

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

**FENİL SÜBSTİTÜE FOSFAZENLERİN BAZI
REAKTİFLERLERLE REAKSİYONLARI VE
OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ
İNCELENMESİ**

**FERDA HACİVELİOĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

**GEBZE
2007**

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

**FENİL SÜBSTİTÜE FOSFAZENLERİN BAZI
REAKTİFLERLERLE REAKSİYONLARI VE
OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ
İNCELENMESİ**

**FERDA HACİVELİOĞLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

 <p>GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ</p>	<p>DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU</p>
--	---------------------------------------

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/06/2007 tarih ve 2007/20 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02/ 07/2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferda Hacıvelioğlu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE : Prof. Dr. Hamza YILMAZ

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE : Doç. Dr. Serap BEŞLİ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Fenil Sübstitüe Fosfazenlerin Bazı Reaktiflerle Reaksiyonları ve Oluşan Ürünlerin Yapılarının İncelenmesi

YAZAR ADI: Ferda HACİVELİOĞLU

Bu çalışmada, ilk sistematik inceleme 1964 yılında Shaw, Accok ve Wells tarafından gerçekleştirilen heksaklorosiklotrifosfazatrien'in Friedel-Crafts reaksiyonları yeniden ele alındı. 1964 yılında yapılan ilk çalışmada elde edilebilen fosfazen türevleri hidrolitik bozunma ürünü olan aril fosfonik asit bileşikleri üzerinden karakterize edilmiştir. Daha sonra F.R. Ahmed ve çalışma arkadaşları tarafından $N_3P_3Cl_4Ph_2$, $N_3P_3Cl_2Ph_4$ ve $N_3P_3Ph_6$ bileşiklerinin yapılarını tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmasına rağmen, fenil grubuna göre elektron çekici Cl- ve elektron salıcı Me- grubu bulunduran klorobenzen ve toluen ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin yapıları aydınlatılamamıştır.

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazatrienin benzen (PhH), klorobenzen (ClPhH) ve toluen (MePhH) ile reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin yapıları [VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV] kütle spektrometrisi, ^{31}P , 1H NMR ve tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemleriyle aydınlatıldı.

Toluen ve klorobenzen sübstitüe fosfazen bileşiklerinin çeşitli reaktiflerle olan ileri reaksiyonları ve NMR verileri konusunda literatüre girmiş bir veri yoktur. Bu nedenle 1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, tiyofenol ve tersiyerbütülinin reaktiflerinin $N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3Ph_2$, $N_3P_3(MePh)_2$, $N_3P_3(ClPh)_2$ ile reaksiyonları incelenerek, bu reaktiflerin $N_3P_3Cl_6$ ve $N_3P_3Ph_2$ türevleri [I, II, III, IV, V ve XV, XVI, XVII, XVIII] ve literatürde bulunmayan $N_3P_3(XPh)_2$ (X=Cl-, Me-) [XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI] türevleri elde edildi. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları kütle, ^{31}P , 1H NMR ve uygun kristaller elde edilmesi durumunda tek kristal X-ışını kırınımı yöntemleriyle aydınlatıldı.

SUMMARY

Thesis Title : The Reactions of Phenyl Substituted Phosphazenes With Some Reagents and Characterisation of Isolated Compounds

Author : Ferda HACIVELİOĞLU

In this study the Friedel-Crafts reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with benzene, toluene and chlorobenzene are reinvestigated. Shaw, Acock and Whells previously worked these reactions and characterised the phenyl derivatives by hydrolytic degradation of the products to arylphosphonic acids. Although, F.R. Ahmed and co-workers characterised the $N_3P_3Cl_4Ph_2$, $N_3P_3Cl_2Ph_4$ and $N_3P_3Ph_6$ with single crystal x-ray, the chlorophenyl and tolyl derivatives of trimer have not been directly characterised yet with single crystal X-ray, ^{31}P NMR or other techniques.

In this study the products obtained from the Friedel-Crafts reaction of benzene, toluene and chlorobenzene [VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV] were characterised by mass spectrometry, ^{31}P , 1H NMR and single crystal x-ray measurements.

There is no investigation on the further reactions nor the ^{31}P NMR data of tolyl and chlorophenyl derivatives of trimer with other nucleophiles in the literature. Therefore, the reactions of $N_3P_3Cl_4(MePh)_2$ and $N_3P_3Cl_4(ClPh)_2$ with 1,3-propanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, thiophenol and t-butylamine were investigated. The obtained products [XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI] were characterised with mass spectrometry, ^{31}P , 1H NMR and single crystal x-ray measurements when the suitable crystals obtained.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, derin bilgi ve tecrübesiyle her zaman beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen tüm GYTE Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, Araştırma Görevlilerine ve değerli katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr.R.A. Shaw ve Prof.Dr.David B. Davies'e , Dr.Simon J.Coles'a, ayrıca Tez İzleme Komitesinde bulunan Prof.Dr.Ahmet GÜL ve Doç.Dr.Serap BEŞLİ'ye en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hiçbir zaman desteğini esirgemeyen , anlayışlı ve fedakar eşime, manevi olarak destek veren tüm dost ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hiç şüphesiz annelerin üzerimizdeki hakkı yadsınamaz ; bu vesileyle canım anneme ve her zaman ileri görüşlülüğü ile beni teşvik eden canım babama ne kadar teşekkür etsem azdır.

Ferda HACİVELİOĞLU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien.....	3
2.2. Fosfazenlerde Bağlanma ve Elektronik Yapı.....	5
2.3. Friedel-Crafts Sübstitüsyonları.....	10
2.3.1. Aromatik Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları.....	10
2.3.2. Aromatik bileşiklerin elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları.....	11
2.3.2.1. Friedel-Crafts Sübstitüsyonlarının Kısıtlamaları.....	12
2.3.2.2. Etkinlik ve Yönlendirme Üzerine Sübstitüent Etkileri.....	13
2.4. Halofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları.....	15
2.4.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri.....	17
2.4.2. Nükleofilin Sübstitüsyon Hızına Etkisi.....	18
2.4.3. Çözücünün Sübstitüsyona Etkisi.....	20
2.4.4. Kullanılan Bazın Sübstitüsyona Etkisi.....	21
2.5. Halofosfazenlerin Aminolizi.....	22
2.5.1. Sübstitüsyona Aminin Etkisi.....	23
2.5.2. Aminoliz Reaksiyonlarına Diğer Sübstitüentlerin Etkisi.....	25
2.5.3. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi.....	25
2.5.4. Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi.....	25
2.5.5. Reaksiyon Mekanizması.....	27
2.6. Halofosfazenlerin Tiyoliz Reaksiyonları.....	31
2.6.1. Sübstitüsyona Tiyolün Etkisi.....	32

2.6.2. Tiyoliz Reaksiyonlarına Diğer Sübstitüentlerin Etkisi.....	34
2.6.3. Tiyoliz Reaksiyonuna Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi.....	34
2.6.4. Tiyofosfazenlerin Genel Özellikleri.....	36
2.7. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları.....	37
2.7.1. Sıvı Kristal.....	37
2.7.2. Gaz Geçirgenliği.....	37
2.7.3. Gaz Sensör.....	37
2.7.4. İyon Transfer Membran.....	37
2.7.5. Katalizör Destek.....	38
2.7.6. Tıbbi Uygulama Alanları.....	39
2.7.7. Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları.....	40
2.8. Fosfazen Türevlerinin Karakterizasyonu.....	41
2.8.1. Ultraviyole - Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi.....	41
2.8.2. İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	41
2.8.3. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi.....	42
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	46
3.1. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Arilasyon Reaksiyonları.....	46
3.2. Diğer Fenilleme Teknikleri.....	48
3.3. Siklofosfazenlerde Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizması.....	52
3.4. Aminofosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	54
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler.....	55
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler.....	56
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	57
5.1. Genel İşlemler.....	57
5.2. Deneyler.....	58
5.2.1. Toluen İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu.....	61
5.2.2. Klor Benzen İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu.....	62
5.2.3. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in 1,3-propan-diol ile reaksiyonu.....	64
5.2.4. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in 2,2-dimetil-1,3-propandiolle reaksiyonu.....	64
5.2.5. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in tiyofenol ile reaksiyonu.....	65

5.2.6. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien ile tersiyerbütülinin reaksiyonu.....	66
5.2.7. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in 1,3-propan-diol ile reaksiyonu.....	66
5.2.8. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile reaksiyonu.....	67
5.2.9. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in tiyofenol ile reaksiyonu.....	68
5.2.10. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)siklotrifosfazatrienin tersiyerbütülinin ile reaksiyonu.....	68
5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi.....	70
5.3.1. (IX) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	71
5.3.2. (X) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	74
5.3.3. (XI) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	77
5.3.4. (XII) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	80
5.3.5. (XIII) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	83
5.3.6. (XIV) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	86
5.3.7. (XIX) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	92
5.3.8. (XX) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	95
5.3.9. (XXI) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	97
5.3.10. (XXII) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	100
5.3.11. (XXIII) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	103
5.3.12. (XXIV) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	105
5.3.13. (XXV) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	108
5.3.14. (XXVI) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	111
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	115
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	130
EKLER	
EK:1. IX Bileşiğinin X-ray verileri.....	131
EK:2. X Bileşiğinin X-ray verileri.....	136
EK:3. XI Bileşiğinin X-ray verileri.....	140
EK:4. XI Bileşiğinin X-ray verileri.....	145
EK:5. XI Bileşiğinin X-ray verileri.....	149

EK.6. XII Bileşğinin X-ray verileri.....	154
EK.7. XIII Bileşğinin X-ray verileri.....	159
EK.8. XIV Bileşğinin X-ray verileri.....	164
EK.9. XIX Bileşğinin X-ray verileri.....	168
EK.10. XXI Bileşğinin X-ray verileri.....	172
EK.11. XXIV Bileşğinin X-ray verileri.....	176
EK.12. XXV Bileşğinin X-ray verileri.....	181
EK.13. XXVI Bileşğinin X-ray verileri.....	185
EK.14. I,II,III,IV, V,XXVI,XVII,XVIII Bileşiklerinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumları.....	189

SİMGELER VE KISALTMALAR

FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
LC-MS	Sıvı kromatografi-Kütle Spektrometresi
APCI	Atmosferik-Basınç Kimyasal İyonizasyon
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
DCM	Diklormetan
CDCl ₃	Dötorokloroform
Ar	Argon
Trimer	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
Et ₂ O	Dietileter
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fosfazen halkasında π bağlanması.....	6
2.2. Üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi.....	6
2.3. Fosfordan azota elektron transferi.....	7
2.4. Fosfordan azota transfer edilen elektronun p_z orbitaline yerleşmesi.....	7
2.5. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar.....	8
2.6. $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde halka üzerindeki elektron dağılımı.....	8
2.7. Hekzaklorosiklotirfosfazatrien (trimer) in yapısı.....	9
2.8. Benzenin nükleofilik süstitüsüonu.....	10
2.9. Benzenin bazı elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....	11
2.10 Aromatik bileşiklere elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları için genel mekanizma.....	12
2.11. Friedel-Crafts reaksiyonunda elektrofil oluşumu ve süstitüsyon.....	12
2.12. Toluenin orto- ve para- yönlendirme etkisinde rezonans halleri.....	14
2.13. Trimerde non-geminal süstitüsyonla oluşan izomerler.....	19
2.14. Trimer ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik.....	24
2.15. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.....	27
2.16. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması.....	28
2.17. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler.....	28
2.18. Amonyak ile Trimerin Reaksiyonu.....	29
2.19. Trimerin tersiyer-bütülamın ile süstitüsyon mekanizması.....	30
2.20. Amindeki elektronların <i>cis</i> -halojenine transferi.....	30
5.1. IX bileşiğinin yapısı.....	71
5.2. IX bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülen yapısı.....	73
5.3. X bileşiğinin yapısı.....	74
5.4. X bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülen yapısı.....	76
5.5. XI bileşiğinin yapısı.....	77
5.6. XI bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülen yapıları.....	79
5.7. XI bileşiğinin Pentakis (p-metilfenil)-fenil- siklotrifosfazatrien izomerinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülen yapısı.....	79
5.8. XII bileşiğinin TGA termogramı.....	80

5.9. XII bileşiğinin yapısı.....	80
5.10. XII bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	83
5.11. XIII bileşiğinin yapısı.....	83
5.12. XIII bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	86
5.13. XIV bileşiğinin yapısı.....	86
5.14. XIV bileşiğinin HPLC profili.....	88
5.15. XIV bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	91
5.16. XIV bileşiğinin TGA termogramı.....	92
5.17. XIX bileşiğinin yapısı.....	92
5.18. XIX bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	94
5.19. XX bileşiğinin yapısı.....	95
5.20. XXI bileşiğinin yapısı.....	97
5.21. XXI bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	100
5.22. XXII bileşiğinin yapısı.....	100
5.23. XXIII bileşiğinin yapısı.....	103
5.24. XXIV bileşiğinin yapısı.....	105
5.25. XXIV bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	108
5.26. XXV bileşiğinin yapısı.....	108
5.27. XXV bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	111
5.28. XXVI bileşiğinin yapısı.....	111
5.29. XXVI bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı.....	114
5.30. III bileşiğinin α ve β formlarının tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapıları.....	122
5.31. III bileşiğinin α formunun DSC termogramı.....	123
5.32. III bileşiğinin β formunun DSC termogramı.....	123

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g).....	4
2.3. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyonlarda Sübstitüent Etkileri.....	13
2.4. Çeşitli aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında toluen ve klorbenzenin bağıl ürün oranları.....	15
2.5. Bazı sübstitüentlerin Deneysel verilerden elde edilen bazlık sabitleri.....	26
2.6. Bazı Hekza sübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları.....	27
2.7. Siklik veya polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri...	42
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler.....	55
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler.....	56
5.1. Tez çalışması kapsamında Sentezlenen Bileşikler.....	58
5.3.1. I,II,III,IV,V ve XVI,XVII,XVIII,XIX bileşiklerinin ³¹ P NMR verileri.....	70
5.3.2. IX bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P{1H} NMR spektrumu verileri...	72
5.3.3. X Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P{1H} NMR verileri.....	75
5.3.4. XII Bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait verileri.....	82
5.3.5. XIII bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	85
5.3.6. XIV bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	90
5.3.7. XIX bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	93
5.3.8. XX bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	96
5.3.9. XXI bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	98
5.3.10. XXII bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	102
5.3.11. XXIII bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	104
5.3.12. XXIV bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	107
5.3.13. XXV bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	110
5.3.14. XXVI bileşiğinin ³¹ P{1H} NMR spektrumuna ait veriler.....	113

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

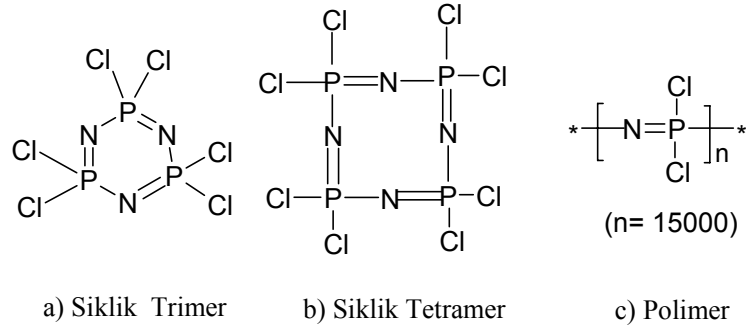
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. IX Bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	71
5.2. IX Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	72
5.3. IX Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	73
5.4. X bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	74
5.5. X Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	75
5.6. X Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	76
5.7. XI bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	77
5.8. XI Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	78
5.9. XI Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	78
5.10. XII bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	81
5.11. XII Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	81
5.12. XII Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	82
5.13. XIII bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	84
5.14. XIII Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	84
5.15. XIII Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	85
5.16. XIV Bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	87
5.17. XIV Bileşiğinin izomer karışımının protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	87
5.18. XIV Bileşiğinin heksakis(p-klorofenil) siklotrifosfazatrien izomerinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	88
5.19. XIV Bileşiğinin N ₃ P ₃ (p-ClPh) ₅ (o-ClPh) izomerinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	89
5.20. XIV Bileşiğinin N ₃ P ₃ (p-ClPh) ₄ (o-ClPh) ₂ izomerinin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	89
5.21. XIV Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	90
5.22. XIX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	93
5.23. XIX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	94
5.24. XX Bileşiğinin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	95
5.25. XX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	96
5.26. XX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	97

5.27. XXI Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	98
5.28. XXI Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	98
5.29. XXI Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	99
5.30. XXII Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	101
5.31. XXII Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	101
5.32. XXII Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	102
5.33. XXIII Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	103
5.34. XXIII Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	104
5.35. XXIII Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	105
5.36. XXIV Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	106
5.37. XXIV Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	106
5.38. XXIV Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	107
5.39. XXV Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	109
5.40. XXV Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	109
5.41. XXV Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	110
5.42. XXVI Bileşiminin APCI ⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu.....	112
5.43. XXVI Bileşiminin protonlarla eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.....	112
5.44. XXVI Bileşiminin protonlarla eşleşmiş ³¹ P NMR spektrumu.....	113

1.GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından P–N bağlı bileşikler oluşur. Fosfor(P) ve azot(N) arasında çift bağ bulunduran bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar ve fosfazenler organik bileşiklerde çözüldükleri için organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar.

Genellikle fosfazenler; monofosfazenler, polifosfazenler ve siklofosfazenler olarak gruplandırılabilir.



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

Fosfazenlerin çok çeşitli gruplarla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu vermeleri sonucunda değişik fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Bağlanan anorganik, organik yada organometalik gruba göre, oluşan bileşikler farklı özellikler taşımaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar. Fosfazen bileşikleri yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikarsinojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Siklofosfazenlerde $(NPXY)_n$ fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerlidir. Bundan dolayı potansiyel kiral bileşiklerdir. Fosfazenlerin optikçe aktif özellik gösterebileceği ilk olarak 1962'de yayınlanan bir çalışmada tartışılmıştır [Shaw;1962]. Bununla birlikte fosfazenlerin kiral özelliklerinin araştırılması ve

belirlenmesi ile ilgili çalışmalar oldukça yenidir[Davies;2003, Kılıç;2004, Kılıç;2005,Yeşilot;2006,Yeşilot;2007].

Bu çalışmada amaç, Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonu ile toluen ve klorbenzen süstitüe fosfazen bileşikleri sentezlemek, elde edilen bileşiklerden geminal bis toluen ve klorbenzen süstitüe fosfazen bileşiklerinin; 1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, tersiyerbütülamın ve tiyofenol gibi çeşitli reaktifler ile reaksiyonlarını incelemek, uygun reaksiyon şartlarını belirlemek sentezi gerçekleştirilen yeni fosfazen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak ve bu yeni fosfazen bileşiklerinde toluen ve klorbenzen gruplarının $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabiti üzerine etkisini incelemektir.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ilk olarak 1834 yılında Liebig tarafından, fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu ile sentezlenmiş, beyaz, katı ve kararlı kristal yapıda bir bileşiktir[Leibig; 1834]. Daha sonra Gerhardt, Gladstone, Holmes ve Wichelhaus $(\text{NCl}_2)_3$ bileşiğinin yapısını aydınlatmışlardır[Gerhardt; 1846, Gladstone;1864, Holmes;1864 , Wichelhaus;1870]. Stokes ise 1895-1898 yılları arasında $(\text{NCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n=3,4,5,6,7$ olan bileşikleri izole etmiş ve bu bileşiklerin ısıtıldıklarında polimerleştiğini belirtmiştir[Stokes; 1895,1896,1897,1898]. Schenck ve Römer, 1924 yılında $(\text{NCl}_2)_3$ ve $(\text{NCl}_2)_4$ 'ü yüksek verimle elde ederek bu bileşiklerin ticari üretim metodunun temelini oluşturmuşlardır(2.1)[Schenk and Römer;1924].



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 $(\text{NCl}_2)_7$ (%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 2.1 ve Tablo 2.2)[Audrieth;1942, Audrieth; 1943]

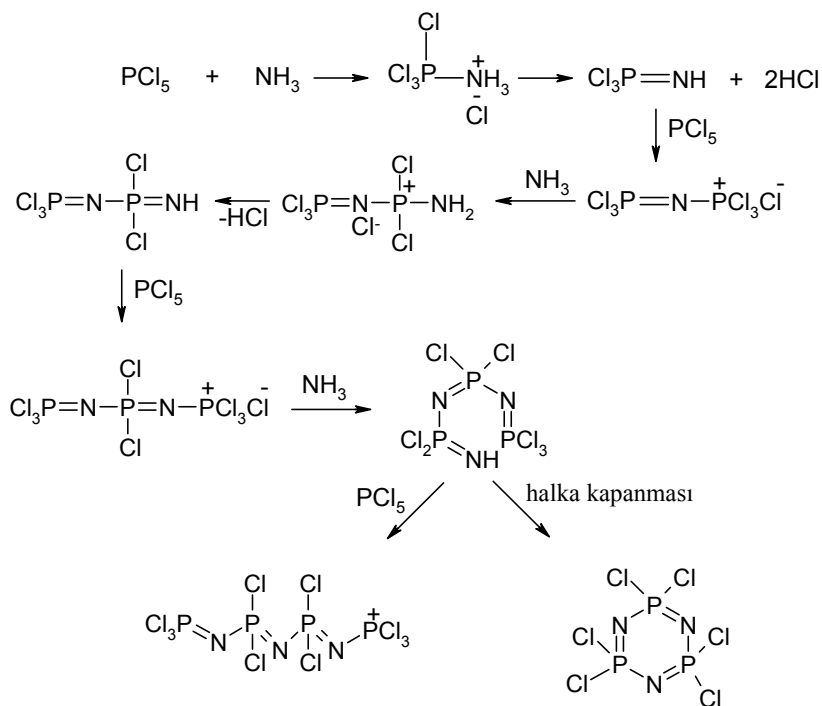
Tablo 2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

	Yoğunluk(g/cm^3)	E.n ($^\circ\text{C}$)	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer	-	40.5-41	Rombik
Hekzamer	-	90-91	Rombik, zincir
Heptamer	-	-18	Rombik, zincir

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

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

(PNCl₂)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolay olmasına rağmen reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat reaksiyon mekanizmasının aşağıda verilen şekilde yürüdüğü düşünülmektedir (2.2) [Walker; 1972].



2.2

1950'li yıllarda enstrümental tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960'tan beri bir yandan siklofosfazenlerin alkol, amin, organometalik v.b. reaktifler ile süstitüsyon reaksiyonları incelenirken, bir yandan da polimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin kullanım alanları konusundaki çalışmalar hızla devam etmektedir.

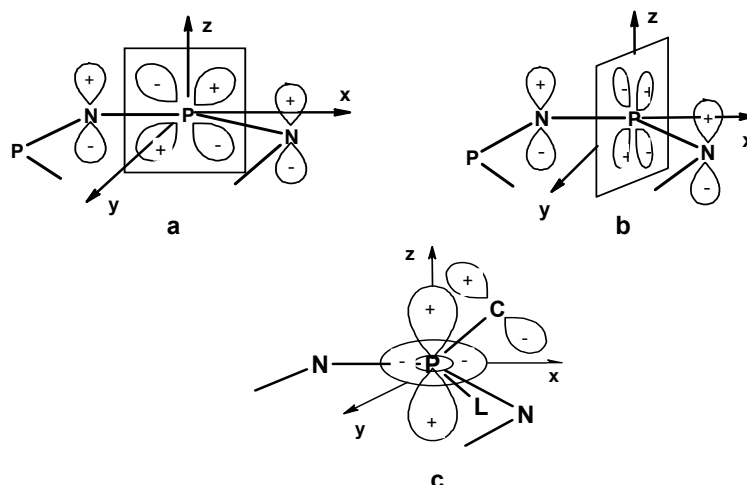
2.2. Fosfazenlerde Bağlanma ve Elektronik Yapı

Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar halen devam etmekle birlikte, fosfazenlerde bağlanma ile ilgili birkaç teori ortaya atılmıştır.

Homojen süstitüe siklofosfazenlerdeki bütün P-N bağlarının tek bağ uzunluğundan daha kısa ve eşit olması fosfor ile azot atomları arasında bir konjugasyon olduğunu akla getirir. Fakat P-N arasındaki bağlanmanın bir konjugasyon ile açıklanması halen tartışmalı bir durumdur.

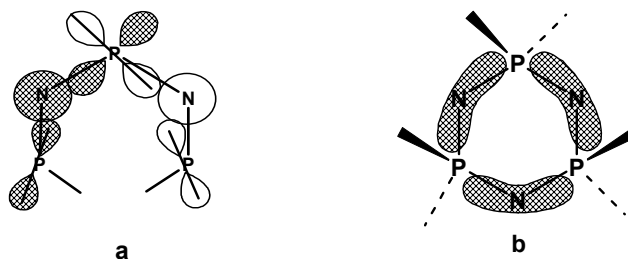
Craig ve Paddock , siklofosfazenlerdeki σ bağlı P-N iskeletinin, azot atomunun p_z ve fosfor atomunun d_{xz} orbitalleri ile oluşturduğu π bağıyla desteklendiğini önermişlerdir[Craig and Paddock ;1958]. Elektron delokalizasyonu, halkadaki bütün çekirdeklerin dış moleküler orbitalleri ile olmaktadır. Fosfazen halkasında düzlemsellikten bir sapma olması durumunda, π bağlanması uygun simetrideki farklı d orbitallerinin kullanılabilmesiyle açıklanabilir. Bu tür π bağlanması yüzeysel olarak benzendeki π bağlanmasına benzetilebilir. Bununla birlikte P-N halkasındaki π bağlanması aromatik karbon bileşiklerindeki gibi değildir. Azot atomunun ortaklaşmamış elektronlarını da içerecek şekilde oluşturduğu sp^2 hibrit orbitalleri ile fosforun d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin örtüşmesi düzlemsel π bağı oluşturur. Buna π' bağlanması da denilmektedir[Craig and Paddock;1962]. Siklotetrafosfazenlerde görülen düzlemden sapma(burulma) ve daha büyük PNP açılarının oluşumu π' örtüşmesinin daha tercihli olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Elektronegativitesi yüksek atom veya grupların fosfazen halkasına süstitüsyonu, fosforun d orbitallerine etki ederek azot atomunun ortaklaşmamış sp^2 elektronlarının π' sistemine katılmasının kolaylaşmasına neden olacaktır. Bunun tersi olarak elektron verici atom veya grupların halkaya bağlanması durumunda fosforun d_{z^2} obitaline etki ederek diğer d orbitallerinin genişlemesine neden olacaktır. Bu bağlanma da azotun ortaklaşmamış elektronlarının etkili bir şekilde lokalize olarak π' bağlanma sisteminin bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla fosfazen halkasındaki π ve π' bağlanmasındaki denge halkaya süstitüe olan gruba göre değişim göstermektedir. Bu teoriye göre siklofosfazenlerdeki π bağlanmasında orbitallerin örtüşmesi Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Fosfazen halkasında π bağlanması a) P d_{xz} ve b) P d_{yz} ile N p_z orbitallerinin ve c) süstitüentin p orbitali ile d_{z^2} orbitalinin örtüşmesi

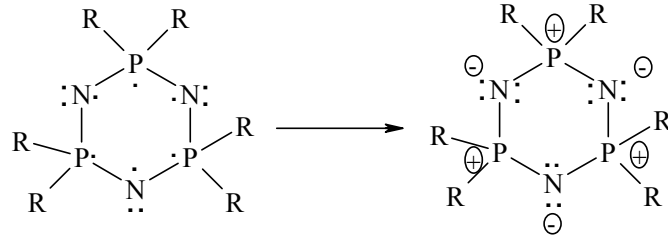
Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Dewar tarafından önerilmiştir[Dewar;1960]. Bu teoride de azotun sp^2 hibrit orbitali ile fosforun sp^3 hibrit orbitalinin P-N iskeletindeki σ bağımlı oluşturduğu ve fosforun d_{xz} , d_{yz} orbitalleri ile komşu azot atomunun p_z orbitallerinin örtüştüğü ileri sürülmektedir. Böylece iki fosfor ve bir azot atomundan oluşan birbirinden bağımsız üç merkezli π bağı sistemi oluşmaktadır(Şekil 2.2). Daha sonra yapılan detaylı hesaplamalar bu teoriyi desteklemekte ve siklofosfazen türevlerindeki üç merkezli sistemden kaynaklanan konjugasyonun çok fazla önemli olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır[Shaw;1975]. Heterojen süstitüe siklofosfazen türevleri üzerinde yapılan tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri ve diğer fizikokimyasal ölçümlerden elde edilen veriler bu teoriyi desteklemektedir.



Şekil 2.2 a) üçmerkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları

Yukarıda bahsedilen her iki teori de aynı sonucu vurgulamakla birlikte sadece seçilen parametreler açısından farklılık göstermektedir.

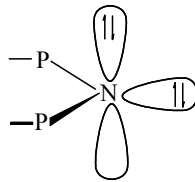
Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Zwitteriyonik bağlanma modelidir. Bir siklotrifosfazen için Zwitterionik yapı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Fosfordan azota elektron transferi

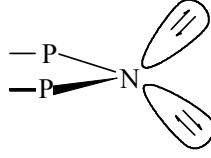
Zwitteriyonik model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının kısa olmasını kesin olarak açıklar ve bu katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur.

Bu modelde, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu p_z orbitaline kabul edilir (Şekil 2.4).



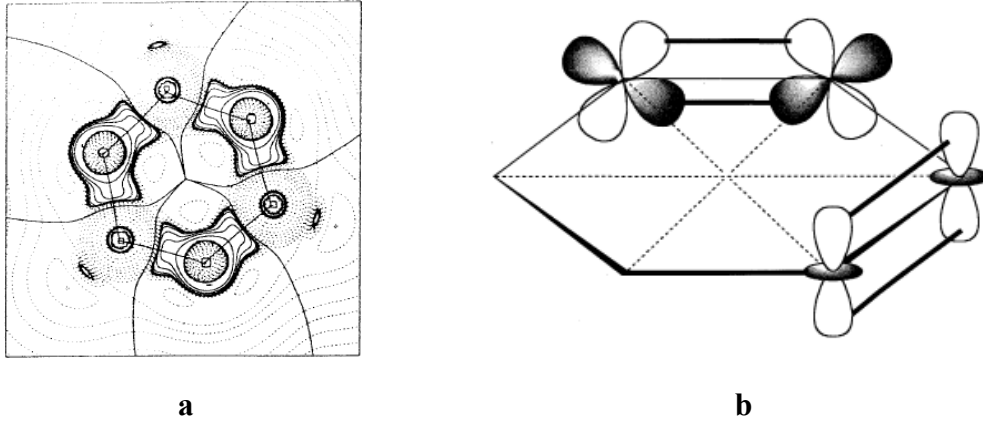
Şekil 2.4. Fosfordan azota transfer edilen elektronun p_z orbitaline yerleşmesi

Yarı dolu orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmeye olan bir hibritleşme türünü destekler (Şekil 2.5). Bu tetrahedral düzenlenmeye, PNP bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, trimer ve daha yüksek sıklık türleri için makul olmayan bir durumdur.



Şekil 2.5. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar

Son yıllarda bir seri siklofosfazen türevi üzerinde yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar yukarıda bahsedilen teorileri desteklemekle birlikte daha çok Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli sisteminin doğruluğu üzerine yoğunlaşmaktadır [Luana;2001, M.Breza; 2000] (Şekil 2.6).



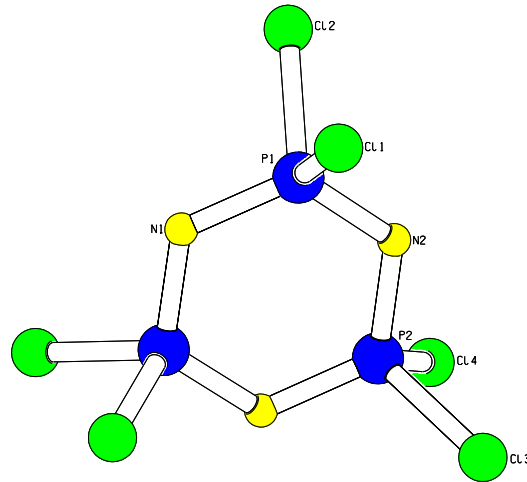
Şekil 2.6 a) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde yapılan matematiksel hesaplamalar sonucu halka üzerindeki elektron dağılımı b) Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri

Bir genelleme yapmak gerekirse her ne kadar siklofosfazenlerdeki bağlanma halen tartışılabilir, bir çok bilim adamının üzerinde anlaşıldığı ortak görüş; her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları ise sp^2 hibriti yapar ve bu hibrit orbitallerin

üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur, p_z orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır.

Fosfazen halkasında π -bağlarının varlığının bir diğer delili ise tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen sonuçlardır. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları yaklaşık olarak 1,58 Å olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan (1,77 Å) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum, bağın σ bağı karakterine ilave olarak π -bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır [Bullen ;1971,Corbridge;1974].

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği altı üyeli, halkalı yapıda olup altı tane π -elektronu vardır. Aromatik olması beklenir fakat benzende olan şekilde aromatiklik söz konusu değildir. Benzende $p\pi$ - $p\pi$ etkileşimi vardır ve atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğünden elektron delokalizasyonu olur. Fakat fosfazen halkasında $d\pi$ - $p\pi$ etkileşimi vardır ve trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için tam bir elektron delokalizasyonu olmaz.



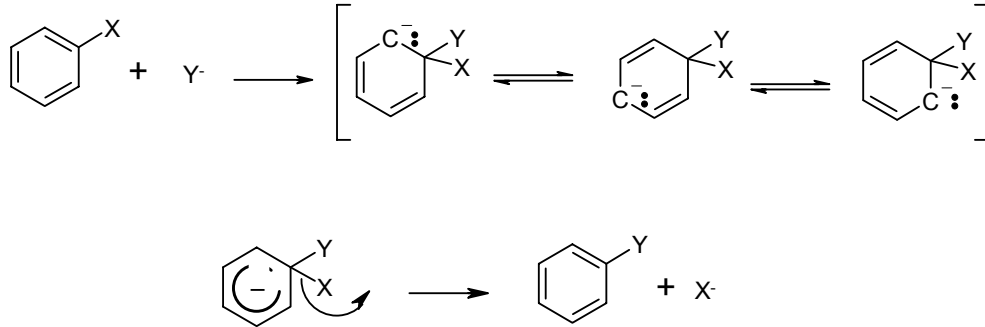
Şekil 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in yapısı

2.3.Friedel-Crafts Sübstitüsyonları

2.3.1. Aromatik Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları oldukça nadir görülür. Bunun nedeni aromatik halka üzerindeki π elektron delokalizasyonu sonucu oluşan kısmi negatif merkezlerdir. Bilindiği üzere nükleofilik gruplar da kısmi negatif merkezler bulundurmaktadırlar. Kekule'nin benzen için önermiş olduğu rezonans hallerini göz önüne alacak olursak herhangi bir nükleofilik grubun benzen molekülü üzerine sübstitüsyonunun oldukça zor olacağını görmek mümkündür (Şekil 2.8) . Fakat benzen sınıfı aromatik bileşikler için başarılı olabilen üç tür nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu vardır.

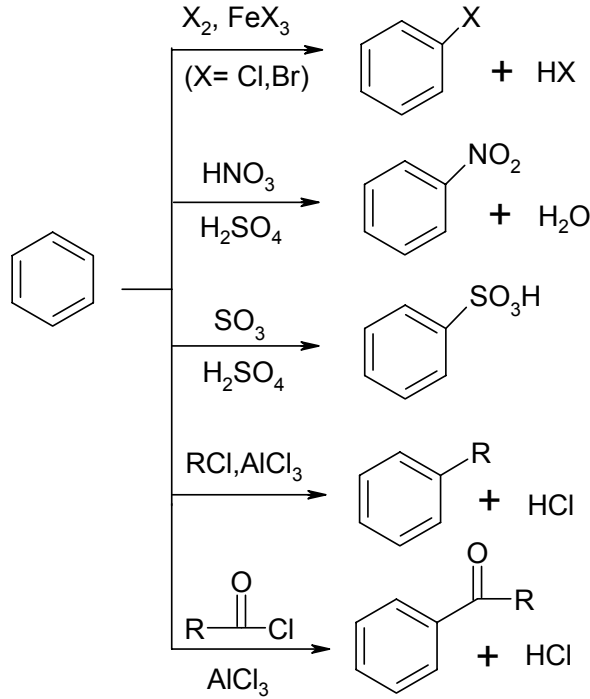
- 1.) Ayrılan gruba göre orto- veya para- yerinde elektron çekici gruplarla aktiflendirilen ve böylece hızlandırılan reaksiyonlar.
- 2.) Kuvvetli bazlarla katalizlenen reaksiyonlar.
- 3.) Azot veya diazonyum tuzunun, nükleofille yer değiştirdiği reaksiyonlar.



Şekil 2.8. Benzenin nükleofilik sübstitüsyonu

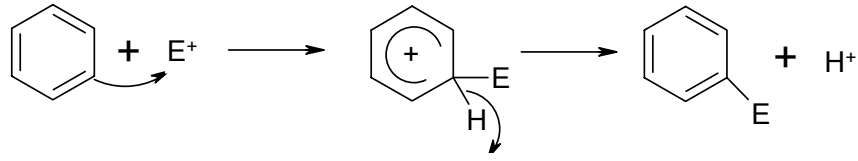
2.3.2. Aromatik bileşiklerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

Aromatik bileşiklere elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları ise çok daha kolay şartlarda gerçekleşir ve nükleofilik reaksiyonlara göre daha hızlıdır. Başlıcaları halojenleme, nitrolama, sülfolama, Friedel-Crafts alkillemesi, Friedel-Crafts açillemesi, Wurtz-witting reaksiyonu olarak sayılabilir(Şekil2.9).



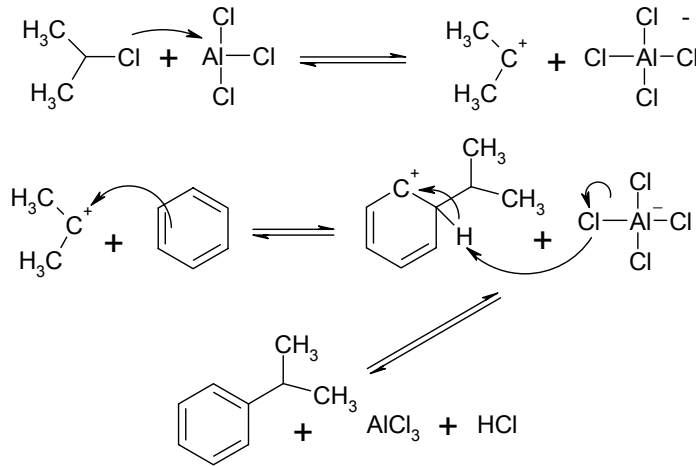
Şekil 2.9. Benzenin bazı elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

Bu reaksiyonların tümünde de kullanılan reaktifler, katalizörler sayesinde elektrofil oluşumu sağlayarak aromatik bileşik üzerindeki çift bağ elektronlarının bu kısmi pozitif merkeze saldırmasını sağlar. Reaksiyonun ara basamağında elektrofil halkadaki çift bağın iki elektronunu kullanarak σ bağı oluşturur(σ kompleksi) ve halka karbonu bu durumda sp^3 hibritleşmesi yapar. Ayrılan grup ise H^+ iyonudur ve genellikle reaksiyonda giren grup olan elektrofile göre çok daha zayıf elektrofilik özelliğe sahiptir(Şekil 2.10)



Şekil 2.10 Aromatik bileşiklere elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları için genel mekanizma

Friedel-Crafts reaksiyonları elektrofilik süstitüsyonun özel bir türü olup 1877 yılında Charles Friedel ve James M.Crafts tarafından bulunmuştur[Friedel C. and Crafts J.M.;1877,Solomons;2000]. Bu reaksiyonlarda genellikle bir Lewis asidi (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , vb.) katalizör olarak kullanılır. Kullanılan Lewis asidi reaksiyona girecek olan alkilhalojenür, açılhalojenür veya alkol üzerindeki heteroatom ile kompleks oluşturarak elektrofil oluşumunu katalizler(Şekil 2.11)



Şekil 2.11. Friedel-Crafts reaksiyonunda elektrofil oluşumu ve süstitüsyon

2.3.2.1. Friedel-Crafts Süstitüsyonlarının Kısıtlamaları

Friedel-crafts tepkimelerinin kullanımında çeşitli kısıtlamalar şu şekilde sıralanabilir.

a) Alkil halojenür, alken veya alkolden oluşan bir uç karbokatyon, daha kararlı karbokatyona dönüşebilir. Tepkimeden elde edilen ana ürün genellikle kararlı karbokatyondan elde edilen üründür.

b) Aromatik halkada kuvvetli elektron çekici grup bulunduğunda veya bir –NH₂, -NHR veya -NR₂ grubu içerdiğinde genellikle düşük verimlidir. Bu hem alkilme hem de açilleme reaksiyonları için geçerlidir.

c) Aril ve vinilik halojenürler kolay karbokatyon oluşturmamaları nedeniyle halojenür bileşeni olarak kullanılamazlar.

d) Sıklıkla polialkilme olur. Alkil grupları elektron verici gruplardır ve halka üzerine bir alkil süstitüsüyonu, halkayı yeni bir yerdeğiştirme reaksiyonuna karşı aktif hale getirir. Fakat açilleme reaksiyonlarında böyle bir problem yoktur.

2.3.2.2. Etkinlik ve Yönlendirme Üzerine Süstitüent Etkileri

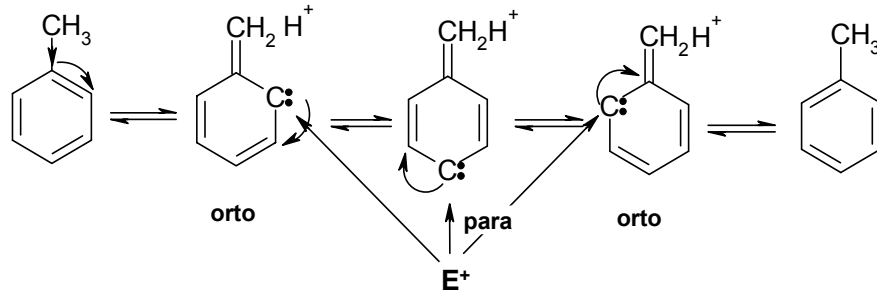
Süstitüe benzenlerin elektrofilik reaksiyonlarında halka üzerine süstitüe olmuş gruplar tepkime hızını ve süstitüsüyonun yerini belirler. Aromatik fenil halkası üzerindeki süstitüe grupların elektrofilik süstitüsüyonun hem etkinliğini hem de yönlenmesini etkilediğini söylemek mümkündür. Etkinlik açısından bakıldığında süstitüe grupları iki ana sınıfa ayırmak mümkündür; halkayı benzenden daha etkin yapan gruplar “*etkinleştiren gruplar*”, halkayı benzenden daha az etkin yapan gruplar da “*etkinlik azaltıcı gruplar*” olarak sınıflandırılabilir. Diğer yandan yönlendirme açısından da süstitüe gruplar iki sınıfa ayrılır; “*orto- , para- yönlendirici*” gruplar ve “*meta- yönlendirici*” gruplar. Organik elektrofilik süstitüsüyonlarda bazı süstitüentlerin yönlendirme ve etkinlik özellikleri Tablo 2.3 de verilmiştir.

Tablo 2.3. Elektrofilik Aromatik Süstitüsüyonlarda Süstitüent Etkileri

Orto-/Para- Yönlendirici Gruplar			Meta- yönlendirici Gruplar			
Kuvvetli	Orta	Zayıf	Kuvvetli	Orta	Zayıf	
Etkinleştiren Gruplar			Etkinlik Azaltıcı Gruplar			
-NH ₂			-F			-COH
-NHR	-NHCOR	-CH ₃	-Cl	-N ⁺ R ₃ H, -SR	-SO ₃ H	-COR
-NR ₂	-OCH ₃ ,OR	-C ₂ H ₅	-Br	-CF ₃ , CCl ₃	-CN	-COOH
-OH, -O	-OCOR	-R, -Ar	-I	-NO ₂		-COOR

Metil ve diğer alkil grupları etkinleştirici gruplardır. Toluen, benzenden yaklaşık 25 kat daha hızlı elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verir. Bununla birlikte alkil grupları elektron verici gruplar olduklarından dolayı *orto*-/*para*- yönlendiricidirler. Metil grubunun *orto*- ve *para*- yönlendirme etkisi rezonans halleri çizilerek gösterilebilir(Şekil2.12).

Halojenler ise *orto*- / *para*- yönlendirici olmalarına rağmen etkinlik azaltıcı gruplardır. Klorbenzen, benzene göre yaklaşık 30 kat daha yavaş elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu vermektedir.

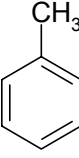
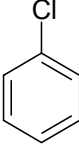


Şekil 2.12. Toluenin *orto*- ve *para*- yönlendirme etkisinde rezonans halleri

Halka üzerine süstitüe olmuş grupların yönlendirme ve etkinlik üzerine etkisi “indüktif ve rezonans” etki ile açıklanabilmektedir. İndüktif etki süstitüe olmuş grup ile süstitüe olacak olan grup arasındaki elektronegativite farkına bağlıdır. Eğer elektron verici indüktif etki sözkonusu ise (+I) halkanın her üç pozisyonu da kararlı hale gelmiş olur(*orto*-, *meta*-, *para*-). Fakat, *orto*- ve *para*- yapıları daha kararlıdır. Bununla birlikte elektron çekici indüktif etki söz konusu olduğunda (-I), her üç kompleksin, özellikle *orto*- ve *para*- komplekslerinin kararlılığı azalır. Halkadan elektron çeken böyle bir grubun *orto*-, *para*- veya *meta*- yönlendirici olmasında rezonans etkinin de oldukça büyük bir rolü vardır. Rezonans etki bazen indüktif etki ile aynı bazen de zıt yöndedir. Eğer rezonans etki indüktif etki ile zıt yönde ise bu durumda hangi yönlendirme etkisinin daha fazla olacağını bu iki etki arasındaki fark belirler. Bu reaksiyonlarda oluşacak ürün, hız belirleyen basamakta(σ -kompleksinin oluştuğu basamak), süstitüe olmuş grubun halkanın

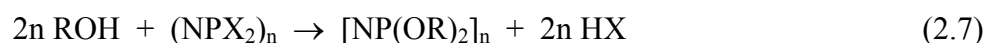
hangi pozisyonunu daha kararlı kıldığıyla ilişkilidir. Eğer süstitüe grup halkanın *meta-* pozisyonunu daha kararlı hale getirebiliyorsa bu gruplar “*meta-*” yönlendirici, *orto-/para-* pozisyonunu daha kararlı hale getirebiliyorsa “*orto-/para-*” yönlendirici olduğu söylenebilir. Çeşitli elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında toluen ve klorbenzenin *orto-/para-* ve *meta-* ürünleri bağıl oranı Tablo 2.4’de gösterilmiştir[Solomons;2000].

Tablo 2.4 Çeşitli aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında toluen ve klorbenzenin bağıl ürün oranları

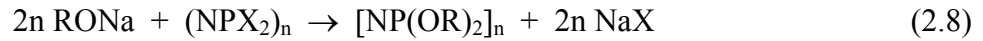
Bileşik	Reaksiyon	% orto-	% para-	% meta-
	Klorlama	75	23	2
	Bromlama	40	60	-
	Nitrolama	59	37	4
	Sülfolama	43	53	-
	Klorlama	39	55	6
	Bromlama	11	87	2
	Nitrolama	30	70	-
	Sülfolama	-	100	-

2.4. Halofosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları

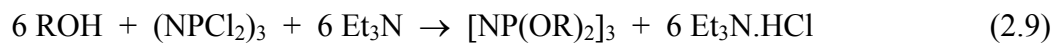
Alkoksi- ve ariloksi siklofosfazenler, genellikle halofosfazen ile alkol veya fenolün organik çözücüler içerisinde bir HCl tutucusu varlığındaki reaksiyonlarından kolaylıkla sentezlenebilir(2.7). Hidroklorür tutucusu olarak trietilemin veya pridin gibi bir tersiyer amin baz olarak kullanılabilceği gibi alkol veya fenolün alkali metal tuzları (NaOR , KOR, vb.) da reaktif olarak kullanılabilir.



Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Bu reaktiflerin hazırlanabilmesi için NaH veya Na₂CO₃ ile alkol veya fenolün etkileştirilmesi yeterlidir. Bu tür reaksiyonlarda (2.8)’de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda yan ürün olarak oluşur.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, hidrohalojenürleri tutarak reaksiyon ortamından uzaklaştırabilen trialkilamin, piridin gibi tersiyer bir amin baz olarak kullanılır(2.9). Bu tür nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yöntemlerden biri olup oluşan ürünler reaksiyon karışımlarından basit birkaç teknik kullanılarak kolaylıkla ayrılabilir.



Sodyum veya potasyum hidroksit gibi hidrofilik bazların alkoliz reaksiyonlarında kullanımı ise genellikle heterojen çözücü sistemleri karışımlarının kullanılmasıyla mümkündür. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir (2.10).



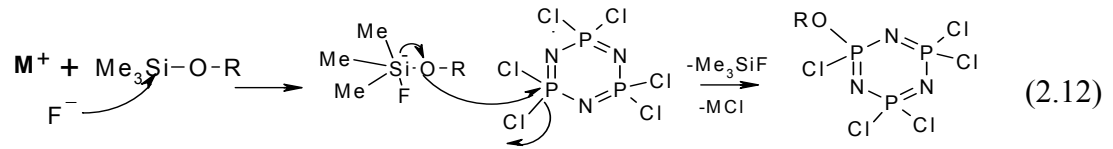
Alkoliz reaksiyonlarında reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü kullanılabilir, fakat dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler daha kullanışlıdır. Bu çözücülerin tercih sebeplerinin başında alkolat molekülleri ile daha fazla etkileşime girebilme yetenekleri gelmektedir. Ayrıca düşük polariteli çözücüler kullanıldığında taç eter gibi bir faz transfer katalizörü kullanılarak reaksiyon ortamının homojenize edilmesi de alışılmış bir yöntemdir[Walsh; 1976].

Halofosfazenlerin alkol veya fenollerle reaksiyonlarında fenol veya alkole trialkilsilil grupları süstitüe edilmesi ile silokzan hazırlanması ve bir florür sağlayıcı katalizörlüğünde halofosfazenle reaksiyona sokulması da kullanılan bir yöntemdir(2.11)[Shereeve;1994]. Si-O bağının kırılması florür iyonu bulunmadığı şartlarda çok zor gerçekleşir. Reaksiyonun termodinamik olarak ürünler yönüne kayması için, Si-O bağına göre daha kuvvetli olan Si-F bağının oluşumu

gereklidir. Florür kaynağı olarak alkalimetallerin florür tuzları ile birlikte taç eterler veya tetraalkilamonyumflorür gibi bileşikler kullanılır[Shreeve *et al.*;1994]. Reaksiyon sonucu oluşan R_3Si-F kararlı bir yan ürün olup genellikle reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda gaz olarak ortamdan ayrılır. Böylelikle Le-Shatelier ilkesine göre tepkime ürünler yönüne kaymış olur.



Alkol veya fenolün silokzan türevlerinin halofosfazenler ile reaksiyonları SN_2 mekanizması üzerinden yürür ve süstitüsyon reaksiyonu hızlıdır [Shreeve ; 1996] (2.12).



2.4.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak $[NP(OR)_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfazen bileşikleridir. Fakat sıcaklığa ve hidrolize karşı dayanıklılık -OR süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğu kararlı ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır. Bununla birlikte $[NP(OEt)_2]_{3,4}$, $[NP(OBu^t)_2]_3$, $[NP(OMe)_2]_{5,7}$ gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

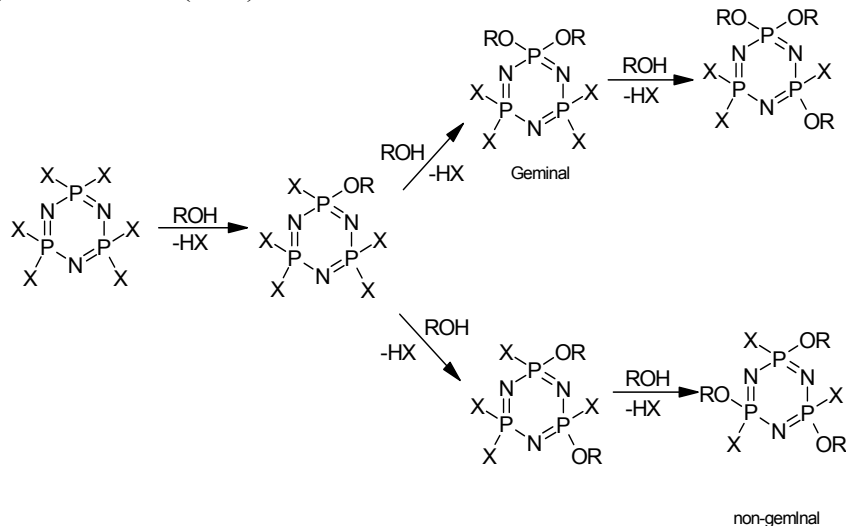
Hekzafenoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OPh)_2]_3$ ve floroalkoksifosfazenler hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça dayanıklıdır ve bu özelliği nedeniyle polimerleri alev geciktirici veya yanmaz malzemeler olarak kullanılır[Allen ; 2004]. Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazanlara dönüşürler ve bu bileşikler hidrolize karşı ariloksifosfazen türevlerine göre daha

duyarlıdır. Alkoksitürerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman ve floroalkoksifosfazenler de doğal hidrolize ve ısıya karşı oldukça karardır bu özellikleri nedeniyle de floroalkoksifosfazenler süperhidrofobik nanofiberlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır[Allcock,2005]. Beş üyeli halka oluşturacak şekilde spiro-alkoksifosfazen türevi hazırlanmak istendiğinde hidroliz reaksiyon sırasında gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde, altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan spiro türevler hidrolitik karardılık gösterir. Hekzametoksisisiklotrifosfazatrien, $[NP(OMe)_2]_3$ ve eterikoksijen içeren bir çok alkoksifosfazen türevi suda çözünür [Allcock, 1972].

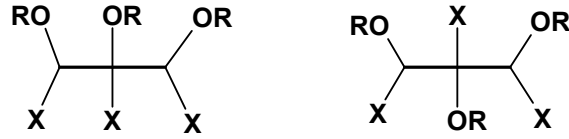
2.4.2. Nükleofilin Süstitüsyon Hızına Etkisi

Klorosiklotrifosfazatrienlere alkollerin süstitüsyonunda reaksiyon hızı alkolün türüne bağlıdır. Örneğin lineer alkoksitler, ariloksi veya dallanmış alkoksit nükleofillerinden daha hızlı reaksiyon verir. Nükleofilik grubun büyüklüğündeki sterik etkiler halojenin yerdeğiştirme derecesi ve süstitüsyon hızını etkiler. Bununla birlikte eğer stokiyometri ve reaksiyon şartları doğru seçilirse kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir.

Halofosfazenlerin alkoliz reaksiyonları geminal veya non-geminal yoldan yürüyebilmektedir (2.13).



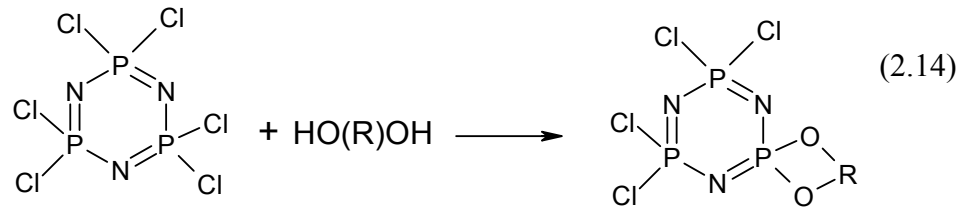
Geminal olmayan süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 2.13) .



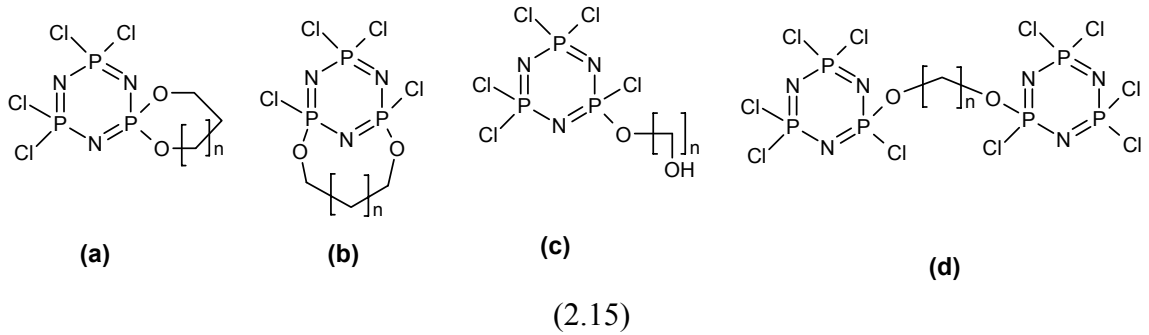
Şekil 2.13. Trimerde non-geminal süstitüsyonla oluşan izomerler.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw alkoksit iyonlarını kullanarak geminal fenil türevlerinin ($N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$) alkol içerisindeki reaksiyonlarını incelemişlerdir[Shaw ;1967]. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propiloksit ve izopropiloksit iyonları kullanılmış ve süstitüsyon hızının $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasında azaldığı sonucuna varılmıştır. Yani fenil grupları komşu fosfor atomlarındaki süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir.

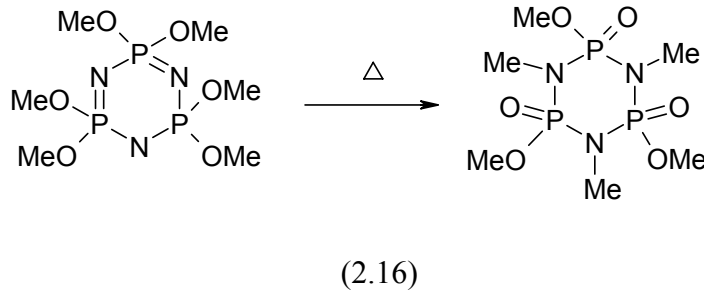
Genellikle mono fonksiyonlu alifatik veya aromatik alkoller geminal olmayan süstitüsyon yolunu tercih ederken, difonksiyonlu alkoller ile yapılan reaksiyonlarda spirosiklik fosfazen türevleri elde edilmektedir(2.14).



$N_3P_3Cl_6$ ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarından dört tip ürün elde etmek mümkündür. Bunlar; spiro(a) , ansa(b), açık zincir(c) ve iki farklı fosfazen halkasını birbirine bağlayan köprülü(d) yapıda bileşiklerdir(2.15). Etandiol,1,3-propandiol, 1,4-bütandiol gibi alifatik alkollerin alkoliz reaksiyonlarından spiro ve ansa türü ürünler karışımı elde edilirken 2,2'-dioksibifenil veya 1,1'-dioksibinaftil gibi aromatik alkoller ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda spirosiklik türevlerin oluşumu daha baskındır.



Alkol veya fenol ile halofosfazen bir baz olmadan direkt etkileştirildiğinde reaksiyon oldukça yavaş ilerler ve yan ürünlerin veya okso -fosfazen tautomerlerinin oluşması da çok muhtemeldir[Krisnamurthy; 1981]. Örneğin, heksakismetoksisiklofosfazen bileşiği eter içerisinde ısıtıldığı zaman tautomerik ürünler oluştuğu gözlenmektedir(2.16)[Chandrasekhar;2002].



2.4.3. Çözücünün Sübstitüsyona Etkisi

Fosfazenlerin alkoliz reaksiyonlarında susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon, t-butilamin, piridin ve sübstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir. Bu reaksiyonlarda dikkat edilmesi gereken en önemli husus ise çözücünün kuru olmasıdır. Aksi halde reaksiyon verimi istenen ürün yönünde azalırken, hidroliz olmuş fosfor bileşiklerinin veya tautomer bileşiklerin elde edilmesi kaçınılmazdır.

Çözücü seçiminde dikkat edilecek bir diğer önemli nokta ise çözücünün polaritesidir. Alkoliz reaksiyonlarında reaktif olarak kullanılan alkolat ve halofosfazen seçilen çözücüde çözünebilmeli fakat oluşan tuzlar çözünmemelidir. Böylelikle çökerek reaksiyon ortamından ayrılan tuzlar dekantasyon veya süzme işlemiyle kolaylıkla ayrılabilirken tepkimenin ürünler yönüne kaymasını da sağlamaktadır.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek zordur. Fakat tanecikler arası etkileşimler dikkate alınacak olursa polar çözücülerin , alkoksit ve ariloksit iyonları ile daha fazla etkileşime girerek, sübstitüsyon reaksiyonunun hızını arttıracığı yorumunu yapmak mümkündür. Bununla birlikte apolar çözücüler veya alkolatın çok az çözüdüğü reaksiyonlarda, 15-crown-5 gibi bir taç eter kullanılarak Na^+ kationunun solvasyonu ve dolayısıyla da RO^- nükleofilinin etkinliği artırabilir [Walsh;1976]. Çözücü seçiminin halojenin yer değiştirme sayısı üzerinde önemli bir etkisi vardır ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki çok basit değildir[Shaw;1976].

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

2.4.4. Kullanılan Bazın Sübstitüsyona Etkisi

Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, alkol ile klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin sentez reaksiyonlarında baz bulunmaz ve hatta HCl tutucusunun bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile diokzanda bir

bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilchlorürü verir [Allcock, 1972].

Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, reaksiyonda sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle de hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür tutucusu olarak sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirociklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

2.5.Halofosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları son yıllarda oldukça büyük ilgi görmeye başlamıştır. Aminoliz reaksiyonları, HCl ayrılması ile sonuçlanır ve amino süstitüe fosfazenler oluşur. Çoğu aminoliz reaksiyonunda reaktif olarak kullanılan aminin aşırısı HCl tutucusu olarak kullanılır(2.17).

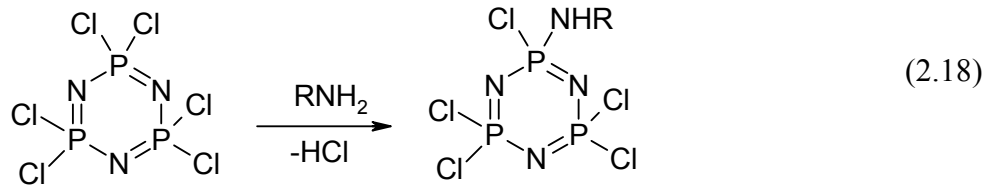


Aminoliz reaksiyonları , $(\text{NPCl}_2)_3$ ile olduğu kadar diğer siklik ve lineer fosfazenlerle de yapılabilir. Aminofosfazenlerin, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak kullanımının araştırılmasına rağmen, şimdiye kadar ancak biyomedikal özellik gösterdiği bulunmuştur[Allcock, 1972].

2.5.1.Sübstitüsyona Aminin Etkisi

Dallanmamış primer alkil aminler, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirme eğilimindedir. 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. Benzer şekilde; $(\text{NPCl}_2)_3$ ile n-propilamin, n-bütilamin, n-pentilamin ve n-heksilaminin reaksiyonlarından tamamen sübtitüe aminosiklofosfazen türevleri oluşur(Tablo 2.6) [Shaw ;1976].

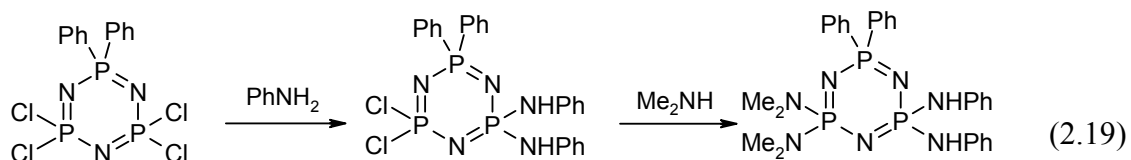
Fakat şartların uygun seçilmesi ile, özellikle halofosfazenlerin aşırısında kısmi sübtitüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin, dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütilamin, n-propilamin, etilamin, metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa, mono amino penta kloro türevleri hazırlanabilir (2.18).



İzopropilamin, izobütilamin, sekonder-bütilamin ve sikloheksilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien, geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyona sokulursa bütün klorlar yer değiştirir [Shaw ;1976].

Daha ılıman şartlar halojenin kısmi yer değiştirmesine sebep olduğundan tetrasübstitüe ürünler oluşmaktadır. Örneğin izopropilaminin , $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonundan; mono-,di-,tetra- ve hekza sübtitüe ürünler meydana gelir.

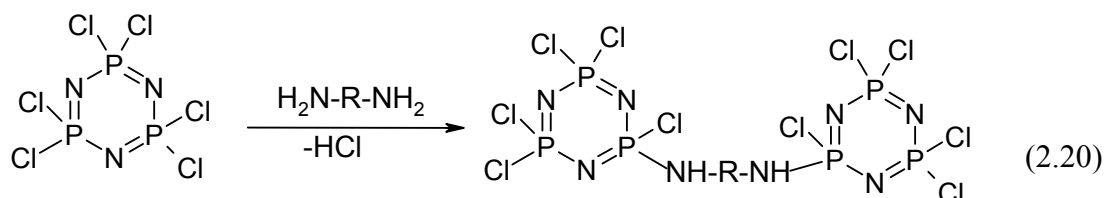
p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonunda bütün klor atomları yer değiştirir. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazenin ilk önce anilin daha sonra dimetilamin ile reaksiyonu sonucu geminal ürün oluşur (2.19)[Hills;1964].



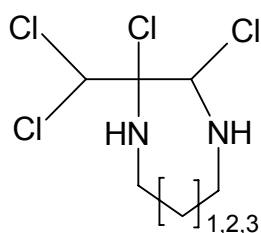
Piperidin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak non-geminal-cis-bis , non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis ve hekza piperidino türevi ürünleri oluştururlar[Keat,1965].

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

Alifatik difonksiyonlu aminler ile trimerin reaksiyonundan köprülü ürünler elde edilir (2.20).



Etilendiamin ve 1,4-bütilediamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonunda aynı fosfazen halkasındaki iki fosfor atomu arasında meydana gelen halkalaşma ile "ansa" tipi bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Trimer ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik.

2.5.2. Aminoliz Reaksiyonlarına Diğer Sübstitüentlerin Etkisi

Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının reaktifliğine geminal fenil sübstitüentlerin etkisi araştırılmıştır. Seçilen amin ile fosfazenin reaktifliğinde $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ sırasında keskin bir azalma olduğu bulunmuştur.

2.5.3. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Siklofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları oldukça detaylı olarak incelenmesine rağmen, sübstitüsyon mekanizmasına, halojenin yer değiştirmesine ve reaksiyon hızına çözücünün etkisi hakkında oldukça az bilgi vardır. Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, asetonitril, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, dietileter yada THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. Bu reaksiyonlarda en uygun çözücü, reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı, ancak aminofosfazenin çözüldüğü bir çözücü veya çözücü sistemidir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise çözücünün donma ve kaynama noktasıdır. Farklı çözücülerde sübstitüsyon reaksiyonları incelenmiş ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Fakat bu farklılıkların değişik reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, sübstitüsyon hızına etki eder ve amin grupları ile yer değiştiren halojen atomu sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlarken özellikle büyük hacimli sübstitüentler için bütün halojen atomlarının yer değiştirmesi yüksek sıcaklıklarda olur.

