



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

121292

MONOFONKSİYONLU BİLEŞİKLERİN
SPERMİDİN TÜREVİ FOSFAZENLER İLE
REAKSİYONLARI

Hanife İBİŞOĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĐRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Adem KILIŐ

GEBZE
2002

121292

Hanife İBİŞOĞLU'nun 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 01.03.2002 tarih ve 2002/4 sayılı kararı



ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), spermidin ile trietilamin varlığında, argon atmosferinde dietileter-hekzan (3:5) çözücü karışımında 4 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonda, spiro-bino (I) ve spiro-ansa (II) yapılarında iki ürün elde edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,4-dimetiltiyofenolün kuru THF'de trietilamin varlığında 6 gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla yapılan reaksiyon sonucu trimerin geminal bağlı bis(2,4-dimetiltiyofenol) türevi (IV) elde edildi. (I) bileşiğinin, anilinin aşırısında 18 saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonda (VI) bileşiği elde edildi. (I) bileşiği ile 2,4-dimetiltiyofenolün kuru THF'de trietilamin varlığında 5 gün oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyonu sonucu (V) bileşiği elde edildi. (I) bileşiğinin, ter-bütülaminin aşırısında 5 gün oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilen reaksiyonunda (IX) bileşiği elde edildi. Yapı incelemeleri sonunda bu bileşiklerde (VI,V,IX), ligandların fosfor geminal bağlanmış oldukları görüldü. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts arilasyonu sonucu elde edilen (III), $N_3P_3Ph_2Cl_4$, ile spermidinin dietileter-hekzan (3:5) çözücü karışımında trietilamin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından spiro-bino (VII) ve spiro-ansa (VIII) bileşikleri elde edildi. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tersiyerbütülamini ile benzende 18 saat geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan (X), $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$, bileşiği elde edildi. Bu bileşik (X) ile spermidinin ,benzende trietilamin varlığında 10 gün geri soğutucu altında ısıtılmasıyla yapılan reaksiyonlarından, ter-bütülamini ile tamamen süstitüe olmuş trimer türevi (XI) ve spiro-ansa (XII) bileşiği izole edildi.

Çalışmada sentezleri gerçekleştirilen bu bileşiklerin yapıları; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^{13}C , 1H NMR spektrumlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca (II), (IV),(V),(VI),(VIII),(XI),(XII) bileşiklerinin yapıları X-ışınları difraktometre ölçümlerinden elde edilen verilerle de aydınlatıldı.

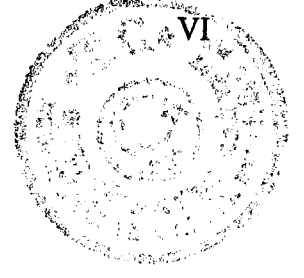


SUMMARY

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with spermidine in the presence of triethylamine, in the mixture of diethylether-hexane (3:5) at room temperature for four days under argon atmosphere and spiro-bino (I) and spiro-ansa (II) compounds were isolated.

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with 2,4-dimethylthiophenol in the presence of triethylamine in dry THF at room temperature for six days under argon atmosphere and a geminal bis(2,4-dimethylthiophenol) derivative of trimer (IV) was isolated. Compound (VI) was obtained by reacting compound (I) and excess aniline under reflux for 18 hours. Compound (I) was reacted with 2,4-dimethylthiophenol in the presence of triethylamine in dry THF at room temperature for five days under argon atmosphere and compound (V) was isolated. Compound (IX) was obtained by reacting compound (I) and excess *tert*-butylamine at room temperature for five days. In compounds (V, VI, IX), it was observed that ligands were replaced with chlorine, geminal pattern. Compound (III), $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$, which was obtained by Friedel-Crafts arylation of hexachlorocyclotriphosphazatriene, was reacted with spermidine in the presence of triethylamine, in the mixture of diethylether-hexane (3:5) and spirobino (VII) and spiroansa (VIII) compounds were isolated. Compound (X), $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ which was obtained by reacting hexachlorocyclotriphosphazatriene and *tert*-butylamine under reflux in benzene for 18 hours, was refluxed with spermidine in benzene in the presence of triethylamine for ten days and full substituted (*tert*-butylamine) derivative of trimer (XI) and spiro-ansa (XII) were isolated.

The structure of these compounds were elucidated by FT-IR, mass, ^{13}C , 1H , ^{31}P NMR spectra and elemental analysis. The structures of (II), (IV), (V), (VI), (VIII), (XI), (XII) compounds were determined with x-ray diffraction measurement.



TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof. Dr.R.A.SHAW, Prof.Dr.Vefa AHSEN, Yrd.Doç.Dr.Serap BEŞLİ, Yrd.Doç.Dr.Aylin USLU, Yrd.Doç.Dr.Erhan DEMİRBAŞ, Yrd.Doç.Dr.Aziz TANRISEVEN ve tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen değerli araştırma görevlisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

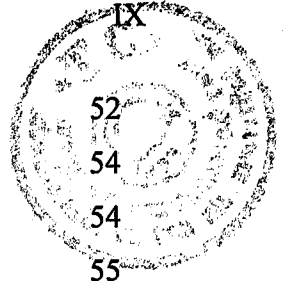
Ayrıca, doktora çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVI
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	3
2.2.Fosfazendeki Bağlanma Teorileri	5
2.2.1.Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler	5
2.2.2.Azotun Bağlanma Özellikleri	6
2.2.3.Fosforun 4Sveya 4P Modeli	7
2.2.4. Zwitterionik Fosfazen Modeli	8
2.2.5.d π -p π Modeli	9
2.3.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	10
2.3.1. IR İncelemeleri	10
2.3.2.Kütle Spektrometresi	12
2.3.3.Nükleer Manyetik Rezonans	12
2.3.3.1. ³¹ P NMR Kaymaları	13
2.3.3.2. Proton Kimyasal Kaymaları	13
2.3.4.X-ışını Kırınımı	14
2.4.Halofosfazenlerin Tiyoller İle Reaksiyonları	15
2.4.1.Alkiltiy- ve Ariltiyofosfazenlerin Genel Özellikleri	15
2.4.2.Sübstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi	16
2.4.2.1.Halojenin Yerdeğiştirme Derecesi	16
2.4.2.2. Halojenin Yerdeğiştirme Yolları	16
2.4.2.3.Çözücünün Etkisi	17

2.4.2.4.Kullanılan Bazın Etkisi	19
2.4.2.5.Sıcaklığın Etkisi	20
2.4.2.6.Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları	20
2.4.2.7.Reaksiyon Mekanizması	21
2.5.Halofosfazenlerin Aminolizi	22
2.5.1.Sübstitüsyona Aminin Etkisi	23
2.5.1.1. Primer Aminler İle Sübstitüsyon	23
2.5.1.2.Sekonder Aminleri İle Sübstitüsyon	25
2.5.2.Aminoliz Reaksiyonlarına Diğer Sübstitüentlerin Etkisi	28
2.5.3.Sübstitüsyon Süresince cis-tans İzomerleşmesi	28
2.5.4.Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi	29
2.5.5.Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi	30
2.5.6.Reaksiyon Mekanizması	30
2.6.Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	35
2.6.1.Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı	35
2.6.1.1.Fenilleme İçin Şartlar	35
2.6.1.2.Diğer Ligandların Bağlanması	36
2.6.2.Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları	36
2.6.3.2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien İle Alifatik Difonksiyonlu Aminlerin Reaksiyonları	38
2.7.Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	42
2.7.1.Sıvı Kristal	42
2.7.2.Gaz Geçirgenliği	42
2.7.3.Gaz Sensör	43
2.7.4.Tıbbi Uygulama Alanları	43
2.7.5.Yüksek Sıcaklıkta Kullanma Alanları	44
2.7.6.Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri	44
3.Konu İle İlgili Çalışmalar ve Yayınlar	45
3.1.Trimerin Spermidin İle Reaksiyonları	45
3.2.Trimerin Anilin İle Reaksiyonları	46
3.3.Trimerin Tersiyerbütülamın İle Reaksiyonları	47
3.4.Trimerin Ariltiyo Bileşikleri İle Reaksiyonları	50



4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

5.DENEYSEL BÖLÜM

5.1.Genel İşlemler

5.2.Deneyler

5.2.1.Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu 55

5.2.2.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts Reaksiyonu 56

5.2.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin İle 2,4-Dimetiltiyofenolün Reaksiyonu 57

5.2.4.Trimerin Spermidin Türevi (I) İle 2,4-Dimetiltiyofenolün Reaksiyonu 58

5.2.5.Spermidin Türevi Fosfazenin (I) Anilin İle Reaksiyonu 59

5.2.6.2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrien İle Spermidinin Reaksiyonu 60

5.2.7.2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrien İle Spermidinin Reaksiyonu 61

5.2.8.Spermidin türevi Fosfazen (I) İle ter-Bütülin Reaksiyonu 62

5.2.9.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin İle ter-Bütülin Reaksiyonu 63

5.2.10.N₃P₃Cl₂(NHBu^t)₄ İle Spermidinin Reaksiyonu 64

5.2.11.N₃P₃Cl₂(NHBu^t)₄ İle Spermidinin Reaksiyonu 65

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA 66

6.1. Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I)Yapı Analizi 66

6.2. Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II)Yapı Analizi 68

6.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi 71

6.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin İle 2,4-Dimetiltiyofenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi 72

6.5. Trimerin Spermidin Türevi (I) İle 2,4-Dimetiltiyofenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi 75

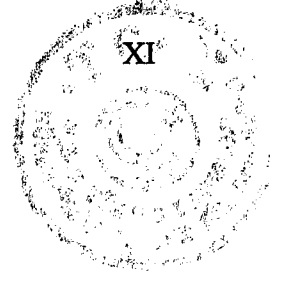
6.6. Trimerin Spermidin Türevi (I) İle Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi 79

6.7. Spermidin İle 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrienin (III) Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VII) Yapı Analizi 83



6.8. Spermidin İle 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrienin (III) Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VIII) Yapı Analizi	85
6.9. Spermidin türevi Fosfazen (I) İle ter-Bütilamin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IX) Yapı Analizi	93
6.10. Trimer İle ter-Bütilamin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (X) Yapı Analizi	95
6.11. $N_3P_3Cl_2(NHIBu^1)_4$ İle Spermidinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XI) Yapı Analizi	96
6.12. $N_3P_3Cl_2(NHBU^1)_4$ İle Spermidinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XII) Yapı Analizi	99
KAYNAKLAR	162
ÖZGEÇMİŞ	164



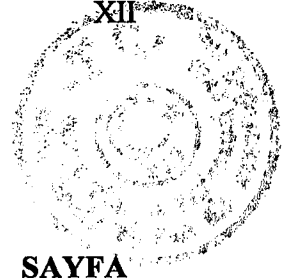


SİMGELER VE KISALTMALAR

FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofur
TLC	Thin Layer Chromatography



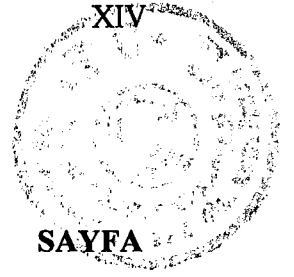
ŞEKİLLER DİZİNİ



ŞEKİL	SAYFA
1.1. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien	1
1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotetrafosfazatraen	1
1.3. Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazen polimeri	1
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı	5
2.2. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları	5
2.3. Azot üzerindeki elektron dağılımı	7
2.4. Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $\pi\pi$ - $\pi\pi$ bağı	7
2.5. Fosfordan azota elektron transferi	8
2.6. Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi	9
2.7. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar	9
2.8. Fosfor ve azottaki s,p orbitallerinin örtüşmesi	10
2.9. Fosfordaki dxz ve azottaki pz orbitallerinin örtüşmesi	10
2.10. Klorofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonları sonucu oluşan bileşikler	16
2.11. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3,4-ditiyoltoluen reaksiyonu oluşan bileşik	20
2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	25
2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	26
2.14. Hekzakisaziridinsiklotrifosfazatrien	27
2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik	2
2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması	30
2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	31
2.18. Bir halofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	31
2.19. Amonyanın hegzaklorosiklotrifosfazatrien ile olan reaksiyonu	33
2.20. ter-bütülinin hegzaklorosiklotrifosfazatrien ile süstitüsyonu	33
2.21. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi	34

2.21. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi	34
2.22. Gem-tetrafenildikloro- ve heksafenilsiklotrifosfazatrien bileşikleri	36
2.23. Fosfazenyum katyonu	38
2.24. gem-N ₃ P ₃ Cl ₄ Ph ₂ ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan monospiro türevi bileşikler	39
3.1. Spirobino yapısındaki spermidin türevi fosfazen	45
3.2. Spiroansa yapısındaki spermidin türevi fosfazen	46
3.3. N ₃ P ₃ Cl ₄ (NHBu ^t) ₂ ile etilendiamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşik	48
3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile benziltiyolün reaksiyonu sonucu oluşan heksakis türevi bileşik	51
6.1. Spermidin ile trimerin reaksiyonu sonucu oluşan I nolu bileşik	66
6.2. Spermidin ile trimerin reaksiyonu sonucu oluşan II nolu bileşik	68
6.3. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (III) bileşiği	71
6.4. Trimerin ile 2,4-dimetiltiyofenolün reaksiyonu sonucu oluşan IV nolu bileşik	72
6.5. Trimerin spermidin türevi (I) ile 2,4-dimetil tiyofenolün reaksiyonu sonucu oluşan V nolu bileşik	75
6.6. Trimerin spermidin türevi (I) ile anilinin reaksiyonu sonucu oluşan VI nolu bileşik	79
6.7. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotriofafazatrienin (III) ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan VII nolu bileşik	83
6.8. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotriofafazatrienin (III) ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan VIII nolu bileşik	85
6.9. Spermidin türevi fosfazen (I) ile ter-bütülin reaksiyonu sonucu oluşan IX nolu bileşik	93
6.10. Trimer ile ter-bütülin reaksiyonu sonucu oluşan X nolu bileşik	95
6.11. N ₃ P ₃ (NHBu ^t) ₄ Cl ₂ ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan XI nolu bileşik	96
6.12. N ₃ P ₃ (NHBu ^t) ₄ Cl ₂ ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan XII nolu bileşik	99

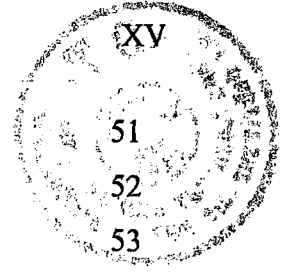
TABLÖLAR DİZİNİ



TABLO

SAYFA

1.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	4
1.2.Trimer ve Tetramerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri	4
2.1.Siklo-ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri	11
2.2.Alkilaminosiklotrifosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları	11
2.3.Siklotrifozfazenlerin Birinci İyonlaşma Potansiyelleri	12
2.4.Bazı Fosfazenler için ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri	13
2.5.Fosfazenlerin Yapısal Özellikleri	14
2.6. Sodyum Alkiltiyolatlar ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın Reaksiyonları	18
2.7.Sodyum Alkiltiyolatlar ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın Reaksiyonları	20
2.8. Bazı Hekzasüstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları	23
2.9.Bazı Hekzasüstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları	24
2.10.İzopropilamin Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları	24
2.11. Difonksiyonel Reaktantlar ile gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ 'ün CH ₂ Cl ₂ İçerisindeki Reaksiyonları	40
2.12. gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ 'ün Monospiro Türevlerinin ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri	40
2.13. gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ 'ün Monospiro Türevlerinin ^1H NMR Kimyasal Kayma Verileri	41
2.14.gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ 'ün Monospiro Türevlerinin Oda Sıcaklığında Ölçülmüş ^{13}C NMR Kimyasal Kayma Verileri	41
3.1.Trimer İle Spermidin Reaksiyonu	45
3.2.Aminosiklofosfazenlerin Hazırlanışı	46
3.3.Aminosiklofosfazenler	47
3.4.Ter-bütülin Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları	47
3.5.Tersiyerbütülinosiklofosfazenlerin Hazırlanışı	48
3.6.Bazı Tersiyerbütülinosiklofosfazenlerin ^{31}P NMR Verileri	48
3.7.gem- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^t)_2\text{Cl}_4$ 'ün Etilendiamin ile Reaksiyonu	49
3.8.gem- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^t)_2\text{Cl}_4$ 'ün Spiro Türevlerinin ^{31}P NMR Verileri	49
3.9. gem- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^t)_2\text{Cl}_4$ 'ün Spiro Türevlerinin ^1H NMR Verileri	49
3.10.Sodyumbenzentiyolat ile Hekzaklorofosfazen Reaksiyonları	50



3.11.Feniltiyofosfazenler	
4.1.Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	
4.2.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	
6.1. (I) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	51
6.2. II Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	52
6.3.II Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	53
6.4.III Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	67
6.5.IV Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	70
6.6. IV Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	70
6.7. V Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	72
6.8. V Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	74
6.9. VI Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	74
6.10. VI Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	77
6.11. VII Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	78
6.12. VIII Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	81
6.13. VIII Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	81
6.14. VIII Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	84
6.15. VIII Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	85
6.16. VIII Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	87
6.17. X Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	87
6.18. XI Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	88
6.19. XI Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	88
6.20. XII Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	89
6.21. XI Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar	95
6.22.Bu Çalışmada Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler	98
	98
	100
	101
	160



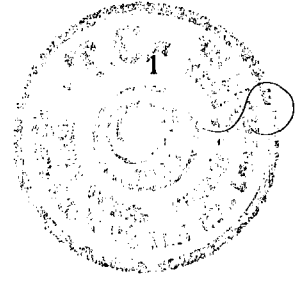
SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUMLAR

SAYFA

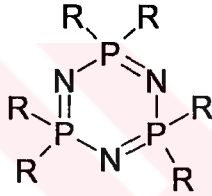
6.1.I Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	104
6.2.I Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	105
6.3. I Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	106
6.4. I Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş ³¹ P NMR Spektrumu	107
6.5.I Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	108
6.6.I Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	109
6.7. II Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	110
6.8. II Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	111
6.9. II Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş ³¹ P NMR Spektrumu	112
6.10. II Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	113
6.11.II Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	114
6.12 . III Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	115
6.13. IV Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	116
6.14. IV Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	117
6.15. IV Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	118
6.16. IV Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	119
6.17. IV Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	120
6.18. V Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	121
6.19. V Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	122
6.20. V Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	123
6.21. V Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş ³¹ P NMR Spektrumu	124
6.22. V Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	125
6.23. V Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	126
6.24. V Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	127
6.25. VI Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	128
6.26. VI Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	129
6.27. VI Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	130

6.28 VI Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	131
6.29. VII Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	132
6.30. VII Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	133
6.31. VII Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	134
6.32. VII Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	135
6.33.VII Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	136
6.34.VIII Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	137
6.35. VIII Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	138
6.36. VIII Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	139
6.37. VIII Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	140
6.38. VIII Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	141
6.39. VIII Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	142
6.40. VIII Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	143
6.41. VIII Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	144
6.42. IX Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	145
6.43. IX Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	146
6.44. IX Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	147
6.45. X Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	148
6.46. XI Numaralı Bileşiğın FT-IR Spektrumu	149
6.47. XI Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu	150
6.48. XI Numaralı Bileşiğın Değişik Sıcaklıklarda Ölçölmüş Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	151
6.49.XI Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	152
6.50. XI Numaralı Bileşiğın Fosfor İle Eşleşmiş ¹ H NMR Spektrumu	153
6.51. XI Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	154
6.52. XI Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmiş Fosfor İle Eşleşmiş ¹³ C NMR Spektrumu	155
6.53 .XI Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı.	156
6.54. XII Numaralı Bileşiğın Kütle Spektrumu.	157
6.55. XII Numaralı Bileşiğın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	158
6.56. XII Numaralı Bileşiğın X-Işını İle Çözölmüş Yapısı	159

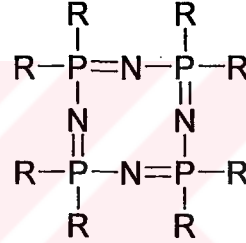


GİRİŞ

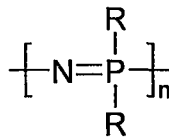
Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından ibarettir. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı lineer ,bir kısmı ise halkalı yapıdadır. Bu bileşiklerde her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır, fakat azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Tipik üç örnek; siklik trimer (Şekil 1.1), siklik tetramer (Şekil 1.2) ve yüksek polimer (Şekil 1.3)'dir. Fosfora bağlı R grubu; halojen, pseudohalojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil ,aril gibi organik grupların geniş bir çeşidi olabilir.



Şekil 1.1. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotrifosfazatrien



Şekil 1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış siklotetrafosfazatetraen



(n= 15000)

Şekil 1.3. Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazene polimeri

Fosfor-azot bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazene türlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir

fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü, nonlineer 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 çalışmanın amacı, spermidin türevi fosfazenin (I)'in monofonksiyonlu reaktiflerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını araştırmak, sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak ve uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapmaktır.

Çalışmada, önce çıkış maddesi olarak kullanılan spermidin türevi fosfazen (I) bileşiğini hazırlamak için; spermidin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien reaksiyonu dietileter-hekzan (3:5) çözücü karışımında trietilamin bazı varlığında yapıldı. Bu reaksiyonda, spirobino (I) ve spiro-ansa (II) yapısında olmak üzere iki ürünün oluştuğu gözlemlendi. Spermidinin spirobino(I) yapısındaki fosfazen türevinin; anilin, 2,4-dimetiltiyofenol ve ter-bütülin ile reaksiyonları incelendi.

Spirobino (I) yapısındaki ürün ile 2,4-dimetiltiyofenol reaksiyonunu incelemeyden önce, 2,4-dimetiltiyofenolün halkalı fosfazenler ile ne tip reaksiyon verebileceğini görmek bakımından ; heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,4-dimetiltiyofenolün reaksiyonu incelendi.

Heksaklorosiklotrifosfazatrien ile spermidinin reaksiyonunda spirobino (I) ve spiroansa (II) yapısında iki ürünün oluştuğu gözlemlendikten sonra; trimer üzerinde bulunan klorlardan birkaçını değiştirerek spermidin ile oluşturacağı ürünlerdeki farklılığı görmek bakımından trimerin aril ($N_3P_3Ph_2Cl_4$) ve alkil ($N_3P_3Cl_2(NHBu^1)_4$) türevlerinin spermidin ile reaksiyonları da ayrıca incelendi.

Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^{13}C , 1H NMR, FT-IR spektrofotometresi, X-ışını kırınım teknikleri ile incelendiler. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri verildi.

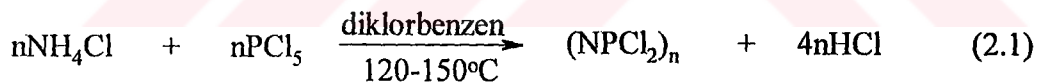


2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

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

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



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; $(\text{NCl}_2)_3$ (%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 çözücülerde çözünmezler. Böylece halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 1.1 ve Tablo 1.2)[Audrieth, Steinmann , 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943]

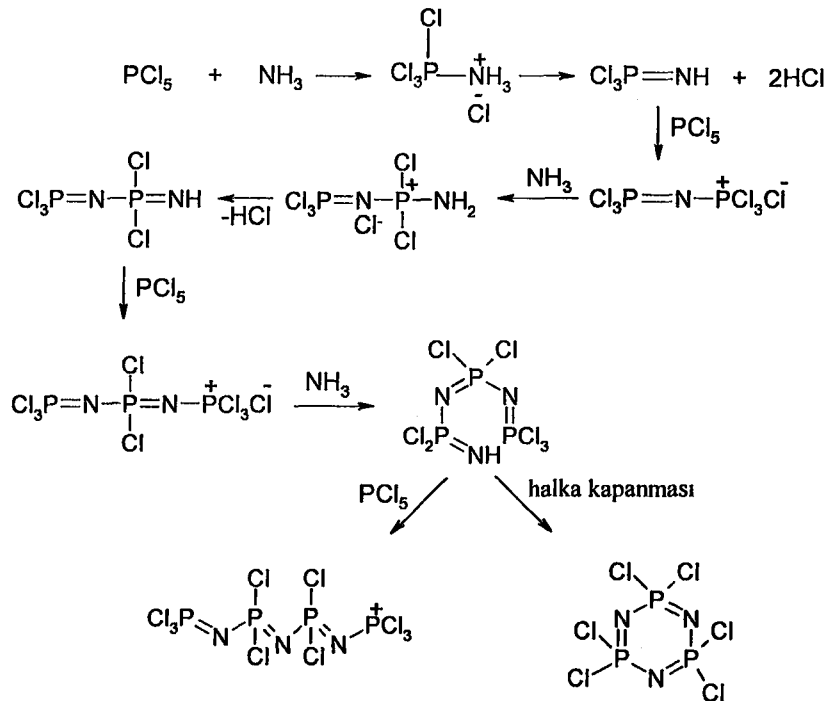
Tablo 1.1.Halkalı Fosfazenerin Bazı Fiziksel Özellikleri

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

Tablo 1.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

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

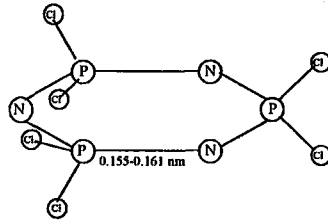
(PNCl₂)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki şekilde yazmak mümkündür (2.2) [Walker, 1972].



(2.2)

2.2.Fosfazendeki Bağlanma Teorileri

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

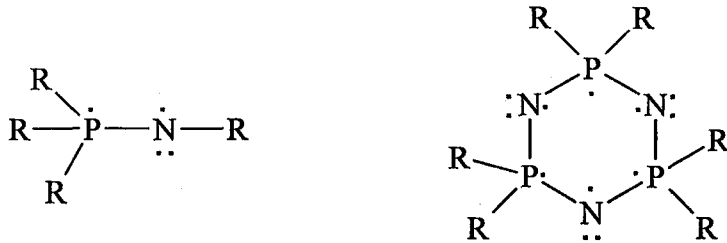


Şekil 2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı

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

2.2.1.Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler

Fosfor-azot bağlı bileşiklerin geniş bir sınıfı, dikoordinasyonlu azota bağlı tetrakoordinasyonlu fosforun bulunduğu bir yapı olarak bilinir. Monofosfazenler ve siklotrifosfazenler bu bağlanma düzenlenmeleri ile karakterize edilirler (Şekil 2.2) .



Şekil 2.2.Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları

Böyle bileşiklerde, azot üzerinde kalan bir elektron fosfordaki bir elektron ile π -bağını oluşturmak üzere etkileşime girer ve azot üzerinde çiftlenmemiş bir orbitali işgal eden bağ yapmadan kalan elektronları kullanırlar.

Bileşiklerin bu sınıfındaki bazı bağlanma anormalliklerini ele alırsak, şu şekilde sıralayabiliriz;

- 1.Fosfazenin halka ve zincir yapısı şaşırtıcı bir şekilde karardır.
- 2.Fosfazendeki fosfor-azot bağ uzunluğu tek başına kovalent σ -bağları için beklenenden daha kısadır. En kısa iskelet bağ uzunluğu, en fazla elektronegatif ligandların bulunması ile ilgilidir.
3. Asimetrik bir ligand düzenlenmesi varılmadıkça, genelde halka etrafındaki iskelet bağ uzunlukları birbirine eşittir.
- 4.Siklik ve polifosfazen yapısında bulunan fosfor üzerindeki iskelet bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. Azottaki açı değişimi de 120° ile 148.6° arasındadır.
- 5.Bazı siklik fosfazenler düzlemseldir, bazıları da bükülmüştür. Fakat, bükülmenin varlığı veya yokluğu molekülün kararlığında çok az etki gösterir.
6. Özellikle elektron verici ligandlar fosfor atomuna saldırdığı zaman, siklofosfazen iskeletindeki azot atomları, temel koordinasyon mevkisi görevini yapar.
- 7.Delokalizasyonun artmasıyla birlikte oluşan batokromik ultraviyole kaymalarında olduğu gibi, normal olarak organik π -elektron sistemleri ile ilişkili olan spektral etkiler, siklo veya polifosfazenlerde bulunmazlar.

Böylece, mono-, siklo-, veya polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağı, bir kovalent σ -bağından farklıdır ve organik aromatik bileşiklerin σ - π bağ ailesine benzerlik göstermez.

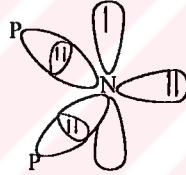
2.2.2.Azotun Bağlanma Özellikleri

Fosfazenlerde 120° lik bir halka açısı, sp^2 tipindeki bir hibritleşmeyi akla getirir ve çiftlenmemiş bir orbital radyal olarak diktir ve diğer bir elektron fosfor ile π -tipi etkileşmeleri için kullanılır. Azottaki daha geniş bir açı, hibritleşmedeki bir

değişimi gösterir. Çünkü, çiftlenmemiş elektronların daha fazla s karakterde olduğu farzedilir. Fosfora bağlı σ -bağları daha fazla sp karakterine sahiptir ve bir elektron, fosfor ile azotun 2pz orbitalinin ekstra etkileşimleri için kalır. Çiftlenmemiş elektronlarını kullanan fosfazenlerdeki azotun hibridizasyon düzenlenmesi, aminlerinkine benzerlik gösterirler.

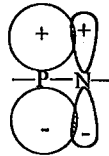
2.2.3. Fosforun 4s veya 4p Modeli

Fosfazenlerin yapıları hakkındaki yaygın görüşe göre; iskeletteki azot atomları, fosfora σ -bağı ile bağlanarak iki orbital ile sp^2 hibritleşmesi yapar, üçüncüsü ise çiftlenmemiş bir orbitaldir ve radyal olarak yönelir. Kalan elektron bir pz orbitalini işgal eder ve bu orbital normal olarak yönelmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Azot üzerindeki elektron dağılımı

Fosfora saldıran ligandlar yeteri kadar elektronegatif iseler; 3d, 4s ve 4p orbitalleri, azotun 2pz orbitali ile yeterli şekilde etkileşime girebilmek için büzülürler. Fosforun 4p orbitallerinin simetrisi bir $p\pi$ - $p\pi$ bağı oluşumu için kullanılır (Şekil 2.4).

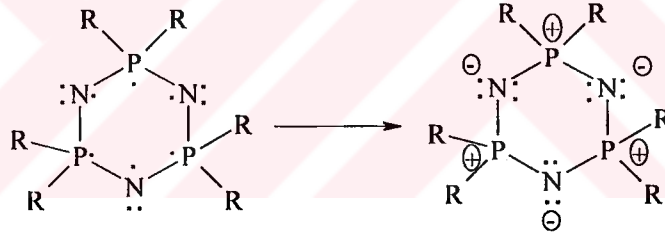


Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $p\pi$ - $p\pi$ bağı

Bu model P-N bağının neden kısa olduğunu açıklar ve P-N bağı kuvveti, ligandın elektronegativitesinin artması ile artar, fakat bu, halka bükülmesinin molekülün kararlığı üzerine neden çok az etkisi olduğunu açıklamaz ve organik tipli elektron delokalizasyonunun etkilerinin neden gözlenmediğini açıklamaz veya bir P-N bağının bükülmesi için gerekli sınır değerin neden düşük olduğunu açıklamaz. 4p orbitalinin büyüklüğü ve yayılmış olması sebebiyle, spektroskopik ölçümler ve fiziksel testleri algılayamayan bir sistem oluşur, fakat bu yayılmışlık π örtüşmesinin zayıflamasına yol açar ve bağ kuvvetinde azalmaya neden olur.

2.2.4.Zwitterionik Fosfazen Modeli

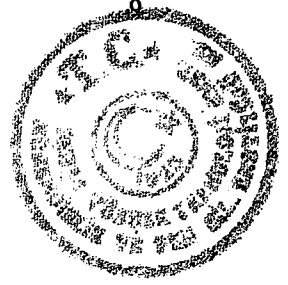
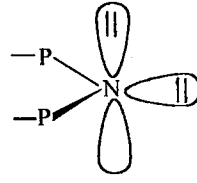
Bir siklotrifosfazen için zwitterionik yapısı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Fosfordan azota elektron transferi

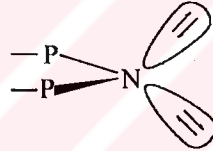
Böyle bir model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının neden kısa olduğunu kesin olarak açıklar ve bu, katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur.

Mamafih, yüksek polar iskelet yapısı, iyonik belirteçlere karşı reaktivitenin yüksek olduğunu gösterir, fakat bu sadece bir varsayımdır ve deneysel gerçekleri içermez. Bundan başka, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline kabul edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi

Bu çiftlenmemiş ve radyal çiftlenmemiş orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmesiyle olan bir hibritleşme değişimini destekler (Şekil 2.7). Bu tetrahedral düzenlenmeye, P-N-P bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, siklik trimerler ve daha yüksek siklik türler için makul olmayan bir durumdur. Bu modelin önemli bir değeri vardır, çünkü bu, polar olmayan bir modele kadar uzanan yapılar sahasında bir ekstrem olarak tanımlanır.



Şekil 2.7. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar

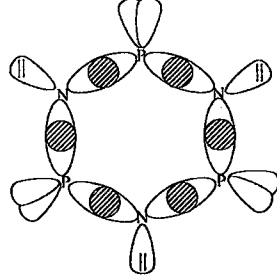
2.2.5.d π -p π Modeli

Fosfazenlerdeki bağlanma için d π -p π modelinin gelişimi ile ilgili teorinin dayandığı temel tahminler şöyle sıralanabilir:

(1) Atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerine, σ orbitallerinden ayrı olarak muamele edilir. Böylece, organik aromatik bileşiklere Hückel Kuralı'nın uygulandığı gibi, π orbitalleri elektron delokalizasyonu için imkan sağlıyorken ve ek moleküler kararlılık sağlıyorken, σ orbitalleri de delokalize olmuş bir çatı gibi şekil alır.

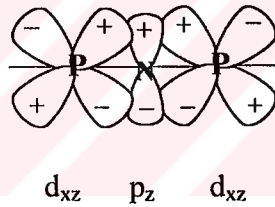
(2) σ bağ çatısı, fosfor ve azot orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Azottan gelen orbitaller iki tane $2sp^2$ lobudur ve fosfordan gelen orbitaller de iki tane $3sp^3$ lobudur. Fosforun kalan iki tane sp^3 orbitali ligand ile σ bağları oluşturur, oysa azotta kalan sp^2 orbitali çiftlenmemiş elektronlar içerir (Şekil 2.8). sp^3 tetrahedralinin kısmen

bükülmesini gerektirir, çünkü fosfordaki halka açısı her zaman 109.5° 'den ziyade 120° 'ye daha yakındır.



Şekil 2.8. Fosfor ve azottaki s,p orbitallerinin örtüşmesi

(3) Fosfor-azot arasındaki π bağları, fosforda 3d seviyesinde kalan değerlik elektronları tarafından gerçekleştirilir. Bir $3d_{xz}$ orbitali ile azotun bir elektronlu p_z orbitalinin örtüşmesi, bir $d\pi-p\pi$ bağı oluşturur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Fosfordaki d_{xz} ve azottaki p_z orbitallerinin örtüşmesi

2.3.Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.3.1.IR İncelemeleri

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

in 895 cm⁻¹ ve yksek polimerler in 750 cm⁻¹ bglgesindedir. Cnkbu yasaklanmş bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda 1200-1400 cm⁻¹ bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bglgelerden bahsederler. Tablo 2.1'de karakteristik P-N titreşim frekansları görölmektedir.

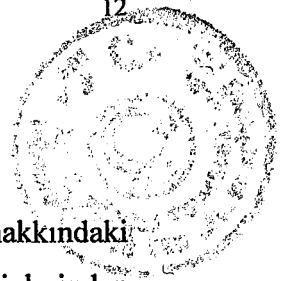
Tablo 2.1. Siklo- ve Polifosfazenler in Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

Bileşik	n =				
	3	4	5	6	≈15,000
(NPCL ₂) _n	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
[NP(NHMe) ₂] _n	1180	-	-	-	1255,1200
[NP(NMe ₂) ₂] _n	1195	1265	-	-	1240,1280
[NP(NHPh) ₂] _n	-	-	-	-	1180-1220
[NP(NHMe)(Ph)] _n	1122	1240	-	-	-
[NP(SET) ₂] _n	1150	-	-	-	-

Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırırlar (Tablo 2.1). Alkilamino süstitüentleri bulunduğunda; ligand, P-N gerilmesi üzerinde küçük bir sterik etki gösterir. Bazı alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları (cm⁻¹)

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



2.3.2.Kütle Spektrometresi

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

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

Tablo 2.3.Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Bileşik	1.İyonizasyon Potansiyeli (eV)
$(NPCl_2)_3$	10.26	$(NPCl_2)_4$	9.80
$(NPCl_2)_5$	9.83	$N_3P_3Cl_3Br$	9.38
$N_3P_3Cl_3Br_3$	9.72	$[NP(NMe_2)_2]_3$	7.85

2.3.3.Nükleer Manyetik Rezonans

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



2.3.3.1 ^{31}P NMR'ı

^{31}P NMR kayma verilerinin önemli bir kısmı, siklo-ve polifosfazenler ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler için elde edilmiştir. Bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.4'de verilmiştir. Tabloda %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağıl kimyasal kaymalar verilmiştir.

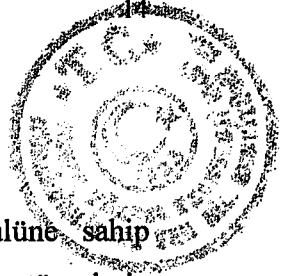
Tablo 2.4. Bazı Fosfazenler için ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	20
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ -gem	20.6
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$	18.6
$\text{P}(\text{SPh})_2$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ -gem	46.8

2.3.3.2 ^1H NMR'ı

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun içinde bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe_2 ligandında bulunan protonlar, $\pi = 7.27$ '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, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ için 7.20 'den, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_7$ için 7.08 'e kadar değişen π değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, "parmakizi" teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

2.3.4. X-ışını kırınımı



X-ışını kırınım çalışmaları; $(\text{NPR}_2)_{3-6}$ veya $(\text{NPR}'_3)_2$ formülüne sahip bileşiklerin siklik, $(\text{NPR}_2)_n$ formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin lineer tipli yüksek polimerler olduğunu göstermiştir. X-ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [Allcock, 1972].

Tablo 2.5.Fosfazenerin Yapısal Özellikleri

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

Tablo 2.5'de görüldüğü gibi , siklo- ve polifosfazenerdeki fosfor-azot bağ uzunluğu 1.47-1.62 Å° arasındadır. Tetramerin P-N bağ uzunluğu, trimer ile karşılaştığında 0.03 Å° daha kısadır. Düzlemsel ve bükülmüş siklofosfazenerin her ikisi de bulunmaktadır.

2.4. Halofosfazenlerin Tiyoller İle Reaksiyonları

Tiyoller ile halofosfazenlerin reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibi (2.3) genelleştirilebilir



Pratikte RSH nükleofilleri hemen hemen her türlü kararlı merkaptan ve ditiyollerini içerebilirler. Reaksiyonların çoğunda serbest tiyollerin yerine sodyum tiyolatlar kullanılır. Aşağıda gözlendiği gibi (2.4) bazı durumlarda sodyum klorür reaksiyon ortamında tuz olarak çöker.



Serbest tiyoller kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri uzaklaştırmak için genellikle trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz kullanılır. Halojen atomu X ; flor, klor veya brom olabilir ve halofosfazenin kullanılması polimerizasyonun derecesine etki etmez. Reaksiyon hemen hemen her çözücünde olur.

Bu tip nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları , organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollarından biridir. Bu reaksiyonlar genelde az sayıda yan reaksiyon veren temiz proseslerdir. Ürünler genellikle kolay temizlenen ve karakterize edilen kararlı katılardır.

2.4.1. Alkiltiyofosfazenlerin Genel Özellikleri

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

Tamamen süstitüe olmuş alkiltiyofosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilir beyaz kristal katılardır. $[NP(SBu^m)_2]_3$ gibi alkiltiyofosfazenlerin de sıcaklığında renksiz sıvıdır.

2.4.2. Sübstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi

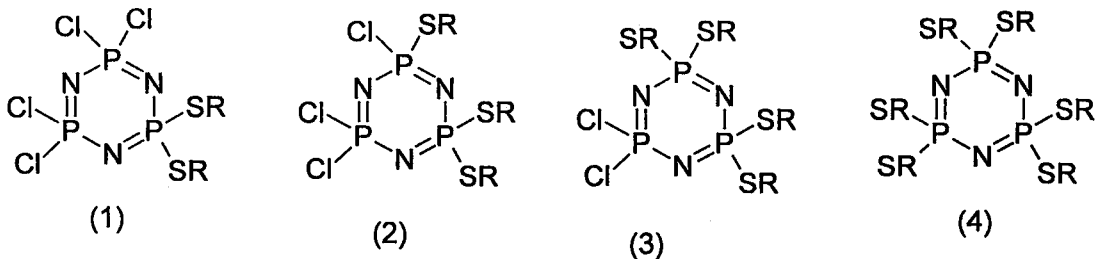
Nükleofilin rolü hakkında kullanışlı bilgiler, tamamlanmamış sübstitüsyon örneklerinin incelenmesi, sübstitüsyon reaksiyonunun yoluna dair kanıtlar, yan reaksiyonların etkileri, diğer sübstitüentlerin reaksiyon üzerindeki etkisi ve fosfordaki siklizasyon proseslerinin sonuçları ile elde edilir.

2.4.2.1.Halojenin Yerdeğiştirme Derecesi

Benzende $n\text{-BuS}^-$, EtS^- , $n\text{-PrS}^-$ ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonu heksatiyaalkil türevlerini verir, fakat PrS^- veya sikloheksil- S^- gibi dallanmış reaktifler yalnızca tetrasüstitüe ürünler verirler. Benzende $[\text{NP}(\text{SPh})_2]_3$ türevinin hazırlanması için ağır reaksiyon şartları gerekir. Reaksiyon çözücüsünün bu reaksiyonda tiyoalkil ve tiyoaril nükleofillerinin reaktivitesi üzerine büyük etkisi vardır. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

2.4.2.2.Halojenin Yerdeğiştirme Yolları

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde sübstitüsyon ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir. Deneysel veriler klorofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin geminal olduğunu göstermektedir. $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SEt})_6$, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_2$ bileşikleri örnek olarak gösterilebilir (Şekil 2.10).



R= Ph veya Et

Şekil 2.10. Klorofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonları sonucu oluşan bileşikler



2 nolu bileşik izole edilememiştir.

2.4.2.3.Çözücünün Etkisi

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

Reaksiyon çözücüsü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için süstitüsyon sırasında susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, diokzan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Bunun aynısı diğer çözücüler , reaktif olarak kullanılan tiyoller içinde geçerlidir. Baz 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.

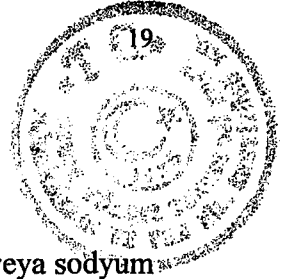
İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünlülüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyum merkaptidlerin çözülebildiği fakat sodyum klorürün çözülmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu tip çözücülere girerler .

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin , alkoksit, ariloksit veya merkaptid iyonlarını iyonizasyona uğratarak , süstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Bu görüşü destekleyen deliller Shaw ve Carroll'in heksaklorosiklotrifosfazen ile ariltiyo ve alkiltiyo bileşiklerin reaksiyonlarının incelenmesinden elde ettiği sonuçlar ile sağlanmaktadır. Çözücü dimetilformamid olduğu zaman , tamamen süstitüe olmuş izopropiltiyo ürünü elde edilirken , benzen çözücü olarak kullanıldığı zaman yalnızca iki, tetrahidrofuran kullanıldığı zaman ise dört klorürün yerdeğiştirdiği görülmüştür. Genel olarak süstitüsyonun kolaylığı

sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır. ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietileter. Bu sıra reaktifte Na^{\oplus} iyonunun solvasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki; dimetilformamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon heterojendir. Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde aşık bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir. Örneğin oda sıcaklığında dietileterde etan-, propan-, butan- veya izobütantiyol yalnızca iki halojen atomuyla yer değiştirir. Reaksiyon süresi ve reaktif konsantrasyonu artırılrsa bile normal olarak başka reaksiyon olmaz. Bununla birlikte eterin kaynama noktasında geri soğutucu altında 7 gün ısıtılarak yapılan reaksiyonundan bir tetrakis-(etiltiyol) türevi izole edilebilmiştir. Tetrahidrofuranda geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonda ise; tamamen süstitüe olmuş etan-, n-propan -, n-butan- ve benzil tiyol türevleri elde edilmiştir. Fakat dallanmış alkantiyoller (izopropil veya sikloheksil) yalnızca tetrakis türevleri vermiştir [Shaw,1966](Tablo 2.6). Alkolleme ve aminleme gibi diğer nükleofilik süstitüsyonlar farklı çözücülere karşı bu kadar hassasiyet göstermezler. [Allcock, 1972].

Tablo 2.6. Sodyum alkil tiyolarlar ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın Reaksiyonları

Çözücü	Reaktantlar		A/B mol oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Ürünler Verim (%)
	A	B			
THF	EtSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.0	Kaynama noktasında, 25 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SEt})_6$ (%76)
THF	Pr^nSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.6	Kaynama noktasında, 30 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPr}^n)_6$ (%88)
THF	Pr^iSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.6	Kaynama noktasında, 35 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SPr}^i)_4$ (%76)
THF	Bu^nSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.2	Kaynama noktasında, 30 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SBu}^n)_6$ (%44)
THF	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SNa}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.7	Kaynama noktasında, 35 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_{11})_4$ (%67)



2.4.2.4. Kullanılan Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile tiyol etkileştirilmeden önce ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Bu tip reaksiyonların çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin yüksek sıcaklıklarda sertleşmesi için olanlarında baz konulmayabilir. Fakat bu durum da bile bir HCl tutucunun varlığı prosesi önemli derecede kolaylaştırır. Baz yokluğunda alkantiyoller ve feniltiyoller kloro veya alkoksi siklofosfazenler ile ısıtıldığı zaman süstitüsyon olmaz.

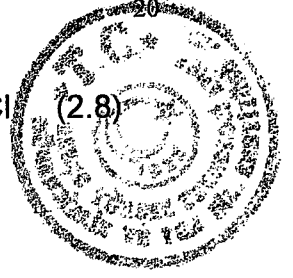
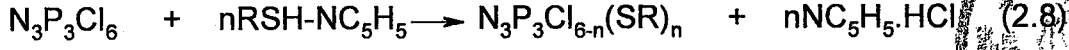
Tiyollerin sodyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydır. Aynı zamanda yan ürün olan NaCl'ün uzaklaştırılması da kolaydır. Tiyollerin sodyum tuzları , tetrahidrofuran veya eterde çözülmüş reaktif üzerine metalik sodyumun ilavesiyle hazırlanır. Ayrıca, HCl tutucu olarak trietilamin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (2.5). Bu yöntem özellikle spirosiklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır.



Bu reaksiyonlarda hidrohalid tutucu olarak bir bazın bulunması tam anlamıyla gerekmez , çünkü bu tip bazı reaksiyonlar bir baz olmaksızın da gerçekleşir. Sodyum karbonat , tiyolleme prosesinde hidrohalid tutucu olarak kısmen kullanılır (2.6 ve 2.7) .



Ayrıca tiyolleme reaksiyonlarında baz olarak piridin kullanılabilir [Shaw, 1966] (2.8). Ancak bu reaksiyonlar eser miktarda neme karşı bile oldukça hassastır. Ayrıca piridin heksaklorofosfazen ile izole edilebilir ve kristal yapıya sahip bir bileşik oluşturur [Allcock, 1972].



2.4.2.5.Sıcaklığın Etkisi

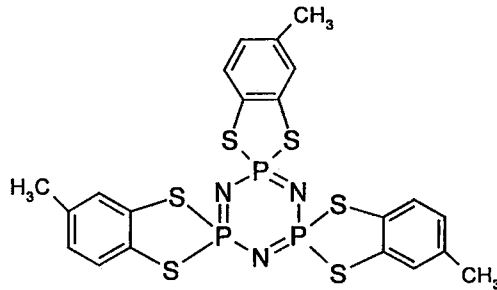
Merkaptanların veya sodyum tuzlarının reaksiyonlarında çözücü olarak dimetilformamid kullanıldığı zaman , bozulma reaksiyonlarından kaçınmak için sıcaklık 100°C' nin altında tutulmalıdır. Etan, propan, bütan veya izobütantiyolün sodyum tuzları ile heksaklorosiklotrifosfazatirenin eterde oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyonları sonucu bis türevleri meydana gelir [Shaw, 1966](Tablo 2.7).

Tablo 2.7. Sodyum alkil tiyolatlar ile heksaklorosiklotrifosfazatirenin Reaksiyonları

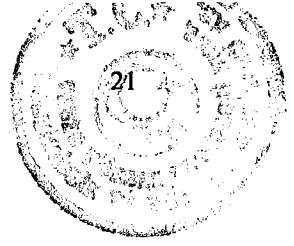
Çözücü	Reaktantlar		A/B mol oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Ürünler Verim (%)
	A	B			
Eter	EtSNa	N ₃ P ₃ Cl ₆	8.8	Oda sıcaklığı,48 saat	N ₃ P ₃ Cl ₄ (SEt) ₂ (%62)
Eter	Pr ⁿ SNa	N ₃ P ₃ Cl ₆	6.5	Oda sıcaklığı,48 saat	N ₃ P ₃ Cl ₄ (SPr ⁿ) ₂ (%84)
Eter	Bu ⁿ SNa	N ₃ P ₃ Cl ₆	8.5	Oda sıcaklığı,48 saat	N ₃ P ₃ Cl ₄ (SBu ⁿ) ₂ (%66.5)

2.4.2.6.Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları

Uygun bir baz ve çözücü varlığında heksaklorosiklofosfazatrien, 3,4-ditiyoltoluen ile etkileştirildiği zaman her fosfor atomunda halkalaşma olur (Şekil 2.11) . Piridin kullanımasına rağmen trietilamin veya susuz sodyumkarbonat da HCl tutucu olarak kullanılır.



Şekil 2.11. Heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 3,4-ditiyoltoluenin reaksiyonunda oluşan bileşik



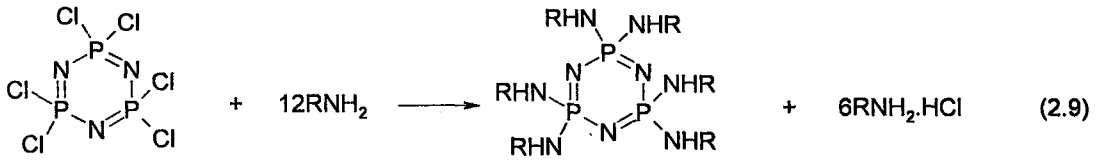
2.4.2.7 .Reaksiyon Mekanizması

Tiyolleme sırasındaki reaksiyon mekanizmasının doğası, hidroliz, aminoliz, metatetikal değişim ve halofosfazenlerin iskelet değişimi reaksiyonlarının mekanizmaları ile bağlantılıdır. Tiyolleme reaksiyonlarının mekanizmaları hakkındaki bazı gerçekler, tamamen sonuçlandırılmamış olmakla beraber aşağıda toparlanmaya çalışılmıştır:

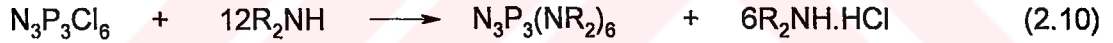
- a) Reaksiyon ortamına baz ilave edilmeden bir tiyol ile halofosfazen arasındaki direkt reaksiyon, süstitüe fosfazenlerden daha ziyade bozunma türlerinin veya yan ürünlerin oluştuğu yavaş bir reaksiyondur. Sodyum tiyolatlar kullanıldığında güçlü bir baz ortama konulduğunda reaksiyon hızlıdır. Bu durum, tiyolat iyonlarının normal süstitüsyon sırasında reaktif türler olduğunu gösterir
- b) Süstitüsyon derecesi ve halojenin yer değiştirme biçimi nükleofilin sterik karakterine bağlıdır. Dallanmış alkiltiyolatlar oldukça zor süstitüsyon verirler.
- c) Alkiltiyo süstitüentlerin elektronegatifliği kloro gruplarından daha düşük olmasına rağmen alkiltiyolat iyonları nongeminalden daha ziyade geminal olarak süstitüe olurlar. Cl-P-SR grubunun polarlanabilirliğinin, Cl-P-Cl grubununkiyle karşılaştırıldığında daha yüksek oluşu, bu davranışın sebebi olarak önerilmiştir.

2.5. Halofosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazenler, primer ve sekonder aminler ile hidrojen halojenür ayrılması şeklinde reaksiyona girerler ve amino süstitüe fosfazenleri oluştururlar. Nitekim, amonyak yada primer aminler , heksaklorosiklotrifozfazen ile aşağıda gösterildiği (2.9) gibi etkileşime girerler.



Aminin aşırısı çoğu kez hidrohalojenür tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler de halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile yer değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar (2.10).



Reaksiyonların çoğu içinde aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücüde yapılabilir. Ayrıca reaksiyonlar sıvı amin hatta heterofaz (su-organik) çözücü ortamında da yapılabilir.

Son yıllarda aminoliz reaksiyonları epeyce ilgi çekmektedir ve bazılarının mekanizma bilgileri mevcuttur. Birçok amin ile fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir.

Aminoliz reaksiyonları , $(\text{NPCl}_2)_3$ ile olduğu kadar diğer siklik ve lineer fosfazenlerle ve fluoro ve bromo fosfazenlerle de yapılabilir. Aminofosfazenlerin, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak kullanımının araştırılmasına rağmen bunların şimdiye kadar ancak biyomedikal özellik gösterdiği bulunmuştur.



2.5.1.Sübstitüsyona Aminin Etkisi

2.5.1.1.Primér Aminler İle Sübsititüsyon

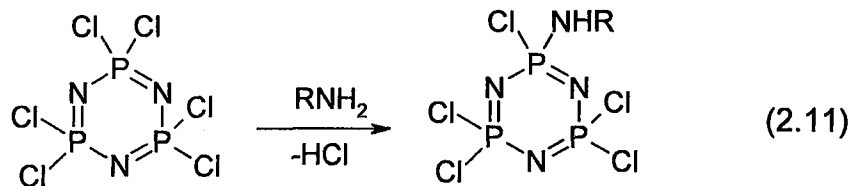
a.Dallanmamış Alkil Aminler

Genellikle dallanmamış primer alkil aminler, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidirler. Örneğin oda sıcaklığının altında metil aminin aşırısı ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonu hızlıdır ve heksakis metil amino türevi $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_3$ oluşur. Benzen veya eterde $(\text{NPCl}_2)_3$ ile n-propilamin, n-bütülamın, n-pentilamin ve n-hekzilamin reaksiyonları benzer sonucu vermektedir (Tablo 2.8) [Shaw ,1976].

Tablo 2.8 . Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

Hidroklorür	E.n (°C)	Serbest baz	E.n (°C)
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{NHEt})_6.\text{HCl}$	197	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHEt})_6$	118
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n).\text{HCl}$	184	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6$	59
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n).\text{HCl}$	132	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n)_6$	48

Bununla birlikte, reaksiyon şartları yeteri kadar ılıman ise; özellikle halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi sübsititüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütülamın, n-propilamin, etilamin, metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa, mono amino penta kloro türevleri hazırlanabilir (2.11).





Metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonları non-geminal ve geminal mekanizmaların her ikisini de izlemektedir ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHMe})_2$ 'nin üç izomeri elde edilmektedir. Lehr , bunların geminal izomer trans (E.n:128°C), non-geminal trans izomer (E.n:103°C) ve non-geminal cis izomer (E.n: 149°C) olduğunu göstermiştir [Lehr 1967].

b.Dallanmış Pirimer Alkil Aminler

İzopropilamin, izobütülamın, sekonder-bütülamın ve sikloheksilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyona sokulursa bütün klorlar yerdeğıştirir (Tablo 2.9) [Shaw ,1976].

Tablo 2.9 . Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

Hidroklorür	E.n (°C)	Serbest baz	E.n (°C)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^i)_6.\text{HCl}$	203	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPri})_6$	81
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^i)_6.\text{HCl}$	211	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^i)_6$	59

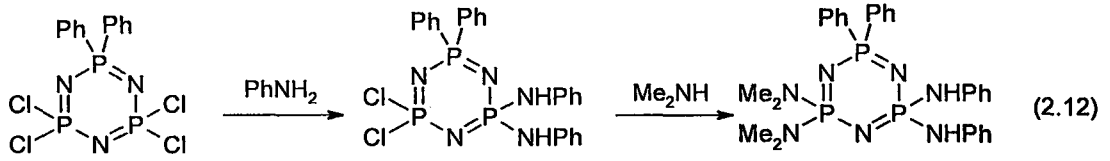
Yaklaşık oda sıcaklığında ılıman şartlarda tetrasübstitüe ürünler oluşmaktadır. İlıman şartlar halojenin kısmi yer değıştirmesine sebep olur. Örneğın izopropilamin , $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyona girince; mono-,di-,tetra- ve hekza sübstitüe ürünler meydana gelir. İzopropilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonu sonucu non-geminal ve geminal ürünlerin her ikisi de oluşur (Tablo 2.10) [Shaw, 1978].

Tablo 2.10.İzopropilamin Türevi Fosfazenler Ve Erime Noktaları

Bileşik	E.n(°C)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^i)$	55-56
gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	114
trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	76-78
Cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	98-99

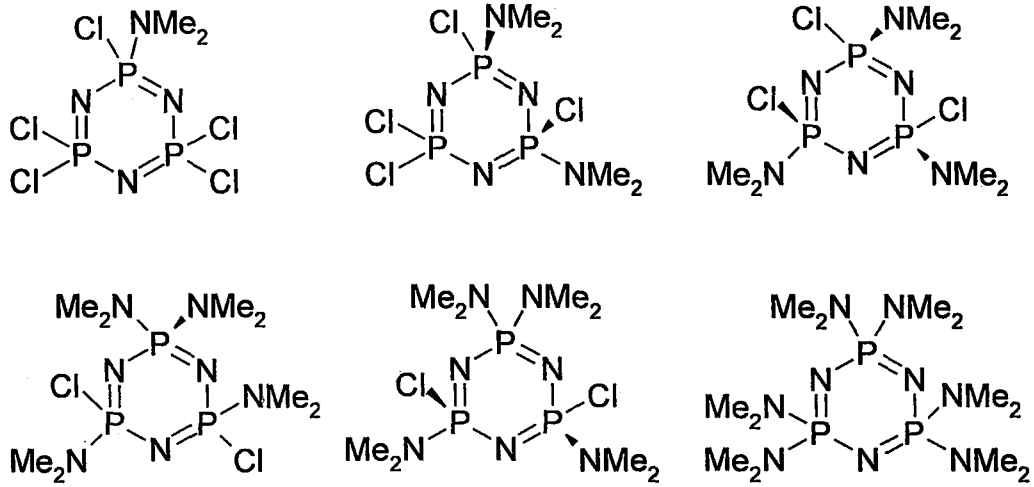
c.Aromatik Primer Aminler

p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyona sokulduğunda bütün klor atomları yer değiştirir. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazenin ilk önce anilin daha sonra dimetilamin ile reaksiyonu sonucu geminal ürün oluşur (2.12).



