

Bino-, spiro-spiro-bino- ve spiro-ansa- FOSFAZEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, MULTİNÜKLEER
SPEKTROSKOPİK VE
KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

2001-05-07-064

**T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU**

Bino-, spiro-spiro-bino- ve spiro-ansa- FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
MULTİNÜKLEER SPEKTROSKOPİK VE KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

2001-05-07-064

Proje başlangıç tarihi : 01/01/2002

Proje bitiş tarihi : 01/01/2005

Kesin rapor tarihi : 16/02/2005

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - " 2005 "

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

1.1. Projenin Türkçe Adı

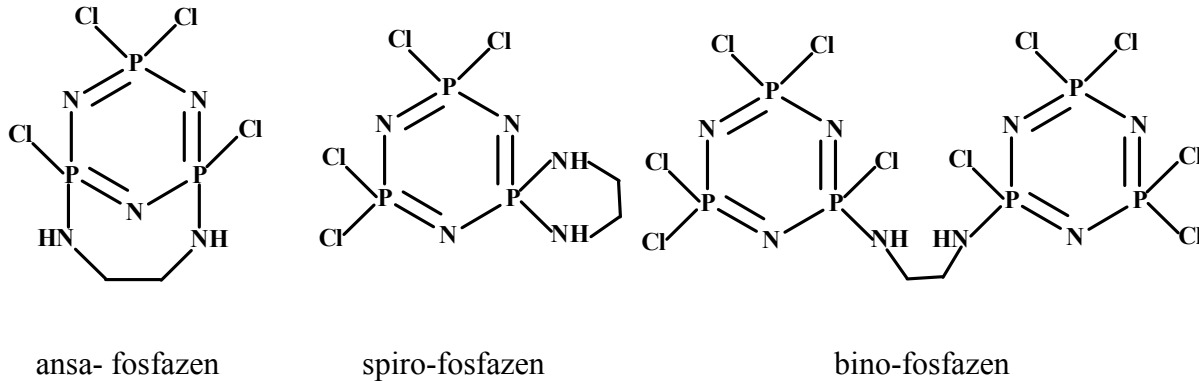
bino-, *spiro-spiro-bino-* ve *spiro-ansa-* fosfazen türevlerinin sentezi, multinükleer spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle incelenmesi

1.2. Projenin İngilizce Adı

The synthesis and investigation of *bino-*, *spiro-spiro-bino-* and *spiro-ansa-*phosphazene derivatives with multinuclear spectroscopic and crystallographic techniques

1.3. Özet

Fosfazenlerin biyonksiyonel grup içeren nükleofiller ile süstitüsyon reaksiyonlarında birden fazla ürün elde edilmektedir. Süstitüsyon reaksiyonları aminlerle gerçekleştirilirse bu tür reaksiyonlara aminoliz(1-5), fenoksitlerle(6-13) gerçekleştirilirse fenoliz, alkollerle gerçekleştirilirse alkoliz reaksiyonları adını alır. Bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfor atomuna bağlanması ile *spiro-*, farklı fosfor atomuna bağlanması ile *ansa-* bileşiği oluşmaktadır. İki fosfazen molekülü köprü yaparak bağlandığında oluşan bileşiğe ise *bino-* bileşiği adı verilir(14-15). Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise *geminal*, farklı fosfor üzerinde ise *non-geminal* fosfazen bileşiği olarak ifade edilir (şekil 1.1) :



Şekil 1.1. Fosfazenlerde çeşitli bağlanma türleri

1.4. Abstract

The substitution reactions of phosphazenes with bifunctional nucleophilic groups lead to various products. If these reactions were carried out with amines, it is called an aminolysis reaction. When phenoxides were used it is called phenolysis reaction and when alcohols were used the term alcoholysis reaction is used. It has been found that four reaction pathways have been possible for the reaction of trimer with diamines: (i) replacement of two geminal chlorine atoms to give *spiro*-derivatives, (ii) replacement of two non-geminal chlorine atoms to give *ansa*-derivatives, (iii) intermolecular reactions between chlorine atoms of phosphazene rings to give *bino*-derivatives. If the same substituents are on the same phosphorus atom the structure is called *geminal*, if they are on different phosphorus atoms the structure is called *non-geminal*, the structures can be seen in figure 1.1.

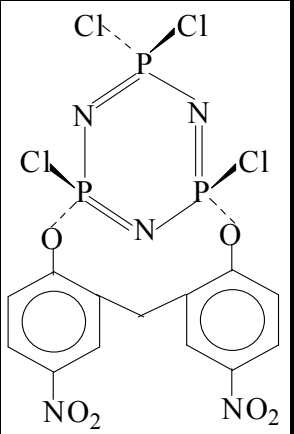
II. Amaç ve Kapsam

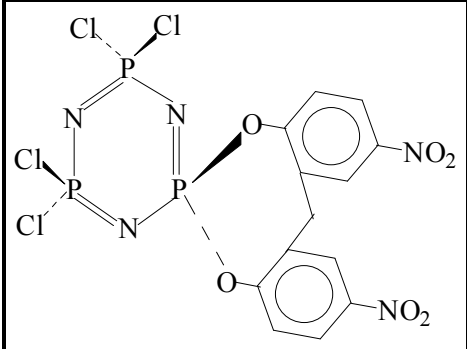
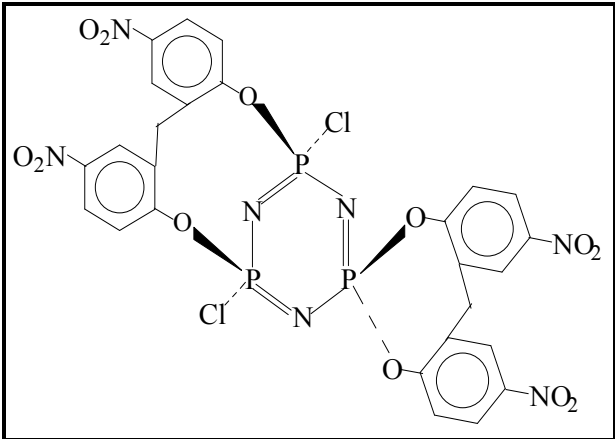
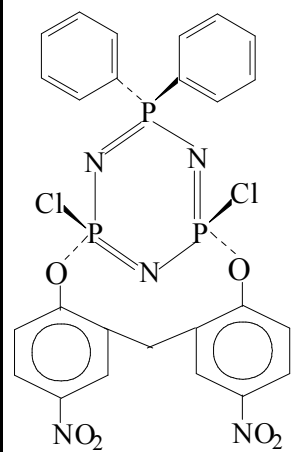
2.1. Amaç