2.5.4. 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 daha güçlü bazlar kullanılır. Su-organik heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir. Halofosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarında sübstitüsyon derecesi sübstitüe olan amin ile halka azotu arasındaki

bazlık sabitinin farkı ile orantılıdır. Shaw çeşitli fosfazen bileşikleri üzerinde yaptığı bazlık ölçümleri sonucu, halka içi azot atomlarının bazlıklarının süstitüe olan gruplara göre değiştiğini göstermiştir[Shaw,1969]. Bazı süstitüenlerin bazlık sabitleri Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5. Bazı süstitüentlerin Deneysel verilerden elde edilen bazlık sabitleri

Süstitüent	αR	γR	Süstitüent	αR	γR
-NPPh ₃	10.3	-	-NHNHPh	4.8	-
-NHC ₆ H ₁₁	6.0	3.4	-NHC ₆ H ₄ -p-Me	4.6	2.2
-NH ₂	6.0	2.7	-C ₆ H ₄ -p-Me	4.5	-
-NHBu ^t	5.9	3.4	-NHPh	4.4	-
-NC ₄ H ₈	5.9	3.0	-OPr ^t	4.3	-
-NHPr ⁿ	5.8	3.7	-Ph	4.2	2.3
-NHBu ⁿ , -NHEt	5.8	3.6	-OEt	3.9	-
-NHPr ^t	5.8	3.2	-C ₆ H ₄ -p-Cl	3.7	2.0
-NHMe	5.8	3.1	-OMe	3.6	1.8
-NMe ₂ , -NC ₅ H ₁₀	5.6	2.8	-SEt	3.6	1.8
-NEt ₂	5.5	3.1	-OPh	3.1	1.3
-NHCH ₂ Ph	5.4	-	-SPh	3.0	1.5
			-OCH ₂ CF ₃	1.0	0.3

Halofosfazenlerdeki halka azotlarının bazlık sabitlerinin hesaplanması için kullanılan matematiksel formül(2.21) de verilmiştir.

$$P_{ka}N_x = n P'_{ka}\alpha + n P'_{ka}\beta \quad (2.21)$$

Aminoliz reaksiyonunda HCl tutucusu olarak kullanılan baz, süstitüsyon sonucu oluşan ürününün halka azotundan daha küçük bir p_{ka} değerine sahip ise bu durumda aminofosfazen bileşiği baz olarak davranmaya başlar. HCl tutucu olarak reaktif olan aminin aşırısının kullanıldığı böyle bir reaksiyonda tamamen süstitüe olmuş amino fosfazen ile bu bileşiğin HCl tuzu oluşur. Hekzaaminofosfazen ve geminal bisaminohalojenosiklofosfazen bileşiklerinde HCl molekülünün halkanın hangi azot atomuna bağlanacağı hususunu kestirmek ise mümkün değildir. Fakat geminal-tetraaminohalojenofosfazenlerde amin süstitüe iki fosfor arasında kalan halka azotu daha yüksek p_{ka} değerine sahip olduğundan, HCl tuzu bu azot atomu üzerinde oluşur. Bu tür hidrohalogenoamino siklofosfazenler serbest analogları gibi

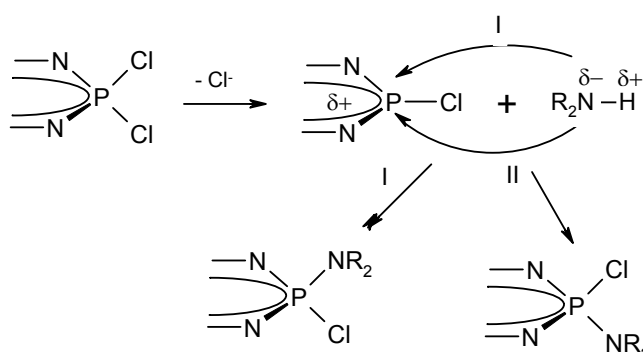
bir çok organik çözücüde çözünürler. Fakat serbest amino analoglarına göre daha yüksek erime noktalarına sahiptirler ve genellikle bozunarak erirler(Tablo 2.6). Bu tür bileşiklerin serbest hallerini elde edebilmek için kuvvetli bazlar ile muamele edilmeleri gerekir.

Tablo 2.6 . Bazı Hekzasüstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

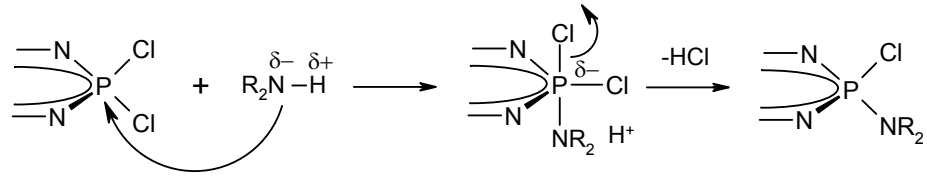
Hidroklorür	E.n (°C)	Serbest baz	E.n (°C)
$P_3N_3(NHEt)_6.HCl$	197	$N_3P_3(NHEt)_6$	118
$N_3P_3(NHPr^n)_6.HCl$	184	$N_3P_3(NHPr^n)_6$	59
$N_3P_3(NHBU^n)_6.HCl$	132	$N_3P_3(NHBU^n)_6$	48
$N_3P_3(NHPr^1)_6.HCl$	203	$N_3P_3(NHPr^1)_6$	81
$N_3P_3(NHBU^1)_6.HCl$	211	$N_3P_3(NHBU^1)_6$	59

2.5.5.Reaksiyon Mekanizması

Aminlerin halofosfazenlerle süstitüsyon reaksiyonları bimoleküler, S_N^2 yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipi iki farklı mekanizmayla gerçekleşebilir (Şekil 2.15). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi dört koordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipiramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ve bu durum klor iyonunun fosfordan dissosyasyonunu (ayrılması) takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısı ile yürür (Şekil 2.16).

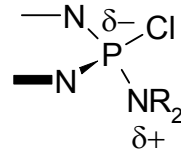


Şekil 2.15. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



Şekil 2.16. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Aminoliz reaksiyonu S_N^2 mekanizması üzerinden yürüyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltır. Fosfora aminin indüktif etki ile elektron vermesi ve fosforun d_{z^2} orbitallerine azotun ortaklanmamış elektronlarının göçü ile fosfordaki elektron yoğunluğu artar ve bu da nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler

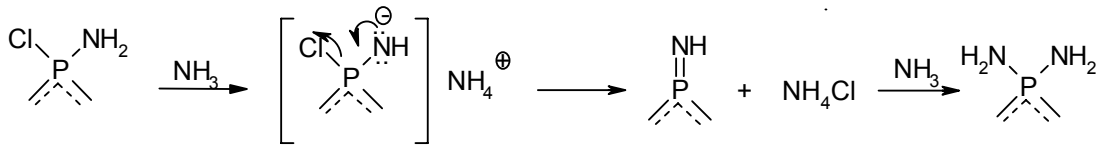
Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yanaşmasını yavaşlatır. Nitekim, non-geminal sübstitüsyon yolu, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren yada hacimli amin grupları için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal sübstitüe ürünler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

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aziridin, anilin, ^tbütülin ve amonyağın reaksiyonları sonucunda geminal ürünler oluşurken, dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metil anilin ile yapılan reaksiyonlar sonucunda non-geminal ürünler oluşur. Metilamin ve izopropilamin geminal ve non-geminal ürünlerin her

ikisini de vermektedir. Piperidin ve dimetilamin reaksiyonlarında, non-geminal *trans*- ürün, *cis*- ürüne göre çok daha fazla oluşur.

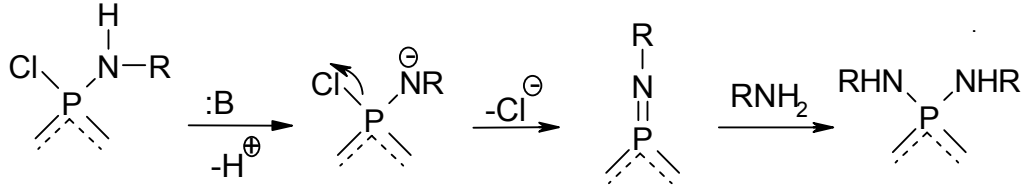
Deneysel sonuçlar dikkate alındığında yukarıda gösterilen basit mekanizma incelemeleri yetersiz kalır. Nitekim non-geminal reaksiyon yolu piperidin yada dimetilamin gibi hacimli, kuvvetli elektron verici aminler ile gözleniyor olmasına rağmen, bu durum tartışılabilir. Aziridin küçük boyutta ve zayıf bazlık göstermesinden dolayı geminal bağlanır. Büyük hacimli ve çoğu kuvvetli elektron veren aminlerden biri olan *ter*-bütilamin geminal süstitüsyon yapar. Gerçekte, primer aminlerin reaksiyonları, nükleofilliği yada sterik faktörlerden bağımsız olarak geminal ürünlerin oluşumu ile sonuçlanır.

Aşağıda gösterilen iki mekanizma, özellikle *ter*-bütilamin ve amonyak ile geminal süstitüsyon için önerilmiştir. Moller; amonyak ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyona girdiğinde başlangıçta monoamin türevin (izole edilememiştir) bir protonunu amonyağa verdiğini ve imin ara ürün bileşiği oluştuğunu, daha sonra da amonyak ile hızlı reaksiyon vererek geminal diamino ürünler oluştuğunu önermiştir [Moller, 1967] (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Amonyak ile Trimerin Reaksiyonu

Shaw; *ter*-bütilamin ile geminal süstitüsyon için benzer bir mekanizma önermiştir [Shaw *et al.*; 1965](Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Trimerin t-bütülinin ile süstitüsyon mekanizması

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, böylece nükleofilin geminal saldırısı meydana gelir(2.22).



Dimetilamin veya piperidin ile $(NPCl_2)_3$ 'deki üç klor yada iki klor atomunun yer değiştirmesi non-geminal mekanizma ile olur ve oluşan ürünler trans'dır. Bu durum "cis" etki ile ilgili olarak açıklanmıştır [Shaw ; 1966]. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir *cis*-non geminal klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece Şekil 2.20'de gösterildiği gibi *cis* halojeninde kısmi negatiflik oluşur.



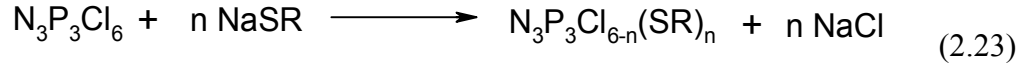
Şekil 2.20. Amindeki elektronların *cis*-halojenine transferi

Bir elektron verici (amino grup) ve bir elektron alıcının (halojen) planlanan prosese katkıda bulunduğu durumda bu etkinin çok büyük olduğu farz edilir. Nitekim, aminoliz SN^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-bütülamini) bütün klor atomları ile yer değiştirmesi için oldukça zor şartlar gerekmektedir. Baziklik ölçümleri, alkil amino süstitüentlerin (özellikle dimetilamino grupları) iskeletteki azot atomuna kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve amin ile daha fazla halojen atomunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Bu oldukça büyük bir etkidir. İskelet atomlarındaki büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktifliğin azalması ile aminin süstitüsyon derecesinin de azalması beklenebilir. Fenil süstitüe fosfazenler amino süstitüe fosfazenlerden daha zayıf bazdırlar, fakat bunlar $(NPCI_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Bundan dolayı aminoliz reaksiyonları $(NPCI_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ şeklinde azalır. Buna rağmen $(NPCI_2)_3$ '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.

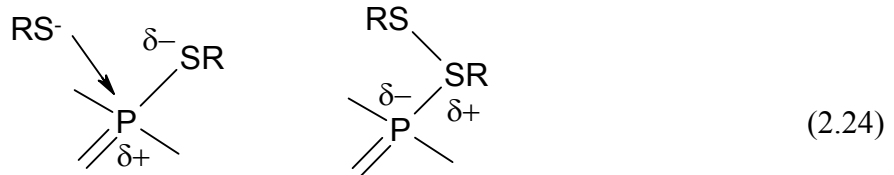
2.6.Halofosfazenlerin Tiyoliz Reaksiyonları

Halofosfazen bileşiklerinin tiyoliz reaksiyonları aminoliz ve alkoliz reaksiyonları kadar ayrıntılı incelenmemiştir. Fakat reaksiyon mekanizması ve kullanılan yöntem yönünden alkoliz reaksiyonlarına benzerler. Tiyollerin halofosfazenler ile reaksiyonları aşağıdaki şekilde genelleştirilebilir(2.23).



Genel olarak tiyolün sodyum tuzu kullanılmakla birlikte, piridin gibi tersiyer bir amin hem çözücü hem de baz olarak kullanılabilir. Çözücü olarak alkoliz reaksiyonlarında olduğu gibi sodyumtiyolatın ve ürünlerin çözünebildiği, tuzların çözünmediği eterik çözücüler veya toluen, benzen, ksilen gibi aromatik çözücü sistemleri kullanılır.

Halofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonlarında karşılaşılan temel problemlerden biri de reaksiyonların inert atmosferde gerçekleştirilmesine rağmen bisülfite oluşumdur. Halofosfazenin bulunmadığı reaksiyon ortamlarında yapılan çalışmalar bisülfite oluşumunun çok az veya hiç gerçekleşmediğini göstermektedir. Örneğin; $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ bileşiğinin sodyum toluen- ω -tiyolat ile muamele edilmesi sonucu sadece dibenzil bisülfite reaksiyon karışımından geri izole edilebilmiştir. Bisülfite oluşumu $\equiv\text{P-SR}$ grubunun süstitüe olduğu fosfor atomu üzerine ikinci bir $-\text{SR}$ grubunun saldırısı ile klor süstitüsyonunun tersine gerçekleştiği bir mekanizma ile açıklanabilir(2.24).



2.6.1. Süstitüsyona Tiyolün Etkisi

Etil-,propil-,bütil- veya izobütiltiyol gibi alifatik tiyolatların, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile oda sıcaklığında eter içerisindeki reaksiyonlarından geminal di süstitüe tiyol türevi fosfazenler elde edilir. Pratik olarak reaksiyon süresinin uzatılmasının süstitüsyon derecesi üzerine etkisi olmamakla birlikte, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile süstitüsyon derecesi artmaktadır[Carrol;1966].

Alifatik alkollerin tersiyer bir amin varlığındaki reaksiyonlarına göre alifatik tiyollerin reaksiyonları çok daha yavaş yürümektedir. Bunun nedeni ise dört

koordinasyonlu fosfor atomuna karşı tiyolat iyonlarının zayıf nükleofil olarak davranmasıdır.

Aromatik tiyoller ile $N_3P_3Cl_6$ oda sıcaklığında etkileştirildiğinde büyük bir oranda başlangıç maddeleri reaksiyon karışımından geri izole edilir. Bununla birlikte çözücünün kaynama noktasında ve daha uzun sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlardan geminal bis ve heksakis süstitüe alkil veya aril türevi siklofosfazenlerin izole edilmesi mümkündür. Etil, propil, bütil veya izobütiltiyolün sodyum tuzlarının oda sıcaklığında eter içersinde $N_3P_3Cl_6$ ile etkinleştirilmesi sonucu geminal bis $N_3P_3Cl_4(SR)_2$ türü ürünler elde edilmektedir. Reaksiyon süresinin ve alkiltiyolat stokiyometrisinin arttırılmasının süstitüsyon derecesinin artması üzerine etkisi olmamaktadır. Bununla birlikte benzenin kaynama noktasında ve yedi günlük reaksiyon süresiyle gerçekleştirilen reaksiyondan hatırı sayılır miktarda $N_3P_3Cl_2(SEt)_4$ elde edilebilmektedir.

ⁱpropil-, ^sbütil- veya ^tbütil- gibi dallanmış alkil zincirli tiyolatların kaynayan eterde reaksiyonlarından ürün oluşmamaktadır. Kaynayan eterde 6-7 mol oranında izopropil tiyolat kullanılması da süstitüsyon derecesini arttırmamaktadır. $N_3P_3Cl_4(SPr^i)_2$ bileşiğinin hazırlanması için reaksiyonun benzenin kaynama noktasında gerçekleştirilmesi gerekir.

Alkil veya aril tiyofosfazenler dört koordinasyonlu tek çekirdekli fosfor atomu karşısında zayıf nükleofilik özellik göstermektedir. Bunun nedeni; Pearson ilkesine göre dört koordinasyonlu fosfor atomunun sert, tiyol gruplarının ise polarize olabilirliğinden dolayı yumuşak olmasıdır. Fosfazen halkasındaki fosfor atomları π bağıyla halka üzerine elektron dağıtmaları ve tek çekirdekli fosfor bileşiklerine göre daha yumuşak olmalarına rağmen alkil veya ariltiyollere karşı yine de daha az reaktiftirler. Alkil tiyol grubunun klor atomuna göre daha az elektronegatif olmasından dolayı tiyoliz reaksiyonlarının non-geminal yoldan yürümesi beklenir.

Fakat Heath, $\equiv P-SR$ grubu içeren fosfor bileşiklerinin polarize olabilirlikten dolayı nükleofilik saldırıya daha fazla yatkın olduğunu belirtmiştir[Heath;1956]. Bu verilerden yola çıkarak $\equiv P-SR$ grubu içeren fosfor bileşiklerinde, polarize olabilirlikten dolayı geminal süstitüsyonun gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür. Bisalkiltiyo türevlerindeki $\equiv PCl_2$ grupları $N_3P_3Cl_6$ ya göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle farklı geminal yer değiştirme ürünleri

kolaylıkla oluşabilir. Daha yüksek sıcaklıkta yukarıdaki reaksiyon prosesinin tekrarlanması ise tetrakis ve heksakis türevlerinin oluşması ile sonuçlanır.

Feniltiyolatın reaktif olması durumunda ise durum biraz daha farklıdır. Benzentiyolat alkiltiyolata göre daha fazla polarize olabilme özelliğine sahip bir gruptur. Sonuç olarak oluşan feniltiyofosfazenin daha yumuşak olması nedeniyle reaksiyon hızı daha farklıdır. Feniltiyolatın $\equiv\text{PCl}_2$ ye göre daha düşük olan reaktivliğinden dolayı $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ ürününün elde edilmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle tetrakis türevi yerine tamamen süstitüe olmuş feniltiyo türevinin hazırlanması mümkündür. $\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPh})_6$ bileşiği heksakisalkiltiyofosfazen türevlerine göre daha zayıf bazik özellik göstermektedir. Feniltiyo grubunun süstitüe olması ile bir bütün olarak fosfazen molekülünün polarize olabilme yeteneği artmaktadır. Molekülün yumuşaklığındaki bu artış $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki elektron yoğunluğunun artışında daha az paralellik göstermekte ve bunun sonucu olarak $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SPh})_4$ geminalbis türevine göre daha hızlı reaksiyona girmektedir.

Tiyoliz reaksiyonlarının genellikle geminal süstitüsyon ile sonuçlandığına bir diğer kanıt ise ^{31}P ve ^1H NMR incelemelerinden elde edilen verilerdir.

2.6.2. Tiyoliz Reaksiyonlarına Diğer Süstitüentlerin Etkisi

Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının reaktivliğine geminal fenil süstitüentlerinin etkisinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ sırasında olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, kısmen süstitüe olmuş tiyofosfazenlerin farklı sodyum-alkiltiyolatlar ile muamele edilmesi ilginç yer değiştirme reaksiyonları ile sonuçlanmaktadır. Örneğin; $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_2$ bileşiği eterin kaynama noktasında feniltiyolat varlığında birkaç gün ısıtılması ile başlangıç bileşiği reaksiyondan geri izole edilmesine rağmen, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$ bileşiğinin NaSEt ile benzer şartlarda muamele edilmesi sonucu, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_2$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SEt})_4$ bileşikleri oluşmaktadır.

2.6.3. Tiyoliz Reaksiyonuna Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Alkoksifosfazenlerin sentezinde olduğu gibi tiyoliz reaksiyonlarında da susuz çözücülerin kullanımı oldukça önemlidir. Aksi halde tiyoliz reaksiyonunun

veriminde önemli bir düşüşle birlikte, reaksiyon bozunmuş ürün oluşumu ile sonuçlanacaktır.

Yokohoma, Et-,ⁿPr-,ⁱPr-,ⁿBut-, Ph-,PhCH₂- gibi bir çok alkil ve aril tiyolün kaynama noktasında benzen veya kaynama noktasında ksilen içerisindeki reaksiyonundan tamamen süstitüe olmuş tiyofosfazenleri sentezini gerçekleştirmiştir. Elde edilen ürünler genellikle fluoresan özellik gösteren sarımtırak yağ şeklinde bileşiklerdirler ve distilasyon işlemi sırasında tamamen bozunmaktadırlar. Bu verilerle bir kıyaslama yapmak gerekirse aromatik hidrokarbonların çözücü olarak kullanıldığı daha ağır reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen alkiltiyolat reaksiyonlarından genellikle bis tiyofosfazen türevleri elde edilmektedir. Reaksiyon süresinin uzatılması ile süstitüsyon derecesinde artma gözlenmektedir. Etiltiyolün benzenin kaynama noktasında 14 gün süreyle gerçekleştirilen reaksiyonunda %55 verimle N₃P₃Cl₂(SR)₄ ,%20 verimle N₃P₃Cl₄(SR)₂ , %5 verimle N₃P₃Cl₃(SR)₃ ve eser miktarda N₃P₃(SR)₆ elde edilmektedir. Çözücünün ksilen veya toluen olarak değiştirilmesi bu sonucu değiştirmemektedir.

Çözücü ile süstitüsyon derecesindeki artış eğilimi arasında kesin bir ilişki olduğu sodyumizopropiltiyolatın reaksiyonları incelenerek anlaşılabilir. Benzende geminal bis, THF da geminaltetrakis ve DMF de hezkakis izopropiltiyol türevinin elde edilmesi, çözücülerin polaritesindeki artış ile yer değiştirme eğilimindeki artış arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Hezkakisalkiltiyofosfazenler, DMF de ve kaynama noktasında oldukça kararlı olmasına rağmen, DMF de 110°C den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda tamamen bozunmaktadırlar. Bu nedenle çözücü olarak DMF kullanılması durumunda reaksiyon sıcaklığı 100°C olarak seçilmektedir.

DMF in fosforoksiklorür veya kısmen süstitüe alkoksi türevlerinin oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Çözücülerin tiyoliz reaksiyonlarındaki verimi göz önüne alınarak; DMF> kaynama noktasında diglyme> kaynama noktasında THF> kaynama noktasında benzen> kaynama noktasında dietileter şeklinde sıralamak mümkündür. DMF dışında diğer bütün çözücüler içerisinde yapılan reaksiyonlar heterojen şartlarda gerçekleşmektedir. Sodyumalkiltiyolatların bu çözücüler içerisindeki çözünlüğü konusunda herhangi bir bilgi mevcut değildir.

2.6.4. Tiyofosfazenlerin Genel Özellikleri

Tiyofosfazenler saf olduklarında genellikle renksizdirler, suda çözünmemekle birlikte bir çok organik çözücüde çözünürler. Tamamen süstitüe alkil- veya aril- tiyosofazenler hidrolize karşı oldukça karardır. Bununla birlikte oda sıcaklığında sıvı olan kısmen süstitüe bazı tiyofosfazen türevlerinin havaya açılması halinde yapısı tam olarak belirlenemeyen beyaz bir duman oluşturduğu gözlenmiştir. Bu özellikle $N_3P_3Cl_4(SBu^i)_2$ bileşiginde kolayca gözlenmektedir. Oluşan duman miktarında havaya açık bırakma süresinin çok fazla bir etkisi olmadığı IR ölçümlerinde önemli bir değişiklik olmaması ile açıklanmaktadır.

Hekzaklorosiklotirfosfazatrienin tiyo-alkoliz reaksiyonları nadiren birden fazla ürün oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Bu durum farklı süstitüsyon derecelerinin ve izomerizasyonun sözkonusu olduğu aminoliz ve fenoliz reaksiyonları ile benzerlik göstermektedir.

Alkil veya aril tiyofosfazenler, aminotürevlerine göre genellikle daha zayıf baz özelliği gösterirler. Siklofosfazen halkası üzerine süstitüe olan grupların bazlık üzerine etkisi bir çok çalışmada incelenmiştir. Alkil veya ariltiyofosfazenlerin, alkil veya ariloksifosfazenlere göre daha zayıf baz özelliği göstermesinin temel sebebi olarak; kükürt atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların halkadaki diğer atomlar ile kolaylıkla ve daha fazla mezomerik etkiye katılmasından ileri geldiği düşünölmektedir.

Fosfazen üzerindeki tiyoalkil grubunun daha fazla polarize olabilme derecesine sahip olması, ki bu yumşak olarak adlandırılır, sert asit ile daha az etkileşime girmesi, elektronegativite, mezomerik ve indüktif etkilerin hepsinin birlikte kıyaslanmasıyla açıklanabilir.

Alkoksi-oksi fosfazenlerde tautomerlik söz konusu olmasına rağmen, alkiltiyo fosfazenlerin termal veya alkilhalojenür katalizli tepkimeleri bu tür bir reaksiyon vermemekte ve başlangıç maddeleri veya tamamen bozunmuş ürünler oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

Yapılan baziklik ölçümleri sonucuna göre alkoksi fosfazen türevlerinde α -karbon atomları üzerindeki düşük elektron yoğunluğu, okzo grubunun tiyono grubuna göre daha kararlı olmasına neden olmaktadır. Buradan elde edilen bilgiler ve atomik modeller tiyofosfazen oluşumunun sterik yönden daha fazla engelli olduğunu göstermektedir.

2.7.Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin, spesifik, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe olan gruba göre değiştiğinden bir çok alanda kullanımları mümkündür. Araştırmalar sonucunda belirlenmiş uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

2.7.1.Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır [Moriya ;1995, Jimenez and Oriol *et al.*;2005].

Sıvı kristal malzemeler sayısal gösterge kullanan bir çok elektronik cihazın ekranlarının yapımında kullanılmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri siklik yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir.

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, Orme *et al.*;2006].

2.7.3.Gaz Sensör

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

2.7.4. İyon Transfer Membran

H.R Allcock ve grubu tarafından dietilenglikolmonometileter ile yapılan araştırmalarda bu grubun süstitüe olduğu fosfazen polimerlerinin lityum iyonlarını

oldukça iyi iletmesine rağmen yüksek bir elektriksel yalıtkanlık sağladığı bulunmuştur. Fakat elde edilen metoksi-etoksi-etoksi polifosfazen bileşiğinin oldukça fazla kullanılan polietilen oksit türevlerine göre avantajları olmasına rağmen, polimer elektrolit membran üzerinde oluşan kristalin bölgeler, iletkenlikte ve şarj-deşarj ömründe karşılaşılan problemler nedeniyle halen ticari olarak kullanılamamaktadır. Polibis(metoksietoksietoksi)fosfazen (MEEP) bileşiğinin iletkenlik ve kristallenme gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli halkalı fosfazen türevleri bu polimere ilave edilerek ticari olarak kullanılan etilenoksit polimerlerine göre çok daha üstün özellikli malzemeler geliştirilmiştir [Allcock;2006].

Sülfonik ve fosfonik asit türevi içeren aromatik gruplar fosfazen türevleri üzerine süstitüe edildiğinde oldukça yüksek proton iletkenliği sağlayan malzemeler sentezlenmiştir. Fakat bu malzemelerin metanol veya etanol gibi çözücüler ile etkileşimleri ticari olarak kullanılan Nafyon polimerine göre daha düşüktür. Polimer elektrolit olarak kullanılacak olan fosfazen türevlerinin şişme (veya çözücüyü içerisinde alarak genişleme) özelliği Nafyon türevlerine göre daha fazla olduğundan hazırlanan prototip yakıt hücrelerinin fiziksel yapılarında bozulmalar ortaya çıkmaktadır [Acosta; 1996] .

Fosfazen türevlerinin polimer elektrolit membran olarak kullanılmasının yanı sıra halen ticari olarak kullanılan malzemelere ilave edilmeleri ile özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir[Allcock; 2001, Allcock;2003, Allcock; 2006] .

2.7.5.Katalizör Destek

Fosafazen türevlerinin önemli özelliklerinden biri de faz transfer katalizörü olarak kullanılabilmesidir. Çeşitli organik ve inorganik reaksiyonlarda Pt veya Pd gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler reaksiyonlarda oluşan yan ürünler ile kirlenmekte ve etkinliği azalmaktadır. Ayrıca inorganik veya organik sentezlerde kullanılan çözücüler içerisinde bu metallerin etkin şekilde katalizör özelliği gösterebilmesi için partikül büyüklüğü oldukça önemlidir.

Son yıllarda yapılan araştırmalardan biri de katalizörlerin büyük külçelerden ziyade mümkün olduğu kadar küçük (nanometre seviyesinde) tanecikler şeklinde reaksiyon ortamına alınmaları üzerinedir. Böylelikle katalizörün reaksiyonu aktifleştirebileceği etkin yüzey alanı külçe meta-1 veya toz haline getirilmiş şekline göre daha büyük olmaktadır.

Fosfazen türevlerinin katalizör destek malzemesi olarak kullanımlarına yönelik çalışmalar oldukça hızlı yürümekle birlikte özellikle nano seviyede destek malzemesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün etkinliği üzerine yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar üretmiştir [Cheprakov; 2000]. Üzerinde araştırma yapılan bazı fosfazen polimerleri; poli[bis(fenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*m*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-benzoilfenoksi)fosfazen], polibismetoksifosfazen şeklinde sıralanabilir. Özellikle polibismetilfosfazenin rutenyum ve rodyumun katalitik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda nanopartikül seviyesinde katalizörü desteklediği ve katalizör ömrü üzerinde oldukça büyük bir etki yaptığı tespit edilmiştir.

2.7.6. Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise aziridino fosfazen türevlerinin AIDS virüsüne karşı etkili olduğu görülmüştür[Brant ;2001] 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, Labarre; 1981].

2.İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazen türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [Wunsch ; 1975, 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 , 1989;Kusuda ,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 kullanılabilirlikleri bulunmuştur [Ohashi and Anzai; 1986].

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

2.7.7.Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler,sodyumfluoroalkoksidlerin 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;1966].

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, laminantların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca fosfazenler yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır.Uzun alkil zincirli alkoksi fosfazenler, nitroselülozun film oluşturma özelliğini geliştirir[Peters ;1957, Redjarn;1958]

2.8. Fosfazen Türevlerinin Karakterizasyonu

2.8.1. Ultraviyole - Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Fosfazenler, spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yapmazlar. Farklı klorosiklofosfazenlerin UV spektrumları benzerdir ve hemen hemen halka büyüklüğüne bağlı olmadıkları görülür.

2.8.2 İnfrared (IR) Spektroskopisi

Moleküllerin elektronik yapılarını tahmin etmek için kullanılan en temel yöntemlerden biri FT-IR spektrofotometresidir. Genel olarak FT-IR spektrofotometresi fonksiyonlu grup analizi için kullanılmakla birlikte, son yıllarda grup teorisi ve moleküler orbital teorisinin; kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılmasına paralel olarak moleküllerin elektronik yapıları hakkında da oldukça fazla bilgi vermektedir. Kuantum mekaniksel hesaplamalar ile elde edilen orbital simetrisi verileri ile tahmin edilen gerilme titreşimlerinin, FT-IR spektrumundan elde edilen frekansları ile kıyaslanması molekülün orbital örtüşmeleri hakkında oldukça detaylı bilgi verebilmektedir. Böylelikle molekülün yapısı, değerlik orbitalleri ve hangi orbitallerin örtüştüğü konusunda kesin kararlar vermek ve molekülün yapısını tahmin etmek mümkündür [Breza; 2000, Luana; 2001].

Fosfazen bileşiklerinin IR spektroskopisi detaylı olarak araştırılmıştır. Trimerin IR spektrumunda $1150-1450 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kuvvetli P-N gerilme bandı önemlidir. Bu bandlar halka büyüklüğünün bulunmasında kullanılır. Bu bandların pozisyonu, bağlanan gurubun niteliğine bağlı olarak değişir. Trimer için P-N gerilme frekansı, elektronegativiteye karşı çizilirse lineer bir değişme gözlenmiştir. Bazı sıklık veya polifosfazenler için P-N gerilme frekansı değerleri Tablo2.7'de gösterilmiştir [Daasch; 1954].

Tablo 2.7 Siklik veya polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

Bileşik((NPCl ₂) _n)	n=3	n=4	n=5	n=6	n≈15,000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPEt ₂) _n	(1157)1225	1320	-	-	-
(NPPh ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
[NP(OMe) ₂] _n	1235,1275	1337	1340	1335	1250
[NP(OEt) ₂] _n	1225-1240	1320	-	-	1240
[NP(OPr ⁿ) ₂] _n	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OBu ⁿ) ₂] _n	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	1240,1280	1272	-	-	1270
[NP(OPh) ₂] _n	1160-1200, 1250-1250	1330- 1350	-	-	1240
[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	-	-	-

2.8.3. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

Bir çok kimyasal bileşikte olduğu gibi siklofosfazen türevlerinin yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan en başlıca tekniklerden biri Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) spektroskopisidir. Herhangi bir elementin manyetik alanda rezonans olabilmesi için yani NMR aktif olabilmesi için spin kuvantum sayısının sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bununla birlikte jromanyetik oran, bağlı bolluk gibi faktörler de NMR inceleme çalışmalarında önemli rol oynar. ³¹P çekirdeği bağlı bolluğu %100 ve spin kuantum sayısı I= ½ olan NMR aktif bir çekirdektir. Fosfazen bileşiklerine uygulanabilecek NMR teknikleri de NMR spektrometrelerinin gelişmesiyle birlikte artmıştır. ¹⁴N NMR tekniğinde çekirdek nükleer kuadropul genişlemesi, ¹⁵N NMR da ise çekirdeğin bağlı bolluğunun çok düşük olması nedeniyle pratikte uygulanmalarında güçlükler ortaya çıkmakla birlikte, fosfazenlerdeki mekanistik ve yapısal incelemeler için kullanılmaları kaçınılmazdır.

Fosfazen türevlerinin yapılarının belirlenmesinde ³¹P NMR tekniği son yıllarda yeterince gelişen NMR spektrometreleri sayesinde en çok bilgi sağlayan teknik olmuştur. Fosfazen bileşiklerinde süstitüe olmuş grubun ¹H NMR spektrumu ile süstitüe olmadan önceki ¹H NMR spektrumu yalnızca ³¹P çekirdeği ile eşleşen

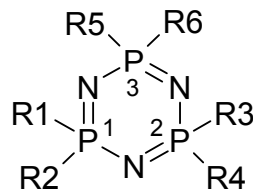
^1H çekirdeği yönüyle farklıdır. Bununla birlikte siklofosfazen bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu süstitüe olan grubun elektronik özellikleri ile oldukça yakından ilişkilidir[Krishnamurthy;1987]. Ayrıca kullanılan NMR problemlerinin yüksek sinyal/gürültü oranları ve birden fazla çekirdek için kullanılabilirlikleri HETCOR,COSY,NOE, NOESY gibi ileri NMR tekniklerinin yanında yapı hakkında önemli bilgiler sağlayan ^{31}P - ^1H eşleşmiş-eşleşmemiş, ^{31}P - ^{13}C eşleşmiş-eşleşmemiş NMR spektrumlarının alınmasına da olanak sağlamaktadır[Lopez-Ortiz; 1996].

Siklofosfazen halkası üzerindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri (δ =ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri halka üzerine süstitüe olan gruplara göre değişiklik göstermektedir. Örneğin tiyofosfazenlerin dış standart olarak %85 lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı ^{31}P NMR spektrumlarında kimyasal kayma değerleri δ =40-50 ppm aralığındadır. Bununla birlikte geminal veya spiro alkoksi ve amino fosfazenlerin kimyasal kayma değerleri genellikle δ = 0-10ppm aralığında değişmektedir. Klor ve fenil süstitüe siklofosfazenlerde ise kimyasal kaymalar hemen hemen aynı bölgede görülmektedir(δ =18-24ppm). ^{31}P Kimyasal kaymasındaki bu değişiklikler perdeleme etkisiyle ilgilidir. Tiyol süstitüe fosfazenlerin kimyasal kaymasının bu denli düşük alanda olması ise daha önce tiyoliz reaksiyonlarında bahsedilen polarlanabilirlik ve fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun halkadaki diğer atomlara doğru dağıtılmasıyla açıklanabilmektedir. Nitekim $^{14,15}\text{N}$ NMR incelemelerinde tiyofosfazenlerin halka içi azot atomlarının kimyasal kayma değerlerinin daha yüksek alana kayması böyle bir elektron dağılımının gerçekleştiği teorisini destekler.

Benzer şekilde daha küçük hacimli ve elektronegativitesi yüksek alkol ve amin gruplarının süstitüe olduğu fosfor atomlarında ise polarize olabilme özelliği azdır ve fosfor atomu üzerindeki elektron yoğunluğu halkaya dağıtılamaz. Halojen grupları indüktif etki ile fosfazen halkasından elektron çekerek fosfor çevresindeki elektron yoğunluğunu artırır. Bununla birlikte aromatik benzen halkası için hem indüktif hem de mezomerik etkiler göz önüne alınmalıdır. Fenil grubu fosfazen halkasına az da olsa elektron bağışında bulunurken, üzerinde oluşan manyetik anizotropi nedeniyle perdelene etkisini artırmaktadır. Böylelikle fenil süstitüe fosfazenlerin kimyasal kayma değerleri ile klor süstitüe fosfazenlerin kimyasal kayma değerleri hemen hemen aynı bölgede gözlenebilmektedir.

NMR spektrumlarındaki önemli bilgilerden bir diğeri de eşleşme sabitleridir. Siklofosfazenlerin $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri de süstitüe grubun elektronik özellikleri ile yakından ilişkilidir.

Heatley ve Todd fosfazen bileşiklerindeki $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitinin süstitüentin elektronegatifliğine bağlı olduğu görüşünü ortaya atmışlardır[Heatley and Todd;1966]. Finner ve Harris süstitüe $\text{N}_3\text{P}_3\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ (2.25) türü fosfazen bileşiklerinde $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitlerini tahmin edebilmek için süstitüentin elektronegativitesine (λ_{R} : R süstitüentinin elektronegatifliği) bağlı matematiksel bir formül geliştirmişlerdir[Finner;1967,Finner and Harris; 1970](2.26).



$$(2.25)$$

$$^2J_{(\text{P1NP3})} = (\lambda_{\text{R1}} + \lambda_{\text{R2}})(\lambda_{\text{R3}} + \lambda_{\text{R4}}) \quad (2.26)$$

Bu matematiksel formülde ilk terim P1 atomu(R^1, R^2), ikinci terim ise P2 atomu üzerindeki(R^3, R^4) süstitüenlerin elektronegatifliklerinin(λ) toplamıdır ve üçüncü fosfor atomu P3 üzerindeki süstitüentlerin (R^5, R^6) eşleşme sabiti üzerine etkisini dikkate alınmamaktadır. Nitekim fosfazen halkası üzerine fenil süstitüsüyonu geri kalan iki fosfor atomu arasındaki eşleşme sabitinde önemli ölçüde azalmaya neden olmaktadır. Dolayısıyla üçüncü fosfor atomu üzerindeki süstitüentin fenil olması durumunda bu matematiksel ifade gerçeği tam olarak yansıtmamakla birlikte bir çok siklofosfazen bileşiğinin 2 bağ öteden ^{31}P - ^{31}P eşleşme sabitlerinin ($^2J_{\text{PNP}}$) hesaplanmasında deneysel verilere yakın sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir[Allen ;1969, Allen;1971, Biddlestone ;1976, Shing ;1998].

$^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitlerinin daha doğru hesaplanabilmesi için bir çok deneysel veriden elde edilen bilgiler bu formüle bir düzeltme faktörü olarak ilave edilmiştir. Böylelikle elde edilen yeni matematiksel ifade daha doğru sonuçlar vermektedir [Fruchier,2005].

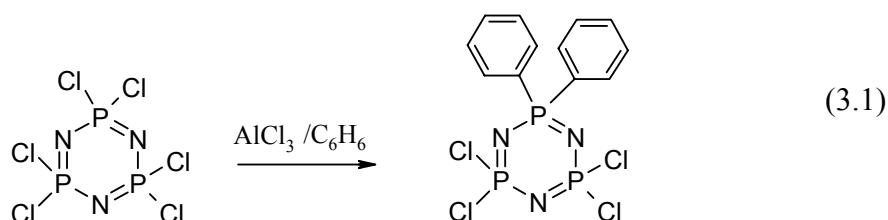
Pratik olarak fosfazen halkasından elektron çeken grupların $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitlerini yükselttiği halka üzerine elektron veren grupların ise düşürdüğü genellemesini yapmak mümkündür ve bu durum yukarıdaki matematiksel ifade ile uyum içerisindedir. Bu genellemeyi yaparken dikkate alınması gereken bir diğer nokta da süstitüe grubun elektronik özelliğinin siklofosfazen halkası üzerinde yaptığı etkidir.

Kiral siklofosfazenlerin yapılarının karakterize edilmesinde NMR kaydırma reaktiflerinin kullanılması [Chemical Solvating Agent (CSA) ve Chiral Shift Reagent (CSR)] yapısal incelemeler açısından oldukça önemlidir. Bilindiği gibi siklofosfazen bileşiklerinde fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerlidir dolayısıyla kiral özellik gösterme potansiyeli vardır. Fosfazenlerin kiral özellikleri ile ilgili ilk veriler 1962 yılında Shaw tarafından ortaya atılmakla birlikte son yıllara kadar yeterli ilgiyi görmemiştir. Bir siklofosfazen bileşiğinin mezo ve rasemik stereoizomerleri NMR kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilir. Fakat bu rasemik formdaki stereo izomerlerin polarize ışığı sağa yada sola çevirme(R,S) açısı hakkında bilgi vermez. Mezo formunda stereoizomerlerin olabilmesi için en az iki kiral merkez olması gereklidir ve bu merkezlerdeki süstitüentler aynı cinsten olup polarize ışığı birbirinin tersi yöne çevirmelidir. Bu durumda molekül kiral merkezleri olmasına rağmen optikçe aktiflik göstermez ve mezo olarak isimlendirilir. Kiral merkezlerin her ikisinin de polarize ışığı aynı yöne çevirmesi ile de optikçe aktif stereo izomerler oluşur. Bu tür kiral bileşikler genellikle %50-%50 oranında izomer karışımıdır ve bunlar “rasemik karışım” olarak isimlendirilirler. Kiral moleküllerin kimyasal yönden birbirinden farkı ise kiral reaktifler ile reaksiyona girme hızlarıdır. CSA veya CSR kiral özellik gösterdiklerinden dolayı rasemik karışım içerisindeki izomerlerden biri ile kompleks oluşturarak NMR spektrumunda piklerin kimyasal kaymasına etki ederler. Böylece rasemik stereoizomerler mezo formlarından NMR verileri yardımıyla farkedilebilirler [Yeşilot ;2003].

3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Arilasyon Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazetrien'in Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonu ilk olarak Bode ve Bach tarafından susuz alüminyumklorürün katalizör olarak kullanıldığı benzen içindeki reaksiyondur(3.1)[Bode and Bach; 1942]. Bode ve Bach bu reaksiyondan geminal difenil bileşiğini sentezleyerek elde ettikleri ürünü hidrolitik bozunma sonucu oluşan difenilfosfonikasit türevi üzerinden karakterize etmişlerdir.



Daha sonra Shaw, Accock ve Whells 1964 yılında Hekzaklorosiklotrifosfazetrien'in Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonlarını sistematik olarak inceleyerek $N_3P_3Cl_4Ph_2$, $N_3P_3Cl_2Ph_4$ ve $N_3P_3Ph_6$ bileşiklerini sentezlemişler ve elde ettikleri ürünleri benzer şekilde hidrolitik bozunma reaksiyonu sonucu oluşan fenilfosfonikasit türevleri üzerinden karakterize etmişlerdir[Shaw,1964]. Daha sonra F.R. Ahmed ve grubu $N_3P_3Cl_4Ph_2$, $N_3P_3Cl_2Ph_4$ ve $N_3P_3Ph_6$ bileşiklerinin yapılarını tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatarak, elektron veren fenil gruplarının halojenlerle yerdeğiştirmesi sonucu P-N bağ uzunluğunun, fenil sübtitüsyonu derecesi ile değişimini incelemiştir [Ahmed;1965, Ahmed;1966, Ahmed;1969].

Accock, Shaw ve Whells aynı zamanda fenil grubuna göre daha fazla elektron veren toluen ve fenil halkasından elektron çeken klorbenzen bileşiklerinin Friedel-Crafts reaksiyonlarını da inceleyerek , bir mono-sübtitüe klorbenzen türevi [$N_3P_3Cl_5(ClPh)$] ve geminal $N_3P_3Cl_{6-n}(XPh)_n$ ($n=2,4,6$; $X= Cl,Me$) bileşiklerini sentezleyerek oluşan ürünleri yine hidrolitik bozunma sonucu oluşan bis

klorofenilfosfonikasit ve bismetilfenilfosfonikasit türevleri üzerinden karakterize etmişlerdir.

Toluen ve klorbenzenin trimer ile olan Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerlerin oluşması muhtemeldir. Kosolapoff ve Huber Benzen, toluen ve klorbenzenin PCl_3 ile Friedel-Crafts reaksiyonlarını inceleyerek izomerlerin oluştuğunu göstermişlerdir [Kosolapoff,1947]. Kosolapoff %63 verimle *para*-metil-fenilfosfonikasit, %27 verimle *orto*- metilfenilfosfonikasit ve %10 verimle de *meta*- metilfenilfosfonikasit türevlerini sentezlemiştir [Kosolapoff, 1952].

Bununla birlikte Schmutzler *para*- ve *meta*-fenilfosfonik asit türevleri oranını sırasıyla %66 ve %33 olduğunu bulmuştur. Schmutzler, aynı zamanda klorbenzen ve bazı mono ve di süstitüe benzen türevlerinin de Friedel-Crafts reaksiyonlarını incelemiş, *para*- ve *meta*- izomerlerin oluştuğunu göstermiştir[Schmutzler, 1962].

R.M.Washburn etilbenzen, *p*-ksilen ve klorbenzen'in PCl_3 ile Friedel-Crafts reaksiyonlarını incelemiş, etilbenzen ile yüksek oranda *para*-etilfenilfosfonikasit türevini elde ederken az miktarda başka bir etilfenilfosfonik asit türevi oluştuğunu gözlemleyerek bu izomerin *meta*-etilfenilfosfonik asit türevi olabileceğini öne sürmüş ve etilfenilfosfonikasit türevlerinde izomer oranlarını 1/1.63 olarak belirlemiştir. *para*-ksilen ile sadece 1,2,4-dimetilfenilfosfonik asit türevini izole ederken, klorbenzen için *para*- ve *orto*- izomerlerin hemen hemen aynı oranda olduğunu, çok az miktarda da *meta*- izomer oluştuğunu gözlemiştir. Washburn çalışmasında günümüzde kalitatif analiz için pek tercih edilmeyen FT-IR spektrometrisinden faydalanmıştır [Washburn, 1961]. Bu alandaki çalışmalardan çıkan ortak sonuç *para*- süstitüsyonunun daha baskın olduğudur.

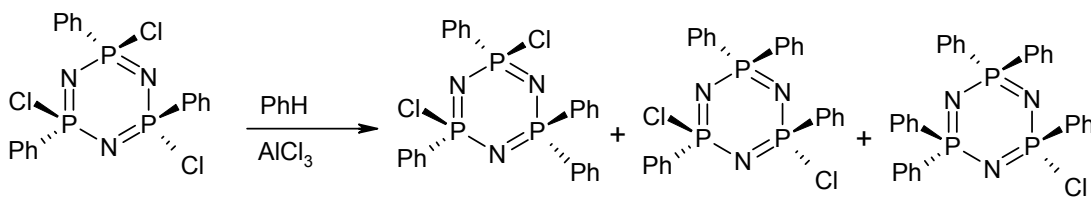
Acock, Shaw ve Whells 1964 yılındaki çalışmalarında, Kosolapoff ve Schmutzler'in çalışmalarını dikkate alarak, trimer gibi PCl_3 'e göre daha büyük bir molekülün Friedel-Crafts reaksiyonlarında genellikle *para*- süstitüe fosfazen türevleri oluşumunun baskın olacağını, bunun yanında diğer izomerlerin de oluşabileceğini ileri sürmüşlerdir . Nitekim, trimerin klorbenzen içerisinde $AlCl_3$ katalizörlüğündeki 4 günlük reaksiyonundan erime noktası 138-139°C olan $N_3P_3Cl_4(p-CIPh)_2$ bileşiğini %16 verimle izole ederken, erime noktası 118-120°C olan geminal $N_3P_3Cl_4(CIPh)_2$ türü bir bileşiği de %9 verimle izole edebilmişlerdir.

Acock, Shaw ve Whells *meta*-ksilen ve brombenzenin de trimer ile reaksiyonlarını inceleyerek, trimer ile *m*-ksilenin 10 saatlik reaksiyonundan izomerik bis(1,3-dimetil-fenil)tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiklerinin oluştuğunu

gözlemişlerdir. Brom benzen ile trimerin 6 saatlik reaksiyonunda ise 4-bromobifenil bileşiği ve bis(bromofenil)-tetraklorosiklofosfazatrien (e.n: 133-135°C) bileşiğini sentezlemişlerdir. Yine aynı reaksiyondan başka bir bromofenilfosfazen bileşiğini (e.n: 170-176°C) izole ederek yapısını tetrakis(bromofenil)-diklorosiklotrifosfazatrien olarak önermişlerdir.

1965 yılında C.J Morton heksaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts reaksiyonlarında geminal difenilfosfazen bileşiğinin %40 olan verimini artırmak için reaksiyon karışımına trietilamin (NEt_3) veya pridin gibi bir tersiyer amin eklemek suretiyle %76.5 verimle $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ bileşiğini sentezlerken, bunun yanısıra % 2.2 verimle $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ bileşiğini de elde etmiştir [Morton,1965].

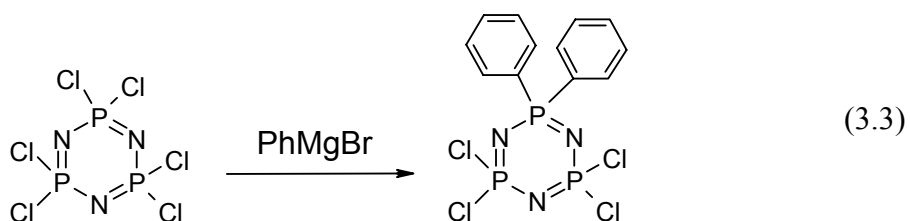
1965 yılında B.Gruskin *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3\text{Ph}_3$ bileşiğinin AlCl_3 varlığında benzen ile reaksiyonlarını inceleyerek, izomerik *cis*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ (e.n: 195-196°C) ve *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ (e.n: 169-170°C) ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$ (e.n: 152-154°C) bileşiklerini sentezlemiştir(3.2). Ayrıca bu reaksiyon sırasında başlangıç maddesi olarak kullanılan *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3\text{Ph}_3$ bileşiğinin AlCl_3 veya FeCl_3 varlığında *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3\text{Ph}_3$ ve *cis*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3\text{Ph}_3$ bileşiklerine dönüştüğünü tespit etmiştir [Grushkin, 1965].



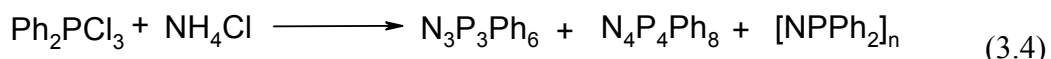
(3.2)

3.2. Diğer Fenilleme Teknikleri

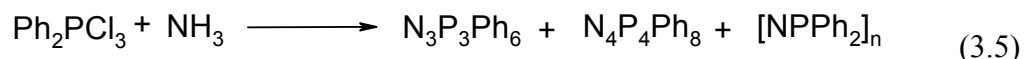
Hekzakisfenilsiklotrifosfazatrien bileşiği ilk olarak 1925 yılında Rosset tarafından PhMgBr ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonundan düşük bir verimle sentezlenebilmiştir (3.3) [Rosset; 1925]. Daha sonra Bode ve Thamer benzer yöntemlerle $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$ ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Ph}_8$ bileşiklerinin sentezlemişlerdir [Bode and Thamer; 1943].



1958 yılında E.A.Lawton fenil türevi fosfazenleri hazırlayabilmek için farklı iki yöntem önermiştir. Bu yöntemlerden birincisi difenilfosfortriklorürün sym-tetrakloroetan da amonyum klorür ile reaksiyonudur (3.4).



Lawton bu yöntemle $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$ ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Ph}_8$ bileşiklerini sırasıyla %4 ve %7 verimle sentezlemeyi başarmıştır. Lawton diğer bir yöntem olarak da difenilfosfortriklorür ile aşırı amonyağın reaksiyonunu incelemiştir(3.5). Lawton ikinci yöntemle polidifenilfosfazen $[\text{NPPh}_2]_n$ polimerik karışımını %65 verimle sentezlerken, bu karışımın içinden %7 verimle $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$ ve %48 verimle $\text{N}_4\text{P}_4\text{Ph}_8$ bileşiklerini sentezlemiştir [Lawton, 1958].



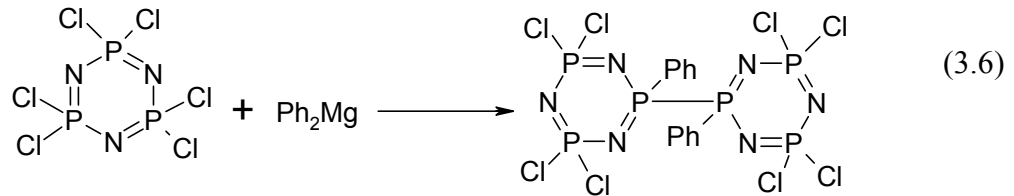
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Friedel-Crafts reaksiyonlarından genellikle geminal ürünler elde edildiği bilinmektedir. 1961 yılında F.S.Humeic ve I.I.Bezman, E.A Lawton tarafından kullanılan sentez yöntemine benzer bir yöntem ile geminal olmayan fenil türevi fosfazen bileşiklerini sentezlemeyi başarmışlardır. Humeic ve Bezman fenilfosfortetraklorür (PhPCl_4) ve amonyum klorürü (NH_4Cl) sym-tetrakloroetan içerisinde etkileştirerek (e.n: 161-163°C) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3\text{Ph}_3$ bileşiğini %26 verimle sentezlemiştir[Bezman *et al.*;1961].

Benzer şekilde 1962 yılında T.Moeller ve P.Nannelli başlangıç bileşiği olarak fenilfosfortetrabromür (PhPBr_4) ve amonyumbromürü (NH_4Br) sym-tetrakloroetan içerisinde etkileştirerek farklı iki kristal formda bulunan *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Ph}_3$ (e.n: 152-153°C ve 162-163°C) bileşiğini ve *cis*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Ph}_3$ (e.n: 190-195°C) bileşiğini sentezleyerek yapılarını ^{31}P NMR tekniği ile aydınlatmışlardır [Moeller *et al.*; 1962]. Daha sonra 1964 yılında B.Grushkin, M.G.Sanchez ve P.G.Rice PhPCl_4 ve NH_4Cl

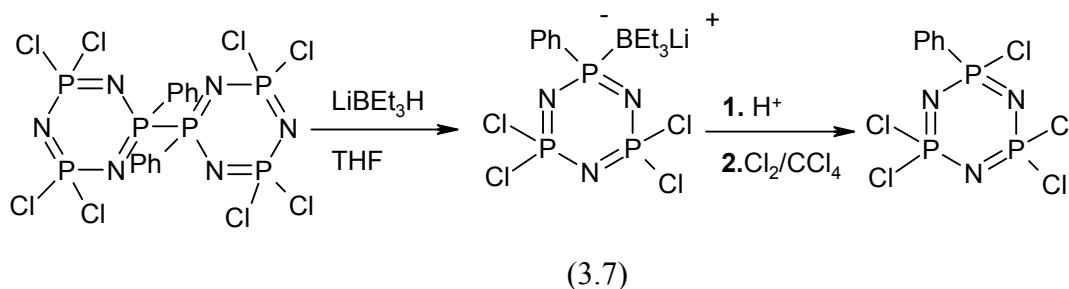
bileşiklerini klorbenzen, tetrakloroetan gibi farklı çözücülerde etkileştirerek $N_3P_3Cl_3Ph_3$ ve $N_4P_4Cl_4Ph_4$ bileşiklerini sırasıyla %18 ve % 32 verimle sentezleyerek *cis*- $N_3P_3Cl_3Ph_3$ (e.n: 191-192°C) ve *trans*- $N_3P_3Cl_3Ph_3$ (e.n: 158-159°C)bileşiklerini ^{31}P NMR tekniğini kullanarak karakterize etmişlerdir[Grushkin, 1964].

R.Keat, R.A. Shaw ve C. Stratton $PhPCl_4$ ve NH_4Cl bileşiklerinin halkalaşma reaksiyonlarını inceleyerek izomerik $N_3P_3Cl_3Ph_3$ ve $N_4P_4Cl_4Ph_4$ oluşumunun, reaksiyon şartları ile değiştiğini göstermişlerdir [R.Keat ; 1965]. Daha sonra G.J.Bullen izomerik $N_4P_4Cl_4Ph_4$ bileşiklerinin yapılarını tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatmasına rağmen, izomerik $N_3P_3Cl_3Ph_3$ bileşiklerinin tek kristal x-ışını incelemeleri yapılmamıştır [Bullen; 1972, Bullen; 1974 , Bullen et al.; 1974].

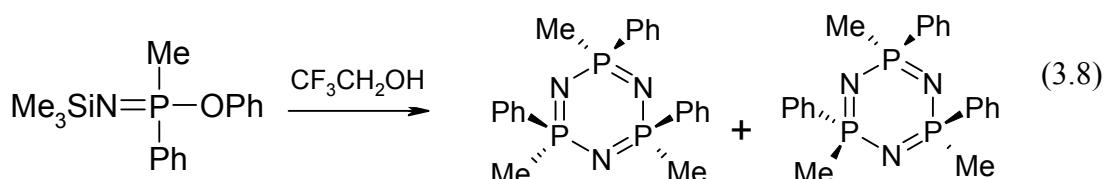
Rosset'in 1925 yılındaki çalışmasından sonra trimerin $PhMgBr$ ile reaksiyonu konusunda çok az araştırma olduğunun farkına varan Shaw ve Biddlestone 1969 yılında bu reaksiyon prosesi üzerine araştırmalarını yoğunlaştırarak çeşitli fenil sübstitüe siklik trimerik ve tetramerik fosfazen türevlerini sentezlemişlerdir[Biddlestone;1969, Biddlestone; 1970]. Daha sonra 1971 yılında difenil magnezyum reaktifi ile trimerin 1,4-diokzan içerisindeki reaksiyonundan fenil sübstitüe bisiklofosfazen türevini sentezlemişlerdir(3.6)[Biddlestone ; 1971].



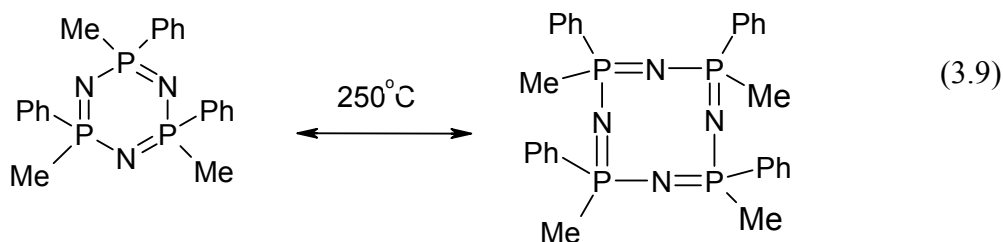
1983 yılında Allcock, Ph_2Mg reaktifi ile hazırlanmış bisiklofosfazen türevlerinin $LiBEt_3H$ katalizörlüğünde polimerizasyon reaksiyonlarını incelerken, bisiklik halkadaki P-P bağlarının koptuğunu ve oluşan fenilfosfazen-trietilborlityum kompleks bileşiğinin halojenleme reaksiyonu sonucu $N_3P_3PhX_5$ (X= Cl,Br,I) mono fenilhalojenofosfazen bileşiklerini sentezleyerek, $N_3P_3PhCl_5$ bileşiğinin yapısını tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatmıştır(3.7) [Allcock;1983].



2002 yılında Neilson ve arkadaşları sililfosforaniminlerin alkoller ile reaksiyonları sonucu fosfazen polimerlerini sentezlemeye çalışırken nongeminal $N_3P_3Me_3Ph_3$ *cis*- ve *trans*- izomerlerini elde ederek izomerlerin yapılarını tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır(3.8) [Neilson *et.al.*;2002].



Daha sonra Neilson ve arkadaşları sililfosforan iminler üzerinde çalışmalarına devam ederek $N_3P_3Me_3Ph_3$ bileşiğinden çıkarak $N_3P_3Et_3Ph_3$ bileşiğini sentezlemişlerdir[Neilson;2002]. 2003 yılında yine Neilson ve arkadaşları trimerik $N_3P_3Me_3Ph_3$ bileşiğinin termal polimerizasyonunu incelerken 200 - 250°C sıcaklık aralığında $N_3P_3Me_3Ph_3$ konsantrasyonu ile $N_4P_4Me_4Ph_4$ konsantrasyonu arasında bir dengenin olduğunu bulmuşlar ve *cis*- ve *trans*- $N_4P_4Me_4Ph_4$ bileşiklerinin yapılarını tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır (3.9)[Neilson *et al.*; 2003].



benzenin kaynama noktasında etkileştirilmesi ile geminal difenil bileşiği sentezlenebilirken, geminal tetrafenil bileşiğinin sentezi için 6 haftalık bir reaksiyon süresi gerekmektedir. Bunun yanında heksakisfenilsiklofosfazen türevini yüksek verimle sentezleyebilmek için çelik otoklavda ve 150°C sıcaklıkta 48 saatlik bir reaksiyon süresi gereklidir.

Artan fenilasyon derecesi ile reaksiyon hızının yavaşlama sebebi; fosfazen halkasına eklenen fenil grubundan dolayı elektrofilin oluşturulacağı fosfazen bileşiğinin reaktif merkez sayısındaki azalma, katyonun büyümesi ve katalizörün HCl ile deaktive edilmesi olarak gösterilmiştir. Nitekim, C.J. Morton'un Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonlarındaki verimi ve AlCl₃'ün etkinliğini artırmak için reaksiyon ortamına tersiyer bir amin bazı ilavesinin oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Fakat amin bazı ilavesi de arilasyon derecesini artırmada çok fazla etkili olmamıştır.

Fosfazen halkasındaki azot atomunun bazik özellik gösterdiği bilinmektedir ve izopropilamin süstitüe fosfazen bileşiklerinin HCl tuzları ilk olarak Wagner tarafından izole edilebilmiştir [Wagner; 1968 ,Wagner; 1971]. Bu durum Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonlarında açığa çıkan HCl ile trimer molekülüne göre daha bazik olan fenilfosfazen bileşiğinin halka azotları arasında bir kompleks oluşumuna neden olabileceği fikrini akla getirmektedir. Nitekim, C.J. Morton'un çalışması HCl molekülünü reaksiyon ortamından uzaklaştırma prensibine dayanmaktadır.

2005 yılında Heston trimerin, GaCl₃ ve AlCl₃ ile heksandaki kompleksleşme reaksiyonlarını incelemiştir [Heston; 2005]. Friedel-Crafts reaksiyonları için önerilen ara geçiş halindeki reaktif kompleks, iyonik olmasına karşın Heston, trimerin halka azot atomuna bağlı lewis asit komplekslerini sentezlemiştir. Fenilasyon reaksiyonlarında nongeminal ürün elde edilmemekle birlikte Allcock tarafından izole edilen fenilpentaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin tek kristal x-ışını kırınımı tekniği ile çözülen yapısı incelendiğinde fenil süstitüe fosfor atomuna bağlı olan Cl atomunun P-Cl bağının diğer P-Cl bağlarından daha uzun olduğu görülmektedir. Dolayısıyla ilk fenil grubunun süstitüsyonundan sonra ikinci fenil grubu daha hızlı bir şekilde süstitüe olmakta ve süstitüsyon geminal yoldan ilerlemektedir. Diğer yandan Heston tarafından izole edilen komplekste halka azotuna komşu olan fosfor atomu üzerindeki P-Cl bağları kısalmaktadır. Böylelikle AlCl₃ fosfor atomu üzerindeki Cl atomunu daha zor koparmaktadır. Heston'un GaCl₃ ve AlCl₃ ile heksan içerisinde gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu elde ettiği

kompleksler, reaksiyon şartı bakımından Friedel-Crafts reaksiyonlarından oldukça farklı olmasına rağmen artan fenilasyon derecesi ile yavaşlayan reaksiyon hızını açıklamakta şimdilik yeterli görünmektedir.

3.4. Aminofosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

Siklofosfazenlerin benzen ile Friedel-Crafts reaksiyonlarından non geminal ürünler elde edilemez. Bununla birlikte $N_3P_3Cl_4(NR_2)_2$ türü non-geminal amino fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları incelendiğinde fenil gruplarının öncelikle $PCl(NR_2)$ grubundaki Cl atomuyla yer değiştirdiği görülmüştür.

1964 yılında I.I.Bezman, C.T.Ford ve F.E.Dickson başlangıç bileşiği olarak (e.n: 106°C) *cis*- $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ bileşiğinin benzen ile Friedel-Crafts reaksiyonu incelendiğinde *cis*- ve *trans*- $N_3P_3Cl_2Ph_2(NMe_2)_2$ bileşiklerini elde etmiştir [Bezman; 1964]. Daha sonra R.A.Shaw ve R.Keat $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ bileşiğinin *cis*- ve *trans*- izomerlerini inceleyerek Bezman'ın kullandığı başlangıç bileşiğinin *cis*- $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ (e.n:86°C) değil *trans*- $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ (e.n:106°C) olduğunu bulmuşlardır[Keat and Shaw;1965].

Çeşitli $N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$ ve $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ türevlerinin tek kristal x-ışınları kırımını ile çözülmüş yapıları incelendiğinde $PCl(NMe_2)$ gruplarındaki P-Cl bağ uzunluğunun (2.033-2.068Å) PCl_2 gruplarındaki P-Cl bağ uzunluğundan (1.987-2.014Å) daha uzun olduğu görülmüştür [Ahmed; 1980,Ahmed; 1972, Pollard;1972, Ahmed; 1975].

