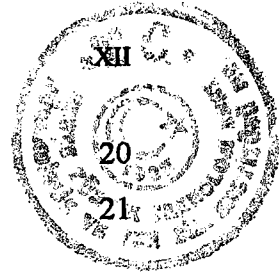
<b>FAB</b>	<b>Fast Atomic Bombardman</b>
<b>EI</b>	<b>Electron Impact</b>
<b>FT-IR</b>	<b>Fourier Transform Infrared Spektroskopisi</b>
<b>NMR</b>	<b>Nükleer Magnetik Rezonans</b>
<b>THF</b>	<b>Tetrahidrofuran</b>
<b>TLC</b>	<b>Thin Layer Chromotography</b>





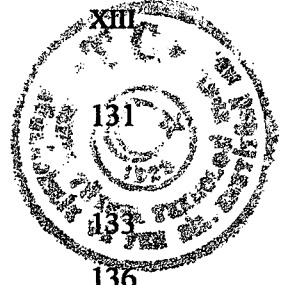
## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Yapısı	4
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Elektronik Yapısı	5
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) $\delta$ -bağı iskelet yapısı	6
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun dxz ve pz orbitallerinin örtüşmesi	6
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in ve benzendeki konjugasyonun karşılaştırılması	7
2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun dxz ve dyz orbitallerinin azotun Pz orbitali ile örtüşmesi	7
2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun $dx^2-y^2$ ve dxy orbitalleri ile azotun $sp^2$ orbitallerinin örtüşmesi	8
2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Genel Olarak Gösterilişi	8
2.9. Trimerin Rezonans Yapılarının Toplamı	8
2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) Stereokimyası	9
2.11. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'de geminal yerdeğiştirme	10
2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'de geminal olmayan yerdeğiştirme	10
2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler	11
2.14. Geminal olmayan $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ bileşiğinin cis-,trans- izomerliği	12
2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Geminal Trisübstitüe Bileşikleri	13
2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Geminal olmayan trans-di ve tetra sübstitüe türevleri	13
2.17. Diamin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri	14
2.18. Piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri	15
2.19. Diamin türevi makrosiklik fosfazen bileşiklerinin konfigürasyonu	17
2.20. $S_N^2$ Bimoleküler Reaksiyon Tipi	19
2.21. $S_N^1$ Tipindeki Proses	19
2.22. t-butilaminin Geminal Sübstitüsyonu	20
2.23. Fosfora Saldıran Bir Nükleofil ile Yapıda Mevcut Bulunan Bir Amino	



<b>Grubu Arasında Meydana Gelen Koordinasyon</b>	
2.24. Cis- Halojen grubuna kısmi negatif yükün verilışı	
2.25. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal Sübstitüsyonla Cis- ve trans- izomerlerin Oluşumu	25
2.26. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Bileşğinin Fenilleme Reaksiyonu Sırasında Açığa Çıkan Yan Ürünler	26
2.27. Geminal tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien Bileşikleri	30
2.28. 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazaten tetrafenil türevi ve Pentafenil Türevi	30
2.29. Fosfazenyum Katyonunun Oluşumu	32
2.30. Azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisi	33
2.31. Sıvı Kristal Bileşik	38
2.32. Hekzakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşği	39
2.33. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşği ile alkildiaminlerin Reaksiyon Ürünü	39
2.34. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşğinin Spermin Türevi	40
2.35. Floroalkoksifosfazaten Türevi	41
3.1. t-butilaminosiklotrifosfazatrienler için reaksiyon şeması	44
3.2. gem-N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> bileşğinin monospiro türevleri	49
3.3. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> [O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O]Cl <sub>2</sub> bileşğinin değişik sıcaklıklardaki <sup>31</sup> P NMR'ı	50
3.4. N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> [HN(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH]Cl <sub>2</sub> bileşğinin değişik sıcaklıklardaki <sup>31</sup> P NMR'ı	51
6.1. Trimerin spermin türevi (I)	65
6.2. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien bileşği	75
6.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan ürün	78
6.4. Meso bileşğinin (III/1) X-ışını yapısı	83
6.5. Rasemat bileşğinin (III/2) X-ışını yapısı	83
6.6. Trimerin SperminTürevi (I) ile t-butilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	96
6.7. Meso bileşğinin (IV/1) X-ışını yapısı	101
6.8. Rasemat bileşğinin (IV/2) X-ışını yapısı	102
6.9. Trimerin SperminTürevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	122

6.10. Trimer ile t-bütilamin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	
6.11. Spermin ile 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	
6.12. VII Numaralı bileşiğin X-ışını yapısı	136
6.13. Trimerin SperminTürevi ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler	143
6.14. IX Numaralı bileşiğin X-ışını yapısı	147
6.15. Trimerin SperminTürevi ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	156
6.16. X Numaralı bileşiğin X-ışını yapısı	158



# TABLolar DİZİNİ



## Tablo

2.1. Siklo- ve Polifosfazenler İçin Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri	34
2.2. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları	35
2.3. Bazı Fosfazenler İçin <sup>31</sup> P NMR Kimyasal Kayma Verileri	36
3.1. Ter-bütülamın Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları	45
3.2. Tersiyerbütülaminosiklotrifosfazenlerin Hazırlanışı	45
4.1. Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	53
6.1. I numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	66
6.2. II numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	76
6.3. III numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	79
6.4. III/1 ve III/2 bileşiklerine ait kristallografi verileri	82
6.5. III/1 numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	84
6.6. III/2 numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	86
6.7. IV numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	97
6.8. IV/1 ve IV/2 bileşiklerine ait kristallografi verileri	100
6.9. IV/1 numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	103
6.10. IV/2 numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	107
6.11. V numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	123
6.12. VI numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	131
6.13. VII numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	134
6.14. VII Numaralı bileşiğe ait kristallografi verileri	135
6.15. VII numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	137
6.16. VIII numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	144
6.17. IX Numaralı bileşiğe ait kristallografi verileri	146
6.18. IX numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	148
6.19. X numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	156
6.20. X Numaralı bileşiğin kristallografi verileri	157
6.21. X numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	159
6.22. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	163

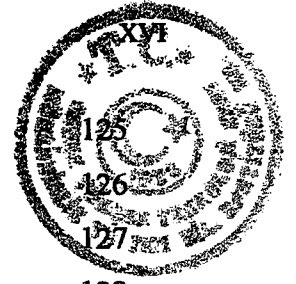
# SPEKTRUMLAR DİZİNİ



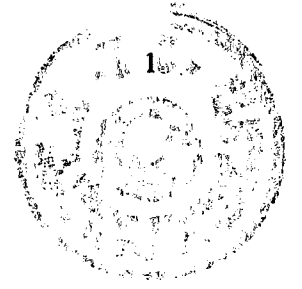
## Spektrumlar

Sayfa

6.1. I Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	68
6.2. I Numaralı Bileşiğın Kütleye Spektrumu	69
6.3. I Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	70
6.4. I Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	71
6.5. I Numaralı Bileşiğın Fosfor ile Eşleşmiş $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	72
6.6. I Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş Fosfor ile Eşleşmiş $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	73
6.7. I Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{C}$ NMR Spektrumu	74
6.8. II Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	77
6.9. III Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	88
6.10. III Numaralı Bileşiğın Kütleye Spektrumu	89
6.11. III Numaralı Bileşiğın Mol Pikinin Genişletilmiş Hali	90
6.12. III Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	91
6.13. III Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	92
6.14. III Numaralı Bileşiğın Fosfor ile Eşleşmiş $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	93
6.15. III Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	94
6.16. III/1 Numaralı Bileşiğın Değişik Sıcaklıklardaki Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	95
6.17. IV Numaralı Bileşiğın Reaksiyon Karışımının Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	113
6.18. IV Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	114
6.19. IV Numaralı Bileşiğın Kütleye Spektrumu	115
6.20. IV/1 Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	116
6.21. IV/1 Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	117
6.22. IV/1 Numaralı Bileşiğın Fosfor ile Eşleşmiş $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	118
6.23. IV Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş Fosfor ile Eşleşmiş $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	119
6.24. IV/1 Numaralı Bileşiğın Değişik Sıcaklıklardaki Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	120
6.25. IV/2 Numaralı Bileşiğın Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	121



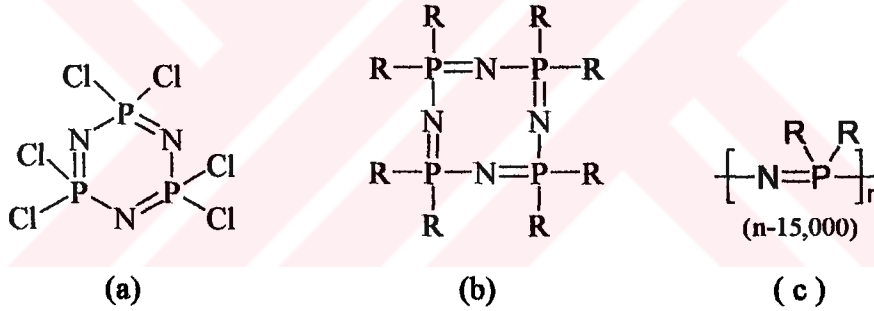
6.26. V Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu	
6.27. V Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu	
6.28. V Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	
6.29. V Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	128
6.30. V Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	129
6.31. V Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	130
6.32. VI Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu	132
6.33. VII Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu	139
6.34. VII Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu	140
6.35. VII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	141
6.36. VII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu	142
6.37. VIII Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu	151
6.38. VIII Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu	152
6.39. VIII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	153
6.40. VIII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	154
6.41. IX Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu	155
6.42. X Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu	161
6.43. X Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu	162



# 1.GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Genel olarak, siklo- veya polifosfazenler (fosfonitriller), en iyi bilinen ve en yoğun çalışılan fosfor-azot türevleridir. Bunlar halkalı veya düz zincir yapısında bileşiklerdir. Bu bileşiklerde her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır, fakat azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır.

Bu bileşiklere örnek olarak; siklik trimer (a), siklik tetramer (b) ve yüksek polimer (c) verilebilir. Fosfora bağlı R grubu, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi organik grupların geniş bir çeşidi olabilir.



Siklik trimer (a), tetramer (b) ve birçok fosfazen türevi beyaz, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler (c), elastomerik veya termoplastikdirler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikarsinojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştiğinde türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer



katalizörü özelliği, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaç, spermin türevi trimerin mono- ve difonksiyonlu amin veya alkoller ile reaksiyonlarını inceleyerek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Daha sonraki aşama ise bu bileşiklerin uygulama alanlarının araştırılmasıdır.

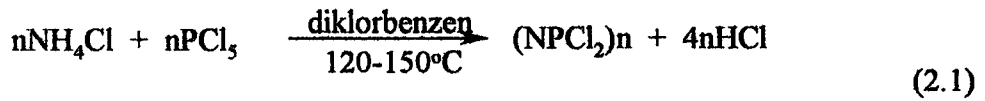
Çalışmada, çıkış maddesi olarak kullanılması planlanan dispirobino yapısındaki trimerin spermin türevini (I) hazırlamak için; literatürde [Labarre, 1984 ve Kılıç, 1991] belirtilen yöntemler uygulanarak spermin ile trimer etkileştirildi. İzole edilen ve yapısı aydınlatılan I bileşiğinin üzerinde bulunan klor atomlarının değişik ligantlarla verdiği sübtitüsyon reaksiyonlarında oluşan ürünlerin neler olabileceğinin belirlenmesi amacıyla; bu bileşiğin (I), t-butilamin, tetraetilenglikol, anilin ve spermin reaksiyonları incelendi. Trimer üzerinde bulunan klorlardan kaç tanesinin sübtitüsyona uğrayabileceği büyük ölçüde gelen ligandın büyüklüğüne de bağlı olarak değişir. Dispirobino yapısında bulunan I bileşiğine fenil ve t-butilamin gibi büyük hacimli ligantlardan dört tanesinin bağlanması kolay olduğu halde, sekiz tanesi bağlanmaya çalışıldığında bazı zorluklar ortaya çıkmaktadır. Sentez sırasında karşılaşılan bu zorlukları en aza indirmek amacıyla önce trimerin Friedel-Crafts yöntemiyle arilasyonu sonucu 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (II) ve trimerin t-butilamin ile etkileştirilmesi sonucu 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien (VI) bileşikleri hazırlandı. Daha sonra bu bileşiklerin (II ve VI) spermin ile reaksiyonları gerçekleştirildi ve sentezi hedeflenen bileşiklerin hazırlanmasındaki güçlükler böylece giderilmiş oldu. Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle spektrometresi, X-ışınları, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H NMR, FT-IR spektrofotometresi teknikleri ile incelendiler. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri belirlendi.



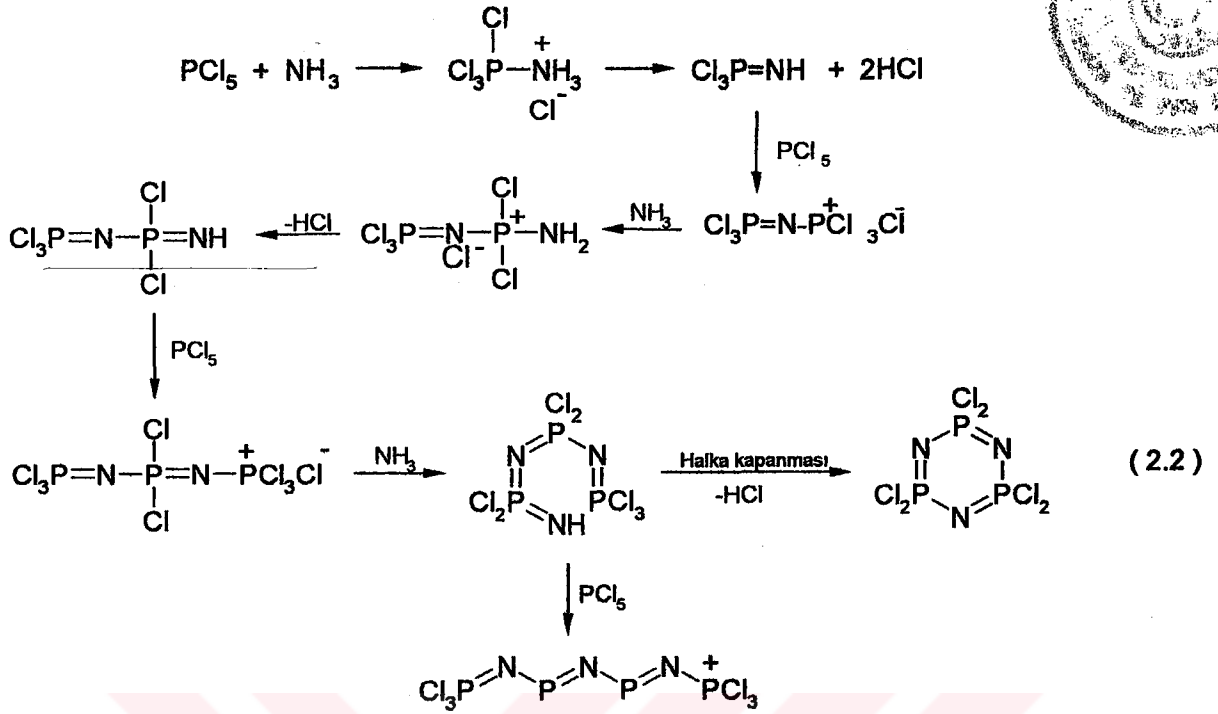
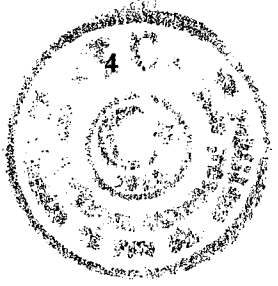
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

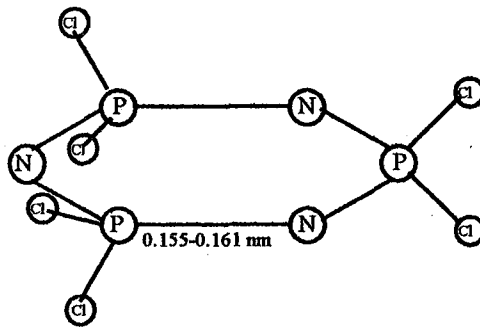
İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen  $(\text{NCl}_2)_n$ , 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra, Gladstone ve Holmes ve arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak,  $(\text{NCl}_2)_3$  molekül formülünde bir fosfazen bileşiğinin varlığını göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. 1900'lerin başlarında  $(\text{NCl}_2)_3$  bileşiğinin siklik yapıda olduğunu ilk olarak Stokes önermiştir. Sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer'in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir. Bu metodlardan biri olan; amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde etkileştirilmesi yöntemi bugün bile siklik ve lineer bileşiklerin ticari üretiminin temelini oluşturur (2.1).



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler;  $(\text{NCl}_2)_3$  (%40),  $(\text{NCl}_2)_4$  (%20),  $(\text{NCl}_2)_5$  (%20),  $(\text{NCl}_2)_6$  (%15) ve  $(\text{NCl}_2)_6$  (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerle çözünmeyişlerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.  $(\text{NCl}_2)_3$  bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını yazmak mümkündür (2.2) [Walker, 1972].



Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk x-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright, 1943].



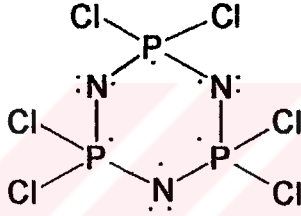
Şekil 2.1. Trimerin yapısı.

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



## 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

Trimer, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan halkalı sigma bağlı iskelet yapısına sahiptir. Herbir fosfor atomu, valens elektronlarının dördünü diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulunur. Her azot atomu, iki valens elektronu diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulunur ve bir elektron da bağ yapmamış olarak kalır (Şekil 2.2). Fosforda ve azottaki bağ yapmamış elektronlar, etkileşerek halkalı yapıdaki  $\pi$ -bağı meydana gelir.

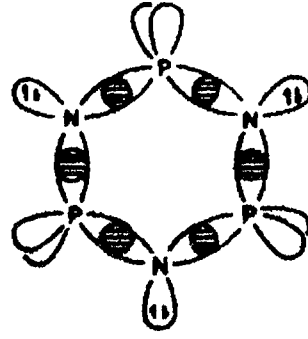
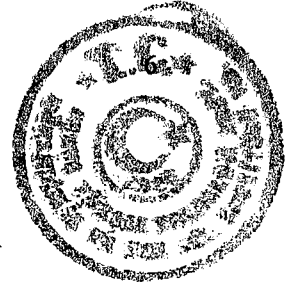


Şekil 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

P ve N atomlarının yarıçaplarının toplamı  $1.76\text{\AA}$  olduğu halde, trimerde P-N bağ uzunluğu  $1.58\text{\AA}$ 'dur. Bu durum, P-N arasında birtür çoklu bağı varlığını gösterir. Trimer ve tetramer için Kekule tipi rezonans yapısı 1950 li yılların sonuna doğru benimsenmiştir. Craig ve Paddock geliştirdikleri moleküler orbital teorisini aromatik bileşiklere benzer bir şekilde halkalı fosfazenlere uyguladılar.

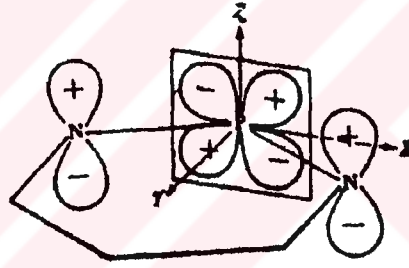
Fosforun  $sp^3$  orbitallerinin N'un  $sp^2$  hibrit orbitalleri ile örtüşmeleri aşağıda görüldüğü gibi sigma bağlı iskelet yapısını oluşturur (Şekil 2.3).

Azot üzerindeki bağ yapmamış elektronun  $P_z$  orbitalinde bulunduğu ve fosfordaki bağ yapmamış elektronun 3d orbitaline geçtiği kabul edilir.  $P_z$  ve 3d orbitallerinin örtüşmesi siklik fosfazenlerin  $\pi$ -bağı sistemini oluşturur.



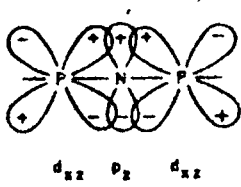
Şekil 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in  $\delta$ -bağı iskelet yapısı

Craig ve Paddock [Craig, 1961, 1965, ve Mitchell, 1969], teorilerini siklo fosfazene uygulamalarında fosfor atomu üzerindeki  $d_{xz}$  orbitallerinin azot atomundaki  $P_z$  orbitalinde, aşağıda fosfazene halka düzleminde gösterildiği gibi, dik açı ile örtüşmesini belirttiler (Şekil 2.4).

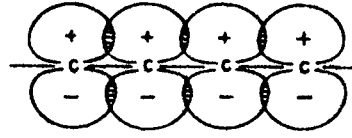


Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun  $d_{xz}$  ve  $p_z$  orbitallerinin örtüşmesi

Bu örtüşme  $d\pi$ - $p\pi$  bağlarını oluşturur ve benzendeki  $p\pi$ - $p\pi$  konjuge sisteminde olduğu gibi, halkadaki bütün çekirdeklerin delokalizasyon veya kararlılaşmaları bundan etkilenir (Şekil 2.5).



$d\pi-p\pi$  bağları



$p\pi-p\pi$  bağları

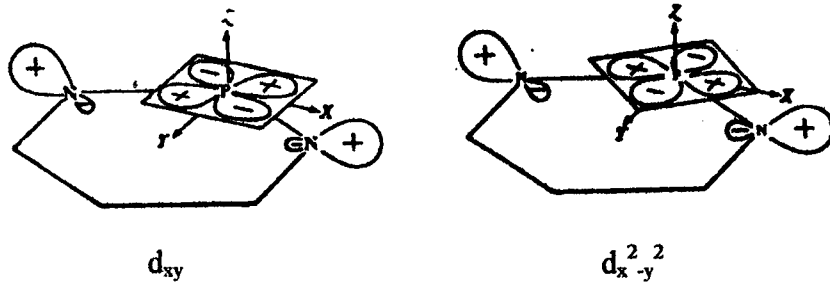
Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ve benzendeki konjugasyonun karşılaştırılması

Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre fosforun  $d_{xz}$  orbitallerinde olduğu gibi,  $d_{yz}$  orbitaller de dikkate alınır. Fosforun d orbitallerinin herbir çifti, lineer kombinasyonlarının bir çifti ile yer değiştirir, bunların her ikisi bitişik azotun birinin  $P_z$  orbitali ile etkin bir şekilde birleşerek, üç merkezli  $\pi$ -bağlı P-N-P sistemini oluşturur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun  $dx_z$  ve  $dy_z$  orbitallerinin azotun  $p_z$  orbitali ile örtüşmesi

Dewar tarafından ileri düzeyde gerçekleştirilen hesaplamalar bu teoriyi kuvvetlendirmiştir. Daha sonraları, Craig ve Paddock siklik fosfazenlerde  $\pi$ -bağlı sisteme katkıda bulunmuşlardır.  $\pi$ -bağları, fosfor  $dx^2-y^2$  orbitalleri veya boş  $dx_z$  orbitalleri ve azotun  $sp^2$  orbitallerinde ortaklanmamış elektron çiftinin halka düzleminde örtüşmesi ile oluşur (Şekil 2.7).

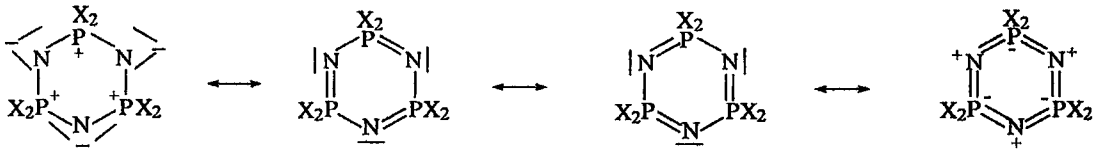


Şekil 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun  $dx^2y^2$  ve  $dxy$  orbitalleri ile azotun  $sp^2$  orbitallerinin örtüşmesi

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının kesin detayları hala araştırma konusudur. Trimerin elektronik yapısını tartışmak için en uygun başlama noktası, değerlik elektronları için rezonans yapılarının elde edilebilirliğinin önemidir. Bu rezonans yapılarının toplamı (Şekil 2.8), (Şekil 2.9) ve hesap verileri çoklu P-N bağının bazı derecelerini destekler [Allen, 1991].



Şekil 2.8. Trimerin genel olarak gösterilişi.



Şekil 2.9. Trimerin rezonans yapılarının toplamı

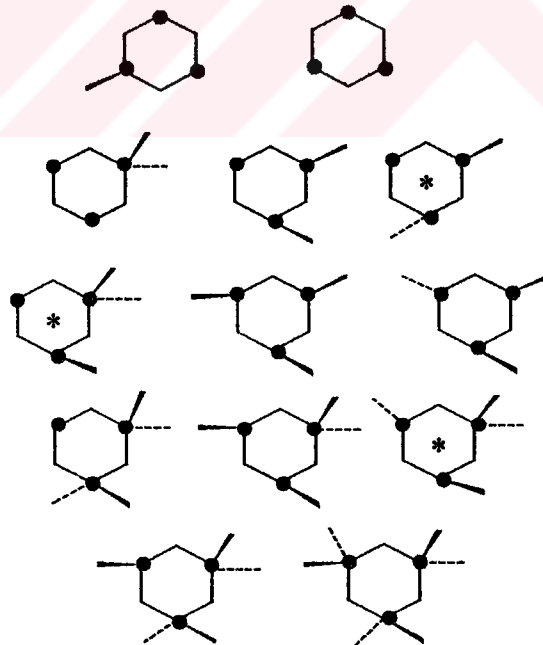
$\pi$  bağları azot atomuna doğru kuvvetle polarize olur ve bunun sonucu olarak fosfor atomlarında  $\pi$  elektron yoğunluğu azalır. Burada  $\pi$  elektronunun, azottaki çiftlenmemiş elektrondan fosforların akseptör merkezlerine doğru verildiği düşünülebilir [Allen, 1987]. Tamamen süstitüe trimerler,  $(N_3P_3X_6)$ , genellikle düzlemsel halkalardır ve burada fosfor atomu tetrahedral geometriye sahiptir. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ mesafesinden (177 pm) 20 pm daha kısadır. Süstitüentin



elektronegativitesi arttıkça halka içi bağlar da kısalmır [Allen, 1986-1990]. Karışık süstitüentli trimer türevlerinde bağ uzunluklarının değıştiği ve düzlemsel olmadığı gözlenir.

### 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

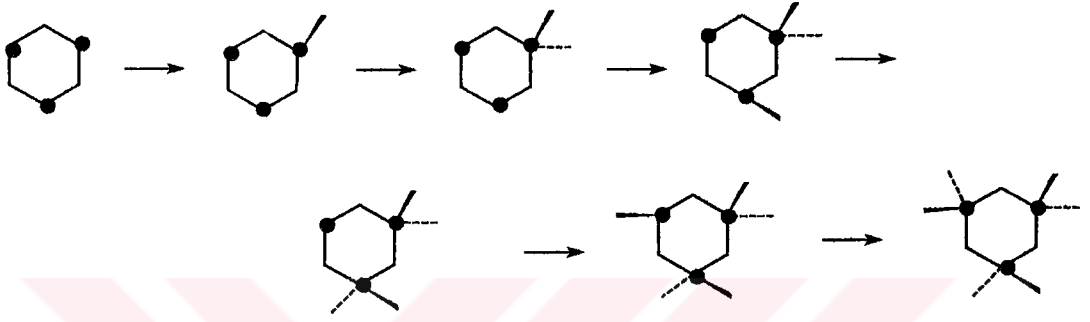
Klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yerdeğiştirdiğinde trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri Şekil 2.10'da görölmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hegzagonal Şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentün pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elementlerinin olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabildiğini gösterir. Cis-trans izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir [Toy, 1960].



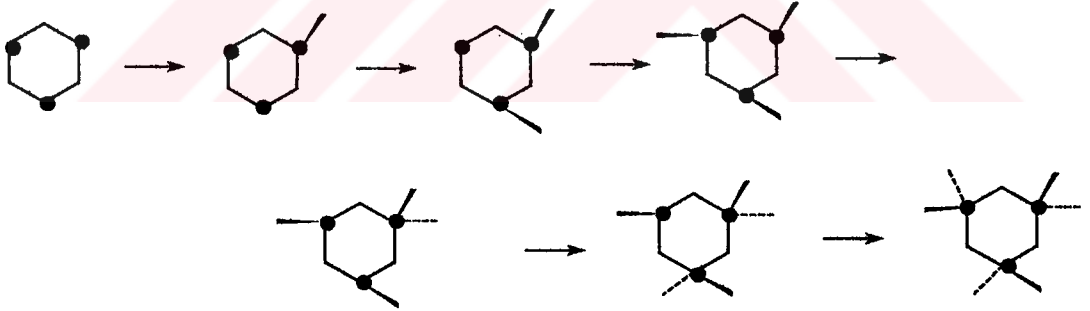
Şekil 2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası



Trimerde klor atomlarının yerdeğişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci sübstütüyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) (Şekil 2.11 ) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) (Şekil 2.12) meydana gelmesine bağlıdır [Shaw, 1962].



Şekil 2.11. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer)'de geminal yerdeğiştirme



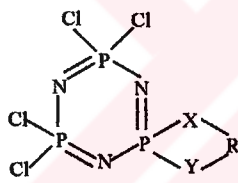
Şekil 2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer)'de geminal olmayan yerdeğiştirme

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yerdeğiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yerdeğiştirme yolu (Şekil 2.11) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yerdeğiştirdiğinde, yerdeğiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yerdeğiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yerdeğiştirme meydana gelir. Fakat, yerdeğiştiren grup klordan daha büyük ise yerdeğiştirme farklı fosfor atomunda (geminal olmayan) meydana gelir. Yerdeğiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar

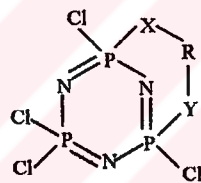
ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için geminal olmayan yerdeğiştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu, yerdeğiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yerdeğiştirme meydana gelir.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şekil 2.13) verirler [Allcock, 1963].

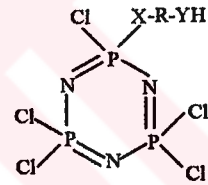
- a) **Spiro:** İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (d).
- b) **Ansa:** İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (e).
- c) **Açık zincir yapısı:** Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (f).
- d) **Köprülü:** İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına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



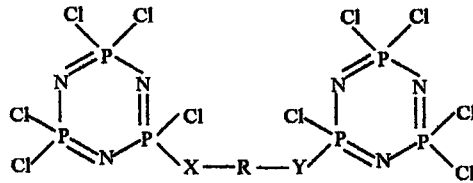
(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer)'in difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler

### 2.3.1. Aminlerin Sübstitüsyonu Sırasında *Cis-Trans-* İzomerliği

Aminlerin, aminoklorofosfazenler ile olan reaksiyonları, aynı anda oluşan *cis-trans* izomerleşme proseslerini içerebilir. *Cis-* veya *trans-* geminal olmayan aminofosfazenler, bir aminhidroklorür ile muamele edilerek her iki formu da içeren karışımlara dönüşebilirler.

Örneğin, *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen, dimetilamin hidroklorür ile kloroform çözeltisinde ısıtılarak kolayca *cis* ve *trans* izomerleri karışımına dönüştürülebilir (Şekil 2.14). Eğer, başlangıç maddesi olarak saf *cis*-izomer kullanılırsa, aynı sonuçlar sağlanır.



Şekil 2.14. Geminal olmayan  $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$  bileşiğinin *cis*-,*trans*- izomerliği

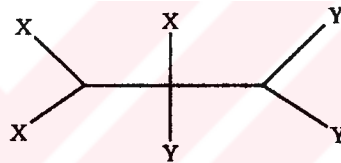
İzomerizasyonun aynı çeşidi, piperidinoklorosiklofosfazenler ile de meydana gelir. İzomerizasyonun benzen veya eterde meydana gelmemesinden dolayı, bu proses için çözücü etkisi oldukça spesifikdir, fakat kloroformda, asetonitrilde veya pridinde meydana gelir. Katkıda bulunan bir diğer faktör de, bazı aminhidroklorürlerin benzen veya eterde çözünürlüğünün zayıf olmasıdır. Fakat sadece bu faktör değil, aminhidroklorürün yapısı da önemlidir. Bundan dolayı, dimetilamonyum klorür ve piperidinyum klorüre ek olarak da metil- ve tetrametilamonyum klorürler, pridinyum klorür, tetraamonyum klorür ve hatta lityum klorür de inversiyonları sağlayabilir. Yabancı amino grupları, orijinal ligandları değiştirmezler ve orijinal aminin uzaklaşmasını içeren bir mekanizma da olası değildir. Fakat, amin hidroklorür ve fosfora bağlı klor arasında halojen değişimi meydana gelebilir. Bundan dolayı, bir iyonizasyon prosesinde veya pentakovalent bir ara ürün oluşumunda, fosfor atomundan klorun uzaklaşması, amino ligandlarının *cis-trans*- yarışına önderlik eder.



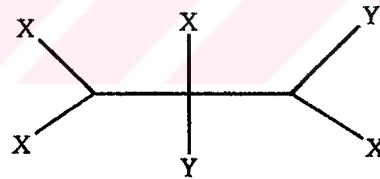
Bir aminofosfazenin *cis* veya *trans* yapısı ardışık süstitüsyon adımları ile tayin edildiğinde, bu gerçekler gözönünde bulundurulmalıdır.

### 2.3.2. Siklofosfazenlerin kiral konfigürasyonları

Siklofosfazenlerde (NPXY)<sub>n</sub> dört koordinasyonlu fosfor atomları pentavalenttirler ve kiral özellik gösterebilirler. Optik izomerlik İlk olarak 1962'de yayınlanan bir çalışmada tartışılmıştır. X ve Y farklı iki süstitüent olmak üzere geminal tri-süstitüe bileşikler (Şekil 2.15) ve nongeminal trans-di ve tetra süstitüe türevleri (Şekil 2.16) simetri elemanlarından yoksundurlar [Shaw, 1962].



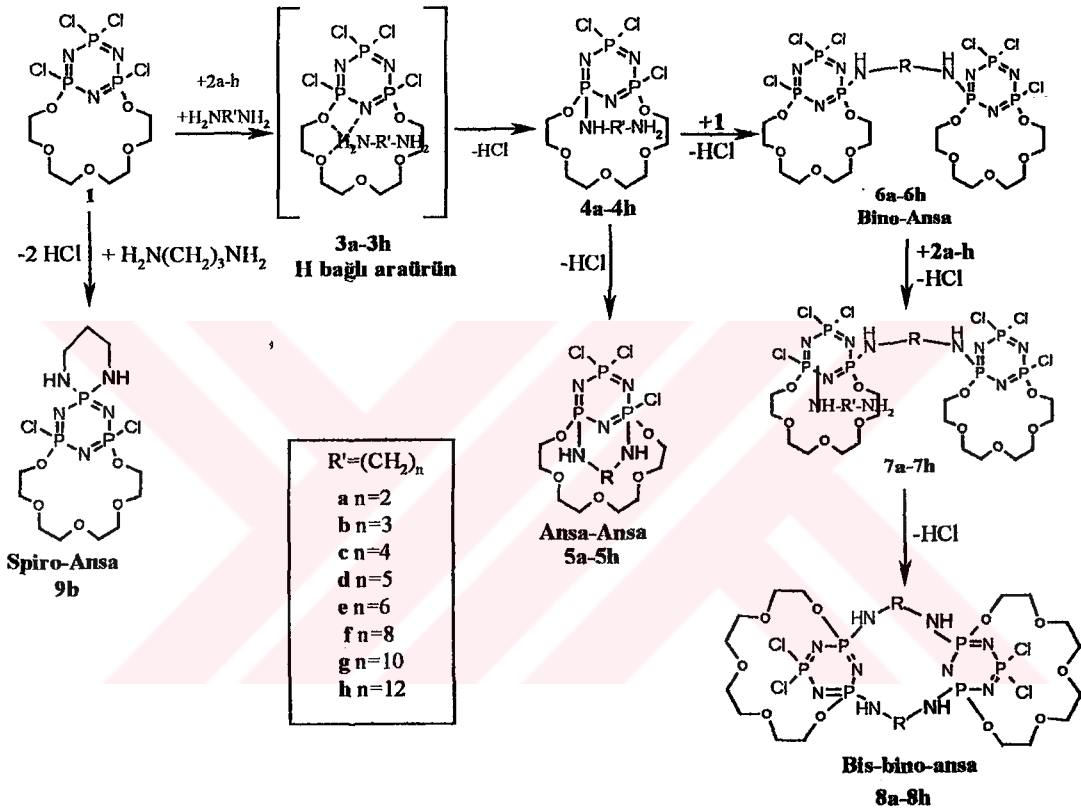
Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Geminal Trisüstitüe Bileşikleri



Şekil 2.16. Geminal olmayan trans-di ve tetra süstitüe türevleri

Siklotrifosfazatrienlerin yapılarının detaylı bir araştırması Cambridge Crystallographic Data Base'de yapılmıştır, X ve Y süstitüentlerinin bağıl dağılımları kiral merkez çiflerine yol açmaktadır. Bu kiral merkezler; R,S(meso) veya R,R/S,S (rasemik) şeklinde olabilir. Şekil 2.17 ve şekil 2.18'de ifade edilen türlerin her ikisine ait örneklerin kristallografik çalışmaları yapılmıştır. Bunlara örnek olarak geminal  $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$  [Ahmed, 1972], trans-  $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$  [Ahmed, 1980] ve trans-  $N_3P_3(NH_2)_2(OPr^n)_4$  bileşikleri verilebilir [Fincham, 1988]. Molekül kiral özellik taşıdığına, sentez sırasında rasemat olarak oluşabilir ve daha sonra yapılan kristallendirme işlemleri sırasında, kiral bileşik kristallendirilerek ayrılır.

Makrosiklik siklotrifosfazatrien bileşiği (1) ile alifatik diaminlerin 2a-h (n=2-6,8,10,12) benzendeki reaksiyonlarında oluşan ürünler siklofosfazen bileşiklerinin kiral konfigürasyon özelliklerini incelemek bakımından oldukça uygun bileşiklerdir. Çünkü bu reaksiyon ürünlerinde kiral merkezli diastereo izomerler meydana gelir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Diamin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri

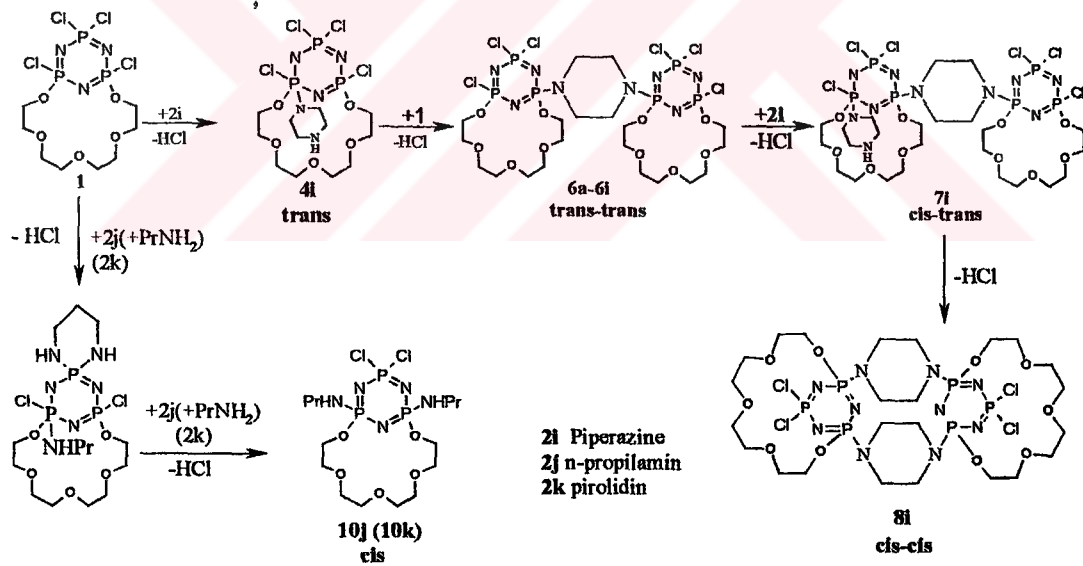
Söz konusu bu reaksiyonların incelemeleri sonucunda elde edilen verilere göre:

(a) Reaksiyon mono süstitüe araürünler 4a-h üzerinden yürür. (b) molekül içi kondenzasyon ile ansa-ansa bileşiği 5a-h meydana gelir. (c) (1)'in molekülerarası kondenzasyonu ile tek köprülü bino bileşikleri 6a-h oluşur. (d) 6a-h ile diaminin daha ileri reaksiyonu ile ara ürün olarak 7a-h oluşumu ve sonra (e) moleküliçi kondenzasyon ile (7a-h'in) çift köprülü bis-bino bileşikleri 8a-h'ı verir [Brandt, 1997]; [Brandt, 1999]. Reaksiyonun her bir basamağında a>P(OR)Cl grubu R'NH<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek a>P(OR) (NHR') türevini verir (Şekil 2.17). Reaksiyonun her bir basamağında HCl oluşur ve oluşan HCl serbest amino grupları ile aminhidroklorürleri



meydana getirir. Bileşik 1 ile diaminin 1:1 mol oranındaki etkileşimi sonucunda bino yapısının (6) oluşumu daha tercihlidir, fakat reaktifler 1:2 mol oranlarında alınırsa bis bino bileşiği (8) tercihli olarak oluşabilir.

Siklofosfazen bileşiklerinin kiral konfigürasyon özelliklerini gösteren tek köprülü siklofosfazen bileşikleri olarak; makrohalkalı siklofosfazen bileşiği olan 6a-c (Şekil 2.17) bileşiklerince lenmiştir. Bu moleküllerde P-Cl ve P-NH gruplarının varlığından dolayı moleküliçi NH..Cl bağı meydana gelir. Diamino köprülü 6a-c bileşikler ve kristalleri havanın nemine karşı kararlı değillerdir, bu nedenle kristallografiye uygun değillerdir. Kararsızlık muhtemelen makrosiklik halkalı siklofosfazenlerdeki P-Cl ve P-NH gruplarının bulunmasındandır. Hidrojen bağları, bir di-sekonder amin ile köprülü bileşikler oluşturularak engellenebilir. Bu amaçla, (1) ile piperazin bileşiğinin bir seri reaksiyonları incelenmiştir (Şekil 2.18).

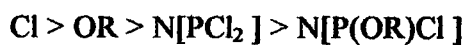


Şekil 2.18. Piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikler

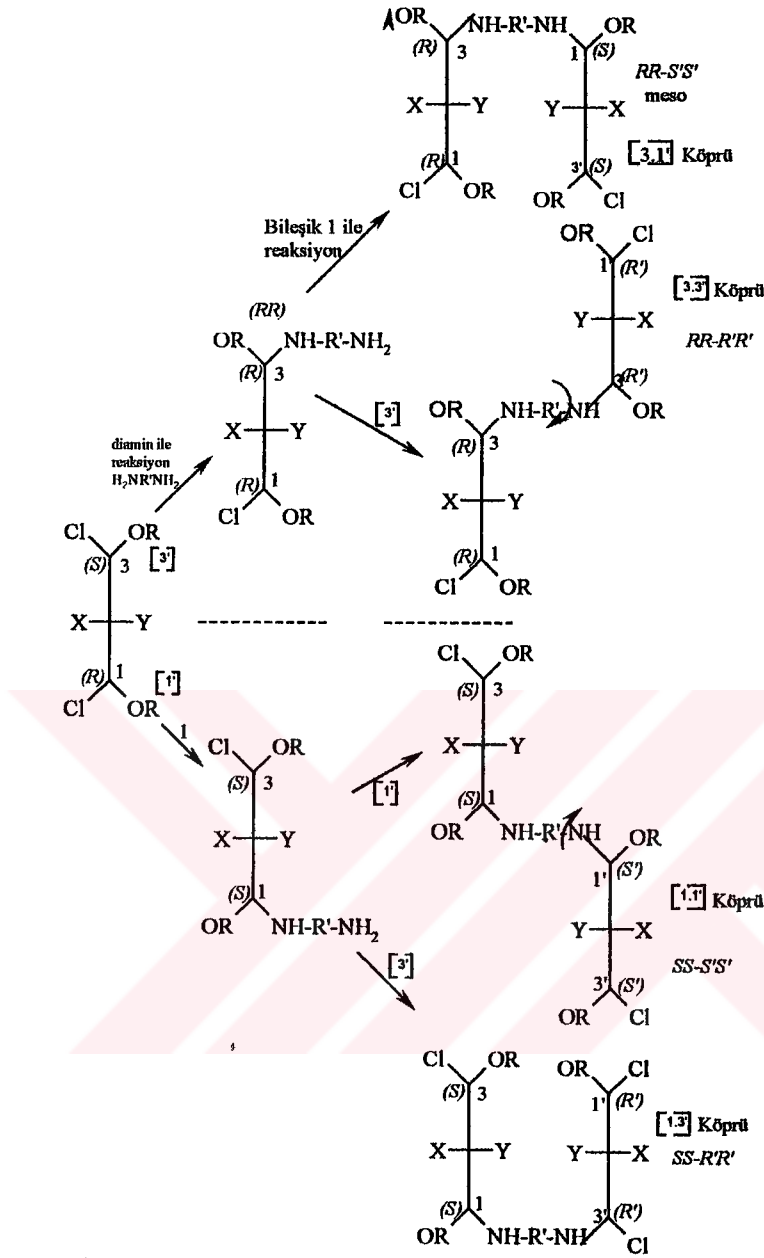
(1) Bileşiğinin X-ışını kırınım incelemeleri ile makrosiklik halkanın cis-ansa konfigürasyonunda bulunduğu belirlenmiştir [Brandt, 1995]. (1) bileşiğinde makrosiklik halkalı fosfor atomları kiral olmalarına rağmen, molekül *meso* formunda bulunur. (1) bileşiği ile 2i piperazinin aminolizi sonucu kararlı tek köprülü 6i bileşiği meydana gelir. 6i Bileşiğinin X-ışını kırınım incelemelerinden, trans

konfigürasyonunda makrosiklik halkalı *rasemik* ve *meso* karışımı olarak bulunduğu ifade edilmektedir.

Siklofosfazen-makrosiklik halkalı her bir fosfor atomu R ve S konfigürasyonunda bulunabilir. Kiral fosfor atomlarına bağlı grupların numaralandırılması açısından Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P) sıralaması geliştirilmiştir. C.I.P öncelik sıralamasına göre her bir fosfor atomu için grupların sıralanması şu şekildedir:



Diaminler (2) ile makrosiklik fosfazen bileşiği(1)'nin reaksiyonlarında oluşabilecek konfigürasyon özellikleri diyagram olarak Şekil 2.19'da özetlenmiştir.



Meso                      Rasemat(50:50)                      Meso+Rasemat(50:50)  
Bileşik 1                      Bileşik 4                      Bileşik 6

Şekil 2.19. Diamin türevi makrosiklik fosfazen bileşiklerinin konfigürasyonu

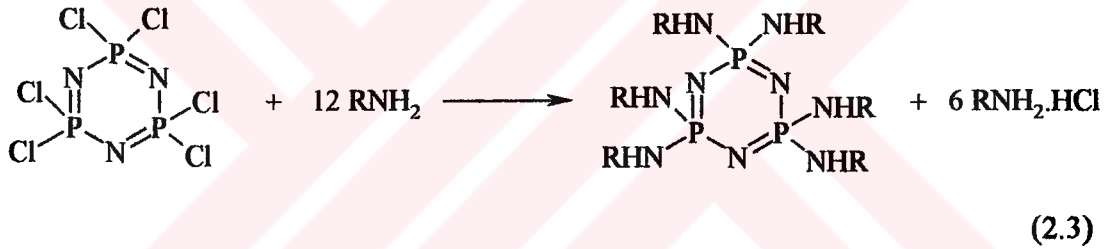
Siklofosfazatrien halkalarının yönlendirmeleri  $PCl_2$  grupları  $>P(X)(Y)$  şeklinde gösterilerek burada  $X=Y=Cl$  olmak üzere takip edilebilir. ( $X \neq Y$  olduğunda  $>P(X)(Y)$  grubu kiraldır ve daha karışık kiral konfigürasyon analizlerine neden olur. Diastereo izomer bileşiklerinin ayrılması zordur. Uygun kolon kromatografi-TLC sisteminde titizlikle sürdürülebilecek bir çalışma ile ayrılmaları, uygun kristallendirme teknikleri ile de izolasyonları mümkün olabilir. Örneğin 6i bileşiği silikajel kolon kromatografisi



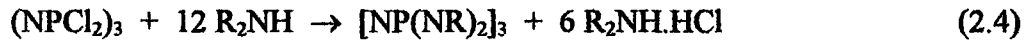
ile aseton:iso-oktan (1:2) sisteminde ayrılmış, 48 saat süreyle kristallendirmek amacıyla bekletilmiş ve iki çeşit kristal formu elde edilmiştir. Bunlar; tabaka ve iğne kristaller olarak mikroskop altında elle ayırt edilmişlerdir. Diğer bir örnek 8i bileşiğidir. İki kristal formu belirlenmiş, bunlar yine elle ayırt edilmiştir [Davies, 2000].

## 2.4. Halofosfazenlerin Aminolizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidini tutmak için kullanılır. Aynı amaçla pridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.

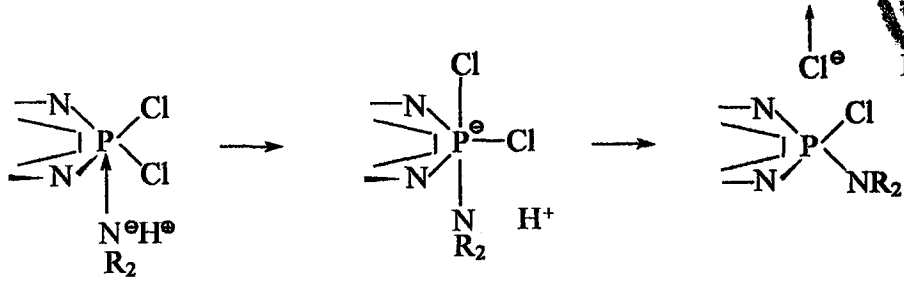


Benzer şekilde, dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler, halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yer değiştirirler (2.4).

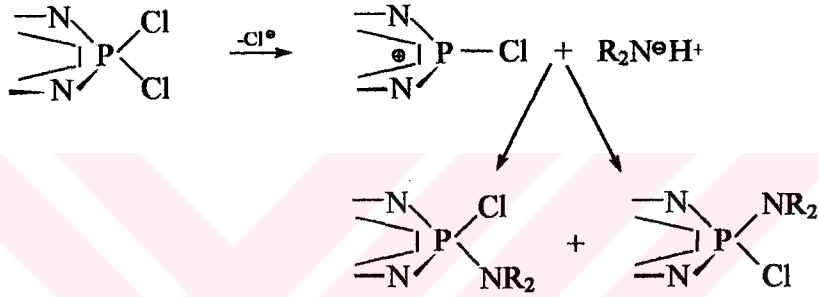


### 2.4.1. Reaksiyon Mekanizması

Trimerlerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş, geminal ve nongeminal ürünler izole edilebilmiştir. Bu reaksiyonlar için  $\text{SN}_1(\text{P})$  ve  $\text{SN}_2(\text{P})$  olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir [Lensink, 1984].



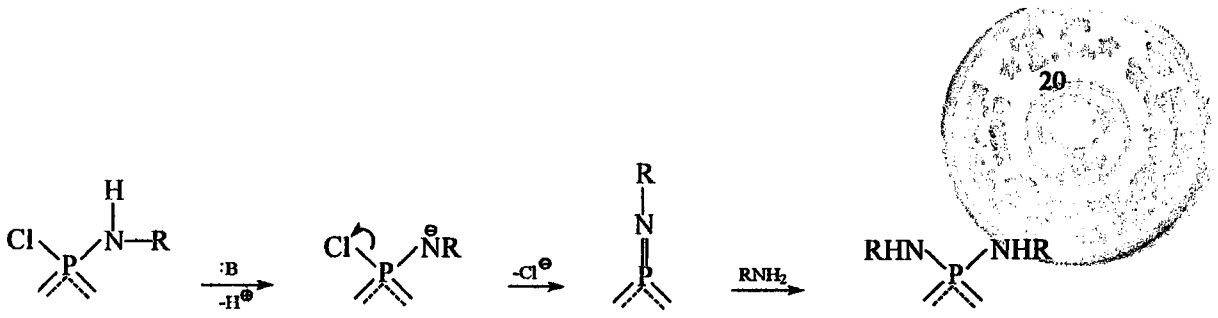
Şekil 2.20. S<sub>N</sub><sup>2</sup> bimoleküler reaksiyon tipi.



Şekil 2.21. S<sub>N</sub><sup>1</sup> tipindeki proses.

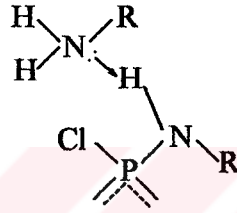
Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, piroldin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilin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

Shaw, t-bütilaminin geminal süstitüsüyonu için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. *t*-butilaminin geminal süstitüsünu.

Böyle bir proses  $S_N^1$  karakteristiklerini verir. Alternatif bir olasılık da, Şekil 2.23 'de gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyondur.



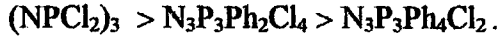
Şekil 2.23. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon.

$(N\text{P}Cl_2)_3$ 'deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yerdeğişimi geminal-olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama, Shaw tarafından önerilmiştir ve bir "cis etki"den söz edilmiştir. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir *cis*-geminal-olmayan klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen grubuna kısmi negatif yük verilmiş olur (Şekil 2.24). Eğer aminoliz  $S_N^2$  tipi bir proses ise; saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve -triamino ürünleri oluşur. Kısmen süstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.



Şekil 2.24. *Cis*- halojen grubuna kısmi negatif yükün verilşi.

Yukarıda sözü edilen kanıtlardan anlaşıldığı gibi, verilen bir dizi şartlar altında halojen yerdeğişiminin kolaylığı ve klor atomlarının sayısı, aminin yapısına bağlı olarak değişir. Örneğin, hacimli aminlerle olan reaksiyonlar (özellikle *t*-butilamin), dallanmamış aminlere göre daha ağır şartlar gerektirir. Fenil bağlı fosfazenler, amin bağlı türevlere göre daha zayıf fakat  $(NCl_2)_3$ ' den daha kuvvetli bazdırlar. Buna göre, aminolizin kolaylığındaki azalma, şu düzende değişir;



$S_N^1$  tipi bir prosesde,  $(NCl_2)_3$ ' deki klorlar ile yerdeştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artış, kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu da kolaylaştırır. Bu durum, monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin neden zor olduğunu açıklar.

Aminoliz reaksiyonları için başlıca şu gerçekler özetlenebilir;

- Amonyak, *t*-butilamin, anilin veya etilendiaminin,  $(NCl_2)_3$  ile olan reaksiyonlarında genellikle geminal ürünler elde edilir.
- Dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, *N*-metilanilin ve dietilaminin klorofosfazenler ile reaksiyonlarında geminal-olmayan mekanizmalar baskındır.
- Metilamin ve izopropilamin, hem geminal hem de geminal-olmayan ürünler verirler.
- Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, geminal-olmayan *trans* süstitüsyon, *cis*'e göre çok daha fazla oluşur.

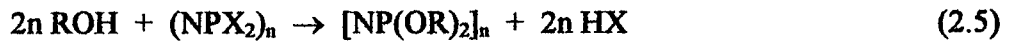
## 2.4.2. Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi

Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Çözücü ideal olarak öyle seçilmelidir ki, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorür ortamda çözünmemeli, fakat aminofosfazen çözünmelidir. Çözücü kaynama noktasına veya donma noktasına göre seçilir. Klorun yerdeğiştirme mekanizması, kullanılan çözücüye göre değişir, bu durum farklı reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklanır.

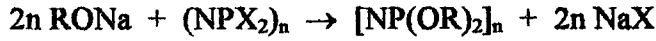
Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino grupları ile yerdeğişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bisamino türevlerin oluşumu için en iyi şartları sağlar, fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun süstitüentler için tamamen halojen yerdeğişimini desteklerler. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları bazı örneklerde geminal veya geminal olmayan süstitüsyon yollarının seçimini azaltır.

## 2.5. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.5).



Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol, veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda (2.6)'da gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak oluşur.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri tutarak reaksiyon ortamından uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Halojen atomu X; flor, klor veya brom olabilir. Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazelerin sentezinde en kolay yollardan biridir. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdır ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazeler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halo fosfazene ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir (2.7).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halo siklofosfazene ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücüde reaksiyonu yapıldığı zaman kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya piridin gibi tersiyer bir organik amin, (2.8)'de gösterildiği gibi hidrojenklorür tutucusu olarak kullanılır.



Reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü bu etkileşimler için kullanılabilir, fakat dietiler veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler daha kullanışlıdır. Kurutma tuzakları ile nemi tutan standart cam malzemelerin bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında

kullanılmasının olağan olmasına rağmen, çözücü olarak piridin kullanıldığında piridini uzaklaştırmakta cam yüksek vakum sisteminin kullanılması gereklidir.