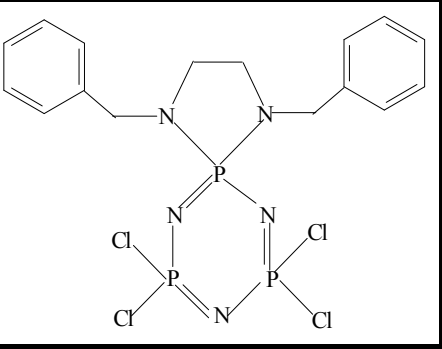
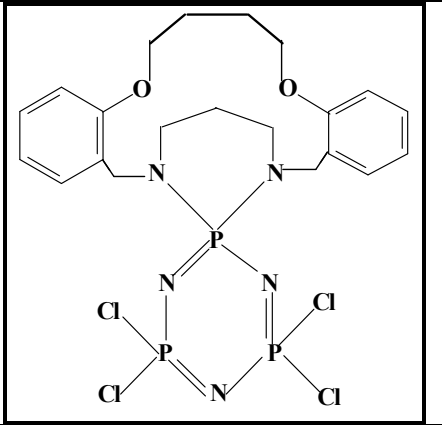
Bu projede amaçlanan çalışmalar, literatürde fosfazenlerle ilgili daha önce çalışılmamış bir konuyu ele alarak, trimerin farklı ligandlarla reaksiyonlarını incelemek, oluşan ürünlerin yapılarını aydınlatarak ilginç özelliklerini irdelemektir. Sentezlenen ligandların yapıları spektroskopik (element analizi, IR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve MS) ve kristallografik yöntemlerle aydınlatılmış, elde edilen özgün sonuçlar yorumlanarak makale haline getirilmiştir.

2.2. Kapsam

Proje kapsamında trimer, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile difenoksitler ve halkalı diaminler reaksiyona sokulmuş ve oluşan ürünlerin yapıları çeşitli spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Proje kapsamında sentezlenen bileşikler ve isimleri aşağıda belirtilmiştir :

| No | Bileşiğin Açık Yapısı | IUPAC ismi |
|----------|---|---|
| <u>1</u> |  | 2,4-[2,2'-Metenbis(4-nitrofenolato)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (<i>ansa</i>) (<i>spiro</i>) (2) |

| | | |
|-----------------|---|---|
| <p><u>2</u></p> |  | <p>2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenolato)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ^5, 4λ^5, 6λ^5-trifosfazatrien (<i>spiro</i>)</p> |
| <p><u>3</u></p> |  | <p>2,2-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-dikloro-1,3,5, 2λ^5, 4λ^5, 6λ^5-triazatrifosforil (<i>spiro-ansa</i>)</p> |
| <p><u>4</u></p> |  | <p><i>cis-ansa</i>-2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6-difenilensiklo-λ^5, 4λ^5, 6λ^5-trifosfazatrien</p> |

| | | | |
|---|--|---|--|
| 5 | |  | <p>N,N'-Bisbenzil-<i>spiro</i>(etan-1,2-diamino)tetraklorosiklotrifosfazatrien</p> |
| 6 | |  | <p>Butan-N,N'-bis(1,4-oksibenzil)-<i>spiro</i>(propan-1,3-diamino)tetraklorosiklotrifosfazatrien</p> |

III. Materyal ve Yöntem

3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan ve ticari olarak satın alınan kimyasal maddeler ve çözücüler şunlardır :

4-Nitrofenol (Merck, %99), formaldehit (Merck, %40), hidrazinhidrat (Merck, %80), sodyum borhidrür (Merck, %99), benzaldehit (Aldrich, %95), etilendiamin (Merck, %99.5), 1,3-diaminopropan (Merck, %99.5), salisilaldehit (Aldrich, %99), metil alkol-kloroform-diklorometan-hekzan-tetrahidrofuran-asetonitril-petrol eteri (Merck, %99.9).

Çözücüler çok saf olarak satın alınmalarına rağmen kurutulup destillendikten sonra kullanılmışlardır. Deneyler hava neminden etkilenmemek için argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ligandların yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar ve modelleri şöyledir :

FTIR spektrofotometresi (Mattson 1000 FT)

Erime noktası cihazı (Gallenkamp)

NMR spektrometresi (Bruker DPX FT)

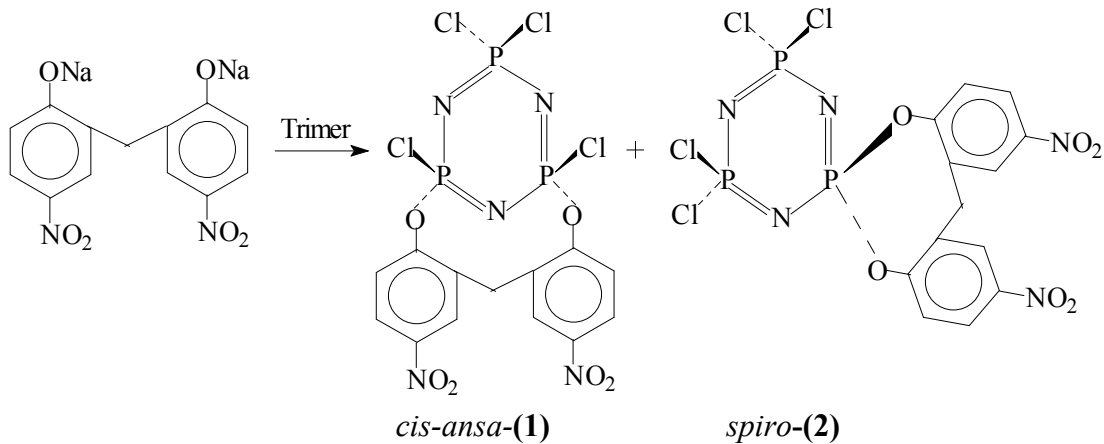
X-ışınları cihazı (Enraf-Nonius CAD4 difraktometre)