1973 yılında R.A.Shaw, S.Das, B.C.Smith tarafından çeşitli klorodimetilaminofosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları sistematik olarak incelendiğinde, *cis*- ve *trans*- $N_3P_3Cl_2Ph_2(NMe_2)_2$ bileşikleri düşük verimle sentezlenirken, $N_3P_3Cl_2(NMe_2)_4$ bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonundan fosfazen türevi ürün elde edilememiş, difenil- ve trifenilmetan yan ürünlerinin oluştuğu görülmüştür[Das,1973]. Bunun yerine benzer bir reaksiyon mekanizmasına sahip olan $N_3P_3Cl_2(pip)_4$ bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonlarından $N_3P_3Ph_2(pip)_4$ bileşiği yan ürün oluşmaksızın yüksek verimle sentezlenebilmiştir [Hills;1964, Das;1974].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Maddenin Adı	Firma Adı	Katalog No	Özellik
Benzen	Merck	101782	Ekstra saf, >99,5%
Toluen	Merck	108323	Ekstra saf, >99 %
Klor benzen	Merck	8.01791	Sentez için, >99%
Diklormetan	Merck	106049	Ekstra saf, >99%
Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf, >96%
Petrol Eteri	Fluka	77380	Saf, k.n 40-70°C
Piridin	Merck	107462	Ekstra saf, >99%
Alüminyum Klorür	Merck	801082	Sentez için, >98%
Silikajel 60	Merck	107734	(0.063-0.200mm)
1,3-propandiol	Merck	807481	Sentez için, 98%
2,2-dimetil-1,3-propandiol	Merck	803507	Sentez için, 98%
Tersiyer Bütilamin	Merck	801546	Sentez için, 99%
Tiyofenol	Merck	808159	Sentez için, 98%
Sodyum Hidrür	Merck	814552	Sentez için, >60%
Sodyum Sülfat	Merck	106649	Susuz, 99%
Trimer	Fluka	79562	Saf, >98%
Tetrahidrofuran	Merck	822306	Sentez için, >99%

4.2.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler

Tablo 4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler

Adı	Modeli	Bulunduğu yer
FT- Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Kütle Spektrometresi	Agilent-1100	TÜBİTAK-ATAL
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Erime Noktası Tayin Cihazı	Mettler Toledo FP81HT	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
NMR Spektrometresi	Varian 500MHZ	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
X-Işını difraktometresi	Enraf Nonius Cappa CCD	Southampton Üniversitesi, Kimya Bölümü
Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	Mettler Toledo DSC822°	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Termo Gravimetrik Analiz Cihazı(TGA)	Metler Toledo TGA851	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümü
Isıtma Ünitesi	Linkam TMS 93	
Soğutma Ünitesi	Linkam LNP	

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Genel İşlemler

Bütün deneyler, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Cam malzemeler, içlerinde bulunan havada olabilecek eser miktardaki su buharını uzaklaştırmak için bek alevinde kızdırılıp içinden argon gazı geçirilerek, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka ve kolon kromatografisi tekniği kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

5.1.1. Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF'e , H₂ gazı çıkışı olmayıncaya dek sodyumhidrür eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Hazırlanması

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

5.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

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

5.2. Deneyler

TABLO 5.1 Tez çalışması kapsamında Sentezlenen Bileşikler

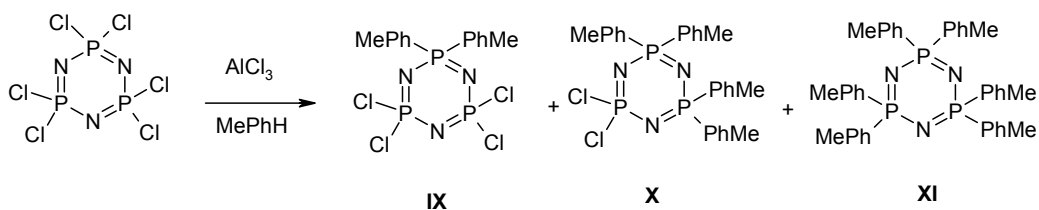
Sıra No	Bileşik No	Görünüşü	Kapalı Formülü Molekül Ağırlığı Erime Noktası	Yapısı
1	I	Beyaz Kristal	$C_3H_6O_2Cl_4N_3P_3$ (350.8) 160°C	
2	II	Beyaz Kristal	$C_5H_{10}O_2Cl_4N_3P_3$ (378.8) 157°C	
3	III	Beyaz Kristal	$C_{10}H_{20}Cl_2N_3O_4P_3$ (410.1) 187°C, 212°C	
4	IV	Beyaz Kristal	$C_8H_{20}Cl_4N_3P_3$ (421.0)	
5	V	Beyaz Kristal	$C_{12}H_{10}S_2Cl_4N_3P_3$ (495.1) 107°C	
6	VI	Beyaz Kristal	$C_{12}H_{10}Cl_4N_3P_3$ (430.9) 96°C	
7	VII	Beyaz Kristal	$C_{24}H_{20}Cl_2N_3P_3$ (514.2) 142°C	
8	VIII	Beyaz Kristal	$C_{36}H_{30}N_3P_3$ (597.5) 232-233°C	
9	IX	Beyaz Kristal	$C_{14}H_{14}Cl_4N_3P_3$ (459.02) 125°C	
10	X	Beyaz Kristal	$C_{28}H_{28}Cl_2N_3P_3$ (569) 156/174°C	

11	XI	Beyaz Kristal	$C_{42}H_{42}N_3P_3$ (682) 232-233°C	
12	XII	Beyaz kristal	$C_{12}H_8Cl_6N_3P_3$ (499) 138-139°C	
13	XIII	Beyaz Kristal	$C_{24}H_{16}Cl_6N_3P_3$ (652) 189°C	
14	XIV	Beyaz Kristal	$C_{36}H_{24}Cl_6N_3P_3$ (801) 233°C	
15	XV	Beyaz Kristal	$C_{15}H_{16}O_2Cl_2N_3P_3$ (434.1) 168°C	
16	XVI	Beyaz Kristal	$C_{17}H_{20}O_2Cl_2N_3P_3$ (462.2) 194-195°C	
17	XVII	Beyaz Kristal	$C_{20}H_{30}Cl_2N_5P_3$ (504.3) 118-120°C	
18	XVIII	Beyaz Kristal	$C_{24}H_{20}S_2Cl_2N_3P_3$ (578.4) 122°C	
19	XIX	Beyaz Kristal	$C_{17}H_{20}Cl_2O_2N_3P_3$ (461) 115°C	
20	XX	Beyaz Kristal	$C_{19}H_{24}N_3P_3O_2Cl_2$ (490) 62-68°C	
21	XXI	Beyaz Kristal	$C_{26}H_{24}N_3P_3S_2Cl_2$ (605) 101-103°C	

22	XXII	Beyaz Kristal	$C_{22}H_{34}N_5P_3Cl_2$ (532) 102-105°C	
23	XXIII	yağimsı	$C_{15}H_{14}Cl_4N_3O_2P_3$ (503)	
24	XXIV	Beyaz Kristal	$C_{17}H_{18}Cl_4N_3O_2P_3$ (529) 139.8°C	
25	XXV	Beyaz Kristal	$C_{24}H_{18}Cl_4N_3P_3S_2$ (645) 116-117°C	
26	XXVI	Beyaz Kristal	$C_{20}H_{28}Cl_4N_5P_3$ (571) 133°C(DSC)	

Bu tez çalışması kapsamında ^{31}P NMR verilerinin doğru bir şekilde kıyaslanabilmesi için Tablo 5.1’de verilen I,II,III,IV,V,VI,VII,VIII,XV,XVI,XVII ve XVIII bileşikleri literatür verilerine göre yeniden sentezlendi. Bileşik II literatürde belirtilen yöntemle sentezlenirken, yanı sıra III bileşiği de reaksiyon karışımından izole edildi. Elde edilen bileşiklerin yapıları erime noktası, ^{31}P , 1H NMR yöntemleriyle doğrulandıktan sonra ^{31}P NMR verileri bu çalışmada kullanıldı [Deutsch;1988,Al-Madfa;1990, Alkubasi;1989, Shaw;1965, Carrol;1966, Shaw;1964, Al-Madfa; 1988]. Bu bileşiklere ait ^{31}P NMR spektrumları Ek.14 de ve ^{31}P NMR verileri Tablo 5.3.1’ de verilmiştir.

5.2.1 Toluen İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu



Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (20g , 57,5 mmol), 500ml lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 200 ml toluen içinde çözüldü. Çözelti toluenin kaynama noktası yakınına kadar ısıtıldıktan sonra ortama (15g , 112,35 mmol) AlCl_3 ilave edildi ve reaksiyon karışımı toluenin kaynama noktasında geri soğutucu altında 80 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 500ml lik buharlaştırma balonuna alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün karışımı 200 ml kuru THF ile çözüldü , buz banyosuna alındı ve içerisinde bulunan aşırı AlCl_3 'ü hidroliz etmek için gaz çıkışı olmayıncaya dek damla damla saf su ilave edildi (15ml). Reaksiyon karışımı Na_2SO_4 ile kurutularak süzülde ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 200 ml petrol eteri (40-60°C) ile iki kere ekstrakte edildi ve çözücü uzaklaştırılarak hekzan/DCM(4:1) sisteminde kolon kromatografisi uygulandı, 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien (IX), 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetrakis(metilfenil)siklotrifosfazatrien (X) ve 2,2,4,4,6,6-hekzakis(metilfenil)siklotrifosfazatrien (XI) bileşikleri elde edildi. Elde edilen hafif sarı renkli bileşik IX petrol eteri içinde kristallendirildi (2g ; en :110-119°C, %28). Bileşik IX'un yapısı, kütle (**Spektrum 5.1**), ^{31}P NMR (**Spektrum 5.2**, **Spektrum 5.3**) ve tek kristal X-Işınları kırınımı(**Şekil5.2**) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

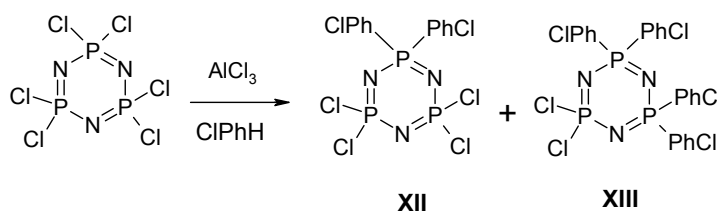
Elde edilen bileşik X DCM:Hekzan:Petroleteri (1:1:2) sisteminde kristallendirildi(0.2g;en:156 ve174°C, 2.4%). X bileşiğinin yapısı kütle(**Spektrum 5.4**), ^{31}P NMR (**Spektrum 5.5**, **Spektrum5.6**) spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı(**Şekil 5.4**) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Bileşik XI farklı çözücü sistemlerinde kristallendirilmeye çalışıldı ve THF: *n*-hekzan (1:2) sisteminde kristallendirildi (6g ; en:232-233°C; %40). Elde edilen kristallerden X-ışınları için uygun olanların incelenmesiyle iki farklı izomer (**Şekil 5.6a**, **5.6b**) ve bir metilfenil-fenil türevi fosfazen bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

(Şekil 5.7). Bileşik XI'in yapısı; kütle (Spektrum 5.7), ^{31}P NMR (Spektrum 5.8, Spektrum 5.9) spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı teknikleriyle aydınlatıldı.

5.2.2 Klor Benzen İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu

a) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)siklotrifosfazatrien ve 2,2-dikloro-4,4,6,6-tetrakis-(klorofenil)siklotrifosfazatrienin sentezi



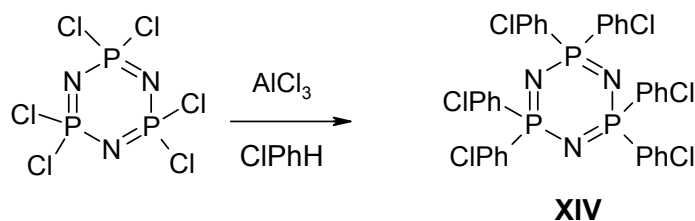
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (20g , 57,5 mmol), 500ml lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 150 ml klorbenzende çözüldü. Çözelti klorbenzenin kaynama noktası yakınına kadar ısıtıldıktan sonra AlCl_3 (15g , 112,35 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı klorbenzenin kaynama noktasında geri soğutucu altında 4 gün ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 500ml lik buharlaştırma balonuna alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kahverengi reaksiyon karışımı, 200 ml kuru THF de çözüldü ve buz banyosuna alındı. Reaksiyon karışımına aşırı AlCl_3 'ü hidroliz etmek için gaz çıkışı olmayıncaya dek damla damla saf su ilave edildi(15ml). Karışım Na_2SO_4 üzerinden kurutularak süzülde ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 100 ml petrol eteri (40-60°C) ile iki defa ekstrakte edildi ve çözücü uzaklaştırıldı. Hareketli faz olarak *n*-hekzan/DCM(4:1) sisteminin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile XII ve XIII bileşikleri reaksiyon karışımından izole edildi.

Elde edilen hafif sarı renkli bileşik XII petrol eteri içinde kristallendirildi (1,5g ;en :138-139°C, %15). Bileşik XII'nin yapısı; kütle(Spektrum 5.10), ^{31}P NMR (Spektrum 5.11, Spektrum 5.12) spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı (Şekil 5.10) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Elde edilen ürün XIII petroleteri içerisinde kristallendirildi (1,6g; en:189°C, 12%) ve yapısı; kütle (Spektrum 5.13), ^{31}P NMR (Spektrum 5.14, Spektrum 5.15)

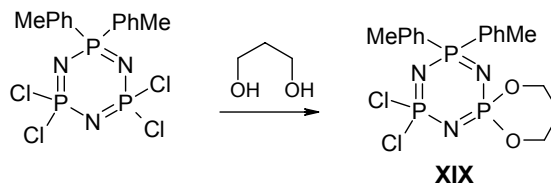
spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı (Şekil 5.12) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

b) Hekzakis-(klorofenil)siklotrifosfazatrien'in Sentezi :



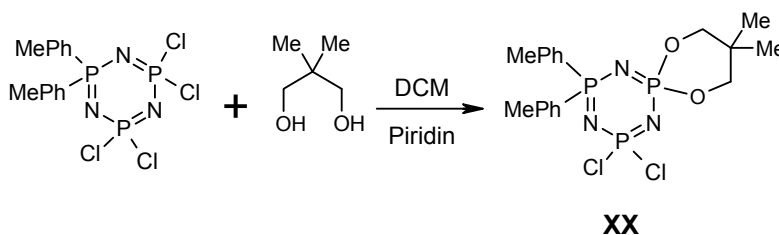
Literatür verilerine göre hekzafenilsiklotrifosfazatrien'in sentezi daha az süstitüe olmuş fenil türevlerinin sentezine göre daha uzun reaksiyon süresi gerektirmektedir [Shaw,1964]. Yine literatür verilerine göre; heksaklorosiklotrifosfazatrien 10g (28,7mmol) ve $AlCl_3$ 7,5g (61,7mmol), klorbenzen (75ml) içinde geri soğutucu altında 11 günlük reaksiyon süresi uygulanarak etkileştirildi, fakat yapılan TLC incelemelerinde literatürde belirtilen tamamen süstitüe olmuş trimer türevinin oluşmadığı, daha çok tetrakis klorofenil süstitüe trimer türevinin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı 6 hafta karıştırılmaya devam edildi ve ana ürün olarak tetrakis-klorofenil süstitüe (V) trimer türevinin yanında hekzakis(klorofenil)siklotrifosfazatrien'in oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımına deney 5.2.2 a' da kullanılan genel işlemler uygulandı. Hareketli faz olarak *n*-hekzan /DCM(4:1) sisteminin kullanıldığı silikajel dolgululu kolon kromatografisi ile XIV bileşiği reaksiyon karışımından izole edildikten sonra hareketli faz *n*-hekzan /DCM (1:1) olarak değiştirildi ve hekzakis-(klorofenil)siklotrifosfazatrien (XIV) reaksiyon karışımından izomer karışımı olarak izole edildi ve petroleteri/benzen(2:1) sisteminde kristallendirildi (1,22g ; en:233 °C; % 5,3). Hekzakis-(klorofenil)siklotrifosfazatrien (XIV) bileşiğinin izomer karışımı hareketli faz olarak 97/3 *n*-hekzan:THF sisteminin kullanıldığı normal faz HPLC kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve üç farklı izomerin karışımı olduğu görüldü. Elde edilen bileşiklerin yapısı kütle (Spektrum 5.16), ^{31}P NMR (Spektrum 5.17, Spektrum 5.18, Spektrum 5.19, Spektrum 5.20, Spektrum 5.21) spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı(Şekil 5.15) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.3. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in 1,3-propandiol ile reaksiyonu



100ml lik armudi balonda 20ml kuru THF içerisinde çözülmüş olan 1,3-propandiol (0.15g; 2.15mmol) üzerine NaH (0.174g ; 4.3mmol) ilave edilerek disodyum-1,3-propandiolat hazırlandı ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis-(metilfenil)-siklotrifosfazatrien (1 g ;2.17mmol)'in 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 40ml kuru THF'deki çözeltisine damla damla ilave edildi . Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi (TLC sistemi :THF/Hekzan (2:3)) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in bitmesiyle 120 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımının döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırıldı ve hareketli faz olarak THF/Hekzan(2:3) sisteminin kullanıldığı kolon kromatografisi ile ayrıldı. Elde edilen ürün (XIX) DCM:Petrol eteri (1:2) sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı (0.8g ;en:115°C; %80). Bileşik XIX'un yapısı; ³¹P NMR (Spektrum 5.22, Spektrum 5.23) spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları kırınımı (Şekil 5.18) tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

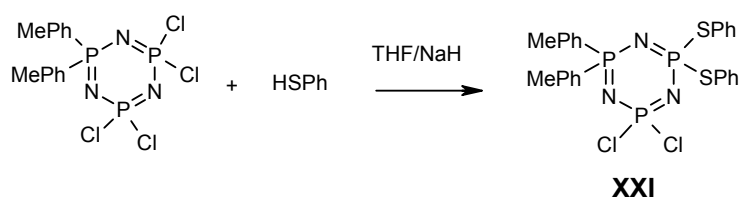
5.2.4. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in 2,2-dimetil-1,3-propandiolle reaksiyonu



2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien (1 g ;2.17mmol)'in 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 20ml DCM de çözüldü üzerine 20ml

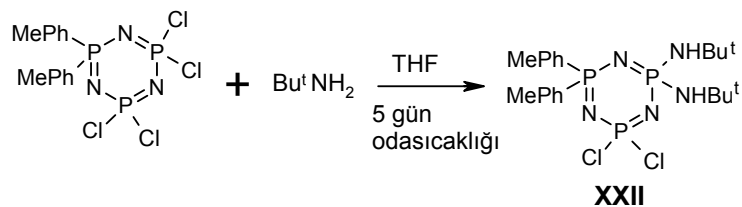
DCM de çözülmüş 2,2-dimetil-1,3-propandiol (0.2g ; 1.9mmol) ve piridin (0.3g ; 3.8mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi fakat reaksiyon olmadığı görülünce 3 saat sonra DCM'in kaynama noktasında geri soğutucu altında ısıtmaya başlandı. 5 gün sonra reaksiyon bitirildi, G4 filtreden süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı DCM/ *n*-hekzan (2:3) sisteminde kolon kromatografisi tekniğiyle ayrıldı. Bileşik XX nitrometan içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı (0.82g; en:62-68°C; %77) ve yapısı; kütle (**Spektrum 5.24**) ve ³¹P NMR (**Spektrum 5.25**, **Spektrum 5.26**) teknikleriyle aydınlatıldı.

5.2.5. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien'in tiyofenol ile reaksiyonu



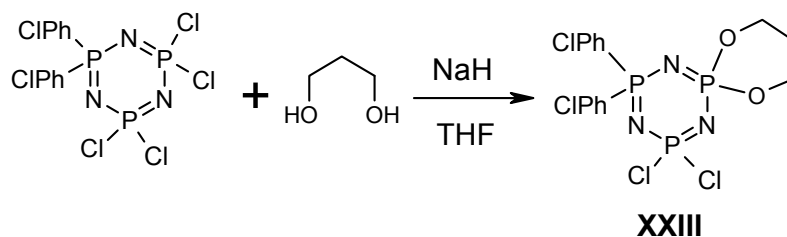
2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien (1 g ;2.17mmol)'in 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 20ml kuru THF içinde çözüldü ve üzerine tiyofenol (0.67ml; 6.45mmol) ilave edildi. NaH (0.26g ; 6.54mmol) 20ml kuru THF'de reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra durduruldu. Süzüldü ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Karışım, elüent olarak DCM/ *n*-hekzan (1:1) kullanılarak kolon kromatografisi tekniğiyle ayrıldı ve bileşik XXI elde edildi. Bileşik XXI DCM/petrol eteri (1:1) sisteminde kristallendirildi (0.7g; en: 101-103°C; %53). Bileşik XXI'in yapısı; kütle (**Spektrum 5.27**), ³¹P NMR (**Spektrum 5.28**, **Spektrum 5.29**) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden (**Şekil 5.21**) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.6. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien ile tersiyerbütülinin reaksiyonu



2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(metilfenil)-siklotrifosfazatrien (1,61 g ; 3.5mmol) 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 5ml kuru THF'de çözüldü ve üzerine 10ml ^tBuNH₂ (10ml, 6.9g; 94.5mmol) ilave edildi. 4 gün oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyon yapıldı. Süzüldü ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı elüent olarak DCM/hekzan(5:4) sisteminin kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve bileşik XXII yağsı olarak elde edildi (1,2g; %64,5) ve nitrometanda kristallendirilerek saflaştırıldı (en : 102-105°C). Bileşik XXII 'nin yapısı; kütle (Spektrum 5.30) ve ³¹P NMR (Spektrum 5.31, Spektrum 5.32) teknikleriyle aydınlatıldı.

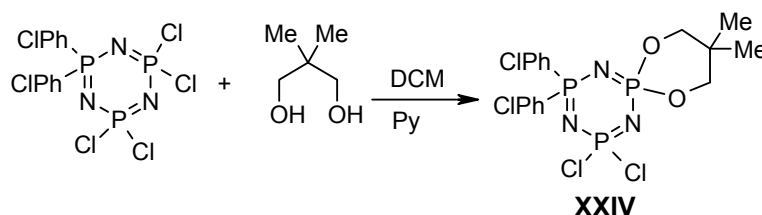
5.2.7. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in 1,3-propandiol ile reaksiyonu



1,3-propandiol (0.13g; 1.9mmol) 20ml kuru THF 'de çözüldü ve üzerine NaH (0.153g ; 3.8mmol) ilave edilerek 1,3-propandiolün di-sodyum tuzu hazırlandı. Hazırlanan sodyum tuzu, 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)siklotrifosfazatrien (1 g ; 2.0mmol)'in 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 40ml kuru THF'de çözülmüş olan çözeltilisine ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında

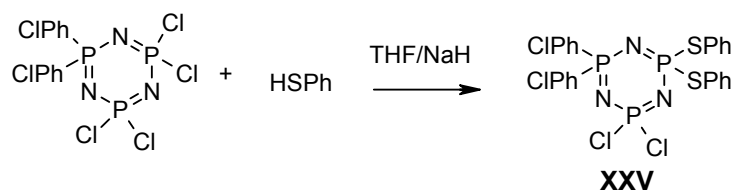
karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi [TLC sistemi :THF/Hekzan (2:3)] ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)siklotrifosfazatrien'in bitmesiyle 24 saat sonra sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı THF/Hekzan(2:3) sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı (0.8g ; %80). . Elde edilen ürün (XXIII) çeşitli çözücü sistemlerinde kristallendirilmeye çalışıldı fakat kristallenme gerçekleşmedi. Bileşik XXIII 'ün yapısı; kütle (**Spektrum 5.33**) ve ³¹P NMR (**Spektrum 5.34**, **Spektrum 5.35**) teknikleriyle aydınlatıldı..

5.2.8. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile reaksiyonu



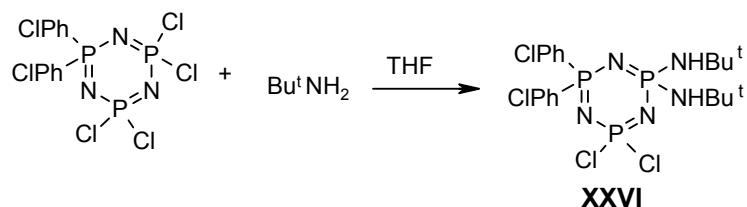
2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis(*p*-klorofenil)siklotrifosfazatrien (1 g ;2.0mmol) 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 10ml DCM içinde çözüldü üzerine 10ml DCM de çözülmüş 2,2-dimetil-1,3-propandiol (0.2g ; 1.9mmol) ve piridin (0.3g ; 3.8mmol) 5 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 5 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı DCM/Hekzan(2:3) sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı silikajel dolgululu kolon kromatografisi tekniğiyle ayrıldı ve bileşik XXIV elde edildi. Bileşik XXIV DCM/Hekzan (2/3) sisteminde kristallendirildi(0.185g; en:139,8°C; %17,5). Bileşik XXIV 'ün yapısı; kütle (**Spektrum 5.36**), ³¹P NMR (**Spektrum 5.37**, **Spektrum 5.38**) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden (**Şekil5.25**) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.9. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien'in tiyofenol ile reaksiyonu



2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien (0.99 g ; 2.0 mmol) 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 20ml kuru THF içinde çözüldü ve üzerine tiyofenol (0.60ml; 6.00 mmol) ilave edildi. NaH (0.24 g ; 6.5mmol) 20ml kuru THF'de reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra durduruldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Karışım elüent olarak DCM/Hekzan(2:1) sisteminin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile ayrıldı ve bileşik XXV elde edildi. Bileşik XXV DCM/petrol eteri (1:1) sisteminde kristallendirildi(0.385 g ; en: 116,6°C; %29,8). Bileşik XXV'in yapısı; kütle (Spektrum 5.39), ³¹P NMR (Spektrum 5.40, Spektrum 5.41) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden (Şekil5.27) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.2.10. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)siklotrifosfazatrienin tersiyerbütülamın ile reaksiyonu



2,2,4,4-tetrakloro-6,6- bis(klorofenil)-siklotrifosfazatrien (0,9 g ; 1,8mmol) 100ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda 10ml kuru THF'de çözüldü ve üzerine 5ml Bu^tNH₂ (5ml, 3,45g; 47,25mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 26 saat THF'in kaynama noktasında karıştırıldı, G4 filtreden süzüldü ve döner

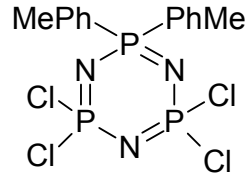
buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı hareketli faz olarak DCM/hekzan(5:4) sisteminin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniğiyle ile ayrıldı ve bileşik XXVI yağsı olarak elde edildi. Bileşik XXVI DCM/Hekzan (1/3) sisteminde kristallendirildi(0,58 g ; en:133 °C ; %56,4). Bileşik XXVI 'nın yapısı; kütle (**Spektrum 5.42**), ³¹P NMR (**Spektrum 5.43, Spektrum 5.44**) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden (**şekil5.29**) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

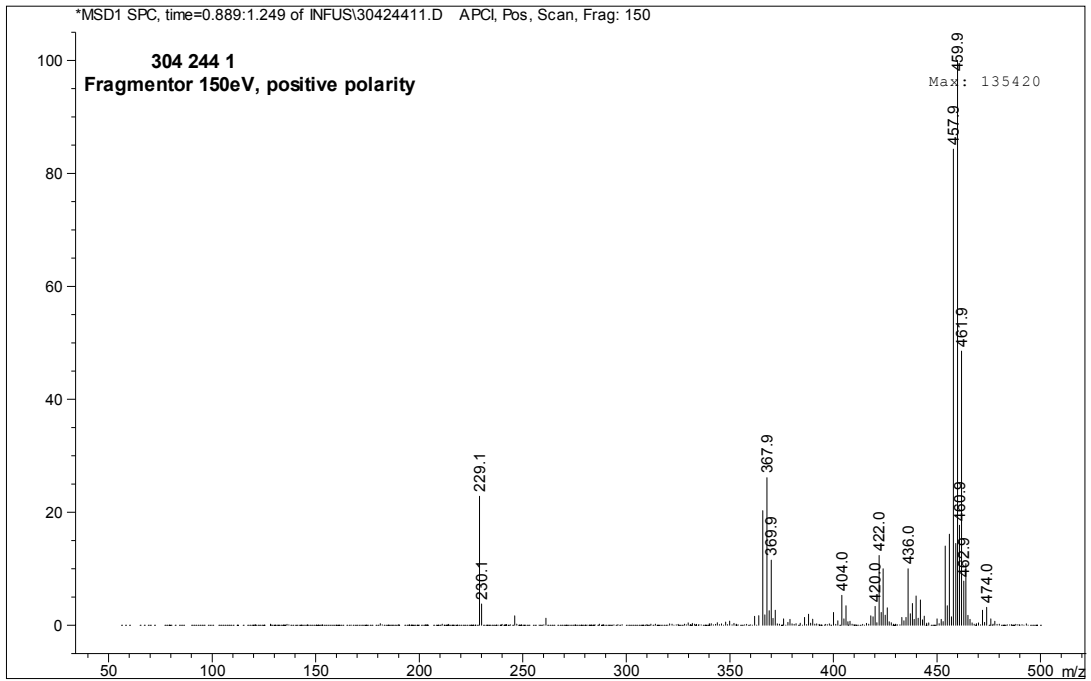
Tablo 5.3.1. I,II,III,IV,V ve XVI,XVII,XVIII,XIX bileşiklerinin ^{31}P NMR Verileri

Bileşik No / Yapısı	$\delta\text{P}_{\text{Ar}_2}$	$\delta\text{P}_{\text{Cl}_2}$	$\delta\text{P}_{\text{R}}$	$^2\text{J}_{\text{P}_{\text{ArCl}}}$	$^2\text{J}_{\text{P}_{\text{RAR}}}$	$^2\text{J}_{\text{P}_{\text{RCl}}}$
I 	-	24,40	3,58	-	-	69,0
II 	-	24,53	3,21	-	-	68,7
III 	-	26,6	9,14	-	-	68,9
IV 	-	19,72	2,39	-	-	44,9
V 	-	20,60	49,03	-	-	5,4
XV 	22,49	22,34	5,88	16,9	35,3	44,9
XVI 	22,86	22,66	5,68	16,5	34,8	45,8
XVII 	19,21	17,6	4,01	21,8	18,9	33,3
XVIII 	19,64	18,65	45,28	13,1	12,2	4,7

5.3.1. (IX) Bileşiminin Yapı Analizi

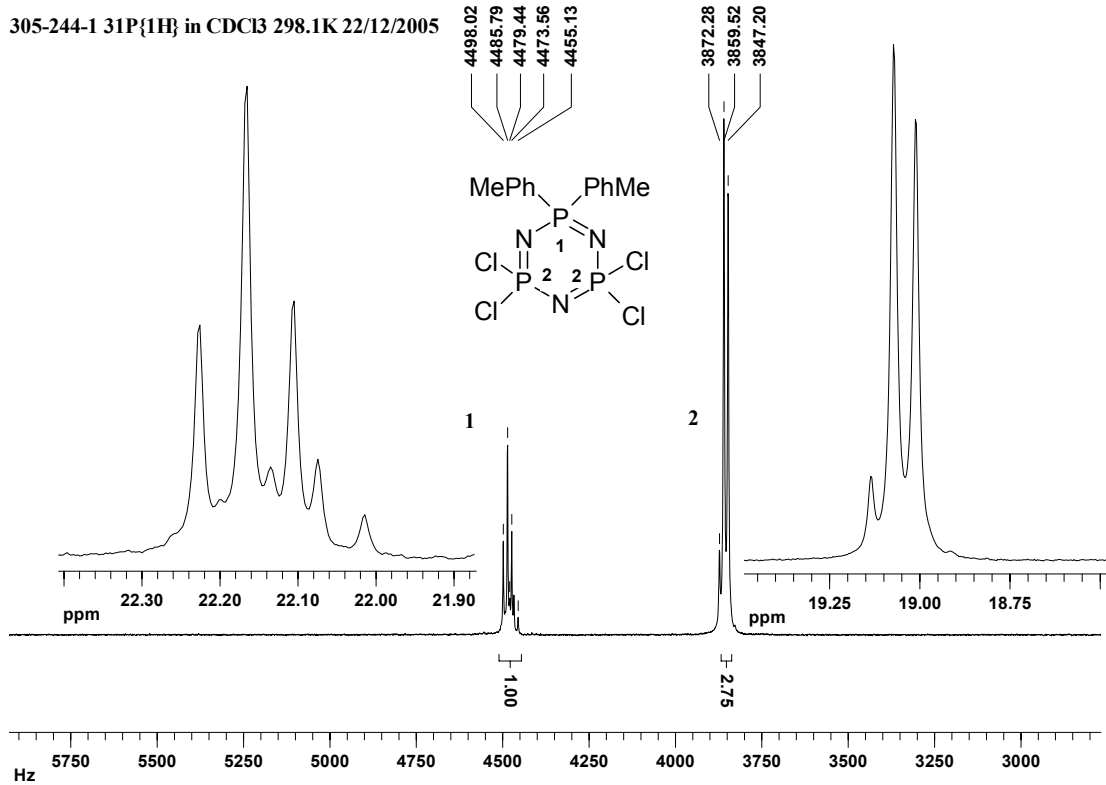


Şekil 5.1 IX bileşiminin yapısı



Spektrum 5.1. IX Bileşiminin APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu

Bileşimin (IX) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 459.9m/z moleküler iyon pikidir ve beklenen değerler ile uyum içindedir (Spektrum 5.1).

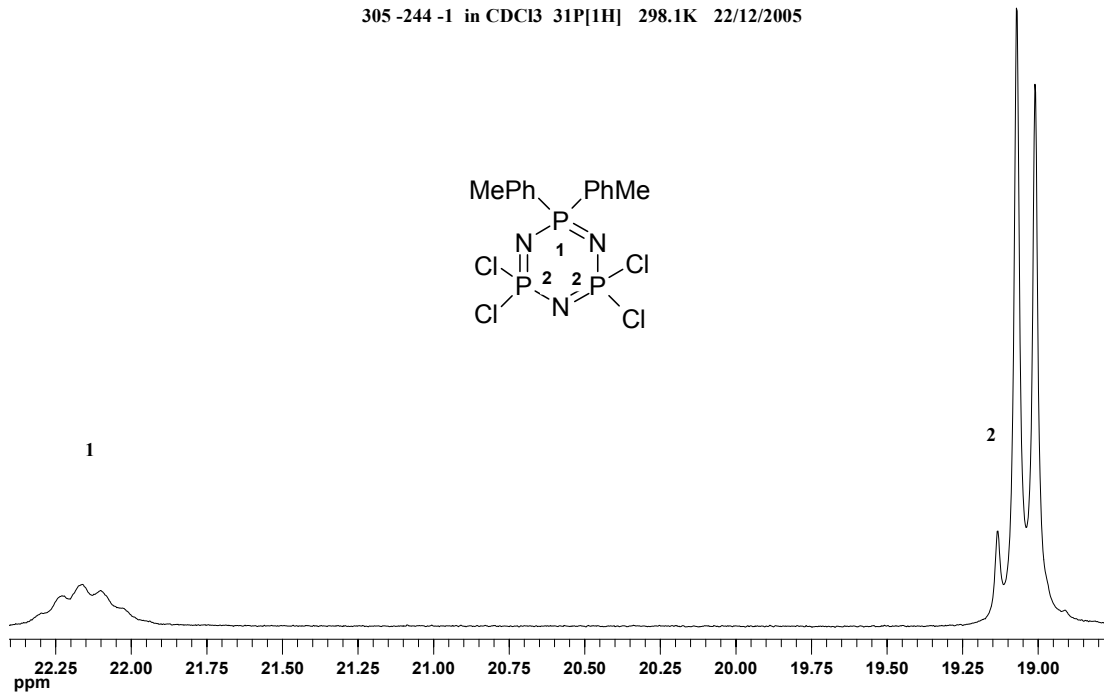


Spektrum 5.2. IX Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin (IX) 298 °K de CDCl_3 de alınan **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AX_2 türü bir spektrumdur. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2\text{J}_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.2** de verilmiştir.

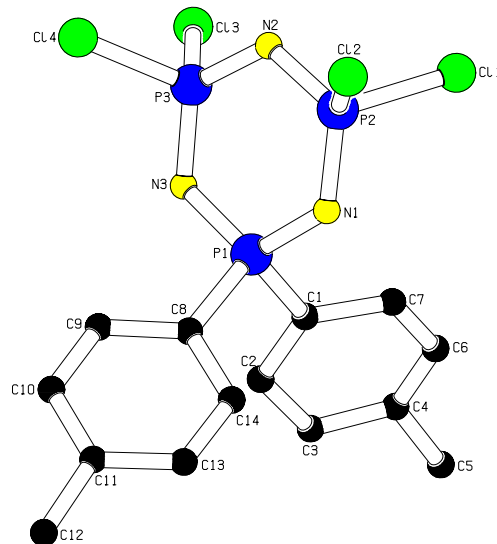
Tablo 5.3.2 IX bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu verileri

Bileşik IX	δP_1 ppm	δP_2 ppm	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz
	22.2	19.0	12.23

305 -244 -1 in CDCl₃ 31P[1H] 298.1K 22/12/2005

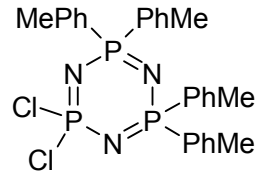
Spektrum 5.3. IX Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşiğın (IX) 298 °K de CDCl₃ de alınan protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu AX₂ türü bir spektrum olup yapıyı desteklemektedir.



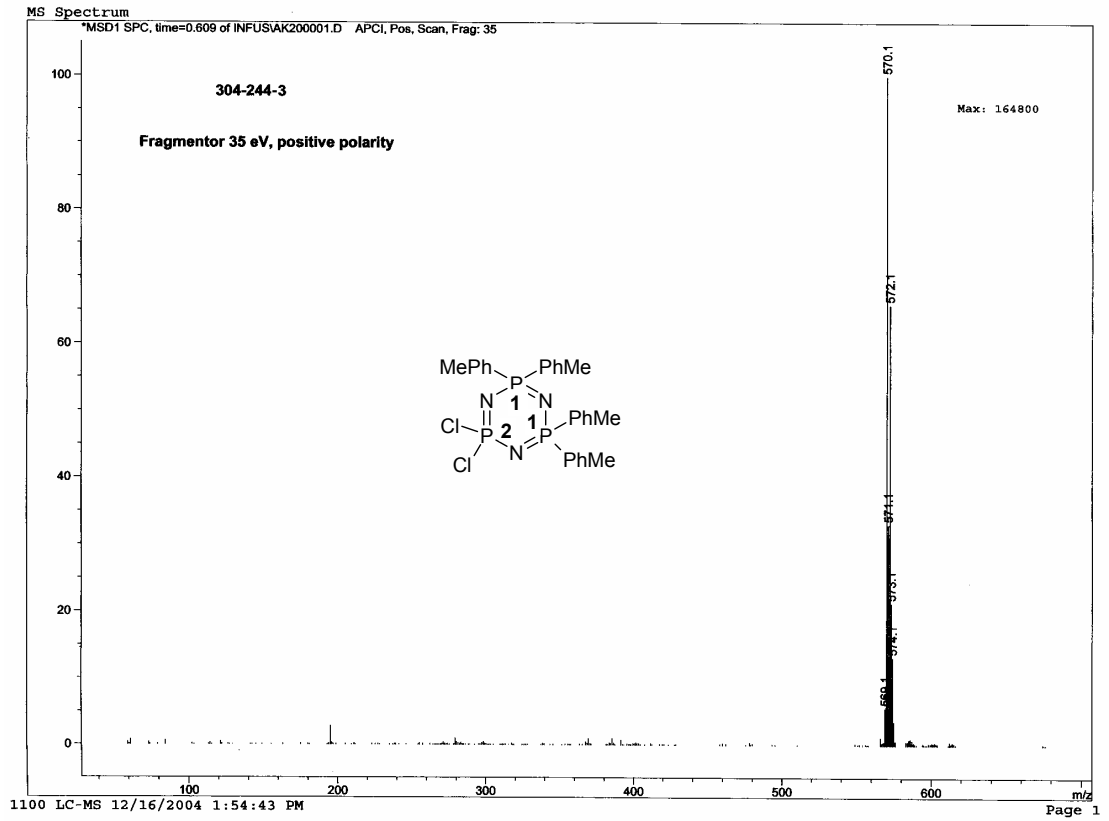
Şekil 5.2. IX bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülmüş yapısı

5.3.2 (X) Bileşiminin Yapı Analizi

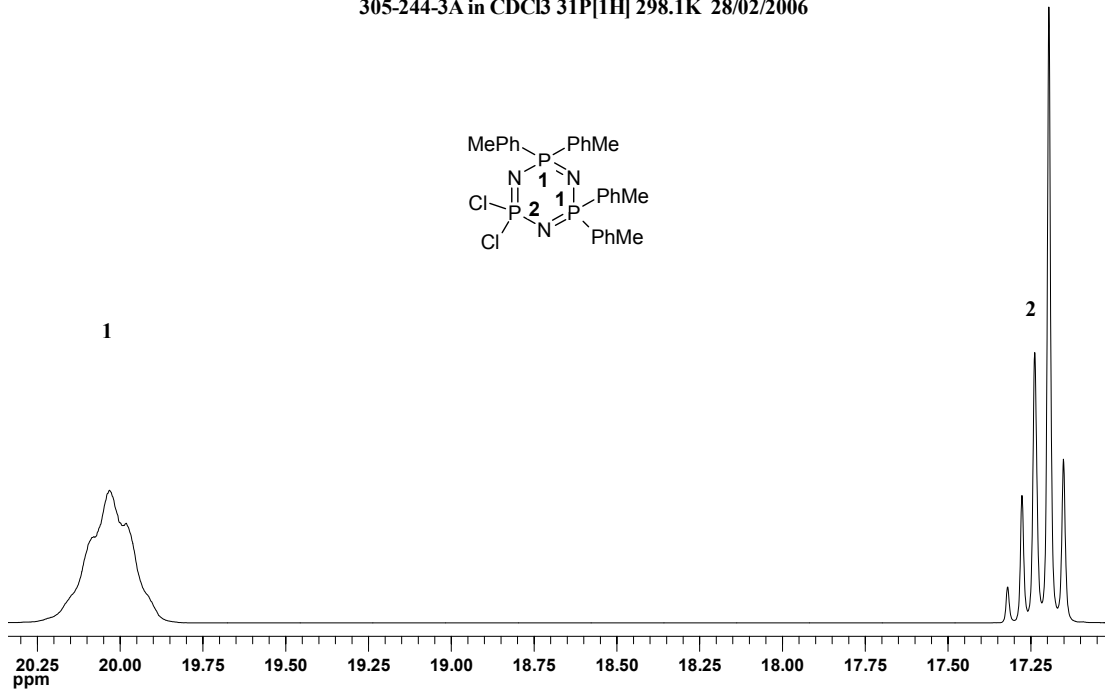


Şekil 5.3 X bileşiminin yapısı

Bileşimin (X) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 570.1m/z moleküler iyon pikidir ve beklenen değerler ile uyum içindedir (**Spektrum 5.4**).

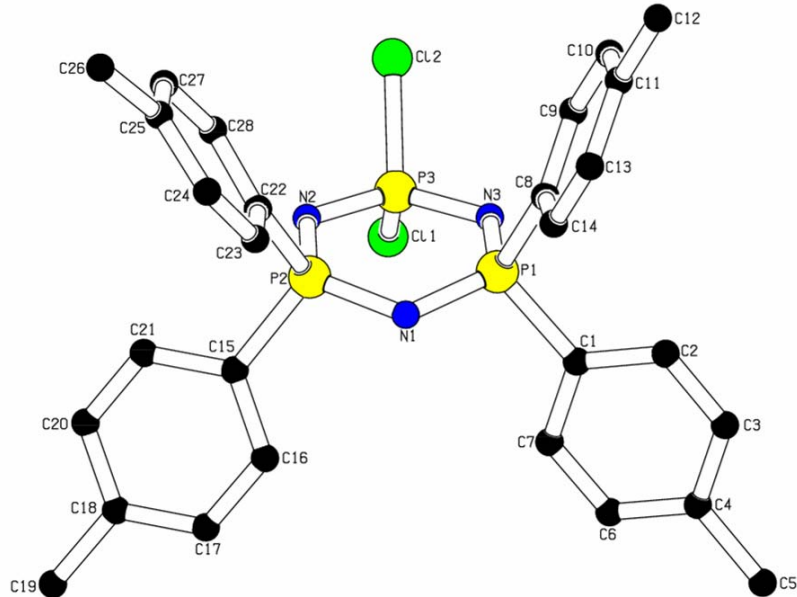


Spektrum 5.4. X bileşiminin APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu

305-244-3A in CDCl₃ 31P[1H] 298.1K 28/02/2006

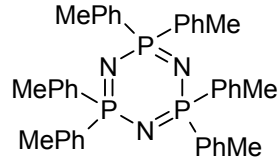
Spektrum 5.6. X Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşiğin (X) 298.1°K de CDCl₃ de alınmış **protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu** yapıyı desteklemektedir.

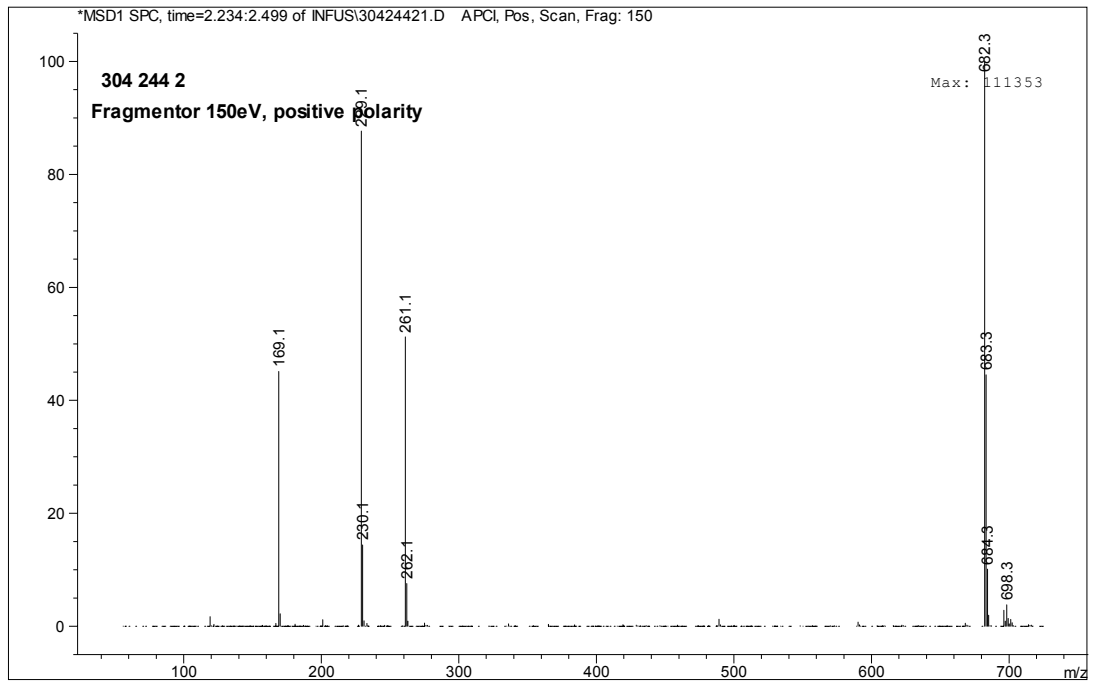


Şekil 5.4. X bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülmüş yapısı

5.3.3.(XI) Bileşiminin Yapı Analizi

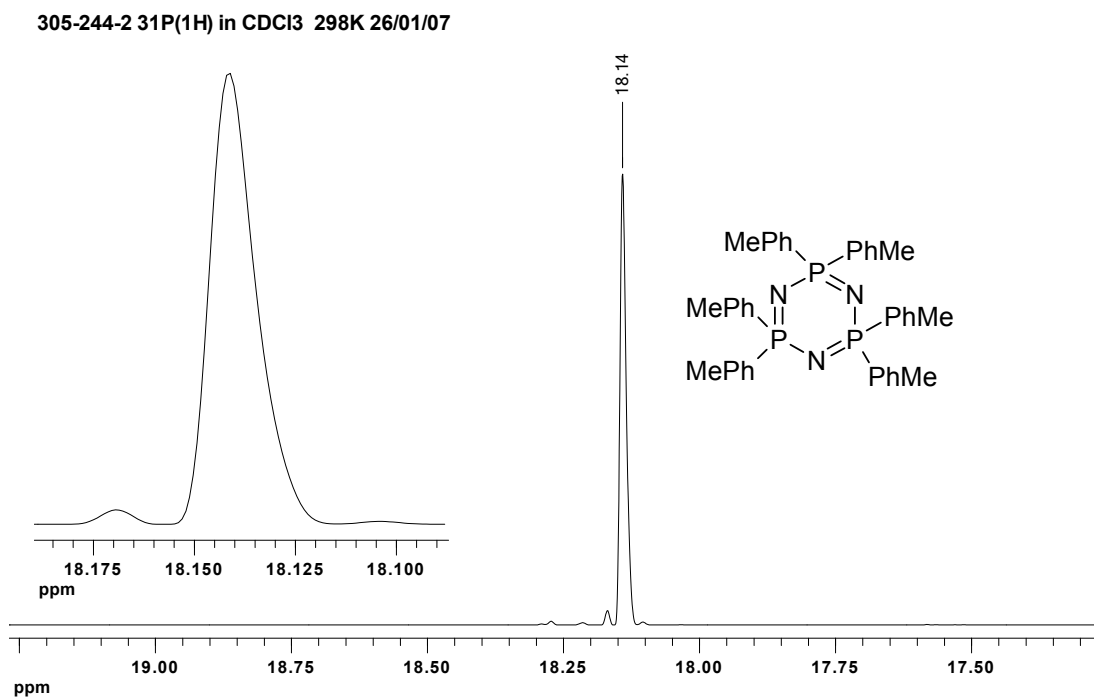


Şekil 5.5 XI bileşiminin yapısı



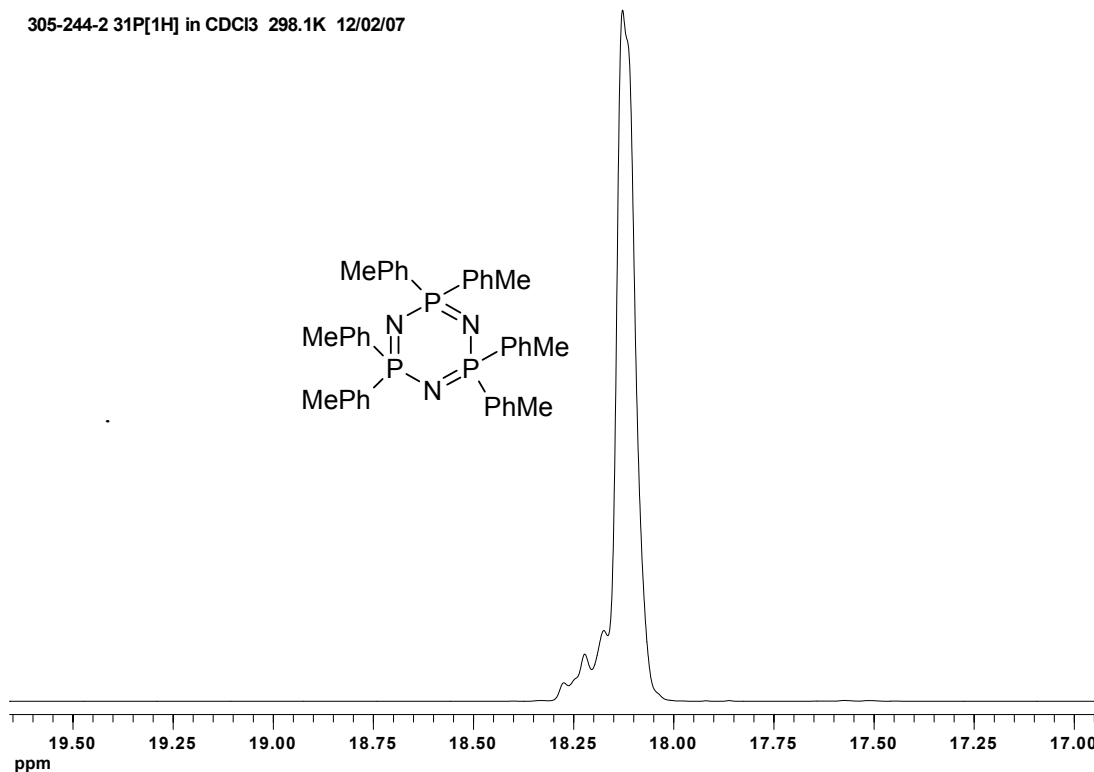
Spektrum 5.7. XI bileşiminin APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu

Bileşimin (XI) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 682.3m/z moleküler iyon pikidir ve beklenen değerler ile uyumludur (Spektrum 5.7).



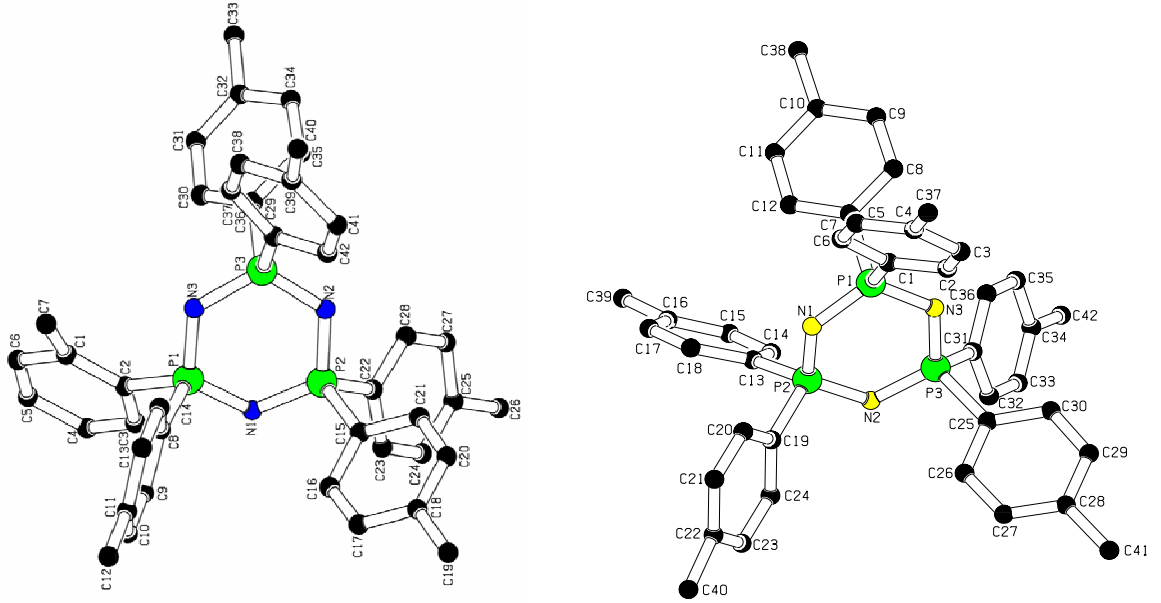
Spektrum 5.8. XI Bileşğinin Protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğın (XI) 298.1°K de CDCl_3 de alınmış **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** A_3 spin sistemindedir.

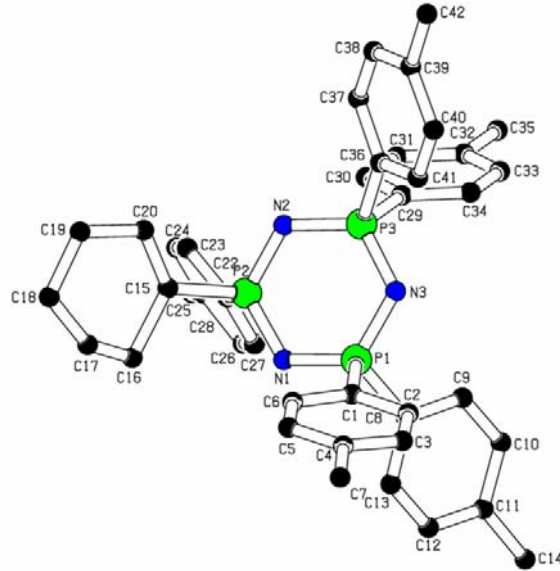


Spektrum 5.9. XI Bileşğinin Protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğin (XI) 298.1°K de $CDCl_3$ içerisinde alınmış **protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** yapıyı desteklemektedir.

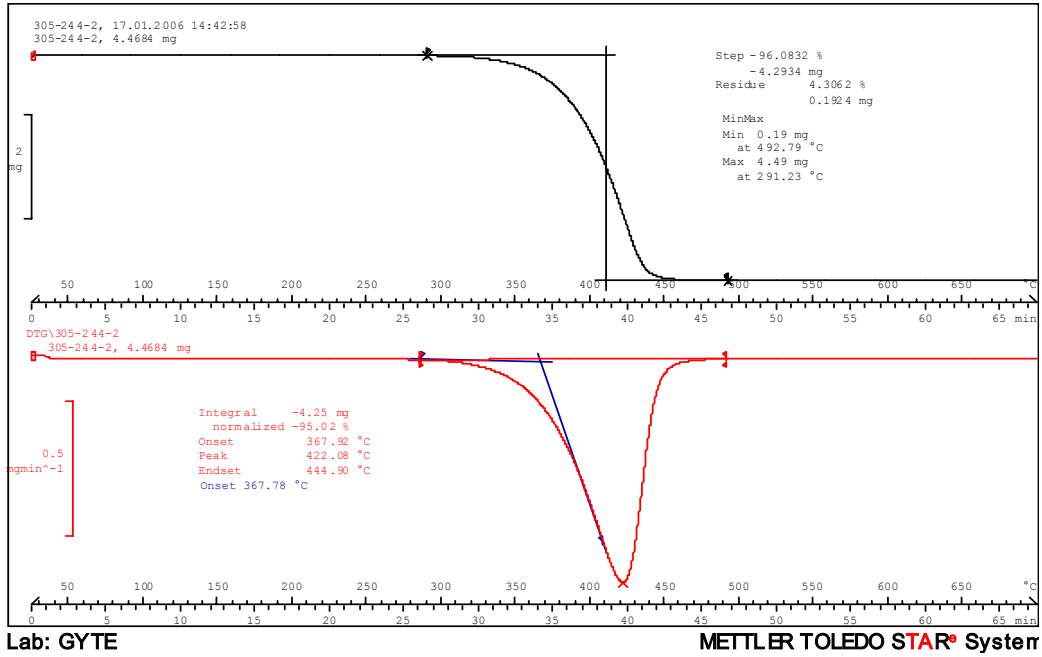


Şekil 5.6. XI bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyile çözülmüş yapıları ;
a) Pentakis (p-metilfenil)-(o-metilfenil) siklotrifosfazatrien izomeri **b)** Hezkakis-(p-metilfenil) siklotrifosfazatrien izomeri



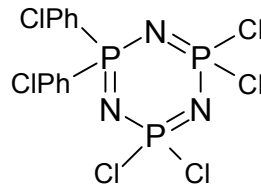
Şekil 5.7. 2,2,4,4,6-pentakis (4-metilfenil)-6-fenil- siklotrifosfazatrien bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyile çözülmüş yapısı

Bileşğin (XI) termal özellikleri TGA ve DSC sistemleriyle de incelendi. XI bileşiğine ait TGA termogramı(Şekil 5.8) incelendiğinde 291°C de bozunmaya başladığı ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 492°C de ağırlığının %96 sını kaybettiği gözlenmektedir.

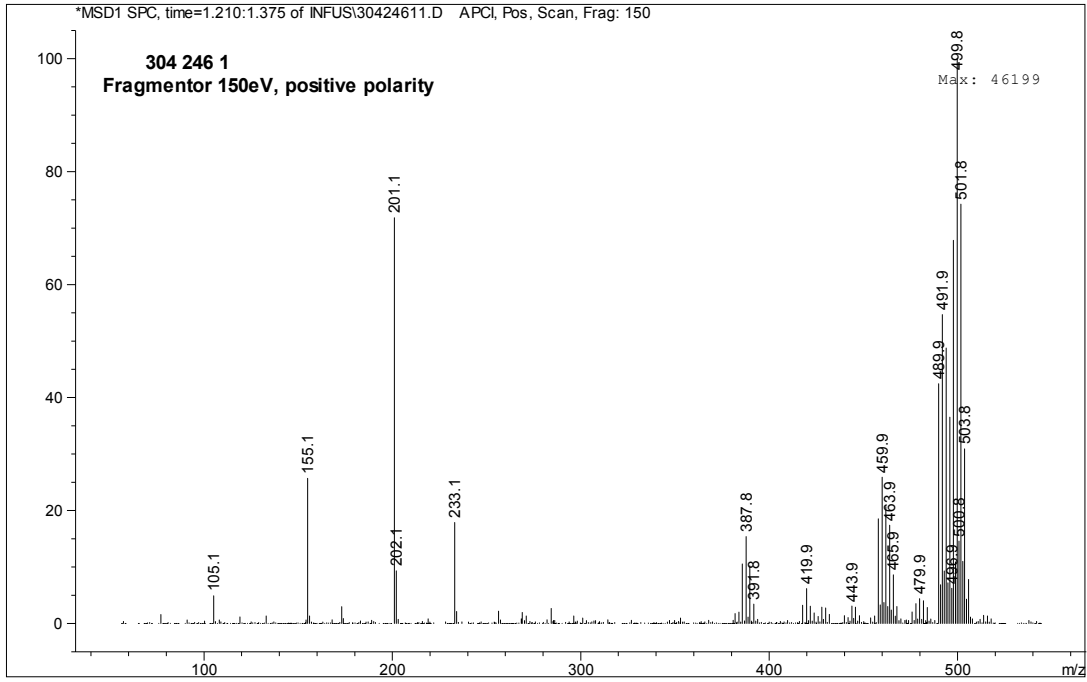


Şekil 5.8. XII bileşğinin TGA termogramı

5.3.4.(XII) Bileşğinin Yapı Analizi

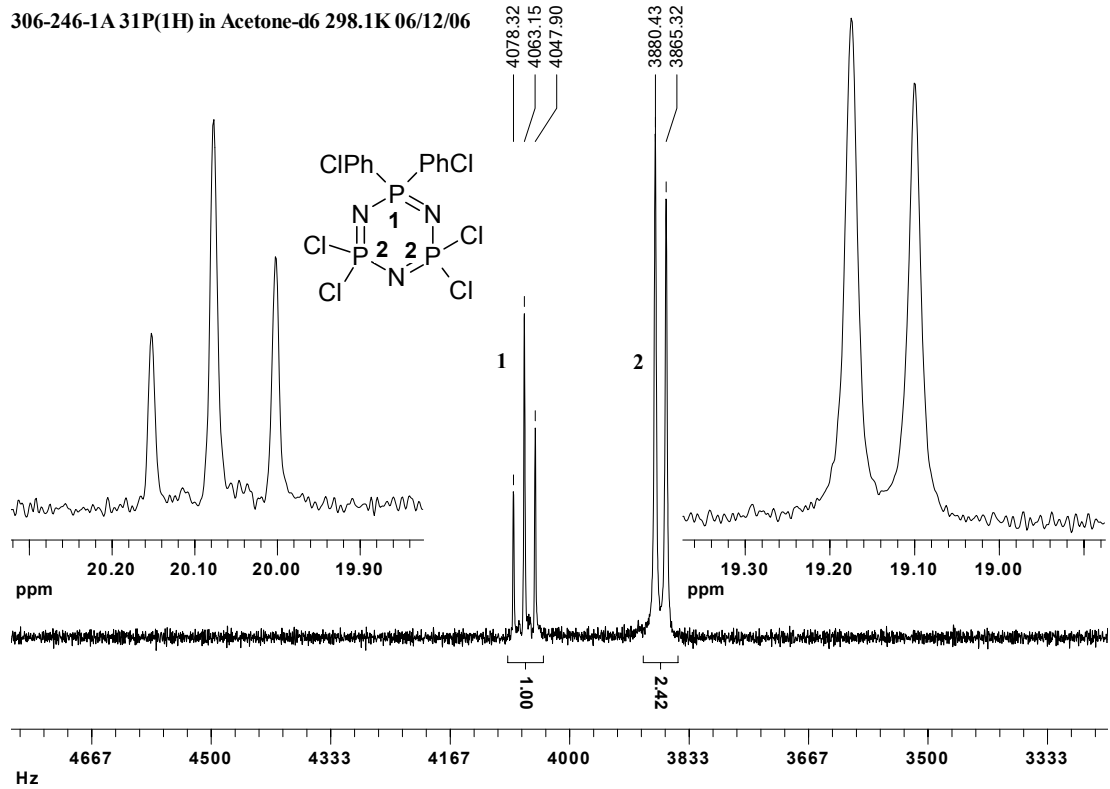


Şekil 5.9 XII bileşğinin yapısı



Spektrum 5.10. XII bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

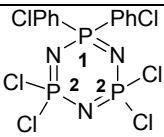
Bileşğın (XII) APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 499.8m/z moleküler iyon pikidir ve beklenen değerler ile uyum içindedir (**Spektrum 5.10**).



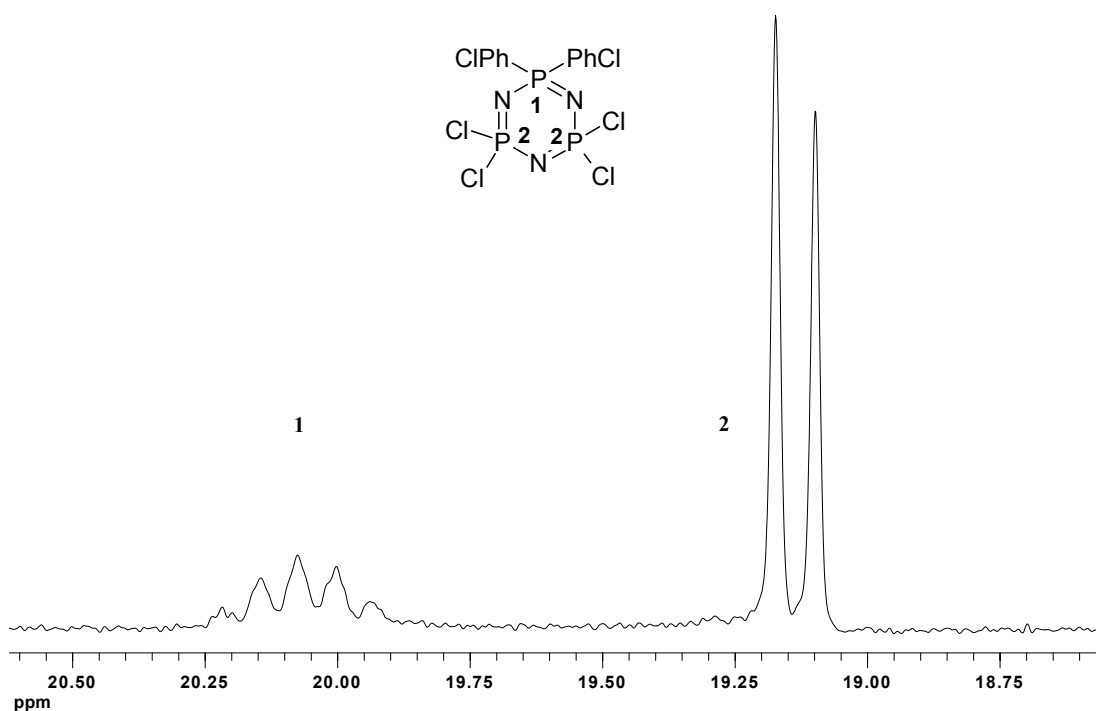
Spektrum 5.11. XII Bileşğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşiğin (XII) 298°K de aseton-d6 içinde alınmış alınan **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AB₂ türü bir spektrumdur. Bileşiğin (XII) ^{31}P NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2J_{\text{PNP2}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.4** de verilmiştir.