### 2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak  $[NP(OR)_2]_n$  yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık -OR süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilir beyaz kristal katılardır.  $[NP(OEt)_2]_3$ ,  $[NP(OBu^i)_2]_3$  veya 4,  $[NP(OMe)_2]_5$  veya 7 gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

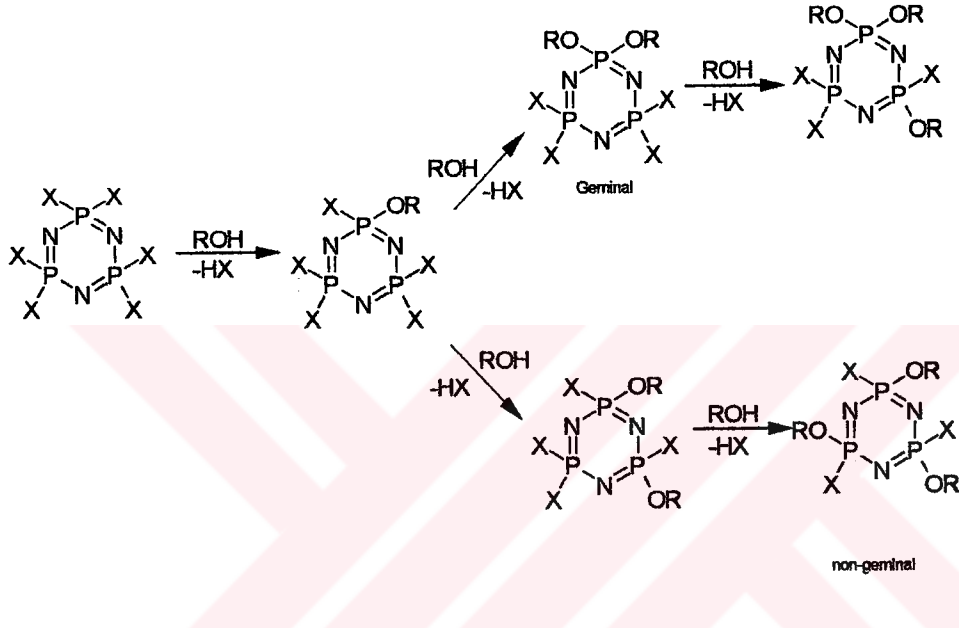
Daha önce açıklandığı gibi, hekzafenoksisiklotrifosfazatrien,  $[NP(OPh)_2]_3$  hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış çoğu ariloksifosfazenin karakteristik özelliğidir. Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazanlara dönüşürler ve bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerinden daha duyarlıdır. Alkoksi türevlerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararlıdır ve floroalkoksifosfazenlerde doğal hidrolize ve ısıya karşı oldukça kararlıdır. Beş üyeli halkalı fosfora atak yaptığı zaman çözücüde hidroliz gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde spiro, altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevler hidrolitik kararlılık gösterir. Hekzametoksisiklotrifosfazatrien,  $[NP(OMe)_2]_3$  suda çözünür [Allcock, 1972].

### 2.5.2. Nükleofilliğin Süstitüsyona Etkisi

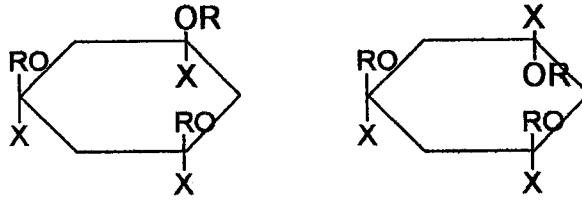
Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yerdeğiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı meydana gelir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse ve reaksiyon şartları ılımlı olursa

kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir (2.9).



Bundan başka non-geminal süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 2.25) .



Şekil 2.25. Hezazklorosiklotrifosfazatriende non-geminal süstitüsyonla *cis*- ve *trans* izomerlerin oluşumu.

Alkoxi ve ariloxi süstitüsyonun stereokimyası ve deney koşullarının incelenmesi bu reaksiyonların açıklanmasına yardım eder. Klorların yerdeğiştirme



mekanizmaları hakkında ilave bilgi, halka üzerinde halihazırda bulunan sübstitüentlerin gösterdikleri etkilerden elde edilebilir.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw çözücü olarak alkol kullanıldığında alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin,  $N_3P_3Cl_4Ph_2$  ve  $N_3P_3Cl_2Ph_4$  alkolleme reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar;  $(NPCI_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$  sırasıyla sübstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında sübstitüsyon reaksiyonunu geciktirir. Bununla birlikte bu reaksiyonlarda Şekil 2.26'da gösterilen bileşiklerin de yan ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir.



Şekil 2.26. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin fenillenme reaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürünler

### 2.5.3. Sübstitüsyona Çözücünün Etkisi

Bu tip sübstitüsyon reaksiyonları için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietiler, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon, t-butilamin, piridin ve sübstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Reaksiyon için çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sübstitüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, diokzan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler ve reaktif olarak kullanılan alkoller

27

kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Bazı olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. 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 tetrahidrofuranla azetropl oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir.

İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözünebildiği fakat sodyum klorürün çözünmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptir.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin, alkoksit ve ariloksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, süstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Genel olarak süstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır.  $100^{\circ}C$ ' den yüksek sıcaklıklarda dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietil eter. Bu sıra reaktifte  $Na^+$  iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki dimetil formamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon ortamı heterojendir. Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde önemli bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir

Zhivukhin, Tolstoguzov, and Lukashevski potansiyometrik yöntem kullanarak bir kaç farklı çözücüde sodyummetoksit ve heksaklorosiklotrifosfazatrien arasındaki reaksiyonun başlangıç hızını incelemiş ve dimetilformamitdeki başlangıç hızının aseton, dioksan, butanol, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil keton karışımlarında olandan çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaştır [Allcock, 1972].

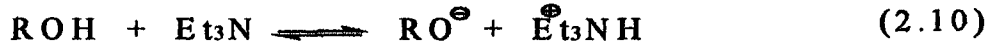


#### 2.5.4. Sübstitüsyona Kullanılan Bazın Etkisi

Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin oluştuğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür akseptörünün bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile dioksanda bir bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilklorürü verir [Allcock, 1972].

Alkoksitlerin veya 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 tetrahidrofüranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirociklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır (2.10).



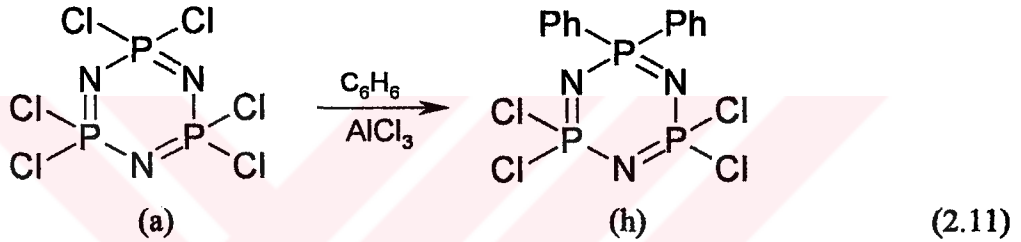


## 2.6. Friedel-Crafts Süstitüsyonları

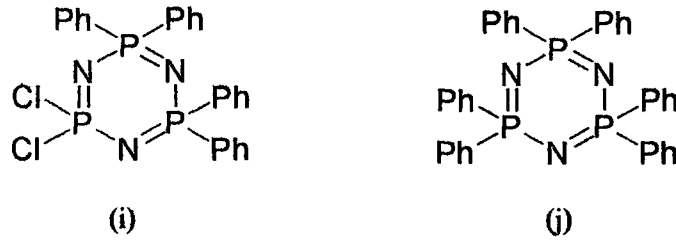
### 2.6.1. Reaksiyon Karekteristikleri ve Faaliyet Alanı

#### 2.6.1.1. Fenilleme İçin Şartlar

2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien molekülünün sentezi, ilk olarak Bode ve arkadaşları tarafından 1942 yılında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile benzenin, alüminyumklorür varlığında etkileştirilmesi ile yapılmıştır [Allcock, 1972] (2.11).



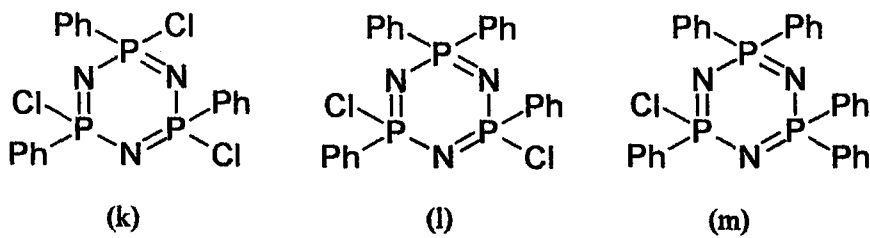
Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil grubundan daha fazlasının bağlanması için ağır reaksiyon şartlarının gerektiğini göstermişlerdir. Örneğin, difenil türevi, 1:2 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazatrien ve alüminyum klorür karışımının benzen içinde birkaç gün geri soğutucu altında kaynatıldığında %25-40 verimle elde edilir.  $\text{AlCl}_3$ 'ün daha fazla oranda kullanılması verilen bu reaksiyon süresinde verimi artırmaz, fakat toz alüminyum veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını artırdığına dair kanıtlar mevcuttur. Geminal tetrafenil bileşiğinin (i) %41 verimle ve beraberinde %16 verimle difenil (h) ürününü elde etmek için altı haftalık bir reaksiyon süresi gerekir. Tetrafenil türevi (i) elde etmek için, altı haftalık Friedel-Crafts reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak difenil kullanıldığında verim yükseltilebilir (%46) ve heksafenilsiklotrifosfazatrien (j) bileşiği de %6 verimle elde edilir (Şekil 2.28). Heksafenilsiklotrifosfazatrien (j) bileşiğini (Şekil 2.27) yüksek verimle hazırlamak için, difenil bileşiği ile benzenin ve alüminyum klorürün reaksiyonu  $150^\circ\text{C}$  de 48 saat paslanmaz çelikten bir otoklavda gerçekleştirilir [Allcock, 1972].



Şekil 2.27. Geminal tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşikleri

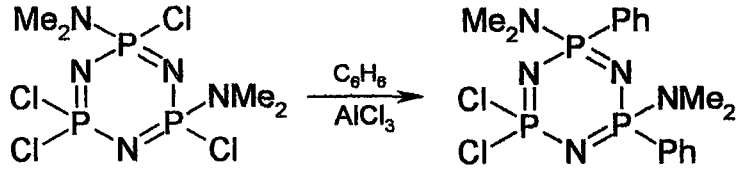
### 2.6.1.2. Diğer Sübstitüentlerin Etkileri:

Geminal olmayan fenil gruplarının etkisi araştırılmıştır. 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazatrien (k) (Şekil 2.28), 1:30-35 mol oranında aşırı alüminyum klorür ile benzende 3-6 saat arası kaynatılır ve tetrafenil türevinin (l) cis ve trans izomerleri iyi verimle elde edilir. Fakat, (k) bileşiğine yalnızca 15-20 kat aşırısı eklenirse, %70-90 verimle pentafenil bileşiği (m) (Şekil 2.28) 2-5 günlük bir reaksiyonla elde edilir. Demir klorür ve kalay klorür (k) bileşiğinin cis-trans izomerizasyonuna sebep olmasına rağmen (k) bileşiğinin arilasyonunu katalizleyemezler.



Şekil 2.28. 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazatrien (k), tetrafenil türevi (l) ve pentafenil türevi (m).

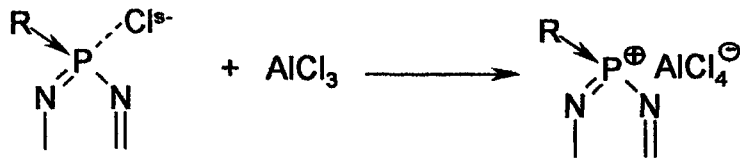
Dimetilamino gruplarının Friedel Crafts arilasyonun üzerine etkisi incelenmiştir. 2,4-bis(dimetilamino)-2,4-difenil-6,6-teraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin benzen ve alüminyum klorür tarafında yapılan arilasyonu, geminal olmayan difenil türevini verir (2.12) [Allcock, 1972].



(2.12)

### 2.6.2. Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizması

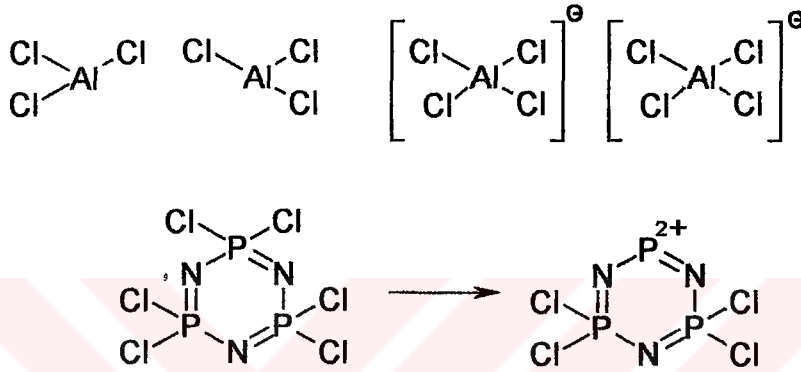
Bu proses için geçerli olan bir mekanizma şu şekilde açıklanabilir: (1)  $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün arilasyonu sırasında mono-, tris- veya pentakis aril türevlerinin oluşmaması, (2) Süstitüsyonun geminal yoldan yürümesi, (3) Geminal difenil veya tetrafenil gruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi, (4) Dimetilamino grupları aril gruplarını aynı fosfor atomuna doğru yönlendirir, uzak bir  $\text{PCl}_2$  birimine yönlendirmez.  $\text{Ph-P-Cl}$  birimindeki bir fenil grubunun,  $\text{Cl-P-Cl}$  grubundaki bir klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durumda elektronun bir liganttan karşılanmasının,  $\text{P-Cl}$  bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediğini gösterir. Bu etkinin onaylanması, elektron veren bir dimetilamino grubunun bir fenil grubunu,  $\text{PCl}_2$  parçasını uzaklaştırmasından ziyade geminal pozisyona yönlendirmesi durumunun gözlenmesi ile olur (2.13).



(2.13)

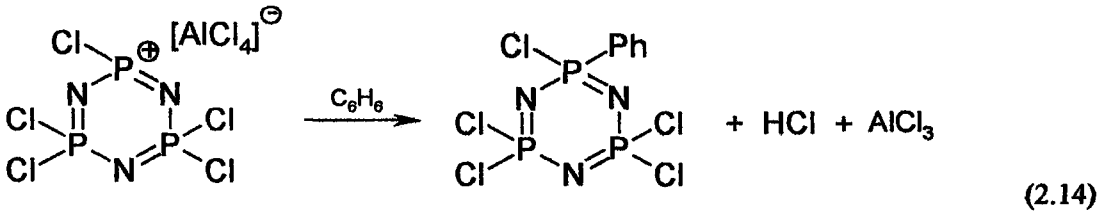
Benzer şekilde tolil grupları da geminal olarak bağlanırlar. Diğer bir yandan, bir p-klorofenil birimindeki elektron-çekme etkisi, bir mono(p-klorofenil)-pentaklorosiklotrifosfazatrienin neden izole edilebildiğini açıklayabilir. Alüminyum klorür katalizörü, bu reaksiyon için çok gereklidir, hatta yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile eğer katalizör olmaz ise,  $(\text{NPCl}_2)_3$ , nicel olarak benzen çözeltisinden tekrar

geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki gibi, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu adımda farklı araştırmacılar tarafından iki alternatif yorum önerilmiştir. Birincisinde, yapısı  $N_3P_3Cl_6 \cdot 2AlCl_3$  olan kompleksin izolasyonunun ve reaksiyon stokiometrisinin kanıt olarak verilmesidir ki, burada iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif bir ara üründür (Şekil 2.29).



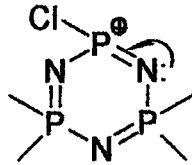
Şekil 2.29. Fosfazenyum katyonunun oluşumu.

Diğer bir öneri de, basit fosfazenyum tipi türlerin bir klor iyonunu uzaklaştırarak fosfazenyum yapısının oluşmasıdır. Daha sonra bu oluşan türler bir aromatik molekül üzerine elektrofilik saldırı yaparlar ve HCl ile  $AlCl_3$  serbest kalır (2.14). Fosfazenyum tipindeki ara ürünlerin varlığı, klorofosfazen polimerizasyon reaksiyonlarında ara ürün olan benzer türler için kanıt olması görüşü de mantıklıdır.



Fosfazenyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer aminofosfazenlerin alüminyum klorür varlığındaki cis-trans izomerizasyonunun sebebini izah eder.

Reaksiyonun yavaşlığı için sebepler, oluşan katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri ile ilgilidir. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya ağır fenil gruplarının eklenmesinden dolayı geciktirilebilir. Biraz daha fazla yorum, fosfazenyumun elektrofilliğinin, pozitif yükün dağılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni, Şekil 2.30'da gösterildiği gibi azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisidir [Allcock, 1972].



Şekil 2.30. Azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisi

## 2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

### 2.7.1. IR Spektrumu

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetrik titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen  $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise,  $700-950 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan, katılar için olan banddır ve bu bir P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer siklik trimerler için  $885 \text{ cm}^{-1}$  'e yakındır, siklik tetramerler için  $895 \text{ cm}^{-1}$  ve yüksek polimerler için  $750 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. 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 frekanslarının, halka büyüklüklerine ve substitüent gruplarına göre değişimi verilmiştir.



**Tablo 2.1. Siklo- ve Polifosfazener için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri**

Bileşik	n =				
	3	4	5	6	≈15,000
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPMe <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1180	1180	-	-	1160
(NPEt <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(1157)1225	1320	-	-	-
(NPPh <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) <sub>n</sub>	1180	-	-	-	1290
[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1235,1275	1337	1340	1335	1250
[NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1320	-	-	1240
[NP(OPr <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OBu <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1240,1280	1272	-	-	1270
[NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
[NP(NHMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1180	-	-	-	1255,1200
[NP(NMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1195	1265	-	-	1240,1280
[NP(NHPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	-	-	-	-	1180-1220
[NP(NHMe)(Ph)] <sub>n</sub>	1122	1240	-	-	-

Siklik trimerden siklik tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPr<sup>n</sup>, OBu<sup>n</sup>, OPh veya amino olduğu zaman, bu özellikler farkedilir.

Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırırlar (Tablo 2.1). Örneğin, siklik trimerler için 1200 cm<sup>-1</sup> 'in üzerindeki titreşim frekansı, ligandlar F, Cl, NCS, CF<sub>3</sub> veya OR ise sözkonusudur. Frekansın 1200 cm<sup>-1</sup>'in altında olması, Br, Me, Ph, NH<sub>2</sub>, NHR veya NR<sub>2</sub> grupları ile mümkündür. Özellikle flor, siklik trimer için yaklaşık 1300 cm<sup>-1</sup> 'e yakın olan ve tetramer, pentamer ve hekzamer için de 1400 cm<sup>-1</sup> 'in üzerinde çok yüksek bir iskelet titreşim frekansı gösterir. Florun fosfordaki elektronları kuvvetlice çekerek, iskelet bağı üzerinde bir etki meydana getirdiği tahmin edilir. Bu, azottaki çiftlenmiş elektronların fosfora doğru çekilmesini kolaylaştırır veya fosforun dxz ve dyz orbitallerinin büzülmesiyle, halka düzleminin üzerinde ve altındaki dπ-pπ oluşumuna yardım eder. Klor, NCS, CF<sub>3</sub> grupları gibi, iskelet grupları da iskelet π bağlanmasını aynı mekanizma ile kuvvetlendirirler; fakat Br, Me, Ph veya amino gibi zayıf elektron çekici veya elektropozitif gruplar karşı etki göstererek iskelet bağlarını zayıflatırlar. Bu serilerdeki alkoksi ve ariloksi gruplarının davranışı şaşkıncıdır. Çünkü, Tablo 2.1'de verilen bütün OR grupları iskelet bağı kuvvetlendirme etkisine sahiptir. Floroalkoksi veya fenoksi

ligandları için bu sürpriz değildir, fakat metoksi, etoksi, n-propoksi ve n-butoksi ligandları için sonuç beklenilenin tersidir.

Alkilamino süstitüentleri bulunduğunda; ligand, P-N gerilmesi üzerinde küçük bir sterik etki gösterir. Bazı alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları Tablo 2.2'de verilmiştir. Amino ve metilamino süstitüentleri, elektropozitif gruplardan beklenildiği gibi, düşük karakteristik P-N frekansları gösterirler. Daha uzun zincirli primer amino süstitüentleri, iskelet titreşim frekansında çok hafif bir artışa neden olurlar. Bu iddiamın, daha yoğun süstitüentlerin halka dışı azottan fosfora doğru elektron ihtiyacını karşılamak için ihtiyaç duyulan düzlemsel konfigürasyonu üzerine almak için yeteksiz olmasından sonuçlandığı önerilir. Bundan dolayı elektronlar, sıklık azottan elde edilirler.

**Tablo 2.2.** Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

R	NH <sub>2</sub>	MeNH	EtNH	Pr <sup>n</sup> NH	Bu <sup>n</sup> NH	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH
(NPR <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
(NPR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1240	1215	1262	1266	1260	1265	1265

### 2.7.2. Nükleer Manyetik Rezonans

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

### 2.7.2.1. $^{31}\text{P}$ NMR Kaymaları

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevleri için yapılan  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayınlanmıştır. Yayınlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.3'de verilmiştir. Tabloda %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağıl kimyasal kaymalar verilmiştir [Allcock 1972].

**Tablo 2.3.** Bazı fosfazenler için  $^{31}\text{P}$  NMR kimyasal kayma verileri

Grup	Bileşik	$^{31}\text{P}$ kayması (ppm)
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_3$	+20
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_4$	-7.4
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_5$	-17.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_6$	-16.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_7$	-18.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_8$	-18.0
$\text{PCl}_2$	$(\text{NPCl}_2)_n$	-17.4
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	+23.0
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{BrCl}_5$	+17.7
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$	+16.1
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Cl}_3$	+14.0
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2$	+13.9
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	+20.4
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	+18.3
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	+20.5
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,cis	+21.6
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,trans	+20.5
$\text{PCl}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NPCl}_2)_2$ -gem	+17.5
$\text{PClPh}$	$(\text{NPClPh})_3$ -cis	+29.4
$\text{PClPh}$	$(\text{NPClPh})_3$ -trans	+30.3,+32.7
$\text{PCl}(\text{OMe})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	+16.7
$\text{PCl}(\text{OEt})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	+13.6
$\text{PCl}(\text{OPr}^t)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^t)$	+12.6
$\text{PCl}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	+16.5
$\text{PCl}(\text{NH}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	+19.0
$\text{PCl}(\text{NHMe})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHMe})$	(+22.2)
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$[\text{NPCl}(\text{NMe}_2)]_3$ -cis	+27.6
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$[\text{NPCl}(\text{NMe}_2)]_3$ -trans	+26.1
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	+22.7
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,cis	+24.9
$\text{PCl}(\text{NMe}_2)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ -non-gem,trans	+24.5
$\text{PCl}(\text{NMePh})$	$[\text{NPCl}(\text{NMePh})]_4$	-1.1
$\text{PCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})$	$[\text{NPCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})]_4$	+1.7
$\text{PPh}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_2\text{Ph}_4$ -gem	+27.3
$\text{PPh}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ -gem	+20.6
$\text{PPh}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ -gem	+19.1 (+17.2)
$\text{PPh}_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$	+17.6

$P(NH_2)_2$	$[NP(NH_2)_2]_3$	+18.8
$P(NH_2)_2$	$N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$ -gem	+9.0
$PBr(NHMe)_2$	$N_3P_3Cl_4(NHMe)_2$ -gem	+12.3
$P(NMe_2)_2$	$N_3P_3Cl_2(NMe_2)_4$ -non-gem	+23.9
$P(NC_5H_{10})_2$	$[NP(NC_5H_{10})_2]_n$	-7.7
$P(NHPh)_2$	$[NP(NHPh)_2]_n$	-14.0
$P(NH_2)(Ph)$	$[NP(NH_2)(Ph)]_3$	+23.0

### 2.7.2.2. Proton Kimyasal kaymaları

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Böylece, siklik trimerler için bir  $NMe_2$  ligandında bulunan protonlar,  $\tau = 7.27$ 'den 7.79'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler,  $NMe_2$  protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis- ve trans- izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü,  $[NP(NMe_2)_2]_3$  için 7.20'den,  $[NP(NMe_2)_2]_7$  için 7.08'e kadar değişen  $\tau$  değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı süstitüentlerin  $\tau$  değerleri şöyledir;  $NC_5H_{10}$ ,  $\alpha H(6.8-7.0)$ ,  $NHMe$ ,  $NH$  protonları (7.3-7.6),  $OCH_3$  (6.29-6.46),  $OC_2H_5$ ,  $\alpha H(5.73-6.08)$ ,  $OCH_2CF_3$  (5.4),  $OPh$  (2.8-3.2) ve  $Ph$  (2.2-2.7). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, "parmakizi" teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

### 2.7.3. Kütle Spektrometresi

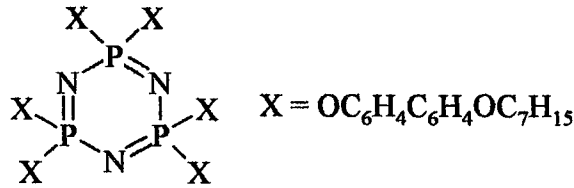
Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilebilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen kationları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler  $(NPCL_2)_{3-5}$ , parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat  $(NPCL_2)_6$  bileşiği, siklik trimere

parçalanır,  $(\text{NPCI}_2)_7$  bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve  $(\text{NPCI}_2)_8$  bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır.  $(\text{NPCI}_2)_{6-8}$  gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler.  $(\text{NPCI}_2)_{3\text{ve}4}$  için çift-elektron iyonunun bağıl bolluğu, tek-elektron iyonunununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması,  $\sigma$ -bağ sistemindeki  $sp^2$  fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır.

## 2.8. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

### 2.8.1. Sıvı Kristal

Bazı fosfazen türevleri, sıvı kristal özelliği gösterdikleri için, hesap makineleri, telefonlar, display saatler, ofis ekipmanları, personel bilgisayarları, minyatür televizyonları, otomobil ön tablosu yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Hezakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksi siklotrifosfazen (Şekil 2.31) (Sıvı Kristal Aralığı: 440-455 K) [Mizusaki, 1995] maddesi sıvı kristal özelliği gösteren siklofosfazenlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.31. Sıvı Kristal Bileşik

### 2.8.2. Gaz Sensör

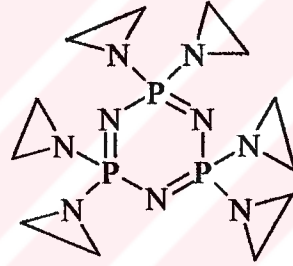
Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyiciler ve optik konsantrantlarda kullanılır. Kimyasal sensörlerin tipik uygulama alanları: Çevre kontrolü (hava,su, toprak), alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba), emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su), yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri); Nefes gazları: Kontrol ve düzenleme

(yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak), proses kontrolü ve düzenlenmesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma), kimyasal ve biyokimyasal analizler, tıbbi uygulamalar (klinik teşhisler, pröstatik, anestetik, veterinerlik) ve tarım (tarım, bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması).

Lineer poly[bis(trifloroetoksifosfazen)] bileşiğinin 20-110°C arasında He, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarını geçirgenlikleri ve difüzyonları incelendi. Özellikle CO<sub>2</sub> için yüksek geçirgenlik gözlemlendi [Soedin, 1994].

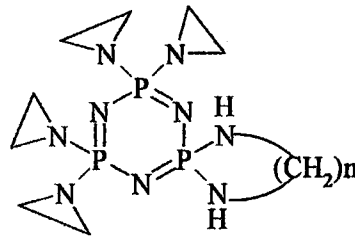
### 2.8.3. Tıbbi Uygulama alanları

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



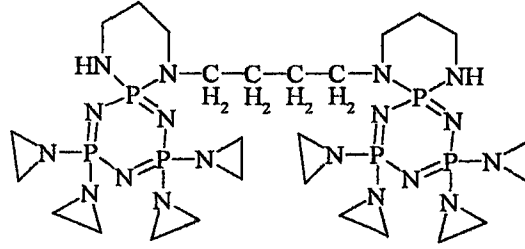
Şekil 2.32. Hekzakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiği

1983'de yayınlanan bir çalışmada Şekil 2.32'deki bileşiğinin farelerde ve katı tümör modellerinde tümör oluşumunu önleyici aktivite gösterdiği belirtilmiştir [Carmela, 1983].



Şekil 2.33. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiği ile alkildiaminlerin reaksiyon ürünü

1988'de alınan Polonya patentinde, tetrakis(aziridinil) diklorosiklotrifosfazenin, alkilendiaminlerle ( $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ) verdiği reaksiyonla elde edilen bileşiğin (Şekil 2.33) ( $n=1-4$ ) tümör oluşumunu önlediği ve kümülatif zehirliliği de azaltıcı rol oynadığı gözlenmiştir.



Şekil.2.34. Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Spermin Türevi

1986'da yayınlanan bir çalışmada Şekil 2.34'de ifade edilen spermin türevi aziridinosiklotrifosfazatrien bileşiğinin, farelerde tümör sistemi üzerine olan etkisi incelenmiştir [Labarre 1986].

2) İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [Kiener, 1973; Kilgore, 1972].

3. Kontakt Lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kitayama and Mori, 1989; Kusuda and Hakozaqi, 1992].

4. Organ naklinde, yapay organ yapımında ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak uygulamaları: 1995' de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [Palma, 1995].  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$  gibi substituentler bulunduran organofosfazenler suyu sevmediklerinden canlı doku ile reaksiyona girmezler ve bu özelliklerinden dolayı kalp kapakçığı veya canlı vücudunun diğer kısımları için yapay organ yapımında

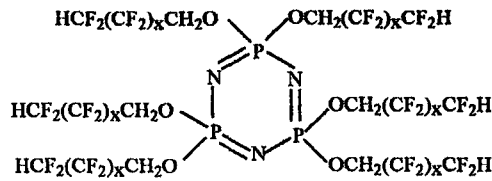
kullanılırlar. Bakterilerde ayrıştırılan ve amino asitten türetilen polimerler yavaş yavaş hidroliz olurlar ve zararsız amino asit, fosfat ve  $\text{NH}_3$  oluştururlar. Bu bakımdan bu tip polimerler ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılırlar.

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilir oldukları bulunmuştur [Ohashi and Anzai, 1986 ].

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

#### 2.8.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksidlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler  $300^\circ\text{C}$  civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. Floroalkoksifosfazen Türevi

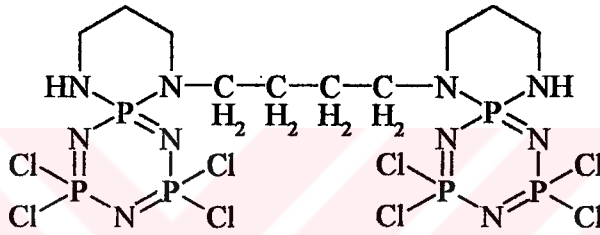
Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [Ratz, 1962 ve Lederle,1966].



### 3. KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Trimerin Spermin ile Reaksiyonları

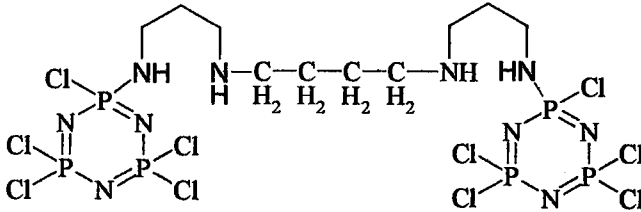
Sperminin trimer ile reaksiyonu, ilk olarak Labarre ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Labarre, 1984]. Onlar,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$   $^{31}\text{P}$  ve X-ışını kırınım incelemelerinden elde ettikleri bilgilerle oluşan ürünün dispirobino yapısına uygun olduğunu belirttiler.



(I)

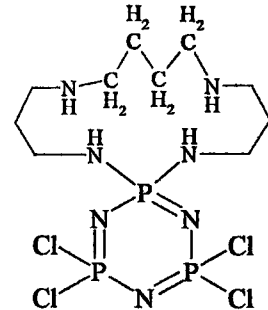
Dispirobino yapısı

Trimerin, spermin ile trietilamin varlığında dietileterde gerçekleştirilen reaksiyonunda dispirobino yapısı (I) baskın olmasına rağmen, oluşması muhtemel onyedici yapı önerilmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır:



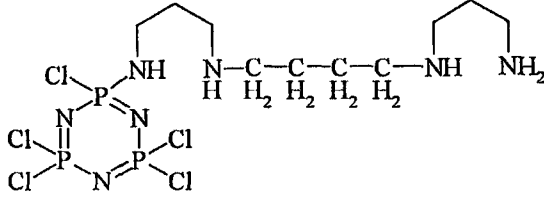
(n)

Bino yapısı



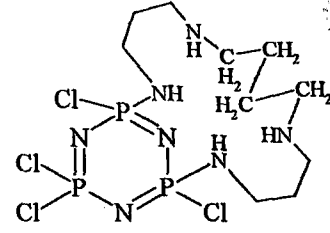
(o)

Spiro yapısı



(ö)

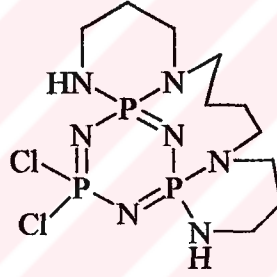
Açık zincir yapısı



(p)

Ansa yapısı

Labarre ve arkadaşları 1989 yılında çözücü sistemini değiştirerek; dietileter yerine kloroform kullanmak suretiyle dispiransa yapılı ürün izole etmişlerdir [Labarre, 1989].



(r)

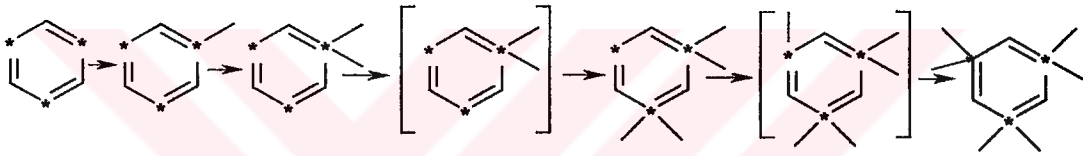
Dispiransa yapısı

Sperminin trimer ile trietilamin varlığındaki reaksiyonu, reaksiyon şartları değiştirilerek yeniden incelenmiştir [Kılıç, 1991]. Çözücü olarak dietileter yerine dietileter:asetonitril karışımı (1:2) kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Labarre'nin çalışmasında uygulanan ayırma yönteminden farklı olarak TLC ve kolon kromatografi teknikleri uygulanmıştır.

### 3.2. Trimerin t-butilamin ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile t-butilamin kloroform ve benzen içinde gerçekleştirilen reaksiyonlarından, mono, 2,2-bis-, 2,4-bis, 2,2,4,4-tetrakis ve heksakis-t-butilamin türevleri  $N_3P_3Cl_{6-n}(NHBu^t)_n$  ( $n = 1,2,4$  ve  $6$ ) hazırlanmıştır [Das, 1965].

t-Butilaminodimetilaminosiklotrifosfazatrien yapılarının oluşumu geminal reaksiyonlara örnek olarak gösterilmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. t-butilaminosiklotrifosfazatrienler için reaksiyon şeması

Trimer ile primer ve sekonder aminlerin reaksiyonlarından aminosiklotrifosfazatrienler ve aminohidroklorürler meydana gelir.



Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), t-butilamin kloroformda 3.5 saat geri soğutucu altında ısıtıldığında, çözücü uzaklaştırılınca yağsı madde kalmaktadır. Kolon kromatografi tekniğinin uygulanmasıyla üç ürün izole edilmiştir. İzole edilen ürünler, t-butilaminopentaklorosiklotrifosfazen, 6,6-bis-t-butilamino-2,2,4,4-tetraklorosiklotrifosfazen (e.n:120-122°C) ve tetrakis-t-butilaminodiklorosiklotrifosfazen (e.n:156°C)'dir (Tablo 3.1). Trimer ile t-butilaminin aşırısı benzende (Tablo 3.2) geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyondan kolon kromatografi tekniği kullanılarak tetrakis-t-butilaminodiklorosiklotrifosfazen (e.n:156°C) izole edilmiştir [Das and Shaw 1965].



**Tablo 3.1. .Ter-bütülamın Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları**

Bileşik	E.N (°C)
$N_3P_3Cl_5(NHBu^t)$	-10-(-11)
$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	120-122
$N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$	156
$N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4.HCl$	295 (dekom.)
$N_3P_3(NHBu^t)_6$	280-282

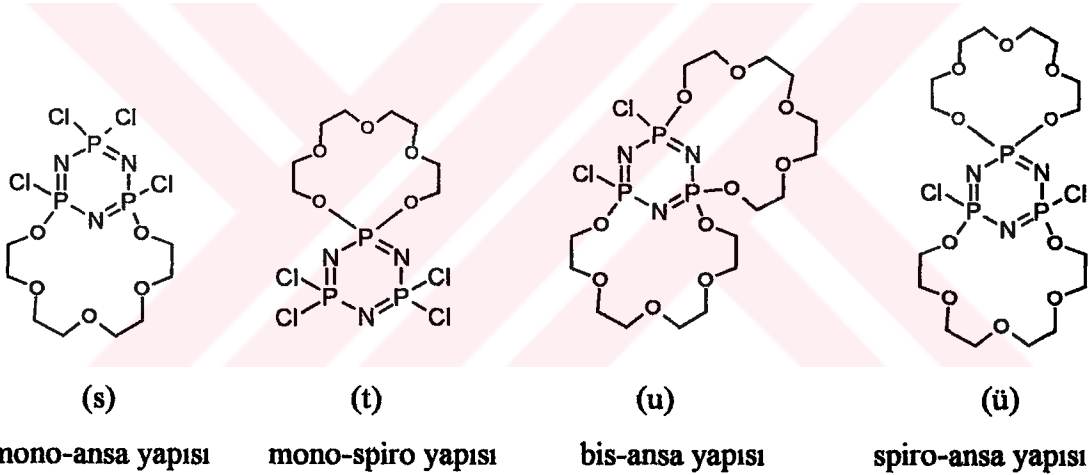
**Tablo 3.2. Tersiyerbütülaminosiklotrifosfazenlerin Hazırlanışı [Shaw, 1965].**

$N_3P_3Cl_6$ ( mmol)	$NH_2Bu^t$ (mmol)	Çözücü	Ürün	Verim (%)
57	230	Klorofom	$N_3P_3Cl_6$	13
			$N_3P_3Cl_5(NHBu^t)$	13
			$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	30
			$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	3.5
28	57	Benzen	$N_3P_3Cl_6$	57
			$N_3P_3Cl_5(NHBu^t)$	18
			$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	8
57	230	Benzen	$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	97
28	173	Benzen	$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$	46
			$N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$	20
28	340	Benzen	$N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$	96

t-Butülaminosiklotrifosfazatrienlerin hidroklorürleri hariç bütün bileşikleri saf halde kolon kromatografi tekniği ile ayrılabilirler, süblimleşme özelliği gösterebilirler, keskin erime noktaları vardır ve TLC'de tek spot halinde görünürler. Bu, bileşiklerin saf olduklarını ve izomer karışımı olmadıklarını gösterir [Das and Shaw 1965].

### 3.3. Trimerin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonları

K.Brandt ve arkadaşları, sodyumhidrür varlığında tetraetilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonunu incelemişlerdir. Bu reaksiyonda polimerik ürünlerin yanı sıra, mono-ansa (s), mono-spiro (t), spiro-ansa (ü) ve bis-ansa (u) türevlerini içeren makrosiklik siklofosfazenler elde edilmiştir. Bu reaksiyonda en yüksek verimle elde edilen mono-ansa türevidir. HCl tutucu olarak piridin kullanıldığında mono-ansa türevi bile çok az miktarda oluşmaktadır. Buradan anlaşıldığı gibi sodyumhidrür kullanıldığında template etki sayesinde makrosiklik ürünlerin oluşumu artmaktadır [Brandt et al., 1995].



### 3.4. Trimerin Anilin ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfaz (trimer) ile anilinin gerçekleştirilen reaksiyonunda, mono, 2,2-bis-, 2,4-bis, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis ve heksakis-anilin türevlerini  $N_3P_3Cl_6 \cdot n(NHPh)_n$  ( $n = 1,2,3,4$  ve  $6$ ) elde edilmiştir. Oluşan ürünlere bakıldığında bu reaksiyonda geminal değişim yolunun baskın olduğu söylenebilir. Daha sonra reaksiyon şartları değiştirilerek bu reaksiyon yeniden incelenmiş ve ürünlerin oluşum verimlerinin değiştiği gözlenmiştir [Shaw, 1970].



Anilinin aşırısı kullanılarak yapılan reaksiyon sonucu hekzaanilin türevi  $N_3P_3(NHPh)_6$  yüksek verimle elde edilmiştir (3.2).



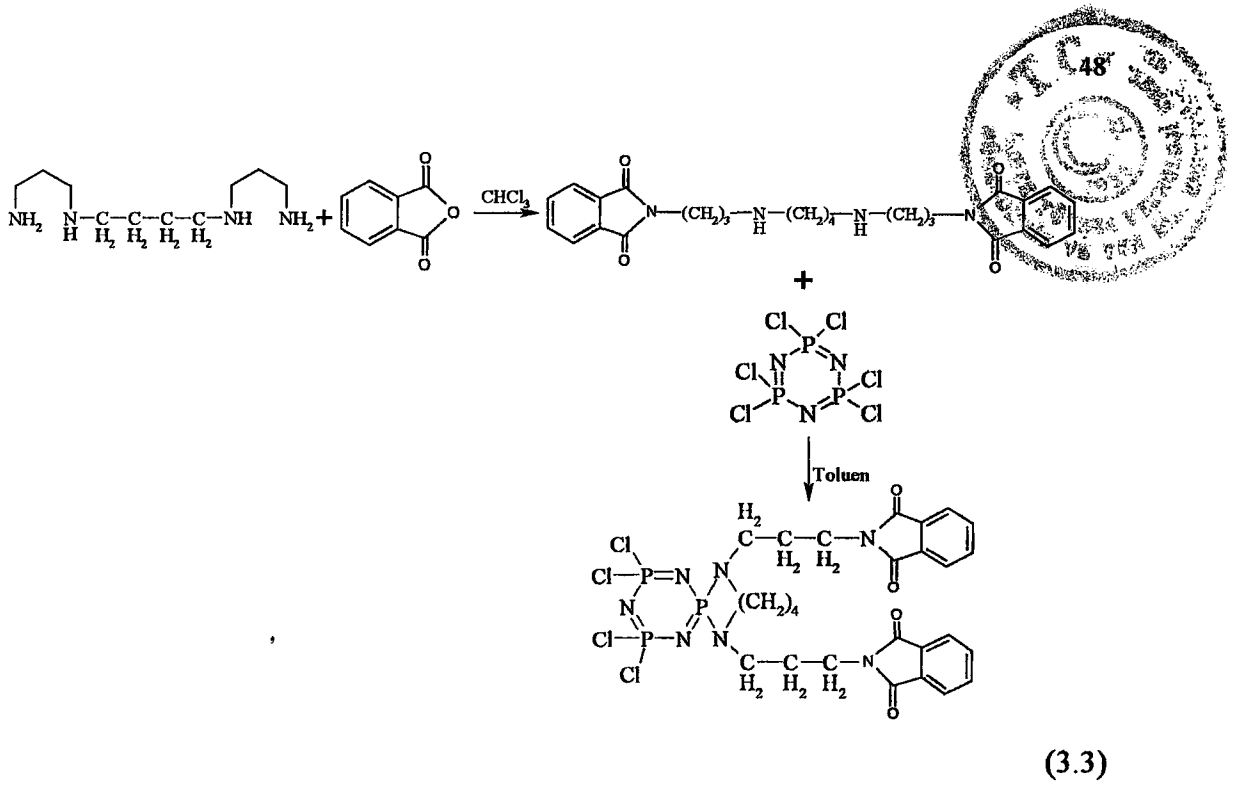
Reaksiyon karışımı altı saat boyunca anilinin kaynama noktasında geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulan karışım, önce su ile sonra da etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün diklormetan-metanol karışımında kristallendirilmiştir [Wollins, 1994].

### 3.5. Sperminin Ftalik anhidrit türevinin trimer ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile trifonksiyonlu veya daha yüksek fonksiyonlu aminlerle az sayıda reaksiyonları incelenmiştir. Poliaminler ile siklofosfazen türevlerinin hazırlanmasındaki amaç, bunların antikanser etkilerinin test edilebilmeleridir.

Amin grupları, hidroksi gruplarından trimere karşı daha nükleofilik özellik gösterdiklerinden, poliaminler polialkollere göre trimer ile daha az sayıda türler oluştururlar [Labarre, 1988].

Labarre'nin çalışmasında, ftalik anhidrit kloroform içinde çözülerek spermin ile dört gün geri soğutucu altında ısıtılmış, gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak ftalik anhidrit spermine bağlanmıştır. Reaksiyonun ikinci basamağında ise ürün toluende çözülerek iki gün trimerle karıştırılmış ve ürün (v) izole edilmiştir (3.3)



(v)

spiro-bidangling yapısı

### 3.6. Değişik Sıcaklıklarda Siklofosfazatrienlerin $^{31}\text{P}$ NMR İncelemeleri

$^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopisi fosfazenlerin yapı inceleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı bileşiklerin spektrumlarında iki veya daha fazla fosfor çekirdeğinin yaklaşması sonucu olarak spektrum değişimi gözlenir. Çözelti içinde düşük sıcaklık  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumlarında piklerin hangi gruba ait olduklarının belirlenmesi daha kolay yapılabilmektedir.

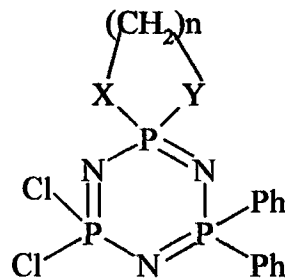
Araştırmacılar, bazı tek çekirdekli fosfor bileşiklerinin  $^{31}\text{P}$  kimyasal kaymalarının sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini belirtmektedirler [Gordon, 1976 and Garenstein, 1976]. Aynı moleküldeki farklı fosfor çekirdeklerinin bağlı kayma hareketlerinin incelenebilir olması nedeniyle siklofosfazenlerdeki  $^{31}\text{P}$  kaymalarının sıcaklığa bağlılığının incelenmesi ilginçtir.



Lantanit kaydırma reaktifleri ve farklı çözücüler, spektrumlardaki değişimlerin yorumlanmasında kullanılırlar. Fakat, Sıcaklığa bağlı olarak alınan  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu özellikleri şöyledir;

- 1) Çekirdekler arasındaki artan kimyasal kayma farkını bulmak için, kimyasal kayma reaktifleri kullanıldığı zaman genişlemiş pikler yaygın olarak gözlenir. Buna rağmen sıcaklık düşürüldüğünde sinyaller genellikle çok daha keskin olarak gözlenir.
- 2) İncelenen örnek, çeşitli sıcaklık aralıklarından geri kazanılabilir, oysaki lantanit kaydırma reaktifleri kullanıldığı zaman örneğin geri kazanılması daha zordur.
- 3) Özel bir çözücüde örneğin çözünürlüğü yüksek değilse çözücü değiştirme bazı zorluklar ortaya çıkarabilir.
- 4) Aynı bileşik için farklı ABX tipi spektrum bulmak için,  $\Delta\nu/J$  değerinin sürekli olarak değiştirilmesi gerekliliği vardır. İstenilen bir kimyasal kayma farkı ( $\nu_A - \nu_B$ ), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yaklaşık kayma bilgilerinden elde edilebilir, bu durum farklı çözücülerde veya çözücü karışımlarında daha zor olabilir. Siklotrifosfazatrienlerin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumlarının sıcaklığa olan duyarlılıkları “ikinci dereceden etki” çalışmalarının incelenmesinde yardımcı olur.

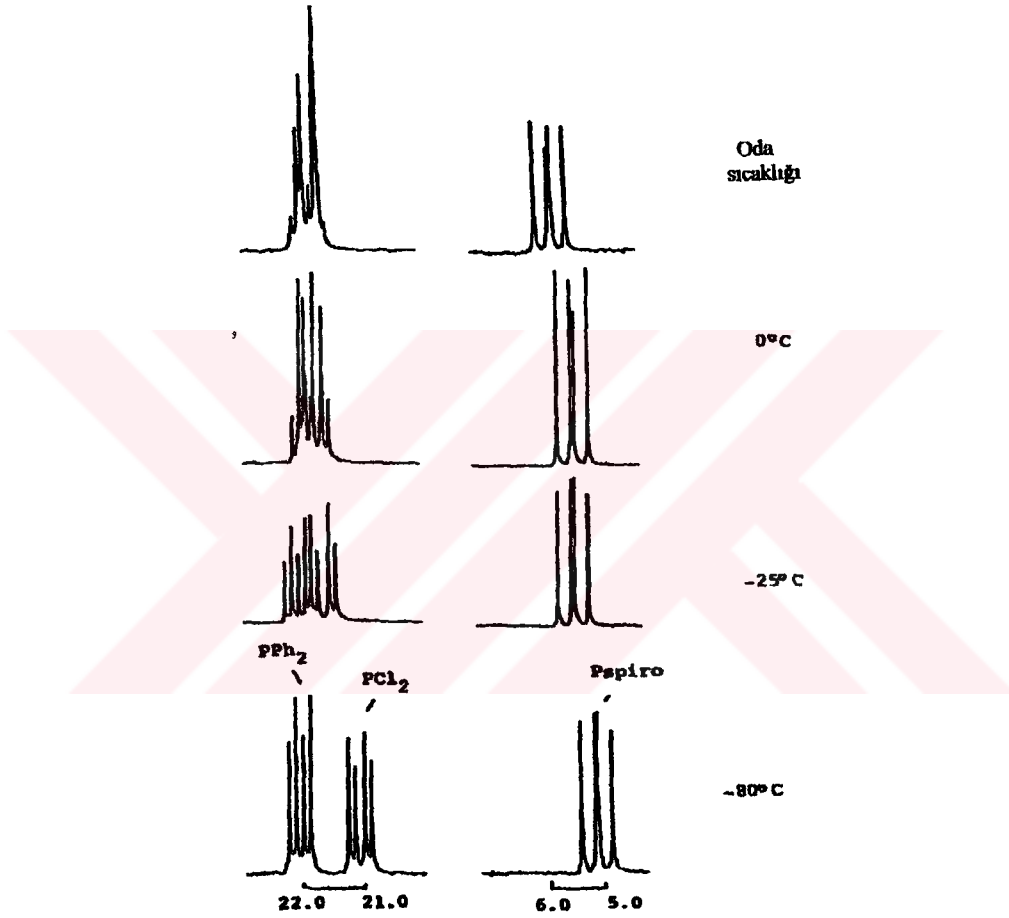
Shaw ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, bazı fenil substitüe fosfazenlerin değişik sıcaklıklarda  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümleri incelenmiştir.



Şekil. 3.2. gem-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bileşiğinin monospiro türevleri



X=Y= O, NH, NMe, ve n=2,3,4 olabilir. Çeşitli sıcaklıklarda  $\equiv\text{PCl}_2$  ve  $\equiv\text{PPh}_2$  gruplarının  $^{31}\text{P}$  çekirdeğinin ikinci derecede etkilerinde ilginç değişiklikler meydana gelir.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_2$  ve  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{Cl}_2$  bileşikleri için farklı sıcaklıklarda ölçülen  $^{31}\text{P}$  NMR değişimleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de görülmektedir.

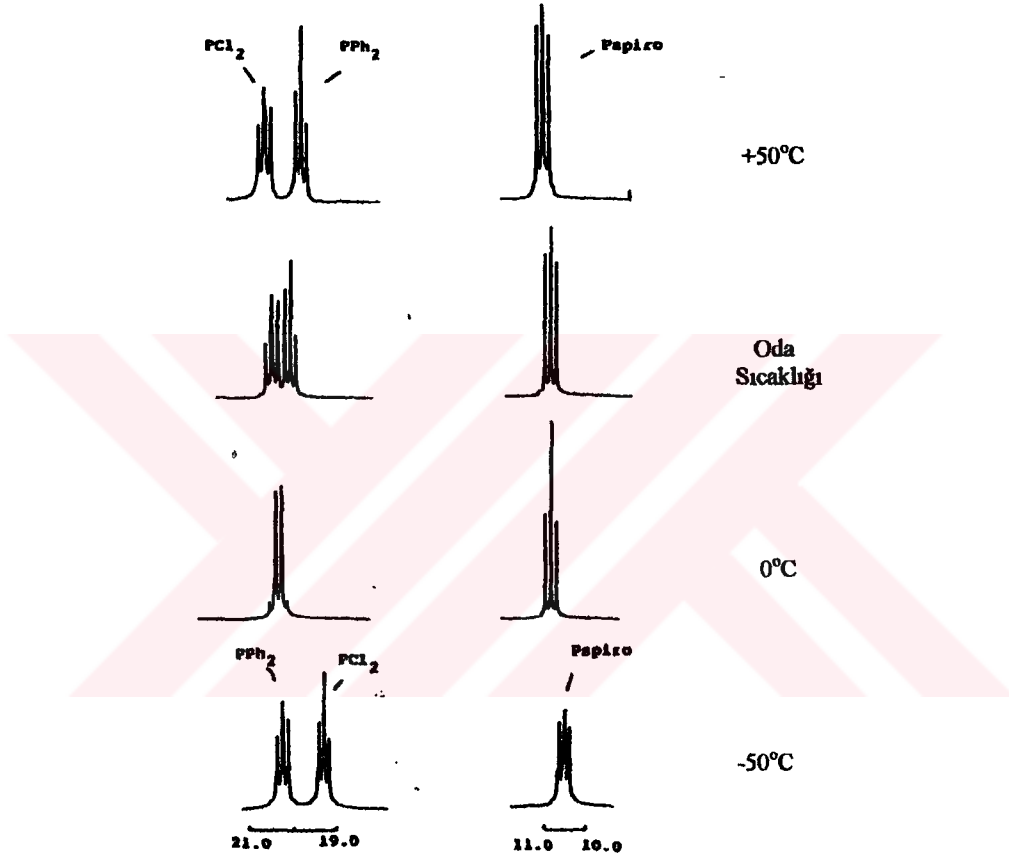


Şekil 3.3.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_2$  bileşiğinin değişik sıcaklıklardaki  $^{31}\text{P}$  NMR’ı

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_2$  bileşiğinin Oda sıcaklığında  $\equiv\text{PPh}_2$  ve  $\equiv\text{PCl}_2$  gruplarının kimyasal kaymaları hemen hemen özdeştir. Düşük sıcaklıklarda  $\nu\text{PCl}_2-\nu\text{PPh}_2$  arasındaki kimyasal kayma farkı sıcaklık farkının artmasına bağlı olarak artar.

$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$  bileşiginde,  $\equiv PCl_2$  ve  $\equiv PPh_2$  fosfor çekirdeklerinin yaklaşık inversionu, oda sıcaklığının altında gözlenir [Deutsch, 1988].

$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$  bileşiği için bu inversion lock çözücü olarak  $CD_2Cl_2$  ve  $CDCl_3$  kullanıldığında sırasıyla 8 ve  $15^\circ C$ 'dir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4.  $N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$  bileşiginin değişik sıcaklıklardaki  $^{31}P$  NMR'ı

## 4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

**Tablo 4.1.** Bu çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Spermin	Merck Ltd.	107901	Sentez için, >97.0 %
Dietileter	Merck Ltd.	100926	Ekstra saf, ≥99.5 %
Trietilamin	Fluka Ltd.	90342	Sentez için, >98.0 %
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, ≥98.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
Anilin	Merck Ltd.	822256	Ekstra saf, >99.0 %
Etil asetat	Fluka Ltd.	45780	Ekstra saf, >99.0%
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, ≥95.0 %
n-Heptan	Merck Ltd.	104365	Ekstra saf, ≥99.0 %
Hidroklorik asit	Merck Ltd.	100319	Sentez için, 32%
Kloroform	Merck Ltd.	102431	Ekstra saf, 99.0-99.4 %
Metanol	Merck Ltd.	106008	Ekstra saf, ≥99.5 %
Alüminyum Klorür	Merck Ltd.	801082	Susuz, sentez için
Petrol eteri	Fluka Ltd.	77380	(40-70°C)
t-butilamin	Merck Ltd.	801546	Ekstra saf, ≥99.0 %
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0200 mm
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min 99.0 %
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Tetraetilenglikol	Merck Ltd.	808619	Sentez için, >97%
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
Benzen	Merck Ltd.	101782	Ekstra saf, ≥99.5 %
Ninhidrin	Merck Ltd.	106762	Analiz için
Asetik asit	Merck Ltd.	100056	Ekstra saf, 100 %
n-Bütanol	Merck Ltd.	822262	Sentez için, ≥ 99.0 %
Asetonitril	Merck Ltd.	800015	Sentez için, ≥ 99.0 %
Nitrometan	Merck Ltd.	820894	Sentez için, >98.0 %

**Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar**

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-ANKARA
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birkbeck College
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffractometer	Enraf Nonius KappaCCD	Southampton Üniversitesi

## 5.DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1.Genel İşlemler

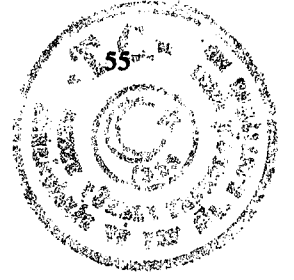
Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

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

**Kuru Heptan Hazırlanması:** NaH'ün parafinden temizlenmesi amacıyla kullanılan heptan metalik Na üzerinde geri soğutucu altında altı saat ısıtıldı ve kullanmadan önce argon atmosferinde distillendikten sonra kullanıldı.

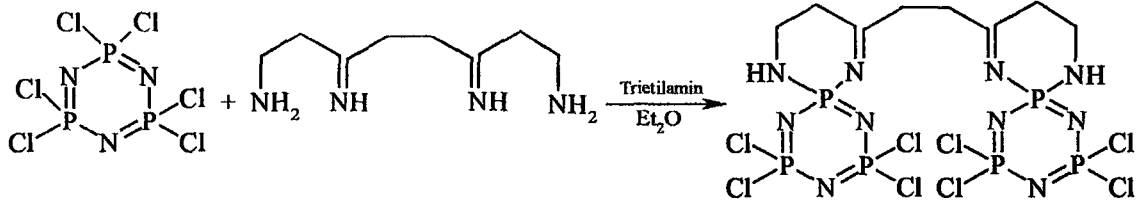
**TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması:** Ninhidrin (0.3 g), n-bütanol (100ml) ve asetik asitten (5 ml) oluşan çözücü karışımı, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

**Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması:**  
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.



## 5.2. Deneyler

### 5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile Sperminin Reaksiyonu



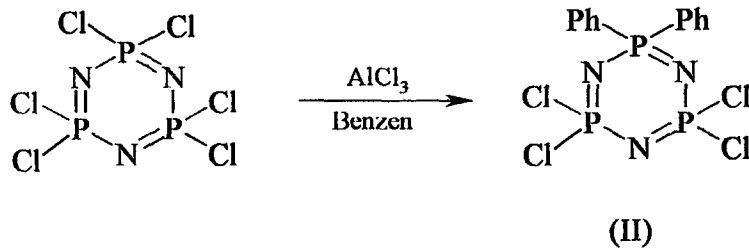
(I)

(5.1)

Argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) (7.5 g., 0.021 mol), 125 ml dietileter ile 500 ml'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Trietilamin (2,5 g., 0.025 mol) damla damla ilave edilirken mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı aseton-sıvı azot sistemiyle yaklaşık  $-70^{\circ}\text{C}$  ye kadar soğutuldu. Bu çözelti üzerine, sperminin (4.25 g., 0.021 mol) 200 ml dietileterdeki çözeltisi 250 ml'lik basınç dengeli damlatma hunisi ile bir saatte damla damla ilave edildi. Yedi gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülde, süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün üç kez 100 ml hekzan ile yıkandı. Bu işlemle reaksiyona girmeden kalan heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ortamdan uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-tetrahidrofuran (2:1) kullanılarak kolon (3 cm, 45 cm) kromatografi tekniğiyle ürün (I) izole edildi. İzole edilen ürün diklormetan-dietileter (1:5) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (I) (2.7 g.,  $3.58 \times 10^{-3}$  mol), (e.n:  $225-227^{\circ}\text{C}$ ), %17 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (I) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.