3.2. Yöntem

3.2.1. Bileşiklerin sentezlenme metotları

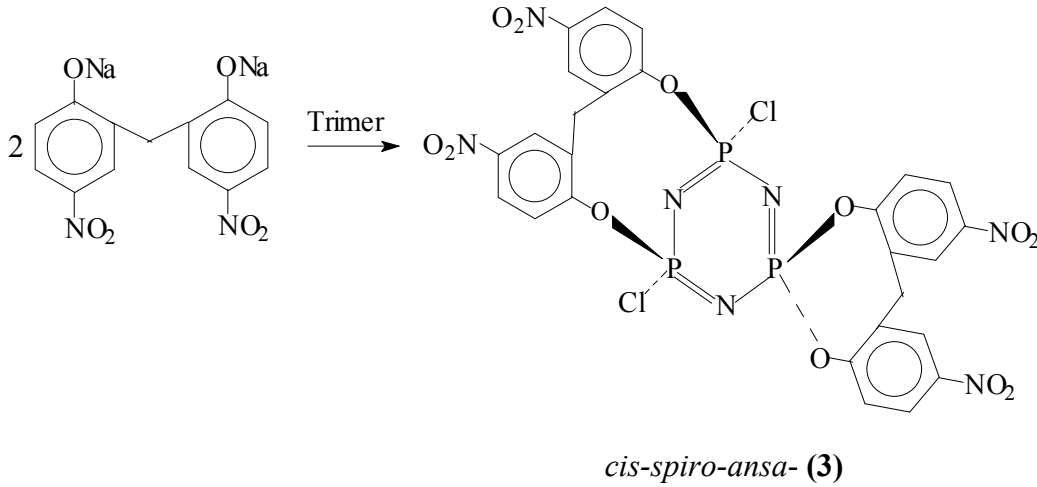
- 2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolato)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (*ansa*) (1) ve (*spiro*) (2) bileşiklerinin sentezi :

İki ağızlı balona, fenolat bileşiği (1,00 g ; $2,99 \cdot 10^{-3}$ mol) ve asetonitril (100 mL) konuldu. Karışım -20°C 'a kadar soğutuldu. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer)'nin (0,96 g ; $2,76 \cdot 10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içerisinde damlatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı ve oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar destillendi. Reaksiyonda TLC [CHCl_3 /petroleteri (40-60)] (1:1) ile iki madde oluştuğu ($R_f = 0,66$ ve $R_f = 0,33$) gözlemlendi. Ham ürün silikajel (60 g) dolgululu kolondan CHCl_3 /petroleteri (40-60) (1:1) ile elue edildiğinde, birinci ürün olan *spiro*-bileşiği (2) ayrıldı. Bileşik CH_2Cl_2 /n-hekzan (3:2) karışımından kristallendirildi, e. n. 106°C , $R_f = 0,66$, verim 0,04 g (%2,40). Daha sonra kolonda arkadan gelen ikinci ürün olan *ansa*- bileşiği (1) ayrıldı. Bileşik CH_2Cl_2 /n-hekzan (3:1) karışımından kristallendirildi, e. n. 235°C , $R_f = 0,33$, verim 0,12 g (%10).



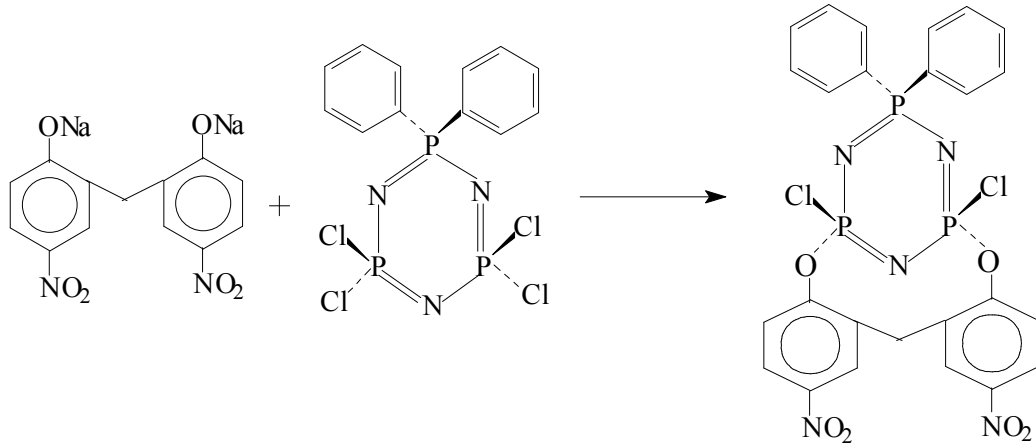
- 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-dikloro-1,3,5, 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-triazatrifosforil (*spiro-ansa*) asetonitril (**3**) bileşiğinin sentezi :

İki ağızlı balonda, fenolat bileşiği (1 g; 2,99 mmol) asetonitril (50 mL) içerisinde çözüldü. Karışım -20°C'a kadar soğutuldu. N₃P₃Cl₆ (0,96 g; 2,76 mmol)'nın asetonitrildeki (100 mL) çözeltisi damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatıldı. Oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Kloroform/n-hekzan (3:2) karışımında (ince tabaka alındığında R_f = 0,20 madde) silikajel dolgulu kolonda ayrılarak saflaştırıldı. B.n. = 280°C, verim 0,07 g (%0,04).