Tablo 5.3.4 XII bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

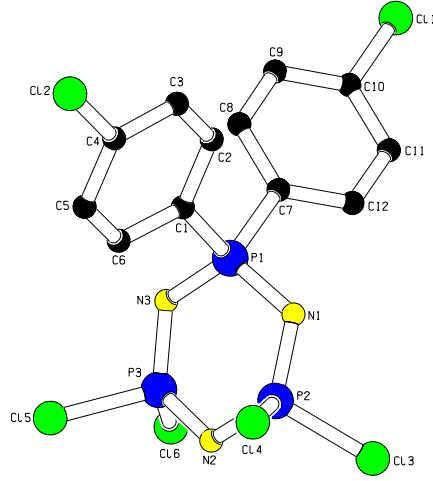
Bileşik XII	δP_1 ppm	δP_2 ppm	$^2J_{\text{P1NP2}}$ Hz
	20.05	19.16	15.16

306-246-1A $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ in Acetone-d6 298.1K 06/12/06



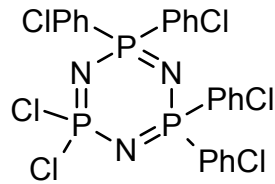
Spektrum 5.12. XII Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin (XII) 298°K de aseton-d6 içinde alınmış **protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** AB₂ türü bir spektrum olup, yapıyı desteklemektedir.



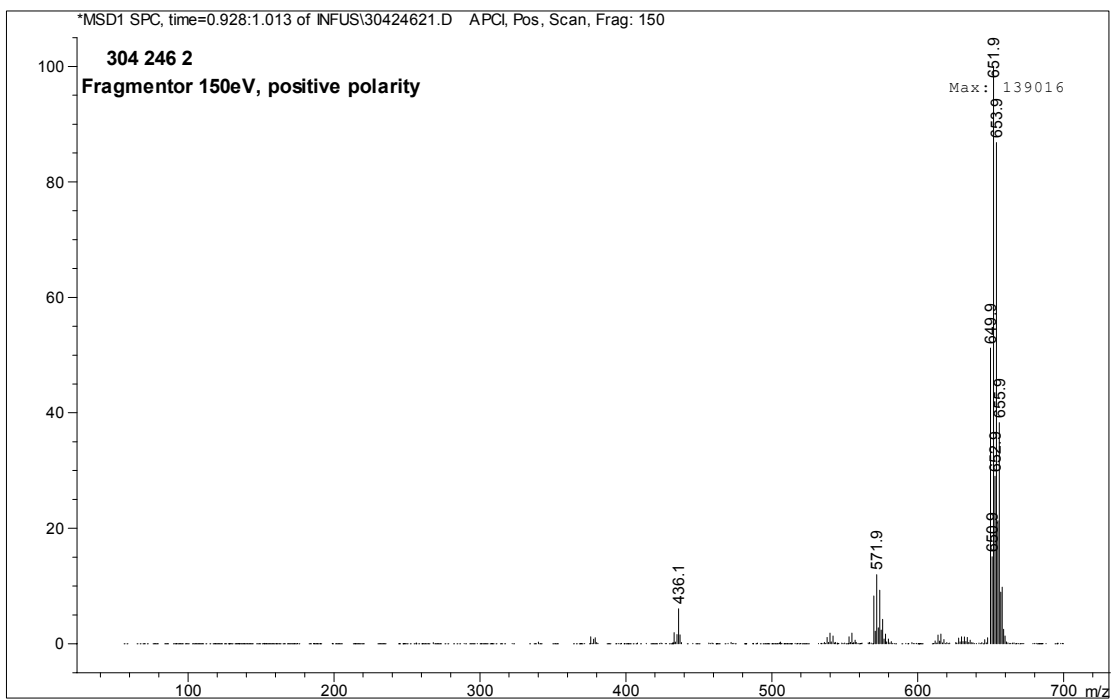
Şekil 5.10. XII bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülmüş yapısı

5.3.5.(XIII) Bileşiğinin Yapı Analizi

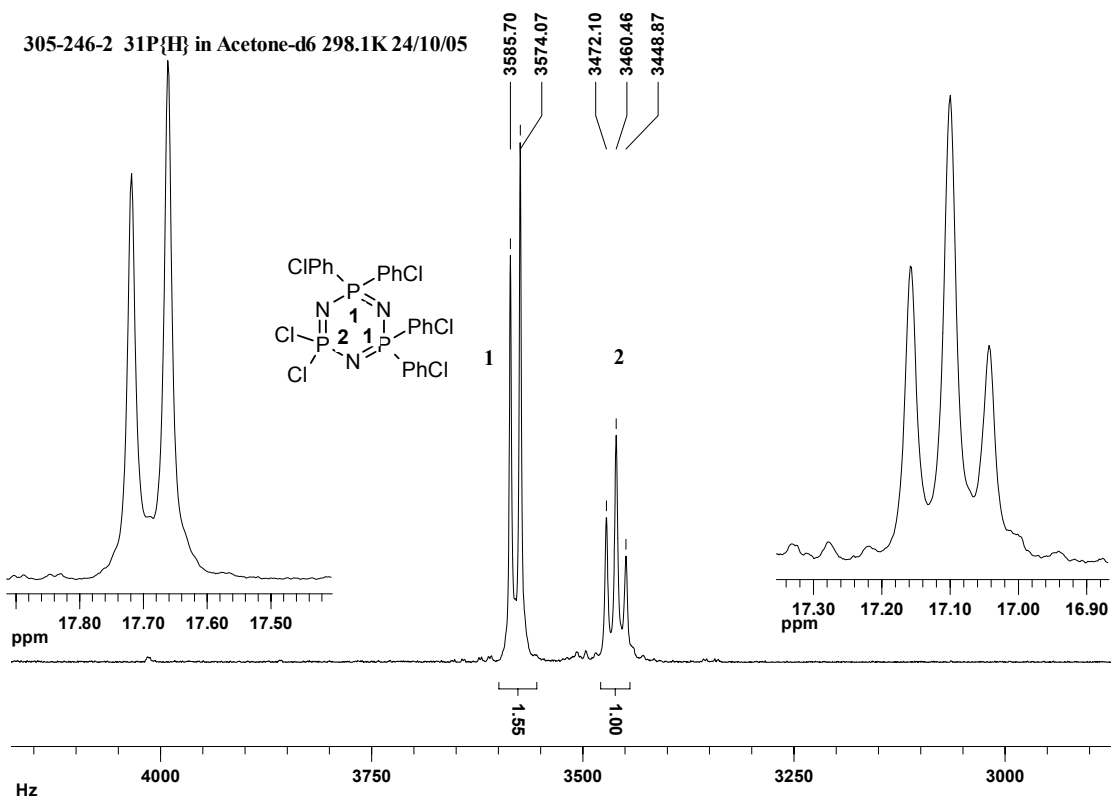


Şekil 5.11 XIII bileşiğinin yapısı

Bileşiğin (XIII) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 651.9m/z moleküler iyon pikidir ve beklenen değerler ile uyum içindedir (**Spektrum 5.13**).



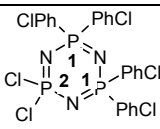
Spektrum 5.13. XIII bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

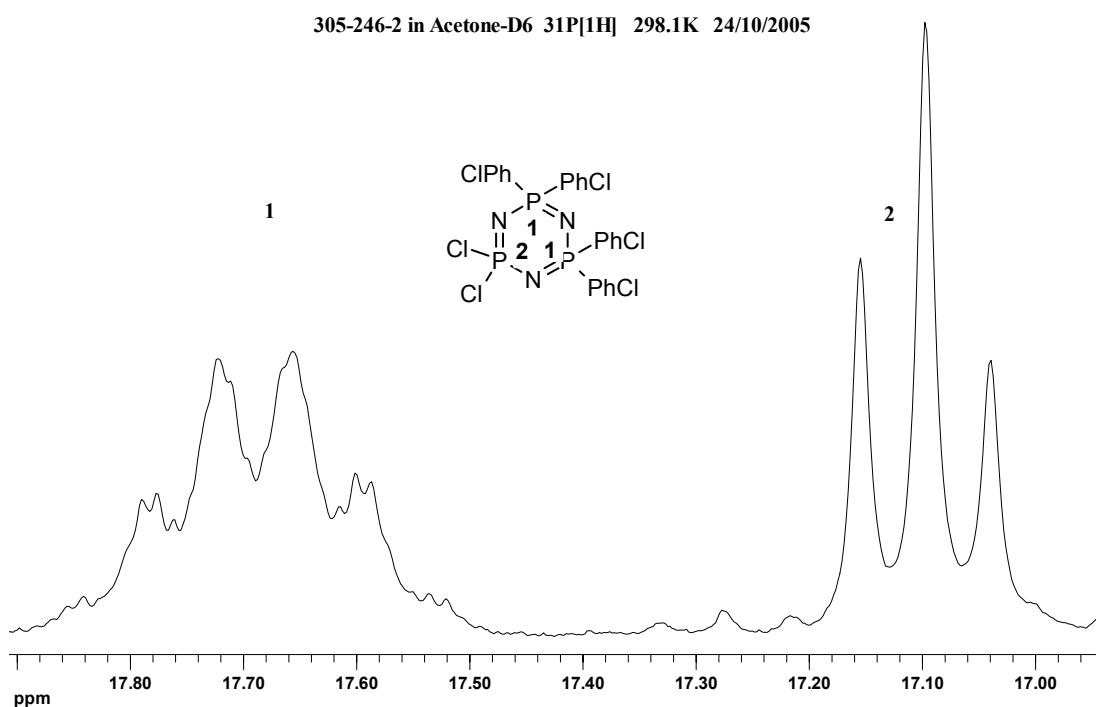


Spektrum 5.14. XIII Bileşğinin Protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşğin (XIII) 298°K de aseton-d6 içinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu A_2B türü bir spektrumdur. (XIII) bileşğinin ^{31}P NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.5** de verilmiştir.

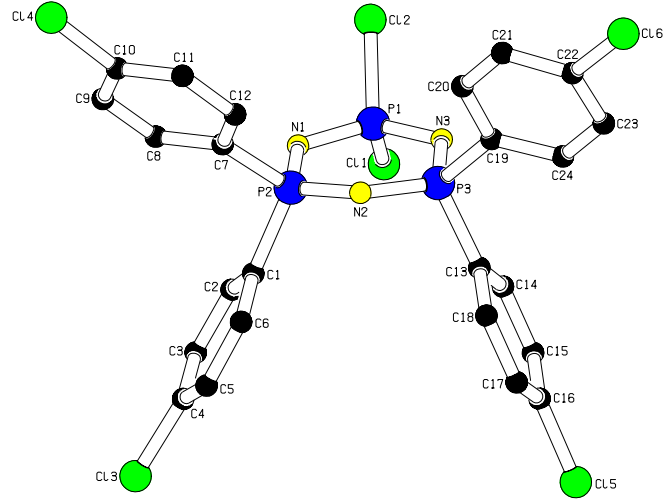
Tablo 5.3.5 (XIII) bileşğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XIII	δP_1 ppm	δP_2 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz
	17.69	17.1	11.63



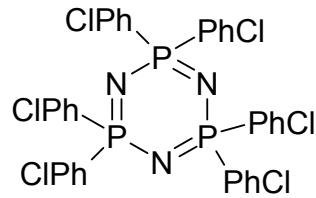
Spektrum 5.15. XIII Bileşğinin Protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğın (XIII) 298°K de aseton-d6 içinde alınmış **protonlarla eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumu A_2B türü bir spektrum olup yapıyı desteklemektedir.



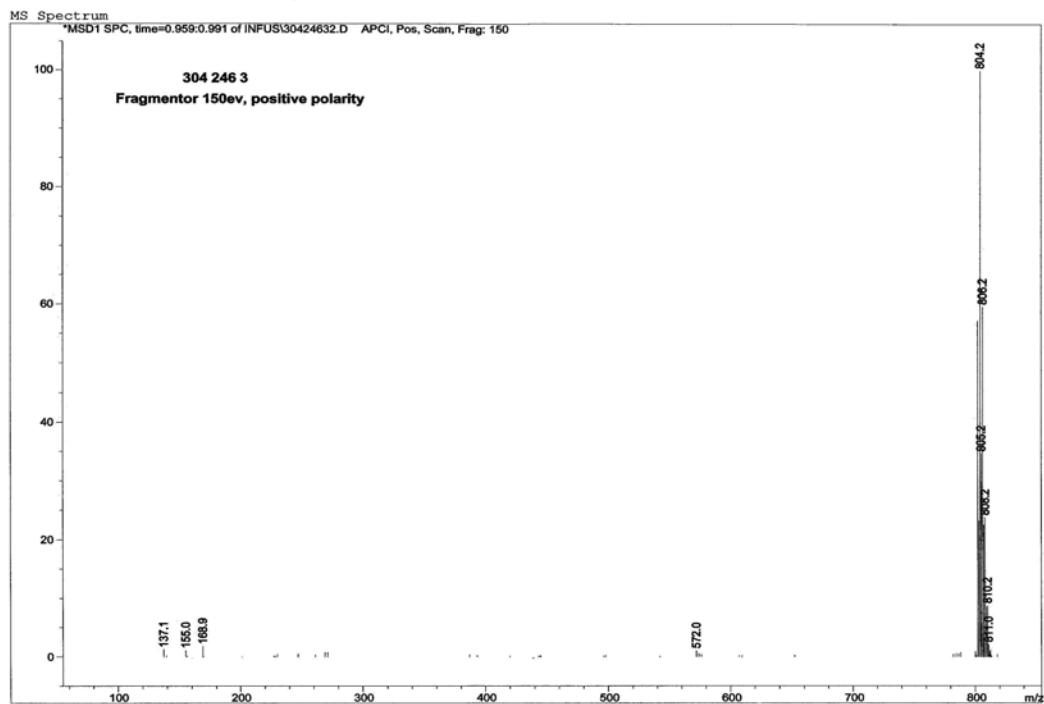
Şekil 5.12. XIII bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınım tekniğiyle çözülmüş yapısı

5.3.6.(XIV) Bileşiğinin Yapı Analizi

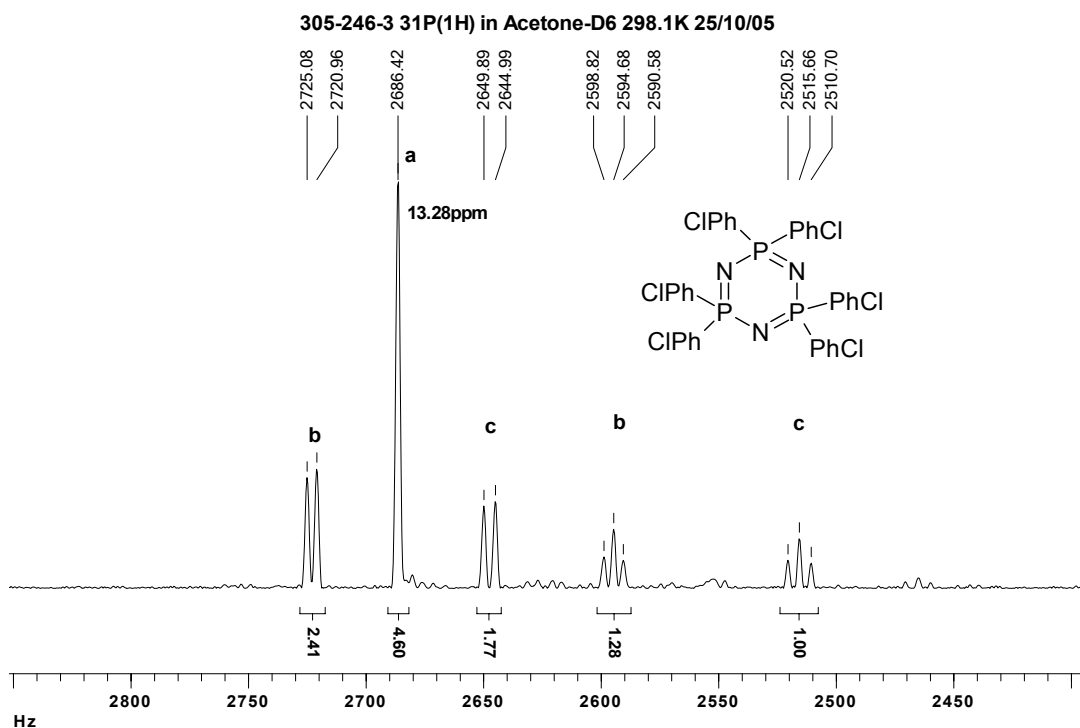


Şekil 5.13 XIV bileşiğinin yapısı

Bileşiğin (XIV) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 804.1 m/z moleküler iyon piki olup yapıyı desteklemektedir(**Spektrum 5.16**).

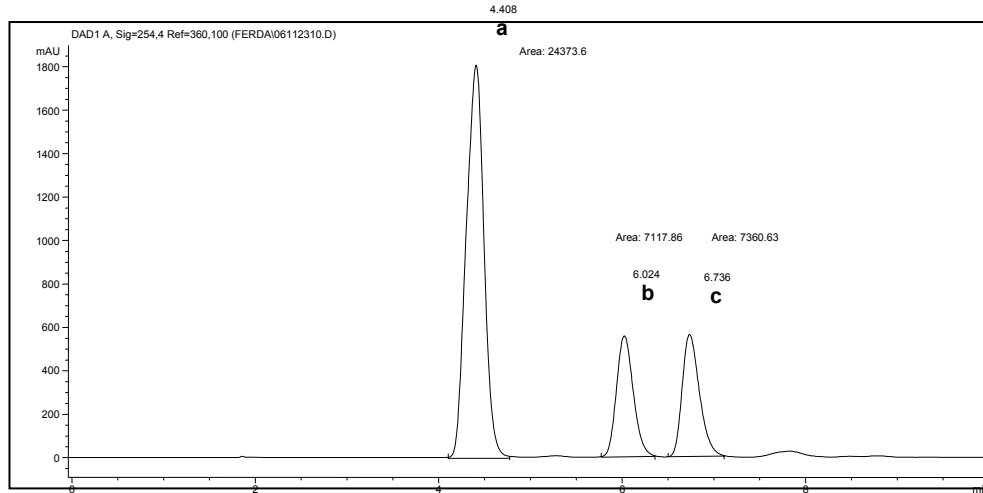


Spektrum 5.16. XIV Bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

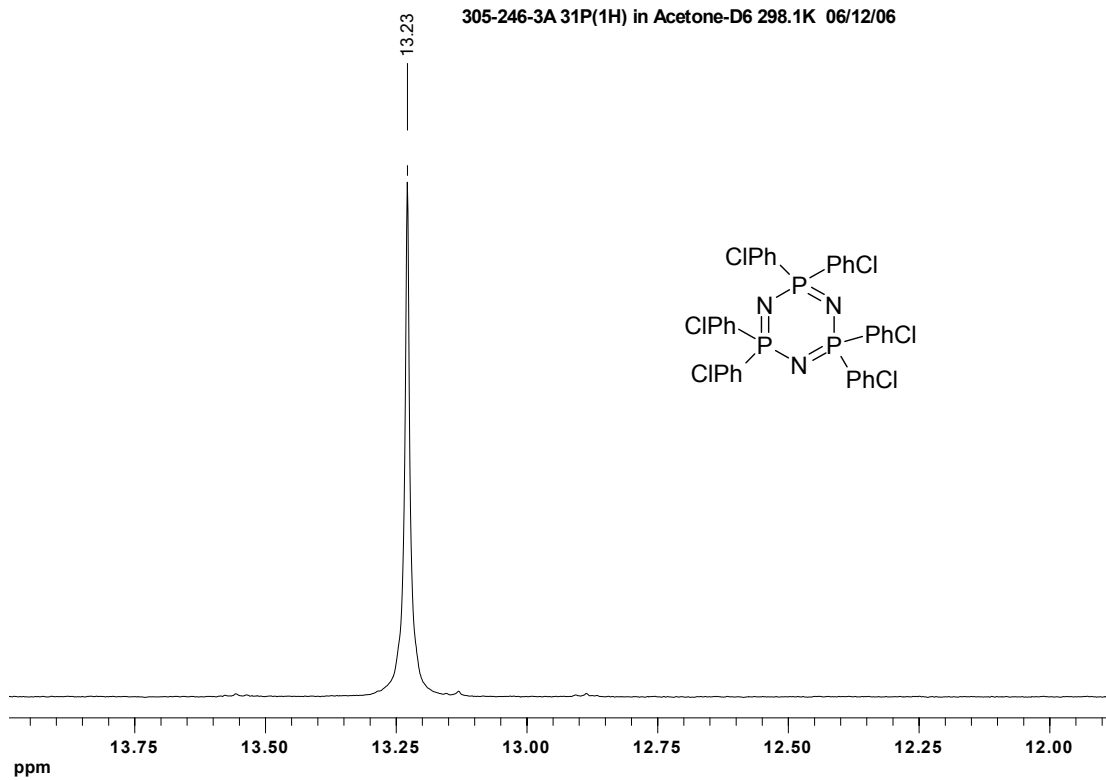


Spektrum 5.17. XIV Bileşğinin izomer karışımının protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

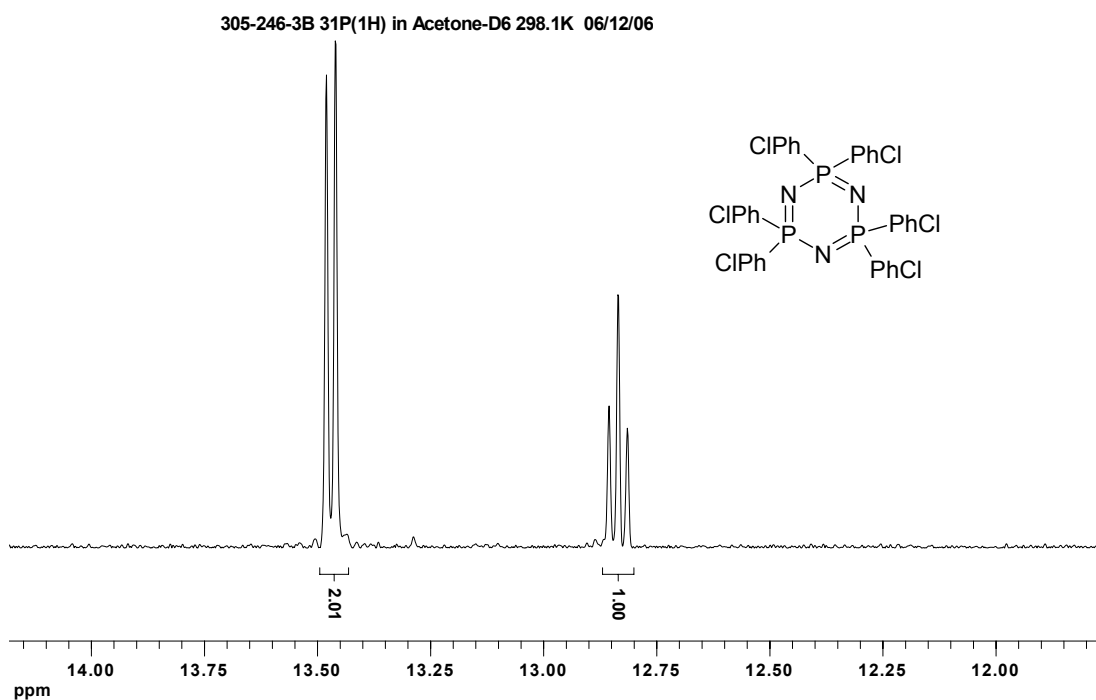
Bileşğin (XIV) klorbenzen gruplarının *orto*- veya *para*- pozisyonlarından bağlanabilmesinden dolayı teorik olarak 14 izomer mümkündür. Fakat bileşğin hareketli faz olarak hekzan/THF(97/3) sisteminin kullanıldığı silikajel dolgulu normal faz HPLC kromatogramında yalnızca üç izomerin olduğu görülmektedir(Şekil 5.14)



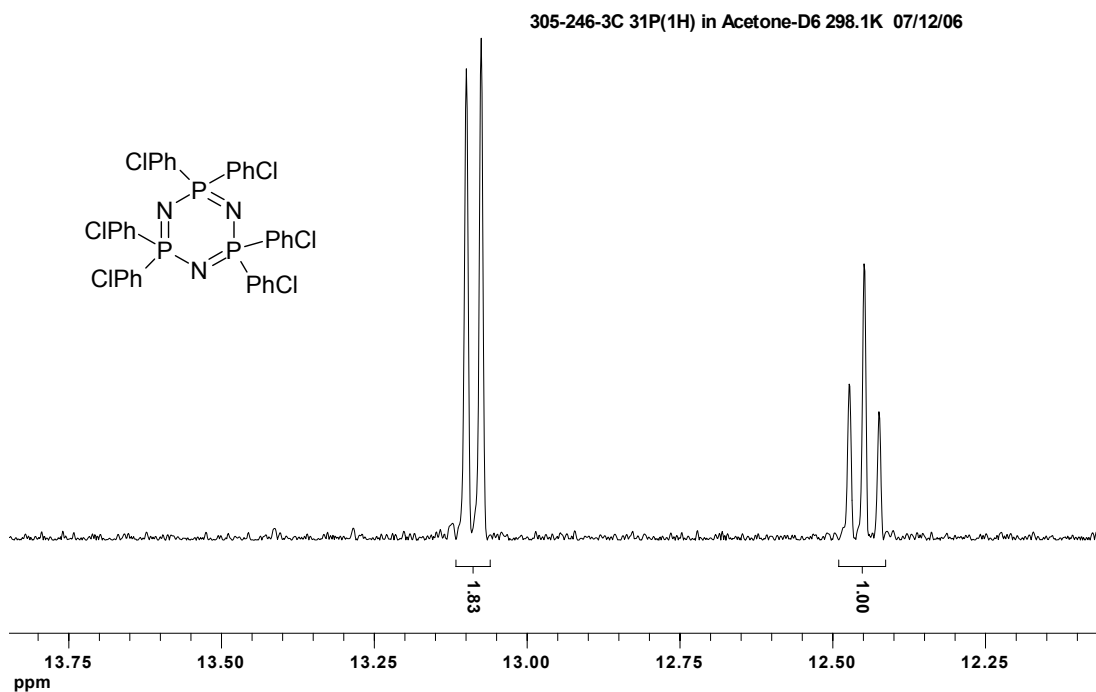
Şekil 5.14. XIV bileşğinin HPLC profili



Spektrum 5.18. XIV Bileşğinin heksakis(p-klorofenil) siklotrifosfazatrien izomerinin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



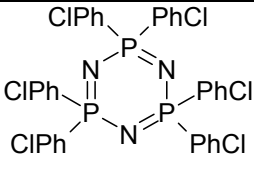
Spektrum 5.19. XIV Bileşiğinin $N_3P_3(p\text{-ClPh})_5(o\text{-ClPh})$ izomerinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



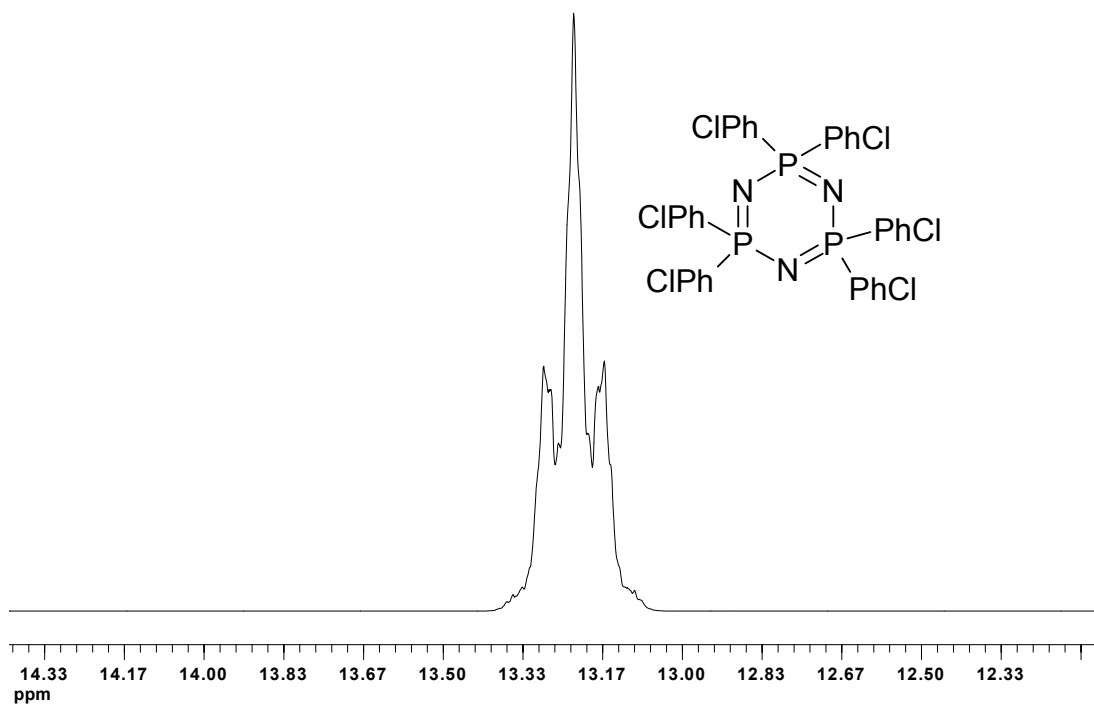
Spektrum 5.20. XIV Bileşiğinin $N_3P_3(p\text{-ClPh})_4(o\text{-ClPh})_2$ izomerinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğin 298°K de aseton-d6 içinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu A_3 türü bir spektrumdur. Bileşğin (XIV) ^{31}P NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.6** da verilmiştir.

Tablo 5.3.6 XIV bileşğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

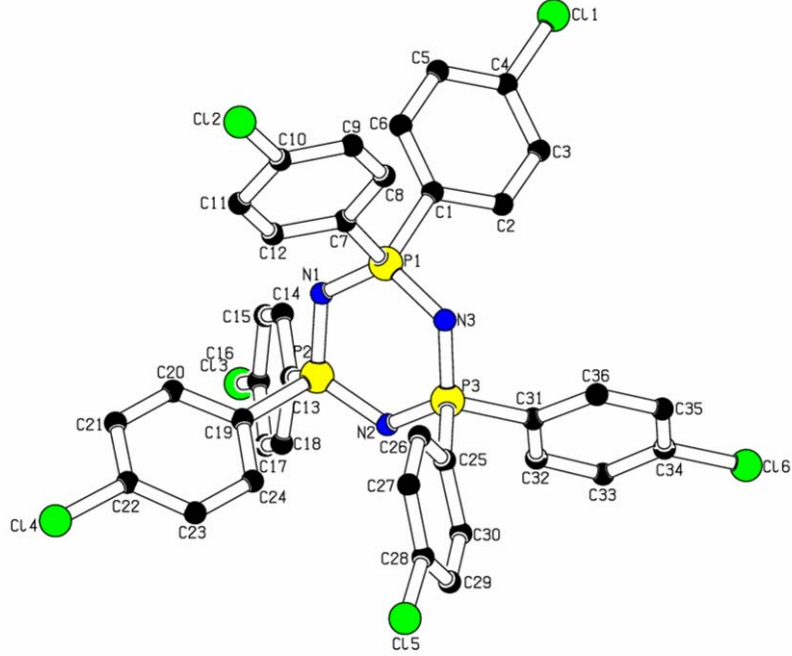
Bileşik XIV	$\delta\text{P}(p\text{-PhCl})_2$ ppm	$\delta\text{P}(p\text{-PhCl})(o\text{-PhCl})$ ppm	$\delta\text{P}(o\text{-PhCl})_2$ ppm	$^2J_{\text{PNP}}$ Hz
	13.08	-	12.43	4.9
	13.23	-	-	-
	13.46	12.82	-	4.0

305-246-3A $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ in Acetone-d6 298.1K 06/12/06



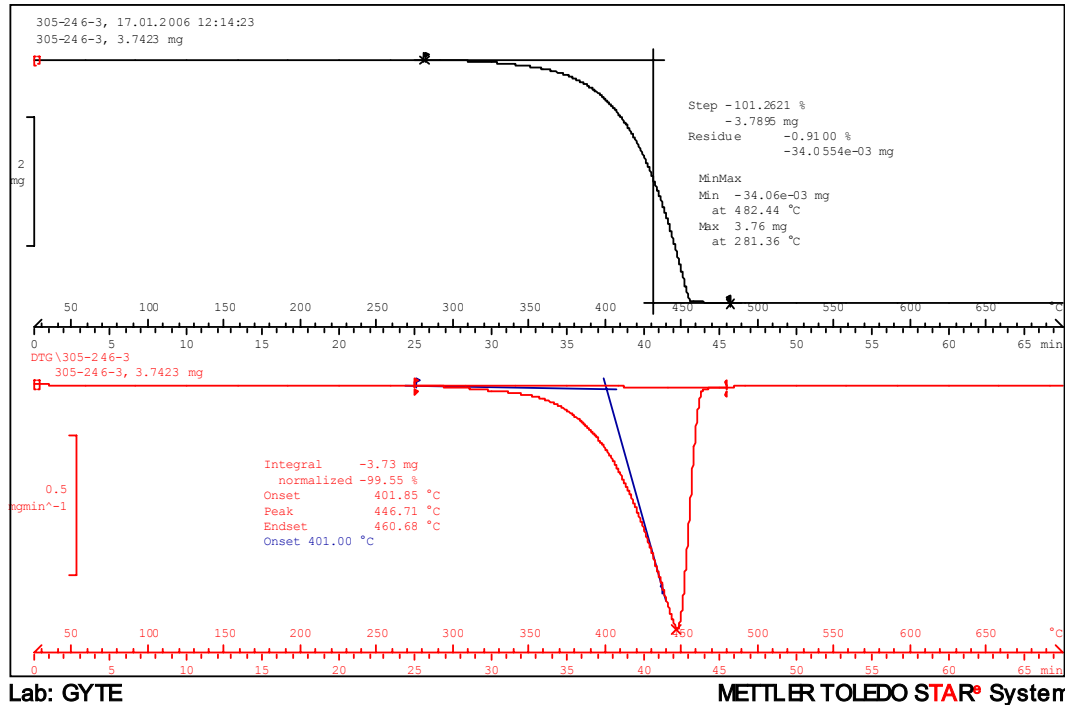
Spektrum 5.21. XIV Bileşğinin Protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğin (XIV) 298°K de aseton-d6 içinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumu yapıyı desteklemektedir.



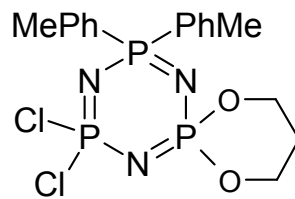
Şekil 5.15. XIV bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

Bileşğın (XIV) termal özellikleri TGA ve DSC sistemleriyle de incelendi. XIV bileşğine ait TGA termogramı(Şekil 5.16) incelendiğinde 281°C de bozunmaya başladığı ve tek basamaklı bir bozunma sonucu 482°C de ağırlığının tamamını kaybettiği gözlenmektedir.

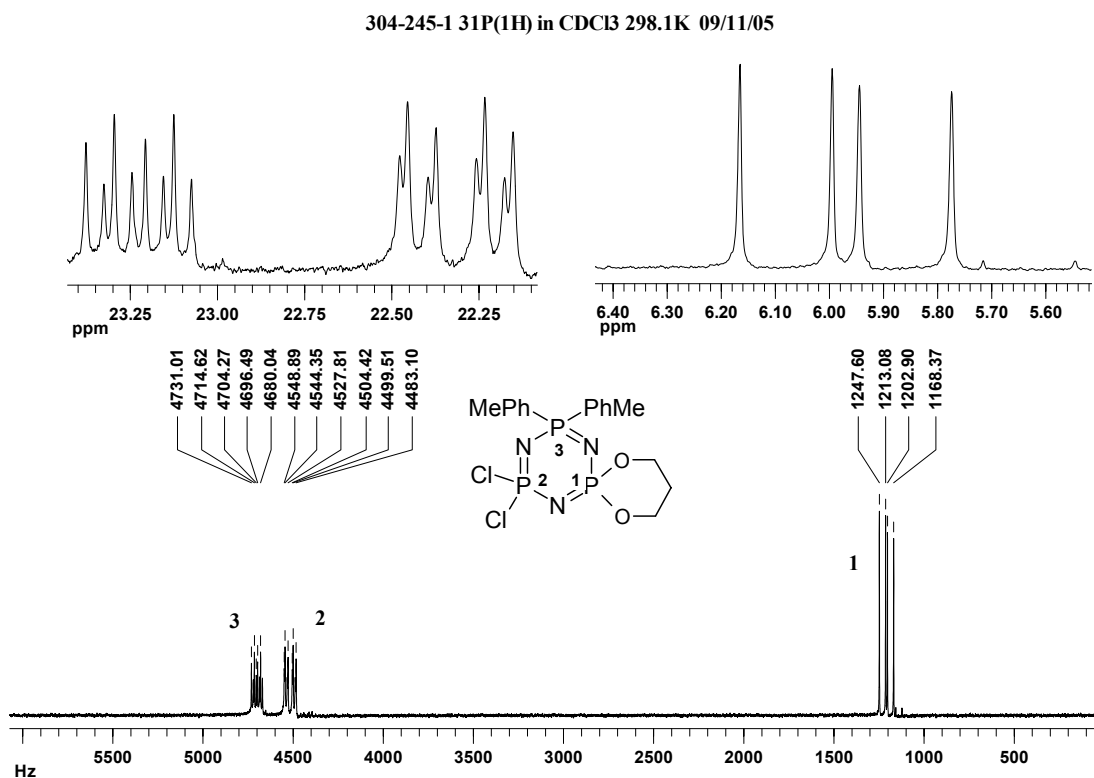


Şekil 5.16. XIV bileşiğinin TGA termogramı

5.3.7.(XIX) Bileşiğinin Yapı Analizi



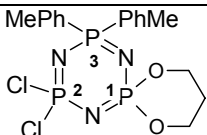
Şekil 5.17 XIX bileşiğinin yapısı

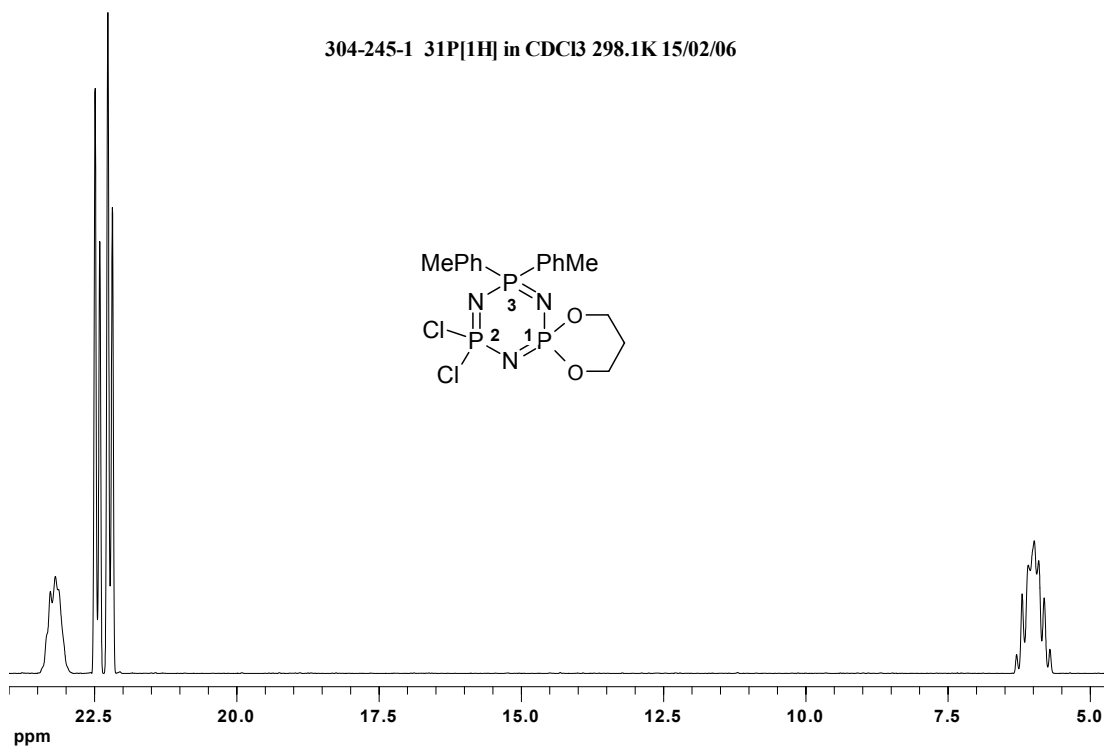


Spektrum 5.22. XIX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

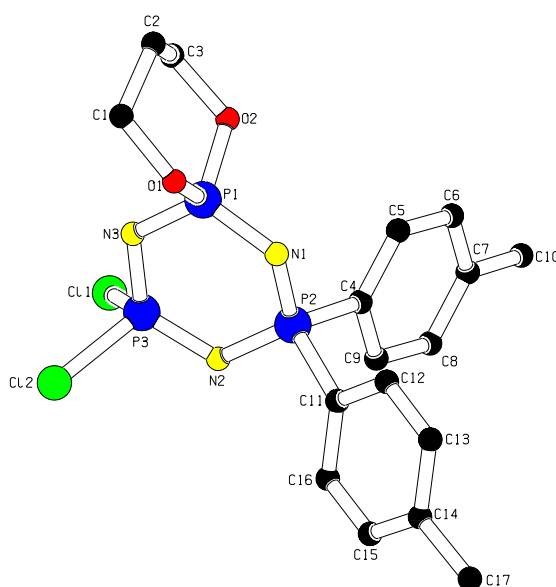
Bileşiğin (XIX) 298 °K de CDCl_3 içerisinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** ABX türü bir spektrumdur. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, bütün fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. Bileşiğin (XIX) ^{31}P NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2\text{J}_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.7** de verilmiştir.

Tablo 5.3.7 XIX bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XIX	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	5.97	22.30	23.20	44.8	34.5	16.4
	5.97	22.33	23.25	44.6	34.5	16.3

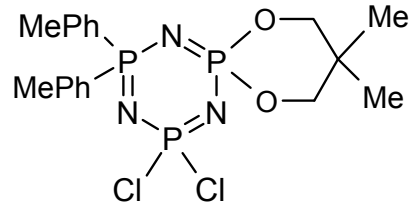


Spektrum 5.23. XIX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu



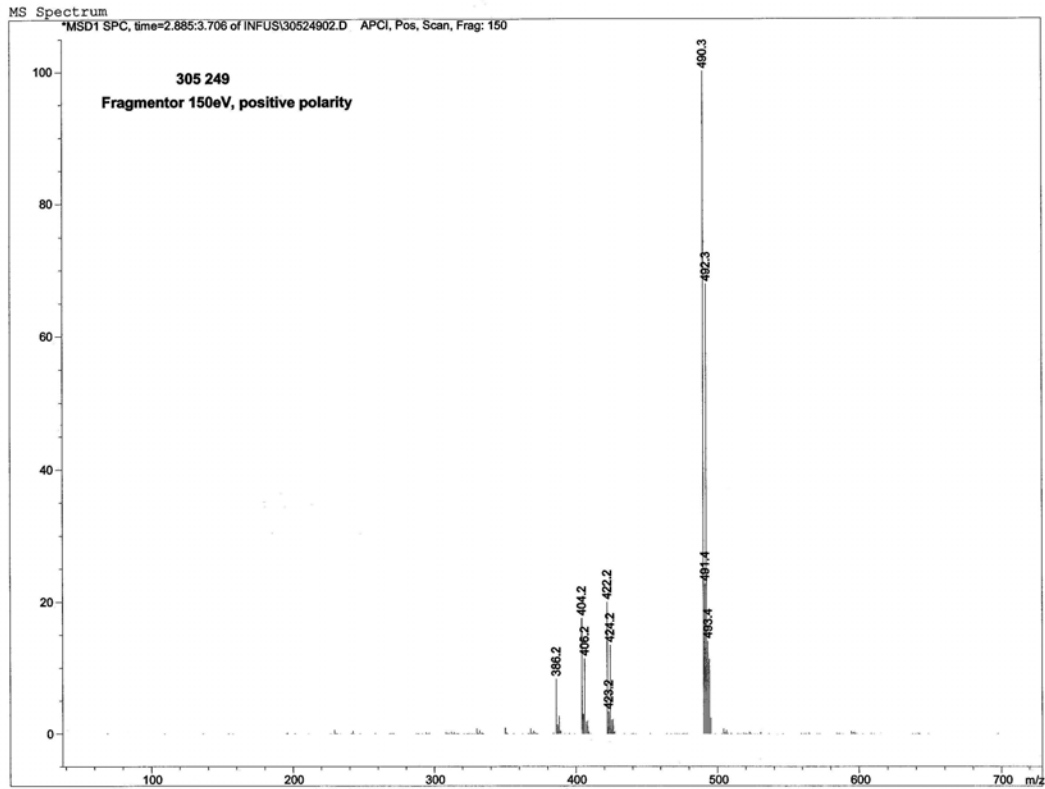
Şekil 5.18. XIX bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

5.3.8.(XX) Bileşğinin Yapı Analizi

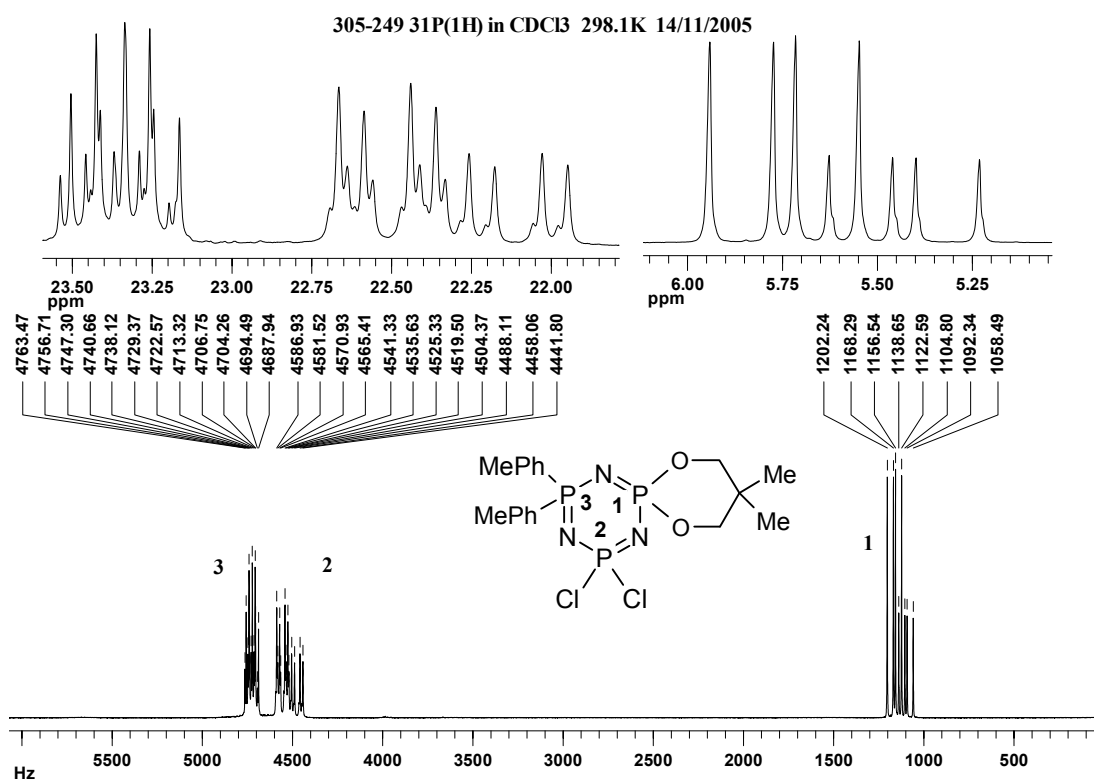


Şekil 5.19. XX bileşğinin yapısı

Bileşğın (XX) APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 490.3 m/z molekül iyon piki olup hesaplanan değer ile (490.25) uyum içindedir (**Spektrum 5.24**).



Spektrum 5.24. XX Bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

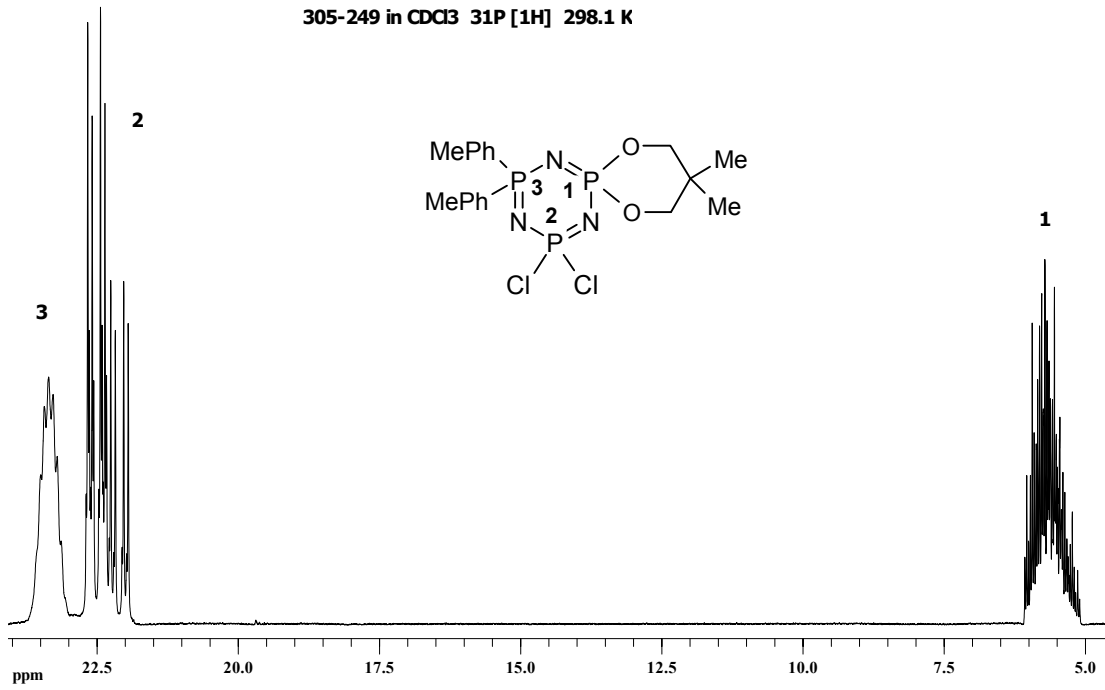


Spektrum 5.25. XX Bileşiğinin Protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğin (XX) 298 °K de CDCl_3 içerisinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** iç içe geçmiş ABX türü üç spektrumdan oluşmaktadır. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, bütün fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. Bileşiğin(XX) **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri(ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.8** de verilmiştir.

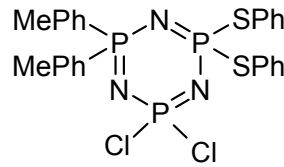
Tablo 5.3.8 XX bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XX	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P1NP2}}$ Hz	$^2J_{\text{P1NP3}}$ Hz	$^2J_{\text{P2NP3}}$ Hz
<chem>Cc1c(C)oc2nc3c(nc12)P(=O)(Cl)Cl</chem>	5.74	22.51	23.41	45.66	34.98	16.05
	5.74	22.48	23.38	45.81	33.99	16.00
	5.43	22.10	23.29	46.31	33.82	16.30



Spektrum 5.26. XX Bileşğinin Protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

5.3.9.(XXI) Bileşğinin Yapı Analizi

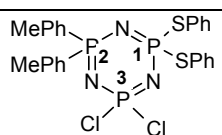


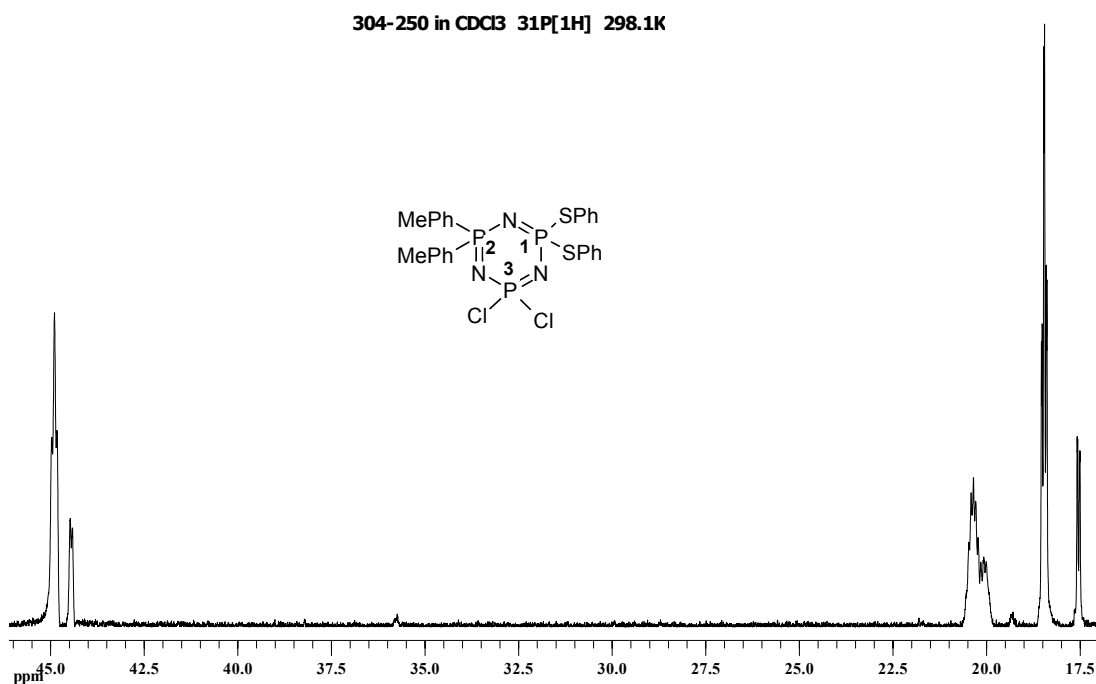
Şekil 5.20 XXI bileşğinin yapısı

Bileşğın (XXI) APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 606.3 m/z moleküler iyon piki olup hesaplan ile (606.4g/mol) uyum içerisindedir(**Spektrum 5.27**).

Bileşiğin (XXI) 298 °K de CDCl_3 içerisinde alınmış **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** iç içe geçmiş AXX' türü üç spektrumdan oluşmaktadır. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, bütün fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. XXI bileşiğinin **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.9** da verilmiştir.

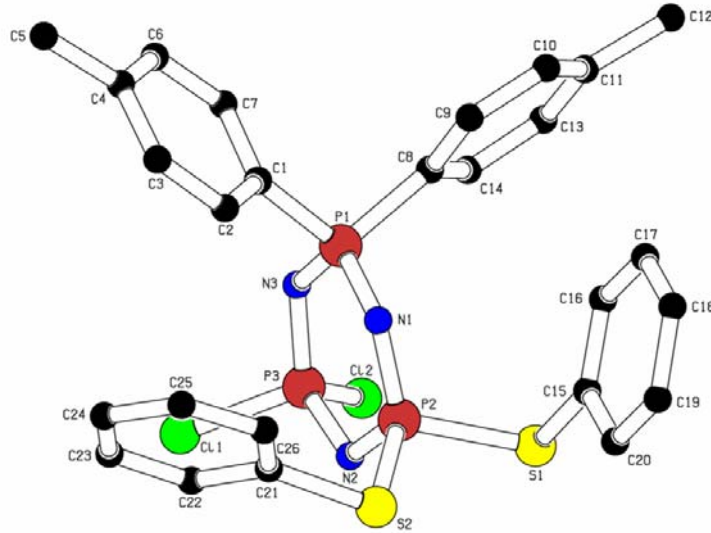
Tablo 5.3.9 XXI bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XXI	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2J_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	44.94	20.41	18.48	12.60	4.1	12.75
	44.85	20.29	18.42	12.56	3.79	12.57
	44.45	20.03	17.54	12.51	2.54	12.56



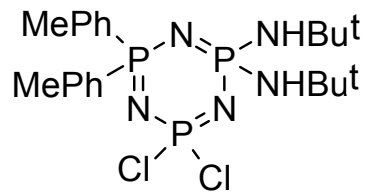
Spektrum 5.29. XXI Bileşiğinin protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğin(XXI) 298 °K de CDCl_3 içerisinde alınmış **protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** yapıyı desteklemektedir.



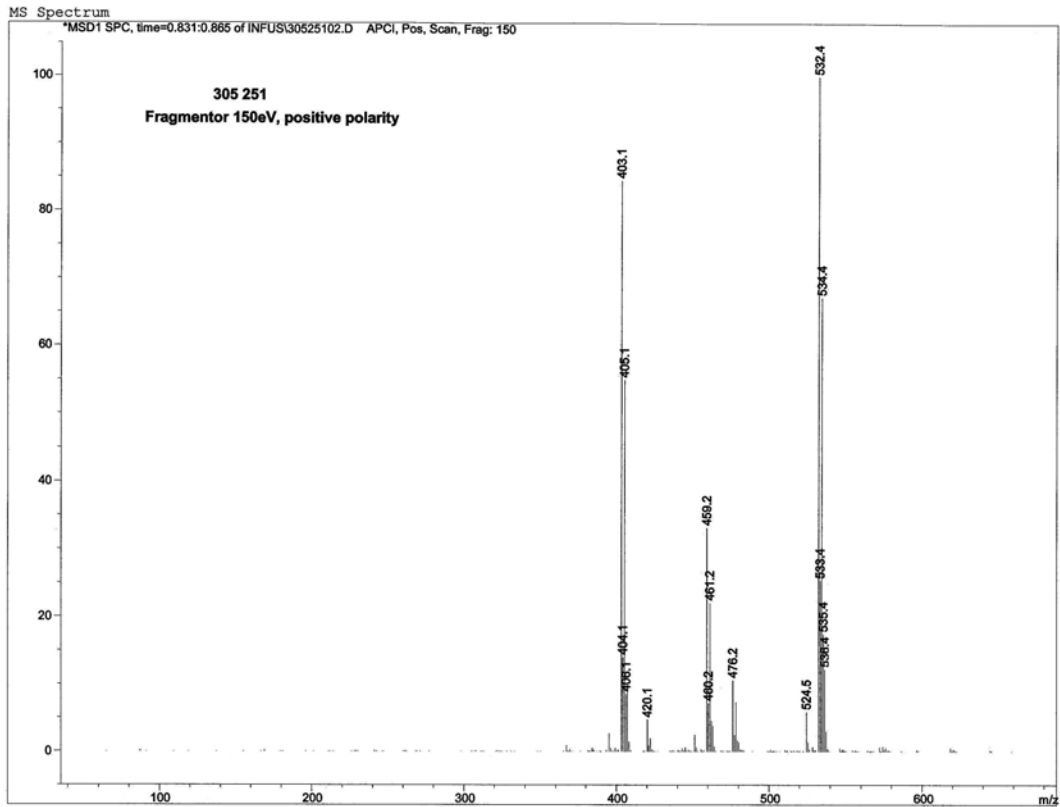
Şekil 5.21 XXI bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

5.3.10.(XXII) Bileşğinin Yapı Analizi

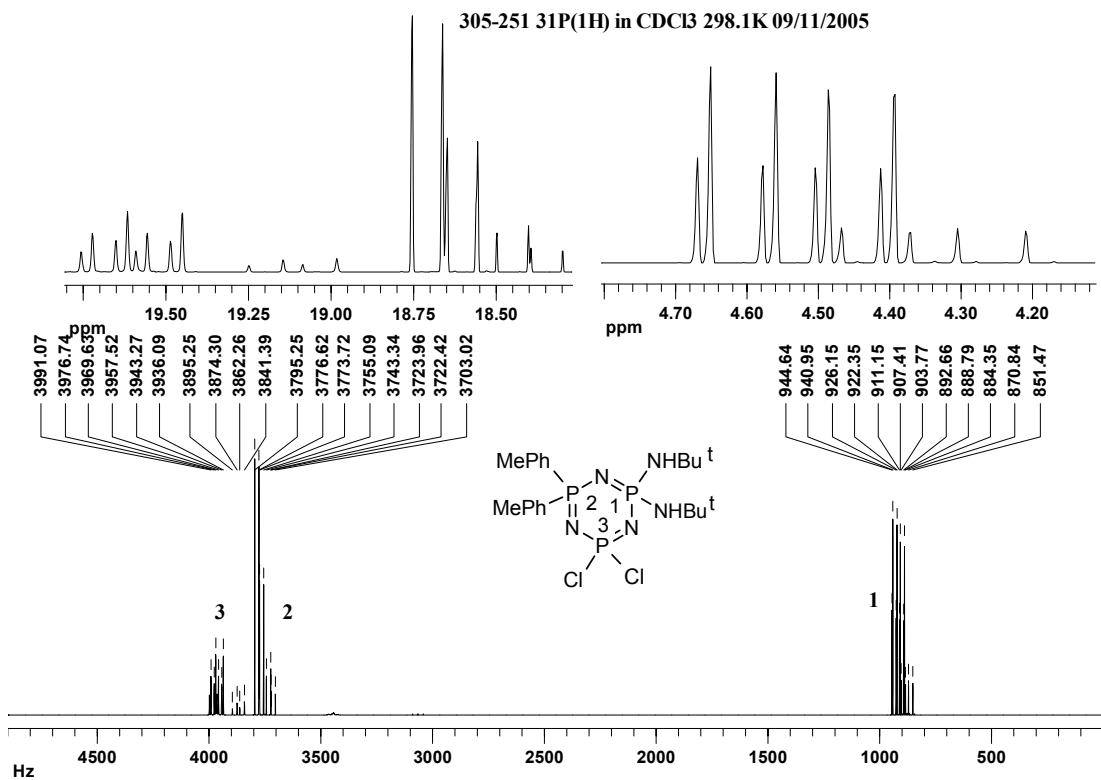


Şekil 5.22 XXII bileşğinin yapısı

Bileşğın (XXII) APCI^+ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 532.4 m/z moleküler iyon piki olup hesaplanan ile (532.38g/mol) uyumludur (**Spektrum5.30**).



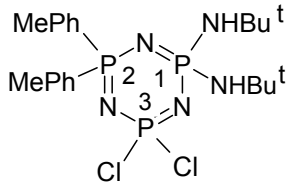
Spektrum 5.30. XXII Bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

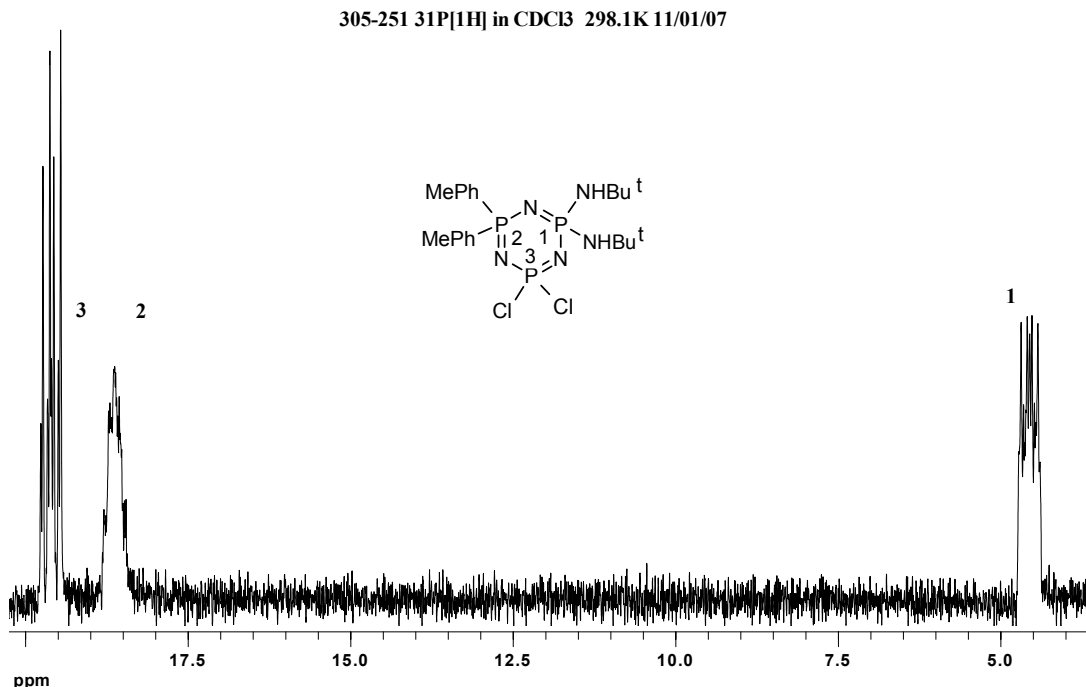


Spektrum 5.31. XXII Bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşğin (XXII) 298 °K de CDCl_3 içerisinde alınmış protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu iç içe geçmiş AXX' türü üç spektrumdan oluşmaktadır. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. Bileşğin(XXII) **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.10** da verilmiştir.