## 5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle Fenillenmesi

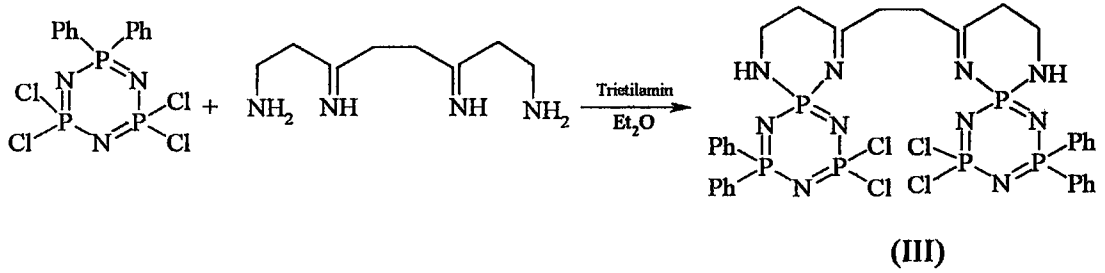


(5.2)

Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak [Acock and Shaw, 1964], hekzaklorosiklotrifosfazatrien (7.5 g., 0.0216 mol) 250 ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda 65 ml kuru benzen ile çözüldü ve çözelti, aseton-sıvı azot karışımında yaklaşık  $-70^{\circ}\text{C}$  ye kadar soğutuldu. Susuz, toz alüminyum klorür (5.8 g., 0.0434 mol) hızlı bir şekilde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı  $95-100^{\circ}\text{C}$ ). Reaksiyon karışımı, sıcaklık oda sıcaklığına düşünceye kadar bekletildi ve buzlu, 2N 200ml HCl çözeltisine döküldü. Sulu faz benzen ile 3-4 defa ekstrakte edildi. Benzen fazları birleştirilip sodyumsülfat üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak benzen uzaklaştırıldı. Sarı renkli, 9.11g ham ürün elde edildi. Adsorban olarak silikajel (230-400 mesh) ve yürütücü olarak da petrol eteri ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ) kullanılarak kolon (3.5 cm, 70 cm) kromatografisi uygulandı. Önce reaksiyona girmeden kalan trimer ayrıldı. TLC ile kontrol edilerek kolondan trimer gelişi bittikten sonra, petrol eteri ( $40-60^{\circ}\text{C}$ )-benzen (4:1) çözücü karışımı yürütücü olarak kullanılmak suretiyle ürün (II) (e.n:  $93^{\circ}\text{C}$ ) izole edildi. İzole edilen ürün diklormetan-petrol eteri (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (II) (2.5 g., 0.0058 mol), %27 verimle elde edildi (5.2). Elde edilen ürünün (II) yapısı; FT-IR ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

### 5.2.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien

#### Reaksiyonu

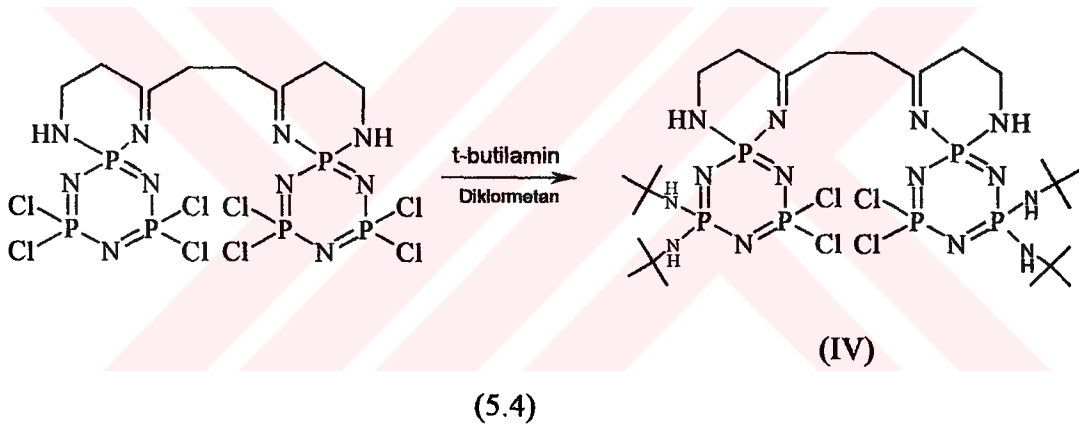


2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (6.17 g., 0.0143 mol), 200 ml dietileterde argon atmosferi altında üç boyunlu ve yuvarlak dipli 500 ml'lik bir balonda çözüldü. Trietilamin (5.8 g., 0.057 mol) ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon ortamı aseton-sıvı azot sistemiyle yaklaşık  $-70^{\circ}\text{C}$  ye kadar soğutuldu. 200 ml dietileterde çözülen spermin (2.9 g., 0.0143 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı onüç gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım G4 filtreden süzülde, süzuntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürüne yürütücü olarak diklormetan ve adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) kullanılarak kolon kromatografisi uygulandı. Reaksiyona girmeden kalan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ayrıldı. Daha sonra yürütücü olarak diklormetan-etilasetat (1:1) çözücü sistemi kullanılarak ürün (III) ayrıldı. Erime noktası  $70-75^{\circ}\text{C}$  olan Ürün (III) ( $1.5\text{ g.}, 1.64 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) %11.45 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (III) yapısı; kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.  $^{31}\text{P}$  NMR incelemeleri ile ürünün diastereoizomer karışımı olduğu tespit edildi (Spektrum 6.12 ve Spektrum 6.13). Değişik çözücü sistemleri denenerek TLC ile diastereoizomer karışımı için uygun kolon kromatografi sistemi belirlenmeye çalışıldı. Diklormetan-tetrahidrofuran (10:1) çözücü karışımı ve silikajel (70-230 mesh) kullanılarak kolon



kromatografisi tekniği ile diastereoizomer karışımı ayrılmaya çalışıldı. Fraksiyon tüplerine oldukça az miktarlarda yavaş yavaş damlatılarak fraksiyonlar (47 adet) toplandı. Herbir fraksiyon TLC ile titiz bir şekilde kontrol edilerek uygun kristallendirme ortamlarında kristallendirildikten sonra mikroskop altında kristal görünümlerine göre elle ayırım yapıldı. Bu ayırım sonunda elde edilen kristaller, yeniden kristallendirilerek diastereoizomerlerin izolasyonu başarılabilir. İzole edilebilen herbir izomerin yapısı (III/1 ve III/2), X-ışım kırınım tekniğinin uygulanmasından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

#### 5.2.4. Trimerin Spermin Türevi(I) ile t-butilaminin Reaksiyonu

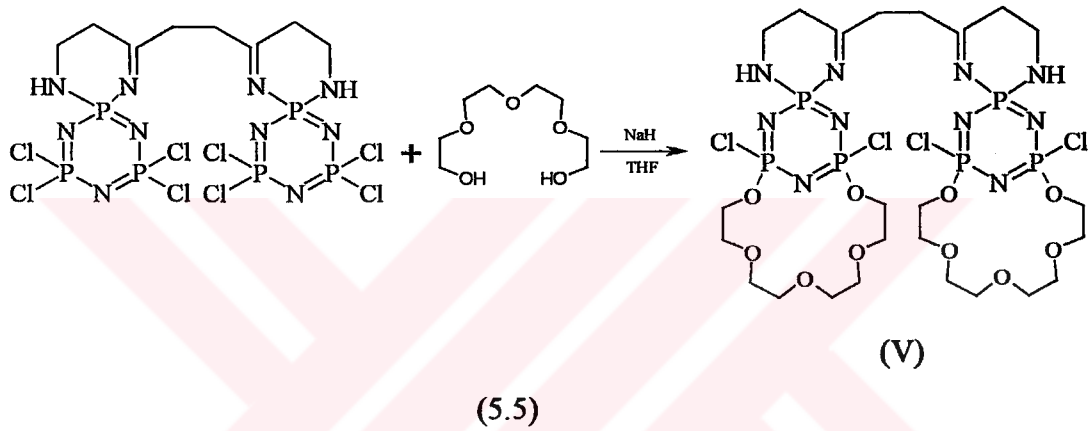


Trimerin spermin türevi (I) (1g.,  $1.33 \times 10^{-3}$  mol), iki boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir balonda argon atmosferinde 10 ml diklormetan ile çözülerek üzerine t-butilamin (40 g., 0.55 mol) damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek sekiz gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü, süzütünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-tetrahidrofur (2:1) kullanılarak kolon (3 cm, 54 cm) kromatografi tekniğiyle iki diastereoizomer ürün (IV/1 ve IV/2) izole edildi. Erime noktası  $206^{\circ}\text{C}$  olan beyaz katı ürün (IV/1) ( $0.35$  g.,  $3.89 \times 10^{-4}$  mol) %29 verimle elde edildi. Diklormetan-benzen (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Erime noktası  $201^{\circ}\text{C}$  olan beyaz katı ürün (IV/2) ( $0.25$  g.,  $2.77 \times 10^{-4}$  mol) %20.8 verimle elde edildi.



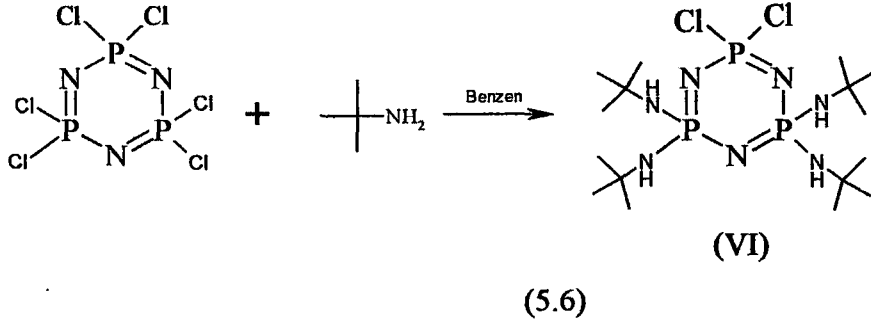
Diklormetan:nitrometan (2:1) çözücü sisteminde yeniden kristallendirildi. Elde edilen ürünün (IV/1) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve x-ışını kırınım ölçümleri ve (IV/2) bileşiğinin yapısı da  $^{31}\text{P}$  NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

### 5.2.5. Trimerin Spermin Türevi(I) ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu



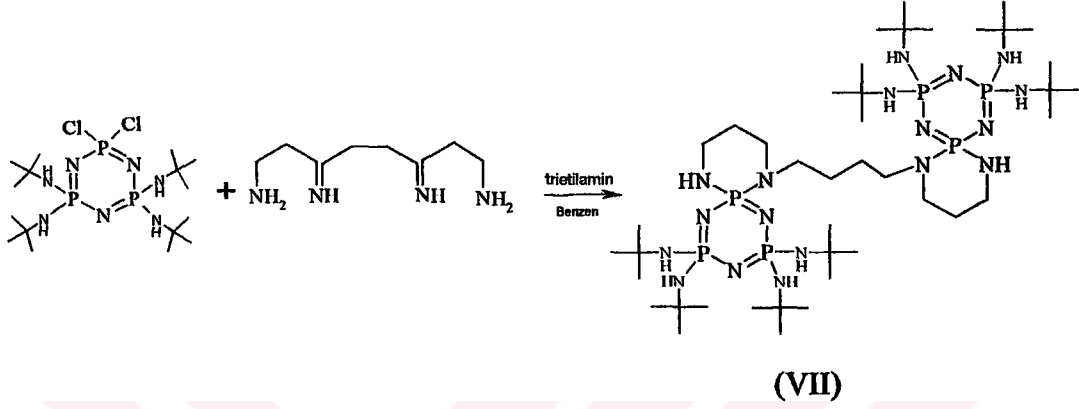
Trimerin spermin türevi (I) (1 g.,  $1.33 \times 10^{-3}$  mol), 250 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli bir balonda 100 ml kuru tetrahidrofuran ile argon atmosferinde çözüldü ve tetraetilenglikol (0.52 g.,  $2.65 \times 10^{-3}$  mol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon ortamı aseton-sıvı azot sistemiyle yaklaşık  $-70^\circ\text{C}$  ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH ( 0.21 g. ,  $8.75 \times 10^{-3}$  mol) ve 75 ml tetrahidrofuran ilave edilerek reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek beş saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülde, süzütünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-tetrahidrofuran (2:1) kullanılarak kolon kromatografi tekniğiyle ürün (V) izole edildi. Erime noktası  $170-175^\circ\text{C}$  olan beyaz katı ürün ( $0.28$  g.,  $2.75 \times 10^{-4}$  mol) %21 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (V) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

### 5.2.6. Trimer ile t-butilaminin Reaksiyonu



Literatürde belirtilen yöntem uygulanarak [Das and Shaw, 1965], heksaklorosiklotrifosfazen (10 g., 0.0287 mol) ve t-butilamin (24.84 g., 0.34 mol) 250 ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda 75 ml kuru benzen ile çözüldü. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek karışım 18 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü, süzütünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da Kloroform-THF (2:1) kullanılarak kolon kromatografi tekniğiyle ürün (VI) izole edildi. Erime noktası 156°C olan beyaz katı ürün (6.5 g., 0.013 mol) %48.5 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (VI) yapısı; elementel analiz ve kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

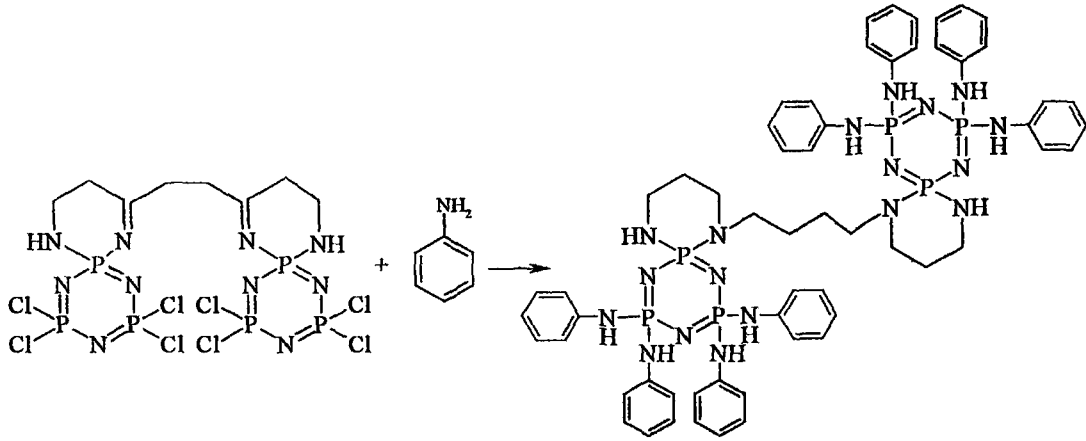
### 5.2.7. 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-*t*-butilaminosiklotrifosfazatrien ile Sperminin Reaksiyonu



(5.7)

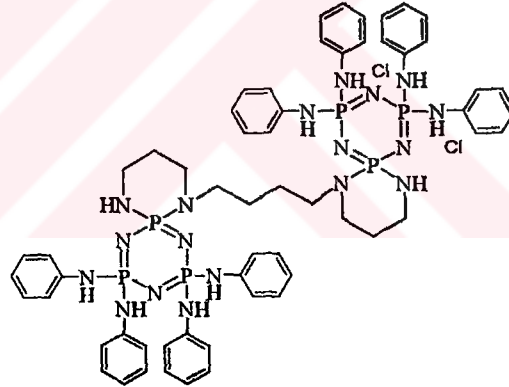
2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-*t*-butilaminosiklotrifosfazatrien (4.5 g.,  $9.1 \times 10^{-3}$  mol), spermin (1.84 g.,  $9.1 \times 10^{-3}$  mol), trietilamin (3.68 g., 0.036 mol); 250 ml'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balona argon atmosferinde konularak üzerine 80 ml benzen ilave edildi. Bu karışım, magnetik karıştırıcı ile beş gün geri soğutucu altında karıştırılarak ve reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek ısıtıldı. Reaksiyon karışımı, G4 filtreden süzüldü, süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (230-400 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-tetrahidrofur (2:1) kullanılarak kolon (3 cm, 45 cm) kromatografi tekniğiyle ürün (VII) izole edildi. İzole edilen ürün diklormetan-hekzan (1:1) çözücü sisteminde yeniden kristallendirildi. Ürün (VII) (0.9 g.,  $8.6 \times 10^{-4}$  mol), kristal olup (e.n: 168-171°C), %9.5 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (VII) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

### 5.2.8. Trimerin Spermin Türevi (I) ile Anilinin Reaksiyonu



(VIII)

+



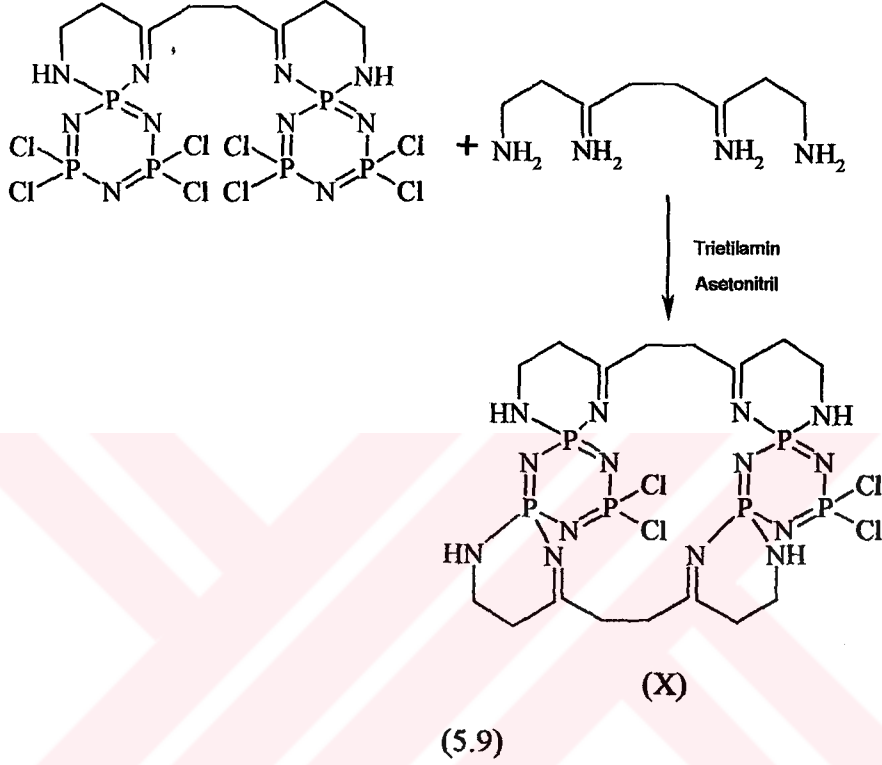
(IX)

(5.8)

İki boyunlu 250 ml'lik yuvarlak dipli bir balonda bulunan anilin (8.15 g., 0.0876 mol) üzerine, trimerin spermin türevi (I) (1 g.,  $1.33 \times 10^{-3}$  mol), argon atmosferi altında damla damla ilave edildi. Bu karışım üç saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, banyo sıcaklığı  $110^{\circ}\text{C}$  olacak şekilde sekiz saat geri soğutucu altında karıştırılarak ve reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek ısıtıldı. Isıtma işlemi durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelen

reaksiyon karışımı,  $-25^{\circ}\text{C}$ 'de 18 saat bekletildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı su ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Toplanan diklormetan fazları sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda diklormetan uzaklaştırıldı. n-Hekzanda çöktürülen ham ürün, adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-etil asetat (1:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi uygulanarak ayrıldı. Erime noktası  $236^{\circ}\text{C}$  olan beyaz, katı ürün (VIII) (0.3 g. ,  $2.49 \times 10^{-4}$  mol) %18.7 verimle ve  $m.p. > 250^{\circ}\text{C}$  olan beyaz katı ürün (IX) (0.2 g.,  $1.63 \times 10^{-4}$  mol) % 12.3 verimle elde edildi,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hekzan çözücü sisteminde kristallendirildi (5.6). Elde edilen ürünün (VIII) yapısı kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, elementel analiz,  $^{31}\text{P}$  NMR ve (IX) ürününün yapısı da  $^{31}\text{P}$  NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

### 5.2.9. Trimerin Spermin Türevi (I) ile Sperminin Reaksiyonu

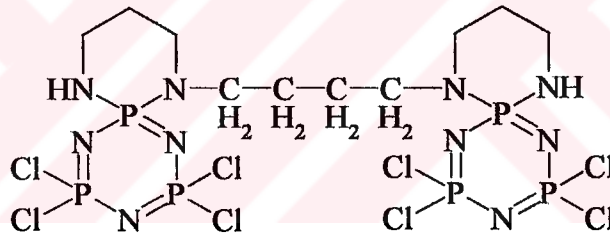


Trimerin spermin türevi (I) (3 g.,  $3.98 \times 10^{-3}$  mol), trietilamin (1.67 g., 0.016 mol) ve spermin (0.81 g.,  $3.98 \times 10^{-3}$  mol), 500 ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda 200 ml asetonitril ile çözüldü. TLC ile kontrol edilerek karışım sekiz gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülür, süzütünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) ve yürütücü olarak da diklormetan-etilasetat (5:1) kullanılarak kolon kromatografi tekniğiyle ürün (X) izole edildi. Diklormetan: hekzan (1:1) sisteminde kristallendirildi. Erime noktası  $>250^{\circ}\text{C}$  olan beyaz kristal ürün (0.1 g.,  $0.237 \times 10^{-4}$  mol) %0.6 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (X) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile sperminin dietileterde trietilamin varlığında etkileştirilmesi sonucu, iki trimer halkasına bir sperminin bağlandığı dispiro-bino yapısındaki ürün I elde edildi (Şekil 6.1). Bu bileşiğin (I) yapısı FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Çalışmamızda I bileşiği ileri reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 6.1. Trimerin spermin türevi (I)

Beyaz, katı kristal olan bileşiğin (I) erime noktası  $225\text{-}227^\circ\text{C}$ 'dir.

Bu bileşiğin (I)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.  $^{31}\text{P}$  NMR'nun ölçümünde ise çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve dış standart olarak  $\%85 \text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır.

I Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ),  $3346 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3271 \text{ cm}^{-1}$  N-H gerilmesi;  $2983 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2934 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2873 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi;  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1446 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1426 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1396 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1376 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1323 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi;  $1231 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1175 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1152 \text{ cm}^{-1}$  P=N gerilmeleri;  $1126 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi;  $1093 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1064 \text{ cm}^{-1}$  C-N gerilmesi;  $917 \text{ cm}^{-1}$ ,  $854 \text{ cm}^{-1}$ ,  $829 \text{ cm}^{-1}$  N-H



düzlem dışı eğilmesi;  $570\text{ cm}^{-1}$ ,  $459\text{ cm}^{-1}$  P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.1). Literatürde [Labarre, 1984] N-H grubu için  $3345$  ve  $3270\text{ cm}^{-1}$ 'de iki band gözleendiği, fakat  $3270\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın Pspiro grubunda bulunan N-H gerilmesine ait olduğu belirtilmektedir.

I Numaralı bileşiğin **Electron Impact (EI)** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (I) ait moleküler  $\text{MH}^+$  piki  $753\text{ m/z}$ ; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $716\text{ m/z}$ ; iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $680\text{ m/z}$ ; üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $646\text{ m/z}$ ; dört klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $608\text{ m/z}$ ; beş klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $576\text{ m/z}$ ; beş klor atomu ve  $\text{N}_3\text{P}_3\text{N}_2(\text{CH}_2)_3$  grubunun ayrılması ile  $401\text{ m/z}$ ; beş klor atomu,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{N}_2(\text{CH}_2)_3$  grubu ve  $-\text{CH}_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun  $388\text{ m/z}$ ; beş klor atomu,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{N}_2(\text{CH}_2)_3$  grubu, iki adet  $-\text{CH}_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun  $374\text{ m/z}$ 'de pik gözlenmektedir (Spektrum 6.2).

#### Elementel Analiz:

**Tablo 6.1.** I numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	16.38	2.85	18.26
Hesaplanan	15.98	2.95	18.63

I Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda** ( $298^\circ\text{K}$ )  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemi gözlenmektedir.  $\delta = 10.3\text{ ppm}$ 'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik ve  $\delta = 22\text{ ppm}$ 'de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Pspiro grubundaki fosfor atomu  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ( $^2\text{J}_{\text{PP}}=40.4\text{ Hz}$ ) ve  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomu da Pspiro grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye ( $^2\text{J}_{\text{PP}}=40.4\text{ Hz}$ ) yarılmıştır (Spektrum 6.3).

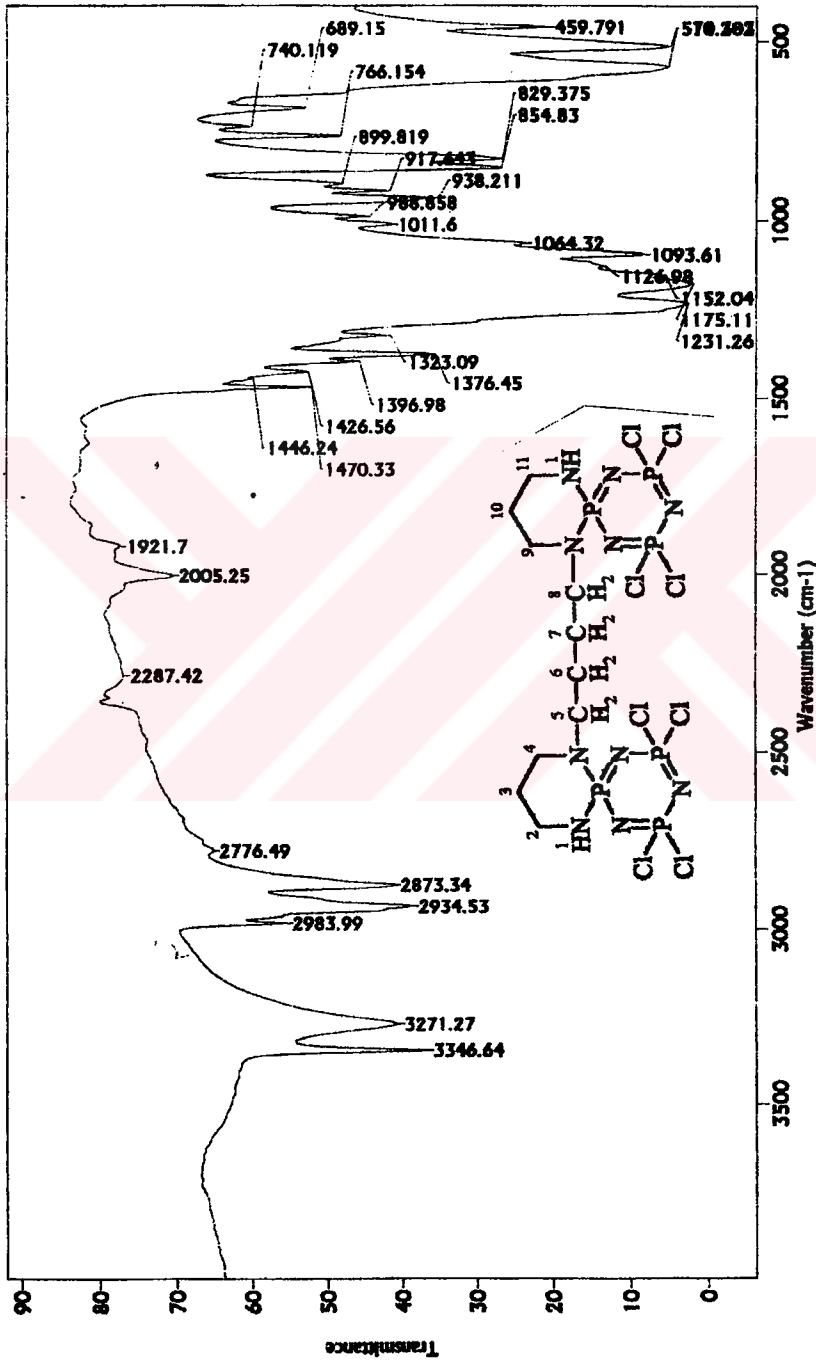
I Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmiş (proton coupled)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda**  $\delta=10-11\text{ ppm}$ 'de Pspiro grubundaki fosfor atomu diğer fosfor atomlarından ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır.  $\delta=22$

ppm'deki  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.4).

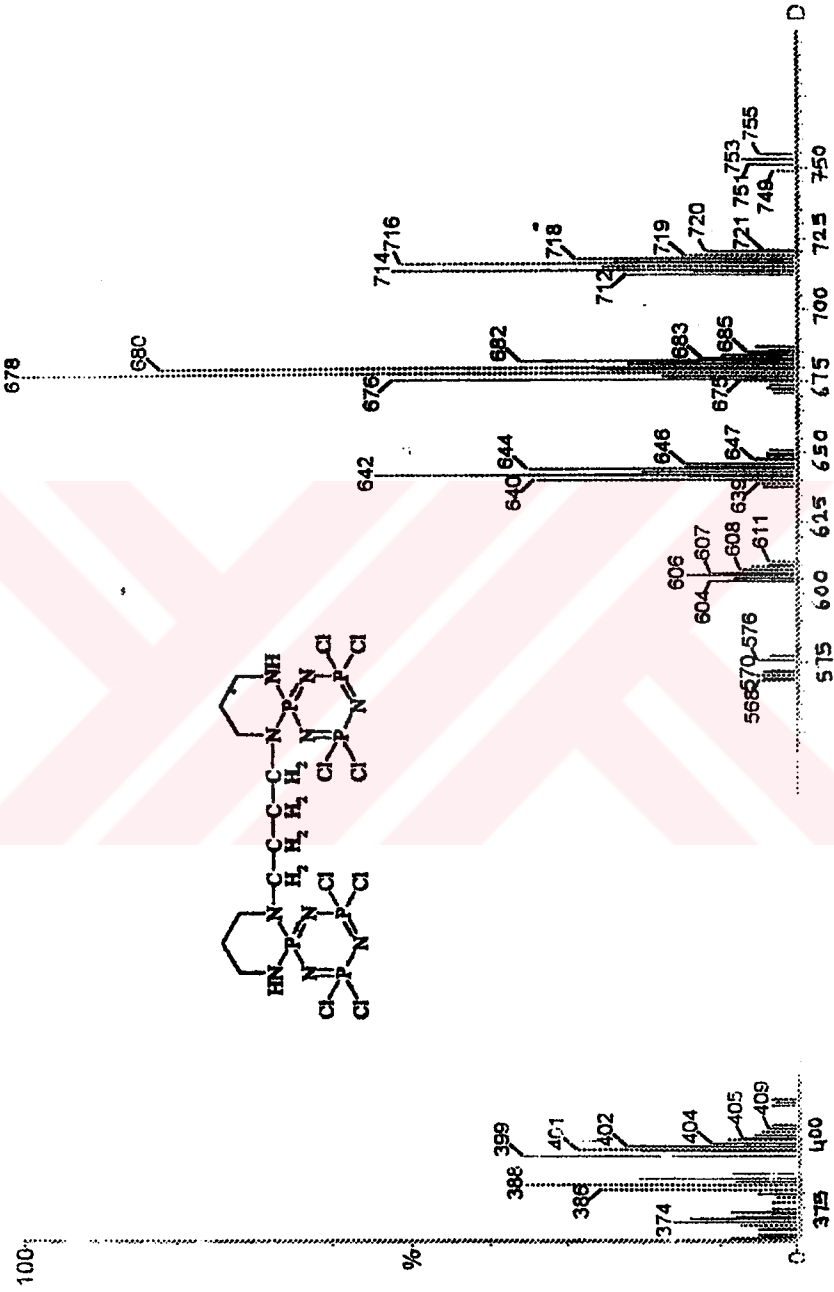
I Numaralı bileşiğin fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda,  $\delta=1.5-1.6$  ppm'deki pik 6 ve 7 No'lu  $\text{CH}_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan ve fosfordan dolayı çoklu pikler olarak görülmektedir.  $\delta=1.68$  ppm'deki pik,  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde kalmış olan suya aittir.  $\delta=1.8-1.9$  ppm'deki pik 3 ve 10 No'lu  $\text{CH}_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan protonlardan ve fosfordan dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır.  $\delta=2.7$ 'de  $-\text{NH}$  protonlarına ait pik bulunmaktadır.  $\delta=2.8-2.9$  ppm'deki pik çoklukları, 2 ve 11 No'lu  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan iki protondan ve fosfordan dolayı çoklu pikler olarak görülmektedir.  $\delta=3.1-3.3$  ppm arasındaki pik çoklukları 5, 8, 4 ve 9 No'lu  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan protonlardan ve fosfordan dolayı çoklu pikler olarak görünmektedir. İntegral değerleri de sırasıyla 2:2:1:2:2:2 olup 4,4,2,4,4,4 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 6.5).

I Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled) fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda,  $\delta=24.8$  ppm'de (literatürde 24.62 ppm) 5 ve 6 no'lu C'lara ait ikili pik ( $^3J_{\text{CP}}=5.39$  Hz);  $\delta=26.6$  ppm'de (literatürde 26.63 ppm) 2 ve 9 No'lu C'lara ait ikili pik ( $^3J_{\text{CP}}=2.39$  Hz);  $\delta=40.5$  ppm'de (literatürde 40.53 ppm) 1 ve 10 No'lu C'lara ait ikili pik ( $^2J_{\text{CP}}=1.8$  Hz);  $\delta=46.5$  ppm'de (literatürde 46.65 ppm) 3 ve 8 No'lu C'lara ait ikili pik ( $^2J_{\text{CP}}=2.02$  Hz);  $\delta=47.4$  ppm'de (literatürde 47.42 ppm) 4 ve 7 No'lu C'lara ait ikili pik ( $^2J_{\text{CP}}=2.05$  Hz); gözlenmektedir. Bu karbon atomlarının her biri, Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmışlardır (Spektrum 6.6) [Kılıç, 1991].

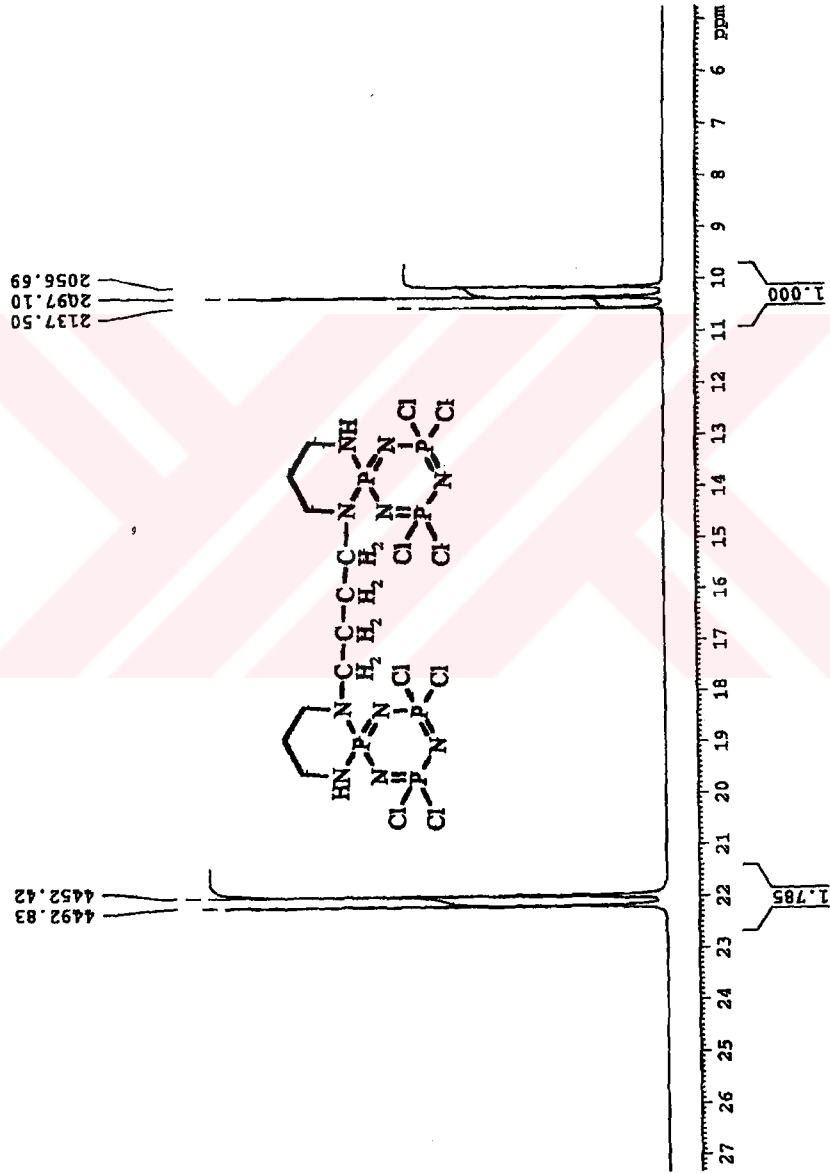
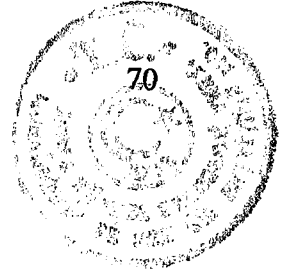
I Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda,  $\delta=24.8$  ppm'de 5 ve 6 No'lu C'lara ait bir pik,  $\delta=26.6$  ppm'de 2 ve 9 No'lu C'lara ait bir pik,  $\delta=40.5$  ppm'de 1 ve 10 No'lu C'lara ait bir pik;  $\delta=46.5$  ppm'de 3 ve 8 No'lu C'lara ait bir pik ve  $\delta=47.4$  ppm'de 4 ve 7 No'lu C'lara ait bir pik gözlenmektedir (Spektrum 6.7).



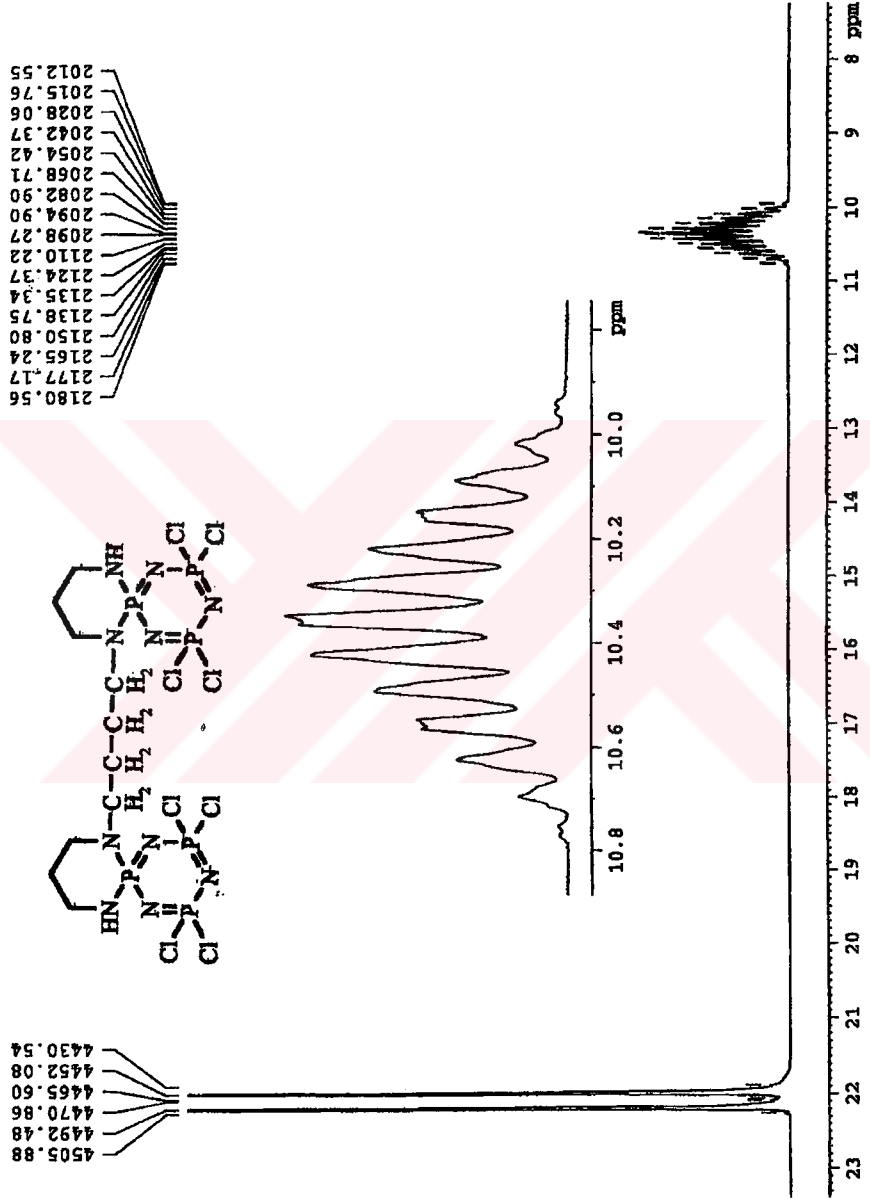
Spektrum 6.1 : I Numaralı Bileşenin FT-IR Spektrumu



Spektrum 6.2 : I Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu

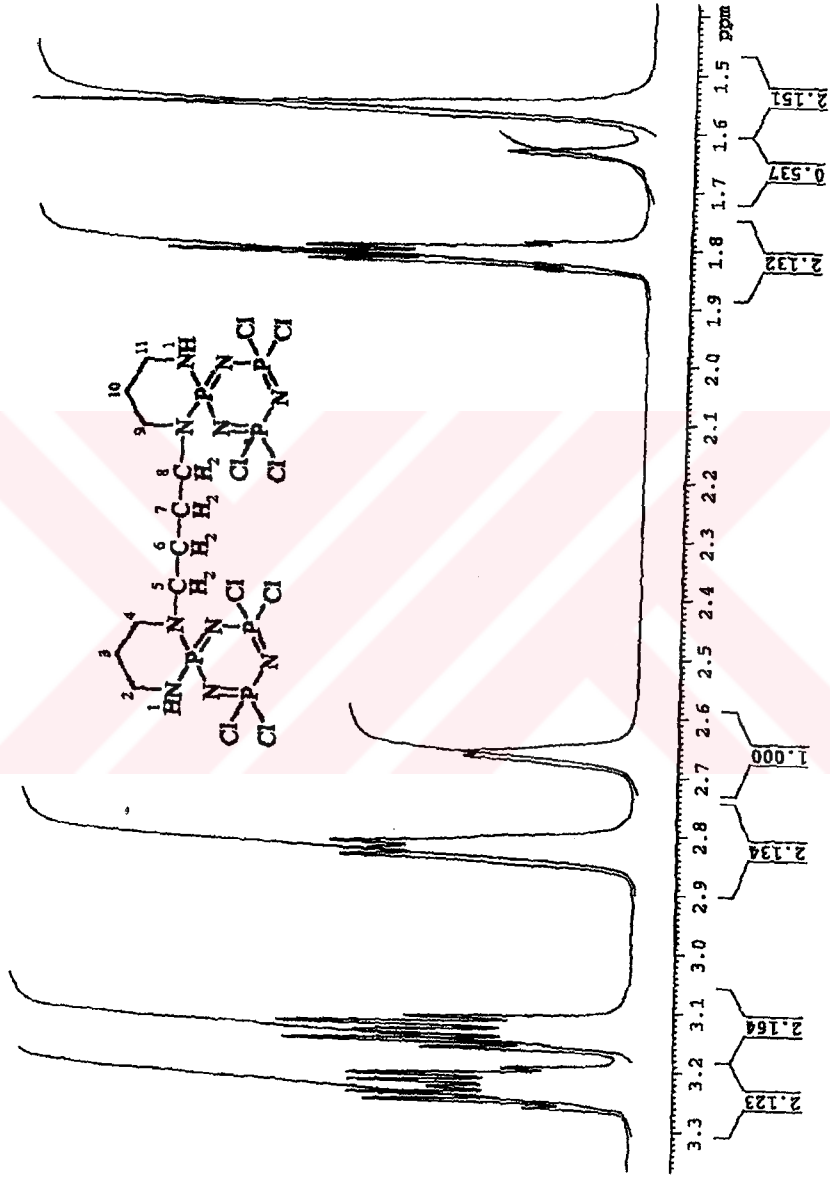


**Spektrum 6.3 : I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu**

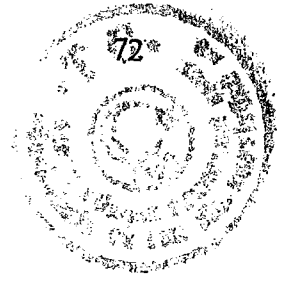


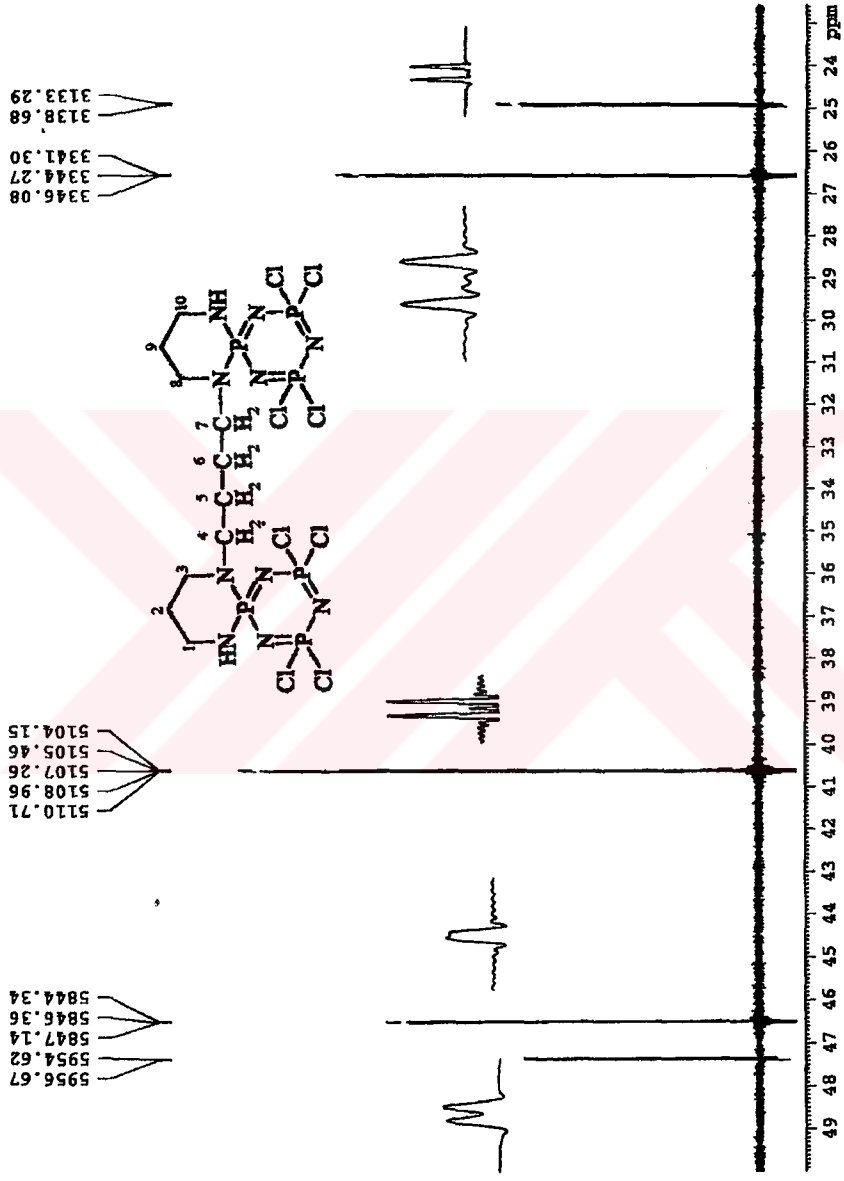
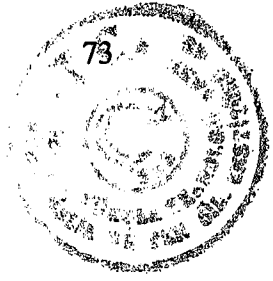
**Spektrum 6.4 : I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**





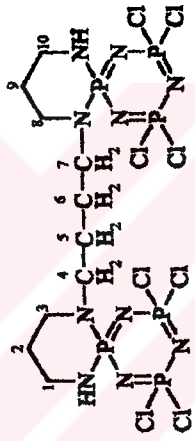
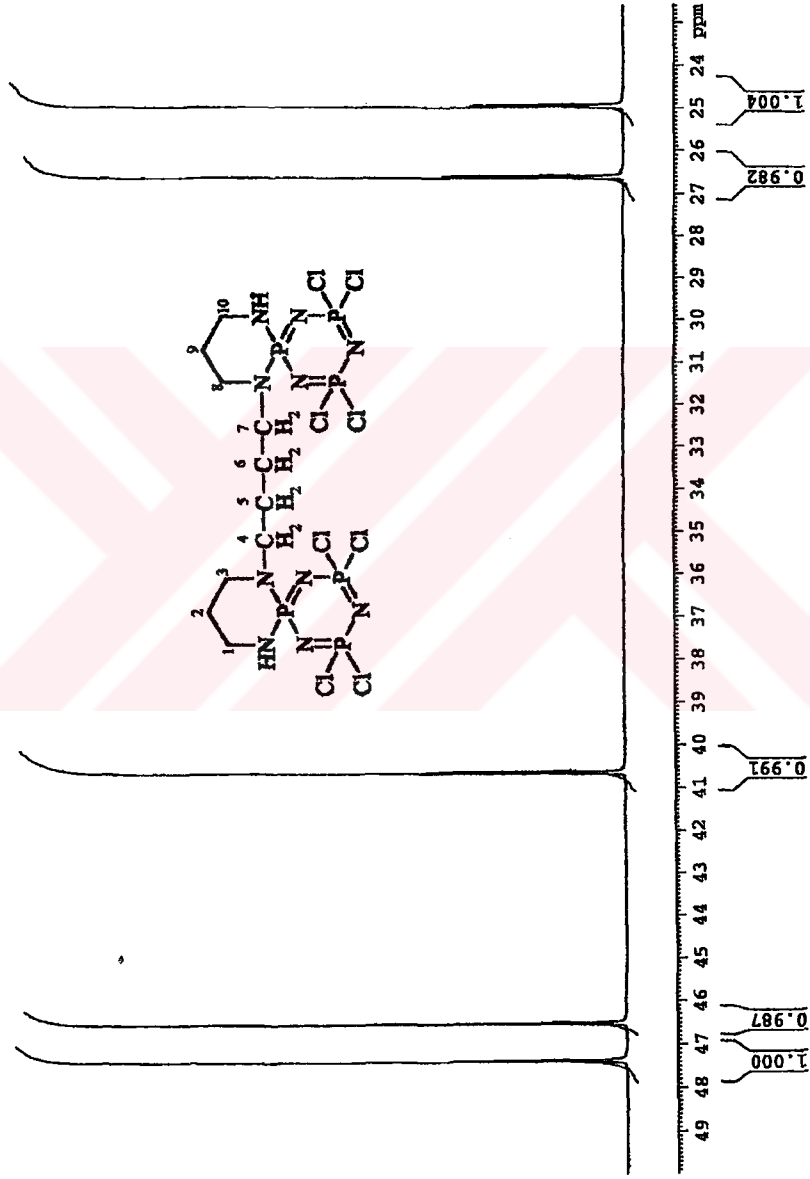
**Spektrum 6.5 : I Numaralı Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**





**Spektrum 6.6 : I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş Fosfor ile Eşleşmiş <sup>13</sup>C NMR Spektrumu**



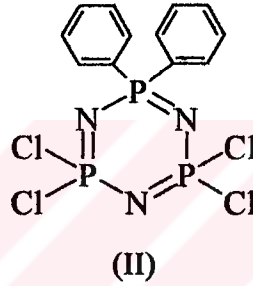


**Spektrum 6.7 : I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**

## 6.2. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien

### Bileşiğinin (II) Yapı Analizi

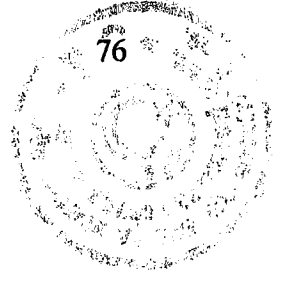
Trimerin, benzen ile susuz alüminyum klorürün katalizörlüğündeki reaksiyonunda, 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (II) bileşiği elde edildi (Şekil 6.2). Bu bileşiğin (II) FT-IR ve elemental analiz yöntemleri ile yapılan incelemelerden elde edilen bilgilerin karşılaştırılmasıyla, literatürde [Acock and Shaw, 1964] verilen yapıda olduğu görüldü.



Şekil 6.2. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği.

Beyaz katı kristal olan bu bileşiğin (II) erime noktası  $93^{\circ}\text{C}$  olarak gözlemlendi. Bu değer, literatürde verilen erime noktası ( $93-95^{\circ}\text{C}$ ) ile uygunluk göstermektedir [Acock and Shaw, 1964].

II Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ),  $3059 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi;  $2000-1600 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları;  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilmesi;  $1439 \text{ cm}^{-1}$  P-Ar gerilmesi;  $1221 \text{ cm}^{-1}$  P-N gerilmesi;  $1174 \text{ cm}^{-1}$  P-N gerilmesi;  $1121 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosüstitüe benzen için);  $748 \text{ cm}^{-1}$ ,  $723 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi(monosüstitüe benzen için);  $583 \text{ cm}^{-1}$ ,  $508 \text{ cm}^{-1}$  P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.8).

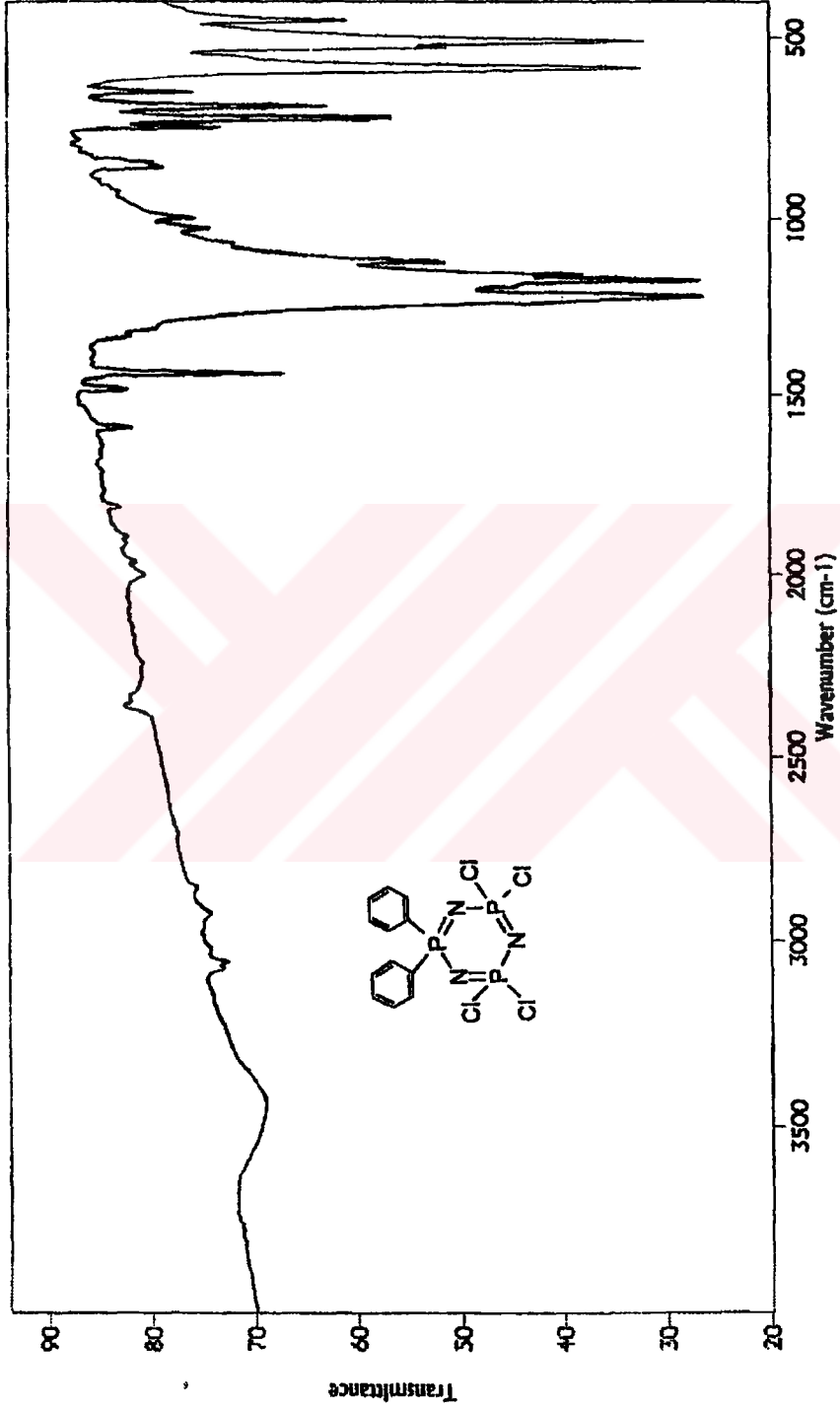
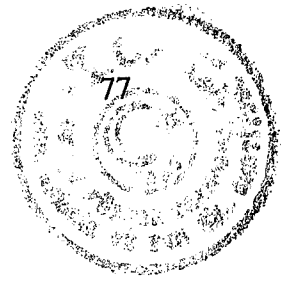


**Elementel Analiz:**

**Tablo 6.2.** II numaralı bileşige ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	33.15	2.24	8.96
Hesaplanan	33.44	2.34	9.75

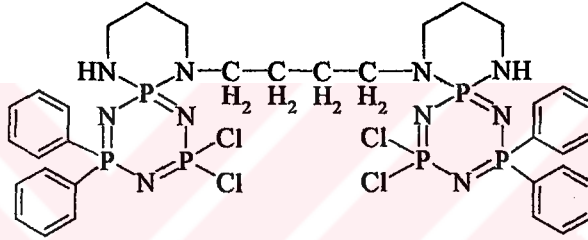




**Spektrum 6.8 : II Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu**

### 6.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotri- fosfazatrienin Reaksiyonunda Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin spermin ile dietileterde, trietilamin varlığındaki reaksiyonunda iki 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien halkasının bir spermin ile bağlanmış olduğu ürün (III) elde edildi (Şekil 6.3).