2.5.1.2.Sekonder Aminler İle Sübstitüsyon

Dimetilamin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak mono-, di-,tri- , tetra- ve heksametil (Şekil 2.18) türevi ürünleri oluştururlar (Şekil 2.12) .

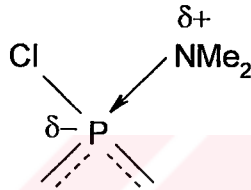


Şekil 2.12 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler



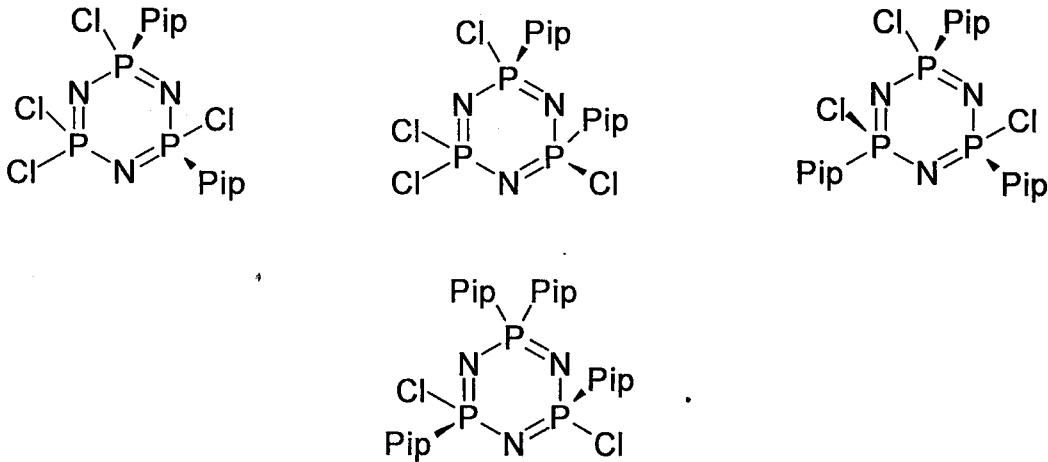
Pentakis bileşiği henüz izole edilememiştir , fakat dimetilaminin aşırı ile $(\text{NPCl}_2)_3$ ksilenin kaynama sıcaklığında reaksiyona sokulduğunda heksakis(dimetilamino) siklotrifosfazen hazırlanabilmektedir.

Tris süstitüsyon sırasında geminal ürünler oluşmasına rağmen, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dimetilamin reaksiyonunda non-geminal mekanizma görülmektedir. Bunun sebebi, indüktif etkiden dolayı dimetilamin grubunun fosfor atomuna elektron aktarması ve aynı iskelet atomuna nükleofilik saldırıyı geciktirmesi şeklinde açıklanabilir.



c.Siklik Sekonder Aminler

Piperidin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak non-geminal-cis-bis , non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis ve heksametil türevi ürünleri oluştururlar (Şekil 2.13).

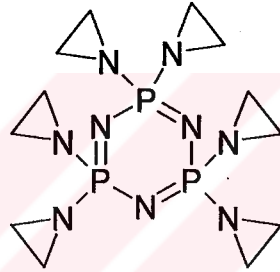


Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler



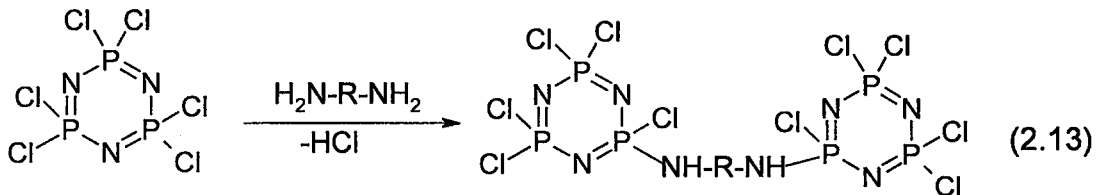
Kropacheva ve çalışma arkadaşları $(\text{NPCl}_2)_3$ ile pirolidin ve morfolinin reaksiyonlarını incelemiştir. Benzen veya eterde morfolin ile, sıcaklığın artırılması ve morfolinin konsantrasyonunun büyütülmesi ile bir mono,iki bis, iki tris, iki tetrakis, bir pentakis ve bir heksakis morfolin türevi hazırlanması mümkündür [Kropacheva 1962, Kropacheva 1966].

$(\text{NPCl}_2)_3$ ile etilenimin (aziridin) reaksiyonları detaylı olarak çalışılmıştır. Böcek chemosterilant'ı olarak heksakis(aziridin)siklotrifosfazten (Şekil 2.14) büyük miktarlarda hazırlanmaktadır.



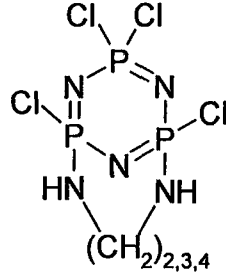
Şekil 2.14. Heksakisaziridinsiklotrifosfazatrien

Alifatik diaminler ile trimerin reaksiyonundan köprülü ürünler elde edilir (2.13)



Bu reaksiyonun sonu siklomatriks polimerlerin oluşumuna yöneliktir. 4,4'-diaminodisikloheksilmetan, heksametilendiamin, pentametilendiamin, m- ve p-fenilendiamin ile köprülü bileşikler oluşur.

Nitekim, etilendiamin, 1,3-propilendiamin ve 1,4-bütüldiamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonunda aynı halkada iki fosfor atomu arasında meydana gelen siklizasyon ile "ansa" tipi bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.15).



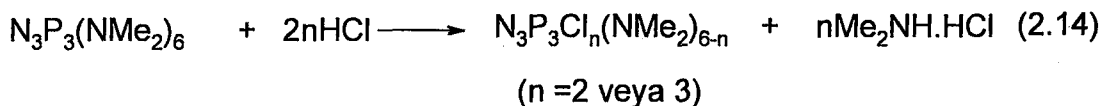
Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik

2.5.2. Aminoliz Reaksiyonuna Diğer Süstitüentlerin Etkisi

Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının reaktifliğine geminal fenil süstitüentlerin etkisi araştırılmıştır. Verilen amin ile fosfazenin reaktifliğinde $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ sırasında keskin bir azalma olduğu bulunmuştur. Bu, fenil gruplarının kuvvetli sterik etki göstermesi ve elektron çekme özelliklerine dayandırılarak açıklanmıştır.

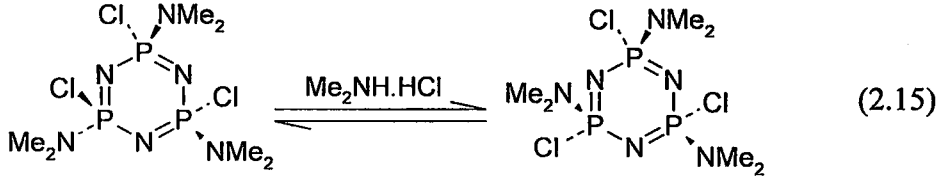
2.5.3. Süstitüsyon Süresince cis-trans İzomerleşmesi

Hekzakisdimetilaminosiklotrifosfazatrien, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6$ ile HCl'in ksilende 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonundan ; cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4$ (e.n = 104°C), cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ (e.n= 152 °C), trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ (e.n= 105 °C) elde edilir (2.14) [Shaw ,1975].





Aminoliz reaksiyonlarının bir ürünü olan aminhidroklorür de cis-trans izomerizasyonuna sebep olur (2.15).



İzomerizasyonun aynı türü, piperidinklorosiklofosfazenler ile de meydana gelir. Çözücü etkileri bu proses için oldukça spesifikdir. Çünkü izomerleşme benzen yada eterde meydana gelmez. Fakat kloroform, asetonitril yada piridinde meydana gelir. Benzen veya eterde bazı amin hidroklorürlerin az çözünürlüğünün bir faktör olabileceğine inanılmaktadır. Ancak bu tek sebep değildir. Aminhidroklorürün yapısında oldukça önemlidir. Nitekim tetra-n-bütilyum klorür, piridinyum klorür, metil amonyum klorür, tetrametilamonyumklorür, dimetilamonyumklorür ve hatta lityum klorür ilavesi dönüşümü hızlandırabilir. Halojen değişikliği fosfora bağlı klor atomu ile amin hidroklorür arasında olmaktadır. Nitekim, pentakovalent ara ürün oluşumu yada iyonlaşma işleminde fosfordan klorürün uzaklaşması, amin ligandlarının cis-trans pozisyonunda yönlendirmelerini sağlar.

2.5.4. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Siklofosfazenlerin aminolizinde oldukça detaylı çalışma olmasına rağmen, sübstitüsyon mekanizmasına yada halojenin yerdeğiştirmesine, reaksiyon hızına, reaksiyon çözeltisinin etkisi hakkında oldukça az bilgi vardır. Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter yada THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. İdeal olarak, reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı, ancak aminofosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çoğu kez çözücü donma noktası veya kaynama noktası temel alınarak seçilmektedir. Farklı çözücülerde klorürün yerdeğiştirmesi ile ilgili çalışılmış örnekler vardır. Bunlar da farklı sonuçlar vermişlerdir, fakat bu farklılıkların değişik reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

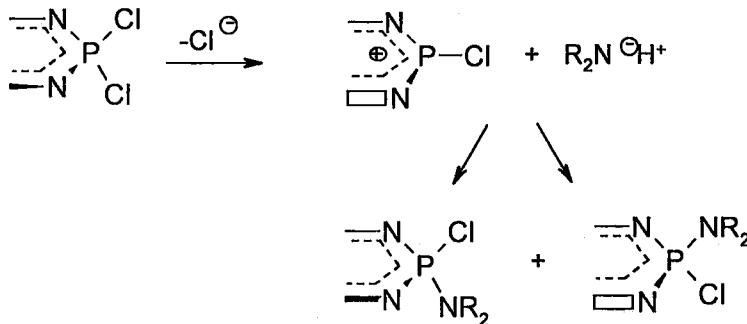
Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyon hızına etki eder ve amin grupları ile yerdeğıştiren halojen atomu sayısını artırır. Bundan dolayı , düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlıyor iken özellikle büyük hacimli süstitüentler için bütün halojen atomlarının yerdeğıştirmesi yüksek sıcaklıklarda olur.

2.5.5.Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi

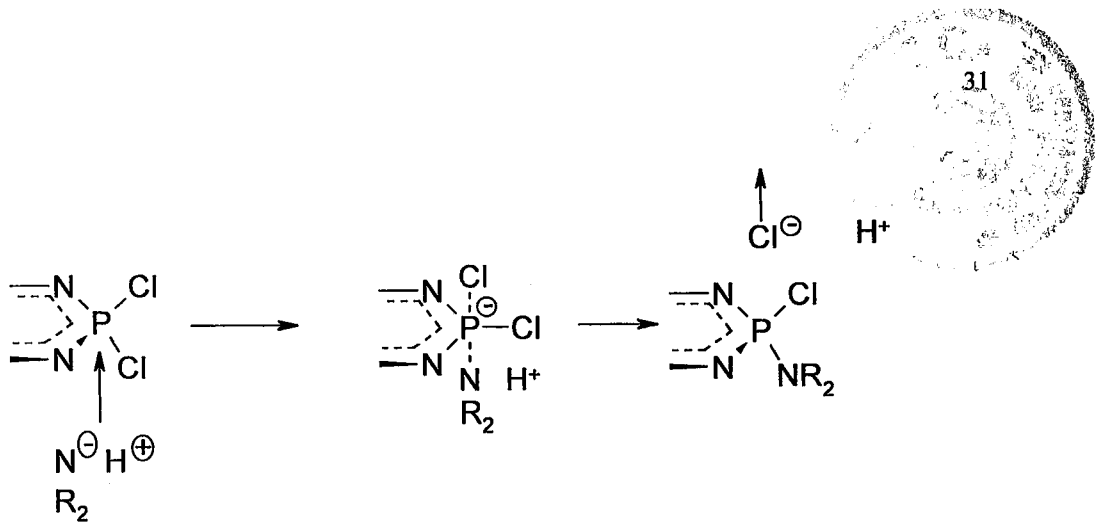
Hidrohalojenür tutucusu olarak çoğu reaksiyonlarda aminin aşırısı kullanılır. Fakat, çok az durumda ve özellikle nükleofilin zayıf baz olması durumunda HCl uzaklaştırıcısı olarak trietilamin kullanılır. Su-organik heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir.

2.5.6.Reaksiyon Mekanizması

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla da gerçekleşebilir.Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 2.16). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi dört koordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipiramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ki, bu durum klor iyonunun fosfordan dissosyasyonu (ayrılması) ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 2.17).

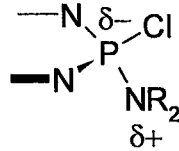


Şekil.2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



Şekil 2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Eğer halofosfazenin aminolizi S_N^2 tipi mekanizma izliyorsa , amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır. Fosfora aminin indüktif elektron vermesi ve fosforun dz^2 orbitallerine azotun ortaklanmamış elektronlarının göçünü içeren π etkilerinin her ikisi, fosfordaki elektron yoğunluğunu artırır ve buda nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler

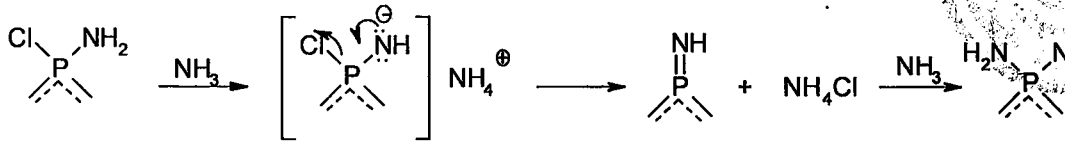
Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yanaşmasını yavaşlatır. Nitekim , non-geminal sübstitüsyon yolu , çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren yada hacimli amin üniteleri için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal sübstitüe ürünler oluşturması beklenir. Eğer , S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici sübstitüentin varlığı durumunda daha kolaylaşır. Çoğu durumda daha çok geminal sübstitüsyon ürünleri oluşmaktadır ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler.

Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

- a) Geminal sübstitüsyon mekanizması $(\text{NPCl}_2)_3$ ile aziridin, anilin, tert-bütülamın ve amonyak reaksiyonlarından elde edilen veriler ile belirlenir.
- b) Non-geminal mekanizmalar dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metil anilin ile klorofosfazen reaksiyonlarında baskındır ve dietilamin ile klorofosfazenlerin reaksiyonlarında da görülebilmektedir.
- c) Metilamin ve izopropilamin geminal ve non-geminal ürünlerin her ikisini de vermektedir.
- d) Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, non-geminal trans sübstitüsyonu, cis'e göre çok daha fazla oluşur.

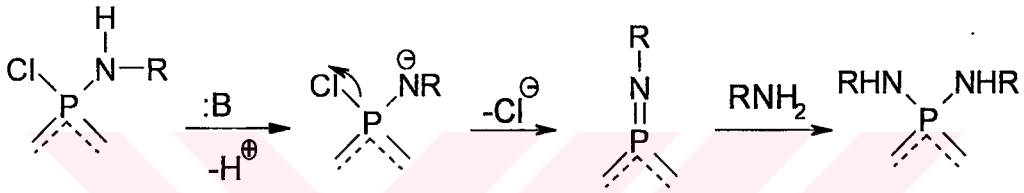
Deneysel faktörler dikkate alındığında yukarıda şematize edilen basit mekanistik seçeneklerin yetersiz kaldığı açıktır. Nitekim non-geminal reaksiyon yolu piperidin yada dimetilamin gibi hacimli, kuvvetli elektron verici aminler ile gözleniyor olmasına rağmen, bu tartışılabilir. Aziridin küçük boyutta ve zayıf bazlık göstermesinden dolayı geminal bağlanır. Büyük hacimli ve çoğu kuvvetli elektron veren aminlerden biri olan tert-bütülamın geminal sübstitüsyon yapar. Gerçekte, primer aminler, onların nükleofillğine yada büyüklüğüne bakmaksızın geminal sübstitüsyonu tercih ederler.

Aşağıda gösterilen iki mekanizma, özellikle tert-bütülamın ve amonyak ile geminal sübstitüsyon için önerilmiştir. Moller; amonyak ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyona girdiğinde başlangıçta monoamin türevin, (asla izole edilememiştir) bir protonunu amonyaka verdiğini ve imin ara ürün bileşiği oluştuğunu, daha sonra da amonyak ile hızlı reaksiyon vererek geminal diamino ürünler oluştuğunu önermiştir [Moller 1967] (Şekil 2.19).



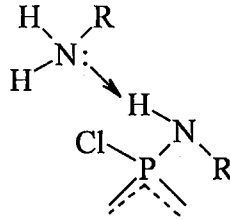
Şekil 2.19.Amonyagın Trimer ile Olan Reaksiyonu

Shaw; ter-bütülinin ile geminal sübtütüsyon için benzer bir mekanizma önermiştir [Shaw 1965](Şekil 2.20).



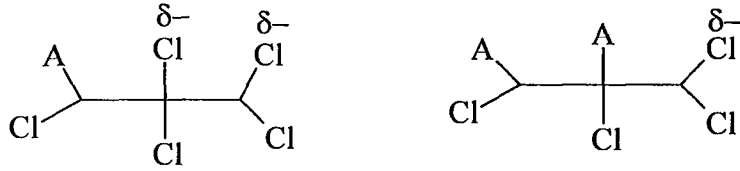
Şekil 2.20.ter-bütülinin ile sübtütüsyon

Böyle bir proses S_N^1 tipi mekanizmanın özelliklerini gösterir. Diğer bir seçenek şu şekilde gerçekleşebilir; saldıran bir nükleofil ve aşağıda yapısı gösterilen yeni hazırlanan bir grup arasında koordinasyon olur, ki böylece nükleofilin geminal saldırısı meydana gelir.



Dimetilamin veya piperidin ile $(NPCl_2)_3$ 'deki üç klor yada iki klor atomunun yerdeğiştirmesi non-geminal mekanizma ile olur ki ,oluşan ürünler trans'dır. Shaw , bunun nedeni hakkında bir açıklamayı "cis" etkiyi göz önünde bulundurularak yapmıştır [Shaw 1965, Shaw 1966].Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, trans-sübtütüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir cis-non geminal klor atomuna

transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece Şekil 2.21'de gösterildiği gibi cis halojende kısmi negatiflik oluşur.



Şekil 2.21. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi

Bir elektron verici (amino grup) ve bir elektron alıcının (halojen) planlanan prosese katkıda bulunduğu durumda bu etkinin çok büyük olduğu farz edilir. Nitekim, aminoliz S_N^2 mekanizmasıyla oluyorsa, saldıran grup nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı trans-diamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.

Halojenin yer değiştirme kolaylığı ve klor atomlarının çoğunun yer değiştirmesi aminin yapısı dikkate alınarak hazırlanan reaksiyon şartlarına bağlıdır. Örneğin, dallanmamış reaktiflere göre büyük hacimli aminlerin (özellikle ter-bütülamın) bütün klor atomları ile yer değiştirmesi için oldukça zor şartlar gerekmektedir. Baziklik ölçümleri, alkil amino sübstitüentlerin (özellikle dimetlamino grupları) iskeletteki azot atomuna kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve amin ile daha fazla halojen atomunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Bu oldukça büyük etkidir. İskelet atomlarındaki büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktifliğin azalması ile aminin sübstitüsyon derecesinin de artması beklenebilir. Fenil sübstitüe fosfazenler amino sübstitüe fosfazenlerden daha zayıf bazdırlar, fakat bunlar $(N\text{P}Cl_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Bundan dolayı aminoliz reaksiyonları $(N\text{P}Cl_2)_3 > N_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2 > N_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ şeklinde azalır. Buna rağmen $(N\text{P}Cl_2)_3$ 'deki halojen atomları ile amin gruplarının yer değiştirmesi sonucu halkadaki elektron yoğunluğu artar, ki buda S_N^1 tipi reaksiyonda geriye kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu sağlar. Buradan da monokloropentakis amino trimerlerin izolasyonunun oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır.

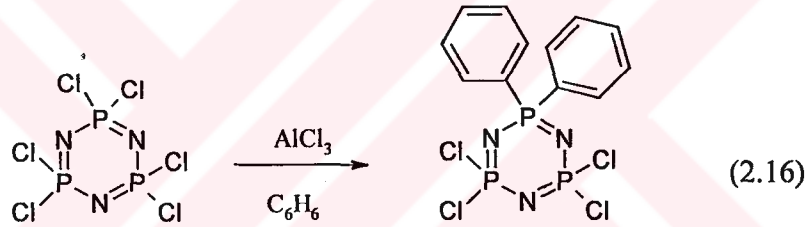


2.6.Friedel-Crafts Sübstitüsyonları

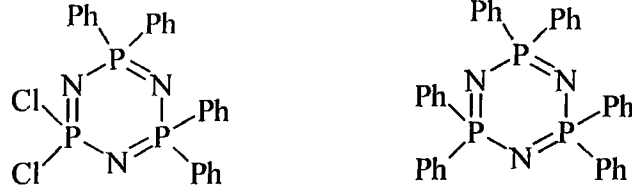
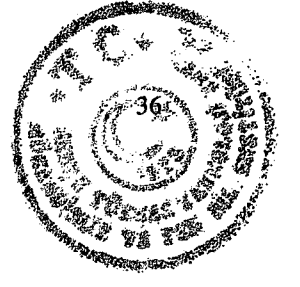
2.6.1. Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı

2.6.1.1.Fenilleme İçin Şartlar

1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrien molekülünün sentezi, ilk defa Bode ve Bach tarafından heksaklorosiklotrifosfazatrien ile benzenin, alüminyum klorür varlığında etkileştirilmesiyle yapılmıştır [Bode,1942] (2.16).



Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil grubundan daha fazlasının bağlanması için daha farklı reaksiyon şartlarının gerektiğini göstermişlerdir [Shaw 1959, Shaw 1964]. Örneğin, difenil türevi ,1:2 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazatrien ve alüminyum klorür karışımının bir-kaç gün geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılmasıyla %25-40 verim ile elde edilir. Alüminyum klorürün daha fazla oranda kullanılması verilen bu reaksiyon süresinde verimi artırmaz, fakat toz alüminyum veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını arttırdığına dair kanıtlar mevcuttur. Geminal-tetrafenil bileşiğinin %41 verimle ve beraberinde %16 verimle difenil ürününü elde etmek için altı haftalık bir reaksiyon süresi gerekir. Tetrafenil türevi elde etmek için, altı haftalık Friedel-Crafts reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak difenil bileşiği kullanıldığında verim yükseltilebilir ve heksafenilsiklotrifosfazatrien bileşiği de %6'lık verimle elde edilir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Gem-tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşikleri

2.6.1.2. Diğer Ligandların Bağlanması

Tolilsiklofosfazenler; $(\text{NPCl}_2)_3$ veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ ve toluen arasındaki alüminyum klorür varlığındaki reaksiyon ile hazırlanabilir, fakat ağır reaksiyon şartları gerektirir. Örneğin, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cl}_4$ bileşiğinin bis-tolil türevleri, $(\text{NPCl}_2)_3$ bileşiğinin toluendeki 80 saatlik reaksiyonundan hazırlanmıştır.

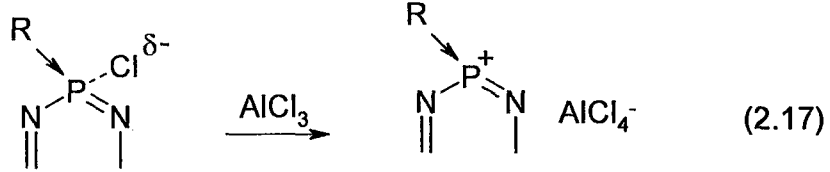
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin, klorbenzende 48 saat kaynatılmasıyla bir mono-süstitüe türev $\text{N}_3\text{P}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}_5$ ve iki izomerik bis-aril türevi $\text{N}_3\text{P}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Cl}_4$ oluşur. 11 günlük reaksiyon sonucu bir tetrakis- ve bir hekzakis($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) türevi oluşur. Klorbenzenin bu reaksiyondaki reaktivliği, bağlı olarak yüksek reaksiyon sıcaklığına göre değişir [Allcock,1972].

2.6.2. Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları

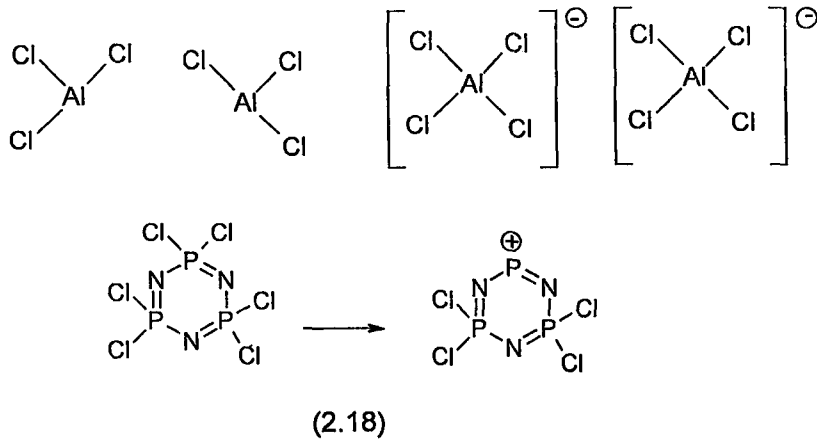
Bu işlem için önemli bir mekanizma, şu şekilde açıklanabilir: (a) $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in arilasyonu sırasında mono-, tris- veya pentakis-aril türevlerinin oluşmaması, (b) süstitüsyonun geminal yoldan yürümesi, (c) geminal-difenil veya tetrafenil gruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi Ph-P-Cl birimindeki bir fenil grubunun, Cl-P-Cl grubundaki bir klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durum da,



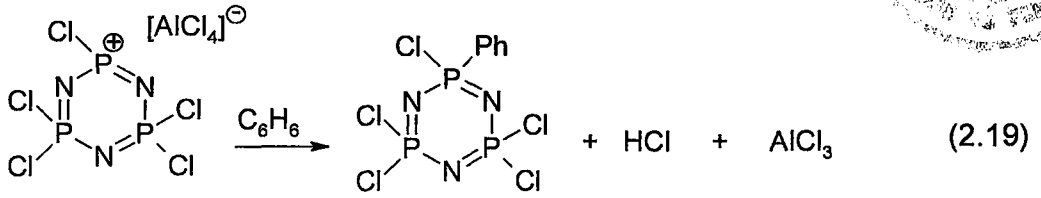
elektronun bir ligandan (bu durumda fenil) karşılanması, P-Cl bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediğini gösterir (2.17).



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 kazanılabilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki gibi, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktır. Bu adımda farklı araştırmacılar tarafından iki alternatif yorum önerilmiştir. Birincisinde, yapısı $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{AlCl}_6$ olan kompleksin izolasyonunun ve reaksiyon stokiometrisinin kanıt olarak verilmesidir ki, burada iyonize olmuş fosfazenyum yapısı (2.18) reaktif bir ara üründür.

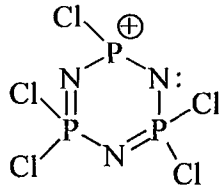


Fosfazenyum, bir aromatik molekül üzerine elektrofilik saldırı yapar. Hidrojen klorür ve alüminyum klorür serbest kalır (2.19).



Fosfazenyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer-amino fosfazenlerin alüminyum klorürün varlığındaki *cis-trans* izomerizasyonunun sebebini izah eder.

Katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri, reaksiyonun yavaş olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya büyük hacimli fenil gruplarının eklenmesinden dolayı yavaştır. Bir farklı yorum, fosfazenyum elektrofilliğinin, pozitif yükün dağıtılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni, Şekil 2.23’de gösterildiği gibi azotun ortaklanmamış elektronlarının etkisidir [Allcock, 1972].



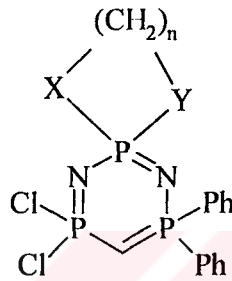
Şekil 2.23. Fosfazenyum katyonu

2.6.3.2,2,4,4,-Tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien ile Alifatik Difonksiyonlu Aminlerin Reaksiyonları

Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ ile alifatik difonksiyonlu aminlerin reaksiyonları sonucu monospiro ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.39) (Tablo 2.11). Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ ile diol ve aminoalkol reaksiyonları , diaminlerle olan reaksiyonlarından daha yavaştır. Bu



reaksiyonlarda baz olarak trietilamin veya pridin kullanılmaktadır. $N_3P_3Ph_2[X(CH_2)_3Y]Cl_2$ [$X=Y$ NH; $X=NH, Y=NMe$] bileşiklerinin ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir (Tablo 2.12). Ayrıca, bileşiklerin 1H NMR spektrumlarının incelenmesi spiro halkalarındaki metilen protonlarının eşit olmadığını göstermektedir (Tablo 2.13) [Shaw, 1988].



Şekil 2.24. gem- $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan monospiro türevi bileşikler

- (1) $X=Y=NH$
- (2) $X=NH, Y=Nme$
- (3) $X=Y=NMe$
- (4) $X=Y=NH$
- (5) $X=NH, Y=NMe$
- (6) $X=Y=NMe$



Tablo 2.11 Difonksiyonel Reaktantlar ile gem- $N_3P_3Ph_2Cl_4$ 'ün CH_2Cl_2 içerisindeki Reaksiyonları

Gem- $N_3P_3Ph_2Cl_4$ (g , mmol)	Difonksiyonel reaktant	Miktarı (g, mmol)	Baz	Miktarı (g, mmol)	Verim (%)	E.n.(°C)
1.00 2.32	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	0.172 2.32	NEt_3	0.470 4.64	60	153
1.50 3.48	$H_2N(CH_2)_3NMeH$	0.306 3.48	NEt_3	0.704 6.96	45	109
1.50 3.48	$HMeN(CH_2)_3NMeH$	0.355 3.48	NEt_3	0.704 6.96	35	136
1.50 3.48	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	0.209 3.48	NEt_3	0.704 6.96	55	143
1.50 3.48	$H_2N(CH_2)_2NMeH$	0.258 3.48	NEt_3	0.704 6.96	52	139
1.50 3.48	$HMeN(CH_2)_2NMeH$	0.206 3.48	NEt_3	0.704 6.96	45	91

Tablo 2.12 gem- $N_3P_3Ph_2Cl_4$ 'ün Monospiro Türevlerinin ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri

Bileşik	δ / ppm			$\delta(PPh_2)-$ $\delta(P-PCl_2)$ / ppm	J /Hz		
	P (spiro)	PPh_2	PCl_2		P(spiro) - PCl_2	P(spiro) - PPh_2	PCl_2- PPh_2
$N_3P_3Ph_2Cl_4$ ^b		20.6	18.1	2.5			12.7
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$ ^c	10.9	20.0	20.4	-0.4	22.0	19.4	23.0
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NMe]Cl_2$ ^c	15.0	20.2	20.7	-0.5	17.2	20.1	19.5
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_3NMe]Cl_2$ ^c	19.4	20.1	21.7	-1.6	6.5	24.1	21.5
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NH]Cl_2$ ^d	25.4	20.3	22.8	-2.5	30.1	18.4	22.6
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NMe]Cl_2$ ^d	24.0	20.6	23.3	-2.7	27.6	18.4	23.8
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_2NMe]Cl_2$ ^d	22.9	20.8	24.0	-3.2	25.2	18.3	23.7

a: $CDCl_3$ çözeltisi içerisinde % 85'lik external H_3PO_4 standart olarak kullanılmıştır.

b: Spektrum 24.15 MHz'de çekilmiştir.

c: Spektrum 162.0 MHz'de çekilmiştir.

d: Spektrum 80.95 MHz'de çekilmiştir.

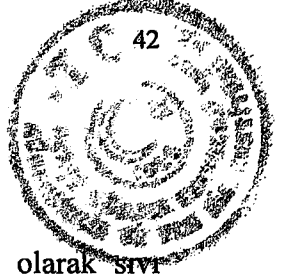


Tablo 2.13 gem- $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ^aün Monospiro Türevlerinin ¹H NMR Kimyasal Kayma Verileri

Bileşik	δ / ppm				³ J /Hz	
	NCH ₂	CCH ₂	NCH ₃	NH	PNCH ₂	PNCH ₃
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$	3.16	1.68		2.5	15	
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	3.0	1.7	2.2	2.35	2.5	
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	3.1	1.72	1.92	2.35		14.0
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NH]Cl_2$	3.37			2.5	9.2	
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NMe]Cl_2$	3.2	3.4		2.40	2.5	14.2
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_2NMe]Cl_2$	3.2			2.44		14.0

Tablo 2.14 gem- $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ^aün Monospiro Türevlerinin Oda Sıcaklığında Ölçülmüş ¹³C NMR Kimyasal Kayma Verileri [Shaw,1989]

Bileşik	C-1(i)	C-2(o)	C-3(m)	C-4(p)	J (PC-1)	J (PC-2)	J (PC-3)	J (PC-4)
$N_3P_3Ph_2Cl_4$	132,56	130,47	128,63	132,39	136,28	11,72	14,65	2,93
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$	135,54	130,5	128,3	131,21	132,78	11,15	13,62	3,02
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	135,04	130,37	128,24	131,81	139,82	10,26	13,92	2,93
	135,68	130,46		131,5	139,81	9,43		2,93
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	135,61	130,40	128,28	131,37	137,74	10,25	12,72	2,93
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NH]Cl_2$	135,11	130,54	128,36	131,33	134,28	1,98	13,43	3,02
$N_3P_3Ph_2[HN(CH_2)_2NMe]Cl_2$	135,6	130,59	128,34	131,50	136,4	10,98	13,43	3,05
	135,3							
$N_3P_3Ph_2[MeN(CH_2)_2NMe]Cl_2$	135,43	130,45	128,26	131,43	134,81	11,25	13,79	2,93



2.7.Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağı olarak sıvı kristal , seçiçi gaz geçirgen madde,gaz sensör, faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme, antikanserojen madde gibi uygulama alanları araştırılmıştır.

Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

2.7.1.Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar olmaktadır [Moriya and Kajiwara, 1995; Allcock,1995].

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri siklik yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir [Atkins and Singler, 1995; Kim and Allcock,1987] .

2.7.2.Gaz Geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O₂ , N₂ , CO₂ , He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gazları ile denemeler yapılmıştır [Allcock,1993; Peterson,1993].

2.7.3.Gaz Sensör

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ [Manners, 1996] gazı ve nem [Zerbi, 1996] için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur.

2.7.4.Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1.Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak : Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [Lahana, 1980; François, 1981].

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 [Wunsch ve Kiener, 1975; 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 Hakozaiki,1994]

4.Organ naklinde uygulamaları:1995'de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyo uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [Palma, 1995].

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilirdikleri 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].

2.7.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanma Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyum fluoroalkoksitlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında karalıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir. 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; Kober and Lederle, 1966].

Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyciler ve izolatörlerin kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Benzer şekilde muamele edilmiş asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatörlerin yapımında kullanılır. Klorofosfazanlerden sağlanan reçineler, ısıya dayanıklı kaplamaların, laminatların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca fosfazenler yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır. Uzun alkil zincirli alkoksi fosfazenler, nitroselilozun film oluşturma özelliğini geliştirir [Redjarn, 1958; Peters and Teja 1957].

2.7.6. Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri

Siklotrifosfazenin ,tavşanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarında deri yoluyla alınması sonucunda toksik bir etkisine rastlanmamıştır. Fakat fareler üzerinde yapılan çalışmalar solunum yoluyla alınması sonucunda akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir.

3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

3.1.Trimerin Spermidin ile Reaksiyonları

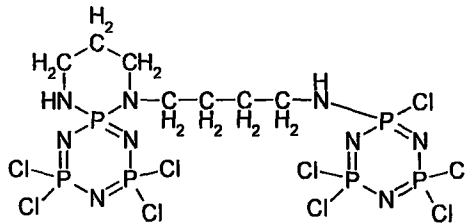
Trifonksiyonlu bir alifatik bileşiği olan spermidinin trimer ve tetramer ile reaksiyonları incelenmiştir.

Trimerin spermidin ile trietilamin varlığında asetonitril-dietileter (1:2) çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan , izole edilen başlıca bileşik bir spiro ünitesi ile bağlanmış iki fosfazen halkasını içerir [Shaw, 1991] (Şekil 3.1). Bu reaksiyondan elde edilen verim %65'dir. Reaksiyonun yapılışı ile ilgili şartlar aşağıda tablo halinde özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Trimer İle Spermidin Reaksiyonu

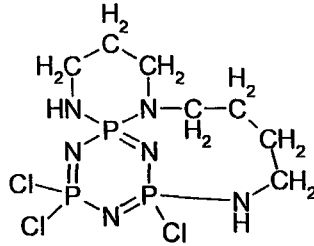
$N_3P_3Cl_6$ (g,mmol)	Et_2O- CH_3CN (1:2)(ml)	Spermidin (g,mmol)	Et_2O- CH_3CN (1:2)(ml)	$N(CH_2CH_3)_3$ (g,mmol)	Kolon kromatografisin de kullanılan çözücü sistemi	Kristallendi rme için kullanılan çözücü	Verim g (%)
7.52, 21.6	300	2.28, 15.7	75	6.58, 65	CH_2Cl_2/THF	n-heptan	5.14 (65)

Baz değiştirilmeden , çözücü olarak dietileter-hekzan (3:5) sistemi kullanıldığında ise yine bir spirobino yapısındaki fosfazen türevi (Şekil 3.1) % 60 verimle elde edilir [Labarre, 1984].



Şekil 3.1. Spirobino yapısındaki spermidin türevi fosfazen

Trimer ile spermidinin CHCl_3 içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonundan spiroansa yapısında fosfazen türevi ele geçer (Şekil 3.2)[Labarre, 1889].



Şekil 3.2. Spiroansa yapısındaki spermidin türevi fosfazen

3.2.Trimerin Anilin İle Reaksiyonları

Hakzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile anilinin , mono, 2,2-bis, 2,4-bis, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis ve hekzakis-anilin türevlerini vermek üzere reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.2). Bu reaksiyonda geminal değişim yolu baskındır. Reaksiyon sonucunda bu altı türevin ve bozulmuş yağunsı maddelerin bir karışımı elde edilmiştir. Bu türevler kolon kromatografi ile izole edilebilmişlerdir. Reaksiyon şartları değiştirilerek, elde edilen bu türevlerin verimleri de değiştirilmiştir [Shaw, 1970] (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Anilinosiklotrifosfazatrienlerin Hazırlanışı [Shaw, 1970]

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (g,mmol)	H_2NPh (g,mmol)	Çözücü	Sıcaklık	Süre (gün)	Ürünler (% verim)
10, 29	5.3, 57	Benzen	Kaynama noktasında	15	1 (%28), 2 (%4) 3 (%1)
20, 57	21.4, 230	Benzen	Kaynama noktasında	10	1 (% 28), 2 (%8) 3 (%2), 4 (%5) 5 (%15), 6 (% 9)
1.5 ,4.3	Aşırı	CHCl_3	Kaynama noktasında	30	6 (%42)



1= $N_3P_3Cl_5(NHPh)$; 2= $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$; 3= $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$; 4= $N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$
5= $N_3P_3Cl_2(NHPh)_4$; 6= $N_3P_3(NHPh)_6$

Tablo 3.3.Anilinosiklotrifosfazatrienler [Shaw, 1970]

Bileşik	E.n (°C)	Yapı
$N_3P_3Cl_5(NHPh)$	98	2,2,4,4,6:6
$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	212	2,2,4,4:6,6
$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	165	2,2,4,6:4,6
$N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$	172	2,2,4:4,6,6
$N_3P_3Cl_2(NHPh)_4$	198	2,2:4,4,6,6
$N_3P_3(NHPh)_6$	268	2,2,4,4,6,6

3.3.Trimerin Tersiyerbütülamın İle Reaksiyonları

ter-Bütülamın ile $(NPCI_2)_3$ geminal mekanizma üzerinden reaksiyona girerler. Mono-, di-, tetra ve hekza süstitüe ürünler oluşur. Tri- süstitüe ürünler oluşmamaktadır (Tablo 3.4) [Shaw, 1965].

Tablo 3.4.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

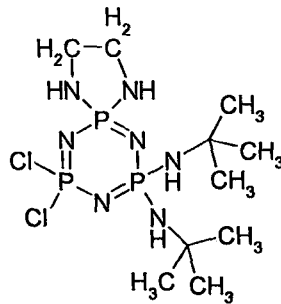
Tablo3.5. Tersiyerbütülaminosiklotrifosfazelerin Hazırlanışı [Shaw, 1965]

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

Tablo 3.6.Bazı Tersiyerbütülamino Türevlerinin ^{31}P NMR Verileri [Shaw, 1976]

Bileşik	E.n (°C)	Yapı	$\delta_{=PCINHBU^t}$ p.p.m	$\delta_{=PCl_2}$ p.p.m	$\delta_{=P(NHBU^t)_2}$ p.p.m	J_{P-N-P} /Hz
$N_3P_3Cl_5.NHBU^t$	-10	2,2,4,4,6:6	-5.3	16.0	-	40.6
$N_3P_3Cl_4(NHBU^t)_2$	120- 122	2,2,4,4:6,6		17.5	0.7	44.7
$N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$	156	2,2:4,4,6,6		19.7	2.3	48

$N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_4$ bileşiğinin etilendiaminle çeşitli şartlarda reaksiyonları incelenmiştir [Shaw 1980] (Tablo 3.7).Oluşan ürün (E.n = 154°C) Şekil 3.3'de gösterildiği gibidir.

**Şekil 3.3** $N_3P_3Cl_4(NHBU^t)_2$ ile etilendiamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşik



Tablo 3.7. Geminal $N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_4$ 'nın Etilendiamin ile Reaksiyonu

$N_3P_3(NHBU^t)_4Cl_2$ (g, mmol)	$(CH_2NH_2)_2$ (g, mmol)	Çözücü (ml)	Aminin ilave edilme süresi (saat)	Reaksiyon süresi (saat)	Geminal $N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_2$ $HN(CH_2)_2NH$
1.10,2.6	0.60 , 10	THF (100)	0.5	10.5	0.41g, %39

Geminal $N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_4$ 'nın bazı spiro türevlerinin ^{31}P ve 1H NMR Shaw ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir (Tablo 3.8 ve 3.9) [Shaw, 1990]

Tablo 3.8. Geminal $N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_4$ 'nın Spiro Türevlerinin ^{31}P NMR Verileri

Bileşik	δP_{spiro} p.p.m	$\delta P(NHBU^t)_2$ p.p.m	δPCl_2	$J(P_{spiro}-PCl_2)$ Hz	$J(P_{spiro}-P(NHBU^t)_2)$ Hz	$J(PCl_2-P(NHBU^t)_2)$ Hz
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[HN(CH_2)_3NH]Cl_2^b$	10.7	5.4	21.3	46.6	40.7	47.4
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[HN(CH_2)_3NMe]Cl_2^c$	14.7	6.3	21.9	38.5	43.4	47.5
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[MeN(CH_2)_3NMe]Cl_2^c$	18.4	6.4	22.4	31.7	43.9	50.2

a: $CDCl_3$ çözeltisi içerisinde % 85'lik external H_3PO_4 standart olarak kullanılmıştır.

b: Spektrum 80.95MHz'de çekilmiştir

c: Spektrum 24.15 MHz'de çekilmiştir.

Tablo 3.9. Geminal $N_3P_3(NHBU^t)_2Cl_4$ 'nın Spiro Türevlerinin 1H NMR Verileri $CDCl_3$ içerisinde ve 199.5MHz'lik alette çekilmiştir)

Bileşik	δNCH_2 p.p.m	δCCH_2 p.p.m	δNCH_3 p.p.m	$\delta NHBU^t$ p.p.m	$\delta NHCH_2$ p.p.m	δNCH_3 p.p.m
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[HN(CH_2)_3NH]Cl_2$	3.24	1.65	-	2.4	2.4	1.25
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[HN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	3.1	1.8	2.55	2.4	2.4	1.26
$N_3P_3(NHBU^t)_2$ $[MeN(CH_2)_3NMe]Cl_2$	3.1	1.77	2.59	2.4	-	1.25

3.4 .Trimerin Ariltiyolo Bileşikler ile Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aril tiyollerin reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibi genelleştirilebilir (3.1):

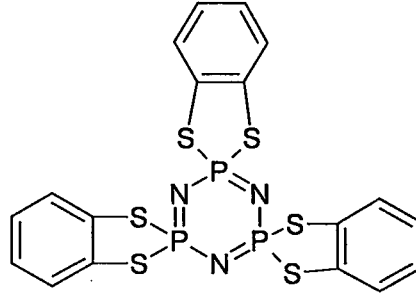


Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile ariltiyollerin reaksiyonları sonucu bis, tetrakis ve heksakis türevler oluşmaktadır (Tablo 3.10) [Shaw 1966,]. Bu reaksiyonlarda geminal değişim yolu baskındır.

Tablo 3.10. Sodyumbenzentiyoalat ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ Reaksiyonları [Shaw 1966]

Çözücü	Reaktantlar		A/B mol oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Ürünler Verim (%)
	A	B			
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.9	Kaynama noktasında, 7 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (%11) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ (%42) $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ (%22)
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.7	Kaynama noktasında, 12 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ (%22) $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ (%36)
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.7	Kaynama noktasında, 48 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ (%4) $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ (%64)
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.6	Oda sıcaklığı, 24 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (%100)
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.6	50-55°C, 6 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (%100)
Benzen	PhSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.6	Kaynama noktasında, 6 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (%24) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ (%30) $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ (%8)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile benziltiyolün THF, benzen veya ksilende geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonlarından heksakis türevi [$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_6$] oluşur [Yokoyama, 1960] (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile benziltiyolün reaksiyonu sonucu oluşan heksakis türevi bileşik

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,2-benzenditiyolün trietilamin varlığında THF içerisinde 40°C'de 96 saatte gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu $N_3P_3(S_2C_6H_4)_3$ (Şekil 3.4) bileşiği oluşmaktadır [Shaw, 1994]

Tablo 3.11. Feniltiyofosfazener E.n (°C)

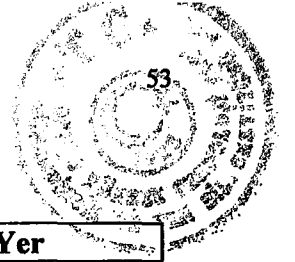
Bileşik	E.n (°C)	Yapı
$N_3P_3(SPh)_6$	153.5	2,2,4,4,6,6
$N_3P_3Cl_4(SPh)_2$	107	2,2,4,4:6,6
$N_3P_3(SCH_2Ph)_6$	77.5-78.5	2,2,4,4,6,6
$N_3P_3(S_2C_6H_4)_3$	265-268	2,2,4,4,6,6



4.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1.Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Spermidin	Sigma Ltd.	S-2626	Sentez için
Alüminyum klorür	Merck Ltd.	8.01082	Susuz, sentez için
Anilin	Merck Ltd.	8.22256	Ekstra saf, >99.0 %
Benzen	Merck Ltd.	1.01782	Ekstra saf, ≥ 99.5 %
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Fluka Ltd.	79562	≥ 98.0 %
n-Hekzan	Merck Ltd.	1.04368	Ekstra saf, ≥ 95 %
Hidroklorik asit	Merck Ltd.	1.00319	Sentez için, 32%
Metanol	Merck Ltd.	1.06008	Ekstra saf, ≥ 99.5 %
Petrol eteri	Fluka Ltd.	77380	(40°C -70°C)
Silikajel	Merck Ltd.	1.07734	0.063-0200 mm
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	1.06649	Susuz, min 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	8.22306	Sentez için, >99.0 %
2,4-dimetiltiyofenol	Aldrich Ltd.	27,544-1	95 %
Trietilamin	Fluka Ltd.	90342	Sentez için, >98.0 %
Dietileter	Merck Ltd.	1.00926	Sentez için, >99.5 %
Ter-bütülin	Merck Ltd.	8.01546	Sentez için, >99.0 %
Etilasetat	Merck Ltd.	8.22277	Sentez için, >99.0 %
Kloroform	Merck Ltd.	8.2226	Sentez için, >99.0 %
Aseton	Merck Ltd.	1.00013	Ekstra saf, 100 %
Hidroklorik asit	Merck Ltd.	1.00319	Analiz için, %32
Ninhidrin	Merck Ltd.	1.06762	Analiz için
Asetik asit	Merck Ltd.	1.00056	Ekstra saf, 100 %
n-Bütanol	Merck Ltd.	8.22262	Sentez için, ≥ 99.0 %



Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 200 MHz	Londra Üniversitesi Birkbeck College
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffraktometresi	Enraf Nonius Kappa CCD	Southampton Üniversitesi
Polarize Mikroskop	Leice Wild MPS52	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü





5.DENEYSEL BÖLÜM

5.1.Genel İşlemler

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

Kuru THF Hazırlanması

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

TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması

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

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması

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

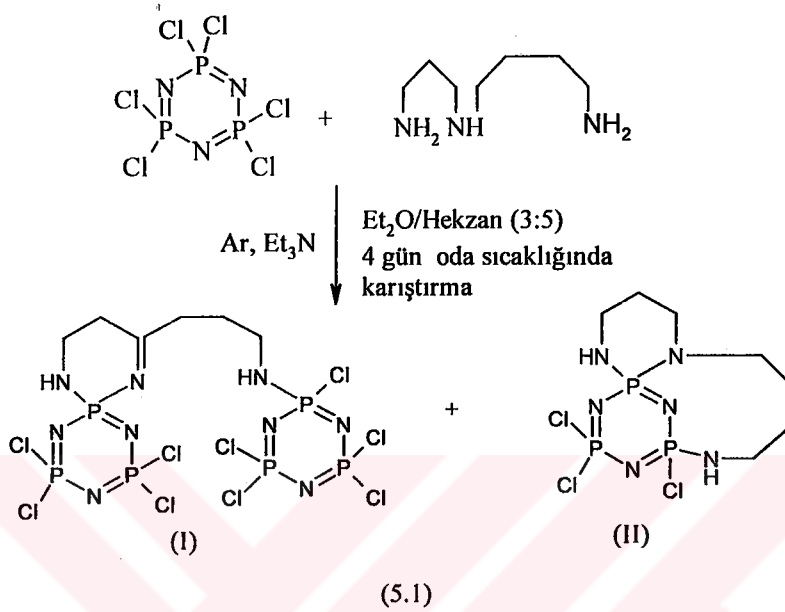
Kuru Benzenin Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan benzen argon atmosferinde moleküler elek üzerinde bir gece bekletildikten sonra kullanılmadan önce distillendi ve kullanıldı.



5.2.Deneyler

5.2.1. Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu

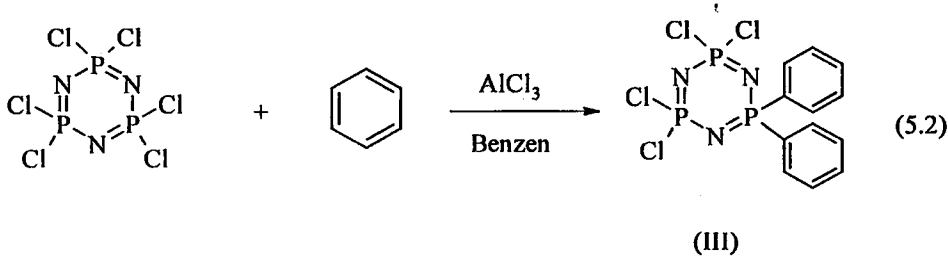


Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (9.97 g, 28.73 mmol) 650 ml dietileter-hekzan (3:5) çözücü karışımında çözüldü. Çözelti aseton-sıvı azot karışımında ($\approx -78^{\circ}\text{C}$) soğutuldu. 150 ml dietileter-hekzan (3:5) çözücü sisteminde çözülen trietilamin (9.58g, 94.7 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 ml dietileter-hekzan (3:5) çözücü sisteminde çözülen spermidin (4.48 g, 31.5 mmol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) manyetik karıştırıcı yardımı ile 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanılarak ham ürün TLC'de kontrol edildi ve iki farklı lekenin varlığı gözlemlendi [$R_f = 0.49$ (I), $R_f = 0.25$ (II)]. Yürütücü çözücü olarak diklormetan adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (100 g) kullanılarak yapılan kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile iki yağsı ürün izole edildi. Diklormetan-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (I) (e.n.: 103°C) (4.81g) (%23 verim) ve (II) (en: $174-175^{\circ}\text{C}$) (0.98 g) (% 9 verim) nolu ürünlerin yapıları; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H , ^{13}C NMR'ı ve x-ışını kırınım (II nolu ürün) yöntemlerinin uygulanmasından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



5.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu

Friedel-Craft

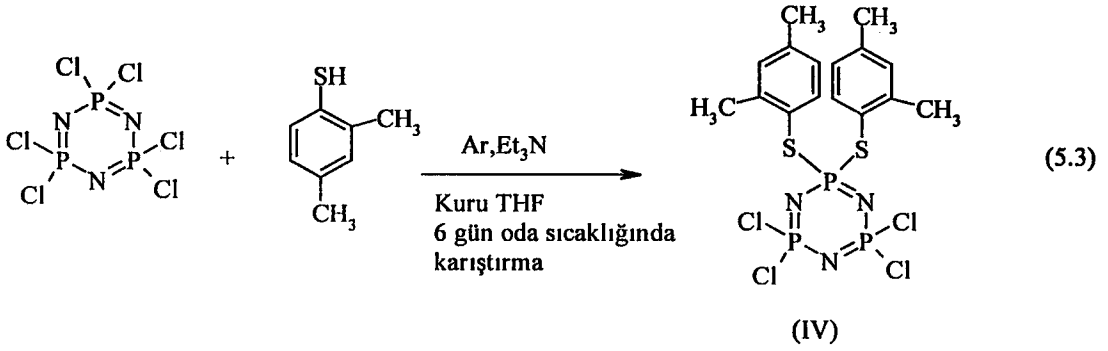


Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balonda, argon atmosferinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (7.5 g, 0.0216 mol) 65 ml kuru benzende çözüldü ve çözelti aseton-sıvı azot karışımında ($\approx 78^{\circ}\text{C}$) soğutuldu. Susuz alüminyum klorür (5.8, 0.0434 mol) hızlı bir şekilde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı $95-100^{\circ}\text{C}$). Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) gelmesi beklendi ve buzlu, 2N 200 ml HCl çözeltisine döküldü. Sulu faz benzen ile 3-4 kez ekstrakte edildi. Benzen fazları birleştirilip Na_2SO_4 'la kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak benzen uzaklaştırıldı. Sarı renkli 9.11 g ham ürün elde edildi. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3.5 cm, 90 cm) silikajel (230-400 mesh, 100 g) ile dolduruldu. Önce yürütücü olarak petrol eteri ($40-70^{\circ}\text{C}$) kullanılarak reaksiyondan etkilenmeden kalan trimer ayrıldı. TLC ile kontrol edilerek kolondan trimer gelişi bittikten sonra, petrol eteri ($40-70^{\circ}\text{C}$)-benzen (4:1) çözücü karışımı yürütücü olarak kullanıldı ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (III) alındı. Erime noktası 93°C ([Shaw 1964] en: $93-95^{\circ}\text{C}$) olup, beyaz kristal yapıdadır ve reaksiyon verimi %45'dir. Elde edilen ürünün (III) yapısı; FT-IR ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



5.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,4-dimetiltiyofenolün

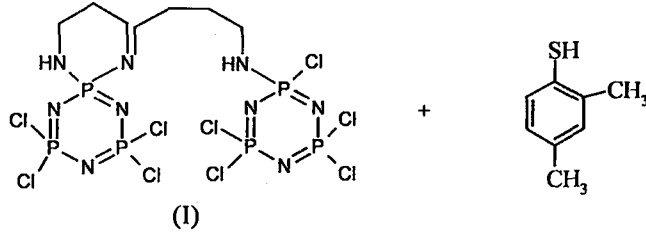
Reaksiyonu



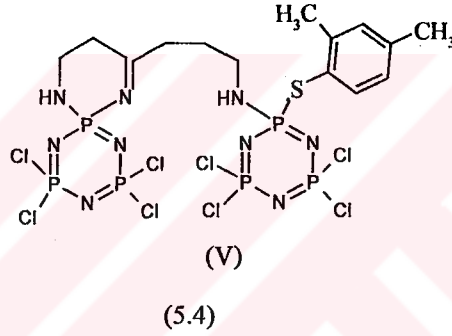
Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik reaksiyon balonunda heksaklorosiklotrifosfazatrien (2g, 0.0057 mol), 10 ml kuru THF'de çözüldü. Çözelti aseton-sıvı azot karışımında ($\approx -78^{\circ}\text{C}$) soğutuldu. Trietilamin (3.49g, 0.0345 mol) 10 ml kuru THF çözülerek ilave edildi. Daha sonra soğukta bu karışıma 30 ml kuru THF'de çözülen 2,4-dimetiltiyofenol (4g, 0.0345 mol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek karışım oda sıcaklığında ($20^{\circ}\text{C} \pm 2$) manyetik karıştırıcı yardımı ile 6 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülde. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı ve ham ürün, yürütücü çözücü THF-Hekzan (1:1) ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak (80 g) kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile ayrılarak beyaz katı ürün izole edildi. THF-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen bu ürün (IV) (e.n: $167-168^{\circ}\text{C}$) (0.74g) % 65 verimle elde edildi ve yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P NMR ve x-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



5.2.4. Trimerin Spermidin Türevi (I) ile 2,4-dimetiltiyofenolün Reaksiyonu



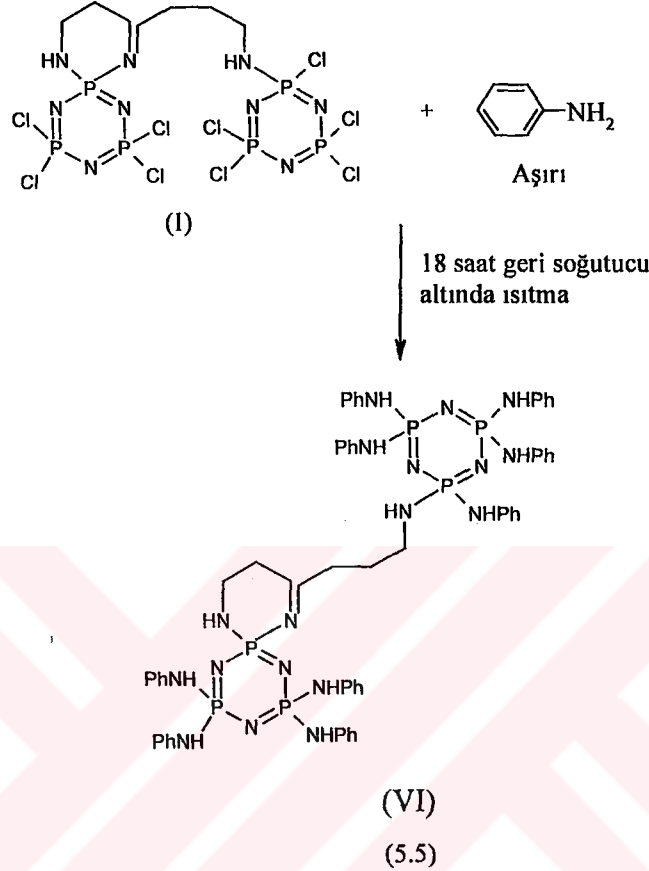
Ar, Et₃N | Kuru THF
5 gün oda sıcaklığında
karıştırma



Argon atmosferinde, üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik reaksiyon balonunda trimerin spermidin türevi, (I) (1.36×10^{-3} mol) 10 ml kuru THF'de çözüldü. Çözelti aseton-sıvı azot karışımında ($\approx 78^\circ\text{C}$) soğutuldu. Buna 8 ml kuru THF'de çözülen trietilamin (1.38g , 1.36×10^{-2} mol) eklendi. Daha sonra soğukta bu karışıma 10 ml kuru THF'de çözülen 2,4-dimetiltiyofenol (1.88g , 1.36×10^{-2} mol) yarım saat içinde damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek karışım oda sıcaklığında ($25^\circ\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülde. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün, yürütücü çözücü kloroform ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak (80 g) kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile ayrıldı, renksiz yağsı bileşik (V) izole edildi. Diklormetan-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen bu ürün (V) (e.n.: $132-133^\circ\text{C}$) (0.74g) % 65 verimle elde edildi ve yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi, ¹H, ³¹P, ¹³C NMR ve x-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



5.2.5. Spermidin Türevi Fosfazenin (I) Anilin İle Reaksiyonu

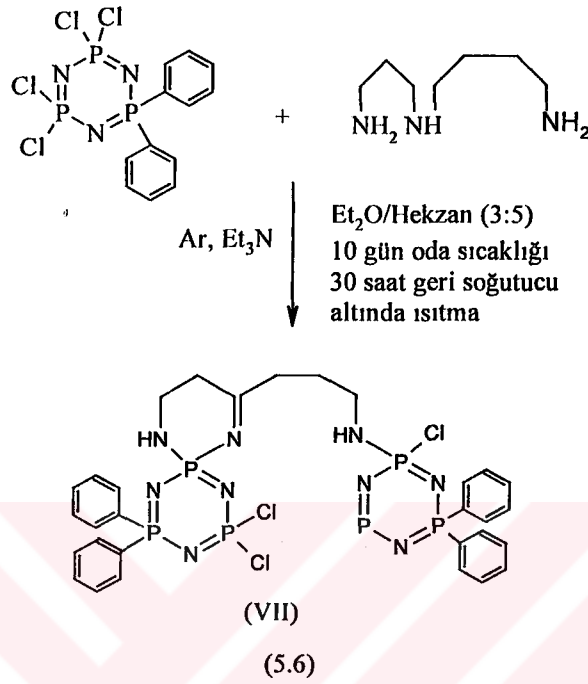


Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir reaksiyon balonunda trimerin spermidin türevi (I) (2 g, 2.73×10^{-3} mol), anilinin aşırısında (40 g, 0.430 mol) çözüldü. Karışım 18 saat geri soğutucu altında sıcaklığı 100-110°C olan yağ banyosunda ısıtıldı. Reaksiyona son verildikten sonra karışım balonunun ağzı kapatılarak 2 saat soğutma dolabında bekletildi. Reaksiyon karışımına 100 ml saf su ilave edilerek iyice karıştırıldı ve 3 defa 50 ml diklormetanla ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip, Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklormetan, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. n-Hekzanda çöktürülen ham ürün yürütücü çözücü diklormetan-etilasetat (1:1) ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (80 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile ayrıldı ve (VI) nolu ürün izole edildi. Bu ürün (VI) metanolde kristallendirildi (e.n:153°C) (2.03g) (% 65 verim). ve yapısı ; FT-IR , kütle spektrometresi, ^{31}P NMR ve x-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



5.2.6. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrien ile Spermidin

Reaksiyonu

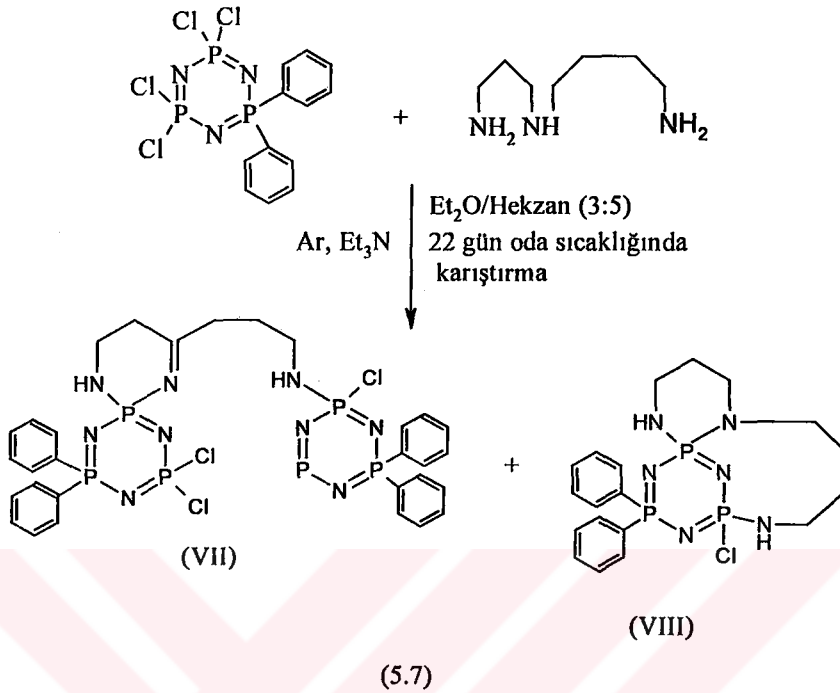


Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 500 ml'lik bir balonda N₃P₃Ph₂Cl₄ (III) (3.16g, 7.73x10⁻³ mol), spermidin (1.10g, 7.73x10⁻³ mol), trietilamin (2.39, 0.0236 mol) 400 ml Et₂O-hekzan (3:5) çözücü karışımında çözüldü. Reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı yardımıyla 10 gün oda sıcaklığında (20°C ± 2) karıştırıldı ve TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek 30 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı ve ham ürün; ilk önce diklormetan-etil asetat (1:1), daha sonra da etil asetat-hekzan (1:3) çözücü sisteminde adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (90 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile ayrıldı, beyaz renkli katı ürün(VII) izole edildi (e.n:58-68°C) (1.76g) (% 26.70 verim). Elde edilen bu bileşiğin yapısı ; FT-IR , elementel analiz, kütle spektrometresi, ¹H, ³¹P ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



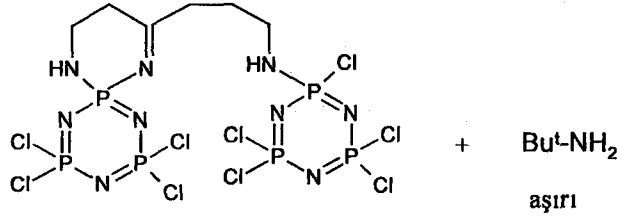
5.2.7.2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilfosfazatrien ile Spermidinin

Reaksiyonu



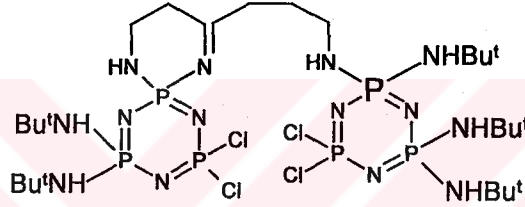
Üç boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde N₃P₃Ph₂Cl₄ (III) (7.24g, 0.0168 mol) 200ml dietileter-heksan (3:5) çözücü karışımında çözüldü. Buna 200 ml dietileter-heksan (3:5) çözücü sisteminde çözülen trietilamin (5.10g, 0.05049 mol) ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamına 50 ml dietileter-heksan (3:5) çözücü sisteminde çözülen spermidin (2.39g , 0.0168 mol) yarım saatte damla damla ilave edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 22 gün oda sıcaklığında (20°C ± 2) karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ham ürün, diklormetan-etilasetat (3:1) çözücü sisteminde TLC ile kontrol edilerek iki ürün oluştuğu gözlemlendi [Rf= 0.9 (VII), Rf= 0.36 (VIII)]. Yürütücü çözücü diklormetan-etilasetat (1:1) ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak kolon (60 g) (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile iki yağsı ürün ayrıldı. (VII) nolu ürün heksanda çöktürülerek katılaştırıldı (e.n.:58-68°C) (2,5g) (%13,23 verim). (VIII) nolu ürün, diklormetan-heksan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi (0.8g) (%10 verim) (e.n.:176°C). (VIII) nolu bileşiğin yapısı ; kütle spektrometresi, ³¹P, ¹³C , ¹H NMR ve x-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

5.2.8. Spermidin Türevi Fosfazen (I) İle ter-Bütilamin Reaksiyonu



Ar

↓
5 gün oda sıcaklığında
karıştırma



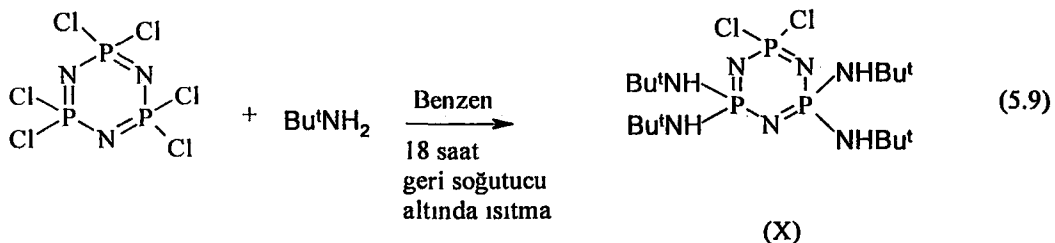
(IX)

(5.8)

Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 100ml'lik bir reaksiyon balonuna C₇H₁₆Cl₉N₉P₆ (3 g, 4,10x10⁻³ mol) ve aşırı miktarda (40 ml) ter-bütilamin konuldu ve mağnetik karıştırıcı yardımıyla 5 gün oda sıcaklığında (25°C ± 2) karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filitreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Yürütücü çözücü petrol eteri-etilasetat (2:3) karışımı ve adsorban olarak da silikajelin (70-230 mesh) (90 g) kullanıldığı kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile karışım ayrıldı ve yağsı ürün izole edildi. Hekzanda çöktürülerek katılaştırıldı. Beyaz toz katı olan bu ürünün (IX) (e.n.:165°C)(0.78g)(%21 verim) yapısı ; FT-IR, kütle spektrometresi, ³¹P NMR yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

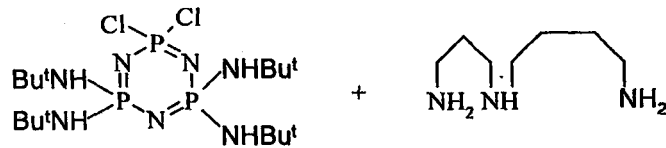
5.2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle ter-Bütilamin

Reaksiyonu

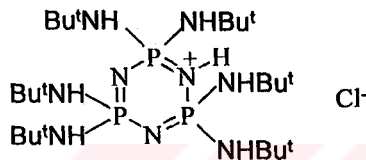


Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (10 g, 0.0287 mol) ve ter-bütilamin (24.84g, 0.340 mol) 75 ml benzende çözümlenerek konuldu, 18 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı G4 filitreden süzülde ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Yürütücü olarak THF-kloroform(1:2) çözücü sistemi ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (80 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile (X) nolu ürün ayrıldı. Diklormetan-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen bu ürünün (e.n.:156°C) (6.5g, 0.013mol) (% 48.5 verim) yapısı elementel analiz ve kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı

5.2.10. $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ ile Spermidinin Reaksiyonu



Et₃N
Benzen
10 gün geri soğutucu
altında ısıtma

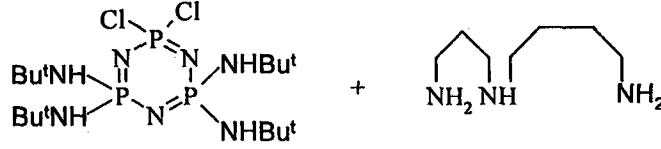


(XI)

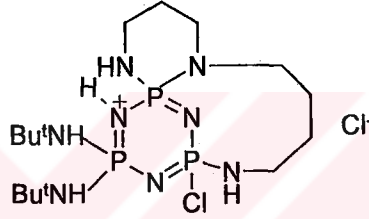
(5.10)

Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ (4.5 g, 0.091 mol), spermidin (1.29 g, 0.091 mol), trietilamin (2.76 g, 0.0273 mol) konularak 80 ml benzende çözüldü. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 10 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Trietilamin tuzları G4 filitreden süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü çözücü aseton-metanol (1:1) karışımı ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (60 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile (XI) numaralı ürün ayrıldı. Aseton-metanol (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen bu ürünün (XI) (e.n.: >280°C) (0.9g) (%12.42 verim) yapısı ; kütle spektrometresi, ³¹P, ¹H, ¹³C NMR ve X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

5.2.11. $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ ile Spermidinin Reaksiyonu



Et₃N
Benzen
10 gün geri soğutucu
altında ısıtma



XII

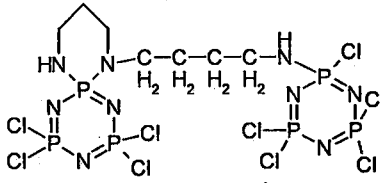
(5.11)

Argon atmosferinde üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna, $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$ (4.5 g, 0.091 mol), spermidin (1.29 g, 0.091 mol) ve trietilamin (2.76 g, 0.0273 mol) konularak 75ml benzende çözüldü. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 10 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Trietilamin tuzları G4 filitreden süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü çözücü $CHCl_3$ -THF (1:1) karışımı ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) (60 g) kullanılarak kolon (3.5 cm, 90 cm) kromatografisi ile (XII) numaralı ürün ayrıldı. Diklormetan-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen bu ürünün (XII) (e.n.:>270°C olan (0.2g) (%3.58 verim) yapısı ; kütle spektrometresi, ³¹P NMR ve X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Spermidin İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (I) Yapı Analizi

Spermidin ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu e.n. =103°C olan kristal ürün (I) elde edildi (Şekil 6.1).



(I)

Şekil 6.1. Spermidin ile trimerin reaksiyonu sonucu oluşan I nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$: 3270.48 (NH gerilmesi); 2934.94 (Alifatik C-H gerilmesi); 2873.59 (Alifatik C-H gerilmesi); 1649.99 (N-H düzlem içi eğilmesi); 1418.37 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1201 (P-N gerilmesi); 1186.24 (P-N gerilmesi); 1092.94 (C-N gerilmesi); 1016.94, 948.736, 851.326, 825.131 (Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 759.157 (N-H düzlem içi eğilmesi); 654.638 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.1)

MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z : Moleküler iyon piki 731.6 (% 100); moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 696.74; iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 659.7; N_3P_3 grubu ve beş klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 418.9; N_3P_3 grubu ve altı klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 380.9; N_3P_3 grubu , altı klor atomu, bir CH_2 ,bir NH'ın ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 356.5; N_3P_3 grubu ,altı klor atomu, dört CH_2 , bir NH'ın ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 311.8; N_3P_3 grubu , yedi klor atomu, dört CH_2 , bir NH'ın ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 277'de bulunmaktadır (Spektrum 6.2).

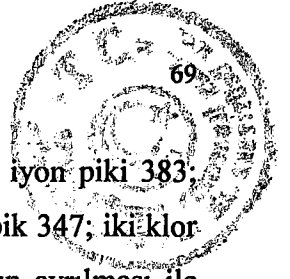
Bu bileşik (I) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.1).

Tablo 6.1.(I) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel analiz Sonuçları

Element	% C	% H	% N
Bulunan	11.38	2.04	16.03
Hesaplanan	11.40	2.20	17.16

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı $CDCl_3$ 'de alınan (I) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; iki adet A_2X spin sistemi görülmektedir. $\delta=11$ ppm'deki üçlü pik $N_3P_3Cl_4[HN-(CH_2)_3-NH]$ halkasındaki spiro fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılr. $\delta = 19$ ppm'de gözlenen üçlü pik $PNHCl$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılr. $\delta= 22$ ppm'de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar, sadece $PNHCl$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar. $\delta=22.3$ ppm'de $N_3P_3Cl_4[HN-(CH_2)_3-NH]$ 'de bulunan PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar , sadece spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar. (Spektrum 6.3).

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı $298^\circ K$ 'de $CDCl_3$ 'de alınan (I) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde ; $\delta = 11$ ppm'de spiro grubundaki fosfor atomuna ait çoklu pik görülmektedir. $\delta = 22$ ppm'de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ($^2J_{PNP}=40.12Hz$). Bu fosfor atomlarının eşlenebildiği proton olmadığı için pik değişmeden kalmıştır. $\delta = 19$ ppm'de $PNHCl$ grubundaki fosfor atomuna ait çoklu pik görülmektedir. $\delta = 22.3$ ppm'de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ($^2J_{PNP}=47.37Hz$). Bu fosfor atomlarının eşlenebildiği proton olmadığı için pik değişmeden kalmıştır. İntegral değerleri de 1.000: 0.749: 4.707 olup sırasıyla 1:1:4 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.4).



MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) m/z : Moleküler iyon piki 383; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 347; iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 313; üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 278; üç klor atomu, bir NH ve iki CH₂ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 232'de bulunmaktadır (Spektrum 6.7).

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 273°K'de CDCl₃'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumunda ABX spin sistemi görülmektedir. δ=9.2 ppm'de gözlenen üçlü pik, spiro grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl₂ ve PNHCl gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (²J_{PNP}= 41.89 Hz). δ= 25.9 ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik PCl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik, spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra PNHCl grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılr (²J_{PNP}= 41.66 Hz).δ= 26.7 ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik, PNHCl grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik, spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra PCl₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılr (²J_{PNP}= 42.17 Hz). İntegral değerleri de 1.014: 0.967:1.000 olup sırasıyla 1:1:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 6.8).

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumunda δ=9.2 ppm'de spiro ve δ= 26.7 ppm'de PNHCl gruplarındaki fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir. δ= 25.9 ppm'de gözlenen ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik PCl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun eşlenebildiği proton olmadığı için pikler değişmeden kalmıştır.(Spektrum 6.9)

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (II) bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş** ¹³C NMR spektrumunda δ=24.8 ppm'deki pik 5 nolu C'na, δ= 25.8 ppm'deki pik 2 nolu C'na, δ=26.5 ppm'deki ikili pik 6 nolu C'na (³J_{CP}= 5.08 Hz), δ= 40.9 ppm'deki ikili pik 1 nolu C'na (²J_{CP}= 2.75 Hz), δ=41.5 ppm'deki ikili pik 4 nolu C'na (²J_{CP}= 2.12 Hz). δ= 45.4 ppm'deki ikili pik 7 nolu C'na (²J_{CP}= 3.78 Hz), δ=47.8 ppm'deki pik 1 nolu C'na aittir (Spektrum 6.10)



Bu bileşiğin (II) yapısı x-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi ve elde edilen veriler aşağıda verildi (Tablo 6.2, Tablo 6.3)(Spektrum 6.11).

Tablo 6.2. II Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_7H_{16}Cl_3N_6P_3$
Molekül Ağırlığı	383.52
Sıcaklık	150(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	C_2/c
Temel Hücre Boyutları	$a=25.247 (5) \text{ Å}^\circ$ $\alpha=90^\circ$ $b= 7.4082 (15) \text{ Å}^\circ$ $\beta=108.00 (3)^\circ$ $c=16.788 (3) \text{ Å}^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	2986.1 (10) Å ³
Z	8
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.706 Mg /m ³
Absorpsiyon Katsayısı	0.930 mm ⁻¹
F (000)	1568
Kristal	Renksiz, blok
Kristal Boyutu	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³
Toplam Yansımalar	9647
Bağımsız Yansımalar	3797 [$R_{int}=0.0349$]
Son R İndisi [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1= 0.0347$, $wR2=0.0817$
R İndisleri	$R1= 0.0458$, $wR2 = 0.0872$

Tablo 6.3. II numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

P2-N2	1.6024 (16)	P3-N4	1.6386 (17)
P2-N1	1.6072 (16)	N5-C7	1.469 (3)
P2-N5	1.6344 (16)	P2-N2	1.6024 (16)
P2-N6	1.6665 (15)	P2-N1	1.6072 (16)
Cl3-P3	2.0204 (8)	P2-N5	1.6344 (16)
P1-N3	1.5670 (17)	P2-N6	1.6665 (15)
P1-N1	1.5692 (16)	Cl3-P3	2.0204 (8)
P1-Cl1	2.0000 (9)	P1-N3	1.5670 (17)
P1-Cl2	2.0111 (8)	P1-N1	1.5692 (16)
P3-N2	1.5679 (16)	P1-Cl1	2.0000 (9)
P3-N3	1.6137 (17)	P1-Cl2	2.0111 (8)
P3-N2	1.5679 (16)	N2-P2-N1	114.31B (8)
P3-N3	1.6137 (17)	N2-P2-N5	111.35 (8)
P3-N4	1.6386 (17)	N1-P2-N5	107.33 (9)
N5-C7	1.469 (3)	N2-P2-N6	109.48 (8)
N6-C4	1.482 (2)	N1-P2-N6	108.62 (8)
N6-C5	1.484 (2)	N5-P2-N6	105.33 (8)
C5-C6	1.517 (3)	N3-P1-N1	120.87 (9)
N4-C1	1.480 (3)	N3-P1-Cl1	107.62 (7)
C6-C7	1.515 (3)	N1-P1-Cl1	107.82 (7)
C3-C2	1.525 (3)	N3-P1-Cl2	108.55 (7)
C3-C4	1.536 (3)	N1-P1-Cl2	109.56 (7)
C2-C1	1.520 (3)	Cl1-P1-Cl2	100.49 (4)
Cl1-P1-Cl2	100.49 (4)	P3-N2-P2	125.56 (10)
N2-P3-N3	114.91 (9)	C4-N6-C5	112.36 (14)
N2-P3-N4	113.44 (9)	C4-N6-P2	114.50 (12)
N3-P3-N4	111.44 (9)	C5-N6-P2	118.50 (12)
N2-P3-Cl3	109.01 (7)	P1-N1-P2	121.05 (10)
N3-P3-Cl3	107.30 (7)	N6-C5-C6	113.15 (15)
N4-P3-Cl3	99.37 (7)	C1-N4-P3	118.95 (13)

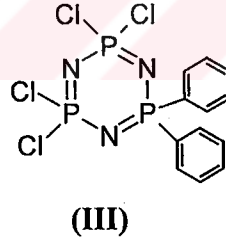
C7-N5-P2	118.69 (13)	C7-C6-C5	111.50 (16)
P1-N3-P3	120.63 (10)	C2-C3-C4	113.38 (17)
N6-C4-C3	115.74 (15)	C1-C2-C3	115.02 (16)
N4-C1-C2	113.91 (17)	N5-C7-C6	112.00 (16)
P3-N4-H4N	109.86	C1-N4-H4N	111.87
P3-N4-C1	118.97	P2-N5-H5N	111.38
C7-N5-H5N	114.24	C7-N5-P2	118.70
P2-N6-C5	118.48		

Potansiyel H-bağları

	D-H	H-A	D-A	D-H-A
N4-H4N...N3	0.712 Å°	2.4848 Å°	3.1299 Å°	149.87 °
N5-H5N...N6	0.8406 Å°	2.314 Å°	3.2175 Å°	173.15 °

6.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

Trimerin, benzen ile susuz, toz, alüminyum klorür varlığındaki reaksiyonu sonucu 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (III) bileşiği elde edildi (Şekil 6.3). Beyaz katı kristal olan bu bileşiğin (III) e.n= 93°C'dir. [Acock and Shaw, 1964]



Şekil 6.3. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (III) bileşiği

FT-IR (KBr) $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$; 3059 (Aromatik C-H gerilmesi); 2000-1600 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları); 1600 (Aromatik C=C gerilmesi); 1500 (Aromatik C=C gerilmesi); 1439 (P-Ar gerilmesi); 1221 (P-N gerilmesi); 1174 (P-N gerilmesi); 1121 (Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 748 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 723 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 583 (P-Cl gerilmesi); 508 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.12)



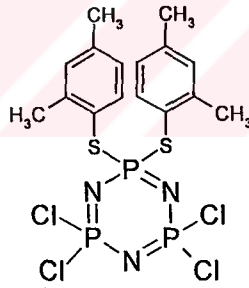
Bu bileşik (III) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 6.4).

Tablo 6.4.(III) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	% C	%H	%N
Bulunan	33.75	2.24	8.96
Hesaplanan	33.44	2.34	9.75

6.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,4-dimetil-tiyofenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi

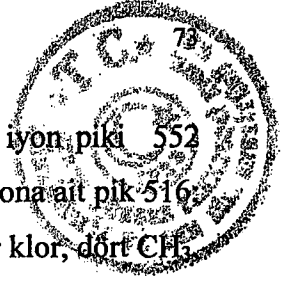
Trimer ile 2,4-dimetiltiyofenolün reaksiyonu sonucu en=167-68°C olan kristal ürün (IV) elde edildi (Şekil 6.4).



(IV)

Şekil 6.4. Trimerin ile 2,4-dimetiltiyofenolün reaksiyonu sonucu Oluşan IV nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$; 3031.51(Aromatik C-C gerilmesi); 2982.16 (Alifatik C-H gerilmesi); 2923.61 (Alifatik C-H gerilmesi); 1600.52 (Aromatik C-C gerilmesi); 1475.02,1446.37 (Aromatik C-C gerilmesi); 1197.08 (P-N gerilmesi);1094,31 (C-N gerilmesi); 824.372, 809.887(Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 584.577 (P-Cl gerilmesi)); 516.511 (P-S gerilmesi) (Spektrum 6.13)

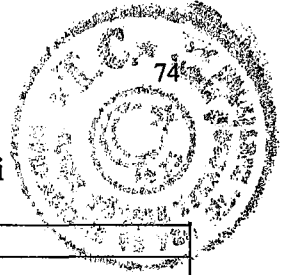


MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z; Moleküler iyon pik 552 (%100) ; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun pik 516; bir klor, dört CH₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun pik 461; bir klor, dört CH₃ dört CH grubunun ayrılması ile oluşan iyonun pik 414; bir klor, dört CH₃ ve bir C₆H₅ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun pik 385; bir klor, iki CH₃ ve 2,4-dimetiltiyofenolün ayrılması ile oluşan iyonun pik 355; üç klor, iki CH₃ ve 2,4-dimetiltiyofenolün ayrılması ile oluşan iyonun pik 281'de bulunmaktadır (Spektrum 6.14) .

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (IV) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde AX₂ spin sistemi görülmektedir. δ = 20 ppm'de PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan birbirlerini yarmazlar, sadece PR₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar (²J_{PNP} = 11.41 Hz). δ = 48 ppm'de PR₂ grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılar (²J_{PNP} = 11.34 Hz). (R = -SC₈H₉). İntegral değerleri de 2.840:1.000 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.15).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan (IV) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ¹H NMR spektrumu incelendiğinde ; δ = 1.6 ppm'de CDCl₃ içindeki suya ait pik, δ = 2.3 ppm'de 7 ve 8 numaralı C'lerin protonlarına ait pik, δ = 2.4 ppm'de 9 ve 10 numaralı C'lerin protonlarına ait pik, δ = 7.0 ppm'de 2 ve 5 nolu C'lerin protonlarına ait pik, δ = 7.1 ppm'de 3 ve 6 numaralı C'lerin protonlarına ait pik, δ = 7.3 ppm'de CDCl₃'ün protonuna ait pik, δ = 7.5 ppm'de 1 ve 4 nolu karbonların protonlarına ait pikler görülmektedir (Spektrum 6.16).

X-ışını kırınımı yöntemiyle de yapısı incelenen (IV) bileşiği için elde edilen veriler aşağıda verildi (Tablo 6.5, Tablo 6.6)(Spektrum 6.17).



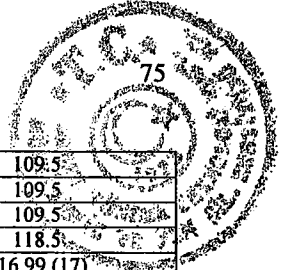
Tablo 6.5. IV Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{16}H_{18}Cl_{34}N_6P_3S$
Molekül Ağırlığı	551.16
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Temel Hücre Boyutları	$a=7.9317 (16) \text{ Å}^\circ$ $\alpha=90^\circ$ $b= 24.499 (5) \text{ Å}^\circ$ $\beta=108.00 (3)^\circ$ $c=12.112 (2) \text{ Å}^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$2231.7 (8) \text{ Å}^3$
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.640 Mg /m^3
Absorpsiyon Katsayısı	0.943 mm^{-1}
F (000)	1120
Kristal	Renksiz, çubuk
Kristal Boyutu	$0.30 \times 0.10 \times 0.008 \text{ mm}^3$
Toplanan Yansımalar	12225
Bağımsız Yansımalar	1909 [$R_{int}=0.0422$]
Max. ve Min. Geçirgenlik	0.9284 and 0.7651
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1= 0.0298$, $wR2=0.0689$
R İndisleri	$R1= 0.0400$, $wR2 = 0.0729$

$$P1-P2 = 2.784, P2-P3 = 2.746, P1-P3 = 2.785$$

Tablo 6.6.IV numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları (Å°) ve açılar (°), (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

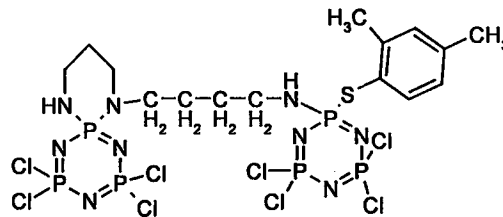
C1-C2	1.388 (3)	C1-C7	1.404 (3)
C1-S1	1.7867 (19)	C2-C3	1.388 (3)
C2-H2	0.9500	C3-H4	1.393 (3)
C3-H3	0.9500	C4-C6	1.395 (3)
C4-C5	1.505 (3)	C5-H5A	0.9800
C5-H5B	0.9800	C5-H5C	0.9800
C6-C7	1.391 (3)	C6-H6	0.9500
C7-C8	1.504 (3)	C8-H8A	0.9800
C8-H8B	0.9800	C3-H8C	0.9800
C9-C10	1.396 (3)	C9-C15	1.401 (3)
C9-S2	1.791 (2)	C10-C11	1.378 (3)
C10-H10	0.9500	C11-C12	1.395 (3)
C11-H11	0.9500	C12-H14	1.390 (3)
C12-C13	1.510 (3)	C13-H13A	0.9800
C13-H13B	0.9800	C13-H13C	0.9800
C14-C15	1.394 (3)	C14-H14	0.9500
C15-C16	1.504 (3)	C16-H16A	0.9800
C16-H16B	0.9800	C16-H16C	0.9800
N1-P2	1.5730 (16)	N1-P1	1.609 (16)
N2-P2	1.5811 (16)	N2-P3	1.5875 (16)
N3-P3	1.5728 (16)	N3-P1	1.6030 (16)
P1-S2	2.0707 (8)	P1-S1	2.0782 (7)
P2-C11	1.9994 (8)	P2-C12	2.0107 (7)
P3-C14	1.9956 (8)	P3-C13	2.0031 (9)
C2-C1-C7	121.21 (17)	C2-C1-S1	118.71 (14)
C7-C1-S1	120.04 (14)	C1-C2-C3	120.22 (18)
C1-C2-H2	119.9	C3-C2-H2	119.9
C2-C3-C4	120.19 (18)	C2-C3-H3	119.9
C4-C3-H3	119.9	C3-C4-C6	118.43 (18)
C3-C4-C5	120.67 (18)	C6-C4-C5	120.90 (18)



C4-C5-H5A	109.5	C4-C5-H5B	109.5
H5A-C5-H5B	109.5	C4-C5-H5A	109.5
H5A-C5-H5C	109.5	H5B-C5-H5C	109.5
C7-C6-C4	122.94 (18)	C7-C6-H6	118.5
C4-C6-H6	118.5	C6-C7-C1	116.99 (17)
C6-C7-C8	121.06 (17)	C1-C7-C8	121.93 (17)
C7-C8-H8A	109.5	C7-C8-H8B	109.5
H8A-C8-H8B	109.5	C7-C8-H8C	109.5
H8A-C8-H8C	109.5	H8B-C8-H8C	109.5
C10-C9-C15	120.91 (18)	C10-C9-S2	118.51 (15)
C15-C9-S2	120.52 (15)	C11-C10-C9	119.97 (18)
C11-C10-H10	120.0	C9-C10-H10	120.0
C10-C11-C12	120.96 (19)	C10-C11-H11	119.5
C12-C11-H11	119.5	C14-C12-C11	117.93 (18)
C14-C12-C13	121.51 (18)	C11-C12-C13	120.54 (18)
C12-C13-H13A	109.5	C12-C13-H13B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5	C12-C13-H13C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5	H13B-C13-H13C	109.5
C12-C14-C15	123.05 (18)	C12-C14-H14	118.5
C15-C14-H14	118.5	C14-C15-C9	117.14 (18)
C14-C15-C16	120.61 (17)	C9-C15-C16	122.25 (18)
C15-C16-H16A	109.5	C15-C16-H16B	109.5
H16A-C16-H16B	109.5	C15-C16-H16C	109.5
H16A-C16-H16C	109.5	H16B-C16-H16C	109.5
P2-N1-P1	122.05 (10)	P2-N2-P3	120.11 (10)
P3-N3-P1	122.53 (10)	N3-P1-N1	115.92 (8)
N3-P1-S2	112.73 (7)	N1-P1-S2	104.52 (6)
N3-P1-S1	109.37 (6)	N1-P1-S1	111.13 (7)
S2-P1-S1	102.29 (3)	N1-P2-N2	119.71 (9)
N1-P2-C11	110.11 (7)	N2-P2-C11	108.45 (7)
N1-P2-C12	108.56 (7)	N2-P2-C12	108.16 (7)
C11-P2-C12	100.03 (3)	N3-P3-N2	119.32 (8)
N3-P3-C14	109.61 (6)	N2-P3-C14	107.87 (7)
N3-P3-C13	108.96 (6)	N2-P3-C13	107.98 (7)
C14-P3-C13	101.64 (4)	C1-S1-P1	100.06 (7)
C9-S2-P1	100.06 (6)		

6.5. Trimerin Spermidin Türevi (I) ile 2,4-dimetiltiyofenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi

Trimerin spermidin türevi (I) ile 2,4-dimetiltiyofenolün reaksiyonu sonucu en=132-133°C olan kristal ürün (V) elde edildi (Şekil 6.5)



(V)

Şekil 6.5. Trimerin spermidin türevi (I) ile 2,4-dimetil tiyofenolün reaksiyonu sonucu oluşan V nolu bileşik

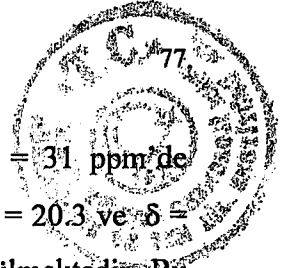


FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$; 3235.92 (NH gerilmesi); 2957 (Alifatik C-H gerilmesi); 2923 (Alifatik C-H gerilmesi); 2866 (Alifatik C-H gerilmesi); 1605.8 (Aromatik C-C gerilmesi); 1461 (Aromatik C-C gerilmesi); 1425 (Alifatik C-H gerilmesi); 1337 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1239 (P-N gerilmesi); 1182 (P-N gerilmesi); 1094,14 (C-N gerilmesi); 993, 939 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) 862 (Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 770,753,735 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) ; 573 (P-Cl gerilmesi) ; 514 (P-S gerilmesi) (Spektrum 6.18).

MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z: Moleküler iyon piki 833.8 (%100); moleküler iyondan bir klor, iki CH₃ ve C₆H₄ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 695.8; dört klor, iki CH₃ , S-C₆H₄ ve HN-CH₂ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 530.4; yedi klor, iki CH₃ , S-C₆H₄ ve HN-CH₂ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 418'de bulunmaktadır (Spektrum 6.19) .

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve CDCl₃'de alınan (V) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde iki tane A₂X spin sistemi görülmektedir. Birinci A₂X spin sisteminde; $\delta = 10.8$ ppm'de N₃P₃Cl₄[HN-(CH₂)₃-NH] halkasındaki spiro fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (²J_{PP}=40.3Hz). $\delta = 22.2$ ppm'de N₃P₃Cl₄[HN-(CH₂)₃-NH]'de bulunan PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar, sadece spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar (²J_{PNP}=40.3Hz). Diğer A₂X spin sisteminde ise $\delta = 20.3$ ppm'de PCl₂ gruplarında bulunan fosfor atomlarına ait ikili pik gözlenmektedir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar, sadece PNHR grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar (²J_{PNP}=19.3Hz). $\delta = 31$ ppm'de PNHR grubundaki fosfor atomuna ait bir üçlü pik görülmektedir. Bu pik, PCl₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmaktadır (²J_{PNP}=19.3Hz) (R= -SC₈H₉) (Spektrum 6.20) .

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve CDCl₃'de alınan (V) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmiş** ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde



$\delta = 10.8$ ppm'de, $N_3P_3Cl_4[HN-(CH_2)_3-NH]$ halkasındaki spiro ve $\delta = 31$ ppm'de PNHR gruplarındaki fosfor atomlarına ait çoklu pik görülmektedir. $\delta = 20.3$ ve $\delta = 22.5$ ppm'de PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarının eşlenebildiği proton olmadığı için pik değişmeden kalmıştır (Spektrum 6.21).

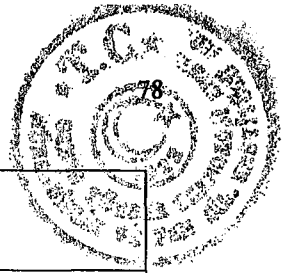
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $298^\circ K$ ve $CDCl_3$ 'de ölçülen (V) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş 1H NMR spektrumunda; $\delta = 1.6-3.3$ ppm arasında alifatik, $\delta = 6.97-7.45$ ppm arasında aromatik karbonların protonlarına ait pikler görülmektedir. $\delta = 1.6-1.8$ ppm'de 2,3,4 nolu ve $\delta = 2.3-3.3$ ppm'de 5,6,7,8 nolu karbon atomlarının protonlarına ait pikler gözlenmektedir. $\delta = 6.97$ ppm'de 10, $\delta = 7.07$ ppm'de 11, $\delta = 7.45$ ppm'de 9 numaralı karbonların protonlarına aittir. İntegral değerleri de 0.405: 0.765: 4.357: 2.851: 2.877: 2.808: 1.959: 1.034: 1.820: 2.043: 2.109: 0.957: 0.947: 1.000 olup sırasıyla 1:1:4:2:3:3:2:1:2:2:1:1:1 proton atomlarına karşılık gelmektedir (Spektrum 6.22).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $298^\circ K$ ve $CDCl_3$ 'de alınan **proton ile eşleşmemiş**, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=143$ ppm'de 12 ($^5J_{CP}=5.52$ Hz), $\delta=141$ ppm'de 11 ($^3J_{CP}=3.92$ Hz), $\delta=137$ ppm'de 9 ($^3J_{CP}=4.84$ Hz), $\delta=132$ ppm'de 8 ($^2J_{CP}=3.31$ Hz), $\delta=128$ ppm'de 10 ($^4J_{CP}=3.48$ Hz), $\delta=122$ ppm'de 13 ($^4J_{CP}=7.6$ Hz), $\delta=47$ ppm'de 7, $\delta=46$ ppm'de 1, $\delta=41.0$ ppm'de 4, $\delta=40.0$ ppm'de 3 ($^2J_{CP}=3.64$ Hz), $\delta=29$ ppm'de 6 ($^3J_{CP}=6.44$ Hz), $\delta=27$ ppm'de 2 ($^3J_{CP}=4.72$ Hz), $\delta=25$ ppm'de 5 ($^3J_{CP}=5.04$ Hz), $\delta=21$ ppm'de 14 ve 15 nolu karbon atomlarına ait pikler görülmektedir (Spektrum 6.23).

Bu bileşiğin (V) yapısı x-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi ve elde edilen veriler aşağıda verildi (Tablo 6.7, Tablo 6.8) (Spektrum 6.24).

Tablo 6.7.V Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

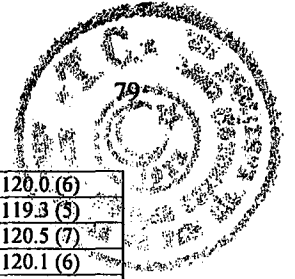
Kapalı Formülü	$C_{15}H_{25}Cl_8N_6P_6S$
Molekül Ağırlığı	832.92
Sıcaklık	150(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Ortorombik
Uzay Grubu	$P2_12_12_1$



Temel Hücre Boyutları	a=8.5829 (17) Å° b= 15.587 (3) Å° c=25.277 (5) Å°	α=90° β=90° γ=90°
Hacim	3381.6 (12) Å³	
Z	4	
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.636 Mg /m³	
Absorpsiyon Katsayısı	1.039 mm ⁻¹	
F (000)	1680	
Kristal	Renksiz, çubuk	
Crystal size	0.675 x 0.200 x 0.175 mm ³	
Toplanan Yansımalar	17919	
Bağımsız Yansımalar	5895 [R _{int} =0.0799]	
Son R İndisi [F ² >2σ(F ²)]	R1= 0.0405 wR2=0.0947	
R İndisleri	R1= 0.0515, wR2 = 0.1044	

Tablo 6.8. V numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C7-C2	1.493(8)	P3-C14	1.9986 (17)
C8-C4	1.530 (8)	P3-C13	2.0003 (17)
P6-N9	1.560 (3)	P2-N1	1.565 (4)
P6-N8	1.585 (4)	P2-N2	1.582 (4)
P6-C18	1.9985 (15)	P2-C11	1.9981 (18)
P6-C17	2.0101 (15)	P2-C12	1.9963 (17)
P5-N7	1.555 (3)	N5-C13	1.459 (5)
P5-N8	1.577 (3)	N5-C12	1.480 (3)
P5-C15	1.9922 (16)	C1-C6	1.385 (7)
P5-C16	2.0089 (17)	C1-C2	1.384 (7)
P1-N3	1.609 (3)	C12-C11	1.526(6)
P1-N1	1.610 (3)	N6-C15	1.458 (6)
P1-N4	1.618 (4)	C11-C10	1.517 (6)
P1-S1	2.064 (15)	N4-C9	1.485 (6)
P4-N7	1.610 (3)	C6-C5	1.402 (8)
P4-N6	1.628 (4)	C15-C14	1.380 (8)
P4-N9	1.632 (3)	C2-C3	1.394 (7)
P4-N5	1.642 (3)	C9-C10	1.508 (7)
S1-C1	1.786 (4)	C13-C14	1.469 (8)
P3-N3	1.558 (4)	C3-C4	1.378 (9)
P3-N2	1.571 (4)	C5-C4	1.387 (10)
N9-P6-N8	119.59 (17)	N1-P2-C12	110.49 (15)
N9-P6-C18	108.94 (14)	N2-P2-C12	107.70 (18)
N8-P6-C18	108.52 (15)	C11-P2-C12	100.09 (8)
N9-P6-C17	109.73 (14)	P2-N1-P1	123.0 (2)
N8-P6-C17	107.70 (17)	C13-N5-C12	115.2 (4)
C18-P6-C17	100.70 (6)	C13-N5-P4	119.5 (3)
N7-P5-N8	120.08 (18)	C12-N5-P4	116.0 (3)
N7-P5-C15	109.80 (14)	C6-C1-C2	122.0 (5)
N8-P5-C15	108.33 (15)	C6-C1-S1	116.9 (4)
N7-P5-C16	109.13 (15)	C2-C1-S1	121.1 (3)
N8-P5-C16	107.15 (17)	N5-C12-C11	112.7 (4)
C15-P5-C16	100.54 (7)	C15-N6-P4	124.1 (3)
N3-P1-N1	114.57 (18)	C10-C11-C12	111.4 (4)
N3-P1-N4	113.1 (2)	C9-N4-P1	121.8(3)
N1-P1-N4	107.8 (2)	P5-N8-P6	118.2 (2)
N3-P1-S1	108.59 (15)	P5-N7-P4	125.6(2)
N1-P1-S1	111.21 (14)	C1-C6-C5	119.0 (6)
N4-P1-S1	100.71 (15)	P6-N9-P4	124.7 (2)
N7-P4-N6	111.76 (19)	C14-C15-N6	117.3 (5)
N7-P4-N9	110.78 (17)	C1-C2-C3	117.5 (5)
N6-P4-N9	109.03 (19)	C1-C2-C7	123.0 (5)
N7-P4-N5	108.75 (18)	C3-C2-C7	119.4 (5)
N6-P4-N5	103.43 (18)	P3-N3-P1	122.8 (2)
N9-P4-N5	112.90 (18)	N4-C9-C10	111.6 (4)
C1-S1-P1	100.88 (14)	P3-N2-P2	119.3 (2)
N3-P3-N2	120.3 (2)	N5-C13-C14	112.1 (4)
N3-P3-C14	109.06 (15)	C4-C3-C2	122.1 (6)

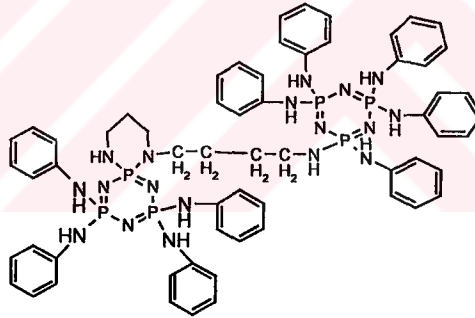


N2-P3-C14	107.95 (17)	C4-C5-C6	120.0 (6)
N3-P3-C13	109.47 (15)	C3-C4-C5	119.3 (3)
N2-P3-C13	107.78 (18)	C3-C4-C8	120.5 (7)
C14-P3-C13	100.45 (8)	C5-C4-C8	120.1 (6)
N1-P2-N2	119.6 (2)	C9-C10-C11	113.7 (4)
N1-P2-C11	107.54 (15)	C15-C14-C13	120.6(6)
N2-P2-C11	109.67 (18)	P1-N4-H4N	108.82
P1-N4-C9	121.83	C9-N4-H4N	124.91
P4-N6-C15	124.12	C15-N6-H6N	117.93

Potansiyel Hidrojen bağları				
	D-H	H-A	D-A	D-H-A
N4-H4N...N9	0.7693 Å°	2.2561 Å°	3.0079 Å°	165.83 Å°

6.6.Trimerin Spermidin Türevi (I) ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VI) Yapı Analizi

Trimerin spermidin türevi (I) ile anilinin reaksiyonu sonucu en=153°C olan kristal ürün (VI) elde edildi (Şekil 6.6).



(VI)

Şekil 6.6 Trimerin spermidin türevi (I) ile anilinin reaksiyonu sonucu oluşan VI nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$; 3374.46 (N-H gerilmesi); 3047.87 (Aromatik C-H gerilmesi) ; 2926.32(Alifatik C-H gerilmesi); 2859.34 (Alifatik C-H gerilmesi);1602.24 (Aromatik C=C gerilmesi); 1498(Aromatik C-C gerilmesi); 1387 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi) ; 1245.15, 1229 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi) (CH₂ için); 1167 (P=N gerilmesi); 1081 , 1030 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 998,779, 934,54(Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 892.812 (C-N gerilmesi);862.27(Alifatik C-H

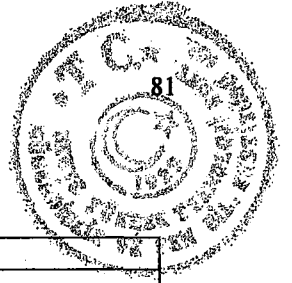


düzlem dışı eğilmesi); 750,692.807,619.251 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 579.931 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.25).

MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) m/z: Moleküler iyon piki 1241.4 (%100); moleküler iyondan C₆H₅-NH grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 1148.4; iki C₆H₅-NH grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 1045.6; altı C₆H₅-NH grubu ve iki -CH'in ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 664; yedi C₆H₅-NH ve bir C₆H₆ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 530.4 ; sekiz C₆H₅-NH grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 504: sekiz C₆H₅-NH grubu ve iki -CH'in ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 481.3; dokuz C₆H₅-NH grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 411'de bulunmaktadır (Spektrum 6.26).

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve THF'de alınan (VI) bileşiminin **protonlar ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde iki tane A₂X spin sistemi görülmektedir. Birinci AX₂ spin sisteminde; δ = 17 ppm'de N₃P₃(NHPH)₄[HN-(CH₂)₃-NH] halkasındaki spiro fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik, P(NHPH)₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılır (²J_{PNP}=42,15 Hz). δ = 3 ppm'de N₃P₃(NHPH)₄[HN-(CH₂)₃-NH]'de bulunan P(NHPH)₂ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarına ait pikler, spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılırlar (²J_{PNP}=42,41 Hz). Diğer A₂X spin sisteminde ise δ = 2 ppm'de P(NHPH)₂ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomlarına ait pikler, PNH(NHPH) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılırlar (²J_{PNP}=48,74Hz). δ = 8 ppm'de PNH(NHPH) grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu pik, P(NHPH)₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılır (²J_{PNP}=48,74Hz). İntegral değerleri de 2.231:2.213:1.040:1.000 olup sırasıyla 2:2:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.27)

X-ışını kırınımı yöntemiyle de yapısı incelenen bileşiği (VI) için elde edilen veriler aşağıda verildi (Tablo 6.9,Tablo 6.10) (Spektrum 6.28).

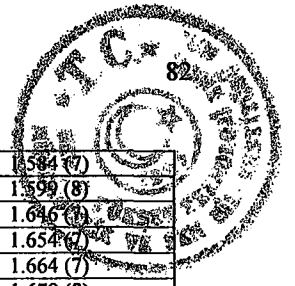


Tablo 6.9. VI Numaralı Bileşiğin Kristal Data ve Yapısal Özellikleri

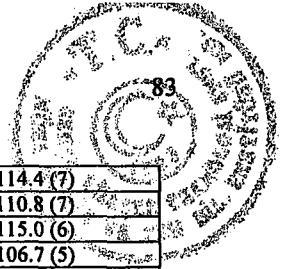
Kapalı formülü	$C_{61}H_{70}N_{18}P_6$
Molekül Ağırlığı	1241,17
Sıcaklık	150(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	P2/c
Temel Hücre Boyutları	a=22.789(5) Å° $\alpha=90^\circ$ b= 12.678 (3) Å° $\beta=90.01 (3)^\circ$ c=22.031 (5) Å° $\gamma=90^\circ$
Hacim	6365 (2) Å° ³
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.295 Mg /m ³
Absorpsiyon Katsayısı	0.224 mm ⁻¹
F (000)	2608
Kristal	Renksiz , prizma
Kristal Boyutu	0.08 x 0.05 x 0.02 mm ³
Toplanan Yansımalar	91727
Bağımsız Yansımalar	1085 [$R_{int}=0.1598$]
Max. ve Min. Geçirgenlik	0.9955 and 0.9823
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1= 0.1560 wR2=0.4322
R İndisleri	R1= 0.2097, wR2 = 0.4592

Tablo 6.10. VI numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları (Å°) ve açılar (°), (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-C2	1.345 (15)	C2-C3	1.399 (14)
C1-C6	1.395 (14)	C3-C4	1.356 (19)
C1-N4	1.440 (11)	C4-C5	1.390 (19)
C5-C6	1.402 (14)	C9-C10	1.357 (16)
C7-C8	1.358 (14)	C10-C11	1.36 (2)
C7-C12	1.363 (15)	C11-C12	1.403 (18)
C7-N5	1.423 (12)	C13-C14	1.378 (14)
C8-C9	1.396 (14)	C13-N6	1.396 (11)
C13-C18	1.397 (14)	C14-C15	1.432 (16)
C15-C16	1.37 (2)	C19-C20	1.405 (12)
C16-C17	1.37 (2)	C20-C21	1.384 (13)
C17-C18	1.385 (14)	C21-C22	1.346 (16)
C19-C24	1.373 (12)	C22-C23	1.396 (16)
C19-N7	1.404 (11)	C23-C24	1.353 (13)
C25-C30	1.06 (4)	C31-C32	1.56 (3)
C25-C26	1.25 (2)	C31-N9	1.60 (3)
C25-N8	1.72 (3)	C32-C33	1.47 (2)
C26-C27	1.86 (3)	C33-C34	1.50 (2)
C27-C28	1.25 (3)	C34-N10	1.261 (18)
C28-C29	1.74 (4)	C35-C36	1.39 (3)
C29-C30	1.60 (5)	C35-N10	1.61 (3)
C36-C37	1.28 (3)	C40-C41	1.410 (18)
C37-N11	1.71 (2)	C41-C42	1.401 (19)
C38-N15	1.407 (11)	C42-C43	1.382 (15)
C38-C43	1.422 (14)	C44-C45	1.370 (14)
C38-C39	1.416 (16)	C44-C49	1.373 (15)
C39-C40	1.393 (14)	C44-N16	1.414 (12)
C45-C46	1.356 (14)	C50-N17	1.402 (10)
C46-C47	1.325 (16)	C51-C52	1.340 (15)
C47-C48	1.38 (2)	C52-C53	1.42 (2)
C48-C49	1.406 (18)	C53-C54	1.39 (2)
C50-C55	1.374 (14)	C54-C55	1.419 (14)
C50-C51	1.392 (14)	C56-C61	1.370 (13)
C56-N18	1.387 (11)	N2-P2	1.577 (8)
C56-C57	1.399 (12)	N2-P3	1.583 (8)



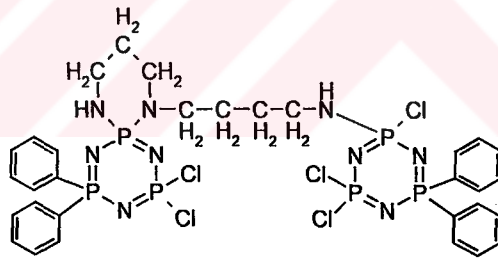
C57-C58	1.390 (13)	N3-P3	1.584 (7)
C58-C59	1.418 (16)	N3-P1	1.599 (8)
C59-C60	1.305 (15)	N4-P1	1.646 (9)
C60-C61	1.371 (13)	N5-P1	1.654 (7)
N1-P2	1.60 (7)	N6-P2	1.664 (7)
N1-P1	1.599 (7)	N7-P2	1.679 (8)
N8-P3	1.599 (12)	C3-C4-C5	117.8 (11)
N9-P3	1.647 (16)	C4-C5-C6	121.2 (12)
N10-P5	1.530 (12)	C5-C6-C1	117.5 (12)
N11-P5	1.588 (13)	C8-C7-C12	118.1 (10)
N12-P4	1.586 (7)	C8-C7-N5	123.6 (9)
N12-P5	1.594 (8)	C12-C7-N5	118.2 (11)
N13-P4	1.584 (7)	C7-C8-C9	122.0 (11)
N13-P6	1.595 (7)	C10-C9-C8	118.0 (12)
N14-P6	1.596 (8)	C9-C10-C11	122.0 (12)
N14-P5	1.604 (7)	C10-C11-C12	118.0 (13)
N15-P6	1.651 (7)	C7-C12-C11	121.2 (13)
N16-P6	1.653 (7)	C14-C13-N6	119.0 (9)
N17-P4	1.656 (7)	C14-C13-C18	120.0 (10)
N18-P4	1.680 (8)	N6-C13-C18	120.9 (9)
C2-C1-C6	122.4 (9)	C13-C14-C15	119.6 (12)
C2-C1-N4	120.8 (9)	C16-C15-C14	119.8 (13)
C6-C1-N4	116.7 (9)	C17-C16-C15	119.0 (11)
C1-C2-C3	118.0 (11)	C16-C17-C18	122.5 (12)
C4-C3-C2	122.9 (14)	C17-C18-C13	118.8 (11)
C24-C19-N7	118.1 (8)	C24-C19-C20	120.7 (8)
N7-C19-C20	121.1 (8)	C26-C25-N8	73.0 (18)
C21-C20-C19	118.2 (10)	C25-C26-C27	96.7 (18)
C22-C21-C20	121.7 (10)	C28-C27-C26	120 (3)
C21-C22-C23	118.2 (10)	C27-C28-C29	113 (2)
C24-C23-C22	122.6 (11)	C30-C29-C28	112 (3)
C23-C24-C19	118.4 (9)	C25-C30-C29	105 (5)
C30-C25-C26	143 (3)	C32-C31-N9	149 (2)
C30-C25-N8	122 (3)	C33-C32-C31	125.4 (17)
C32-C33-C34	112.2 (16)	C45-C44-C49	118.7 (10)
N10-C34-C33	105.6 (15)	C45-C44-N16	123.7 (9)
C36-C35-N10	109.0 (19)	C49-C44-N16	117.5 (10)
C37-C36-C35	135 (2)	C46-C45-C44	120.2 (11)
C36-C37-N11	73.4 (17)	C47-C46-C45	122.8 (12)
N15-C38-C43	117.6 (10)	C46-C47-C48	118.9 (11)
N15-C38-C39	119.8 (9)	C47-C48-C49	119.5 (12)
C43-C38-C39	122.4 (9)	C44-C49-C48	119.5 (13)
C40-C39-C38	117.7 (12)	C55-C50-C51	118.6 (9)
C39-C40-C41	121.9 (13)	C55-C50-N17	120.7 (9)
C42-C41-C40	117.6 (12)	C51-C50-N17	120.7 (9)
C43-C42-C41	124.0 (12)	C52-C51-C50	125.3 (8)12
C42-C43-C38	116. (12)	C51-C52-C53	115.5 (12)
C54-C53-C52	122.2 (11)	C58-C57-C56	117.7 (10)
C53-C54-C5	118.5 (12)	C57-C58-C59	122.8 (10)
C50-C55-C54	119.4 (11)	C60-C59-C58	115.2 (11)
C61-C56-N18	118.2 (8)	C59-C60-C61	125.7 (11)
C61-C56-C57	119.2 (9)	C60-C61-C56	119.4 (10)
N18-C56-C57	122.5 (9)	P2-N1-P1	121.5 (5)
P2-N2-P3	123.9 (5)	C13-N6-P2	130.0 (6)
P3-N3-P1	120.1 (5)	C19-N7-P2	127.1 (6)
C1-N4-P1	129.0 (7)	P3-N8-C25	112.6 (10)
C7-N5-P1	126.1 (7)	C31-N9-P3	144.2 (13)
C34-N10-P5	104.6 (14)	C34-N10-C35	123.7 (16)
P5-N10-C35	109.2 (12)	C50-N17-P4	130.5 (6)
P5-N11-C37	123.7 (10)	C56-N18-P4	126.2 (6)
P4-N12-P5	123.1 (4)	N3-P1-N1	118.0 (4)
P4-N13-P6	122.6 (5)	N3-P1-N4	112.8 (4)
P6-N14-P5	119.4 (5)	N1-P1-N4	102.8 (4)
C38-N15-P6	129.5 (7)	N3-P1-N5	103.4 (4)
C44-N16-P6	125.9 (7)	N1-P1-N5	112.9 (4)
N4-P1-N5	106.5 (4)	N2-P2-N1	115.2 (4)
N2-P2-N6	114.2 (4)	N12-P4-N17	115.2 (4)
N1-P2-N6	104.3 (3)	N13-P4-N17	104.5 (4)
N2-P2-N7	107.5 (4)	N12-P4-N18	106.6 (4)
N1-P2-N7	112.1 (4)	N13-P4-N18	112.9 (4)
N6-P2-N7	102.9 (4)	N17-P4-N18	101.8 (4)
N2-P3-N3	117.1 (4)	N10-P5-N11	88.5 (10)



N2-P3-N8	112.7 (7)	N10-P5-N12	114.4 (7)
N3-P3-N8	106.3 (5)	N11-P5-N12	110.8 (7)
N2-P3-N9	106.4 (6)	N10-P5-N14	115.0 (6)
N3-P3-N9	109.4 (7)	N11-P5-N14	106.7 (5)
N8-P3-N9	104.3 (12)	N11-P5-N14	106.7 (5)
N12-P4-N13	115.1 (4)	N12-P5-N14	117.3 (4)
N11-P5-N14	106.7 (5)	N13-P6-N15	103.8 (4)
N12-P5-N14	117.3 (4)	N14-P6-N16	102.6 (4)
N14-P6-N13	118.0 (4)	N13-P6-N16	113.0 (4)
N14-P6-N15	112.9 (4)	N15-P6-N16	106.4 (4)

6.7.Spermidin ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotri fosfazatrienin (III) Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VII) Yapı Analizi

2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotriofosfazatrienin (III), dietileter-hekzan (3:5) çözücü karışımı içinde trietilamin varlığındaki spermidin ile reaksiyonu sonucu iki tane 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien halkasına bir spermidinin bağlı olduğu beyaz katı ürün (VII)($n=58-68^{\circ}\text{C}$) elde edildi (Şekil 6.7).



(VII)

Şekil 6.7.2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotriofosfazatrienin (III) ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan VII nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$; 3389 (NH gerilmesi); 3040(Aromatik C-H gerilmesi); 2927,55 (Alifatik C-H gerilmesi); 2854,33 (Alifatik C-H gerilmesi); 1439 (Aromatik C-C gerilmesi);1216,21 (P-N gerilmesi); 1175,05 (P-N gerilmesi); 1123,01 (Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 1027 (Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 998,462 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 848,791 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 746,725 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 693,931 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (monosüstitüe benzen için);



eğilmesi) (monosüstitüe benzen için); 555,185 (P-Cl gerilmesi); 512,888 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 6.29)

MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z: Moleküler iyon piki 898.0; moleküler iyondan dört fenil,iki klor atomu ve -CH₂-CH₂-CH₂-NH- grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 465.0; dört fenil,üç klor atomu ve -CH₂-CH₂-CH₂-NH- grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 432.0; dört fenil, dört klor atomu ve -CH₂-CH₂-CH₂-NH- grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 401.0'de bulunmaktadır (Spektrum 6.30)

Bu bileşik (VII) için bulunan elementel analiz değerleri , hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 6.11).

Tablo 6.11. (VII) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	% C	% H	% N
Bulunan	42.72	4.215	14.04
Hesaplanan	41.47	4.04	14.04

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve CDCl₃'de alınan (VII) bileşiminin **protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR** spektrumu ABX spin sistemi şeklinde görülmektedir.δ = 14 ppm'de N₃P₃Cl₄[HN-(CH₂)₃-NH] halkasındaki spiro fosfor atomuna ait üçlü pik gözlenmektedir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl₂ ve PPh₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmaktadır. δ= 20-21 ppm'de PPh₂ , PCl₂ , PNHCl gruplarındaki fosfor atomları aynı bölgede çıktığı için üst üste çakışmış pik çokluğu olarak gözlenmektedir (Spektrum 6.31).

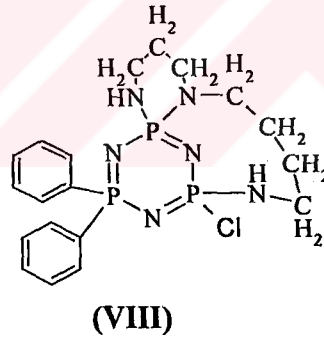
İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K ve CDCl₃'de alınan (VII) bileşiminin **protonlar ile eşleşmemiş fosfor ile eşleşmiş ¹³C NMR** spektrumu incelendiğinde δ=48-25 ppm arasında alifatik, δ=48-25 ppm arasında aromatik karbonların pikleri görülmektedir. δ=131,44 ppm'de 5,12,20,31; δ=130,50 ppm'de 21,22,29,30; δ=130,18 ppm'de 3,6,10,11; δ= 128.19 ppm'de 23,24,27,28; δ=124,93 ppm'de 1,4,8,9; δ=48 ppm'de 16; δ=47 ppm'de 15; δ=41 ppm'de 19 ; δ=40 ppm'de

13; $\delta=28$ ppm'de 14 ; $\delta=27$ ppm'de 18 ; $\delta=25$ ppm'de 17 nolu karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir (Spektrum 6.32)

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K ve CDCl_3 'de alınan (VII) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=1.5-3.5$ arasında alifatik ; $\delta=7.2-8.0$ ppm arasında aromatik karbonların protonlarına ait pikler görülmektedir (Spektrum 6.33).

6.8. Spermidin ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotri fosfazatrienin (III) Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VIII) Yapı Analizi

2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien ile spermidin reaksiyonu sonucu en: 176°C olan kristal ürün (VIII) (Şekil 6.8) elde edildi.



Şekil 6.8.2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotriofosfazatrienin (III) ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan VIII nolu bileşik

Bu bileşik (VIII) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 6.12).

Tablo 6.12. (VIII) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	% C	% H	% N
Bulunan	48.8	5.10	18.00
Hesaplanan	48.89	5.61	18.00

MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z: Moleküler iyon piki 467.1'de bulunmaktadır (Spektrum 6.34).

Dış referans olarak % 85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve Toluen'de alınan (VIII) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR** spektrumu AMX spin sistemindedir . $\delta = 13$ ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik spiro grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomu önce PCINH grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, daha sonra PPh₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 20.75 Hz). $\delta = 20$ ppm'de PPh₂ grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomu spiro ve PNHCl gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (²J_{PNP}= 20.98 Hz). $\delta=29$ ppm'de ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik PNHCl grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomu önce PPh₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, daha sonra spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 21.21Hz). İntegral değerleri de 1.019 : 0.781 : 1.000 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.35)

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 260°K ve CDCl₃'de alınan (VIII) bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ¹³C NMR** spektrumunda $\delta=24-47$ ppm arasında alifatik, $\delta=128-130$ ppm arasında aromatik karbonların pikleri görülmektedir. $\delta=24$ ppm'de 5 nolu C'na; 26 ppm'de 2 nolu C'na; 27 ppm'de 6 nolu C'na; 40 ppm'de 3 nolu C'na; 41 ppm'de 4 nolu C'na; 44 ppm'de 7 nolu C'na; 47 ppm'de 1 nolu C'na aittir. 128 ppm'de orto nolu C'na; 130 ppm'de para ve meta nolu C'lara aittir (Spektrum 6.36).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K ve CDCl₃'de ölçülen (VIII) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR** spektrumunda; $\delta = 1.5-3.5$ ppm'de alifatik karbonların $\delta = 7.2-8.0$ ppm'de aromatik karbonların protonlarına ait çoklu pik görülmektedir(Spektrum 6.37).

X-ışını kırınımı yöntemiyle de yapısı incelenen (VIII) bileşiği için elde edilen veriler aşağıda verildi (Tablo 6.13, Tablo 6.14, Tablo 6.15, Tablo 6.16) (Spektrum 6.39, Spektrum 6.38, Spektrum 6.39, Spektrum 6.40).

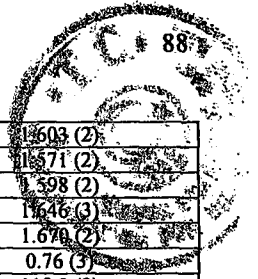
Tablo 6.13. VIII Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{19}H_{26}ClN_6P_3$	
Molekül Ağırlığı	466.82	
Sıcaklık	120(2)K	
Dalga Boyu	0.71073 Å°	
Kristal Şekli	Monoklinik	
Uzay Grubu	C2/c	
Temel Hücre Boyutları	a=16.163 (3) Å° b= 16.298 (3) Å° c=17.401 (4) Å°	$\alpha=90^\circ$ $\beta=103.36(3)^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	4459.7 (15) Å ³	
Z	8	
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.391 Mg /m ³	
Absorpsiyon Katsayısı	0.405 mm ⁻¹	
F (000)	1952	
Kristal	Renksiz , tabaka	
Kristal Boyutu	0.20 x 0.10 x 0.01mm ³	
Toplanan Yansımalar	20266	
Bağımsız Yansımalar	5053 [$R_{int}=0.1250$]	
Max. ve Min. Geçirgenlik	0.9980 and 0.9233	
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1= 0.0542, wR2=0.1044	
R İndisleri(all data)	R1= 0.1107, wR2 = 0.1245	

P1-P2= 2.786 Å°, P2-P3 = 2.798 Å°, P1-P3 = 2.78 Å°,

Tablo 6.14. VIII numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir)

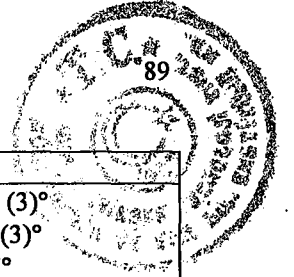
C1-C2	1.380 (4)	C1-C6	1.396 (4)
C1-P1	1.808 (3)	C2-C3	1.381 (5)
C2-H2	0.9500	C3-C4	1.387 (5)
C3-H3	0.9500	C4-C5	1.379 (5)
C4-H4	0.9500	C5-C6	1.377 (5)
C5-H5	0.9500	C6-H6	0.9500
C7-C8	1.386 (4)	C7-C12	1.393 (4)
C7-P1	1.807 (3)	C8-C9	1.398 (4)
C8-H8	0.9500	C9-C10	1.380 (5)
C9-H9	0.9500	C10-C11	1.368 (5)
C10-H10	0.9500	C11-C12	1.392 (4)
C11-H11	0.9500	C12-H12	0.9500
C13-N4	1.476 (4)	C13-C14	1.510 (4)
C13-H13A	0.9900	C13-H13B	0.9900
C14-C15	1.519 (4)	C14-H14A	0.9900
C14-H14B	0.9900	C15-N5	1.477 (4)
C15-H15A	0.9900	C15-H15B	0.9900
C16-N5	1.477 (4)	C16-C17	1.525 (4)
C16-H16A	0.9900	C16-H16B	0.9900
C17-C18	1.532 (4)	C17-H17A	0.9900
C17-H17B	0.9900	C18-C19	1.532 (4)
C18-H18A	0.9900	C18-H18B	0.9900
C19-N6	1.479 (4)	C19-H19A	0.9900



C19-H19B	0.9900	N1-P2	1603 (2)
N1-P1	1.607 (2)	N2-P3	1571 (2)
N2-P2	1.607 (3)	N3-P3	598 (2)
N3-P1	1.615 (3)	N4-P2	1546 (3)
N4-H4N	0.74 (3)	N5-P2	1.670 (2)
N6-P3	1.638 (3)	N6-H6N	0.76 (3)
P3-C11	2.0499 (11)	C2-C1-C6	118.9 (3)
C2-C1-P1	120.3 (2)	C6-C1-P1	120.4 (2)
C1-C2-C3	120.8 (3)	C1-C2-H2	119.6
C3-C2-H2	119.6	C2-C3-C4	119.7 (3)
C2-C3-H3	120.1	C4-C3-H3	120.1
C5-C4-C3	119.9 (3)	C5-C4-H4	120.0
C3-C4-H4	120.0	C6-C5-C4	120.0 (3)
C6-C5-H5	119.9	C4-C5-H5	119.9
C5-C6-C1	120.4 (3)	C5-C6-H6	119.8
C1-C6-H6	119.8	C8-C7-C12	119.5 (3)
C8-C7-P1	120.5 (2)	C12-C7-P1	120.0 (2)
C7-C8-C9	120.1 (3)	C7-C8-H8	119.9
C9-C8-H8	119.9	C10-C9-C8	119.9 (3)
C10-C9-H9	120.1	C8-C9-H9	120.1
C11-C10-C9	120.1 (3)	C11-C10-H10	120.0
C9-C10-H10	120.0	C10-C11-C12	120.9 (3)
C10-C11-H11	119.6	C12-C11-H11	119.6
C7-C12-C11	119.5 (3)	C7-C12-H12	120.2
C11-C12-H12	120.2	N4-C13-C14	111.4 (2)
N4-C13-H13A	109.3	C14-C13-H13A	109.3
N4-C13-H13B	109.3	C14-C13-H13B	109.3
H13A-C13-H13B	108.0	C13-C14-C15	112.0 (3)
C13-C14-H14A	109.2	C15-C14-H14A	109.2
C13-C14-H14B	109.2	C15-C14-H14B	109.2
H14A-C14-H14B	107.9	N5-C15-C14	112.1 (2)
N5-C15-H15A	109.2	C14-C15-H15A	109.2
N5-C15-H15B	109.2	C14-C15-H15B	109.2
H15A-C15-H15B	107.9	N5-C16-C17	117.3 (2)
N5-C16-H16A	108.0	C17-C16-H16A	108.0
N5-C16-H16B	108.0	C17-C16-H16B	108.0
H16A-C16-H16B	107.2	C16-C17-H17A	108.1
C18-C17-H17A	108.1	C16-C17-H17B	108.1
C18-C17-H17B	108.1	H17A-C17-H17B	107.3
C17-C18-C19	115.1 (3)	C17-C18-H18A	108.5
C19-C18-H18A	108.5	C17-C18-H18B	108.5
C19-C18-H18B	108.5	H18A-C18-H18B	107.5
N6-C19-C18	112.7 (2)	N6-C19-H19A	109.0
C18-C19-H19A	109.0	N6-C19-H19B	109.0
C18-C19-H19B	109.0	H19A-C19-H19B	107.8
P2-N1-P1	120.43 (16)	P3-N2-P2	123.38 (14)
P3-N3-P1	119.83 (15)	C13-N4-P2	116.4 (2)
C13-N4-H4N	113 (2)	P2-N4-H4N	111 (2)
C16-N5-C15	114.7 (2)	C16-N5-P2	118.89 (19)
C15-N5-P2	120.19 (18)	C19-N6-P3	115.1 (2)
C19-N6-H6N	115 (29)	P3-N6-H6N	113 (2)
N1-P1-N3	116.48 (13)	N1-P1-C7	109.18 (13)
N3-P1-C7	106.67 (14)	N1-P1-C1	109.79 (14)
N3-P1-C1	107.97 (14)	C7-P1-C1	106.26 (13)
N1-P2-N2	115.84 (13)	N1-P2-N4	108.88 (14)
N2-P2-N4	107.40 (14)	N1-P2-N5	109.00 (12)
N2-P2-N5	109.83 (13)	N4-P2-N5	105.37 (13)
N2-P3-N3	116.36 (13)	N2-P3-N6	111.35 (14)
N3-P3-N6	112.22 (14)	N2-P3-C11	107.78 (9)
N3-P3-C11	107.61 (10)	N6-P3-C11	100.06 (11)

Tablo 6.15. VIII Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{57}H_{78}Cl_3N_{18}P_6$
Molekül Ağırlığı	1400.45
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Triklinik



Uzay Grubu	P-1
Temel Hücre Boyutları	a=10.083 (2) Å° b= 12.770 (3) Å° c=25.816 (5) Å° α=95.64 (3)° β=96.98(3)° γ=92.07°
Hacim	3279.5 (11) Å°³
Z	2
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.418 Mg /m³
Absorpsiyon Katsayısı	0.414 mm ⁻¹
F (000)	1464
Kristal	Renksiz;çubuk
Kristal Boyutu	0.18 x 0.08 x 0.05mm ³
Toplanan Yansımalar	42350
Bağımsız Yansımalar	1404 [R _{int} =0.0714]
Max. ve Min.Geçirgenlik	0.9796 and 0.9293
Son R İndisleri [F ² >2σ(F ²)]	R1= 0.0535, wR2=0.1168
R İndisleri	R1= 0.1086, wR2 = 0.1361

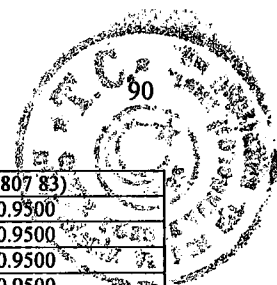
Molekül 1: kiralite; P2,P3= R.P1-P2=2.804, P2-P3 = 2.795, P1-P3= 2.787.

Molekül 2: kiralite; P5,P6= S.P4-P5=2.767, P5-P6 = 2.817, P4-P6= 2.752.

Molekül 3: kiralite; P8,P9= R.P7-P8=2.811, P8-P9 = 2.811, P7-P9= 2.742.

Tablo 6.16.VIII numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir.

C20-C25	1.390 (4)	C20-C21	1.396 (4)
C20-P4	1.794 (3)	C21-C22	1.392 (4)
C21-H21	0.9500	C22-C23	1.374 (5)
C22-H22	0.9500	C23-C24	1.397 (5)
C23-H23	0.9500	C24-C25	1.383 (5)
C24-H24	0.9500	C25-H25	0.9500
C26-C27	1.395 (4)	C2-C31	1.393 (4)
C26-P4	1.803 (3)	C27-C28	1.386 (4)
C27-H27	0.9500	C28-C29	1.379 (4)
C28-H28	0.9500	C29-C30	1.383 (4)
C29-H29	0.9500	C30-C31	1.377 (4)
C30-H30	0.9500	C31-H31	0.9500
C32-N10	1.473 (4)	C32-C33	1.522 (5)
C32-H32A	0.9900	C32-H32B	0.9900
C33-C34	1.514 (5)	C33-H33A	0.9900
C33-H33B	0.9900	C34-N11	1.475 (4)
C34-H34A	0.9900	C34-H34B	0.9900
C35-N11	1.471 (4)	C35-C36	1.492 (5)
C35-C36'	1.878 (15)	C35-H35A	0.9900
C35-H35B	0.9900	C36-C37	1.493 (6)
C36-H36A	0.9900	C36-H36B	0.9900
C36'-C37	1.139 (12)	C36'-H36C	0.9900
C36'-H36D	0.9900	C37-C38	1.538 (5)
C37-H37A	0.9900	C37-H37B	0.9900
C38-N12	1.467 (4)	C38-H38A	0.9900
C38-H38B	0.9900	N7-P5	1.602 (3)
N7-P4	1.615 (2)	N8-P6	1.576 (2)
N8-P5	1.612 (2)	N9-P6	1.598 (3)
N9-P4	1.616 (2)	N10-P5	1.653 (3)
N10-H10N	0.69 (3)	N11-P5	1.656 (3)
N12-P6	1.645 (3)	N12-H12N	0.75 (3)
P6-C12	2.0451(12)	C39-C44	1.394 (4)
C39-C40	1.401(5)	C39-P7	1.798 (3)
C40-C41	1.384 (5)	C40-H40	0.9500
C41-C42	1.382 (5)	C41-H41	0.9500
C42-C43	1.380 (5)	C42-H42	0.9500
C43-C44	1.378 (5)	C43-H43	0.9500
C44-H44	0.9500	C45-C46	1.386 (4)



C45-C50	1.387 (5)	C45-P7	1.807 (83)
C46-C47	1.391 (5)	C46-H46	0.9500
C47-C48	1.386 (5)	C47-H47	0.9500
C48-C49	1.358 (5)	C48-H48	0.9500
C49-C50	1.382 (5)	C49-H49	0.9500
C50-H50	0.9500	C51-N16	1.456 (84)
C51-C52	1.504 (5)	C51-H51A	0.9900
C51-H51B	0.9900	C52-C53	1.490 (5)
C52-H52A	0.9900	C52-H52B	0.9900
C53-N17	1.466 (4)	C53-H53A	0.9900
C53-H53B	0.9900	C54-N17	1.475 (4)
C54-C55	1.539 (4)	C54-H54A	0.9900
C54-H54B	0.9900	C55-C56	1.515 (5)
C55-H55A	0.9900	C55-H55B	0.9900
C56-C57	1.525 (5)	C56-H56A	0.9900
C56-H56B	0.9900	C57-N18	1.464 (4)
C57-H57A	0.9900	C57-H57B	0.9900
N13-P7	1.603 (3)	N13-P8	1.615 (3)
N14-P9	1.573 (3)	N14-P8	1.603 (3)
N15-P9	1.588 (3)	N15-P7	1.610 (2)
N16-P8	1.632 (3)	N16-H16N	0.80 (3)
C7-C12	1.378 (5)	C7-C8	1.384 (4)
C7-P1	1.801 (3)	C8-C9	1.392 (5)
C8-H8	0.9500	C9-C10	1.382 (5)
C9-H9	0.9500	C10-C11	1.3555 (59)
C10-H10	0.9500	C11-C12	1.389 (5)
C11-H11	0.9500	C12-H12	0.9500
C13-N4	1.486 (4)	C13-C14	1.515 (59)
C13-H13A	0.9900	C13-H13B	0.9900
C14-C15	1.515 (5)	C14-H14A	0.9900
C14-H14B	0.9900	C15-N5	1.479(4)
C15-H15A	0.9900	C15-H15B	0.9900
C16-C17	1.316 (9)	C16-N5	1.466 (5)
C16-C17'	1.709 (8)	C16-H16A	0.9900
C16-H16B	0.9900	C17-C18	1.595 (11)
C17-H17A	0.9900	C17-H17B	0.9900
C17'-C18	1.236 (9)	C17'-H17C	0.9900
C17'-H17D	0.9900	C18-C19	1.501 (6)
C18-H18A	0.9900	C18-H18B	0.9900
C19-N6	1.472 (4)	C19-H19A	0.9900
C19-H19B	0.9900	N1-P2	1.598 (3)
N1-P1	1.604 (3)	N2-P3	1.564 (3)
N2-P2	1.604 (3)	N3-P3	1.598 (3)
N3-P1	1.605 (3)	N4-P2	1.644 (3)
N4-H4N	0.86 (3)	N5-P2	1.676 (39)
N6-P3	1.644 (3)	N6-H6N	0.88 (4)
P3-C11	2.0437 (13)	C25-C20-C21	118.5 (3)
C25-C20-P4	119.5 (2)	C21-C20-P4	122.0 (2)
C22-C21-C20	120.2 (3)	C22-C21-H21	119.9
C20-C21-H21	119.9	C23-C22-C21	121.0 (3)
C23-C22-H22	119.5	C21-C22-H22	119.5
C22-C23-C24	119.0 (3)	C22-C23-H23	120.5
C24-C23-H23	120.5	C25-C24-C23	120.3 (3)
C25-C24-H24	119.9	CC23-C24-H24	119.9
C24-C25-C20	120.9 (3)	C24-C25-H25	110.5
C20-C25-H25	119.5	C27-C26-C31	118.5(3)
C27-C26-P4	120.6 (2)	C31-C26-P4	120.7 (2)
C26-C27-C28	120.5 (3)	C26-C27-H27	119.8
C28-C27-H27	119.8	C29-C28-C27	120.3 (3)
C29-C28-H28	119.8	C27-C28-H28	119.8
C28-C29-C30	119.6 (3)	C28-C29-H29	120.2
C30-C29-H29	120.2	C31-C30-C29	120.5 (3)
C31-C30-H30	119.7	C29-C30-H30	119.7
C30-C31-C26	120.7 (3)	C30-C31-H31	119.7
C26-C31-H31	119.7	N10-C32-C33	111.1 (3)
N10-C32-H32A	109.4	C33-C32-H32A	109.4
N10-C32-H32B	109.4	C33-C32-H32B	109.4
H32A-C32-H32B	108.0	C34-C33-C32	111.9 (3)
C34-C33-H33A	109.2	C32-C33-H33A	109.2
C34-C33-H33B	109.2	C32-C33-H33B	109.2

H33A-C33-H33B	107.9	N11-C34-C33	112.7
N11-C34-H34A	109.1	C33-C34-H34A	109.1
N11-C34-H34B	109.1	C33-C34-H34B	109.1
H34A-C34-H34B	107.8	N11-C35-C36	123.5 (4)
N11-C35-C36'	90.2 (6)	C36-C35-C36'	34.3 (5)
N11-C35-H35A	106.4	C36-C35-H35A	106.4
C36'-C35-H35A	129.8	N11-C35-H35B	106.4
C36-C35-H35B	106.4	C36'-35-H35B	113.6
H35A-C35-H35B	106.5	C35-C36-C37	116.0 (4)
C35-C36-H36A	108.3	C37-C36-H36A	108.3
C35-C36-H36A	108.3	C37-C36-H36B	108.3
H36A-C36-H36B	107.4	C37-C36'-C35	111.8 (11)
C37-C36'-H36C	109.3	C35-C36'-H36C	109.3
C37-C36'-H36D	109.3	C35-C36'-H36D	109.3
H36C-C36'-H36D	107.9	C36'-C37-C36	45.0 (9)
C36'-C37-C38	138.3 (7)	C36-C37-C38	116.3 (4)
C36'-C37-H37A	64.0	C36-C37-H37A	108.2
C38-C37-H37A	108.2	C36'-C37-H37B	113.2
C36-C37-H37B	108.2	C38-C37-H37B	108.2
H37A-C37-H37B	107.4	N12-C38-C37	109.9 (3)
N12-C38-H38A	109.7	C37-C38-H38A	109.7
N12-C38-H38B	109.7	C37-C38-H38B	109.7
H38A-C38-H38B	108.2	P5-N7-P4	118.63 (15)
P6-N8-P5	124.21 (16)	P6-N9-P4	117.82 814)
C32-N10-P5	116.9 (2)	C32-N10-H10N	104 (3)
P5-N10-H10N	117 (3)	C35-N11-C34	114.7 839
C35-N11-P5	119.0 (2)	C34-N11-P5	120.4 (2)
C38-N12-P6	115.7 (2)	C38-N12-H12N	119 (3)
P6-N12-H12N	110 (3)	N7-P4-N9	115.77 (13)
N7-P4-C20	106.97 (13)	N9-P4-C20	107.64 (13)
N7-P4-C26	108.00 (13)	N9-P4-C26	109.82 (14)
C20-P4-C26	108.41 (14)	N7-P5-N8	114.10 (13)
N7-P5-N10	110.16 (14)	N8-P5-N10	107.35 (14)
N7-P5-N11	108.67 (13)	N8-P5-N11	111.24 (13)
N10-P5-N11	104.93 (13)	N8-P6-N9	116.40 (13)
N8-P6-N12	111.13 (14)	N9-P6-N12	112.49 (14)
N8-P6-C12	108.65 (10)	N9-P6-C12	107.57 (10)
N12-P6-C12	99.03 8129	C44-C39-C40	118.8 (3)
C44-C39-P7	121.4 (2)	C40-C39-P7	119.7 (3)
C41-C40-39	119.3 (4)	C41-C40-H40	120.3
C39-C40-H40	1210.3	C42-C41-C40	121.3 (4)
C42-C41-H41	119.3	C40-C41-H41	119.3
C41-C42-C43	119.3 (3)	C41-C42-H42	120.4
C43-C42-H42	120.4	C42-C43-C44	120.4 (3)
C42-C43-H43	119.8	C44-C43-H43	119.8
C43-C44-C39	120.8 (3)	C43-C44-H44	119.6
C39C44-H44	119.6	C46-C45-C50	118.9 (3)
C46-C45-P7	119.0 (3)	C50-C45-P7	121.9 82)
C45-C46-C47	120.1 (3)	C45-C46-H46	119.9
C47-C46-H46	119.9	C48-C47-C46	119.4 (4)
C48-C47-H47	120.3	C46-C47-H47	120.3
C49-C48-C47	120.9 (4)	C49-C48-H48	119.5
C47-C48-H48	119.5	C48-C49-C50	119.7 (4)
C48-C49-H49	120.2	C50-C49-H49	120.2
C49-C50-C45	121.0 (3)	C49-C50-H50	119.5
C45-C50-H50	119.5	N16-C51-C52	111.1 (3)
N6-C51-H51A	109.4	C52-C51-H51A	109.4
N16-C51-H51B	109.4	C52-C51-H51A	109.4
H51A-C51-H51B	108.0	C53-C52-C51	111.9 (3)
C53-C52-H52A	109.2	C51-C52-H52A	109.2
C53-C52-H52B	109.2	C51-C52-H52B	109.2
H52A-C52-H52B	107.9	N17-C53-C52	111.3 (3)
N17-C53-H53A	108.7	C52-C53-H53A	108.7
N17-C53-H53B	108.7	C52-C53-H53B	108.7
H53A-C53-H53B	107.6	N17-C54-C55	116.2 (3)
N17-C54-H54A	108.2	C55-C54-H54A	108.2
N17-C54-H54B	108.2	C55-C54-H54B	108.2
H54A-C54-H54B	107.4	C56-C55-C54	117.5 (3)
C56-C55-H55A	107.9	C54-C55-H55A	107.9
C56-C55-H55B	107.9	C54-C55-H55B	107.9
H55A-C55-H55B	107.2	C55-C56-C57	116.0 (3)
C55-C56-H56A	108.3	C57-C56-H56A	108.3

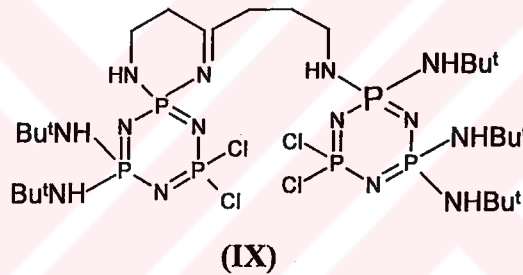


C55-C56-H56B	108.3	C57-C56-H56B	108.3
H56A-C56-H56B	107.4	N18-C57-C56	113.8 (3)
N18-C57-H57A	108.8	C56-C57-H57A	108.8
N18-C57-H57B	108.8	C56-C57-H57B	108.8
H57A-C57-H57B	107.7	P7-N13-P8	121.72 815)
P9-N14-P8	120.69 (17)	P9-N15-P7	118.09 (16)
C51-N16-P8	119.7 (2)	C51-N16-H16N	113 (2)
P8-N16-H16N	113 (2)	C53-N17-C54	114.6 (3)
C53-N17-P8	125.3 (2)	C54-N17-P8	117.2 (2)
C57-N18-P9	124.7 (2)	C57-N18-H18N	116 (3)
P9-N18-H18N	113 (3)	N13-P7-N15	118.34 814)
N13-P7-C39	107.94 (15)	N15-P7-C39	108.96 (14)
N13-P7-C45	109.57 (14)	N15-P7-C45	109.01 (15)
C39-P7-C45	101.73 815)	N14-P8-N13	112.63 (14)
N14-P8-N16	110.25 815)	N13-P8-N16	108.53 (14)
N14-P8-N17	109.33 (13)	N13-P8-N17	111.37 (15)
N16-P8-N17	104.40 8159	N14-P9-N15	118.71 (14)
N14-P9-N18	111.25 815)	N15-P9-N18	109.01 (15)
N14-P9-C13	104.39 (11)	N15-P9-C13	107.10 (11)
N18-P9-C13	105.41 (11)	C2-C1-C6	118.8 (4)
C2-C1-P1	122.7 (3)	C6-C1-P1	118.5 (3)
C1-C2-C3	118.8 (5)	C1-C2-H2	120.6
C3-C2-H2	120.6	C4-C3-C2	119.9 85)
C4-C3-H3	120.1	C2-C3-H3	120.1
C5-C2-C3	121.7 85)	C5-C4-H4	119.2
C4-C5-C6	118.3 (5)	C4-C5-H5	120.8
C6-C5-H5	120.8	C5-C6-C1	122.5 (5)
C5-C6-H6	118.7	C1-C6-H6	118.7
C12-C7-C8	118.8 (3)	C12-C7-P1	121.1 (3)
C8-C7-P1	120.1 839	C7-C8-C9	120.2 (3)
C7-C8-H8	119.9	C9-C8-H8	119.9
C10-C9-C8	120.0 (4)	C10-C9-H9	120.0
C8-C9-H9	120.0	C11-C10-C9	120.0 (4)
C11-C10-H10	120.0	C9C10-H10	120.0
C10-C11-C12	120.3 (4)	C10-C11-H11	119.8
C12-C11-H11	119.8	C7-C12-C11	120.7 (39)
C7-C12-H12	119.6	C11-C12-H12	119.6
N4-C13-C14	110.2 (3)	N4-C13-H13A	109.6
C14-C13-H13A	109.6	N4-C13-H13B	109.6
C14-C13-H13B	109.6	H13A-C13-H13B	108.1
C13-C14-C15	111.0 (3)	C13-C14-H14A	109.4
C15-C14-H14A	109.4	C13-C14-H14B	109.4
C15-C14-H14B	109.4	H14A-C14-H14B	108.0
N5-C15-C14	113.1 (3)	N5-C15-H15A	109.0
C14-C15-H15A	109.0	N5-C15-H15B	109.0
C14-C15-H15B	109.0	H15A-C15-H15B	107.8
C17-C16-N5	135.8 (7)	C17-C16-C17'	36.0 (5)
N5-C16-C17'	104.5 (4)	C17-C16-H16A	103.2
N5-C16-H16A	103.2	C17'-C16-H16A	136.8
C17-C16-H16B	103.2	N5-C16-H16B	103.2
C17'-C16-H16B	99.9	N5-C16-H16B	103.2
C17'-C16-H16B	99.9	H16A-C16-H16B	105.2
C16-C17-C18	119.0 (8)	C16-C17-H17A	107.6
C18-C17-H17A	107.6	C16-C17-H17B	107.6
C18-C17-H17B	107.6	H17A-C17-H17B	107.0
C18-C17'-C16	116.3 (6)	C18-C17'-H17C	108.2
C16-C17'-H17C	108.2	C18-C17'-H17D	108.2
C16-C17'-H17D	108.2	H17C-C17'-H17D	107.4
C17'-C18-C19	127.0 (6)	C17'-C18-C17	39.1 (5)
C19-C18-C17	120.5 (5)	C17'-C18-H18A	68.7
C19-C18-H18A	107.2	C17-C18-H18A	107.2
C17'-C18-H18B	124.9	C19-C18-H18B	107.2
C17-C18-H18B	107.2	H18A-C18-H18B	106.8
N6-C19-C18	113.5 (4)	N6-C19-H19A	108.9
C18-C19-H19A	108.9	N6-C19-H19B	108.9
C18-C19-H19B	108.9	H19A-C19-H19B	107.7
P2-N1-P1	122.24 (16)	P3-N2-P2	123.80 (17)
P3-N3-P1	120.93 (17)	C13-N4-P2	115.9 (2)
C13-N4-H4N	110 (2)	P2-N4-H4N	113 (2)
C16-N5-C15	112.5 (39)	C16-N5-P2	116.6 (2)
C15-N5-P2	120.5 (2)	C19-N6-P3	116.5 (2)
C19-N6-H6N	112 (2)	P3-N6-H6N	116 (2)

N3-P1-N1	116.69 (14)	N3-P1-C7	106.53 (15)
N1-P1-C7	108.68 (15)	N3-P1-C1	108.12 (16)
N1-P1-C1	111.38 (17)	C7-P1-C1	104.68 (16)
N1-P2-N2	115.03 (14)	N1-P2-N4	107.93 (15)
N2-P2-N4	109.60 (15)	N1-P2-N5	109.66 (15)
N2-P2-N5	109.41 (14)	N4-P2-N5	104.70 (14)
N2-P3-N3	116.93 (14)	N2-P3-N6	112.76 (15)
N3-P3-N6	110.55 (15)	N2-P3-C11	106.77 (11)
N3-P3-C11	108.52 (11)	N6-P3-C11	99.72 (11)

6.9.Spermidin Türevi Fosfazen (I) İle ter-Bütilaminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IX) Yapı Analizi

Spermidin Türevi Fosfazen (I) ile ter-bütilamin reaksiyonu sonucu en: 165°C olan beyaz toz ürün (IX) (Şekil 6.9) elde edildi.



Şekil 6.9. Spermidin Türevi Fosfazen (I) ile ter-bütilamin reaksiyonu sonucu oluşan IX nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3407(NH gerilmesi); 2969.88 (Alifatik C-H gerilmesi); 2872.34 (Alifatik C-H gerilmesi); 1637.43 (N-H düzlem içi eğilmesi); 1474 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1383.76,1367.19 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi);1221,1173(P-N gerilmesi); 1099.18 (C-N gerilmesi);1044.05, 1021.35, 926.951, 865.424, 832.011 (Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 739.843 (N-H düzlem içi eğilmesi) ; 570.736 (P-Cl gerilmesi (Spektrum 6.42)

MS FAB(Hızlı Atom Bombardmanı)m/z: Moleküler iyon piki 915.2; moleküler iyondan üç ter-bütilamin, dört klor ve N_3P_3 grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 421; üç ter-bütilamin, dört klor , N_3P_3 ve $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 365; üç ter-bütilamin, dört klor , N_3P_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ve $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}$ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 309; dört ter-bütilamin, dört klor

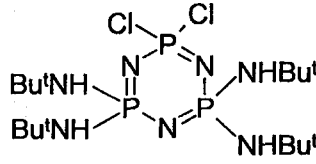
,N₃P₃ , ve -N-(CH₂)₄-NH grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 251'de bulunmaktadır (Spektrum 6.43).

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı 298°K ve THF'de alınan (IX) bileşiminin **protonlar ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde AMX ve A'M'X' spin sistemleri görülmektedir. AMX spin sisteminde ; δ = 15 ppm'deki üçlü pik spiro grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, PCl₂ ve P(NHBU^t)₂ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (²J_{PNP}= 39Hz). δ = 20.3 ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik PCl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu pik; P(NHBU^t)₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 38.98 Hz).δ = 7 ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik P(NHBU^t)₂ grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu fosfor atomuna ait pik; PCl₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 42.6Hz). A'M'X' spin sisteminde; δ = 19.3 ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik PCl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu pik ; PNH(NHBU^t) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra P(NHBU^t)₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 51,06Hz). δ = 5 ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik, P(NHBU^t)₂ grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik, önce PNH(NHBU^t) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra PCl₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 44Hz). δ = 9 ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik, PNH(NHBU^t) grubundaki fosfor atomuna aittir . Bu fosfor atomuna ait pik, P(NHBU^t)₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, daha sonra PCl₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır (²J_{PNP}= 43.7Hz). İntegral değerleri de 0.748: 0.768: 0.830: 0.750: 1.001: 1.000 olup sırasıyla 1:1:1:1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.44).

6.10. Trimer İle ter-Bütilaminin Reaksiyonu Sonucu

Oluşan $N_3P_3Cl_2(NHBut)_4$ 'ün (X) Yapı Analizi

Trimer ile ter-bütilamin reaksiyonu sonucu en: 156°C olan kristal ürün (X) (Şekil 6.10) elde edildi.



(X)

Şekil 6.10. Trimer ile ter-bütilamin reaksiyonu sonucu oluşan X nolu bileşik

Bu bileşik (X) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 6.17)

Tablo 6.17.X Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

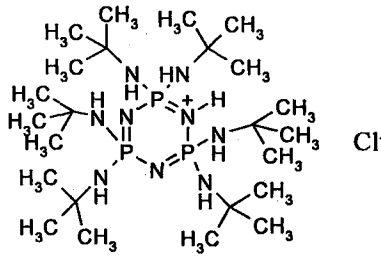
Element	% C	% H	% N
Bulunan	38.0	8.01	18.97
Hesaplanan	38.87	8.16	19.83

MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) m/z: Moleküler iyon piki 494; moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 421; iki klor ve bir -C(CH₃)₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 366; bir ter-bütilamin, iki klor , ve -(CH₂)₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 309; iki ter-bütilamin, iki klor , ve -(CH₂)₂ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 251'de bulunmaktadır (Spektrum 6.45).

6.11. $N_3P_3(NHBU^t)_4Cl_2$ ile Spermidinin Reaksiyonu

Sonucu Oluşan Ürünün (XI) Yapı Analizi

$N_3P_3(NHBU^t)_4Cl_2$ ile spermidin reaksiyonu sonucu en= $>280^\circ C$ olan kristal ürün (XI) elde edildi (Şekil 6. 11).



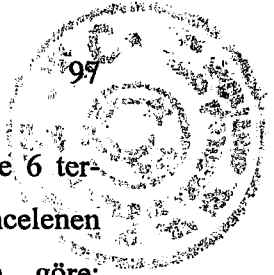
(XI)

Şekil 6.11. $N_3P_3(NHBU^t)_4Cl_2$ ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan XI nolu bileşik

FT-IR (KBr) $\nu_{max/cm^{-1}}$; 3405.74 (NH gerilmesi); 3274.02 (NH gerilmesi); 2974.2 (Alifatik C-H gerilmesi); 1650.11 (NH düzlem içi eğilmesi); 1476.88, 1428.67, 1391.57, 1365.74, 1322.45 (Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1226.25 (P-N gerilmesi); 1195.58 (P-N gerilmesi); 1067.17, 1047.81 (C-N gerilmesi); 935.426, 924.856 (Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 867.042 (Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi); 746.838 (NH düzlem içi eğilmesi) (Spektrum 6.46).

MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) m/z: Moleküler iyon piki 569 [$N_3P_3(NHBU^t)_6$]; moleküler iyondan bir proton, bir $NHC(CH_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 495; bir proton, iki $NHC(CH_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 424; bir proton, iki $NHC(CH_3)_3$, üç metil grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 368; bir proton, üç $NHC(CH_3)_3$, iki metil grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 328' de bulunmaktadır (Spektrum 6.47).

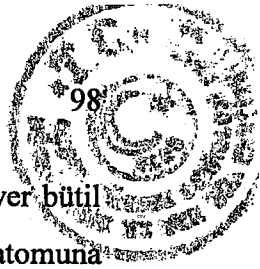
$N_3P_3(NHBU^t)_6$ bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda tek pik gözlenmesi beklenirken alınan ^{31}P NMR spektrumunda iki farklı fosfor



atomunun varlığına işaret etmektedir. Aynı bileşiğin kütle spektrumunda ise 6 ter-
bütilamin bağlandığı görülmektedir. Bileşiğin x-ışını kırınım yöntemiyle incelenen
yapısı $[N_3P_3(NHBU^t)_6].HCl$ yapısının varlığını doğrulamaktadır. Buna göre;
 $[N_3P_3(NHBU^t)_6].HCl$ bileşiğinde halkadaki azota bağlı protondan dolayı fosfor
atomlarının kimyasal çevreleri değişmiştir. Bu nedenle, ^{31}P NMR spektrumunda
bileşik tek pik vermesi gerekirken iki farklı çevreye sahip fosfor atomlarının
piklerini vermektedir. Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı $298^\circ K$ 'de
 $CDCl_3$ 'de alınan (XI) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda
 $\delta = 4$ ve 2 ppm'lerde iki pik yayvan olarak görülmektedir. $260^\circ K$ 'de alınan
spektrumda A_2X spin sistemi görülmektedir. $\delta = 1.5$ ppm'de 1 ve 2 nolu fosfor
atomlarına ait ikili pik görülmektedir ($^2J_{PNP} = 44.16$ Hz). Bu fosfor atomları 3 nolu
fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlılar. $\delta = 4$ ppm'deki pik 3 nolu fosfor atomuna
aittir. Bu fosfor atomu 1 ve 2 nolu fosfor atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde
dörde yarılmıştır ($^2J_{PNP} = 41.8$ Hz). $323^\circ K$ 'de alınan spektrumunda ise hızlı
yerdeğiştirmeden dolayı bu iki pik birleşmiştir. İntegral değerleri de 1.989: 1.000
olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.48,6.49).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $298^\circ K$ ve $CDCl_3$ 'de alınan (XI)
bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** 1H NMR spektrumunda; $\delta = 1.3$ ppm'de çıkan pik 1
ve 2 nolu fosfor atomlarına bağlı tersiyer bütül gruplarının metil protonlarına aittir. δ
 $= 1.5$ ppm'de çıkan pik ise 3 nolu fosfor atomuna bağlı tersiyer bütül grubunun metil
protonlarına aittir. $\delta = 3.5$ ppm'de çıkan yayvan pik NH protonlarına aittir
(Spektrum 6.50).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı $298^\circ K$ ve $CDCl_3$ 'de alınan (XI)
bileşiğinin **proton eşleşmemiş, fosfor eşleşmiş** ile ^{13}C NMR spektrumu
incelendiğinde ; $\delta = 31.6$ ppm'de metil, $\delta = 52$ ppm'de (pik boyutu oldukça küçük)
kuaterner ve $\delta = 75$ ppm'de $CDCl_3$ karbon atomlarına ait pikler görülmektedir.
 $260^\circ K$ 'de yapılan incelemede NMR'da dönüşüm hızı yavaş olduğu için kuaterner
karbonlar ve metil gruplarına ait karbonlar farklılanmıştır. $\delta = 31.4$ ppm'de 1 ve 2
nolu fosfor atomlarına bağlı tersiyer bütül gruplarının metil karbonlarına aittir. $\delta =$
 31.6 ppm'de 3 nolu fosfor atomuna bağlı tersiyer bütül gruplarının metil



karbonlarına aittir. $\delta = 51$ ppm'de 1 ve 2 nolu fosfor atomlarına bağlı tersiyer bütül gruplarının kuaterner karbon atomlarına aittir. $\delta = 52$ ppm'de 3 nolu fosfor atomuna bağlı tersiyer bütül gruplarının kuaterner karbon atomuna aittir (Spektrum 6.51, 6.52) .

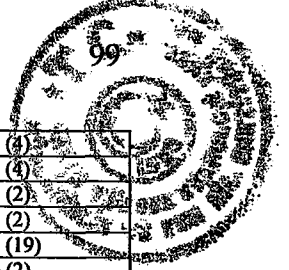
(XI) numaralı bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de incelendi ve elde edilen değerler aşağıda verildi (Tablo 6.18, Tablo 6.19)(Spektrum 6.53).

Tablo 6.18. XI Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{24}H_{63}ClN_9OP_3$
Molekül Ağırlığı	622.19
Sıcaklık	293(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å°
Kristal Şekli	Monoclinic
Uzay Grubu	C_2 / c
Temel Hücre Boyutları	$a=33.473 (7) \text{ Å}^\circ$ $\alpha=90^\circ$ $b= 11.427 (2) \text{ Å}^\circ$ $\beta=107.25^\circ$ $c=19.825 () \text{ Å}^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	7242 (3) Å ³
Z	8
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.141 Mg /m ³
Absorpsiyon Katsayısı	0.269 mm ⁻¹
F (000)	2720
Kristal	Renksiz ,blok
Kristal Boyutu	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³
Toplanan Yansımalar	16712
Bağımsız Yansımalar	6377 [$R_{int}=0.0503$]
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1= 0.0407$ wR2=0.0976
R İndisleri	$R1= 0.0617$, wR2 = 0.1063

Tablo 6.19. XI numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları [Å°] ve açılar [°], (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir.)

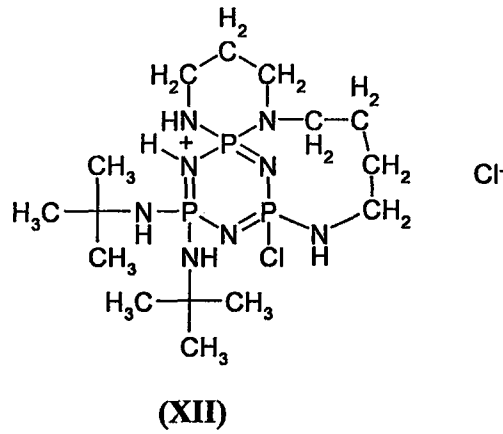
P1-N3	1.5645 (17)	C5-C8	1.515 (3)
P1-N4	1.619 829	C5-C7	1.519 (3)
P1-N5	1.6242 819	C5-C6	1.521 (3)
P1-N1	1.6614 (19)	C14-C13	1.520 (3)
P2-N2	1.5677 (17)	C10-C9	1.523 (3)
P2-N7	1.625 (2)	C13-C15	1.515 (3)
P2-N6	1.6260 (19)	C13-C16	1.521 (14)
P2-N1	1.6669 (19)	C9-C11	1.516 (3)
P3-N3	1.5932 (17)	C9-C12	1.516 (3)
P3-N2	1.5950 (17)	C1-C2	1.514 (4)
P3-N9	1.6404 (19)	C1-C4	1.515 (3)
P3-N8	1.6415 (19)	C1-C3	1.527 (3)
N6-C9	1.498 (3)	C17-C18	1.511 (4)
N4-C1	1.483 (3)	C17-C20	1.515 (3)
N5-C5	1.488 (3)	C17-C19	1.519 (4)
N9-C21	1.477 (3)	C21-C22	1.510 (4)



N7-C13	1.478 (3)	C21-C24	1.519 (4)
N8-C17	1.476 (83)	C21-C23	1.519 (4)
N3-P1-N4	116.28 (10)	C7-C5-C6	109.4 (2)
N3-P1-N5	110.33 (10)	N7-C13-C15	109.7 (2)
N4-P1-N5	105.27 (10)	N7-C13-C14	111.15 (19)
N3-P1-N1	109.90 (9)	C15-C13-C14	110.0 (2)
N4-P1-N1	103.38 (11)	N7-C13-C16	107.1 (2)
N5-P1-N1	111.45 (10)	C15-C13-C16	109.6 (2)
N2-P2-N7	117.52 (10)	C14-C13-C16	109.2 (2)
N2-P2-N6	109.68 (10)	N6-C9-C11	108.90 (18)
N7-P2-N6	104.87 (10)	N6-C9-C12	111.82 (18)
N2-P2-N1	109.71 (9)	C11-C9-C12	111.3 (2)
N6-P2-N1	113.35 (10)	C11-C9-C10	109.4 (2)
N2-P3-N9	115.66 (10)	N4-C1-C4	110.14 (19)
C9-N6-P2	128.77 (16)	N8-C17-C18	109.1 (2)
P2-N2-P3	127.02 (10)	N8-C17-C20	110.8 (2)
P1-N1-P2	128.62 (13)	C18-C17-C20	109.0 (2)
C1-N4-P1	129.75 (16)	N8-C17-C19	108.1 (2)
C5-N5-P1	129.02 (16)	C18-C17-C19	110.8 (3)
C21-N9-P3	131.08 (16)	C20-C17-C19	109.0 (2)
C13-N7-P2	131.33 (16)	N9-C21-C22	110.4 (2)
C17-N8-P3	130.22 (16)	N9-C21-C24	107.9 (2)
N5-C5-C8	111.82 (18)	C22-C21-C24	109.5 (3)
N5-C5-C7	105.94 (19)	N9-C21-C23	108.9 (2)
C8-C5-C7	110.1 (2)	C22-C21-C23	110.3 (3)
N5-C5-C6	108.72 (19)	C24-C21-C23	109.7 (3)
C8-C5-C6	110.7 (2)		

6.12. $N_3P_3(NHBu^t)_4Cl_2$ ile Spermidin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (XII) Yapı Analizi

$N_3P_3(NHBu^t)_4Cl_2$ ile spermidin reaksiyonu sonucu en= >270°C olan kristal ürün (XII) elde edildi (Şekil 6. 12).



Şekil 6.12 $N_3P_3(NHBu^t)_4Cl_2$ ile spermidin reaksiyonu sonucu oluşan XII nolu bileşik

MS FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) m/z: Moleküler iyon piki 457.3 ($C_{15}H_{36}ClN_8P_3$)(% 100); moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik 422; $-(CH_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik 384.2; $NHC(CH_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik 351; iki $NHC(CH_3)_3$ grubunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik 275'de bulunmaktadır (Spektrum 6.54).

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı $298^\circ K$ ve $CDCl_3$ 'de alınan (XII) bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde ABX spin sistemi görülmektedir. $\delta = 9$ ppm'deki ait ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik spiro grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, $PNHCl$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra $P(NHBU^t)_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP} = 12.15 Hz$). $\delta = 26$ ppm'deki dörtlü pik $PNHCl$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik, $P(NHBU^t)_2$ grubundaki fosfor ve spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı ikinin ikilisi şeklinde yarılmıştır ($^2J_{PNP} = 40.1 Hz$). $\delta = 6-7$ ppm'deki ikinin ikilisi şeklinde gözlenen pik $P(NHBU^t)_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, $PNHCl$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye, sonra spiro grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP} = 12.14 Hz$). İntegral değerleri de 1.509: 1.601: 1.000 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 6.55)

(XII) numaralı bileşiğin yapısı x-ışını kırınım yöntemiyle de incelendi ve elde edilen değerler aşağıda verildi (Tablo 6.20, Tablo 6.21) (Spektrum 6.56).

Tablo 6.20. XII Numaralı Bileşiğin Kristal Data ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{16}H_{38}Cl_5N_6P_3$
Molekül Ağırlığı	612.70
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Temel Hücre Boyutları	a=11.274 (2) Å $\alpha=90^\circ$ b= 14.497 (3) Å $\beta=95.24(3)^\circ$ c=18.323 (4) Å $\gamma=90^\circ$
Hacim	2982.3 (10) Å ³
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.365 Mg /m ³
Absorpsiyon Katsayısı	0.669 mm ⁻¹

F (000)	1280
Kristal	Renksiz;küp
Kristal Boyutu	0.24 x 0.20 x 0.16 mm ³
Toplanan Yansımalar	40921
Bağımsız yansımalar	6786 [$R_{int}=0.0679$]
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1= 0.0430, wR2=0.0989
R İndisleri	R1= 0.0741, wR2 = 0.1098

$$P1-P2 = 2.788 \quad ; \quad P2-P3 = 2.960 \quad ; \quad P1-P3 = 2.707$$

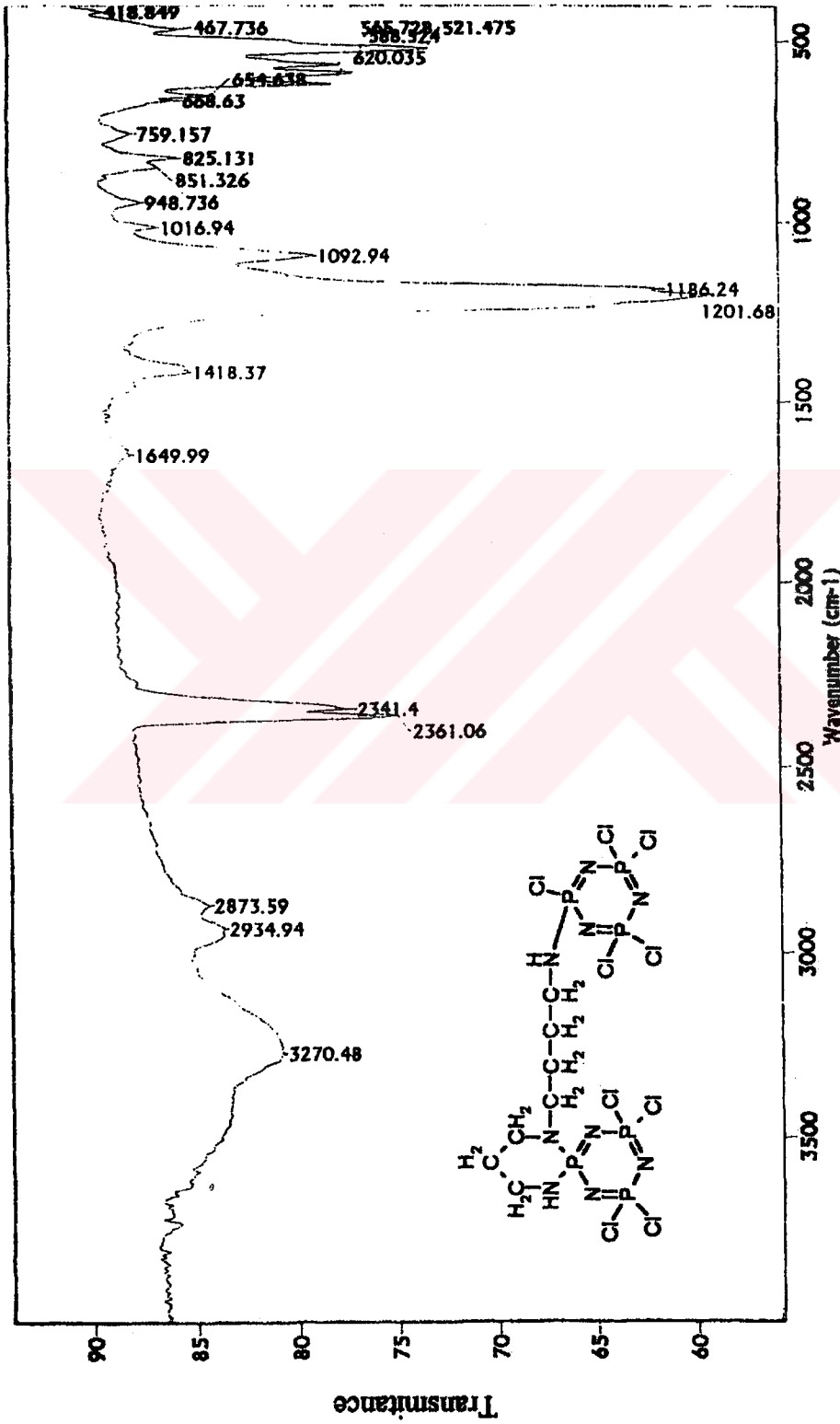
Tablo 6.21.XII numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları [Å°] ve açılar [°], (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir.)

C1-N4	1.477 (3)	C1-C2	1.526 (3)
C1-H1A	0.9900	C1-H1B	0.9900
C2-C3	1.527 (4)	C2-H2A	0.9900
C2-H2B	0.9900	C3-C4	1.536 (3)
C3-H3A	0.9900	C3-H3B	0.9900
C4-N5	1.470 (3)	C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900	C5-N5	1.467 (3)
C5-H6	1.503 (4)	C5-H5A	0.9900
C5-H5B	0.9900	C6-C7	1.511 (3)
C6-H6A	0.9900	C6-H6B	0.9900
C7-N6	1.464 (3)	C7-H7A	0.9900
C7-H7B	0.9900	C8-N7	1.484 (3)
C8-C11	1.516 (3)	C8-C9	1.524 (3)
C8-C10	1.530 (3)	C9-H9A	0.9800
C9-H9B	0.9800	C9-H9C	0.9800
C10-H10A	0.9800	C10-H10B	0.9800
C10-H10C	0.9800	C11-H11A	0.9800
C11-H11B	0.9800	C11-H11C	0.9800
C12-N8	1.487 (3)	C12-C13	1.524 (3)
C12-C14	1.527 (3)	C12-C15	1.529 (3)
C13-H13A	0.9800	C13-H13B	0.9800
C13-H13C	0.9800	C14-H14A	0.9800
C14-H14B	0.9800	C14-H14C	0.9800
C15-H15A	0.9800	C15-H15B	0.9800
C15-H15C	0.9800	N1-P1	1.5827 (18)
N1-P2	1.5873 (18)	N2-P3	1.6623 (18)
N2-P2	1.6668 (18)	N2-H2	0.75 (3)
N3-P1	1.5879 (18)	N3-P3	1.5943 (17)
N4-P1	1.615 (2)	N4-H4	0.78 (2)
N5-P2	1.6260 (18)	N6-P2	1.614 (2)
N6-H6	0.77 (2)	N7-P3	1.6248 (19)
N7-H7	0.71 (2)	N8-P3	1.6192 (18)
N8-H8	0.80 (2)	P1-C11	2.0555 (9)
C13-C13'	0.749 (7)	C13-C17	1.623 (4)
C13-C15'	2.277 (7)	C13'-C17	1.868 (6)
C13'-C14'	2.422 (11)	C14-C14'	0.682 (11)
C14-C17	1.573 (6)	C14-C15	2.151 (13)
C14'-C17	1.820 (5)	C15-C15'	1.481 (4)
C15-C17	1.817 (4)	C15'-C17	1.793 (4)
C17-H17	0.86 (3)	N4-C1-C2	115.44 (19)
N4-C1-H1A	108.4	C2-C1-H1A	108.4
N4-C1-H1B	108.4	C2-C1-H1B	108.4
H1A-C1-H1B	107.5	C1-C2-H2A	108.1
C3-C2-H2A	108.1	C1-C2-H2B	108.1
C3-C2-H2B	108.1	H2A-C2-H2B	107.3
C2-C3-C4	115.59 (19)	C2-C3-H3A	108.4
C4'-C3-H3A	108.4	C2-C3-H3B	108.4
C4-C3-H3B	108.4	H3A-C3-H3B	107.4

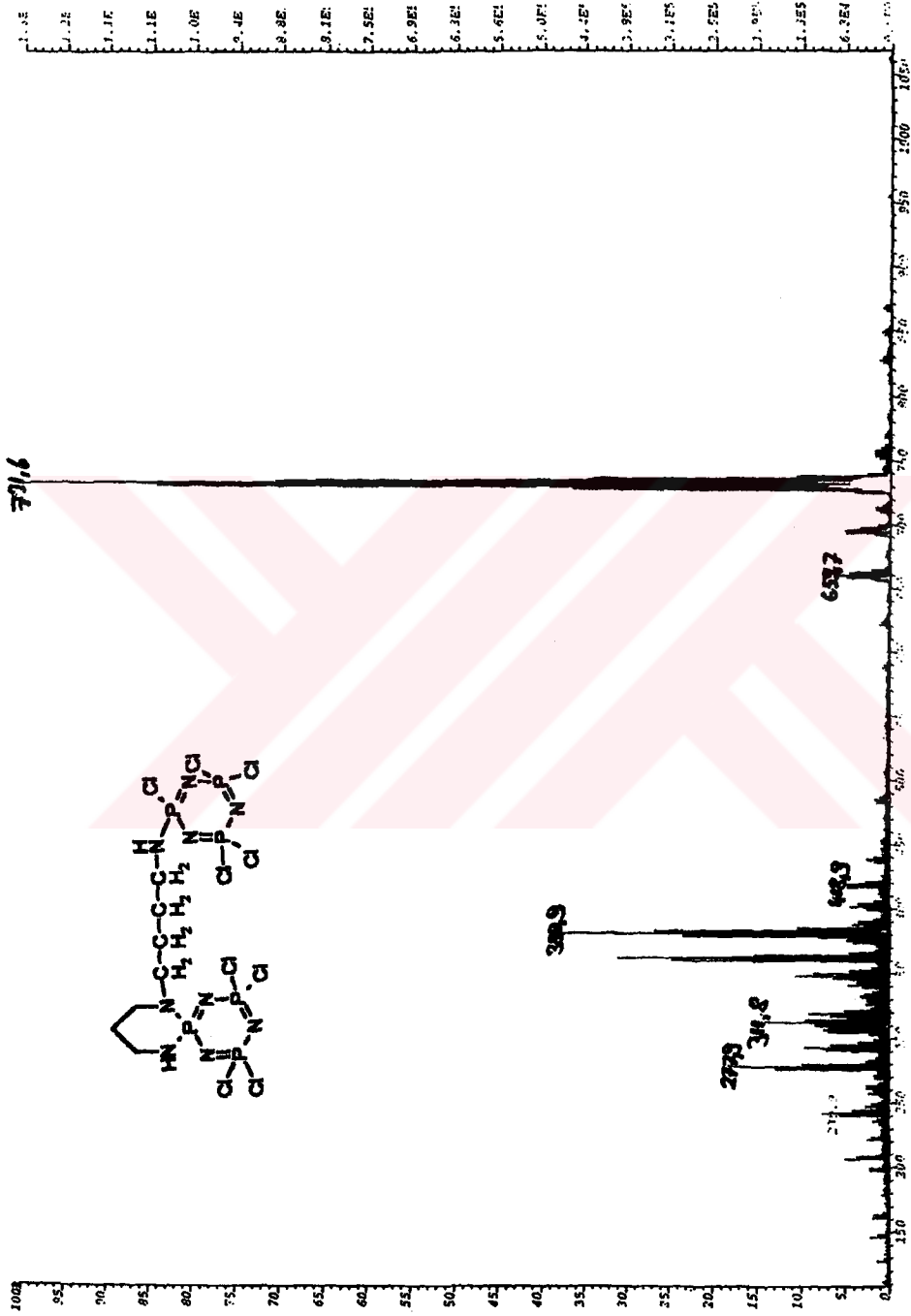
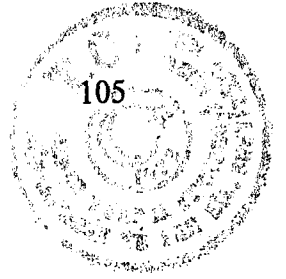
N5-C4-C3	113.30 (19)	N5-C4-H4A	108.9
C3-C4-H4A	108.9	N5-C4-H4B	108.9
C3-C4-H4B	108.9	H4A-C4-H4B	107.7
N5-C5-C6	110.6 (2)	N5-C5-H5A	109.5
C6-C5-H5A	109.5	N5-C5-H5B	109.5
C6-C5-H5A	109.5	N5-C5-H5B	109.5
C6-C5-H5B	109.5	H5A-C5-H5B	108.1
C5-C6-C7	111.74 (19)	C5-C6-H6A	109.3
C7-C6-H6A	109.3	C5-C6-H6B	109.3
C7-C6-H6B	109.3	H6A-C6-H6B	107.9
N6-C7-C6	111.30 (19)	N6-C7-H7A	109.4
C6-C7-H7A	109.4	N6-C7-H7B	109.4
C6-C7-H7B	109.4	H7A-C7-H7B	108.0
N7-C8-C11	109.50 (18)	N7-C8-C9	110.29 (18)
C11-C8-C9	110.3 (2)	N7-C8-C10	106.65 (18)
C11-C8-C10	110.51 (19)	C9-C8-C10	109.5 (2)
C8-C9-H9A	109.5	C8-C9-H9B	109.5
H9A-C9-H9B	109.5	C8-C9-H9C	109.5
H9A-C9-H9C	109.5	H9B-C9-H9C	109.5
C8-C10-H10A	109.5	C8-C10-H10B	109.5
H10A-C10-H10B	109.5	C8-C10-H10C	109.5
H10A-C10-H10C	109.5	H10B-C10-H10C	109.5
C8-C11-H11A	109.5	C8-C11-H11B	109.5
H11A-C11-H11B	109.5	C8-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5	H11B-C11-H11C	109.5
N8-C12-C13	107.11 (18)	N8-C12-C14	111.35 (18)
C13-C12-C14	110.28 (19)	N8-C12-C15	107.89 (17)
C13-C12-C15	110.0 (2)	C14-C12-C15	110.13 (19)
C12-C13-H13A	109.5	C12-C13-H13B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5	C12-C13-H13C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5	H13B-C13-H13C	109.5
C12-C14-H14A	109.5	C12-C14-H14B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5	C12-C14-H14C	109.5
H14A-C14-H14C	109.5	H14B-C14-H14C	109.5
C12-C15-H15A	109.5	C12-C15-H15B	109.5
H15A-C15-H15B	109.5	C12-C15-H15C	109.5
H15A-C15-H15C	109.5	H15B-C15-H15C	109.5
P1-N1-P2	123.15 (11)	P3-N2-P2	125.55 (12)
P3-N2-H2	119.6 (19)	P2-N2-H2	114.4 (19)
P1-N3-P3	116.55 (11)	C1-N4-P1	123.45 (18)
C1-N4-H4	112.1 (16)	P1-N4-H4	115.7 (16)
C5-N5-C4	116.40 (18)	C5-N5-p2	123.71 (16)
C4-N5-P2	118.67 (15)	C7-N6-P2	126.63 (18)
C7-N6-H6	115.8 (19)	P2-N6-H6	110 (2)
C8-N7-P3	131.26 (16)	C8-N7-H7	117 (2)
P3-N7-H7	112 (2)	C12-N8-P3	132.06 (16)
C12-N8-H8	113.4 (16)	P3-N8-H8	114.5 (16)
N1-P1-N3	117.90 (9)	N1-P1-N4	110.95 (10)
N3-P1-N4	109.49 (10)	N1-P1-C11	102.62 (7)
N3-P1-C11	108.00 (7)	N4-P1-C11	107.13 (9)
N1-P2-N6	112.80 (10)	N1-P2-N5	112.00 (9)
N6-P2-N5	105.03 (10)	N1-P2-N2	104.96 (9)
N6-P2-N2	109.73 (10)	N5-P2-N2	112.38 (10)
N3-P3-N8	116.45 (10)	N3-P3-N7	110.48 (10)
N8-P3-N7	107.29 (10)	N3-P3-N2	109.16 (9)
N8-P3-N2	104.54 (10)	N7-P3-N2	108.55 (10)
C13'-C13-C17	96.9 (6)	C13'-C13-C15'	140.7 (8)
C17-C13-C15'	51.5 (2)	C13-C13'-C17	59.6 (59)
C13-C13'-C14'	106.0 (8)	C17-C13'-C14'	48.1 (3)
C14'-C14-C17	100.0 (7)	C14'-C14-C15	151.4 (8)
C17-C14-C15	55.9 (4)	C14-C14'-C17	58.3 (6)
C14-C14'-C13'	104.7 (7)	C17-C14'-C13'	49.8 (2)
C15'-C15-C17	64.94 (16)	C15'-C15-C14	106.44 (18)
C17-C15-C14	45.74 (17)	C15-C15'-C17	66.63 (18)
C15-C15'-C13	108.17 (16)	C17-C15'-C13	45.10 (15)
C14-C17-C13	122.5 (4)	C14-C17-C15'	121.4 (5)
C13-C17-C15'	83.4 (3)	C14-C17-C15	78.4 (5)
C13-C17-C15	126.9 (3)	C15'-C17-C15	48.43 (15)
C14-C17-C14'	21.7 (4)	C13-C17-C14'	104.5 (4)
C15'-C17-C14'	136.4 (3)	C15-C17-C14'	99.2 (3)
C14-C17-C13'	101.9 (5)	C13-C17-C13'	23.5 (2)
C15'-C17-C13'	104.5 (3)	C15-C17-C13'	139.5 (3)

C14'-C17-C13'	82.1 (4)	C14-C17-H17	116.9 (19)
C13-C17-H17	103.0 (19)	C13-C17-H17	103.0 (19)
C15'-C17-H17	103.6 (19)	C15-C17-H17	108 (2)
C14'-C17-H17	115.5 (19)	C13'-C17-H17	107 (2)

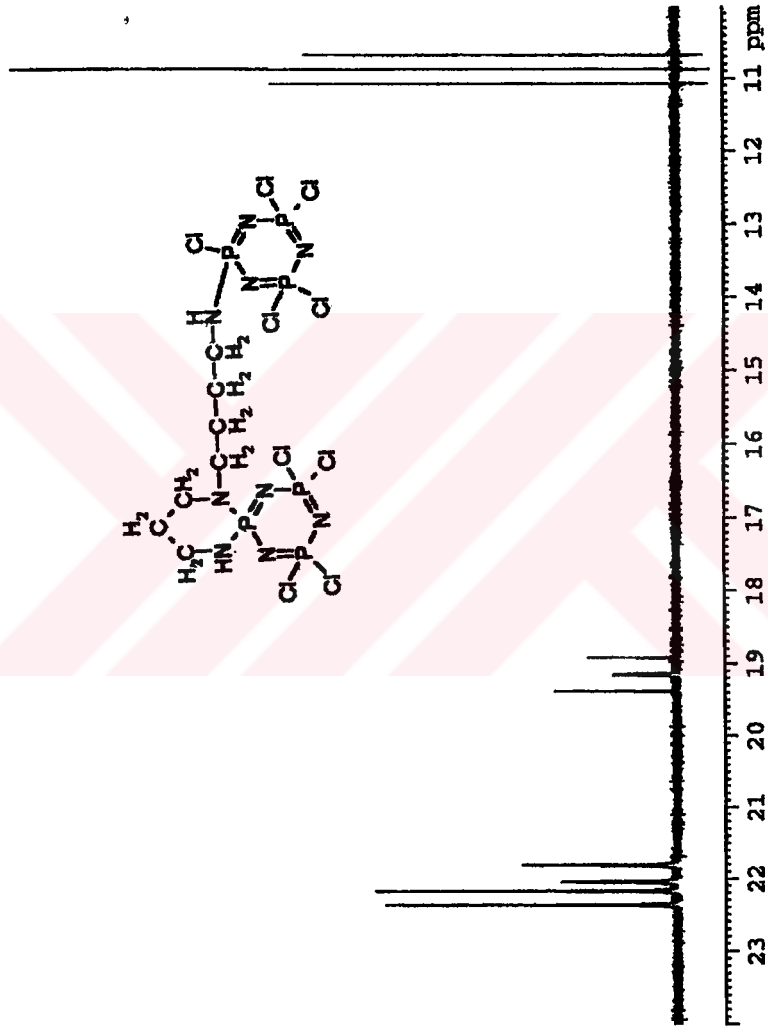




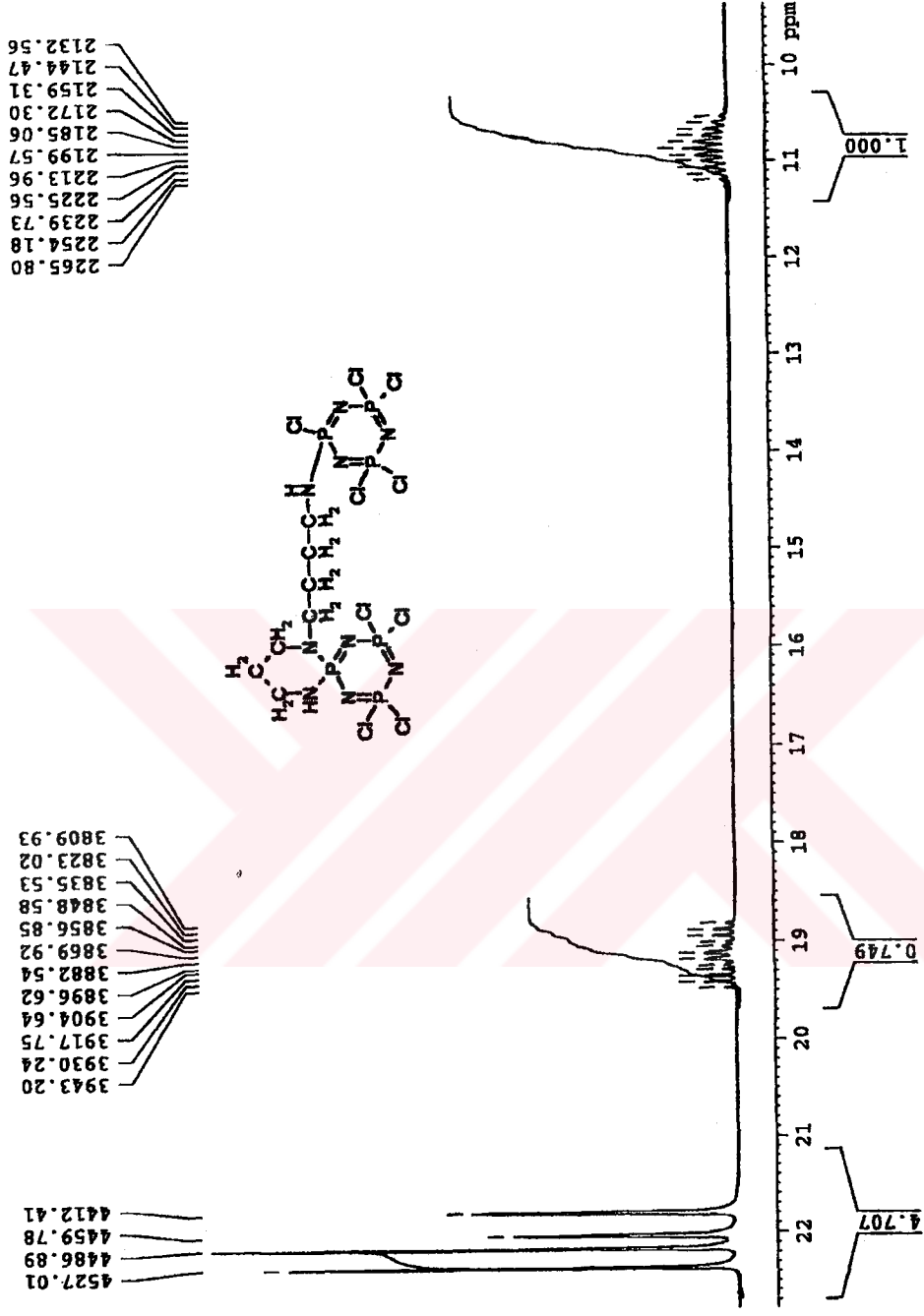
Spektrum 6.1: I Numaralı Bileşğin FT-IR Spektrumu



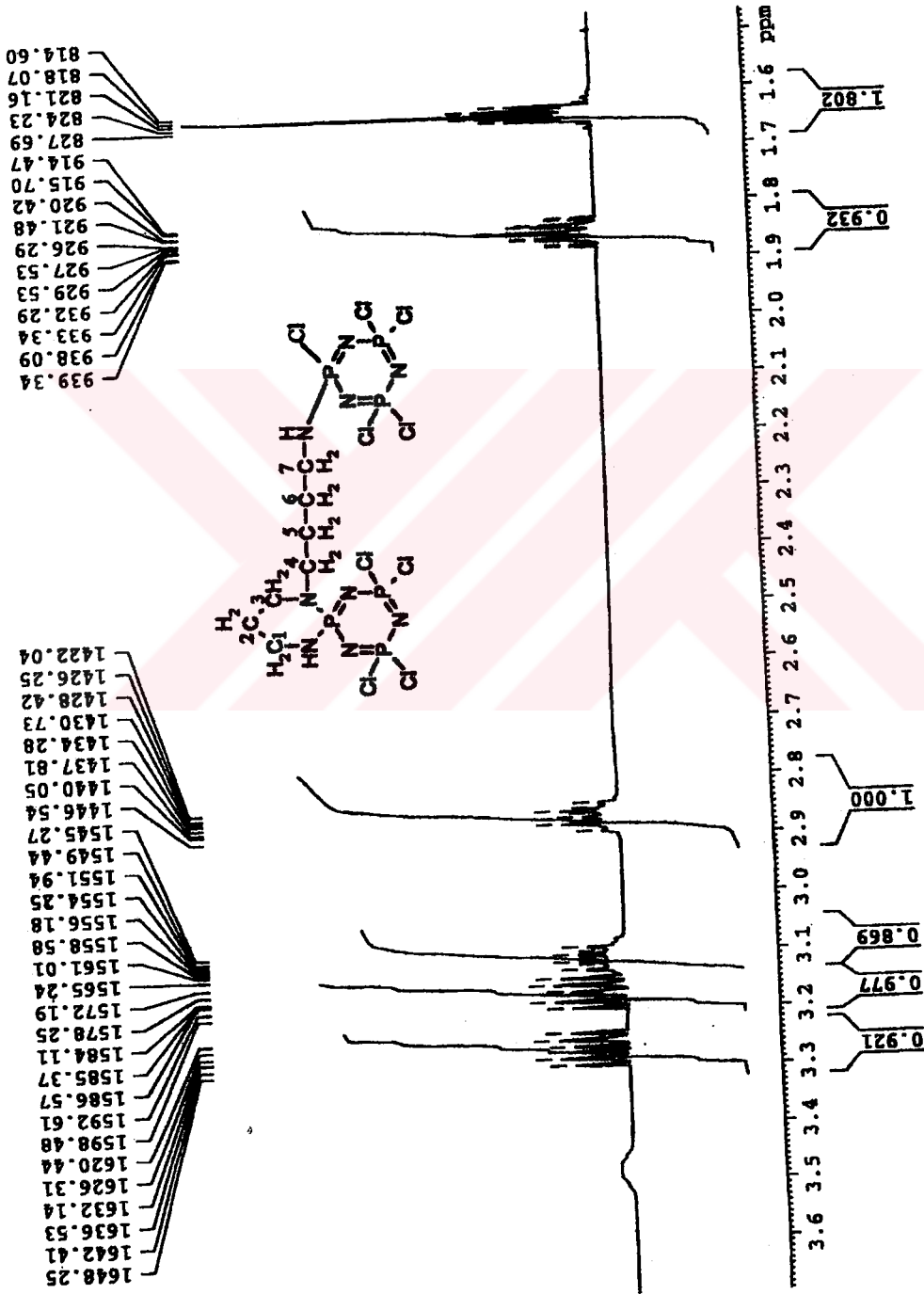
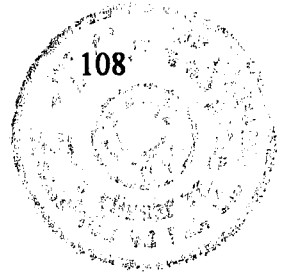
Spektrum 6.2: I Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu



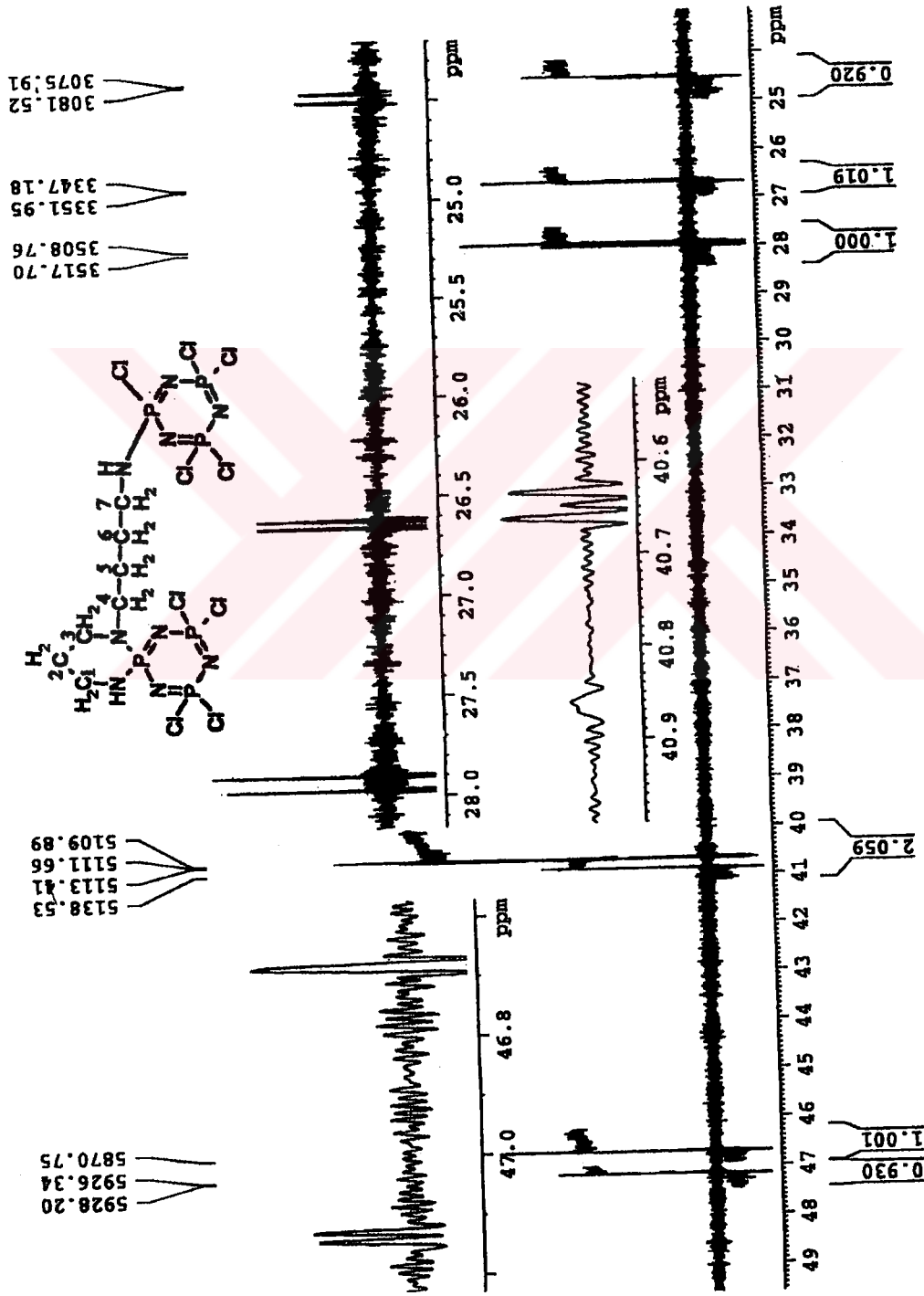
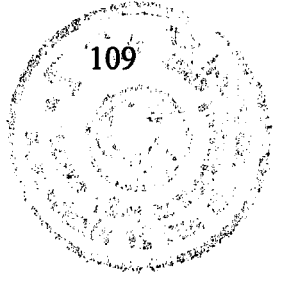
Spektrum 6.3: I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu



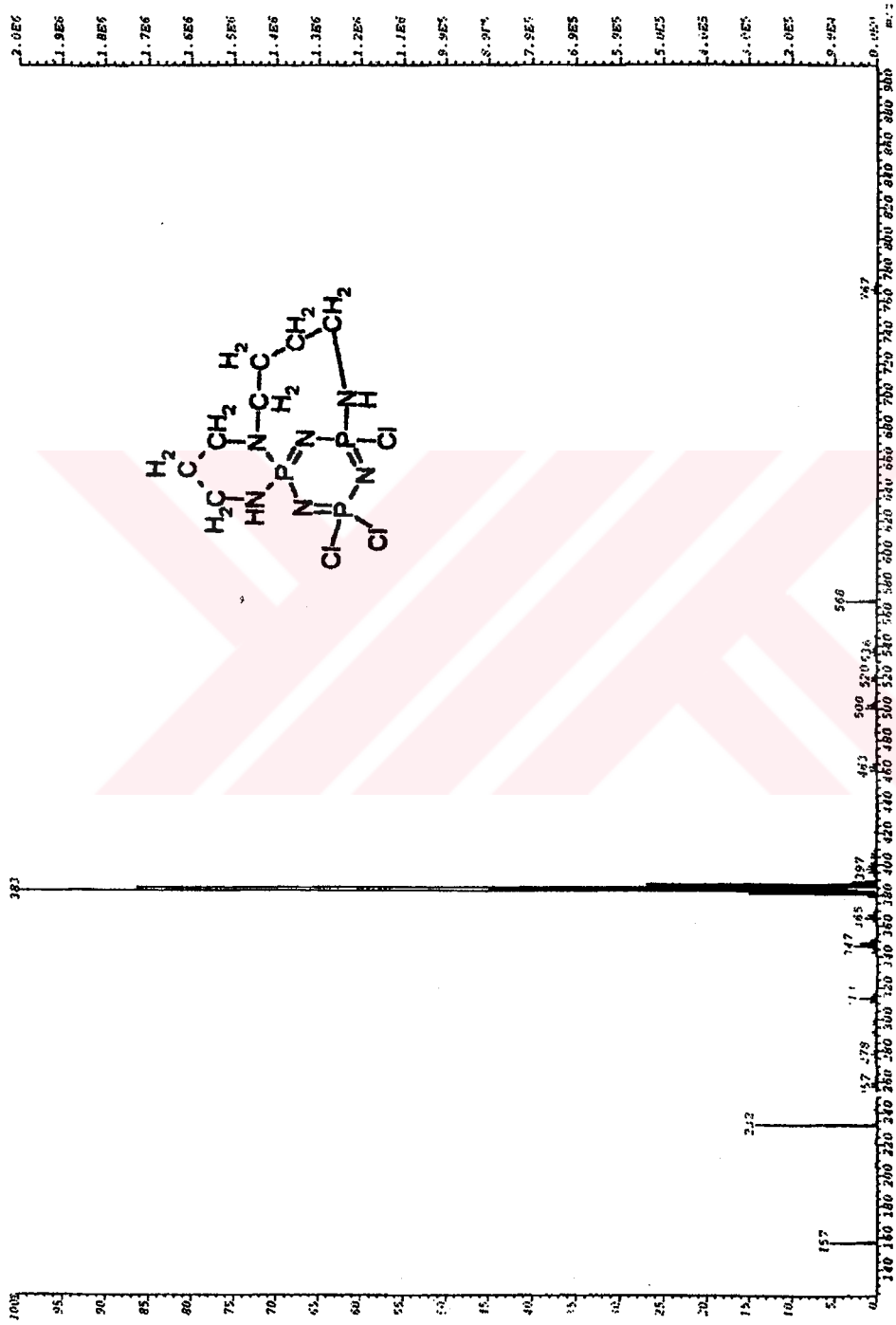
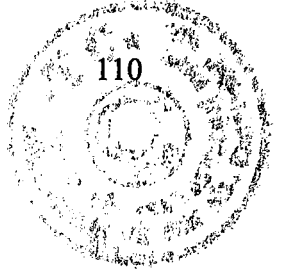
Spektrum 6.4: I Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu



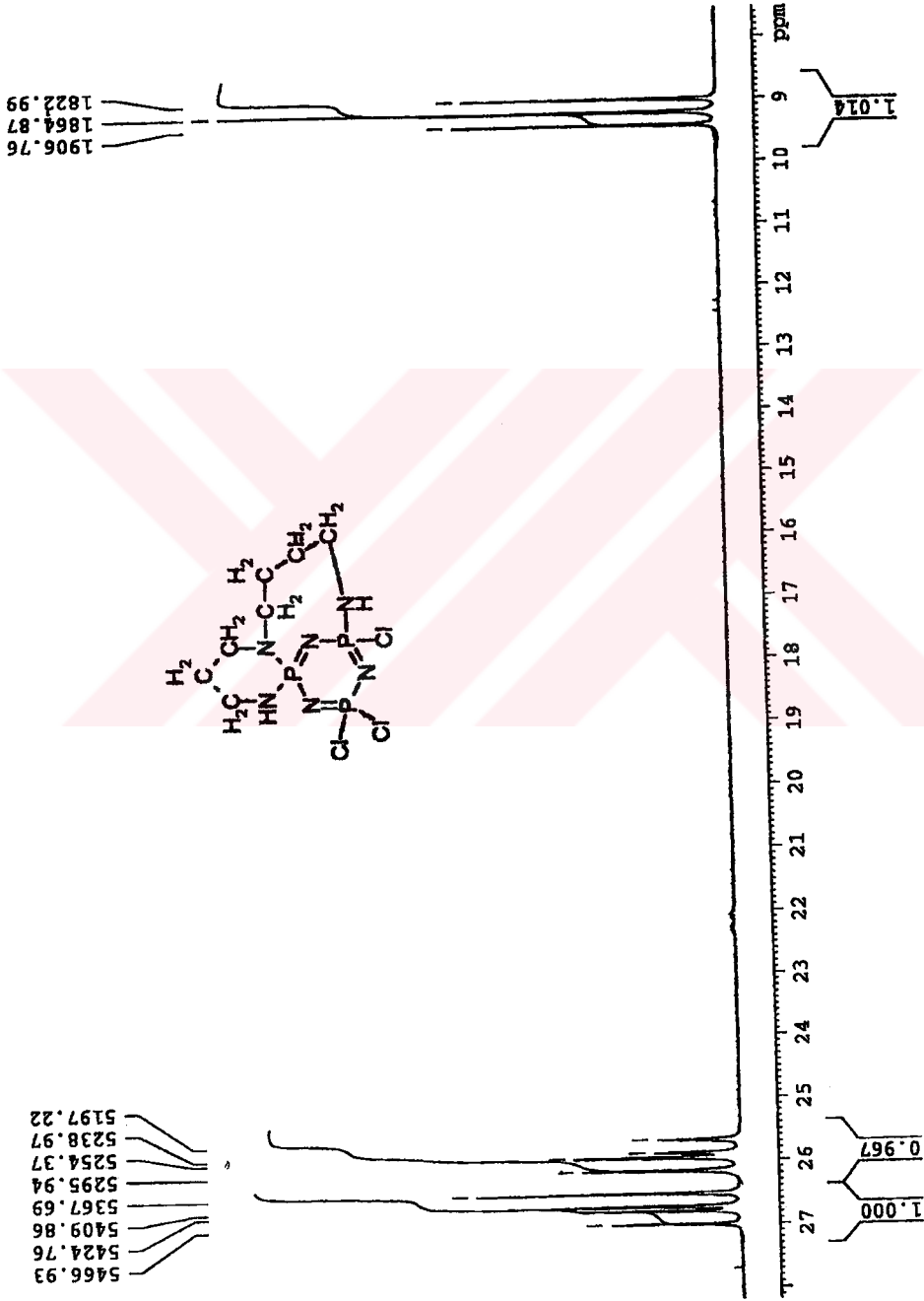
Spektrum 6.5: I Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu



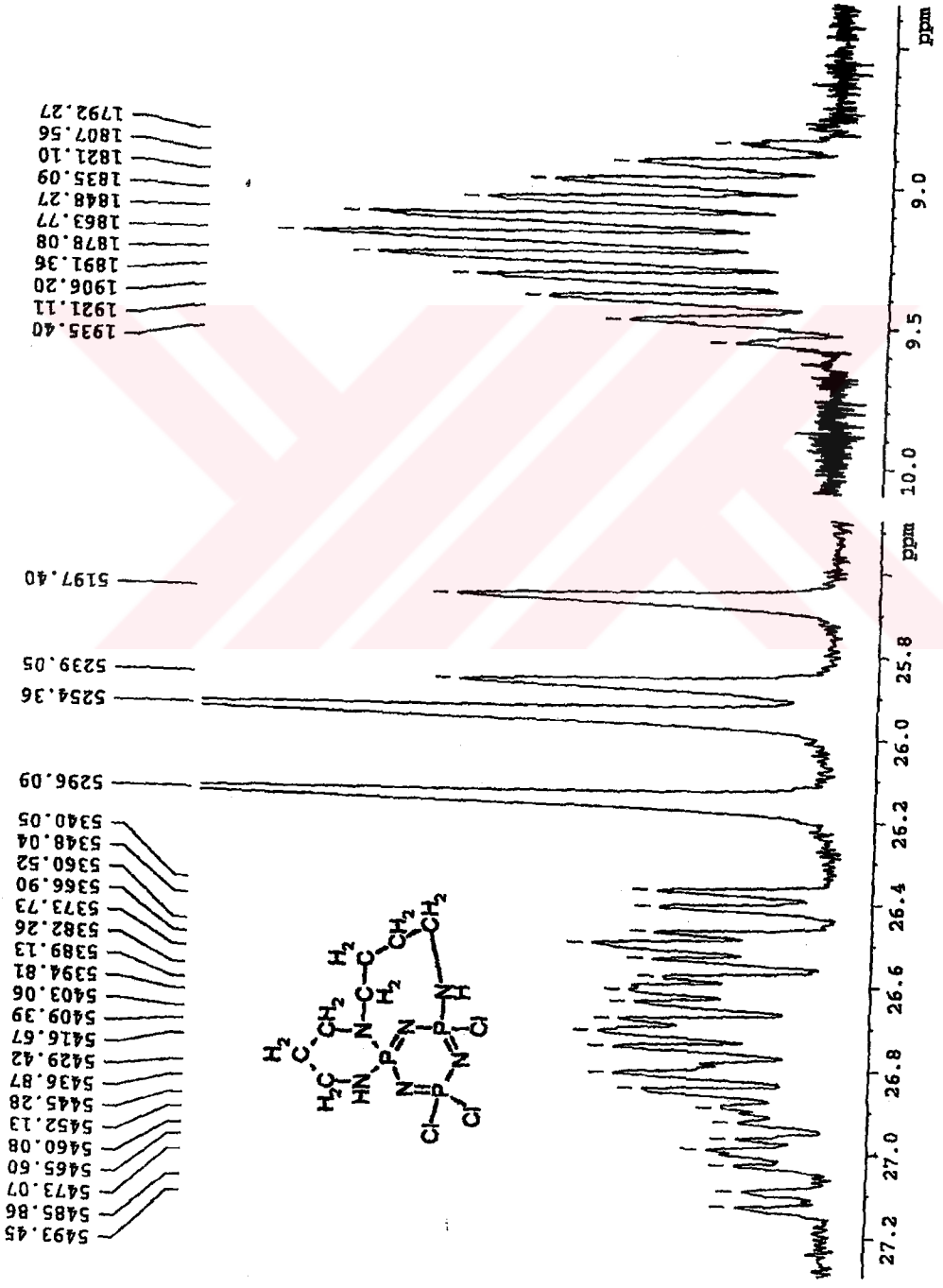
Spektrum 6.6: I Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş, Fosfor ile Eşleşmiş ¹³C NMR Spektrumu



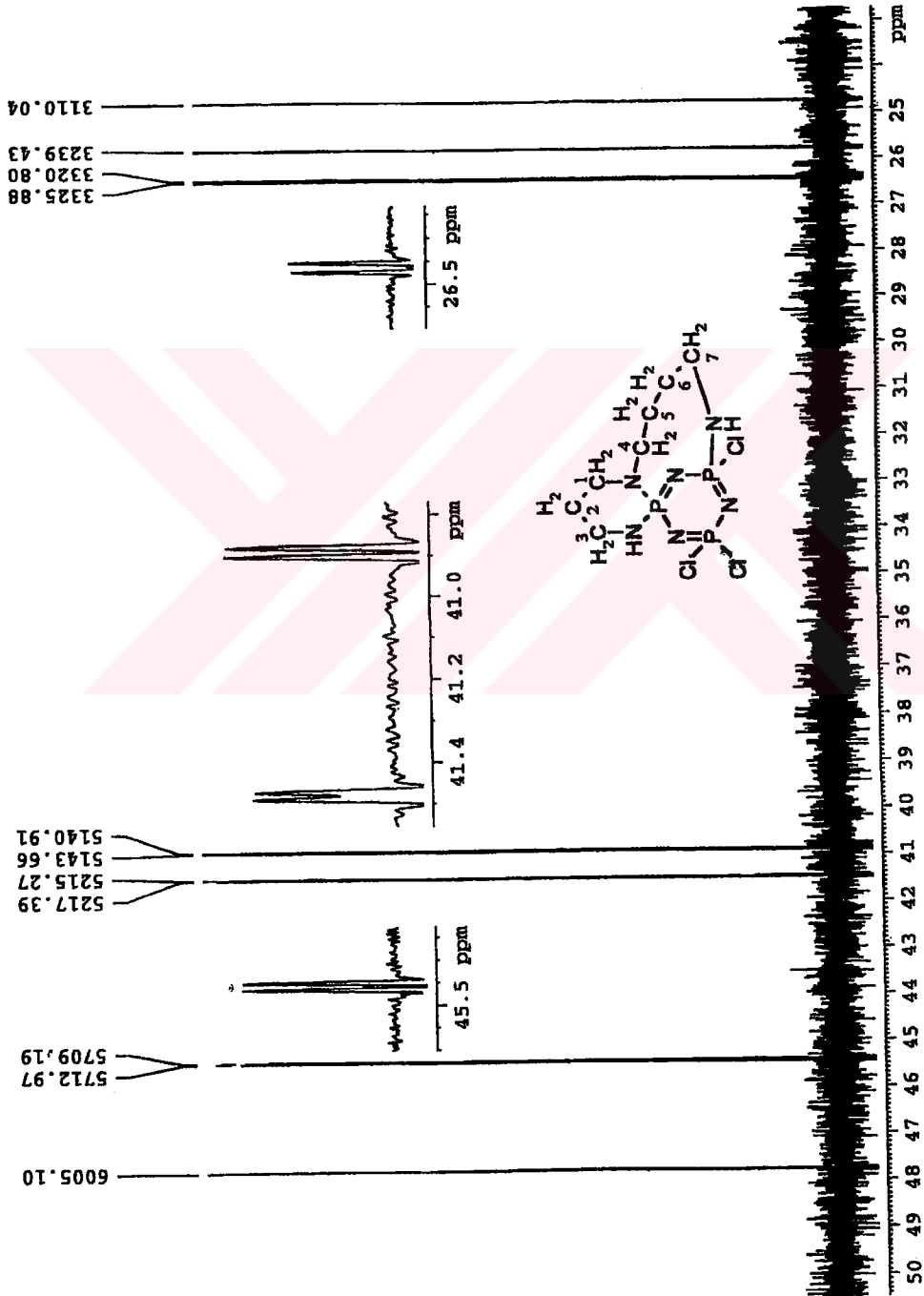
Spektrum 6.7: II Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu



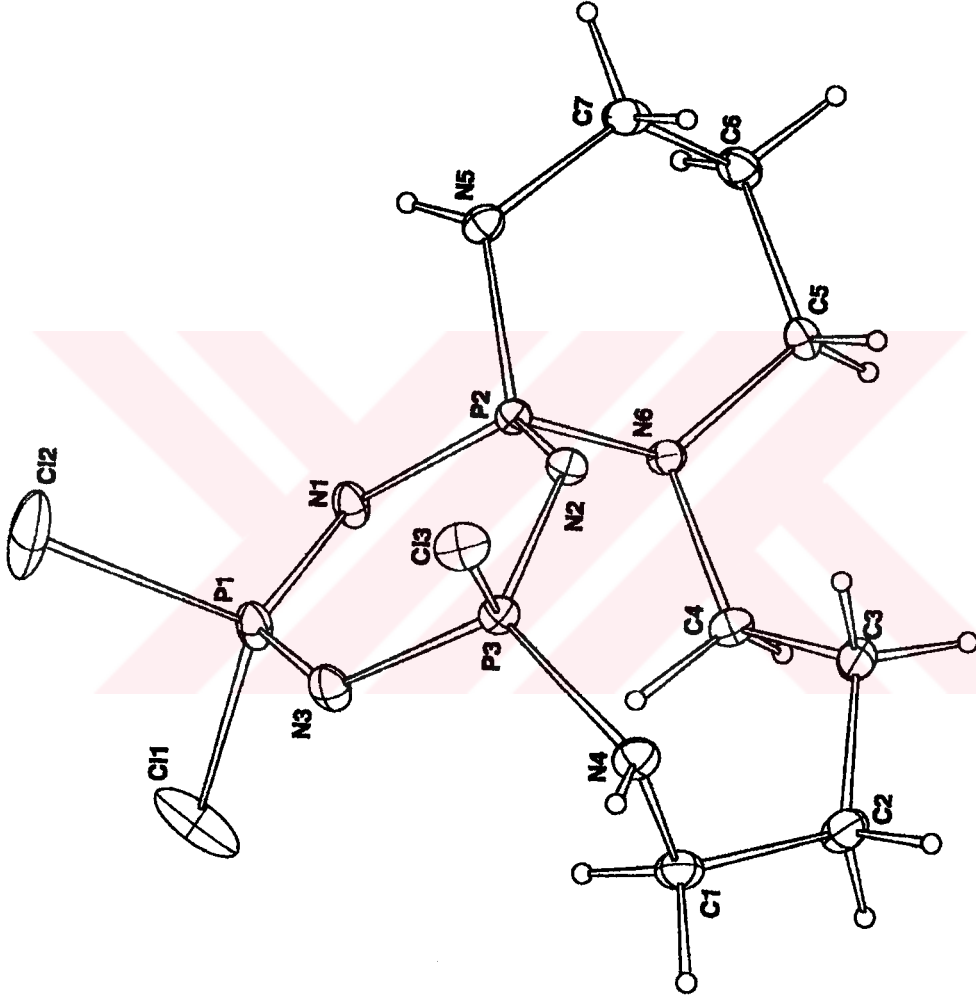
Spektrum 6.8: II Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu



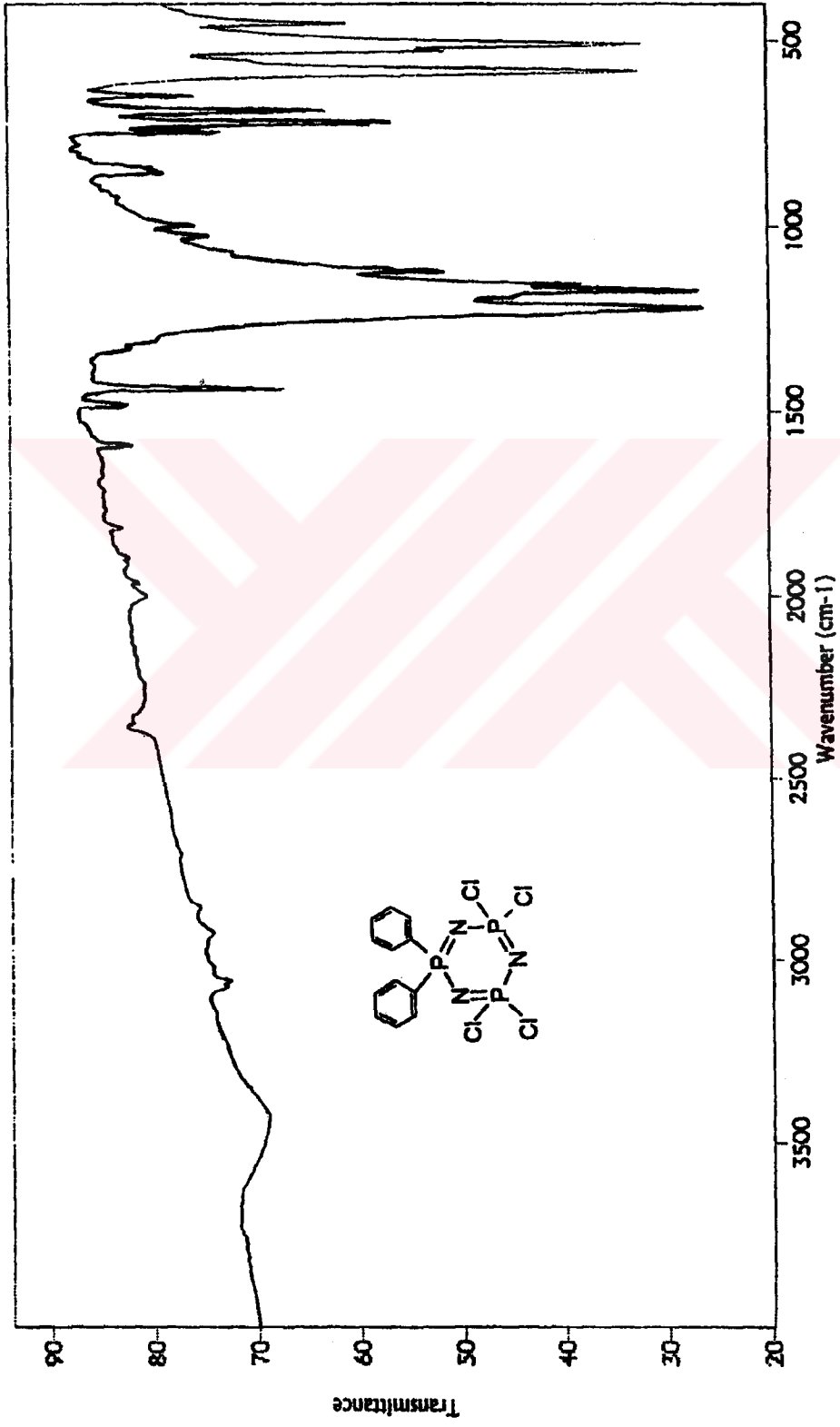
Spektrum 6.9: II Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş ³¹P NMR Spektrumu



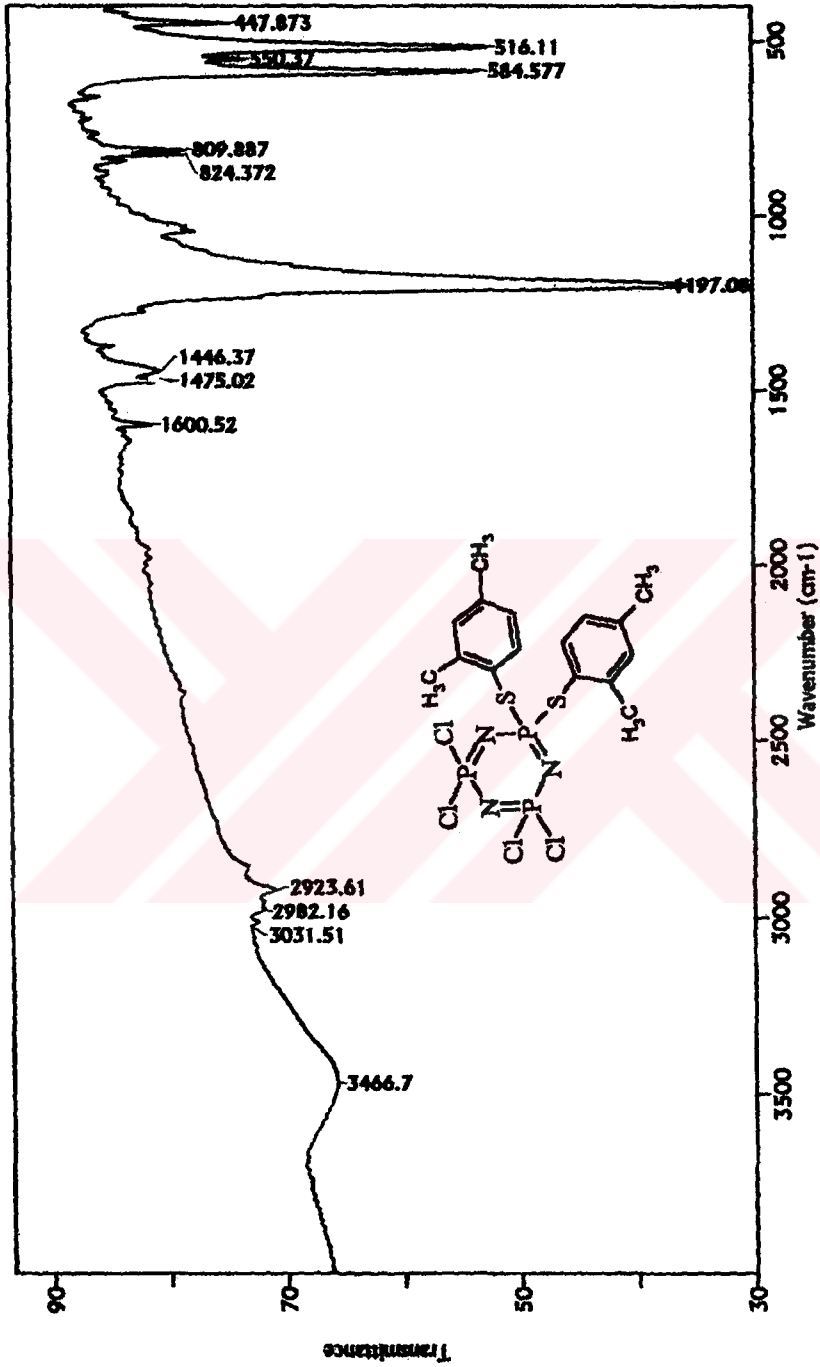
Spektrum 6.10: II Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmiş Fosfor ile Eşleşmiş ^{13}C NMR Spektrumu



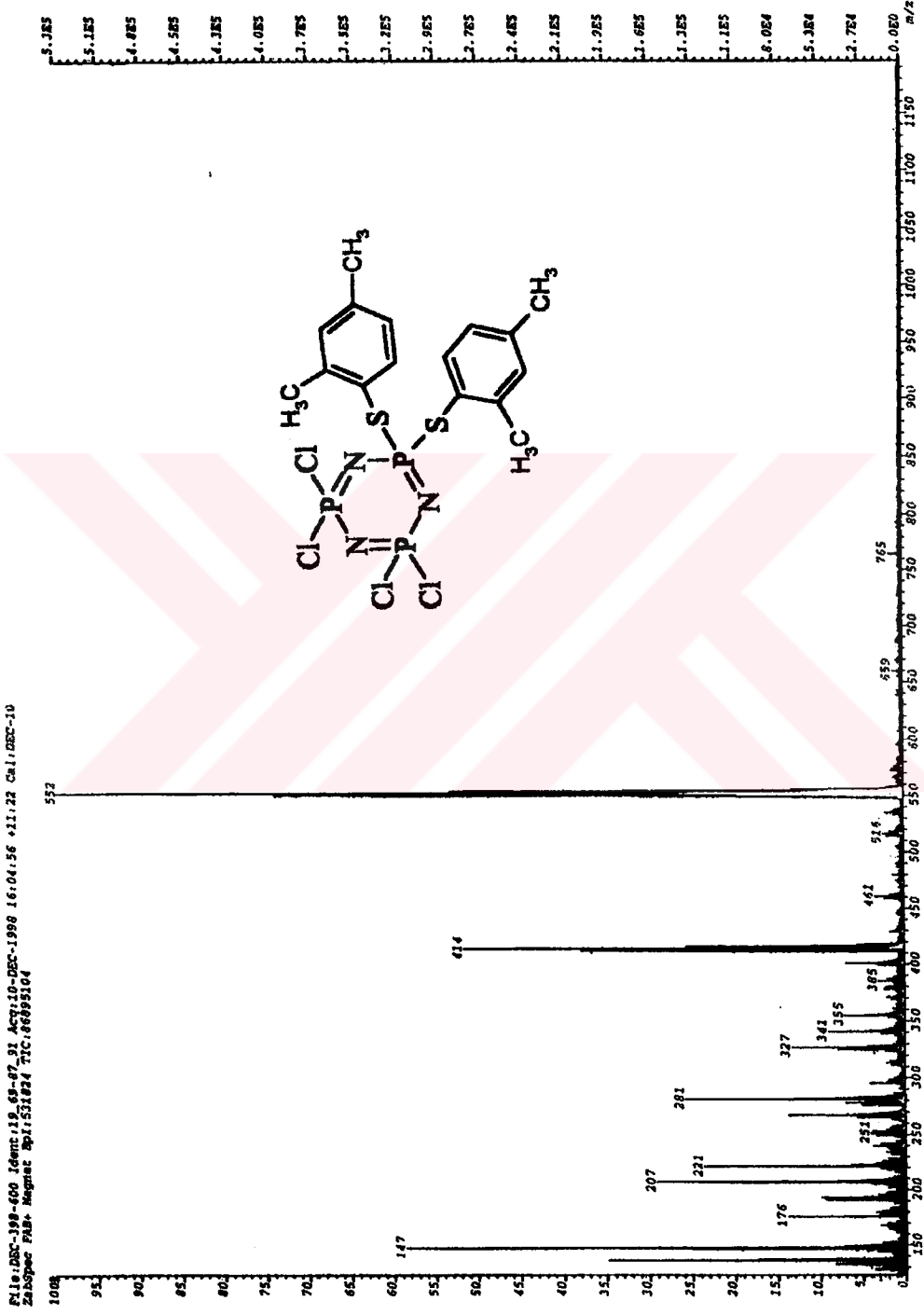
Spektrum 6.11: II Numaralı Bileşiğin X-ışını ile Çözülmüş Yapısı



Spektrum 6.12: III Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu

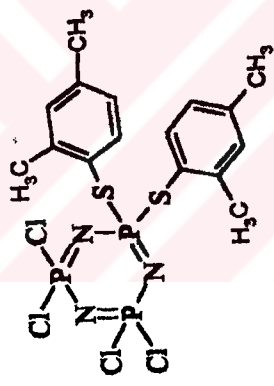
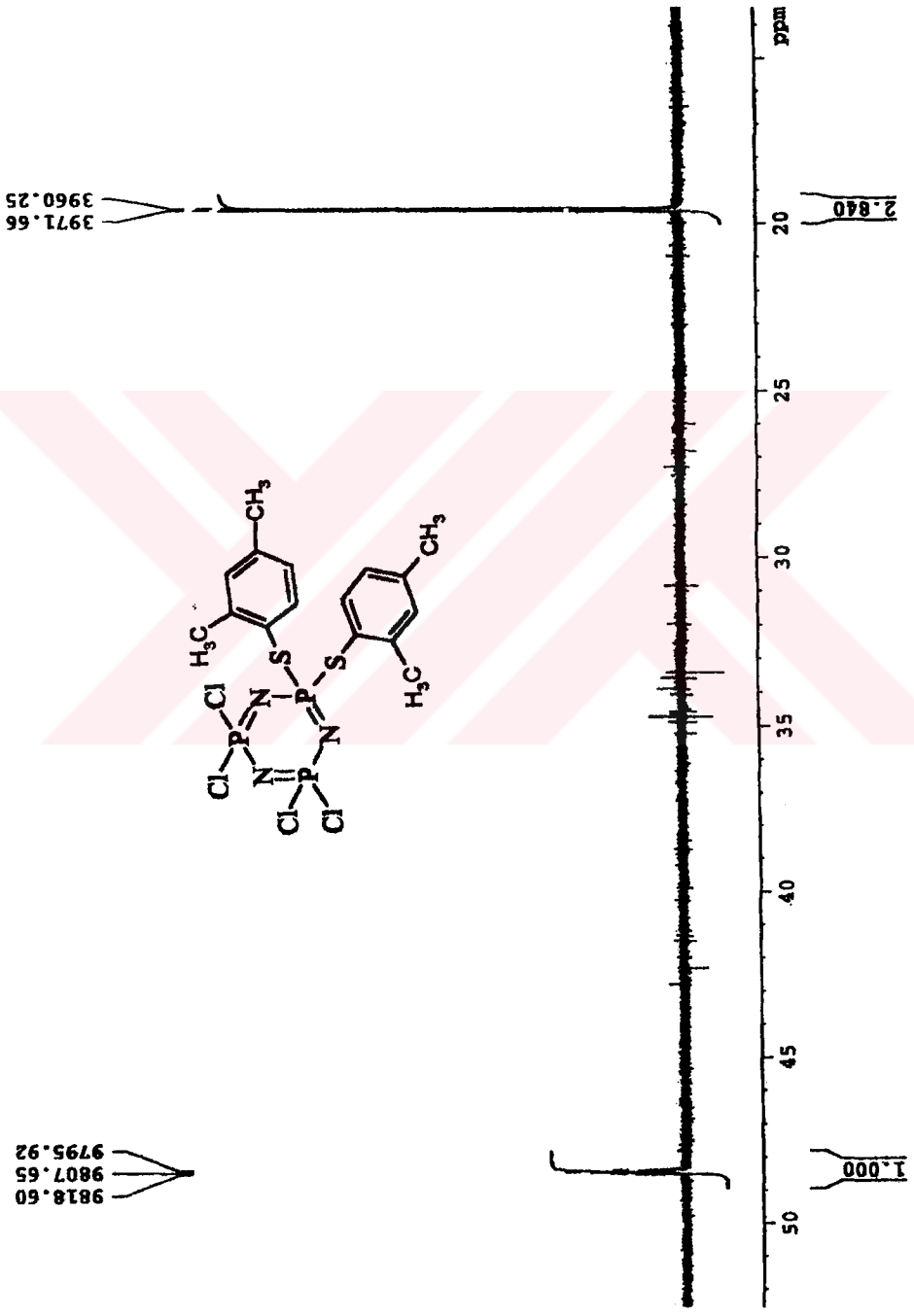


Spektrum 6.13: IV Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu

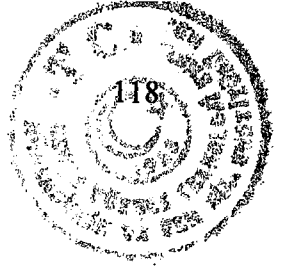


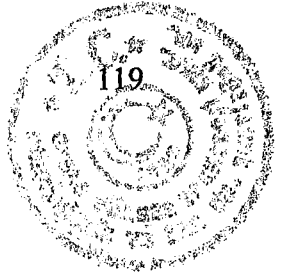
Spektrum 6.14: IV Numaralı Bileşimin Kütle Spektrogramı

300_600 in CDCl3, 31P {1H}, 298 K, 26/07/01



Spektrum 6.15: IV Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu

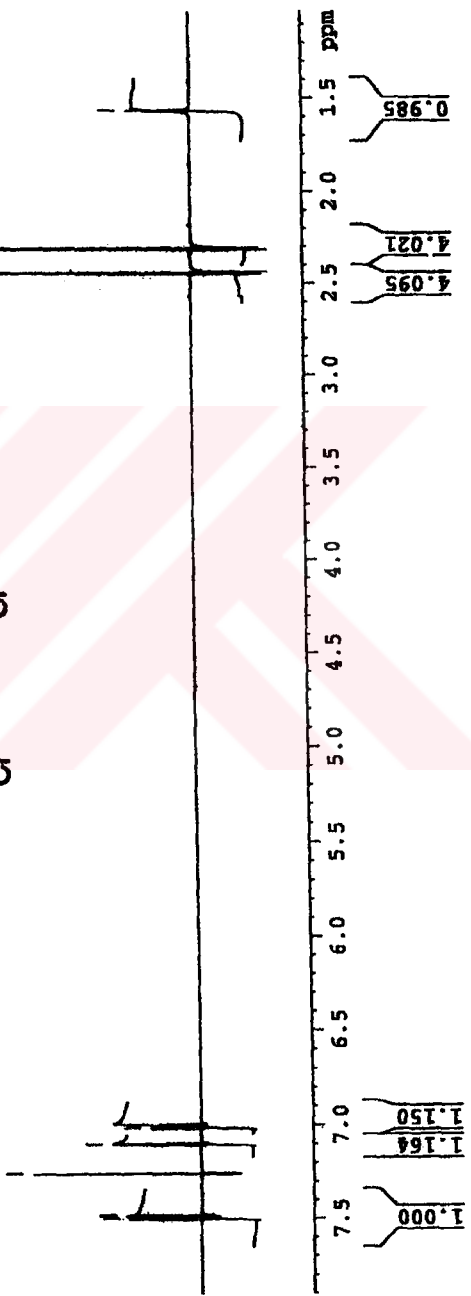
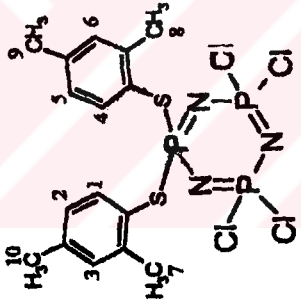




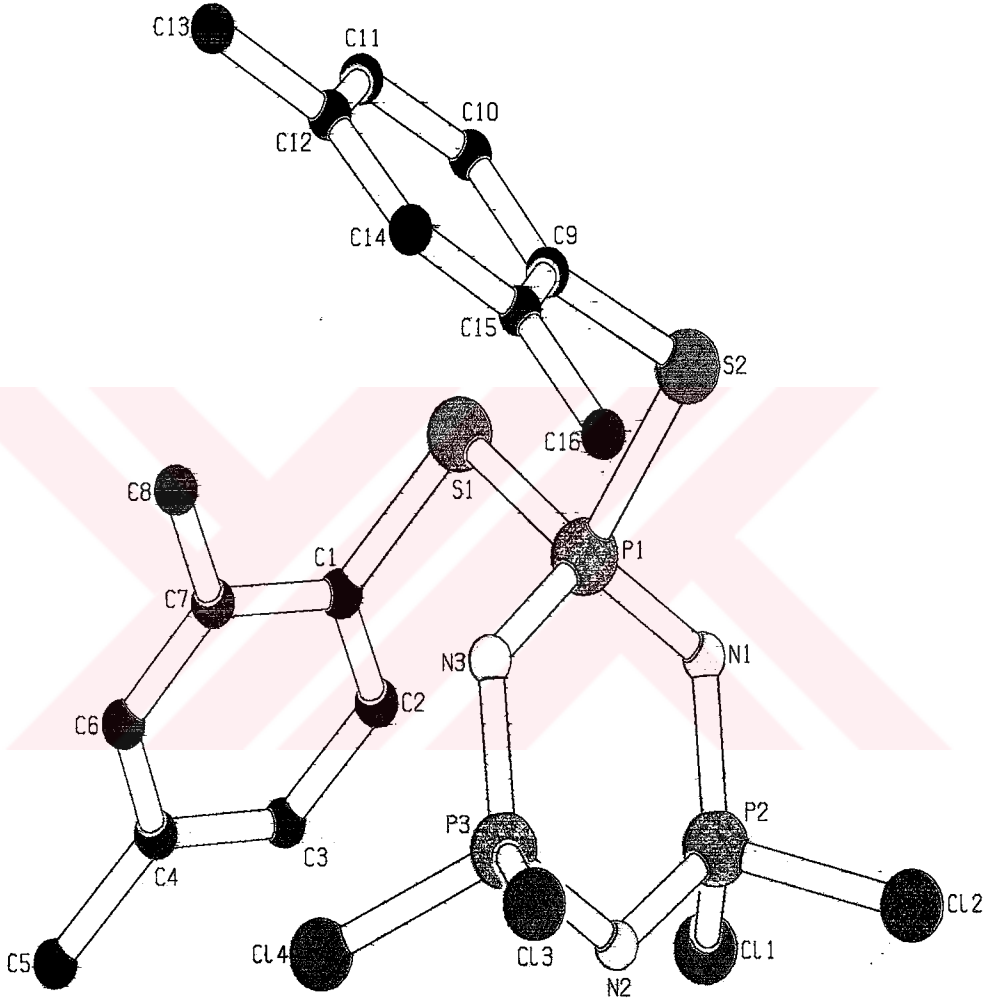
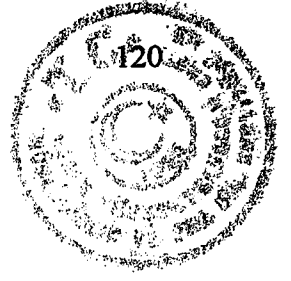
300_600 in CDCl₃, 1H, 298 K, 26/07/01

3753.73
3750.85
3745.83
3742.95
3630.90
3552.15
3509.60
3501.68

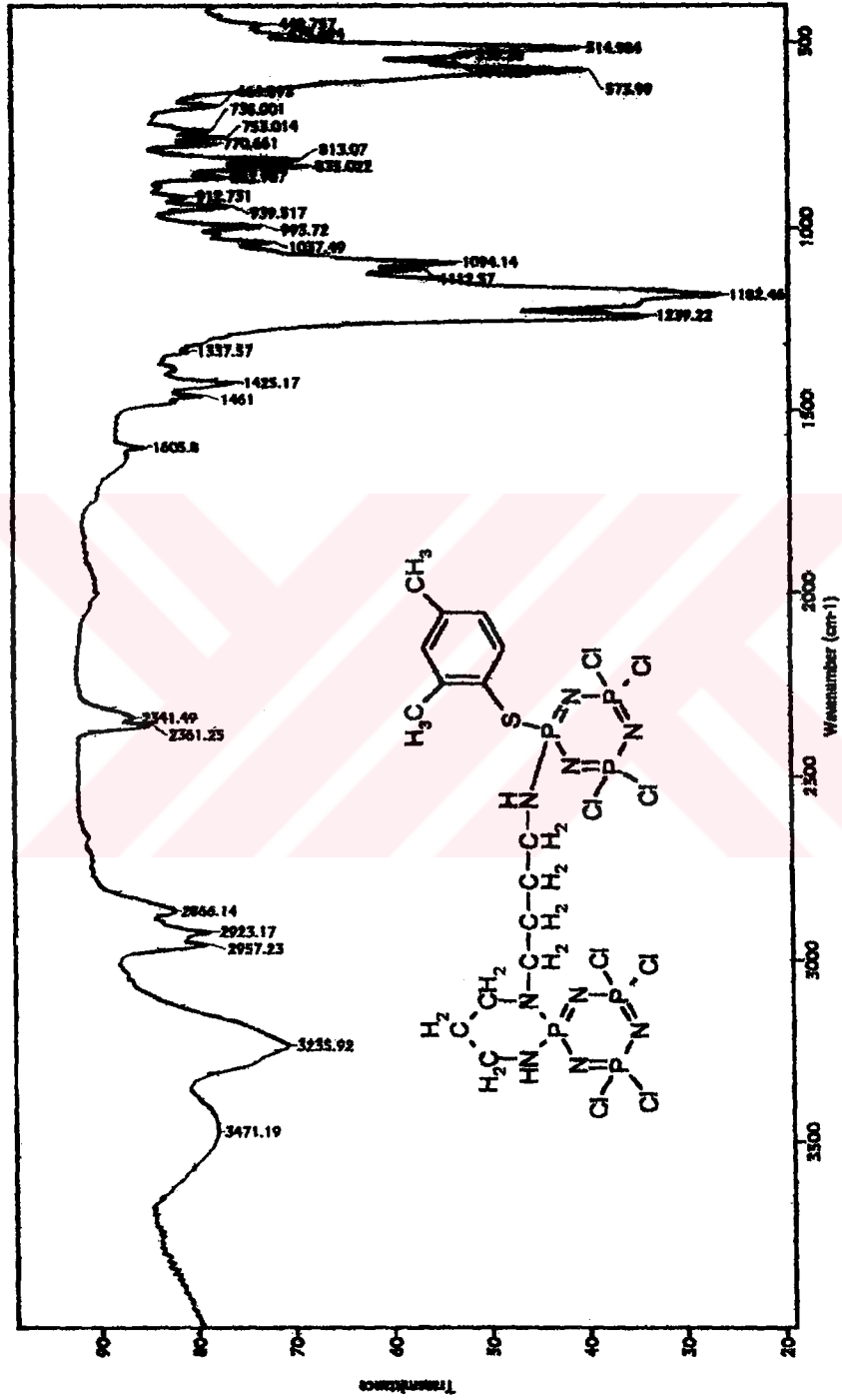
1222.31
1220.56
1157.75
1154.69
783.86



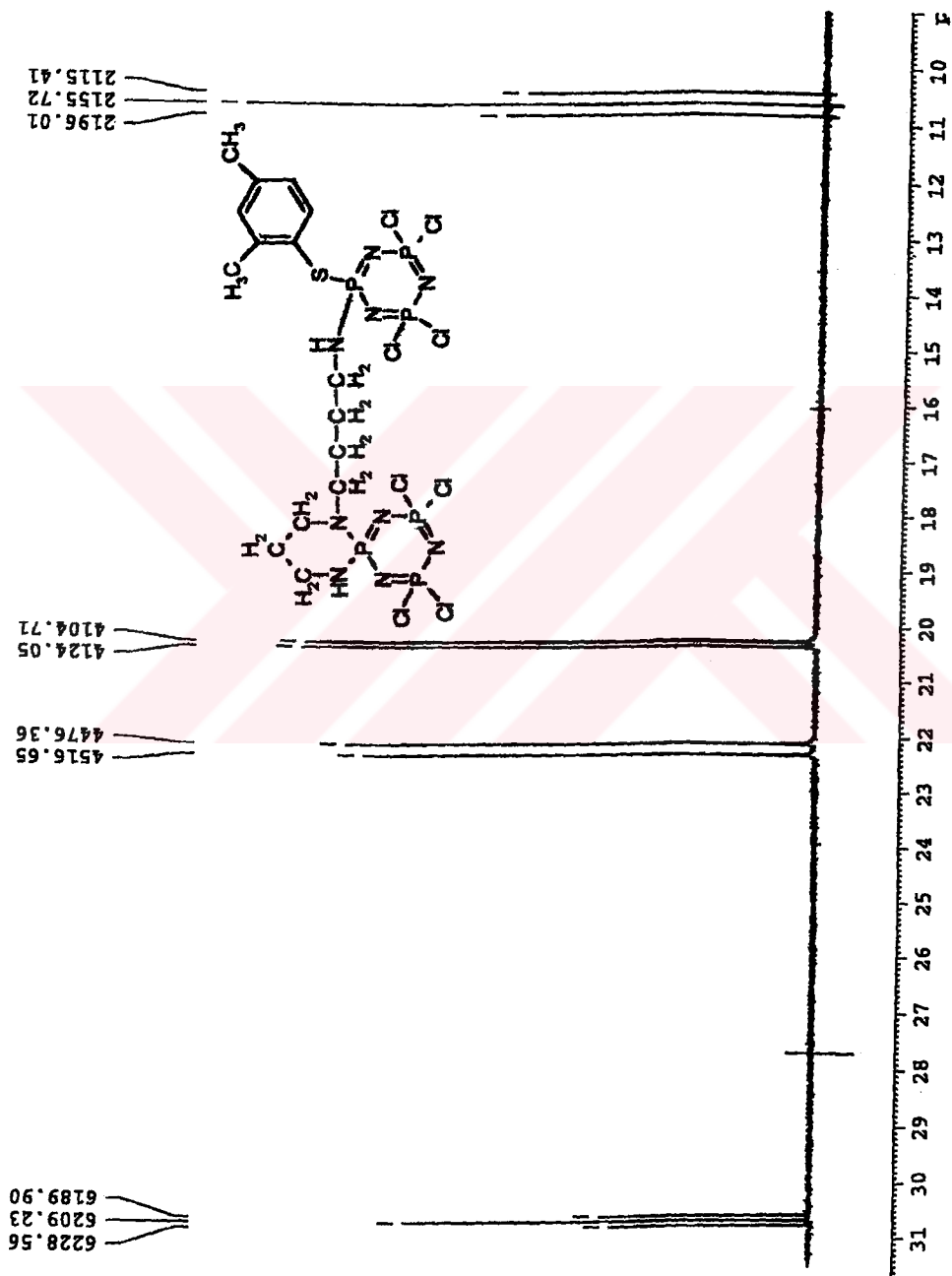
Spektrum 6.16: IV Numaralı Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu



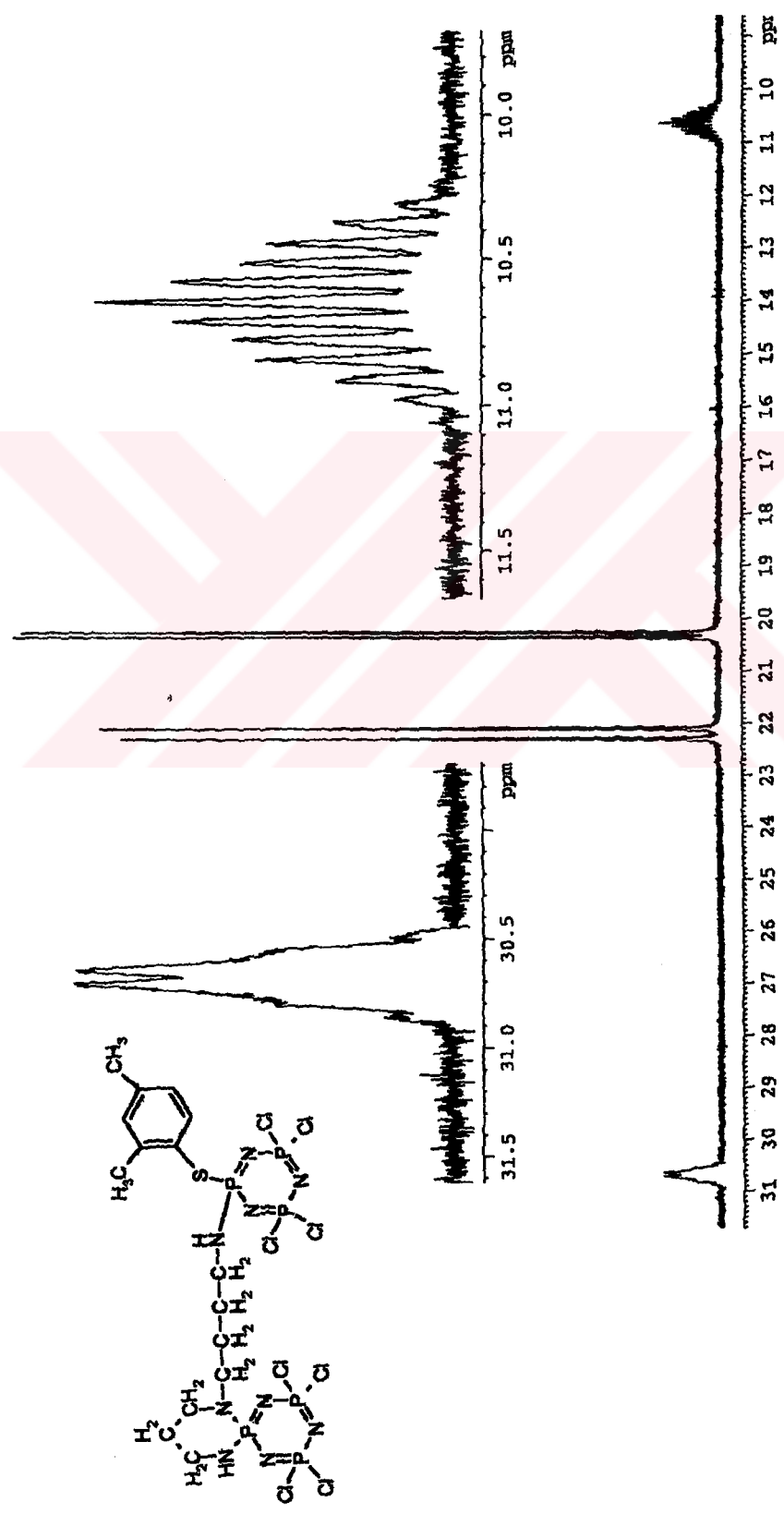
Spektrum 6.17: IV Numaralı bileşğin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı



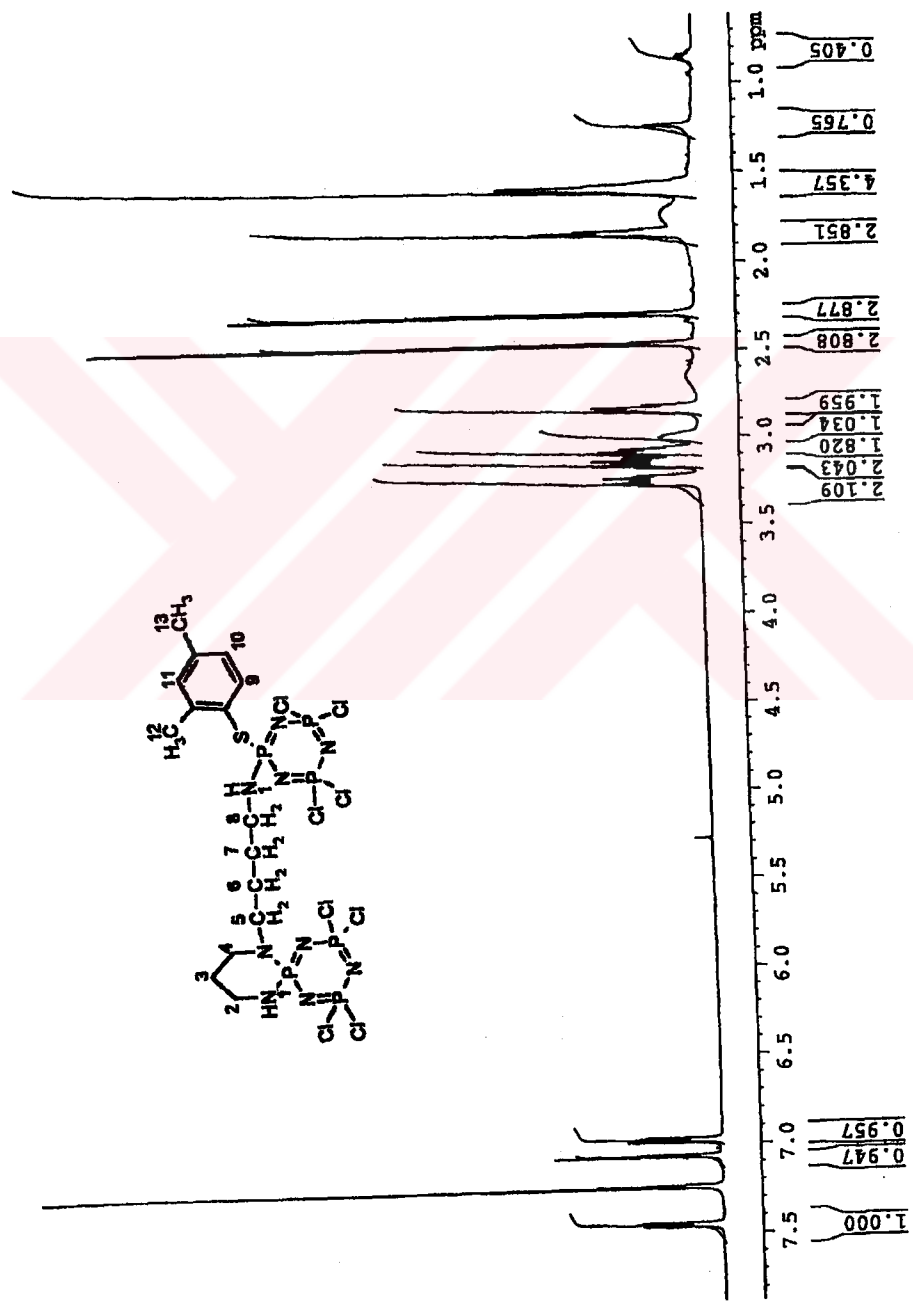
Spektrum 6.1.3: V Numarah Bileşigin FT-IR Spektrumu



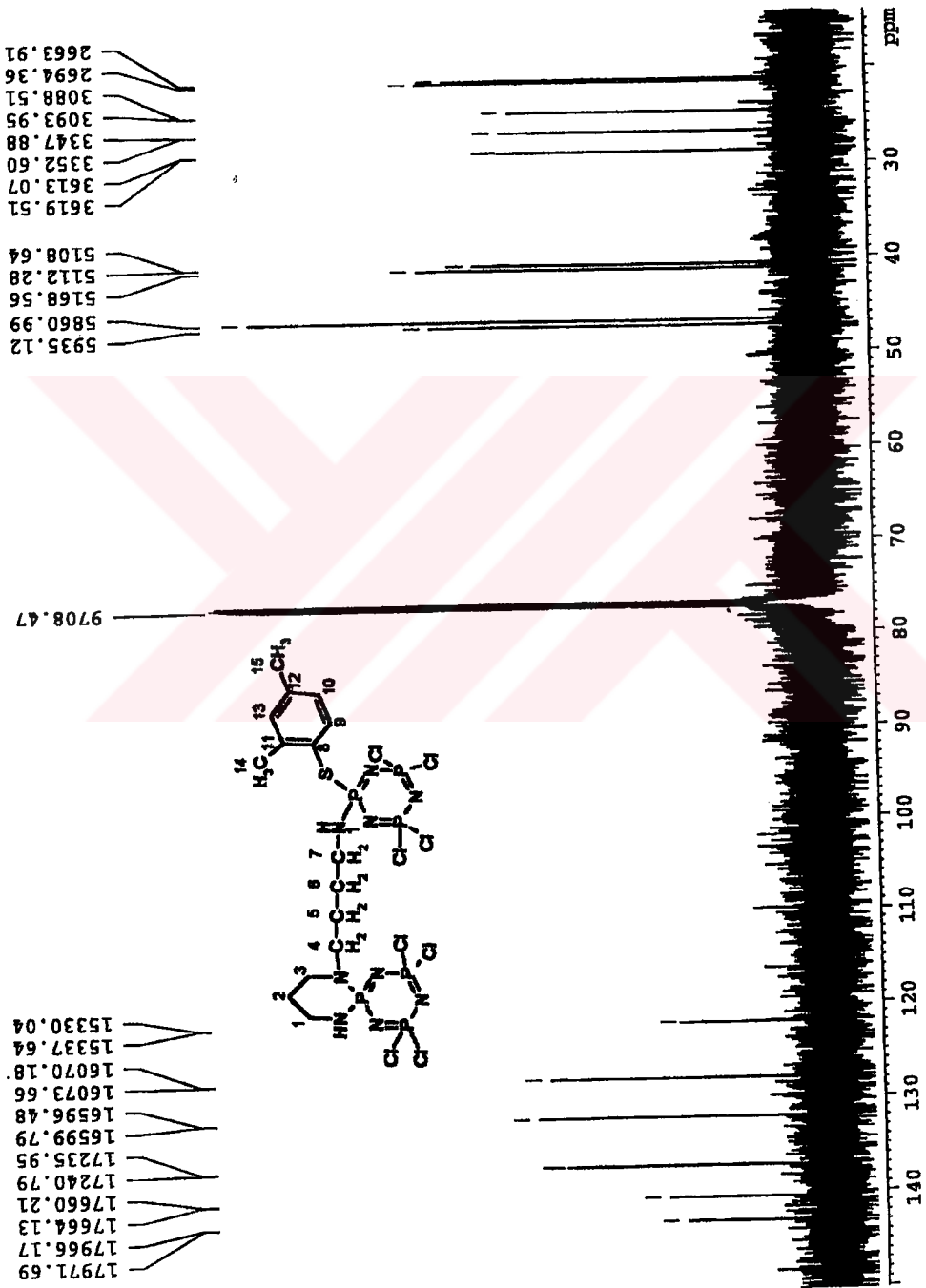
Spektrum 6.20: V Numarah Bileşin Proton ile Eşleşmiş ³¹P NMR Spektrumu



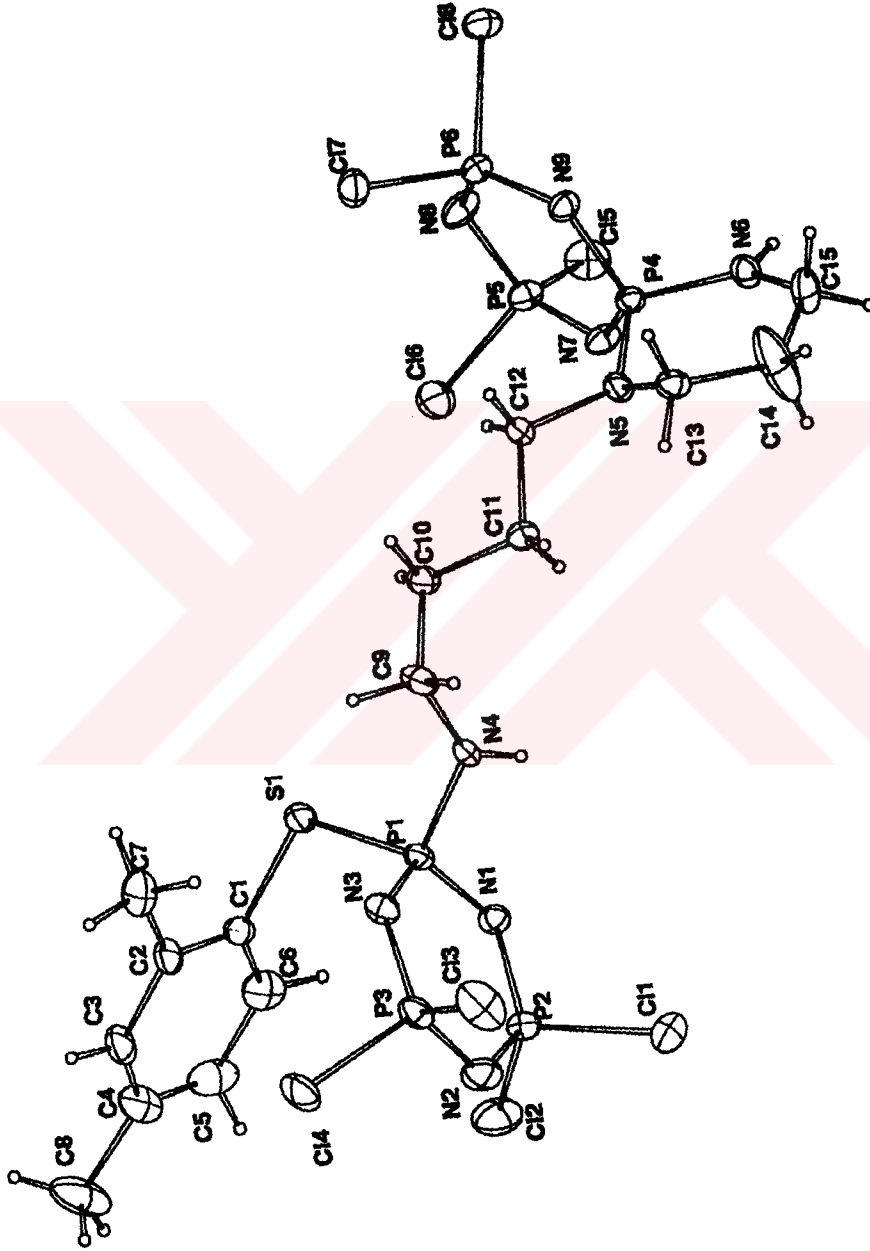
Spektrum 6.21: V Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu



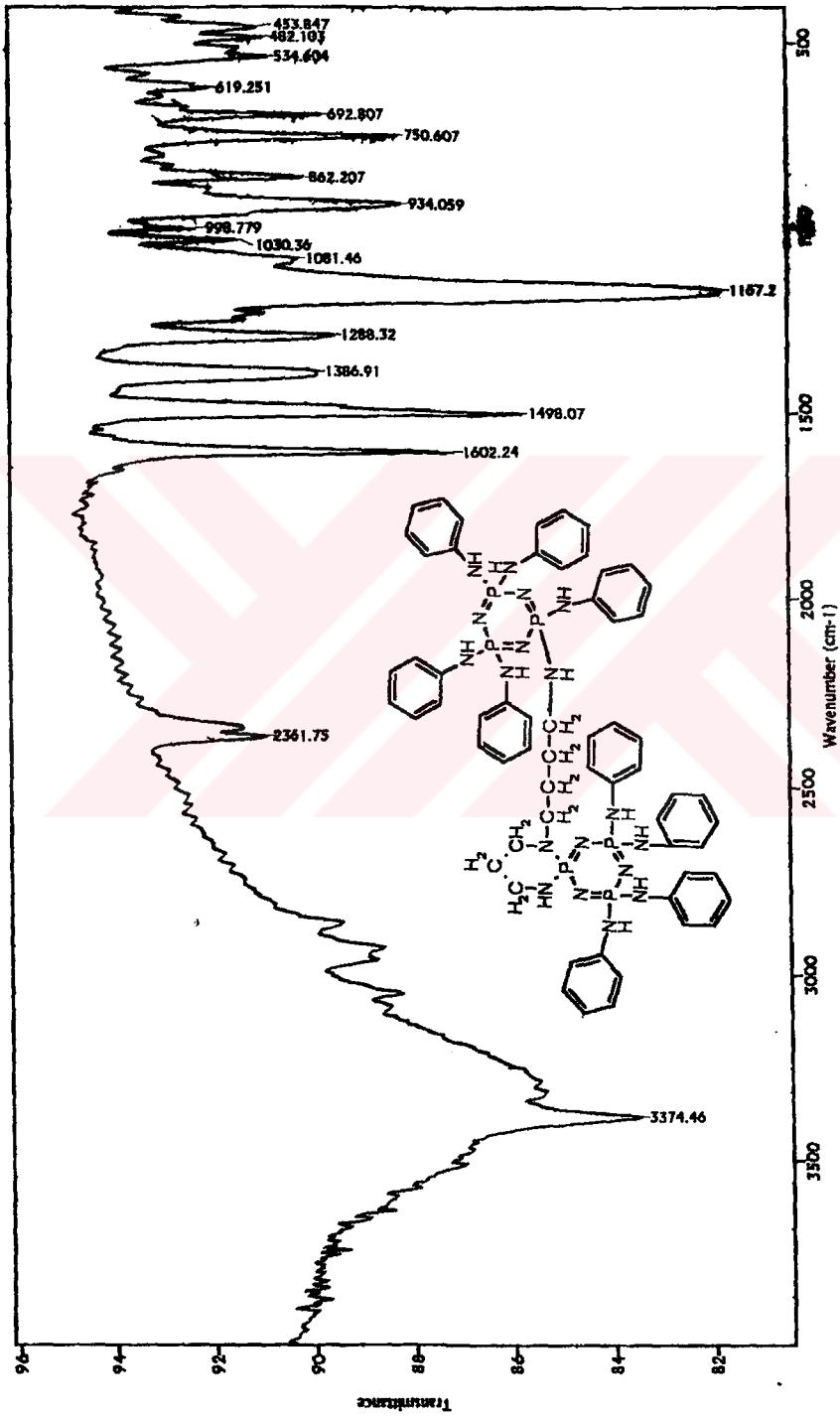
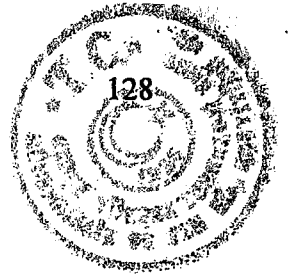
Spektrum 6.22: V Numaralı Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu



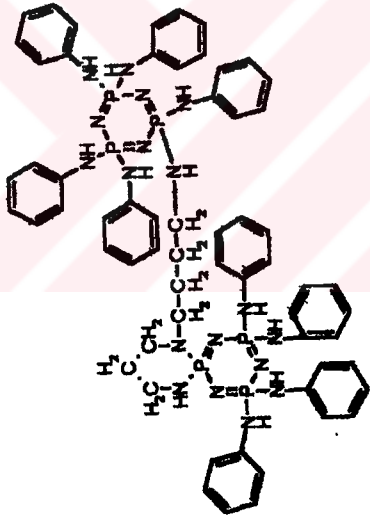
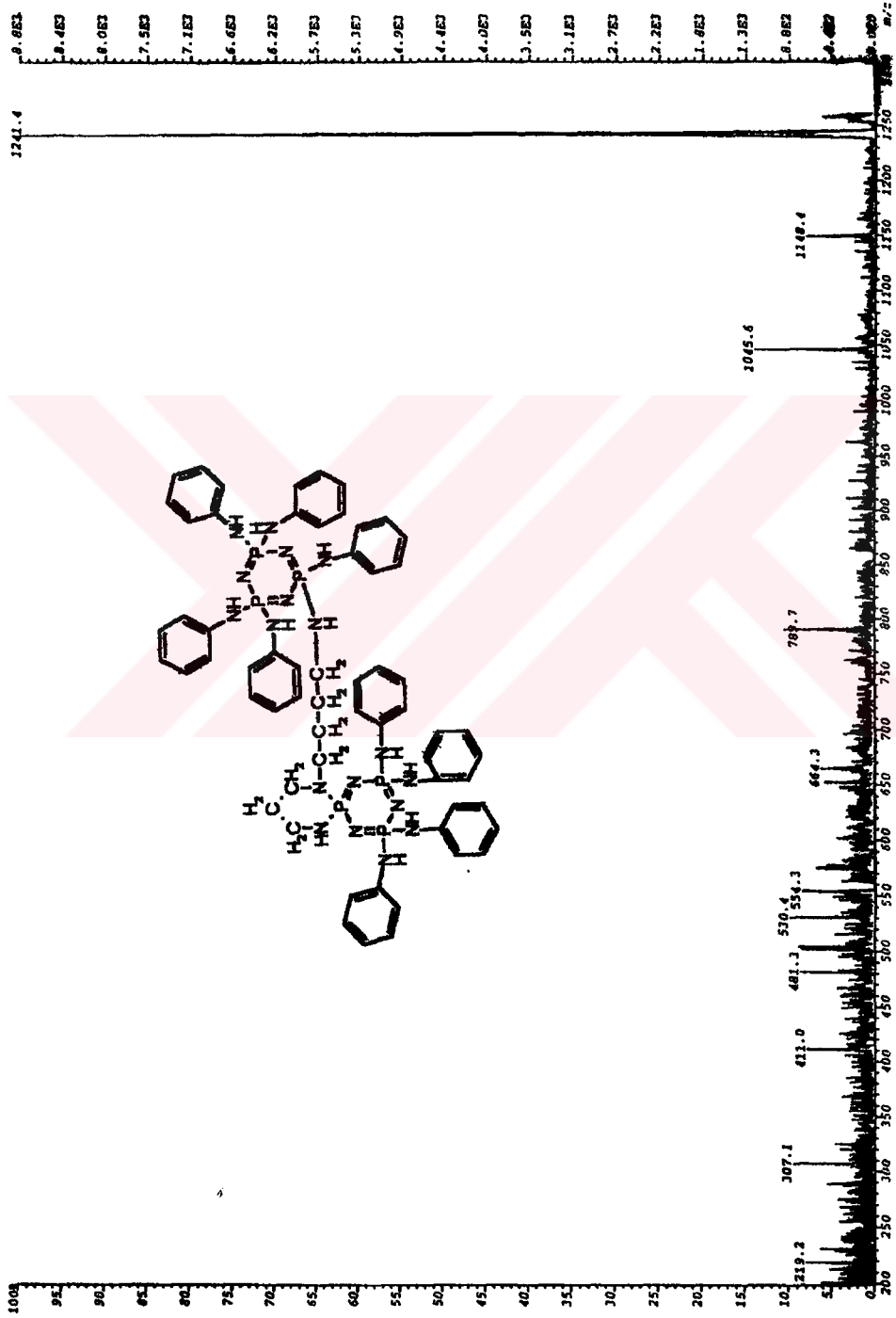
Spektrum 6.23: V Numaralı Bileşiğin Proton ile eşleşmiş, Fosfor ile eşleşmiş ¹³C NMR Spektrumu



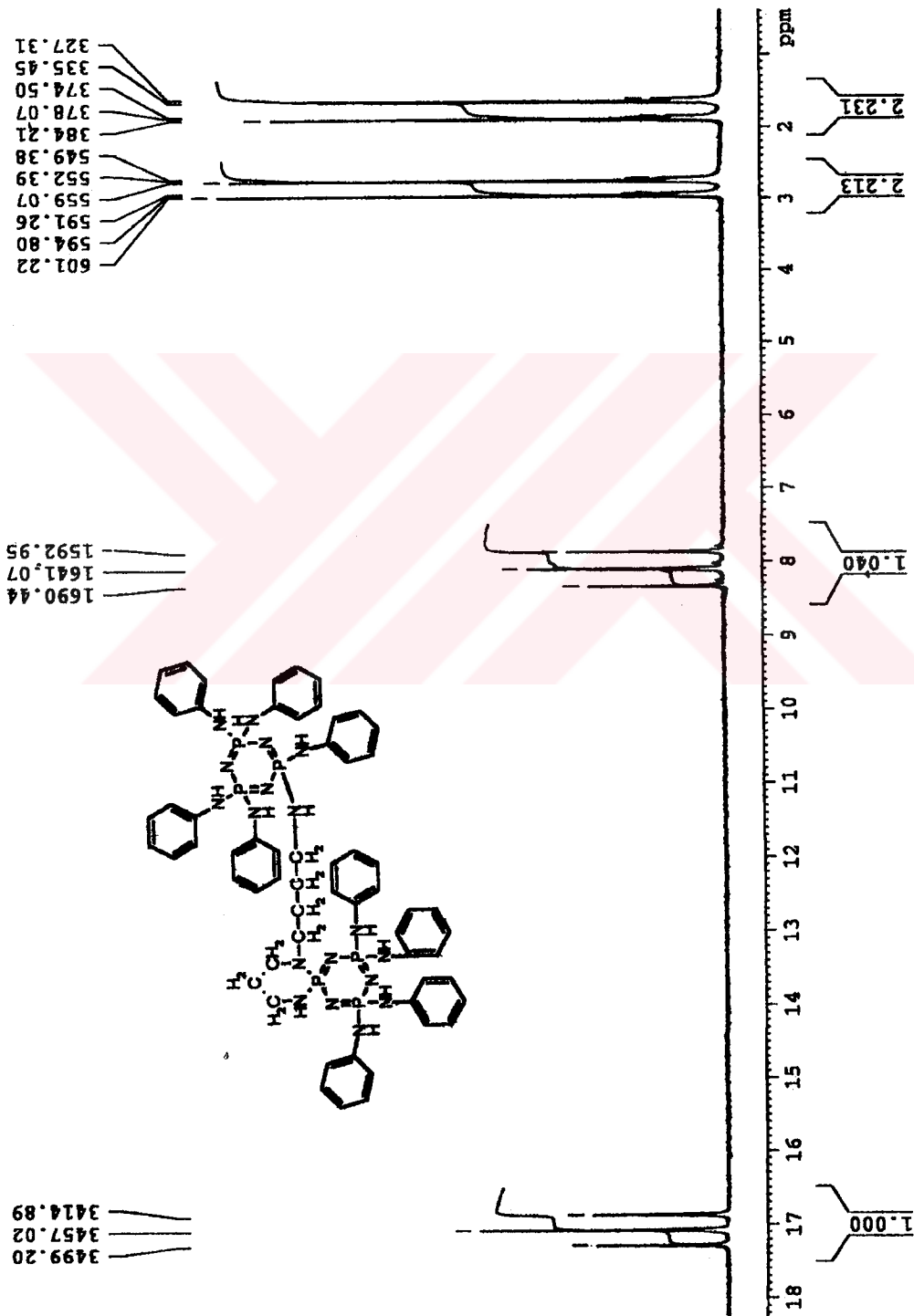
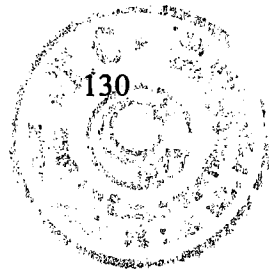
Spektrum 6.24: V Numaralı Bileşiğin X-ışını ile Çözölmüş Yapısı



Spektrum 6.25: VI Numaralı Bileşin FT-IR Spektrumu



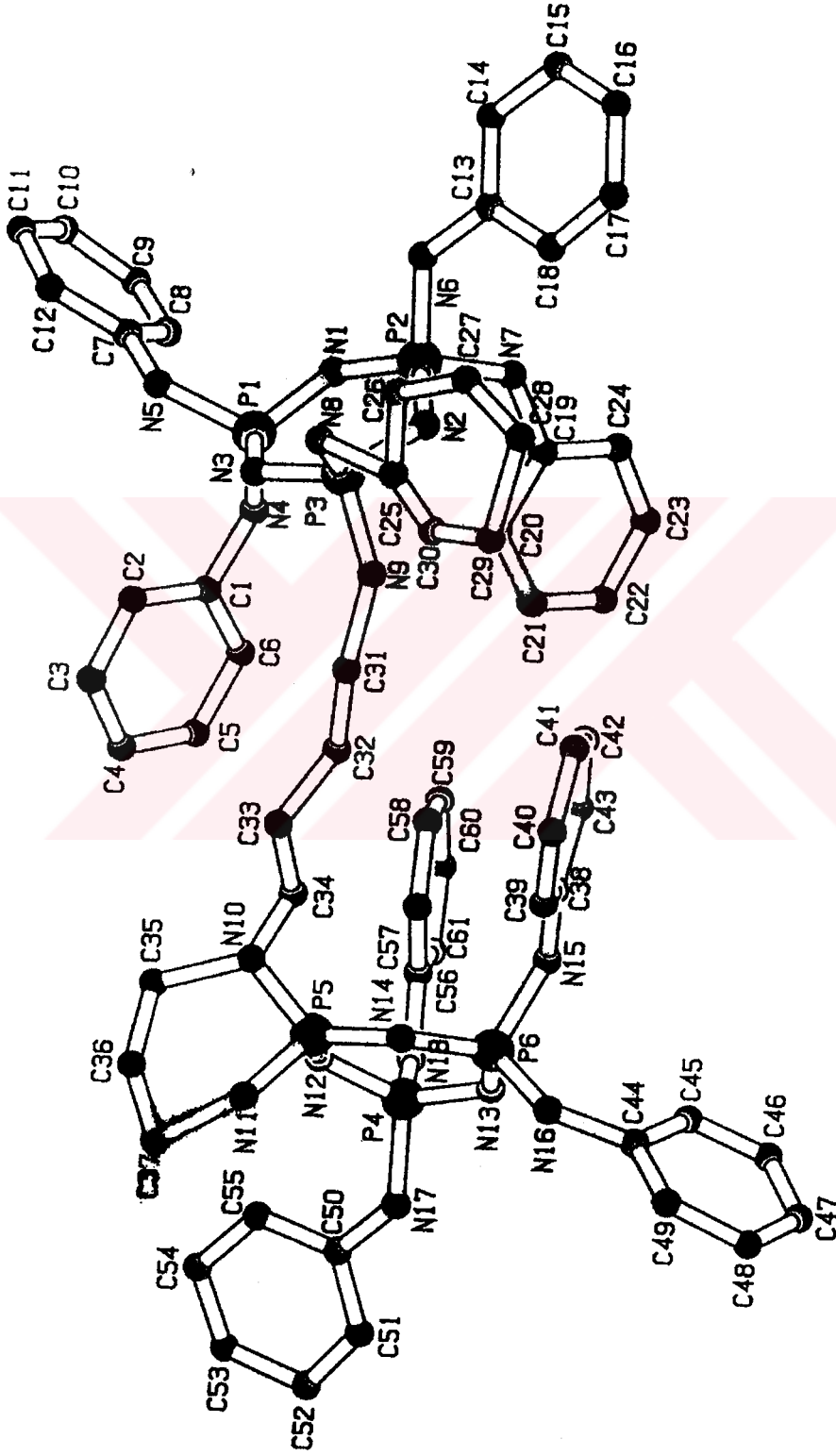
Spektrum 6.26: VI Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu



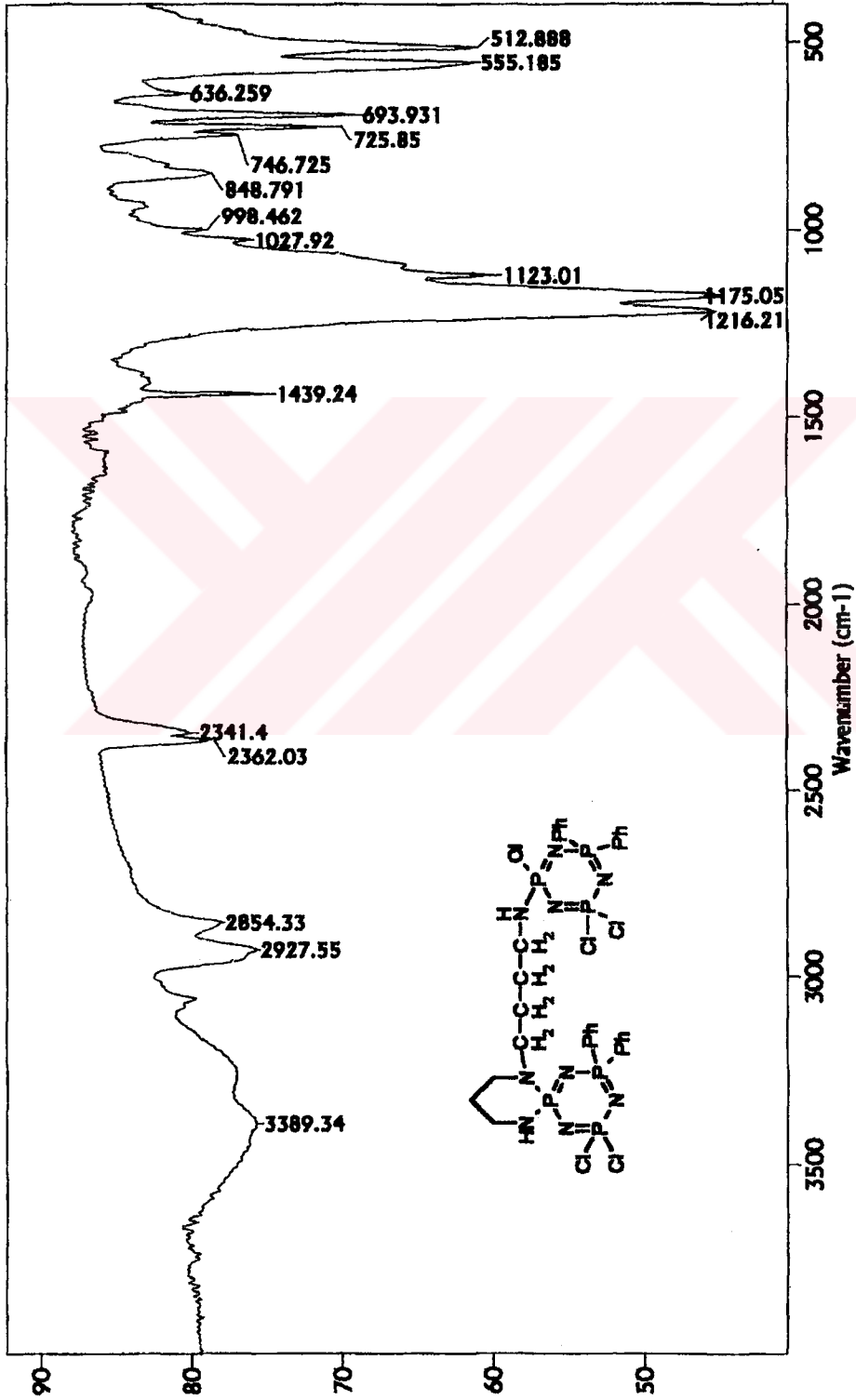
1690.44
1641.07
1592.95

3499.20
3457.02
3414.89

Spektrum 6.27 VI Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu

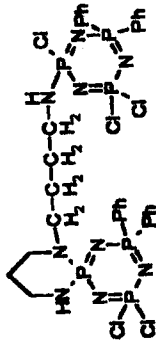
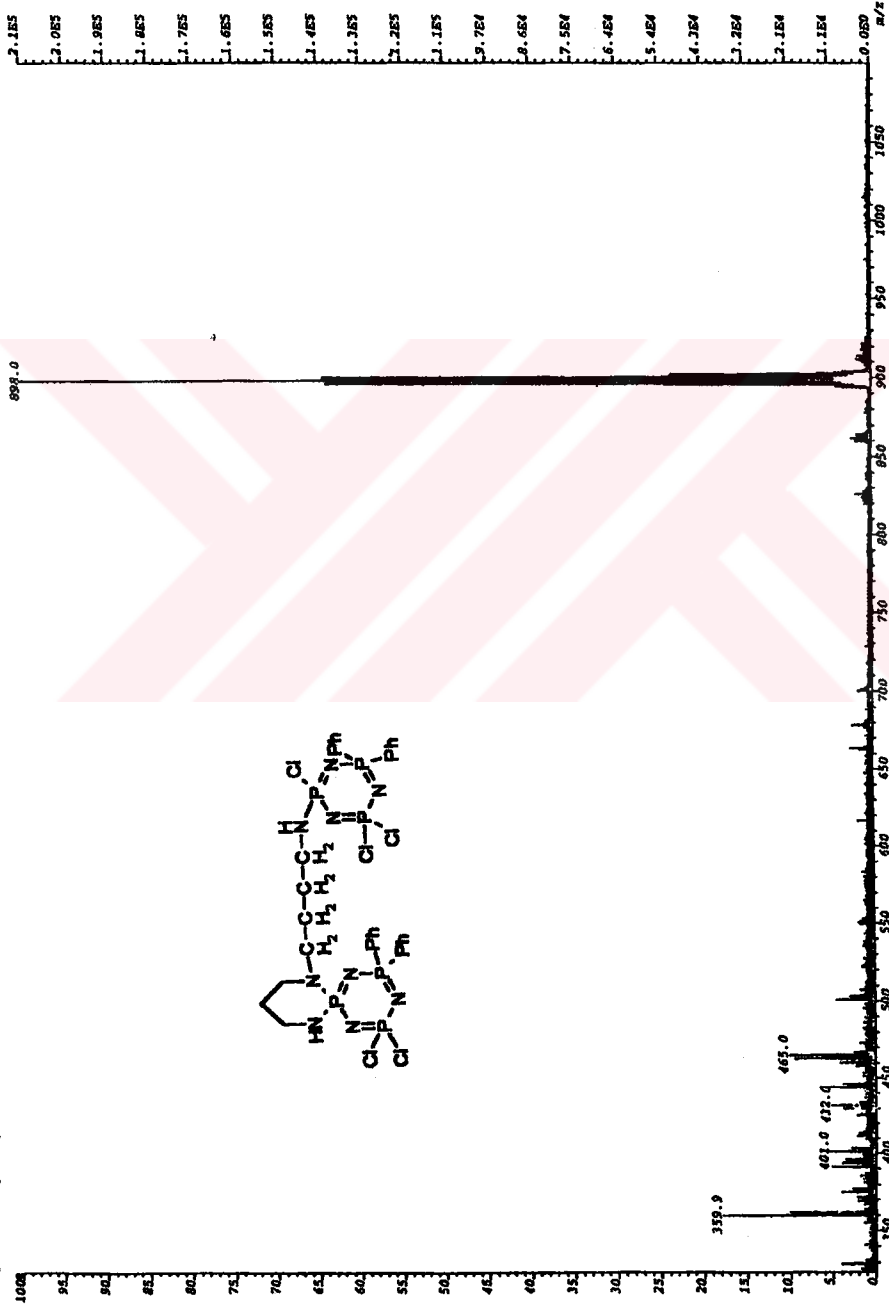


Spektrum 6.28: VI Numaralı Bileşiğin X-ışını ile Çözülmüş Yapısı



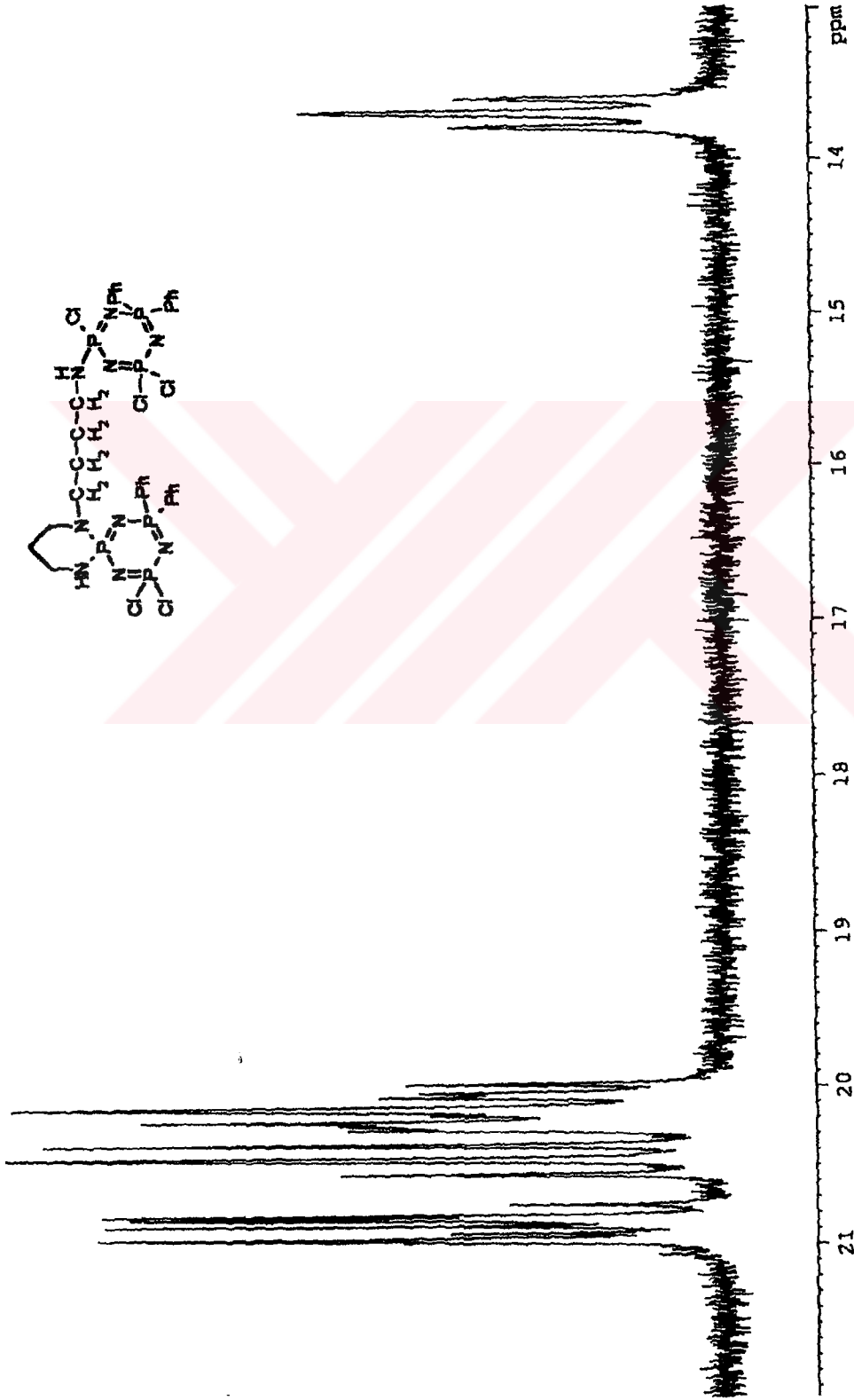
Spektrum 629 : VII Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu

File:HWY-100-006 Identi:9_16_0_150_20 Act: 9-MAY-2000 15:29:14 +2:57 Cal:HMW-9
 Zetecomp P&H Regnet Op1:375056 TIC:6128204



Spektrum 6.30: VII Numaralı Bileşiğin Kütle Spektromu

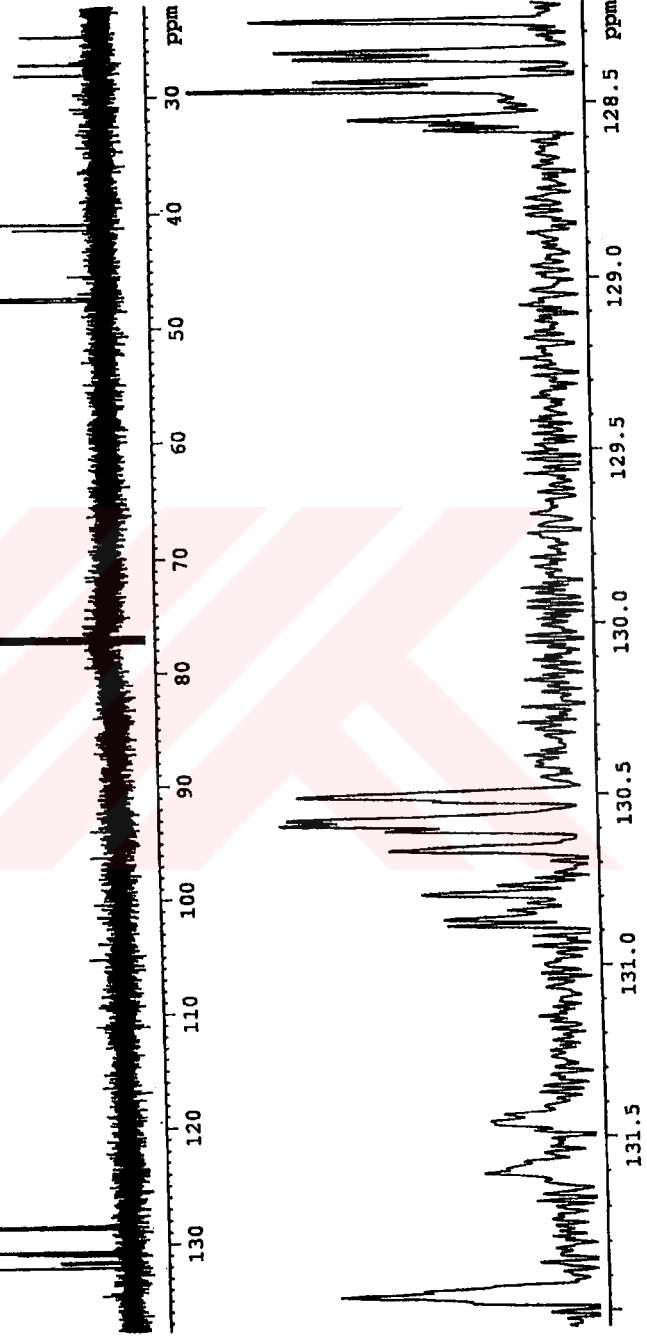
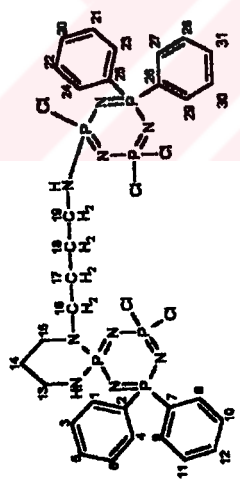




Spektrum 6.31: VII Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu



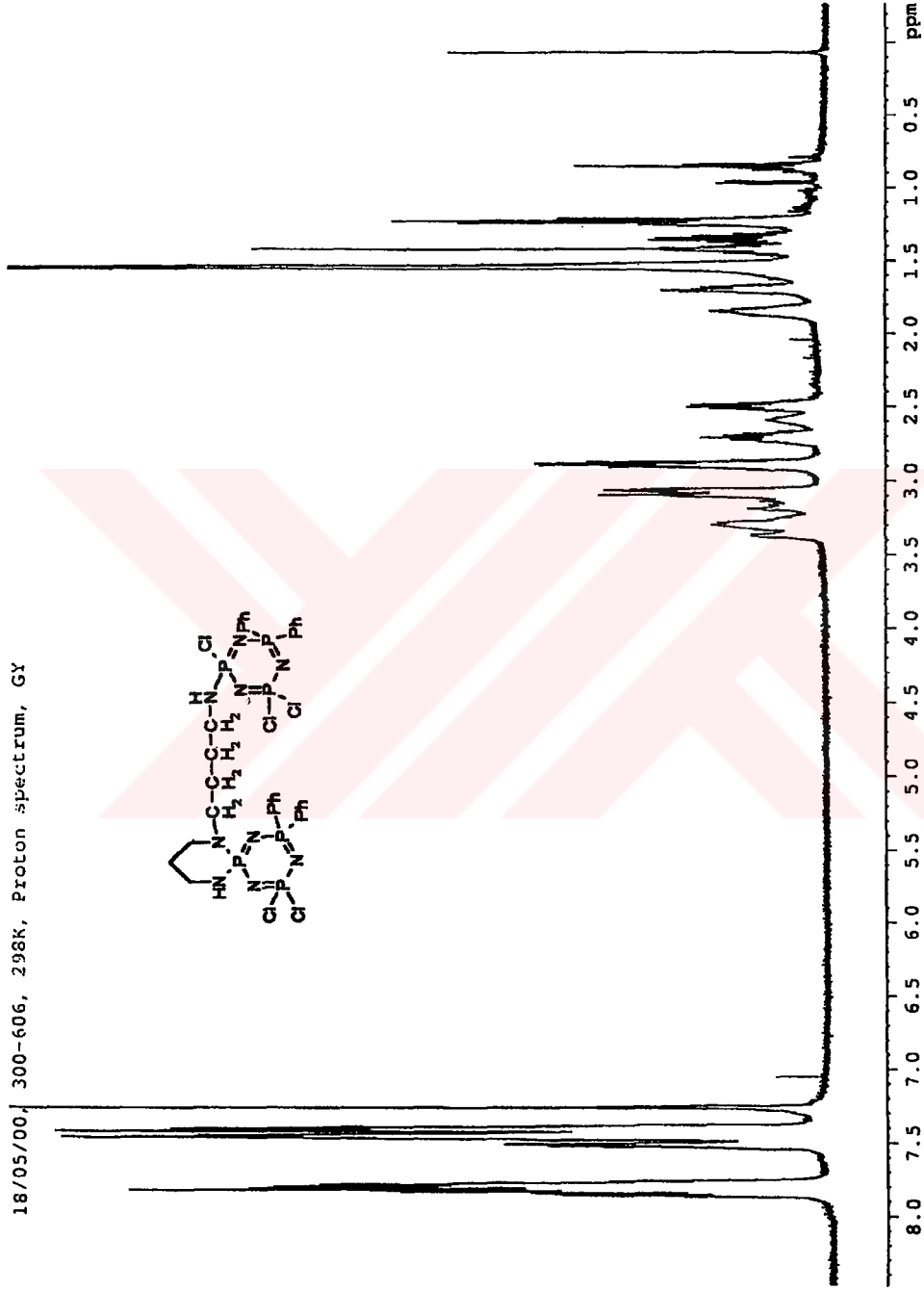
23/06/00, 300-606, 298K, 13C (1H), GY



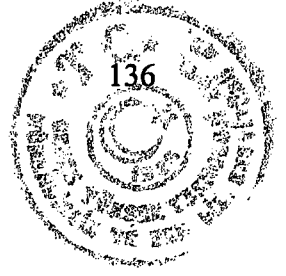
Spektrum 6.32: VII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmemiş, Fosfor ile Eşleşmiş ¹³C NMR Spektrumu

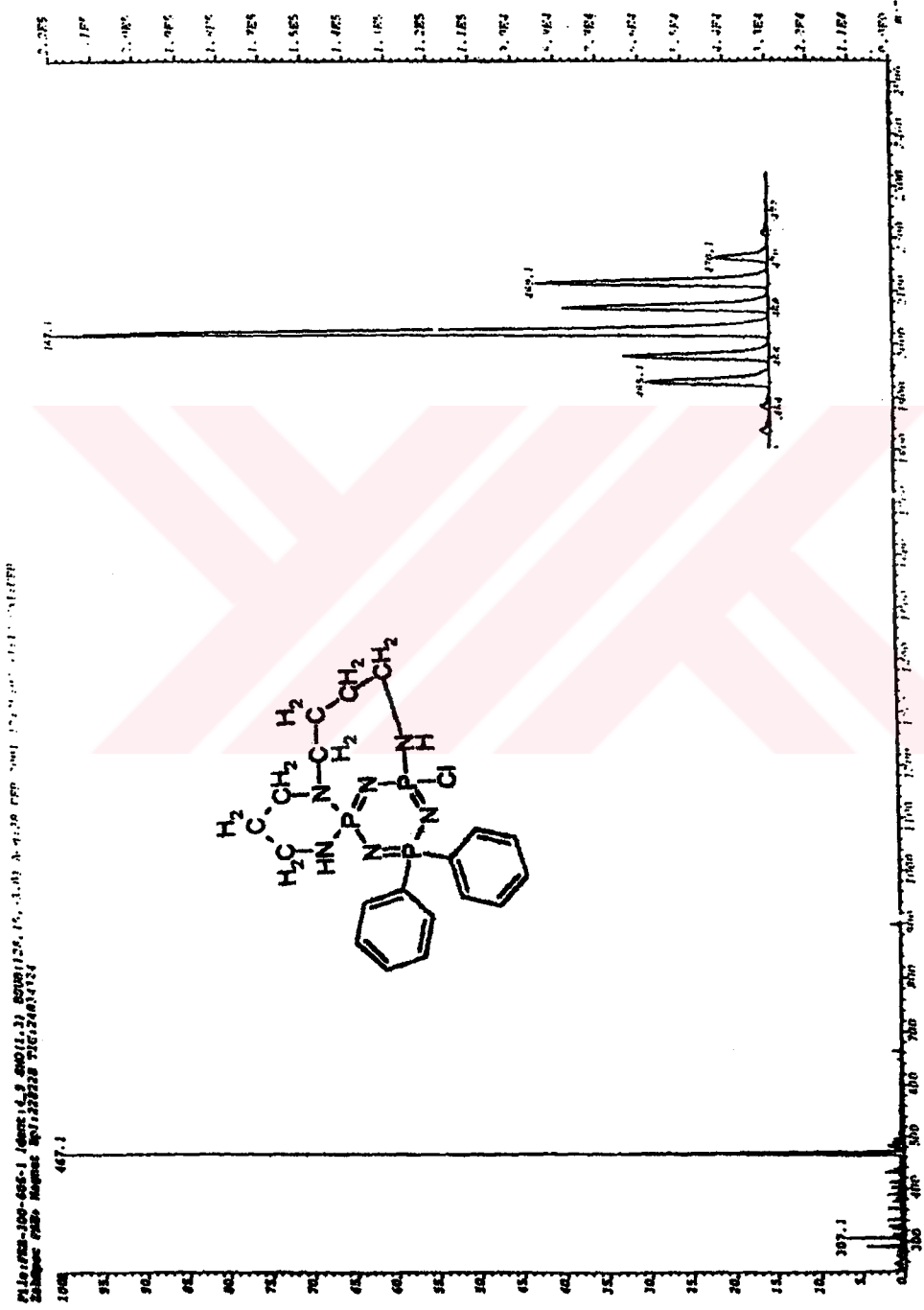


18/05/00, 300-606, 298K, Proton spectrum, GX



Spektrum 6.33: VII Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu

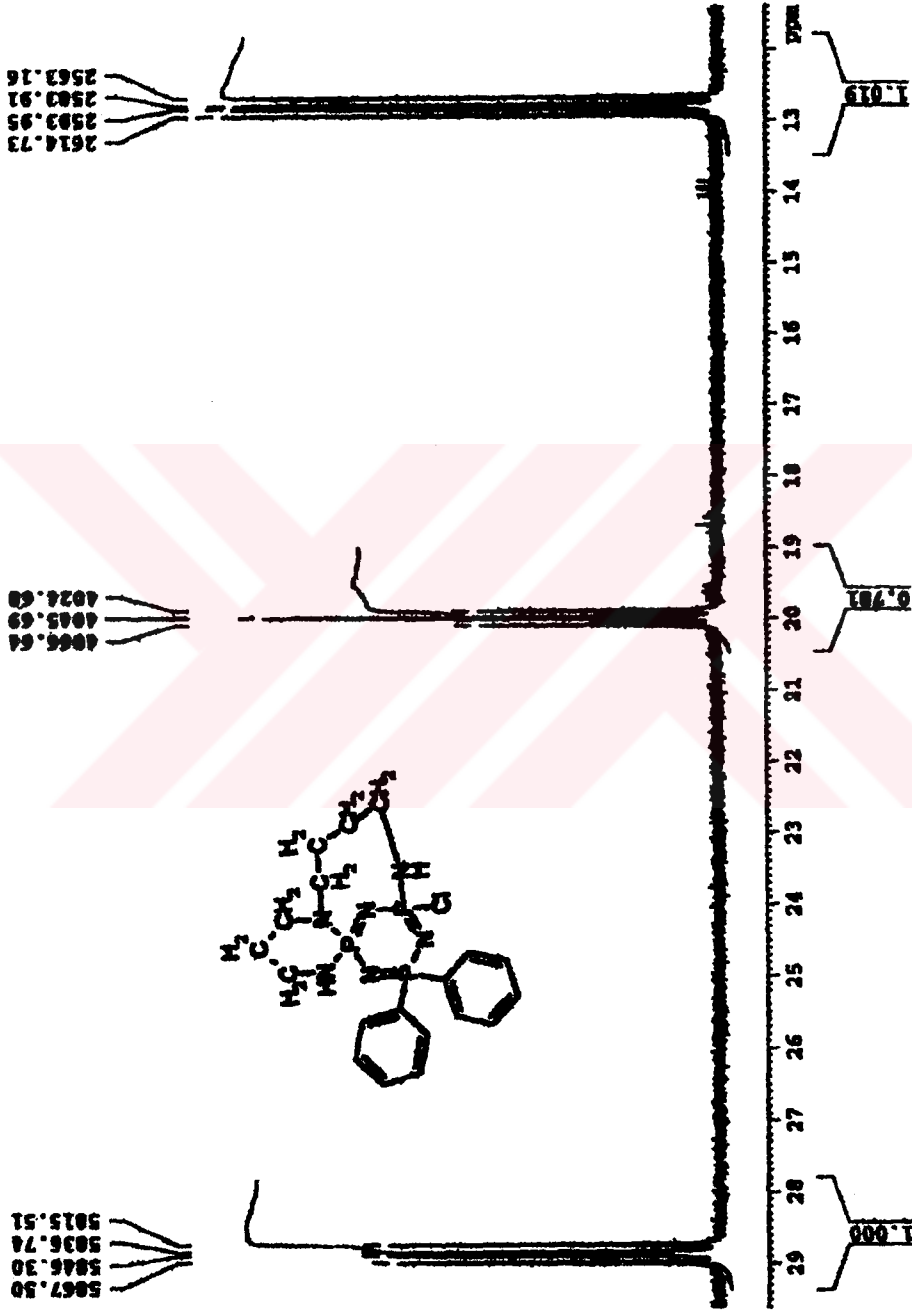




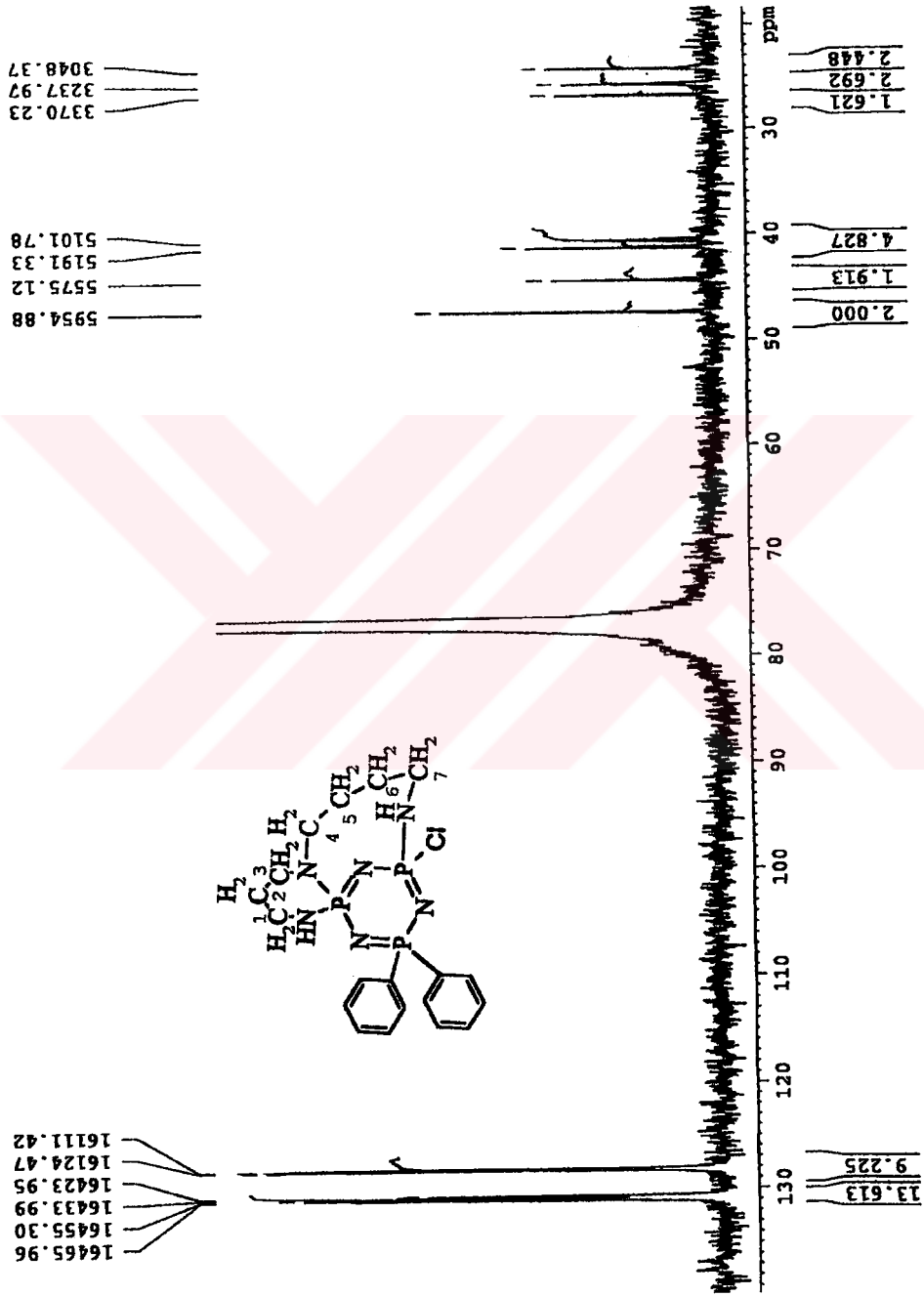
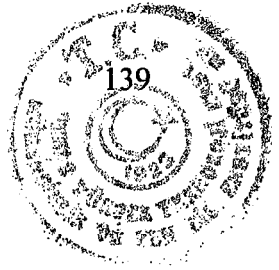
Spektrum 6.34: VIII Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu



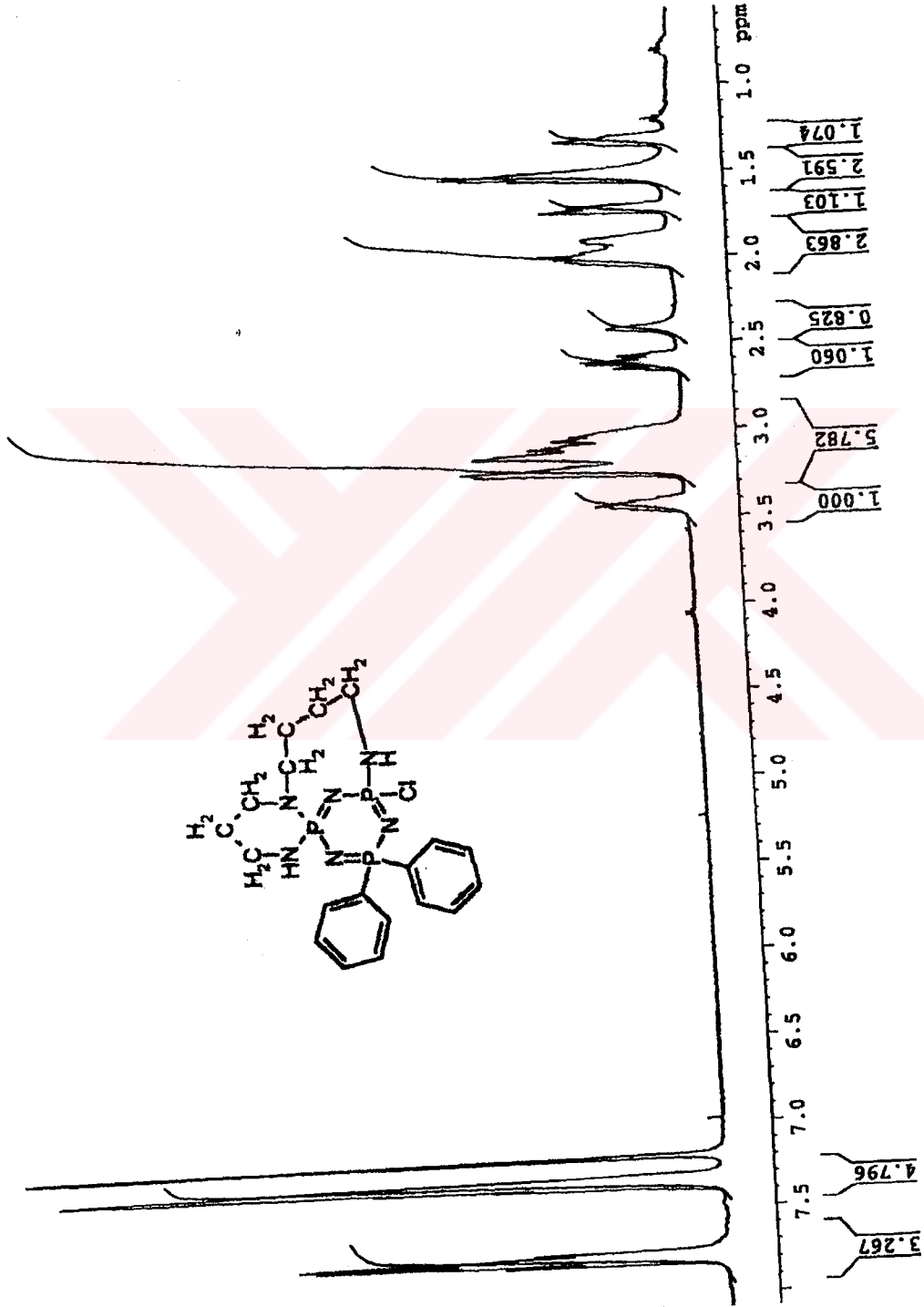
300_606/1, in Tol. 298K, 31P (1M), 01/03/01



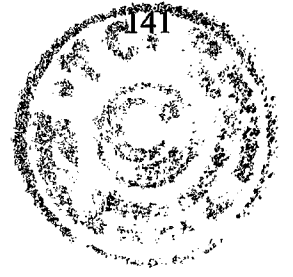
Spektrum 6.35: VIII Numerah Elemenja Proton de Espektrenya ³¹P NMR Spektrums



Spektrum 6.36: VIII Numaralı Bileşimin Proton ile eşleşmiş, Fosfor ile eşleşmemiş, ^{13}C NMR Spektrumu

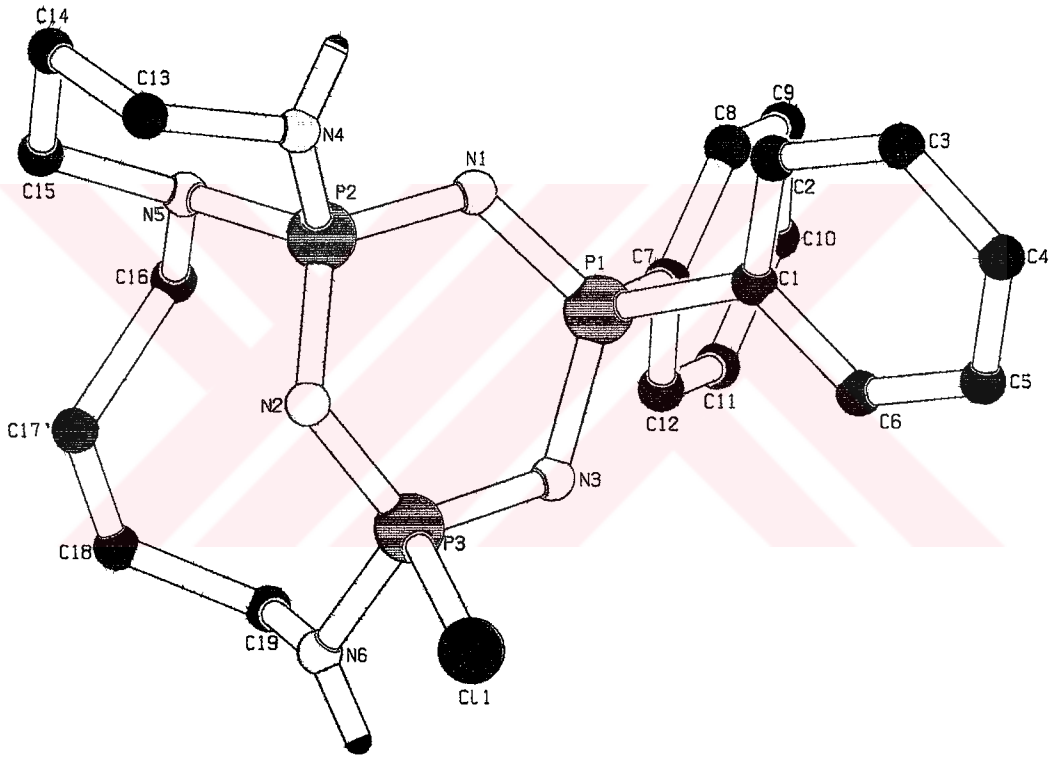


Spektrum 6.37: VIII Numaralı Bileşimin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu



Spektrum 6.38: VIII Numaralı Bileşğin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı

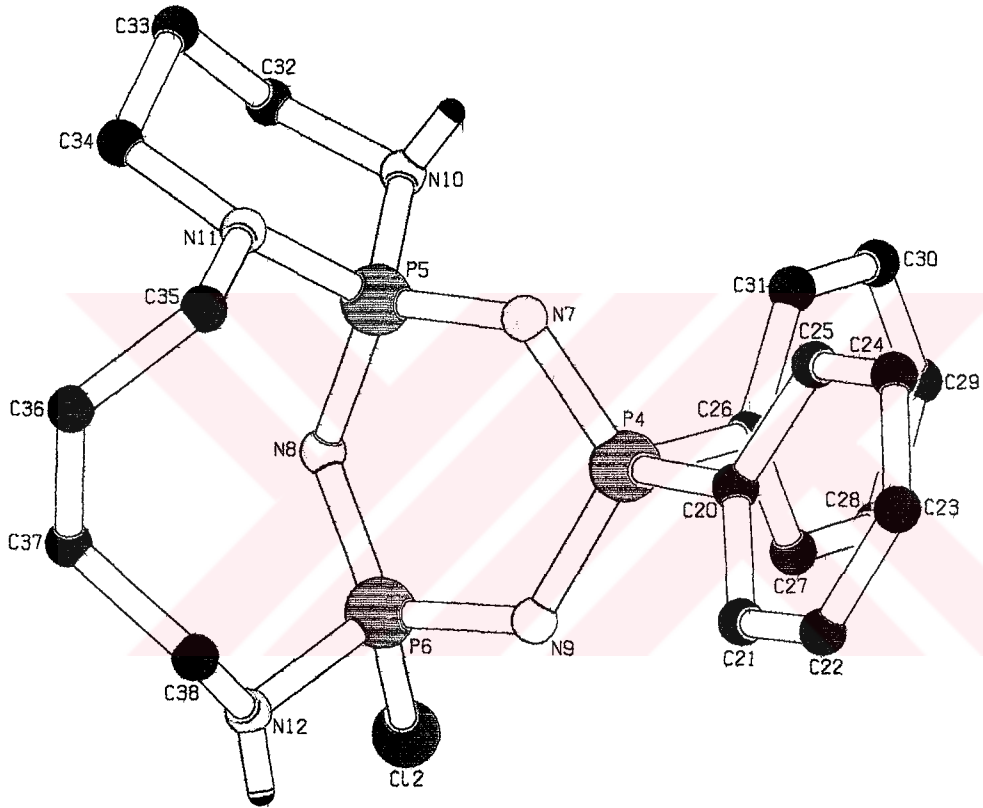
Molekül 1



Spektrum 6.39: VIII Numaralı Bileşiğin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı



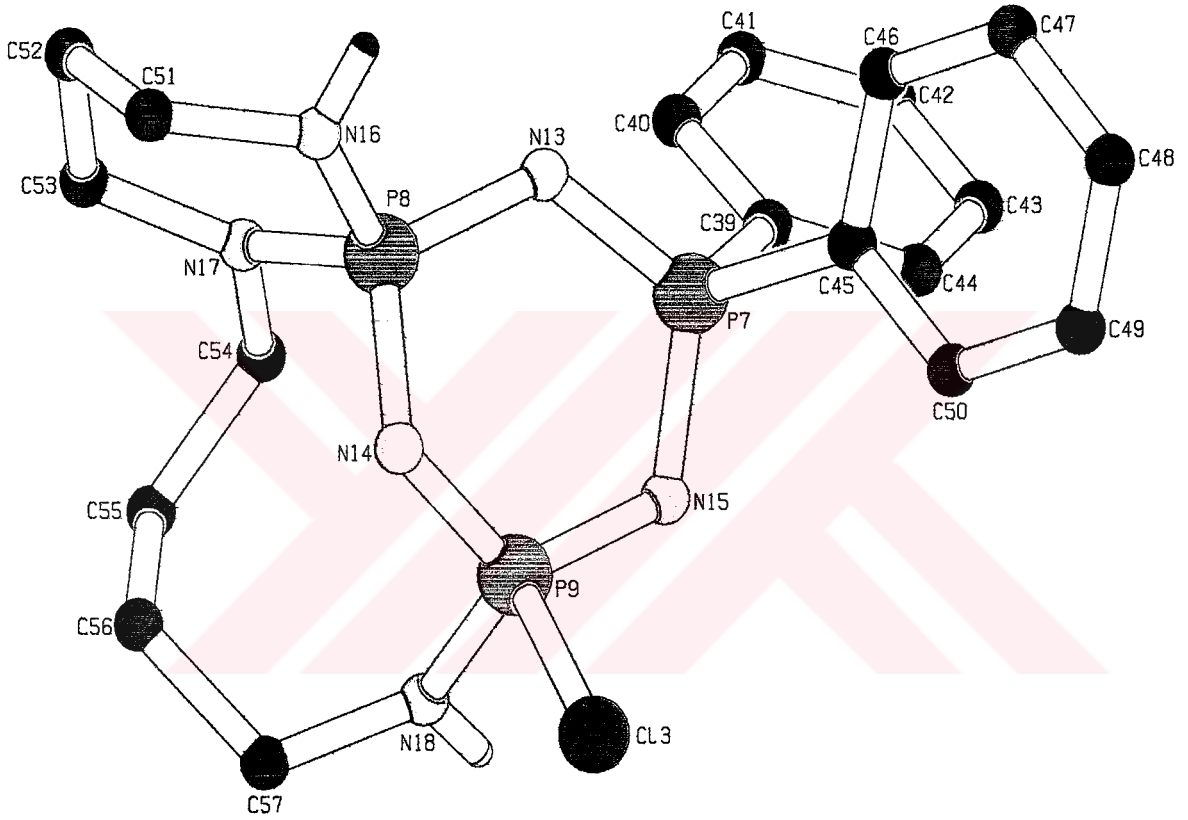
Molekül 2



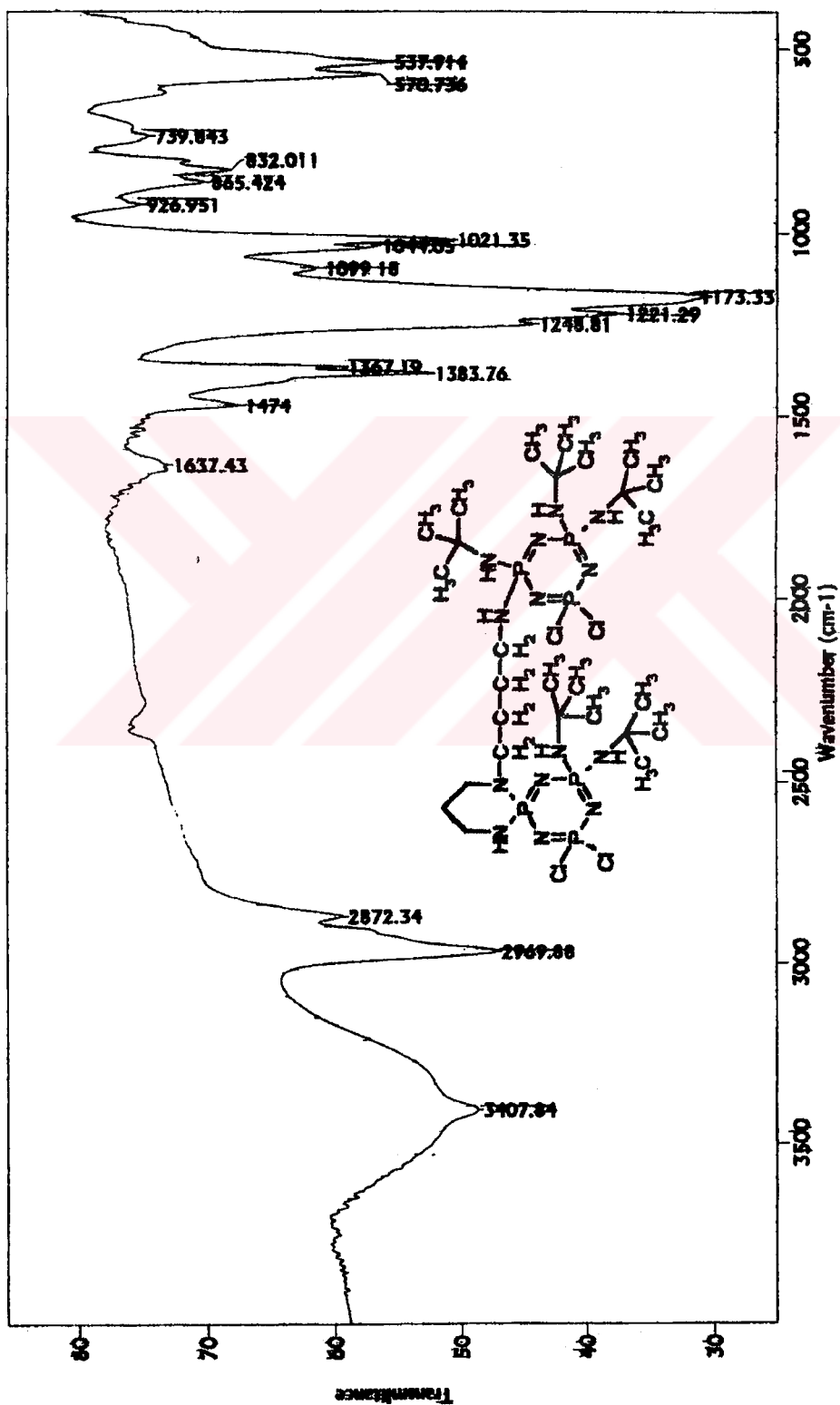
Spektrum 6.40: VIII Numaralı Bileşiğin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı



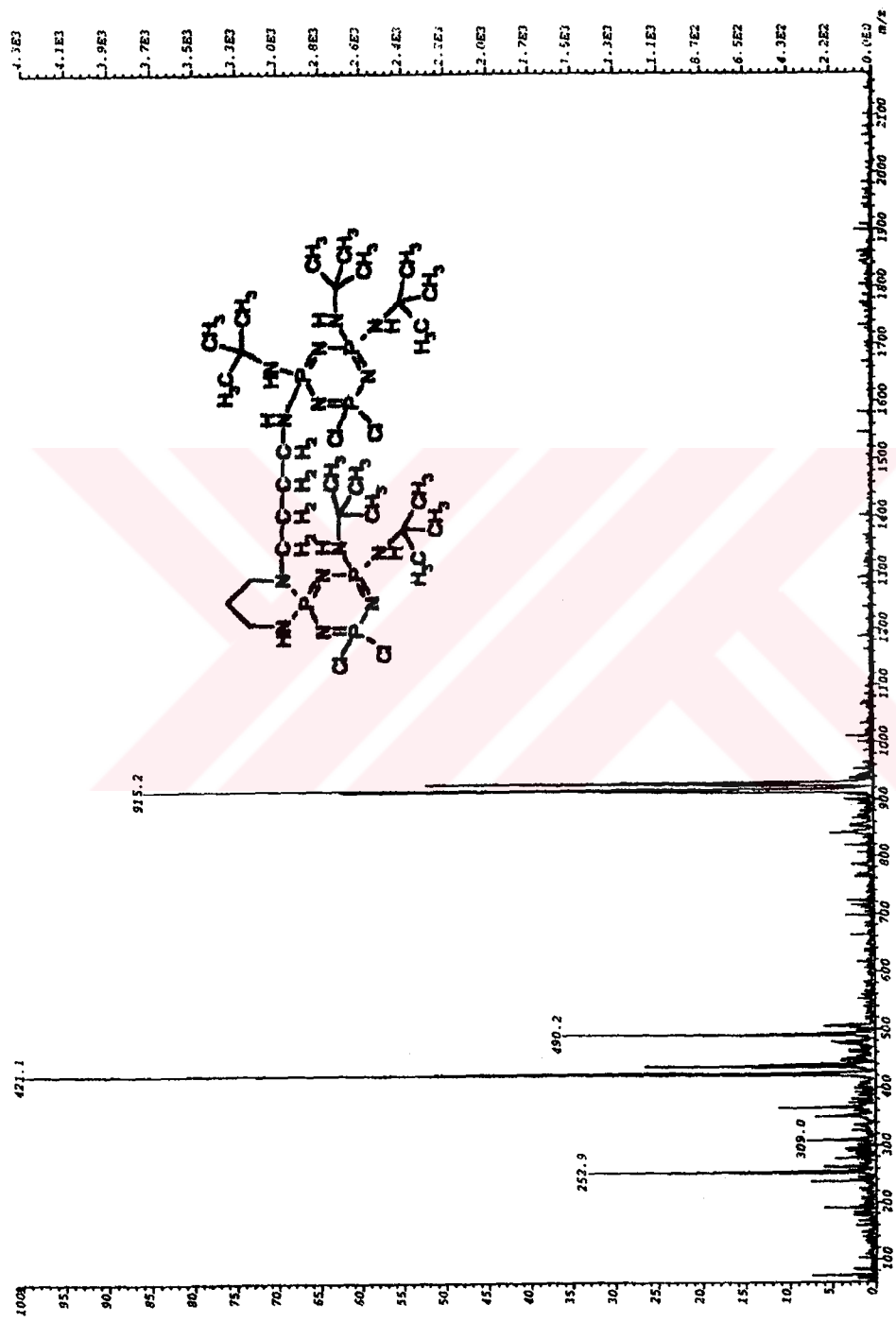
Molekül 3



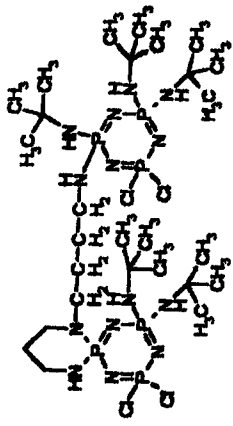
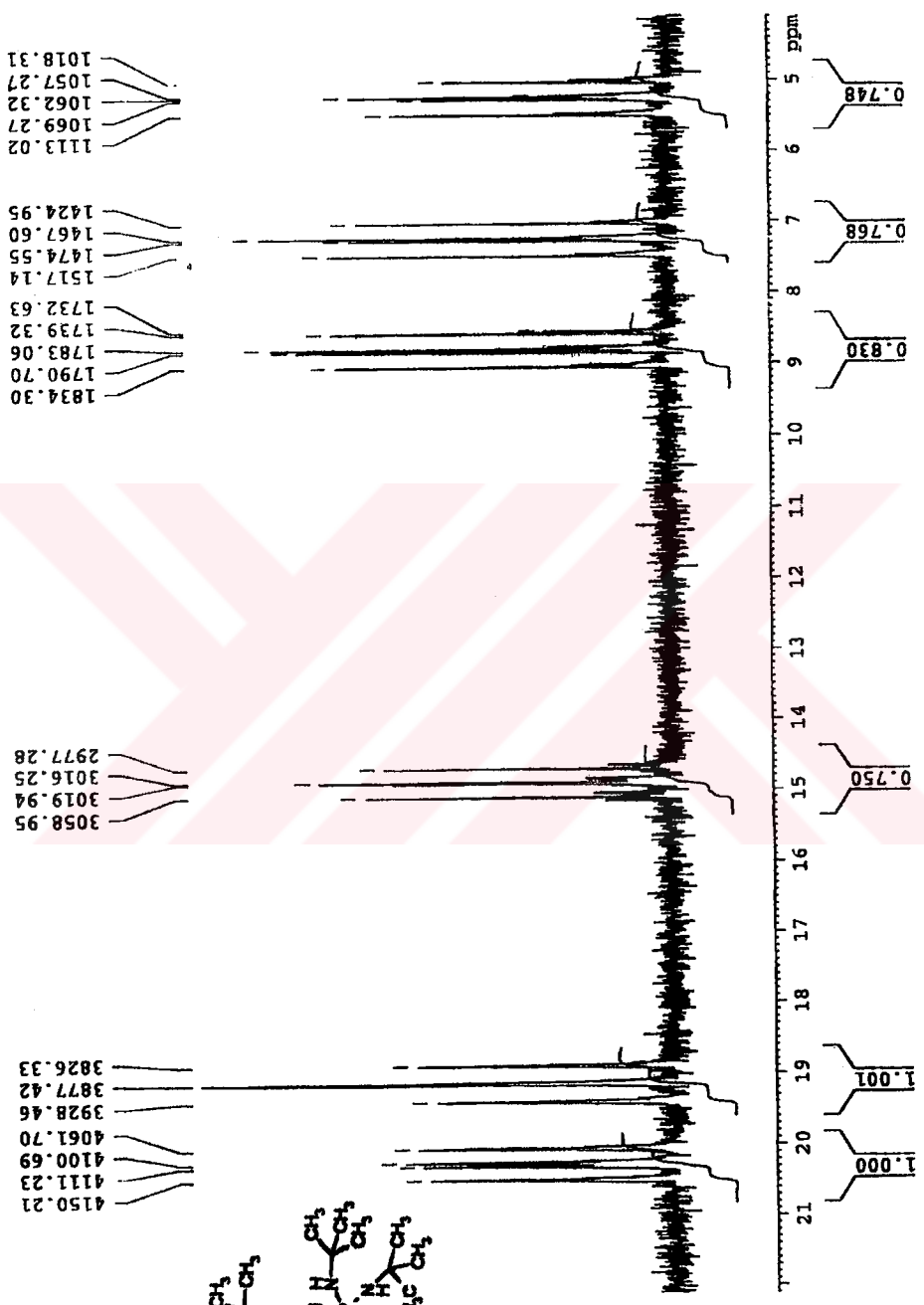
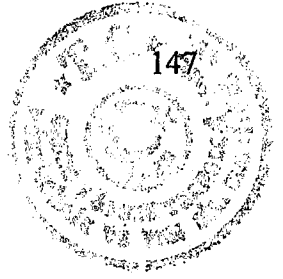
Spektrum 6.41: VIII Numaralı Bileşimin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı



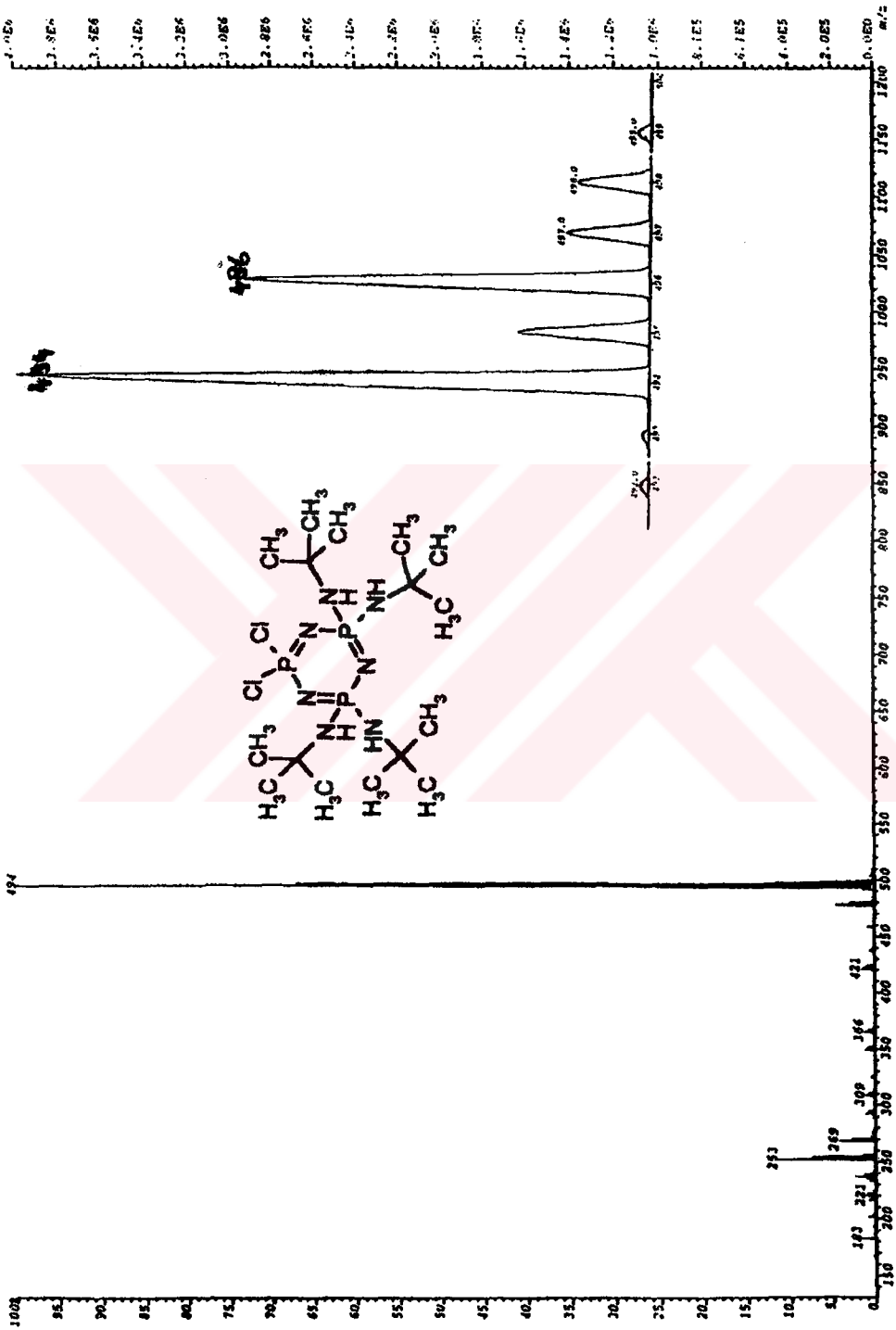
Spektrum 6.42: IX Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu



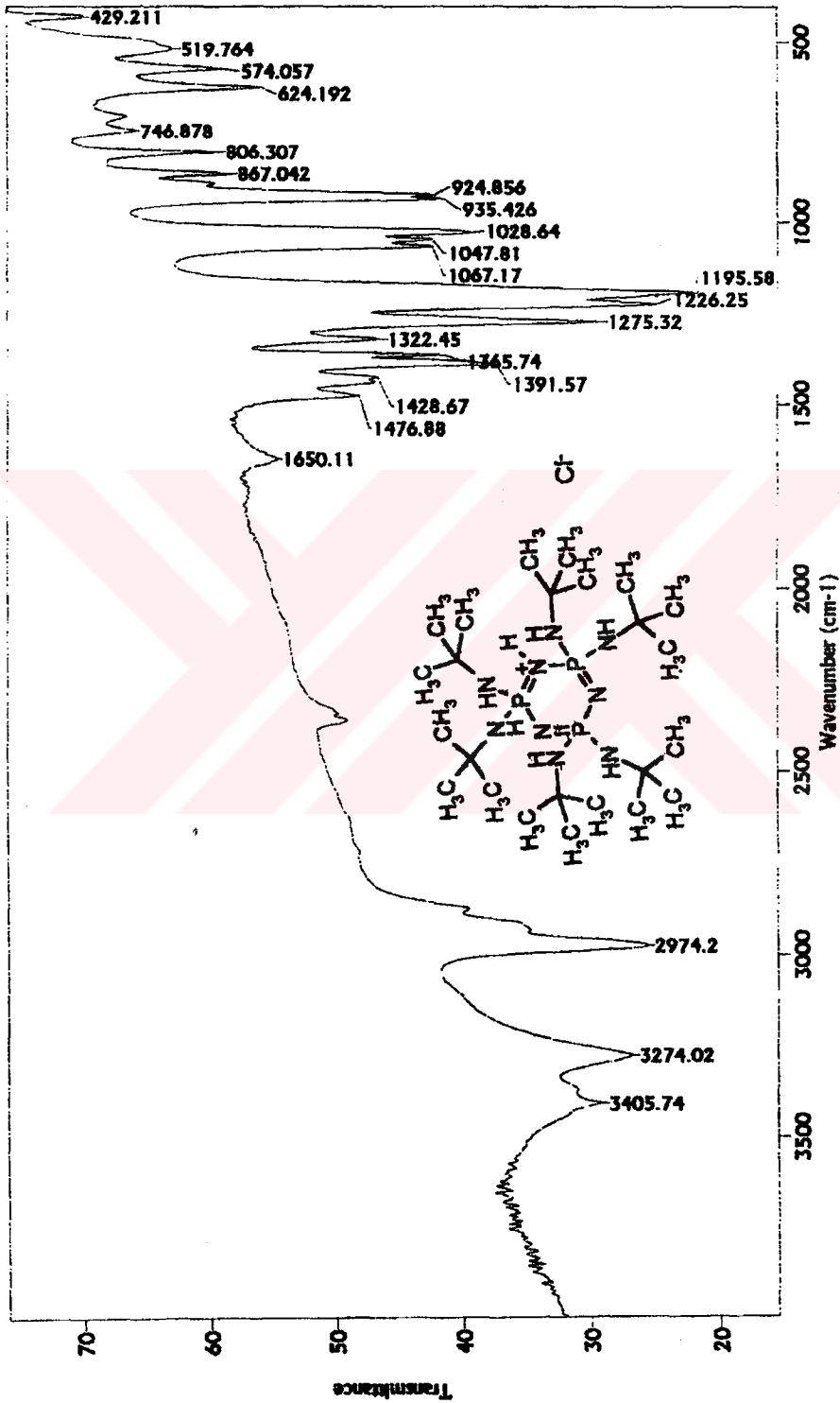
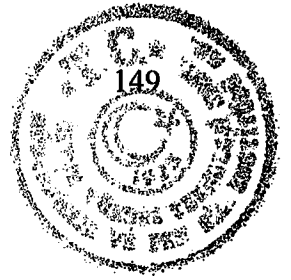
Spektrum 6.43; IX Numaralı Hilesiğin Kütle Spektrumu



Spektrum 6.44: IX Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu

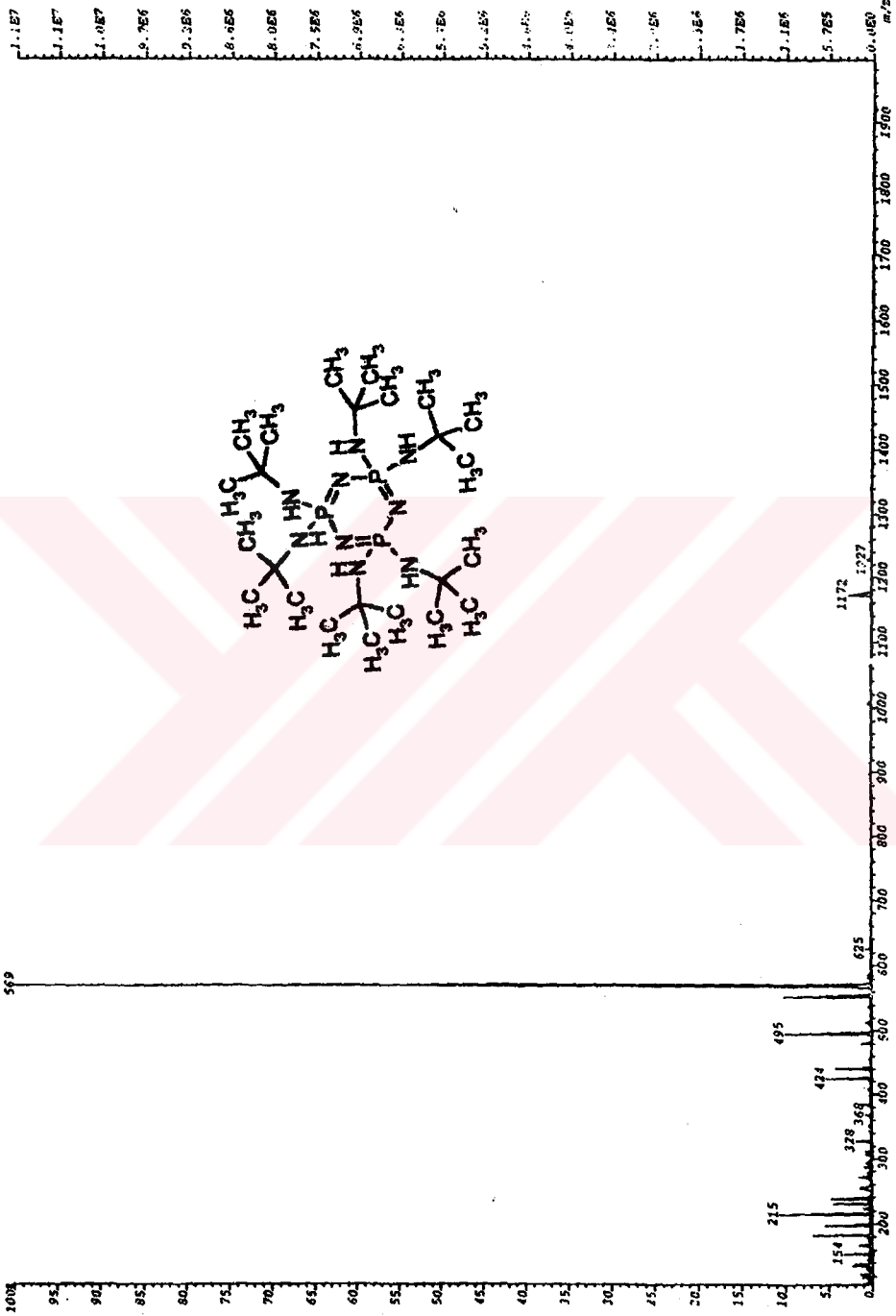


Spektrum 6.45: X Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu

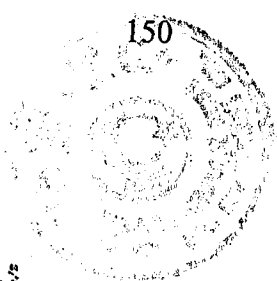


Spektrum 6.46: XI Numaralı Bileşimin FT-IR Spektrumu

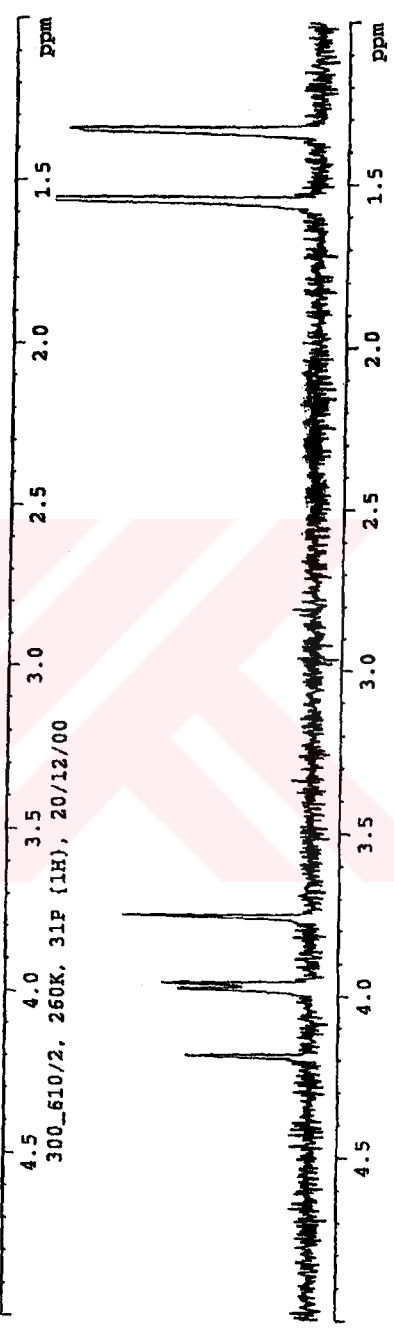
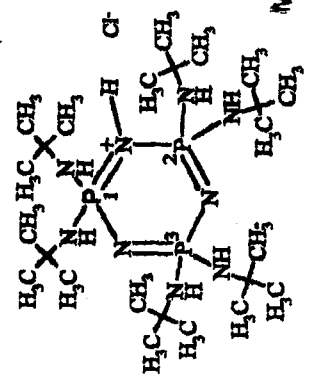
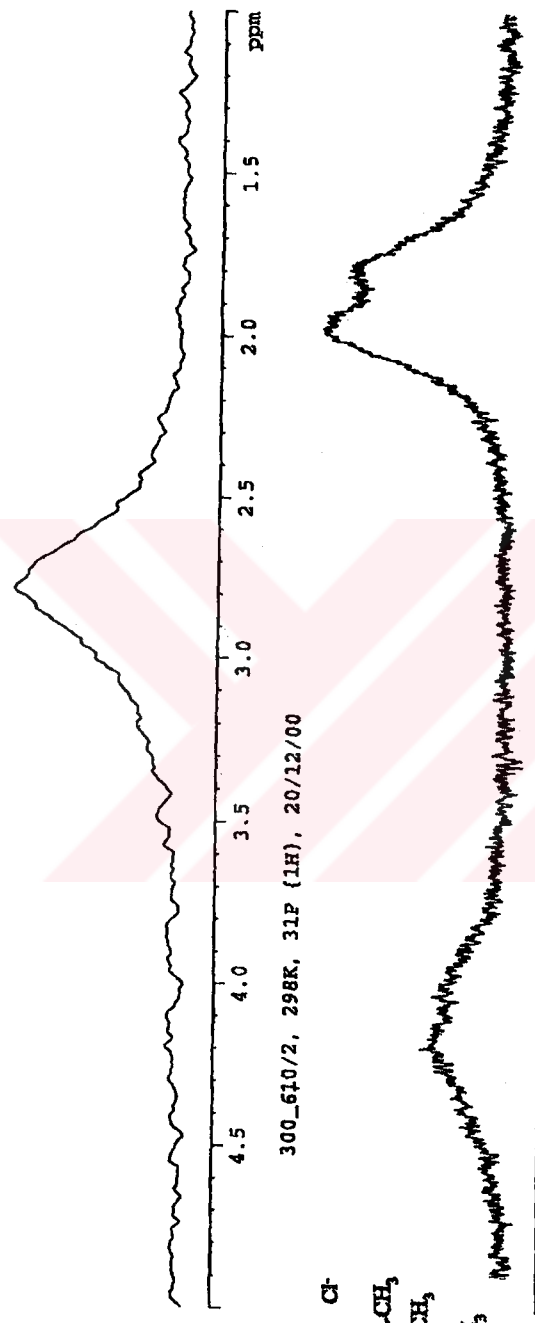
FILE: NOV-300-610-2 IDENT: 5.10. CHNO (1.5) ACQ: 14-NOV-2000 15:55:33 1.117 Cal: NOV-14
Zabozec FAP: Magnec Sp: 11463.680 TIC: 73781176



Spektrum 6.47: XI Numaralı Bileşimin Kütle Spektrumu



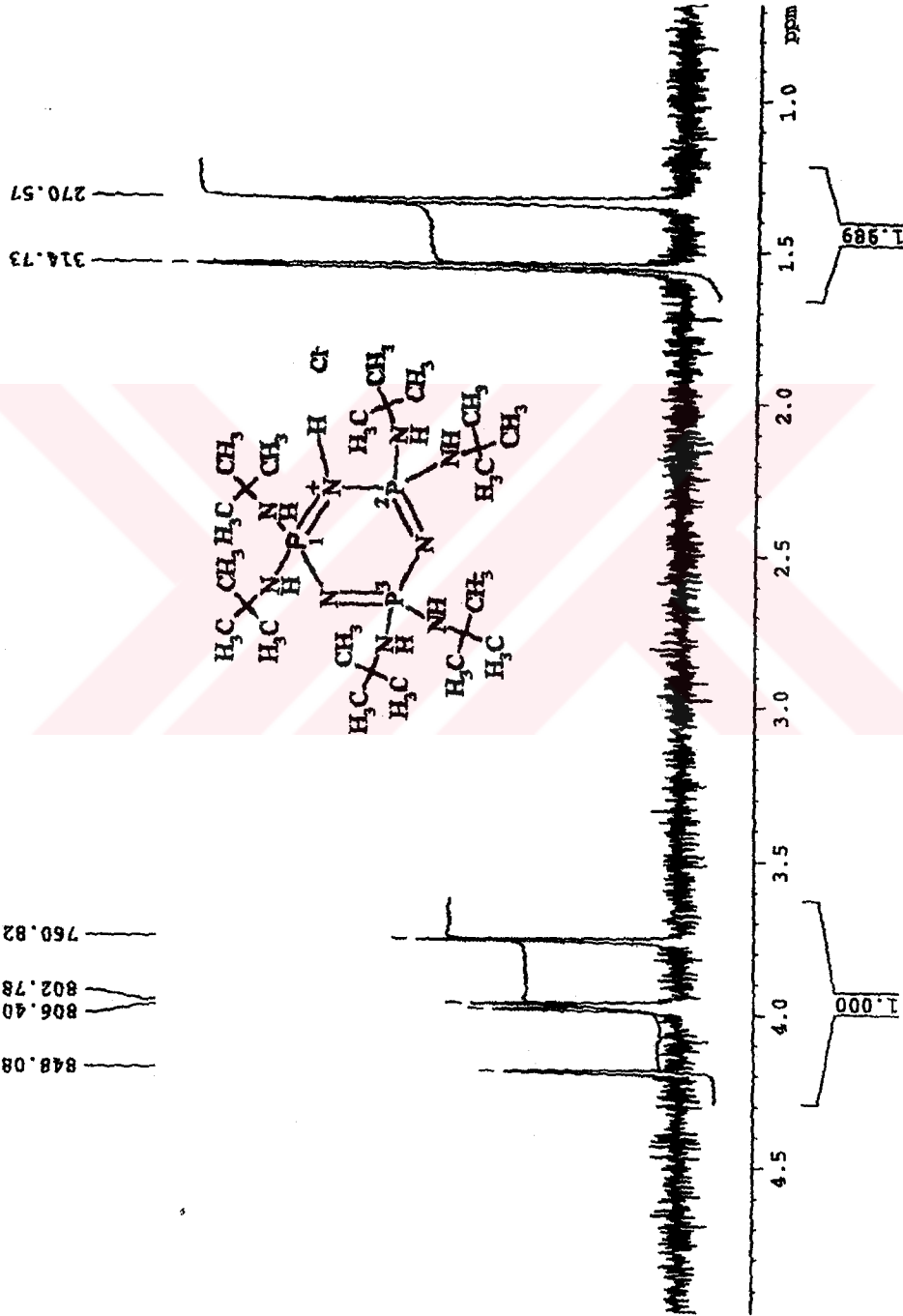
300_610/2, 323K, 31P {1H}, 20/12/00



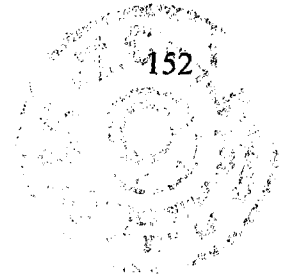
Spektrum 6.48: XI Numaralı Bileşim Değişik Sıcaklıklarda Ölçülmüş Proton ile Eşleşmiş ³¹P NMR Spektrumu

300_610/2, 260K, 31P {1H}, 20/12/00

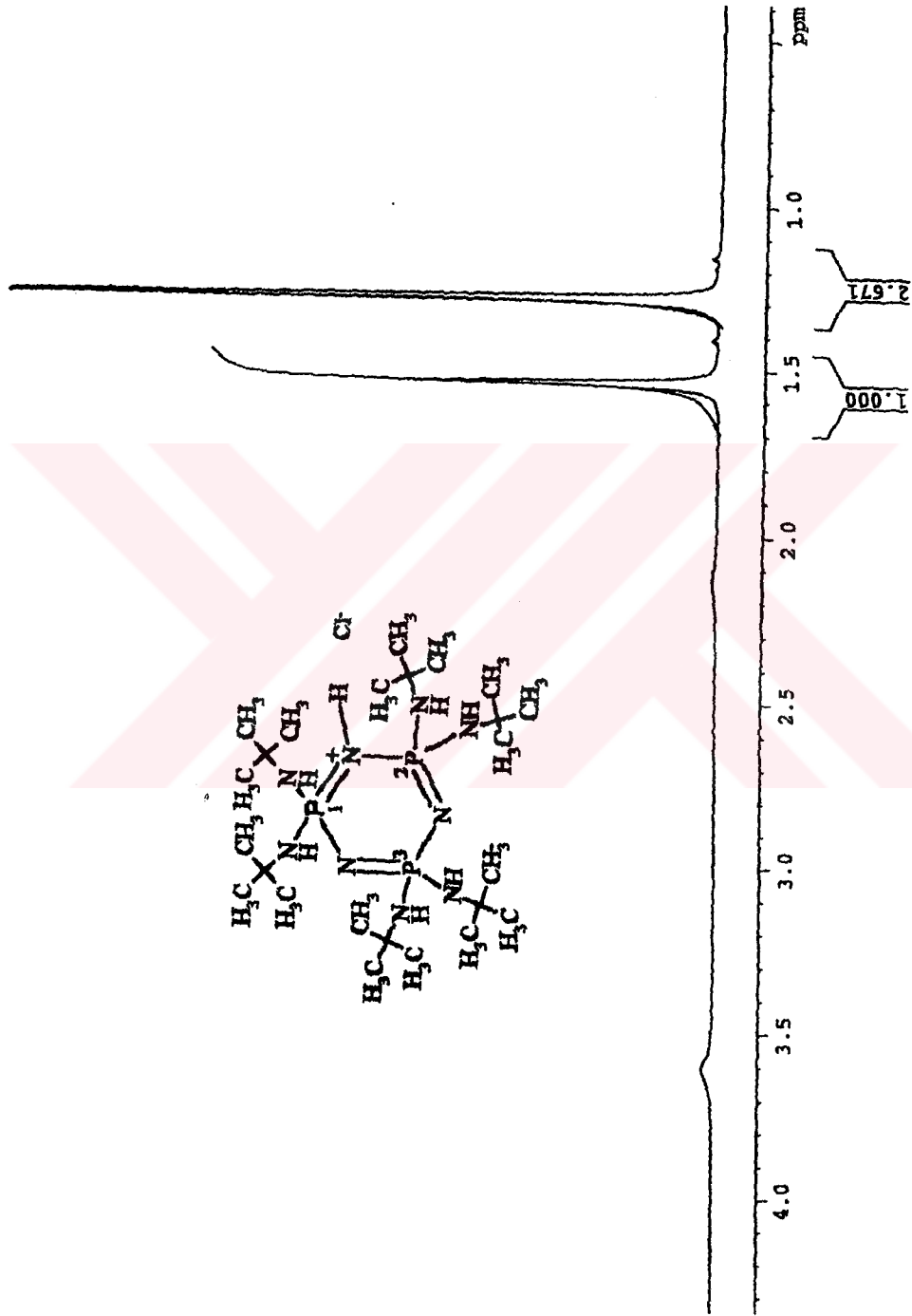
848.08
806.40
802.78
760.82



Spektrum 6.49: XI Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



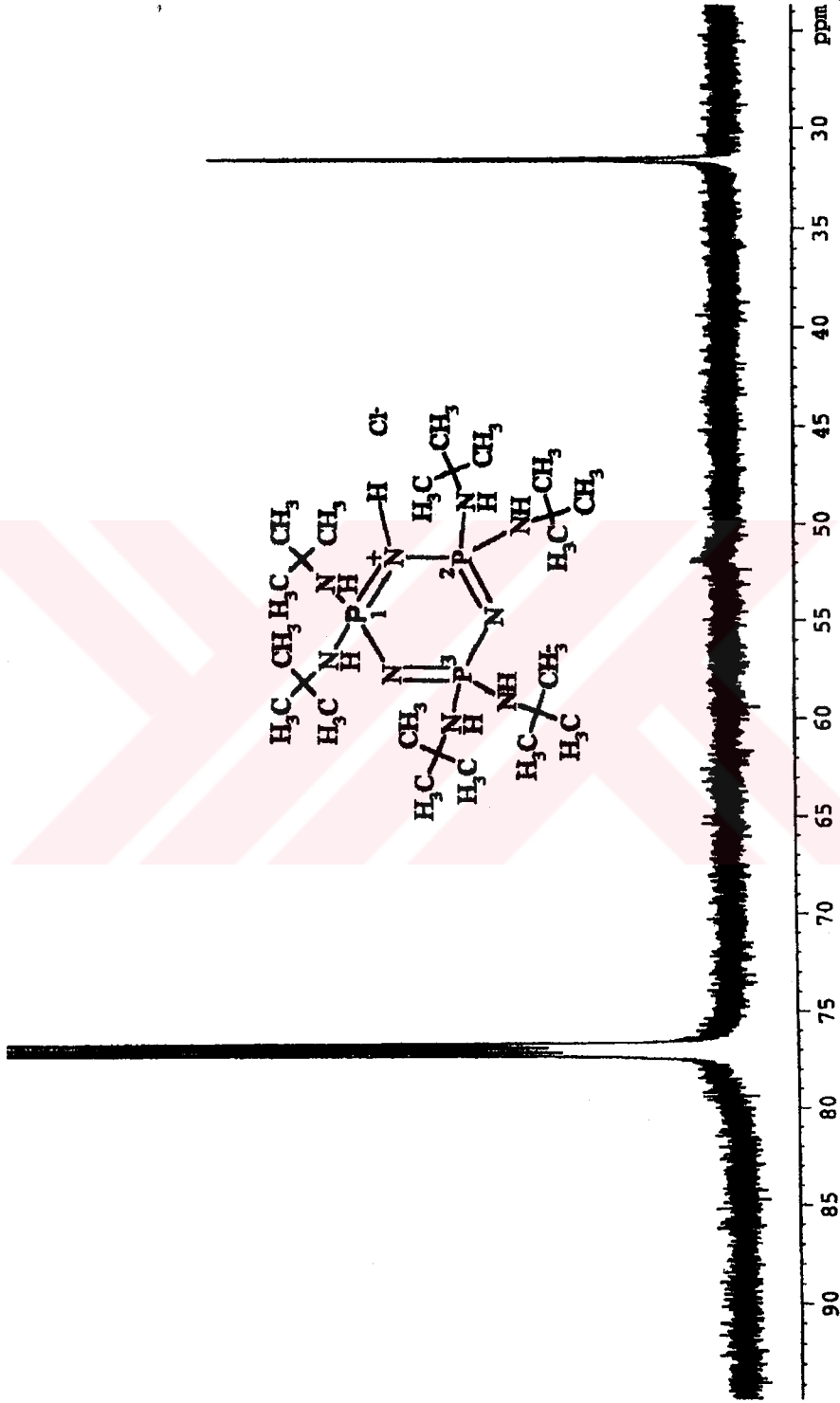
300-610 / 2, 298 K, proton spectrum, 20 / 12 / 00



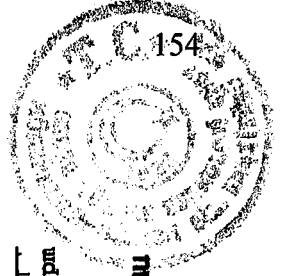
Spektrum 6.50; XI Numaralı Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu



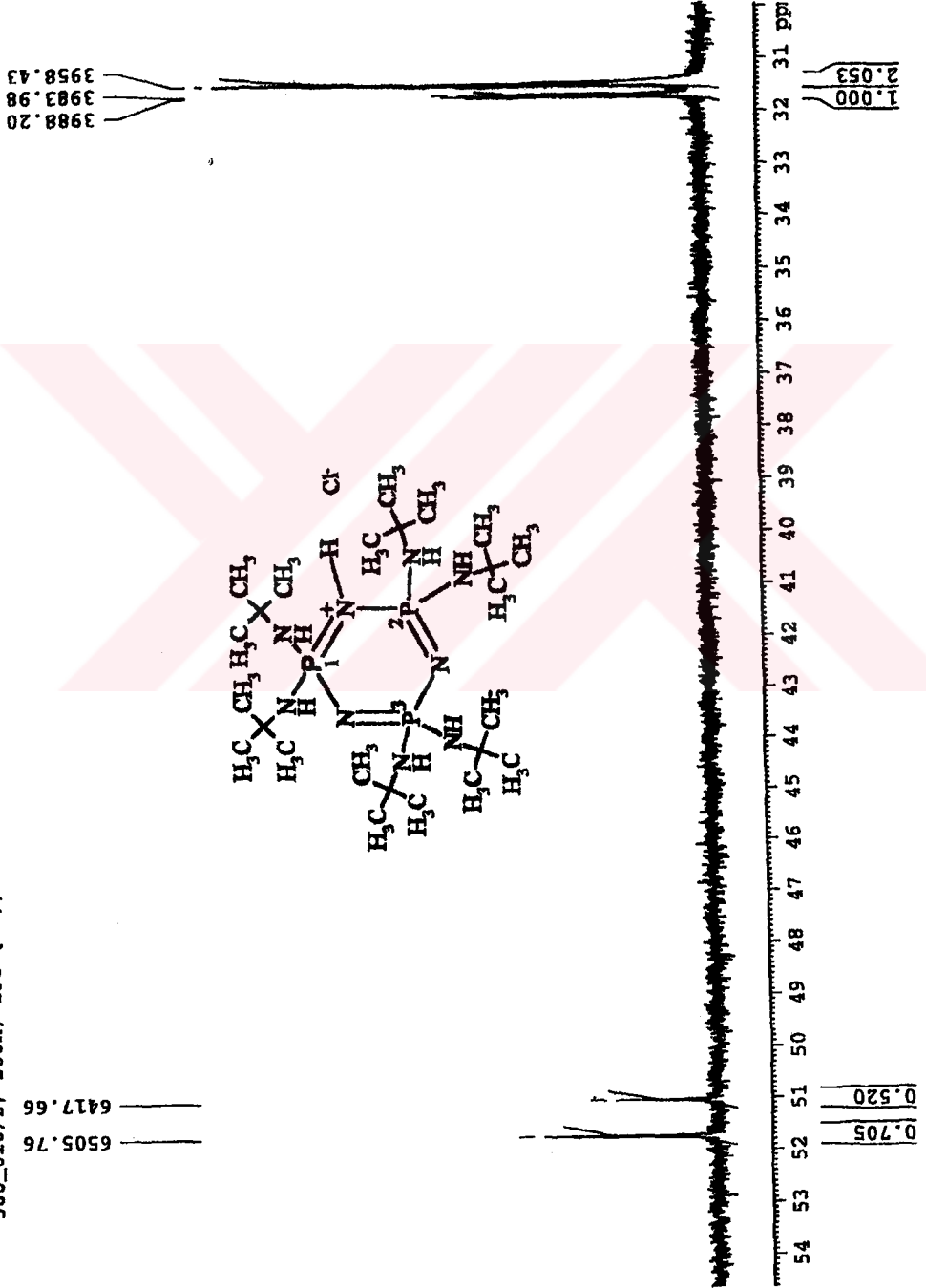
300-610/2, 298 K, ^{13}C (1H), 20/12/00



Spektrum 6. 51: XI Numaralı Bileşimin Proton ile Eşleşmiş ^{13}C NMR Spektrumu Fosfor ile Eşleşmiş ^{13}C NMR Spektrumu

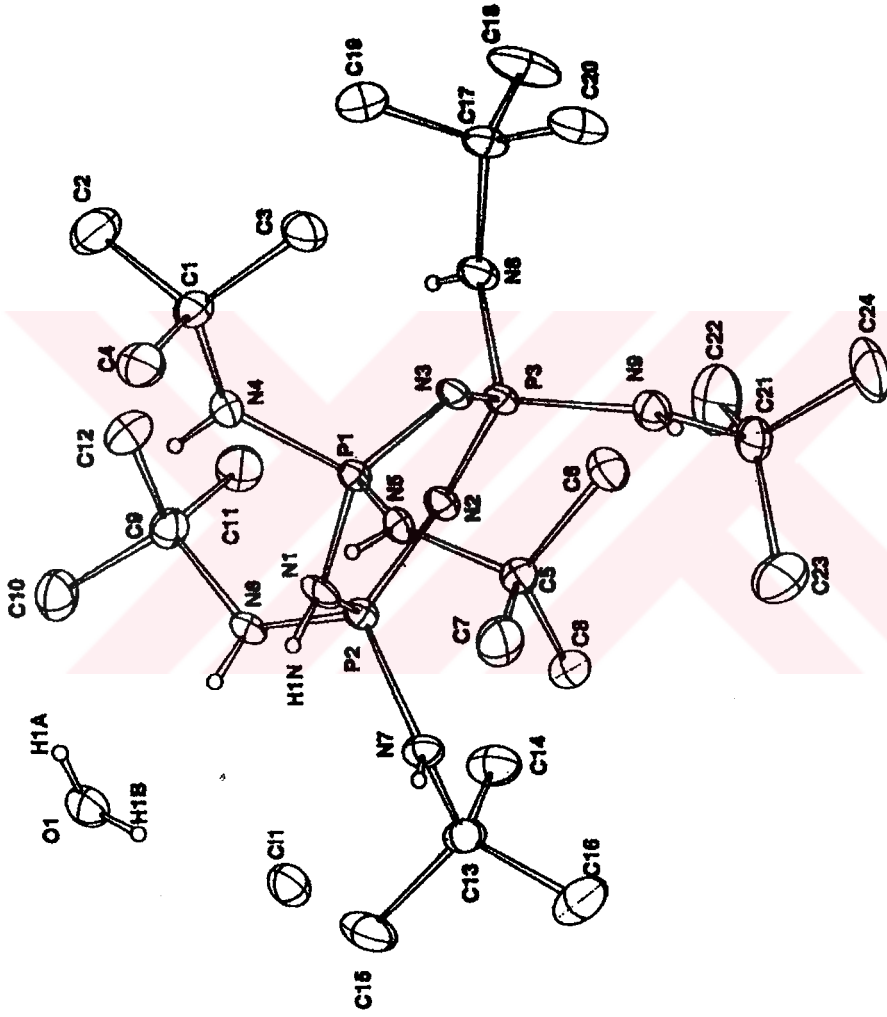


300_610/2, 260K, 13C {1H}, 20/12/00



Spektrum 6 52: XI Numaralı Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş Fosfor ile Eşleşmiş ¹³C NMR Spektrumu

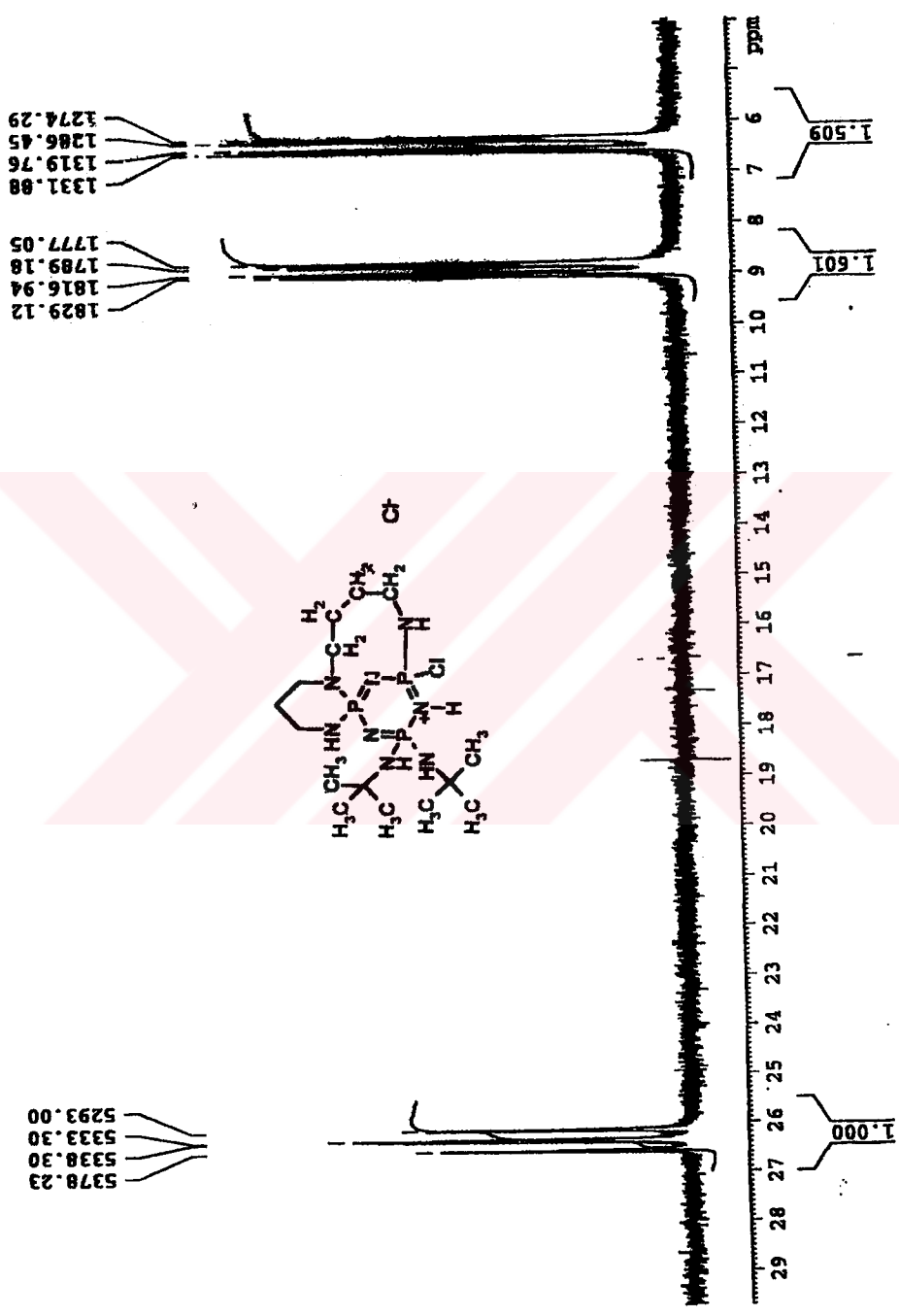




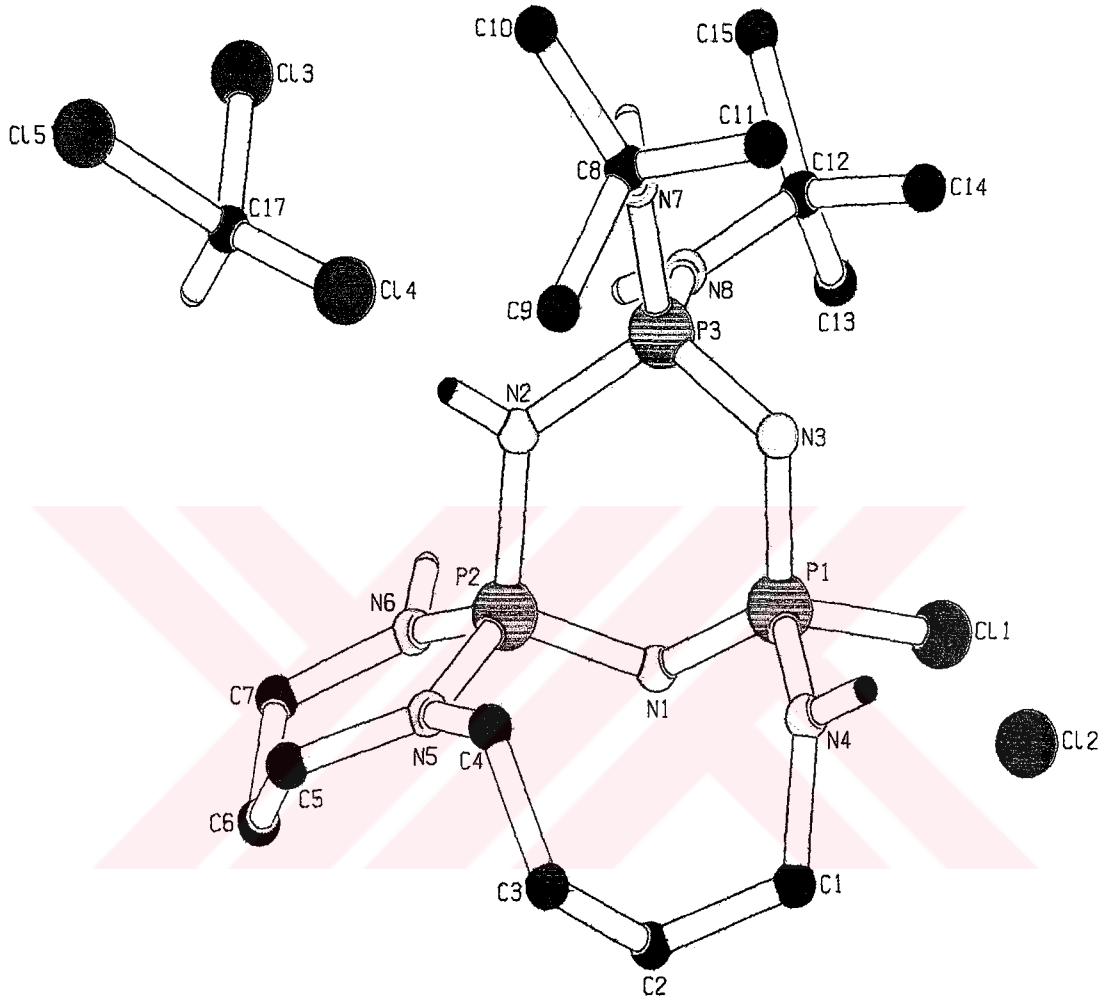
Spektrum 6.53 : XI Numaralı Bileşğin X-ışını ile Çözülmüş Yapısı



300_624/2 in CDCl3, 31P {1H}, 298 K, 26/07/01



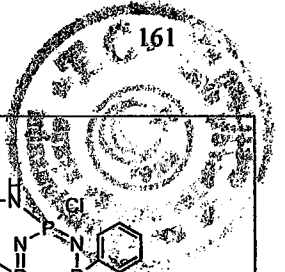
Spektrum 6.55 XII Numarah Bileşigin Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu



Spektrum 6.56: XII Numaralı Bileşimin X-Işını ile Çözülmüş Yapısı

Tablo 6.22. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

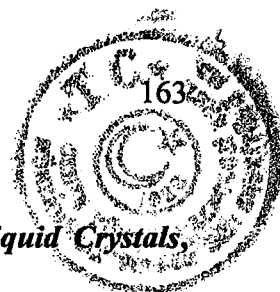
Sıra No	Bileşik No	Kapalı formülü ve Molekül Ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	I	$C_7H_{16}Cl_9N_9P_6$ 731	Kristal	
2	II	$C_7H_{16}Cl_3N_6P_3$ 383	Kristal	
3	III	$C_{12}H_{10}Cl_4N_3P_3$ 430	Kristal	
4	IV	$C_{16}H_{18}Cl_4N_3P_3S_2$ 552	Kristal	
5	V	$C_{15}H_{25}Cl_8N_9P_6S$ 833	Kristal	
6	VI	$C_{61}H_{70}N_{18}P_6$ 1241	Kristal	





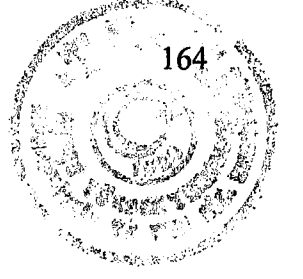
KAYNAKLAR DİZİNİ

1. AHMED F.R.; Singh P.; Barnes W.H.; *Acta Crystallogr.*, Sec B25, 316, 1969
2. AUDRIETH F.; Schirmer F.B.; Steinman R.; *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2377, 1942
3. AUDRIETH F.; Toy A.D.F.; Steinman R.; *Chem. Rev.*, 32, 109, 1943
4. ACOCK, K.G.; Shaw R.A.; Wells F.B.G.; *J. Chem. Soc.*, 121-130, 1964
5. ALLCOCK H.R.; *Academic Press New York*, 1972
6. ALLCOCK H.R.; Nelson C.J.; Coqqio W.D.; Manners I.; Koros W.J.; Walker D.R.B.; Pessan L.A.; *Macromolecules*, 26, 1493, 1993
7. ATKINS E.D.T.; Jaglowki J.A.; Singler R.A.; *Macromolecules*, 28, 1968, 1995
8. BULLEN G.J.; *J. Chem. Soc., A*, p 1540, 1971
9. BODE H.; Bach H.; *Chem. Ber.*, 75, 215, 1942
10. DOUGILL M.W.; *J. Chem. Soc., London* 3211, 1963
11. GIGLIO E.; de Santis P.; Ripamonti A.; *J. Inorg. Chem.* 24, 469, 1962
12. GIGLIO E.; Puliti R.; *Acta Crystallogr.* 22, 304, 1967
13. HAZEKAMP R.; Migchelsen T.; Vos A.; *Acta Crystallogr.*, 15, 539, 1962
14. KIENER V.; Wunsch G.; Bewert W.; Adolpi H.; C.A. (Vol 78, 107015w) *Ger. Offen.* 2, 139.691, 1973
15. KILGORE W.W.; Gadallah A.I.; Painter RR.; *Proc. Int. Congr. Etamol.*; 13th California U.S.A., 1972
16. KITAYAMA M.; Mori S.; C.A. (Vol 111, 78839k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 01 14, 2 40 [89.14.240], 1989
17. KOBER E.; Lederle H.; *J. Chem. Eng. Data*, 11 221, 1966
18. KROPECHAVA A.A.; Mukhina L.E.; *J. Gen. Chem. USSR* 32, 512, 1962
19. KROPECHAVA A.A.; Mukhina L.E.; *J. Gen. Chem. USSR* 38, 314, 1966
20. KUSUDA T.; Hakozaiki S.; Kajiwara N.; C.A. (Vol 121, 302264k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 06, 136, 272 [94.136.272], 1992
21. LABARRE J.F.; Guerch G.; Sournies F.; Lahana R.; Enjalbert R.; Galy J.; *J. Molecular Structure*, 116, 75-88, 1984
22. LABARRE J.F.; Guerch G.; Bonnet J.P.; *J. Molecular Structure*, 196, 221-225, 1989
23. LEHR W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 350, 18, 1967
24. MARSH W.C.; Ranganathan T.N.; Trotter J.; Paddock N.L.; *Chem. Commun.*,



815 ,1970

- 25.MORIYA K.; Mizusaki H.; Kato M.; Yano S.; Kajiwara M.; *Liquid Crystals*,
18,5,795, 1995
- 26.MOELLER T.; Feistel G.R.; *J.Inorg.Nucl.Chem.*20, 2731 ,1967
- 27.OHASHI M.; Anzai M.; C.A.(Vol 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai* 3 (3), 401,
1984
- 28.PALMA G.; Valenti F.; Parnigotto P.P.; Calicet P.; Veronese F.M.; Lora S;
Langone F.; *Biomaterials* 16(5) 347 ,1995
- 29.PETERSON E.S.; Stone M.L.; McCaffrey R.R.; Cummings D.G.; *Seperation
Science and Technology*, 28 (1-3), 425 ,1993
- 30.RATZ R.; *J.Am.Chem.Soc.*,84 551 ,1962
- 31.REDFARN C.A.; *British Patent* ,801, 929 ,1958
- 32.SHAW R.A.;Wells F.B.G.;*Chem.Ind.,(London)*,1189 ,1959
33. SHAW R.A.; Keat R.; *J.Chem.Soc.,A* 908 ,1966
34. SHAW R.A.; Keat R.; *J.Chem.Soc.*, 2215 ,1965
- 35.SHAW R.A.; Carroll A.P.; *J.Chem.Soc.,(A)*, 914-921 ,1966
- 36.SHAW R.A.; *Z.Naturforsch.*, 31b, 641-667 ,1976
- 37.SHAW R.A.; Woods M.; Krishnamurty.; *Phosphorus Sulfur*, 4,379-382 ,1978
- 38.SHAW R.A.; Nabi S.N. ; Stratton C.;*J.Chem.Soc., Dalton Trans.*,588-591 ,1975
- 39.SHAW R.A.; Deutsch W.F.; *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, 1757-1763 ,1988
- 40.SHAW R.A.; Deutsch W.F.;Parkers H.G.; *Magnetic Resonance in Chemistry*,
Vol. 26, 571-576 ,1988
- 41.SHAW R.A.; Kılıç A., Kılıç Z.; *Phosphorus, sulfur, Silicon*, 57, 111-117 ,1991
- 42.SHAW R.A.; Desai V.B.; Smith B.C.; *J.Chem.Soc.(A)*, 2023-2025 ,1970
- 43.SHAW R.A.; Das S.K.; Smith B.C.; Keat R.; *J.Chem.Soc.*,5032-5036 ,1965
- 44.SHAW R.A.; Deusch W.F.; *Phosphorus, sulfur, Silicon*,47, 119-140 ,1990
- 45.SULLIVAN J.M.; Medina R.;C.A.(Vol 133,177559k) *Def.Publ.U.S.Pat. Off.T.S.*
105,605 ,1984
- 46.TEJA J.D.; Peters R.A.; *U.S.Patent*.2, 788, 286 ,1957
- 47.WILSON A.; Carroll D.F.; *J.Chem.Soc.,London* ,2548 ,1960
- 48.WUNSCH G.; Kiener V.;Adolp, H.; C.A. (Vol 82, 165912e) *Ger.Offen*
2.334.917 ,1975
- 49.ZERBI G.; Sbervegliere G.; Gallazi M.C.; Faglai G.; Anchisini R.; *Int Meeting
on Chem.Sensors*, 8 th ,1996



ÖZGEÇMİŞ

Hanife İBİŞOĞLU 1971 Gebze doğumludur.İlkokulu Gebze'de, orta ve lise eğitimini İstanbul Kadıköy Kız Lisesinde tamamlamıştır. 1993 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 1997 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır.Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde doktora öğrenimine başlamıştır.



Conformational polymorphism in a
chiral spiro-*cis-ansa*-bridged cyclo-
triphosphazene derivativeSimon J. Coles,^{a*} David B. Davies,^b Michael B.
Hursthouse,^a Hanife Ibişoğlu,^c Adem Kiliç^c and Robert A.
Shaw^b^aDepartment of Chemistry, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, England, ^bDepartment of Chemistry, Birkbeck College (University of London), Gordon House, 29 Gordon Square, London WC1H 0PP, England, and ^cGebze Institute of Technology, PK 141, 41400, Gebze/Kocaeli, Turkey
Correspondence e-mail: s.j.coles@soton.ac.ukReceived 12 October 2001
Accepted 18 October 2001
Online 22 December 2001

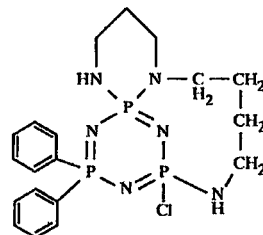
The reaction of spermidine with 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazene produces a mixture of products of which one of the fractions is a spiro-*cis-ansa* derivative, namely 12-chloro-14,14-diphenyl-2,6,11,13,15,16-hexaaza-1,12-diphosphatricyclo[10.3.1.0^{1,6}]hexadeca-12,14-diene, C₁₉H₂₆ClN₆P₃. Recrystallization of this fraction from different solvents results in the formation of two different crystalline forms. The rod morphology formed in dichloromethane-*n*-hexane (1:1) produces a triclinic structure with three molecules in the asymmetric unit. These three molecules adopt different conformations as a result of two NH groups flipping in an *ansa*-bridged ring system. The plate morphology crystals, grown in dichloromethane-*n*-hexane-ethyl acetate (1:1:1), produce a *C*-centred monoclinic structure that adopts a conformation that is essentially the same as one of the forms in the triclinic structure.

Comment

As part of our investigations into the chiral properties of cyclophosphazenes and, in particular, that of configurational isomers, we have investigated the reaction of 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazene with spermine and spermidine. The single-bridged derivatives arising from the reaction with spermine have been demonstrated to be a 50:50 mixture of *meso* and racemic forms (Coles *et al.*, 2002). The analogous reaction with spermidine is expected to give rise to two racemates, which have been observed by ³¹P NMR, but, so far, have not been separated. Another product from this reaction is a fused tricyclic system (see *Scheme* below) based on a single trimer unit, which is the subject of the present study as it has given rise to different polymorphic forms.

Polymorphism in cyclophosphazene chemistry has hitherto been confined to tetrameric, N₄P₄, or higher ring systems. A

review article (Shaw, 1978) mentions tetrameric and pentameric derivatives. The first and probably the best known are the K- (Hazekamp *et al.*, 1962) and T- (Wagner & Vos, 1968) forms of N₄P₄Cl₈, which differ in the shape of the eight-



(I) and (II)

membered N₄P₄ ring. Protonated cationic tetramer species, (N₄HP₄Me₈)₂CoCl₄, display two types of eight-membered-ring conformations in the same unit cell (Trotter & Whitlow, 1970). Three different crystalline modifications of the pentameric fluoride, N₅P₅F₁₀, have been reported, two of which have had their structures determined (Hartsuiker & Wagner, 1978). The acyclic cation (Ph₃P=N⁺Ph₃)⁺, often favoured to stabilize complex inorganic and organometallic anions, displays a variety of P–N–P bond angles. In one structure, both bent and linear forms have been observed in the same asymmetric unit (Wilson & Bau, 1974).

We now report the first example of polymorphism involving a trimer N₃P₃ structure. Unlike the other examples of polymorphism referred to above, this is not a function of the NP skeleton. The backbone of the structures presented [Figs. 1, 2, 3 and 4 for molecules (Ia), (Ib), (Ic) and (IIa) found in the structures of (I) and (II), respectively] is the cyclic N₃P₃ cyclotriphosphazene moiety. The driving force behind this polymorphic behaviour is the conformation of two NH groups, which are part of a nine-membered *cis-ansa* moiety linked to a six-membered bis-amino ring bonded to two P atoms of the N₃P₃ ring. The conformation of the NH moieties is determined by the chiral nature of the P atoms to which they are bonded. An inversion of chirality about these atoms necessitates a

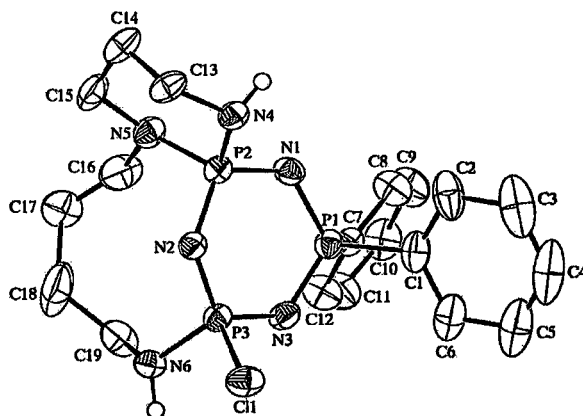


Figure 1
View of molecule (Ia) in the structure of (I), shown with 50% probability displacement ellipsoids. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

ipping of the NH group and as a result there are differing molecular conformations in the two crystal structures resented.

As the conformational arrangements of these molecules are o be compared, their structures will be discussed simultaneously. Selected geometric parameters for the total of four molecules presented are given in Tables 1 and 2 for structures (I) and (II), respectively. The bond lengths and angles in all our molecules conform to expected values derived from structures found in the Cambridge Structural Database (Allen & Kennard, 1993; Orpen *et al.*, 1992). The asymmetric unit of (I) comprises three independent molecules, each exhibiting different conformational forms. Molecules (Ia), (Ib) and (Ic) in (I) are depicted in Figs. 1, 2 and 3, respectively, whilst the structure of (II) [molecule (IIa)] is presented in Fig. 4.

The structures of (I) and (II) exhibit the same connectivity yet crystallize in different space groups, indicating that they are polymorphic in nature. Molecules (Ia), (Ic) and (IIa) all have the same chirality, *i.e.* *R* about atoms P2/P3, P8/P9 and P2/P3, whilst molecule (Ib) has *S* chirality for atoms P5 and P6. The conformations of the primary amine groups, and hence those of the ring systems of which they are components, are best described and compared using the torsion angles given in Tables 1 and 2. The conformation of molecule (Ia) may be assigned as the α form and is described by the torsion angles C13–N4–P2–N1, C16–N5–P2–N1, C16–C17–C18–C19 and C19–N6–P3–N3. Molecule (Ib) has torsion angles (C32–N10–P5–N7, C35–N11–P5–N7, C35–C36–C37–C38 and C38–N12–P6–N9) similar in magnitude but opposite in sign, indicating an inverted conformation to that of the α form arising from the alternative chirality adopted by P5 and P6. Hence, the *R/R* racemate generated through the centre of symmetry in the space group would exhibit essentially the same form as that of (Ia), the α form. The β form exhibited by molecule (Ic) [characterized by torsion angles C51–N16–P8–N13, C54–N17–P8–N13, C54–C55–C56–C57 and C57–N18–P9–N15] is similar to that of the α form, apart from the conformation of the N18–P9 bond, which has a torsion angle that is more than 100° larger in magnitude. Molecule (IIa) has the same numbering scheme as that of molecule (Ia) and is hence characterized by the same

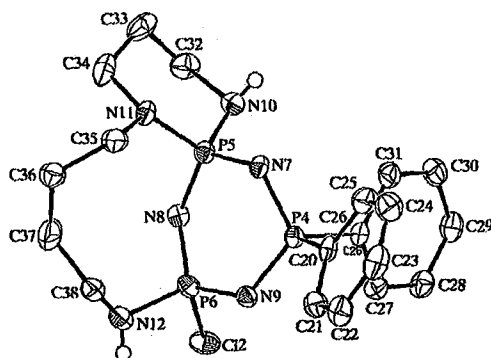


Figure 2
View of molecule (Ib) in the structure of (I), shown with 50% probability displacement ellipsoids. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

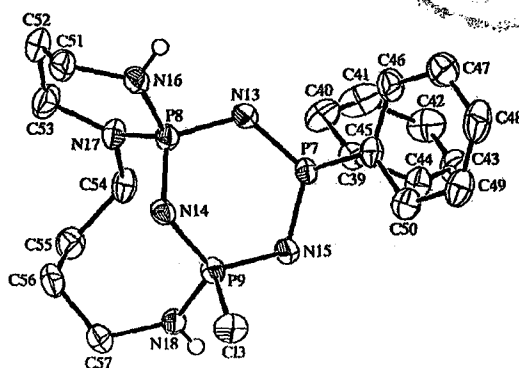


Figure 3
View of molecule (Ic) in the structure of (I), shown with 50% probability displacement ellipsoids. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

torsion angles. Comparison of these angles shows it to be essentially the α form. From puckering analysis (Cremer & Pople, 1975), the conformations of the spiro-P–N–C–C–C–N rings are shown to be those of a boat; however, in the case of molecule (Ib), the apical atoms (P5 and C33) are opposite in orientation to those of the other molecules, which is due to the inversion in chirality about P5. The conformations adopted by the nine-membered rings may be compared using the torsion angles described in Tables 1 and 2 [C16–C17–C18–C19, C35–C36–C37–C38, C54–C55–C56–C57 and C16–C17–C18–C19 for molecules (Ia), (Ib), (Ic) and (IIa) respectively]. From these values, it can be seen that (Ia) and (IIa) adopt a similar α conformation [inverted in (Ib) as a result of the chirality inversion], whereas the conformation is more distorted in (Ic), *i.e.* the β form.

The behaviour described above has implications for the conformation of the cyclophosphazene ring system, which one would normally expect to be planar. Puckering analysis (Cremer & Pople, 1975) shows the N₃P₃ ring in (Ia) to be a boat, whilst the remaining molecules exhibit a twist-boat conformation. The deviations from planarity are not great, but nevertheless significant [maximum deviations: molecule (Ia) =

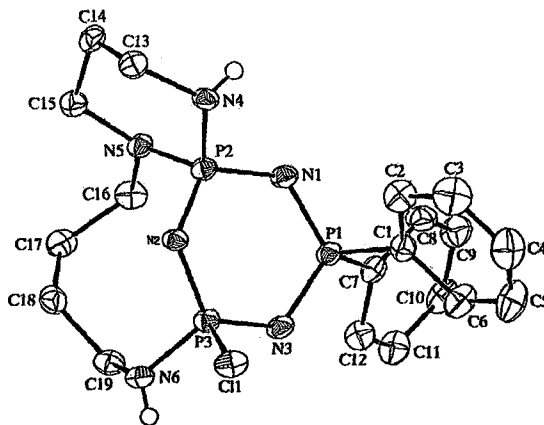


Figure 4
View of the molecular structure of (II), molecule (IIa), shown with 50% probability displacement ellipsoids. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

0.133 Å (P1), (Ib) = 0.259 Å (P4), (Ic) = 0.221 Å (N14) and (IIa) = 0.181 Å (P1)]. The smaller deviations in the α form with respect to that of the β form indicate that less strain on the system is induced by this arrangement. This is not accompanied by a decrease of the P...P non-bonded distance, as has been observed in similar, but shorter, *ansa*-bridged N₃P₃ systems (Contractor *et al.*, 1986), because the P...P cross-ring separations are comparable to those observed in unstrained N₃P₃-containing structures (Contractor *et al.*, 1986).

Experimental

A solution of 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazene (7.24 g, 0.0168 mol) in a 200 ml mixture of Et₂O and *n*-hexane (3:5) was added dropwise to a stirred solution of triethylamine (5.10 g, 0.05049 mol) in 200 ml of the same solvent mixture and then spermidine (2.39 g, 0.0168 mol) in 50 ml of the same solvent mixture was added. The reaction mixture was stirred under an atmosphere of argon at room temperature for 22 d. Triethylamine hydrochloride was filtered off and the solvent removed under reduced pressure at 303 K. Two compounds were detected [R_F = 0.9 (product 1) and 0.36 (product 2)] by thin-layer chromatography using dichloromethane-ethyl acetate (3:1) as the mobile phase. These were separated by column chromatography on silica gel using dichloromethane-ethyl acetate (1:1) as eluent. The isomeric mixture of the singly bridged compound (product 1) was obtained as a colourless solid (m.p. 331–341 K, 2.5 g, yield 13.23%), and the fused tricyclic derivative (product 2), the title compound, was initially crystallized from dichloromethane-*n*-hexane (1:1) (m.p. 449 K, 0.8 g, yield 10%) to give structure (I) and then from DCM-ethyl acetate-*n*-hexane (1:1:1) to give structure (II). Found (product 2): C 48.8, H 5.10, N 18.00%; M^+ 467.1; C₁₉H₂₆ClN₆P₃ requires: C 48.89, H 5.61, N 18.00%; M 466.8.

Compound (I)

Crystal data

C₁₉H₂₆ClN₆P₃
 M_r = 466.82
 Triclinic, $P\bar{1}$
 a = 10.083 (2) Å
 b = 12.770 (3) Å
 c = 25.816 (5) Å
 α = 95.64 (3)°
 β = 96.98 (3)°
 γ = 92.07 (3)°
 V = 3279.5 (11) Å³

Z = 6
 D_x = 1.418 Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 21 067 reflections
 θ = 2.9–27.5°
 μ = 0.41 mm⁻¹
 T = 120 (2) K
 Rod, colourless
 0.18 × 0.08 × 0.05 mm

Data collection

Nonius KappaCCD area-detector diffractometer
 φ and ω scans
 Absorption correction: multi-scan (SORTAV; Blessing, 1997)
 T_{\min} = 0.929, T_{\max} = 0.980
 42 350 measured reflections

14 040 independent reflections
 8616 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 R_{int} = 0.071
 θ_{max} = 27.5°
 h = -13 → 13
 k = -16 → 16
 l = -33 → 33

Refinement

Refinement on F^2
 $R(F)$ = 0.059
 $wR(F^2)$ = 0.158
 S = 1.06
 14 040 reflections
 807 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0724P)^2 + 0.3311P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ = 0.081
 $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 1.28 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}}$ = -1.25 e Å⁻³

Table 1

Selected torsion angles (°) for (I).

C13–N4–P2–N1	–159.13 (17)	C35–N11–P5–N7	–56.87 (18)
C16–N5–P2–N1	–67.88 (18)	C38–N12–P6–N9	67.57 (19)
C19–N6–P3–N3	60.1 (2)	C54–C55–C56–C57	84.5 (3)
C16–C17–C18–C19	43.6 (3)	C51–N16–P8–N13	–148.6 (2)
C35–C36–C37–C38	64.2 (4)	C54–N17–P8–N13	–68.46 (19)
C32–N10–P5–N7	–158.18 (15)	C57–N18–P9–N15	165.9 (2)

Compound (II)

Crystal data

C₁₉H₂₆ClN₆P₃
 M_r = 466.82
 Monoclinic, $C2/c$
 a = 16.163 (3) Å
 b = 16.298 (3) Å
 c = 17.401 (4) Å
 β = 103.36 (3)°
 V = 4459.7 (15) Å³
 Z = 8

D_x = 1.391 Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 10 998 reflections
 θ = 2.9–27.5°
 μ = 0.41 mm⁻¹
 T = 120 (2) K
 Plate, colourless
 0.20 × 0.10 × 0.01 mm

Data collection

Nonius KappaCCD area-detector diffractometer
 φ and ω scans
 Absorption correction: multi-scan (SORTAV; Blessing, 1997)
 T_{\min} = 0.923, T_{\max} = 0.998
 20 266 measured reflections
 5053 independent reflections

3119 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 R_{int} = 0.125
 θ_{max} = 27.5°
 h = -20 → 20
 k = -21 → 21
 l = -22 → 22

Refinement

Refinement on F^2
 $R(F)$ = 0.054
 $wR(F^2)$ = 0.125
 S = 0.99
 5053 reflections
 271 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0486P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ = 0.004
 $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 0.36 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}}$ = -0.46 e Å⁻³

Table 2

Selected torsion angles (°) for (II).

C16–C17–C18–C19	–67.4 (4)	C16–N5–P2–N1	57.2 (2)
C13–N4–P2–N1	157.3 (2)	C19–N6–P3–N3	–64.9 (2)

For both structures, the amino H atoms were found experimentally from a difference map and freely refined, whilst the remaining H atoms were located in idealized positions (C–H = 0.95 and 0.99 Å) with their displacement parameters riding on those of the parent atom. The *ansa*-bridged rings in molecules (Ia) and (Ib) exhibit positional disorder about atoms C17 and C36 (50 and 75% site occupation, respectively). Both components were constrained to idealized methylene bond lengths with isotropic displacement parameters.

For both compounds, data collection: COLLECT (Hooft, 1998) and DENZO (Otwinowski & Minor, 1997); cell refinement: COLLECT and DENZO; data reduction: COLLECT and DENZO; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: PLATON (Spek, 1990).



The authors would like to thank the EPSRC for funding of crystallographic facilities and Gebze Institute of Technology Research Fund for partial financial support.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: NA1540). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 1, 31–37.
- Blessing, R. H. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421–429.
- Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Mayer, T. A., Shaw, R. A. & Yenilmez, G. (2002). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* In the press.
- Contractor, S. R., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L. S. (née Gozen), Shaw, R. A. & Yilmaz, Y. (1986). *Phosphorus Sulfur*, **28**, 267–275.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- Hartsuiker, J. G. & Wagner, A. J. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1425–1430.
- Hazekamp, R., Migchelsen, T. & Vos, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 539–543.
- Hooft, R. (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. (1992). *International Tables for Crystallography*, Vol. C. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307–326. London: Academic Press.
- Shaw, R. A. (1978). *Phosphorus Sulfur*, **4**, 101–121.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Trotter, J. & Whitlow, S. H. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 460–464.
- Wagner, A. J. & Vos, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 707–713.
- Wilson, R. D. & Bau, R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7601–7602.