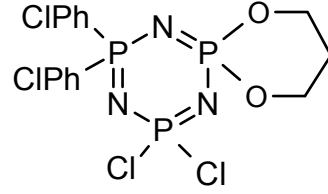
Tablo 5.3.10 XXII bileşğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XXII	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2J_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	4.34	18.40	19.12	33.0	19.4	21.0
	4.52	18.65	19.59	33.6	18.6	21.5
	4.54	18.66	19.62	33.5	18.5	21.2



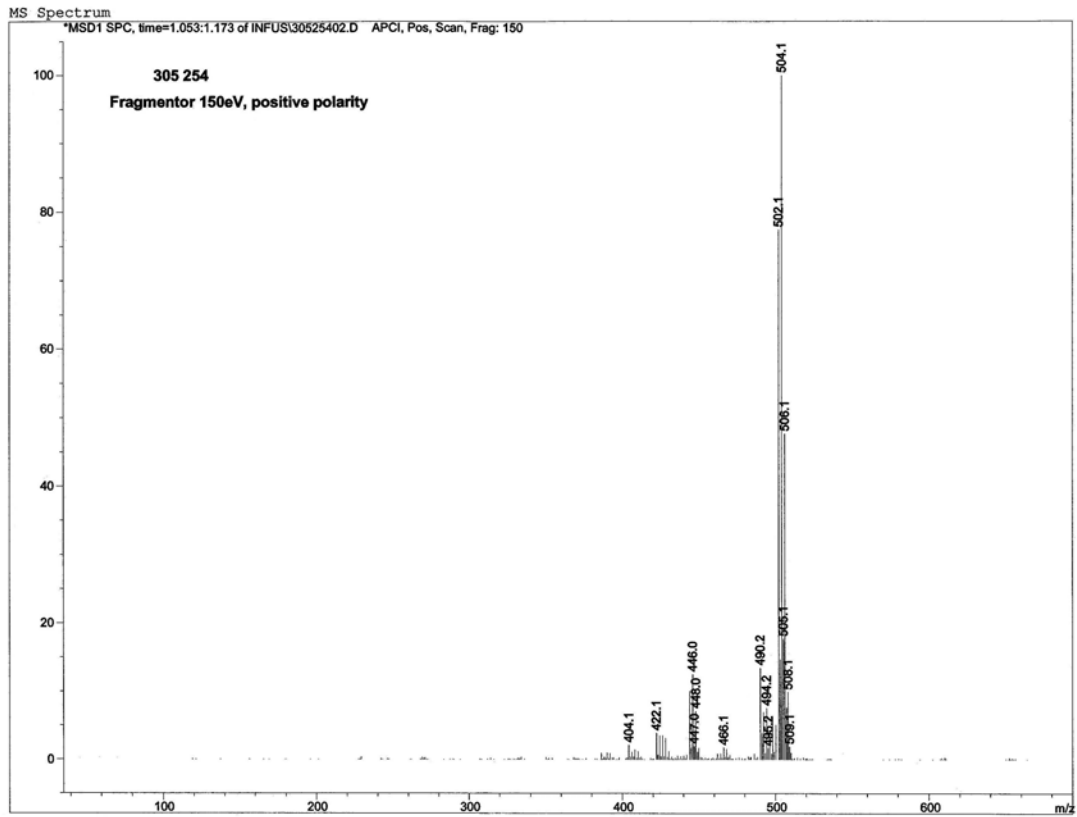
Spektrum 5.32. XXII Bileşğinin protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

5.3.11.(XXIII) Bileşğinin Yapı Analizi

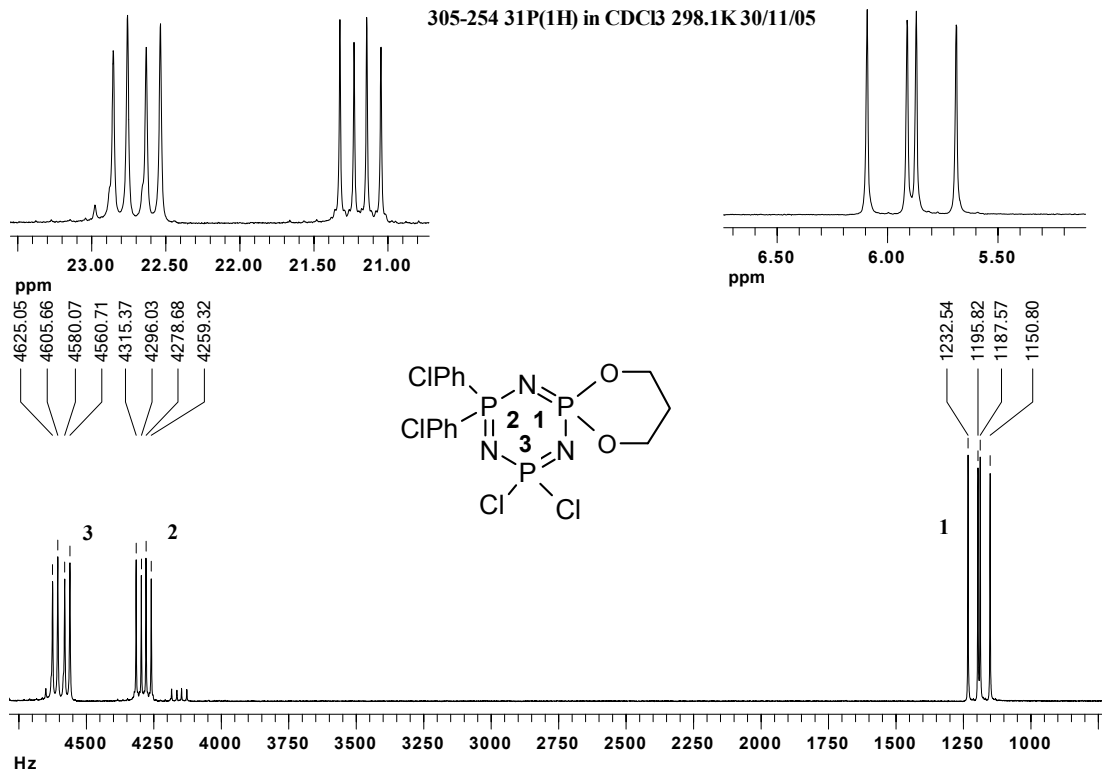


Şekil 5.23 XXIII bileşğinin yapısı

Bileşğın (XXIII) APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 504.1 m/z moleküler iyon piki olup hesaplanan ile (503.3g/mol) uyumludur(**Spektrum 5.33**).



Spektrum 5.33. XXIII Bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

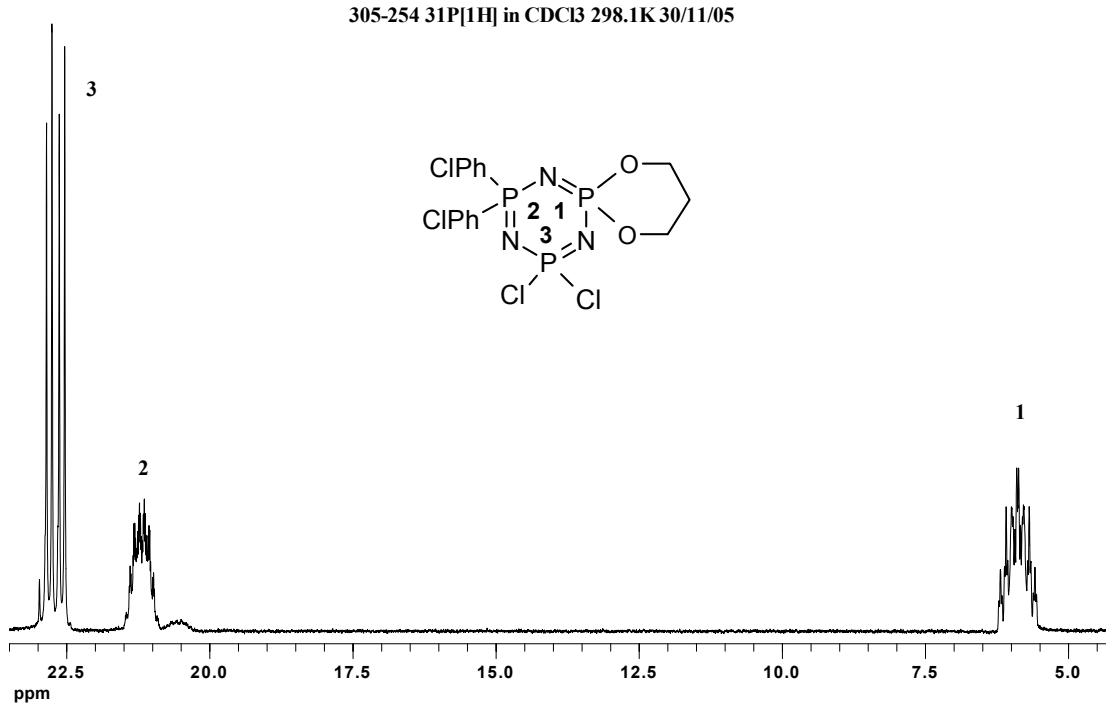


Spektrum 5.34. XXIII Bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşiğinin (XXIII) 298 °K de CDCl_3 de alınan **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AMX türü bir spektrumdur. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, bütün fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. **XXIII** bileşiğinin **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri (Hz) **Tablo 5.3.11** de verilmiştir.

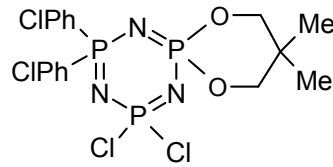
Tablo 5.3.11 XXIII bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XXIII	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2J_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	5.89	21.19	22.69	36.7	45.1	19.4



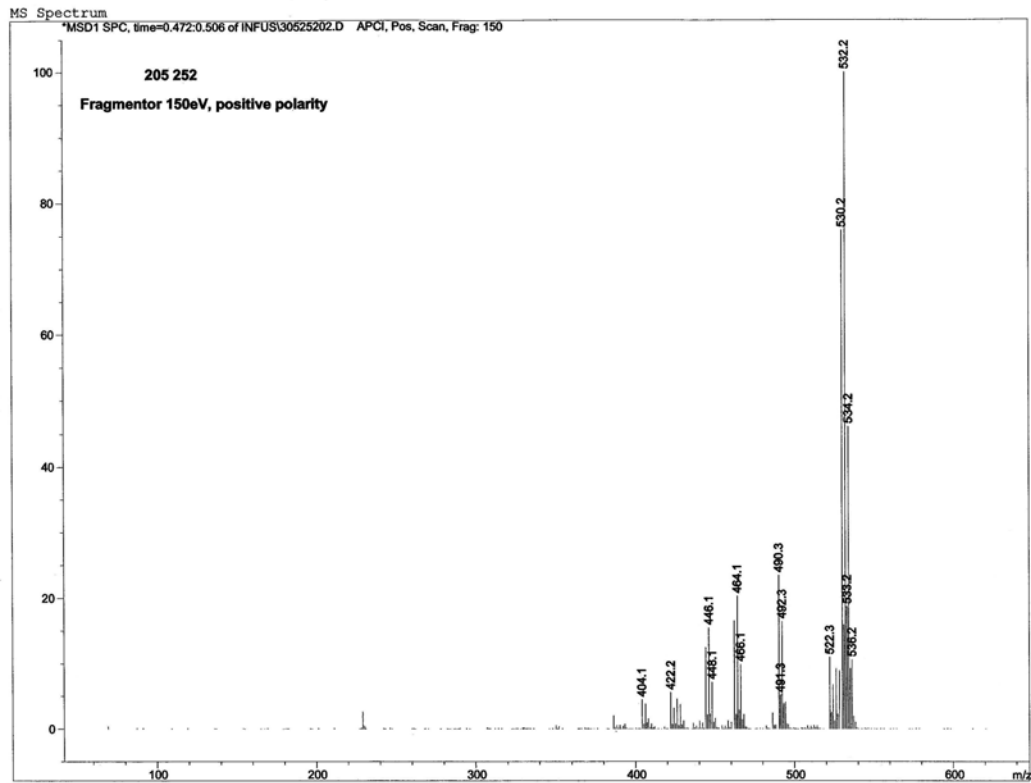
Bileşiğın 298 °K de CDCl₃ de alınan **protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu** önerilen yapıyı desteklemektedir.

5.3.12.(XXIV) Bileşiğinin Yapı Analizi

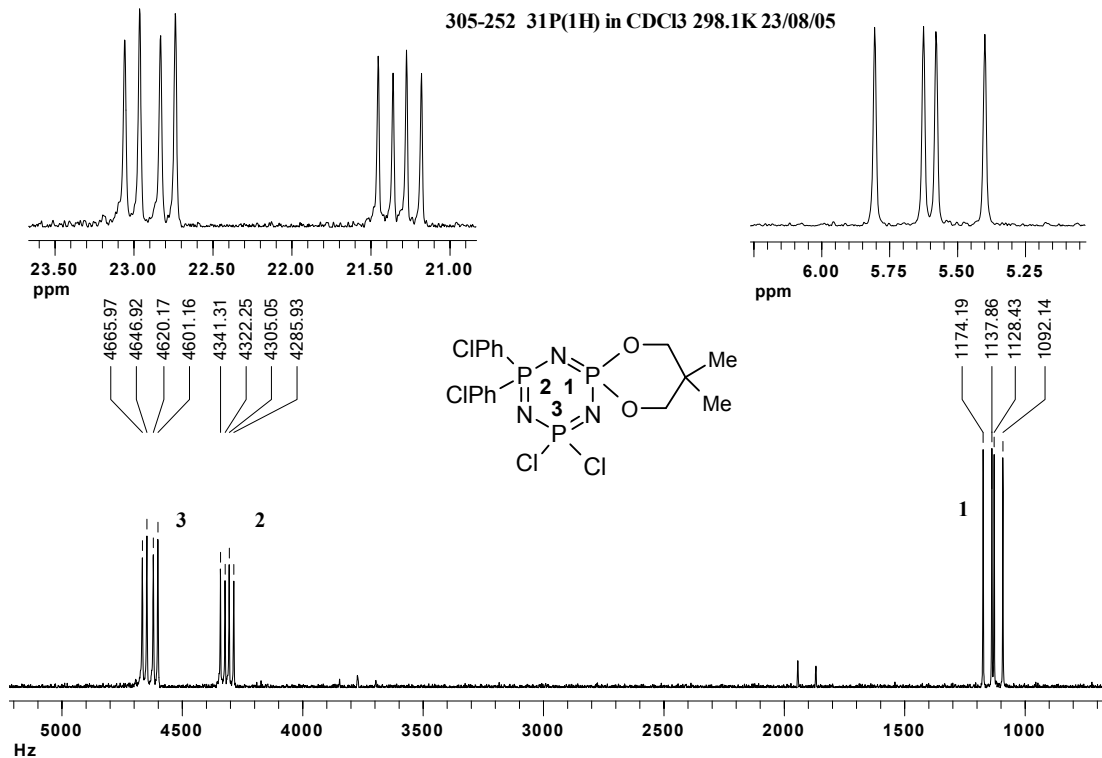


Şekil 5.24 XXIV bileşiğinin yapısı

Bileşiğın (XXIV) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 532.2 m/z moleküler iyon piki olup hesaplanan ile (531.09g/mol) uyumludur (**Spektrum 5.36**).



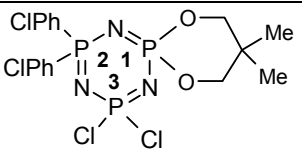
Spektrum 5.36. XXIV Bileşığının APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumu



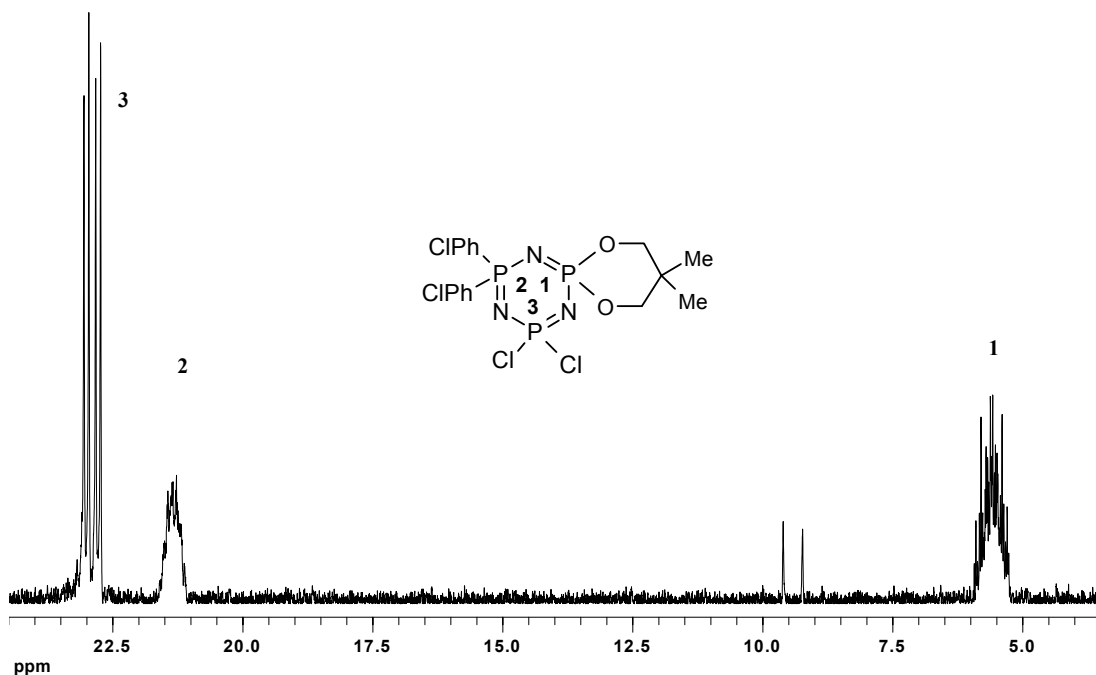
Spektrum 5.37. XXIV Bileşığının protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşğin(XXIV) 298 °K de CDCl_3 de alınan **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AMX türü bir spektrumdur. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, bütün fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. XXIV bileşğinin **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.12** de verilmiştir.

Tablo 5.3.12 XXIV bileşğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

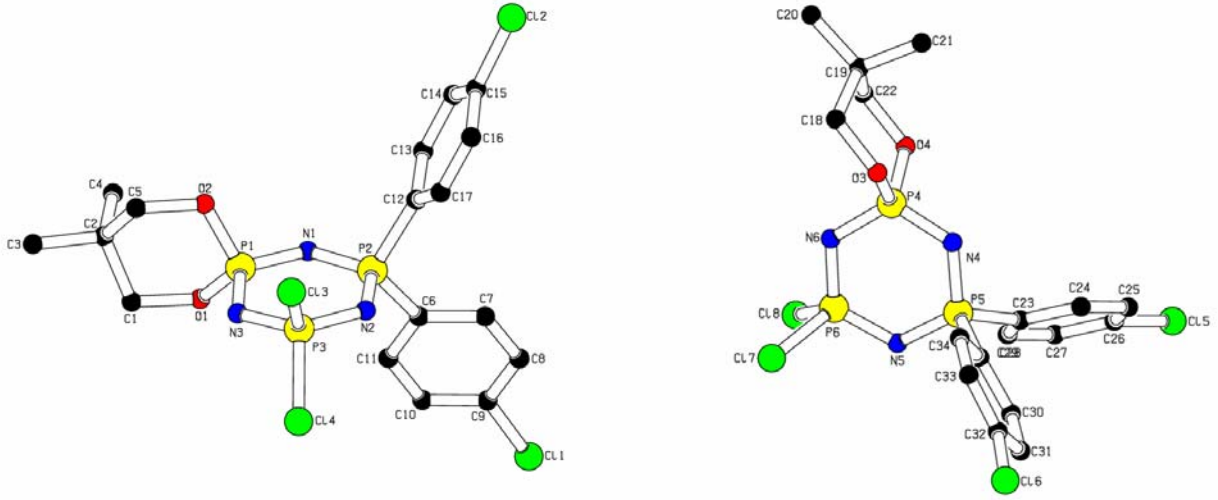
Bileşik XXIV	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2J_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	5.60	21.32	22.89	36.3	45.7	19.1

305-252 31P[1H] in CDCl3 298.1K 23/08/05



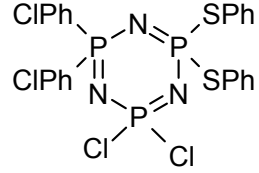
Spektrum 5.38. XXIV Bileşğinin protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğın 298 °K de CDCl_3 de alınan protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.25 XXIV bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

5.3.13.(XXV) Bileşiğinin Yapı Analizi

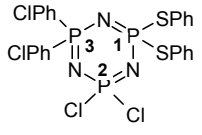


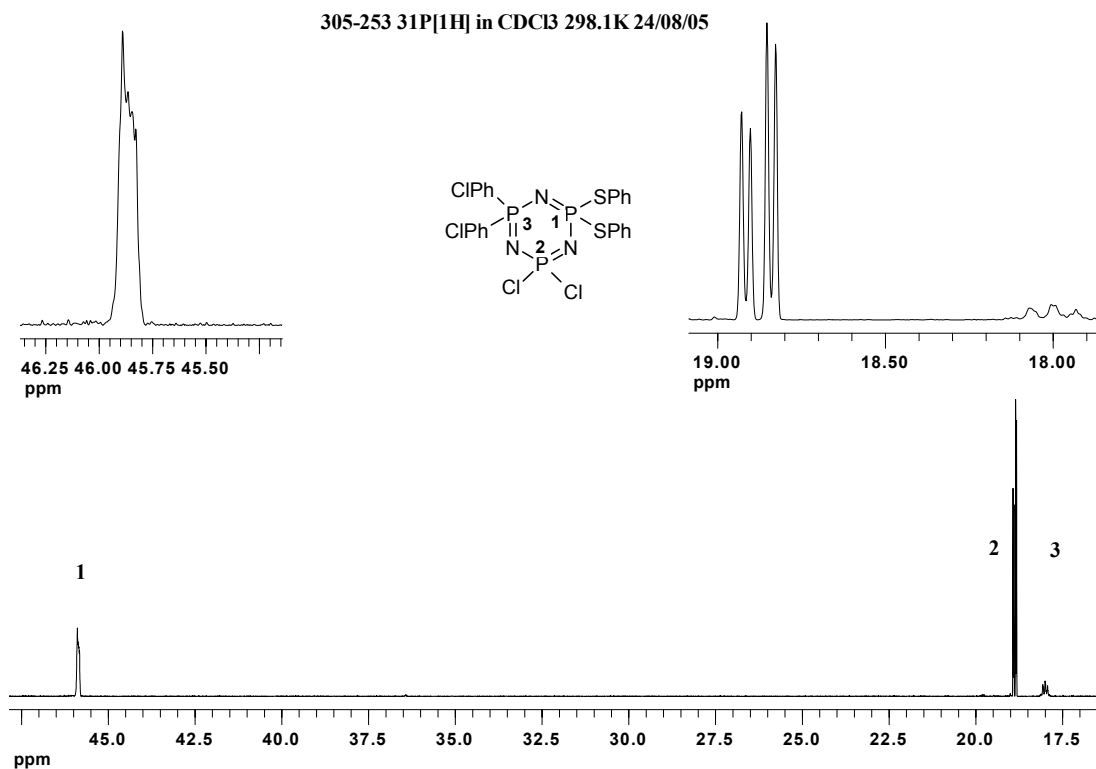
Şekil 5.26 XXV bileşiğinin yapısı

Bileşiğin (XXV) APCI⁺ tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda 648.1 m/z moleküler iyon piki olup hesaplanan ile (647.3g/mol) uyumludur(**Spektrum5.39**).

Bileşğin(XXV) 298 °K de CDCl_3 de alınan **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AXX' türü bir spektrumdur. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, fosfor atomlarına ait pikler ikinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. XXV bileşğinin **protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.13** de verilmiştir.

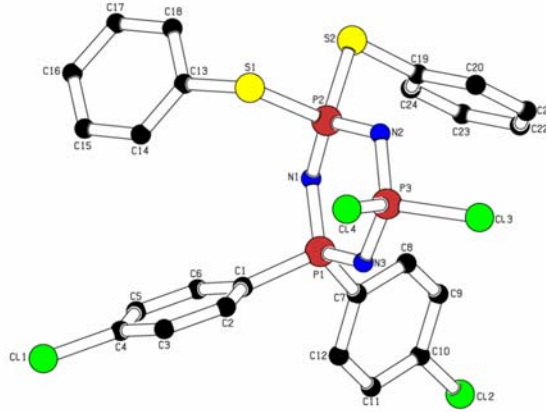
Tablo 5.3.13 XXV bileşğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XXV	δP_1 ppm	δP_2 ppm	δP_3 ppm	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_2}$ Hz	$^2J_{\text{P}_1\text{NP}_3}$ Hz	$^2J_{\text{P}_2\text{NP}_3}$ Hz
	45.86	18.88	17.99	5.1	11.1	15.3



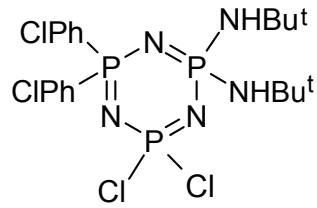
Spektrum 5.41. XXV Bileşğinin protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bileşğin (XXV) 298 °K de CDCl_3 de alınan **protonlarla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** önerilen yapıyı desteklemektedir.



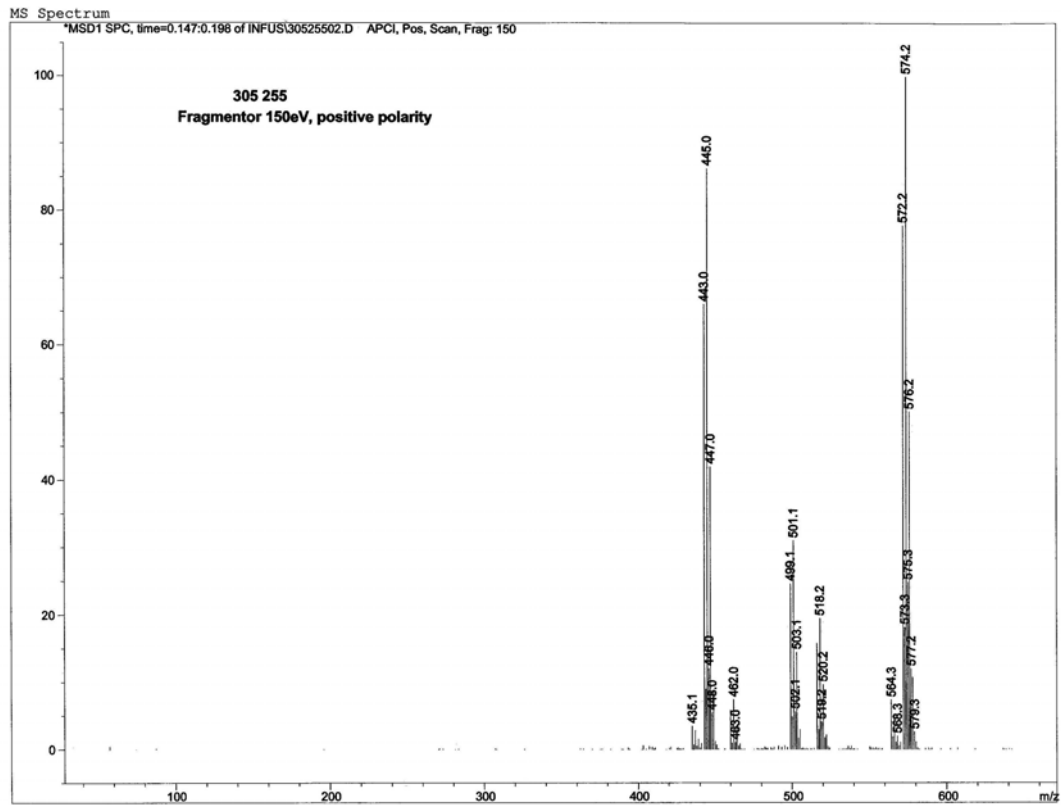
Şekil 5.27. XXV bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

5.3.14.(XXVI) Bileşğinin Yapı Analizi

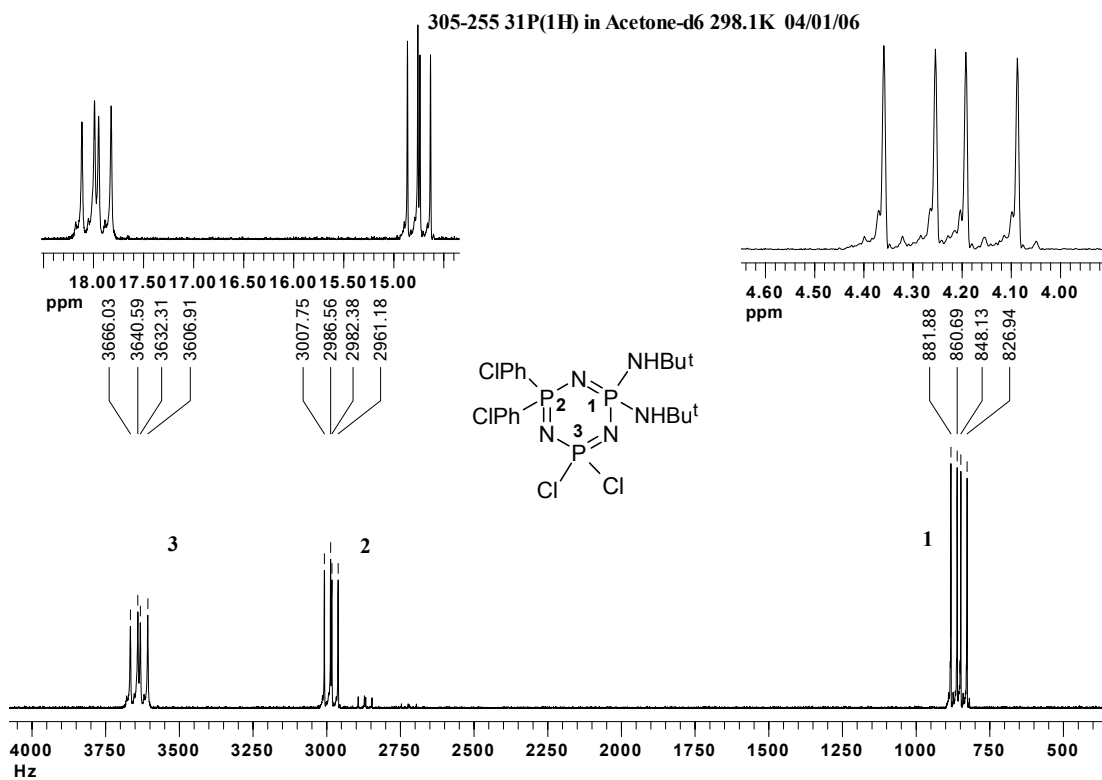


Şekil 5.28 XXVI bileşğinin yapısı

Bileşğın (XXVI) APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumunda 674.2 m/z moleküler iyon piki olup hesaplanan ile (673.21g/mol) uyumludur(**Spektrum 5.42**).



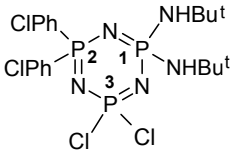
Spektrum 5.42. XXVI Bileşğinin APCI⁺ tekniğıyle alınmış kütle spektrumu

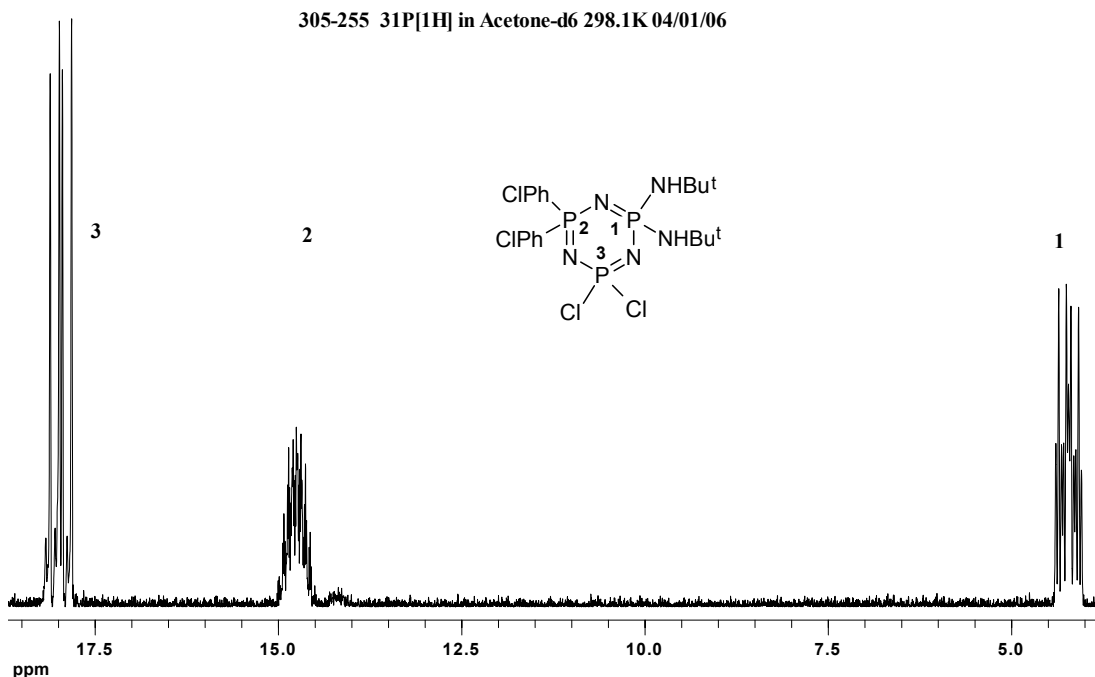


Spektrum 5.43. XXVI Bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşğin(XXVI) 298 °K de aseton-d₆ içerisinde alınan **protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu** AMX türü bir spektrumdur. Bileşikteki üç fosfor atomu da farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve farklı eşleşme sabitleri ile eşleştiği için, fosfor atomlarına ait pikler ikilinin ikilisi şeklinde gözlenmektedir. **XXVI** bileşğinin **protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumuna** ait kimyasal kayma değerleri (ppm) ve ²J_{PNP} eşleşme sabitleri(Hz) **Tablo 5.3.14** de verilmiştir.

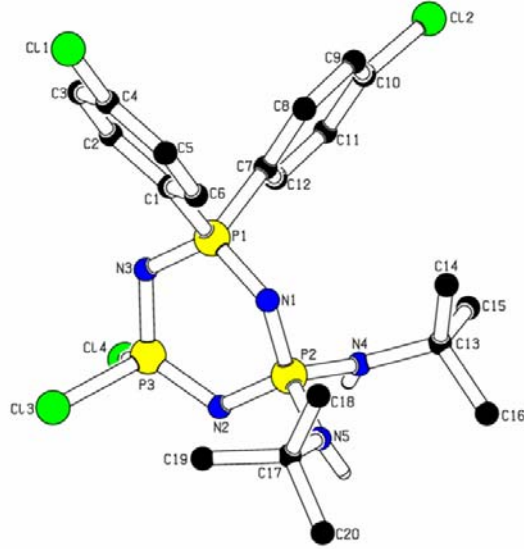
Tablo 5.3.14 (XXVI) bileşğinin ³¹P{¹H} NMR spektrumuna ait veriler

Bileşik XXVI	δP ₁ ppm	δP ₂ ppm	δP ₃ ppm	² J _{P₁NP₂} Hz	² J _{P₁NP₃} Hz	² J _{P₂NP₃} Hz
	4.22	14.75	17.97	21.20	33.72	25.39



Spektrum 5.44. XXVI Bileşğinin protonlarla eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu

Bileşğin(XXVI) 298 °K de aseton-d6 içerisinde alınan **protonlarla eşleşmiş** ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.29 XXVI bileşğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısı

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Shaw'ın 1964 yılındaki çalışmasından sonra heksaklorosiklotrifosfazatrienin benzendeki Friedel-Crafts reaksiyonu bir çok araştırmacı tarafından tekrarlanmakla birlikte; toluen ve klorbenzen ile olan reaksiyonlar araştırmacıların pek ilgisini çekmemiştir.

Bu tez çalışmasında 1964 yılında Shaw, Acock ve Whells tarafından yapılan reaksiyonlar gözden geçirilerek, $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin benzen, toluen ve klorbenzen ile olan Friedel-Crafts reaksiyonları yeniden incelendi. Shaw ve arkadaşları toluen, klorbenzen türevi fosfazen bileşiklerinin yapılarını, hidrolitik bozunma ürünleri üzerinden dolaylı olarak analiz etmişti. Bu tez kapsamında bu bileşiklerin yapısı kütle spektrometrisi, $^1H, ^{31}P$ NMR ve tek kristal X-ışını kırınımı teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin benzen ile yapılan Friedel-Crafts reaksiyonundan bilinen ürünler (geminal bis, tetrakis, heksakis) dışında ürün elde edilemedi. Toluene ile yapılan reaksiyonlarda ise; geminal ürünlerin *orto-* ve *para-* izomerlerin karışımının olduğu tespit edildi. Geminal 2,2-bis(metilfenil)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien $N_3P_3Cl_4(MePh)_2$ (IX) bileşiğinin ~%46 $N_3P_3Cl_4(p-MePh)_2$, ~%33 $N_3P_3Cl_4(p-MePh)(o-MePh)$ ve ~%21 $N_3P_3Cl_4(o-MePh)_2$ izomerleri içerdiği ^{31}P NMR incelemeleri sonucunda tespit edildi. Bu bileşiğin $N_3P_3Cl_4(MePh)_2$ tek kristal X-ışınları kırınımı ile yapısı $N_3P_3Cl_4(p-MePh)_2$ olarak bulundu.

2,2,4,4-tetrakis(metilfenil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (X) bileşiğinin ^{31}P NMR incelemelerinde spektrumların kompleks olması nedeniyle izomer dağılımı konusunda kesin bir veri elde edilemedi. Fakat tek kristal x-ışını kırınımı incelemeleri, X bileşiğinin bağıl olarak daha fazla oranda olan tetrakis(*para*-metilfenil) izomerine ait olduğunu gösterdi.

Hekzakis(metilfenil)siklotrifosfazatrien (XI) bileşiğinin kütle ve $^{31}P, ^1H$ NMR spektrumları izomerlerin süstitüsyon yönlenmeleri hakkında kesin bir yargıya varılacak kadar bilgi vermemekle birlikte, daha çok *para*-metilfenil süstitüe fosfazen türevinin oluştuğunu göstermektedir. Bu bileşiğin $[N_3P_3(MePh)_6]$ yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği ile incelendiğinde üç farklı bileşiğe ait X-ışınları çözümü elde edildi. Bu bileşiklerden $N_3P_3(p-MePh)_6$ ve $N_3P_3(p-MePh)_5(o-MePh)$ izomerlerinin reaksiyon ortamından izole edilmesi teorik olarak mümkün olmakla birlikte üçüncü bileşiğin metil göçüne uğramış fenil türevi $N_3P_3(p-MePh)_5Ph$

olması ilginçtir. Monosübstitüe alkil benzen bileşiklerinin Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki ağır şartlardan dolayı alkil göçünün olduğu ve toluenin benzen ve çeşitli ksilen türevlerine dönüştüğü bilinmektedir[Colloway; 1935 , Condon;1949 , Brown;1953 , Olah;1967 , Olah;1980].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin klorbenzen ile reaksiyonundan; geminal bis-, tetrakis- ve hekzakis-klorofenilsübstitüe fosfazen türevleri izole edildi. Geminal 2,2-bis(klorofenil)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien $[N_3P_3Cl_4(CIPh)_2]$ (XII) bileşiğinin ^{31}P NMR incelemesi; $\sim\%40$, $\sim\%32$ ve $\sim\%28$ oranında $N_3P_3Cl_4(p-ClPh)_2$, $N_3P_3Cl_4(p-ClPh)(o-ClPh)$ ve $N_3P_3Cl_4(o-ClPh)_2$ izomerlerini içerdiğini göstermektedir. Bu bileşiğin tek kristal x-ışınları kırınımı ile çözülmüş yapısının $N_3P_3Cl_4(p-ClPh)_2$ izomerine ait olması ise; izomerler arasında *para*-sübstitüsyonunun daha baskın olduğunu göstermektedir.

2,2,4,4-tetrakis(klorofenil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien $[N_3P_3Cl_2(CIPh)_4]$, (XIII) bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumunun detaylı analizi izomerlerin mevcut olduğunu göstermekle birlikte, izomer oranlarını belirlemek oldukça zordur. Ayrıca (XIII) bileşiğinin tek kristal x-ışını kırınımı incelemelerinde, belirlenen yapının (XIII) tetrakis(*para*-klorofenil) izomeri olduğu görüldü.

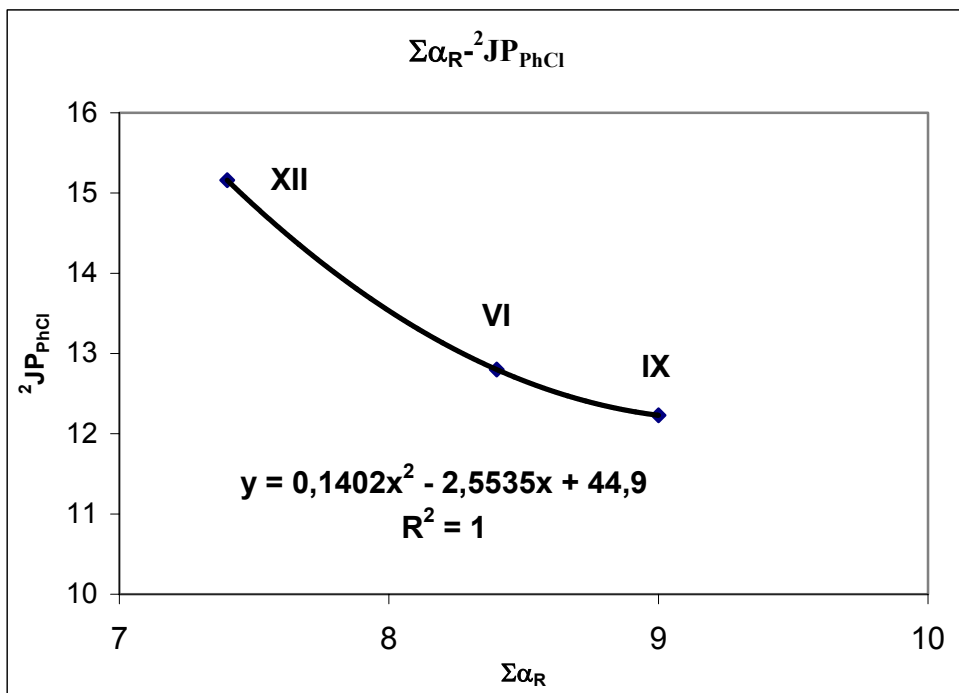
Hekzakisklorofenilsiklotrifosfazatrien $[N_3P_3(CIPh)_6]$, (XIV) bileşiğinin kolon kromatografisi ile reaksiyon karışımından ayrılmasından sonra alınan ^{31}P NMR spektrumunda üç farklı izomere ait pikler analiz edilebildi fakat, $N_3P_3(p-ClPh)_6$ bileşiği dışında hangi pik grubunun hangi izomere ait olduğunu belirlemek mümkün olmadı. Bu bileşiğin (XIV) bulundurduğu izomerler hakkında bilgi edinmek amacıyla HPLC yöntemiyle yapılan ayırma çalışmalarıyla izomerlerin oranı $\%22$, $\%26$, $\%52$ olarak belirlendi. Hekzakis (klorofenil)siklotrifosfazatrien bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniğiyle incelenen yapısı; bağıl olarak daha fazla olan hekzakis-(*para*-klorofenil)siklotrifosfazatrien ($\%52$) izomerine aittir. İzomer karışımının tek kristal X-ışınları kırınımı sonucunun hekzakis-(*para*-klorofenil)siklotrifosfazatrien izomerine ait olması klorobenzenin Friedel-Crafts reaksiyonunda *para*-sübstitüsyonunun daha baskın olduğunu göstermektedir.

Toluen ve klorbenzen sübstitüefosfazen türevi izomerlerde bağlanma şeklini belirlemek için ^{31}P NMR spektrumlarına ilave olarak ^{13}C - 1H HETCOR spektrumları da incelendi. Fakat, ^{13}C ve 1H çekirdeklerinin ^{31}P çekirdeği ile eşleşmesi nedeniyle bileşiklerin yapısını çözebilmek için gerekli net bilgiler elde edilemedi.

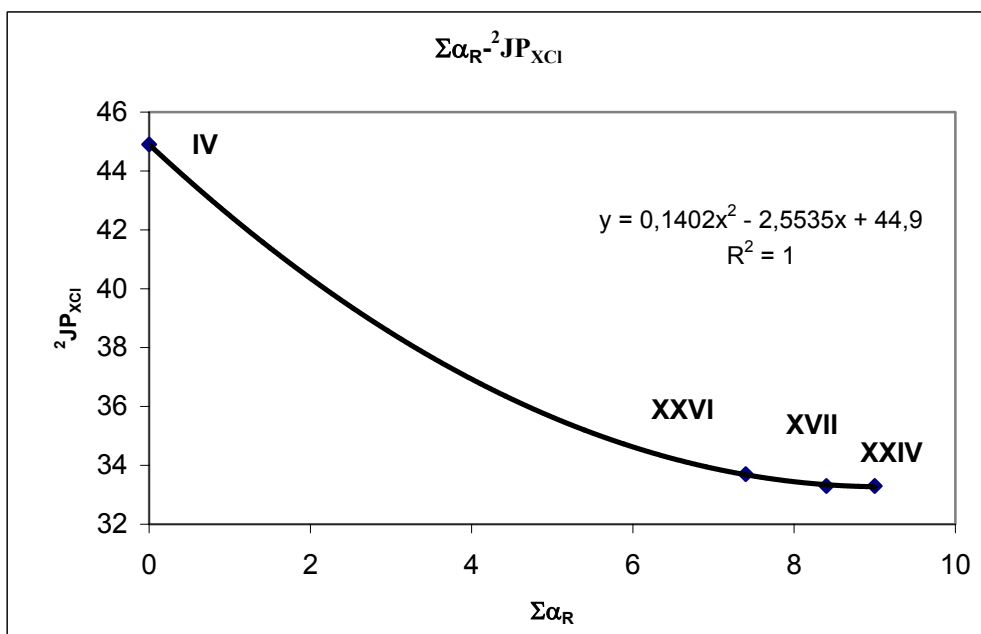
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Crafts reaksiyonlarında artan arilasyon derecesi ile reaksiyon hızı azalmaktadır. Siklikfosfazen türevleri üzerinde yapılan bazlık incelemeleri halka azotunun bazik karakter taşıdığını, fenil sübstitüe fosfazenlerde ise fenil gruplarının fosfazen halkasına zayıf da olsa elektron vermesi nedeniyle zayıf bazik özellik göstermekle birlikte, $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinden daha bazik olduğu görülmüştür. 2005 yılında Heston bu özellikten fardalanarak $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin Lewis asit komplekslerini hazırlamayı başarmıştır [Heston,2005].

Fosfazen halkasına bir fenil grubunun sübstitüsyonu ile fosfor atomu üzerinde oluşan elektron yoğunluğu elektronegatif Cl atomu tarafından dengelenerek P-Cl bağının uzamasına neden olmakta[Allcock,1983] ve böylece daha kolaylıkla koparılabilen bu atom ikinci fenil grubunun sübstitüsyonunu kolaylaştırmaktadır. Fakat geminal sübstitüsyondan sonra oluşan difenil-fosfazen bileşiğinin halka azotları başlangıç bileşiğine(trimer) göre daha bazik olduğundan, bu azotlardan herhangi biri ile koordine olan $AlCl_3$ ün iyonik kompleks oluşturması daha zordur. Böylece artan arilasyon derecesi ile reaksiyon hızının neden azaldığı anlaşılabilir.

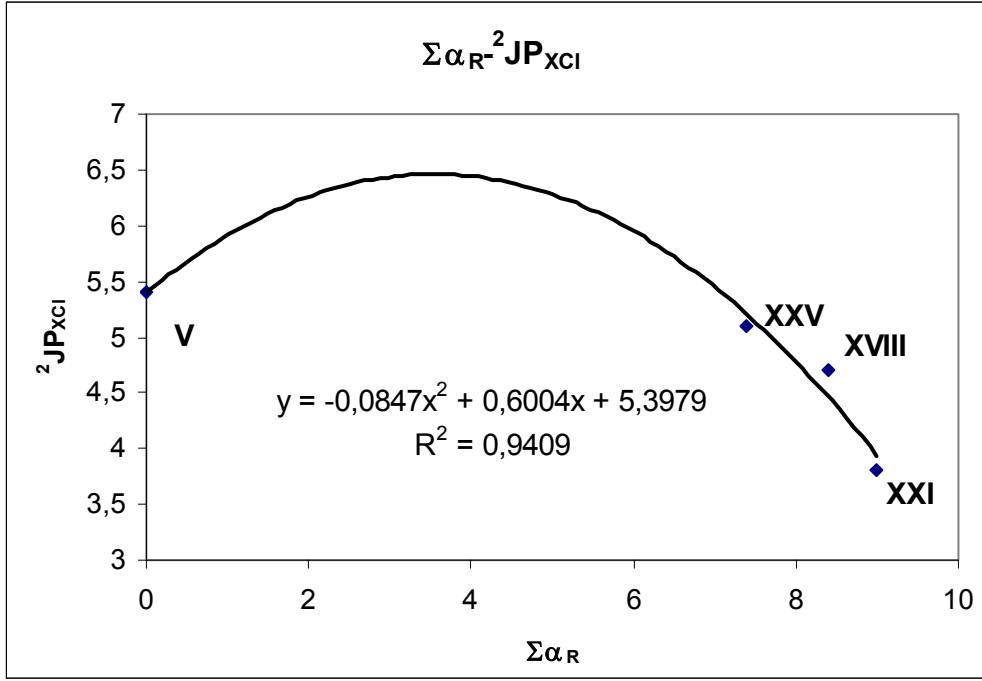
Tez çalışması kapsamında $^2J_{PNP}$ eşleşme sabiti değerlerinin fenil sübstitüsyonu ile azalışını açıklayabilmek için; $N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ (**VI**), $N_3P_3Cl_4(MePh)_2$ (**IX**) ve $N_3P_3Cl_4(CIPh)_2$ (**XII**) bileşiklerinin, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,3-propandiol, tiyofenol ve t-bütülinin ile reaksiyonları incelendi ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen $^2J_{PNP}$ eşleşme sabitleri; {2,2-dimetil-1,3-propandiol [(II),(XVI),(XX),(XXIV)], 1,3-propandiol [(I),(XV),(XIX),(XXIII)], tiyofenol [(V),(XVIII),(XXI),(XXV)] ve t-bütülinin [(IV),(XVII),(XXII),(XXVI)]} karşılaştırıldı. Bileşiklerin bazlıklarına karşı $^2J_{PNP}$ eşleşme sabiti grafiği hazırlanarak (Grafik 1, Grafik 2, Grafik 3, Grafik 4, Grafik 5), fenil, klorofenil ve metil-fenil sübstitüsyonunun fosfazen halkasının bazlığına, dolayısıyla bağlı bulunan sübstitüentın eşleşme sabiti üzerine etkisi incelendi.



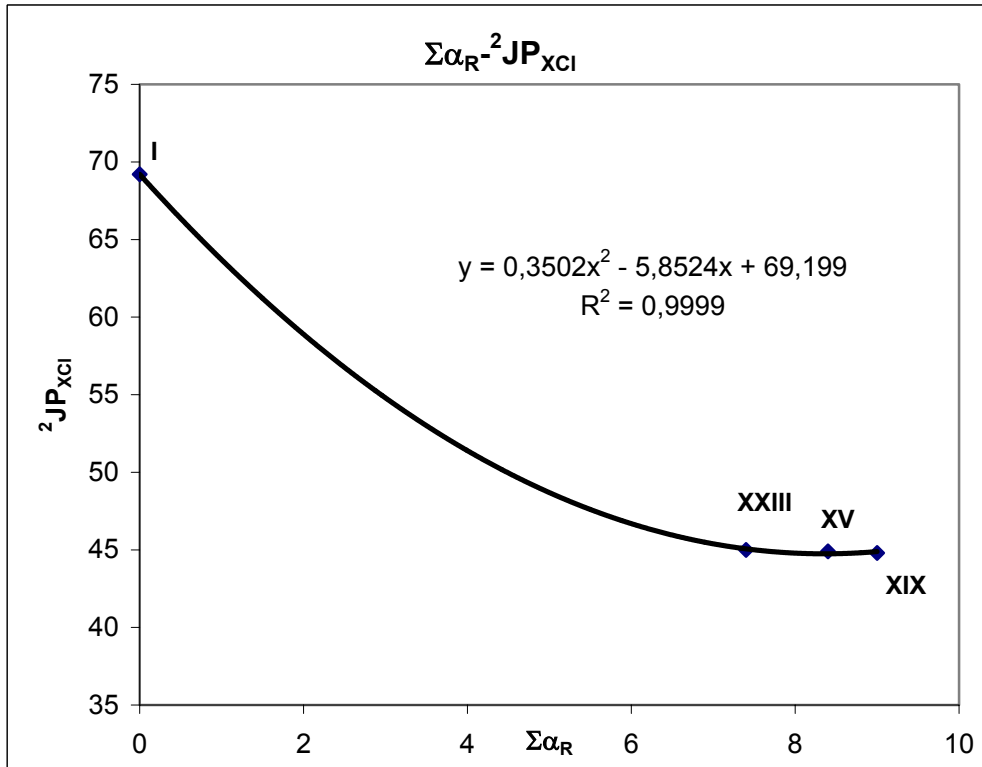
Grafik 1. $N_3P_3Cl_4(PhX)_2$ ($X=Cl, Me, H$) bileşiklerinde ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitinin bazlığa ($\Sigma\alpha_R$)bağlı olarak değişimi.



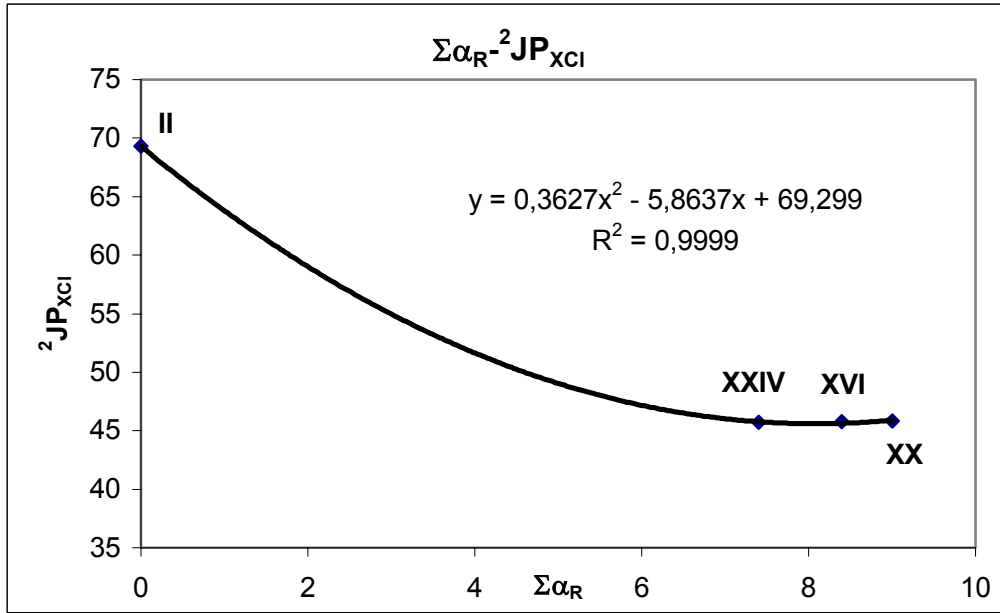
Grafik 2. $N_3P_3Cl_2R_2X_2$ ($R = Cl, Ph, MePh, ClPh$, $X = NHBu^t$) bileşiklerinde ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitinin bazlığa ($\Sigma\alpha_R$)bağlı olarak değişimi.



Grafik 3. $N_3P_3Cl_2R_2X_2$ ($R=Cl,Ph,MePh,ClPh$, $X= SPh$) bileşiklerinde ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitinin bazlığa ($\Sigma\alpha_R$)bağlı olarak değişimi.



Grafik 4. $N_3P_3Cl_2R_2X$ ($R=Cl,Ph,MePh,ClPh$, $X = [1,3\text{-dioksipropan}]$) bileşiklerinde ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitinin bazlığa ($\Sigma\alpha_R$)bağlı olarak değişimi.



Grafik 5. $N_3P_3Cl_2R_2X$ ($R=Cl, Ph, MePh, ClPh$, $X= [2,2\text{-dimetil-1,3-dioksipropan}]$) bileşiklerinin ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitinin toplam süstitüent bazlığı ($\Sigma\alpha_R$) ile değişimi.

Grafik 1, Grafik 2, Grafik 3, Grafik 4 ve Grafik 5 birlikte değerlendirildiğinde, her üç fenil grubunda süstitüe olmamış fosfazen bileşiğine göre ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitini düşürdüğü görülmektedir. Bunun yanında fosfazen halkasının bazlığı $PhCl < Ph < MePh$ sırasında artarken, klor bağlı fosfor atomu ile diğer süstitüentün bağlı bulunduğu fosfor atomu arasındaki ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabiti değerlerinin de azaldığı gözlenmektedir.

Bir molekülün bazlık sabiti değeri molekül üzerindeki grupların elektronegatiflikleri ile ilişkilendirilebilir. Bu noktadan hareketle PhX süstitüe fosfazen bileşiklerinin ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitlerinin fenil süstitüsüyonu ile azalması; Heatley ve Todd'un siklofosfazenlerdeki ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitlerinin süstitüentün elektronegatifliğine bağlı olduğu görüşünü desteklemektedir. Fakat, Finner ve Harris tarafından elde edilen ve daha sonra geliştirilmeye çalışılan matematiksel formül [Bknz. Sayfa 44](2.26), fosfazen halkasının bazlığı üzerine etki yapan üçüncü fosfor atomu üzerindeki süstitüentleri dikkate almadığından, üçüncü fosfor atomu süstitüentlerinin fosfazen halkası bazlığı üzerine direkt olarak etki ettiği durumlarda deneysel veriler ile bire bir uyum içerisindedir [Shing *et al.*; 1998]. Bununla birlikte $N_3P_3Cl_2X_2Y_2$ ($X \neq Y$ ve $Y = \text{amin, alkol veya başka bir}$

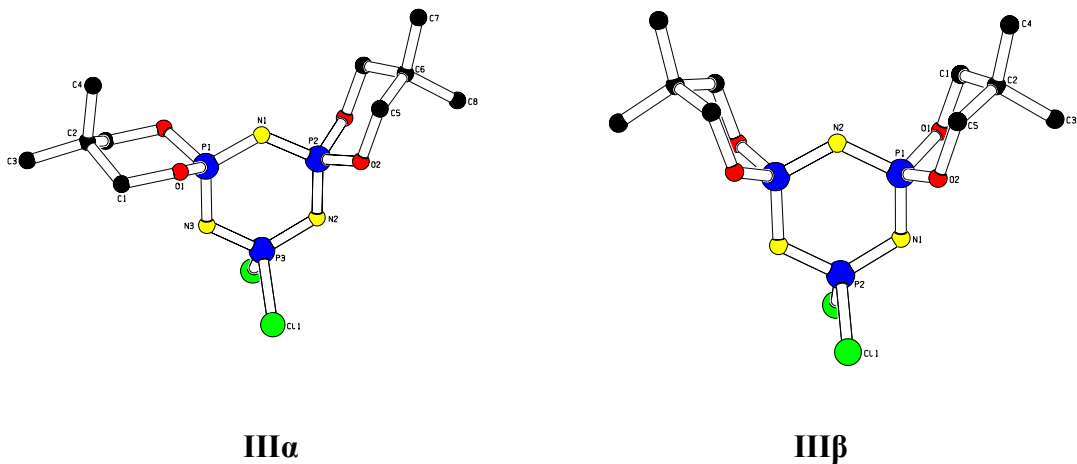
sübstitüent) türü bir fosfazen bileşiğinde; X sübstitüenti sabit kalırken Y sübstitüenti halojenden(klordan farklı bir halojen), pseudo halojene , alkol veya amine değiştirilse bile ; ${}^2J_{PClNP_X}$ eşleşme sabiti için daima aynı matematiksel sonuç elde edilmektedir [${}^2J_{PClNP_X} = 2\lambda_{Cl} + 2\lambda_X = Sbt.$].

$${}^2J_{(P_1NP_2)} = (\lambda_{R1} + \lambda_{R2})(\lambda_{R3} + \lambda_{R4}) \quad (2.26)$$

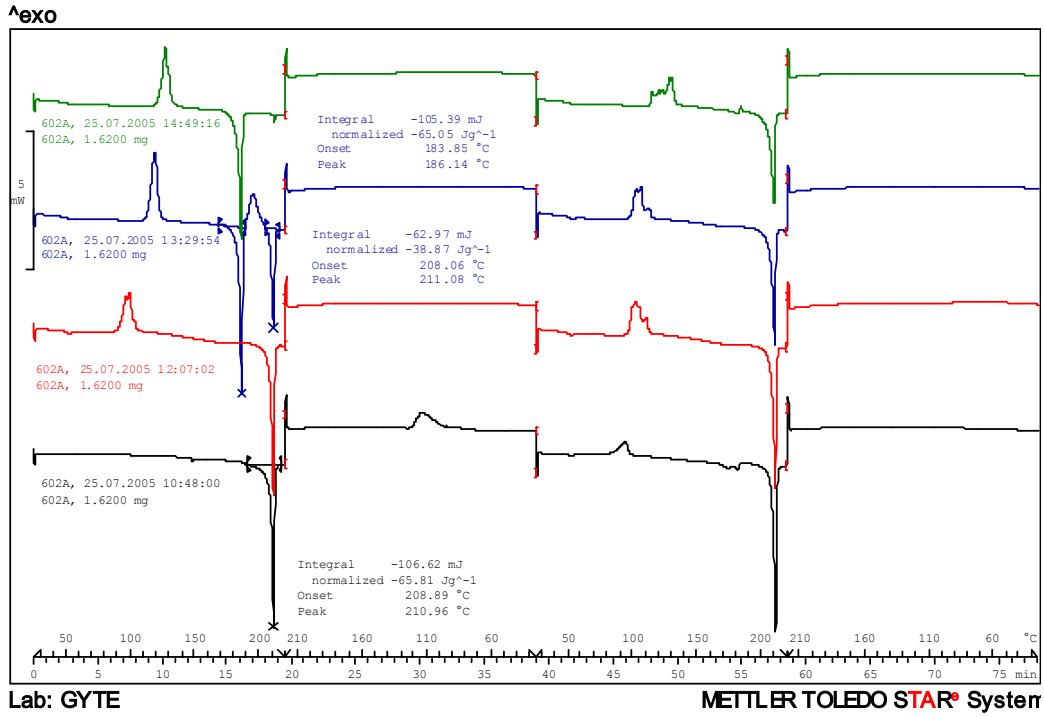
Sonuç olarak; siklofosfazen halkasına sübstitüe olan fenil grupları halkaya elektron sağlarlar. Bu elektron sağlama, alkil gruplarına göre daha az olmakla birlikte, elektronegatif halojen atomlarına göre fazladır. Fenil grupları tarafından sağlanan elektron fazlalığı halka üzerine delokalize olarak halka azot atomlarının daha bazik olmasına ve bununla birlikte eşleşme sabitinin azalmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla yukarıdaki matematiksel formülde gösterilmeyen üçüncü fosfor atomu üzerindeki sübstitüenler de ${}^2J_{PNP}$ eşleşme sabitine etki etmektedir.

Tez çalışması kapsamında incelenen bir diğer husus elde edilen fosfazen türevlerinin polimorfizm özellikleridir. Kimyasal anlamda “Polimorfizm” kısaca bir bileşiğin birden fazla kristal yapısında bulunabilmesi olarak tanımlanabilir ve daha çok endüstriyel kimyasallar veya ilaç moleküllerinin raf ömürleri açısından önemlidir. Fosfazen bileşiklerinin ilk bilinen polimorfları; tetramer’in ($N_4P_4Cl_8$) K ve T formlarıdır[Hazekamp R., 1962; Wagner A.J. 1968; R.A.Shaw1978]. Daha sonra pentamer ($N_5P_5F_{10}$) için üç değişik kristal form olduğu tespit edilmiş ve bu üç formdan ikisinin yapısı aydınlatılabildiği [J.G.Hartsuiker 1978]. Tetramer veya daha yüksek halkalı fosfazen bileşiklerindeki polimorfizm özelliği fosfazen halkasında oluşan düzlemden sapmadan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte trimerik siklofosfazen halkası düzlemsel olduğundan , polimorfizm özelliği bağlanan grubun, molekülün paketlenmesine etkisinden kaynaklanmaktadır[S. J. Coles *et. al*, 2002; E.Kesseninch,2002; G. Y. Cifti,2004]. Bu verilerden hareketle sentezlenen yeni fosfazen bileşiklerinin polimorf özellik gösterebileceği düşünülerek, bu bileşiklerin DSC ile termal davranışları incelendi. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC); faz geçişleri, erime ve kristallenme noktaları hakkında oldukça önemli termodinamik bilgiler veren bir termal analiz yöntemidir. Bir bileşiğin polimorfları birbiri ile “enantiyotropik” veya “monotropik” olarak ilişkilidir[A.Burger and

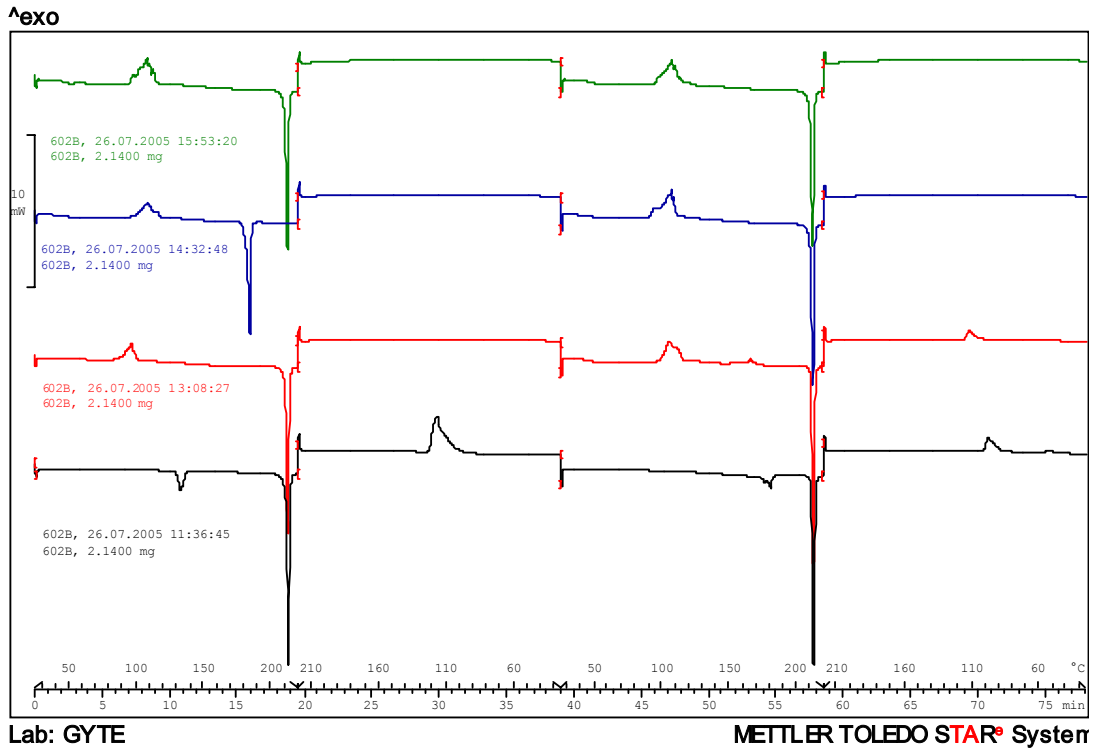
R.Ramberger, 1979; A.Burger and R.Ramberger,1979]. Enantiyotropik ilişkide polimorflar hemen hemen aynı karalılıktadır ve birbirlerine dönüşebilirler. Monotropik ilişkide ise yalnız bir kristal şekli diğerlerine göre daha kararlıdır ve kararsız formlar dönüşüm noktasında en kararlı kristal şekline dönüşür. Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen geminal bis-metilfenil ve geminal bis-klorofenil türevi fosfazen bileşiklerinin [(XX),(XXIV), (XIX),(XXIII), (XXI),(XXV), (XXII),(XXVI)] izomer karışımı olmasından dolayı bu bileşiklerin termal incelemelerinden polimorflukları hakkında herhangi bir bilgi elde edilemedi. Bununla birlikte literatür verilerine göre yeniden sentezlenen **II** ve **III** bileşiklerinin DSC sistemi ile yapılan termal incelemelerinde polimorf özellik gösterdiği tespit edildi(**Şekil 5.31** ,**Şekil 5.32**). DSC ile incelenen II bileşiğinin polimorfları arasındaki ilişkiyi belirleyebilecek bir veri elde edilemedi. III bileşiğinin elde edilen iki farklı kristal şeklinden ; III β formunun III α formu ile monotropik olarak bağıntılı olduğu tespit edildi (**Şekil5.31**). III α bileşiğinin DSC incelemeleri üçüncü bir kristal şeklinin mevcut olabileceğini ve bu formun III α formu ile enantiyotropik olarak ilişkili olduğunu gösterdi(**Şekil5.32**). Çeşitli çözücü sistemlerinde kristallendirilen III bileşiğinin tek kristal incelemeleri için uygun üçüncü kristal formu henüz elde edilemedi. Bu bileşiklerin (II,III) polimorf özellikleri konusunda hazırlanan makale Acta Crystallographica SectionC 'ye gönderildi ve yayınlandı.