(III)

Şekil 6.3. Spermin ile 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan ürün

Beyaz, katı olan bu bileşiğin (III) erime noktası 70-75°C'dir. Bileşiğin  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinden *diastereoizomer* olduğu tespit edildi. Bunun üzerine yeniden yapılan ayırma çalışmaları ile diastereoizomer karışımı; *meso* ve *rasemat* olarak ayrıldı. Beyaz katı kristal olarak elde edilen ilk izomer (*meso*) (III/1)'in erime noktası 222-227°C, ikinci izomer (*rasemat*) (III/2)'in erime noktası 205-206°C'dir.

Bu bileşiğin (III)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.  $^{31}\text{P}$  NMR'nın ölçümünde ise çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır.



III Numaralı bileşiğin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ), 3362  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilmesi; 3057  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi; 2947  $\text{cm}^{-1}$ , 2857  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi; 1600-2000  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları; 1439  $\text{cm}^{-1}$  P-Ar gerilmesi; 1381  $\text{cm}^{-1}$  C-H düzlem içi eğilmesi (CH<sub>2</sub> için); 1220  $\text{cm}^{-1}$ , 1170  $\text{cm}^{-1}$  P-N gerilmeleri; 1121  $\text{cm}^{-1}$ , 1028  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosüstitüe benzen için); 998  $\text{cm}^{-1}$ , 847  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi; 724  $\text{cm}^{-1}$ , 695  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi (monosüstitüe benzen için); 552  $\text{cm}^{-1}$ , 513  $\text{cm}^{-1}$  P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.9).

III Numaralı bileşiğin **FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği** ile alınmış **kütle spektrumunda** moleküler MH<sup>+</sup> piki 919 m/z; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 880 m/z; iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 846 m/z; üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 808 m/z; dört klor atomu, dört fenil grubu, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ve -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 371 m/z'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.10).

III Numaralı bileşiğin **mol pikinin genişletilmiş spektrumuna** bakıldığında, dört klor izotopunun (917, 919, 921 ve 923) varlığı dolayısıyla bu bileşiğin yapısında dört klor atomunun mevcut olduğu anlaşılmaktadır (Spektrum 6.11).

#### **Elementel Analiz:**

**Tablo 6.3.** III numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	44.74	4.10	14.74
Hesaplanan	44.46	4.61	15.25

III Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled) <sup>31</sup>P NMR spektrumu** (298°K) ABX spin sisteminde bulunmaktadır ve meso-rasemat karışımının varlığı anlaşılmaktadır.  $\delta=13.4$  ppm'de, Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna ait pikler gözlenmektedir.  $\delta=20.5$  ppm'de ve  $\delta=20.0$  ppm'de çıkan pikler ise PCl<sub>2</sub> ve P(Ph)<sub>2</sub> gruplarındaki fosfor atomuna aittir, fakat bu piklerin hangisinin PCl<sub>2</sub> ve hangisinin P(Ph)<sub>2</sub> gruplarındaki fosfor atomuna ait olduğu tam olarak



söylenemez. Bunun için proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunu almak gerekir (Spektrum 6.12)

III Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmiş (proton coupled)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda**,  $\delta=13.4$  ppm'deki çoklu pik Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu fosfora ait pik,  $\text{P}(\text{Ph})_2$  ve  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfor atomlarından ve protonlardan dolayı çoklu pik olarak yarılmıştır.  $\delta=20$  ppm'de çıkan çoklu pikin (yarılmaların çok fazla olmasından dolayı yayvan tek pik),  $\text{P}(\text{Ph})_2$  grubunda bulunan fosfora ait olduğu, yarılmaların artmasından anlaşılmaktadır. Bu pik, Pspiro ve  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfor atomlarından ve protonlardan dolayı çoklu pikler olarak gözlenmektedir.  $\delta =20.5$  ppm'de ise  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfor atomuna ait pikler, eşleşebilecekleri proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.13).

III Numaralı bileşiğin **fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda**,  $\delta=0-3.5$  ppm arasındaki pikler alifatik protonlara,  $\delta = 7-8$  ppm de bulunan pikler, aromatik protonlara aittir. Aromatik bölgede çıkan piklerden hangisinin -orta, hangisinin -meta ve -para karbonların protonlarına ait olduğunu yorumlamak zordur.  $\delta=7.25$  ppm'de bulunan pik ise  $\text{CDCl}_3$  çözücüsüne aittir (Spektrum 6.14).

III Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda**,  $\delta=25$  ppm'de 17 ve 18 No'lu karbona ait bir pik,  $\delta=27.1$  ppm de 14 ve 33 No'lu karbona ait bir pik,  $\delta=41.2$  ppm'de 15 ve 32 No'lu karbona ait bir pik,  $\delta=46.8$  ppm'de 13 ve 34 No'lu karbona ait bir pik,  $\delta=47.4$  ppm'de 16 ve 19 No'lu karbona ait pik görünmektedir.  $\delta=128.5$  ppm'de 1,5,7,11,20,24,26,30 No'lu -meta karbona ait pikler,  $\delta=130.6$  ppm'de 2,6,8,12,21,25,27,31 No'lu -orta karbona ait pikler,  $\delta=131.5$  ppm de ise 3,9,22,28 No'lu -para karbona ait pik görülmektedir.  $\delta=77$  ppm'de ise  $\text{CDCl}_3$  çözücüsüne ait pik görülmektedir (Spektrum 6.15).

III/1 Numaralı bileşimin değişik sıcaklıklardaki ( 328°K, 298°K, 260°K) **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled) <sup>31</sup>P NMR spektrumunda**  $\delta=13$  ppm'de bulunan üçlü pik Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna aittir, P(Ph)<sub>2</sub> ve PCl<sub>2</sub> gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=20$  ppm'de bulunan üçlü pik P(Ph)<sub>2</sub> grubunda bulunan fosfor atomuna aittir, Pspiro ve PCl<sub>2</sub> gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=20.5$  ppm de bulunan üçlü pik de, PCl<sub>2</sub> grubunda bulunan fosfor atomuna aittir, Pspiro ve P(Ph)<sub>2</sub> gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.

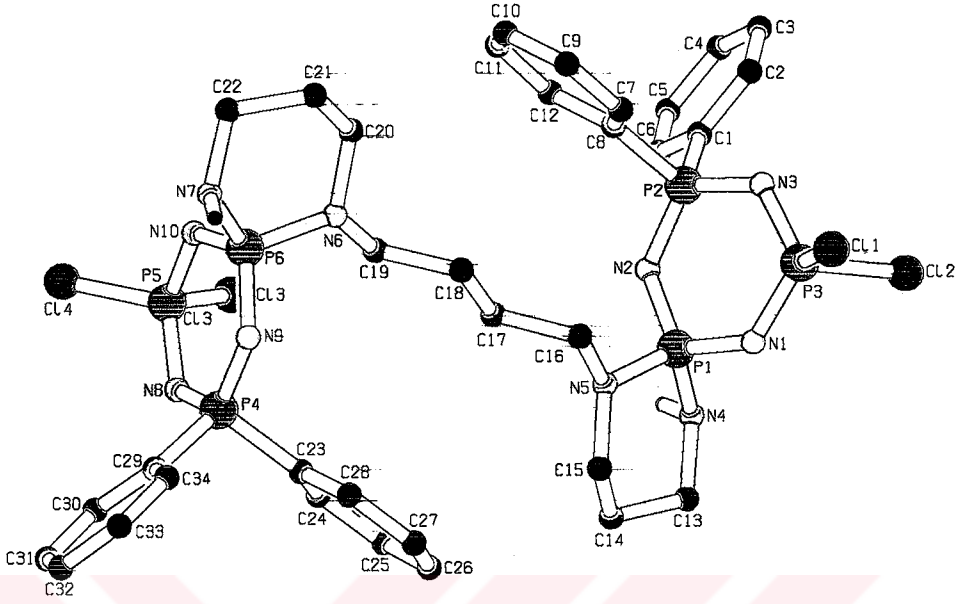
Başlangıçta meso-rasemat karışımı olarak izole edilen III bileşiği üzerinde yapılan yeniden ayırma işlemi sonunda ayrılan bileşiklerin değişik sıcaklıklarda (328°K, 298°K, 260°K) yapılan <sup>31</sup>P NMR incelemelerinde gözlenen pikler, ayırma işleminin başarılı olduğunu ve bileşimin (III/1) saf olduğunu göstermektedir (Spektrum 6.16).



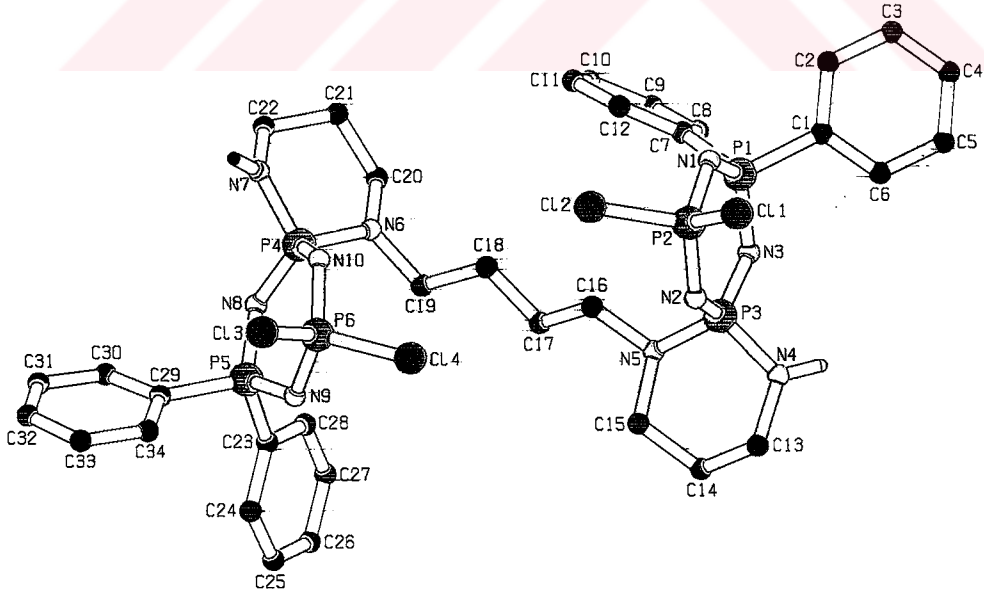
Bu iki *diastereoizomerin* yapıları x-ışını kırınım yöntemleriyle aydınlatıldı.

**Tablo 6.4.** III/1 ve III/2 bileşiklerine ait kristallografi verileri

	Bileşik III/1 (meso)	Bileşik III/2 (ras.)
Kapalı formülü	$C_{34}H_{42}Cl_4N_{10}P_6$	$C_{34}H_{42}Cl_4N_{10}P_6$
Molekül ağırlığı	918.40	918.40
Sıcaklık	293(2) K	150(2) K
Kristal şekli	Ortorombik	Ortorombik
Uzay grubu	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a =	32.910(7) Å	28.970(6) Å
b =	10.436(2) Å	13.965(3) Å
c =	13.554(3) Å	10.247(2) Å
Hacim	4655.1(16) Å <sup>3</sup>	4145.9(14) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Absorpsiyon katsayısı	0.497 mm <sup>-1</sup>	0.558 mm <sup>-1</sup>
Toplanan yansımalar	21779	28171
Bağımsız yansımalar	7869	8200
R(int)	0.0921	0.0759
Son R indisi [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	R1 = 0.0512 wR2 = 0.0764	R1 = 0.044 wR2 = 0.077



Şekil 6.4. Meso bileşiğinin (III/1) X-ışını yapısı



Şekil 6.5. Rasemat bileşiğinin (III/2) X-ışını yapısı

**Tablo 6.5.** III/1 Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-C6	1.369(8)	C25-C26	1.350(9)
C1-C2	1.372(7)	C26-C27	1.365(10)
C1-P2	1.793(6)	C27-C28	1.397(8)
C2-C3	1.363(10)	C29-C30	1.374(9)
C3-C4	1.358(10)	C29-C34	1.371(8)
C4-C5	1.396(10)	C29-P4	1.788(7)
C5-C6	1.371(8)	C30-C31	1.386(11)
C7-C8	1.360(7)	C31-C32	1.326(15)
C7-C12	1.393(7)	C32-C33	1.397(13)
C7-P2	1.804(6)	C33-C34	1.385(9)
C8-C9	1.387(8)	N1-P3	1.565(4)
C9-C10	1.349(10)	N1-P1	1.602(4)
C10-C11	1.334(9)	N2-P1	1.599 (4)
C11-C12	1.408(9)	N2-P2	1.607(4)
C13-N4	1.479(6)	N3-P3	1.573(4)
C13-C14	1.497(7)	N3-P2	1.599(4)
C14-C15	1.503(7)	N4-P1	1.640(5)
C15-N5	1.466(6)	N5-P1	1.642(4)
C16-N5	1.476(6)	N6-P6	1.655(4)
C16-C17	1.531(6)	N7-P6	1.643(4)
C17-C18	1.520(7)	N8-P5	1.559(4)
C18-C19	1.541(7)	N8-P4	1.612(4)
C19-N6	1.484(6)	N9-P4	1.592(4)
C20-N6	1.469(6)	N9-P6	1.593(4)
C20-C21	1.524(7)	N10-P5	1.561(4)
C21-C22	1.512(7)	N10-P6	1.618(4)
C22-N7	1.461(6)	P3-C12	2.005(2)
C23-C24	1.366(8)	P3-C11	2.006(2)
C23-C28	1.368(8)	P5-C13'	1.926(19)
C23-P4	1.801(5)	P5-C14	1.965(10)
C24-C25	1.404(8)	P5-C13	2.098(9)
P5-C14'	2.19(3)	C14-C14'	0.88(7)
C6-C1-C2	119.0(6)	C13-C13'	0.56(6)
C6-C1-P2	121.5(5)	C26-C25-C24	121.0(7)
C2-C1-P2	119.3(6)	C25-C26-C27	120.2(6)
C3-C2-C1	121.1(8)	C26-C27-C28	118.6(7)
C4-C3-C2	119.6(8)	C23-C28-C27	121.9(7)
C3-C4-C5	120.8(8)	C30-C29-C34	118.5(7)
C6-C5-C4	118.2(8)	C30-C29-P4	120.4(7)
C1-C6-C5	121.2(7)	C34-C29-P4	121.0(6)
C8-C7-C12	117.7(6)	C29-C30-C31	121.3(9)

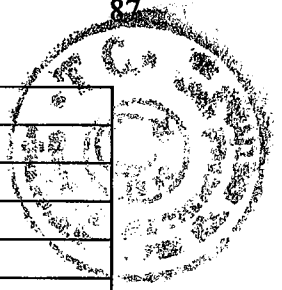
C8-C7-P2	121.6(5)	C32-C31-C30	110.0(12)
C12-C7-P2	120.7(5)	C31-C32-C33	122.3(11)
C7-C8-C9	122.7(6)	C34-C33-C32	117.5(9)
C10-C9-C8	118.9(8)	C29-C34-C33	121.3(8)
C11-C10-C9	120.4(8)	P3-N1-P1	121.8(2)
C10-C11-C12	121.7(8)	P1-N2-P2	123.5(2)
C7-C12-C11	118.4(7)	P3-N3-P2	120.7(3)
N4-C13-C14	112.2(4)	C13-N4-P1	117.7(4)
C13-C14-C15	112.5(5)	C15-N5-C16	112.6(4)
N5-C15-C14	112.5(5)	C15-N5-P1	120.7(3)
N5-C16-C17	109.7(4)	C16-N5-P1	116.9(4)
C18-C17-C16	112.6(5)	C20-N6-C19	112.1(4)
C17-C18-C19	106.9(5)	C20-N6-P6	119.7(3)
N6-C19-C18	111.8(5)	C19-N6-P6	113.5(4)
N6-C20-C21	111.9(4)	C22-N7-P6	117.2(4)
C22-C21-C20	111.3(5)	P5-N8-P4	120.3(3)
N7-C22-C21	111.7(4)	P4-N9-P6	124.7(3)
C24-C23-C28	118.6(5)	P5-N10-P6	120.9(2)
C24-C23-P4	122.7(5)	N2-P1-N1	115.6(2)
C28-C23-P4	118.7(5)	N2-P1-N4	109.6(2)
C23-C24-C25	119.6(6)	N1-P1-N4	108.2(2)
N2-P1-N5	109.2(2)	C29-P4-C23	105.4(3)
N1-P1-N5	108.8(2)	N8-P5-N10	121.7(2)
N4-P1-N5	105.0(2)	N8-P5-C13'	110.3(6)
N3-P2-N2	116.4(2)	N10-P5-C13'	112.9(7)
N3-P2-C1	110.1(3)	N8-P5-C14	112.3(7)
N2-P2-C1	108.7(3)	N10-P5-C14	109.3(3)
N3-P2-C7	106.7(3)	C13'-P5-C14	84.1(19)
N2-P2-C7	110.4(2)	N8-P5-C13	105.0(3)
C1-P2-C7	103.8(3)	N10-P5-C13	106.7(4)
N1-P3-N3	120.1(2)	C13'-P5-C13	15.1(16)
N1-P3-C12	110.67(17)	C14-P5-C13	99.2(8)
N3-P3-C12	108.12(18)	N8-P5-C14'	97.0(12)
N1-P3-C11	108.04(19)	N10-P5-C14'	105.9(12)
N3-P3-C11	108.54(19)	C13'-P5-C14'	107(3)
C12-P3-C11	99.32(12)	C14-P5-C14'	23.7(16)
N9-P4-N8	116.3(2)	C13-P5-C14'	122(2)
N9-P4-C29	109.6(3)	N9-P6-N10	114.8(2)
N8-P4-C29	109.2(3)	N9-P6-N7	108.7(2)
N9-P4-C23	109.2(2)	N10-P6-N7	109.0(2)
N8-P4-C23	106.6(3)	N9-P6-N6	109.6(2)
C13-C13'-P5	100(3)	N10-P6-N6	109.6(2)
C14'-C14-P5	92.9(17)	N7-P6-N6	104.7(2)
C14-C14'-P5	63.4(15)	C13'-C13-P5	65(2)

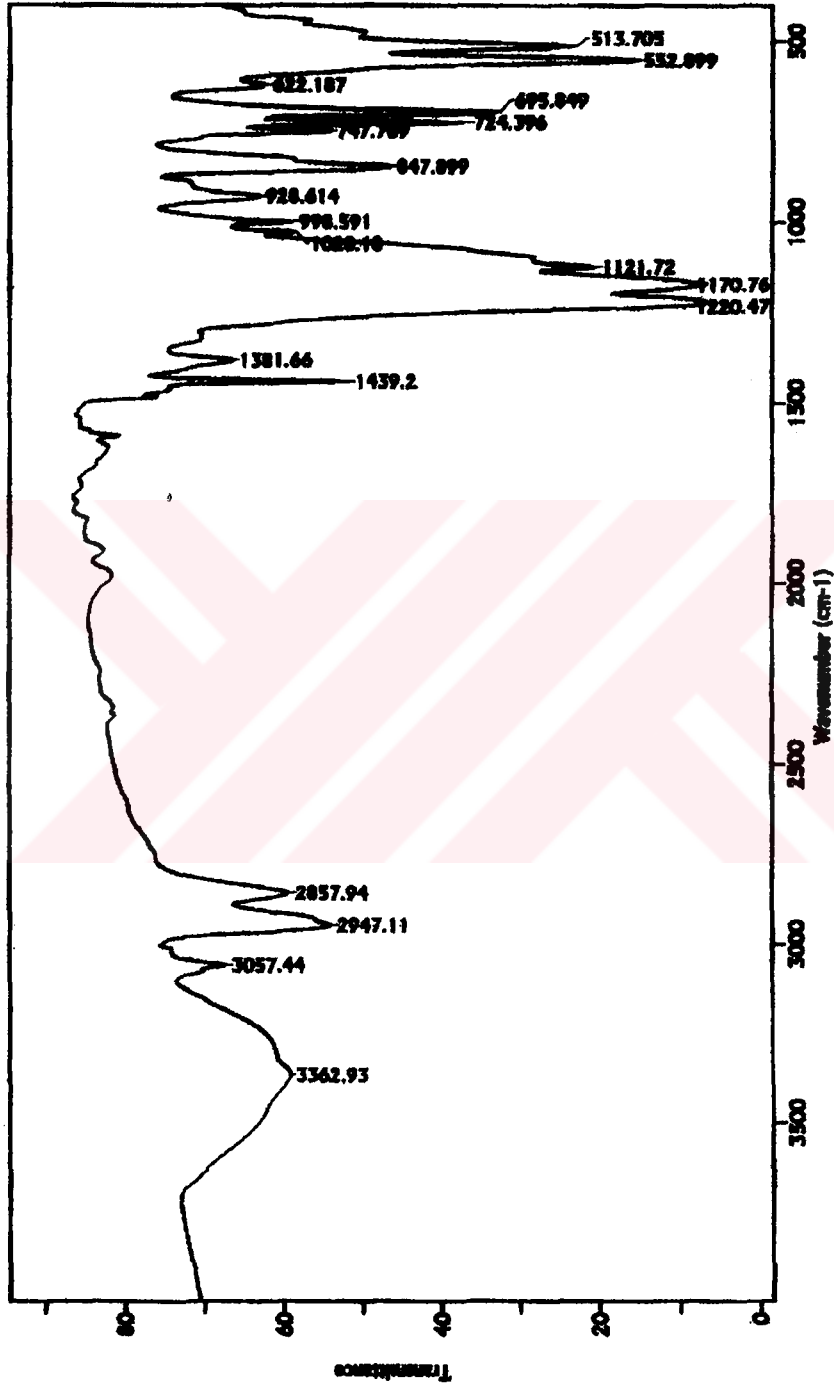


**Tablo 6.6.** III/2 Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

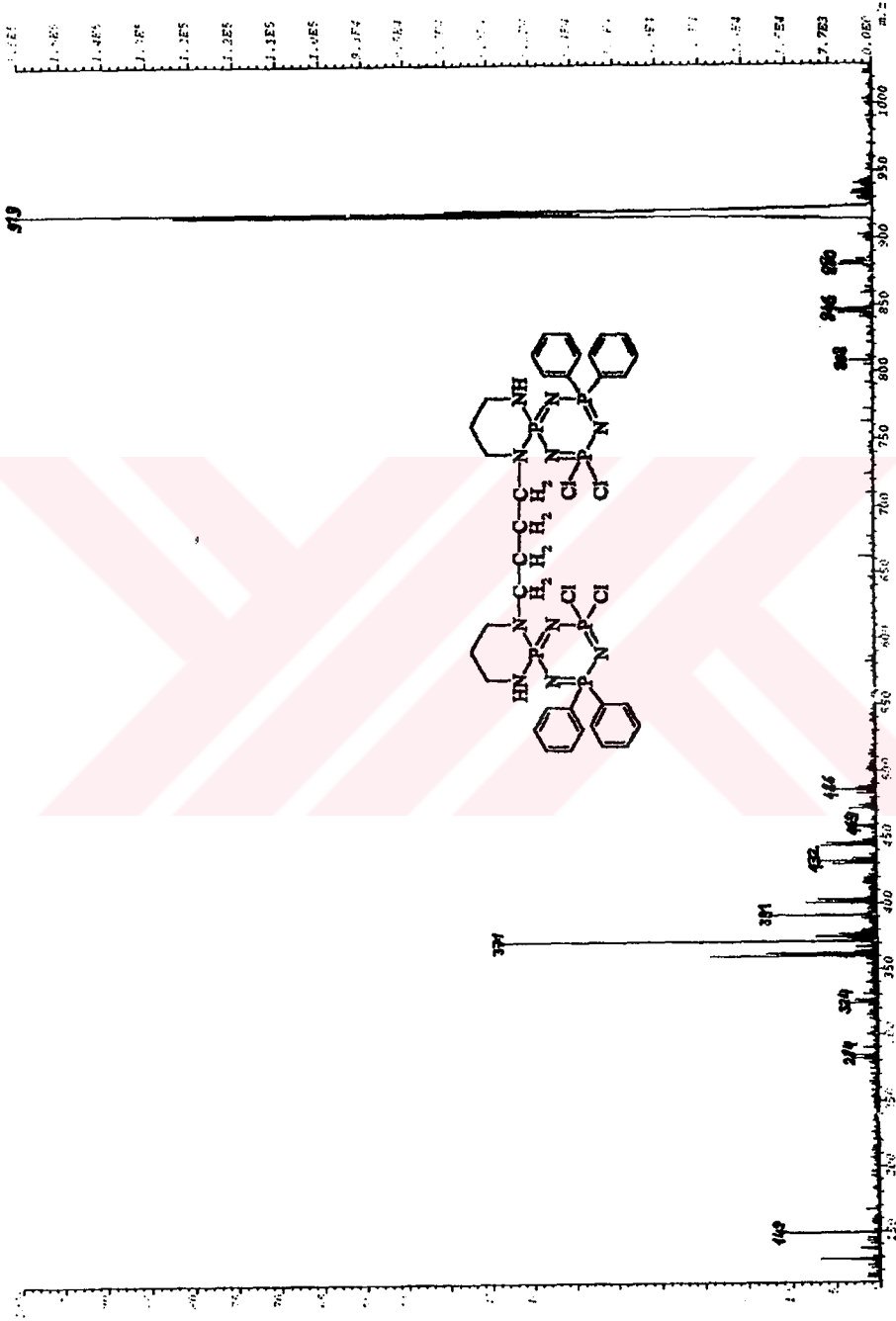
N9-P6	1.561(3)	C2-C1	1.390(5)
N9-P5	1.616(3)	C24-C25	1.391(6)
P2-N2	1.557(3)	C7-C12	1.376(5)
P2-N1	1.563(3)	C7-C8	1.397(5)
P2-C11	2.0144(14)	C6-C1	1.376(5)
P2-C12	2.0308(13)	C6-C5	1.379(6)
P3-N3	1.580(3)	C10-C9	1.365(6)
P3-N2	1.615(3)	C10-C11	1.369(6)
P3-N4	1.618(3)	C16-N5	1.465(5)
P3-N5	1.676(3)	C16-C17	1.508(6)
P1-N3	1.606(3)	C23-C28	1.381(5)
P1-N1	1.624(3)	C26-C25	1.354(7)
P1-C7	1.795(4)	C26-C27	1.372 (7)
P1-C1	1.795(4)	N5-C15	1.482(5)
P4-N10	1.620(3)	C8-C9	1.369(6)
P4-N7	1.638(3)	C28-C27	1.388(6)
P4-N6	1.644(3)	N7-C22	1.440(6)
P5-N8	1.582(3)	C5-C4	1.359(6)
P5-C23	1.791(4)	C30-C31	1.399(6)
P5-C29	1.796(4)	C19-C18	1.525(6)
C13-P6	2.0133(15)	C12-C11	1.384(5)
P6-N10	1.573(3)	C3-C4	1.368(6)
P6-C14	2.0159(15)	C18-C17	1.496(6)
C13-N4	1.457(5)	C15-C14	1.498(6)
C13-C14	1.509(6)	C22-C21	1.498(7)
N6-C20	1.450(5)	C20-C21	1.493(6)
N6-C19	1.471(5)	C34-C33	1.390(7)
C29-C34	1.376(6)	C32-C31	1.332(7)
C29-C30	1.376(6)	C32-C33	1.369(7)
C2-C3	1.370(6)	C24-C23	1.394(6)
P4-N8	1.593(3)		
P6-N9-P5	118.42(19)	N9-P6-C13	111.29(14)
N2-P2-N1	121.03(16)	N10-P6-C13	107.58(13)
N2-P2-C11	109.45(13)	N9-P6-C14	107.71(13)
N1-P2-C11	109.02(12)	N10-P6-C14	109.25(14)
N2-P2-C12	108.61(13)	C13-P6-C14	99.41(7)
N1-P2-C12	107.91(12)	P3-N3-P1	124.18(18)
C11-P2-C12	98.46(6)	P2-N2-P3	122.0(2)
N3-P3-N2	115.19(15)	P2-N1-P1	120.44(18)
N3-P3-N4	109.23(16)	P6-N10-P4	121.0(2)
N2-P3-N4	108.69(16)	N4-C13-C14	111.0(4)
N3-P3-N5	109.12(16)	C20-N6-C19	115.8(3)

N2-P3-N5	108.35(16)	C20-N6-P4	123.5(3)
N4-P3-N5	105.85(15)	C19-N6-P4	117.1(3)
N3-P1-N1	116.06(15)	C34-C29-C30	119.2(4)
N3-P1-C7	109.16(16)	C34-C29-P5	121.0(3)
N1-P1-C7	106.61(16)	C30-C29-P5	119.7(3)
N3-P1-C1	107.57(16)	C3-C2-C1	120.5(4)
N1-P1-C1	110.30(16)	C25-C24-C23	119.0(5)
C7-P1-C1	106.77(17)	C12-C7-C8	117.7(4)
N8-P4-N10	113.41(17)	C12-C7-P1	122.4(3)
N8-P4-N7	112.11(17)	C8-C7-P1	119.6(3)
N10-P4-N7	106.84(16)	C1-C6-C5	120.0(4)
N8-P4-N6	111.57(17)	C9-C10-C11	119.2(4)
N10-P4-N6	108.35(17)	N5-C16-C17	115.1(3)
N7-P4-N6	104.01(17)	C28-C23-C24	118.8(4)
N8-P5-N9	114.78(17)	C28-C23-P5	121.1(3)
N8-P5-C23	108.97(18)	C24-C23-P5	119.8(3)
N9-P5-C23	106.67(17)	C25-C26-C27	120.2(4)
N8-P5-C29	113.40(18)	P5-N8-P4	124.7(2)
N9-P5-C29	105.46(18)	C16-N5-C15	113.0(3)
C23-P5-C29	107.10(18)	C16-N5-P3	112.7(2)
N9-P6-N10	119.70(17)	C15-N5-P3	115.1(3)
C9-C8-C7	120.7(4)	C10-C11-C12	120.4(4)
C23-C28-C27	121.1(4)	C18-C17-C16	109.9(4)
C6-C1-C2	119.0(4)	N5-C15-C14	112.8(4)
C6-C1-P1	119.5(3)	C26-C25-C24	121.5(5)
C2-C1-P1	121.6(3)	N7-C22-C21	112.1(4)
C26-C27-C28	119.3(4)	C10-C9-C8	121.0(4)
C22-N7-P4	119.9(3)	N6-C20-C21	113.5(4)
C13-N4-P3	118.7(3)	C15-C14-C13	112.6(4)
C4-C5-C6	120.3(5)	C5-C4-C3	120.6(4)
C29-C30-C31	119.8(5)	C20-C21-C22	113.2(4)
N6-C19-C18	112.0(3)	C29-C34-C33	120.3(5)
C7-C12-C11	120.9(4)	C31-C32-C33	121.9(5)
C4-C3-C2	119.7(5)	C32-C31-C30	119.8(5)
C17-C18-C19	115.0(4)	C32-C33-C34	118.8(5)



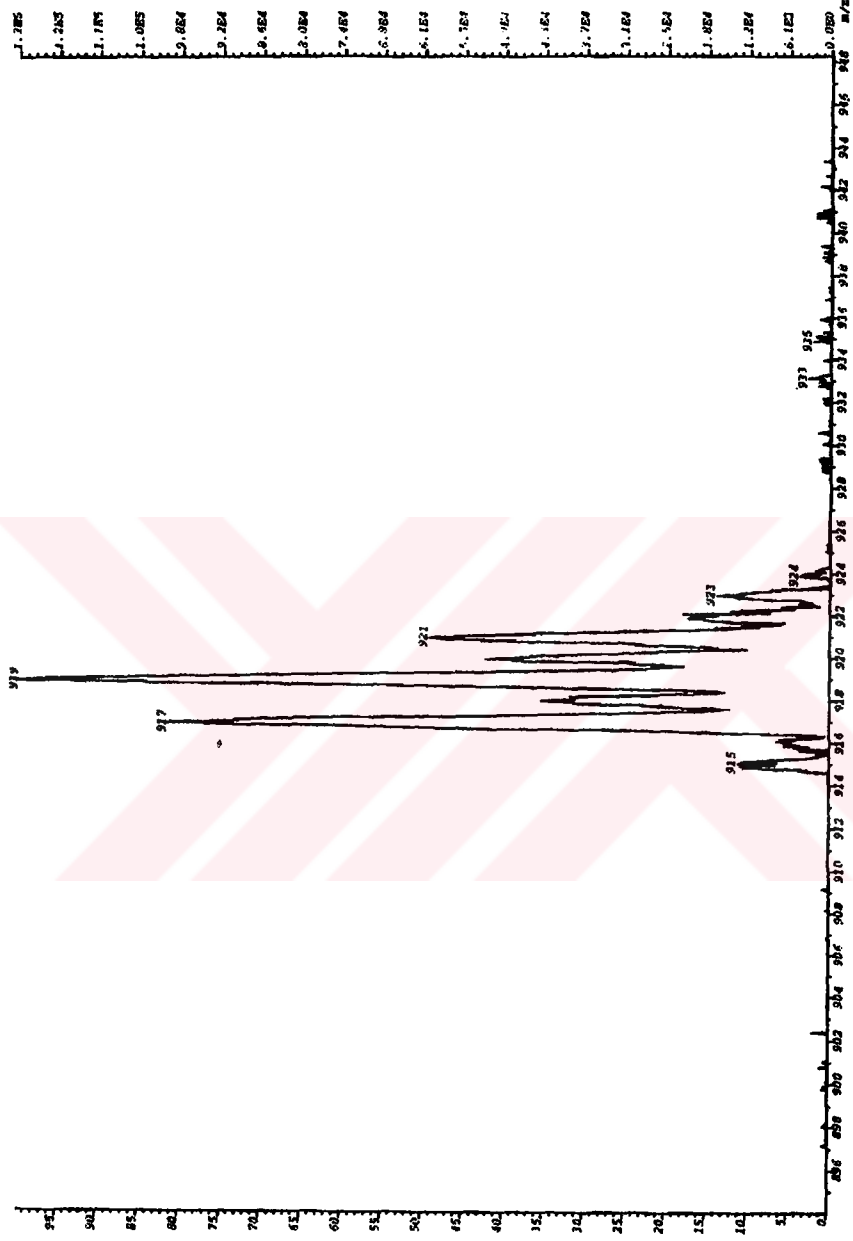


Spektrum 6.9 : III Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu

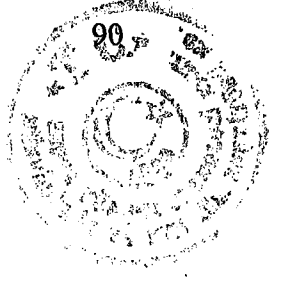


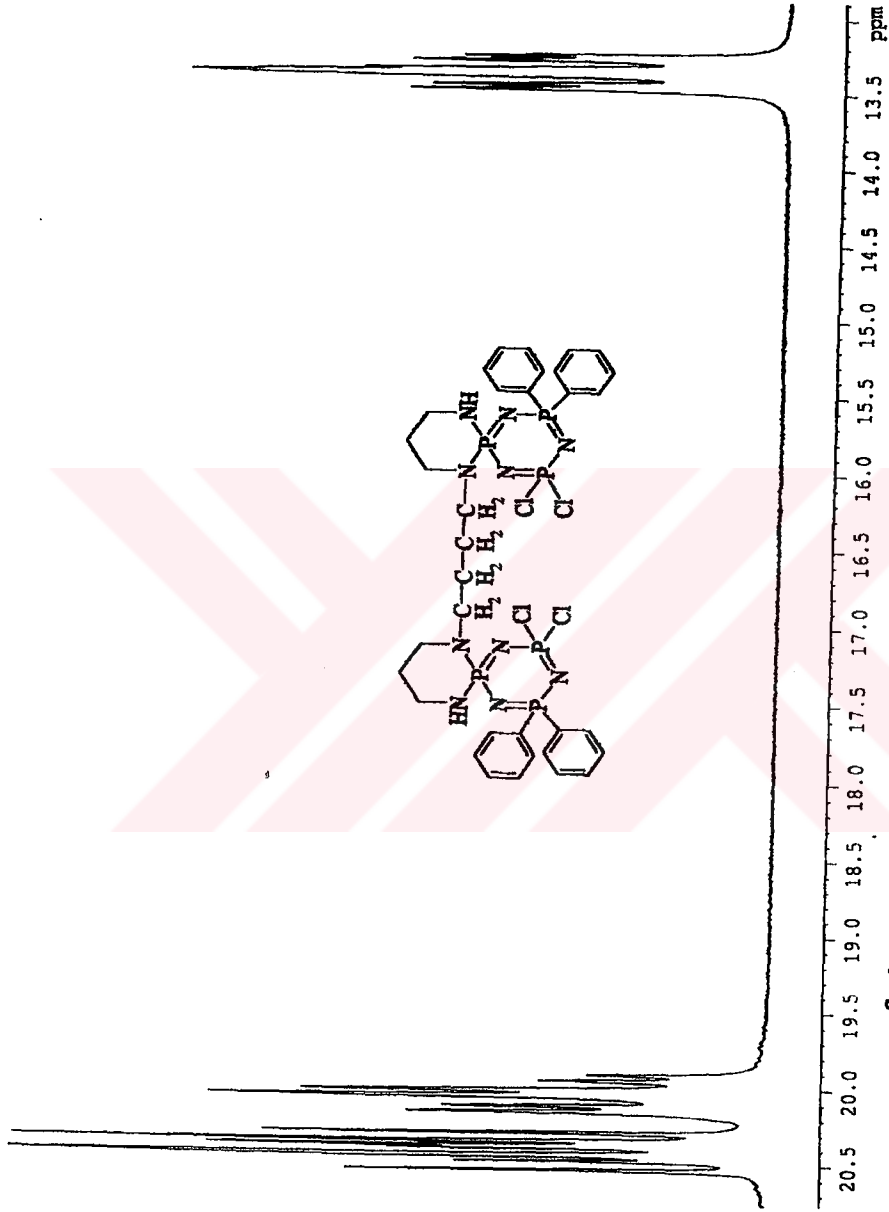
Spektrum 6.10 : III Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu





**Spektrum 6.11: III Numaralı Bileşimin Mol Pikimin Genişletilmiş Hali**

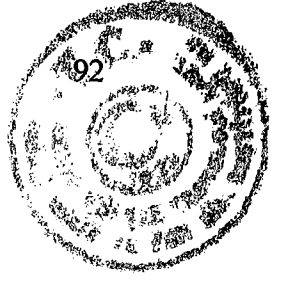


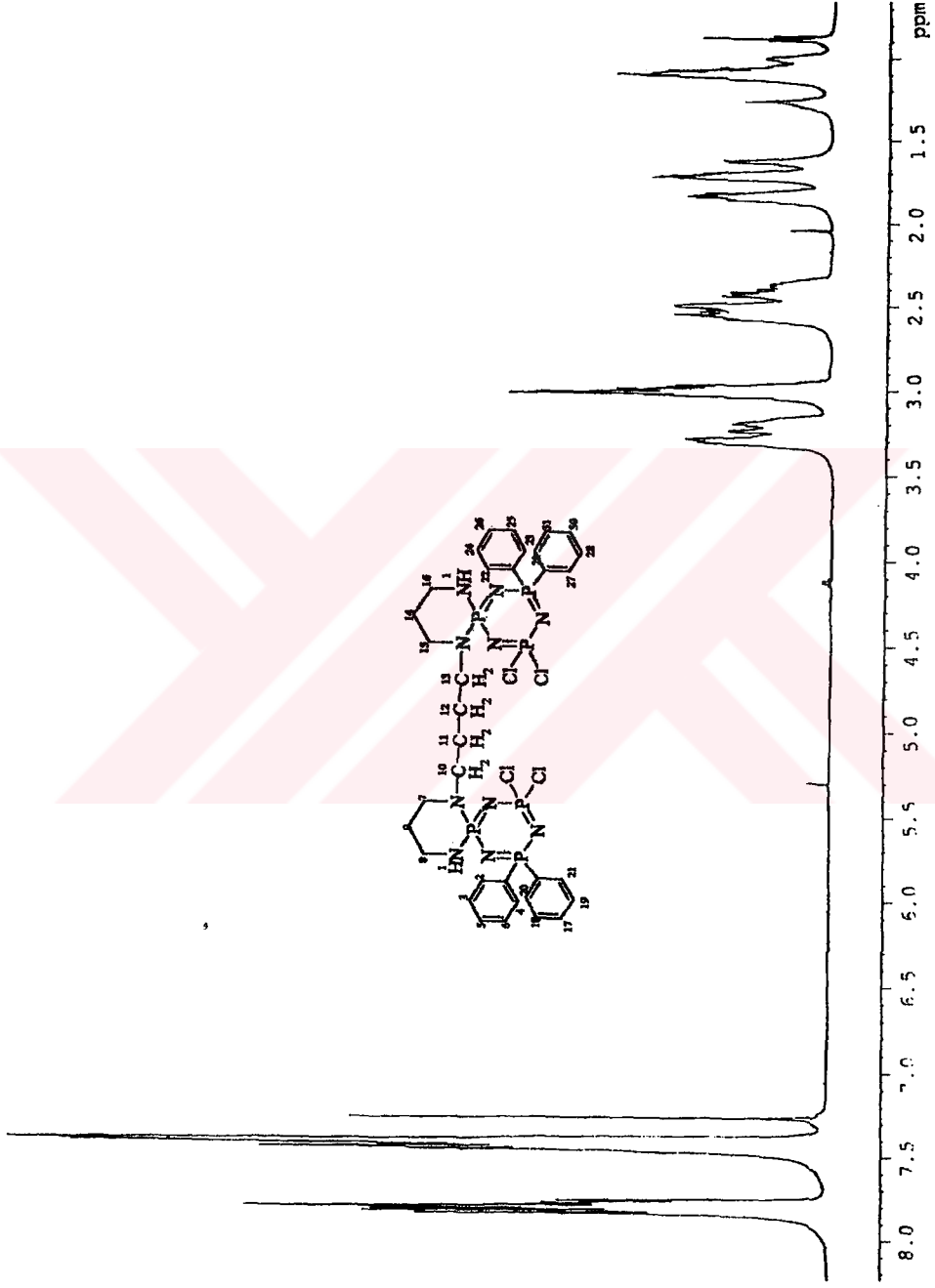


**Spektrum 6.12 : III Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**



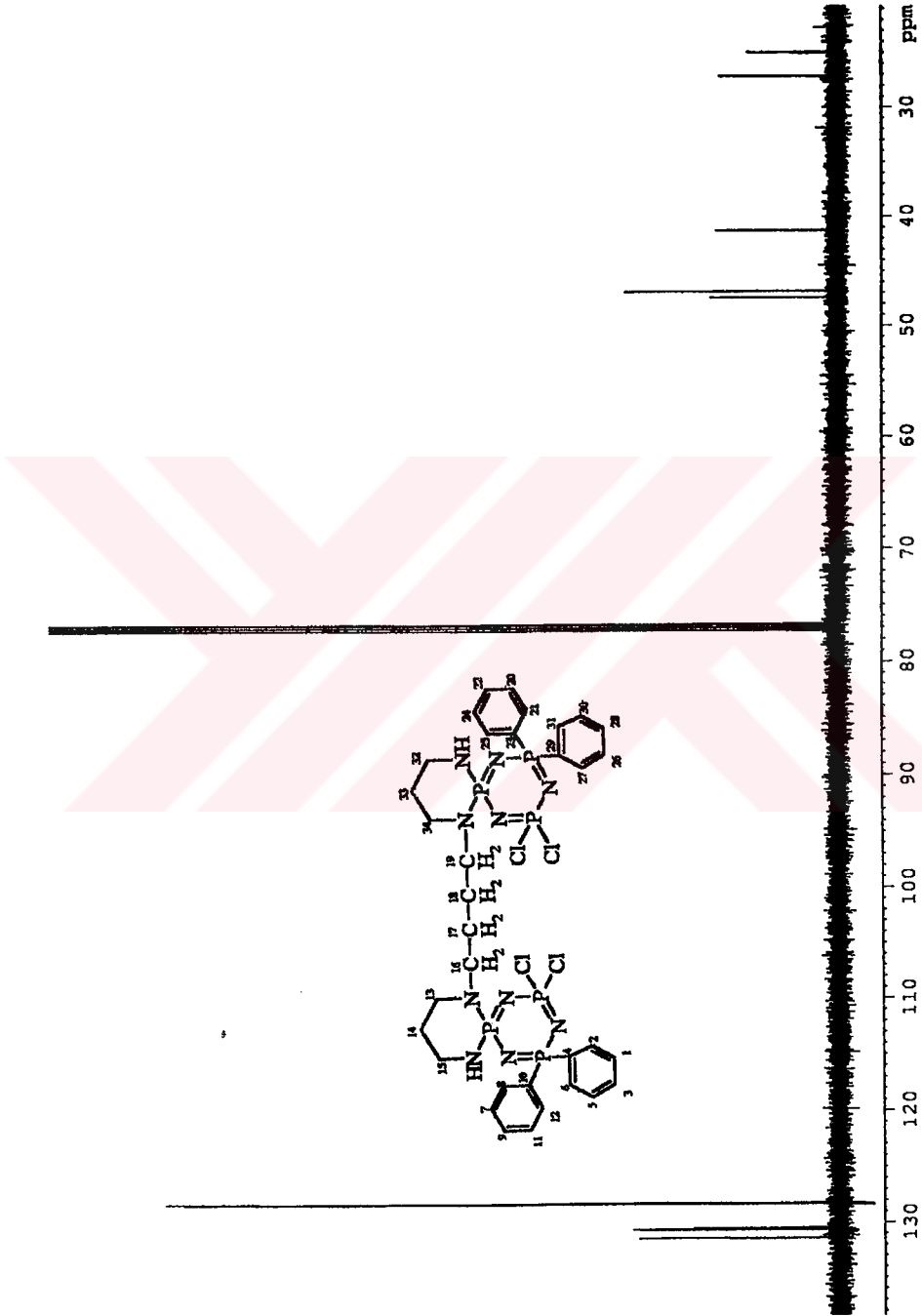
**Spektrum 6.13 : III Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**





**Spektrum 6.14 : III Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**

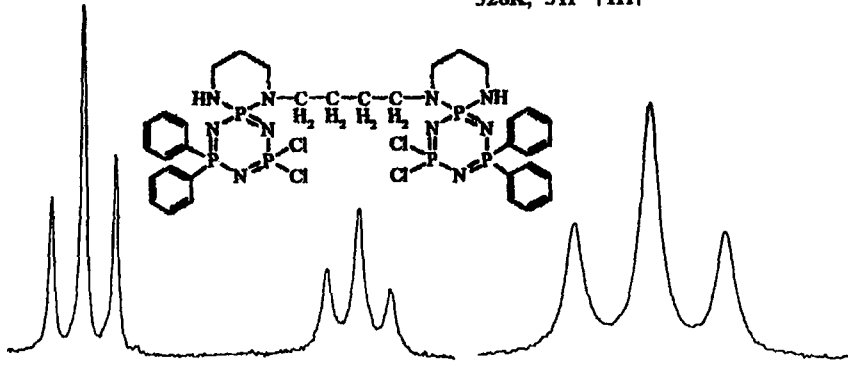




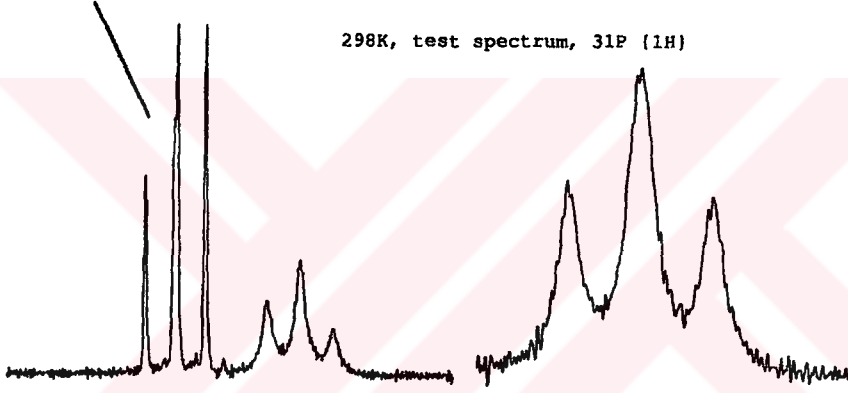
**Spektrum 6.15 : III Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu**



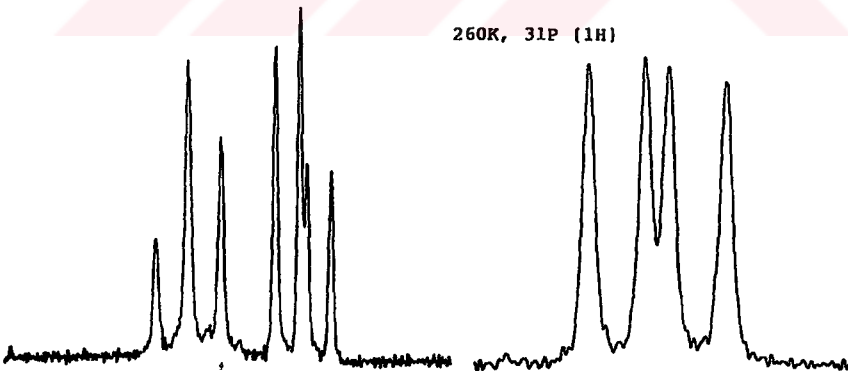
328K, 31P {1H}



298K, test spectrum, 31P (1H)



260K, 31P (1H)

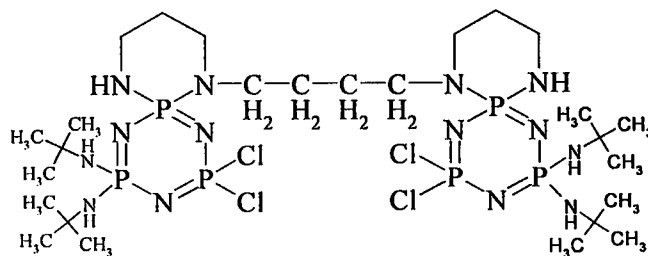


20.5 20.0 ppm

13.5 13.4 13.3 13.2 ppm

Spektrum 6.16 : III/1 Numaralı Bileşiğin Değişik Sıcaklıklardaki Proton ile Eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

## 6.4. Trimerin Spermin Türevi (I) ile *t*-Butilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi



(IV)

Şekil 6.6. Trimerin Spermin Türevi (I) ile *t*-Butilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

*Diastereoizomer* karışımı olarak izole edildiği görülen IV bileşiği için yeniden uygulanan ayırma işlemleri sonucu diastereoizomer karışımı *meso* ve *rasemat* olarak ayrıldı. Beyaz katı kristal olarak elde edilen ilk izomer (*meso*) (IV/1)'in erime noktası 206°C ve ikinci izomer olan kristal (*rasemat*) (IV/2) bileşiğin erime noktası 201°C'dir.

Bu bileşiğin (IV)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.  $^{31}\text{P}$  NMR'nın ölçümünde ise çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır.

IV Numaralı bileşiğin reaksiyon karışımının **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu** (298°K)'na bakıldığında, trimerin spermin türevi (I) ile *t*-butilaminin aşırısı alınarak yapılan reaksiyondan *diastereoizomer* karışımı bileşik (IV) elde edilmiştir. I bileşiği ile *t*-butilamin reaksiyonunda *meso* ve *rasemat* olmak üzere iki ürün meydana gelmiştir. Spektrumda (Spektrum 6.17) AMX spin sistemi görülmektedir.  $\delta=7$  ppm'de  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler bulunmaktadır, Spiro ve  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı çoklu pikler olarak yarılmışlardır.  $\delta=14-15$  ppm'de Spiro gruplarındaki fosfor atomlarına ait çoklu pik bulunmaktadır ve bu pik,  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  ve  $\text{PCl}_2$  gruplarında bulunan

fosfor atomlarından dolayı çoklu pikler olarak mevcuttur.  $\delta=22-23$  ppm'de de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler bulunmaktadır,  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  ve Pspiro gruplarında bulunan fosfor atomularından dolayı çoklu pikler olarak yarılmıştır (Spektrum 6.17).

IV Numaralı Bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ),  $3402 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3267 \text{ cm}^{-1}$  (Pspiro'daki -NH grubuna ait band) N-H gerilmesi;  $2968 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2934 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2837 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmeleri;  $1653 \text{ cm}^{-1}$  N-H düzlem içi eğilmesi;  $1471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1404 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1383 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi ;  $1221 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1197 \text{ cm}^{-1}$  P=N gerilmesi;  $1089 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1041 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , C-N gerilmesi;  $865 \text{ cm}^{-1}$ ,  $847 \text{ cm}^{-1}$ ,  $804 \text{ cm}^{-1}$ , N-H düzlem dışı eğilmesi;  $568 \text{ cm}^{-1}$ ,  $533 \text{ cm}^{-1}$ , P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.18).

IV Numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler  $\text{MH}^+$  piki  $899.2 \text{ m/z}$ ; moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun  $826 \text{ m/z}$ ; dört klor atomu ve bir t-butilamin grubunun ayrılması ile oluşan iyonun  $696,9 \text{ m/z}$ ; dört klor atomu, dört t-butilamin, altı adet  $-\text{CH}_2$  ve bir adet  $-\text{N}_3\text{P}_3-(\text{NH})_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun  $237,9 \text{ m/z}$ 'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.19).

#### Elementel Analiz:

Tablo 6.7. IV numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	35.02	7.36	21.59
Hesaplanan	34.75	6.96	21.82

IV/1 Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ( $273^\circ\text{K}$ ) AMX spin sistemindedir.  $\delta=7$  ppm'de  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır, Pspiro ve  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomları bu piki ( $^2J_{\text{PP}}=45.98 \text{ Hz}$ ) üçe yarımıştır.  $\delta=14-15$  ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır,  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  ve  $\text{PCl}_2$  grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ( $^2J_{\text{PP}}=40.0 \text{ Hz}$ ) üçe yarılmıştır.  $\delta=22-23$  ppm'de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait üçlü pik bulunmaktadır,  $-\text{P}(\text{NHBu}^t)_2$  ve Pspiro

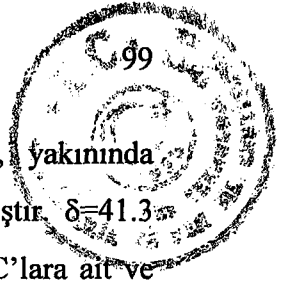


grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ( $^2J_{PP}=43.6$  Hz) üçe yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1,23:1,08:1,00 olup 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.20).

IV/1 Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmiş (proton coupled)  $^{31}P$  NMR spektrumunda**,  $\delta=7$  ppm'de  $-P(NHBU^t)_2$  grubundaki fosfor atomu Pspiro ve  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu ile eşleşerek ( $^2J_{PP}=45.3$  Hz) üçe yarılmıştır.  $\delta=14.3$  ppm 'de Pspiro grubundaki fosfor atomu,  $P(NHBU^t)_2$ ,  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu ve protonlarla eşleşerek çoklu pik (yarılma çok fazla olduğu için yayvan tek pik) olarak görülmektedir.  $\delta=22-23$  ppm'de  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu  $-P(NHBU^t)_2$  ve Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ( $^2J_{PP}=43.4$  Hz) üçe yarılmıştır (Spektrum 6.21).

IV/1 Numaralı bileşiğin **fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^1H$  NMR spektrumunda**,  $\delta=1.3-1.4$  ppm'de 12 ve 13 No'lu  $-CH_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan protonlardan ve fosfor atomundan dolayı yarılmıştır.  $\delta=1.5-1.6$  ppm'deki pik 6 ve 7 No'lu  $-CH_2$  protonlarına aittir.  $\delta=1.8-1.9$  ppm'deki pik 3 ve 10 No'lu  $-CH_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe ( $^3J_{HH}=5.48$  Hz) ve fosfordan dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta=2.3-2.4$  ppm'deki pik 2 ve 11 No'lu  $-CH_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan iki protondan dolayı üçe ( $^3J_{HH}=7.55$  Hz) ve fosfordan dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta=2.8$ 'de  $-NH$  protonlarına ait pik bulunmaktadır.  $\delta=3.1-3.3$  ppm'deki pik çoklukları 5,8,4 ve 9 No'lu  $-CH_2$  protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunan protondan dolayı ve fosfordan dolayı çoklu pik olarak görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri de 7,2:2:2:2:1:2:2 olup sırasıyla 36:4:4:4:2:4:4 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 6.22).

IV/1 Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled) fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^{13}C$  NMR Spektrumunda**,  $\delta=26$  ppm'de 5 ve 6 No'lu C'lara ait ikili pik gözlenmektedir, Pspiro grubunda bulunan fosfor atomu ile eşleşerek ( $^3J_{CP}=6.39$  Hz) ikiye yarılmıştır.  $\delta=27.5$  ppm'de 2 ve 9 No'lu C'lara ait ikili pik gözlenmektedir.  $\delta=31-32$  ppm'de 12,13,14,16,17,18,20,21,22,24,25 ve 26

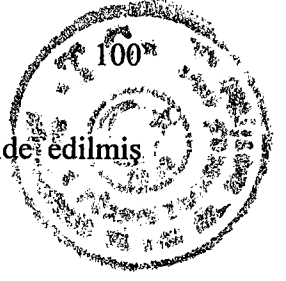


No'lu C'lara ait ikili pikler gözlenmektedir, bu karbon atomları, yakınında buldukları fosfor atomlarından dolayı ikiye ( $^3J_{CP}=4.13$  Hz) yarılmıştır.  $\delta=41.3$  ppm'de 1 ve 10 No'lu C'lara ait pik;  $\delta=46.8$  ppm'de 3 ve 8 No'lu C'lara ait ve  $\delta=47.9$  ppm'de 4 ve 7 No'lu C'lara ait pik gözlenmektedir.  $\delta=51-52$  ppm'de 11,15,19,23 No'lu kuaterner karbonlara ait ikili pik gözlenmektedir, fosfor atomundan dolayı ikiye ( $^2J_{CP}=20.74$  Hz) yarılmıştır (Spektrum 6.23).