- *cis-ansa*-2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6-difenilensiklo- λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (**4**) bileşiğinin sentezi :

İki ağızlı bir balona, fenolat bileşiği (1,0 g ; 2,99 mmol) ve benzen (100 mL) ilave edildi. Karışım -20°C'a kadar soğutuldu. N₃P₃Ph₂Cl₄ (1,08 g ; 2,99 mmol)'in benzendeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımıyla karışıma 1 saat içerisinde damlatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Geri soğutucu altında 36 saat kaynatıldı ve oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar destillendi. Ham ürün silikajel dolgulu kolondan benzen ile elue edilerek, bileşik (4) ayrıldı. Asetonitrilden kristallendirildi, e.n.=134°C, R_f = 0,40; verim = 0,09 g, (%4,7).



ansa- (4)

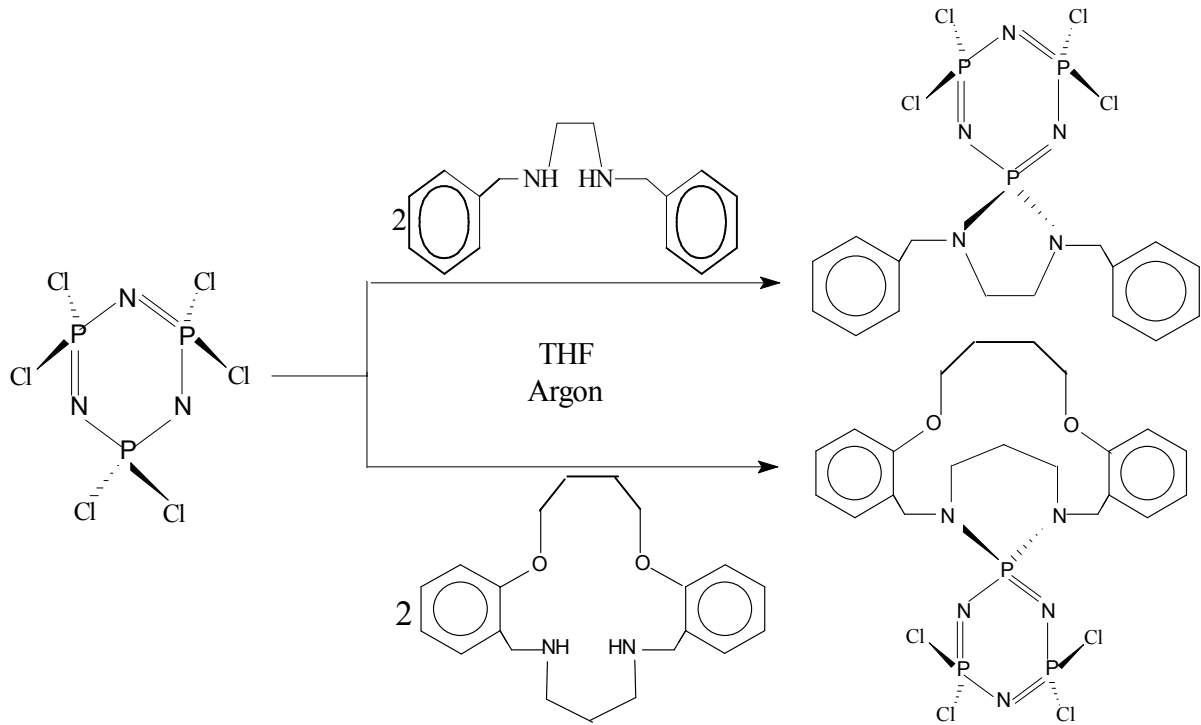
- N,N'-Bisbenzil-*spiro*(etan-1,2-diamino)tetraklorosiklotrifosfazatrien (5) bileşğinin sentezi :

0.91 g, 2.62 mmol trimerin 100 mL THF içerisindeki çözeltisine 1.26 g, 5,24 mmol N,N'-dibenziletilediamin'in 100 mL THF içerisindeki çözeltisi, argon atmosferi altında oda sıcaklığında yarım saat içerisinde damla damla ilave edilir. Karışım 2 saat süreyle karıştırılır ve çöken tuz süzülerek ayrılır. Çözücü evaporatörde uçurulur ve kalan yağimsı kısım n-heptan'dan kristallendirilir, verim 0.40 g (%44), e.n. 140°C.

- Butan-N,N'-bis(1,4-oksibenzil)-*spiro*(propan-1,3-diamino) tetraklorosiklotrifosfazatrien (6) bileşğinin sentezi :

Reaksiyonun gidişi (5) bileşğı ile aynıdır, kullanılan miktarlar ise, 2.00 g, 5.88 mmol diamin ve 1.00 g, 2.94 mmol trimer'dir, verim 0.55 g, (% 55), e.n. 237°C.

5 ve 6 bileşiklerine ait reaksiyonların şeması aşağıda belirtilmiştir:



IV. Analiz ve Bulgular

4.1. Bileşiklere ait spektral veriler

- **Tablo 4.1.1.** Element analizi ve kütle spektrumu verileri

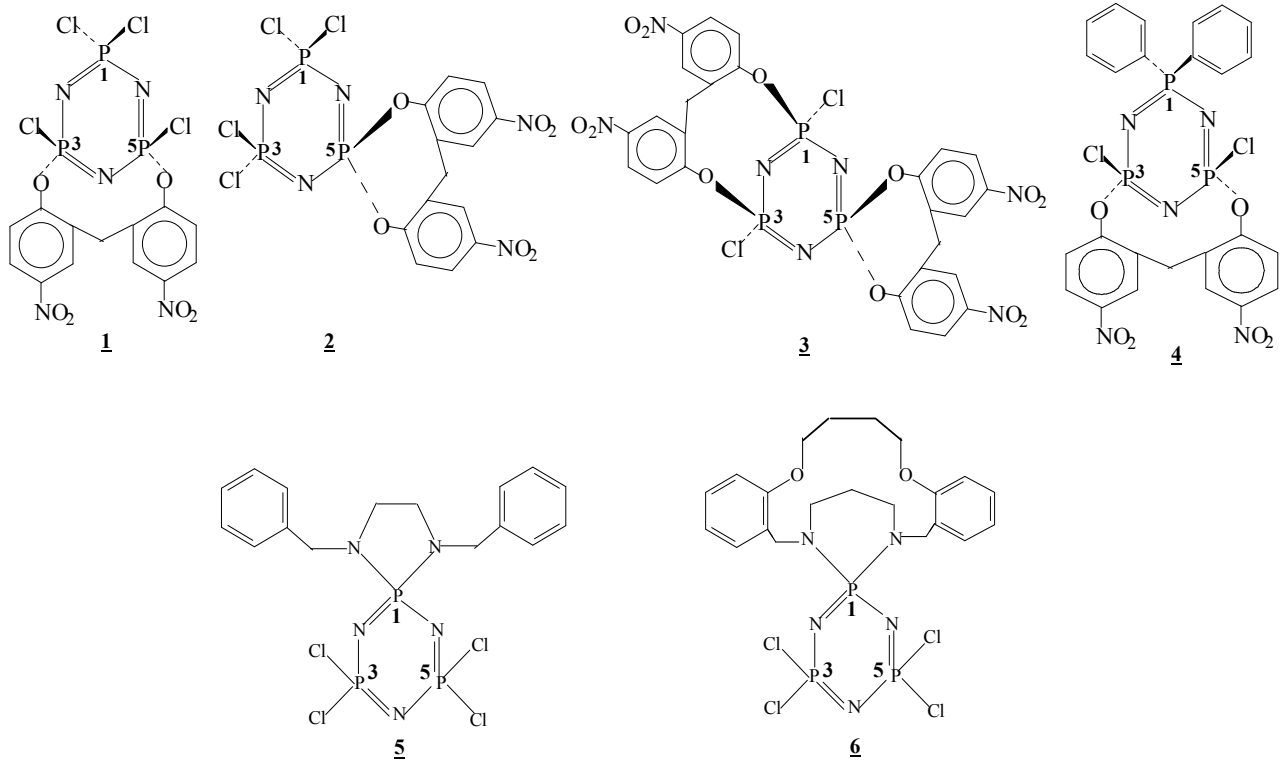
| Bileşik No | Kapalı formülü | Element analizi (%) hesaplanan (bulunan) | | |
|------------|---|--|-------------|---------------|
| | | C | H | N |
| 1 | C ₁₃ H ₈ N ₅ P ₃ O ₆ Cl ₄ | 27,72 (27,26) | 1,43 (1,67) | 12,44 (12,03) |
| 2 | C ₁₃ H ₈ N ₅ P ₃ O ₆ Cl ₄ | 27,72 (27,14) | 1,43 (1,74) | 12,44 (12,15) |
| 3 | C ₂₆ H ₁₆ N ₇ P ₃ O ₁₂ Cl ₂ | 40,96 (40,53) | 2,81 (3,02) | 13,61 (12,84) |
| 4 | C ₂₅ H ₁₈ N ₅ P ₃ O ₆ Cl ₂ | 46,32 (47,89) | 2,80 (2,9) | 10,80 (10,95) |
| 5 | C ₁₆ H ₁₈ N ₅ P ₃ Cl ₄ | 37.28(37.35) | 3.49(3.47) | 13.59(13.19) |
| 6 | C ₂₁ H ₂₆ N ₅ P ₃ Cl ₄ | 40.98(41.50) | 4.22(3.89) | 11.40(11.51) |

- **Tablo 4.1.2.** IR spektrumu verileri

| Bileşik No | ν_{C-H} (aromatik) | $\nu_{P=N}$ | ν_{P-Cl} | ν_{NO_2} |
|------------|------------------------|-------------|--------------|--------------|
| 1 | 3039 | 1233 | 554-535 | 1529-1349 |
| 2 | 3025 | 1201 | 525 | 1530-1350 |
| 3 | 3029 | 1259 | 674 | 1529-1352 |
| 4 | 3061 | 1229 | 506 | 1590-1384 |
| 5 | 3024 | 1174 | 563;527 | - |
| 6 | 3061 | 1204 | 586;527 | - |

FTIR spektrumları EK-1’de verilmiştir.

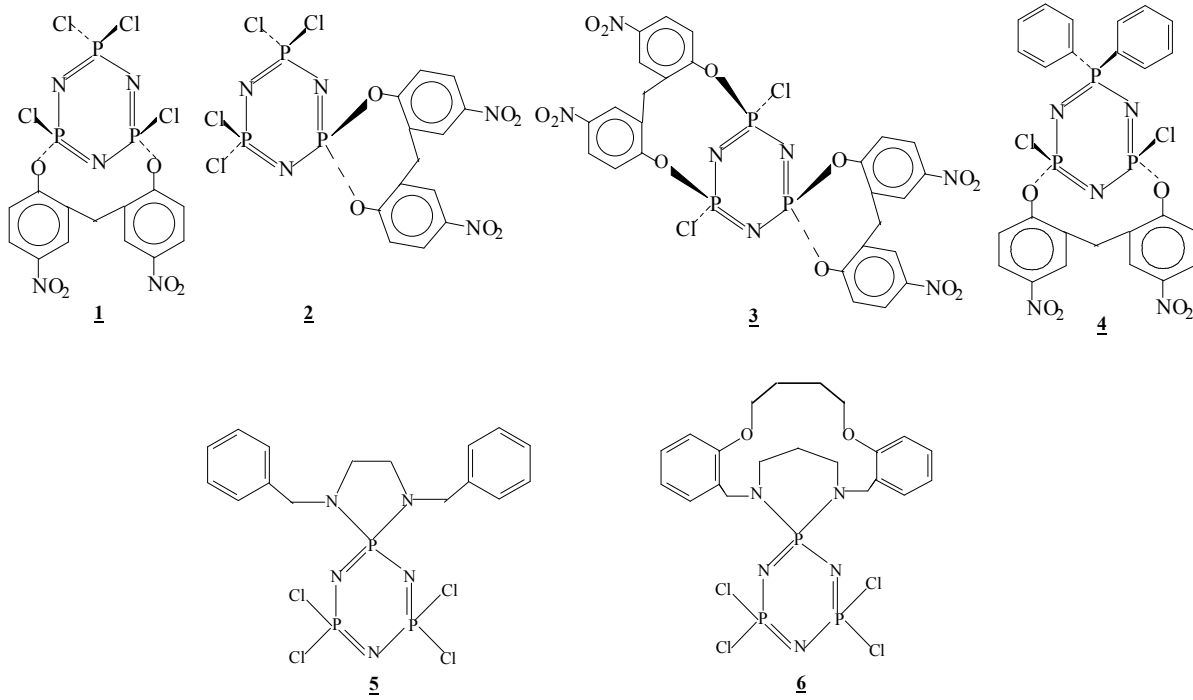
• **Tablo 4.1.3.** ^{31}P -NMR (decoupled) spektral verileri



| Bileşik | δ (P-1) | δ (P-3) | δ (P-5) |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 26,80 | 18,0 | 18,0 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 63,15$ | $^2J_{\text{PNP}} = 63,15$ | $^2J_{\text{PNP}} = 63,15$ |
| 2 | 24,9 | 24,9 | -2,5 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 74,07$ | $^2J_{\text{PNP}} = 74,07$ | $^2J_{\text{PNP}} = 74,38$ |
| 3 | 22,5 | 22,5 | 4,0 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 84,65$ | $^2J_{\text{PNP}} = 84,65$ | $^2J_{\text{PNP}} = 74,38$ |
| 4 | 21,5 | 19,0 | 19,0 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 21,70$ | $^2J_{\text{PNP}} = 18,10$ | $^2J_{\text{PNP}} = 18,10$ |
| 5 | 19,75 | 25,35 | 25,35 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 42,8$ | $^2J_{\text{PNP}} = 42,8$ | |
| 6 | 15,25 | 19,35 | 25,30 |
| | $^2J_{\text{PNP}} = 65,2$ | $^2J_{\text{PNP}} = 64,3$ | $^2J_{\text{PNP}} = 64,8$ |

Spektrumlar EK-2’de verilmiştir.

• **Tablo 4.1.4.** $^1\text{H-NMR}$ spektral verileri

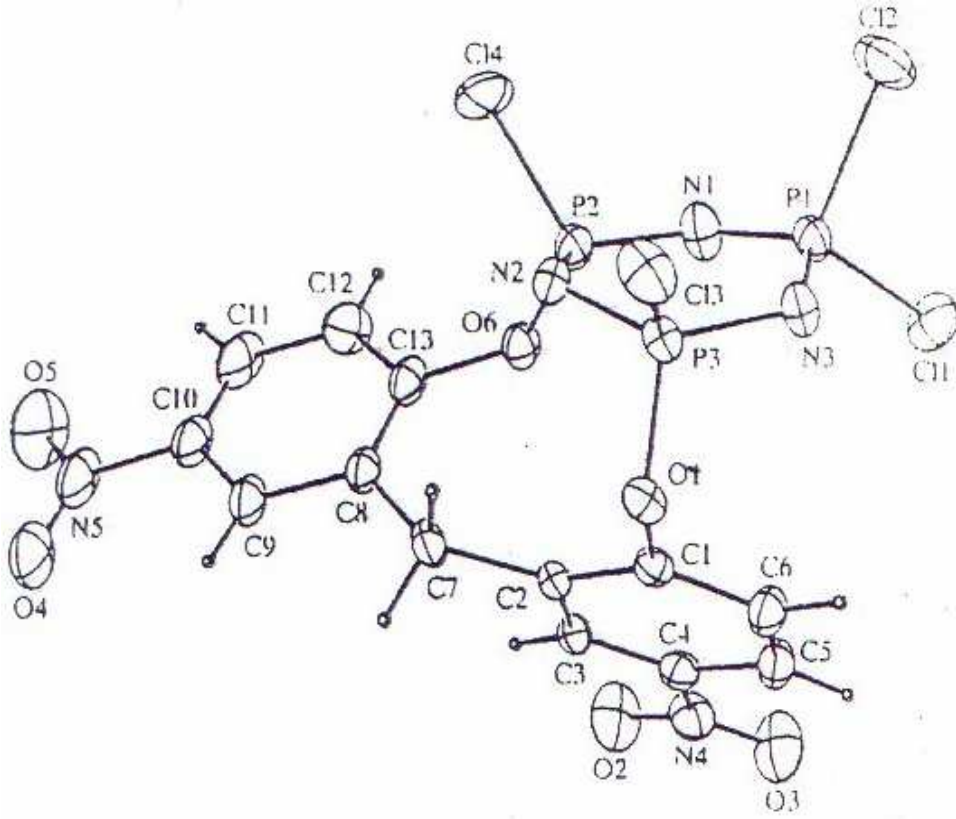


| Bileşik | N-CH ₂ -CH ₂ | N-CH ₂ | Ar-O-CH ₂ -CH ₂ | Ar-O-CH ₂ | Ar-CH ₂ | Ar-H |
|---------|------------------------------------|--|---------------------------------------|----------------------|--|----------------|
| 1 | - | - | - | - | 4.00 | 7.44-8.30 |
| 2 | - | - | - | - | 4.30 | 7.25-8.35 |
| 3 | - | - | - | - | 4.00 | 7.42-8.28 |
| 4 | - | - | - | - | 3.95 | 7.55-8.20 |
| 5 | - | 3.05 (d, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 10.3$ | - | - | 4.00 (d, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 9.1$ | 7.2-7.4 (10 H) |
| 6 | 1.47 (m, 2H) | 2.87-3.07(m, 2H) | 2.04 -2.14 (m, 4H) | 4.10-4.17 (m, 4H) | 3.34 (dd, 2H) 4.76 (dd, 2H) $^3J_{\text{PH}} = 12.7$ | 6.90-7.30 (8H) |

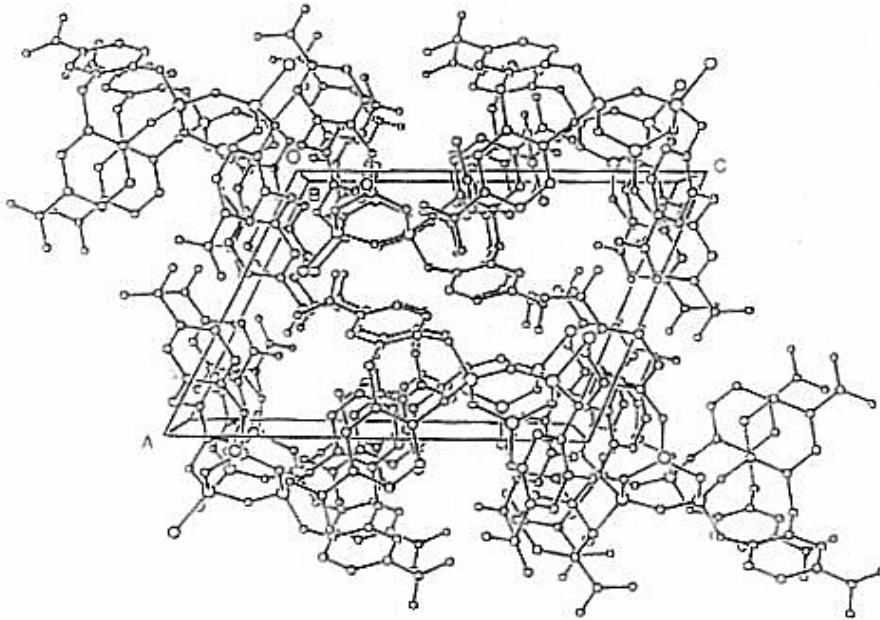
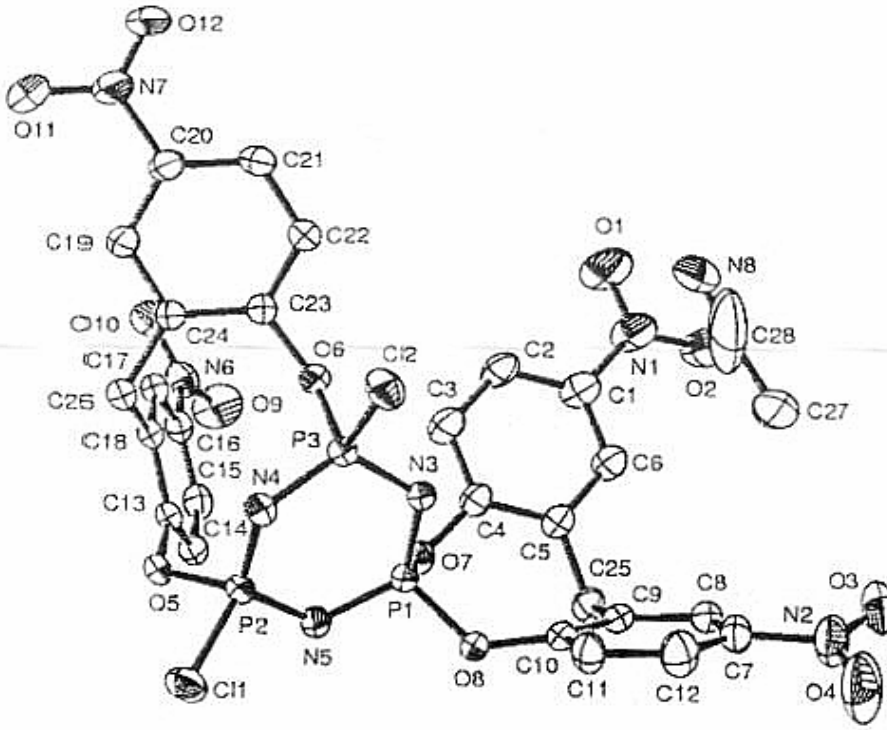
Spektrumlar EK-3'te verilmiştir.

4.2. Bileşiklere ait kristallografik veriler

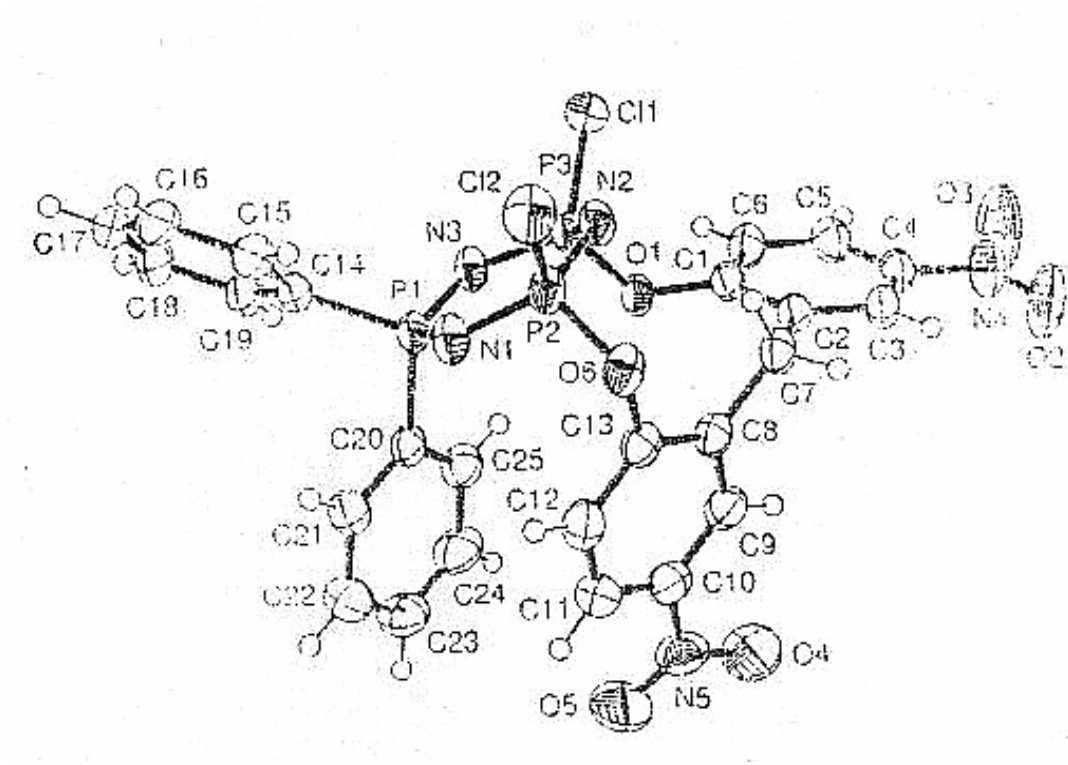
4.2.1. Bileşik 1'in katı hal kristallografik yapısı



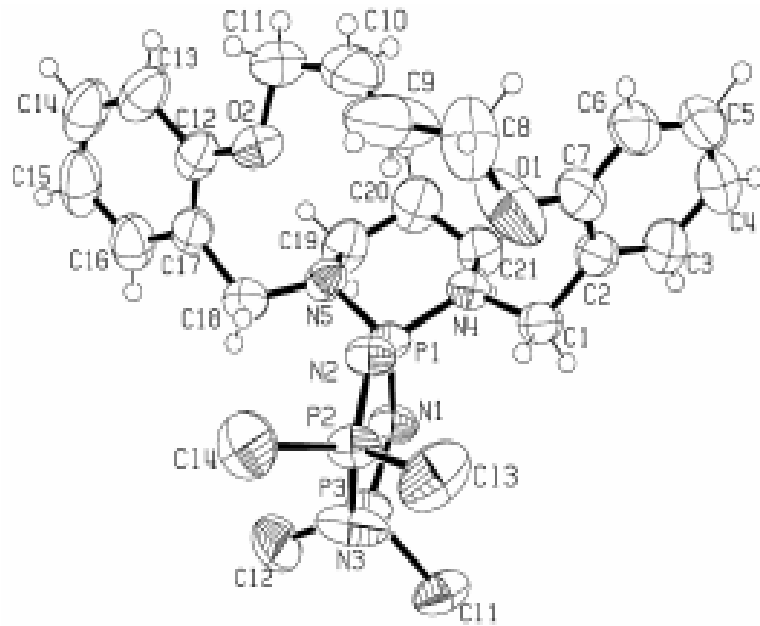
4.2.1. Bileşik 3'ün katı hal kristallografik yapısı



4.2.1. Bileşik 4'ün katı hal kristallografik yapısı



4.2.1. Bileşik 5'in katı hal kristallografik yapısı



V. Sonuç ve Öneriler

Projenin süresinin sona ermesi dolayısıyla konu üzerinde yapılan çalışmalar belirli bir yere kadar devam edebilmiştir. Fakat gelinen bu noktada bile gerçekten ilginç ve literatürde daha önce görülmemiş sonuçlar elde edilmiştir. Çalışılan konu zaten başlı başına yeni olduğu için çıkan sonuçların özgünlüğü de tartışılmaz bir gerçektir. Anabilim dalımızda bu konuda çalışan ve çalışacak olan lisans üstü öğrencilerimiz de olduğundan konuyu daha ayrıntılı olarak ele alacak ve değişik yönlerden de incelemeye çalışacağız. İnorganik kimyada çok önemli bir yeri olan fosfor kimyası ve özellikle fosfazenler konusu üzerinde daha ileri çalışmalar yapılmaya değer bir konu olduğundan çalışmalarımız devam edecek ve bu konuyla ilgili desteklenmesini umduğumuz yeni projeler de hazırlayacağız.

Sonuç olarak, kendim ve ekibim adına Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü'ne bugüne kadar bizlere verdikleri bütün destek için teşekkür eder, minnettarlığımızı sunarız.

VI. Kaynaklar

1. J.K. Fincham, M.B. Hursthouse, H.G. Parker, L.S. Shaw (nee' Gozen), R.A. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1169.
2. C.W. Allen, *Chem. Rev.* 91 (1991) 119.
3. R.A. Shaw, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1063.
4. S.S. Krishnamurty, A.C. Sau, M. Woods, Cyclophosphazenes, in: H.J. Emeleus (Ed.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 21, Academic Press, New York, 1978, s. 41.
5. H.R. Allcock, *Chem. Rev.* 72 (1972) 315.
6. A. Kılıc, S. Begec, B. Çetinkaya, T. Hökelek, Z. Kılıc, N. Gu'ndu'z, M.Yıldız, *Heteroatom Chem.* 7 (4) (1996) 249.
7. H.R. Allcock, N.J. Sunderland, A.P. Primrose, A.L. Rheingold, I.A.Guzei, M. Parvez, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2478.
8. G.A. Carriedo, J.I.F. Martinez, F.J.G. Alonso, E.R. Gonzales, A.P. Soto, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1502.
9. V. Chandrasekhar, A. Athimoolam, S.G. Srivatsan, P.S. Sundaram, S. Verma, A. Steiner, S. Zacchini, R. Butcher, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5162.
10. H.R. Allcock, A. Dembek, M.N. Mang, G.H. Riding, M. Parvez, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2734.
11. J. Reuben, *J. Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 1049.
12. S. Karthikeyan, S.S. Krishnamurty, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 513 (1984) 231.
13. H.R. Allcock, D.C. Ngo, M. Parvez, R.R. Whittle, W.J. Birdsall, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2628.
14. I. Dez, J.L. Mitjaville, H. Gru'tzmacher, V. Gramlich, R. Jaeger, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1673.
15. D. Mathew, C.P.R. Nair, K.N. Ninan, *Polym. Int.* 49 (2000) 48.

VII. Ekler

7.1. a) Mali bilanço

Projede bulunan toplam ödenek : **13,720,350,000**

Toplam harcama : **13,686,938,000**

Kalan : **33,412,000**

Yapılan harcamaların bir dökümü aşağıda görülmektedir :

| Bütçe Kodu | Ödenek Adı | Hareket Tarihi | Gider Miktarı |
|------------|---|----------------|----------------|
| 2-03-2 | Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları | 20/05/2004 | 417,248,000 |
| 2-03-2 | Tüketime Yönelik Mal ve Hizmet Alımları | 25/06/2004 | 1,089,140,000 |
| 2-03-5 | Hizmet Alımları | 07/06/2004 | 26,550,000 |
| 2-03-5 | Hizmet Alımları | 25/10/2004 | 5,546,000,000 |
| 2-03-5 | Hizmet Alımları | 18/05/2004 | 1,652,000,000 |
| 2-03-5 | Hizmet Alımları | 09/06/2004 | 4,956,000,000 |
| Toplam | | | 13,686,938,000 |

7.1. b) Makine ve teçhizatın konumu ve ilerideki kullanımına dair açıklamalar

Proje süresi içerisinde 29.08.2003 tarihinde satın alınan iki adet magnetik karıştırıcı ısıtıcıya ait demirbaş numaraları : 1008 ve 1009 ' dur. Bu cihazlar proje çalışmaları için anorganik kimya anabilim dalı araştırma laboratuvarı'nda kullanılmış olup ilerleyen zamanlarda da deneylerin yürütülmesi ve araştırmamızın devamı için yine aynı laboratuvarda kullanılacaktır.

7.2. Proje kapsamı içerisinde yayınlanmış makaleler

1. "Phosphorus-nitrogen compounds. *spiro*- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-*spiro*(propane-1,3-diamino)tetrachlorocyclo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ -triphosphazatriene. Part VII", J. Mol. Struct., 697: 119-129 (2004).

E. E. İter (nee` Kaya) , N. Çaylak , M. Işıklan , N. Asmafiliz , Z. Kılıç , T. Hökelek

2. "Crystal structure of 4-{ [(1E)-(3,5 Dinitro-2-Hydroxyphenyl)methylidene] amino-1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1-H-pyrazol-3-one}acetonitrile" Anal.Sci., 18, 1281-1282 (2002).

T. Hökelek, H. Dal, M. Işıklan, H. Nazır, Z. Kılıç