Şekil 5.30 III bileşiğinin α ve β formlarının tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle çözülmüş yapısı



Şekil 5.31 III bileşiğinin α formunun DSC termogramı



Şekil 5.32 III bileşiğinin β formunun DSC termogramı

KAYNAKLAR

1. Allcock H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*; Academic Press: New York, 1972, Chapters 4, 10, 11, 12
2. Shaw R.A., Feakins D., Last W.A., *Chem. & In.*, 1962, 510-511
3. Besli S., Davies B.D., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R.A., Çiftçi G.Y, Yesilot S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4943-4950
4. Besli S., Davies B.D., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R.A., Uslu A., Yesilot S., *Inorganic Chem. Comm*, 2004, 7, 842-846
5. Bui Tam T.T., Coles S. J., Davies D. B., Drake A. F., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A. and S. Yesilot, *Chirality*, 2005, 17, 438-443
6. Yesilot S., Besli S., Davies B.D., Kılıç A., Shaw R.A., Şahin Ş., Uslu A., *Journal of Chromatography A*, 2006, 1132, 201-205
7. Yesilot S., Çoşut B., *Inorg. Chem. Comm.*; 2007, 10, 88-93
8. Liebig, A.; *Ann. Chem.*, 11, 139, 1834
9. Gerhardt, C.; *Ann. Chim. Phys.*, 18, 188, 1846
10. Gerhardt, C.; *Compt. Rend. Hebd. Sëances Acad. Sci*, 22, 858, 1846
11. Gladstone, J.H.; Holmes, J.D.; *J. Chem. Soc., London*, 17, 225, 1864
12. Holmes, J.D., Gladstone, J.H.; *Ann. Chim. Phys.*, 3, 465, 1864
13. Wichelhaus; *Ber. dtsh. chem. Ges.* 3, 163-166, 1870
14. Stokes, H.N.; *Chem. Ber.* 28, 437, 1895
15. Stokes, H.N.; *Amer. Chem. J.* 18, 629, 1896
16. Stokes, H.N.; *Amer. Chem. J.* 19, 782, 1897
17. Stokes, H.N.; *Amer. Chem. J.* 20, 740, 1898
18. Shenck, Römer, *Ber.*, 57, 1343, 1924
19. Audrieth, F.; Schirmen F. B; Steinman R; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2377, 1942
20. Audrieth, F.; Toy A. D. F.; Steinman R; *Chem. Rev.* 32, 109, 1943
21. Walker, B.J., *Organophosphorus Chemistry*, 1972, 91
22. Craig D.P., Paddock N.L., *Nature*, 181, 1052, 1958
23. Craig D.P., Paddock N.L., *J. Chem Soc.*, 4118, 1962
24. Dewar M.J.S., Lucken E.A.C., Whitehead M.A., *J. Chem. Soc.*, 2423, 1960
25. Shaw R.A., Labarre J.F., Faucher J.P., *Z. Naturforsch.*, 34B, 667-679, 1975
26. Breza M., *Polyhedron*, 19, 389, 2000
27. Luana V., A.M. Pendas, A. Costales, *J. Physic. Chem. A.*, 105, 5280, 2001

28. **G.J.Bullen**, *J.Chem. Soc.(A)*,1450-1453,**1971**
29. **Corbridge D.E.C.**; *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, (Elsevier), 333-365, **1974**
30. **Friedel C., Crafts J.M.**, *Compt.Rend.*,**1877**,84,1392; *Brit.Chem Abst.*,30,725
31. **Solomons T.W.G.**, Fryhle C.B.,*Organic Chemistry*,7th edition, John Wiley & Sons, Inc., **2000**, Ch.15, 661-713
32. **Walsh E.J.**, Derby E., Smegal J., *Inorg. Chim. Act.*, 16, L9-L10,**1976**
33. **Shereve J.M.** ,Elias A.J., Kirschmeier R.L. , *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 415
34. **Shereve J.M.** , Elias A.J., Kirschmeier R.L. , *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2727
35. **Shereve J.M.**, Vij A., Geib S.J., Kirchmeier R.L., *Inorg. Chem.*, **1996**,35,2915
36. **Allen C.W.**, Hernandez-Rubio D., *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, **2004**, Ch.20, 485-503, *Nova Science Publishers,Inc. Newyork* (alev geciktirici).
37. **Allcock H.R**,Singh A., Steely L., *Langmuir* , **2005**,21,11604-11607
38. **Shaw, R.A;** Hills, K.; Hewlett, C.; Fitzsimmons, B.W.; *J. Chem. Soc. (A)*, 679-683, **1967**
39. **Krishnamurthy S.S.**, Dhathathreyan K.S., Murthy A.R.V., Shaw R.A., Woods M., *J.C.S.Dalton Trans.*, **1981**,1928
40. **Chandrasekhar V.**, Krishnan V. , *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol.53,159-211, *Elsevier Science, Academic Press, Amsterdam*, **2002** .
41. **Shaw R.A.** ,*Z.Naturforsch*,**1976**, 31 B, 641-667
42. **Hills K.**, Shaw R.A., , *J.Chem Soc.*, **1964**, 130-137
43. **Keat R.**, Shaw R.A., *J.Chem. Soc.*, **1965**, 2215-2223
44. **Kropechava A.A.**; Mukhina L.E.;*J.Gen.Chem.USSR* 32, 512 ,**1962**
45. **Kropechava A.A.**; Mukhina L.E.;*J.Gen.Chem.USSR* 38, 314 ,**1966**
46. **Shaw R.A.**,Feakins D., Last W.A., Nabi S.N., Watson P. , *J.Chem.Soc.(A)*, **1969**,196-202
47. **Moller T.**; Feistel G.R.; *J.Inorg.Nucl.Chem.*20, 2731 ,**1967**
48. **Shaw R.A.**, Das S.K., Keat R., Smith B.C.,*J.Chem.Soc.*, **1965**, 5032-5036
49. **Shaw R.A.**, Keat R., *J.Chem.Soc. A*, **1966**, 908-913
50. **Carroll A.P.**, Shaw R.A., *J.Chem.Soc.A* ,**1966**, 914-921
51. **Heath D.F.**, *J.Chem.Soc.*,**1956**, 3796-3804
52. **Moriya K.**; Mizusaki H.; Kato M.; Yano S.; Kajiwara M.; *Liquid Crystals*, 18,5,795, **1995**

53. Barbera J., Bardaji M., **Jimenez J.**, Laguna A., Martinez M. P., **Oriol L.**, Serrano J.L., Zaragoza I., *J.Am.Chem.Soc.*, **2005**, 127, 8994-9002
54. **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**
55. **Peterson E.S.**; Stone M.L.; McCaffrey R.R.; Cummings D.G.; *Seperation Science and Technology*, 28, 425, **1993**
56. **Orme C. J.**, Klaehn J. R., Harrup M. K., Luther T.A., Peterson E. S., Stewart F. F., *J.Membrane Sci.*, **2006**, 280, 175-184
57. **Zerbi G.**; Sbervegliere G.; Gallazi M.C.; Faglai G.; Anchisini R.; *Int. Meeting on Chem.Sensors*, 8 th, **1996**
58. **H. R. Allcock**, Conner D. A., Welna D. T., Chang Y., *Macromolecules*, **2006**, *inpress*.
59. **Acosta, J. L.**, Morales, E., *J. Appl. Polymer Sci.*, 60, 1185-1191, **1996**
60. **Allcock, H. R.**, Kellam, E. C., Morford, R. V., *Solid State Ionics*, 143, 297-308, **2001**
61. **Allcock, H. R.**, Kellam, E. C., *Solid State Ionics*, 156, 401-414, **2003**
62. **Cheprakov A. V.**, Beletskaya I. P., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3009-3066
63. **Brandt K.**, Kruszynski R., Bartczak T. J., Porwolik-Czomperlik I., *Inorg.Chim.Act.*, **2001**, 322, 138-144
64. **Lahana, R.**; Labarre, J.F.; Sournies, F.; Cros, S.; Francois, G.; *J.Chim.phys.Phys-Chim.Biol.*; 77, (1), 85, **1980**
65. **Labarre, J.F.**; Francois, S.; Butour, J.L.; Alix, J.P.; Manfait, M.; *J.Mol.Struct.*, 71, 39, **1981**
66. **Wunsch G.**; Kiener V.; Adolp, H.; C.A. , Vol 82, 165912e, *Ger.Offen* 2.334.917, **1975**
67. **Kilgore W.W.**; Gadallah A.I.; Painter RR.; *Proc.Int.Congr.Etamol.*; 13th California U.S.A. , **1972**
68. **Kitayama M.**; Mori S.; C.A.(Vol 111, 78839k) *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*, **JP 01 14,2 40[89.14.240]** , **1989**
69. **Kusuda T.**; Hakozaiki S.; Kajiwara N.; C.A. (Vol 121, 302264k) *Jpn.Kokai Tokkyo Koho*, JP 06, 136, 272 [94,136,272] , **1992**
70. **Palma G.**; Valenti F.; Parnigotto P.P.; Calicet P.; Veronese F.M.; Lora S; Langone F.; *Biomaterials* 16(5) 347, **1995**

71. Ohashi M.; Anzai M.; C.A.(Vol 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai*,(3), 401, 1984
72. Sullivan J.M.; Medina R.;C.A.(Vol 133,177559k) *Def.Publ.U.S.Pat. Off.T.S.* 105,605 ,1984
73. Ratz R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 84 551 ,1962
74. Kober E.; Lederle H.; *J.Chem.Eng.Data*, 11 221 ,1966
75. Peters,R.A.; Teja,J.D.;*U.S.Patent.* 2, 788,286, 1957
76. Redjarn C.A.; *British Patent* ,801, 929 ,1958
77. Daasch, L.W.; *J.Am.Chem.Soc.*; 76, 3403, 1954
78. Krishnamurthy, S. S.; Woods, M., *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 1987, 19, 175
79. Lopez-Ortiz F., Pelaez-Arango E., Gomez-Elipe P., *J.Magn.Res.A*, 1996,119,247-251
80. Heatley F. and Todd S.M., *J.Chem.Soc.A*, 1966;1152
81. Finer EG., *J.Mol.Spectrosc.*,1967,23,104
82. Finer EG., Harris RK., *Progress NMR Spectrosc.*, 1970,6,61
83. Allen C.W., Faught J.B., Moeller T., Paul I.C., *Inorg.Chem.*, 1969,8,1719-1727
84. Allen C.W., *J.Mag.Res.*, 1971,5,435-437
85. Biddlestone M., Keat R., Rose H., Rycroft D.S., Shaw R.A., *Z.Naturforsch.*, 1976,31b,1001-1002
86. Shing Wu H., Meng S.S., *Ind.Eng.Chem. Res.*,1998,37,675-683
87. Fruchier A., Vincente V., Alkorta I., Elguero J., *Mag.Res. Chem.*, 2005,43,471-474
88. Yeşilot S., Doktora Tezi,GYTE,2003
89. Bode H., Bach H., *Ber.*, 1942, 75, 215
90. Shaw R.A., Acock K.G., Wells F.B.G., *J.Chem.Soc.*,1964, 121-130
91. Ahmed F.R., Mani N.V., Barnes W.H., *Acta Cryst.*,1965, 19, 693-698
92. Ahmed F.R., Mani N.V., Barnes W.H., *Acta Cryst.*,1966, 21, 375-382
93. Ahmed F.R., Singh P., Barnes W.H., *Acta Cryst.*,1969, B25,316-328
94. Kosolapoff G. M., Huber W.F. *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 2020-2021,1947
95. Kosolapoff G. M., *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 4119-4120,1952
96. Schmutzler R., *Chem. and Inds.*, 1868,1962
97. Washburn R. M.,Baldwin R. A., Smitheman K. A., *J.Org.Chem.*, 26, 3547-3549,1961
98. Morton C.J., McBee E.T., Okuhara K., *Inorganic Chem.*, 4,1672-1673,1965

99. **Grushkin B.**, Sanchez M.G., Ernest M.V., McClanahan J.L., Ashby G.E., Rice R.G., *Inorganic Chem.*, **1965**, *4*, 1538-1544
100. **Rosset H.**, *Compt.rend.*, **1925**, *110*, 750
101. **Bode H.**, Thamer R., *BPV*, **7**, *6*, **121**, **1943**
102. **Lawton E.A.**, Haber C.P., Herring D.L., *J.Am.Chem.Soc.*, **1958**, *80*, 2116
103. Humeic F.S., **Bezman I.I.**, *J.Am.Chem.Soc.*, **1961**, *83*, 2210
104. **Moeller T.**, Nannelli P., *Inorganic Chem.*, **1962**, *1*, 721
105. **Grushkin B.**, Sanchez M.G., Rice P.G., *Inorganic Chem.* **3**, **1964**, 623
106. **Keat R.**, Shaw R.A., Stratton C., *J.Chem. Soc.*, **1965**, 2223-2227
107. **Bullen G. J.**, Tucker P.A., *J. C.S. Dalton Trans.*, **1972**, **15**, 1651-1658
108. **Bullen G.J.**, Dann P.E., *Acta Cryst.*, **1974**, **B30**, 2861-2869
109. Burr A. H., Carlisle C. H., **Bullen G.J.**, *J. C.S. Dalton Trans.*, **1974**, **16**, 1659-1663
110. **Biddlestone M.**, Shaw R.A., *J.Chem.Soc.(A)*, **1969**, 178-182
111. **Biddlestone M.**, Shaw R.A., *J.Chem.Soc.(A)*, **1970**, 1750-1757
112. **Biddlestone M.**, Shaw R.A., *J.Chem.Soc.(A)*, **1971**, 2715-2720
113. **Allcock H.R.**, *Organometalics*, **1983**, *2*, 1514-1523
114. **Neilson W.P.**, Jung J.H., Zhang H., Johnson R.S., Neilson R.H., Ji J., Watson W.H., Krawiec M., *Inorganic Chem.*, **2002**, *41*, 4775-4779
115. **Neilson W.P.**, Jung J.H., Zhang H., *Inorganic Chem.*, **2002**, *41*, 6720-6725
116. **Neilson W.P.**, Jung J.H., Zhang H., Pomeroy J.C., *J.Am.Chem.Soc.*, **2003**, *125*, 15537-15542
117. Mani N.V., **Wagner A.J.**, *Chem.Comm.*, **1968**, 12-658-660
118. Mani N.V., **Wagner A.J.**, *Acta Cryst.*, **1971**, **B27**, 51-58
119. **Heston A.J.**, Manzner M.J., Youngs W.J., Tessier C.A., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6518-6520
120. Ford C.T., Dickson F.E., **Bezman I.I.**, *Inorganic Chem.*, **1964**, *3*, 177-182
121. Keat R., Shaw R.A., *J.Chem.Soc.*, **1965**, 2215-2223
122. **Ahmed F. R.**, Fortier S., *Acta Cryst.*, **1980**, **B36**, 1456-1460
123. **Ahmed F.R.**, Pollard D.R., *Acta Cryst.*, **1972**, **B28**, 513-519
124. **Pollard D.R.**, Ahmed F.R., *Acta Cryst.*, **1972**, **B28**, 3530-3537
125. **Ahmed F.R.**, Gabe E.J., *Acta Cryst.*, **1975**, **B31**, 1028-1032
126. **Das S.K.**, Shaw R.A., Smith B.C., *J.C.S. Dalton*, **1973**, 1883-1888
127. **Das S.K.**, Shaw R.A., Smith B.C., *J.C.S. Dalton*, **1974**, 1610-1613

128. **Alkubasi A. H.**, Parkes H. G., Shaw R.A., *Heterocycles*, **1989**, 28, 347-358
129. **Al-Madfa H.**, Shaw R.A., Ture S., *Phosph. Sulf.&Silicon*, **1990**, 53, 333-338
130. **Deutsch W.F.**, Shaw R.A., *J.Chem.Soc.Dalton Trans* ,**1988**, 1757-1763
131. **Al-Madfa H.** PhD Thesis, Birckbeck College, London, **1988**
132. **Calloway N.O.**, *Chem.Rew.*, **1935**, 327-392
133. **Condon F.E.**, *J.Am.Chem.Soc.*, **1949**, 71, 3544
134. **Brown H.C.**, Nelson K.L., *J.Am.Chem.Soc.*, **1953**, 75, 6292-6299
135. **Olah G.**, Olah J.A., *J.Am.Chem.Soc.*, **1967**, **32**, 1612-1614
136. **Olah G.**, Olah J.A., Ohyama T., *J.Am.Chem.Soc.*, **1984**, **106**, 5284-5290
137. **Hazekamp R.**, Migchelsen T., Vos A., *Acta Cryst*, **1962**, 15, 539-543
138. **Wagner A.J.** , Vos A., *Acta Cryst.B24*, **1968**, 707-713
139. **Shaw R.A.**, *Phosphorus Sulfur*, **1978**, 4, 101-121
140. **Hartsuiker J.G.** , Wagner A.J., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1978** , 1425-1430
141. **Coles S. J.**, Davies D. B., Hursthouse M. B., İbişoğlu H., Kılıç A. , Shaw R. A., *Acta Cryst.* , **2002**, c58, o51-o54
142. **Kesseninich E.**, Schulz A. , Polborn K., *Acta Cryst.*, **2002** , e58, 115-116
143. **Cifti G. Y.**, *Inorg. J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 1258-1260
144. **Burger A.** , Ramberger R., *Microchimica Acta [Wien] II*, **1979** , 273-316
145. **Burger A.** , Ramberger R., *Microchimica Acta II*, **1979** , 259

ÖZGEÇMİŞ

Ferda Hacıvelioğlu 1976 yılında Giresun Bulancak'ta doğdu. İlk öğrenimini İnce Köyü ilkokulunda tamamladıktan sonra orta öğrenimine Giresun Atatürk Lisesi ve Samsun Ladik Akpınar Anadolu Öğretmen Lisesinde devam etti. 1999 Yılında 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü bitirdikten sonra Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılında Prof.Dr. Adem KILIÇ danışmanlığında “*Pentaeritrolün Tetrasiloksi Türevinin Sentezi ve Siklotrifosfazatrien ile Reaksiyonlarının İncelenmesi*” konulu yüksek lisans tezini tamamladıktan sonra aynı yıl GYTE Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Doktora eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk babası olan Ferda Hacıvelioğlu; 2000 yılında GYTE Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.

EKLER

EK .1. IX Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	02src153 (304-244-1)	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₄ N ₃ P ₃	
Formula weight	458.99	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.6938(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 15.0542(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 26.7449(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3902.95(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.562 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.855 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1856	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	0.25 × 0.25 × 0.10 mm ³	
θ range for data collection	2.93 – 27.47°	
Index ranges	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 34	
Reflections collected	12746	
Independent reflections	4389 [<i>R</i> _{int} = 0.0473]	
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	98.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9194 and 0.8147	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	4389 / 0 / 220	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0692, <i>wR</i> 2 = 0.1824	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1018, <i>wR</i> 2 = 0.2026	
Extinction coefficient	0.0002(5)	
Largest diff. peak and hole	1.352 and –0.538 e Å ⁻³	

Diffractometer: *Enraf Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *Ewald* sphere). **Data collection and cell refinement:** *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **A51** (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 421–426). **Program used to solve structure:** *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) **A46** 467–473). **Program used to refine structure:** *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany).

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

Special details:

P1-P2 = 2.779, P2-P3 = 2.736, P1-P3 = 2.784. Max dev from mean plane = -0.031 (N1).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	9189(5)	4363(3)	3847(2)	53(1)	1
C2	8986(7)	5033(4)	3519(3)	74(2)	1
C3	9707(8)	5897(4)	3627(3)	96(3)	1
C4	10495(7)	5934(5)	4046(3)	77(2)	1
C5	11127(10)	6863(6)	4134(4)	118(3)	1
C6	10666(8)	5308(5)	4347(4)	95(2)	1
C7	10018(6)	4504(5)	4260(3)	80(2)	1
C8	6638(5)	3551(3)	3568(2)	41(1)	1
C9	6134(5)	3315(3)	3101(2)	52(1)	1
C10	4822(6)	3549(3)	2958(2)	57(1)	1
C11	3961(5)	4032(3)	3274(2)	49(1)	1
C12	2545(6)	4354(4)	3120(3)	71(2)	1
C13	4448(5)	4242(3)	3745(2)	47(1)	1
C14	5771(5)	4021(3)	3890(2)	45(1)	1
N1	8394(4)	2790(3)	4276(1)	50(1)	1
N2	9859(4)	1421(3)	3882(1)	50(1)	1
N3	9111(4)	2798(2)	3291(1)	46(1)	1
P1	8373(1)	3314(1)	3749(1)	42(1)	1
P2	9168(1)	1893(1)	4347(1)	46(1)	1
P3	9824(1)	1882(1)	3352(1)	39(1)	1
Cl1	10636(2)	2021(1)	4870(1)	71(1)	1
Cl2	7916(2)	1015(1)	4681(1)	67(1)	1
Cl3	11758(1)	1948(1)	3098(1)	70(1)	1
Cl4	9048(2)	1029(1)	2855(1)	68(1)	1

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

C1–C2	1.351(8)	H5B–C5–H5C	109.5
C1–C7	1.382(8)	C4–C6–C7	119.5(8)
C1–P1	1.786(5)	C4–C6–H6	120.3
C2–C3	1.505(10)	C7–C6–H6	120.3
C2–H2	0.9500	C6–C7–C1	122.2(8)
C3–C4	1.359(11)	C6–C7–H7	118.9
C3–H3	0.9500	C1–C7–H7	118.9
C4–C6	1.251(10)	C9–C8–C14	118.3(4)
C4–C5	1.544(10)	C9–C8–P1	121.7(4)
C5–H5A	0.9800	C14–C8–P1	120.0(3)
C5–H5B	0.9800	C10–C9–C8	120.8(5)
C5–H5C	0.9800	C10–C9–H9	119.6
C6–C7	1.383(9)	C8–C9–H9	119.6
C6–H6	0.9500	C9–C10–C11	121.2(5)
C7–H7	0.9500	C9–C10–H10	119.4
C8–C9	1.386(6)	C11–C10–H10	119.4
C8–C14	1.397(6)	C13–C11–C10	117.9(5)
C8–P1	1.787(5)	C13–C11–C12	119.0(5)
C9–C10	1.375(7)	C10–C11–C12	123.1(5)
C9–H9	0.9500	C11–C12–H12A	109.5
C10–C11	1.393(7)	C11–C12–H12B	109.5
C10–H10	0.9500	H12A–C12–H12B	109.5
C11–C13	1.381(7)	C11–C12–H12C	109.5
C11–C12	1.512(7)	H12A–C12–H12C	109.5
C12–H12A	0.9801	H12B–C12–H12C	109.5
C12–H12B	0.9801	C14–C13–C11	121.3(4)
C12–H12C	0.9801	C14–C13–H13	119.4
C13–C14	1.381(6)	C11–C13–H13	119.4
C13–H13	0.9500	C13–C14–C8	120.5(4)
C14–H14	0.9500	C13–C14–H14	119.8
N1–P2	1.557(4)	C8–C14–H14	119.8
N1–P1	1.614(4)	P2–N1–P1	122.5(2)
N2–P3	1.579(4)	P3–N2–P2	119.9(2)
N2–P2	1.581(4)	P3–N3–P1	122.9(2)
N3–P3	1.551(4)	N1–P1–N3	114.9(2)
N3–P1	1.619(4)	N1–P1–C8	110.3(2)
P2–C11	2.0038(17)	N3–P1–C8	107.8(2)
P2–C12	2.0050(18)	N1–P1–C1	107.4(2)
P3–C14	1.9944(17)	N3–P1–C1	109.8(2)
P3–C13	1.9963(17)	C8–P1–C1	106.3(2)
C2–C1–C7	119.3(6)	N1–P2–N2	119.9(2)
C2–C1–P1	120.0(5)	N1–P2–C11	110.13(17)
C7–C1–P1	120.7(5)	N2–P2–C11	106.95(16)
C1–C2–C3	116.9(7)	N1–P2–C12	109.50(17)
C1–C2–H2	121.6	N2–P2–C12	108.09(17)
C3–C2–H2	121.6	C11–P2–C12	100.52(8)
C4–C3–C2	117.1(6)	N3–P3–N2	119.7(2)
C4–C3–H3	121.4	N3–P3–C14	109.53(16)
C2–C3–H3	121.5	N2–P3–C14	108.81(17)
C6–C4–C3	125.0(7)	N3–P3–C13	109.78(16)
C6–C4–C5	122.2(8)	N2–P3–C13	107.85(16)
C3–C4–C5	112.7(8)	C14–P3–C13	99.16(8)
C4–C5–H5A	109.5		
C4–C5–H5B	109.4		
H5A–C5–H5B	109.5		
C4–C5–H5C	109.5		
H5A–C5–H5C	109.5		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	51(3)	45(3)	63(3)	-9(2)	16(2)	-1(2)
C2	83(4)	43(3)	95(4)	-9(3)	31(3)	-3(3)
C3	105(5)	59(4)	122(6)	26(4)	71(5)	28(4)
C4	61(4)	90(5)	79(4)	-32(4)	26(3)	-10(3)
C5	117(7)	103(7)	134(8)	-13(5)	27(6)	-3(5)
C6	91(5)	83(5)	111(6)	-23(5)	6(4)	-3(4)
C7	66(4)	72(4)	101(5)	-32(4)	-1(3)	-13(3)
C8	52(2)	31(2)	41(2)	2(2)	4(2)	2(2)
C9	61(3)	43(3)	51(3)	-10(2)	-1(2)	7(2)
C10	67(3)	52(3)	51(3)	-8(2)	-10(2)	-4(3)
C11	52(3)	37(2)	59(3)	2(2)	2(2)	-6(2)
C12	62(3)	58(3)	93(4)	-11(3)	2(3)	0(3)
C13	44(2)	43(2)	55(3)	3(2)	12(2)	2(2)
C14	50(3)	43(2)	42(2)	0(2)	9(2)	-2(2)
N1	57(2)	55(2)	38(2)	-2(2)	4(2)	9(2)
N2	58(2)	47(2)	45(2)	7(2)	1(2)	13(2)
N3	59(2)	39(2)	39(2)	3(2)	9(2)	14(2)
P1	49(1)	38(1)	38(1)	-3(1)	4(1)	6(1)
P2	47(1)	55(1)	35(1)	7(1)	-1(1)	4(1)
P3	43(1)	36(1)	37(1)	1(1)	1(1)	7(1)
Cl1	64(1)	100(1)	50(1)	8(1)	-17(1)	0(1)
Cl2	65(1)	68(1)	68(1)	15(1)	14(1)	-5(1)
Cl3	48(1)	79(1)	82(1)	19(1)	18(1)	16(1)
Cl4	101(1)	43(1)	59(1)	-8(1)	-21(1)	2(1)

Table 5. Torsion angles [°].

C7–C1–C2–C3	0.7(8)
P1–C1–C2–C3	179.9(4)
C1–C2–C3–C4	–0.3(8)
C2–C3–C4–C6	0.1(10)
C2–C3–C4–C5	–177.2(5)
C3–C4–C6–C7	–0.2(12)
C5–C4–C6–C7	176.8(6)
C4–C6–C7–C1	0.6(11)
C2–C1–C7–C6	–0.8(9)
P1–C1–C7–C6	179.9(5)
C14–C8–C9–C10	1.0(7)
P1–C8–C9–C10	–176.1(4)
C8–C9–C10–C11	0.3(8)
C9–C10–C11–C13	–2.4(8)
C9–C10–C11–C12	176.1(5)
C10–C11–C13–C14	3.3(7)
C12–C11–C13–C14	–175.2(4)
C11–C13–C14–C8	–2.1(7)
C9–C8–C14–C13	–0.1(7)
P1–C8–C14–C13	177.1(3)
P2–N1–P1–N3	4.8(4)
P2–N1–P1–C8	126.8(3)
P2–N1–P1–C1	–117.7(3)
P3–N3–P1–N1	–1.7(4)
P3–N3–P1–C8	–125.1(3)
P3–N3–P1–C1	119.5(3)
C9–C8–P1–N1	–127.1(4)
C14–C8–P1–N1	55.8(4)
C9–C8–P1–N3	–1.0(4)
C14–C8–P1–N3	–178.0(4)
C9–C8–P1–C1	116.8(4)
C14–C8–P1–C1	–60.3(4)
C2–C1–P1–N1	–161.5(4)
C7–C1–P1–N1	17.7(5)
C2–C1–P1–N3	72.8(5)
C7–C1–P1–N3	–107.9(5)
C2–C1–P1–C8	–43.5(5)
C7–C1–P1–C8	135.7(4)
P1–N1–P2–N2	–5.5(4)
P1–N1–P2–C11	119.1(3)
P1–N1–P2–C12	–131.2(3)
P3–N2–P2–N1	3.0(4)
P3–N2–P2–C11	–123.2(3)
P3–N2–P2–C12	129.3(3)
P1–N3–P3–N2	–0.6(4)
P1–N3–P3–C14	126.0(3)
P1–N3–P3–C13	–126.1(3)
P2–N2–P3–N3	0.0(4)
P2–N2–P3–C14	–126.9(3)
P2–N2–P3–C13	126.4(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

EK.2. X Bileşiğinin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0385 (305-244-3)	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₃ P ₃	
Formula weight	570.34	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.8844(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 13.5865(3) Å	$\beta = 98.3740(10)^\circ$
	<i>c</i> = 17.3595(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2773.11(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.366 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.430 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1184	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	0.45 × 0.45 × 0.20 mm ³	
θ range for data collection	2.37 – 27.49°	
Index ranges	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Reflections collected	37705	
Independent reflections	6345 [<i>R</i> _{int} = 0.0431]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9188 and 0.8299	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	6345 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.020	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0395, <i>wR</i> 2 = 0.0972	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0601, <i>wR</i> 2 = 0.1075	
Largest diff. peak and hole	0.453 and –0.396 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.800, P2-P3 = 2.772, P1-P3 = 2.771, max deviation from mean plane = 0.135(N1)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	3235(2)	7859(1)	-467(1)	23(1)	1
C2	2955(2)	6967(2)	-835(1)	31(1)	1
C3	3289(2)	6763(2)	-1554(1)	34(1)	1
C4	3917(2)	7435(2)	-1916(1)	32(1)	1
C5	4244(2)	7212(2)	-2708(1)	44(1)	1
C6	4209(2)	8318(2)	-1543(1)	32(1)	1
C7	3876(2)	8536(2)	-830(1)	28(1)	1
C8	1690(2)	7320(1)	590(1)	24(1)	1
C9	1839(2)	6600(2)	1161(1)	33(1)	1
C10	953(2)	5962(2)	1257(1)	39(1)	1
C11	-85(2)	6024(2)	785(1)	32(1)	1
C12	-1048(2)	5332(2)	891(2)	44(1)	1
C13	-233(2)	6749(2)	217(1)	37(1)	1
C14	643(2)	7389(2)	118(1)	34(1)	1
C15	2858(2)	11207(2)	800(1)	28(1)	1
C16	3095(2)	11372(2)	52(1)	34(1)	1
C17	3447(2)	12300(2)	-156(1)	39(1)	1
C18	3557(2)	13073(2)	371(1)	37(1)	1
C19	4011(2)	14064(2)	164(2)	51(1)	1
C20	3277(2)	12914(2)	1106(1)	37(1)	1
C21	2937(2)	11993(2)	1325(1)	33(1)	1
C22	1306(2)	10158(1)	1599(1)	25(1)	1
C23	259(2)	10352(2)	1152(1)	33(1)	1
C24	-679(2)	10579(2)	1507(1)	36(1)	1
C25	-591(2)	10641(2)	2312(1)	32(1)	1
C26	-1587(2)	10971(2)	2700(2)	44(1)	1
C27	440(2)	10420(2)	2754(1)	37(1)	1
C28	1378(2)	10180(2)	2405(1)	32(1)	1
N1	2362(1)	9273(1)	409(1)	26(1)	1
N2	3584(1)	9710(1)	1826(1)	29(1)	1
N3	3878(1)	7939(1)	1140(1)	26(1)	1
P1	2816(1)	8161(1)	459(1)	22(1)	1
P2	2558(1)	10000(1)	1138(1)	24(1)	1
P3	4228(1)	8709(1)	1804(1)	23(1)	1
Cl1	5916(1)	8999(1)	1859(1)	34(1)	1
Cl2	4280(1)	8044(1)	2849(1)	39(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C2	1.389(3)	C9–C8–P1	121.22(15)
C1–C7	1.401(3)	C14–C8–P1	120.07(15)
C1–P1	1.797(2)	C8–C9–C10	120.29(19)
C2–C3	1.391(3)	C11–C10–C9	121.1(2)
C3–C4	1.386(3)	C10–C11–C13	118.36(19)
C4–C6	1.384(3)	C10–C11–C12	121.1(2)
C4–C5	1.513(3)	C13–C11–C12	120.5(2)
C6–C7	1.384(3)	C14–C13–C11	120.9(2)
C8–C9	1.385(3)	C13–C14–C8	120.6(2)
C8–C14	1.390(3)	C16–C15–C21	118.91(19)
C8–P1	1.7998(19)	C16–C15–P2	122.03(16)
C9–C10	1.393(3)	C21–C15–P2	118.89(16)
C10–C11	1.380(3)	C15–C16–C17	119.9(2)
C11–C13	1.387(3)	C18–C17–C16	121.2(2)
C11–C12	1.513(3)	C20–C18–C17	118.6(2)
C13–C14	1.386(3)	C20–C18–C19	120.0(2)
C15–C16	1.386(3)	C17–C18–C19	121.4(2)
C15–C21	1.397(3)	C21–C20–C18	120.9(2)
C15–P2	1.795(2)	C20–C21–C15	120.5(2)
C16–C17	1.393(3)	C28–C22–C23	118.51(19)
C17–C18	1.386(3)	C28–C22–P2	121.06(15)
C18–C20	1.383(3)	C23–C22–P2	120.17(15)
C18–C19	1.512(3)	C24–C23–C22	120.30(19)
C20–C21	1.385(3)	C23–C24–C25	120.98(19)
C22–C28	1.390(3)	C27–C25–C24	118.4(2)
C22–C23	1.392(3)	C27–C25–C26	120.5(2)
C22–P2	1.802(2)	C24–C25–C26	121.1(2)
C23–C24	1.385(3)	C28–C27–C25	121.1(2)
C24–C25	1.389(3)	C27–C28–C22	120.7(2)
C25–C27	1.381(3)	P2–N1–P1	122.17(10)
C25–C26	1.512(3)	P3–N2–P2	120.64(10)
C27–C28	1.382(3)	P3–N3–P1	120.39(10)
N1–P2	1.5951(16)	N1–P1–N3	115.64(8)
N1–P1	1.6030(16)	N1–P1–C1	107.59(9)
N2–P3	1.5638(17)	N3–P1–C1	108.74(9)
N2–P2	1.6270(17)	N1–P1–C8	110.78(9)
N3–P3	1.5669(16)	N3–P1–C8	107.62(9)
N3–P1	1.6267(16)	C1–P1–C8	106.04(9)
P3–C12	2.0198(7)	N1–P2–N2	116.06(9)
P3–C11	2.0331(7)	N1–P2–C15	108.63(9)
C2–C1–C7	118.35(19)	N2–P2–C15	107.31(9)
C2–C1–P1	122.14(15)	N1–P2–C22	113.08(9)
C7–C1–P1	119.51(15)	N2–P2–C22	106.39(9)
C1–C2–C3	120.4(2)	C15–P2–C22	104.65(9)
C4–C3–C2	121.2(2)	N2–P3–N3	121.37(9)
C6–C4–C3	118.3(2)	N2–P3–C12	108.48(7)
C6–C4–C5	121.2(2)	N3–P3–C12	109.40(7)
C3–C4–C5	120.5(2)	N2–P3–C11	108.25(7)
C4–C6–C7	121.2(2)	N3–P3–C11	108.59(7)
C6–C7–C1	120.51(19)	C12–P3–C11	98.26(3)
C9–C8–C14	118.71(18)		

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	21(1)	22(1)	28(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C2	33(1)	25(1)	35(1)	-3(1)	9(1)	-6(1)
C3	41(1)	29(1)	33(1)	-7(1)	4(1)	-3(1)
C4	33(1)	33(1)	30(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C5	55(2)	41(1)	37(1)	-1(1)	14(1)	4(1)
C6	29(1)	31(1)	37(1)	7(1)	10(1)	2(1)
C7	24(1)	24(1)	35(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C8	26(1)	21(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C9	28(1)	35(1)	37(1)	9(1)	2(1)	-3(1)
C10	36(1)	39(1)	41(1)	15(1)	6(1)	-4(1)
C11	30(1)	31(1)	36(1)	-2(1)	11(1)	-3(1)
C12	33(1)	46(1)	55(2)	7(1)	11(1)	-10(1)
C13	26(1)	45(1)	39(1)	4(1)	0(1)	-4(1)
C14	29(1)	37(1)	36(1)	9(1)	0(1)	-3(1)
C15	26(1)	22(1)	37(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C16	42(1)	26(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
C17	41(1)	35(1)	42(1)	7(1)	11(1)	-3(1)
C18	32(1)	24(1)	51(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)
C19	55(2)	35(1)	60(2)	8(1)	-1(1)	-11(1)
C20	36(1)	24(1)	50(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
C21	33(1)	26(1)	41(1)	-5(1)	10(1)	-1(1)
C22	28(1)	20(1)	28(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C23	34(1)	37(1)	28(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C24	28(1)	35(1)	42(1)	6(1)	0(1)	5(1)
C25	33(1)	24(1)	41(1)	2(1)	12(1)	1(1)
C26	36(1)	45(1)	53(2)	3(1)	12(1)	5(1)
C27	37(1)	43(1)	30(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C28	31(1)	36(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
N1	31(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N2	30(1)	25(1)	32(1)	-7(1)	-1(1)	2(1)
N3	26(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
P1	23(1)	18(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
P2	26(1)	19(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
P3	23(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
Cl1	24(1)	34(1)	44(1)	-5(1)	4(1)	-5(1)
Cl2	55(1)	35(1)	28(1)	6(1)	7(1)	-5(1)

EK.3. XI Bileşğinin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0959r (304-244-2A)	
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₂ N ₃ P ₃	
Formula weight	681.70	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.256(2)$ Å	$\alpha = 109.51(2)^\circ$
	$b = 11.890(3)$ Å	$\beta = 98.276(19)^\circ$
	$c = 15.809(4)$ Å	$\gamma = 109.28(2)^\circ$
Volume	1803.9(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.255 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.199 mm ⁻¹	
$F(000)$	720	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.16 × 0.06 × 0.01 mm ³	
θ range for data collection	2.98 – 27.31°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	36010	
Independent reflections	8022 [$R_{int} = 0.0871$]	
Completeness to $\theta = 27.31^\circ$	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9980 and 0.9688	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8022 / 1 / 412	
Goodness-of-fit on F^2	1.033	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$RI = 0.1064$, $wR2 = 0.2685$	
R indices (all data)	$RI = 0.1816$, $wR2 = 0.3131$	
Largest diff. peak and hole	1.011 and -0.450 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 2.777, P2-P3 = 2.794, P1-P3 = 2.789, max deviation = 0.145 (N1).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.of.$
C1	1144(5)	-1794(5)	1668(4)	72(1)	1
C2	101(5)	-1973(6)	1006(4)	81(2)	1
C3	-942(6)	-3200(6)	521(5)	90(2)	1
C4	-930(6)	-4243(6)	717(4)	84(2)	1
C5	112(7)	-4055(6)	1366(5)	98(2)	1
C6	1187(7)	-2836(6)	1856(5)	94(2)	1
C7	3901(5)	-453(4)	1932(4)	68(1)	1
C8	3945(6)	-730(5)	1013(4)	81(2)	1
C9	5022(7)	-890(6)	763(5)	89(2)	1
C10	6081(7)	-752(6)	1404(6)	95(2)	1
C11	6025(7)	-483(7)	2296(6)	104(2)	1
C12	4954(6)	-338(6)	2571(5)	88(2)	1
C13	4983(5)	2306(5)	4681(4)	66(1)	1
C14	5889(5)	3329(6)	4575(4)	81(2)	1
C15	7208(6)	3744(7)	4968(5)	92(2)	1
C16	7677(5)	3151(7)	5476(4)	83(2)	1
C17	6774(6)	2150(6)	5601(4)	84(2)	1
C18	5460(5)	1739(5)	5214(4)	78(2)	1
C19	2530(4)	1630(5)	5014(3)	74(2)	1
C20	1905(4)	460(4)	5089(3)	97(2)	1
C21	1334(5)	447(5)	5811(4)	125(3)	1
C22	1389(5)	1605(6)	6459(3)	131(4)	1
C23	2014(5)	2775(5)	6384(3)	121(3)	1
C24	2584(4)	2788(4)	5662(3)	108(2)	1
C25	821(5)	2351(5)	2466(4)	65(1)	1
C26	261(6)	2513(6)	3184(5)	87(2)	1
C27	-940(7)	2621(7)	3078(6)	101(2)	1
C28	-1575(6)	2597(6)	2283(6)	94(2)	1
C29	-1002(6)	2461(7)	1571(6)	107(2)	1
C30	185(6)	2319(7)	1643(5)	91(2)	1
C31	3335(5)	3334(5)	2226(4)	64(1)	1
C32	3525(6)	4634(6)	2601(5)	87(2)	1
C33	4260(7)	5500(6)	2300(5)	94(2)	1
C34	4819(6)	5141(6)	1629(5)	85(2)	1
C35	4656(7)	3835(7)	1223(5)	100(2)	1
C36	3909(6)	2957(6)	1534(5)	88(2)	1
C37	-2079(7)	-5569(7)	208(6)	116(2)	1
C38	7284(8)	-925(9)	1123(7)	134(3)	1
C39	9140(6)	3625(8)	5893(6)	123(3)	1
C40	620(20)	1580(30)	7189(14)	381(14)	1
C41	-2860(7)	2759(9)	2172(7)	132(3)	1
CW42	5624(9)	6117(9)	1344(6)	132(3)	1
N1	2780(4)	152(4)	3382(3)	67(1)	1
N2	2992(4)	2623(4)	3695(3)	67(1)	1
N3	2164(4)	763(4)	1909(3)	69(1)	1
P1	2509(1)	-214(1)	2289(1)	64(1)	1
P2	3263(1)	1650(1)	4109(1)	66(1)	1
P3	2367(1)	2184(1)	2607(1)	62(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C2	1.361(7)	C34–C35	1.403(10)
C1–C6	1.381(8)	C34–CW42	1.465(10)
C1–P1	1.811(5)	C35–C36	1.386(9)
C2–C3	1.400(8)	C35–H35	0.9500
C2–H2	0.9500	C36–H36	0.9500
C3–C4	1.378(9)	C37–H37A	0.9800
C3–H3	0.9500	C37–H37B	0.9800
C4–C5	1.344(9)	C37–H37C	0.9800
C4–C37	1.521(9)	C38–H38A	0.9800
C5–C6	1.409(8)	C38–H38B	0.9800
C5–H5	0.9500	C38–H38C	0.9800
C6–H6	0.9500	C39–H39A	0.9800
C7–C12	1.379(7)	C39–H39B	0.9800
C7–C8	1.390(8)	C39–H39C	0.9800
C7–P1	1.815(6)	C40–H40A	0.9803
C8–C9	1.379(9)	C40–H40B	0.9803
C8–H8	0.9500	C40–H40C	0.9803
C9–C10	1.373(9)	C41–H41A	0.9800
C9–H9	0.9500	C41–H41B	0.9800
C10–C11	1.354(10)	C41–H41C	0.9800
C10–C38	1.540(10)	CW42–HW4A	0.9800
C11–C12	1.382(9)	CW42–HW4B	0.9800
C11–H11	0.9500	CW42–HW4C	0.9800
C12–H12	0.9500	N1–P1	1.589(4)
C13–C14	1.384(8)	N1–P2	1.613(4)
C13–C18	1.393(7)	N2–P3	1.593(4)
C13–P2	1.789(5)	N2–P2	1.594(4)
C14–C15	1.372(8)	N3–P3	1.597(4)
C14–H14	0.9500	N3–P1	1.599(4)
C15–C16	1.387(8)		
C15–H15	0.9500	C2–C1–C6	119.8(5)
C16–C17	1.380(9)	C2–C1–P1	121.0(4)
C16–C39	1.513(8)	C6–C1–P1	119.1(4)
C17–C18	1.365(8)	C1–C2–C3	120.7(6)
C17–H17	0.9500	C1–C2–H2	119.6
C18–H18	0.9500	C3–C2–H2	119.6
C19–C20	1.3900	C4–C3–C2	120.2(6)
C19–C24	1.3900	C4–C3–H3	119.9
C19–P2	1.754(4)	C2–C3–H3	119.9
C20–C21	1.3900	C5–C4–C3	118.5(5)
C20–H20	0.9500	C5–C4–C37	121.3(6)
C21–C22	1.3900	C3–C4–C37	120.3(6)
C21–H21	0.9500	C4–C5–C6	122.7(6)
C22–C23	1.3900	C4–C5–H5	118.6
C22–C40	1.5397(11)	C6–C5–H5	118.6
C23–C24	1.3900	C1–C6–C5	118.1(6)
C23–H23	0.9500	C1–C6–H6	121.0
C24–H24	0.9500	C5–C6–H6	121.0
C25–C26	1.365(8)	C12–C7–C8	118.4(6)
C25–C30	1.373(7)	C12–C7–P1	120.7(5)
C25–P3	1.807(5)	C8–C7–P1	120.9(4)
C26–C27	1.392(9)	C9–C8–C7	119.7(6)
C26–H26	0.9500	C9–C8–H8	120.1
C27–C28	1.340(10)	C7–C8–H8	120.1
C27–H27	0.9500	C10–C9–C8	121.9(7)
C28–C29	1.365(10)	C10–C9–H9	119.1
C28–C41	1.514(9)	C8–C9–H9	119.1
C29–C30	1.395(9)	C11–C10–C9	117.7(7)
C29–H29	0.9500	C11–C10–C38	120.5(7)
C30–H30	0.9500	C9–C10–C38	121.7(8)
C31–C36	1.372(8)	C10–C11–C12	122.2(7)
C31–C32	1.385(8)	C10–C11–H11	118.9
C31–P3	1.782(5)	C12–C11–H11	118.9
C32–C33	1.361(9)	C7–C12–C11	120.1(7)
C32–H32	0.9500	C7–C12–H12	119.9
C33–C34	1.330(9)	C11–C12–H12	119.9
C33–H33	0.9500	C14–C13–C18	117.7(5)

C14-C13-P2	122.2(4)	C36-C35-C34	118.6(7)
C18-C13-P2	120.0(4)	C36-C35-H35	120.7
C15-C14-C13	120.6(5)	C34-C35-H35	120.7
C15-C14-H14	119.7	C31-C36-C35	121.7(6)
C13-C14-H14	119.7	C31-C36-H36	119.1
C14-C15-C16	121.3(6)	C35-C36-H36	119.1
C14-C15-H15	119.3	C4-C37-H37A	109.5
C16-C15-H15	119.3	C4-C37-H37B	109.5
C17-C16-C15	118.0(5)	H37A-C37-H37B	109.5
C17-C16-C39	122.0(6)	C4-C37-H37C	109.5
C15-C16-C39	120.0(6)	H37A-C37-H37C	109.5
C18-C17-C16	120.7(5)	H37B-C37-H37C	109.5
C18-C17-H17	119.6	C10-C38-H38A	109.5
C16-C17-H17	119.6	C10-C38-H38B	109.5
C17-C18-C13	121.6(6)	H38A-C38-H38B	109.5
C17-C18-H18	119.2	C10-C38-H38C	109.5
C13-C18-H18	119.2	H38A-C38-H38C	109.5
C20-C19-C24	120.0	H38B-C38-H38C	109.5
C20-C19-P2	120.1(3)	C16-C39-H39A	109.5
C24-C19-P2	119.9(3)	C16-C39-H39B	109.5
C21-C20-C19	120.0	H39A-C39-H39B	109.5
C21-C20-H20	120.0	C16-C39-H39C	109.5
C19-C20-H20	120.0	H39A-C39-H39C	109.5
C20-C21-C22	120.0	H39B-C39-H39C	109.5
C20-C21-H21	120.0	C22-C40-H40A	109.5
C22-C21-H21	120.0	C22-C40-H40B	109.5
C21-C22-C23	120.0	H40A-C40-H40B	109.4
C21-C22-C40	120.2(11)	C22-C40-H40C	109.5
C23-C22-C40	119.4(11)	H40A-C40-H40C	109.4
C24-C23-C22	120.0	H40B-C40-H40C	109.4
C24-C23-H23	120.0	C28-C41-H41A	109.5
C22-C23-H23	120.0	C28-C41-H41B	109.5
C23-C24-C19	120.0	H41A-C41-H41B	109.5
C23-C24-H24	120.0	C28-C41-H41C	109.5
C19-C24-H24	120.0	H41A-C41-H41C	109.5
C26-C25-C30	118.7(5)	H41B-C41-H41C	109.5
C26-C25-P3	120.2(4)	C34-CW42-HW4A	109.5
C30-C25-P3	121.2(5)	C34-CW42-HW4B	109.5
C25-C26-C27	120.6(6)	HW4A-CW42-HW4B	109.5
C25-C26-H26	119.7	C34-CW42-HW4C	109.5
C27-C26-H26	119.7	HW4A-CW42-HW4C	109.5
C28-C27-C26	121.7(7)	HW4B-CW42-HW4C	109.5
C28-C27-H27	119.1	P1-N1-P2	120.3(2)
C26-C27-H27	119.1	P3-N2-P2	122.5(3)
C27-C28-C29	117.7(6)	P3-N3-P1	121.5(3)
C27-C28-C41	122.1(8)	N1-P1-N3	117.4(2)
C29-C28-C41	120.2(7)	N1-P1-C1	108.6(2)
C28-C29-C30	122.3(6)	N3-P1-C1	106.7(2)
C28-C29-H29	118.9	N1-P1-C7	108.9(2)
C30-C29-H29	118.9	N3-P1-C7	109.5(2)
C25-C30-C29	119.0(7)	C1-P1-C7	104.9(2)
C25-C30-H30	120.5	N2-P2-N1	116.8(2)
C29-C30-H30	120.5	N2-P2-C19	110.3(2)
C36-C31-C32	117.2(5)	N1-P2-C19	107.0(2)
C36-C31-P3	120.9(4)	N2-P2-C13	108.3(2)
C32-C31-P3	121.8(5)	N1-P2-C13	109.7(2)
C33-C32-C31	121.2(7)	C19-P2-C13	103.9(2)
C33-C32-H32	119.4	N2-P3-N3	117.5(2)
C31-C32-H32	119.4	N2-P3-C31	109.6(2)
C34-C33-C32	121.8(6)	N3-P3-C31	107.8(3)
C34-C33-H33	119.1	N2-P3-C25	107.6(2)
C32-C33-H33	119.1	N3-P3-C25	109.9(2)
C33-C34-C35	119.4(6)	C31-P3-C25	103.5(2)
C33-C34-CW42	119.7(7)		
C35-C34-CW42	120.9(8)		

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	70(3)	54(3)	75(3)	24(3)	6(3)	13(2)
C2	62(3)	67(3)	87(4)	25(3)	-3(3)	10(3)
C3	67(3)	80(4)	94(4)	26(3)	5(3)	12(3)
C4	74(4)	60(3)	92(4)	21(3)	16(3)	9(3)
C5	104(5)	61(4)	111(5)	41(3)	13(4)	14(3)
C6	100(5)	57(3)	105(5)	35(3)	5(4)	15(3)
C7	72(3)	39(2)	82(4)	24(2)	9(3)	16(2)
C8	86(4)	62(3)	86(4)	28(3)	13(3)	26(3)
C9	100(5)	71(4)	96(4)	32(3)	30(4)	37(3)
C10	88(4)	67(4)	127(6)	38(4)	24(4)	33(3)
C11	93(5)	103(5)	106(6)	34(4)	10(4)	43(4)
C12	78(4)	87(4)	92(4)	29(3)	6(3)	43(3)
C13	63(3)	63(3)	68(3)	26(2)	2(2)	29(2)
C14	72(3)	82(4)	87(4)	42(3)	2(3)	30(3)
C15	71(4)	92(4)	106(5)	48(4)	10(3)	23(3)
C16	61(3)	101(5)	81(4)	32(3)	3(3)	37(3)
C17	73(4)	82(4)	91(4)	36(3)	-2(3)	33(3)
C18	72(3)	70(3)	83(4)	36(3)	-8(3)	26(3)
C19	70(3)	84(4)	63(3)	25(3)	1(2)	38(3)
C20	96(5)	130(6)	88(4)	60(4)	28(4)	56(4)
C22	89(5)	255(11)	71(4)	68(6)	27(4)	94(6)
C24	75(4)	163(7)	85(4)	43(5)	6(3)	60(4)
C25	55(3)	56(3)	73(3)	32(2)	-2(2)	13(2)
C26	74(4)	94(4)	89(4)	38(3)	7(3)	36(3)
C27	79(4)	107(5)	108(5)	37(4)	19(4)	37(4)
C28	67(4)	76(4)	127(6)	45(4)	11(4)	19(3)
C29	69(4)	112(5)	133(6)	72(5)	-15(4)	24(4)
C30	65(3)	106(5)	102(4)	60(4)	-5(3)	28(3)
C31	51(3)	58(3)	76(3)	28(2)	5(2)	19(2)
C32	77(4)	63(4)	110(5)	40(3)	17(3)	16(3)
C33	95(5)	66(4)	110(5)	38(4)	20(4)	23(3)
C34	65(3)	73(4)	101(5)	52(4)	3(3)	3(3)
C35	94(5)	95(5)	116(5)	56(4)	35(4)	31(4)
C36	78(4)	71(4)	115(5)	47(4)	23(4)	25(3)
C37	86(5)	93(5)	130(6)	36(4)	5(4)	12(4)
C38	103(6)	131(7)	159(8)	38(6)	34(5)	61(5)
C39	65(4)	137(7)	153(7)	59(6)	-1(4)	37(4)
C41	83(5)	125(7)	189(9)	65(6)	10(5)	53(5)
CW42	132(7)	133(7)	112(6)	51(5)	28(5)	33(6)
N1	74(3)	52(2)	70(3)	29(2)	0(2)	24(2)
N2	74(3)	59(2)	63(2)	24(2)	-5(2)	30(2)
N3	77(3)	52(2)	64(2)	23(2)	-4(2)	21(2)
P1	65(1)	47(1)	67(1)	22(1)	-2(1)	16(1)
P2	68(1)	58(1)	64(1)	24(1)	-5(1)	26(1)
P3	58(1)	54(1)	66(1)	26(1)	-4(1)	21(1)

EK.4.XI Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src1130 (304-244-2B)	
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₂ N ₃ P ₃	
Formula weight	681.70	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.284(4)$ Å	$\alpha = 109.018(14)^\circ$
	$b = 11.9880(16)$ Å	$\beta = 97.01(2)^\circ$
	$c = 15.594(4)$ Å	$\gamma = 110.071(18)^\circ$
Volume	1806.9(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.253 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.199 mm ⁻¹	
$F(000)$	720	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	0.16 × 0.10 × 0.08 mm ³	
θ range for data collection	3.03 – 27.50°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	38046	
Independent reflections	8281 [$R_{int} = 0.0572$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9843 and 0.9689	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8281 / 0 / 428	
Goodness-of-fit on F^2	1.277	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.1318$, $wR2 = 0.3192$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1686$, $wR2 = 0.3501$	
Extinction coefficient	0.32(2)	
Largest diff. peak and hole	0.892 and -0.942 e Å ⁻³	

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

Special details:

Not a great structure, unsure about ortho position of C7.

P1-P2= 2.779, P2-P3 = 2.787, P1-P3 = 2.802, max deviation from mean plane = 0.152 (N1).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	7515(4)	7744(4)	5754(3)	115(2)	1
C2	7452(3)	6603(4)	5096(2)	80(1)	1
C3	6808(4)	5435(4)	5172(3)	98(2)	1
C4	6226(4)	5409(6)	5905(4)	160(4)	1
C5	6288(5)	6551(8)	6563(3)	231(9)	1
C6	6933(5)	7719(6)	6488(2)	174(5)	1
C8	9938(4)	7267(4)	4691(3)	66(1)	1
C9	10395(4)	6689(4)	5212(3)	73(1)	1
C10	11716(4)	7096(5)	5576(4)	82(1)	1
C11	12631(4)	8107(5)	5430(4)	86(1)	1
C12	14092(5)	8551(7)	5839(5)	117(2)	1
C13	12158(5)	8693(6)	4919(4)	94(2)	1
C14	10832(5)	8269(5)	4544(3)	81(1)	1
C15	8873(4)	4527(4)	1967(3)	66(1)	1
C16	9901(5)	4628(5)	2615(4)	85(1)	1
C17	10979(6)	4476(7)	2340(5)	109(2)	1
C18	11089(5)	4239(5)	1441(4)	93(2)	1
C19	12269(7)	4038(8)	1164(5)	127(2)	1
C20	10079(6)	4129(5)	815(4)	94(2)	1
C21	8957(5)	4268(4)	1057(3)	79(1)	1
C22	6139(4)	3214(4)	1721(3)	70(1)	1
C23	6140(5)	2149(4)	1877(4)	87(1)	1
C24	5118(6)	950(5)	1406(4)	96(2)	1
C25	4084(5)	792(5)	763(4)	86(1)	1
C26	2944(6)	-567(6)	211(5)	116(2)	1
C27	4058(5)	1833(5)	567(4)	89(1)	1
C28	5067(4)	3030(5)	1043(4)	80(1)	1
C29	5824(4)	7304(4)	2459(3)	67(1)	1
C30	5251(5)	7517(6)	3185(4)	92(2)	1
C31	4042(6)	7621(6)	3049(5)	106(2)	1
C32	3424(5)	7547(5)	2238(5)	95(2)	1
C33	2151(6)	7705(8)	2091(7)	138(3)	1
C34	3992(6)	7357(7)	1522(5)	123(2)	1
C35	5209(5)	7225(6)	1592(4)	98(2)	1
C36	8337(4)	8275(4)	2210(3)	65(1)	1
C37	8508(5)	9594(5)	2574(4)	97(2)	1
C38	9237(6)	10450(6)	2277(5)	107(2)	1
C39	9833(5)	10099(6)	1601(5)	106(2)	1
C40	10607(8)	11113(8)	1318(6)	141(3)	1
C41	9679(6)	8791(7)	1196(5)	108(2)	1
C42	8946(5)	7912(5)	1520(4)	91(2)	1
N1	7710(3)	5139(3)	3425(2)	64(1)	1
N2	7167(3)	5743(3)	1925(2)	68(1)	1
N3	7942(4)	7575(3)	3713(2)	73(1)	1
P1	8199(1)	6620(1)	4141(1)	63(1)	1
P2	7479(1)	4768(1)	2323(1)	62(1)	1
P3	7356(1)	7140(1)	2605(1)	62(1)	1
C7	8153(11)	8905(10)	5847(7)	164(3)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C7	1.277(11)	C9–C10–C11	120.8(4)
C1–C2	1.3900	C13–C11–C10	117.8(4)
C1–C6	1.3900	C13–C11–C12	121.9(5)
C2–C3	1.3900	C10–C11–C12	120.2(4)
C2–P1	1.802(3)	C14–C13–C11	121.2(5)
C3–C4	1.3900	C13–C14–C8	120.5(4)
C4–C5	1.3900	C21–C15–C16	118.0(4)
C5–C6	1.3900	C21–C15–P2	121.3(3)
C8–C14	1.385(6)	C16–C15–P2	120.6(4)
C8–C9	1.384(5)	C15–C16–C17	120.1(5)
C8–P1	1.816(4)	C18–C17–C16	122.6(5)
C9–C10	1.378(6)	C20–C18–C17	116.8(5)
C10–C11	1.403(7)	C20–C18–C19	122.4(6)
C11–C13	1.389(7)	C17–C18–C19	120.7(6)
C11–C12	1.526(7)	C18–C20–C21	122.8(5)
C13–C14	1.381(7)	C15–C21–C20	119.6(5)
C15–C21	1.372(6)	C23–C22–C28	117.5(4)
C15–C16	1.386(6)	C23–C22–P2	121.5(4)
C15–P2	1.812(4)	C28–C22–P2	121.0(3)
C16–C17	1.388(7)	C22–C23–C24	121.5(5)
C17–C18	1.366(8)	C25–C24–C23	120.2(5)
C18–C20	1.345(8)	C24–C25–C27	120.1(5)
C18–C19	1.520(8)	C24–C25–C26	120.4(5)
C20–C21	1.412(7)	C27–C25–C26	119.4(5)
C22–C23	1.376(6)	C28–C27–C25	119.7(5)
C22–C28	1.408(6)	C27–C28–C22	120.9(5)
C22–P2	1.794(4)	C30–C29–C35	119.0(4)
C23–C24	1.380(7)	C30–C29–P3	121.1(3)
C24–C25	1.356(8)	C35–C29–P3	119.9(4)
C25–C27	1.387(8)	C29–C30–C31	120.1(5)
C25–C26	1.559(7)	C32–C31–C30	122.8(6)
C27–C28	1.373(7)	C31–C32–C34	117.5(5)
C29–C30	1.366(7)	C31–C32–C33	123.5(7)
C29–C35	1.399(6)	C34–C32–C33	118.9(6)
C29–P3	1.801(4)	C32–C34–C35	123.5(5)
C30–C31	1.410(7)	C29–C35–C34	117.1(6)
C31–C32	1.326(8)	C42–C36–C37	117.1(4)
C32–C34	1.350(9)	C42–C36–P3	121.1(3)
C32–C33	1.511(8)	C37–C36–P3	121.7(4)
C34–C35	1.431(8)	C38–C37–C36	122.0(6)
C36–C42	1.379(7)	C37–C38–C39	121.1(6)
C36–C37	1.428(7)	C38–C39–C41	119.6(5)
C36–P3	1.771(4)	C38–C39–C40	116.8(7)
C37–C38	1.329(8)	C41–C39–C40	123.6(8)
C38–C39	1.349(10)	C42–C41–C39	119.2(6)
C39–C41	1.424(10)	C41–C42–C36	120.9(5)
C39–C40	1.467(8)	P2–N1–P1	120.55(18)
C41–C42	1.378(7)	P3–N2–P2	121.7(2)
N1–P2	1.592(3)	P1–N3–P3	122.5(2)
N1–P1	1.609(4)	N3–P1–N1	116.55(17)
N2–P3	1.587(4)	N3–P1–C2	110.92(19)
N2–P2	1.604(3)	N1–P1–C2	106.80(18)
N3–P1	1.587(3)	N3–P1–C8	108.40(19)
N3–P3	1.609(3)	N1–P1–C8	109.42(18)
C7–C1–C2	128.7(6)	C2–P1–C8	104.02(18)
C7–C1–C6	111.0(6)	N1–P2–N2	117.00(18)
C2–C1–C6	120.0	N1–P2–C22	108.59(19)
C3–C2–C1	120.0	N2–P2–C22	107.26(19)
C3–C2–P1	119.5(2)	N1–P2–C15	109.41(19)
C1–C2–P1	120.5(2)	N2–P2–C15	109.36(19)
C2–C3–C4	120.0	C22–P2–C15	104.45(19)
C5–C4–C3	120.0	N2–P3–N3	117.37(17)
C4–C5–C6	120.0	N2–P3–C36	107.9(2)
C5–C6–C1	120.0	N3–P3–C36	110.0(2)
C14–C8–C9	118.9(4)	N2–P3–C29	110.1(2)
C14–C8–P1	121.3(3)	N3–P3–C29	107.2(2)
C9–C8–P1	119.6(3)	C36–P3–C29	103.25(18)
C10–C9–C8	120.8(4)		

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	81(4)	138(6)	102(4)	14(4)	-19(3)	63(4)
C2	69(3)	110(4)	63(2)	27(2)	0(2)	50(3)
C3	80(3)	149(5)	102(4)	78(4)	27(3)	60(3)
C4	105(5)	332(13)	125(6)	150(8)	59(4)	118(7)
C5	100(6)	540(30)	87(5)	119(10)	39(5)	174(11)
C6	103(5)	337(14)	63(4)	13(6)	7(3)	137(8)
C8	62(2)	62(2)	69(2)	23(2)	-4(2)	27(2)
C9	60(2)	76(3)	84(3)	40(2)	1(2)	26(2)
C10	66(3)	81(3)	93(3)	41(3)	-8(2)	28(2)
C11	59(2)	101(3)	96(3)	44(3)	0(2)	31(2)
C12	66(3)	138(5)	141(5)	67(4)	2(3)	30(3)
C13	69(3)	103(4)	115(4)	63(3)	9(3)	26(3)
C14	71(3)	83(3)	94(3)	51(3)	4(2)	28(2)
C15	62(2)	48(2)	82(3)	24(2)	9(2)	19(2)
C16	71(3)	97(3)	88(3)	30(3)	12(2)	43(3)
C17	81(4)	136(5)	114(5)	44(4)	12(3)	59(4)
C18	80(3)	83(3)	115(4)	35(3)	19(3)	38(3)
C19	95(4)	135(6)	144(6)	37(5)	24(4)	59(4)
C20	96(4)	88(3)	104(4)	36(3)	39(3)	44(3)
C21	79(3)	73(3)	85(3)	34(2)	18(2)	31(2)
C22	64(2)	62(2)	76(3)	27(2)	11(2)	21(2)
C23	85(3)	66(3)	103(4)	39(3)	11(3)	22(2)
C24	100(4)	66(3)	108(4)	38(3)	20(3)	17(3)
C25	68(3)	80(3)	91(3)	24(3)	27(3)	16(2)
C26	97(4)	93(4)	116(5)	31(3)	22(3)	6(3)
C27	57(3)	100(4)	89(3)	30(3)	8(2)	20(2)
C28	60(2)	72(3)	91(3)	26(2)	10(2)	16(2)
C29	56(2)	65(2)	83(3)	40(2)	2(2)	23(2)
C30	71(3)	106(4)	96(4)	34(3)	5(3)	44(3)
C31	93(4)	117(5)	119(5)	47(4)	30(3)	56(4)
C32	67(3)	90(3)	133(5)	52(3)	14(3)	32(3)
C33	87(4)	137(6)	206(8)	82(6)	22(5)	56(4)
C34	89(4)	141(6)	135(6)	71(5)	-22(4)	43(4)
C35	69(3)	128(5)	109(4)	67(4)	1(3)	44(3)
C36	52(2)	65(2)	76(3)	30(2)	-1(2)	23(2)
C37	87(3)	74(3)	113(4)	41(3)	3(3)	20(3)
C38	96(4)	80(3)	138(5)	53(4)	12(4)	24(3)
C39	67(3)	98(4)	140(5)	80(4)	-12(3)	0(3)
C40	129(6)	138(6)	142(6)	61(5)	33(5)	35(5)
C41	87(4)	123(5)	146(5)	88(4)	44(4)	43(3)
C42	72(3)	82(3)	128(4)	57(3)	25(3)	28(2)
N1	63(2)	62(2)	69(2)	33(2)	3(2)	24(2)
N2	74(2)	63(2)	64(2)	27(2)	0(2)	29(2)
N3	82(2)	68(2)	65(2)	23(2)	-9(2)	39(2)
P1	61(1)	65(1)	63(1)	26(1)	-2(1)	30(1)
P2	58(1)	54(1)	68(1)	25(1)	2(1)	20(1)
P3	56(1)	61(1)	66(1)	28(1)	-3(1)	25(1)
C7	198(10)	147(7)	147(7)	44(6)	31(7)	88(7)