IV/1 Numaralı bileşiğin değişik sıcaklıklardaki (328°K, 318°K, 298°K, 283°K, 263°K) **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumunda**  $\delta=7$  ppm'de  $-P(NHBU^t)_2$  grubundaki fosfor atomu Pspiro ve  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu ile eşleşerek üçe yarılmıştır.  $\delta=14.3$  ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomu,  $P(NHBU^t)_2$  ve  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu ile eşleşerek üçe yarılmış olarak görünmektedir.  $\delta=22-23$  ppm'de  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomu -  $P(NHBU^t)_2$  ve Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır (Spektrum 6.24).

IV/2 Numaralı bileşiğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumu** (298°K) AMX spin sistemini göstermektedir.  $\delta=7$  ppm'de  $-P(NHBU^t)_2$  grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır ve bu pik Pspiro ve  $PCl_2$  gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ( $^2J_{PP}=45.7$  Hz) üçe yarılmış olarak görülmektedir.  $\delta=14-15$  ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır,  $-P(NHBU^t)_2$  ve  $PCl_2$  grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ( $^2J_{PP}=40.45$  Hz) üçe yarılmıştır.  $\delta=22-23$  ppm'de ise  $PCl_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait üçlü pik bulunmaktadır ve  $-P(NHBU^t)_2$  ve Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ( $^2J_{PP}=44.7$  Hz) üçe yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla 0.98:0,80:1,00 olup 2:2:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.25).

Spektrum 6.17 (IV No'lu Bileşiğin Reaksiyon Karışımının Proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR Spektrumu) ile spektrum 6.20 (IV/1 Numaralı bileşiğe ait Proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu) ve spektrum 6.25 (IV/2 Numaralı bileşiğe ait Proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumu) karşılaştırıldığında karışık olarak izole edilen iki diastereoizomerin ayırma işleminin

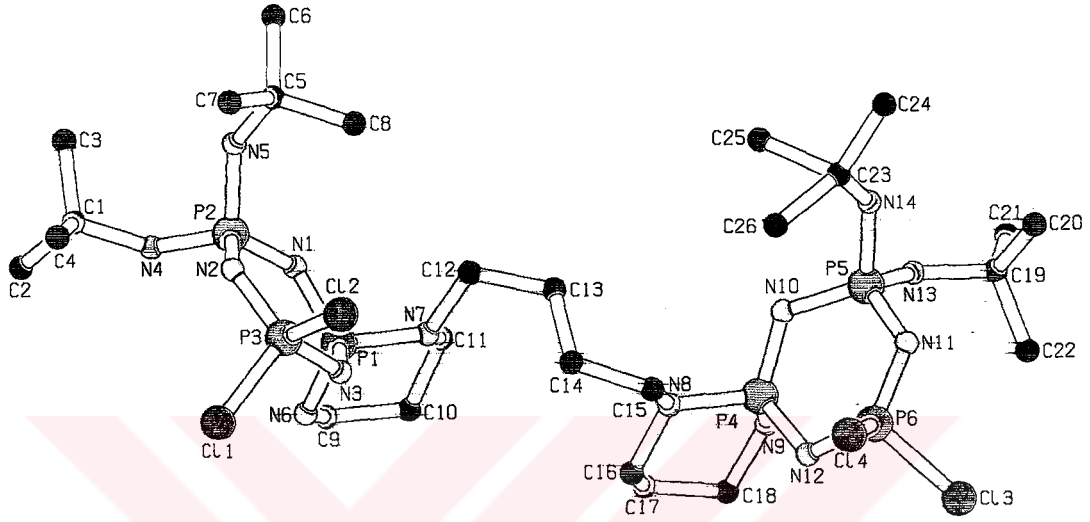


başarılmış olduğu, saf bileşiklerden beklenen absorpsiyon piklerinin elde edilmiş olmasından anlaşılmaktadır.

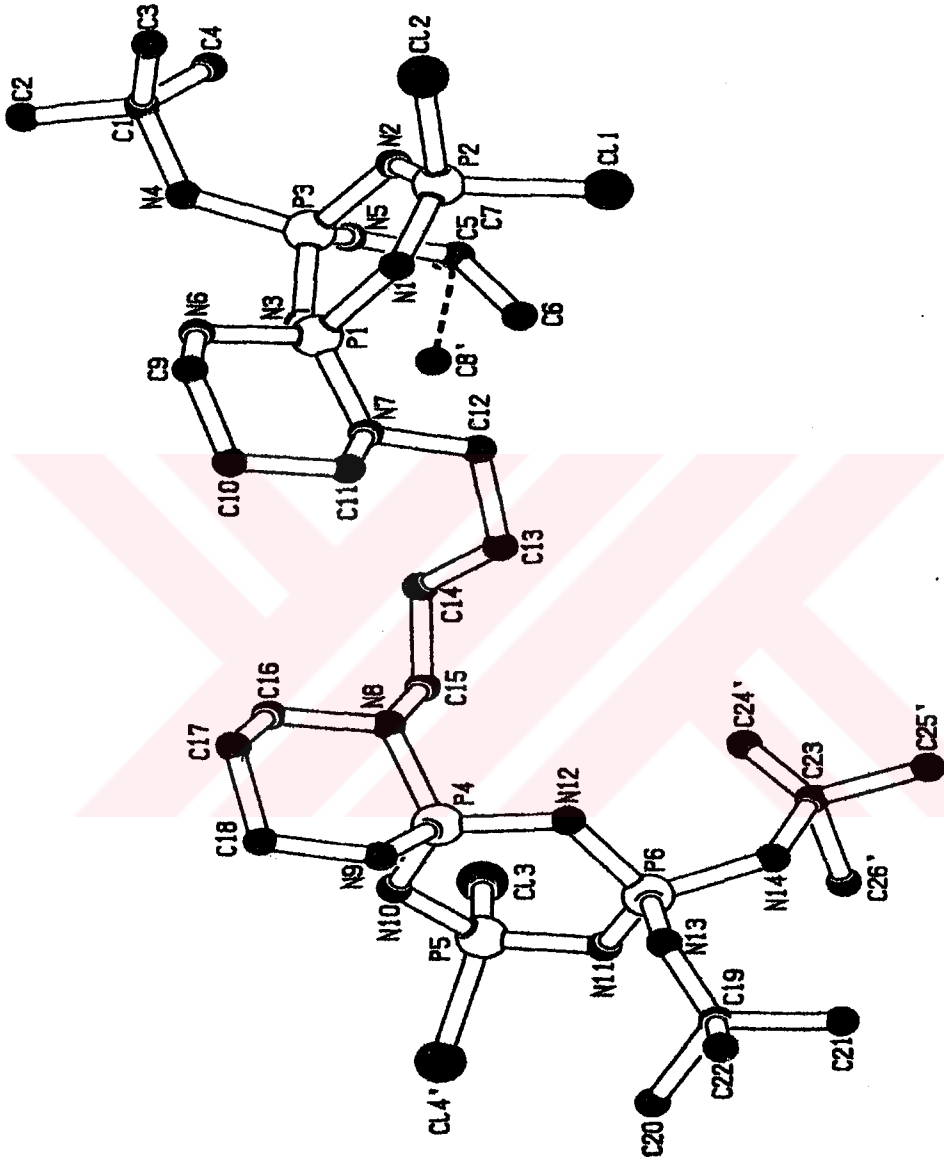
Bu iki *diastereoizomerin* yapıları x-ışını kırınım yöntemleriyle aydınlatıldı.

**Tablo 6.8.** IV/1 ve IV/2 bileşiklerine ait kristallografi verileri

	Bileşik IV/1 (meso)	Bileşik IV/2 (rasemat.)
Kapalı formülü	$C_{26}H_{62}Cl_4N_{14}P_6$	$C_{26}H_{62}Cl_4N_{14}P_6$
Molekül ağırlığı	898.52	898.52
Sıcaklık	120(2) K	120(2) K
Kristal şekli	Ortorombik	Triklinik
Uzay grubu	Pbca	P-1
a =	21.039(4) Å	9.7031(19) Å
b =	9.6447(19) Å	12.361(3) Å
c =	43.486(9) Å	18.828(4) Å
Hacim	8824 (3) Å <sup>3</sup>	2204.3(8) Å <sup>3</sup>
Z	8	2
Absorpsiyon katsayısı	0.524 mm <sup>-1</sup>	0.525 mm <sup>-1</sup>
Toplanan yansımalar	37555	31082
Bağımsız yansımalar	9445	9793
R(int)	0.1666	0.0869
Son R indisi [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	R1 = 0.0676 wR2 = 0.1191	R1 = 0.0704 wR2 = 0.1648



Şekil 6.7. Meso bileşiğinin (IV/1) X-ışını yapısı.



Şekil 6.8. Rasemat bileşiğinin (IV/2) X-ışını yapısı



**Tablo 6.9.** IV/1 Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

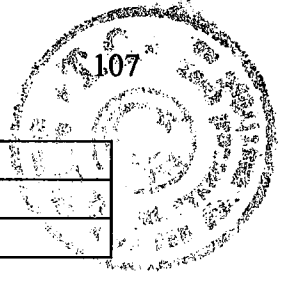
C1-N4	1.485(6)	C9-H9B	0.9900
C1-C4	1.495(7)	C10-C11	1.518(6)
C1-C2	1.506(7)	C10-H10A	0.9900
C1-C3	1.508(6)	C10-H10B	0.9900
C2-H2A	0.9800	C11-N7	1.468(5)
C2-H2B	0.9800	C11-H11A	0.9900
C2-H2C	0.9800	C11-H11B	0.9900
C3-H3A	0.9800	C12-N7	1.484(5)
C3-H3B	0.9800	C12-C13	1.523(6)
C3-H3C	0.9800	C12-H12A	0.9900
C4-H4A	0.9800	C12-H12B	0.9900
C4-H4B	0.9800	C13-C14	1.528(5)
C4-H4C	0.9800	C13-H13A	0.9900
C5-N5	1.499(6)	C13-H13B	0.9900
C5-C6	1.530(6)	C14-C15	1.524(6)
C5-C8	1.535(6)	C14-H14A	0.9900
C5-C7	1.539(6)	C14-H14B	0.9900
C6-H6A	0.9800	C15-N8	1.485(5)
C6-H6B	0.9800	C15-H15A	0.9900
C6-H6C	0.9800	C15-H15B	0.9900
C7-H7A	0.9800	C16-N8	1.474(5)
C7-H7B	0.9800	C16-C17	1.529(6)
C7-H7C	0.9800	C16-H16A	0.9900
C8-H8A	0.9800	C16-H16B	0.9900
C8-H8B	0.9800	C17-C18	1.513(7)
C8-H8C	0.9800	C17-H17A	0.9900
C9-N6	1.488(5)	C17-H17B	0.9900
C9-C10	1.510(6)	C18-N9	1.449(6)
C9-H9A	0.9900	C18-H18A	0.9900
C18-H18B	0.9900	C24'-H24F	0.9800
C19-N13	1.480(6)	C25'-H25D	0.9800
C19-C20	1.502(8)	C25'-H25E	0.9800
C19-C21	1.519(7)	C25'-H25F	0.9800
C19-C22	1.527(7)	C26'-H26D	0.9800
C20-H20A	0.9800	C26'-H26E	0.9800
C20-H20B	0.9800	C26'-H26F	0.9800
C20-H20C	0.9800	N1-P1	1.600(3)
C21-H21A	0.9800	N1-P2	1.607(4)
C21-H21B	0.9800	N2-P3	1.558(3)
C21-H21C	0.9800	N2-P2	1.618(3)
C22-H22A	0.9800	N3-P3	1.567(4)

C22-H22B	0.9800	N3-P1	1.612(4)
C22-H22C	0.9800	N4-P2	1.632(4)
C23-C26	1.369(14)	N4-H4	0.80(4)
C23-C24*	1.393(14)	N5-P2	1.633(4)
C23-N14	1.462(7)	N5-H5	0.72(3)
C23-C24	1.534(15)	N6-P1	1.644(4)
C23-C26*	1.569(15)	N6-H6	0.96(3)
C23-C25	1.630(11)	N7-P1	1.659(4)
C23-C25*	1.675(12)	N8-P4	1.666(4)
C24-H24A	0.9800	N9-P4	1.642(4)
C24-H24B	0.9800	N9-H9	0.77(4)
C24-H24C	0.9800	N10-P4	1.572(4)
C25-H25A	0.9800	N10-P5	1.609(4)
C25-H25B	0.9800	N11-P6	1.566(4)
C25-H25C	0.9800	N11-P5	1.619(4)
C26-H26A	0.9800	N12-P6	1.565(4)
C26-H26B	0.9800	N12-P4	1.634(4)
C26-H26C	0.9800	N13-P5	1.654(5)
C24*-H24D	0.9800	N13-H13	0.73(4)
C24*-H24E	0.9800	N14-P5	1.633(4)
N14-H14	0.86(5)	P6-C13	2.0156(18)
P3-C12	2.0178(18)	P6-C14	2.0431(19)
P3-C11	2.0459(16)		
N4-C1-C4	109.8(4)	C6-C5-C7	109.7(4)
N4-C1-C2	107.7(4)	C8-C5-C7	110.9(4)
C4-C1-C2	109.7(5)	C5-C6-H6A	109.5
N4-C1-C3	110.4(4)	C5-C6-H6B	109.5
C4-C1-C3	109.8(6)	H6A-C6-H6B	109.5
C2-C1-C3	109.4(5)	C5-C6-H6C	109.5
C1-C2-H2A	109.5	H6A-C6-H6C	109.5
C1-C2-H2B	109.5	H6B-C6-H6C	109.5
H2A-C2-H2B	109.5	C5-C7-H7A	109.5
C1-C2-H2C	109.5	C5-C7-H7B	109.5
H2A-C2-H2C	109.5	H7A-C7-H7B	109.5
H2B-C2-H2C	109.5	C5-C7-H7C	109.5
C1-C3-H3A	109.5	H7A-C7-H7C	109.5
C1-C3-H3B	109.5	H7B-C7-H7C	109.5
H3A-C3-H3B	109.5	C5-C8-H8A	109.5
C1-C3-H3C	109.5	C5-C8-H8B	109.5
H3A-C3-H3C	109.5	H8A-C8-H8B	109.5
H3B-C3-H3C	109.5	C5-C8-H8C	109.5
C1-C4-H4A	109.5	H8A-C8-H8C	109.5
C1-C4-H4B	109.5	H8B-C8-H8C	109.5
H4A-C4-H4B	109.5	N6-C9-C10	112.1(4)
C1-C4-H4C	109.5	N6-C9-H9A	109.2
H4A-C4-H4C	109.5	C10-C9-H9A	109.2
H4B-C4-H4C	109.5	N6-C9-H9B	109.2
N5-C5-C6	106.8(3)	C10-C9-H9B	109.2

N5-C5-C8	110.9(4)	H9A-C9-H9B	107.9
C6-C5-C8	109.0(4)	C9-C10-C11	112.0(4)
N5-C5-C7	109.4(4)	C9-C10-H10A	109.2
C11-C10-H10A	109.2	C14-C15-H15B	109.1
C9-C10-H10B	109.2	H15A-C15-H15B	107.8
C11-C10-H10B	109.2	N8-C16-C17	113.1(4)
H10A-C10-H10B	107.9	N8-C16-H16A	109.0
N7-C11-C10	112.0(4)	C17-C16-H16A	109.0
N7-C11-H11A	109.2	N8-C16-H16B	109.0
C10-C11-H11A	109.2	C17-C16-H16B	109.0
N7-C11-H11B	109.2	H16A-C16-H16B	107.8
C10-C11-H11B	109.2	C18-C17-C16	110.7(4)
H11A-C11-H11B	107.9	C18-C17-H17A	109.5
N7-C12-C13	111.8(4)	C16-C17-H17A	109.5
N7-C12-H12A	109.2	C18-C17-H17B	109.5
C13-C12-H12A	109.2	C16-C17-H17B	109.5
N7-C12-H12B	109.2	H17A-C17-H17B	108.1
C13-C12-H12B	109.3	N9-C18-C17	111.9(4)
H12A-C12-H12B	107.9	N9-C18-H18A	109.2
C12-C13-C14	112.5(3)	C17-C18-H18A	109.2
C12-C13-H13A	109.1	N9-C18-H18B	109.2
C14-C13-H13A	109.1	C17-C18-H18B	109.2
C12-C13-H13B	109.1	H18A-C18-H18B	107.9
C14-C13-H13B	109.1	N13-C19-C20	110.5(5)
H13A-C13-H13B	107.8	N13-C19-C21	106.2(4)
C15-C14-C13	113.2(4)	C20-C19-C21	110.1(5)
C15-C14-H14A	108.9	N13-C19-C22	110.1(4)
C13-C14-H14A	108.9	C20-C19-C22	110.6(5)
C15-C14-H14B	108.9	C21-C19-C22	109.2(5)
C13-C14-H14B	108.9	C19-C20-H20A	109.5
H14A-C14-H14B	107.7	C19-C20-H20B	109.5
N8-C15-C14	112.7(4)	H20A-C20-H20B	109.5
N8-C15-H15A	109.1	C19-C20-H20C	109.5
C14-C15-H15A	109.1	H20A-C20-H20C	109.5
N8-C15-H15B	109.1	H20B-C20-H20C	109.5
C19-C21-H21A	109.5	C25-C23-C25'	156.9(7)
C19-C21-H21B	109.5	C23-C24-H24A	109.5
H21A-C21-H21B	109.5	C23-C24-H24B	109.5
C19-C21-H21C	109.5	C23-C24-H24C	109.5
H21A-C21-H21C	109.5	C23-C25-H25A	109.5
H21B-C21-H21C	109.5	C23-C25-H25B	109.5
C19-C22-H22A	109.5	C23-C25-H25C	109.5
C19-C22-H22B	109.5	C23-C26-H26A	109.5
H22A-C22-H22B	109.5	C23-C26-H26B	109.5
C19-C22-H22C	109.5	C23-C26-H26C	109.5
H22A-C22-H22C	109.5	C23-C24'-H24D	109.5
H22B-C22-H22C	109.5	C23-C24'-H24E	109.5



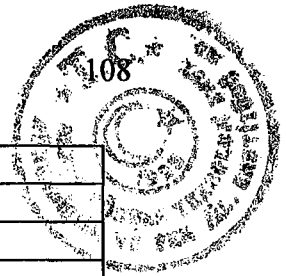
C26-C23-C24'	127.2(10)	H24D-C24'-H24E	109.5
C26-C23-N14	116.3(7)	C23-C24'-H24F	109.5
C24'-C23-N14	116.5(8)	H24D-C24'-H24F	109.5
C26-C23-C24	116.6(12)	H24E-C24'-H24F	109.5
C24'-C23-C24	44.6(8)	C23-C25'-H25D	109.5
N14-C23-C24	107.6(7)	C23-C25'-H25E	109.5
C26-C23-C26'	39.0(6)	H25D-C25'-H25E	109.5
C24'-C23-C26'	114.5(12)	C23-C25'-H25F	109.5
N14-C23-C26'	113.7(6)	H25D-C25'-H25F	109.5
C24-C23-C26'	138.5(9)	H25E-C25'-H25F	109.5
C26-C23-C25	110.5(11)	C23-C26'-H26D	109.5
C24'-C23-C25	58.8(13)	C23-C26'-H26E	109.5
N14-C23-C25	100.7(5)	H26D-C26'-H26E	109.5
C24-C23-C25	103.3(11)	C23-C26'-H26F	109.5
C26'-C23-C25	73.3(10)	H26D-C26'-H26F	109.5
C26-C23-C25'	60.4(12)	H26E-C26'-H26F	109.5
C24'-C23-C25'	107.9(13)	P1-N1-P2	124.4(2)
N14-C23-C25'	102.4(6)	P3-N2-P2	121.5(2)
C24-C23-C25'	67.5(9)	P3-N3-P1	119.7(2)
C26'-C23-C25'	99.2(12)	C1-N4-P2	131.5(4)
C1-N4-H4	121(3)	N1-P2-N2	113.75(18)
P2-N4-H4	107(3)	N1-P2-N5	114.8(2)
C5-N5-P2	131.0(3)	N2-P2-N5	104.9(2)
C5-N5-H5	110(3)	N1-P2-N4	105.8(2)
P2-N5-H5	115(3)	N2-P2-N4	113.7(2)
C9-N6-P1	117.5(3)	N5-P2-N4	103.7(2)
C9-N6-H6	103(2)	N2-P3-N3	122.08(19)
P1-N6-H6	119(2)	N2-P3-C12	109.13(15)
C11-N7-C12	113.1(3)	N3-P3-C12	107.71(16)
C11-N7-P1	116.6(3)	N2-P3-C11	108.75(15)
C12-N7-P1	115.5(3)	N3-P3-C11	108.20(14)
C16-N8-C15	112.3(3)	C12-P3-C11	98.39(7)
C16-N8-P4	116.1(3)	N10-P4-N12	115.16(19)
C15-N8-P4	114.0(3)	N10-P4-N9	110.8(2)
C18-N9-P4	117.2(3)	N12-P4-N9	108.3(2)
C18-N9-H9	113(3)	N10-P4-N8	108.78(19)
P4-N9-H9	109(3)	N12-P4-N8	108.23(19)
P4-N10-P5	122.4(2)	N9-P4-N8	105.1(2)
P6-N11-P5	120.2(3)	N10-P5-N11	113.21(19)
P6-N12-P4	119.2(2)	N10-P5-N14	113.0(2)
C19-N13-P5	129.8(4)	N11-P5-N14	107.5(2)
C19-N13-H13	114(4)	N10-P5-N13	107.2(2)
P5-N13-H13	108(4)	N11-P5-N13	113.7(2)
C23-N14-P5	130.5(4)	N14-P5-N13	101.9(2)
C23-N14-H14	116(4)	N12-P6-N11	121.8(2)
P5-N14-H14	109(4)	N12-P6-C13	108.30(15)
N1-P1-N3	115.07(19)	N11-P6-C13	109.35(16)
N1-P1-N6	112.8(2)	N12-P6-C14	108.72(16)



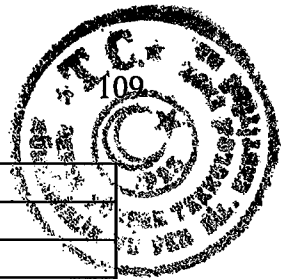
N3-P1-N6	106.05(19)	N11-P6-C14	107.38(16)
N1-P1-N7	109.41(18)	C13-P6-C14	98.82(8)
N3-P1-N7	107.87(19)	N6-P1-N7	105.07(19)

**Tablo 6.10.** IV/2 Numaralı bileşimine ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-N4	1.488(5)	C6'-H6'2	0.9800
C1-C2	1.514(8)	C6'-H6'3	0.9800
C1-C4	1.525(7)	C7'-H7'1	0.9800
C1-C3	1.529(6)	C7'-H7'2	0.9800
C2-H2A	0.9800	C7'-H7'3	0.9800
C2-H2B	0.9800	C8'-H8'1	0.9800
C2-H2C	0.9800	C8'-H8'2	0.9800
C3-H3A	0.9800	C8'-H8'3	0.9800
C3-H3B	0.9800	C9-N6	1.476(5)
C3-H3C	0.9800	C9-C10	1.511(7)
C4-H4A	0.9800	C9-H9A	0.9900
C4-H4B	0.9800	C9-H9B	0.9900
C4-H4C	0.9800	C10-C11	1.511(7)
C5-C7'	1.376(16)	C10-H10A	0.9900
C5-C6	1.39(2)	C10-H10B	0.9900
C5-C7	1.448(10)	C11-N7	1.479(5)
C5-N5	1.463(6)	C11-H11A	0.9900
C5-H6'	1.52(2)	C11-H11B	0.9900
C5-C8'	1.771(13)	C12-N7	1.473(5)
C5-C8	1.778(12)	C12-C13	1.527(6)
C6-H6A	0.9800	C12-H12A	0.9900
C6-H6B	0.9800	C12-H12B	0.9900
C6-H6C	0.9800	C13-C14	1.511(6)
C7-H7A	0.9800	C13-H13A	0.9900
C7-H7B	0.9800	C13-H13B	0.9900
C7-H7C	0.9800	C14-C15	1.524(5)
C8-H8A	0.9800	C14-H14A	0.9900
C8-H8B	0.9800	C14-H14B	0.9900
C8-H8C	0.9800	C15-N8	1.481(5)
C6'-H6'1	0.9800	C15-H15A	0.9900
C15-H15B	0.9900	C21'-H21E	0.9800
C16-N8	1.476(6)	C21'-H21F	0.9800
C16-C17	1.516(6)	C22'-H22D	0.9800
C16-H16A	0.9900	C22'-H22E	0.9800
C16-H16B	0.9900	C22'-H22F	0.9800
C17-C18	1.516(7)	C23-C24'	1.363(17)
C17-H17A	0.9900	C23-C25	1.398(19)



C17-H17B	0.9900	C23-N14	1.429(6)
C18-N9	1.474(6)	C23-C25'	1.52(2)
C18-H18A	0.9900	C23-C24	1.556(16)
C18-H18B	0.9900	C23-C26	1.719(11)
C19-N13	1.360(7)	C23-C26'	1.753(12)
C19-N13'	1.405(7)	C24-H24A	0.9800
C19-C22	1.426(10)	C24-H24B	0.9800
C19-C20'	1.490(10)	C24-H24C	0.9800
C19-C21'	1.516(18)	C25-H25A	0.9800
C19-C21	1.531(12)	C25-H25B	0.9800
C19-C20	1.646(12)	C25-H25C	0.9800
C19-C22'	1.728(10)	C26-H26A	0.9800
C20-H20A	0.9800	C26-H26B	0.9800
C20-H20B	0.9800	C26-H26C	0.9800
C20-H20C	0.9800	C24'-H24D	0.9800
C21-H21A	0.9800	C24'-H24E	0.9800
C21-H21B	0.9800	C24'-H24F	0.9800
C21-H21C	0.9800	C25'-H25D	0.9800
C22-H22A	0.9800	C25'-H25E	0.9800
C22-H22B	0.9800	C26'-H26D	0.9800
C22-H22C	0.9800	C26'-H26E	0.9800
C20'-H20D	0.9800	C26'-H26F	0.9800
C20'-H20E	0.9800	N1-P2	1.564(3)
C20'-H20F	0.9800	N1-P1	1.634(3)
C21'-H21D	0.9800	N2-P2	1.567(3)
N2-P3	1.619(3)	N12-P4	1.578(3)
N3-P1	1.587(3)	N12-P6	1.588(5)
N3-P3	1.596(3)	N13-P6	1.754(6)
N4-P3	1.642(3)	N13-H13	0.8800
N4-H4	0.79(5)	N13'-P6	1.704(6)
N5-P3	1.632(3)	N13'-H13'	0.8800
N5-H5	0.76(5)	N14-P6	1.635(4)
N6-P1	1.641(3)	N14-H14	0.60(6)
N6-H6	0.79(4)	P2-C12	2.0192(15)
N7-P1	1.662(3)	P2-C11	2.0450(15)
N8-P4	1.668(3)	P5-C14'	1.976(3)
N9-P4	1.638(4)	P5-C13	2.048(2)
N9-H9	0.82(5)	P5-C14	2.125(4)
N10-P5	1.570(3)	P6-H14	1.87(7)
N10-P4	1.632(3)	N11-P6	1.634(6)
N11-P5	1.537(4)	C25'-H25F	0.9800
N4-C1-C2	106.3(4)	C1-C3-H3C	109.5
N4-C1-C4	110.1(4)	H3A-C3-H3C	109.5
C2-C1-C4	111.4(5)	H3B-C3-H3C	109.5
N4-C1-C3	110.3(3)	C1-C4-H4A	109.5
C2-C1-C3	109.2(4)	C1-C4-H4B	109.5
C4-C1-C3	109.5(4)	H4A-C4-H4B	109.5
C1-C2-H2A	109.5	C1-C4-H4C	109.5



C1-C2-H2B	109.5	H4A-C4-H4C	109.5
H2A-C2-H2B	109.5	H4B-C4-H4C	109.5
C1-C2-H2C	109.5	C7'-C5-C6	127.3(11)
H2A-C2-H2C	109.5	C7'-C5-C7	36.7(7)
H2B-C2-H2C	109.5	C6-C5-C7	124.3(9)
C1-C3-H3A	109.5	C7'-C5-N5	118.0(8)
C1-C3-H3B	109.5	C6-C5-N5	114.6(8)
H3A-C3-H3B	109.5	C7-C5-N5	108.1(5)
C7'-C5-C6'	115.5(13)	C5-C7-H7'3	109.5
C6-C5-C6'	27.9(10)	H7'1-C7'-H7'3	109.5
C7-C5-C6'	133.3(9)	H7'2-C7-H7'3	109.5
N5-C5-C6'	118.3(8)	C5-C8'-H8'1	109.5
C7'-C5-C8'	102.1(10)	C5-C8'-H8'2	109.5
C6-C5-C8'	69.4(9)	H8'1-C8'-H8'2	109.5
C7-C5-C8'	69.1(9)	C5-C8'-H8'3	109.5
N5-C5-C8'	100.5(6)	H8'1-C8'-H8'3	109.5
C6'-C5-C8'	96.3(11)	H8'2-C8'-H8'3	109.5
C7'-C5-C8	63.3(9)	N6-C9-C10	110.2(4)
C6-C5-C8	106.1(8)	N6-C9-H9A	109.6
C7-C5-C8	99.6(8)	C10-C9-H9A	109.6
N5-C5-C8	100.1(5)	N6-C9-H9B	109.6
C6'-C5-C8	78.3(11)	C10-C9-H9B	109.6
C8'-C5-C8	158.8(6)	H9A-C9-H9B	108.1
C5-C6-H6A	109.5	C11-C10-C9	111.8(4)
C5-C6-H6B	109.5	C11-C10-H10A	109.3
C5-C6-H6C	109.5	C9-C10-H10A	109.3
C5-C7-H7A	109.5	C11-C10-H10B	109.3
C5-C7-H7B	109.5	C9-C10-H10B	109.3
C5-C7-H7C	109.5	H10A-C10-H10B	107.9
C5-C8-H8A	109.5	N7-C11-C10	113.3(3)
C5-C8-H8B	109.5	N7-C11-H11A	108.9
C5-C8-H8C	109.5	C10-C11-H11A	108.9
C5-C6'-H6'1	109.5	N7-C11-H11B	108.9
C5-C6'-H6'2	109.5	C10-C11-H11B	108.9
H6'1-C6'-H6'2	109.5	H11A-C11-H11B	107.7
C5-C6'-H6'3	109.5	N7-C12-C13	112.3(3)
H6'1-C6'-H6'3	109.5	N7-C12-H12A	109.2
H6'2-C6'-H6'3	109.5	C13-C12-H12A	109.2
C5-C7'-H7'1	109.5	N7-C12-H12B	109.2
C5-C7'-H7'2	109.5	C13-C12-H12B	109.2
H12A-C12-H12B	107.9	N9-C18-H18A	109.4
C14-C13-C12	113.1(3)	C17-C18-H18A	109.4
C14-C13-H13A	109.0	N9-C18-H18B	109.4
C12-C13-H13A	109.0	C17-C18-H18B	109.4
C14-C13-H13B	109.0	H18A-C18-H18B	108.0
C12-C13-H13B	109.0	N13-C19-N13'	52.3(4)
H13A-C13-H13B	107.8	N13-C19-C22	118.6(6)

C13-C14-C15	114.0(3)	N13'-C19-C22	155.3(6)
C13-C14-H14A	108.7	N13-C19-C20'	121.1(6)
C15-C14-H14A	108.7	N13'-C19-C20'	113.4(5)
C13-C14-H14B	108.7	C22-C19-C20'	47.7(6)
C15-C14-H14B	108.7	N13-C19-C21'	115.0(8)
H14A-C14-H14B	107.6	N13'-C19-C21'	94.3(8)
N8-C15-C14	112.3(3)	C22-C19-C21'	109.5(9)
N8-C15-H15A	109.1	C20'-C19-C21'	123.3(8)
C14-C15-H15A	109.1	N13-C19-C21	117.8(6)
N8-C15-H15B	109.1	N13'-C19-C21	116.9(6)
C14-C15-H15B	109.1	C22-C19-C21	87.8(7)
H15A-C15-H15B	107.9	C20'-C19-C21	117.9(7)
N8-C16-C17	113.4(4)	C21'-C19-C21	25.7(7)
N8-C16-H16A	108.9	N13-C19-C20	109.2(5)
C17-C16-H16A	108.9	N13'-C19-C20	64.7(5)
N8-C16-H16B	108.9	C22-C19-C20	104.6(7)
C17-C16-H16B	108.9	C20'-C19-C20	58.4(6)
H16A-C16-H16B	107.7	C21'-C19-C20	97.1(10)
C18-C17-C16	111.4(4)	C21-C19-C20	116.9(8)
C18-C17-H17A	109.3	N13-C19-C22'	50.9(4)
C16-C17-H17A	109.3	N13'-C19-C22'	103.1(4)
C18-C17-H17B	109.3	C22-C19-C22'	70.9(5)
C16-C17-H17B	109.3	C20'-C19-C22'	100.9(6)
H17A-C17-H17B	108.0	C21'-C19-C22'	120.4(8)
N19-C18-C17	111.1(4)	C21-C19-C22'	101.0(6)
C20-C19-C22'	141.8(7)	C25-C23-C25'	27.8(9)
C19-C20-H20A	109.5	N14-C23-C25'	112.7(9)
C19-C20-H20B	109.5	C24'-C23-C24	24.9(8)
C19-C20-H20C	109.5	C25-C23-C24	117.3(10)
C19-C21-H21A	109.5	N14-C23-C24	119.0(7)
C19-C21-H21B	109.5	C25'-C23-C24	128.3(11)
C19-C21-H21C	109.5	C24'-C23-C26	76.2(9)
C19-C22-H22A	109.5	C25-C23-C26	104.9(8)
C19-C22-H22B	109.5	N14-C23-C26	91.2(5)
C19-C22-H22C	109.5	C25'-C23-C26	77.5(9)
C19-C20'-H20D	109.5	C24-C23-C26	100.9(7)
C19-C20'-H20E	109.5	C24'-C23-C26'	104.1(9)
H20D-C20'-H20E	109.5	C25-C23-C26'	70.6(8)
C19-C20'-H20F	109.5	N14-C23-C26'	92.7(5)
H20D-C20'-H20F	109.5	C25'-C23-C26'	98.2(10)
H20E-C20'-H20F	109.5	C24-C23-C26'	79.8(7)
C19-C21'-H21D	109.5	C26-C23-C26'	175.1(5)
C19-C21'-H21E	109.5	C23-C24-H24A	109.5
H21D-C21'-H21E	109.5	C23-C24-H24B	109.5
C19-C21'-H21F	109.5	C23-C24-H24C	109.5
H21D-C21'-H21F	109.5	C23-C25-H25A	109.5
H21E-C21'-H21F	109.5	C23-C25-H25B	109.5
C19-C22'-H22D	109.5	C23-C25-H25C	109.5

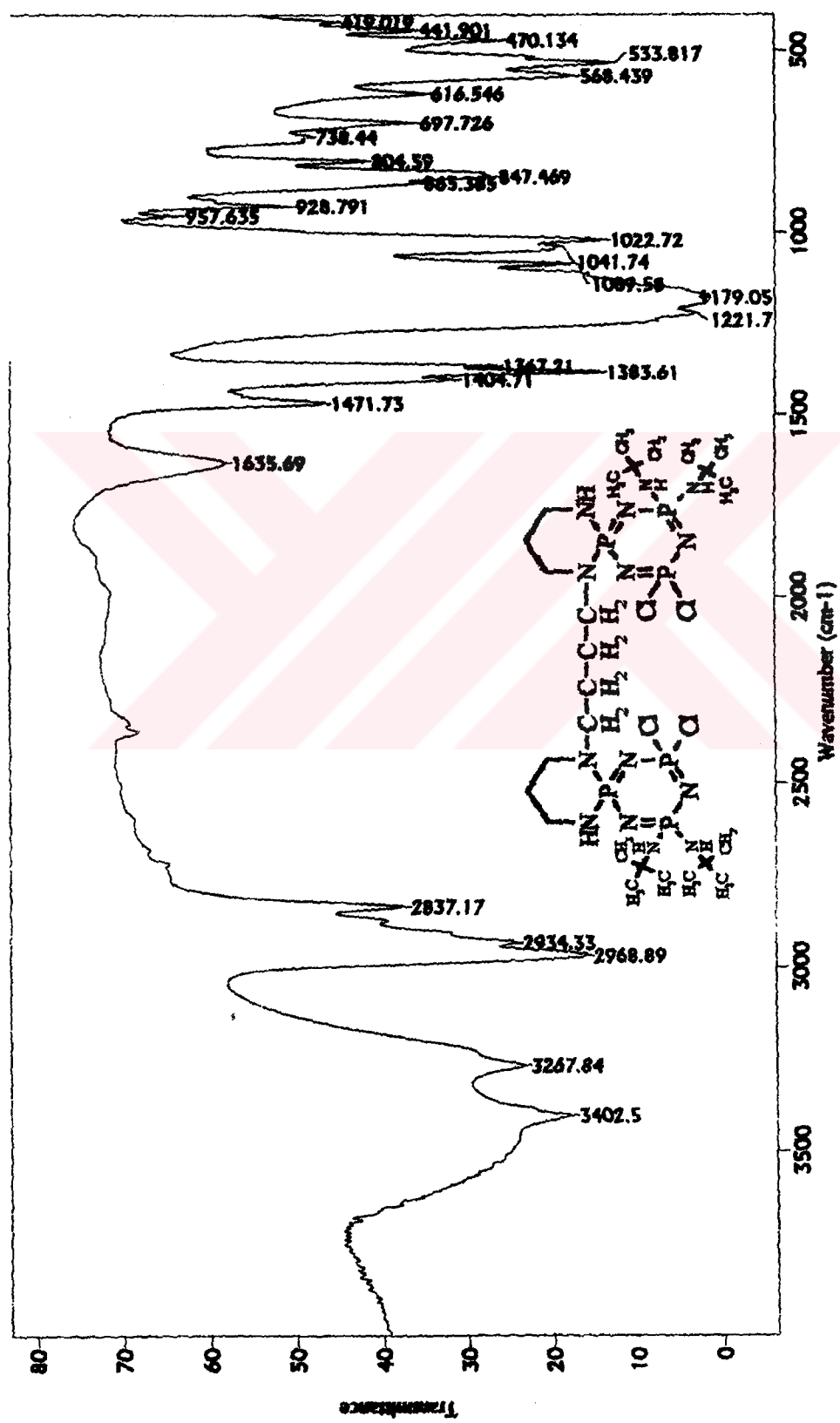
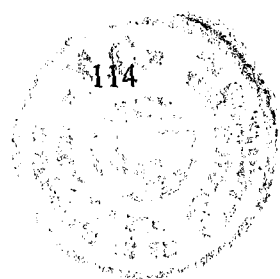
C19-C22'-H22E	109.5	C23-C26-H26A	109.5
H22D-C22'-H22E	109.5	C23-C26-H26B	109.5
C19-C22'-H22F	109.5	C23-C26-H26C	109.5
H22D-C22'-H22F	109.5	C23-C24'-H24D	109.5
H22E-C22'-H22F	109.5	C23-C24'-H24E	109.5
C24'-C23-C25	121.1(10)	H24D-C24'-H24E	109.5
C24'-C23-N14	122.5(8)	C23-C24'-H24F	109.5
C25-C23-N14	116.5(8)	H24D-C24'-H24F	109.5
C24'-C23-C25'	118.4(11)	H24E-C24'-H24F	109.5
C23-C25'-H25D	109.5	P4-N9-H9	107(4)
C23-C25'-H25E	109.5	P5-N10-P4	118.1(2)
H25D-C25'-H25E	109.5	P5-N11-P6	119.9(3)
C23-C25'-H25F	109.5	P4-N12-P6	123.0(3)
H25D-C25'-H25F	109.5	C19-N13-P6	127.6(5)
H25E-C25'-H25F	109.5	C19-N13-H13	116.2
C23-C26'-H26D	109.5	P6-N13-H13	116.2
C23-C26'-H26E	109.5	C19-N13'-P6	128.1(5)
H26D-C26'-H26E	109.5	C19-N13'-H13'	115.9
C23-C26'-H26F	109.5	P6-N13'-H13'	115.9
H26D-C26'-H26F	109.5	C23-N14-P6	129.9(4)
H26E-C26'-H26F	109.5	C23-N14-H14	98(7)
P2-N1-P1	118.98(18)	P6-N14-H14	103(7)
P2-N2-P3	120.47(19)	N3-P1-N1	115.09(16)
P1-N3-P3	122.42(19)	N3-P1-N6	110.55(17)
C1-N4-P3	130.1(3)	N1-P1-N6	108.13(18)
C1-N4-H4	112(4)	N3-P1-N7	108.85(16)
P3-N4-H4	111(4)	N1-P1-N7	108.38(16)
C5-N5-P3	130.8(3)	N6-P1-N7	105.39(17)
C5-N5-H5	116(4)	N1-P2-N2	122.01(16)
P3-N5-H5	110(4)	N1-P2-C12	108.71(13)
C9-N6-P1	117.5(3)	N2-P2-C12	108.64(13)
C9-N6-H6	111(3)	N1-P2-C11	108.74(13)
P1-N6-H6	116(3)	N2-P2-C11	108.15(13)
C12-N7-C11	112.7(3)	C12-P2-C11	97.92(7)
C12-N7-P1	115.4(2)	N3-P3-N2	113.66(16)
C11-N7-P1	116.2(3)	N3-P3-N5	112.98(18)
C16-N8-C15	112.1(3)	N2-P3-N5	106.63(19)
C16-N8-P4	114.9(3)	N3-P3-N4	106.54(18)
C15-N8-P4	113.9(3)	N2-P3-N4	114.63(17)
C18-N9-P4	117.6(3)	N5-P3-N4	101.92(19)
C18-N9-H9	113(4)	N12-P4-N10	115.2(2)
N12-P4-N9	110.61(19)	N12-P6-N11	112.65(19)
N10-P4-N9	107.62(19)	N12-P6-N14	110.5(3)
N12-P4-N8	109.75(19)	N11-P6-N14	110.1(3)
N10-P4-N8	107.99(17)	N12-P6-N13'	127.6(3)
N9-P4-N8	105.13(19)	N11-P6-N13'	87.2(3)
N11-P5-N10	122.4(2)	N14-P6-N13'	106.3(3)
N11-P5-C14'	100.5(2)	N12-P6-N13	95.8(2)

N10-P5-C14'	108.88(15)	N11-P6-N13	126.4(3)
N11-P5-C13	107.15(18)	N14-P6-N13	99.9(3)
N10-P5-C13	109.27(15)	N13'-P6-N13	41.3(3)
C14'-P5-C13	107.6(2)	N12-P6-H14	129(2)
N11-P5-C14	117.9(2)	N11-P6-H14	99(2)
N10-P5-C14	105.61(15)	N14-P6-H14	18(2)
C14'-P5-C14	21.61(8)	N13'-P6-H14	92(2)
C13-P5-C14	89.4(2)	N13-P6-H14	96(2)

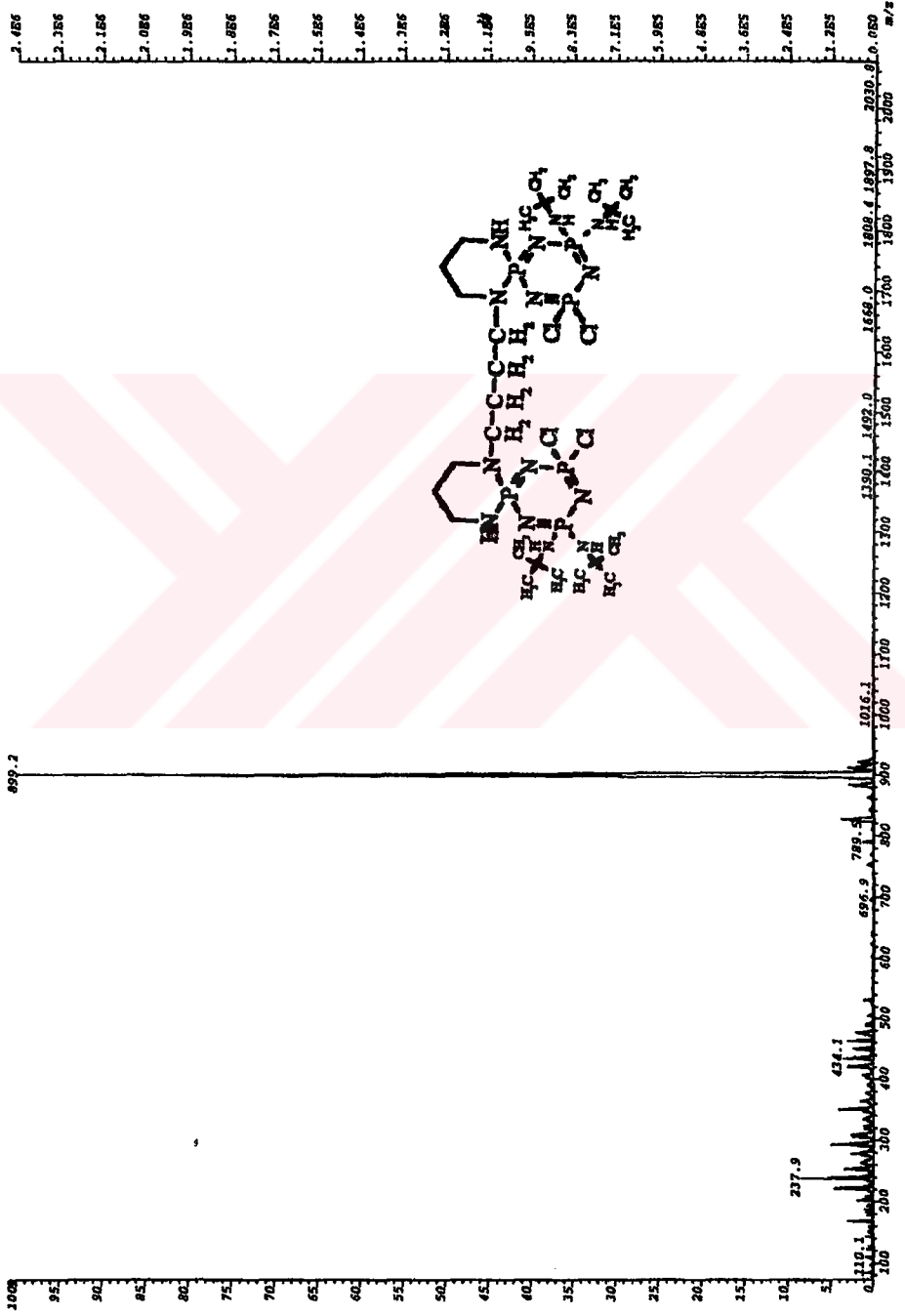




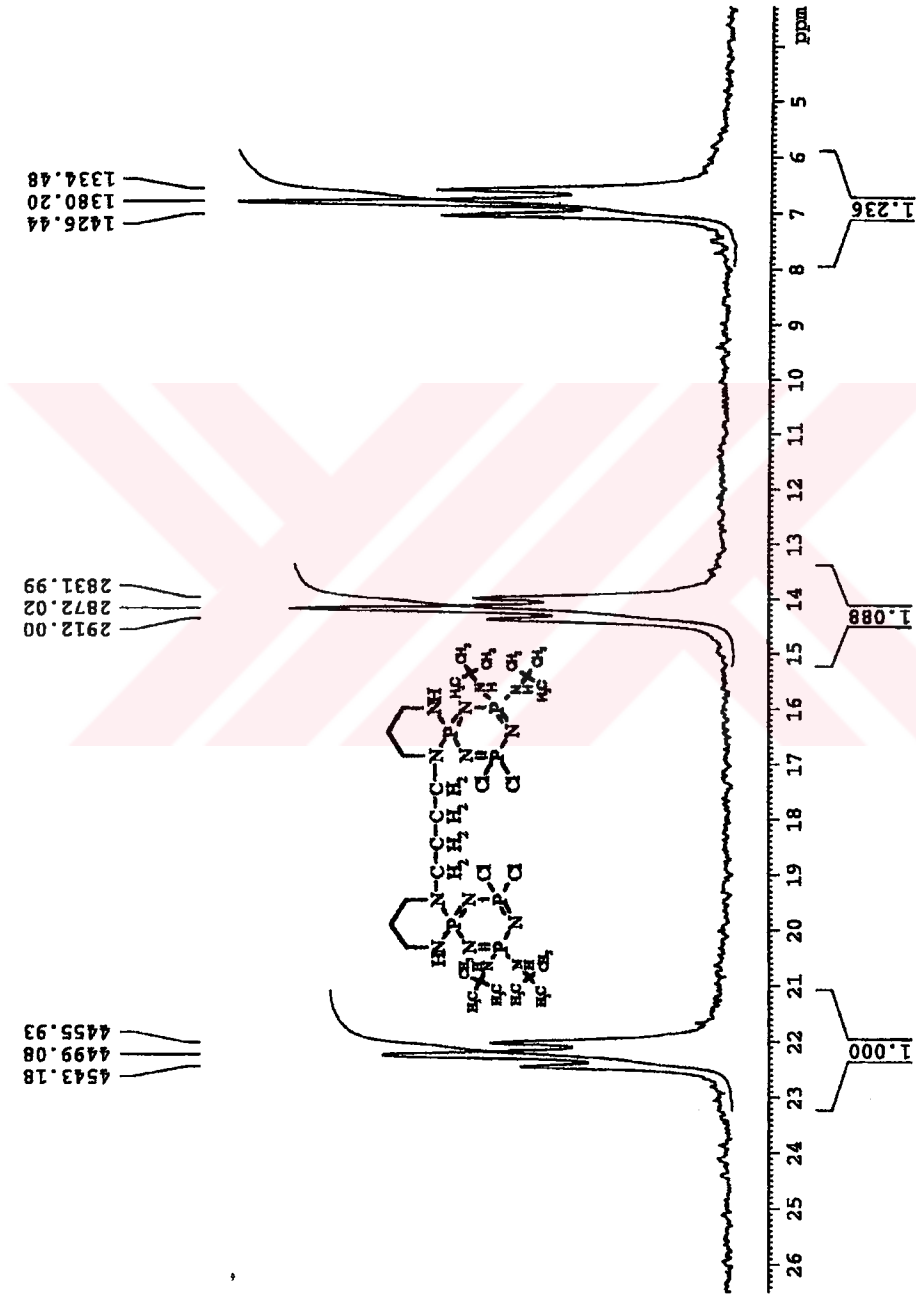




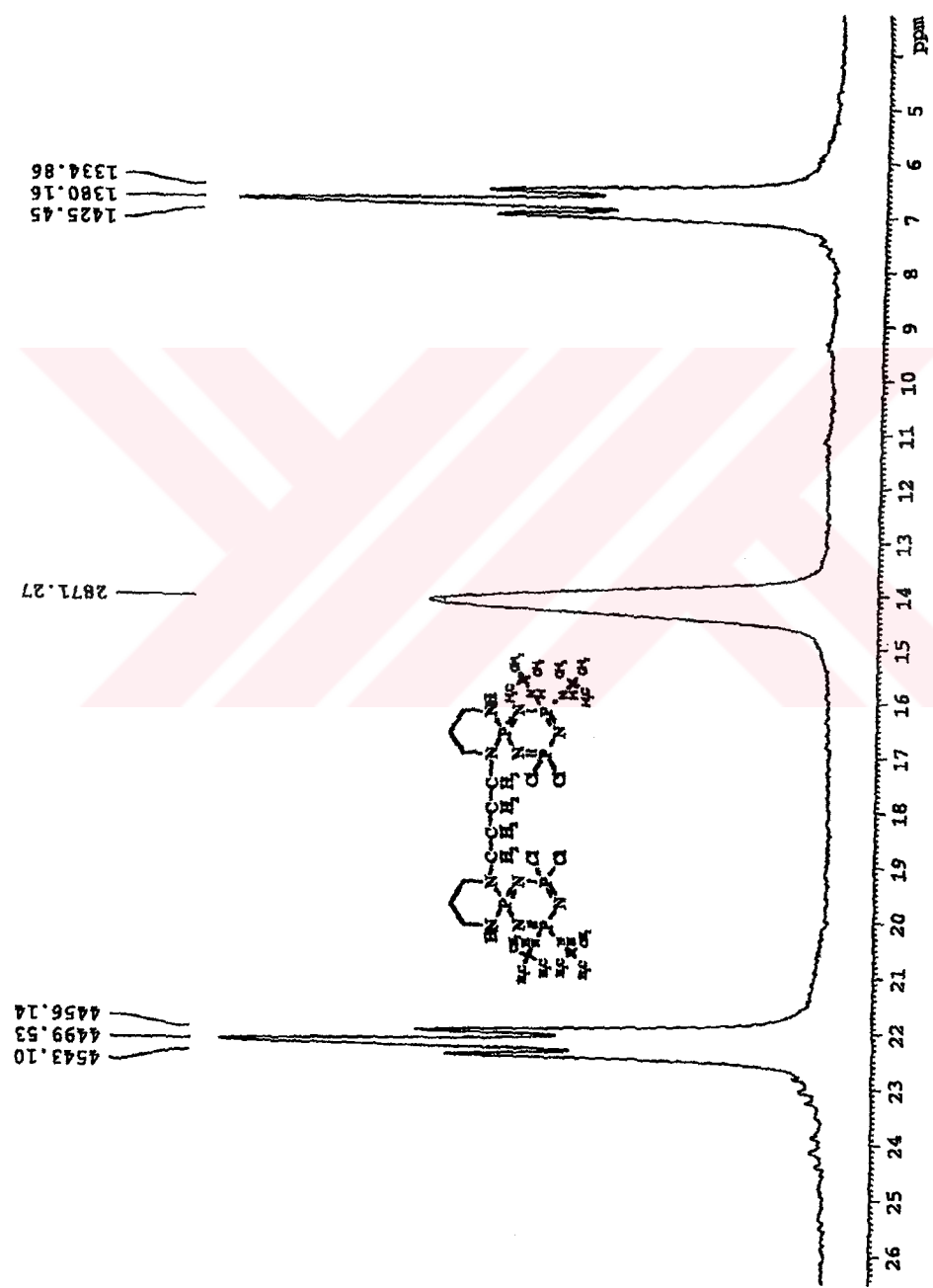
Spektrum 6.18 : IV Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu



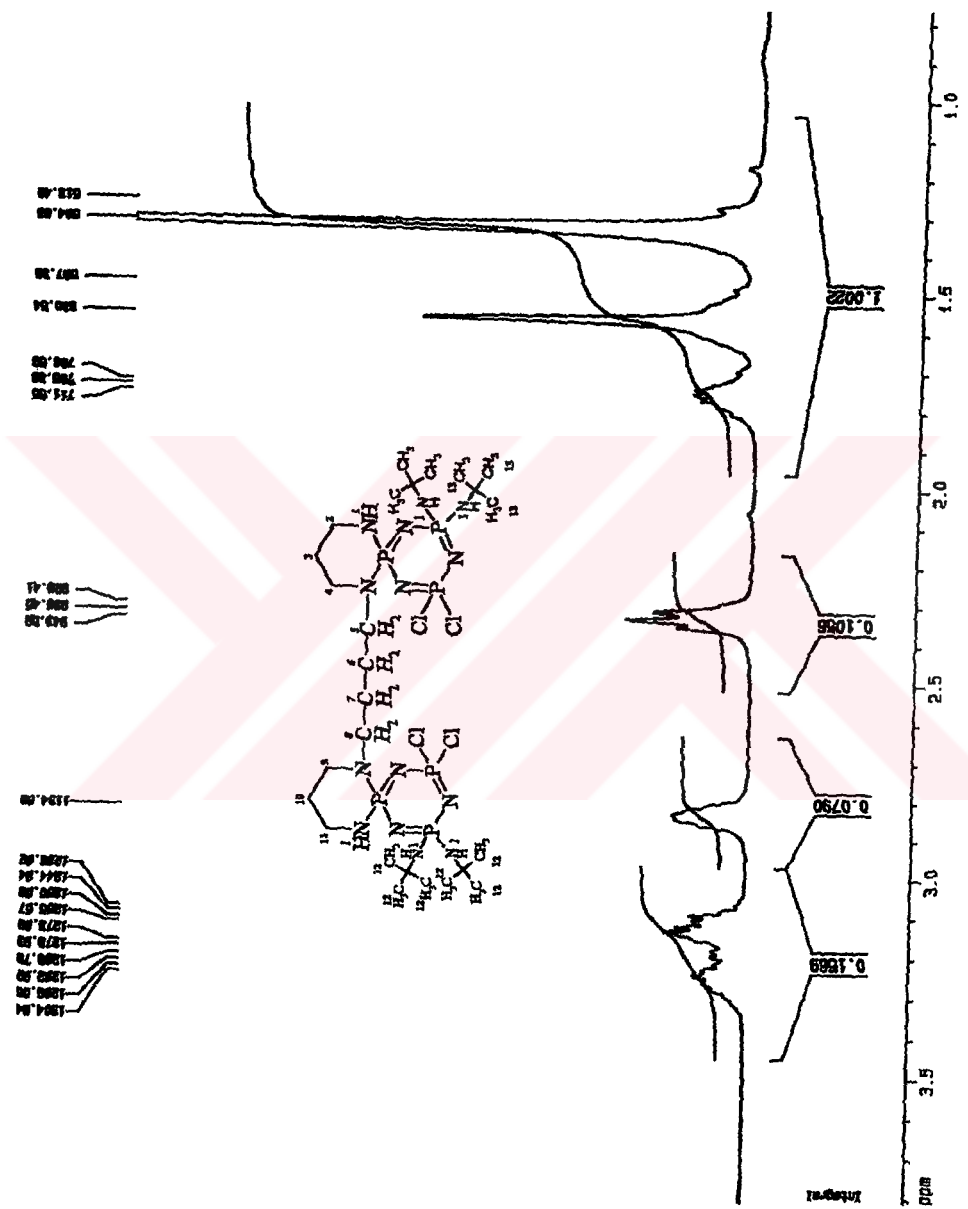
Spektrum 6.19 : IV Numaralı Bileşğin Kütle Spektrumu



Spektrum 6.20 : IV/1 Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

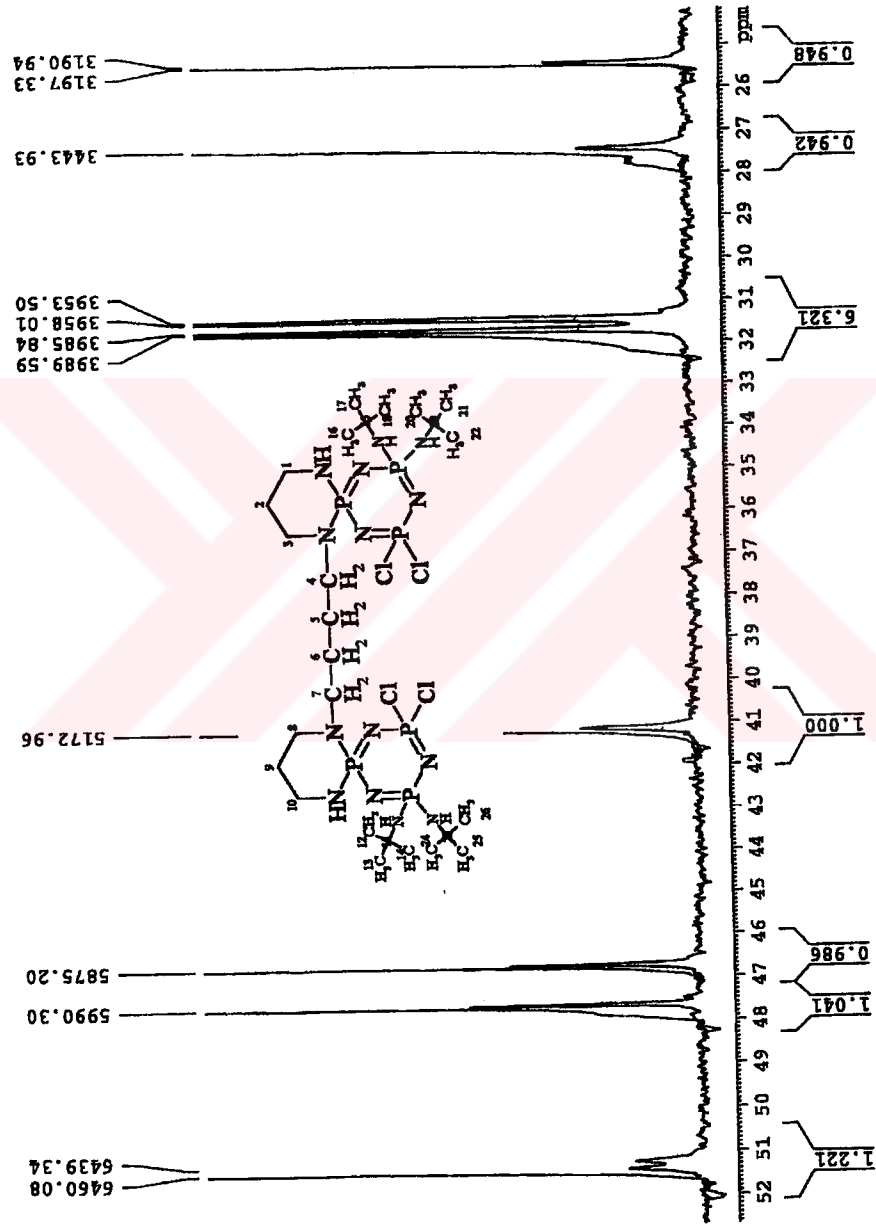


**Spektrum 6.21 : IV/1 Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu**

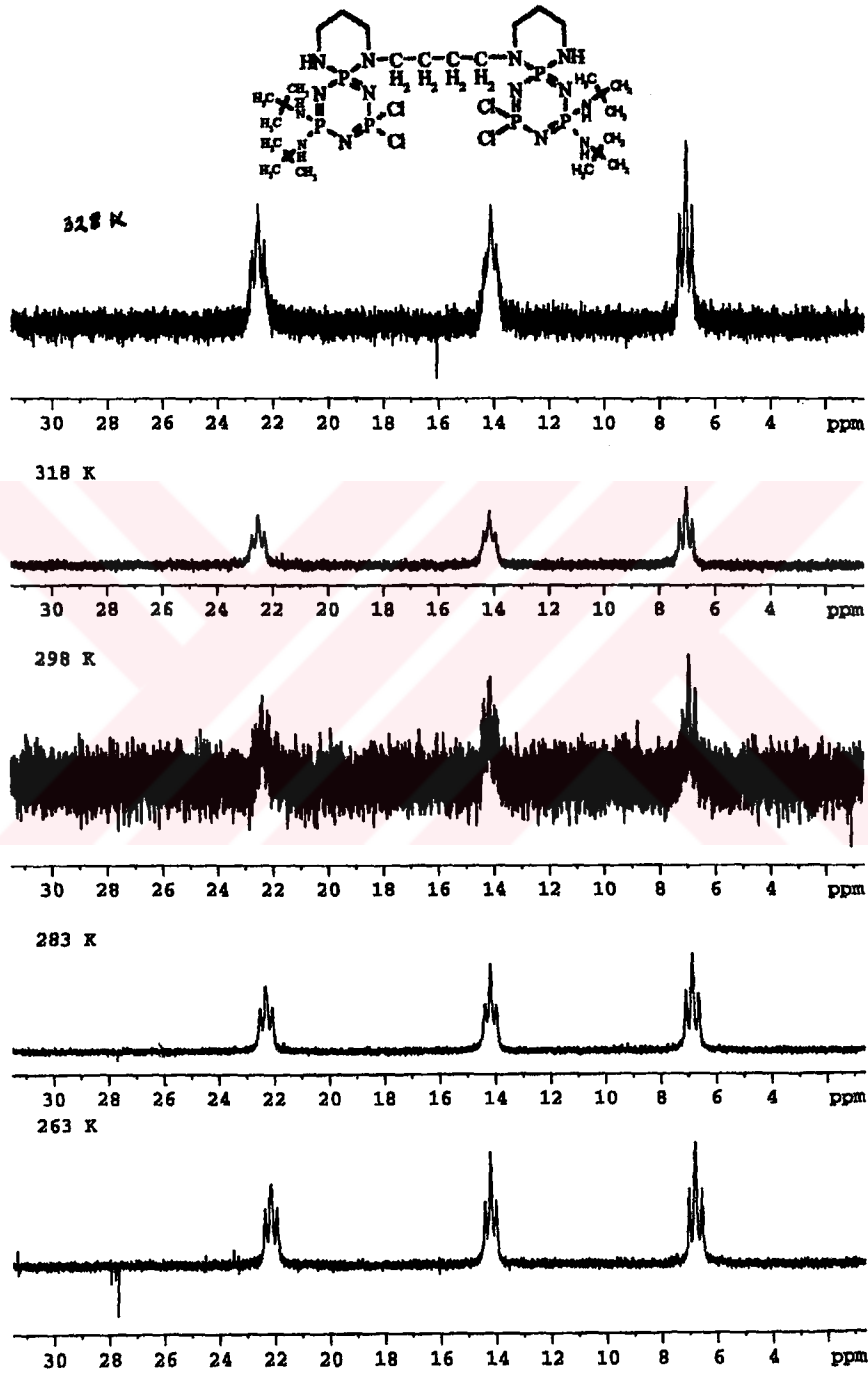


Spektrum 6.22 : IV/1 Numaralı Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

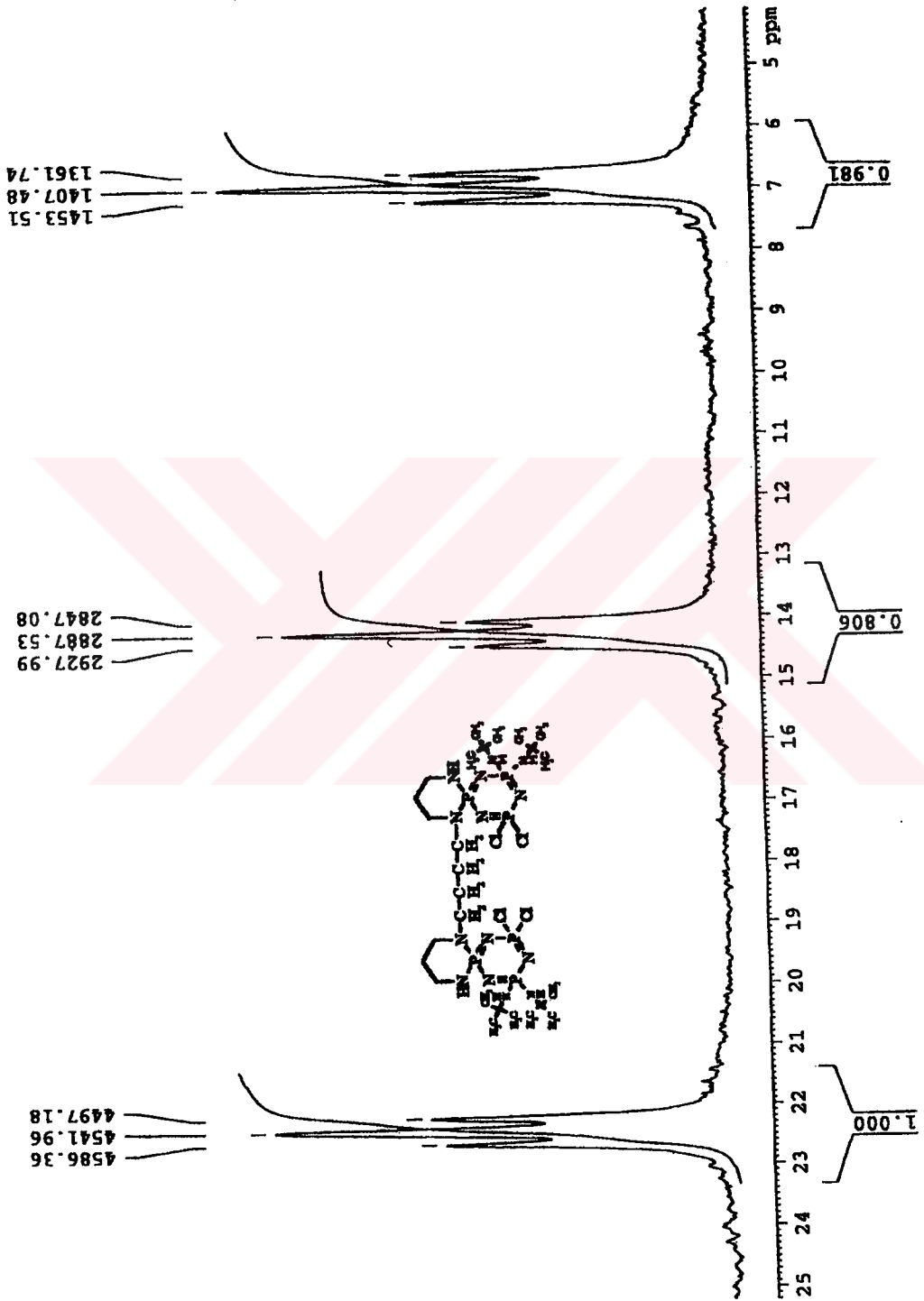




**Spektrum 6.23 : IV Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş Fosfor ile Eşleşmiş <sup>13</sup>C NMR Spektrumu**



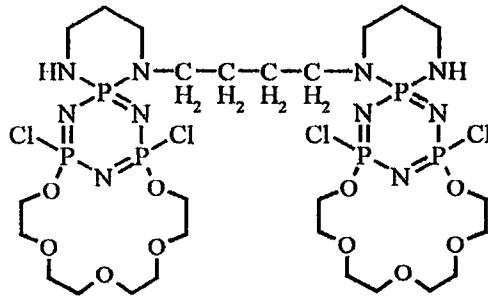
Spektrum 6.24 : IV/1 Numaralı Bileşenin Değişik Sıcaklıklardaki Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Spektrum 6.25 : IV/2 Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



## 6.5. Trimerin Spermin Türevi (I) ile tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi



(V)

Şekil 6.9. Trimerin Spermin Türevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

Beyaz toz görünümünde olan bu bileşiğin (V) erime noktası 170-175°C'dir.

Bu bileşiğin (I)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.  $^{31}\text{P}$  NMR'nın ölçümünde ise çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  ve dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır.

V Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ), 3254  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilmesi; 2946  $\text{cm}^{-1}$ , 2866  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi; 1465  $\text{cm}^{-1}$ , 1453  $\text{cm}^{-1}$ , 1385  $\text{cm}^{-1}$ , 1353  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H Düzlem içi eğilmesi ; 1233  $\text{cm}^{-1}$ , 1198  $\text{cm}^{-1}$ , 1118  $\text{cm}^{-1}$ , 1051  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C gerilmesi ve P=N gerilmesi; 992  $\text{cm}^{-1}$ , 940  $\text{cm}^{-1}$ , 863  $\text{cm}^{-1}$ , 744  $\text{cm}^{-1}$ , N-H düzlem dışı eğilmesi; 583  $\text{cm}^{-1}$ , 510  $\text{cm}^{-1}$ , P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.26).

V Numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler  $\text{MH}^+$  piki 995 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun



ayrılması ile oluşan iyonun ait  $957.1$   $m/z$ ; dört klor atomu, bir tetraetilen grubu ve  $C_8H_{16}O_4$ - grubunun ayrılması ile  $484$   $m/z$ ; dört klor atomu, bir tetraetilen grubu, bir  $C_8H_{16}O_4$ - grubu, bir  $N_3P_2$ - grubu ve  $C_3H_7N$ - grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonun ait  $327$   $m/z$ 'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.27).

#### Elementel Analiz:

**Tablo 6.11.** V numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	28.34	5.16	14.11
Hesaplanan	31.40	5.47	14.09

V Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumunda ( $298^\circ K$ )  $A_2X$  spin sistemindedir.  $\delta=15-16$  ppm'de Pspiro grubu fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır, bu pik  $P(O)Cl$  gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ( $^2J_{PP}= 50.9$  Hz) yarılmıştır.  $\delta=24$  ppm'de  $P(O)Cl$  grubuna ait ikili pik ise Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ( $^2J_{PP}= 51.9$  Hz) yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla 1,00:1,84 olup 2:4 fosfora karşılık gelmektedir(Spektrum 6.28).

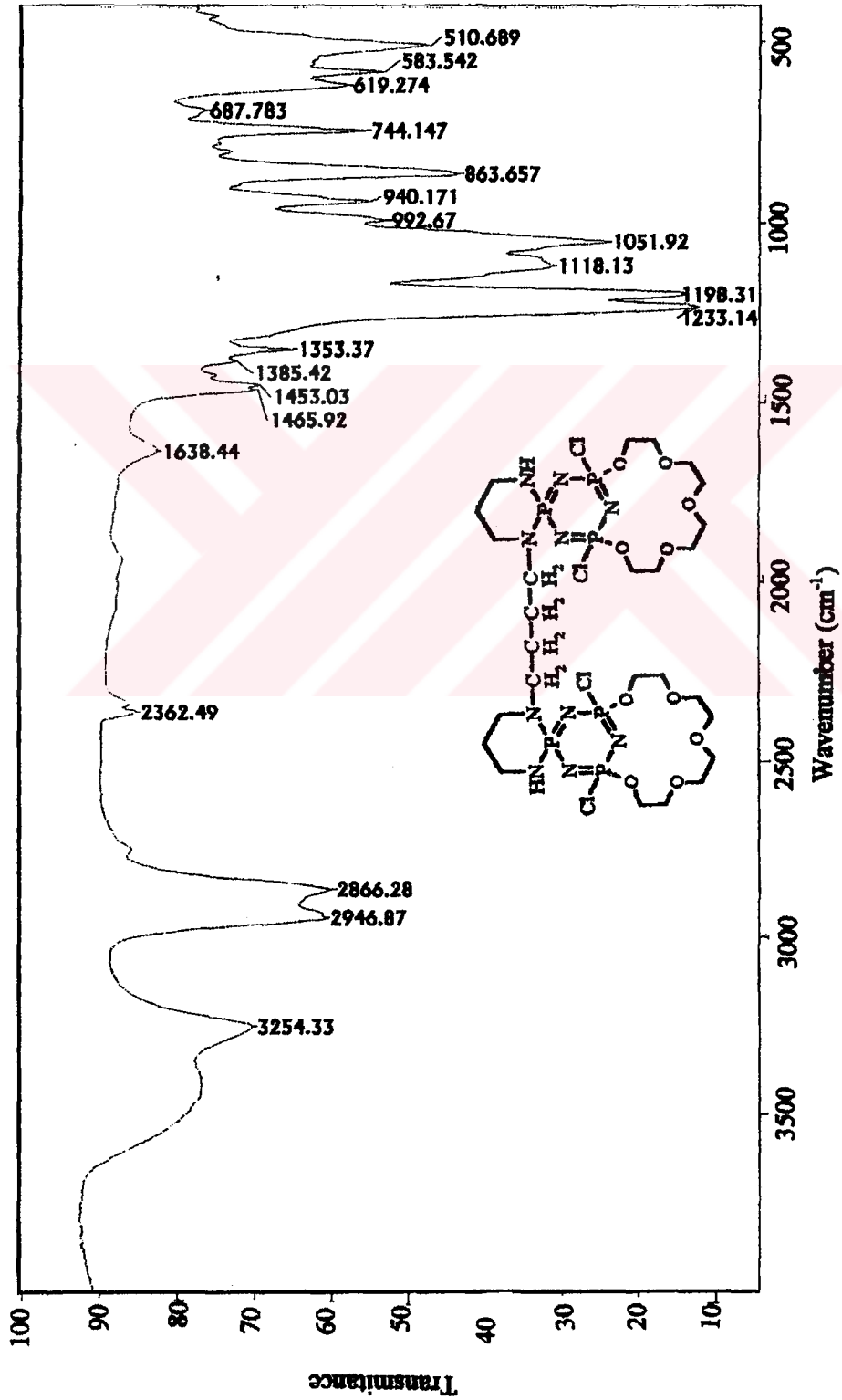
V Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmiş (proton coupled)  $^{31}P$  NMR spektrumunda ( $298^\circ K$ )  $\delta=15-16$  ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait olan çoklu pik yer almaktadır. Komşu fosfor atomları ve proton atomlarından dolayı çoklu pik olarak görülmektedirler.  $\delta=24$  ppm'de ise  $P(O)Cl$  grubunda bulunan fosfor atomu Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan ve tetraetilenglikol halkasındaki en yakın komşu –  $CH_2$  protonlarıyla eşleşmiştir. Dolayısıyla, Pspiro grubundaki fosfora oranla yarıma sayısı çok daha azdır ve değişmeden kalmış gibi gözlenmektedir (Spektrum 6.29).

V Numaralı bileşiğin fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled)  $^1H$  NMR spektrumunda  $\delta=1.5$  ppm'de 14 ve 15 No'lu  $-CH_2$  protonlarına ait pik,  $\delta=1.7$  ppm de 12 ve 17 No'lu -

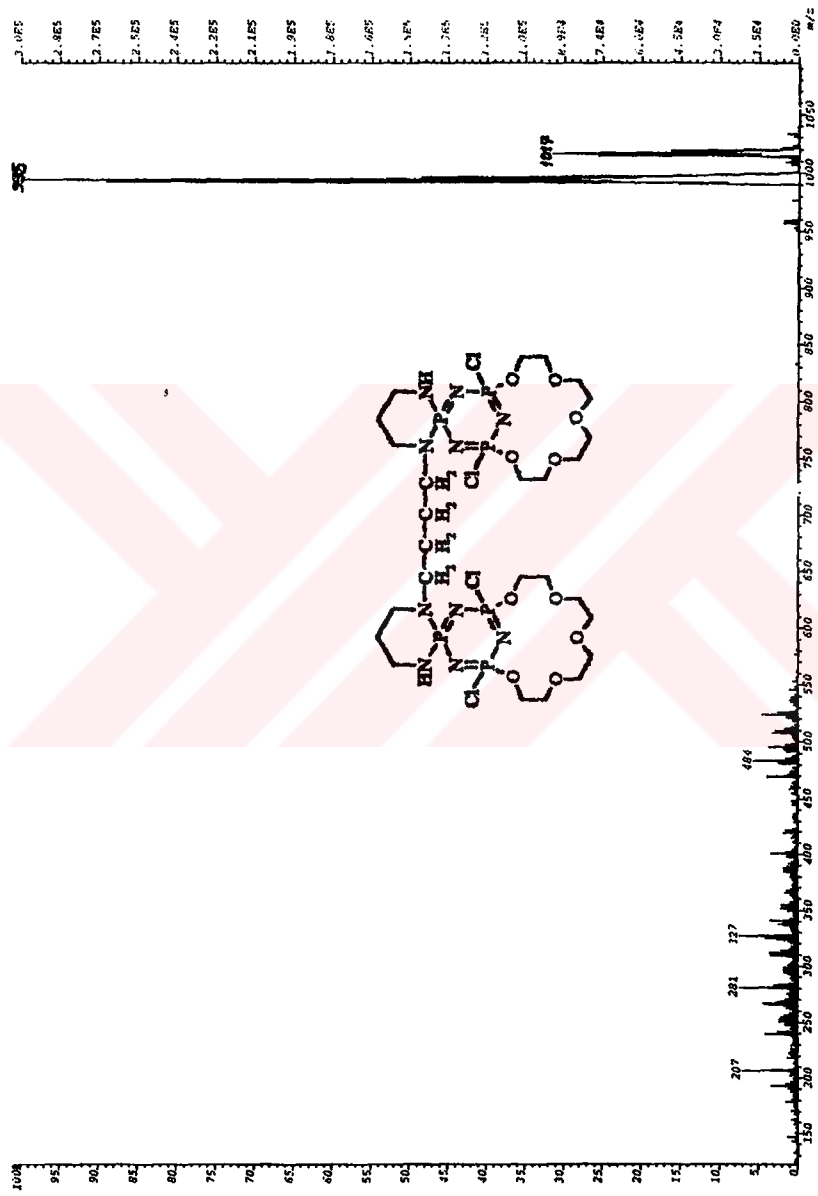


CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub>= 4.98 Hz), δ=2.3 ppm de -NH'a ait pik δ=2.7 ppm de 10 ve 18 No'lu -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik, δ=3.2 ppm de 11,13,16 ve 19 No'lu -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik bulunmaktadır, yakınında bulunan -CH<sub>2</sub> protonların etkisi ve Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı çoklu pik olarak görünmektedirler. δ=3.5 ppm'de 4,5,6,7,22,23,24,25 No'lu -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik, δ=3.7 ppm'de 3,8,21,26 No'lu -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik ve δ=4.2 ppm'de ise 2,9,20,27 No'lu -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pik bulunmaktadır, yakınında bulunan karbonun protonlarından ve fosforlardan dolayı yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri, 2:2:4:2:1:0.5:1:1 olup sırasıyla 8,8,16,8,4,2,4,4 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 6.30).

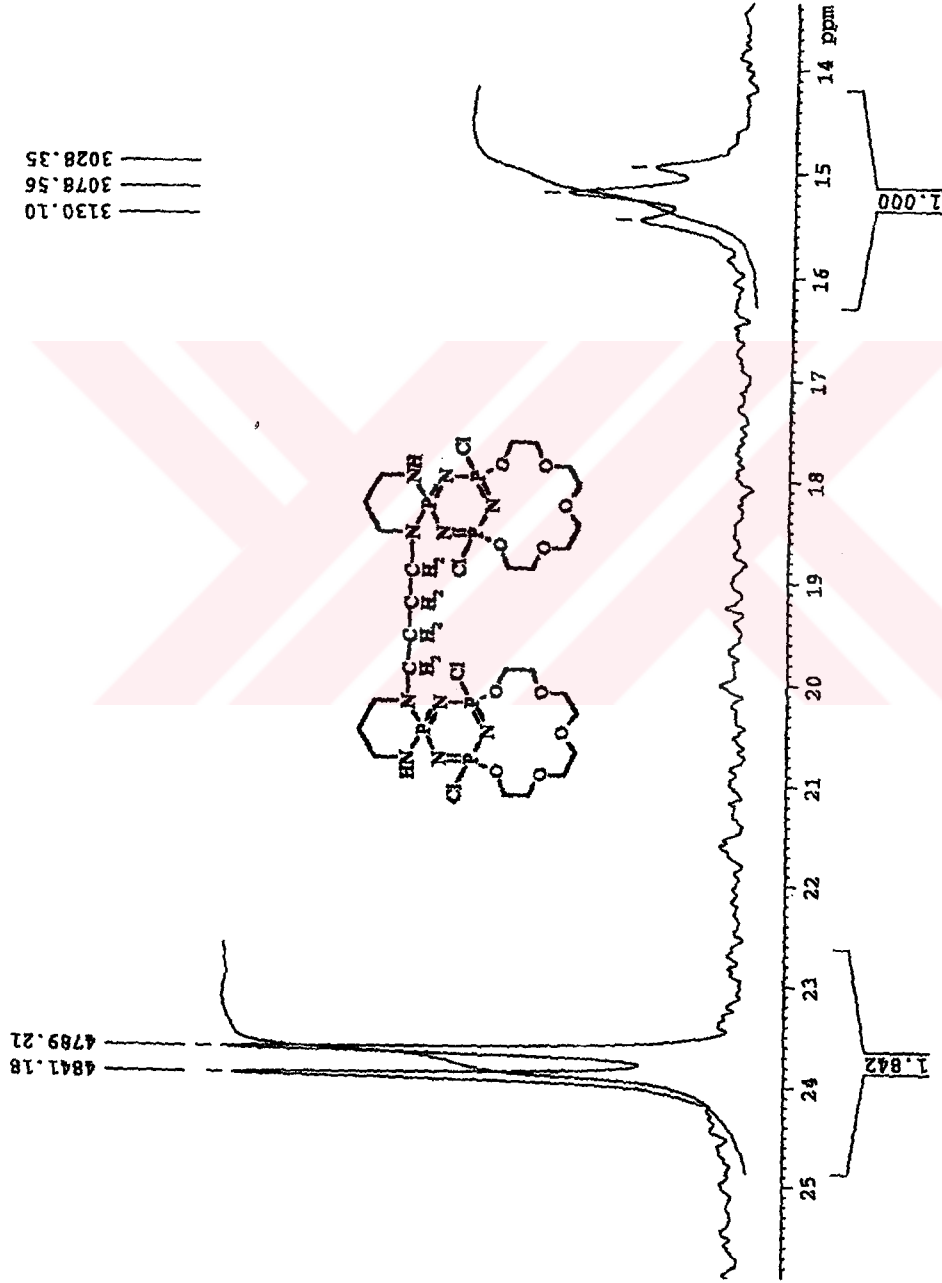
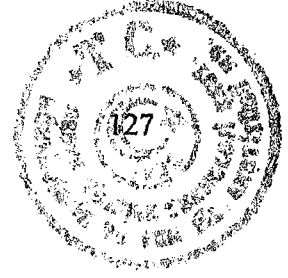
V Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled) <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, δ=25 ppm'de 5 ve 6 No'lu karbona ait, δ=27 ppm'de 2 ve 9 No'lu karbona ait, δ=41 ppm'de 1 ve 10 No'lu karbona ait, δ=46 ppm'de 3 ve 8 No'lu karbona ait, δ=48 ppm'de 4 ve 7 No'lu karbona ait, δ=67 ppm'de 12,17,20 ve 25 No'lu karbona ait, δ=70 ppm'de 11,18,19 ve 26 No'lu karbona ait, δ=71 ppm'de ise 13,14,15,16,21,22,23 ve 24 No'lu karbona ait pikler görülmektedir (Spektrum 6.31).



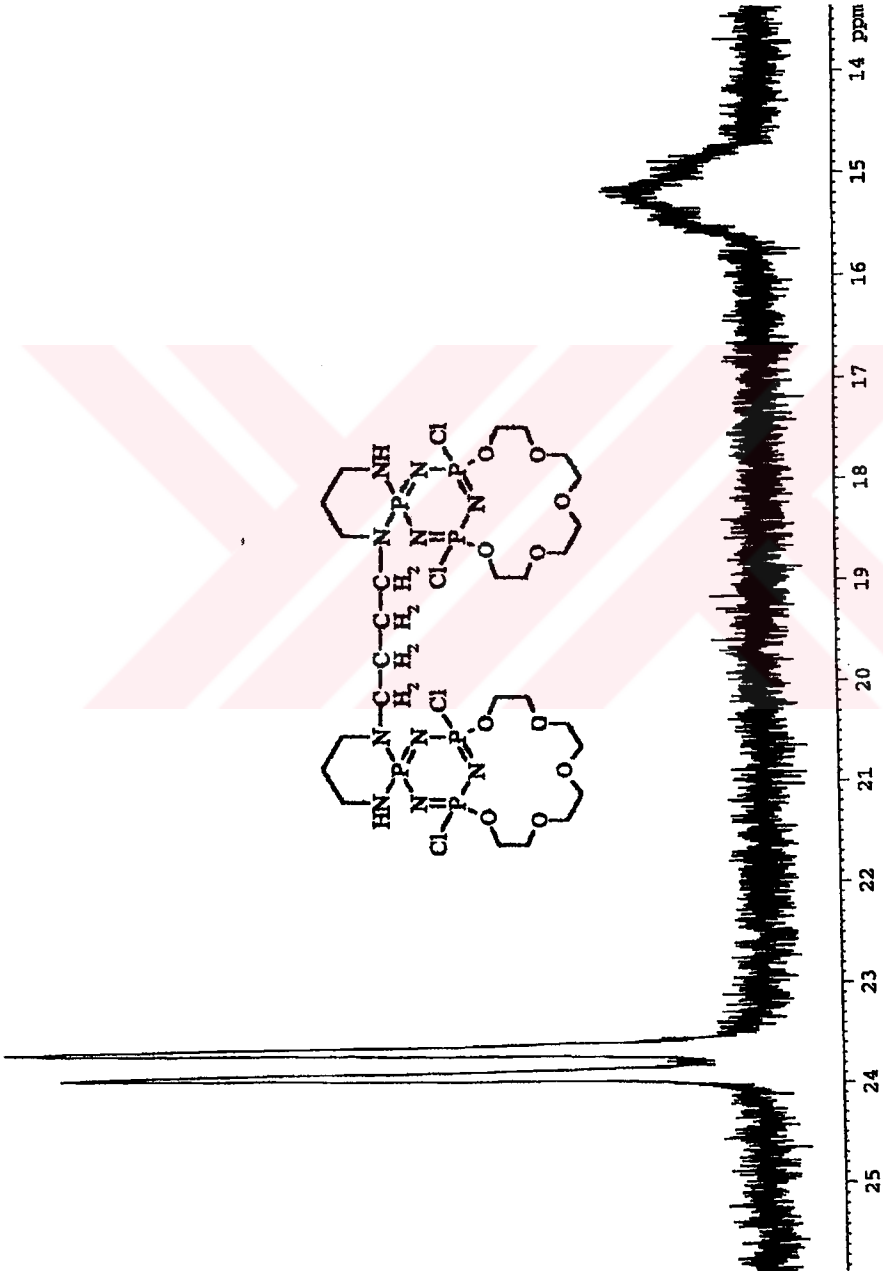
**Spektrum 6.26: V Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu**



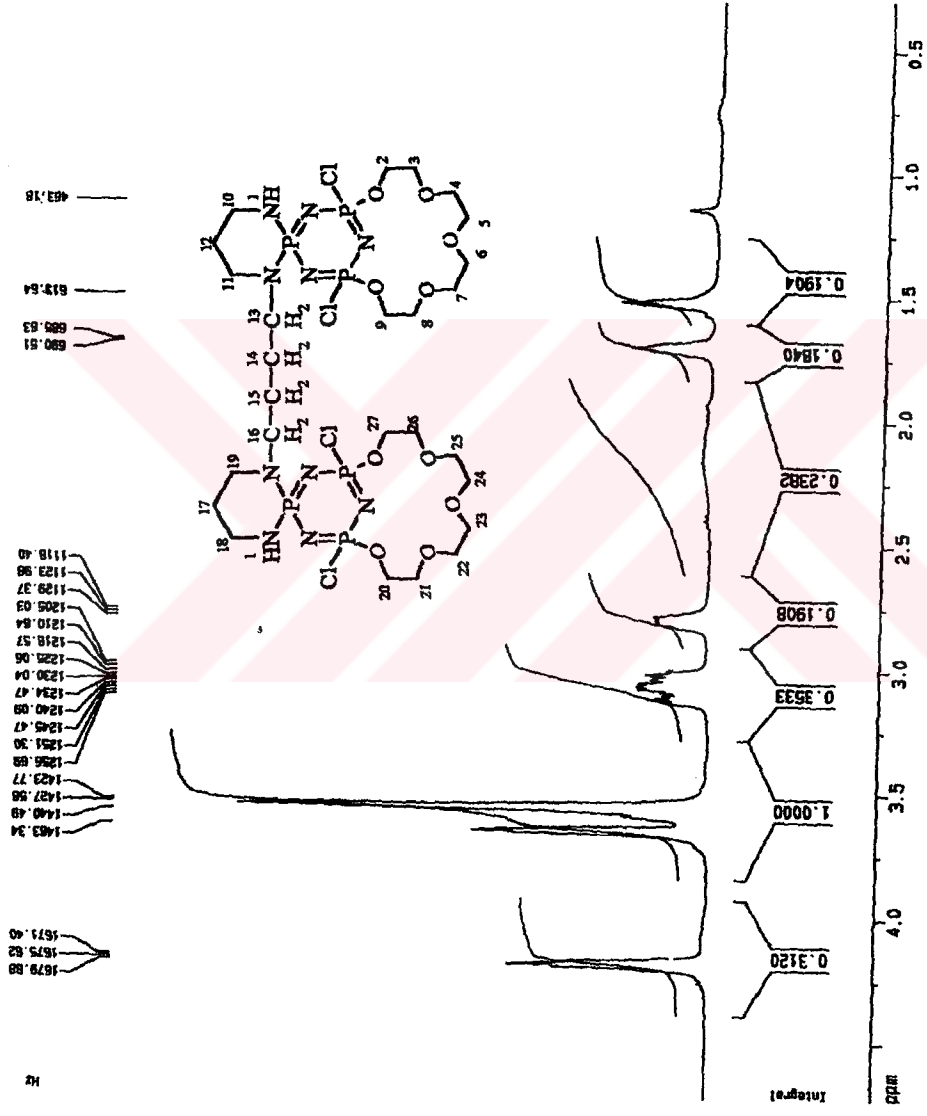
Spektrum 6.27: V Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu



Spektrum 6.28: V Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu

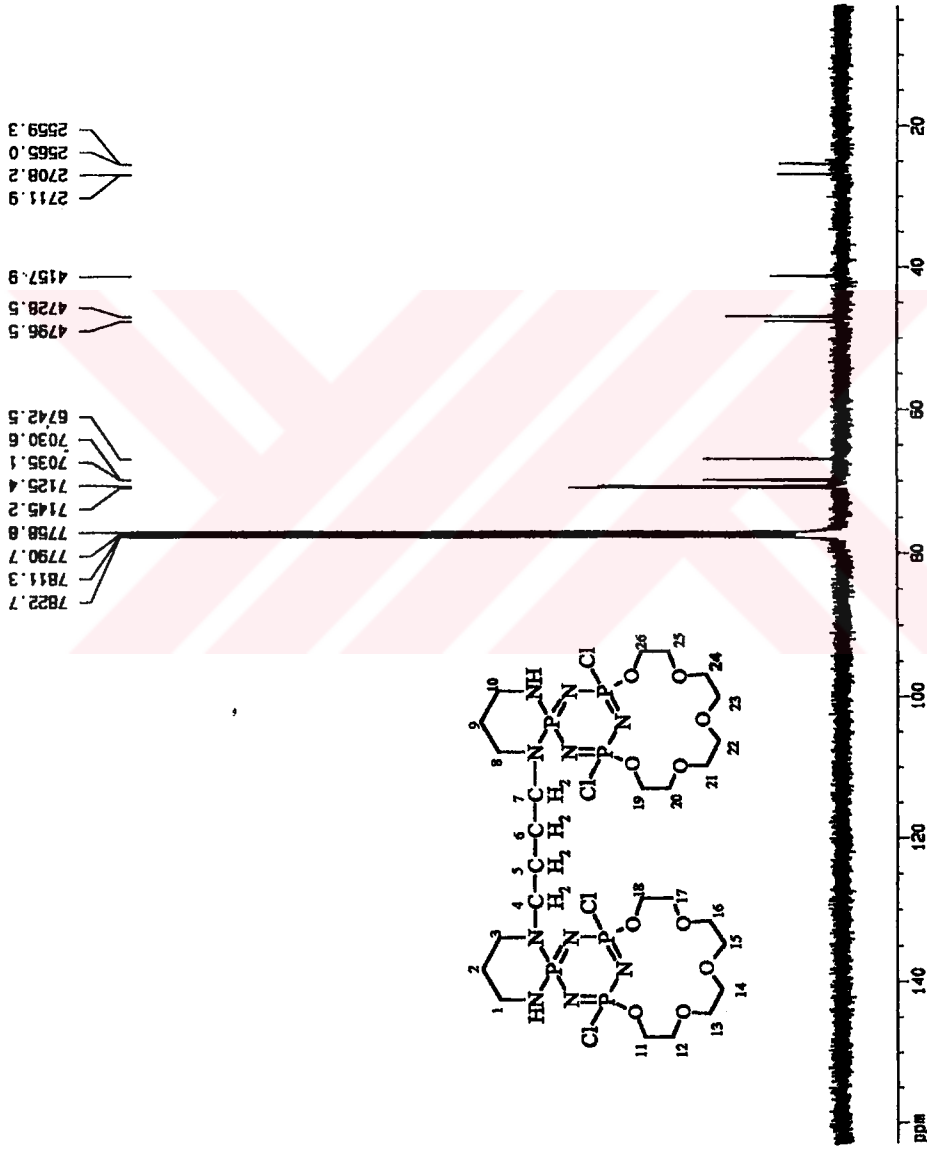
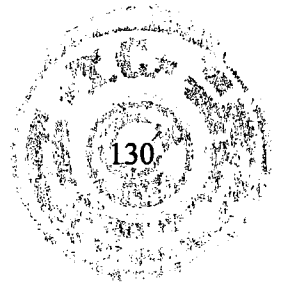


**Spektrum 6.29 : V Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**



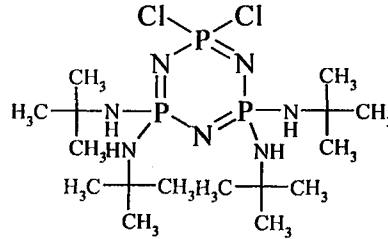
Spektrum 6.30 : V Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR Spektrumu





**Spektrum 6.31 : V Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş <sup>13</sup>C NMR Spektrumu**

## 6.6. Trimer İle Ter-bütülin Reaksiyonu Sonucu Oluşan $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ 'ün (VI) Yapı Analizi



(VI)

Şekil 6.10. Trimer ile t-bütülin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

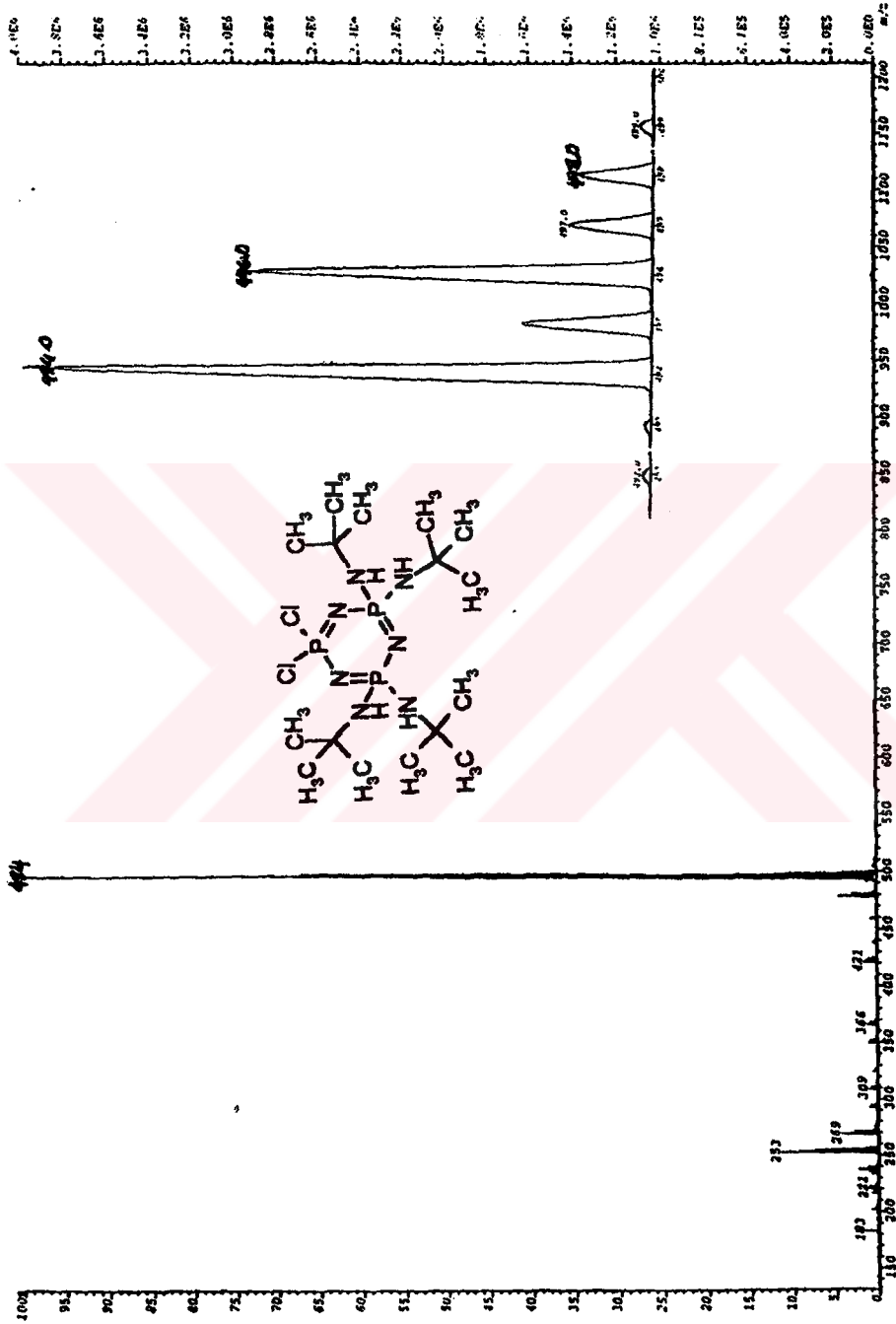
Beyaz katı kristal olan bu bileşiğin (VI) erime noktası  $156^{\circ}C$ 'dir. Literatürde [Das,1965] verilen erime noktası ile uygunluk göstermektedir.

### Elementel Analiz:

Tablo 6.12. VI numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	38.0	8.53	19.32
Hesaplanan	38.87	8.16	19.83

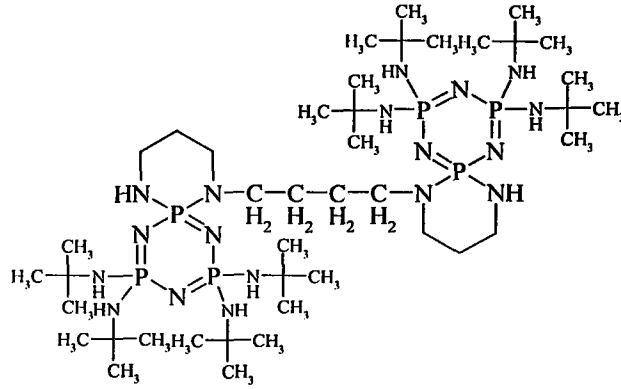
VI numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki  $494 m/z$ ; moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik  $421 m/z$ ; iki klor ve bir  $-C(CH_3)_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik  $366 m/z$ ; bir ter-bütülin, iki klor, ve  $-(CH_2)_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik  $309 m/z$ ; iki ter-bütülin, iki klor ve  $-(CH_2)_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait  $251 m/z$ 'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.32).



**Spektrum 6.32 : VI Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu**



## 6.7. Spermin ile 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi



(VII)

Şekil 6.11. Spermin ile 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetra-t-butilaminosiklotrifosfazatrien Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

Beyaz kristal görünümünde olan bu bileşiğin (VII) erime noktası 168-171°C'dir.

Bu bileşiğin (VII)  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümü  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır.  $^{31}\text{P}$  NMR'nın ölçümünde ise çözücü olarak toluen ve dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır.

VII Numaralı bileşiğin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ), 3409  $\text{cm}^{-1}$ , 3278  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilmesi; 2966  $\text{cm}^{-1}$ , 2873  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi; 1473  $\text{cm}^{-1}$ , 1390  $\text{cm}^{-1}$ , 1366  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H Düzlem içi eğilmesi ; 1262  $\text{cm}^{-1}$ , 1226  $\text{cm}^{-1}$ , 1193  $\text{cm}^{-1}$  P=N gerilmesi; 1054  $\text{cm}^{-1}$ , 1029  $\text{cm}^{-1}$ , C-N gerilmesi, 939  $\text{cm}^{-1}$  923  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 862  $\text{cm}^{-1}$ , 807  $\text{cm}^{-1}$  N-H düzlem dışı eğilmesi (Spektrum 6.33).

VII Numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler  $MH^+$  piki 1045.5 m/z; moleküler iyondan bir t-butilamin grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 973 m/z; iki adet t-butilamin grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 900 m/z; yedi adet t-butilamin, ve bir adet  $-CH_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 523.3 m/z' de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.34).

#### Elementel Analiz:

**Tablo 6.13.** VII numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	47.98	9.45	23.89
Hesaplanan	48.26	9.84	24.12

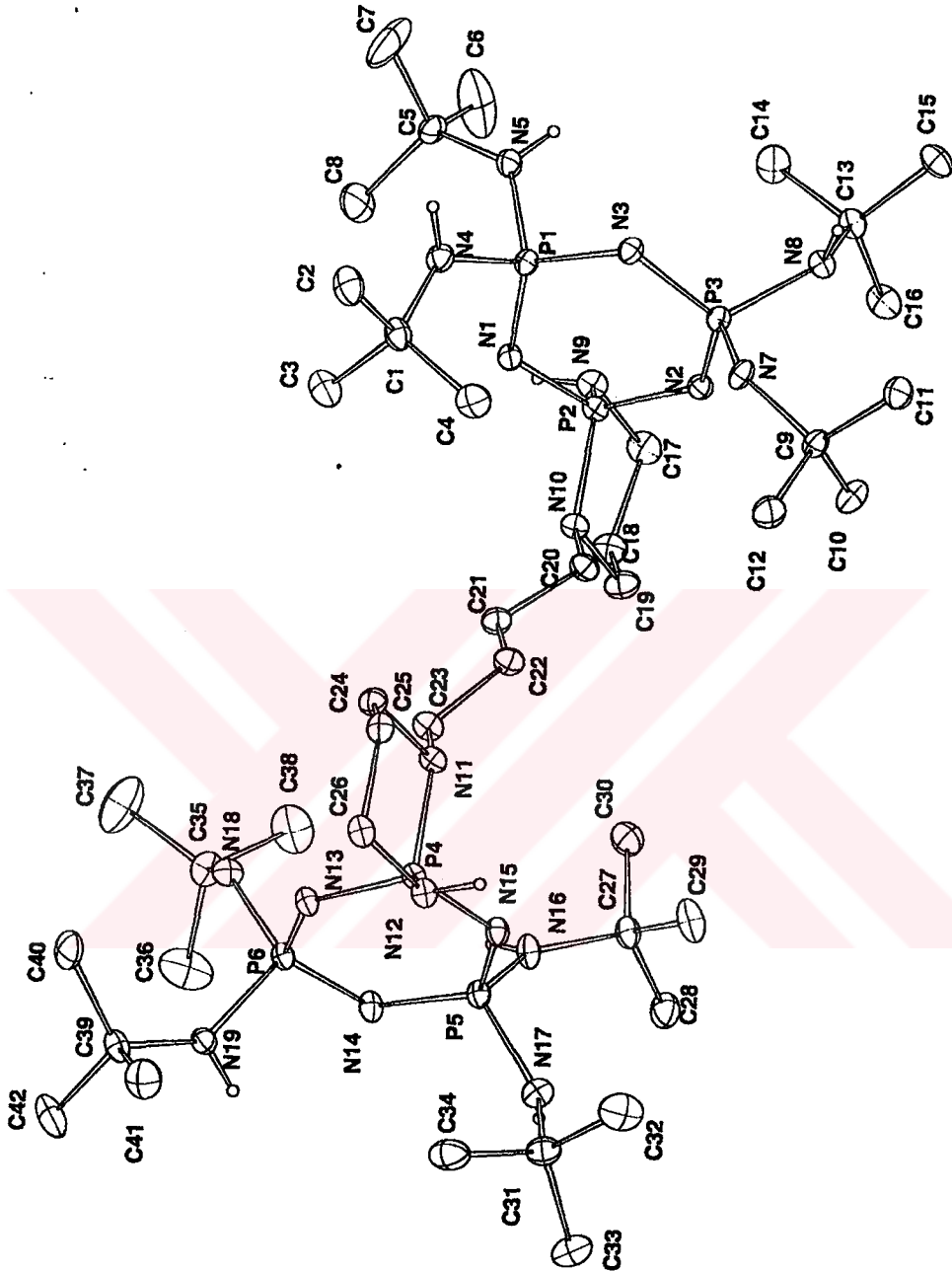
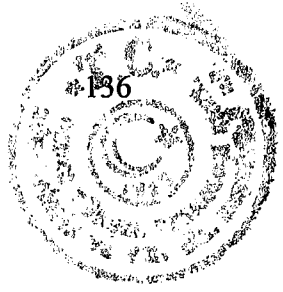
VII Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumunda (298°K)  $AX_2$  spin sistemi görülmektedir.  $\delta=10$  ppm de  $-P(NHBU^t)_2$  grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik bulunmaktadır, bu pik Pspiro grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta=18-19$  ppm'de Pspiro grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır,  $-P(NHBU^t)_2$  grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır (Spektrum 6.35).

VII Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{13}C$  NMR spektrumunda,  $\delta=26.5$  ppm'de 5 ve 6 Nolu C'lara ait ( $^3J_{CP}=8.87$  Hz),  $\delta=28.5$  ppm'de 3 ve 9 Nolu C'lara ait,  $\delta=32$  ppm'de metil C'lara ait,  $\delta=42.5$  ppm'de 1 ve 8 Nolu C'lara ait,  $\delta=47.5$  ppm'de 2 ve 10 Nolu C'lara ait,  $\delta=48.5$  ppm'de 4 ve 7 Nolu C'lara ait,  $\delta=51$  ppm'de ise quaterner C'lara ait pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.36).



**Tablo 6.14.** VII Numaralı Bileşimin Kristallografi Verileri

	Bileşik VII
Kapalı formülü	$C_{42}H_{102}N_{18}P_6$
Molekül ağırlığı	1045.24
Sıcaklık	150(2) K
Kristal şekli	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a =	13.476(3) Å
b =	14.437(3) Å
c =	16.340(3) Å
Hacim	2921.1(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorpsiyon katsayısı	0.230 mm <sup>-1</sup>
Toplanan yansımalar	47815
Bağımsız yansımalar	10292
R(int)	0.0713
Son R indisi [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	R1 = 0.0396 wR2 = 0.0922



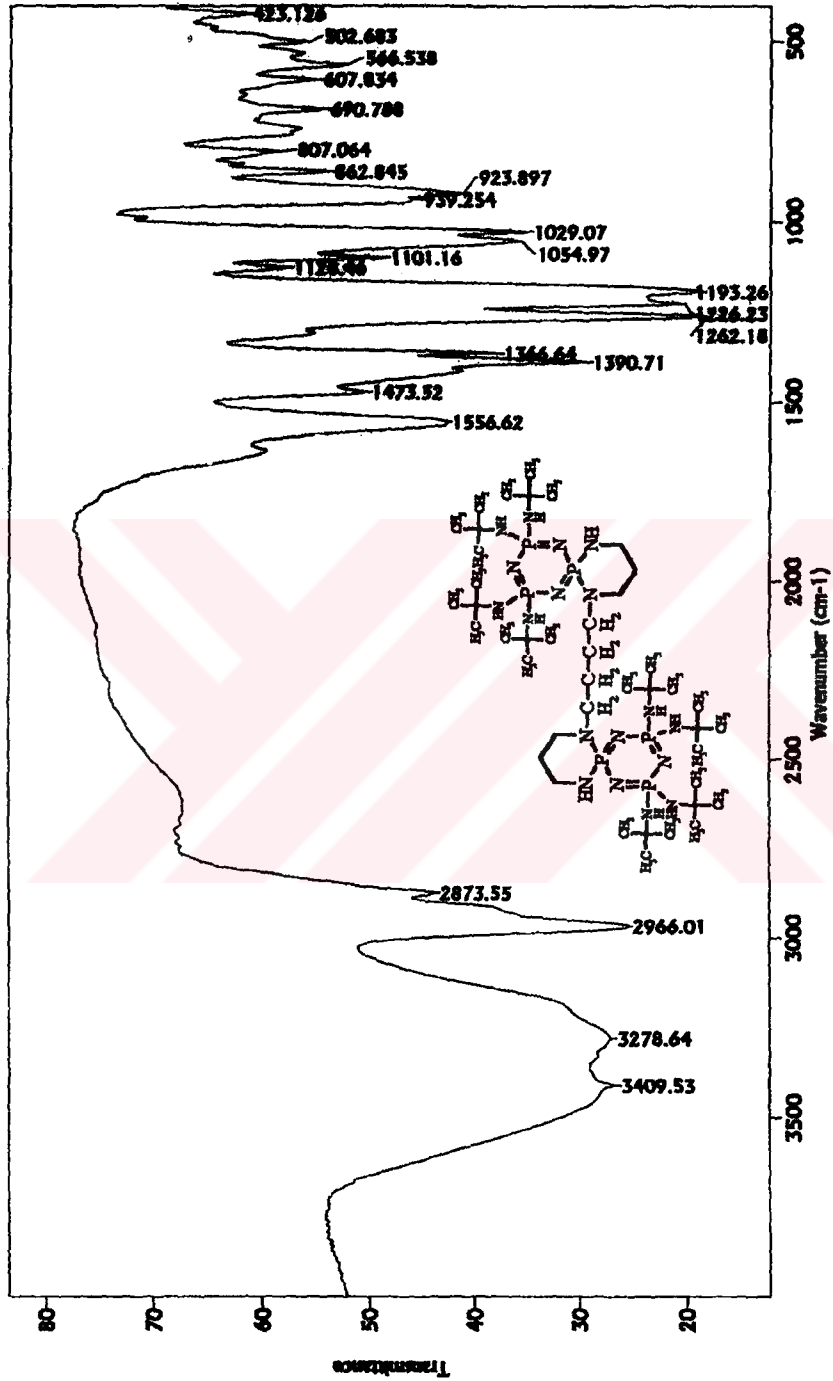
Şekil 6.12. VII Numaralı Bileşiğin x-ışını yapısı

**Tablo 6.15.** VII Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C4-C1	1.520(3)	C25-C26	1.519(3)
P4-N15	1.5841(18)	N16-C27	1.475(3)
P4-N13	1.5882(18)	N4-C1	1.482(3)
P4-N12	1.6582(19)	C18-C17	1.515(3)
P4-N11	1.6934(18)	C18-C19	1.518(3)
P3-N2	1.5927(18)	N17-C31	1.487(3)
P3-N3	1.6041(18)	N18-C35	1.477(3)
P3-N7	1.6469(19)	C21-C20	1.520(3)
P3-N8	1.652(2)	C21-C22	1.524(3)
P2-N1	1.5874(19)	C23-C22	1.511(3)
P2-N2	1.5950(18)	C13-C15	1.520(3)
P2-N9	1.6631(19)	C13-C14	1.521(3)
P2-N10	1.6787(18)	C13-C16	1.522(3)
P6-N14	1.5938(18)	N5-C5	1.476(3)
P6-N13	1.6017(18)	C27-C28	1.518(3)
P6-N19	1.6461(19)	C27-C29	1.519(3)
P6-N18	1.6539(19)	C27-C30	1.523(3)
P1-N1	1.5977(19)	C39-C42	1.519(4)
P1-N3	1.6007(18)	C39-C40	1.522(3)
P1-N5	1.644(2)	C39-C41	1.525(3)
P1-N4	1.647(2)	C9-C10	1.516(3)
P5-N14	1.5945(18)	C9-C12	1.522(3)
P5-N15	1.5981(18)	C9-C11	1.524(3)
P5-N16	1.645(2)	C2-C1	1.524(3)
P5-N17	1.649(2)	C5-C6	1.499(4)
N11-C24	1.476(3)	C5-C8	1.503(4)
N11-C23	1.477(3)	C5-C7	1.507(4)
N8-C13	1.485(3)	C31-C34	1.516(4)
N10-C20	1.474(3)	C31-C32	1.520(4)
N10-C19	1.475(3)	C31-C33	1.524(3)
N12-C26	1.477(3)	C3-C1	1.527(3)
N7-C9	1.481(3)	C35-C37	1.517(4)
N9-C17	1.469(3)	C35-C38	1.518(4)
N19-C39	1.474(3)	C35-C36	1.523(4)
C25-C24	1.516(3)		
N15-P4-N13	117.97(9)	N3-P1-N4	114.49(10)
N15-P4-N12	109.72(9)	N5-P1-N4	101.39(11)
N13-P4-N12	107.11(10)	N14-P5-N15	116.23(9)
N15-P4-N11	107.87(9)	N14-P5-N16	102.61(10)
N13-P4-N11	110.52(9)	N15-P5-N16	113.53(10)
N12-P4-N11	102.57(9)	N14-P5-N17	114.97(10)
N2-P3-N3	115.42(9)	N15-P5-N17	106.00(10)
N2-P3-N7	114.57(10)	N16-P5-N17	102.88(11)
N3-P3-N7	102.80(10)	P6-N14-P5	123.64(11)
N2-P3-N8	106.06(10)	P4-N15-P5	122.40(11)

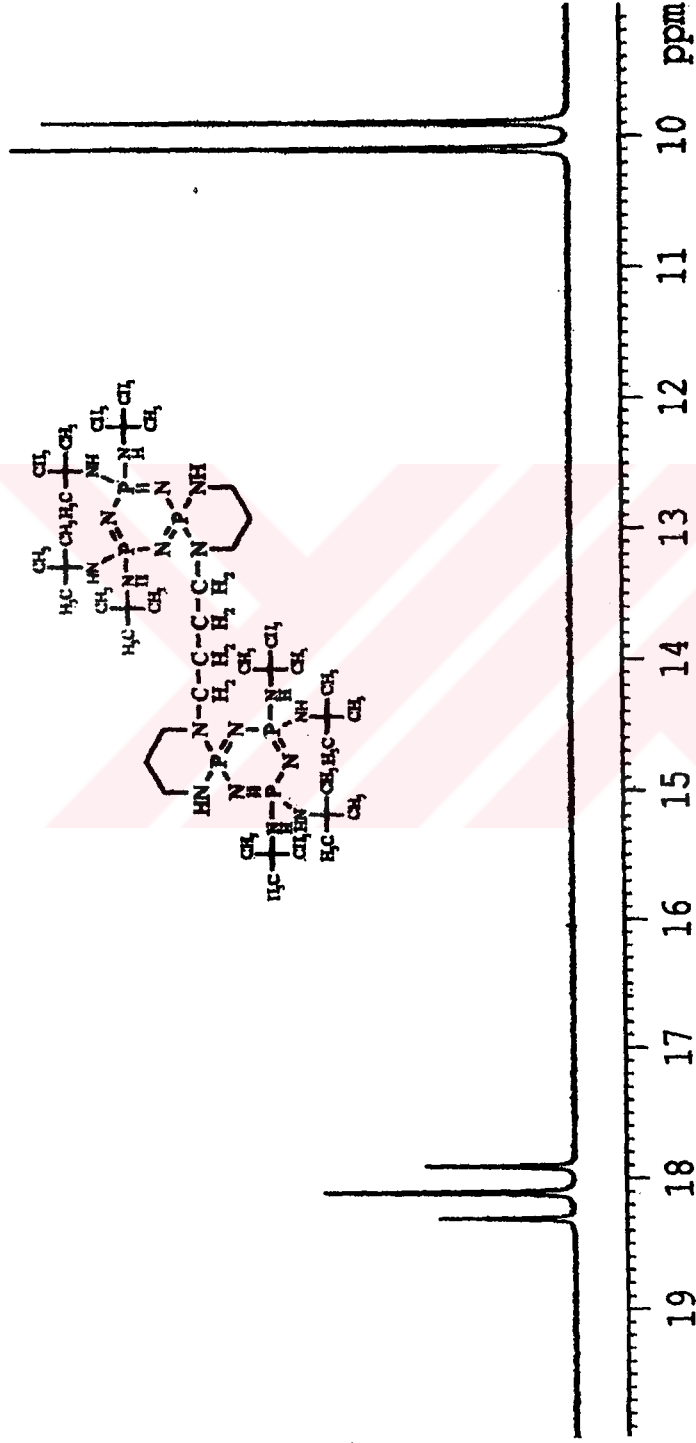


N3-P3-N8	114.92(10)	C24-N11-C23	111.28(17)
N7-P3-N8	102.58(10)	C24-N11-P4	113.34(14)
N1-P2-N2	116.99(10)	C23-N11-P4	113.36(14)
N1-P2-N9	108.93(10)	P2-N1-P1	120.76(11)
N2-P2-N9	108.79(10)	C13-N8-P3	126.46(15)
N1-P2-N10	108.16(9)	C20-N10-C19	111.35(17)
N2-P2-N10	110.03(9)	C20-N10-P2	113.52(14)
N9-P2-N10	103.03(10)	C19-N10-P2	117.65(15)
N14-P6-N13	116.42(9)	C26-N12-P4	113.40(14)
N14-P6-N19	103.09(10)	P1-N3-P3	122.86(11)
N13-P6-N19	114.53(10)	C9-N7-P3	132.06(17)
N14-P6-N18	114.52(10)	C17-N9-P2	117.06(16)
N13-P6-N18	103.19(10)	C39-N19-P6	129.61(16)
N19-P6-N18	104.86(11)	P4-N13-P6	121.09(11)
N1-PI-N3	115.42(9)	P3-N2-P2	122.26(11)
N1-PI-N5	115.43(10)	C24-C25-C26	112.48(19)
N3-PI-N5	103.46(10)	C27-N16-P5	133.29(16)
N1-PI-N4	106.05(10)	C1-N4-P1	130.35(16)
C17-C18-C19	110.8(2)	N7-C9-C12	106.99(19)
N9-C17-C18	111.5(2)	C10-C9-C12	110.2(2)
C31-N17-P5	128.52(17)	N7-C9-C11	109.78(18)
N12-C26-C25	112.05(18)	C10-C9-C11	109.2(2)
N11-C24-C25	113.62(18)	C12-C9-C11	109.9(2)
C35-N18-P6	130.18(16)	N10-C19-C18	113.76(19)
C20-C21-C22	111.86(19)	N5-C5-C6	107.0(2)
N11-C23-C22	113.29(19)	N5-C5-C8	112.8(2)
N8-C13-C15	106.31(18)	C6-C5-C8	109.6(3)
N8-C13-C14	111.74(19)	N5-C5-C7	108.3(2)
C15-C13-C14	109.4(2)	C6-C5-C7	109.7(3)
N8-C13-C16	110.24(19)	C8-C5-C7	109.4(3)
C15-C13-C16	108.5(2)	N17-C31-C34	112.0(2)
C14-C13-C16	110.5(2)	N17-C31-C32	108.8(2)
C5-N5-PI	132.75(17)	C34-C31-C32	110.5(2)
N16-C27-C28	109.8(2)	N17-C31-C33	106.4(2)
N16-C27-C29	110.94(19)	C34-C31-C33	109.8(2)
C28-C27-C29	110.7(2)	C32-C31-C33	109.2(2)
N16-C27-C30	107.05(19)	N4-C1-C4	111.40(19)
C28-C27-C30	109.2(2)	N4-C1-C2	106.8(2)
C29-C27-C30	109.1(2)	C4-C1-C2	109.2(2)
N10-C20-C21	113.52(18)	N4-C1-C3	109.3(2)
C23-C22-C21	112.2(2)	C4-C1-C3	110.3(2)
N19-C39-C42	107.0(2)	C2-C1-C3	109.8(2)
N19-C39-C40	110.76(19)	N18-C35-C37	107.4(2)
C42-C39-C40	109.8(2)	N18-C35-C38	109.5(2)
N19-C39-C41	109.59(19)	C37-C35-C38	109.3(3)
C42-C39-C41	110.3(2)	N18-C35-C36	110.5(2)
C40-C39-C41	109.4(2)	C37-C35-C36	110.9(3)
N7-C9-C10	110.77(19)	C38-C35-C36	109.2(3)



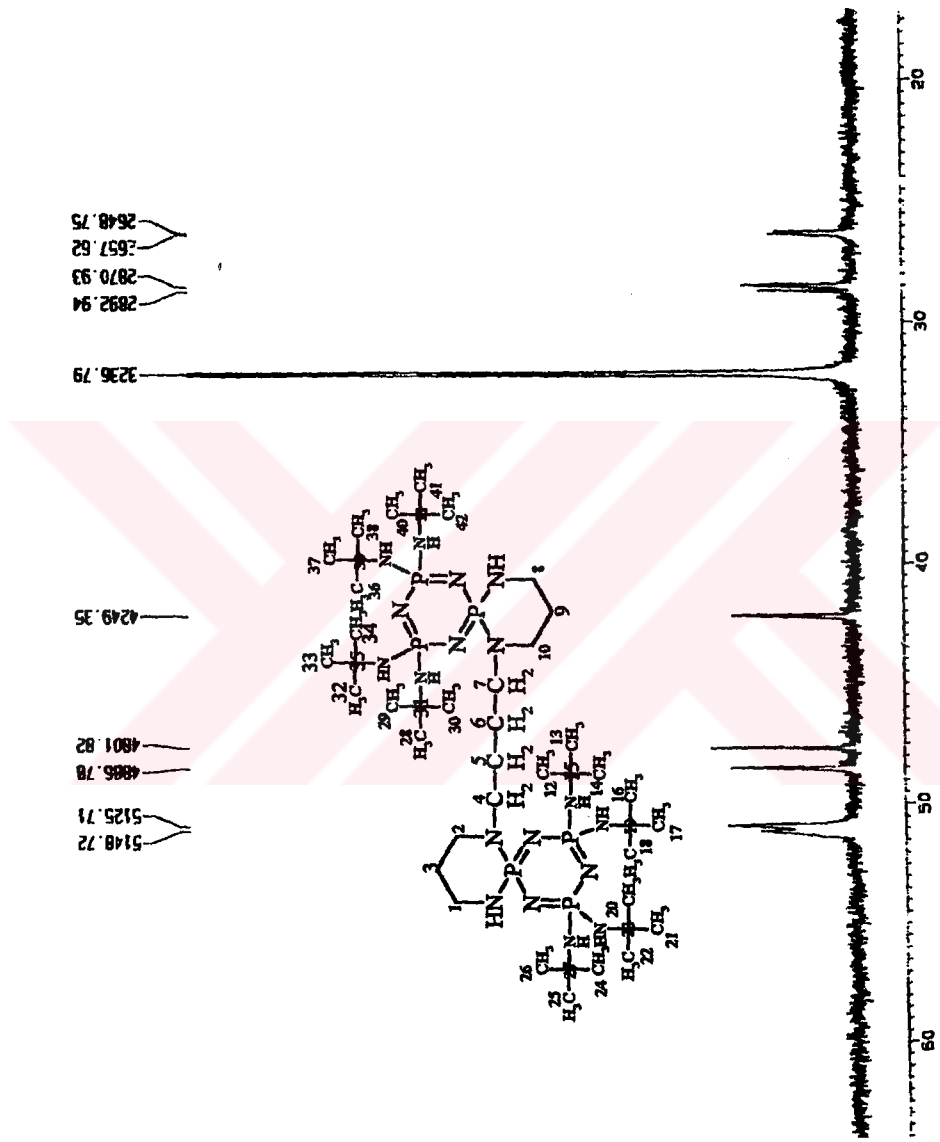
Spektrum 6.33 : VII Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu





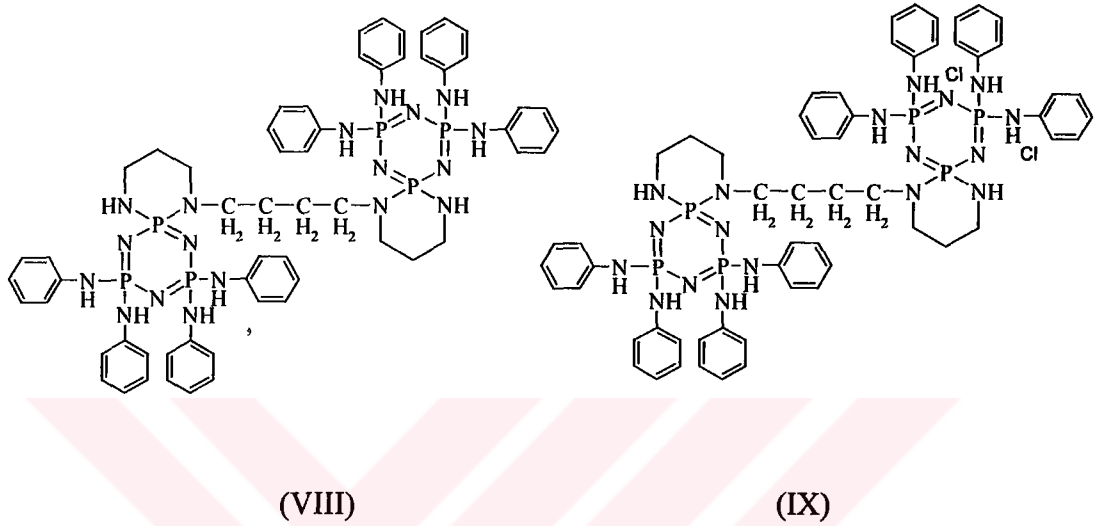
**Spektrum 6.35 : VI Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**





Spektrum 6.36 : VII Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

## 6.8. Trimerin Spermin Türevi (I) ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VIII ve IX) Yapı Analizleri

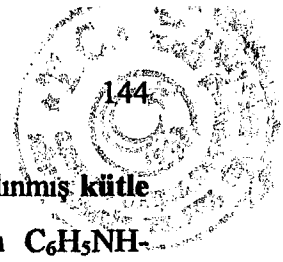


**Şekil 6.13.** Trimerin Spermin Türevi ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler

Beyaz toz görünümünde olan VIII bileşiğinin erime noktası 236°C, beyaz kristal görünümünde olan IX bileşiğinin erime noktası ise >250°C'dir.

Bu bileşiklerin (VIII ve IX)  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içinde ve %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bileşiğinin dış standart olarak kullanılmasıyla alınmıştır.

VIII Numaralı bileşiğin **FT-IR spektrumunda** (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ), 3361  $\text{cm}^{-1}$  N-H gerilmesi; 3046  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi, , 2946  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi; 1602  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilmesi, 1499 $\text{cm}^{-1}$ , 1387  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi ; 1288  $\text{cm}^{-1}$ , 1230  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilmesi; 1173  $\text{cm}^{-1}$  P=N gerilmesi; 1078  $\text{cm}^{-1}$ , 1031  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi (monosüstitüe benzen için), 927  $\text{cm}^{-1}$ , 859 C-N gerilmesi, 751  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi (monosüstitüe benzen için) (Spektrum 6.37).



VIII Numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler  $MH^+$  piki 1205.4 m/z, moleküler iyondan  $C_6H_5NH-$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 1112.3 m/z; iki adet  $C_6H_5NH-$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 1019.3 m/z; beş adet  $C_6H_5NH-$ , beş adet  $-CH_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 675.4 m/z; beş adet  $C_6H_5NH-$ , beş adet  $-CH_2$  ve bir adet  $C_6H_5$  grubunun ayrılmasıyla 603.2 m/z'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.38).

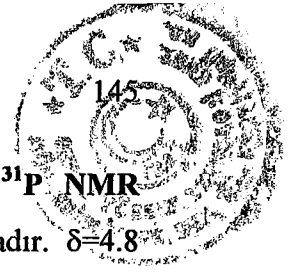
#### Elementel Analiz:

**Tablo 6.16.** VIII numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	56.47	4.80	19.74
Hesaplanan	57.80	5.85	20.92

VIII Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}P$  NMR spektrumu (298°K)  $AX_2$  spin sistemini göstermektedir.  $\delta=6$  ppm'de anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomuna ait ikili pik bulunmaktadır, Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmış ( $^2J_{PP}=41.05$  Hz) olarak gözlenmektedir.  $\delta=18-19$  ppm'de ise Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır, anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmış olarak gözlenmektedir. Bu spektrumun integral değerleri de sırasıyla 2:1 olup 4:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.39).

VIII Numaralı bileşiğin proton ile eşleşmiş (proton coupled)  $^{31}P$  NMR spektrumu (298°K)  $AX_2$  spin sistemindedir.  $\delta=18-19$  ppm'de Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna ait çoklu pikler bulunmaktadır, anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomlarından ve protonlardan eşleşerek çoklu pik olarak gözlenmektedir.  $\delta=6$  ppm'de ise anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomu Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ve çok az olarak da anilin grubunda bulunan komşu -CH protonlarından yarılmış olarak gözlenmektedir (Spektrum 6.40).



IX Numaralı bileşğin **proton ile eşleşmemiş (proton decoupled)  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu** (298°K) (THF’de ölçülmüş)  $\text{AX}_2$  spin sistemine uymaktadır.  $\delta=4.8$  ppm’de anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomuna ait ikili pik bulunmaktadır, Pspiro grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmış ( $^2J_{\text{PP}}=42.11$  Hz) olarak gözlenmektedir.  $\delta=19$  ppm’de ise Pspiro grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik bulunmaktadır, anilin grubunun bağlı olduğu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ( $^2J_{\text{PP}}=41.8$  Hz). Bu spektrumun integral değerleri de sırasıyla 2:1 olup 4:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.41).

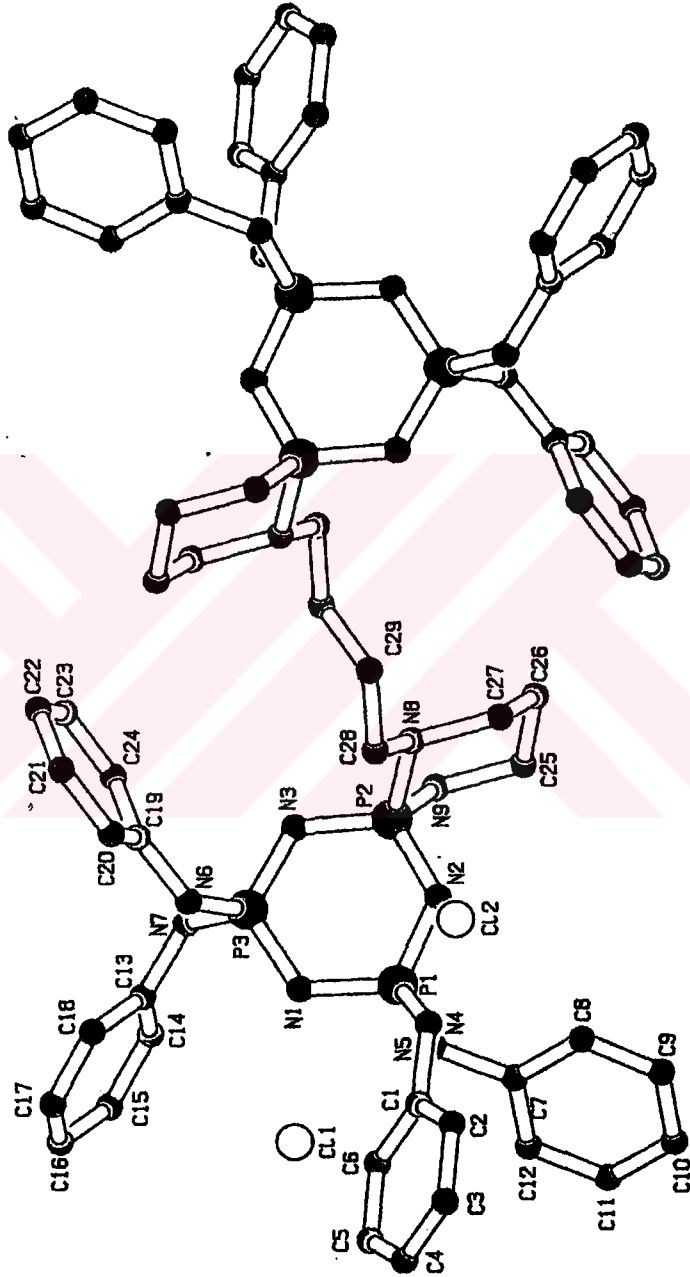






**Tablo 6.17.** IX Numaralı Bileşğin Kristallografi Verileri

	Bileşik IX
Kapalı formülü	$C_{58}H_{70}Cl_{0.50}N_{18}P_6$
Molekül ağırlığı	1222.86
Sıcaklık	150(2) K
Kristal şekli	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a =	13.112(3) Å
b =	15.160(3) Å
c =	17.546(4) Å
Hacim	3095.4(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorpsiyon katsayısı	0.250 mm <sup>-1</sup>
Toplanan yansımalar	44333
Bağımsız yansımalar	13704
R(int)	0.1869
Son R indisi [ $I^2 > 2\sigma(I^2)$ ]	R1 = 0.0676 wR2 = 0.1297



Şekil 6.14. IX Numaralı Bileşiğin X-ışını Yapısı

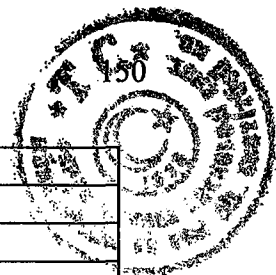


**Tablo 6.18.** IX Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

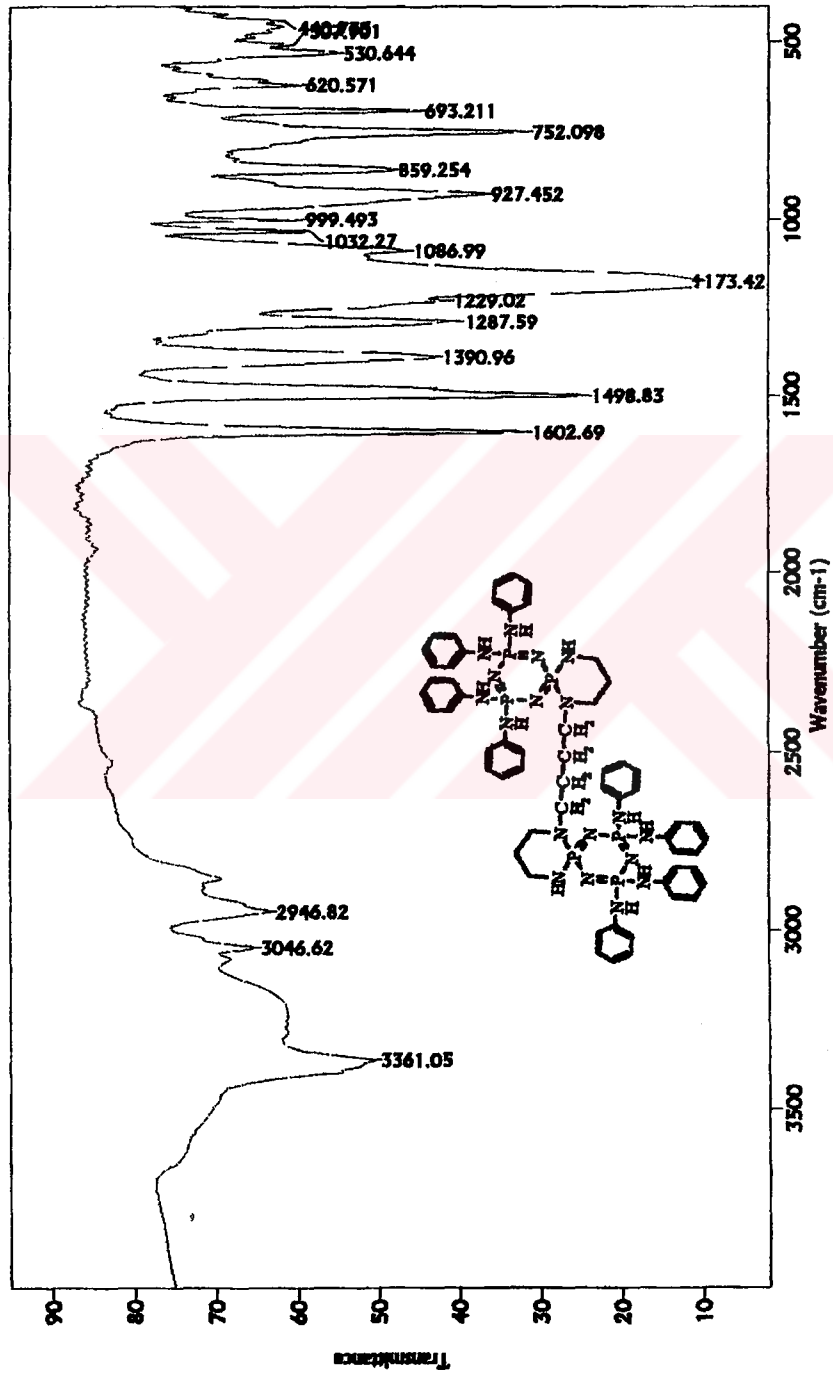
C1-C6	1.381(6)	C36-C37	1.378(6)
C1-C2	1.391(5)	C37-C38	1.369(6)
C1-N4	1.407(5)	C38-C39	1.373(6)
C2-C3	1.391(6)	C39-C40	1.383(6)
C3-C4	1.383(6)	C41-C42	1.386(6)
C4-C5	1.372(6)	C41-C46	1.394(5)
C5-C6	1.386(6)	C41-N14	1.405(5)
C7-C12	1.380(6)	C42-C43	1.387(6)
C7-C8	1.384(6)	C43-C44	1.387(6)
C7-N5	1.414(5)	C44-C45	1.388(6)
C8-C9	1.387(6)	C45-C46	1.381(6)
C9-C10	1.376(6)	C47-C48	1.380(6)
C10-C11	1.370(7)	C47-C52	1.397(6)
C11-C12	1.377(7)	C47-N15	1.413(5)
C13-C14	1.380(6)	C48-C49	1.385(6)
C13-C18	1.400(6)	C49-C50	1.372(7)
C13-N7	1.420(5)	C50-C51	1.381(6)
C14-C15	1.378(6)	C51-C52	1.382(6)
C15-C16	1.375(6)	C53-C58	1.380(6)
C16-C17	1.361(5)	C53-C54	1.383(5)
C17-C18	1.374(6)	C53-N16	1.410(5)
C19-C20	1.376(6)	C54-C55	1.381(6)
C19-C24	1.378(6)	C55-C56	1.352(6)
C19-N6	1.410(5)	C56-C57	1.375(7)
C20-C21	1.402(7)	C57-C58	1.385(6)
C21-C22	1.365(7)	N1-P3	1.587(4)
C22-C23	1.371(7)	N1-P1	1.596(4)
C23-C24	1.383(6)	N2-P1	1.588(3)
C25-N9	1.467(6)	N2-P2	1.591(3)
C25-C26	1.524(7)	N3-P2	1.601(4)
C26-C27	1.527(7)	N3-P3	1.605(3)
C27-N8	1.480(6)	N4-P1	1.651(3)
C28-N8	1.471(5)	N5-P1	1.653(3)
C28-C29	1.540(6)	N6-P3	1.662(3)
C29-C29 <sup>a</sup>	1.511(8)	N7-P3	1.652(3)
C30-C30 <sup>a</sup>	1.518(10)	N8-P2	1.664(3)
C30-C31	1.534(6)	N9-P2	1.656(4)
C31-N18	1.470(6)	N10-P5	1.586(3)
C32-N18	1.484(6)	N10-P6	1.604(3)
C32-C33	1.514(8)	N11-P4	1.601(3)
C33-C34	1.502(7)	N11-P5	1.604(4)



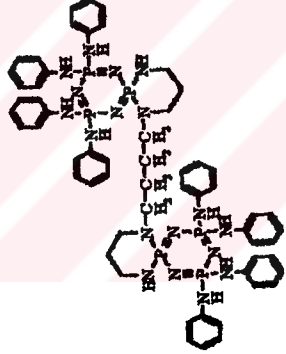
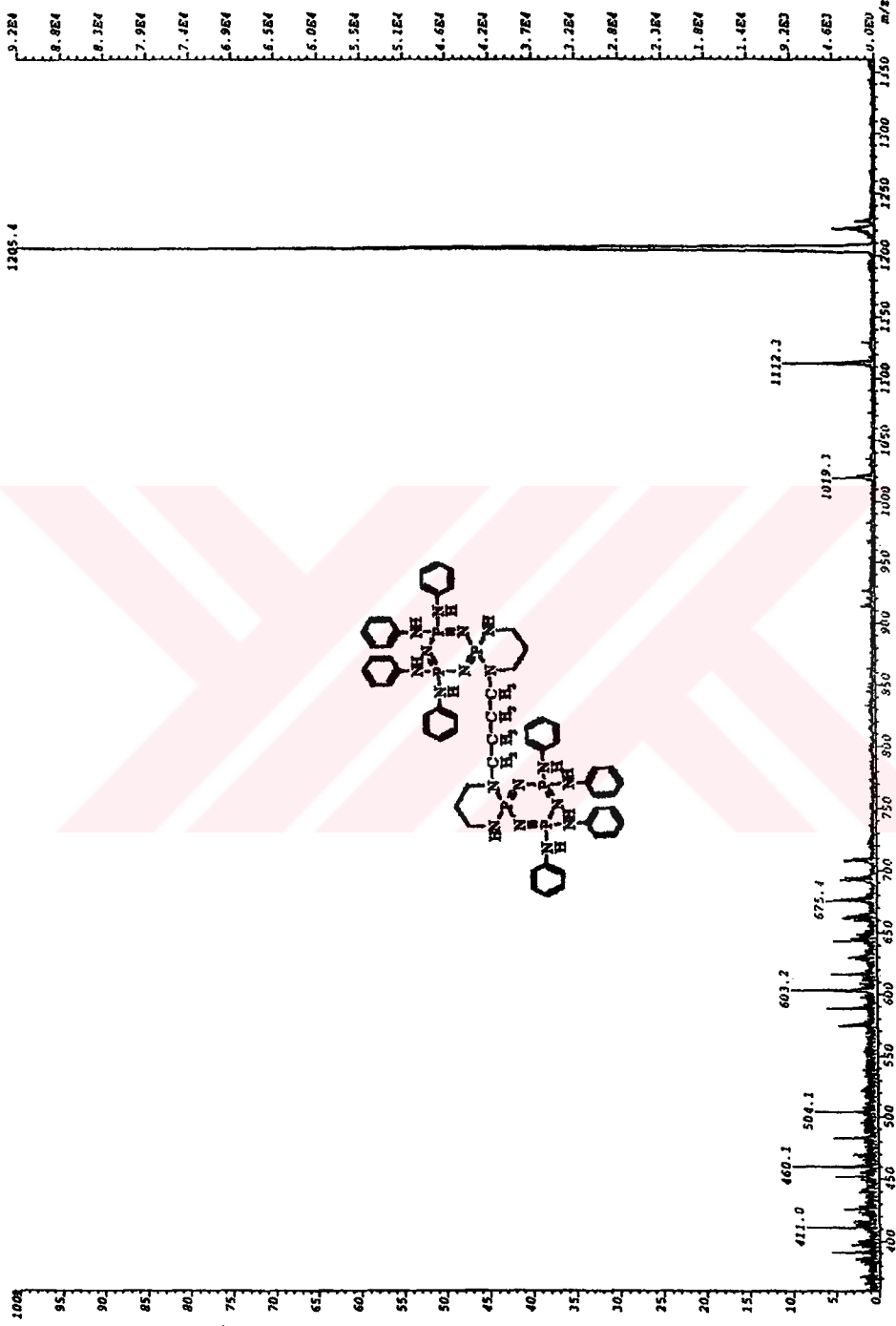
C34-N17	1.452(6)	N12-P4	1.585(3)
C35-C40	1.390(6)	N12-P6	1.603(3)
C35-C36	1.392(6)	N13-P5	1.675(4)
C35-N13	1.426(5)	N14-P5	1.656(3)
N16-P4	1.652(3)	N15-P4	1.659(4)
N17-P6	1.647(4)	N18-P6	1.659(4)
C6-C1-C2	118.5(4)	C58-C53-C54	118.4(4)
C6-C1-N4	122.8(4)	C58-C53-N16	123.0(4)
C2-C1-N4	118.6(4)	C54-C53-N16	118.5(4)
C3-C2-C1	120.5(4)	C55-C54-C53	121.3(4)
C4-C3-C2	120.3(4)	C56-C55-C54	120.3(4)
C5-C4-C3	119.2(4)	C55-C56-C57	119.0(4)
C4-C5-C6	120.8(4)	C56-C57-C58	121.6(5)
C1-C6-C5	120.7(4)	C53-C58-C57	119.3(4)
C12-C7-C8	118.1(5)	P3-N1-P1	121.0(2)
C12-C7-N5	120.4(4)	P1-N2-P2	123.6(2)
C8-C7-N5	121.5(4)	P2-N3-P3	120.9(2)
C7-C8-C9	120.7(4)	C1-N4-P1	129.2(3)
C10-C9-C8	120.3(5)	C7-N5-P1	128.1(3)
C11-C10-C9	119.2(5)	C19-N6-P3	129.5(3)
C10-C11-C12	120.6(5)	C13-N7-P3	122.8(3)
C11-C12-C7	121.1(5)	C28-N8-C27	112.5(4)
C14-C13-C18	117.9(4)	C28-N8-P2	113.8(3)
C14-C13-N7	119.5(4)	C27-N8-P2	113.8(3)
C18-C13-N7	122.6(4)	C25-N9-P2	115.5(3)
C15-C14-C13	120.6(4)	P5-N10-P6	122.8(2)
C16-C15-C14	121.4(5)	P4-N11-P5	120.5(2)
C17-C16-C15	117.9(4)	P4-N12-P6	122.1(2)
C16-C17-C18	122.3(4)	C35-N13-P5	127.0(3)
C17-C18-C13	119.8(4)	C41-N14-P5	127.1(3)
C20-C19-C24	118.6(4)	C47-N15-P4	128.5(3)
C20-C19-N6	118.7(4)	C53-N16-P4	126.7(3)
C24-C19-N6	122.7(4)	C34-N17-P6	116.6(3)
C19-C20-C21	120.5(5)	C31-N18-C32	113.3(4)
C22-C21-C20	120.4(5)	C31-N18-P6	115.9(3)
C21-C22-C23	119.0(5)	C32-N18-P6	113.6(3)
C22-C23-C24	121.1(5)	N2-P1-N1	116.72(19)
C19-C24-C23	120.4(5)	N2-P1-N4	103.85(17)
N9-C25-C26	110.6(4)	N1-P1-N4	112.43(18)
C25-C26-C27	112.1(4)	N2-P1-N5	114.89(18)
N8-C27-C26	113.0(4)	N1-P1-N5	103.81(19)
N8-C28-C29	113.4(4)	N4-P1-N5	104.73(17)
C29-C29-C28	112.0(4)	N2-P2-N3	116.19(18)
C30-C30-C31	112.0(5)	N2-P2-N9	110.05(19)
N18-C31-C30	112.6(4)	N3-P2-N9	107.98(19)
N18-C32-C33	112.1(4)	N2-P2-N8	109.27(18)
C34-C33-C32	111.9(4)	N3-P2-N8	110.60(18)
N17-C34-C33	109.1(5)	N9-P2-N8	101.78(19)



C40-C35-C36	119.3(5)	N1-P3-N3	118.94(19)
C40-C35-N13	121.9(4)	N1-P3-N7	110.67(18)
C36-C35-N13	118.8(4)	N3-P3-N7	103.89(17)
C37-C36-C35	119.2(5)	N1-P3-N6	103.67(19)
C38-C37-C36	121.8(5)	N3-P3-N6	111.49(18)
C37-C38-C39	118.9(5)	N7-P3-N6	107.90(18)
C38-C39-C40	120.9(5)	N12-P4-N11	118.31(19)
C39-C40-C35	119.9(5)	N12-P4-N16	103.27(17)
C42-C41-C46	118.9(4)	N11-P4-N16	112.28(17)
C42-C41-N14	122.8(4)	N12-P4-N15	111.87(18)
C46-C41-N14	118.3(4)	N11-P4-N15	103.45(18)
C41-C42-C43	121.0(4)	N16-P4-N15	107.44(18)
C42-C43-C44	119.9(5)	N10-P5-N11	116.47(18)
C43-C44-C45	119.1(5)	N10-P5-N14	107.38(17)
C46-C45-C44	120.9(4)	N11-P5-N14	112.04(18)
C45-C46-C41	120.1(5)	N10-P5-N13	114.15(19)
C48-C47-C52	119.4(5)	N11-P5-N13	104.45(18)
C48-C47-N15	121.9(4)	N14-P5-N13	101.41(18)
C52-C47-N15	118.7(4)	N12-P6-N10	114.81(17)
C47-C48-C49	119.4(5)	N12-P6-N17	108.18(18)
C50-C49-C48	121.8(5)	N10-P6-N17	111.9(2)
C49-C50-C51	118.7(5)	N12-P6-N18	110.70(19)
C50-C51-C52	120.7(5)	N10-P6-N18	109.26(18)
C51-C52-C47	120.0(4)	N17-P6-N18	101.2(2)

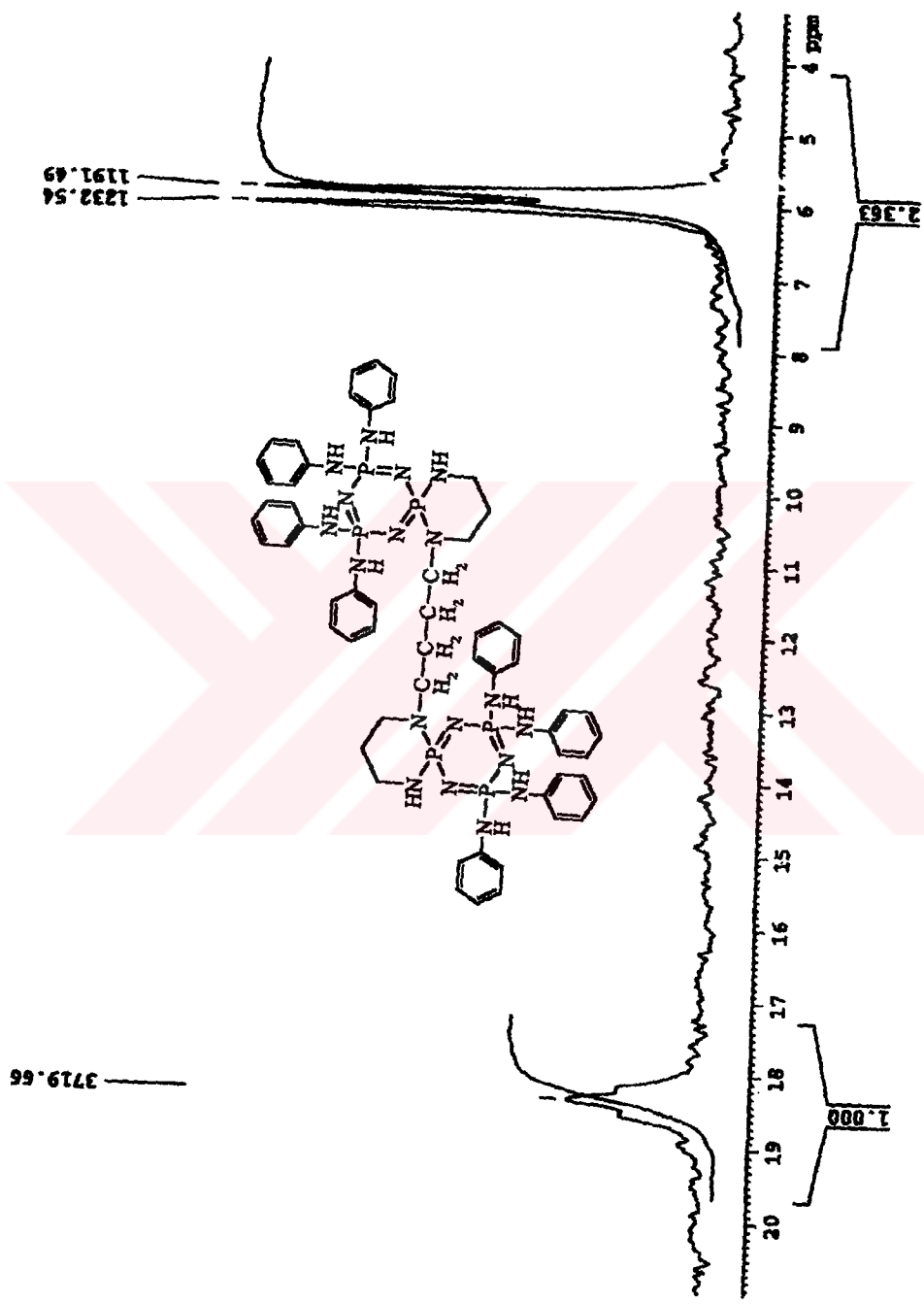


**Spektrum 6.37: VIII Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu**



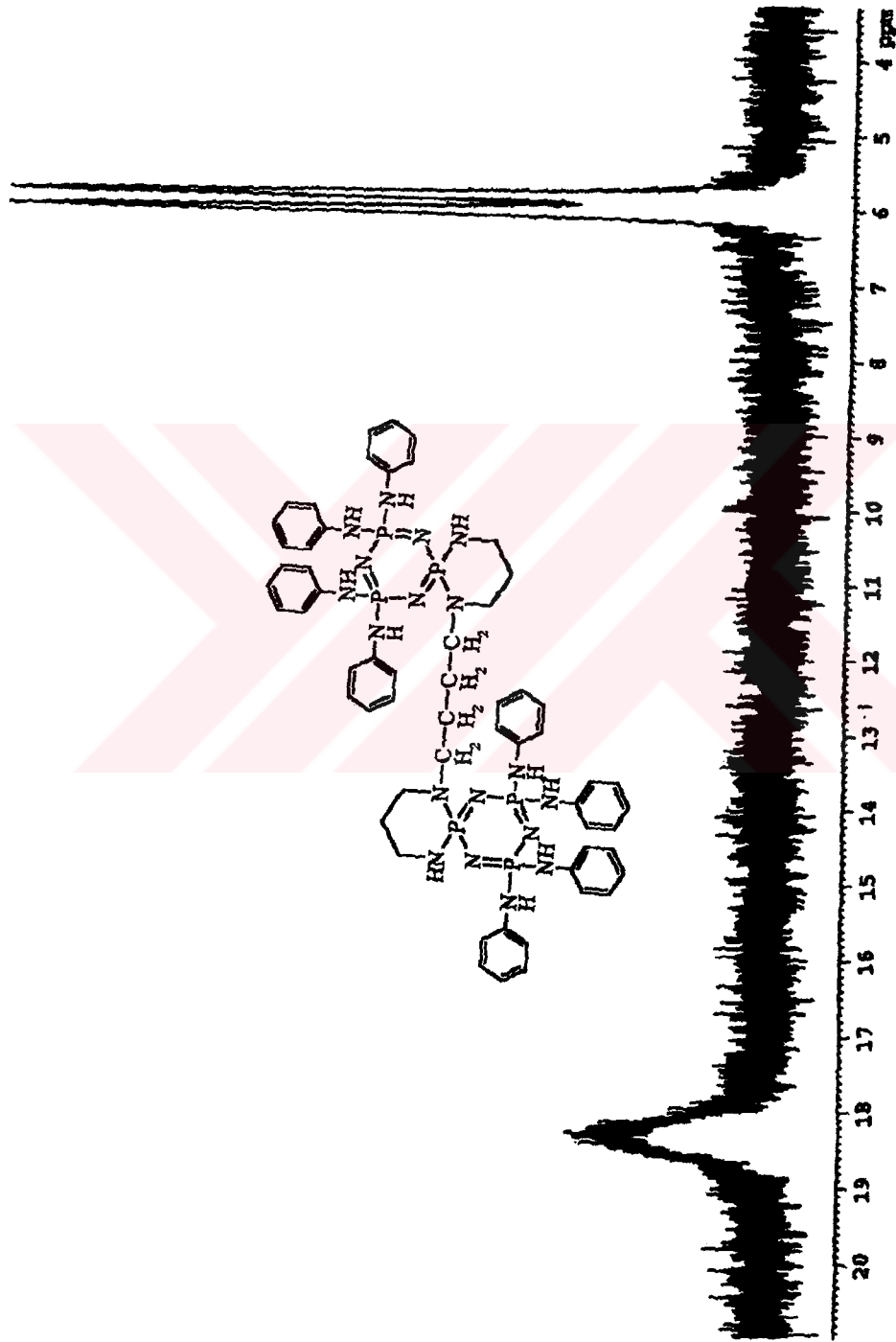
**Spektrum 6.38: VIII Numaralı Bileşimin Kütlesi Spektrumu**



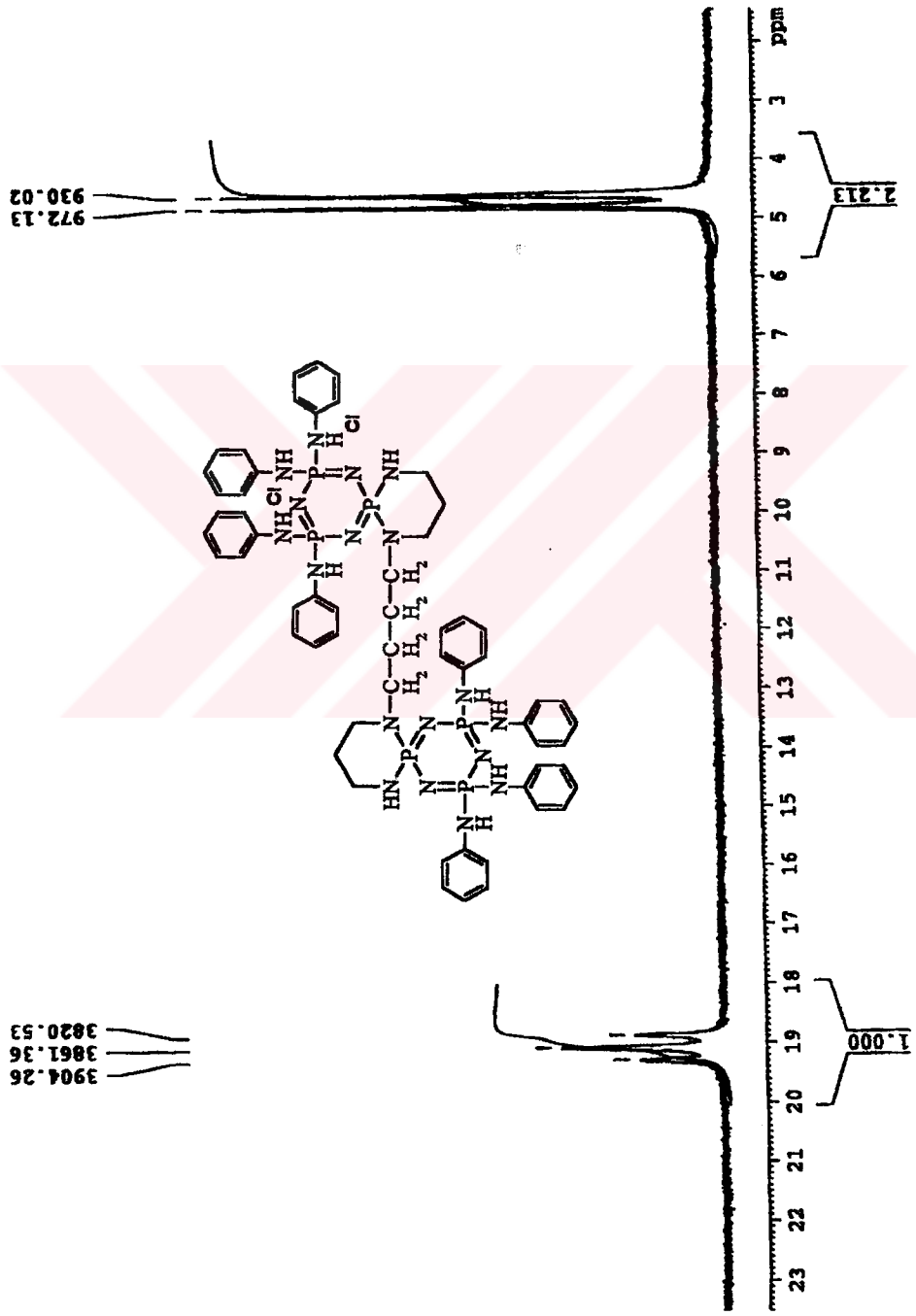
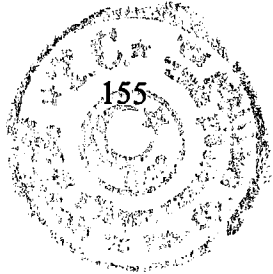


Spektrum 6.39: VIII Numaralı Bileşimin Proton ile Eyleşimmiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



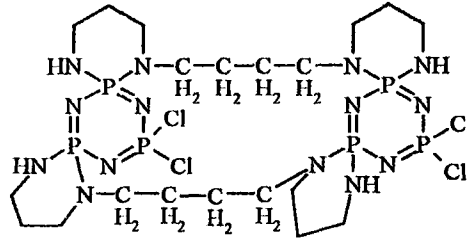


**Spektrum 6.40 : VIII Numaralı Bileşimin Proton ile Eyleşimi,  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu**



Spektrum 6-41 : IX Numaralı Bileşimin Proton ile Eyleşenmiş <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

## 6.9. Trimerin Spermin Türevi (I) ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (X) Yapı Analizi



(X)

Şekil 6.15. Trimerin Spermin Türevi ile Sperminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

Beyaz kristal görünümünde olan bu bileşiğin (X) erime noktası  $>250^{\circ}\text{C}$ 'dir.

X Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ( $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$ ),  $3282\text{ cm}^{-1}$  N-H gerilmesi;  $2948\text{ cm}^{-1}$  ve  $2862\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi;  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378\text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi ;  $1233\text{ cm}^{-1}$ ,  $1157\text{ cm}^{-1}$ , P=N gerilmeleri;  $1093\text{ cm}^{-1}$  C-N gerilmesi;  $544\text{ cm}^{-1}$  P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.42).

X Numaralı bileşiğin FAB (Fast Atom Bombardment) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler  $\text{MH}^+$  piki  $809.0\text{ m/z}$ ; moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait  $735.0\text{ m/z}$ ; iki klor atomu ve bir  $-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait  $639.3\text{ m/z}$ ; dört klor atomu, bir  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait  $461\text{ m/z}$ 'de pik bulunmaktadır (Spektrum 6.43).

### Elementel Analiz:

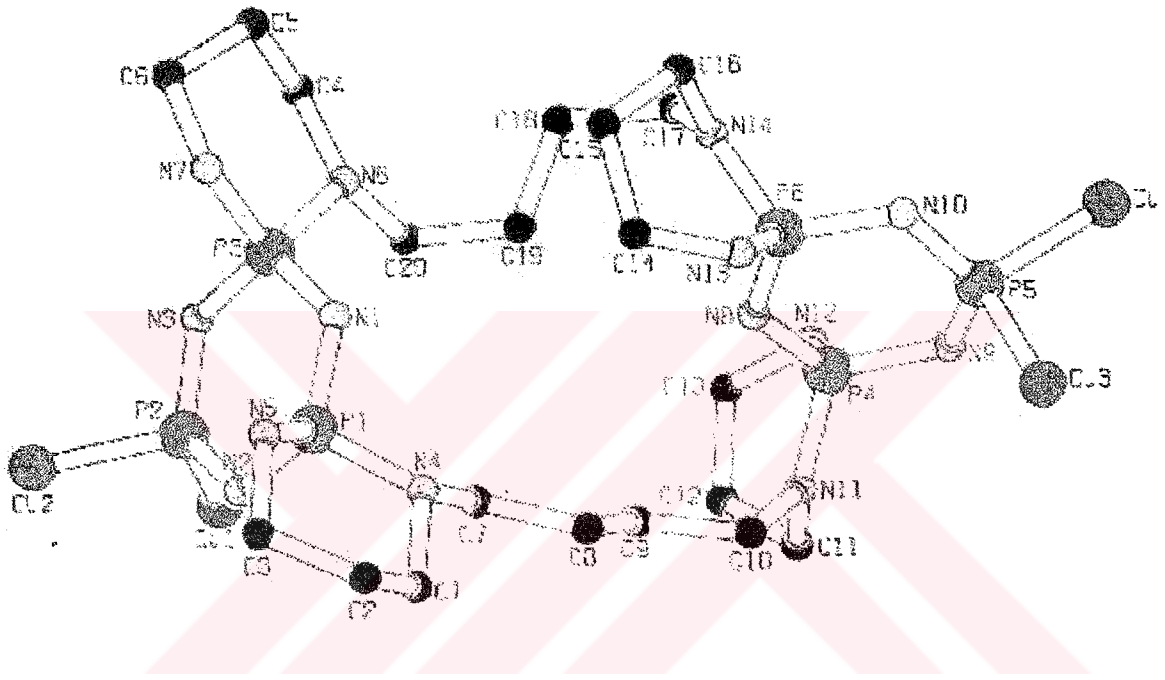
Tablo 6.19. X numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	29.43	4.95	23.74
Hesaplanan	29.72	5.49	24.26

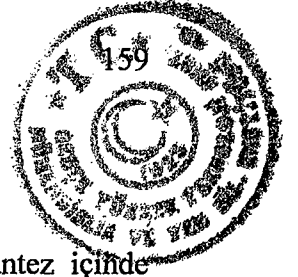


**Tablo 6.20. X Numaralı Bileşğin Kristallografi Verileri**

	Bileşik X
Kapalı formülü	$C_{20}H_{44}Cl_4N_{14}P_6$
Molekül ağırlığı	808.31
Sıcaklık	150(2) K
Kristal şekli	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$
a =	9.5205(19) Å
b =	21.031(4) Å
c =	18.013(4) Å
Hacim	3588.9(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorpsiyon katsayısı	0.636 mm <sup>-1</sup>
Toplanan yansımalar	26016
Bağımsız yansımalar	8152
R(int)	0.1039
Son R indisi [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	R1 = 0.0570 wR2 = 0.1268



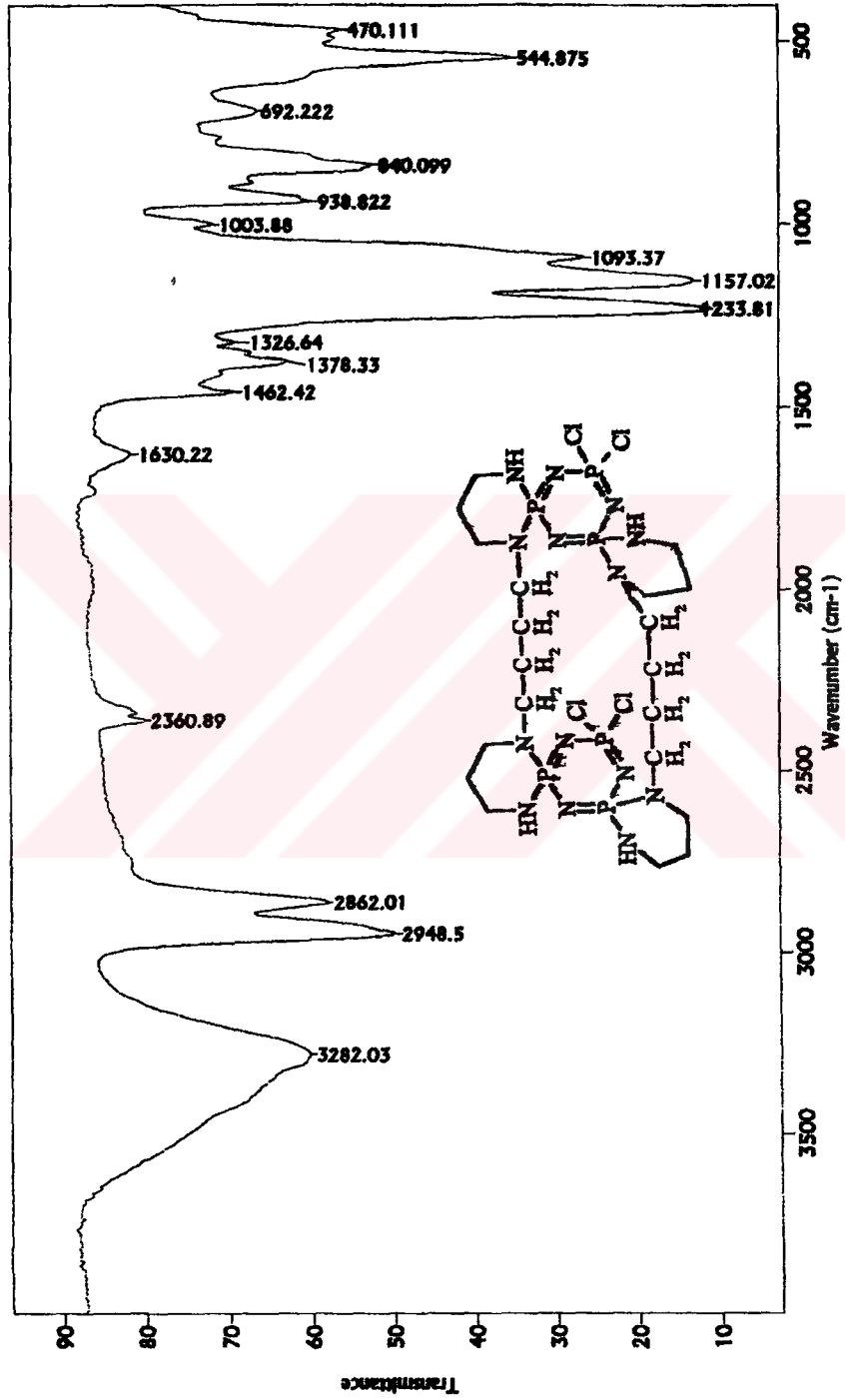
Şekil 6.16. X Numaralı Bileşiğin X-ışın Yapısı



**Tablo 6.21.** X Numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

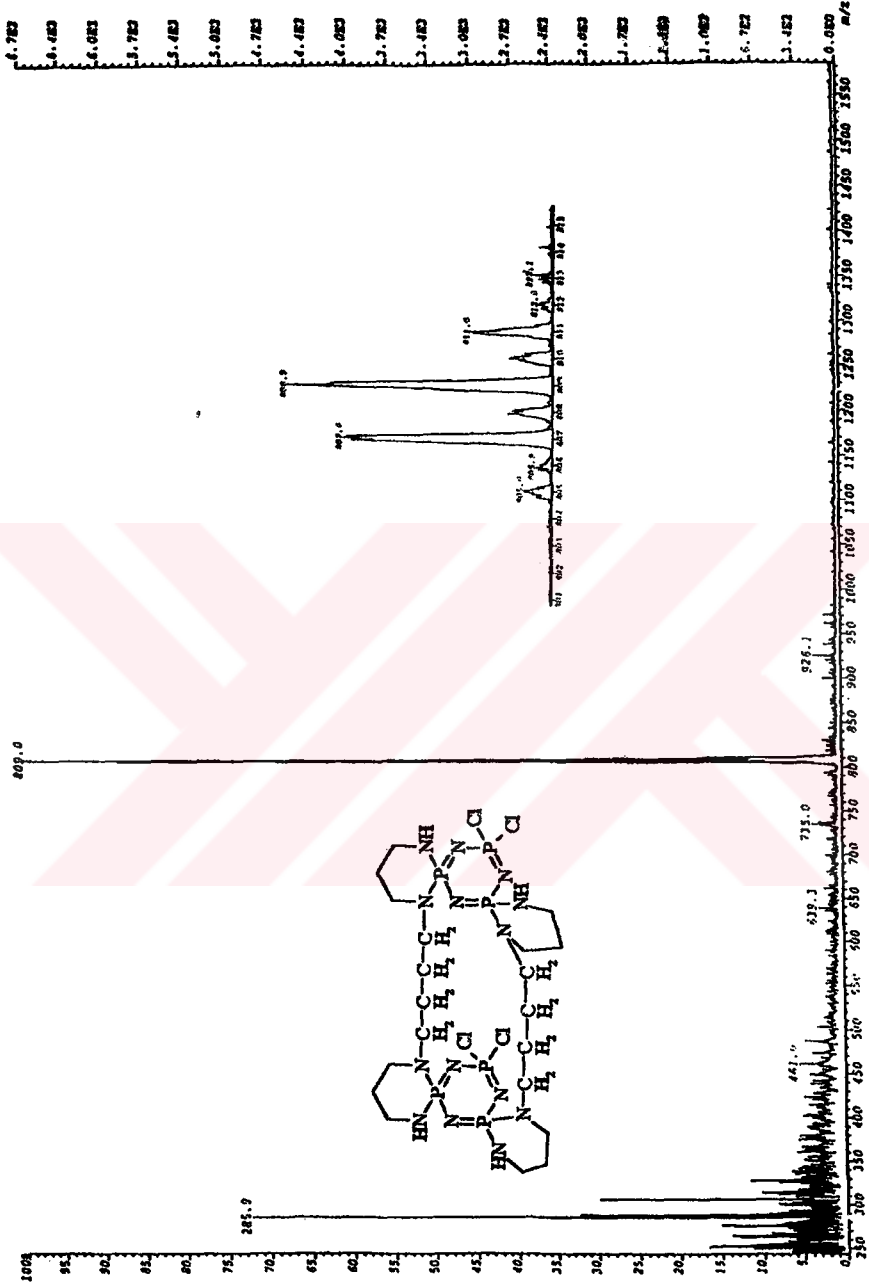
C1-N4	1.477(5)	C20-N6	1.485(4)
C1-C2	1.510(5)	N1-P1	1.580(3)
C2-C3	1.508(5)	N1-P3	1.588(3)
C3-N5	1.466(4)	N2-P2	1.562(3)
C4-N6	1.479(4)	N2-P1	1.626(3)
C4-C5	1.505(5)	N3-P2	1.561(3)
C5-C6	1.502(5)	N3-P3	1.637(3)
C6-C7	1.448(6)	N4-P1	1.655(3)
C7-N4	1.474(4)	N5-P1	1.652(3)
C7-C8	1.499(5)	N6-P3	1.655(3)
C8-C9	1.519(5)	N7-P3	1.628(3)
C9-C10	1.515(6)	N8-P4	1.586(3)
C10-N11	1.463(5)	N8-P6	1.586(3)
C11-N11	1.474(5)	N9-P5	1.567(3)
C11-C12	1.512(6)	N9-P4	1.635(3)
C12-C13	1.491(7)	N10-P5	1.565(3)
C13-N12	1.459(5)	N10-P6	1.637(3)
C14-N13	1.466(4)	N11-P4	1.636(3)
C14-C15	1.530(5)	N12-P4	1.631(3)
C15-C16	1.509(5)	N13-P6	1.624(3)
C16-N14	1.469(4)	N14-P6	1.634(3)
C17-N14	1.478(4)	P2-C12	2.0295(16)
C17-C18	1.535(5)	P2-C11	2.0311(14)
C18-C19	1.511(5)	P5-C14	2.0148(15)
C19-C20	1.517(5)	P5-C13	2.0483(15)
N4-C1-C2	112.8(3)	C16-N14-C17	118.3(3)
C3-C2-C1	112.5(3)	C16-N14-P6	117.6(2)
N5-C3-C2	109.1(3)	C17-N14-P6	123.8(2)
N6-C4-C5	112.5(3)	N1-P1-N2	115.50(16)
C6-C5-C4	112.0(3)	N1-P1-N5	110.20(15)
N7-C6-C5	109.4(3)	N2-P1-N5	108.92(16)
N4-C7-C8	115.1(3)	N1-P1-N4	109.67(16)
C7-C8-C9	109.6(4)	N2-P1-N4	109.54(15)
C10-C9-C8	112.8(4)	N5-P1-N4	102.19(15)
N11-C10-C9	113.0(4)	N3-P2-N2	121.26(16)
N11-C11-C12	112.3(3)	N3-P2-C12	108.68(13)
C13-C12-C11	114.3(4)	N2-P2-C12	109.10(13)
N12-C13-C12	114.5(4)	N3-P2-C11	108.50(12)
N13-C14-C15	112.3(3)	N2-P2-C11	108.27(12)
C16-C15-C14	111.9(3)	C12-P2-C11	98.67(7)
N14-C16-C15	112.0(3)	N1-P3-N7	108.11(15)

N14-C17-C18	113.5(3)	N1-P3-N3	113.70(15)
C19-C18-C17	115.2(3)	N7-P3-N3	112.65(16)
C18-C19-C20	114.3(3)	N1-P3-N6	111.57(15)
N6-C20-C19	112.9(3)	N7-P3-N6	102.59(15)
P1-N1-P3	125.25(19)	N3-P3-N6	107.71(15)
P2-N2-P1	120.30(19)	N8-P4-N12	115.57(16)
P2-N3-P3	121.65(19)	N8-P4-N11	106.75(15)
C1-N4-C7	111.9(3)	N12-P4-N11	102.80(17)
C1-N4-P1	115.6(2)	N8-P4-N9	113.57(14)
C7-N4-P1	110.8(2)	N12-P4-N9	104.03(15)
C3-N5-P1	117.3(2)	N11-P4-N9	113.81(16)
C4-N6-C20	113.5(3)	N10-P5-N9	122.17(16)
C4-N6-P3	116.9(2)	N10-P5-C14	108.35(12)
C20-N6-P3	115.0(2)	N9-P5-C14	107.56(12)
C6-N7-P3	124.3(2)	N10-P5-C13	109.50(12)
P4-N8-P6	129.17(19)	N9-P5-C13	107.39(12)
P5-N9-P4	118.70(16)	C14-P5-C13	99.50(6)
P5-N10-P6	119.65(18)	N8-P6-N13	117.07(17)
C10-N11-C11	118.9(3)	N8-P6-N14	107.25(15)
C10-N11-P4	120.9(3)	N13-P6-N14	99.12(14)
C11-N11-P4	117.5(3)	N18-P6-N10	112.56(15)
C13-N12-P4	119.5(3)	N13-P6-N10	104.49(15)
C14-N13-P6	121.6(2)	N14-P6-N10	115.97(15)



Spektrum 6.42: X Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu





Spektrum 6.43: X Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu

Tablo 6.22. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formülü Ve Molekül ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	I	$C_{10}H_{22}N_{10}Cl_8P_6$ 753	Kristal	
2	II	$C_{12}H_{10}Cl_4N_3P_3$ 430	Kristal	
3	III/1	$C_{34}H_{42}Cl_4N_{10}P_6$ 916	Kristal	
4	III/2	$C_{34}H_{42}Cl_4N_{10}P_6$ 916	Kristal	
5	IV/1	$C_{26}H_{62}Cl_4N_{14}P_6$ 898.53	Kristal	
6	IV/2	$C_{26}H_{62}Cl_4N_{14}P_6$ 898.53	Kristal	

7	V	$C_{26}H_{54}Cl_4N_{10}O_{10}P_6$ 995	Beyaz toz	
8	VI	$C_{16}H_{40}Cl_2N_7P_3$ 494	Kristal	
9	VII	$C_{42}H_{102}N_{18}P_6$ 1045	Kristal	
10	VIII	$C_{58}H_{70}N_{18}P_6$ 1205	Beyaz toz	
11	IX	$C_{58}H_{70}Cl_{0.5}N_{18}P_6$ 1222.86	Kristal	
12	X	$C_{20}H_{44}Cl_4N_{14}P_6$ 809	Kristal	



## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. ACOCK, K.G.; Shaw, R.A.; Wells, F.B.G.; *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Part V, 121-130 (1964).
2. AHMED, F.R.; Pollard, D.R.; *Acta Crystallographi*, B28, 513-519, (1972).
3. AHMED, F.R.; Fortier, S. *Acta Crystallographi*, B36, 1456-1460, (1980).
4. ALLCOCK H.R.; *J.Am.Chem.Soc.* 85, 4050 (1963).
5. ALLCOCK H.R.; *Phosphorus-Nitrogen Compounds, Newyork and London*, (1972).
6. ALLEN, C.W. *In the Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles, London* Vol.2., pp.502, (1987).
7. ALLEN, C.W.; *Organophosphorus Chemistry*, 16, 21, London, (1990).
8. ALLEN, C.W.; *Chem.Rev.*, 91, 119-135, (1991).
9. BRANDT, K.; Kupka, T.; Drodz, J.; Grampel, J.C.; Meetsma, A.; Jekel, A.P.; *Inorganica Chimica Acta*, 228, 187-192, (1995).
10. BRANDT, K.; Porwollik, I.; Kupka, T.; Olejnik, A.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; *J.Org.Chem.*, 60, 7433-7438, (1995).
11. BRANDT, K.; Porwollik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem. Soc.*, 119, 1143-1144, (1997).
12. BRANDT, K.; Porwollik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem. Soc.*, 119, 12432-12440, (1997).
13. BRANDT, K.; Porwollik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Ture, S.; Clayton, A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M.B.; Sykara G.D.; *J.Org.Chem.*, 64, 7299-7304, (1999).
14. BROCKWAY L.O. and Bright, W.M. *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 1551, (1943).
15. CARMELA, M.; Laura, M.; Stefanie F.; *Chem. Abs. Rew.* 3 (6), 425-429 (1983).
16. CRAIG, D.P.; Hefferman, M. L.; Mason, R; and Paddock, N. L.; *J. Chem. Soc. (London)*, 1376, (1961).
17. CRAIG, D.P.; and Mitchell, K.A.R. *J. Chem. Soc.*, 4682, (1965).
18. DAS, S.K.; Keat, R; Shaw, R.A and Smith, B.C; *Phosphorus\_Nitrogen*



*Compounds. Part XVI, 5032-5036 (1965).*

19. DAVIES, D.B.; Clayton, T.A.; Eaton, R.E.; Shaw, R.A.; Egan, A.; Hursthouse, M.B.; Sykara, G.D.; Czomperlik, I.; Czomperlik, P.; Siwy, M. and Brandt, K.; *Journal of American Chemical Society*, Vol 122, No.50 p.12447-12457 (2000).
20. DEUTSCH, F.W.; Parkes, H.G.; and Shaw, R.A.; *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol 26, 571-576 (1988).
21. GARENSTEIN, D.G.; Findlay, J.B.; Momii, R.K.; Luxon, B.A.; and Kar, D.; *Biochemistry* 15, 3796 (1976).
22. GORDON, M.D.; Quin, L.D. *J.Mag.Reson.* 22, 149, (1976).
23. FINCHAM, J.K.; Hursthouse, M.B.; Parkes, H.G.; Shaw (nee Gözen), L.S.; Shaw, R.A. *J.Chem.Soc. Dalton Trans* 1169-1178, (1988).
24. KIENER, V.; Wunsch, G.; Bewert, W.; Adolpi, H.; C.A. ( Vol: 78, 107015w ) *Ger. Offen.* 2.139.691, (1973).
25. KILGORE, W.W.; Gadallah, A.I.; Painter, R.R.; *Proc. Int. Congr. Etamol.*; 13<sup>th</sup> California U.S.A. (1972).
26. KILIÇ, A.; Kılıç, Z.; Shaw, R.A.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* Vol 57, pp:111-117 (1991).
27. KITAYAMA, M.; Mori, S.; C.A. ( Vol: 111, 78839k ) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 01 14, 2 40[89.14.240], (1989).
28. KUSUDA, T.; Hakozaiki, S.; Kajiwara N.; C.A. ( Vol: 121, 302264k ) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 06, 136, 272 [94, 136, 272] , (1992).
29. LABARRE, J.F.; Guerch, G.; Sournies F.; Lahana R.; Enjalbert, R.; Galy, J.; *Journal of Molecular Structure*, 116, 75-88 (1984).
30. LABARRE, J.F.; Willsom, M.; Lafaille, L.; Vidaud, L.; *Journal of Molecular Structure*, 147-153 (1986).
31. LABARRE, J.F.; Vidaud, L. *Journal of Molecular Structure*, 176, 337-343 (1988).
32. LABARRE, J.F.; Cameron, T.S; Linden, A.; Guerch, G.; Bonnet, J.P.; *Journal of Molecular Structure*, 212, 305-314 (1989).
33. LEDERLE, H.; Kober, E.; *J.Chem.Eng.Data* 11, 221 (1966).
34. LENSINK, C.B.; *J.Chem. Soc. Dalton Trans* 1521-1526 (1984).
35. MEYER, K. H., Lotmar, W. and Pankow, G.W.; *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930 (1936).
36. MITCHELL K.A.R., *Chem. Rev.*, 69, 157, (1969).



37. MIZUSAKI, H.; Moriya, K.; Kato M.; Yano S.; Kajiwara M.; *Liquid Crystals*, 18, 5, 795, (1995).
38. OHASHI, M.; Anzai, M.; C.A.( Vol: 102, 191109z ) *Shika Zairyo, Kikai* 3(3), 401, (1984).
39. PALMA, G.; Valenti, F.; Parnigotto, P.P.; Calicet, P.; Veronese, F.M.; Lora, S.; Langone, F.; *Biomaterials*, 16(5) 347, (1995).
40. RATZ, R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 551, (1962).
41. SHAW, R.A.; Fitzsimmons, B.W.; Smith, B.C.; *Chem. Rev.* 62, 247-281 (1962).
42. SHAW, R.A.; Desai, V.B.; Smith, B.C.; *Journal of the Chemical Society.* 2023-2025 (1970).
43. SOEDIN, V. *Chem.Abs.* 36 (11) (1994).
44. SULLIVAN, J.M.; Medina, R.; C.A.( Vol: 133,177559k ) *Def. Publ. U.S. Pat. Off.* T. U.S. 105, 605 , (1984).
45. TOY, A.D.F.; *Phophonitrilic Chlorides*, 459, (1960).
46. WALKER, B.J.; *Organophosphorus Chemistry*, 91, (1972).
47. WOLLINS, J.D.; *Inorganic Experiments*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 142, (1994).



## ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Artvin(Şavşat)'de doğdu. 1988 yılında Tüpraş 50. Yıl Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenime başladı. 1992 yılında mezun oldu ve 1993-1995 yılları arasında Tekfen-Nurol-Gama-Kiska İş Ortaklığı Metro-I Birinci Aşama İnşaat Kısmı Kalite Kontrol Laboratuvarında Kimyager olarak çalıştı. 1995 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Yüksek Lisansa başladı. 1997 yılında mezun olarak doktora programına başladı. Halen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

# Chiral configurations of spermine-bridged cyclotriphosphazatrienes

Simon J. Coles,<sup>c</sup> David B. Davies,<sup>a,b</sup> Robert J. Eaton,<sup>b</sup> Michael B. Hursthouse,<sup>c</sup> Adem Kiliç,<sup>a</sup> Thomas A. Mayer,<sup>c</sup> Robert A. Shaw<sup>b</sup> and Gönül Yenilmez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze, Turkey

<sup>b</sup> School of Biological and Chemical Sciences, Birkbeck College (University of London), Gordon House, 29 Gordon Square, London, UK WC1H 0PP

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Southampton, Highfield, Southampton, UK SO17 1BJ

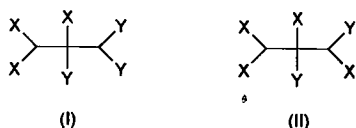
Received 6th June 2001, Accepted 5th November 2001

First published as an Advance Article on the web 8th January 2002

Spermine-bridged *gem*-disubstituted cyclotriphosphazatrienes have been synthesised by two routes. In one route a spermine-bridged cyclophosphazene **2** reacted with monofunctional nucleophiles known to favour *gem* disubstitution in cyclophosphazene rings (e.g. *tert*-butylamine) to give **3b**, or to favour formation of spiro-derivatives with difunctional nucleophiles (e.g. 1,3-propanediol) to give **3c**. In the other route a *gem*-disubstituted cyclophosphazene (i.e. diphenyl, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, compound **4**) reacted with spermine to give **3a**. The >P(N-spiro) group in each cyclophosphazene ring of **3a–c** is stereogenic and homotopic, and so it is expected, and confirmed, that the spermine-bridged *gem*-disubstituted cyclotriphosphazatrienes (**3a–c**) should be chiral and exist in *meso* and racemic forms. The proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR spectroscopy of **3a–c** gave rise to two sets of signals in a 1 : 1 ratio consistent with formation of *meso* and racemic forms. The *meso* and racemic forms of **3a** (*gem*-diphenyl derivative) were separated by column chromatography and characterised by X-ray crystallography; this enabled the unequivocal assignment of the two sets of <sup>31</sup>P NMR signals to the *meso* and racemic forms of **3a**. This is the first time that the existence of chiral configurational isomers has been elucidated in the field of spermine-bridged cyclophosphazene compounds, and only the second time in cyclophosphazene chemistry.

## Introduction

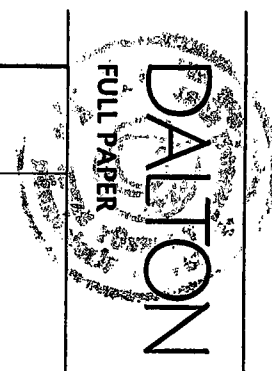
The systematic chemistry of the cyclophosphazenes has been extensively reviewed over the years.<sup>1–4</sup> In addition to geminal and non-geminal replacement paths,<sup>1–4</sup> positional and geometric isomers were isolated and characterised,<sup>5</sup> and in a number of cases confirmed by X-ray crystallography.<sup>6–8</sup> Realising that the tetra-coordinated phosphorus atoms in cyclophosphazenes (NPXY)<sub>n</sub> are pentavalent and potential stereocentres, the possibility of optical isomerism was first discussed in a review<sup>1</sup> in 1962, viz. with two different substituents, X and Y, geminal trisubstituted compounds (type I) and nongeminal *trans* di- and tetra-substituted derivatives (type II) lack all elements of symmetry.



Until recently, chirality does not seem to have been considered in any of the many papers on cyclophosphazenes. Analysis of the reactions of the *cis*-ansa cyclotriphosphazatriene-macrocylic compound, 1,3-[oxy(tetraethylenoxy)]-1,3,5,5-tetrachlorocyclotriphosphazatriene, (**1**), with aliphatic diamines [NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, *n* = 2–6, 8, 10, 12],<sup>9,10</sup> however, opened up a convenient route to investigate the chiral configurational properties of a series of cyclophosphazene compounds because there are multiple stereogenic centres giving rise to diastereoisomers. Although many of the products were stable in non-polar solvents at ambient temperatures, it was found that crystals of the singly-bridged compounds were not sufficiently stable for structure determination by X-ray crystallography. It was suggested that the most likely cause of instability in the derivatives of **1** was the presence of both P–Cl

and P–NH groupings, which could react to give polymerisation and/or decomposition products.<sup>11</sup> It was found that compound **1** could undergo a similar series of reactions with the secondary diamine, piperazine, to give analogous singly-bridged (bino) and doubly-bridged (bis-bino) derivatives, whose crystals were stable and suitable for X-ray structure determination.<sup>11</sup> The series of reactions of **1** with piperazine is similar to those with primary diamines,<sup>9,10</sup> except that the reactions with piperazine do not lead to formation of compounds analogous to either the spiro-ansa compound or the ansa-ansa series of compounds.<sup>11</sup>

X-Ray crystallography and <sup>31</sup>P NMR with chiral shift reagent, Eu(tfc)<sub>3</sub>, demonstrated that the macrocyclic-cyclophosphazene derivatives of **1** with a single piperazine bridge exist as a 50 : 50 mixture of *meso* and racemic forms, whereas the doubly-bridged macrocyclic-cyclophosphazene derivatives exist as a 50 : 50 mixture of two different *meso* forms, one with a plane of symmetry and the other with a centre of symmetry.<sup>11</sup> These results were rationalised in terms of the expected inversion of configuration (S<sub>N</sub>2 reaction mechanism) for each step of the reaction of a >P(OR)Cl group with amine NH<sub>2</sub>R' to form a >P(OR)(NHR') derivative. The existence of a 50 : 50 mixture of *meso* and racemic forms for macrocyclic-cyclophosphazene derivatives of **1** with a single piperazine bridge explains the observed <sup>31</sup>P NMR spectra of two sets of AMX spin systems in a 1 : 1 ratio with a small chemical shift separation, Δδ ca. 0.06–0.09 ppm,<sup>11</sup> the similar behaviour observed for lower members of the series of diamine-bridged macrocyclic-cyclophosphazene compounds, Δδ ca. 0.02–0.05 ppm,<sup>9</sup> and for two analogous series of singly-bridged cyclotriphosphazatriene-diamine derivatives (denoted as 3*n*3 and 4*n*4 series with *n* = 6, 7, 8, 9) by Labarre *et al.*<sup>12</sup> Explanation of the above NMR phenomena in terms of chiral configurational properties of the macrocyclic-cyclophosphazene compounds prompted a detailed survey of structures of cyclotriphosphazatrienes in the Cambridge Crystallographic Database.<sup>13</sup> A number of systems were found





in which the relative distribution of the X,Y substituents leads to pairs of chiral centres [in *R,S* (*meso*) or *R,R/S,S* (homotopic) relationships], even though chirality was neither discussed nor the implications of chirality considered. Examples of both types I and II have been examined crystallographically, e.g. geminal  $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ ,<sup>6</sup> *trans*- $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ ,<sup>14</sup> and *trans*- $N_3P_3(NH_2)_2(OPr^i)_4$ .<sup>15</sup> Additional complications occur when a chiral molecule crystallises from a racemic mixture through spontaneous resolution as a chiral crystal; an example from our own work is 2,2-(1',3'-propanedioxy)-*trans*-4,6-dichloro-4,6-bis(pyrrolidinyl)cyclotriphosphazatriene,<sup>16</sup> which crystallizes in space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. In one other case, an optically active trimer derivative has been reported,<sup>17</sup> but this was based on cyclization of an optically active acyclic precursor.

The spermine-bridged cyclophosphazene compound **2** has been prepared previously<sup>18</sup> by reaction of cyclotriphosphazatriene with the tetrafunctional amine, spermine, as shown in Scheme 1. Compound **2** is not chiral because the substitution pattern of each cyclophosphazene ring is the same and each cyclophosphazene ring has a plane of symmetry. Singly-bridged analogues with *gem*-disubstituted cyclophosphazene rings (**3**, X ≠ Cl) are expected to exhibit stereoisomerism, because the three phosphorus atoms of each cyclophosphazene ring have different substitution patterns and those that are part of the bridge. >P(N-spiro), are stereogenic, i.e. there are *R* and *S* forms. Following the previous analysis of singly-bridged cyclophosphazene-macrocylic compounds,<sup>11</sup> the spermine-bridged compounds (**3**, X ≠ Cl) are expected to exist in 1 : 1 mixtures of *meso* (*RS/SR*) and racemic (*RR/SS*) forms. This paper deals with the synthesis and characterisation of the chiral configurational isomers (*meso* and racemate) of spermine-bridged cyclophosphazene compounds **3** (X ≠ Cl).

## Results and discussion

### Formation of spermine-bridged *gem*-disubstituted cyclotriphosphazatrienes (**3**)

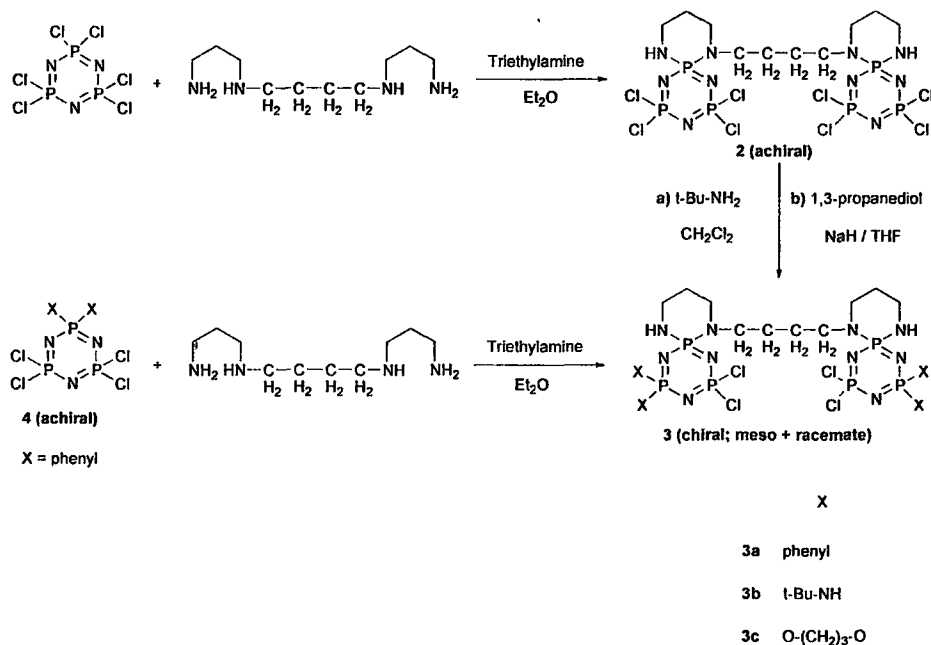
Two routes were used to synthesise spermine-bridged *gem*-disubstituted cyclophosphazenes as shown in Scheme 1. One route used the reaction of spermine with a previously prepared *gem*-disubstituted cyclophosphazene, **4**, (X = Ph,<sup>19</sup>) to give **3a**,

whereas the other route allowed the previously prepared spermine-bridged cyclophosphazene **2**<sup>18</sup> to react with nucleophiles known to favour *gem* disubstitution in cyclophosphazene rings (e.g. *tert*-butylamine,<sup>20</sup>) to give **3b** or to favour formation of spiro-derivatives (e.g. 1,3-propanediol,<sup>21</sup>) to give **3c**. In some cases, separation of the *meso* and racemic forms by column chromatography was achieved (e.g. **3a**, X = Ph) and in other cases one form was more readily separated (e.g. **3b**, X = *n*-Bu) leading to some confusion in the analysis of *meso* and racemic forms. In order to overcome this problem, we routinely characterised the crude reaction mixture by proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR, as well as all major fractions isolated. As a result of the separation and crystallisation of the *meso* and racemic forms of the *gem*-diphenyl cyclophosphazene derivative (**3a**), both forms have been completely characterised by X-ray crystallography and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

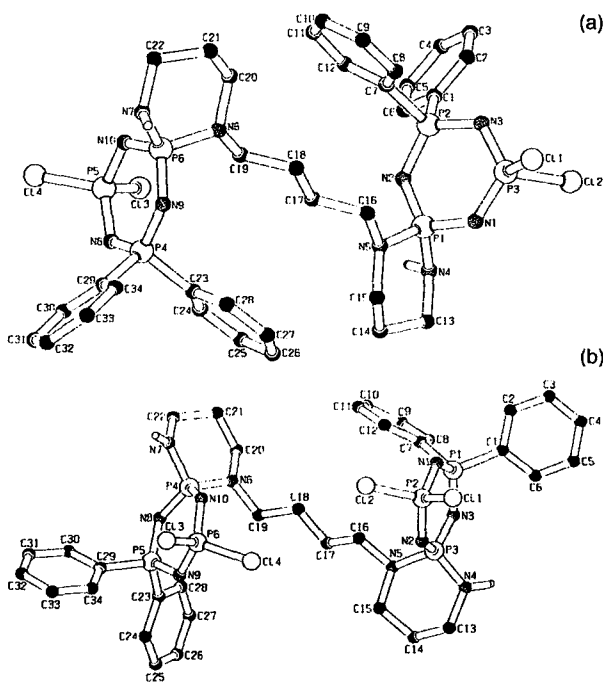
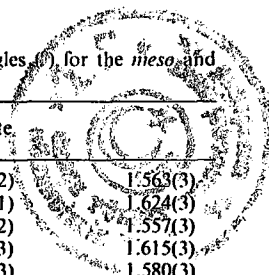
### X-Ray crystal structures of the *meso* and racemic forms of the spermine-bridged compound, **3a**

The molecular structures of the *meso* (a) and racemic (b) diastereoisomers are shown in Fig. 1. Some positional disorder is present in Cl(3) and Cl(4) of the *meso* structure (50 : 50 and 70 : 30, respectively), which has been omitted from Fig. 1(a) for clarity. The absolute configurations of the two stereocentres in compound **3a** have been designated as *R* and *S* noting that, for each >P(N-spiro) group, the Cahn-Ingold-Prelog (CIP)<sup>22</sup> priority order of groups is N[PCl<sub>2</sub>] > N[PPh<sub>2</sub>] > N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> > NH(CH<sub>2</sub>). As a result of the centrosymmetric nature of the space group, the *meso* form depicted in Fig. 1(a) has two spiro-bridged stereocentres, P(1) = *S* and P(6) = *R*, which will generate P(1) = *R* and P(6) = *S* upon inversion through the centre of symmetry. The second isomer shown in Fig. 1(b) is racemic with its spiro-bridged centres P(3) and P(4) both having *S* configurations, which generate the *RR* isomer through an inversion centre in this centrosymmetric space group.

Apart from chirality, the structural features of the two isomers are essentially the same and may be considered together. The bond lengths and angles of the *meso* and racemic structures (selected values are given in Table 1) are in accordance with expected values, and the non-bonded cross-ring P...P separations are typical for this type of ring system.<sup>13</sup> The cyclotriphosphazatriene rings are reasonably planar



Scheme 1



**Fig. 1** Crystal structures of the (a) *meso*, and (b) racemic forms of the spermine-bridged *gem*-disubstituted cyclotriphosphazatrienes (**3a**). Amido protons are retained to demonstrate the difference in chiral configurations between the two forms.

(puckering amplitudes = 0.151(4), 0.110(3) and 0.106(2), 0.322(2) Å for the *meso* and racemic structures, respectively). The six-membered *N*-spiro rings exist in chair conformations and are mutually perpendicular to the connected cyclophosphazene rings, forming angles between their mean planes of 86.72, 88.13 and 88.40, 89.44° for the *meso* and racemic forms, respectively.

There are also subtle differences in the supramolecular network of the crystal structures that arise from the stereoisomerism. The *meso* isomer forms a relatively simple zig-zag array by interactions of both the amido protons in the spermine bridge (on opposite sides of the molecule) with a cyclophosphazene ring of two different neighbouring molecules [D...A: N(4)–H(4)N...N(9) = 3.025(5) Å and N(7)–H(7)N...N(2) = 3.115(5) Å]. Although the racemic form interacts with its neighbours in the same fashion, the amido donors are now on the same side of the molecule. A further phenyl-cyclophosphazene interaction arises from this, resulting in an infinite three dimensional array [D...A: N(4)–H(4)N...N(10) = 2.957(4), N(7)–H(7)N...N(3) = 3.103(4) and C(30)–H(30)...N(9) = 3.211(6) Å].

### <sup>31</sup>P NMR signal assignment of *meso* and racemic forms of compounds, **3a–c**

The proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR spectra of the reaction mixtures of **3a–c** in CDCl<sub>3</sub> solution are observed as pairs of ABX spin systems in a 1 : 1 ratio, consistent with the existence of *meso* and racemic forms with small chemical shift differences between NMR signals of the diastereoisomers. Unequivocal assignment of *meso* and racemic forms of **3a** was aided by their chromatographic separation and complete structural characterisation by X-ray crystallography; the first isomer eluted being the *meso* form and the second the racemic form. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the spermine moiety is very complex, consisting of one C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–NH and two C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N coupling paths, made more complicated by being the superposition of spectra of the *meso* and racemic forms. Hence, the <sup>1</sup>H NMR spectra have not been analysed nor used for structural analysis. On

**Table 1** Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the *meso*- and racemic forms of **3a**

<i>meso</i> form		Racemate	
N(1)–P(3)	1.565(4)	N(1)–P(2)	1.563(3)
N(1)–P(1)	1.602(4)	N(1)–P(1)	1.624(3)
N(2)–P(1)	1.599(4)	N(2)–P(2)	1.557(3)
N(2)–P(2)	1.607(4)	N(2)–P(3)	1.615(3)
N(3)–P(3)	1.573(4)	N(3)–P(3)	1.580(3)
N(3)–P(2)	1.599(4)	N(3)–P(1)	1.606(3)
N(4)–P(1)	1.640(5)	N(4)–P(3)	1.618(3)
N(5)–P(1)	1.642(4)	N(5)–P(3)	1.676(3)
N(6)–P(6)	1.655(4)	N(6)–P(4)	1.644(3)
N(7)–P(6)	1.643(4)	N(7)–P(4)	1.638(3)
N(8)–P(5)	1.559(4)	N(8)–P(5)	1.582(3)
N(8)–P(4)	1.612(4)	N(8)–P(4)	1.593(3)
N(9)–P(4)	1.592(4)	N(9)–P(5)	1.616(3)
N(9)–P(6)	1.593(4)	N(9)–P(6)	1.561(3)
N(10)–P(5)	1.561(4)	N(10)–P(4)	1.620(3)
N(10)–P(6)	1.618(4)	N(10)–P(6)	1.573(3)
P(1) ... P(2)	2.824(5)	P(1) ... P(2)	2.766(4)
P(2) ... P(3)	2.757(5)	P(2) ... P(3)	2.774(4)
P(1) ... P(3)	2.766(5)	P(1) ... P(3)	2.816(3)
P(4) ... P(5)	2.750(6)	P(4) ... P(5)	2.813(4)
P(5) ... P(6)	2.765(5)	P(5) ... P(6)	2.730(4)
P(4) ... P(6)	2.821(5)	P(4) ... P(6)	2.778(4)
<hr/>			
N(1)–P(1)–N(2)	115.6(2)	N(2)–P(3)–N(3)	115.19(15)
N(4)–P(1)–N(5)	105.0(2)	N(4)–P(3)–N(5)	105.85(15)
N(2)–P(2)–N(3)	116.4(2)	N(1)–P(1)–N(3)	116.06(15)
C(1)–P(2)–C(7)	103.8(3)	C(1)–P(1)–C(7)	106.77(17)
N(1)–P(3)–N(3)	120.1(2)	N(1)–P(2)–N(2)	121.03(16)
Cl(1)–P(3)–Cl(2)	99.32(12)	Cl(1)–P(2)–Cl(2)	98.46(6)
N(8)–P(4)–N(9)	116.3(2)	N(8)–P(5)–N(9)	114.78(17)
C(23)–P(4)–C(29)	105.4(3)	C(23)–P(5)–C(29)	107.10(18)
N(8)–P(5)–N(10)	121.7(2)	N(9)–P(6)–N(10)	119.70(17)
Cl(3)–P(5)–Cl(4)	99.2(8)	Cl(3)–P(6)–Cl(4)	99.41(7)
N(9)–P(6)–N(10)	114.8(2)	N(8)–P(4)–N(10)	113.41(17)
N(6)–P(6)–N(7)	104.7(2)	N(6)–P(4)–N(7)	104.01(17)

the other hand, the <sup>31</sup>P (and <sup>13</sup>C) NMR signals of each of the pure isomers of **3a** (and of an intermediate fraction with *meso* : racemate in the ratio 1 : 3) in CDCl<sub>3</sub> solution enabled the complete assignment of the spectra of the *meso* and racemic forms. It is found that the <sup>31</sup>P NMR signals of the *meso* and racemic forms of compound **3a** are more widely separated in toluene-*d*<sub>6</sub> than in CDCl<sub>3</sub> solution and so, for demonstration purposes, the expanded signals of the 200 MHz <sup>31</sup>P NMR spectrum of a cleaned up sample of compound **3a** are shown in Fig. 2(a).

Assignment of the <sup>31</sup>P NMR signals of **3a** to >PCl<sub>2</sub>, >PPh<sub>2</sub> and >P(N-spiro) groups was made by comparison of proton-coupled (not shown) and proton-decoupled spectra. The proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR signals of the *meso* and racemic forms of **3a** are shown in Figs 2(b) and 2(c), respectively. Each consists of an ABX spin system that mirrors one component of the two sets of ABX signals of the spectrum in Fig. 2(a) and so have been used for unequivocal assignment of the *meso* and racemic isomers. It is found that the set of <sup>31</sup>P NMR signals of the racemate are to high frequency of those for the *meso* form. It should also be noticed in Fig. 2(a) that the <sup>31</sup>P NMR signals of the racemic and *meso* forms exist in *ca.* 60 : 40 ratio; this is consistent with the observation that, in the chromatographic separation of diastereoisomers of **3a**, the *meso* form elutes before the racemate, which must also occur to a small extent in the initial clean up of the reaction mixture. Observation of a 60 : 40 ratio of racemic and *meso* isomers greatly assists the unequivocal assignment of <sup>31</sup>P NMR signals of **3a** in other solvents such as CDCl<sub>3</sub> (Table 2). The results show that the racemic form of **3a** in CDCl<sub>3</sub> is also the set of signals to high frequency of the *meso* form, with the effect on >PCl<sub>2</sub> [ $\Delta\delta$  (*r–m*) 0.06 ppm] being slightly greater than for the >PPh<sub>2</sub> (*ca.* 0.04 ppm) and >P(N-spiro) *ca.* 0.03 ppm. In addition to signals reflecting the 60 : 40 ratio of racemic : *meso* isomers, the

Table 2  $^{31}\text{P}$  NMR parameters of *meso* (*m*) and racemic (*r*) forms of spermine-bridged cyclophosphazenes<sup>a</sup>

Compound	Chemical shifts/ppm			$^2J(\text{PP})/\text{Hz}$				
	>PCl <sub>2</sub> 1	>P(N-spiro) 2	>PX <sub>2</sub> 3	X	1, 2	1, 3	2, 3	
2	22.09	10.36	—	—	40.0			
3a <sup>b</sup>	<i>r</i>	20.45	13.39	20.06	phenyl	18.1	20.2	20.6
	<i>m</i>	20.39	13.36	20.02	phenyl	17.2	20.2	21.1
	$\Delta\delta$ ( <i>r-m</i> )	0.06	0.03	0.04				
3b <sup>c</sup>		22.48	14.30	6.88	NHBU <sup>d</sup>	40.3	50.0	42.0
	$ \Delta\delta $	22.46	14.21	6.86	NHBU <sup>d</sup>	40.4	50.0	42.1
3c <sup>c</sup>		25.01	15.45	9.01	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	40.5	68.7	63.4
		25.00	15.42	8.99	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	40.5	68.7	63.4
	$ \Delta\delta $	0.01	0.03	0.02				

<sup>a</sup> 200 MHz  $^{31}\text{P}$  NMR measurements in CDCl<sub>3</sub> solutions at 298 K. <sup>b</sup> The *meso* and racemic forms have been unequivocally assigned as a result of independent determination of structures by X-ray crystallography. <sup>c</sup> Unequivocal assignment not made so only modulus of  $\Delta\delta$  given.

assignment of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3a was also assisted by  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC. The results summarized in Table 3 show that the signals of the racemic form of 3a are to high frequency of the *meso* form for the aromatic ring carbons, whereas signals of the racemic form are to low frequency of the *meso* form for the carbon atoms of the spermine moiety, except for the C-C-H<sub>2</sub>-C group of the *N*-spiro ring.

Although separate signals for *meso* and racemic forms were not observed in 125 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of 3b,c (Table 3), the 200 MHz  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of compounds 3b,c did exhibit two sets of signals, which should correspond to *meso* and racemic forms. In cases where the diastereoisomers have not been separated and characterised by X-ray crystallography (such as 3b,c), it is expected that assignment of NMR signals to the *meso* and racemic forms can be made using a chiral shift reagent (CSR),<sup>23</sup> in a similar way to the previous use of Eu-(tfc)<sub>3</sub> with singly-bridged cyclophosphazene-macrocyclic com-

pounds.<sup>11</sup> As unexplained complications arose with the use of CSRs [and the chiral solvating agent, (*S*)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol],<sup>23</sup> which are currently under investigation, it means that unequivocal assignment of the  $^{31}\text{P}$  NMR signals to *meso* and racemic forms of compounds 3b,c has not been made at the present time, as indicated in the summary of their chemical shifts in Table 2.

## Conclusions

The chiral configurational isomers of spermine-bridged cyclophosphazene compounds have been investigated. As spermine gives a symmetrically-bridged derivative, the *gem*-disubstituted spermine-bridged cyclophosphazene compounds 3a-c have two homotopic stereogenic centres [ $>\text{P}(\text{N-spiro})$  moiety of the two N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> units], so that the molecules exist as 1 : 1 mixtures of *meso* (*RS* = *SR*) and racemic (*RR* and *SS*) forms. The numbers and

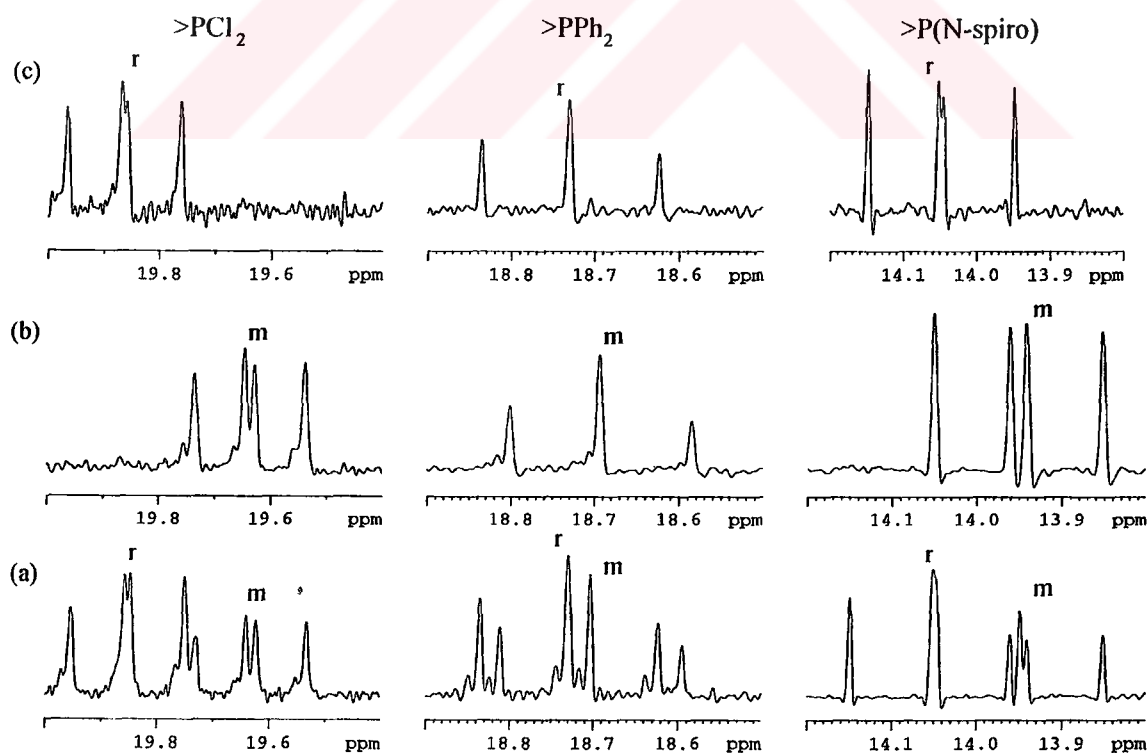


Fig. 2 200 MHz proton-decoupled  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of compound 3a in toluene-*d*<sub>6</sub> solution at 298 K. (a) The two sets of expanded ABX signals correspond to racemic (*r*) and *meso* (*m*) diastereoisomers in the ratio of ca. 60 : 40. Unequivocal assignment of signals was made by comparison with those for the (b) *meso* and (c) racemic isomers of 3a.

**Table 3**  $^{13}\text{C}$  NMR parameters of spermine-bridged cyclophosphazenes<sup>a</sup>

Compound	Spiro group						Bridge				
	$\text{CH}_2\text{-NC}$		$\text{CH}_2\text{-NH}$		$\text{C-CH}_2\text{-C}$		$\text{CH}_2\text{-N}$		$\text{C-CH}_2$		
	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	$\delta$	$J$	
<b>2</b>	46.50	<1	40.63	3.4	26.64	3.6	47.36	2.1	24.94	5.4	
<b>3a<sup>b</sup></b>	<i>r</i>	46.83	<i>c</i>	41.26	3.9	27.11	3.9	47.41	<i>c</i>	24.93	6.6
	<i>m</i>	46.86	<i>c</i>	41.26	3.9	27.10	3.9	47.42	<i>c</i>	25.00	6.6
$\Delta\delta(r-m)$	-0.03		—		0.01		-0.01		-0.07		
<b>3b<sup>d</sup></b>	46.72	<i>c</i>	41.20	4.0	27.41	4.2	47.60 <sup>e</sup>	<i>c</i>	25.41 <sup>f</sup>	6.8	
<b>3c<sup>e</sup></b>	46.54	<i>c</i>	40.92	3.4	26.94	4.4	47.19	<i>c</i>	25.98	6.9	

<sup>a</sup> 125 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR measurements in  $\text{CDCl}_3$  solutions at 298 K. <sup>b</sup> Aromatic ring assignment: carbon [ $\delta$  (*r*),  $\delta$  (*m*),  $\Delta\delta$  (*r-m*) ppm;  $J$ /Hz] C1 [135.7, 135.2, 0.5; 128]; C2 [130.60, 130.56, 0.04; 10.8]; C3 [128.30, 128.29, 0.01; 13.4]; C4 [131.42, 131.40, 0.02; 2.7]. <sup>c</sup> Not observed. <sup>d</sup> Separate signals for *meso* and racemic forms of the spermine moiety are observed for the  $\text{CH}_2\text{-C}$  and  $\text{CH}_2\text{-N}$  of the bridge, and two environments [*cis* and *trans* to the P-NH(spiro)] for the *tert*-butylamino groups are observed; *viz.* ( $\delta$  ppm/ $^2J_{\text{CP}}$  Hz)  $\text{CH}_2$ ; 31.72/4.5, 31.46/5.0; quaternary 51.33/51.16 ppm ( $^2J_{\text{CP}} < 2$  Hz). <sup>e</sup> Signal observed as two lines with separation 9.9 Hz, probably resulting from  $^2J_{\text{CP}} < 2$  Hz and  $|\Delta\delta$  (*r-m*) *ca.* 0.08 ppm. <sup>f</sup> Signal observed as a triplet due to coupling *ca.* 6.8 Hz and  $|\Delta\delta$  (*r-m*) *ca.* 0.05 ppm. <sup>g</sup> Separate signals for *meso* and racemic forms of the spermine moiety are not observed, though two environments [*cis* and *trans* to the P-NH(spiro)] for the  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  groups are observed; *viz.*  $\text{O-CH}_2$ ; 67.13/67.08 ppm,  $^3J_{\text{CP}}$  *ca.* 6.7 Hz;  $\text{C-CH}_2$ ; 24.99/24.95 ppm,  $^2J_{\text{CP}}$  *ca.* 5.8 Hz.

types of  $^{31}\text{P}$  NMR signals observed for each of the compounds **3a-c** are consistent with the chiral configurational analysis. X-Ray crystallographic studies have provided definitive proof of the structures of the *meso* and racemic chiral configurational isomers of the spermine-bridged cyclophosphazene compound **3a**. Characterisation of chiral isomers of spermine-bridged cyclophosphazene compounds is only the second time that chirality has been elucidated in the whole field of phosphazene chemistry,<sup>11</sup> the common feature being singly-bridged cyclo-triphosphazatriene derivatives.

## Experimental

### Materials

Hexachlorocyclo-triphosphazatriene (Shin Nisso Kako Co Ltd) was purified by fractional crystallisation from hexane. Except for triethylamine (>98.0%, Fluka) the following chemicals were obtained from Merck: spermine ( $\geq 97.0\%$ ), diethyl ether, dichloromethane, benzene, *n*-hexane, 1,3-propanediol ( $\geq 99.0\%$ ), silica gel 60, sodium hydride (60% oil suspension), tetrahydrofuran, ethyl acetate, chloroform, heptane and *tert*-butylamine ( $\geq 97.0\%$ ). Deuteriated solvents for NMR spectroscopy were obtained from Apollo Scientific ( $\text{CDCl}_3$ ) and Goss Scientific (toluene- $d_6$ ) and the chiral solvating agent, (*S*)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol, (**5**), was obtained from Sigma Chemical Co. The chiral shift reagents tris[3-(trifluoromethyl)hydroxymethylene]-+camphorato]europium(III),  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ , and tris(+,+dicampholymethanato)europium(III),  $\text{Eu}(\text{dcm})_3$ , were obtained from Fluka.

### Methods

Elemental analyses were obtained using a Carlo Erba 1106 Instrument and FT-IR spectra were recorded on a Bio-Rad FTS 175C Spectrophotometer as KBr pellets. Mass spectra were recorded on a VG Zab Spec GC-MS spectrometer using the fast atom bombardment (FAB) method (35 kV) with MNBA as the matrix;  $^{35}\text{Cl}$  values were used for calculated masses. Analytical Thin Layer Chromatography (TLC) was performed on Merck Silica gel plates (Merck Kieselgel 60, 0.25 mm thickness) with  $\text{F}_{254}$  indicator. Column chromatography was performed on silica gel (Merck 60, 230–400 mesh; for 3 g crude mixture, 100 g silica gel was used in a column of 3 cm in diameter and 60 cm in length).

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded in  $\text{CDCl}_3$  solutions on a Bruker DRX 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, and 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as an external reference for <sup>31</sup>P. In most cases both proton-coupled and proton-decoupled <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded.

### X-Ray crystallography

Intensity data were recorded on a Nonius KappaCCD diffractometer driven by COLLECT<sup>24a</sup> and DENZO<sup>24b</sup> software. Details of data collection and refinement are given in Table 4. Measurements on the *meso* and racemic forms of **3a** were recorded at 150 K and those for the *meso* form of **3a** were also recorded at 298 K due to crystal degradation in the cold stream. Structures were determined using the direct methods procedure in SHELXS-97<sup>25</sup> and refined by full-matrix least squares on  $F^2$  using SHELXL-97.<sup>26</sup>

CCDC reference numbers 166075 and 166076.

See <http://www.rsc.org/suppdata/dt/b1/b104973a/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

### Synthesis

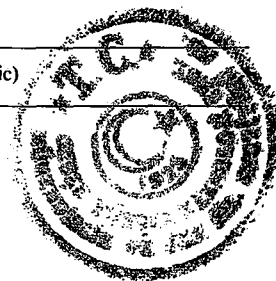
**Reaction of 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclo-triphosphazatriene (4) with spermine to form compound 3a and isolation of the meso and racemic forms.** Spermine (2.9 g, 14.3 mmol) in 200 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  was added dropwise over 0.5 h to a stirred solution of  $\text{NEt}_3$  (5.78 g, 57.4 mmol) together with previously prepared 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclo-triphosphazatriene.<sup>19</sup> **4** (6.17 g, 14.3 mmol) in 200 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$ . The reaction mixture was stirred for 13 days under an atmosphere of argon, and the reaction followed by TLC. Triethylamine hydrochloride was removed by filtration and, after removal of solvent under reduced pressure, the resulting white powder was subjected to column chromatography. The starting material (0.38 g, 4.2%) was eluted using dichloromethane, and the product eluted using dichloromethane–ethyl acetate (1 : 1); mp 70–75 °C, (yield 1.5 g, 11.45%). Found: C, 44.74; H, 4.10; N, 14.74; (M + H)<sup>+</sup>, 917.  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{P}_6$  requires: C, 44.46; H, 4.61; N, 15.25%; M<sup>+</sup>, 916.

<sup>31</sup>P NMR of the product **3a** showed two sets of signals of an ABX spin system corresponding to the expected mixture of diastereoisomers (Fig. 2), which were separated by silica gel column chromatography using dichloromethane–THF (10 : 1). The first isomer (*meso*) to be eluted formed crystals as small blocks (from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –hexane), mp 222–227 °C; the second isomer, the racemate, crystallised as thin plates (from  $\text{CHCl}_3$ –heptane), mp 205–206 °C.

**Reaction of hexachlorocyclo-triphosphazatriene with spermine to form compound 2.** Spermine (4.5 g, 21 mmol) in 125 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  was added dropwise over 1 h to a stirred mixture of hexachlorocyclo-triphosphazatriene (7.5 g, 21 mmol) and  $\text{NEt}_3$  (2.5 g, 25 mmol) in 200 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ . The reaction mixture was stirred for 7 days under an atmosphere of argon, the reaction followed by TLC. Triethylamine hydrochloride was removed by filtration and the solvent removed under reduced pressure. The

Table 4 Details of crystallographic data collection and structure refinement of 3a

	Compound 3a ( <i>meso</i> )	Compound 3a ( <i>racemic</i> )
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>10</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>10</sub> P <sub>6</sub>
Formula weight	918.40	918.40
<i>T</i> /K	293(2)	150(2)
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	32.910(7)	28.970(6)
<i>b</i> /Å	10.436(2)	13.965(3)
<i>c</i> /Å	13.554(3)	10.247(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4655.1(16)	4145.9(14)
<i>Z</i>	4	4
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.497	0.558
Reflections collected	21779	28171
Independent reflections	7869	8200
<i>R</i> (int)	0.0921	0.0759
Final <i>R</i> indices [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	<i>R</i> 1 = 0.0512; <i>wR</i> 2 = 0.0764	<i>R</i> 1 = 0.044; <i>wR</i> 2 = 0.077



residue was washed three times with 100 mL of n-hexane to eliminate unreacted N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> is soluble in n-hexane, whereas the reaction product is not). The reaction mixture was separated by column chromatography using dichloromethane-THF (2 : 1) as eluent. Compound 2 was isolated as a white powder and crystallized from Et<sub>2</sub>O-dichloromethane (3 : 1) to give colourless crystals (yield 2.7 g, 17%, mp 225–227 °C). Found: C, 16.38; H, 2.85; N, 18.26; (M + H)<sup>+</sup>, 749. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>6</sub> requires: C, 15.98; H, 2.95; N, 18.63%; M<sup>+</sup>, 748.

**Reaction of compound 2 with *tert*-butylamine to form compound 3b.** Compound 2 (1 g, 1.33 mmol) was dissolved in 10 mL dichloromethane and added to an excess of *tert*-butylamine (40 g, 550 mmol) in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction was stirred under an argon atmosphere at room temperature for 8 days and then filtered to remove the *tert*-butylammonium chloride. Excess *tert*-butylamine and solvent were removed under reduced pressure and the resulting white solid subjected to column chromatography using dichloromethane-ethyl acetate (1 : 1) as eluent. Compound 3b was isolated as a white powder (yield: 0.35 g, 29%; mp 206 °C). Found: C, 34.50; H, 6.02; N, 21.38; (M + H)<sup>+</sup>, 897. C<sub>26</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>14</sub>P<sub>6</sub> requires: C, 34.76; H, 6.96; N, 21.82%; M, 896.

**Reaction of compound 2 with 1,3-propanediol to form compound 3c.** Compound 2 (1 g, 1.33 mmol) and 1,3-propanediol (0.405 g, 5.32 mmol) were dissolved in 50 mL of dry THF in a 250 mL three-necked round-bottomed flask. The reaction mixture was cooled in an ice-bath and NaH (60% oil suspension, 0.25 g, 10.6 mmol; the oil was removed by washing with dry heptane, followed by decantation) in 50 mL of dry THF was added under an argon atmosphere. The reaction was stirred for 5 h at room temperature and was followed by TLC on silica gel plates using dichloromethane-THF (2 : 1). The reaction mixture was filtered to remove the sodium chloride, the THF removed under reduced pressure and the resulting white solid subjected to column chromatography using dichloromethane-THF (2 : 1) as eluent. Two fractions were obtained and isolated as white powders: the first is the di-monospiro compound, 3c, (0.3 g, 24.7%, mp 77–83 °C; Found: C, 26.44; H, 4.73; N, 16.43; (M + H)<sup>+</sup>, 757. C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>P<sub>6</sub> requires: C, 25.35; H, 4.52; N, 18.47 %; M<sup>+</sup>, 756; the second fraction is the trispiro-derivative (yield 0.22 g, 20%, mp 84–90 °C) to be published elsewhere.

#### Acknowledgements

We thank the Shin Nisso Kako Co Ltd for gifts of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, the EPSRC National Crystallographic Service (Southampton, UK), the University of London Intercollegiate NMR Research Service (Birkbeck College) and Gebze Institute of Technology Research Fund for partial support (GY).

#### References

- 1 R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons and B. C. Smith, *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 247–281.
- 2 H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York-London, 1972.
- 3 J.-F. Labarre, *Top. Curr. Chem.*, 1985, **129**, 173–230.
- 4 Ch. W. Allen, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 119–135.
- 5 R. Keat and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2215–2223.
- 6 F. R. Ahmed and D. R. Pollard, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1972, **28**, 513–519.
- 7 F. R. Ahmed and D. R. Pollard, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1972, **28**, 3530–3537.
- 8 F. R. Ahmed and E. J. Gabe, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1975, **31**, 1028–1037.
- 9 K. Brandt, I. Porwollik, M. Siwy, T. Kupka, R. A. Shaw, D. B. Davies, M. B. Hursthouse and G. Sykara, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7299–7304.
- 10 K. Brandt, I. Porwollik-Czomperlik, M. Siwy, T. Kupka, R. A. Shaw, D. B. Davies, M. B. Hursthouse and G. Sykara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1143–1144.
- 11 D. B. Davies, T. A. Clayton, R. J. Eaton, R. A. Shaw, A. Egan, M. B. Hursthouse, G. Sykara, I. Porwollik-Czomperlik, M. Siwy and K. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12447–12457.
- 12 B. Perly, P. Berthault, L. Vivaud, G. Guerch, J.-F. Labarre and F. Sournies, *J. Mol. Struct.*, 1987, **162**, 87–95.
- 13 F. H. Allen, O. Kennard, J. J. Galloy, O. Johnson and D. G. Watson, *Chem. Struct. 2, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf.*, ed. W. A. Warr, Springer, Berlin, Germany, 1990, pp. 343–358.
- 14 F. R. Ahmed and S. Fortier, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1980, **36**, 1456–1460.
- 15 J. K. Fincham, M. B. Hursthouse, H. G. Parkes, L. S. Shaw (née Gözen) and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1169–1178.
- 16 A. H. Alkubaisi, M. B. Hursthouse, L. S. Shaw (née Gözen) and R. A. Shaw, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1988, **44**, 16–22.
- 17 C. D. Schmulbach, C. Derderian, C. Zeck and S. Sahuri, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 195–196.
- 18 (a) J.-F. Labarre, G. Guerch, F. Sournies, R. Lahana, R. Enjalbert and J. Galy, *J. Mol. Struct.*, 1984, **116**, 75; (b) A. Kilić, Z. Kilić and R. A. Shaw, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1991, **57**, 111–117.
- 19 K. G. Allcock, R. A. Shaw and F. B. G. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1964, 121.
- 20 S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw and B. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5032.
- 21 A. H. Alkubaisi, H. G. Parkes and R. A. Shaw, *Heterocycles*, 1989, **28**, 347.
- 22 R. S. Cahn, C. K. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 385; IUPAC Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E, Stereochemistry: *Pure Appl. Chem.*, 1976, **45**, 1.
- 23 P. L. Rinaldi, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1982, **16**, 291–352 and references therein.
- 24 (a) R. Hooft, Collect: Data Collection Software, Nonius B.V., 1998; (b) Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods Enzymol.*, 1997, **276**, 307.
- 25 G. M. Sheldrick, SHELXS-97: Program for crystal structure solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 26 G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.