EK.5. XI Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2005src0629 (304-244-2C)	
Empirical formula	C ₄₁ H ₄₀ N ₃ P ₃	
Formula weight	667.67	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.355(4) Å	<i>α</i> = 109.49(19)°
	<i>b</i> = 12.085(4) Å	<i>β</i> = 97.55(15)°
	<i>c</i> = 15.99(6) Å	<i>γ</i> = 109.92(4)°
Volume	1869(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.187 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.191 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	704	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.10 × 0.07 × 0.01 mm ³	
<i>θ</i> range for data collection	3.03 – 27.49°	
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
Reflections collected	37879	
Independent reflections	8305 [<i>R</i> _{int} = 0.0961]	
Completeness to <i>θ</i> = 27.49°	96.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9981 and 0.9811	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	8305 / 0 / 430	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.068	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.1297, <i>wR</i> 2 = 0.3068	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.2144, <i>wR</i> 2 = 0.3580	
Extinction coefficient	0.052(8)	
Largest diff. peak and hole	0.831 and -0.371 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.84, P2-P3 = 2.82, P1-P3 2.827, max dev from mean plane = 0.148 (N2)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	5811(5)	2334(5)	2470(4)	71(2)	1
C2	5194(6)	2291(8)	1639(6)	100(2)	1
C3	3996(8)	2440(9)	1562(7)	124(3)	1
C4	3434(7)	2567(7)	2272(7)	101(2)	1
C5	4042(7)	2618(8)	3080(6)	106(2)	1
C6	5243(7)	2514(7)	3186(6)	93(2)	1
C7	2131(9)	2750(10)	2147(9)	149(4)	1
C8	8343(5)	3328(5)	2227(4)	68(2)	1
C9	8905(7)	2942(7)	1531(5)	90(2)	1
C10	9642(8)	3823(8)	1227(6)	107(2)	1
C11	9822(7)	5121(7)	1628(6)	94(2)	1
C12	9249(8)	5477(8)	2304(6)	101(2)	1
C13	8506(7)	4612(6)	2596(6)	93(2)	1
C14	10624(11)	6117(9)	1304(7)	142(4)	1
C15	7507(7)	1612(7)	5043(5)	81(2)	1
C16	7704(13)	3030(20)	5694(8)	213(11)	1
C17	7186(15)	2800(13)	6181(17)	244(13)	1
C18	6496(12)	1880(20)	6484(6)	199(9)	1
C19	6312(9)	559(17)	5907(9)	161(5)	1
C20	6871(8)	474(9)	5142(6)	107(2)	1
C22	9973(6)	2306(6)	4690(4)	70(2)	1
C23	10432(6)	1714(6)	5215(4)	80(2)	1
C24	11757(7)	2141(7)	5590(5)	88(2)	1
C25	12650(6)	3136(7)	5470(5)	87(2)	1
C26	12194(7)	3739(8)	4958(5)	97(2)	1
C27	10863(6)	3306(7)	4573(5)	83(2)	1
C28	14123(7)	3610(9)	5884(7)	121(3)	1
C29	8896(6)	-449(5)	1949(5)	73(2)	1
C30	9941(7)	-333(7)	2576(6)	92(2)	1
C31	11012(9)	-483(9)	2309(7)	115(3)	1
C32	11079(7)	-755(7)	1407(7)	102(2)	1
C33	10041(8)	-882(7)	778(6)	99(2)	1
C34	8938(7)	-733(6)	1024(6)	90(2)	1
C35	12261(10)	-933(10)	1119(8)	146(4)	1
C36	6150(6)	-1789(6)	1688(4)	78(2)	1
C37	6183(7)	-2844(6)	1864(5)	98(2)	1
C38	5113(8)	-4060(7)	1377(6)	108(3)	1
C39	4094(7)	-4225(7)	729(5)	97(2)	1
C40	4052(7)	-3196(8)	538(5)	102(2)	1
C41	5090(6)	-1974(7)	1028(5)	90(2)	1
C42	2933(9)	-5571(9)	203(7)	135(3)	1
N1	7979(5)	2614(4)	3703(3)	74(1)	1
N2	7759(5)	157(4)	3398(3)	73(1)	1
N3	7166(5)	761(4)	1917(3)	73(1)	1
P1	7361(1)	2175(1)	2613(1)	65(1)	1
P2	8242(2)	1646(2)	4123(1)	70(1)	1
P3	7499(2)	-217(1)	2301(1)	68(1)	1

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

C1–C6	1.378(11)	C29–P3	1.828(7)
C1–C2	1.394(10)	C30–C31	1.389(11)
C1–P1	1.827(6)	C30–H30	0.950
C2–C3	1.427(12)	C31–C32	1.387(13)
C2–H2	0.950	C31–H31	0.950
C3–C4	1.364(13)	C32–C33	1.374(12)
C3–H3	0.950	C32–C35	1.533(12)
C4–C5	1.355(12)	C33–C34	1.411(10)
C4–C7	1.565(12)	C33–H33	0.950
C5–C6	1.405(10)	C34–H34	0.950
C5–H5	0.950	C35–H35A	0.980
C6–H6	0.950	C35–H35B	0.980
C7–H7A	0.980	C35–H35C	0.980
C7–H7B	0.980	C36–C41	1.392(10)
C7–H7C	0.980	C36–C37	1.406(9)
C8–C9	1.381(10)	C36–P3	1.815(7)
C8–C13	1.399(9)	C37–C38	1.419(10)
C8–P1	1.806(6)	C37–H37	0.950
C9–C10	1.383(10)	C38–C39	1.356(11)
C9–H9	0.950	C38–H38	0.950
C10–C11	1.411(12)	C39–C40	1.391(11)
C10–H10	0.950	C39–C42	1.557(11)
C11–C12	1.357(12)	C40–C41	1.408(10)
C11–C14	1.530(11)	C40–H40	0.950
C12–C13	1.360(10)	C41–H41	0.950
C12–H12	0.950	C42–H42A	0.980
C13–H13	0.950	C42–H42B	0.980
C14–H14A	0.980	C42–H42C	0.980
C14–H14B	0.980	N1–P2	1.618(5)
C14–H14C	0.980	N1–P1	1.618(8)
C15–C20	1.392(11)	N2–P3	1.617(9)
C15–C16	1.600(2)	N2–P2	1.628(7)
C15–P2	1.789(10)	N3–P1	1.617(6)
C16–C17	1.090(3)	N3–P3	1.626(5)
C16–H16	0.950	C6–C1–C2	119.0(7)
C17–C18	1.390(2)	C6–C1–P1	120.5(5)
C17–H17	0.950	C2–C1–P1	120.6(6)
C18–C19	1.480(2)	C1–C2–C3	118.7(8)
C18–H18	0.950	C1–C2–H2	120.6
C19–C20	1.440(15)	C3–C2–H2	120.6
C19–H19	0.950	C4–C3–C2	120.8(8)
C20–H20	0.950	C4–C3–H3	119.6
C22–C27	1.373(9)	C2–C3–H3	119.6
C22–C23	1.424(8)	C5–C4–C3	120.2(8)
C22–P2	1.818(6)	C5–C4–C7	121.5(10)
C23–C24	1.384(9)	C3–C4–C7	118.1(9)
C23–H23	0.950	C4–C5–C6	120.2(8)
C24–C25	1.372(9)	C4–C5–H5	119.9
C24–H24	0.950	C6–C5–H5	119.9
C25–C26	1.420(10)	C1–C6–C5	121.1(7)
C25–C28	1.538(10)	C1–C6–H6	119.5
C26–C27	1.393(9)	C5–C6–H6	119.5
C26–H26	0.950	C4–C7–H7A	109.5
C27–H27	0.950	C4–C7–H7B	109.5
C28–H28A	0.980	H7A–C7–H7B	109.5
C28–H28B	0.980	C4–C7–H7C	109.5
C28–H28C	0.980	H7A–C7–H7C	109.5
C29–C30	1.383(9)	H7B–C7–H7C	109.5
C29–C34	1.413(11)	C9–C8–C13	118.6(6)

C9-C8-P1	120.4(5)	H28A-C28-H28C	109.5
C13-C8-P1	121.0(6)	H28B-C28-H28C	109.5
C8-C9-C10	120.3(7)	C30-C29-C34	118.3(7)
C8-C9-H9	119.9	C30-C29-P3	121.4(6)
C10-C9-H9	119.9	C34-C29-P3	120.3(5)
C9-C10-C11	120.0(8)	C29-C30-C31	121.2(8)
C9-C10-H10	120.0	C29-C30-H30	119.4
C11-C10-H10	120.0	C31-C30-H30	119.4
C12-C11-C10	118.8(7)	C32-C31-C30	121.5(8)
C12-C11-C14	119.9(8)	C32-C31-H31	119.2
C10-C11-C14	121.3(9)	C30-C31-H31	119.2
C11-C12-C13	121.5(8)	C33-C32-C31	117.7(8)
C11-C12-H12	119.3	C33-C32-C35	121.2(10)
C13-C12-H12	119.3	C31-C32-C35	121.0(9)
C12-C13-C8	120.8(8)	C32-C33-C34	122.3(8)
C12-C13-H13	119.6	C32-C33-H33	118.9
C8-C13-H13	119.6	C34-C33-H33	118.9
C11-C14-H14A	109.5	C33-C34-C29	119.0(7)
C11-C14-H14B	109.5	C33-C34-H34	120.5
H14A-C14-H14B	109.5	C29-C34-H34	120.5
C11-C14-H14C	109.5	C32-C35-H35A	109.5
H14A-C14-H14C	109.5	C32-C35-H35B	109.5
H14B-C14-H14C	109.5	H35A-C35-H35B	109.5
C20-C15-C16	127.2(9)	C32-C35-H35C	109.5
C20-C15-P2	122.2(6)	H35A-C35-H35C	109.5
C16-C15-P2	110.6(7)	H35B-C35-H35C	109.5
C17-C16-C15	99.00(2)	C41-C36-C37	119.2(6)
C17-C16-H16	130.5	C41-C36-P3	120.8(5)
C15-C16-H16	130.3	C37-C36-P3	119.9(5)
C16-C17-C18	149(3)	C36-C37-C38	118.5(7)
C16-C17-H17	105.5	C36-C37-H37	120.7
C18-C17-H17	105.5	C38-C37-H37	120.7
C17-C18-C19	113.5(13)	C39-C38-C37	121.4(7)
C17-C18-H18	123.4	C39-C38-H38	119.3
C19-C18-H18	123.1	C37-C38-H38	119.3
C20-C19-C18	113.7(11)	C38-C39-C40	120.9(7)
C20-C19-H19	123.1	C38-C39-C42	120.3(8)
C18-C19-H19	123.2	C40-C39-C42	118.8(8)
C15-C20-C19	117.4(10)	C39-C40-C41	118.7(7)
C15-C20-H20	121.3	C39-C40-H40	120.6
C19-C20-H20	121.3	C41-C40-H40	120.6
C27-C22-C23	119.0(5)	C36-C41-C40	121.2(7)
C27-C22-P2	121.6(5)	C36-C41-H41	119.4
C23-C22-P2	119.3(5)	C40-C41-H41	119.4
C24-C23-C22	119.9(6)	C39-C42-H42A	109.5
C24-C23-H23	120.0	C39-C42-H42B	109.5
C22-C23-H23	120.1	H42A-C42-H42B	109.5
C25-C24-C23	121.4(6)	C39-C42-H42C	109.5
C25-C24-H24	119.3	H42A-C42-H42C	109.5
C23-C24-H24	119.3	H42B-C42-H42C	109.5
C24-C25-C26	118.8(6)	P2-N1-P1	122.7(3)
C24-C25-C28	121.5(7)	P3-N2-P2	120.6(3)
C26-C25-C28	119.8(7)	P1-N3-P3	121.3(4)
C27-C26-C25	120.1(7)	N3-P1-N1	117.5(3)
C27-C26-H26	120.0	N3-P1-C8	107.4(4)
C25-C26-H26	119.9	N1-P1-C8	109.7(4)
C22-C27-C26	120.9(6)	N3-P1-C1	110.2(3)
C22-C27-H27	119.6	N1-P1-C1	107.9(3)
C26-C27-H27	119.6	C8-P1-C1	103.2(3)
C25-C28-H28A	109.5	N1-P2-N2	116.4(3)
C25-C28-H28B	109.5	N1-P2-C15	111.5(3)
H28A-C28-H28B	109.5	N2-P2-C15	106.9(4)
C25-C28-H28C	109.5	N1-P2-C22	108.5(3)

N2–P2–C22	109.6(3)	C36–P3–C29	104.3(3)
C15–P2–C22	103.2(4)		
N2–P3–N3	117.3(3)	Symmetry transformations used to generate equivalent atoms :	
N2–P3–C36	108.9(4)		
N3–P3–C36	107.1(3)		
N2–P3–C29	108.9(3)		
N3–P3–C29	109.5(3)		

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	54(3)	62(3)	90(4)	40(3)	-1(3)	15(3)
C2	66(4)	131(6)	110(5)	74(5)	-3(4)	34(4)
C3	87(6)	127(7)	151(8)	86(7)	-18(6)	29(5)
C4	65(4)	91(5)	138(7)	57(5)	8(5)	19(4)
C5	77(5)	115(6)	122(7)	42(5)	23(4)	40(4)
C6	69(4)	107(5)	102(5)	43(4)	11(4)	38(4)
C7	93(6)	131(8)	218(12)	66(8)	17(7)	56(6)
C8	58(3)	63(3)	80(4)	35(3)	0(3)	23(3)
C9	82(4)	70(4)	119(6)	48(4)	25(4)	25(3)
C10	94(5)	105(6)	135(7)	67(5)	40(5)	37(5)
C11	66(4)	86(5)	115(6)	62(5)	-1(4)	5(3)
C12	98(5)	81(5)	119(6)	47(5)	17(5)	28(4)
C13	85(5)	72(4)	116(6)	48(4)	14(4)	23(3)
C14	160(9)	111(7)	134(8)	52(6)	28(7)	34(6)
C15	77(4)	97(5)	69(4)	27(4)	4(3)	50(4)
C16	141(10)	520(30)	108(7)	171(14)	78(8)	218(17)
C17	130(12)	128(9)	360(30)	92(14)	-141(15)	0(8)
C18	134(9)	430(30)	48(4)	31(9)	13(5)	198(14)
C19	92(6)	289(17)	163(10)	164(12)	41(7)	74(9)
C20	100(5)	133(7)	115(6)	78(6)	20(5)	55(5)
C22	63(3)	65(3)	76(4)	26(3)	-2(3)	30(3)
C23	71(4)	78(4)	85(4)	40(3)	-4(3)	25(3)
C24	79(4)	83(4)	98(5)	43(4)	-4(4)	33(4)
C25	67(4)	101(5)	84(4)	33(4)	3(3)	35(4)
C26	74(4)	103(5)	107(5)	54(4)	8(4)	25(4)
C27	74(4)	96(5)	88(4)	53(4)	6(3)	36(4)
C28	71(4)	142(7)	143(7)	66(6)	4(5)	39(5)
C29	76(4)	47(3)	85(4)	27(3)	5(3)	19(3)
C30	76(4)	92(5)	108(5)	37(4)	8(4)	44(4)
C31	95(6)	122(7)	114(7)	40(5)	2(5)	48(5)
C32	77(5)	85(5)	146(8)	46(5)	20(5)	42(4)
C33	113(6)	71(4)	115(6)	37(4)	39(5)	37(4)
C34	82(5)	63(4)	114(6)	32(4)	14(4)	27(3)
C35	113(7)	140(8)	192(11)	59(8)	36(7)	69(7)
C36	72(4)	62(3)	84(4)	27(3)	8(3)	17(3)
C37	96(5)	63(4)	113(6)	36(4)	3(4)	16(4)
C38	111(6)	74(5)	129(7)	53(5)	20(5)	22(4)
C39	85(5)	76(5)	100(5)	25(4)	14(4)	13(4)
C40	74(4)	93(5)	99(5)	26(4)	4(4)	10(4)
C41	65(4)	79(4)	101(5)	34(4)	2(3)	12(3)
C42	99(6)	108(6)	147(8)	38(6)	11(5)	7(5)
N1	83(3)	63(3)	70(3)	25(2)	-7(2)	36(2)
N2	71(3)	60(3)	84(3)	37(2)	-2(2)	24(2)
N3	76(3)	61(3)	70(3)	26(2)	-9(2)	25(2)
P1	59(1)	61(1)	72(1)	31(1)	-3(1)	23(1)
P2	68(1)	66(1)	70(1)	28(1)	-6(1)	29(1)
P3	65(1)	51(1)	74(1)	25(1)	-2(1)	17(1)

EK.6. XII Bileşğinin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	02src837 (305-246-1)	
Empirical formula	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ N ₃ P ₃	
Formula weight	499.82	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.1635(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 15.6077(3) Å	$\beta = 115.6880(10)^\circ$
	<i>c</i> = 12.1426(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1906.59(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.741 Mg / m ³	
Absorption coefficient	1.154 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	992	
Crystal	Lathe; colourless	
Crystal size	0.50 × 0.24 × 0.18 mm ³	
θ range for data collection	3.21 – 27.49°	
Index ranges	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Reflections collected	21413	
Independent reflections	4350 [<i>R</i> _{int} = 0.0764]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8192 and 0.5962	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	4350 / 0 / 218	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.857	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0337, <i>wR</i> 2 = 0.0860	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0379, <i>wR</i> 2 = 0.0896	
Extinction coefficient	0.0042(5)	
Largest diff. peak and hole	0.635 and –0.433 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.767, P2-P3 = 2.734, P1-P3 = 2.789, max deviation from mean ring plane = 0.151 (N1). H's in calculated positions.

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.of.$
C1	1726(2)	1290(1)	1727(2)	14(1)	1
C2	2386(2)	797(1)	1210(2)	18(1)	1
C3	3682(2)	522(2)	1918(2)	21(1)	1
C4	4290(2)	737(2)	3143(2)	20(1)	1
C5	3651(2)	1221(2)	3686(2)	19(1)	1
C6	2374(2)	1504(1)	2971(2)	18(1)	1
C7	-296(2)	1657(1)	-692(2)	15(1)	1
C8	592(2)	2109(1)	-1007(2)	19(1)	1
C9	348(2)	2198(2)	-2220(2)	20(1)	1
C10	-793(2)	1838(2)	-3115(2)	20(1)	1
C11	-1702(2)	1403(2)	-2826(2)	21(1)	1
C12	-1445(2)	1316(1)	-1604(2)	18(1)	1
N1	-925(2)	837(1)	996(2)	16(1)	1
N2	-1701(2)	1839(1)	2409(2)	20(1)	1
N3	-201(2)	2513(1)	1352(2)	16(1)	1
P1	16(1)	1584(1)	877(1)	12(1)	1
P2	-1529(1)	917(1)	1941(1)	14(1)	1
P3	-1077(1)	2644(1)	2054(1)	15(1)	1
Cl1	-1087(1)	1915(1)	-4638(1)	28(1)	1
Cl2	5915(1)	408(1)	4025(1)	31(1)	1
Cl3	-3297(1)	330(1)	1228(1)	30(1)	1
Cl4	-527(1)	186(1)	3415(1)	25(1)	1
Cl5	-23(1)	3304(1)	3593(1)	28(1)	1
Cl6	-2556(1)	3466(1)	1151(1)	27(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C2	1.389(3)	C10–C11–H11	120.6
C1–C6	1.403(3)	C12–C11–H11	120.6
C1–P1	1.793(2)	C7–C12–C11	120.4(2)
C2–C3	1.392(3)	C7–C12–H12	119.8
C2–H2	0.9500	C11–C12–H12	119.8
C3–C4	1.383(3)	P2–N1–P1	120.66(11)
C3–H3	0.9500	P3–N2–P2	119.03(11)
C4–C5	1.386(3)	P3–N3–P1	122.50(11)
C4–C12	1.737(2)	N3–P1–N1	114.28(9)
C5–C6	1.381(3)	N3–P1–C7	109.48(10)
C5–H5	0.9500	N1–P1–C7	107.90(10)
C6–H6	0.9500	N3–P1–C1	108.14(10)
C7–C12	1.387(3)	N1–P1–C1	109.55(10)
C7–C8	1.398(3)	C7–P1–C1	107.28(10)
C7–P1	1.785(2)	N1–P2–N2	119.41(10)
C8–C9	1.385(3)	N1–P2–Cl3	107.67(7)
C8–H8	0.9500	N2–P2–Cl3	108.69(8)
C9–C10	1.385(3)	N1–P2–Cl4	110.93(8)
C9–H9	0.9500	N2–P2–Cl4	107.65(8)
C10–C11	1.386(3)	Cl3–P2–Cl4	100.89(3)
C10–C11	1.737(2)	N3–P3–N2	119.79(10)
C11–C12	1.391(3)	N3–P3–Cl6	110.31(7)
C11–H11	0.9500	N2–P3–Cl6	107.54(8)
C12–H12	0.9500	N3–P3–Cl5	108.79(8)
N1–P2	1.5681(18)	N2–P3–Cl5	107.66(8)
N1–P1	1.6168(18)	Cl6–P3–Cl5	101.11(4)
N2–P3	1.5847(19)		
N2–P2	1.5881(19)		
N3–P3	1.5646(18)		
N3–P1	1.6163(18)		
P2–Cl3	2.0007(8)		
P2–Cl4	2.0055(8)		
P3–Cl6	2.0021(8)		
P3–Cl5	2.0075(8)		
C2–C1–C6	119.4(2)		
C2–C1–P1	121.50(16)		
C6–C1–P1	118.84(16)		
C1–C2–C3	120.3(2)		
C1–C2–H2	119.9		
C3–C2–H2	119.9		
C4–C3–C2	118.9(2)		
C4–C3–H3	120.5		
C2–C3–H3	120.5		
C3–C4–C5	122.0(2)		
C3–C4–C12	119.03(18)		
C5–C4–C12	118.94(17)		
C6–C5–C4	118.6(2)		
C6–C5–H5	120.7		
C4–C5–H5	120.7		
C5–C6–C1	120.7(2)		
C5–C6–H6	119.7		
C1–C6–H6	119.7		
C12–C7–C8	119.7(2)		
C12–C7–P1	120.83(16)		
C8–C7–P1	119.36(16)		
C9–C8–C7	120.4(2)		
C9–C8–H8	119.8		
C7–C8–H8	119.8		
C8–C9–C10	119.0(2)		
C8–C9–H9	120.5		
C10–C9–H9	120.5		
C9–C10–C11	121.7(2)		
C9–C10–C11	119.45(17)		
C11–C10–C11	118.83(18)		
C10–C11–C12	118.9(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	18(1)	11(1)	16(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C2	19(1)	18(1)	18(1)	-6(1)	9(1)	-2(1)
C3	22(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	14(1)	3(1)
C4	18(1)	17(1)	21(1)	2(1)	7(1)	0(1)
C5	24(1)	20(1)	14(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C6	23(1)	17(1)	16(1)	-2(1)	11(1)	1(1)
C7	18(1)	14(1)	15(1)	0(1)	10(1)	1(1)
C8	19(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
C9	23(1)	21(1)	24(1)	4(1)	17(1)	2(1)
C10	23(1)	24(1)	16(1)	4(1)	12(1)	9(1)
C11	19(1)	27(1)	16(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C12	18(1)	20(1)	18(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
N1	21(1)	13(1)	18(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
N2	31(1)	14(1)	27(1)	2(1)	23(1)	1(1)
N3	19(1)	11(1)	21(1)	0(1)	14(1)	-1(1)
P1	15(1)	12(1)	14(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
P2	18(1)	13(1)	15(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
P3	21(1)	11(1)	19(1)	1(1)	14(1)	1(1)
Cl1	26(1)	45(1)	16(1)	7(1)	13(1)	9(1)
Cl2	21(1)	40(1)	27(1)	1(1)	6(1)	11(1)
Cl3	24(1)	40(1)	29(1)	-4(1)	15(1)	-15(1)
Cl4	38(1)	20(1)	19(1)	7(1)	14(1)	5(1)
Cl5	42(1)	22(1)	23(1)	-7(1)	18(1)	-4(1)
Cl6	25(1)	21(1)	41(1)	11(1)	21(1)	9(1)

Table 5. Torsion angles [°].

C6–C1–C2–C3	–0.4(3)
P1–C1–C2–C3	–175.00(17)
C1–C2–C3–C4	0.9(3)
C2–C3–C4–C5	–0.3(4)
C2–C3–C4–C12	–179.09(18)
C3–C4–C5–C6	–0.8(3)
C12–C4–C5–C6	177.97(17)
C4–C5–C6–C1	1.3(3)
C2–C1–C6–C5	–0.7(3)
P1–C1–C6–C5	174.00(17)
C12–C7–C8–C9	–1.7(3)
P1–C7–C8–C9	–177.88(17)
C7–C8–C9–C10	0.5(3)
C8–C9–C10–C11	0.8(3)
C8–C9–C10–C11	–177.99(17)
C9–C10–C11–C12	–1.0(4)
C11–C10–C11–C12	177.83(17)
C8–C7–C12–C11	1.5(3)
P1–C7–C12–C11	177.65(17)
C10–C11–C12–C7	–0.2(3)
P3–N3–P1–N1	9.28(18)
P3–N3–P1–C7	130.42(13)
P3–N3–P1–C1	–113.00(14)
P2–N1–P1–N3	–23.21(17)
P2–N1–P1–C7	–145.22(12)
P2–N1–P1–C1	98.30(14)
C12–C7–P1–N3	–106.41(19)
C8–C7–P1–N3	69.72(19)
C12–C7–P1–N1	18.5(2)
C8–C7–P1–N1	–165.35(17)
C12–C7–P1–C1	136.48(18)
C8–C7–P1–C1	–47.4(2)
C2–C1–P1–N3	–147.87(18)
C6–C1–P1–N3	37.51(19)
C2–C1–P1–N1	87.00(19)
C6–C1–P1–N1	–87.63(18)
C2–C1–P1–C7	–29.9(2)
C6–C1–P1–C7	155.49(17)
P1–N1–P2–N2	23.44(18)
P1–N1–P2–C13	147.88(11)
P1–N1–P2–C14	–102.60(12)
P3–N2–P2–N1	–8.4(2)
P3–N2–P2–C13	–132.38(12)
P3–N2–P2–C14	119.14(12)
P1–N3–P3–N2	4.50(19)
P1–N3–P3–C16	–121.10(12)
P1–N3–P3–C15	128.84(11)
P2–N2–P3–N3	–5.3(2)
P2–N2–P3–C16	121.63(12)
P2–N2–P3–C15	–130.15(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

EK.7.XIII Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	02src274 (304-246-2)	
Empirical formula	$C_{24}H_{16}Cl_6N_3P_3$	
Formula weight	652.01	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 11.7277(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.4843(4)$ Å	$\beta = 98.1840(10)^\circ$
	$c = 17.2701(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2703.28(14)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.602 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.835 mm ⁻¹	
$F(000)$	1312	
Crystal	Prism; 27.48	
Crystal size	$0.36 \times 0.22 \times 0.20$ mm ³	
θ range for data collection	$3.02 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	19164	
Independent reflections	6065 [$R_{int} = 0.0400$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8508 and 0.7531	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6065 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F^2	1.006	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0526, wR2 = 0.1304$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0713, wR2 = 0.1428$	
Extinction coefficient	0.0000(6)	
Largest diff. peak and hole	1.515 and -0.556 e Å ⁻³	

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

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

Special details:

P1-P2 = 2.768, P2-P3 = 2.788, P1-P3 = 2.769, max deviation = 0.129 for N2.

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

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
C1	6350(3)	5186(2)	1609(2)	28(1)	1
C2	6430(3)	5155(3)	2418(2)	32(1)	1
C3	5490(3)	5387(3)	2793(2)	35(1)	1
C4	4464(3)	5637(2)	2334(2)	33(1)	1
C5	4352(3)	5634(3)	1532(2)	39(1)	1
C6	5299(3)	5422(3)	1163(2)	36(1)	1
C7	7890(3)	6236(2)	780(2)	27(1)	1
C8	8059(3)	7011(3)	1319(2)	35(1)	1
C9	8360(3)	7945(3)	1096(2)	37(1)	1
C10	8504(3)	8099(2)	330(2)	36(1)	1
C11	8329(4)	7351(3)	-224(2)	43(1)	1
C12	8015(4)	6419(3)	9(2)	39(1)	1
C13	6723(3)	2320(2)	614(2)	26(1)	1
C14	6833(3)	1693(3)	1254(2)	40(1)	1
C15	5939(3)	1064(3)	1377(2)	44(1)	1
C16	4952(3)	1067(3)	847(2)	36(1)	1
C17	4809(3)	1677(3)	210(2)	44(1)	1
C18	5709(3)	2305(3)	89(2)	43(1)	1
C19	8281(3)	2842(2)	-455(2)	25(1)	1
C20	8805(3)	3544(2)	-879(2)	31(1)	1
C21	9107(3)	3319(3)	-1602(2)	35(1)	1
C22	8876(3)	2377(3)	-1900(2)	31(1)	1
C23	8392(3)	1653(3)	-1488(2)	34(1)	1
C24	8096(3)	1891(2)	-761(2)	32(1)	1
N1	8667(2)	4752(2)	1815(2)	29(1)	1
N2	7405(2)	4281(2)	410(2)	28(1)	1
N3	8927(2)	2947(2)	1157(2)	28(1)	1
P1	9285(1)	3722(1)	1822(1)	25(1)	1
P2	7615(1)	5022(1)	1134(1)	25(1)	1
P3	7865(1)	3162(1)	474(1)	24(1)	1
Cl1	9213(1)	3074(1)	2869(1)	42(1)	1
Cl2	10994(1)	3957(1)	1924(1)	34(1)	1
Cl3	3301(1)	5970(1)	2803(1)	44(1)	1
Cl4	8952(1)	9262(1)	68(1)	49(1)	1
Cl5	3826(1)	292(1)	1009(1)	52(1)	1
Cl6	9209(1)	2084(1)	-2827(1)	50(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C2	1.388(5)	C2=C3–H3	121.0
C1–C6	1.393(5)	C5–C4–C3	121.8(3)
C1–P2	1.808(3)	C5–C4–Cl3	120.1(3)
C2–C3	1.390(5)	C3–C4–Cl3	118.2(3)
C2–H2	0.9500	C4–C5–C6	119.7(3)
C3–C4	1.385(5)	C4–C5–H5	120.1
C3–H3	0.9500	C6–C5–H5	120.1
C4–C5	1.373(5)	C5–C6–C1	119.8(3)
C4–Cl3	1.740(4)	C5–C6–H6	120.1
C5–C6	1.387(5)	C1–C6–H6	120.1
C5–H5	0.9500	C12–C7–C8	119.1(3)
C6–H6	0.9500	C12–C7–P2	122.7(3)
C7–C12	1.382(5)	C8–C7–P2	118.1(3)
C7–C8	1.395(5)	C9–C8–C7	121.0(4)
C7–P2	1.794(3)	C9–C8–H8	119.5
C8–C9	1.378(5)	C7–C8–H8	119.5
C8–H8	0.9500	C10–C9–C8	118.6(3)
C9–C10	1.373(6)	C10–C9–H9	120.7
C9–H9	0.9500	C8–C9–H9	120.7
C10–C11	1.385(5)	C9–C10–C11	121.9(3)
C10–Cl4	1.734(4)	C9–C10–Cl4	118.2(3)
C11–C12	1.386(5)	C11–C10–Cl4	119.9(3)
C11–H11	0.9500	C12–C11–C10	118.7(4)
C12–H12	0.9500	C12–C11–H11	120.7
C13–C14	1.383(5)	C10–C11–H11	120.7
C13–C18	1.389(5)	C7–C12–C11	120.7(3)
C13–P3	1.798(3)	C7–C12–H12	119.7
C14–C15	1.388(5)	C11–C12–H12	119.7
C14–H14	0.9500	C14–C13–C18	119.1(3)
C15–C16	1.370(5)	C14–C13–P3	120.5(3)
C15–H15	0.9500	C18–C13–P3	120.4(3)
C16–C17	1.364(6)	C13–C14–C15	120.6(3)
C16–C15	1.738(4)	C13–C14–H14	119.7
C17–C18	1.392(5)	C15–C14–H14	119.7
C17–H17	0.9500	C16–C15–C14	118.7(4)
C18–H18	0.9500	C16–C15–H15	120.6
C19–C20	1.391(5)	C14–C15–H15	120.6
C19–C24	1.393(4)	C17–C16–C15	122.4(3)
C19–P3	1.795(3)	C17–C16–Cl5	118.9(3)
C20–C21	1.380(5)	C15–C16–Cl5	118.7(3)
C20–H20	0.9500	C16–C17–C18	118.6(4)
C21–C22	1.382(5)	C16–C17–H17	120.7
C21–H21	0.9500	C18–C17–H17	120.7
C22–C23	1.377(5)	C13–C18–C17	120.5(4)
C22–Cl6	1.746(3)	C13–C18–H18	119.7
C23–C24	1.386(5)	C17–C18–H18	119.7
C23–H23	0.9500	C20–C19–C24	118.9(3)
C24–H24	0.9500	C20–C19–P3	120.2(2)
N1–P1	1.566(3)	C24–C19–P3	120.9(3)
N1–P2	1.620(3)	C21–C20–C19	121.0(3)
N2–P2	1.593(3)	C21–C20–H20	119.5
N2–P3	1.600(3)	C19–C20–H20	119.5
N3–P1	1.566(3)	C20–C21–C22	118.5(3)
N3–P3	1.616(3)	C20–C21–H21	120.7
P1–Cl2	2.0120(12)	C22–C21–H21	120.7
P1–Cl1	2.0209(12)	C23–C22–C21	122.1(3)
C2–C1–C6	119.4(3)	C23–C22–Cl6	118.4(3)
C2–C1–P2	120.7(3)	C21–C22–Cl6	119.5(3)
C6–C1–P2	119.7(3)	C22–C23–C24	118.6(3)
C1–C2–C3	121.1(3)	C22–C23–H23	120.7
C1–C2–H2	119.4	C24–C23–H23	120.7
C3–C2–H2	119.4	C23–C24–C19	120.7(3)
C4–C3–C2	118.1(3)	C23–C24–H24	119.7
C4–C3–H3	121.0	C19–C24–H24	119.7
		P1–N1–P2	120.60(18)
		P2–N2–P3	121.66(17)
		P1–N3–P3	120.94(17)

N3–P1–N1	120.73(15)	N2–P3–C19	107.29(15)
N3–P1–C12	109.20(11)	N3–P3–C19	109.29(15)
N1–P1–C12	108.39(11)	N2–P3–C13	110.76(15)
N3–P1–C11	109.02(12)	N3–P3–C13	107.42(15)
N1–P1–C11	108.22(12)	C19–P3–C13	105.73(15)
C12–P1–C11	99.12(5)		
N2–P2–N1	116.45(15)		
N2–P2–C7	108.66(15)		
N1–P2–C7	107.29(15)		
N2–P2–C1	112.81(15)		
N1–P2–C1	106.74(16)		
C7–P2–C1	104.04(15)		
N2–P3–N3	115.89(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	31(2)	16(2)	35(2)	-1(1)	6(1)	0(1)
C2	31(2)	28(2)	38(2)	1(1)	1(1)	0(1)
C3	39(2)	32(2)	35(2)	3(2)	9(2)	3(2)
C4	36(2)	20(2)	44(2)	2(1)	13(2)	0(1)
C5	31(2)	38(2)	47(2)	5(2)	1(2)	6(2)
C6	37(2)	34(2)	35(2)	3(2)	3(2)	2(2)
C7	27(2)	20(2)	34(2)	-2(1)	7(1)	2(1)
C8	40(2)	25(2)	40(2)	-4(2)	7(2)	-1(2)
C9	41(2)	22(2)	47(2)	-5(2)	2(2)	0(2)
C10	31(2)	17(2)	59(2)	2(2)	5(2)	-1(1)
C11	59(3)	31(2)	42(2)	4(2)	16(2)	0(2)
C12	56(2)	22(2)	39(2)	-3(2)	12(2)	2(2)
C13	27(2)	21(2)	31(2)	-2(1)	7(1)	0(1)
C14	31(2)	40(2)	45(2)	10(2)	-1(2)	-5(2)
C15	39(2)	46(2)	48(2)	17(2)	7(2)	-4(2)
C16	31(2)	33(2)	45(2)	-4(2)	14(2)	-5(2)
C17	33(2)	50(2)	46(2)	4(2)	-2(2)	-8(2)
C18	34(2)	50(2)	42(2)	13(2)	-1(2)	-5(2)
C19	22(2)	20(2)	32(2)	0(1)	2(1)	-1(1)
C20	31(2)	20(2)	41(2)	-1(1)	7(1)	0(1)
C21	37(2)	27(2)	45(2)	5(2)	14(2)	3(2)
C22	33(2)	32(2)	30(2)	0(1)	7(1)	6(1)
C23	36(2)	26(2)	39(2)	-7(2)	6(2)	-3(2)
C24	36(2)	23(2)	39(2)	-4(1)	10(2)	-6(1)
N1	31(2)	22(1)	34(2)	-5(1)	1(1)	3(1)
N2	36(2)	18(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
N3	31(1)	19(1)	33(2)	-2(1)	-2(1)	2(1)
P1	26(1)	19(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
P2	29(1)	17(1)	30(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
P3	27(1)	16(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Cl1	59(1)	34(1)	32(1)	6(1)	8(1)	-5(1)
Cl2	27(1)	31(1)	44(1)	-6(1)	2(1)	-1(1)
Cl3	40(1)	42(1)	54(1)	8(1)	17(1)	8(1)
Cl4	57(1)	29(1)	60(1)	9(1)	1(1)	-8(1)
Cl5	38(1)	55(1)	65(1)	9(1)	13(1)	-14(1)
Cl6	69(1)	43(1)	42(1)	-2(1)	21(1)	7(1)

Table 5. Torsion angles [°].

C6–C1–C2–C3	–2.1(5)	P3–N3–P1–C12	–130.03(17)
P2–C1–C2–C3	172.9(3)	P3–N3–P1–C11	122.66(18)
C1–C2–C3–C4	0.9(5)	P2–N1–P1–N3	2.1(3)
C2–C3–C4–C5	1.7(5)	P2–N1–P1–C12	128.97(17)
C2–C3–C4–C13	–177.8(3)	P2–N1–P1–C11	–124.45(18)
C3–C4–C5–C6	–3.0(6)	P3–N2–P2–N1	21.4(3)
C13–C4–C5–C6	176.4(3)	P3–N2–P2–C7	142.6(2)
C4–C5–C6–C1	1.7(6)	P3–N2–P2–C1	–102.6(2)
C2–C1–C6–C5	0.7(5)	P1–N1–P2–N2	–10.6(3)
P2–C1–C6–C5	–174.3(3)	P1–N1–P2–C7	–132.5(2)
C12–C7–C8–C9	–0.8(5)	P1–N1–P2–C1	116.4(2)
P2–C7–C8–C9	175.0(3)	C12–C7–P2–N2	–6.5(4)
C7–C8–C9–C10	–0.7(6)	C8–C7–P2–N2	177.8(3)
C8–C9–C10–C11	1.6(6)	C12–C7–P2–N1	120.2(3)
C8–C9–C10–C14	–176.9(3)	C8–C7–P2–N1	–55.5(3)
C9–C10–C11–C12	–1.0(6)	C12–C7–P2–C1	–126.9(3)
C14–C10–C11–C12	177.5(3)	C8–C7–P2–C1	57.4(3)
C8–C7–C12–C11	1.5(6)	C2–C1–P2–N2	134.5(3)
P2–C7–C12–C11	–174.2(3)	C6–C1–P2–N2	–50.6(3)
C10–C11–C12–C7	–0.6(6)	C2–C1–P2–N1	5.3(3)
C18–C13–C14–C15	–0.6(6)	C6–C1–P2–N1	–179.7(3)
P3–C13–C14–C15	178.0(3)	C2–C1–P2–C7	–108.0(3)
C13–C14–C15–C16	0.9(6)	C6–C1–P2–C7	67.0(3)
C14–C15–C16–C17	–1.2(6)	P2–N2–P3–N3	–22.6(3)
C14–C15–C16–C15	–179.1(3)	P2–N2–P3–C19	–145.0(2)
C15–C16–C17–C18	1.2(6)	P2–N2–P3–C13	100.1(2)
C15–C16–C17–C18	179.2(3)	P1–N3–P3–N2	13.2(3)
C14–C13–C18–C17	0.7(6)	P1–N3–P3–C19	134.5(2)
P3–C13–C18–C17	–177.9(3)	P1–N3–P3–C13	–111.2(2)
C16–C17–C18–C13	–1.0(6)	C20–C19–P3–N2	37.2(3)
C24–C19–C20–C21	2.0(5)	C24–C19–P3–N2	–143.3(3)
P3–C19–C20–C21	–178.5(3)	C20–C19–P3–N3	–89.2(3)
C19–C20–C21–C22	0.2(5)	C24–C19–P3–N3	90.3(3)
C20–C21–C22–C23	–2.3(5)	C20–C19–P3–C13	155.5(3)
C20–C21–C22–C16	178.0(3)	C24–C19–P3–C13	–25.1(3)
C21–C22–C23–C24	2.1(5)	C14–C13–P3–N2	–123.3(3)
C16–C22–C23–C24	–178.2(3)	C18–C13–P3–N2	55.3(3)
C22–C23–C24–C19	0.2(5)	C14–C13–P3–N3	4.1(3)
C20–C19–C24–C23	–2.2(5)	C18–C13–P3–N3	–177.3(3)
P3–C19–C24–C23	178.3(3)	C14–C13–P3–C19	120.7(3)
P3–N3–P1–N1	–3.5(3)	C18–C13–P3–C19	–60.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

EK.8. XIV Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0045 (305-246-3)	
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₄ Cl ₆ N ₃ P ₃	
Formula weight	804.19	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.4052(4)$ Å	$\alpha = 101.074(2)^\circ$
	$b = 11.6327(3)$ Å	$\beta = 106.0610(10)^\circ$
	$c = 15.3617(5)$ Å	$\gamma = 108.690(2)^\circ$
Volume	1764.82(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.513 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.656 mm ⁻¹	
$F(000)$	816	
Crystal	Slab; colourless	
Crystal size	0.34 × 0.20 × 0.05 mm ³	
θ range for data collection	3.52 – 27.49°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	38080	
Independent reflections	8077 [$R_{int} = 0.0366$]	
Completeness to $\theta = 27.49^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9680 and 0.8078	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8077 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F^2	1.034	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0624$, $wR2 = 0.1671$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0829$, $wR2 = 0.1829$	
Largest diff. peak and hole	2.572 and -1.079 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.797, P2-P3 2.783, P1-P3 = 2.795, max dev from mean plane = 0.118 (N2)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	3320(3)	10042(3)	2478(2)	27(1)	1
C2	2085(4)	9370(4)	1748(3)	40(1)	1
C3	975(4)	9579(4)	1811(3)	50(1)	1
C4	1118(4)	10483(4)	2604(3)	40(1)	1
C5	2318(4)	11150(3)	3341(3)	38(1)	1
C6	3421(4)	10923(3)	3276(3)	33(1)	1
C7	6062(3)	11286(3)	2761(2)	26(1)	1
C8	5901(4)	12268(3)	2402(3)	35(1)	1
C9	6946(4)	13438(3)	2692(3)	37(1)	1
C10	8155(4)	13632(3)	3340(3)	32(1)	1
C11	8354(4)	12688(3)	3714(3)	34(1)	1
C12	7291(4)	11509(3)	3418(3)	32(1)	1
C13	4510(3)	6694(3)	3429(2)	28(1)	1
C14	4003(4)	7171(3)	4069(3)	35(1)	1
C15	3405(4)	6412(3)	4555(3)	36(1)	1
C16	3319(4)	5176(3)	4375(3)	35(1)	1
C17	3843(4)	4685(4)	3762(3)	41(1)	1
C18	4450(4)	5449(3)	3290(3)	37(1)	1
C19	6934(3)	7795(3)	3143(2)	28(1)	1
C20	7750(4)	8344(3)	4104(3)	34(1)	1
C21	9052(4)	8475(3)	4406(3)	38(1)	1
C22	9560(4)	8090(4)	3740(3)	37(1)	1
C23	8777(4)	7522(4)	2786(3)	43(1)	1
C24	7459(4)	7374(4)	2491(3)	38(1)	1
C25	5368(4)	7660(3)	246(2)	30(1)	1
C26	6408(4)	8785(4)	389(3)	39(1)	1
C27	7353(4)	8771(4)	-12(3)	45(1)	1
C28	7241(4)	7612(4)	-555(3)	43(1)	1
C29	6206(4)	6491(4)	-728(3)	39(1)	1
C30	5256(4)	6505(3)	-330(3)	34(1)	1
C31	2638(4)	6652(3)	5(2)	32(1)	1
C32	1979(4)	5412(4)	1(3)	41(1)	1
C33	733(4)	4634(5)	-698(3)	52(1)	1
C34	176(4)	5152(5)	-1365(3)	53(1)	1
C35	804(5)	6370(5)	-1366(3)	51(1)	1
C36	2046(4)	7131(4)	-692(3)	42(1)	1
N1	5169(3)	9005(3)	3108(2)	29(1)	1
N2	4527(3)	6885(2)	1648(2)	28(1)	1
N3	4389(3)	9058(3)	1273(2)	29(1)	1
P1	4738(1)	9736(1)	2375(1)	25(1)	1
P2	5228(1)	7646(1)	2766(1)	26(1)	1
P3	4256(1)	7629(1)	888(1)	27(1)	1
Cl1	-255(1)	10801(1)	2673(1)	59(1)	1
Cl2	9475(1)	15094(1)	3696(1)	43(1)	1
Cl3	2523(1)	4204(1)	4951(1)	45(1)	1
Cl4	11228(1)	8312(1)	4114(1)	51(1)	1
Cl5	8477(1)	7585(1)	-1007(1)	67(1)	1
Cl6	-1389(1)	4201(2)	-2198(1)	74(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C6	1.389(5)	C10–C9–C8	119.3(3)
C1–C2	1.391(5)	C9–C10–C11	121.9(3)
C1–P1	1.805(3)	C9–C10–C12	119.4(3)
C2–C3	1.389(6)	C11–C10–C12	118.7(3)
C3–C4	1.381(6)	C10–C11–C12	118.4(3)
C4–C5	1.372(6)	C7–C12–C11	120.8(3)
C4–C11	1.745(4)	C14–C13–C18	119.3(3)
C5–C6	1.391(5)	C14–C13–P2	121.0(3)
C7–C12	1.390(5)	C18–C13–P2	119.7(3)
C7–C8	1.402(5)	C13–C14–C15	120.7(3)
C7–P1	1.798(3)	C16–C15–C14	118.4(3)
C8–C9	1.380(5)	C17–C16–C15	122.2(3)
C9–C10	1.378(6)	C17–C16–C13	119.1(3)
C10–C11	1.385(5)	C15–C16–C13	118.7(3)
C10–C12	1.733(4)	C16–C17–C18	119.0(3)
C11–C12	1.395(5)	C17–C18–C13	120.3(3)
C13–C14	1.387(5)	C24–C19–C20	118.8(3)
C13–C18	1.399(5)	C24–C19–P2	121.2(3)
C13–P2	1.802(3)	C20–C19–P2	120.0(3)
C14–C15	1.397(5)	C21–C20–C19	121.0(4)
C15–C16	1.377(5)	C20–C21–C22	119.0(4)
C16–C17	1.377(5)	C21–C22–C23	121.7(4)
C16–C13	1.749(4)	C21–C22–C14	119.1(3)
C17–C18	1.387(5)	C23–C22–C14	119.2(3)
C19–C24	1.390(5)	C22–C23–C24	118.8(4)
C19–C20	1.397(5)	C23–C24–C19	120.6(4)
C19–P2	1.810(4)	C26–C25–C30	119.6(3)
C20–C21	1.375(6)	C26–C25–P3	120.8(3)
C21–C22	1.379(6)	C30–C25–P3	119.2(3)
C22–C23	1.381(6)	C27–C26–C25	120.3(4)
C22–C14	1.743(4)	C26–C27–C28	118.8(4)
C23–C24	1.387(6)	C29–C28–C27	122.1(4)
C25–C26	1.385(5)	C29–C28–C15	119.1(3)
C25–C30	1.405(5)	C27–C28–C15	118.8(3)
C25–P3	1.806(4)	C28–C29–C30	119.1(3)
C26–C27	1.384(6)	C29–C30–C25	120.0(4)
C27–C28	1.389(6)	C32–C31–C36	120.2(4)
C28–C29	1.368(6)	C32–C31–P3	119.9(3)
C28–C15	1.741(4)	C36–C31–P3	119.9(3)
C29–C30	1.386(5)	C31–C32–C33	120.2(4)
C31–C32	1.395(6)	C34–C33–C32	117.7(5)
C31–C36	1.408(5)	C35–C34–C33	122.8(4)
C31–P3	1.793(4)	C35–C34–C16	119.9(4)
C32–C33	1.397(6)	C33–C34–C16	117.2(4)
C33–C34	1.392(7)	C34–C35–C36	119.7(4)
C34–C35	1.368(7)	C35–C36–C31	119.3(4)
C34–C16	1.725(4)	P2–N1–P1	122.09(18)
C35–C36	1.377(6)	P3–N2–P2	120.37(17)
N1–P2	1.596(3)	P3–N3–P1	122.07(18)
N1–P1	1.600(3)	N3–P1–N1	117.15(14)
N2–P3	1.603(3)	N3–P1–C7	109.66(16)
N2–P2	1.604(3)	N1–P1–C7	106.95(16)
N3–P3	1.595(3)	N3–P1–C1	107.50(16)
N3–P1	1.600(3)	N1–P1–C1	109.92(16)
C6–C1–C2	118.8(3)	C7–P1–C1	105.01(15)
C6–C1–P1	121.7(3)	N1–P2–N2	117.16(15)
C2–C1–P1	119.5(3)	N1–P2–C13	106.75(16)
C3–C2–C1	120.8(4)	N2–P2–C13	109.89(15)
C4–C3–C2	118.9(4)	N1–P2–C19	110.28(16)
C5–C4–C3	121.7(4)	N2–P2–C19	108.04(16)
C5–C4–C11	118.8(3)	C13–P2–C19	103.92(16)
C3–C4–C11	119.5(3)	N3–P3–N2	117.95(15)
C4–C5–C6	118.9(3)	N3–P3–C31	110.75(16)
C1–C6–C5	120.9(4)	N2–P3–C31	106.75(17)
C12–C7–C8	119.0(3)	N3–P3–C25	107.45(16)
C12–C7–P1	119.1(2)	N2–P3–C25	108.91(15)
C8–C7–P1	121.9(3)	C31–P3–C25	104.18(16)
C9–C8–C7	120.6(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	35(2)	21(1)	31(2)	10(1)	18(1)	12(1)
C2	38(2)	37(2)	40(2)	-2(2)	15(2)	14(2)
C3	33(2)	54(3)	52(3)	1(2)	12(2)	18(2)
C4	42(2)	36(2)	58(2)	18(2)	31(2)	21(2)
C5	49(2)	29(2)	45(2)	13(2)	29(2)	18(2)
C6	41(2)	26(2)	34(2)	6(1)	19(2)	12(2)
C7	32(2)	21(1)	33(2)	10(1)	18(1)	13(1)
C8	38(2)	31(2)	40(2)	17(2)	12(2)	17(2)
C9	43(2)	27(2)	46(2)	19(2)	17(2)	14(2)
C10	41(2)	24(2)	35(2)	8(1)	23(2)	9(1)
C11	30(2)	31(2)	39(2)	10(2)	12(2)	11(1)
C12	39(2)	27(2)	38(2)	14(1)	17(2)	18(2)
C13	32(2)	23(2)	30(2)	10(1)	12(1)	10(1)
C14	43(2)	28(2)	38(2)	12(2)	19(2)	16(2)
C15	43(2)	32(2)	39(2)	12(2)	23(2)	17(2)
C16	44(2)	31(2)	34(2)	16(2)	20(2)	13(2)
C17	62(3)	25(2)	49(2)	17(2)	31(2)	21(2)
C18	53(2)	30(2)	41(2)	15(2)	27(2)	22(2)
C19	34(2)	19(1)	31(2)	10(1)	12(1)	9(1)
C20	43(2)	28(2)	31(2)	11(1)	13(2)	13(2)
C21	39(2)	28(2)	37(2)	13(2)	6(2)	8(2)
C22	33(2)	32(2)	49(2)	21(2)	13(2)	13(2)
C23	44(2)	48(2)	46(2)	16(2)	21(2)	24(2)
C24	44(2)	40(2)	33(2)	11(2)	16(2)	20(2)
C25	41(2)	30(2)	27(2)	10(1)	14(2)	21(2)
C26	50(2)	33(2)	40(2)	9(2)	25(2)	17(2)
C27	47(2)	43(2)	51(2)	15(2)	26(2)	18(2)
C28	51(2)	57(3)	40(2)	19(2)	27(2)	36(2)
C29	54(2)	43(2)	35(2)	13(2)	21(2)	34(2)
C30	46(2)	31(2)	33(2)	10(1)	15(2)	23(2)
C31	35(2)	36(2)	25(2)	2(1)	10(1)	18(2)
C32	34(2)	43(2)	38(2)	4(2)	7(2)	14(2)
C33	41(2)	56(3)	45(2)	3(2)	9(2)	13(2)
C34	27(2)	79(3)	35(2)	-5(2)	8(2)	16(2)
C35	46(2)	84(3)	32(2)	19(2)	16(2)	38(2)
C36	44(2)	56(2)	33(2)	13(2)	16(2)	29(2)
N1	46(2)	20(1)	25(1)	8(1)	16(1)	16(1)
N2	38(2)	20(1)	28(1)	7(1)	12(1)	13(1)
N3	44(2)	24(1)	27(1)	9(1)	16(1)	20(1)
P1	34(1)	19(1)	26(1)	8(1)	14(1)	13(1)
P2	35(1)	19(1)	27(1)	9(1)	13(1)	12(1)
P3	36(1)	23(1)	26(1)	7(1)	14(1)	16(1)
Cl1	49(1)	65(1)	76(1)	18(1)	35(1)	34(1)
Cl2	44(1)	33(1)	45(1)	12(1)	18(1)	5(1)
Cl3	62(1)	36(1)	51(1)	22(1)	36(1)	18(1)
Cl4	37(1)	52(1)	66(1)	27(1)	14(1)	16(1)
Cl5	74(1)	77(1)	82(1)	29(1)	56(1)	44(1)
Cl6	38(1)	102(1)	51(1)	11(1)	3(1)	6(1)

EK.9.XIX Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0982 (304-245-1)	
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ O ₂ P ₃	
Formula weight	462.17	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Fdd2</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 33.497(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 29.452(6) Å	$\beta = 90^\circ$
	<i>c</i> = 8.5608(17) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	8446(3) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.454 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.553 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	3808	
Crystal	Needle; colourless	
Crystal size	0.40 × 0.01 × 0.01 mm ³	
θ range for data collection	3.02 – 27.43°	
Index ranges	–42 ≤ <i>h</i> ≤ 42, –37 ≤ <i>k</i> ≤ 37, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 10	
Reflections collected	31580	
Independent reflections	4654 [<i>R</i> _{int} = 0.1082]	
Completeness to $\theta = 27.43^\circ$	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9945 and 0.8092	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	4654 / 3 / 235	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.067	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0950, <i>wR</i> 2 = 0.2362	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1194, <i>wR</i> 2 = 0.2522	
Absolute structure parameter	0.1(2)	
Extinction coefficient	0.0014(2)	
Largest diff. peak and hole	0.605 and –0.433 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.771, P2-P3 = 2.736, P1-P3 = 2.749, max deviation = 0.113 (N1)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C11	1807(1)	1906(1)	8970(3)	101(1)	1
C12	2473(1)	1674(1)	6760(6)	132(1)	1
P1	1374(1)	1149(1)	5171(2)	62(1)	1
P2	1685(1)	563(1)	7392(3)	85(1)	1
P3	1928(1)	1450(1)	7301(3)	72(1)	1
O1	1437(2)	1135(2)	3382(7)	72(1)	1
O2	921(2)	1271(2)	5370(7)	74(2)	1
N1	1457(2)	658(2)	5808(9)	75(2)	1
N2	1965(4)	969(3)	7985(14)	159(6)	1
N3	1641(2)	1544(2)	5892(9)	74(2)	1
C1	1272(3)	1506(3)	2451(10)	82(2)	1
C2	840(3)	1577(3)	2813(12)	87(3)	1
C3	771(3)	1656(3)	4473(13)	85(3)	1
C4	1353(3)	435(2)	8881(8)	114(5)	1
C5	946(3)	399(2)	8592(12)	163(8)	1
C6	685(3)	297(3)	9805(18)	225(14)	1
C7	832(5)	231(3)	11307(14)	266(18)	1
C8	1239(5)	267(2)	11597(8)	250(17)	1
C9	1499(4)	369(2)	10384(10)	183(10)	1
C10	556(7)	118(6)	12610(20)	550(40)	1
C11	1980(3)	58(3)	7156(10)	75(2)	1
C12	1839(3)	-288(3)	6267(10)	68(2)	1
C13	2035(3)	-706(3)	6194(9)	77(2)	1
C14	2388(2)	-772(3)	7027(10)	72(2)	1
C15	2524(2)	-423(4)	7891(11)	83(3)	1
C16	2329(3)	-1(3)	8020(11)	86(3)	1
C17	2592(3)	-1233(4)	6978(15)	103(3)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C11–P3	2.003(4)	C12–C11–P2	119.5(6)
C12–P3	1.995(4)	C16–C11–P2	120.3(7)
P1–O1	1.546(6)	C11–C12–C13	121.5(8)
P1–O2	1.569(6)	C14–C13–C12	119.9(9)
P1–N1	1.570(7)	C15–C14–C13	117.5(9)
P1–N3	1.593(7)	C15–C14–C17	123.1(8)
P2–N1	1.581(7)	C13–C14–C17	119.4(9)
P2–N2	1.600(8)	C14–C15–C16	124.1(8)
P2–C4	1.734(8)	C15–C16–C11	117.2(8)
P2–C11	1.798(10)		
P3–N2	1.538(8)		
P3–N3	1.567(7)		
O1–C1	1.462(10)		
O2–C3	1.459(10)		
C1–C2	1.496(14)		
C2–C3	1.459(15)		
C4–C5	1.3900		
C4–C9	1.3900		
C5–C6	1.3900		
C6–C7	1.3900		
C7–C8	1.3900		
C7–C10	1.488(8)		
C8–C9	1.3900		
C11–C12	1.358(11)		
C11–C16	1.393(12)		
C12–C13	1.397(12)		
C13–C14	1.395(12)		
C14–C15	1.345(13)		
C14–C17	1.522(14)		
C15–C16	1.408(14)		
O1–P1–O2	104.2(3)		
O1–P1–N1	107.1(4)		
O2–P1–N1	110.1(4)		
O1–P1–N3	109.1(4)		
O2–P1–N3	109.6(4)		
N1–P1–N3	116.0(4)		
N1–P2–N2	115.0(4)		
N1–P2–C4	111.1(5)		
N2–P2–C4	107.7(6)		
N1–P2–C11	108.4(4)		
N2–P2–C11	109.4(6)		
C4–P2–C11	104.8(4)		
N2–P3–N3	120.4(4)		
N2–P3–C12	108.7(6)		
N3–P3–C12	108.8(3)		
N2–P3–C11	111.2(5)		
N3–P3–C11	107.8(3)		
C12–P3–C11	97.43(17)		
C1–O1–P1	117.9(5)		
C3–O2–P1	116.9(5)		
P2–N1–P1	123.1(5)		
P3–N2–P2	121.3(5)		
P3–N3–P1	120.9(4)		
O1–C1–C2	110.9(7)		
C3–C2–C1	112.2(7)		
C2–C3–O2	109.5(8)		
C5–C4–C9	120.0		
C5–C4–P2	121.0(6)		
C9–C4–P2	119.0(6)		
C6–C5–C4	120.0		
C7–C6–C5	120.0		
C8–C7–C6	120.0		
C8–C7–C10	119.5(6)		
C6–C7–C10	120.5(6)		
C7–C8–C9	120.0		
C8–C9–C4	120.0		
C12–C11–C16	119.8(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C11	118(2)	106(2)	79(2)	-18(1)	-6(1)	-7(2)
C12	61(1)	120(2)	215(4)	-8(2)	10(2)	7(1)
P1	74(1)	48(1)	65(1)	9(1)	-14(1)	-6(1)
P2	133(2)	44(1)	78(1)	14(1)	-44(1)	-21(1)
P3	84(1)	45(1)	88(2)	6(1)	-22(1)	-17(1)
O1	72(3)	63(3)	81(4)	14(3)	-8(3)	-4(3)
O2	72(3)	69(3)	80(4)	12(3)	-4(3)	-6(2)
N1	93(5)	47(3)	84(4)	12(3)	-19(4)	-5(3)
N2	258(14)	71(5)	148(10)	36(5)	-147(10)	-59(7)
N3	92(5)	49(3)	81(4)	18(3)	-22(4)	-16(3)
C1	112(7)	82(5)	53(4)	19(4)	1(5)	-23(5)
C2	88(6)	68(5)	105(8)	24(5)	-42(6)	-17(4)
C3	79(5)	65(5)	111(8)	11(5)	-17(5)	-9(4)
C4	234(15)	30(3)	77(6)	-9(4)	15(8)	16(6)
C5	219(17)	72(7)	198(18)	26(9)	99(16)	58(10)
C6	280(20)	95(9)	300(30)	93(14)	190(20)	111(12)
C7	450(40)	77(9)	280(30)	84(12)	250(30)	154(16)
C8	620(50)	51(6)	80(9)	-7(6)	66(19)	90(14)
C9	430(30)	54(6)	69(8)	-2(5)	14(12)	4(10)
C10	940(90)	230(20)	480(50)	260(30)	550(60)	380(40)
C11	92(5)	57(4)	76(5)	19(4)	-31(4)	-24(4)
C12	77(5)	61(4)	64(5)	8(3)	-5(4)	-15(4)
C13	89(6)	86(6)	55(5)	7(4)	8(4)	-6(5)
C14	63(4)	79(5)	73(5)	15(4)	7(4)	-20(4)
C15	60(4)	109(7)	79(6)	33(5)	-9(4)	-19(5)
C16	105(6)	80(5)	74(5)	19(4)	-29(5)	-21(5)
C17	72(6)	125(8)	111(8)	22(7)	10(6)	3(6)

EK.10.XXI Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2005src0298 (305-250)	
Empirical formula	$C_{26}H_{24}Cl_2N_3P_3S_2$	
Formula weight	606.41	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 10.983(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.569(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.323(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5701(2)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.413 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.565 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	2496	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	$0.08 \times 0.08 \times 0.01$ mm ³	
θ range for data collection	$3.14 - 27.46^\circ$	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -21 \leq k \leq 21, -40 \leq l \leq 40$	
Reflections collected	58111	
Independent reflections	6495 [$R_{int} = 0.0759$]	
Completeness to $\theta = 27.46^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9944 and 0.9562	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6495 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F^2	1.122	
Final <i>R</i> indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0620, wR2 = 0.1366$	
<i>R</i> indices (all data)	$R1 = 0.0902, wR2 = 0.1488$	
Extinction coefficient	0.0000(3)	
Largest diff. peak and hole	0.546 and -0.351 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.789, P2-P3 = 2.760, P1-P3 = 2.780, max deviation from mean plane = 0.116 (N1).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	8828(3)	942(2)	3188(1)	28(1)	1
C2	9435(3)	756(2)	2811(1)	33(1)	1
C3	8985(4)	1015(2)	2420(1)	37(1)	1
C4	7906(4)	1448(2)	2402(1)	37(1)	1
C5	7397(4)	1677(2)	1973(1)	45(1)	1
C6	7309(3)	1637(2)	2782(1)	40(1)	1
C7	7766(3)	1391(2)	3174(1)	34(1)	1
C8	9453(3)	1419(2)	4045(1)	26(1)	1
C9	10127(3)	2088(2)	3919(1)	33(1)	1
C10	10372(3)	2704(2)	4202(1)	34(1)	1
C11	9942(4)	2673(2)	4618(1)	43(1)	1
C12	10254(5)	3333(3)	4932(2)	71(2)	1
C13	9242(4)	2013(3)	4739(1)	61(1)	1
C14	9009(4)	1390(3)	4460(1)	45(1)	1
C15	13198(3)	334(2)	4205(1)	32(1)	1
C16	12836(3)	1132(2)	4216(1)	34(1)	1
C17	13627(4)	1732(2)	4086(1)	42(1)	1
C18	14787(4)	1541(3)	3948(1)	50(1)	1
C19	15163(4)	742(3)	3939(2)	54(1)	1
C20	14378(4)	135(2)	4066(1)	46(1)	1
C21	11557(3)	-1169(2)	2944(1)	29(1)	1
C22	10491(3)	-1602(2)	2874(1)	36(1)	1
C23	9963(3)	-1577(2)	2472(1)	43(1)	1
C24	10491(4)	-1139(2)	2143(1)	43(1)	1
C25	11555(4)	-717(2)	2216(1)	42(1)	1
C26	12083(3)	-723(2)	2617(1)	38(1)	1
N1	10690(2)	192(2)	3615(1)	28(1)	1
N2	10063(3)	-1217(2)	4008(1)	34(1)	1
N3	8349(2)	-51(2)	3883(1)	31(1)	1
P1	9350(1)	567(1)	3693(1)	26(1)	1
P2	11110(1)	-611(1)	3843(1)	28(1)	1
P3	8709(1)	-910(1)	4048(1)	30(1)	1
Cl2	8165(1)	-1029(1)	4659(1)	55(1)	1
S1	12192(1)	-440(1)	4385(1)	33(1)	1
S2	12328(1)	-1215(1)	3447(1)	35(1)	1
Cl1	7624(1)	-1733(1)	3769(1)	46(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–C7	1.384(5)	C26–C21–C22	120.6(3)
C1–C2	1.392(5)	C26–C21–S2	118.4(3)
C1–P1	1.792(3)	C22–C21–S2	121.0(3)
C2–C3	1.388(5)	C23–C22–C21	118.7(3)
C3–C4	1.386(5)	C22–C23–C24	121.0(4)
C4–C6	1.393(5)	C25–C24–C23	119.6(4)
C4–C5	1.504(5)	C24–C25–C26	120.2(4)
C6–C7	1.389(5)	C25–C26–C21	119.9(3)
C8–C14	1.387(5)	P2–N1–P1	121.57(17)
C8–C9	1.391(5)	P3–N2–P2	119.86(17)
C8–P1	1.797(3)	P3–N3–P1	121.77(18)
C9–C10	1.378(5)	N1–P1–N3	115.47(14)
C10–C11	1.390(5)	N1–P1–C1	107.02(15)
C11–C13	1.388(6)	N3–P1–C1	109.18(15)
C11–C12	1.510(6)	N1–P1–C8	109.71(15)
C13–C14	1.378(6)	N3–P1–C8	108.25(16)
C15–C16	1.382(5)	C1–P1–C8	106.89(15)
C15–C20	1.406(5)	N1–P2–N2	117.43(15)
C15–S1	1.784(4)	N1–P2–S2	108.93(11)
C16–C17	1.382(5)	N2–P2–S2	110.50(12)
C17–C18	1.382(6)	N1–P2–S1	114.73(11)
C18–C19	1.386(6)	N2–P2–S1	103.32(12)
C19–C20	1.382(5)	S2–P2–S1	100.58(5)
C21–C26	1.389(5)	N3–P3–N2	120.38(15)
C21–C22	1.391(5)	N3–P3–C11	108.91(12)
C21–S2	1.791(4)	N2–P3–C11	107.79(12)
C22–C23	1.388(5)	N3–P3–C12	109.09(12)
C23–C24	1.387(5)	N2–P3–C12	108.89(12)
C24–C25	1.382(6)	C11–P3–C12	99.83(6)
C25–C26	1.383(5)	C15–S1–P2	101.14(12)
N1–P2	1.579(3)	C21–S2–P2	101.54(11)
N1–P1	1.616(3)		
N2–P3	1.577(3)		
N2–P2	1.612(3)		
N3–P3	1.564(3)		
N3–P1	1.618(3)		
P2–S2	2.0797(13)		
P2–S1	2.0907(13)		
P3–C11	2.0108(13)		
P3–C12	2.0140(14)		
C7–C1–C2	119.7(3)		
C7–C1–P1	118.9(3)		
C2–C1–P1	121.3(3)		
C3–C2–C1	120.6(3)		
C4–C3–C2	120.0(3)		
C3–C4–C6	119.0(3)		
C3–C4–C5	118.9(4)		
C6–C4–C5	122.1(4)		
C7–C6–C4	121.2(3)		
C1–C7–C6	119.4(3)		
C14–C8–C9	118.8(3)		
C14–C8–P1	121.7(3)		
C9–C8–P1	119.0(3)		
C10–C9–C8	120.8(3)		
C9–C10–C11	120.6(3)		
C13–C11–C10	118.3(3)		
C13–C11–C12	121.2(4)		
C10–C11–C12	120.5(4)		
C14–C13–C11	121.3(4)		
C13–C14–C8	120.2(4)		
C16–C15–C20	119.8(3)		
C16–C15–S1	120.1(3)		
C20–C15–S1	120.0(3)		
C15–C16–C17	120.0(4)		
C18–C17–C16	120.4(4)		
C17–C18–C19	120.0(4)		
C20–C19–C18	120.2(4)		
C19–C20–C15	119.5(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C11	118(2)	106(2)	79(2)	-18(1)	-6(1)	-7(2)
C12	61(1)	120(2)	215(4)	-8(2)	10(2)	7(1)
P1	74(1)	48(1)	65(1)	9(1)	-14(1)	-6(1)
P2	133(2)	44(1)	78(1)	14(1)	-44(1)	-21(1)
P3	84(1)	45(1)	88(2)	6(1)	-22(1)	-17(1)
O1	72(3)	63(3)	81(4)	14(3)	-8(3)	-4(3)
O2	72(3)	69(3)	80(4)	12(3)	-4(3)	-6(2)
N1	93(5)	47(3)	84(4)	12(3)	-19(4)	-5(3)
N2	258(14)	71(5)	148(10)	36(5)	-147(10)	-59(7)
N3	92(5)	49(3)	81(4)	18(3)	-22(4)	-16(3)
C1	112(7)	82(5)	53(4)	19(4)	1(5)	-23(5)
C2	88(6)	68(5)	105(8)	24(5)	-42(6)	-17(4)
C3	79(5)	65(5)	111(8)	11(5)	-17(5)	-9(4)
C4	234(15)	30(3)	77(6)	-9(4)	15(8)	16(6)
C5	219(17)	72(7)	198(18)	26(9)	99(16)	58(10)
C6	280(20)	95(9)	300(30)	93(14)	190(20)	111(12)
C7	450(40)	77(9)	280(30)	84(12)	250(30)	154(16)
C8	620(50)	51(6)	80(9)	-7(6)	66(19)	90(14)
C9	430(30)	54(6)	69(8)	-2(5)	14(12)	4(10)
C10	940(90)	230(20)	480(50)	260(30)	550(60)	380(40)
C11	92(5)	57(4)	76(5)	19(4)	-31(4)	-24(4)
C12	77(5)	61(4)	64(5)	8(3)	-5(4)	-15(4)
C13	89(6)	86(6)	55(5)	7(4)	8(4)	-6(5)
C14	63(4)	79(5)	73(5)	15(4)	7(4)	-20(4)
C15	60(4)	109(7)	79(6)	33(5)	-9(4)	-19(5)
C16	105(6)	80(5)	74(5)	19(4)	-29(5)	-21(5)
C17	72(6)	125(8)	111(8)	22(7)	10(6)	3(6)

EK.11.XXIV Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0047 (305-252)	
Empirical formula	$C_{17}H_{18}Cl_4N_3O_2P_3$	
Formula weight	531.05	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 20.1668(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.84560(10)$ Å	$\beta = 94.7490(10)^\circ$
	$c = 20.7097(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4514.10(12)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.563 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.757 mm ⁻¹	
$F(000)$	2160	
Crystal	Slab; colourless	
Crystal size	$0.35 \times 0.35 \times 0.15$ mm ³	
θ range for data collection	1.01 – 27.50°	
Index ranges	$-26 \leq h \leq 26, -14 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	64545	
Independent reflections	10347 [$R_{int} = 0.0444$]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8949 and 0.7775	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10347 / 0 / 527	
Goodness-of-fit on F^2	1.036	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0372, wR2 = 0.0846$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0600, wR2 = 0.0951$	
Largest diff. peak and hole	0.749 and -0.768 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.788, P2-P3 = 2.770, P1-P3 = 2.756, max deviation from mean plane = 0.072 (N3), P4-P5 = 2.792, P5-P6 = 2.770, P4-P6 = 2.768, max deviation from mean plane = 0.068(N5)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	2894(1)	2938(2)	1934(1)	29(1)	1
C2	3189(1)	2327(2)	1360(1)	26(1)	1
C3	2691(1)	1359(2)	1079(1)	39(1)	1
C4	3854(1)	1723(2)	1568(1)	35(1)	1
C5	3273(1)	3311(2)	847(1)	28(1)	1
C6	4267(1)	7630(2)	2933(1)	24(1)	1
C7	4596(1)	8711(2)	3125(1)	25(1)	1
C8	4644(1)	9073(2)	3770(1)	30(1)	1
C9	4357(1)	8348(2)	4218(1)	32(1)	1
C10	4046(1)	7258(2)	4041(1)	46(1)	1
C11	4001(1)	6899(2)	3400(1)	39(1)	1
C12	4761(1)	7825(2)	1657(1)	23(1)	1
C13	5392(1)	7295(2)	1718(1)	31(1)	1
C14	5889(1)	7709(2)	1345(1)	33(1)	1
C15	5742(1)	8656(2)	918(1)	30(1)	1
C16	5126(1)	9218(2)	859(1)	41(1)	1
C17	4636(1)	8787(2)	1228(1)	35(1)	1
C18	2069(1)	4787(2)	3080(1)	28(1)	1
C19	1774(1)	5449(2)	3640(1)	24(1)	1
C20	2244(1)	6500(2)	3869(1)	39(1)	1
C21	1085(1)	5969(2)	3431(1)	30(1)	1
C22	1743(1)	4522(2)	4191(1)	26(1)	1
C23	247(1)	-129(2)	3522(1)	23(1)	1
C24	-413(1)	154(2)	3323(1)	33(1)	1
C25	-923(1)	-207(2)	3691(1)	36(1)	1
C26	-765(1)	-848(2)	4256(1)	33(1)	1
C27	-117(1)	-1142(2)	4463(1)	38(1)	1
C28	390(1)	-786(2)	4092(1)	32(1)	1
C29	722(1)	30(2)	2245(1)	24(1)	1
C30	429(1)	-1100(2)	2071(1)	25(1)	1
C31	362(1)	-1469(2)	1431(1)	29(1)	1
C32	593(1)	-704(2)	968(1)	38(1)	1
C33	858(1)	445(3)	1122(1)	45(1)	1
C34	922(1)	806(2)	1764(1)	37(1)	1
N1	4091(1)	5749(2)	2040(1)	27(1)	1
N2	3429(1)	7930(2)	1822(1)	24(1)	1
N3	2809(1)	5754(2)	1528(1)	28(1)	1
N4	915(1)	1929(2)	3112(1)	27(1)	1
N5	1583(1)	-233(2)	3358(1)	25(1)	1
N6	2214(1)	1965(2)	3567(1)	29(1)	1
O1	3314(1)	3941(1)	2202(1)	27(1)	1
O2	3704(1)	4302(1)	1111(1)	25(1)	1
O3	1667(1)	3723(1)	2865(1)	26(1)	1
O4	1336(1)	3460(1)	3987(1)	24(1)	1
P1	3481(1)	5005(1)	1722(1)	22(1)	1
P2	4099(1)	7222(1)	2095(1)	22(1)	1
P3	2810(1)	7203(1)	1517(1)	22(1)	1
P4	1534(1)	2702(1)	3382(1)	22(1)	1
P5	909(1)	454(1)	3078(1)	22(1)	1
P6	2235(1)	515(1)	3550(1)	21(1)	1
Cl1	4372(1)	8813(1)	5024(1)	56(1)	1
Cl2	6350(1)	9158(1)	424(1)	44(1)	1
Cl3	2597(1)	7802(1)	600(1)	49(1)	1
Cl4	1996(1)	7791(1)	1919(1)	39(1)	1
Cl5	-1393(1)	-1297(1)	4734(1)	53(1)	1
Cl6	557(1)	-1212(1)	170(1)	75(1)	1
Cl7	2946(1)	-22(1)	2979(1)	31(1)	1
Cl8	2643(1)	-124(1)	4402(1)	37(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–O1	1.460(3)	C4–C2–C3	110.25(18)
C1–C2	1.523(3)	C1–C2–C3	107.91(18)
C2–C4	1.522(3)	C5–C2–C3	108.69(19)
C2–C5	1.525(3)	O2–C5–C2	110.58(17)
C2–C3	1.535(3)	C7–C6–C11	118.9(2)
C5–O2	1.459(2)	C7–C6–P2	122.18(17)
C6–C7	1.389(3)	C11–C6–P2	118.56(16)
C6–C11	1.392(3)	C8–C7–C6	120.6(2)
C6–P2	1.796(2)	C9–C8–C7	119.1(2)
C7–C8	1.387(3)	C10–C9–C8	121.3(2)
C8–C9	1.379(3)	C10–C9–C11	118.43(19)
C9–C10	1.374(3)	C8–C9–C11	120.29(18)
C9–C11	1.741(2)	C9–C10–C11	119.4(2)
C10–C11	1.380(4)	C10–C11–C6	120.6(2)
C12–C17	1.379(3)	C17–C12–C13	119.2(2)
C12–C13	1.392(3)	C17–C12–P2	119.68(16)
C12–P2	1.799(2)	C13–C12–P2	121.00(17)
C13–C14	1.390(3)	C14–C13–C12	120.7(2)
C14–C15	1.371(3)	C15–C14–C13	118.3(2)
C15–C16	1.380(3)	C14–C15–C16	122.2(2)
C15–C12	1.747(2)	C14–C15–C12	119.09(17)
C16–C17	1.381(3)	C16–C15–C12	118.72(19)
C18–O3	1.459(2)	C15–C16–C17	118.8(2)
C18–C19	1.526(3)	C12–C17–C16	120.7(2)
C19–C22	1.526(3)	O3–C18–C19	111.22(16)
C19–C21	1.528(3)	C22–C19–C18	107.55(17)
C19–C20	1.533(3)	C22–C19–C21	111.23(17)
C22–O4	1.456(2)	C18–C19–C21	111.21(18)
C23–C28	1.388(3)	C22–C19–C20	108.66(18)
C23–C24	1.394(3)	C18–C19–C20	108.35(18)
C23–P5	1.798(2)	C21–C19–C20	109.75(18)
C24–C25	1.387(3)	O4–C22–C19	111.16(17)
C25–C26	1.375(3)	C28–C23–C24	119.3(2)
C26–C27	1.378(3)	C28–C23–P5	120.28(16)
C26–C15	1.741(2)	C24–C23–P5	120.22(17)
C27–C28	1.384(3)	C25–C24–C23	120.6(2)
C29–C34	1.390(3)	C26–C25–C24	118.6(2)
C29–C30	1.395(3)	C25–C26–C27	122.0(2)
C29–P5	1.795(2)	C25–C26–C15	119.71(18)
C30–C31	1.380(3)	C27–C26–C15	118.30(19)
C31–C32	1.379(3)	C26–C27–C28	119.1(2)
C32–C33	1.382(3)	C27–C28–C23	120.3(2)
C32–C16	1.737(2)	C34–C29–C30	119.2(2)
C33–C34	1.381(4)	C34–C29–P5	118.95(16)
N1–P1	1.5692(18)	C30–C29–P5	121.66(17)
N1–P2	1.6020(17)	C31–C30–C29	120.7(2)
N2–P3	1.5641(17)	C32–C31–C30	118.7(2)
N2–P2	1.6155(17)	C31–C32–C33	122.0(2)
N3–P3	1.5715(18)	C31–C32–C16	118.69(18)
N3–P1	1.6030(18)	C33–C32–C16	119.34(19)
N4–P4	1.5674(18)	C34–C33–C32	118.7(2)
N4–P5	1.6015(17)	C33–C34–C29	120.6(2)
N5–P6	1.5672(17)	P1–N1–P2	123.05(11)
N5–P5	1.6144(17)	P3–N2–P2	121.22(11)
N6–P6	1.5734(18)	P3–N3–P1	120.51(11)
N6–P4	1.6063(18)	P4–N4–P5	123.54(11)
O1–P1	1.5769(15)	P6–N5–P5	121.02(11)
O2–P1	1.5752(15)	P6–N6–P4	121.01(11)
O3–P4	1.5783(15)	C1–O1–P1	116.99(13)
O4–P4	1.5789(15)	C5–O2–P1	117.14(12)
P3–C14	2.0045(7)	C18–O3–P4	118.00(13)
P3–C13	2.0198(8)	C22–O4–P4	117.93(12)
P6–C18	2.0082(8)	N1–P1–O2	108.63(9)
P6–C17	2.0183(7)	N1–P1–O1	108.28(9)
O1–C1–C2	111.55(16)	O2–P1–O1	103.99(8)
C4–C2–C1	111.06(19)	N1–P1–N3	117.55(9)
C4–C2–C5	110.67(18)	O2–P1–N3	109.54(9)
C1–C2–C5	108.18(17)	O1–P1–N3	108.00(9)

N1-P2-N2	116.47(9)	N4-P4-N6	117.28(9)
N1-P2-C6	108.33(10)	O3-P4-N6	108.79(9)
N2-P2-C6	107.86(9)	O4-P4-N6	109.67(9)
N1-P2-C12	109.25(9)	N4-P5-N5	116.24(9)
N2-P2-C12	106.61(10)	N4-P5-C29	107.31(10)
C6-P2-C12	108.03(9)	N5-P5-C29	109.38(9)
N2-P3-N3	120.04(9)	N4-P5-C23	109.38(9)
N2-P3-C14	108.97(7)	N5-P5-C23	107.03(10)
N3-P3-C14	108.07(7)	C29-P5-C23	107.16(9)
N2-P3-C13	108.49(7)	N5-P6-N6	120.00(9)
N3-P3-C13	109.54(8)	N5-P6-C18	108.55(7)
C14-P3-C13	99.85(4)	N6-P6-C18	109.54(8)
N4-P4-O3	107.96(9)	N5-P6-C17	108.93(7)
N4-P4-O4	108.36(9)	N6-P6-C17	108.83(7)
O3-P4-O4	103.97(8)	C18-P6-C17	98.94(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	32(1)	21(1)	34(1)	-1(1)	12(1)	-5(1)
C2	31(1)	19(1)	29(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
C3	47(1)	27(1)	44(2)	-6(1)	7(1)	-15(1)
C4	39(1)	23(1)	43(2)	2(1)	10(1)	5(1)
C5	37(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	4(1)	-6(1)
C6	19(1)	22(1)	30(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C7	25(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C8	30(1)	31(1)	30(1)	-4(1)	3(1)	-8(1)
C9	31(1)	43(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	-10(1)
C10	57(2)	49(2)	31(2)	6(1)	2(1)	-28(1)
C11	47(2)	34(1)	36(2)	1(1)	-1(1)	-21(1)
C12	22(1)	22(1)	25(1)	-7(1)	2(1)	1(1)
C13	25(1)	33(1)	35(1)	1(1)	1(1)	6(1)
C14	22(1)	36(1)	41(1)	-4(1)	3(1)	6(1)
C15	27(1)	32(1)	33(1)	-7(1)	10(1)	-3(1)
C16	37(1)	38(1)	50(2)	14(1)	11(1)	8(1)
C17	27(1)	33(1)	45(2)	7(1)	8(1)	7(1)
C18	32(1)	22(1)	31(1)	-3(1)	10(1)	-4(1)
C19	27(1)	19(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C20	47(1)	24(1)	44(2)	-5(1)	-7(1)	-6(1)
C21	34(1)	25(1)	29(1)	0(1)	1(1)	6(1)
C22	32(1)	23(1)	24(1)	-4(1)	1(1)	3(1)
C23	22(1)	21(1)	27(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C24	22(1)	45(1)	31(1)	4(1)	2(1)	1(1)
C25	22(1)	49(2)	37(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C26	30(1)	33(1)	38(1)	-1(1)	13(1)	-4(1)
C27	39(1)	40(1)	35(1)	12(1)	7(1)	4(1)
C28	28(1)	33(1)	36(1)	5(1)	2(1)	5(1)
C29	17(1)	24(1)	30(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C30	20(1)	23(1)	33(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C31	24(1)	30(1)	34(1)	-7(1)	6(1)	-7(1)
C32	35(1)	52(2)	29(1)	-7(1)	6(1)	-18(1)
C33	53(2)	51(2)	33(2)	4(1)	7(1)	-27(1)
C34	39(1)	34(1)	37(2)	0(1)	2(1)	-18(1)
N1	25(1)	18(1)	38(1)	-4(1)	-3(1)	4(1)
N2	22(1)	18(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
N3	22(1)	20(1)	40(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)
N4	21(1)	20(1)	40(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
N5	19(1)	19(1)	37(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N6	19(1)	22(1)	44(1)	-7(1)	2(1)	0(1)
O1	37(1)	21(1)	24(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
O2	31(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	9(1)	-4(1)
O3	34(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	9(1)	-2(1)
O4	29(1)	20(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
P1	24(1)	16(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
P2	20(1)	17(1)	28(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
P3	21(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
P4	21(1)	17(1)	27(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
P5	17(1)	19(1)	31(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
P6	17(1)	19(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
Cl1	67(1)	76(1)	24(1)	-7(1)	4(1)	-36(1)
Cl2	38(1)	45(1)	53(1)	-2(1)	22(1)	-1(1)
Cl3	73(1)	40(1)	30(1)	2(1)	-14(1)	2(1)
Cl4	22(1)	33(1)	64(1)	-8(1)	8(1)	5(1)
Cl5	41(1)	71(1)	50(1)	7(1)	21(1)	-12(1)
Cl6	98(1)	95(1)	33(1)	-20(1)	21(1)	-61(1)
Cl7	27(1)	28(1)	39(1)	-4(1)	13(1)	3(1)
Cl8	41(1)	40(1)	27(1)	-2(1)	-5(1)	6(1)

EK.12. XXV Bileşiminin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2005src1290 (305-253)	
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₈ Cl ₄ N ₃ P ₃ S ₂	
Formula weight	647.24	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.0505(2) Å	α = 75.8090(10)°
	<i>b</i> = 10.9771(2) Å	β = 89.3040(10)°
	<i>c</i> = 14.3533(2) Å	γ = 86.2800(10)°
Volume	1379.54(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.558 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.776 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	656	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	0.55 × 0.30 × 0.20 mm ³	
θ range for data collection	2.93 – 27.50°	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	
Reflections collected	27849	
Independent reflections	6300 [<i>R</i> _{int} = 0.0241]	
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8603 and 0.6749	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	6300 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> 1 = 0.0250, <i>wR</i> 2 = 0.0626	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0298, <i>wR</i> 2 = 0.0653	
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.417 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.783, P2-P3 = 2.729, P1-P3 = 2.772, max deviation from mean plane = 0.158 (P2).

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	1311(2)	7581(1)	1540(1)	16(1)	1
C2	1091(2)	8178(1)	571(1)	19(1)	1
C3	2093(2)	7941(1)	-113(1)	22(1)	1
C4	3305(2)	7112(1)	182(1)	21(1)	1
C5	3553(2)	6510(2)	1139(1)	24(1)	1
C6	2551(2)	6747(2)	1817(1)	23(1)	1
C7	837(2)	8255(1)	3360(1)	16(1)	1
C8	123(2)	8083(1)	4243(1)	19(1)	1
C9	733(2)	8478(1)	4993(1)	20(1)	1
C10	2066(2)	9051(1)	4847(1)	18(1)	1
C11	2799(2)	9234(1)	3978(1)	22(1)	1
C12	2181(2)	8827(1)	3232(1)	20(1)	1
C13	-935(2)	4075(1)	1705(1)	20(1)	1
C14	393(2)	4344(2)	1221(1)	28(1)	1
C15	1490(2)	3386(2)	1269(1)	37(1)	1
C16	1271(2)	2179(2)	1806(1)	35(1)	1
C17	-37(2)	1917(2)	2308(1)	31(1)	1
C18	-1147(2)	2866(2)	2256(1)	24(1)	1
C19	-3067(2)	5652(1)	4667(1)	20(1)	1
C20	-4069(2)	6670(1)	4667(1)	22(1)	1
C21	-3968(2)	7319(2)	5375(1)	26(1)	1
C22	-2892(2)	6948(2)	6089(1)	29(1)	1
C23	-1905(2)	5929(2)	6090(1)	29(1)	1
C24	-1986(2)	5278(2)	5381(1)	26(1)	1
N1	-720(1)	6433(1)	2893(1)	17(1)	1
N2	-3519(1)	7306(1)	2290(1)	19(1)	1
N3	-1263(1)	8890(1)	1895(1)	17(1)	1
P1	-68(1)	7773(1)	2412(1)	14(1)	1
P2	-2327(1)	6123(1)	2628(1)	16(1)	1
P3	-2913(1)	8610(1)	1759(1)	15(1)	1
S1	-2418(1)	5258(1)	1493(1)	23(1)	1
S2	-3189(1)	4811(1)	3755(1)	24(1)	1
Cl1	4568(1)	6814(1)	-671(1)	28(1)	1
Cl2	2828(1)	9549(1)	5787(1)	24(1)	1
Cl3	-4246(1)	9971(1)	2107(1)	25(1)	1
Cl4	-3360(1)	8957(1)	341(1)	25(1)	1

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

C1–C2	1.395(2)	C5–C6–C1	120.50(14)
C1–C6	1.399(2)	C8–C7–C12	119.43(13)
C1–P1	1.7954(14)	C8–C7–P1	117.77(11)
C2–C3	1.388(2)	C12–C7–P1	122.76(11)
C3–C4	1.380(2)	C9–C8–C7	120.69(13)
C4–C5	1.385(2)	C10–C9–C8	118.79(14)
C4–C11	1.7394(15)	C11–C10–C9	121.80(13)
C5–C6	1.382(2)	C11–C10–C12	119.48(11)
C7–C8	1.393(2)	C9–C10–C12	118.72(11)
C7–C12	1.395(2)	C10–C11–C12	118.96(13)
C7–P1	1.7991(14)	C11–C12–C7	120.33(14)
C8–C9	1.388(2)	C18–C13–C14	120.49(15)
C9–C10	1.387(2)	C18–C13–S1	120.74(12)
C10–C11	1.381(2)	C14–C13–S1	118.40(12)
C10–C12	1.7400(14)	C15–C14–C13	119.37(16)
C11–C12	1.394(2)	C16–C15–C14	120.15(17)
C13–C18	1.392(2)	C15–C16–C17	120.50(16)
C13–C14	1.392(2)	C18–C17–C16	119.76(16)
C13–S1	1.7810(15)	C17–C18–C13	119.69(15)
C14–C15	1.388(2)	C20–C19–C24	120.38(15)
C15–C16	1.384(3)	C20–C19–S2	119.63(12)
C16–C17	1.388(3)	C24–C19–S2	119.98(12)
C17–C18	1.388(2)	C21–C20–C19	119.38(14)
C19–C20	1.393(2)	C20–C21–C22	120.39(15)
C19–C24	1.393(2)	C23–C22–C21	120.02(16)
C19–S2	1.7854(16)	C22–C23–C24	120.17(15)
C20–C21	1.383(2)	C23–C24–C19	119.65(15)
C21–C22	1.391(2)	P2–N1–P1	121.03(7)
C22–C23	1.384(2)	P3–N2–P2	117.48(7)
C23–C24	1.385(2)	P3–N3–P1	120.76(7)
N1–P2	1.5866(12)	N1–P1–N3	116.17(6)
N1–P1	1.6099(12)	N1–P1–C1	109.52(7)
N2–P3	1.5772(12)	N3–P1–C1	107.96(7)
N2–P2	1.6150(12)	N1–P1–C7	106.52(6)
N3–P3	1.5681(12)	N3–P1–C7	108.65(6)
N3–P1	1.6202(12)	C1–P1–C7	107.73(6)
P2–S2	2.0680(5)	N1–P2–N2	116.60(6)
P2–S1	2.0818(5)	N1–P2–S2	110.29(5)
P3–Cl3	2.0132(5)	N2–P2–S2	109.35(5)
P3–Cl4	2.0180(5)	N1–P2–S1	115.24(5)
C2–C1–C6	119.47(13)	N2–P2–S1	101.67(5)
C2–C1–P1	120.28(11)	S2–P2–S1	102.51(2)
C6–C1–P1	120.02(11)	N3–P3–N2	120.58(6)
C3–C2–C1	120.22(14)	N3–P3–Cl3	108.65(5)
C4–C3–C2	118.99(14)	N2–P3–Cl3	107.36(5)
C3–C4–C5	122.01(14)	N3–P3–Cl4	108.94(5)
C3–C4–C11	119.23(12)	N2–P3–Cl4	109.37(5)
C5–C4–C11	118.76(12)	Cl3–P3–Cl4	99.95(2)
C6–C5–C4	118.81(14)	C13–S1–P2	105.23(5)
		C19–S2–P2	98.38(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	12(1)	20(1)	19(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)
C2	18(1)	19(1)	21(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
C3	24(1)	24(1)	19(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)
C4	16(1)	24(1)	29(1)	-16(1)	3(1)	-7(1)
C5	13(1)	26(1)	32(1)	-9(1)	-4(1)	2(1)
C6	18(1)	27(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C7	13(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	0(1)
C8	14(1)	19(1)	24(1)	-6(1)	1(1)	-3(1)
C9	19(1)	23(1)	20(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
C10	17(1)	16(1)	22(1)	-7(1)	-6(1)	2(1)
C11	16(1)	25(1)	25(1)	-7(1)	-2(1)	-6(1)
C12	17(1)	26(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	-6(1)
C13	21(1)	24(1)	19(1)	-11(1)	-4(1)	1(1)
C14	25(1)	35(1)	24(1)	-7(1)	-2(1)	-1(1)
C15	24(1)	55(1)	31(1)	-12(1)	3(1)	5(1)
C16	36(1)	42(1)	30(1)	-15(1)	-6(1)	16(1)
C17	41(1)	26(1)	25(1)	-10(1)	-6(1)	6(1)
C18	27(1)	25(1)	22(1)	-10(1)	-1(1)	-1(1)
C19	20(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C20	16(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C21	24(1)	23(1)	29(1)	-4(1)	4(1)	2(1)
C22	32(1)	31(1)	24(1)	-6(1)	2(1)	-6(1)
C23	27(1)	33(1)	24(1)	2(1)	-5(1)	0(1)
C24	24(1)	21(1)	28(1)	3(1)	0(1)	4(1)
N1	14(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
N2	12(1)	18(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
N3	13(1)	15(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
P1	10(1)	15(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
P2	13(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
P3	11(1)	16(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
S1	21(1)	24(1)	25(1)	-10(1)	-8(1)	2(1)
S2	27(1)	17(1)	28(1)	-4(1)	7(1)	-8(1)
Cl1	22(1)	35(1)	33(1)	-20(1)	6(1)	-4(1)
Cl2	23(1)	28(1)	26(1)	-14(1)	-4(1)	-2(1)
Cl3	18(1)	23(1)	35(1)	-11(1)	3(1)	3(1)
Cl4	27(1)	30(1)	20(1)	-6(1)	-8(1)	0(1)

EK.13.XXVI Bileşiğinin X-ray verileri

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2006src0048 (305-255)	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₄ N ₅ P ₃	
Formula weight	573.18	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 13.2324(3) Å	α = 90°
	b = 9.7562(2) Å	β = 104.5620(10)°
	c = 21.1980(3) Å	γ = 90°
Volume	2648.71(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.437 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.647 mm ⁻¹	
F(000)	1184	
Crystal	Prism; colourless	
Crystal size	0.40 × 0.40 × 0.20 mm ³	
θ range for data collection	2.94 – 27.50°	
Index ranges	–17 ≤ h ≤ 17, –12 ≤ k ≤ 12, –27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	46603	
Independent reflections	6072 [R _{int} = 0.0467]	
Completeness to θ = 27.50°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8814 and 0.7817	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6072 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [F ² > 2σ(F ²)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0784	
R indices (all data)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0818	
Largest diff. peak and hole	0.662 and –0.552 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.769, P2-P3 = 2.781, P1-P3 = 2.743, max deviation from mean plane = 0.224 (N1)

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

Atom	x	y	z	U_{eq}	$S.o.f.$
C1	4976(1)	8838(2)	3024(1)	18(1)	1
C2	4967(1)	7741(2)	3445(1)	25(1)	1
C3	5401(1)	7879(2)	4109(1)	26(1)	1
C4	5835(1)	9126(2)	4344(1)	22(1)	1
C5	5855(1)	10224(2)	3937(1)	26(1)	1
C6	5422(1)	10072(2)	3273(1)	24(1)	1
C7	2982(1)	8594(2)	2113(1)	18(1)	1
C8	2531(1)	9391(2)	2516(1)	23(1)	1
C9	1453(1)	9482(2)	2409(1)	25(1)	1
C10	833(1)	8767(2)	1890(1)	22(1)	1
C11	1254(1)	7947(2)	1490(1)	27(1)	1
C12	2334(1)	7857(2)	1606(1)	25(1)	1
C13	2759(1)	11346(2)	477(1)	23(1)	1
C14	2807(2)	12028(2)	1131(1)	37(1)	1
C15	1660(1)	10780(2)	187(1)	41(1)	1
C16	3032(2)	12380(2)	8(1)	30(1)	1
C17	6351(1)	11753(2)	1331(1)	21(1)	1
C18	6134(1)	12632(2)	1877(1)	26(1)	1
C19	7096(1)	10587(2)	1613(1)	37(1)	1
C20	6821(2)	12662(2)	893(1)	36(1)	1
N1	4652(1)	9991(1)	1812(1)	17(1)	1
N2	5005(1)	8462(1)	828(1)	20(1)	1
N3	4690(1)	7200(1)	1917(1)	21(1)	1
N4	3476(1)	10151(1)	559(1)	18(1)	1
N5	5346(1)	11220(1)	916(1)	18(1)	1
P1	4369(1)	8662(1)	2170(1)	16(1)	1
P2	4637(1)	9938(1)	1057(1)	15(1)	1
P3	5095(1)	7170(1)	1279(1)	17(1)	1
Cl1	6380(1)	9309(1)	5176(1)	35(1)	1
Cl2	-520(1)	8929(1)	1725(1)	30(1)	1
Cl3	6589(1)	6480(1)	1519(1)	28(1)	1
Cl4	4395(1)	5569(1)	738(1)	31(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

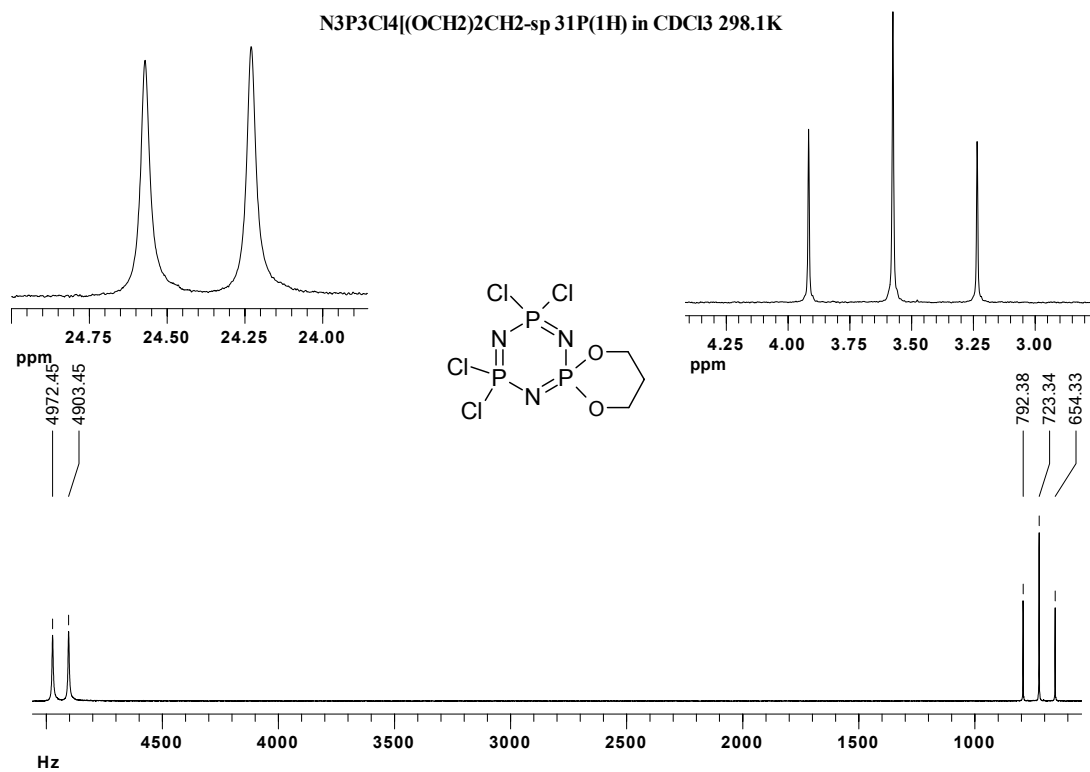
C1–C6	1.386(2)	P3–N3–P1	118.42(8)
C1–C2	1.395(2)	C13–N4–P2	129.82(11)
C1–P1	1.7939(15)	C17–N5–P2	128.79(11)
C2–C3	1.386(2)	N1–P1–N3	116.48(6)
C3–C4	1.383(2)	N1–P1–C1	107.66(7)
C4–C5	1.380(2)	N3–P1–C1	109.33(7)
C4–C11	1.7385(15)	N1–P1–C7	110.72(7)
C5–C6	1.387(2)	N3–P1–C7	107.00(7)
C7–C12	1.395(2)	C1–P1–C7	105.07(7)
C7–C8	1.395(2)	N1–P2–N2	113.37(6)
C7–P1	1.8097(15)	N1–P2–N5	107.12(7)
C8–C9	1.390(2)	N2–P2–N5	113.18(7)
C9–C10	1.383(2)	N1–P2–N4	114.45(7)
C10–C11	1.382(2)	N2–P2–N4	102.79(7)
C10–C12	1.7429(16)	N5–P2–N4	105.81(7)
C11–C12	1.391(2)	N2–P3–N3	121.21(7)
C13–N4	1.4858(19)	N2–P3–C14	108.80(5)
C13–C14	1.523(2)	N3–P3–C14	107.14(5)
C13–C16	1.523(2)	N2–P3–C13	109.86(5)
C13–C15	1.533(2)	N3–P3–C13	108.12(5)
C17–N5	1.4907(19)	C14–P3–C13	99.51(2)
C17–C18	1.524(2)		
C17–C19	1.525(2)		
C17–C20	1.526(2)		
N1–P1	1.5943(12)		
N1–P2	1.5973(12)		
N2–P3	1.5675(13)		
N2–P2	1.6323(12)		
N3–P3	1.5751(13)		
N3–P1	1.6182(13)		
N4–P2	1.6436(13)		
N5–P2	1.6353(13)		
P3–C14	2.0196(5)		
P3–C13	2.0280(5)		
C6–C1–C2	119.57(14)		
C6–C1–P1	120.48(11)		
C2–C1–P1	119.91(12)		
C3–C2–C1	120.47(15)		
C4–C3–C2	118.70(14)		
C5–C4–C3	121.89(14)		
C5–C4–C11	119.07(13)		
C3–C4–C11	119.04(12)		
C4–C5–C6	118.90(15)		
C1–C6–C5	120.47(14)		
C12–C7–C8	119.01(14)		
C12–C7–P1	119.11(11)		
C8–C7–P1	121.44(12)		
C9–C8–C7	120.97(15)		
C10–C9–C8	118.51(15)		
C11–C10–C9	122.00(15)		
C11–C10–C12	118.78(13)		
C9–C10–C12	119.21(12)		
C10–C11–C12	118.88(15)		
C11–C12–C7	120.59(14)		
N4–C13–C14	110.96(13)		
N4–C13–C16	110.26(13)		
C14–C13–C16	110.01(15)		
N4–C13–C15	106.15(14)		
C14–C13–C15	109.92(15)		
C16–C13–C15	109.46(14)		
N5–C17–C18	109.51(13)		
N5–C17–C19	111.36(13)		
C18–C17–C19	110.42(14)		
N5–C17–C20	106.49(13)		
C18–C17–C20	108.51(14)		
C19–C17–C20	110.43(15)		
P1–N1–P2	120.38(8)		
P3–N2–P2	120.73(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

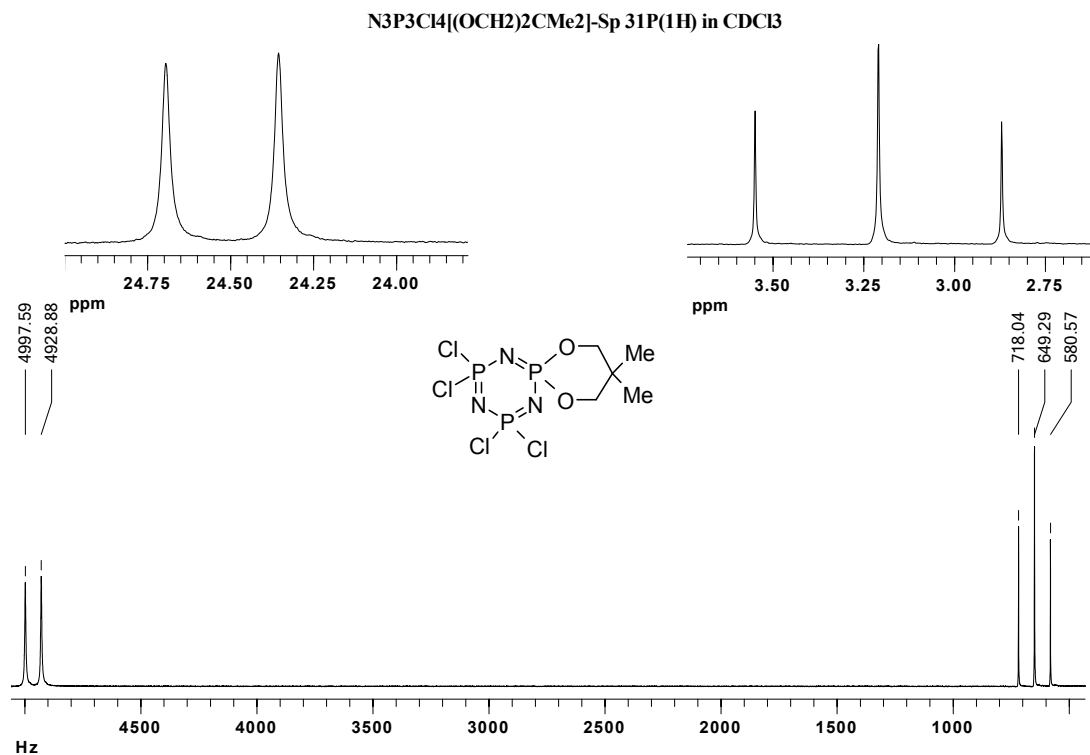
Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	17(1)	21(1)	17(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C2	30(1)	20(1)	23(1)	3(1)	7(1)	-2(1)
C3	30(1)	27(1)	22(1)	10(1)	7(1)	1(1)
C4	17(1)	33(1)	15(1)	4(1)	3(1)	4(1)
C5	29(1)	26(1)	21(1)	1(1)	0(1)	-5(1)
C6	31(1)	21(1)	18(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C7	20(1)	18(1)	17(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C8	25(1)	24(1)	20(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C9	27(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	6(1)
C10	19(1)	22(1)	25(1)	4(1)	7(1)	2(1)
C11	23(1)	30(1)	28(1)	-7(1)	7(1)	-5(1)
C12	24(1)	27(1)	27(1)	-9(1)	11(1)	-4(1)
C13	20(1)	28(1)	20(1)	3(1)	5(1)	9(1)
C14	47(1)	42(1)	23(1)	1(1)	10(1)	27(1)
C15	19(1)	55(1)	46(1)	9(1)	4(1)	5(1)
C16	34(1)	28(1)	29(1)	8(1)	9(1)	12(1)
C17	18(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C18	33(1)	22(1)	24(1)	-4(1)	9(1)	-5(1)
C19	22(1)	32(1)	49(1)	-7(1)	-4(1)	6(1)
C20	37(1)	43(1)	32(1)	-8(1)	17(1)	-19(1)
N1	21(1)	14(1)	15(1)	0(1)	6(1)	0(1)
N2	26(1)	16(1)	18(1)	2(1)	9(1)	6(1)
N3	28(1)	14(1)	23(1)	1(1)	13(1)	1(1)
N4	18(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
N5	20(1)	20(1)	15(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
P1	18(1)	14(1)	15(1)	0(1)	6(1)	0(1)
P2	16(1)	14(1)	14(1)	1(1)	5(1)	1(1)
P3	20(1)	14(1)	18(1)	0(1)	6(1)	3(1)
Cl1	36(1)	49(1)	17(1)	6(1)	-1(1)	-6(1)
Cl2	20(1)	33(1)	37(1)	4(1)	9(1)	4(1)
Cl3	23(1)	32(1)	32(1)	10(1)	9(1)	10(1)
Cl4	42(1)	19(1)	27(1)	-6(1)	2(1)	-2(1)

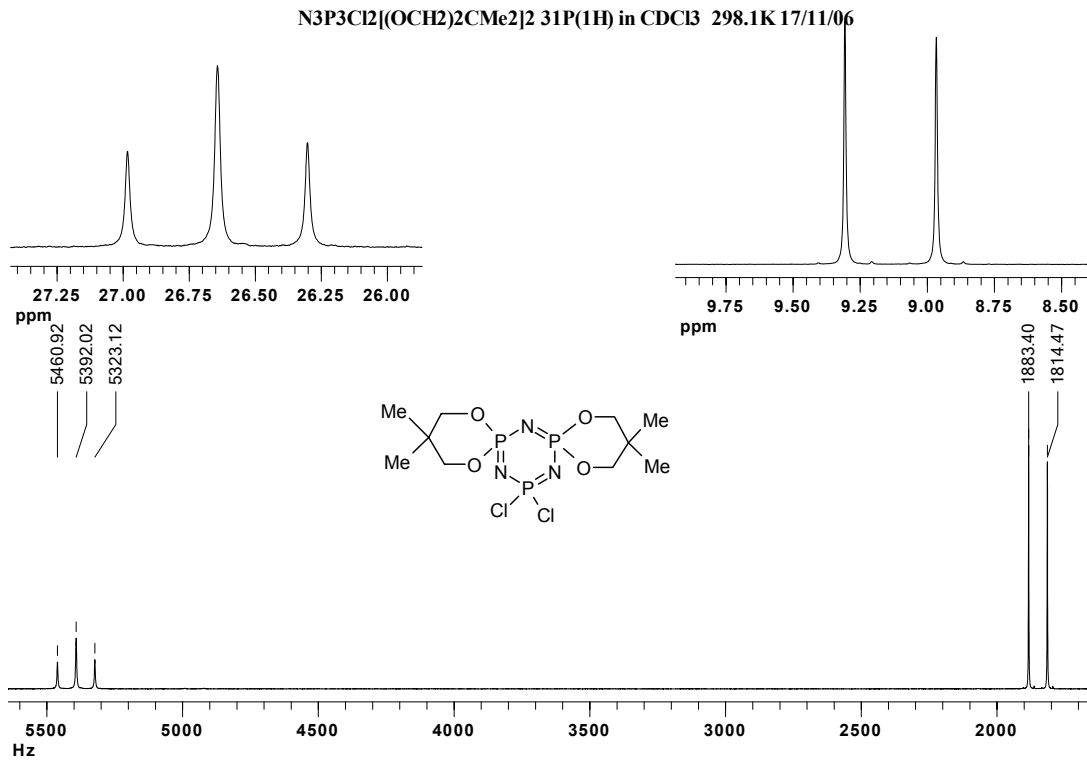
EK.14. I,II,III,IV,V,XVXVI,XVII,XVIII Bileşiklerinin Protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumları



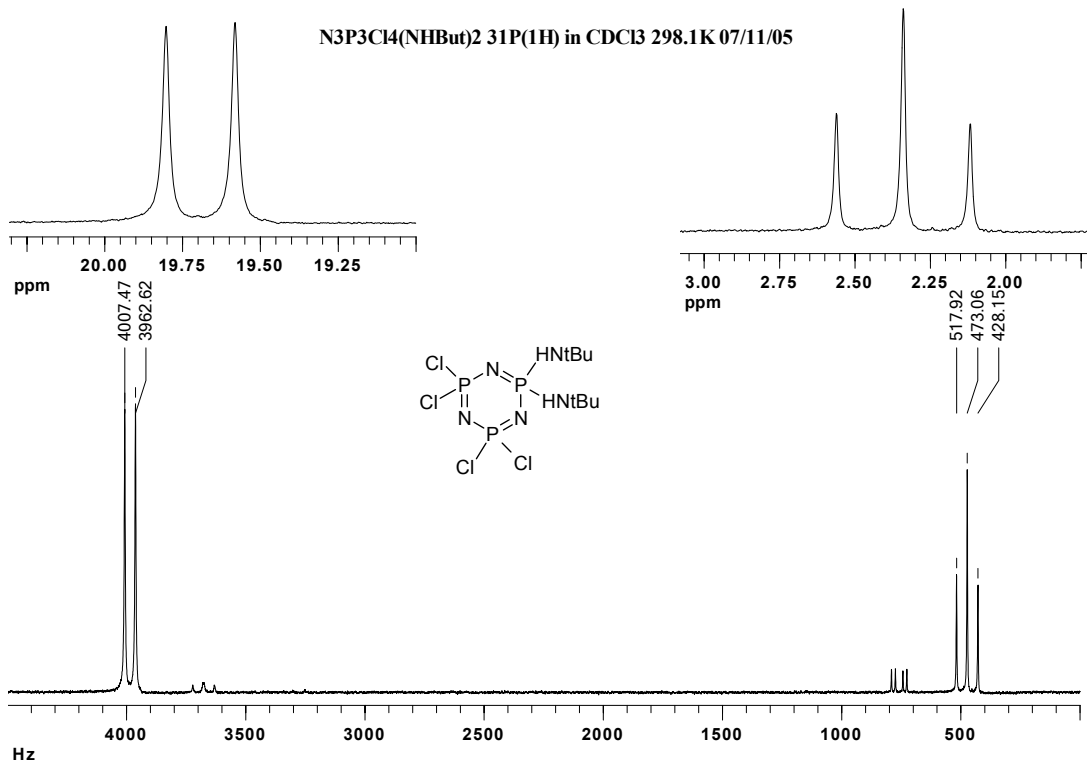
Spektrum Ek 14.1 . I bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



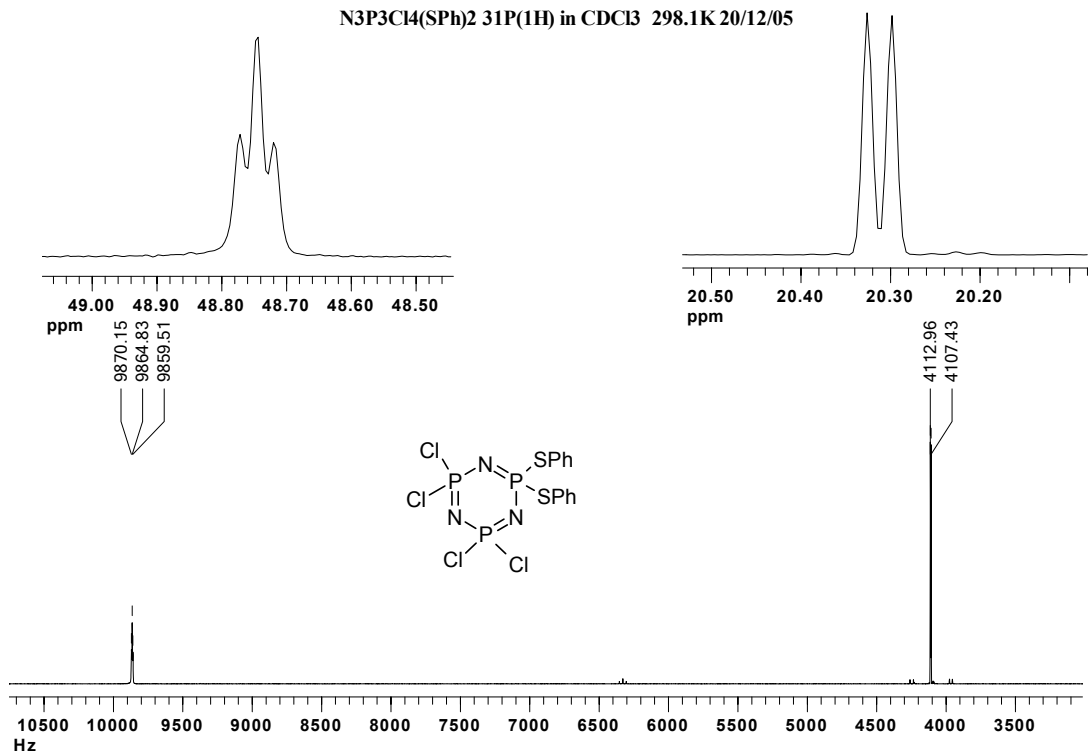
Spektrum Ek 14.2 . II bileşiğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



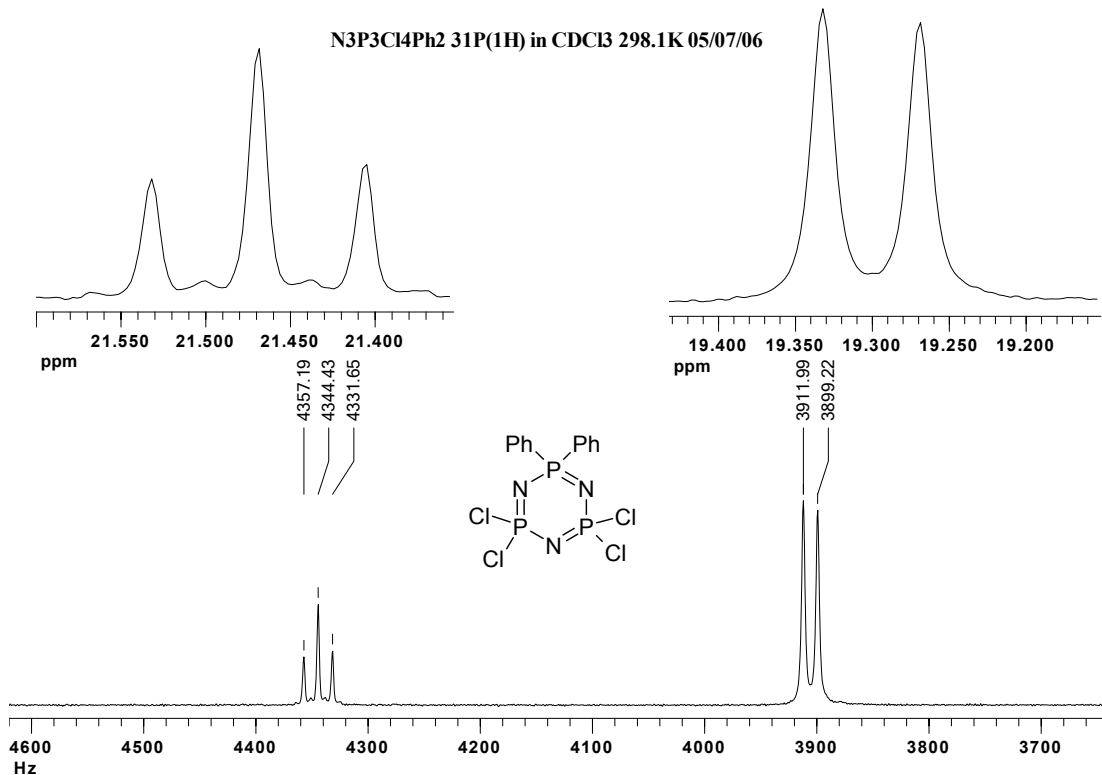
Spektrum Ek 14.3 . III bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



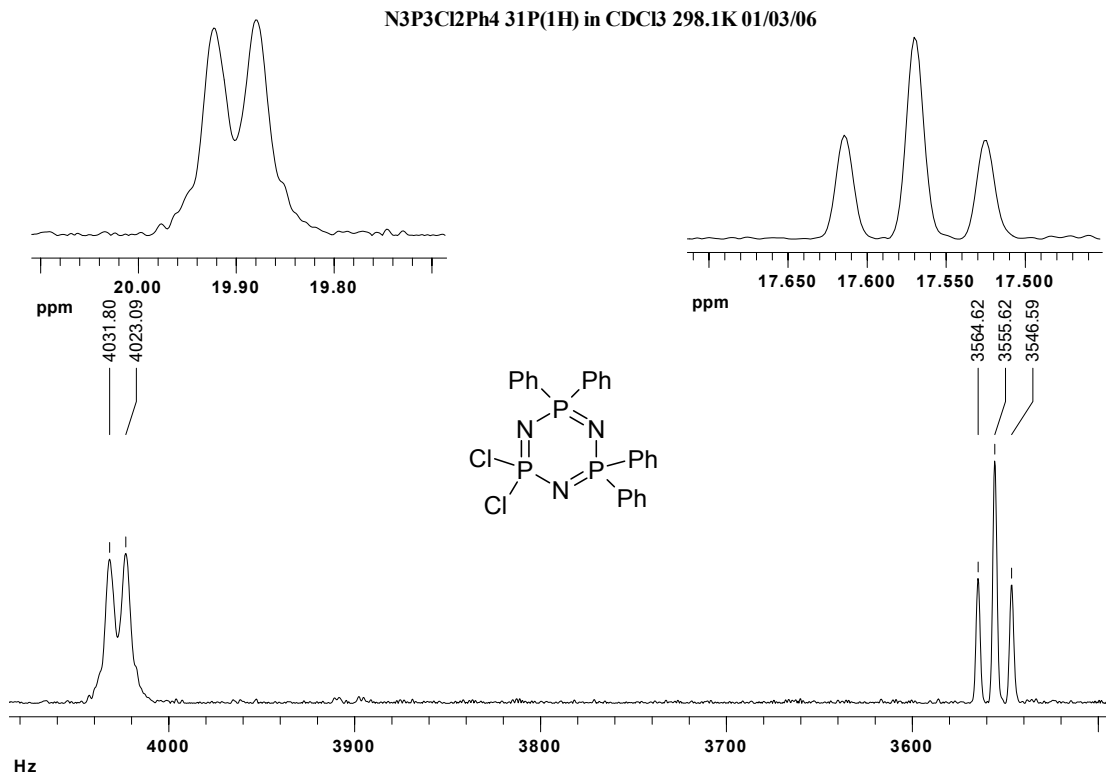
Spektrum Ek 14.4 . IV bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



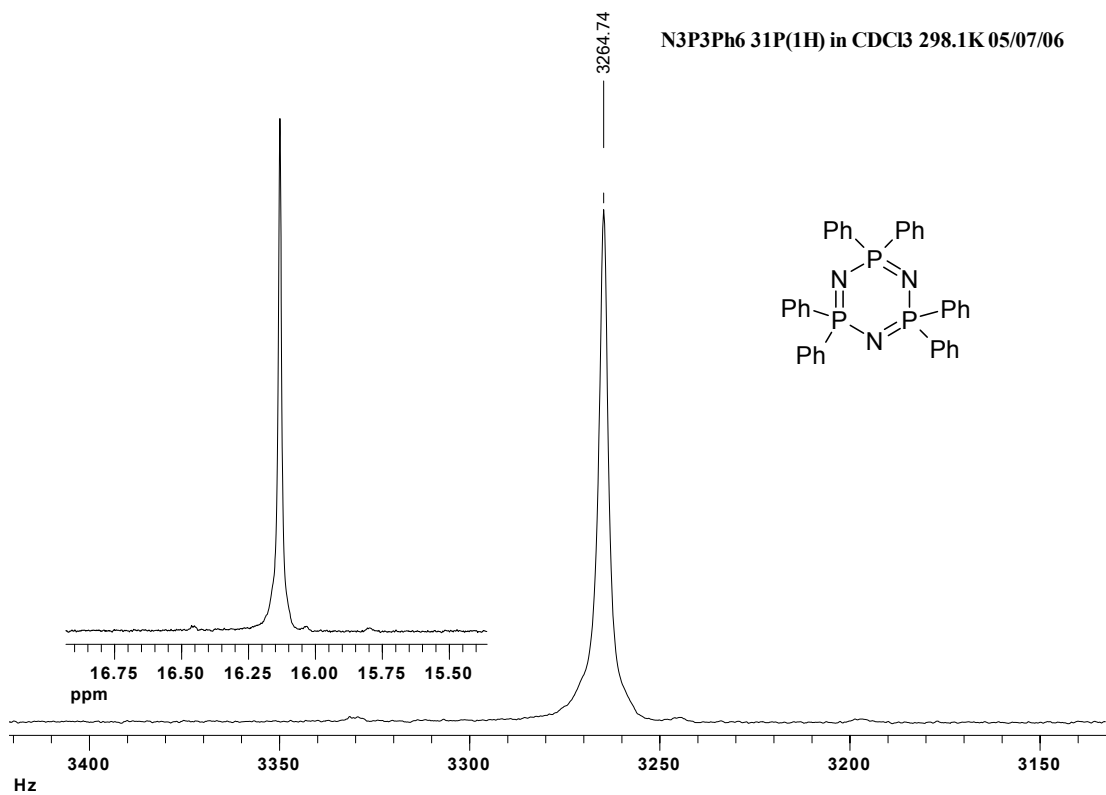
Spektrum Ek 14.5 . V bileşiginin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



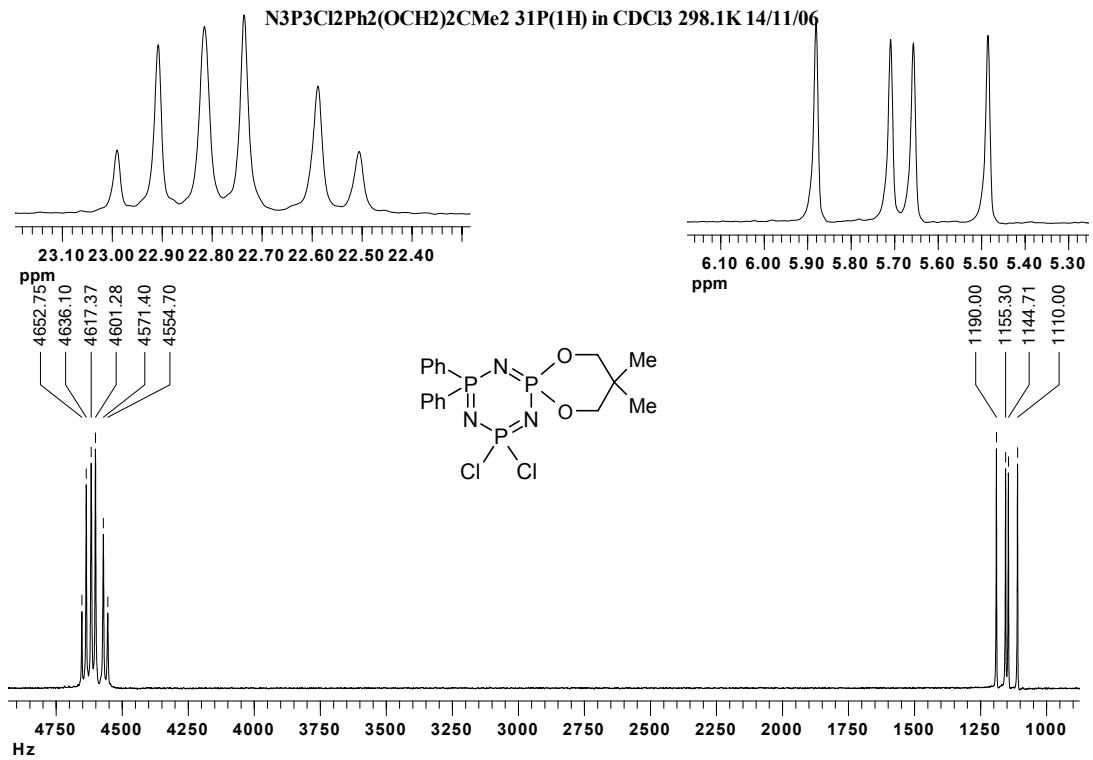
Spektrum Ek 14.6 . VI bileşiginin protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu



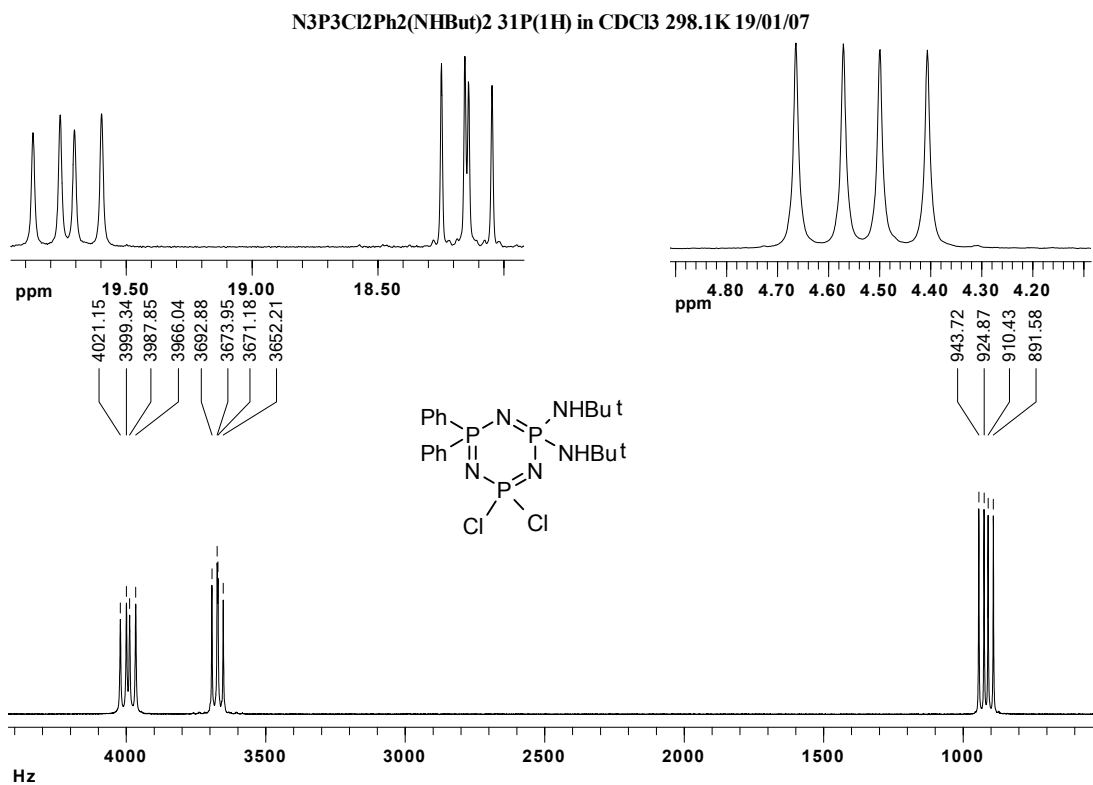
Spektrum Ek 14.7 . VII bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



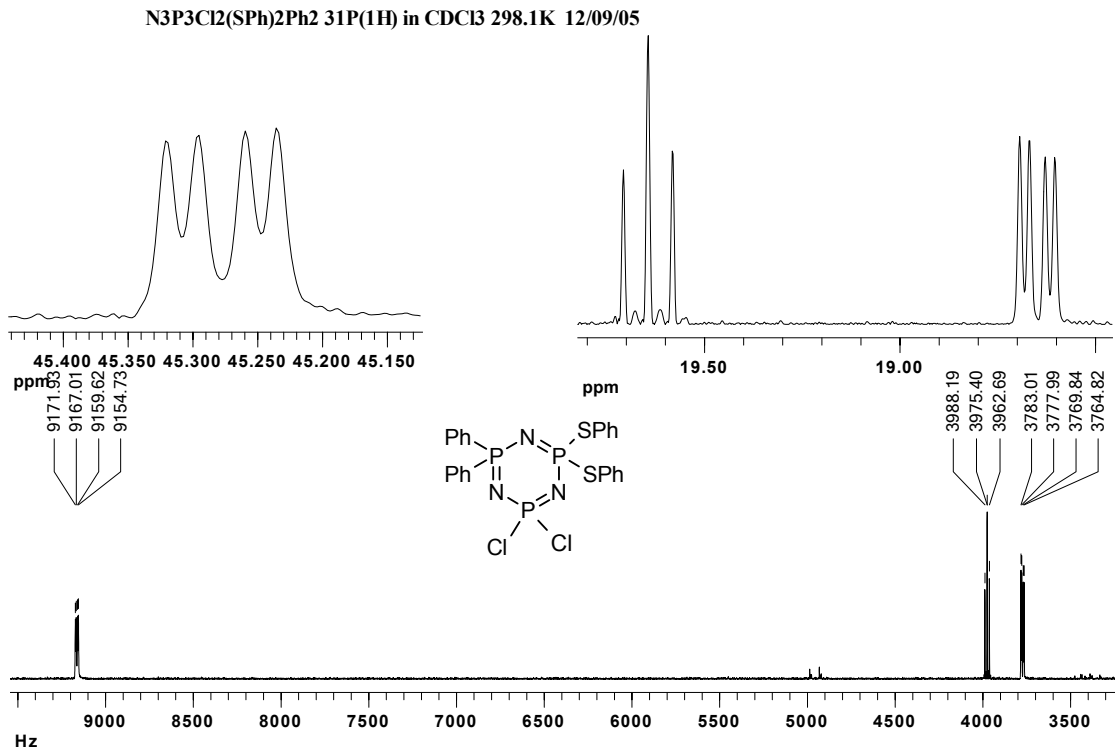
Spektrum Ek 14.8 . VIII bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum Ek 14.9 . XVI bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum Ek 14.10 . XVII bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum Ek 14.10 . XVIII bileşğinin protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu