

**X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİPTA-FOSFAZEN
TÜREVLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

**CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF CRYPTA-
PHOSPHAZENE DERIVATIVES BY X-RAY DIFFRACTION
METHOD**

MUSTAFA BARIŞ TERCAN

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Hacettepe Üniversitesi

FİZİK Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2006

Ailem' e

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK ANABİLİM DALI 'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
(Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK)

Üye (Danışman) :.....
(Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK)

Üye :.....
(Prof. Dr. Zeynel KILIÇ)

Üye :.....
(Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ)

Üye :.....
(Doç. Dr. Filiz ERCAN)

Üye :.....
(Doç. Dr. Ülkü ULUSOY)

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../.....

Prof.Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

X- IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİPTA-FOSFAZEN TÜREVLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ

M. Barış Tercan

ÖZ

Bu çalışmada, çok donör atomlu ligandlar ile spiro-kripta- ve ansa-kripta-fosfazen türevleri sentezlenmiş ve yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca, fosfazen halkası ile birleşen ligandların sterik ve elektronik etkilerinin fosfazen halkasını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

İlgili bileşiklerin kristal yapılarının tayini için; birim hücre parametreleri (a , b , c , α , β , γ), uzay grubu, kristalin X-ışını yoğunluğu (D_x), birim hücredeki molekül sayısı (Z), birim hücre içindeki her bir atomun koordinatları (x_i , y_i , z_i) ve anizotropik sıcaklık faktörleri (U_{ij}), atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları, düzlem denklemleri, düzlemler arası dihedral açılar ve hidrojen bağları belirlenmiştir. Bu amaçla elde edilen tek kristallerin hassas Bragg yansımalarının ölçülmesi laboratuvarımızda mevcut Enraf-Nonius CAD-4 ve Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan STOE IPDS II difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. Yapı analizi ise Pentium-IV bilgisayar sisteminde SHELX97 kristal yapı analizi paket programları ile yapılmıştır.

İncelenen yapıların bazılarında var olan makrohalkaların, lityum ve geçiş metal katyonları için potansiyel iyon seçici ajan olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bazı yapılarda, optikçe aktif merkezler olabileceği saptanmıştır. Literatürde daha önce rapor edilmeyen spiro-ansa-spiro yapısı ilk kez tarafımızca aydınlatılmıştır. Moleküller arası hidrojen bağlarının kristal yapı üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasında, sentezlenen 15 kristal yapı, X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve bunlardan 11 tanesi makale haline getirilerek, uluslararası düzeyde tanınmış "Science Citation Index" kapsamındaki dergilerde 6 adet makale halinde yayınlatılmış ve 2 tanesi de söz konusu dergilerde yayına kabul ettirilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kristal yapı analizi, fosfazenler, stereojenizm, anizokronizm, hidrojen bağları

DANIŞMAN : Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı.

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF CRYPTA-PHOSPHAZENE DERIVATIVES BY X- RAY DIFFRACTION METHOD (ANKARA, TURKEY)

M. Barış Tercan

ABSTRACT

In this study, spiro-kripta- and ansa-kripta-phosphazene derivatives are synthesized using poly donor atom ligands and their structures are clarified by X-ray diffraction method. Besides of, it is investigated, how, the steric and the electronic effects of the ligands coordinating with the phosphazene ring are effective on the phosphazene ring.

In order to determinate the crystal structures of the related compounds; the unit cell parameters (a , b , c , α , β , γ), space groups, X-ray densities of the crystals (D_x), the number of molecules in the unit cells (Z), coordinates of each atom in the unit cells (x_i , y_i , z_i) and the anisotropic temperature factors (U_{ij}), the bond lengths, bond angles, torsion angles, plane equations, the dihedral angles between the planes and the hydrogen bonds are determined. The sensitive Bragg reflections of the crystals are collected on Enraf-Nonius CAD-4 and the STOE IPDS II diffractometers. Structure analysis are carried out on Pentium-IV computer system by SHELX97 program.

It is thought that, the macro-rings appearing in some structures can be potential ion selective agents for lithium and transition metal cations. And also, it is deduced that, in some structures, there may be optically active centres. The spiro-ansa-spiro structure, which is not reported in the literature, up to now, is clarified by ourselves, in the first time. It is observed that the intermolecular hydrogen bonds are effective on the crystal structures.

In this study, the synthesized 15 crystal structures are clarified by X-ray diffraction method and a total of 6 papers are published. The remaining papers related with the clarified crystal structures were still in preparation while the thesis has been published.

Key Words: Crystal structure analysis

ADVISOR : Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK, Hacettepe University, Physics Engineering Department, Solid State Physics Section

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki katkılarından dolayı, adı geçen kişilere içtenlikle teşekkür ederim.

Sayın Prof. Dr. Tuncer Hökelek (tez danışmanı), çalışmanın sonuca ulaştırılmasında ve karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yön gösterici olmuştur.

Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Zeynel Kılıç, kristalleri hazırlatmış, bilgi ve tecrübeleri ile tez çalışmasına katkı sağlamıştır.

Samsun 19 Mayıs Üniversitesi'nden, Sayın Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör, kristal yapılarından bir kısmına ait verilerin toplanmasını sağlamıştır.

Ailem, bu süreç içerisinde benden maddi, manevi hiçbir desteğini esirgememiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kristalografi	1
1.2. Fosfazenler	2
1.3. Amaç	4
1.4. Yöntem	4
1.5. Kristal, Simetri Operasyonları, Simetri Elemanları	5
1.6. Kırınım	6
1.7. Bragg Yasası	7
2. DENEYSEL YÖNTEMLER	8
2.1. Enraf-Nonius CAD-4 Kırınım metresi	8
2.2. CAD-4 Kırınım metresi ile Veri Toplanması	9
2.3. CAD-4 dan Elde Edilen Veriler	10
2.4. STOE IPDS II Kırınım metresi	11
2.5. STOE IPDS II Kırınım metresi ile Veri Toplaması	13
2.6. Görüntü plakası (GP)	14
2.7. CAD-4 ve STOE IPDS II Kırınım metrelerinin Karşılaştırılması	15
2.8. Kristal Yapının Gün Işığına Çıkartılması	15
2.8.1. Kristal Seçimi Kırınım metreye Yerleştirilmesi ve Merkezlenmesi	16
2.8.2. Kırınım Şiddet Açılarının (Bragg Açılarının) ve Şiddetlerinin Ölçülmesi	17
2.9. Kırınım Şiddetlerine Etki Eden Faktörler ve Verilerin İndirgenmesi	19
2.9.1. Kırınım şiddetleri	19
2.9.2. Lorentz Faktörü (L)	21
2.9.3. Polarizasyon Faktörü (P)	22

2.9.4. Lorentz-Polarizasyon Faktörü (Lp)	22
2.9.5. CAD-4 için Lorentz-Polarizasyon Faktörü	22
2.9.6. Soğurma Faktörü (A)	23
2.9.7. Sıcaklık Faktörü (T).....	25
2.9.8. Skala Faktörü (K)	28
2.9.9. Sönüm Faktörü (S).....	28
2.9.10. Bozulma Etkisi (R)	29
2.9.11. Verilerin İndirgenmesi	30
2.10. Faz problemi ve Kristal Yapının Çözülmesi.....	34
2.11. Direkt Yöntemler	36
2.12. Deneme Yapısının Artırılması	41
2.12.1. Fourier Metotları.....	41
2.12.2. En Küçük Kareler Yöntemi	46
2.12.3. Deneme yapısının doğruluğu	49
2.13. Mutlak Konfigürasyon ve Kiralite.....	51
2.14. Moleküler Geometrinin Hesabı ve Önemli Kavramlar	52
2.14.1. Bağ uzunlukları ve bağ açıları	52
2.14.2. Torsiyon açısı.....	53
2.14.3. Düzlemler arası (dihedral) açılar	54
2.14.4. Buruşma (puckering) koordinatları	56
2.14.5. Hidrojen bağları.....	57
2.14.6. Makro halka boşluk büyüklükleri	58
2.15. Kristal Yapı Analizinde Kullanılan Programlar	58
2.15.1. WinGX.....	58
2.15.2. SHELX-97	59
3. ÖRNEK HAZIRLAMA.....	61
3.1. Kristallerin Elde Edilmesi	61
3.1.1. 6',6'-Dikloro-3,3''-etano-3,4,3'',4''-tetrahidro-2 <i>H</i> -1,3-benzoksazin-2-spiro-2'-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)-4'-spiro-2''-2 <i>H</i> -1,3-benzoksazin (C ₁₆ H ₁₆ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₂)	61
3.1.2. 4,4,6,6-Tetrakloro-4a',8'-dihidrodinafto-[2,1- <i>c'</i> ;2,1- <i>g'</i>]-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen-1-spiro-1'-[2,5,8a,1]dioksazafosfanaftalen (C ₂₂ H ₁₅ N ₄ O ₂ P ₃ Cl ₄)	61

3.1.3. 4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-(propilendioksidi- <i>o</i> -fenilendiimino)-2λ ⁵ ,4λ ⁵ , 6λ ⁵ -siklotrifosfazen (C ₁₅ H ₁₆ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₄)	62
3.1.4. 4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)spiro[1,3,2- benzoksazafosfinin-2,2'-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (C ₁₃ H ₁₂ N ₅ OP ₃ Cl ₄)	63
3.1.5. 4,4,6,6-Tetrakloro-1',3'-[2,2'-(3-oksapentan-1,5-dioksi)dibenzil]-2λ ⁵ , 4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen-2-spiro-2'-1,3,2-diazafosfalen benzen hemi- solvat (C ₂₀ H ₂₄ N ₅ O ₃ P ₃ Cl ₄ · 0.5 C ₆ H ₆)	63
3.1.6. 7,11-(Bütan-1,4-diildioksidi- <i>o</i> -fenilendimetilen)-6,6-dikloro-4,4-bis- (pirolidin-1-il)-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaza-1,3,5,7,11-entaazaspiro[5.5]un- deka-1,3,5-trien (C ₂₉ H ₄₂ N ₇ O ₂ P ₃ Cl ₂)	64
3.1.7. Bis[bütan-N,N'-bis(1,4-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]diklo- rosiklotrifosfazatriendihidrat (C ₄₂ H ₅₆ N ₇ O ₆ P ₃ Cl ₂ · 2H ₂ O)	65
3.1.8. Bis[Propan-N,N'-bis(1,3-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]dikloro- siklotrifosfazatrienbisdiklorometan (C ₄₂ H ₅₂ N ₇ O ₄ P ₃ Cl ₆ · 2CH ₂ Cl ₂)	66
3.1.9. Propan-N,N'-Bis(1,3-oksibenzil)-spiro(etan-1,2-diamino)tetrakloro- siklotrifosfazatrienbihidrat (C ₁₉ H ₂₅ N ₅ O ₅ P ₃ Cl ₄ · 3H ₂ O)	66
3.1.10. 18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ ⁵ ,8λ ⁵ ,10λ ⁵ -6,10-nitrilo,16 <i>H</i> , 21 <i>H</i> -[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2] benzoksazafosforin (C ₂₄ H ₃₂ N ₇ O ₂ P ₃)	67
3.1.11. 7,11-(Etan-1,2-diildioksi- <i>o</i> -fenilen-dimetilen)-4,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaza(6-P ^V)-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]dodeka-1,3,5- trien (C ₁₉ H ₂₂ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₄)	68
3.1.12. 18,19-Dihidro-8,8-bis(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan)-1-il-6λ ⁵ , 8λ ⁵ ,10λ ⁵ -6,10-nitrilo-16 <i>H</i> ,21 <i>H</i> -[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino- [2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin (C ₃₀ H ₄₀ N ₇ O ₆ P ₃)	68
3.1.13. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6- <i>geminal-bis</i> (1,2-di- hidroksibenzen)siklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazatrienmonotoluen (C ₃₂ H ₂₄ N ₅ O ₁₀ P ₃ · C ₇ H ₈)	69
3.1.14. 4',4',6',6'-tetrakloro-3,4-dihidro-3-(propil) <i>spiro</i> -[1,3,2-benzoksaza- fosfinin-2,2'-(2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ siklotrifosfazen)] (C ₂₀ H ₂₆ N ₈ O ₂ P ₆ Cl ₈)	70
3.1.15. Hekzakloro-2,6-bis[N,N'-benzil-spiro(etan-1,2-diamino)siklo 2λ ⁵ ,4λ ⁵ , 6λ ⁵ ,8λ ⁵ -tetrafosfazatetraen (C ₃₂ H ₃₆ N ₈ P ₄ Cl ₄)	70

4. Sonuçlar ve Tartışma.....	72
4.1. $C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2$	74
4.2. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$	80
4.3. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$	85
4.4. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$	91
4.5. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$	96
4.6. $C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$	103
4.7. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$	108
4.8. $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$	114
4.9. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$	120
4.10. $C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$	125
4.11. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$	129
4.12. $C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$	134
4.13. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$	139
4.14. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$	145
4.15. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$	150
Kaynaklar Dizini	156
EKLER: YAZARIN YAYINLANAN MAKALELERİ	
Ekler Dizini.....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	180

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a, b, c, α , β , γ	Birim hücre parametreleri
h, k, l	Miller indisleri
D_x	Kristalin X-ışını yoğunluğu
CAD-4	Computerized Automatic Diffractometer 4-Circle
STOE IPDS II	STOE Imaging Plate Diffractometer System II
PC	Kişisel bilgisayar (Personal Computer)
Å	Angström
K	Kelvin
°C	Santigrad derece
°	Derece
K	Skala faktörü
cm	Santimetre
kg	Kilogram
Mg	Megagram
m	Metre
ml	Mililitre
kV	Kilo volt
mA	Miliamper
nm	Nanometre
MB	Megabyte
GB	Gigabyte
e	Elektronun yükü (1.6×10^{-19} C)
m_e	Elektronun kütlesi (9.1×10^{-31} kg)
c	Işık hızı (3×10^8 m/s)
MoK_α	Molibden K-alfa (0.71069 Å)
CuK_α	Bakır K-alfa (1.540596 Å)
CuK_β	Bakır K-beta
λ	Dalgaboyu
n	(Bragg) yansımasının mertebesi
d	Düzlemler arası mesafe
d_{hkl}	hkl düzlemleri arası mesafe

θ	(Bragg) gelme ve yansıma açısı
V	Birim hücre hacmi
M, M_r	Bileşiğin formül ağırlığı
t_{eniyi}	En iyi kristal kalınlığı
N_A	Avagadro sayısı
Z	Birim hücredeki asimetric birim (molekül) sayısı
n	(Moleküldeki) bağ sayısı
I_0	Gelen radyasyon şiddeti
I	Geçen (saçılan) radyasyon şiddeti
f_0	Atomik saçılma faktörü
f_{0j}	j. atomun atomik saçılma faktörü
f	Atomik saçılma faktörü (termal etkiler dahil edilmiş)
$\vec{F}(\text{hkl}), F(\text{hkl}), F_{\text{hkl}}$	Yapı faktörü
$F(\text{hkl})_T$	Yapı faktörü (termal etki dahil edilmiş)
$ \vec{F}(\text{hkl}) , \vec{F} ,$	
$ F(\text{hkl}) $ veya $ F $	Yapı faktörünün büyüklüğü (genliği)
α veya $\alpha(\text{hkl})$	Yapı faktörünün fazı
$ F_0 , F_{\text{ölç}} $	Ölçülen yapı faktörü genliği
$ F_h , F_{\text{hes}} $	Hesaplanan yapı faktörü genliği
$I(\text{hkl})_T$	Şiddet (termal etki dahil edilmiş)
δ_i	Bir atomun birim hücrenin orijinine göre saçacağı dalganın fazı
ρ	Kristal yoğunluğu
μ	Lineer soğurma katsayısı
μ_n	Kütle soğurma katsayısı
μ_a	Atomik soğurma katsayısı
L	Lorentz faktörü
P	Polarizasyon faktörü
L_p	Lorentz-polarizasyon faktörü
A	Soğurma faktörü
Z	Maddenin atom numarası
G	Geçirgenlik
$\vec{H}$	Ters örgü vektörü

$\vec{r}$	Gerçek örgü vektörü
T	Sıcaklık faktörü
B, u	Atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresi
$B_{eş}, u_{eş}$	Eşdeğer atomik yer değiştirme parametresi
S	Sönüm faktörü
$R(t, \theta), R$	Bozulma faktörü
$I(t)$	t zaman sonra şiddet
$I(0)$	Başlangıçtaki şiddet
$I_{ölçülen}$	Ölçülen şiddet
$I_{düzeltilmiş}$	Düzeltilmiş şiddet
$I_{bağlı}$	Ölçülen (bağlı) düzeltilmiş şiddet
$ F_{bağlı} $	Ölçülen düzeltilmiş (bağlı) yapı faktörü genliği
$ F_{mutlak} $	Hesaplanan yapı faktörü genliği
I_{mutlak}	(Hesaplanan) mutlak şiddet
$\rho(xyz)$	Birim hacimdeki elektron sayısı veya, herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu ($e/\text{\AA}^3$).
$\Delta\rho(xyz), \Delta\rho$	Birim hücrede bir x, y, z noktasındaki ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluk farkları (artık elektron yoğunluğu) ($e/\text{\AA}^3$)
$\rho_{ölç}(x, y, z)$	Bir x, y, z noktasında ölçülen elektron yoğunluğu
$\rho_{hes}(x, y, z)$	Bir x, y, z noktasında hesaplanan elektron yoğunluğu
$\Delta\rho_{maks}$	Artık elektron yoğunluğunun maksimum değeri ($e/\text{\AA}^3$)
$\Delta\rho_{min}$	Artık elektron yoğunluğunun minimum değeri ($e/\text{\AA}^3$)
$(\Delta/\sigma)_{maks}$	Maksimum / minimum elektron yoğunluklarının maksimum standart sapması
R	Fark indisi
u_{hkl}, u_b	Birimsel yapı faktörü
n_j	Birimsel saçılma faktörü
$s(h, k, l)$	hkl güçlü yansımasının (hkl yapı faktörünün) işareti
$ E $	Normalize yapı faktörü genliği
E, E_{hkl}	Normalize yapı faktörü
$P_{\pm}$	Sayre bağıntısının doğru olma olasılığı

P_+	u_{hkl} nin (F_{hkl} nin işaretinin) pozitif olma olasılığı
P_-	u_{hkl} nin (F_{hkl} nin işaretinin) negatif olma olasılığı
Q	En küçük kareler fonksiyonu
m	Ölçüm sayısı (ölçülen toplam yansıma sayısı)
R1	Ağırlıklandırılmış fark indisi
R2	F^2 ye (şiddetlere) dayanan ağırlıklı fark indisi
GOFF, S	Uyuşum faktörü (goodness of fit factor)
n	Ölçülen bağımsız yansıma sayısı
$\Delta\rho(x,y,z)$	Artık elektron yoğunluğu
FOM	Faz kümesinin kalitesi (Figures of merit)
CFOM	Faz kümelerinin kalitesi (Combined figures of merit)
ΔF	Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark
$[\omega(hkl)]$	Bir ölçümün ağırlığı (ağırlık faktörü)
p	Bir kristal için belirlenmesi gereken parametre sayısı ($p = 9N+1$)
N	Kristal asimetrik birimdeki toplam atom sayısı
R1	Ağırlıklandırılmış fark indisi
R2	Şiddetlere dayalı ağırlıklandırılmış fark indisi
P	Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörü genliklerinin ağırlıklı ortalaması
syn (s)	0° ile $\pm 90^\circ$ arasındaki torsiyon açıları (Synperiplanar konformasyon veya <i>cis</i> -konformasyon)
anti (a)	$\pm 90^\circ$ ile, 180° arasında olan torsiyon açıları (antiperiplanar veya <i>trans</i> konformasyon)
clinal (c)	30° ile 150° veya -30° ile -150° arasında olan torsiyon açıları
periplanar (p)	0° ile 30° veya, 150° ile 180° arasında olan torsiyon açıları
synperiplanar (sp)	0° den 30° ye olan torsiyon açıları
synclinal (sc)	0° den 90° ye ve -30° den -90° ye olan torsiyon açıları (gauche veya skew konformasyon)
anticlinal (ac)	90° den 150° ye ve -90° den -150° ye kadar olan torsiyon açıları
anti periplanar (ap)	$\pm 150^\circ$ den, 180° olan torsiyon açıları
(Q,q, ϕ)	Buruşma (puckering) koordinatları

Q_T	Toplam buruşma parametresi
C	Sandalye (chair)
B	Bot (boat)
TB	Burulmuş kayık (twist-boat)
HB	Yarım kayık (half-boat)
HC	Yarım sandalye (half-chair)
δ^+ ve δ^-	Moleküler kısmi polarizasyon
r_x^-	Uyarlanmış kovalent yarıçap
D	Makrohalkanın ortalama çapı
CIF	Kristalografik bilgi dosyası (Crystallographic information file)
IUCr	Uluslararası Kristalografi Birliği (International Union of Crystallography)
ASCII	Bilgi alışverişi için Amerikan Standart Kodu (American Standart Code for information exchange)
T_{maks}	Maksimum geçirgenlik
T_{min}	Minimum geçirgenlik
θ_{maks}	Maksimum (Bragg) yansıma açısı
Ar	Aromatik
^tBu	Tersiyer bütül
Ph	Fenil (phenyl)
CH	Metin grubu
CH ₂	Metilen grubu
CH ₃ , Me	Metil grubu
N ₃ P ₃ Cl ₆	Hekzaklorosiklotrifosfazen
BaFBrEu ²⁺	Baryum Florür Brom Euripium 2+ iyonu
Ne-He	Neon-Helyum
THF	Tetrahidrofuran
R($\bar{I}$)	360° lik dönme terslenme eksen

$R(\bar{2})$	180° lik dönme terslenme eksen
R_{int}	Toplanan verilerin kalitesini gösteren istatistiksel bir indis

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Optik bir mikroskop ile X-ışını kırınımı arasındaki ilişki	2
Şekil 1.2. Bragg yasasının açıklanması	8
Şekil 2.1 . CAD-4 kırınım metresinin çalışma geometrisi	10
Şekil 2.2. Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II)	11
Şekil 2.3. IPDS II Kırınım metresi	12
Şekil 2.4. Kristalin yapılandırılması	17
Şekil 2.5. Tipik bir gonyometre başlığı üzerine kristalin tespiti	17
Şekil 2.6. Tipik bir element için, atomik soğurma katsayısının λ ile değişimi	23
Şekil 2.7. $\phi = \psi$ tarama açısının bir fonksiyonu olarak çizilen, $\chi \cong 90^\circ$ olan bir yansımaya ait bağıl geçirgenlik faktörü	25
Şekil 2.8. f_o nin B ve $(\sin \theta / \lambda)$ ya bağlı değişimi	27
Şekil 2.9. (a) B atomu, AB ye dik düzlemde en kuvvetli titreşir. (b) Q ve R atomları P atomundan daha büyük titreşim genliğine sahiptir	27
Şekil 2.10. Kırınım metrede ışınlanan bir protein kristalinde şiddetlerin zamanla değişimi	30
Şekil 2.11. Skala ve termal parametreleri belirlemek için kullanılan Wilson çizimi	33
Şekil 2.12. Bir E-haritası	38
Şekil 2.13. Fark haritaları ile arıtım	44
Şekil 2.14. Küresel titreşim yaptığı varsayılan, oysa anizotropik titreşen bir atomun kontürel temsili	45
Şekil 2.15. Torsiyon açısının tanımı	53
Şekil 2.16. Torsiyon açılarının isimlendirilmesi	55
Şekil 2.17. Dihedral açı tanımı	55
Şekil 2.18. Buruşma koordinatlarının tanımı ve sabit bir Q değeri için kürenin sekizde birine (oktant) çizilmiş altı atomlu bir halkanın bazı özel konformasyonları	56
Şekil 2.19. Hidrojen bağı türleri	57
Şekil 3.1. $C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	61
Şekil 3.2. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	62
Şekil 3.3. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	62

Şekil 3.4. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	63
Şekil 3.5. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	64
Şekil 3.6. $C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	64
Şekil 3.7. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	65
Şekil 3.8. $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	66
Şekil 3.9. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	67
Şekil 3.10. $C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	67
Şekil 3.11. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	68
Şekil 3.12. $C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	69
Şekil 3.13. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	69
Şekil 3.14. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	70
Şekil 3.15. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı	71
Şekil 4.1. $C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir	74
Şekil 4.2. Bileşikteki bisiklik sistemin ve D halkasının konformasyonu. Sadelik açısından sübstitüentler çizilmemiştir.	76
Şekil 4.3. Kristalin paketlenme diyagramı	78
Şekil 4.4. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir	80
Şekil 4.5. Bisiklik sistemin konformasyonu. Sübstitüentler çizilmemiştir	83
Şekil 4.6. Kristalin paketlenme diyagramı	84
Şekil 4.7 $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir....	86
Şekil 4.8. Kristalin paketlenme diyagramı	89
Şekil 4.9. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoidler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir..	91
Şekil 4.10. Fosfazen halkasının (A) konformasyonu.....	93
Şekil 4.11. B halkasının burulmuş kayak formu	93
Şekil 4.12. Kristalin paketlenme diyagramı	94
Şekil 4.13. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomları çizilmemiştir. Üslü atomlar üssüz olanlarla (-x, y, 1/2-z) simetri operasyonu ile bağlıdır.....	96
Şekil 4.14. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ nın fosfazen halkası A ve (b) beş üyeli B halkası ile konformasyonu	99

Şekil 4.15. Kristalin paketlenme diyagramı	101
Şekil 4.16. $C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.....	103
Şekil 4.17. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elip- soitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir	108
Şekil 4.18. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu	112
Şekil 4.19. Bileşiğe ait altı üyeli A(P1/N4/C1/C2/C3/N5) ve B(P3/N7/C22/C23/ C24 /N6) halkalarının konformasyonu	112
Şekil 4.20. $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir..	114
Şekil 4.21. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu	117
Şekil 4.22. Altı üyeli A(P1/N5/C18/C19/C20/N4) ve B(P2/N6/C38/C39/C40/N7) halkalarının konformasyonu	118
Şekil 4.23. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elip- soitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir.....	120
Şekil 4.24. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu	122
Şekil 4.25. Bileşiğe ait beş üyeli B(P1/N4/C1/C2/N5) halkasının formu.....	123
Şekil 4.26. $C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.....	125
Şekil 4.27. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu	127
Şekil 4.28. Fosfazen ve <i>ansa</i> (P1/N1/P2/N5/C16/C17/N4) dan oluşan bisiklik sistemin konformasyonu	128
Şekil 4.29. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.....	130
Şekil 4.30. Fosfazen halkasının konformasyonu	131
Şekil 4.31. Bileşikteki B(P1/N5/C1/C2/C3/N4) halkasının konformasyonu	132
Şekil 4.32. $C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.....	134
Şekil 4.33. Fosfazen halkasının (A) konformasyonu.....	136
Şekil 4.34. D (C22/C23/C24/C25/C26/N7) halkasının sandalye konformasyonu.....	137
Şekil 4.35. E (C17/C18/C19/C20/C21/N6) halkasının sandalye konformasyonu.....	137
Şekil 4.36. Kristalin paketlenme diyagramı	138
Şekil 4.37. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.....	140

Şekil 4.38. Fosfazen halkası ve ona spiro bağlı B(P1/O5/O5'/C8/C8'), D(C11/C11'/O4/O4') ve E(P3/O3/O3'/C6/C6'/C1/C1'/C7) halkalarının konformasyonu.	142
Şekil 4.39. Kristalin paketlenme diyagramı	143
Şekil 4.40. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 30 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.	145
Şekil 4.41. B halkasının burulmuş kayık formu	146
Şekil 4.42. B' halkasının burulmuş kayık formu	146
Şekil 4.43. Kristalin paketlenme diyagramı	149
Şekil 4.44. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 çizimi. Termal elipsoitler % 20 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.	150
Şekil 4.45. Fosfazen halkası A(P1/N1/P2/N2/P3/N3/P4/N4) nın konformasyonu	153
Şekil 4.46. A(P1/N1/P2/N2/P3/N3/P4/N4), B(P2/N6/C2/C1/N5) ve C(P4/N7/C18/C17/N8) halkalarının konformasyonları	153
Şekil 4.47. Kristalin paketlenme diyagramı	154

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Kristal sistemleri 14 Bravais Örgü ve birim hücre parametreleri	6
Çizelge 4.1. Kristal yapıların, isimleri, kimyasal formülleri ve yayımlandığı dergiler ..	73
Çizelge 4.2. $C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	75
Çizelge 4.3. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	77
Çizelge 4.4. Kristale ait bilgiler	79
Çizelge 4.5. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	81
Çizelge 4.6. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	83
Çizelge 4.7. Kristale ait bilgiler	84
Çizelge 4.8. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	86
Çizelge 4.9. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	88
Çizelge 4.10. Kristale ait bilgiler	90
Çizelge 4.11. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	92
Çizelge 4.12. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	94
Çizelge 4.13. Kristale ait bilgiler	95
Çizelge 4.14. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	97
Çizelge 4.15. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	99
Çizelge 4.16. Kristale ait bilgiler	102
Çizelge 4.17. $C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	103
Çizelge 4.18. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	106
Çizelge 4.19. Kristale ait bilgiler	107
Çizelge 4.20. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	108
Çizelge 4.21. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)	111
Çizelge 4.22. Kristale ait bilgiler	113

Çizelge 4.23 $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	115
Çizelge 4.24. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	118
Çizelge 4.25. Kristale ait bilgiler.....	119
Çizelge 4.26. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	121
Çizelge 4.27. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	123
Çizelge 4.28. Kristale ait bilgiler.....	124
Çizelge 4.29. $C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	125
Çizelge 4.30. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	127
Çizelge 4.31. Kristale ait bilgiler.....	128
Çizelge 4.32. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	130
Çizelge 4.33. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	132
Çizelge 4.34. Kristale ait bilgiler.....	133
Çizelge 4.35. $C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	134
Çizelge 4.36. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	137
Çizelge 4.37. Kristale ait bilgiler.....	138
Çizelge 4.38. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	140
Çizelge 4.39. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	142
Çizelge 4.40. Kristale ait bilgiler.....	144
Çizelge 4.41. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	146
Çizelge 4.42. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	148
Çizelge 4.43. Kristale ait bilgiler.....	149
Çizelge 4.44. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	151
Çizelge 4.45. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	154
Çizelge 4.46. Kristale ait bilgiler.....	155

1. GİRİŞ

X-ışını (veya nötron) difraksiyonu ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmektir. Bu resme dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, atomlar arası mesafe (bağ uzunlukları), bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler (düzlem denklemleri), düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler de hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gerekir. Molekülün “kimliği” tespit edildikten sonra, molekül, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilir veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal v.b. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir.

Kristaller, düzenli tekrar eden iç yapıları nedeni ile, X-ışınları incelemesine çok uygundurlar. Kristaller üç boyutta periyodik aralıklarda aynı yönelimde dizilmiş olan atom gruplarıdır. Atomik boyutlar, kullanılan X-ışınlarının dalga boyları ile uyumlu olduğu için kristaller X-ışınları için doğal bir kırınım ağı gibi davranarak, üzerlerine gelen radyasyonu saçarlar. Saçılan bu radyasyon da belirli kristalografik yönlerde (Bragg açısında) birbirlerini kuvvetlendirerek maksimumlar ve bazı yönlerde de söndürerek minimumlar yani bir kırınım deseni oluşturur¹. Bu kırınım deseninden faydalanılarak, kristal yapı uzun ve karmaşık işlemlerin sonucunda çözülür. Günümüzde hızlı bilgisayarların gelişmesi sonucu, karmaşık kristal yapıları çözmek oldukça kolaylaşmıştır. Bununla beraber kristalografın bilgi ve tecrübesi kristal yapının çözülmesine ve yorumlanmasına temel teşkil eder.

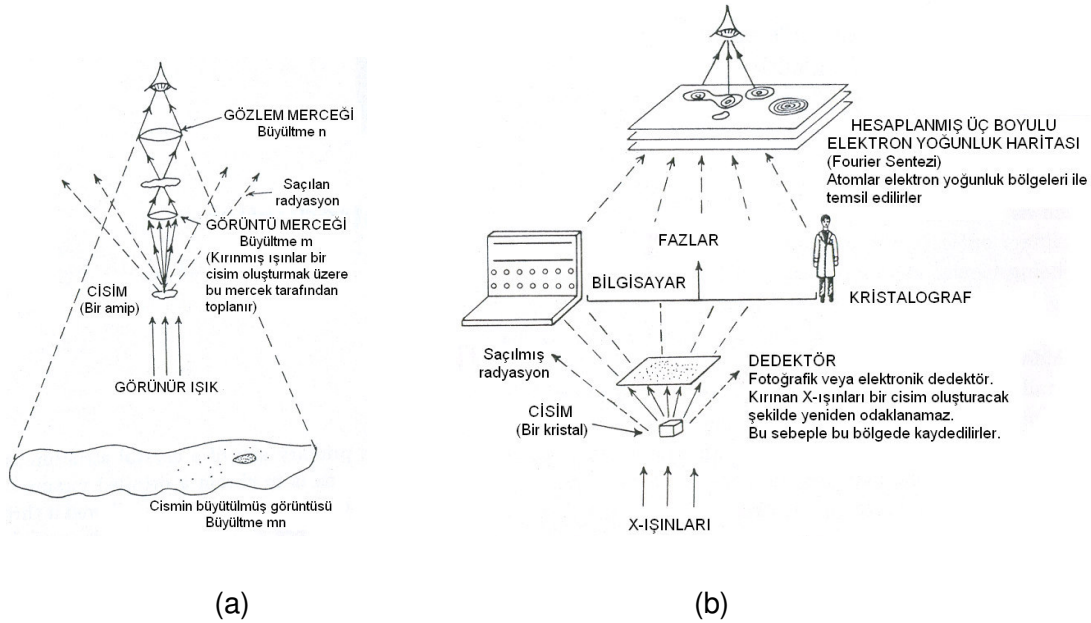
1.1. Kristalografi

X-ışınları elektromanyetik spektrumda, mor ötesi ışık ile gamma radyasyonu arasındaki bölgede (0.1 ile 100 Å) yer alır. Kristalografide kullanılan X-ışınlarının dalga boyları ise 0.5-2.5 Å aralığındadır.

Optik bir mikroskopta veya elektron mikroskobunda, cisim tarafından saçılan radyasyon, bir mercek sistemi ile toplanarak saçıcı maddenin büyütülmüş bir

¹ Bir kristalin X-ışınları ile elde edilmiş kırınım deseni, kristalin ters örgü uzayındaki görüntüsünden başka bir şey değildir.

görüntüsünü verecek şekilde birleştirilebilir (odaklanabilir) (Şekil 1.1.a.). X-ışınları da atomlar tarafından saçılır fakat, merceklerle odaklanamazlar. Kırınan X-ışınlarının birleştirilmesi bilgisayar yardımı ile kristalograf tarafından matematiksel bir hesap olan Fourier sentezi ile yapılır. Bu işlem kristal yapı çözümünün temelidir. Kırınan X-ışınlarının birleştirilmesi işlemi, kırınmış farklı demetlerin arasındaki faz ilişkileri deneysel olarak ölçülemediği için doğrudan yapılamaz (faz problemi). Bununla beraber bu fazlar bir şekilde belirlenebilirse (örn. tahminle, sonuç çıkartmakla, direkt yöntemlerle v. b.) saçıcı cismin yaklaşık bir görüntüsü elde edilebilir (Şekil 1.1.b.). Daha sonra çözölen yapı arıtılarak, atomik parametrelerin (koordinatlar, sıcaklık) en iyi değeri alması sağlanır. Arıtımın ne zaman sonlandırılacağı, ilerleyen bölümlerde incelenmiş olan, belirli bir takım testlerin sonucunda ve kristalografın tecrübesi ile anlaşılır.



Şekil 1.1. Optik bir mikroskop ile X-ışını kırınımı arasındaki ilişki.

1.2. Fosfazenler

Fosfazenler, fosfor azot bileşiklerinin bir sınıfıdır ve fosfor ile azot arasında bir çift bağ vardır (Allcock, 1972; Allcock et al., 1987). Fosfazen bileşikleri açık zincirli (acyclic) ve halkalı (cyclic) olmak üzere iki gruba ayrılır. Açık zincirli fosfazenler (R) HN=PX₃ ya da X₂P(Y)-N=PX₃ (R=alkil, X=halojen, psödohalojen, alkil, aril, alkoksi, amino, Y=O,S) genel formülleriyle, halkalı fosfazenler ise (NPX₂)_n (X=F, Cl, Br,...,n=3-8)

formülleriyle gösterilebilir. Bu yapılar, içinde $-N=PX_2-$ grubunun tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük moleküllü bileşiklerden polimerlere kadar pek çok bileşiği kapsar (Allcock et al., 1984; Fincham et al., 1986).

Açık zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler. Halkalı fosfazenler ısıyla halka açılmasını takip eden bir zincir büyümesi sonucu düz zincirli yapıya dönüşürler. Bu polimerler inorganik oldukları için yanma tehlikesi yoktur ve sıcaklığa karşı dayanıklıdır. Bazı fosfazen türevleri ve polimerleri yanmayı önleyici ve geciktirici maddeler olarak boyalara katılmaktadır. Bu bileşiklerin kemoterapik maddeler olarak kullanılabilir olması (Chernov, et al., 1959, 1960; Huizen, 1984), koordinasyon bileşiklerinin elde edilebilmesi ve fosfazen polimerlerinin hazırlanmasında çıkış maddeleri olarak kullanılabilmesi, fosfazenler üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Bazı fosfazen polimerleri lif ve iplik haline getirilebilen elastomerik maddelerdir. Bir kısım aminofosfazenlerin ise anti-karsinojenik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Chernov, et al., 1959, 1960; Huizen, 1984).

1964 yılında Allcock (Allcock, 1972) tarafından vakumda ve 250 °C' de, poli(dikloro-fosfazen) sentezlenmiş ve bundan yola çıkılarak poli(organofosfazen)'ler elde edilmiştir. O günden günümüze kadar geçen zaman zarfında taşıdığı süstitüentlere göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren poli(organofosfazen)'ler sentezlenmiştir.

Hegzaklorosiklotrifosfazen olarak da bilinen trimerik fosfazen, $N_3P_3Cl_6$, fosfazen kimyası alanında 'standart' bileşik olarak kabul edilebilir (Bullen, 1971). Çeşitli yan gruplara ve inorganik iskelete sahip polimerik fosfazen türevlerinin ve pek çok küçük organosiklofosfazenlerin hazırlanmasında potansiyel bir kullanıma sahiptir (Allcock et al., 1992; Allen, 1994). Klorofosfazenler moleküllerin kullanışlı bir sınıfı olmuşlardır, çünkü diğer süstitüe fosfazen iskeletlerinin hazırlanmasına zemin hazırlamışlardır. Organik, inorganik veya organometalik yan grupların yapıları, fosfazen polimerlerinin belirli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkilidir (Allcock et al., 1987; 1996). Bazı polimerik fosfazen türevleri, yüksek kırma indisli camlar (Olshavsky and Allcock, 1995), ferroelektrik ve çizgisel olmayan optik polimerler (Allcock et al., 1991), sıvı kristal materyaller (Allcock and Kim, 1991) ve biyomedikal materyaller (Cohen et al., 1990; Allcock, 1985) gibi yararlı olabilirler.

Siklofosfazen türevleri, inorganik ve organik kimyanın sınırındadır ve yıllardır üzerinde çalışılmaktadır (Shaw, 1980; Allen, 1991; Chandrasekhar and Nagedran, 2001).

Fosfazen türevlerinde, P-N tek ve çift bağları genellikle, sırasıyla 1.628-1.691 ve 1.571-1.604 Å aralığındadır (Allen et al., 1987).

$N_3P_3Cl_6$ nın dioller ve diaminler gibi çiftlişli ligandlarla olan reaksiyonundan, dört olası reaksiyon yolu gözlenmiştir : (i) spiro türevi verecek şekilde iki çift Cl atomunun yer değiştirmesi, (ii) ansa türevi verecek şekilde iki Cl atomunun yer değiştirmesi, (iii) bino türevi verecek şekilde fosfazen halkasının Cl atomları arasındaki moleküller arası reaksiyonlar veya (iv) sikloizgisel veya siklomatris polimerleri verecek moleküller arası kondanzasyon reaksiyonları (Dez et al., 1999; Mathew et al., 2000).

1.3. Amaç

Bu tez çalışmasında, çok donör atomlu ligandlar ile spiro-kripta- ve ansa-kripta-fosfazen türevleri sentezlenip yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca, fosfazen halkası ile birleşen ligandların sterik ve elektronik etkilerinin fosfazen halkalarını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

1.4. Yöntem

Bu çalışmada kristal yapı belirlenmesi için tek kristal kırınımı yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla; kristallerin büyük bir kısmı Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde, sadece birisi Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiş; yansıma şiddetleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde bulunan Enraf-Nonius CAD-4 ve Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan STOE IPDS II difraktometreleri ile toplanmıştır.

Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde hem $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å) ve hem de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.540596$ Å) kullanılarak 293 K de toplanan şiddetler için hücre arıtımı CAD-4 Express (Enraf-Nonius, 1994) ile yapılmış, veri indirgeme ise XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995) ile gerçekleştirilmiştir.

STOE IPDS II difraktometresinde $MoK\alpha$ radyasyonu ile 293 ve 100 K de X-AREA (Stoe & Cie, 2002) ile toplanan şiddetler için, hücre arıtımı X-AREA (Stoe & Cie, 2002) ile yapılmış, veri indirgeme X-RED (Stoe & Cie, 2002) ile gerçekleştirilmiştir.

Her iki difraktometrede de toplanan şiddetler için, kristal yapı direkt yöntemler kullanılarak SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) ile çözülmüş ve tam matris en küçük kareler yöntemi ile SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) kullanılarak arıtılmıştır. Moleküler grafikler ORTEP-3 (Farrugia, 1997) ile ve kimyasal şemalar da CHEMWIND programı ile çizilmiştir. Verileri yayına hazırlamak için, WinGX (Farrugia, 1999) yazılımı kullanılmıştır.

1.5. Kristal, Simetri Operasyonları, Simetri Elemanları

Kristaller, atom gruplarının uzayda üç boyutta periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmesi ile oluşmuş katılardır. Bir kristalin temel yapı taşına birim hücre denir, öyle ki birim hücre üç boyutta ötelenerek tüm kristal yapı elde edilebilir. Her bir birim hücre kendisine has birim hücre parametrelerine sahiptir. Çizelge 1.1' de, üç boyutta, kristal sistemleri, 14 Bravais Örgüsü ve birim hücre parametreleri listelenmiştir :

Bir birim hücre bir dörtgen prizmanın köşesini oluşturan üç vektörle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ verilir. Asimetrik birim ise, bir kristalin hiçbir simetriye (düzlem, eksen, nokta veya ötelenme) sahip olmayan benzersiz bir kısmıdır. Bir asimetrik birime, ait olduğu kristalin uzay grubu simetri operasyonlarının uygulanması ile kristalin birim hücresinin tüm içeriği ve birim hücrenin de üç boyutta ötelenmesi ile tüm kristal yapı elde edilir. Bir kristal-deki asimetrik birimler birer nokta ile temsil edilirse, bu noktaların uzaydaki düzenlenişi bir kristal örgü oluşturur. Doğada 14 farklı kristal (Bravais) örgü vardır.

Simetri operasyonları bir cismi sadece döndürerek, döndürüp tersleyerek, öteleyerek, döndürüp öteleyerek veya kaydırarak başlangıç durumundan ayırt edilemez duruma getiren hareketlerdir. Simetri operasyonlarından dönme ve dönme terslenme makros-kopik simetri operasyonları ya da nokta grubu operasyonları olarak bilinir². Nokta grubu operasyonları üç boyutta ancak 32 farklı durum (32 nokta grubu) verebilir. Nokta grubu operasyonları uygulandıkları cismin en az bir noktasını hareketsiz bırakır. Diğer yandan, dönme + ötelenme ve kayma operasyonları ise mikroskopik simetri operasyonlarıdır. Mikroskopik simetri operasyonları, nokta grubu

² Nokta grubu operasyonları 4 tanedir. Ancak, terslenme, 360° lik dönme terslenme $R(\bar{1})$ ile ve yansıma da iki katlı (180° lik) dönme ve terslenme; $R(\bar{2})$ ile de ifade edilebilir.

operasyonlarına ötelenmenin ilave edilmesi ile ortaya çıkar. 32 nokta grubuna ötelenme ilave edilip 14 Bravais örgüsüne uygulanırsa, 230 farklı uzay grubu elde edilir. Uzay grubu sonsuz yayılmış, düzenli tekrar eden bir desenle uyum içerisinde olan bir grup veya operasyonlar dizisidir. (Stout & Jensen, 1989; Glusker and Trueblood, 1972).

Çizelge 1.1. Kristal sistemleri 14 Bravais Örgü ve birim hücre parametreleri

Kristal Sistemi (Birim hücre)	Kristal (Bravais) Örgü	Birim hücre parametreleri
Kübik	Basit (P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Cisim merkezli (I)	
	Yüz merkezli (F)	
Tetragonal	Basit (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Cisim merkezli (I)	
Ortorombik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Cisim merkezli (I)	
	Yüz merkezli (F)	
	Taban merkezli (C)	
Hegzagonal	Basit (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Trigonal (Rombohedral)	Basit(P), (R)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
	Taban merkezli (C)	
Triklinik	Basit (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Çok açıktır ki, doğadaki kristallerde, birim hücre veya kristal düzlemleri yoktur. Bu kavramlar sadece kristal yapıyı açıklamakta kullanılan varsayımlardır. Bir kristali karakterize ederken birim hücre boyutları verilmelidir çünkü birim hücre boyutları bir kristalin karakteristik özelliklerinden bir tanesidir, bu durum bir varsayım olan birim hücrenin kristal yapıdaki önemini ortaya koymaktadır.

1.6. Kırınım

Radyasyon, geçirimsiz (opak) bir cismin kenarından veya dar bir yarıktan geçerken veya çizik bir yüzeyden yansırken, dalgalar sapmış gibi görünürler ve karanlık ve aydınlık bantlar (frekans bölgeleri) verirler. Bu etki en iyi şu şekilde açıklanabilir: radyasyon, yukarıda sayılan cisim, yarık veya yüzeye geldiği zaman, cismin, yarığın veya çizik yüzeyin kenarları, ikincil bir radyasyon kaynağı gibi davranarak gelen radyasyonu her yöne saçarlar. Saçılan bu dalgalar birbirleri ile girişirler. Bir yönde

saçılmış bir demetin şiddeti, o yönde saçılmış tüm dalgaların toplamından (süper pozisyonundan) belirlenebilir.

Bir cismi görebilmek için, cisimden daha küçük dalga boyu ile cisim “aydınlatılmalıdır”. Bir cisim radyasyonla aydınlatıldığında, cisimden saçılan dalgalar birleştirilerek, cismin görüntüsü oluşturulur. Görünür bölgede, bazı cisimler gözün algılayamayacağı kadar küçük olabilir. Bunlar da mikroskopla veya elektron mikroskobu ile (6×10^{-4} cm ye kadar) görülebilir. Mikroskoplarda cisim tarafından saçılan radyasyon bir mercekle tarafından toplanıp birleştirilerek, cismin bir büyütülmüş görüntüsünü verir (bkz. Şekil 1.1.a.). Yukarıdaki tartışmaya göre, moleküller “ince yapıyı” görebilmek için, atomların boyutuna eşit veya daha küçük dalga boylu bir “ışık” kullanılmalıdır. X-ışınları dalga boyları 0.1-100 Å ile bu tarife uyar. X-ışınları kırınımı ile kristal yapı analizinde dalgaboyu (0.5-2.5) Å olan dalgalar kullanılmaktadır. X-ışınları periyodik tabloda Cr ve Mo arasındaki hedeflerin hızlı elektronlar (10-50 keV) ile bombardımanı sonucu elde edilir. Görünür ışığın cisimlerden saçılması gibi, X-ışınları da atomların elektronlarından saçılır. Ancak, saçılan X-ışınları görünür ışığın saçılmasındaki gibi merceklerle birleştirilerek (odaklanarak), atomlar görülemez. Birleştirme işlemi ileride açıklanacak olan Fourier sentezi ile yapılır (Şekil 1.1.b.).

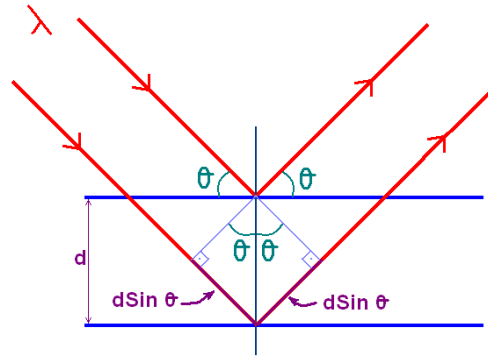
Herhangi bir cisim tarafından saçılan radyasyon, o cismin kırınım deseni olarak adlandırılır. Belirli bir yönde saçılan radyasyon desenin açısal dağılımı ile, saçıcı cismin boyutları, ters orantılıdır. Yani daha küçük bir cisme ait saçılmış demetin açısal dağılımı daha büyük olur. Bunun tersi de doğrudur.

1.7. Bragg Yasası

von Laue, Friedrich ve Knipping ile 1912’ de kristallerden X-ışınlarının kırınımını keşfetmişlerdir. Öte yandan, W. L. Bragg, babasıyla ilk kristal yapılar üzerinde çalışırken, 1913’ de önemli bir sonuç buldu. Saçılan radyasyonun açısal dağılımı, kristal örgünden geçen düzlemlerden yansımış gibi davrandığı varsayılarak açıklanabilmekteydi. Bu yansıma, gelme ve yansıma açılarının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzer. Bragg eşitliği :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

dır. Burada λ kullanılan radyasyonun dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren bir tamsayı, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe θ ise, hem radyasyonun geliş, hem de saçılma (yansıma) açısıdır. Düzlemlerden saçılan X-ışınları, gelen X-ışınlarına göre 2θ sapmış gibi düşünülebilir. Bu eşitlik, düzlemlerden yansıyan ışınlar (dalgalar) arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katları olduğu zaman yansımanın oluşacağını söyler Bu durumda her iki ışın da eş fazlıdır. Bragg yasası şematik olarak Şekil 1.2' de açıklanmıştır.



Şekil 1.2. Bragg yasasının açıklanması

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

Burada sonuçlar bölümünde verilen kristal yapıların aydınlatılmasında kullanılan kırınım metreler ve yöntemler tanımlanmıştır.

2.1. Enraf-Nonius CAD-4 Kırınım metresi

CAD-4 kırınım metresi, dört bağımsız açısal harekete sahiptir ve bir kappa gonyometresi vardır. Kappa gonyometresi kristali kırınım metresinin merkezinde tutan gonyometre başlığını taşır. CAD-4 kırınım metresinin çalışma geometrisi Şekil 2.1' de gösterilmiştir.

Sistem, (hkl) düzlemlerinden yansıma şiddetlerinin hassas bir şekilde toplanması amacıyla geliştirilmiştir ve MicroVAX 3100 bilgisayar kontrollü olup, dört bağımsız açısal harekete sahiptir : ϕ (phi), ω (omega), θ (theta) ve κ (Kappa). CAD-4 kırınım metresinin en önemli parçası, kristali kırınım metresinin merkezinde tutan ve üç dönü eksenine sahip olan kappa gonyometresidir. Kappa gonyometresi, üç dönü ek-

seni ile ilgili, üç kısmın bir bileşiminden oluşur. Tüm eksenler, kırınımometrenin merkezinde kesişirler. Gonyometre başlığı, phi eksenine üzerine yerleştirilmiştir, kappa bloğu tarafından taşınır ve dönme açısı, (Φ) olarak adlandırılır. Kappa bloğu ise, omega bloğu tarafından taşınır ve kappa eksenine (Φ) etrafında döndürülebilir. Omega bloğu ise, kırınımometrenin alt plakası tarafından taşınır ve omega eksenine

(Ω) etrafında döndürülebilir. Omega ve kappa eksenleri arasındaki açı 50° dir. Kırınımometrenin merkezinden omega eksenine dik olan düzlem, yatay düzlem olarak adlandırılır. Kırınmış X-ışınlarının konumları ve şiddetleri bu düzlem üzerinde kaydedilir. Bu yüzden ana ışın bu düzlem üzerindedir ve gonyometrenin merkezine yönelmiştir. Gonyometrenin merkezinden X-ışını kaynağına yönelmiş olan vektör, X, Y, Z kartezyen koordinat sisteminin X-eksenidir. Z eksenine, omega eksenine dik yönelmiştir ve Y- eksenine de sağ-el eksen takımını tamamlar (Şekil 2.1.).

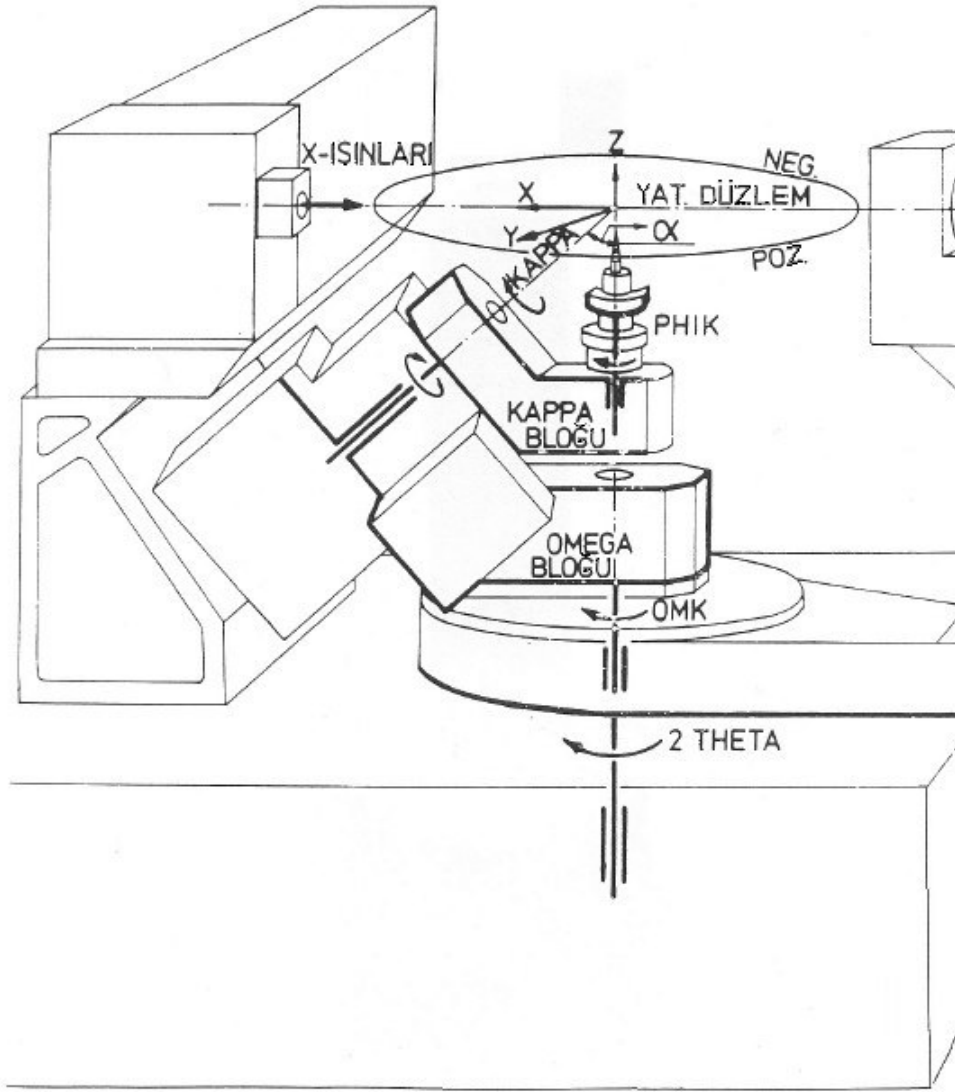
Gonyometreye ek olarak, kırınımometre, dedektörü taşıyan bir 2θ (2Θ) eksenine sahiptir. 2θ eksenine, omega eksenine ile çakışır. Kappa, omega ve 2θ eksenlerinin sıfır konumları, cihazın geometrisi ile belirlenir.

2.2. CAD-4 Kırınımometresi ile Veri Toplanması

CAD-4 Kırınımometresinde gerekli tüp akımı ve hızlandırma gerilimi ayarlanır ve kırınımometre “remote” konumuna alınır. Ardından VAX sistemine “CAD-4 Express” programı çalıştırılır. Programda “Compound” menüsünde kristalle ilgili bilgiler, kristalin boyutları ve veri toplama ile ilgili diğer ayrıntılar girildikten sonra veri toplamaya başlanır. Bu en kolay “MAIN MENU” den “GO” komutu seçilerek olur. Bu komut tamamlandıktan sonra, “bileşik ismi.DAT” isimli bir dosya oluşturulur. Bu dosya WinGX programında yapı belirleme programının girdi veri dosyasıdır.

CAD-4 te veri toplama işlemindeki temel yapı taşları şunlardır:

- i. Yansımaların belirlenmesi.
- ii. Bulunan yansımalar için, matris operasyonlarıyla uygun dönüşüm matrisi ve örgü sisteminin bulunması.
- iii. Veri toplamaya hazırlık (hücre iyileştirilmesi, kabuk ölçümleri v.b.).
- iv. Veri toplanması
- v. Psi scan gibi ek ölçümler.



Şekil 2.1 . CAD-4 kırınım metresinin çalışma geometrisi.

2.3. CAD-4 dan Elde Edilen Veriler

CAD-4 kırınım metresi, CAD-4 EXPRESS programı tarafından kumanda edilir. CAD-4 EXPRESS ortamında, toplanan veriler aşağıdaki dosya uzantıları ile kayıt edilirler:

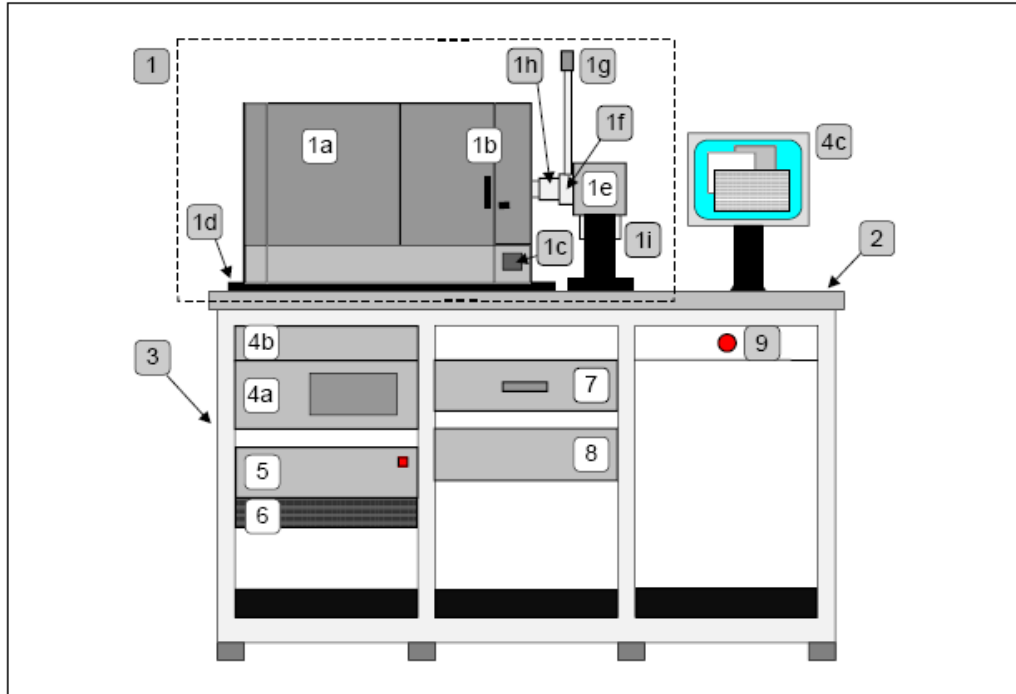
- i. “_COL.DAT”
- ii. “_PSI.DAT”
- iii. “.OUT”
- iv. “_SPACE .OUT”

Veri toplanmasından sonra söz konusu dosyalar VAX sisteminden bir PC ye transfer edilerek oradan da bir diskete kaydedilir ve WinGX’ de yapı belirlenir.

2.4. STOE IPDS II Kırınım metresi

STOE IPDS II, katı örneklerin hızlı karakterizasyonu için geliştirilmiş bir otomatik kırınım metresidir. 34 cm' lik büyük bir dairesel görüntü plakasına sahiptir. PC üzerinden, Windows NT ile çalışacak şekilde dizayn edilmiştir. Genellikle tek kristal örneklerin karakterizasyonu için kullanılır. Küçük molekül yapıların karakterizasyonunda MoK_α radyasyonu kullanır. Şekil 2.2' de ölçümlerin alındığı IPDS II kırınım metresi görülmektedir, şekilde :

1. IPDS II cihazı
 - a. Gonyometre ve tarayıcıyı içeren radyasyon koruma yuvası
 - b. Bölme (kilitlenebilir)
 - c. Örnek aydınlatması için kadran
 - d. Hizalama için alt plaka
 - e. X-ışını tüpü ve yuvası
 - f. X-ışını panjuru
 - g. Panjur ışığı
 - h. Monokromatör
 - i. Güvenlik devresi
2. Tezgah
 3. Sistem rafları (19'')
 4. Kırınım kontrolü için PC ve ana şalter
 - a. PC
 - b. Tuş takımı ve fare
 - c. Monitör
 5. Arabirim ve şalter
 6. Toz filtreleri ve fanlar
 7. Çekmece
 8. Jeneratör
 9. Acil durum kapatma düğmesi



Şekil 2.2. Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II).

Öte yandan Şekil 2.3' te ise IPDS II sisteminin kırınım metre bölümü tanıtılmıştır. Burada:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Görüntü plakası (GP) | 7. Kolimatör |
| 2. Okuyucu kafa | • Kolimatör tutucusu |
| 3. Ana ışın tutucusu | • Ek sabitleme vidası |
| 4. Silici ışıklar | • Güvenlik düğmesi |
| 5. Örnek aydınlatması için iki lamba | 8. Omega ekseni (düşey dönü) |
| 6. Video kamera | 9. Phi ekseni (örneği döndüren eğik eksen) |
| • Kamerayı hareket ettirmek için sap | 10. Gonyometre başlığı |
| • Optik kısmı | 11. GP taşıyıcısı |

Kırınım metrenin en önemli kısmı olan görüntü plakası (GP), 34 cm çapındadır, 15 mm koruyucu bir tabaka ile kaplanmış, 0,3 mm' lik kalın bir BaFBr:Eu²⁺ tabakası içerir. GP bir stepper motora bağlıdır ve motor ekseni etrafında dönebilir.

Okuyucu kafa: GP üzerinde depolanan bilgiyi okumaya yarayan opto-elektronik cihazdır. Bir fotoçoğaltıcı, mavi ışınımı algılar ve onu elektrik sinyaline dönüştürür.



Şekil 2.3. IPDS II Kırınım metresi.

Silici ışıklar: Halojen lambaların parlak ışığı ile her bir taramadan sonra her GP üzerindeki bir görüntüye ait kırınım bilgisini siler.

Video kamera: Kristal yönlendirilmesi içindir. Görüntüler, Facelt Video programı ile incelenebilir.

Kolimatör: İnce metal bir tüptür ve çapı 0.5 ile 0.8 mm dir. Kolimatör monokromatize edilmiş ana X-ışınları arasındaki ıraksaklığını azaltır.

İki eksenli gonyometre: STOE IPDS II bir iki eksenli gonyometreye sahiptir. Bunlar Omega ve Phi eksenleridir. Bir stepper motor her iki eksen de çevirmek için kullanılır.

Omega eksen: Gonyometreyi düşey eksen boyunca döndürmek için kullanılır (Menzil :0-180°).

Psi Eksen: Omega eksenine göre 45° lik açıda eğik konumlandırılmıştır.

Gonyometre başlığı: Phi eksen üzerine yerleştirilmiştir. Menzili -360° ile 360° arasındadır.

GP taşıyıcısı: Bu birim tarayıcının tüm aksamını taşır. (GP lazer diyotlu okuyucu kafa, silici halojen lambalar v. b.). Stepper motor yardımıyla örnekle GP arasındaki mesafe yüksek duyarlılıkla ayarlanabilir.

2.5. STOE IPDS II Kırınımmetresi İle Veri Toplaması

1. Jeneratör yüksek gerilimi istenilen değere ayarlanır. Örneğin Mo tüp için 50 kV/40 mA.
2. Örnek gonyometre başlığına yerleştirilir.
3. Örnek video kameranın merkezine çakışacak şekilde ayarlanır.
4. Ön kapak kapatılır.
5. Omega eksen, phi eksen, taşıyıcı, başlık, GP nin silinmesi için ilgili beş motor çalıştırılır “.
6. “X-Area” programında, yeni bir dosya açılır.
7. ‘Instrument’ ve ‘Measure’ kısımlarına girerek ‘Run list’ penceresinden ‘Start’ a basılır. Çıkan yürütme listesi (programın sorduğu şekilde) ta-

mamlanır.

8. Veri toplanması esnasında, her bir görüntünün (frame) pozlanması otomatik olarak yapılır.
9. Sabit disk üzerinde her bir görüntü bir dosya olarak kaydedilir. Görüntüler, bir veri analiz bilgisayarına transfer edilerek, burada değerlendirilir.
10. Eğer ölçümden sonra bir nümerik soğurma düzeltmesi yapılacaksa, kristalin şekli belirlenmelidir. (Function, instrument, Control panel, there Facelt Video Start). Bu işlemin öncesinde, bir pik araştırması ve pik-piklerin doğru bir biçimde indislenmesi gereklidir.
11. Örnek çıkartılır ve yenisi takılır.

Tarama esnasında, GP hızla döner, bu arada okuyucu kafa da GP nin kenarından merkezine doğru hareket ederek okuma yapar. Pozlandırmadan sonra GP yi taramak için IPDS II bir diyet lazerle donatılmıştır. Söz konusu diyet 670 nm dalgaboyunda lazer ışığı yayar. Bu lazer, IPDS II nin görüntü plakası üzerine yönlendirilmiştir.

2.6. Görüntü plakası (GP)

Görüntü plakası BaFBrEu²⁺ kristalleriyle kaplanmış bir esnek polyester plakadır. X-ışınlarına maruz bırakılan plakada BaFBr' daki elektronlar tuzaklanarak 'F-merkezleri' ve Eu²⁺ da tuzaklanmış holler oluştururlar. F-merkezleri yaklaşık 600 nm civarında bir soğurma bandına sahiptir. Bu nedenle X-ışınlarıyla ışınlanmış GP taraması esnasında bir Ne-He lazer (633 nm) tuzaklanmış elektronların iletim bandına serbest bırakılmasını sağlar. Tuzaklanmış elektronlar, Eu²⁺ nın tuzaklanmış holleri ile birleşirler. Bu sırada aradaki enerji farkına karşı gelen dalga boyu olan yaklaşık 400 nm' de bir ışınma oluşur. Bu olay foto-uyarımlı ışıldama olarak bilinir. Yayınlanan 400 nm' lik mavi ışık okuyucu kafa tarafından bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderilerek, burada şiddetler dijitalize ve integre edilerek bilgisayar ortamına kaydedilir. Böylece bir kristale ait kırınım verileri dijital fotoğraflama yardımıyla kaydedilmiş olur. Görüntü plakasının işlevi bu şekildedir. Tarama yapan kafa (okuyucu kafa) üzerinde hem F-merkezlerini ışınlayan Ne-He lazer hem de okuma yapan detektör bulunur. Okuyucu kafa önce lazerle GP' nı ışınlar daha sonra yayınlanan mavi ışığı okur. Görüntü plakasının üzerindeki bir görüntüyü saklama süresi yaklaşık on saattir ve görüntü plakasının X-ışınlarına olan hassasiyeti, bir fotoğraf filiminden 1000 kat daha fazladır. GP üzerinde bir görüntü verisinin büyüklüğü 5 MB' tır. Bir kristal yapı analizi için

kırınım metre ile 180 ila 300 görüntüye ihtiyaç vardır. Dolayısıyla bir kristal için 0.9 ila 1.5 GB lık bir veri alanı gereklidir. Görüntü plakası üzerindeki kırınım verileri görünür ışıkla silinir. Silinme işleminden sonra bir diğer görüntü alınabilir. Öte yandan, eğer istenirse görüntü plakasının üzerindeki her bir yansımanın verdiği görüntü noktasının (yansıma) profili de incelenebilir. Görüntü noktaları arasındaki uzaklıktan birim hücre parametreleri hesaplanır. Dolayısı ile GP üzerindeki görüntü noktalarının konumlarından birim hücre parametreleri ve görüntü noktalarının şiddetlerinden de birim hücredeki atomların kesirsel koordinatları bulunur.

2.7. CAD-4 ve STOE IPDS II Kırınım metrelerinin Karşılaştırılması

CAD-4 kırınım metresinde kristalden saçılan X-ışınları dedektör tarafından sıra ile teker teker toplanır. Bu sebeple, veri toplama hızı bu tip kırınım metrelerde önemlidir. Örneğin Enraf-Nonius CAD-4 kırınım metresi, saatte 100 veri toplayabilmektedir. 4800 yansıma sahip bir kristale ait tüm verilerinin toplanabilmesi için toplam 2 gün gereklidir. STOE IPDS II kırınım metresi saatte 2000 yansıma toplayabilmektedir. Öte yandan, topladığı yansıma sayısı da fazladır. Oysa CAD-4 kırınım metresinde, yansımalar seçilerek toplanır ve belli bir eşik değerinin altındaki yansımalar dikkate alınmaz, buna karşılık STOE IPDS kırınım metresinde, yine bir eşik değeri tanımlanabilmesine karşın, hassasiyet çok büyük (bir fotoğraf filiminden 1000 kat daha fazla) olduğundan, bir kristale ait pek çok yansıma toplanır. Örneğin tipik bir kristal 40000 yansıma sahip olabilir ve STOE IPDS kırınım metresi ilgili kristale ait yansımaları 1 günden daha kısa bir zaman içerisinde toplayabilir.

2.8. Kristal Yapının Gün Işığına Çıkartılması

Sentezlenmiş bir kristalin atomik yapısının gün ışığına çıkartılması demek, bir anlamda, kristaldeki atomların koordinasyonunun (bağlanma şekillerinin) fotoğrafının, atomları görecekte şekilde, çekilmesidir. Diğer bir deyişle, asimetric birimdeki atomların konumlarının birim hücre eksenlerine göre belirlenmesi anlamını taşır.¹

¹ Atom koordinatları genellikle 0 ile 1 arasında verilir, çünkü, koordinatlar hesaplanırken birim hücre eksenleri 1 birim uzunlukta normalize edilir. Öte yandan eğer birim hücre parametreleri (a, b, c) biliniyorsa, ilgili koordinatın (x, y, z) ilgili bileşeni (örn. "x") birim hücrenin ilgili eksen parametresi ile (örn. burada "a") çarpılarak, ilgili atomun içinde bulunduğu birim hücrenin a eksenine göre gerçek konumu belirlenebilir. Aynı atomun diğer koordinatları ("y" ve "z") için de benzer işlemler yapıp, atomun birim hücre içerisindeki konumu belirlenir. Birim hücre içerisindeki diğer atomların konumları da benzer şekilde tanımlanır.

Asimetrik birime, kristalin ait olduğu uzay grubu operasyonu uygulanarak, birim hücredeki atomik düzenleniş (hangi atomdan birim hücre içerisinde kaç tane ve nerede olduğu), birim hücre de üç boyutta ötelenerek, tüm kristal tanımlanabilir. Böylece sentezlenmiş bir kristalin iç yapısı gün ışığına çıkartılmış olur. Bunu gerçekleştirmek için aşağıdaki işlemler sırasıyla yapılmalıdır :

- 1) Kristalin seçimi, kırınımometreye yerleştirilmesi ve merkezlenmesi.
- 2) Kırınım şiddet açılarının (Bragg açılarının) ve şiddetlerinin ölçülmesi.
- 3) Kırınım şiddetlerine etki eden faktörler ve verilerin indirgenmesi
- 4) Faz problemi ve kristal yapının çözülmesi (deneme yapısı)
- 5) Deneme yapısının arıtılması (Fourier ve en küçük kareler yöntemleri) ve kristal yapının doğruluğu.

Beşinci adımın sonucunda kristal yapının gün ışığına kavuşturulduğu söylenebilir.

2.8.1. Kristal Seçimi Kırınımometreye Yerleştirilmesi ve Merkezlenmesi

Bir kristal yapının aydınlatılması için temel şart iyi bir kristal seçimidir. Kristal seçiminde iki kriter göz önünde bulundurulur.

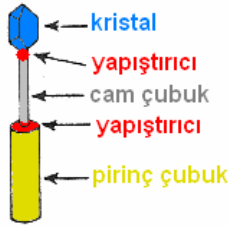
- 1) Kristal tek tip bir iç yapıya sahip olmalıdır. Kristal bir tek kristal olmalıdır, ikizlenmiş ve mikroskobik boyutlarda küçük kristalciklerden oluşmuş olmamalıdır. Kristalde çatlaklar olmamalıdır.
- 2) Kristal seçiminde ikinci önemli kriter ise kristalin boyutları ve şeklidir. Tek kristal seçiminde, kristal boyutları homojen X-ışını boyutlarını geçmeyecek şekilde seçim yapılmalıdır.

Bir kristalden kırınan ışınların keskinliği, kristal içerisindeki madde miktarı arttıkça, artar. Bu sebeple olabildiğince büyük kristal seçilmek istenir. Ancak kristal boyutları büyüdükçe, X-ışınlarının kristaldeki soğurulma miktarı da artar. Bu sebeple bir en iyi (optimum) kristal kalınlığı vardır; en iyi kristal kalınlığı:

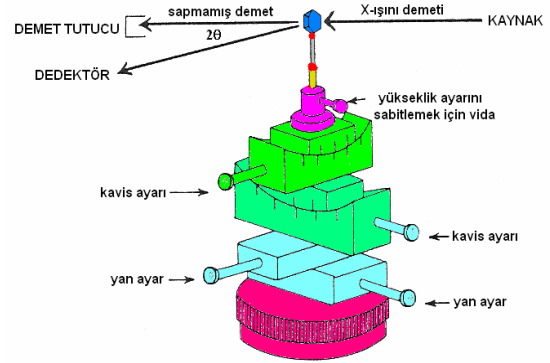
$$t_{\text{en iyi}} \leq \frac{2}{\mu} \quad (2.1)$$

olmalıdır. t_{en} iyi, lineer soğurma katsayısı (μ) ile ters orantılıdır. Örneğin MoK_{α} radyasyonu altında, organik moleküller için μ ; 1 cm^{-1} in altındadır. Öte yandan CuK_{α} radyasyonu altında, ise $\mu < 10 \text{ cm}^{-1}$ dir. Yapıda ağır atom mevcutsa soğurma da artacaktır. Bu sebeple, organik moleküller içeren kristallerde MoK_{α} radyasyonu kullanmak daha avantajlıdır.

Kristal seçildikten sonra gonyometre başlığına yerleştirilerek kristalin merkezlenmesi için ortam sağlanır. Bunun için seçilmiş olan kristal Şekil 2.4' teki gibi yapıştırılır. Ardından pirinç çubuk gonyometre başlığına yerleştirilir Gonyometre başlığı üzerindeki yan ve kavis ayar vidaları ile kristal kırınımometrenin X-ışınları demetine optiksel olarak merkezlenir. (Şekil 2.5.).



Şekil 2.4. Kristalin yapıştırılması



Şekil 2.5. Tipik bir gonyometre başlığı üzerine kristalin tespiti.

2.8.2. Kırınım Şiddet Açılarının (Bragg Açılarının) ve Şiddetlerinin Ölçülmesi

Bir kristale ait kırınım deseninden iki tür bilgi elde edilebilir. İlki kırınım açıları, ikincisi de kırınım şiddetleridir. Kırınım açılarından kristalin birim hücresine ait birim hücre parametreleri, kırınım şiddetlerinden ise, atomların birim hücre içerisindeki konumları birim hücre eksenlerinin kesri cinsinden belirlenir.

Kırınım şiddet açılarının ölçülmesi, bir kristal için büyük önem taşır, çünkü, bir kristale ait kırınım şiddetlerinin açısal dağılımından, kristalin birim hücre parametreleri (a , b , c , α , β , γ) belirlenir.

CAD-4 ilk önce, kristalin verdiği yansılardan, Bravais örgüsünü belirler (bkz. Çizelge 1.1.). Böylece, hangi birim hücreye ait parametrelerin belirlenmesi gerektiği

ortaya çıkar. CAD-4 bunun için hafızasında kayıtlı olan, tüm uzay gruplarına ait, sistematik yansıma koşulları ile, kristalden topladığı ve indislediği yansımaları karşılaştırır. Ardından, ilk 15 (kristal kaliteli ise) veya 25 yansımadan en küçük kareler yöntemini kullanarak birim hücre parametrelerini hesaplar. Böylece birim hücrenin şekli ve parametreleri belirlenmiş olur. Birim hücre parametreleri şu şekilde belirlenir : Bragg yasası Eş. 1.1' de tanımlanmıştır. $n = 1$ için;

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.2)$$

olduğu gösterilebilir. Ortogonal bir sistemde (ortorombik, tetragonal ve kübik) düzlemler arası mesafe Eş. 2.3. ile verilir :

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Saçılma açısı ölçülerek hesaplanan düzlemler arası mesafeden; birim hücre parametreleri hesaplanır.

Kristalin birim hücre parametreleri belirlendikten sonra, birim hücre hacmi, V hesaplanabilir. Kristalin X-ışını yoğunluğu D_x , bileşiğin formül ağırlığı M de biliniyorsa bu durumda Eş. 2.4' te verilen deneysel X-ışını yoğunluğundan Z yani birim hücredeki molekül sayısı bulunabilir.

$$D_x = \frac{ZM}{N_A V} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (2.4)$$

Burada N_A Avogadro sayısı (6.02×10^{23} atom/mol), V birim hücre hacmi (m^3) dir. Z yi belirlemek için bir diğer yol da; Eşitlik 2.5' i kullanmaktır. Çünkü her bir bağ (n) yaklaşık 10 Å^3 lük bir hacim kaplar.

$$Z = \frac{V}{10n} \quad (2.5)$$

Kırınım şiddetlerinin ölçülmesi fotoğrafik veya elektronik metotlarla yapılabilir. Şiddetleri ölçmek için, CAD-4 kırınımşiddetölçerinde (Bölüm 2.1.) bir sintilasyon sayacı, STOE IPDS II kırınımşiddetölçerinde (Bölüm 2.4.) ise bir alan detektörü kullanılır.

2.9. Kırınım Şiddetlerine Etki Eden Faktörler ve Verilerin İndirgenmesi

2.9.1. Kırınım şiddetleri

Bir kristal X-ışını demeti ile ışınlıandığında, yapıdaki her bir elektron enerjisinin yalnızca, küçük bir kısmını saçır. Bir elektron üzerine gelen X-ışınlarını tüm doğrultularda saçarsa da, saçılan demetin şiddeti, saçılma açısına bağlıdır ve:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m_e^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada e , elektronun yükü ve m_e de kütlesidir. c ışık hızı, $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ da saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusundaki açıdır. r ise, elektrondan (saçılma merkezi) olan uzaklıktır. I_0 elektrona gelen radyasyonun şiddeti, I elektrondan r uzaklıkta, saçılmış olan radyasyonun şiddetidir. Eş. 2.6. bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemidir. e , r , m_e ve c sabitlerinin değerleri yerlerine konursa, saçılan demetin, gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür. Saçılan demet, ileri ve geri yönlerde, gelen demete göre dik doğrultudakinden daha kuvvetlidir.

Bir kristal yapıda, X-ışınlarını saçan sadece atomların elektronlarıdır. Elektronlar, atomların hacimlerinin büyük bir kısmını oluştururlar. Bir yansıma için, bir atomun saçma gücü, atomik saçılma faktörü f_0 ile verilir. Bir atomun X-ışınlarını saçma gücü aynı koşullardaki bir elektronun saçma gücüne göre ölçülür.

Bir birim hücrede bulunan tüm atomların belirli bir yönde saçmış oldukları toplam X-ışınları genliğinin, aynı koşullardaki bir elektronun saçmış olduğu toplam X-ışını genliğine oranı yapı faktörünün büyüklüğü $|\vec{F}|$ olarak tanımlanır. Bir başka ifade ile yapı faktörü, $F(hkl)$ bir birim hücrenin (hkl) düzlemlerinden saçmış olduğu toplam X-ışını dalgasıdır. Bu sebeple yapı faktörü:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_{0j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.7)$$

dir. Burada f_{0j} , j. atomun atomik saçılma faktörüdür.

Bu dalga'nın, $\vec{F}(hkl)$ bir genliği ve bir de fazı vardır (Eş. 2.9. ve 2.10.).

$$\vec{F}(hkl) = |\vec{F}(hkl)| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.8)$$

Bu vektörün büyüklüğü (dalga'nın genliği) :

$$|\vec{F}(hkl)| = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

ve birim hücrenin orijinine göre fazı da;

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{B}{A} \right) \quad (2.10)$$

dır. Saçılan dalga'nın şiddeti, dalga'nın genliğinin karesi, $|\vec{F}(hkl)|^2$ ile orantılıdır. A ve B sırasıyla,

$$A = \left(\sum_{j=1}^N f_j \cos \delta_j \right) = |\vec{F}| \cos \alpha \quad (2.11)$$

$$B = \left(\sum_{j=1}^N f_j \sin \delta_j \right) = |\vec{F}| \sin \alpha \quad (2.12)$$

dir. Eğer, birim hücre içerisinde, hangi cins atomdan kaç tane olduğu ve bu atomlardan saçılan dalgaların birim hücre orijinine göre fazları da biliniyorsa yapı faktörüne ait A ve B bileşenleri hesaplanabilir. Öte yandan, birim hücrede bir (x,y,z) noktasında bir (hkl) düzleminde bulunan bir atomun birim hücrenin orijinine göre saçacağı dalga'nın fazı:

$$\delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.13)$$

dir. Eş. 2.13., Eş. 2.11 ve Eş. 2.12' de yerleştirilirse:

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.14)$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.15)$$

olur. Burada, toplam birim hücre içerisindeki tüm atomlar üzerinden alınarak hesaplanmıştır. $|\vec{F}(hkl)|$ sadece birim hücredeki atomların bağıl konumlarına bağlıdır, fakat f_0 hariç, çünkü f_0 saçılma açısından belirlenir ($\sin 2\theta/\lambda$). Saçılma açısını belirleyen ise, birim hücre boyutlarıdır. Bununla beraber birim hücre boyutları, A ve B eşitliklerinde gözükmez.

Birim hücre orijinini seçerken yapılan bir kayma, her bir atomun faz açısına (Eş. 2.14. ve 2.15.) sadece bir sabit ekler yani α açısının artmasına ya da azalmasına yol açar, ancak $|\vec{F}(hkl)|$ değeri değişmez. Bu da $|\vec{F}(hkl)|^2$ ile orantılı olan şiddetin değişmeyeceğini ortaya koyar. Bu sebeple, şiddetler birim hücre orijininin seçiminden bağımsızdır.

Bir kristalin hkl yansımalarına karşı ölçülen şiddetler; bir takım fiziksel ve geometrik faktörler tarafından etkilenir. İlgili faktörler bu bölümde incelenmiştir. Bu faktörlerin şiddetler üzerine olan etkilerinin düzeltilmesi veri indirgenmesi bölümünde açıklanmıştır.

2.9.2. Lorentz Faktörü (L)

Bir kristalin yansıma verebilmesi için, Bragg yasasını sağlaması gerekir. Bir diğer ifade ile; λ kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu olmak üzere, kristalin ters örgü noktaları $(1/\lambda)$ yarıçaplı yansıma (Ewald) küresini kesmelidir. Bu koşulu sağlamak için kristal eksenini etrafında döndürülür. Dönme esnasında yansıma küresini $(1/\lambda)$ ' da kesen pek çok ters örgü noktası belli açılarda Bragg yasasını sağlar ve kristal söz konusu açılarda yansıma şiddetleri verir.

Dönme hızına bağlı olarak, her bir ters örgü noktası farklı çizgisel hızlara sahiptir. Dönme eksenine daha uzak mesafedeki ters örgü noktaları daha yakında olanlara kıyasla daha hızlı dönerler. Bu, uzak mesafedeki ters örgü noktalarının yansıma noktasından daha hızlı geçmesi anlamına gelir, bu sebeple verdikleri şiddet değerleri, yakın noktadakilere kıyasla daha zayıf olur. Bu deneysel ölçüm yönteminden kaynaklanan bir hatadır ve Lorentz faktörü ile düzeltilir. Sadece dönüden kaynaklanan Lorentz faktörü şu şekilde tanımlanır :

$$L \propto \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.16)$$

2.9.3. Polarizasyon Faktörü (P)

Kristale gelen X-ışınları polarize değildir, fakat kristalden yansıdıktan sonra polarize olurlar, bu sebeple şiddetleri azalır. Polarizasyondaki bu azalma Eş. 2.6' daki:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.17)$$

çarpanı (polarizasyon faktörü) ile düzeltilir. Saçılma açısı, θ arttıkça polarizasyon etkisi azalır.

2.9.4. Lorentz-Polarizasyon Faktörü (L_p)

Dönüden ve kutuplanmadan kaynaklanan bu iki etki birleştirilerek Lorentz-polarizasyon (L_p) faktörü elde edilir. L_p faktörü, çeşitli kırınım geometrileri için, International Tables for X-Ray Crystallography Volume B' de verilmiştir.

2.9.5. CAD-4 için Lorentz-Polarizasyon Faktörü

CAD-4 difraktometresinde, örnekten (kristalden) başka, kutuplanmaya katkıda bulunan bir diğer etki de, kristal monokromatörden gelmektedir. Gelen X-ışını demeti önce kristal monokromatörden yansıtılır bu sırada polarize olur. Daha sonra örnek tarafından tekrar yansıtılır ve bu sırada bir miktar daha polarize olur. CAD-4 difraktometresinde, 2θ eksenine dik bir monokromatör için Lorentz-polarizasyon faktörü :

$$L_p = \text{PERF} \frac{[(\cos 2\theta_m)^2 + (\cos 2\theta_c)^2]}{[1 + \cos 2\theta_m]} + (1 - \text{PERF}) \frac{[1 + \cos 2\theta_m + (\cos 2\theta_c)^2]}{[1 + \cos 2\theta_m]} \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (2.18)$$

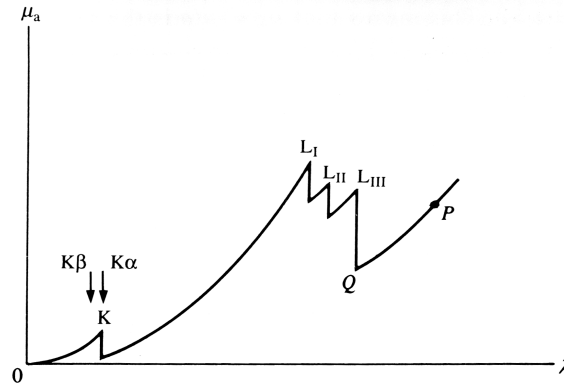
eşitliği ile verilir. $2\theta_m$ monokromatör kristalin 2θ açısıdır (Mo için 12.2° ve Cu için 26.6°), $2\theta_c$ ise ölçülen kristale ait 2θ açısıdır. PERF monokromatör kristalin mükemmellik faktörüdür ve 0.0 ile 1.0 arasında değer alır. İyi (ideal) bir kristal monokromatör için değeri 1.0 dır. Sistemde değeri 0.5 olarak ayarlanmıştır.

2.9.6. Soğurma Faktörü (A)

I_0 şiddetindeki bir radyasyon madde içerisinde x kadar yol aldığı anda, şiddeti I' ya iner:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.19)$$

Bilinen bileşime sahip malzemeler için μ hesaplanabilir. Öte yandan bir elemente ait μ_a nın λ ya bağlı değişimi Şekil 2.6' daki gibidir. Nikel için, CuK_α ve CuK_β dalgaboyları gösterilmiştir. Soğurma kenarları arasındaki eğri:



Şekil 2.6. Tipik bir element için, atomik soğurma katsayısının λ ile değişimi.

Eğri soğurma kenarları arasında:

$$\mu_a = CZ^4 \lambda^{-\frac{5}{2}} \quad (2.20)$$

formuna yakındır. λ radyasyonun dalga boyu, Z burada maddenin atom numarası, C de iki bitişik soğurma kenarının doğasına bağlı bir sabittir. Diğer yandan,

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \frac{M}{N_A} = \mu_n \frac{M}{N_A} \quad (2.21)$$

olduğu gösterilebilir. Burada $\mu_n = \mu/\rho$ kütle soğurma katsayısıdır Tek bir elementten oluşmuş madde için türetilmiş olmasına rağmen, kütle soğurma katsayısı, karışık maddeler ve bileşikler için de kullanılabilir. İlgili bileşiğe ait, yoğunluk da biliniyorsa, bileşiğe (ya da karışıma) ait çizgisel soğurma katsayısı hesaplanabilir. Elementler için, kütle soğurma katsayıları “International Tables for X-Ray Crystallography” Volume C’ de listelenmiştir.

Geçirgenlik (G) ise, şiddetteki azalma ile aynı anlamı taşır, çünkü :

$$G = \frac{I}{I_0} \cong A \quad (2.22)$$

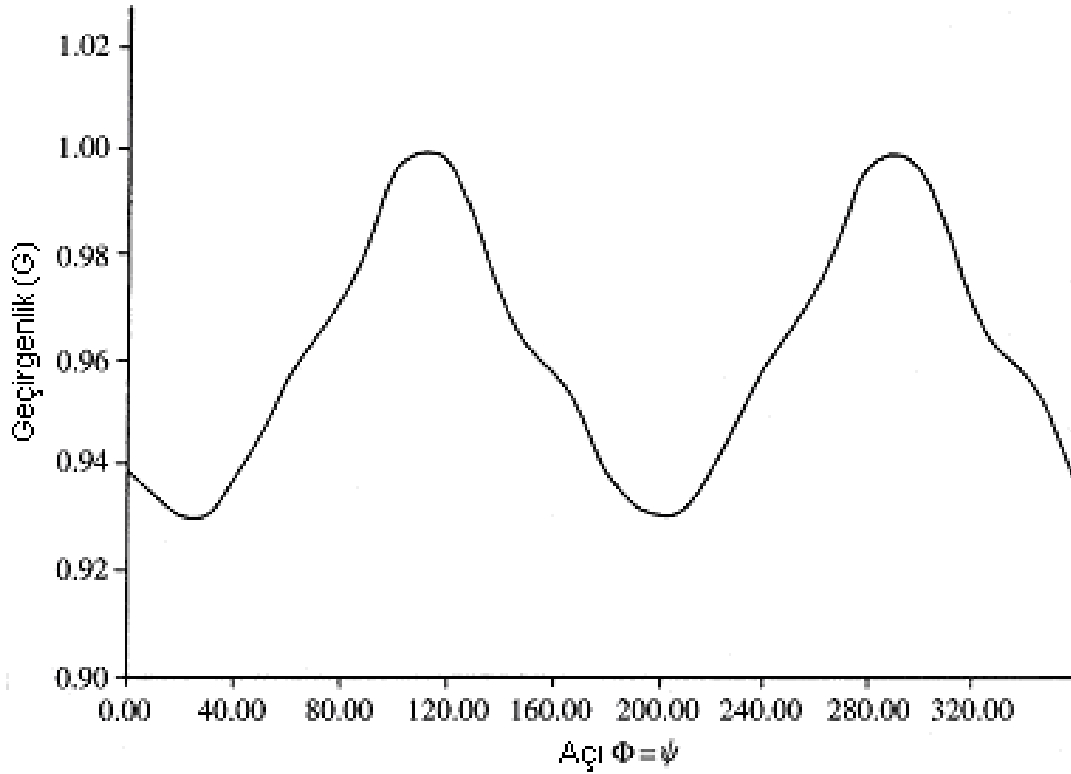
ile verilir. Bu metot kristal şeklinin ve yüzeyinin (düzlemlerinin) tam olarak bilinmesini gerektirir. Hesaplar bir bilgisayar programı ile yapılır. Bu tip analitik yöntem Stoe IPDS II Difraktometresindeki soğurma hesaplarında uygulanmaktadır. Fakat, CAD-4’ da kristal yüzeylerini tam olarak belirlemek mümkün olmadığından; analitik metot kullanılamaz ve G deneysel olarak belirlenir. Burada kristalin tamamıyla gelen X-ışını demeti içerisinde kaldığı varsayılır.

CAD-4’ daki ϕ -taraması, Şekil 2.7’ dekine benzer bir eğri verir. Verilen bir ϕ değeri için bağıl geçirgenlik faktörü :

$$G = \frac{I(\phi)}{I_{\text{maks}}(\phi)} \quad (2.23)$$

dır. Burada $I_{\text{maks}}(\phi)$, ϕ ; 0 ile 360° arasında değiştirilirken, gözlenen maksimum şiddettir.

Hesaplanan G, geçirgenlik faktörü (diğer bir deyişle soğurma faktörü) veri indirgenmesinde tüm veri kümesine uygulanarak düzeltme yapılır.



Şekil 2.7. $\phi = \psi$ tarama açısının bir fonksiyonu olarak çizilen, $\chi \cong 90^\circ$ olan bir yansımaya ait bağıl geçirgenlik faktörü.

2.9.7. Sıcaklık Faktörü (T)

Bir kristal, atom gruplarının üç boyutta, periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmeleriyle oluşturdukları bir katıdır. Atomlar bu şekilde kristal yapı oluştururlar, çünkü, bu durumda diğer olası tüm bağlanma şekillerinden daha az enerjiye sahiptirler. Doğadaki tüm yapılar, minimum enerjili durumda bulunmayı tercih ederler.

Fakat kristallerdeki elektronlar bulundukları konum merkezinde titreşirler. Bu titreşimin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve etrafındaki diğer atomlarla yaptığı bağın sağlamlığına bağlıdır. Genellikle yüksek sıcaklık için büyük titreşim olur. Artan sıcaklıkla, atomdan saçılan X-ışınlarının şiddetleri azalır.

Bu sebeple, termal hareket, X-ışını şiddetlerine etki eden bir başka faktördür, çünkü normal saçılma faktörleri sabit bir atomun elektron dağılımı için türetilmiştir. Termal etkiler de dahil edilirse atomik saçılma faktörü, f şu hali alır:

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.24)$$

Burada B atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresidir, ve

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.25)$$

ile tanımlanmıştır. $\langle u^2 \rangle$ atomik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır. İzotropik durumda (titreşim yönden bağımsızsa) “u” lar üç tanedir (u_{11} , u_{22} , u_{33}) ve küresel bir titreşim tanımlarlar. Öte yandan anizotropik titreşim için “u” lar altı tanedir (u_{11} , u_{22} , u_{33} , u_{12} , u_{13} , u_{23}) ve elipsoidal bir titreşim tanımlar. Karbon atomunun saçılma faktörünün (f_{0c}) B sıcaklık parametresine bağlı değişimi B = 0.0 ve B = 4.0 için şekil 2.8’ de görölmektedir. Saçılma açısının sıfır değeri için $f_c = f_{0c}$ dir ve atomun elektron sayısına eşittir.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yer değiştirme parametreleri, ortogonal u tensörünün izinin 1/3’ üne eşittir :

$$u_{eş} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j u_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (2.26)$$

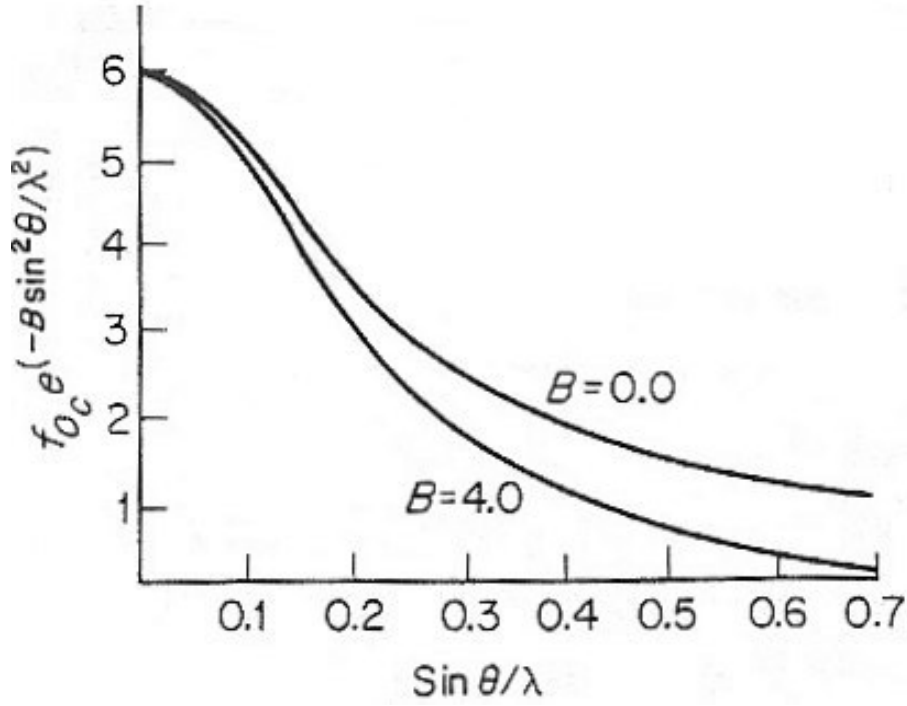
Burada, $B_{eş}$,

$$B_{eş} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j u_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (2.27)$$

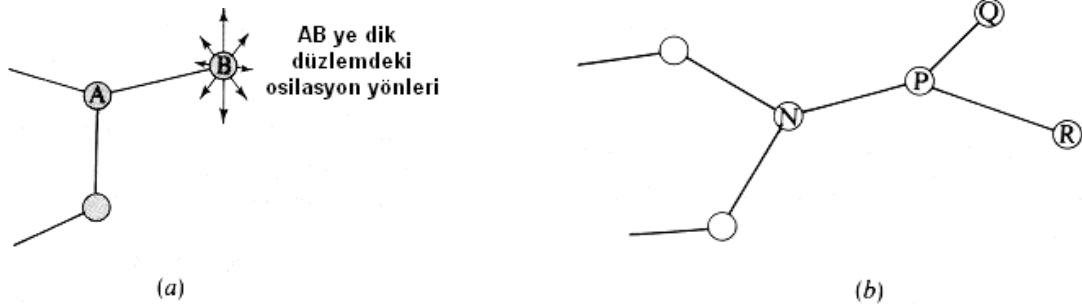
kullanılarak bulunur.

Öte yandan bağ açılarını değiştirmek için harcanan enerji, bağ uzunluklarını değiştirmek için harcanan enerjiden daha azdır. şekil 2.9.a’ da gösterildiği gibi, bir da- lın bir ucundaki atom, bağa dik yönlerde daha çok titreşme eğilimindedir.

şekil 2.9.b’ de, gösterildiği gibi bir grup atomdan, P atomu, NP bağına göre, çoklukla dik açılarda titreşir. NP bağının titreşimi, Q ve R atomlarını da etkiler. Ayrıca NP bağının titreşimi, PQ ve PR atomları tarafından artırılır.



Şekil 2.8. f_{0c} nin B ve $(\sin \theta / \lambda)$ ya bağlı değişimi



Şekil 2.9.(a) B atomu, AB ye dik düzlemde en kuvvetli titreşir(Woolfson, 1997). (b) Q ve R atomları P atomundan daha büyük titreşim genliğine sahiptir(Woolfson, 1997).

Termal etkinin dahil edilmesi ile yapı faktörü:

$$F(hkl)_T = F(hkl)e^{(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.28)$$

ve şiddetler de,

$$I(hkl)_T = I(hkl)e^{(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (2.29)$$

olur. Gözlenen şiddetlerin, termal titreşimler $T = \left(e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \right)$ kadar azalması (Debye-Waller) sıcaklık faktörü olarak bilinir. B' nin değeri, şiddetlerden, veri indirgenmesi Bölüm 2.9.11' de incelenmiş olan Wilson çizimi ile belirlenir.

2.9.8. Skala Faktörü (K)

Ölçülen şiddetler bağıl skaladadır. Oysa hesaplanan şiddetler, mutlaklardır. Bu nedenle, hesaplanan yapı faktörü genliklerine uydurmak için, ölçülen yapı faktörü genlikleri, bir skala faktörü ile çarpılır.

$$|F_h| = K |F_o| \quad (2.30)$$

Skala faktörünün türetilmesi veri indirgenmesi bölümünde incelenmiş olan (Bölüm 2.9.11.) Wilson-çizimi ile belirlenir.

2.9.9. Sönüm faktörü (S)

Kristallerde kırınım şiddetini etkileyen iki tür sönüm (extinction) söz konusudur :

1. Birincil sönüm
2. İkincil sönüm

1. Birincil sönüm

Kristal derinliklerinin gelen X-ışınları şiddetini daha az alması sonucu verecekleri yansıma şiddetlerinin azalması olayına verilen addır. Birincil sönüm, mükemmel kristallerde en büyüktür. Öte yandan mozaik yapı gösteren gerçek kristallerde ise, mozaiklik arttıkça birincil sönüm azalır.

2. İkincil sönüm

Kristal yüzeyi yeterince mükemmelse, kristal, yüzeyine gelen X-ışınlarının büyük bir kısmını yansıtır ve derinlerdeki yansıtıcı düzlemler daha az radyasyon aldıklarından, verecekleri yansıma şiddetleri de daha az olur. Bu etki küçük $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ değerleri için daha büyüktür. Yeterince küçük kristaller için bu etki ihmal edilebilir.

İkincil sönümü engellemek için, kristal yüzeyleri, azot buharına tutulur veya yüzeyi ince bir cisimle çizilir.

2.9.10. Bozulma etkisi (*R*)

Veri toplama sırasında, yüksek enerjili fotonlarla (X-ışınları) ışınlanan kristalde bozulmalar meydana gelebilir. Gerçek kristallerde, daha çok, ışınlanma ile kısa veya uzun erimli düzen kaybına bağlı olarak ölçülen şiddetlerde bir azalma görülür. Bir diğer etki de kimyasal hasardır. Bu ise kristaldeki serbest radikalleri arttırıp azaltarak, şiddetlerin artmasına veya azalmasına yol açabilir. Bu etkilerin bir bileşimi de mümkündür. Bununla beraber, bu konu üzerinde henüz tatmin edici, bir model bulunamamıştır ve araştırmalar devam etmektedir².

Bozulma etkisi, kristalin seçilen (genellikle) en kuvvetli üç yansımasının deney süresince periyodik aralıklarla ölçülmesi ile gözlenir. Bu kırınım metre metodunda kullanılan yöntemdir; alan detektörleri için de yöntemler mevcuttur. Bozulmayı engellemek için, yaygın yöntem, sıvı azot sıcaklığında çalışmaktır ancak bu oldukça pahalıdır.

Şekil 2.10' da bir kırınım metrede, ışınlanmış bir protein kristalinin üç yansımasının zamana göre bağlı şiddetindeki değişimler görülmektedir. Burada radyasyondan kaynaklanan bozulma :

$$R(t, \theta) = \frac{I(t)}{I(0)} \quad (2.31)$$

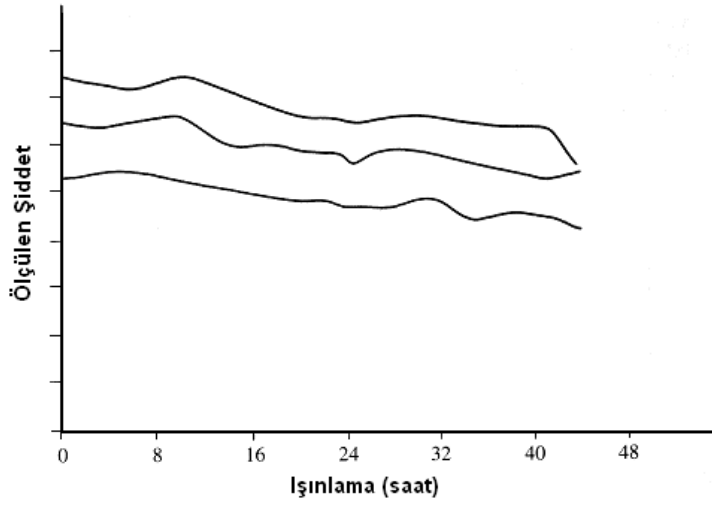
dır.

Öte yandan, CAD-4 difraktometresinden elde edilen ölçülen bağlı ham şiddetler ise Eş. 2.32. ile tanımlıdır:

$$I_{\text{ölçülen}} = \frac{ATN}{NPI} \times (C - R \times B) \quad (2.32)$$

Eşitlikte, C = toplam sayma, R = tarama hızının, doğal fon tarama zamanına oranı (R=2.0), B = toplam doğal fon sayma zamanı, NPI = en büyük tarama hızının, ölçüm hızına oranı ve ATN = Zayıflatma faktörüdür.

² Ayrıca kristal açık havada kendiliğinden de bozunuyor olabilir, ancak burada bu etkinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu varsayılmıştır.



Şekil 2.10. Kırınım metrede ışınlanan bir protein kristalinde şiddetlerin zamanla değişimi.

2.9.11. Verilerin indirgenmesi

Ham integre şiddetlerden, bağıl yapı faktörlerini elde etmek için kullanılan yöntem veri indirgenmesi olarak adlandırılır. Kırınım metrede toplanan şiddetler, kristal yapının çözümü (atomların birim hücre içerisindeki konumları) hakkındaki tüm bilgiyi içerir. Bir anlamda, madde (kristal) X-ışınları ve kırınım metre yardımıyla kağıt veya disket üzerindeki sayısal bilgiye dönüştürülmüştür.

Radyasyonun dalga özelliğine göre, radyasyonun şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır. Bu nedenle X-ışınlarının, hkl kırınım maksimumlarına karşı gelen şiddeti, yapı faktörünün büyüklüğü (genliği) ile orantılıdır. Öte yandan, şiddetler ölçülürken, önceden de açıklandığı gibi bir takım fiziksel ve geometrik faktörlerden etkilenmişlerdir. Bunlar özetlenecek olursa :

- 1) Lorentz polarizasyon faktörü (L_p)
- 2) Soğurma faktörü (A)
- 3) Sıcaklık faktörü (T)
- 4) Skala faktörü (K)
- 5) Sönüm faktörü (S)
- 6) Bozulma faktörü (varsa) (R)

Bu etkiler göz önüne alınarak, ölçülen şiddetler için genel ifade:

$$I_{ölçülen} = K (L_p) T A S R |F|^2 \quad (2.33)$$

olur. Çözüm aşamasına geçmeden önce (L_p) ve A etkisi (ham) şiddetlerden temizlenir. (L_p) ve A değerleri kolayca hesaplanabilir (Bölüm 2.9.3. ve Bölüm 2.9.5.) ve varsa, bozulma düzeltmesi R de yapıldıktan sonra, düzeltilmiş şiddetler :

$$I_{düzeltilmiş} = \frac{I_{ölçülen}}{A(L_p)R} = \left(K e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} |F|^2 \right) S \quad (2.34)$$

olur. Eş. 2.34' te bilinmeyenler üstel terimdeki sıcaklık parametresi ve K skala faktörüdür. Öte yandan S , sönüm faktörü eğer gerekli ise, arıtım esnasında veriler üzerine uygulanabilir. K ve B yi belirlemek için ise, Wilson çizimi kullanılır. Wilson çizimi aşağıda açıklanmıştır.

Bir kristal yapının çözümlenmesine geçmeden önce, öncelikle K ve izotropik sıcaklık parametresi B' nin belirlenmesini gereklidir.

Düzeltilmiş şiddetler bağıldırlar, bu sebeple, ölçülen ortalama düzeltilmiş şiddetler :

$$\langle I_{bağıl} \rangle = \langle |F_{bağıl}|^2 \rangle \quad (2.35)$$

dir. Çünkü, gözlenen bağıl şiddetlere karşı gelen yapı faktörü genliği de bağıldır. N tane atom içeren bir birim hücre için, teorik ortalama şiddet :

$$\langle I_{mutlak} \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (2.36)$$

olarak verilir (Lipson & Cochran, 1966). Ortalama şiddet, hücre içerisinde sadece ne olduğuna bağlıdır, nerede olduğuna bağlı değildir. İdealde, I_{mutlak} ile, $I_{bağıl}$ ' ın oranı, her bir $I_{bağıl}$ değerini, bir mutlak skalaya taşımak için gerekli olan skala faktörü K' yi verir. Fakat, atomik saçılma faktörleri, f ler sabit değildirler ve $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ nın fonksiyonu

olarak değişirler. Bu nedenle de, I_{mutlak} da $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ ile değişir (Eş. 2.36.). Bu değişim, ters örgü uzayını çok sayıda ince kabuğa bölmekle engellenebilir. Bölünecek kabukların inceliği, dolayısıyla kabuk sayısı, f' lerin $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ ile değişimi ilgili kabuk

içerisinde ihmal edilebilecek kadar olmalıdır. Daha sonra, her bir kabuktan hesaplanan $I_{\text{bağıl}}$ değerlerinin ortalaması alınır. $I_{\text{bağıl}}$ ise, kabuğa uygun f' lerden hesaplanan I_{mutlak} ile karşılaştırılabilir.

Sıcaklık etkisi nedeniyle Eş. 2.36.

$$\langle I_{\text{mutlak}} \rangle = \sum_{i=1}^N f_{o_i}^2 e^{-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.37)$$

olur. Burada B belirlenecektir. Eğer B nin tüm atomlar için aynı olduğu varsayılırsa, tüm f_{o_i} ler için, eksponansiyel terim aynı olur. Bu nedenle :

$$\langle I_{\text{mutlak}} \rangle = e^{-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \sum_{i=1}^N f_{o_i}^2 \quad (2.38)$$

olur. Eğer

$$\langle I_{\text{bağıl}} \rangle = C \langle I_{\text{mutlak}} \rangle \quad (2.39)$$

ya da

$$\langle I_{\text{bağıl}} \rangle = C e^{-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \sum_{i=1}^N f_{o_i}^2 \quad (2.40)$$

ise,

$$\frac{\langle I_{\text{bağıl}} \rangle}{\sum_{i=1}^N f_{o_i}^2} = C e^{-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.41)$$

olur. Her iki tarafın da “ln” i alınırsa :

$$\ln \left(\frac{\langle I_{\text{bağıl}} \rangle}{\sum_{i=1}^N f_{o_i}^2} \right) = \ln C - \frac{2B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2} \quad (2.42)$$

bulunur. Eş. 2.42' nin sol tarafı her bir sabit f değerine karşı gelen kabuklar için hesaplanıp $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ ya karşı çizilirse, Şekil 2.11' deki Wilson çizimi elde edilir. Doğrunun $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = 0$ iken değeri $\ln C$ ye eşittir ve eğimi de $-2B$ dir. Öte yandan C , $|F_{bağıl}|$ değerlerini $|F_{mutlak}|$ değerlere çevirmek için skala faktörü K ile

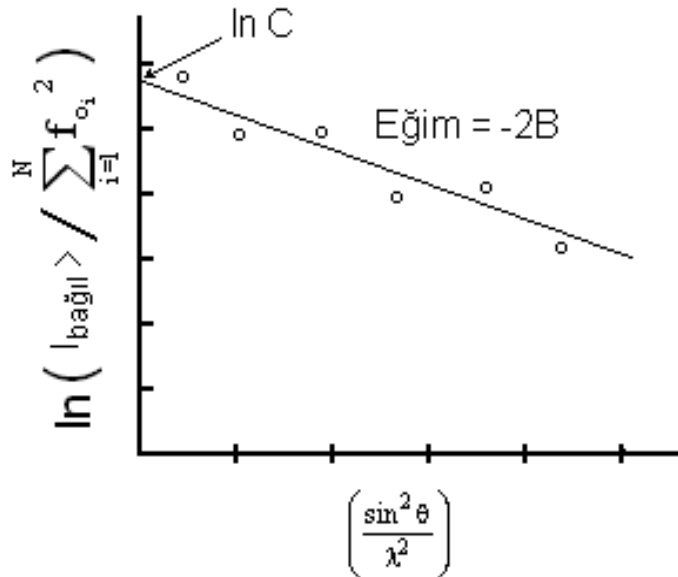
$$K = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (2.43)$$

şeklinde ilişkilidir. Burada

$$|F_{mutlak}| = K|F_{bağıl}| \quad (2.44)$$

dır.

Pratikte, iyi bir $|F_{bağıl}|$ elde etmek için, kabuklar mümkün olduğunca büyük seçilmek istenir. Ancak bu f deki değişimi artırır. Bu nedenle kabukların seçiminde, bir en iyi (optimum) değer vardır. 50-100 yansıma içeren kabuklar en iyi kabuklardır (Stout & Jensen, 1989).



Şekil 2.11. Skala ve termal parametreleri belirlemek için kullanılan Wilson çizimi.

2.10. Faz problemi ve Kristal Yapının Çözülmesi

Maddeye ait elektron dağılımının bir görüntüsünü elde edebilmek için, üç boyutlu Fourier dönüşümü (sentezi) yapılmalıdır Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{\text{tüm hkl}} \sum F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.45)$$

ile verilir. Burada V, birim hücrenin hacmi, F(hkl) de h, k, l indislerine ait yapı faktörüdür. Üçlü toplam, h, k, l indislerinin tümünün üzerinden alınır. Eş. 2.45. yeniden düzenlenip, Friedel yasası

$$|F(\bar{h} \bar{k} \bar{l})| = |F(hkl)| \quad (2.46)$$

sağlandığı varsayılırsa :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \left[\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \left[\cos(2\pi((hx + ky + lz) - \alpha(hkl))) \right] \right] \quad (2.47)$$

Eşitlik 2.47 den de görüldüğü gibi, eğer her bir h, k, l için, yapı faktörü genliği |F(hkl)| ve fazı $\alpha(hkl)$ biliniyorsa, x, y, z' nin herhangi bir değeri için elektron yoğunluğu $\rho(xyz)$ hesaplanabilir ve elde edilen değerler atomlar piklerin merkezlerinde varsayılarak, üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları çizilebilir.

Bu tip bir hesaplama, yüzlerce hatta binlerce yansıma için ve bu yansımaların her biri için binlerce nokta üzerinden yapılmalıdır ki üç boyutta bir elektron yoğunluk haritası versin. Böylesine uzun bir hesaba yapmak için, yüksek hızlı bilgisayarlar gereklidir. Üç boyutlu bir elektron yoğunluk haritası için, üç boyutlu harita boyunca seçilen kesitler (yüzeyler) üzerine eş elektron yoğunluk (veya yükseklik) kontürleri çizilir. Böyle bir harita şematik olarak Şekil 1.2.b' de verildiği gibidir. Bu haritalarda elektronlar, elektron yoğunluklarının en yüksek olduğu alanların merkezinde bulunurlar. Bu sebeple, atomun merkez civarında bulunma olasılığı en büyüktür.

Bu toplam, Bölüm 1.3' te anlatılan, mikroskoptaki birleşme olayının matematiksel eşdeğeri. Öte yandan, |F|' ler kırınmış demet şiddetlerinden elde edilebilir (veri

indirgenmesi işleminin ardından), fakat fazlar şiddetlerden elde edilemez, çünkü şiddet yapı faktörü genliğinin karesi ile orantılıdır ve faz bilgisini içermez. Fazların belirlenerek, saçıcı bir maddenin bir görüntüsünün oluşturulması, faz problemi olarak bilinir.

Faz problemini çözmek için, kristal yapı çözümünde yaygın olarak direkt yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte Patterson metodu da sık kullanılan metotlardan birisidir. Bunun dışında ağır atom metodu ve izomorf yer değiştirme metodları da kullanılmaktadır.

Tezin konusu olan kristal yapıların çözümünde, direkt yöntemler kullanılmıştır. Direkt yöntemler, yayınlanmış yapılarda % 80-90 oranında kullanılmıştır (Stout & Jensen, 1989).

Öte yandan, ölçülen yapı faktörü genlikleri $|F_o|$ ve hesaplanan (yaklaşık) fazların bir üç boyutlu Fourier toplamı ile, doğru elektron yoğunluğunun bir toplamı hesaplanabilir (deneme yapısı). Hesaplanan bu genlikler $|F_h|$, ölçülen genliklerle $|F_o|$ karşılaştırılabilir. Eğer, hesaplanan fazlar doğru ise ve deneysel veriler de doğru toplanmışsa $|F_h|$ ve $|F_o|$ arasındaki uyum iyi olur.

Hesaplamalar göstermiştir ki, bir elektron yoğunluk haritasının genel durumu, daha çok, yapı faktörü genliğinden ziyade, faz açılara bağlıdır. Bu yüzden, sadece yaklaşık doğru fazlarla hesaplanan bir harita, fazlardaki hatalar sebebiyle, gerçek (ölçülen) yapının kusurlu bir temsilidir. Buna ek olarak, daha az oranda olmakla beraber, haritanın kusuru, $|F_o|$ de ki deneysel hatalarla da artar. Fakat yine de deneme yapısı, doğru yapıya yönelmiştir, çünkü haritanın hesabında ölçülen yapı faktörü genlikleri $|F_o|$ ler kullanılmıştır. Öte yandan, $|F_h|$ ve $|F_o|$ arasında bir “fark sentezi” hesaplanarak, doğru yapıya ulaşmak için, önerilen modelde (deneme yapısında) yapılması gereken değişiklikler belirlenebilir. Modelde o ana kadar mevcut olmayan atomlar, modele eklenebilir ve modeldeki mevcut atomların konumları kaydırılabilir.

Önerilen modelin, doğruluğunu gösteren temel test, ölçülen yapı faktörü genliklerine, önerilen modelin yapı faktörleri genliklerinin uyumuudur. Bu sebeple, bir yapının ölçülen yapıya olan yakınlığının bir ölçüsü olan R fark indisi tanımlanmıştır :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_h|)}{\sum (|F_o|)} \quad (2.48)$$

Düşük bir R değeri hesaplanan yapıya (modele) olan güveni artırır. Günümüzde güvenilir, belirlenmiş yapılarda R değerleri 0.07 ile 0.03 arasındadır (Tercan, Hökelek, Işıklan et al., 2004; Tercan, Hökelek, Bilge et al., 2004). İyi bir deneme yapısı, 0.2 ile 0.3 arasında bir değere sahiptir. Eğer deneme yapısı, doğru yapıya makul bir yakınlıktaysa, R değeri, arıtım sürdükçe azalır.

2.11. Direkt Yöntemler

Hem simetri merkezli ve hem de simetri merkezine sahip olmayan yapılarda her bir yansımanın sahip olabileceği fazlar için limitler vardır. Bu limitleri belirlemek için kullanılan yöntemlerden, direkt yöntemler bir kristal yapıya ait fazları, güçlü yansımalarla ait, yapı faktörü genlikleri arasındaki ve indisleri arasındaki ilişkilerden belirleyen yöntemlerdir. Yöntemin iki temel dayanağı vardır, bunlar:

- 1) Kristal yapı atomlardan oluşmuştur.
- 2) Elektron dağılımı her yerde pozitifdir.

$$u_{hkl} \leq \frac{1}{2} (1 + u_{2h2k2l}) \quad (2.49)$$

Klasik, Harker-Kasper eşitsizliği (Harker and Kasper, 1948) olarak bilinir. Burada u_{hkl} birimsel yapı faktörüdür³. Simetri merkezli yapılarda, eğer u_{hkl} ve u_{2h2k2l} yeterince büyük yansımalarsa, u_{2h2k2l} nin işareti çok büyük olasılıkla pozitif (+) dir.

Öte yandan bir simetri merkezli yapıda, herhangi bir yapı faktörünün fazı daima ya 0° ya da 180° dir. Klasik, Harker-Kasper eşitsizliğine göre, genelde, simetri merkezli yapılar için, eğer F_{hkl} büyükse, işareti ne olursa olsun, F_{2h2k2l} de büyüktür ve işareti de pozitif (+) tir, yani fazı 0 dir. Burada amaç, çözüm aşaması için, başlangıç noktasını elde etmektir, daha sonra bunlardan faydalanarak, yapıya ait tüm fazlar belirlenebilir.

$$^3 u_{hkl} = F_{hkl} / \left(\sum_{j=1}^N f_j \right) = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j}, \text{ burada } n_j \text{ birimsel saçılma faktörüdür. } n_j = f_{0j} / \left(\sum_{j=1}^N f_{0j} \right), \vec{H}$$

ters örgü vektörü, $\vec{r}_j$ de j. atom için (doğru örgü içerisindeki) konum vektörüdür.

Öte yandan Sayre (Sayre, 1952) bağıntısından,

$$s(h_1, k_1, l_1) \approx s(h_2, k_2, l_2) \cdot s(h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2)$$

ya da

$$s(h_1, k_1, l_1) \cdot s(h_2, k_2, l_2) \approx s(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2) \quad (2.50)$$

olduğu gösterilebilir. Burada s , (h_1, k_1, l_1) ve (h_2, k_2, l_2) ile $s(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$, $(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$ güçlü yansımalarının “işareti” anlamında kullanılmıştır. İlgili eşitlikler, kesin eşitliklerden çok, istatistiksel olasılıklardır. Öte yandan, Eş 2.44’ ün özel bir durumu için,

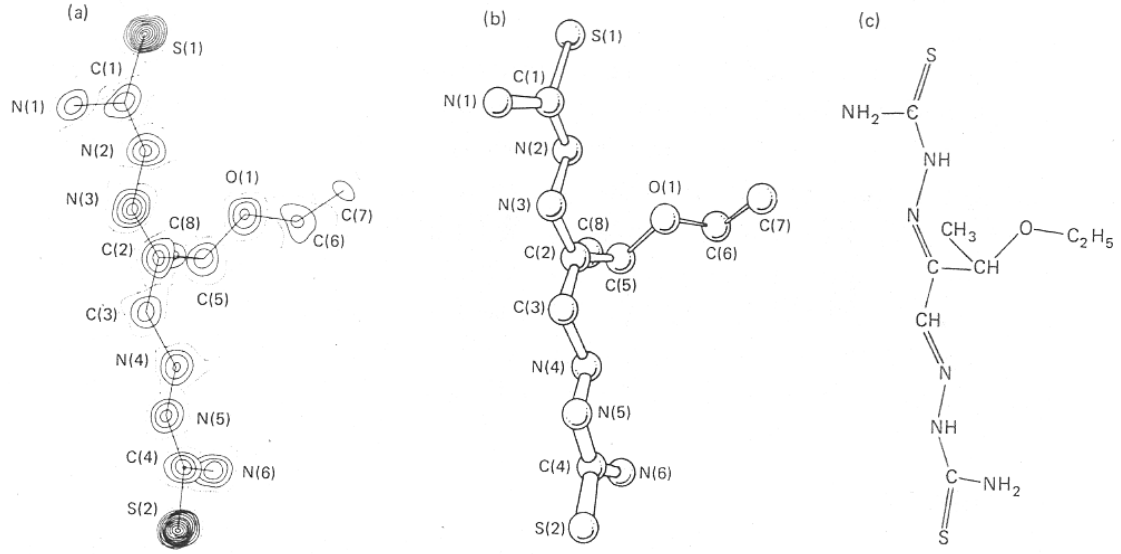
$$s(2h \ 0 \ 0) \approx [s(h \ 0 \ 0)]^2 \approx + \quad (2.51)$$

dır. Eş 2.51. aslında, Klasik Harker-Kasper eşitsizliğinin (Eş. 2.49.) bir diğer gösterimidir.

Yapı faktörlerinin işaretleri arasındaki ilişkilerden bazıları, kristalin belirlenen uzay grubundan türetilir. Bu ilişkiler türetilirken, $|F|$ lere karşı gelen $|E|$ değerleri kullanılır. $|E|$ normalize yapı faktörü olarak adlandırılır ve termal titreşim etkilerini eleyip, her bir atomu sanki bir noktada toplanmış gibi kabul eder (Eş. 2.46.). Ayrıca E

$$E_{hkl}^2 = \frac{u_{hkl}^2}{\langle u_b^2 \rangle} \quad (2.52)$$

ler olasılık hesaplarında kullanılabilen niceliklerdir (tıpkı u_b ler gibi) . Böylece, $|E|$ ler sadece atomların birim hücre içerisindeki düzenlenişine ve bağlı atom numaralarına bağlı olur. Şekil 2.12.a’ da her bir pik, ardışık, en yüksek, değerler birleştirilerek elde edilir. Bu haritadan molekülün yapısı kolayca görülebilir. Şekil 2.12.b’ de ise, modelin “top-çubuk” modeli, Şekil 2.12. c’ de ise kimyasal diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.12. Bir E-haritası

Eş. 2.50' nin doğru olma olasılığı,

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_2} \right) \left| u_{h_1 k_1 l_1} u_{h_2 k_2 l_2} u_{h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2} \right| \right] \quad (2.53)$$

ile verilir. Burada,

$$\sigma_3 = \sum_j^N n_j^3$$

$$\sigma_2 = \sum_j^N n_j^2 \quad (2.54)$$

dir.

u_{hkl} nin pozitif olma olasılığı ise;

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_2} \right) \left| u_{h_1 k_1 l_1} \sum_{h_2 k_2 l_2} u_{h_2 k_2 l_2} u_{h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2} \right| \right] \quad (2.55)$$

ile verilir. $\tanh$, -1 ile +1 arasında değerler aldığı için, P_+ , 0 (Σ = büyük negatif, $\tanh = -1$) ve 1 (Σ = büyük pozitif, $\tanh = +1$) değerlerini alır. Bu sebeple de P_+ 'nın $1/2$ den daha küçük değerleri, F_{hkl} nin işaretinin P_- olasılıkla negatif olduğunu gösterir (Stout, and Jensen, 1989):

$$P_- = 1 - P_+ \quad (2.56)$$

Buraya kadar anlatılanlar simetri merkezine sahip yapılar için geçerlidir, Simetri merkezi olmayan (non-centrosymmetric) kristal yapılarda, yaklaşık faz açılarını belirlemek için:

$$\alpha_H \approx \langle \alpha_{H-K} + \alpha_K \rangle_K \quad (2.57)$$

kullanılır (Glusker and Trueblood, 1972). Burada, $H \equiv h_1, k_1, l_1$ ve $K \equiv h_2, k_2, l_2$ ve α da yapı faktörünün fazıdır. Braketler de eşitliğin sağlandığı, h_2, k_2, l_2 değerleri üzerinden toplamı göstermektedir. Diğer yandan, $|E|$ ler kullanılarak tanjant formülü,

$$\tan \alpha_H \approx \frac{\langle |E_K| |E_{H-K}| \sin(\alpha_K + \alpha_{H-K}) \rangle_K}{\langle |E_K| |E_{H-K}| \cos(\alpha_K + \alpha_{H-K}) \rangle_K} \quad (2.58)$$

sıklıkla, simetri merkezli yapıların fazlarını hem hesaplamakta ve hem de arıtmakta kullanılmaktadır (Glusker and Trueblood, 1972).

Öte yandan fazların belirlenmesinde karşılaşılan zorluklardan bir tanesi de simetri elemanlarına ve hücrenin içeriğine bağlı olarak, birim hücre orijininin seçilmesidir. Orijindeki keyfi kaymalar yapı faktörlerini değiştirmezken, fazları oldukça değiştirir. Bir diğer ifade ile, fazlar birim hücre orijininin seçimine bağlıdır. Orijin seçiminde, yansımaların indislerinin toplamlarının birbirinden lineer bağımsız olması gerekir. Örn. simetri merkezli bir yapının orijini (000) seçilmiş ise⁴, (124), (316) ve (113) yansımaları orijini belirleyebilir, çünkü her üç yansımanın indislerinin toplamı birbirinden lineer bağımsızdır.

⁴ Orijin, birim hücre içerisinde herhangi bir noktada seçilebilir, ancak simetri merkezinde seçilirse, fazların bulunması kolaylaşır.

Orijin, “doğru bir şekilde” belirlendikten sonra, bilinen beş, altı fazdan başlayarak adım, adım diğer fazlar belirlenir. Bilinen fazlar, yapının belirlenmiş uzay grubundan tayin edilebilir. Orijinin seçimi ayrıntılı olarak bir çok kristalografi kitabında incelenmiştir (örn. bkz. Stout & Jensen 1989). Öte yandan, fazların öyle bileşimleri vardır ki birim hücrenin seçiminden (yapı değişmezleri) ve aynı simetriye sahip alternatif orijinlerdeki kaymalardan (yapı-yarı değişmezleri) etkilenmez.

Yapı değişmezleri arasında en önemli olanı,

$$\alpha_3 = \alpha_{h1} + \alpha_{h2} + \alpha_{h1+h2} \quad (2.59)$$

triplet bağıntısıdır. Simetri merkezine sahip yapılarda, (Eş. 2.53.), işaretlerin çarpımı cinsinden şu şekilde de yazılabilir:

$$S_3 = s_{h1} \cdot s_{h2} \cdot s_{h1+h2} = \pm 1 \quad (2.60)$$

F' lerin büyüklüğünden ve birim hücrenin seçiminden bağımsız olarak, bu fazların toplamı sabit bir değer verir.

Faz belirlenmesi işleminin sonucunda, pek çok “uygun görünen” faz kümeleri belirlenir. Fakat bu faz kümelerinin hepsine ait deneme yapılarını hesaplamak uzun zaman alır. Bu nedenle belirlenen faz kümelerinden hangisinin en iyi olduğunu belirlemek için, bir ön inceleme yapılır. Bu ön inceleme, “figures of merit” yani FOM fonksiyonu olarak bilinir. Fazların bu fonksiyona uygulanması ile deneme yapısında kullanılacak olan en iyi faz kümesi belirlenmiş olur. En iyi fazları belirlemek için, pek çok fonksiyon türetilmiştir. Her bir faz kümesine ait farklı FOM lar hesaplanır ve bir “combined figures of merit” (CFOM) elde edilir. CFOM un en iyi faz kümesini belirlemekteki başarısı, her bir fonksiyonun tek başına verdiği başarıdan daha iyidir. Doğru bir faz kümesi, CFOM $\approx$ 0.0 vermelidir. CFOM $\gg$ 0 ise, bu deneme yapısının yanlış olduğu anlamını taşır.

Direkt yöntemler, hem simetri merkezine sahip ve hem de simetri merkezine sahip olmayan yapılar için, günümüzde yüksek hızlı bilgisayarlara yüklenerek çalıştırılacak programlar ile uygulanmaktadırlar. Başlangıç fazları (uzay

grubundan belirlenenler) doğru ise ve güçlü yansımalar doğru tespit edilip, bu yansımalarla ait indisler arasındaki ilişkiler doğru belirlendiyse, yöntem genellikle başarılı olur. Pek çok kristal yapı analizinde, makul yaklaşık bir deneme yapısı, genelde, daha büyük oranlar kullanılmasına rağmen, gözlenen yansımaların % 10 luk bir kesiminden hesaplanan bir E haritasından tanımlanabilir (Şekil 2.12.).

2.12. Deneme Yapısının Arıtılması

Tüm atomlar için olmasa da, yapıdaki pek çok atom için, yaklaşık konumlar belirlendikten sonra, yapının arıtımı başlatılabilir. Arıtım işleminde, ölçülen yapı faktörü genlikleri ve atomik parametrelerle hesaplanan yapı faktörü genlikleri en iyi uyuşumu sağlayacak şekilde, önerilen modelin, atomik parametreleri sistematik biçimde değiştirilir.

Çoğu kristal, pek çok parametreye sahiptir⁵. Bu nedenle, arıtımın sonlandırılması için, pek çok ardışık arıtım aşamasına gerek vardır. Arıtımın sonlandırılması için, iki ardışık arıtım parametresi arasındaki değişim, beklenen deneysel hatalardan, çok daha küçük olmalıdır. İki temel arıtım tekniği vardır. Biri Fourier sentezi, diğeri de en küçük kareler yöntemidir. Her iki yöntem de aynı işi yaptıkları için eşdeğerdir.

2.12.1. Fourier Metotları

Bu metotta, ölçülen yapı faktörü genlikleri ile, hesaplanan faz açıları⁶ kullanılarak bir Fourier sentezi yapılır ve bir ölçülmüş elektron yoğunluk fonksiyonu⁷ (Eş. 2.47.) hesaplanır. Söz konusu, elektron yoğunluk fonksiyonundan, bir elektron yoğunluk haritası çizilebilir. Hesaplanan, ölçülmüş elektron yoğunluk haritası, sadece hesaplanan fazlardan bulunan atomların yaklaşık konumlarındaki pikleri içermekle kalmaz, aynı zamanda, gerçek yapıda bulunan atomların konumlarına ait pikleri de içerir.

Deneme yapısının çoğu, veya hepsi biliniyorsa, normal elektron yoğunluk haritalarından ziyade, fark haritaları hesaplamak adettir. Fark haritalarında, hesaplamalarda kullanılan katsayılar, $|F_{ölç}|$ ve $|F_{hes}|$ arasındaki fark ve faz da,

⁵ N atomlu bir yapıda, normalde, kiralite yoksa, $(9N+1)$ parametre arıtılır. Bunlardan üçü, (x, y, z) koordinatları, atlı tanesi anizotropik sıcaklık faktörü ($u_{11}, u_{22}, u_{12}, u_{13}, u_{23}$) ve bir tanesi de skala (K) faktörüdür.

⁶ Bkz. Bölüm 2.10

⁷ Normalde, ölçülen yapı faktörlerine ait fazlar bilinmediğinden, hesaplanan fazlar, ölçülen fazlara yaklaşık eşit alınır.

deneme yapısı için hesaplanandır. Haritadaki pozitif bir bölge, deneme yapısında, buraya yeterli elektron konulmadığını, negatif bir bölge de buraya deneme yapısında yeterinden fazla elektron konulduğunu gösterir. Örneğin, deneme yapısına konulan bir atomun atom numarası gereğinden fazla yüksekse, karşı gelen konumda, bir çukur oluşur. Eğer deneme yapısında, doğru konuma konumlandırılmış bir atomun atom numarası gereğinden düşükse bir pik oluşur (Şekil 2.40.).

Ölçülen yapı faktörü ile yapılan Fourier sentezi

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{ölç}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + R \quad (2.61)$$

Hesaplanan yapı faktörü ile yapılan Fourier sentezi de;

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + R' \quad (2.62)$$

ile verilebilir. Burada, R ve R' serilerin ihmal edilen kısımlarına karşı gelen artıklardır. Bölüm 2.10' da Eş. 2.47' de verilen elektron yoğunluğunu hesaplamak için hkl' lerin $-\infty$ dan $+\infty$ a kadar değiştiği varsayılıyor (ki zaten $\rho(xyz)$ ve $F(hkl)$ uzaylarının birbirlerine tam yani eksiksiz olarak dönüştürülebilmesi için böyle olmalıdır, çünkü $F(hkl)$ de $\rho(xyz)$ nin tüm birim hücre hacmi üzerinden integraline eşittir, bu eşitliğin birim hücre içerisindeki tüm (xyz) leri kapsayabilmesi için hkl ler de $-\infty$ dan $+\infty$ a kadar değişmelidir)⁸, fakat pratikte böyle değildir, en gelişmiş bilgisayarlar bile serileri belli bir limitte kesmek zorundadır, ayrıca deneysel olarak gözlenen yansımalarda da bazı hkl ler olmayabilir, işte bu durumda serinin hatası veya ihmal edilen artık terimlerin toplamı R veya R' ile verilir. İki terim birbirlerinden çıkartılacak olursa,

$$\rho_{ölç}(x, y, z) - \rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} + R - R' \quad (2.63)$$

⁸ $F(hkl) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} dV_c$ yani elektron yoğunluğunun ters Fourier dönüşümüdür.

Serilerin bitiş hataları R ve R' yaklaşık eşit oldukları için, farkları yaklaşık sıfırdır ve fark sentezi:

$$\rho_{ölç}(x, y, z) - \rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2.64)$$

ya da Eş. 2.47' ye benzer şekilde (yapı faktörü genlikleri cinsinden),

$$\Delta\rho(xyz) = \rho_{ölç}(xyz) - \rho_{hes}(xyz) = \frac{1}{V} \left[\sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| \cos(2\pi((hx + ky + lz) - \alpha_{hes})) \right] \quad (2.65)$$

olur. Eş. 2.65' de görülen fark sentezi, gerçek elektron yoğunluğu ($\rho_{ölç}$) ve hesaplanan modeldeki elektron yoğunluğu (ρ_{hes}) arasındaki farkı çok iyi bir şekilde tanımlar. Başta da belirtildiği gibi burada ölçülen fazlar (ölçülen faz gerçekte yoktur, zaten olsaydı, faz problemi olmazdı, bkz. Bölüm 2.10.) yaklaşık olarak hesaplanan fazlara eşit kabul edilir. R ve R' ler sadeleştiğinden, $\Delta F = (F_{ölç} - F_{hes})$ sentezindeki parametreler seri bitim hatasına sahip değildir.

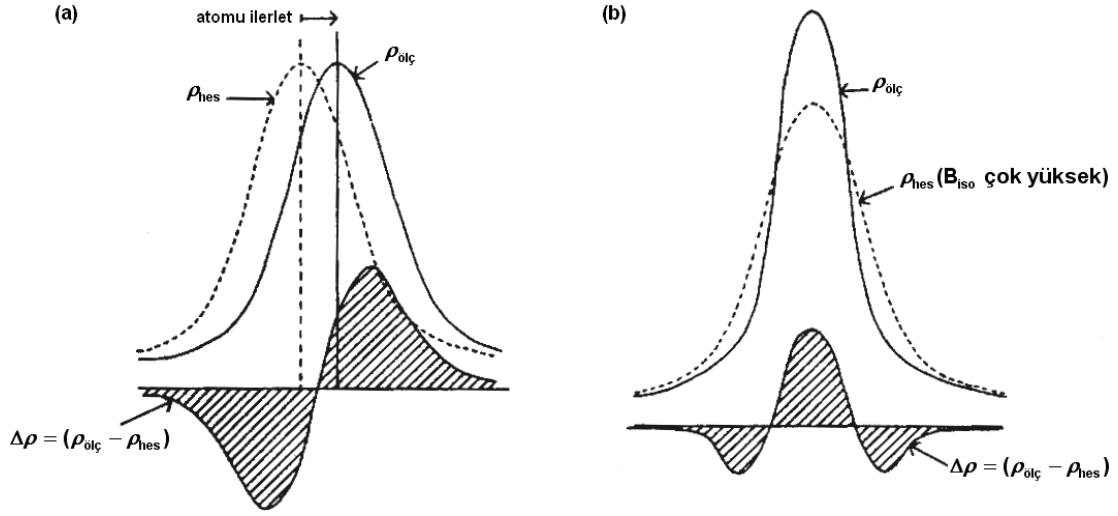
Fark sentezinin bir diğer avantajı da hesaplanan yapıdaki hataları açık bir şekilde göstermesidir, böylece arıtımın iyileştirilmesi kolaylaşır. Hesaplanan yapıdaki atomun konumunda yapılan hatanın etkisi Şekil 2.13.a' da gösterilmiştir (Glusker and Trueblood, 1972). Burada; $\rho_{ölç}$ bir atomun merkezinden geçen bir çizgi üzerine düşürülmüş ideal elektron yoğunluğunu göstermektedir. ρ_{hes} ise, F_{hes} ' in hesabında kullanılan elektron yoğunluğunu göstermektedir. $\Delta\rho(xyz)$ ise Fourier sentezinden hesaplanan ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkı göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, atomun konumundaki bir hata, ΔF sentezinde bir gradyente sebep olur. Dolayısı ile atomun koordinatlarındaki düzeltme gradyent yönünde, yani, daha pozitif bölgeye doğru olmalıdır.

x koordinatındaki düzeltme:

$$\Delta x_q = -\frac{\text{eğim}}{\text{eğrilik}} = -\frac{\partial \Delta\rho / \partial x_q}{\partial^2 \rho / \partial x_q^2} \quad (2.66)$$

ile verilir. Δy_q ve Δz_q için de benzer eşitlikler tanımlanabilir.

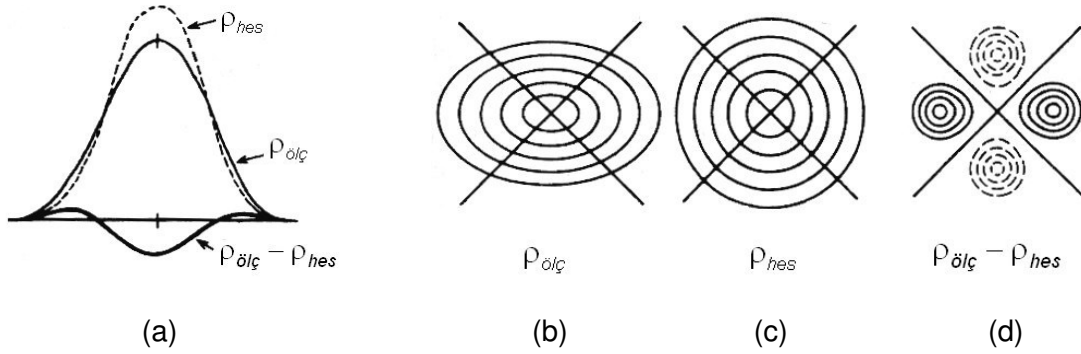
Öte yandan sadece termal parametrelerden kaynaklanan hatanın etkisi Şekil 2.13.b' de gösterilmiştir (Glusker and Trueblood, 1972). Fazlandırılan haritadaki atomlara ait sıcaklık faktörü çok yüksekse, atomik konumda negatif yoğunlukla çevrelenmiş bir pozitif pik oluşacaktır ki, bu da hesaplanan sıcaklık faktörünün, daha yüksek ve dar bir pik vermesi için azaltılması gerektiğini işaret eder.



Şekil 2.13. Fark haritaları ile arıtım.

Benzer şekilde, eğer deneme yapısında, sıcaklık faktörü çok yüksekse, bir pik oluşur. Eğer atom, anizotropik (farklı yönlerde farklı genlikte) olarak titreşiyorsa, fakat, deneme yapısında, izotropik olarak hesaba katılmışsa, daha büyük titreşimin (hareketin) olduğu bölgelerde pikler, daha küçük hareketin olduğu bölgelerde ise çukurlar oluşur. Şekil 2.14.d' deki söz konusu temsilde tepeler sürekli, çukurlar kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

İyi bir kristal yapı tayininin en iyi göstergesi, arıtım sonucunda, düz bir fark haritasının elde edilmesidir. $|F_{olc}|$ ve $|F_{hes}|$ arasında iyi bir uyum sağlanabilir ve böylece, R düşük olur, fakat bu durumda bile, pek çok $(|F_{olc}| - |F_{hes}|)$ değeri, haritada daha ufak boylarda bir pikler veya çukurlar oluşturur. Bu da yapıdaki hataları gösterir.



Şekil 2.14. Küresel titreşim yaptığı varsayılan, oysa anizotropik titreşen bir atomun kontürel temsili (Woolfson, 1997).

Eğer bir deneme yapısında, sıcaklık faktörü çok düşükse, atomun konumunda bir çukur oluşur, çünkü atom yüksek yoğunlukta yani, atomun elektronlarının, olması gerekenden daha küçük bir hacimde toplandıkları kabul edilmiştir; bu nedenle de yüksek yoğunluğa sahip olmuşlardır⁹.

Öte yandan, hidrojen atomları, genellikle, tüm ağır atomların bulunduğu bir deneme yapısından hesaplanmış, fark haritalarından yerleştirilir. Haritadaki pikler, yapı faktörü hesabında yeterli elektron yoğunluğu yerleştirilmeyen konumlarda, bir diğer deyişle, faz açısı hesabında belirlenmemiş hidrojen atomlarının konumlarında ortaya çıkar (Glusker and Trueblood, 1972).

Bu, fark (sentezi) metodu olarak bilinir. Öte yandan, hidrojen atomlarının fark sentezinden yerleştirilemediği durumlarda (özellikle veriler kalitesizse), hidrojen atomunun konumu, geometrik yolla hesaplanarak ana atoma bağlanır, örn. geometrik yolla yerleştirilen bu hidrojen atomları, “binici” “(riding)” metotla arıtılır, burada ana atomun termal parametrelerine ait standart sapmalar ne ise, hidrojen atomunun termal parametrelerine ait standart sapmalar da onlar olur.

Fourier arıtımı işlemi, bir yüksek hızlı bilgisayarda, otomatik olarak hesaplatmak için pek çok bilgisayar programına uyarlanmıştır. Tezin konusu olan kristal yapıların çözümünde kullanılan da SHELXS97¹⁰ programı bu tür otomatik hesaplar için yaygın

⁹ Sıcaklık faktörü, yapı faktörü hesabına, eş 1.19 da verilen $f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ olarak girdiğinden B azaldıkça f artar ve bu sebeple de F artar.

¹⁰ Bölüm 2.15.1 de bu programlarla ilgili kısa bilgi verilmiştir.

olarak kullanılmaktadırlar. Gerçekte, bu yöntem, en küçük kareler yöntemine kıyasla daha nadir kullanılır, çünkü, en küçük kareler yöntemi, bilgisayar hesaplamalarına daha uygundur ve deneysel gözlemleri, istatistiksel ağırlıklandırma avantajına sahiptir.

Öte yandan, Fourier arıtımındaki en önemli nokta, işlemin yakınsaması için, deneme yapısının ne kadar iyi olacağı veya fazların ne kadar yaklaşıklıkla bulunabileceğidir. Bu soruya tam olarak cevap vermek zordur. Başlangıç fazları iyi değilse, elektron yoğunluğuna yapılan ilk yaklaşımlar, atomların doğru veya yakın konumları ile birlikte çok fazla sayıda yanlış detay da içerir. Gerçek atomu, sahtesinden ayırmak oldukça zordur. Bunu yapabilmek için, deneyim, kimyasal yapı bilgisi ve büyük bir dikkat gereklidir.

SHELXL97¹⁰ en küçük kareler yöntemi ile arıtım yapar. SHELX in atında çalıştığı WinGX¹¹ programında istenirse, arıtımın sonucunda bir fark haritası görüntülenir.

2.12.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Her bir deneysel noktanın ölçümünde, rasgele olduğu umulan deneysel hataların varlığında, bir seri deneysel noktadan geçen en iyi doğrunun hesaplanması en küçük kareler yöntemi olarak bilinir. Çizilen doğrunun eşitliği, deneysel noktaların çizgiden olan sapmalarının, karelerinin toplamını minimum yapacak şekilde hesaplanır (eğer noktalar bir eğri tanımlıyorsa, metot, bu eğrinin neyi tanımladığını bilmez ancak, eğriyi en iyi çizgiye yaklaştırır). Ölçülen, deneysel noktaları ağırlıklandırmak da mümkündür. Eğer bir ölçümün diğerinden, daha doğru olduğuna inanılıyorsa, ilgili ölçüme, diğerlerinden daha fazla ağırlık verilmelidir. Her bir ölçüme tayin edilen ağırlık, ölçümün kesinliği (standart sapmasının karesi) ile ters orantılı olarak değişir. Böylesi bir en küçük kareler yöntemi, sadece belirlenmesi gerekli parametrelerden daha fazla sayıda ölçüm yapılmışsa uygulanabilir ve gerekli hesaplamalar da uzun olabilir.

Metot, ölçülen kırınım şiddetlerinin, hesaplananlara uydurulmasını kapsar. Tıpkı iki parametrelili modelde, verinin bir doğruya uydurulmasında olduğu gibi ölçülen veriler,

¹¹ Bölüm 2.15.2 de bu programla ilgili kısa bilgi verilmiştir.

bir model için hesaplananlara uydurulur. Eğer, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri genlikleri arasındaki fark $\Delta|F| = |F_{ölç}| - |F_{hes}|$ ise ve $|F_{ölç}(hkl)|$ nin standart sapması $[\omega(hkl)]^{-\frac{1}{2}}$ ise, hata teorisine göre, yapının en iyi parametreleri, Eş. 2.67' nin minimum değerini verenlerdir.

$$Q = \sum \omega(hkl) [\Delta|F(hkl)|]^2 \quad (2.67)$$

Burada toplam, tüm bağımsız (unique) yansımalar üzerinden alınmıştır. $|F_{hes}|$ eşitliğinin analizi de göstermiştir ki, parametrelerdeki küçük değişimler göz önüne alındığında, bu küçük değişimler, Eş. 2.67' yi küçültecek yönde olmaktadır.

Q' yu minimize etmek için, kullanılan değişken parametreler, normalde her bir atom için, atomik konum parametreleri (x_j, y_j, z_j) (j. atom için) ve aynı atom için sıcaklık parametreleridir. Eğer atomun titreşimi anizotropikse (ki genellikle böyledir) 6 titreşim serbestliği vardır: $u_{11}, u_{22}, u_{33}, u_{12}, u_{13},$ ve u_{23} ve tüm deneysel ölçümler için, bir de sıklıkla faktörü (K) olduğundan, toplam $(9N+1)$ parametre artılır. Buradaki N kristal yapının (asimetrik birimin) toplam atom sayısıdır¹².

Eğer arıtılacak parametre sayısı, p ise, Eş. 2.67' nin minimizasyonu için söz konusu her bir parametreye göre, Q nun türevi sıfıra eşitlenmelidir. Bu p tane bağımsız eşitlik verir. Q nun türevi kolayca alınabilir. Açıkçası, p tane parametreyi tanımlamak için, en az p tane deneysel gözlem gerekir fakat, ölçümler belirli deneysel kesinsizliklere sahip olduklarından, ölçüm sayısı (ölçülen toplam yansıma sayısı) m , in belirlenmesi gereken parametre sayısı p den daha büyük olması gerekir. Çoğu zaman, üç boyutlu X-ışını verileri için, m/p oranı, 5 ile 10 arasındadır ve Eş. 2.67' den türetilen, eşitlikler büyük ölçüde belirlenebilir.

Öte yandan, Eş. 2.67' den türetilen, eşitlikler, parametreler nedeniyle lineer değildir, çünkü parametreler, trigonometrik ve üssel fonksiyonlar içerir, fakat, en küçük kareler yönteminin uygulanabilmesi için, uygulanacak eşitliklerin, lineer olması gerekir. Eğer, makul bir deneme yapısı mevcutsa, değişkenlerin, parametrelerin kendisinden

¹² Ayrıca kristalin kiralitesini (mutlak konfigürasyonunu) bir diğer deyişle, optikçe aktifliğinin bir göstergesi olan Flack parametresi de artılır. Kiralite ve mutlak konfigürasyon, bölüm 2.13 de açıklanmıştır.

ziyade, deneme parametrelerinden olan kaymaların olduğu, bir lineer eşitsizlikler kümesi türetmek olanaklıdır. Bu deneme parametreleri civarında bir Taylor seri açılımı ile yapılır. Burada ilgili gerekli kaymaların yeterince küçük olduğu, böylece, ikinci ve üçüncü dereceden türevlerinin ihmal edilebildiği kabul edilir:

$$\Delta|F_{hes}(hkl)| = \frac{\partial|F_{hes}|}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial|F_{hes}|}{\partial y_1} \Delta y_1 + \dots + \frac{\partial|F_{hes}|}{\partial u_{33,n}} \Delta u_{33,n} \quad (2.68)$$

Yöntemin geçerliliği, deneme yapısının, doğru yapıya olan, yakınlığına yani iyi başlangıç fazlarının belirlenebilmesine bağlıdır.

En küçük kareler yönteminde, $|F|$ e bağlı ağırlıklandırılmış fark indisi R1 de sıklıkla kullanılır ve Eş. 2.69. ile verilir: Burada ω ağırlık faktörüdür.

$$R1 = \sqrt{\frac{\sum [\omega(|F_{ölç}| - |F_{hes}|)]^2}{\sum \omega |F_{ölç}|^2}} \quad (2.69)$$

F^2 ye (yani şiddetlere) dayanan ağırlıklı fark indisi de R2 ile verilir:

$$R2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega F_{ölç}^2 - F_{hes}^2]^2}{\sum \omega [F_{ölç}^2]^2}} \quad (2.70)$$

SHELX-97 de şu ağırlıklandırma biçimi kullanılır:

$$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_{ölç}^2) + (aP)^2 + bP} \quad (2.71)$$

Burada, $P = (F_{ölç}^2 + 2 F_{hes}^2)/3$ tür. P ölçülen ve hesaplanan yapı faktörü genliklerinin ağırlıklı ortalaması, a ve b ise ayarlanabilir parametrelerdir. a ve b ler öyle seçilir ki, yansımalar F_{hes}^2 aralığına gruplandığında GOFF (Eş. 2.72.) 1.00 a yakın olsun.

Öte yandan R1 faktörüne ek olarak sıklıkla kullanılan bir başka parametre vardır ki, ölçülen ve arıtmadan hesaplanmış parametrelerle hesaplanmış yapı faktörü genliklerinin uyumlarının ne kadar iyi olduğunu gösterir:

$$GOFF = S = \sqrt{\frac{\sum [\omega(F_{ölç}^2 - F_{hes}^2)^2]}{n - p}} \quad (2.72)$$

Burada GOFF yani uyuşumun iyilik derecesi (goodness of fit factor), S faktörü olarak bilinir. ω ağırlık faktörüdür, n, ölçülen bağımsız yansıma sayısıdır, p de belirlenmesi gereken parametre sayısıdır. S, 1.00' a ne kadar yakınsa, uyuşum o kadar iyidir.

En küçük kareler yöntemini uygularken, yapılan lineerizasyon sonucunda elde edilen eşitlikler asılları değil ancak yaklaşıkları olduğu için, bir yakınsama elde etmek için, pek çok arıtım aşamasına ihtiyaç duyulur. Öte yandan arıtımın sonlarına doğru, lineer yakınlaştırma avantajlı hale gelir, çünkü, bu durumda, hesaplanan ve ölçülen, yapısal parametreler arasındaki farkın, ihmal edilen, ikinci ve üçüncü dereceden türevleri, çok küçük değerlere sahip olduklarından, ihmal edilmelerinin bir önemi kalmaz.

Herhangi bir en küçük kareler arıtımının sonucunda, bir fark Fourier sentezi hesaplamak akıllıca olur. Sentez, deneysel hatalar içerisinde her yerde sıfırsa, en küçük kareler yönteminden bulunan arıtım neticesi makuldür. Eğer sentezde birtakım pikler varsa ve bunlar açıklanamıyorsa, bu durumda en küçük kareler yönteminin yanlış bir minimuma yakınsadığı kuvvetle muhtemeldir. Bu halde, makul bir deneme yapısı aranmalı ve tekrar arıtım yapılmalıdır.

2.12.3. Deneme yapısının doğruluğu

Yaklaşık fazların arıtımı ile, hesaplanmış bir yapının muhtemel doğruluğunu belirlemek için, çok kesin testler olamamasına karşın, aşağıdaki kriterler yardımcı olabilir:

1. Arıtılan modelin parametrelerinden hesaplanan yapı faktörü genlikleri $|F_{hes}|$ ve ölçülen yapı faktörü genlikleri $|F_{ölç}|$ ün deneysel ölçümlerinin belirlenmiş kesinliği ile kıyaslanabilir olmalıdır. Eş. 2.48' de verilen fark indisi R ve Eş. 2.69' daki ağırlıklandırılmış R1 indisi, yapı analizinde güvenilirliğe ait kullanışlı fakat tek başına yeterli olmayan niceliklerdir.
2. S 1.00 dan çok fazla sapmış olmamalıdır (Örn. 0.98-1.04 arasında olmalıdır).

3. Arıtılmış yapının, nihai parametreleri ile fazlandırılmış bir fark haritasındaki çalkalanmalar, elektron yoğunluğunun belirlenmiş kesinliğinden daha büyük olmamalıdır¹³.
4. Moleküler geometrideki veya paketlenmedeki veya türetilmiş diğer niceliklerdeki, anormallik, örn. anormal bağ uzunlukları ve açıları, genellikle ortaya çıkan, kısa moleküller içi ve moleküller arası uzaklıklar, dikkatlice incelenmelidir.

Herhangi bir kristal yapı arıtımının sonucunda, yayınlanan bir yayında, rapor edilen sonuçların kesinliği ve doğruluğunu test edeceği sonuçlar okuyucuya verilmelidir, örneğin R, S, artık elektron yoğunluğu $\Delta\rho$ (xyz) v.b. Bir deneysel sonucun, kesinliği onun standart sapması ile verilir. Standart sapma, ölçülen değerin, tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çeşitli gözlenen sonuçların, standart sapmaları, örn. mesafeler, açıları v.b. istatistiksel metotlarla belirlenebilir. Bu değerler, temel deneysel nicelikler, kırınmış radyasyon şiddetleri ve birim hücre boyutlarına ait, belirlenmiş hatalar baz alınarak hesaplanır. Standart sapmaların, belirlenmesinde temel kabul, gözlenen niceliklerden olan kaymaların, sadece rasgele hatalardan kaynaklandığıdır. Bu kabul, dalgalanmaların, “gerçek değer” ile uyuşan bir ortalama değer etrafında olduğu anlamına gelir. Öte yandan, sistematik hataların da oluşabileceği göz ardı edilmemelidir. Örn. bunlar, şiddet değerlerinin ölçülmesi sırasında, ortaya çıkan hatalar olabilir. Sistematik hatalar, bir diğer ifade ile, şiddet toplanan sistemden (kırınım metre) kaynaklanan hatalar da ölçülen şiddetleri etkiler. Sistematik hatalardan bir kısmı belirlenebilirken, bir kısmı da belirlenemez. Düzeltilmemiş sistematik hatalar, sonuçların kesinliği yüksek olmasına rağmen, yani deneysel ölçümlerle, hesaplananların uyumu çok mükemmel iken bile, sonuçlar tam olarak, gerçek değerleri göstermez, çünkü sistematik hatalar, ölçülen şiddetlerin hatalı bulunmasına yol açmıştır ve hesaplanan model de ölçülenlere uydurulmuştur (örn. en küçük kareler yöntemi ile uyuşturulmuştur). Bu sebeple, uyum çok iyi olsa da yanlış bir sonuç bulunmuştur. Her hangi bir deneyde, sistematik hataları belirlemek, rasgele hataları belirlemekten daha zordur. Bu nedenle de, herhangi bir deneyde doğruluğu belirlemek, kesinliği belirlemekten daha zordur. Sistematik

¹³ Örneğin, ACTA dergisinde bir yapının yayına kabul edilebilmesi için, artık elektron yoğunluğunun maksimum ve minimum değerleri $\Delta\rho_{\text{maks}} = 3.5 \text{ e Å}^{-3}$ ve $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.42 \text{ e Å}^{-3}$ olmalıdır.

hataları belirlemenin en güzel yolu, güvenilir kırınım metrelerle ölçüm almak ve sistemin güvenilirliğinin sık sık test edilmesidir.

Eğer hataların dağılımı rasgele ise, istatistiksel hesaplar, bir ölçümün veya türetilen niceliğin, bir diğer ölçülen nicelik mi, yoksa aynı ölçümün rasgele hata sınırları içerisinde kalan bir diğer ölçümü mü olup olmadığını belirleyebilir. Eğer iki ölçüm birbirlerinden belirlenmiş standart sapmanın (e.s.d.) iki katı kadar farklıysa, bu durumda, bu iki ölçümün aynı olma olasılığı, bir diğer ifade ile, farkın, rasgele bir dalgalanmayı gösterdiği yönündeki olasılık % 5 tir. Eğer her iki ölçüm de, e.s.d. nin 2.7 katı kadar daha farklıysa, farkın deneysel bir dalgalanmayı gösterdiği yönündeki olasılık % 1 dir. Bir diğer ifade ile, % 99 olasılıkla, bu iki ölçüm, iki farklı değeri (ölçümü) temsil eder. Hangi e.s.d. nin tercih edileceği, kişiden, kişiye değişebilir. Bazıları, 2 e.s.d. yi (yani % 95 güvenilirliği) yeterli bulurken, bazıları da 2.7 e.s.d. yi (yani % 99 güvenilirliği) seçebilirler.

Günümüzde, teknolojinin gelişmesi ile, kırınım metrelerin güvenilirliği artmasına rağmen, ufak da olsa, sistematik hataların oluşabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bir diğer ifade ile, herhangi bir atomik mesafe, yüksek duyarlık ve doğrulukla verilse bile, bu mesafe, kristalde titreşen atomların ortalama konumları arasındaki mesafeyi temsil eder. Bu nedenle, her ne kadar 0.002 Å verilse de, atomlar arası mesafenin 0.01 Å dan daha doğru olduğunu düşünmemek gerekir.

2.13. Mutlak Konfigürasyon ve Kiralite

Eğer bir kristal, kendi ayna görüntüsü üzerine çakıştırılamayan bir molekül (enantiomorf) da içeriyorsa, bu molekülün mutlak konfigürasyonu veya kiralitesi, X-ışını kristalografisi (anormal saçılma yöntemi) ile belirlenebilir.

WinGX programı da eğer incelenen kristaldeki uzay grupları, 32 kiral grubun içerisinde kalıyorsa, kristale ait mutlak konfigürasyonu belirleyebilmektedir. Bunun için, (9N+1) parametreye ek olarak bir de "Flack parametresi" artırılır. Artırım sonucunda hesaplanan Flack parametresi (Flack, 1983) 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu sayı sıfır ya da sıfıra yakınsa, incelenen molekülün mutlak konfigürasyonu, artırım sonucunda bulunan resimdeki gibidir. Eğer Flack parametresi, bir ya da bire yakınsa, artırım sonucunda elde edilen asimetric birime ait resmin ayna görüntüsü,

incelenen kristalin mutlak konfigürasyonudur. Öte yandan optikçe aktif yapılarda, stereojenik merkezler (atomlar) bulunur. Bir asimetrik birimin optikçe aktifliğinden, bu atom sorumludur. Bir atomun stereojenik merkez olabilmesi için şu üç şartı sağlaması gereklidir:

- 1) Atoma dört farklı grup bağlanmış olmalıdır (örn. C, N; P atomları gibi).
- 2) N veya P atomları piramidal yapıda olmalı, yani bu atomların etrafındaki valans açıları toplamı 360° den küçük olmalıdır.
- 3) Stereojenik atoma bağlı süstitüentler oda sıcaklığında yer değiştirmemeli yani dönmemelidir (titreşebilirler).

Bir karbon atomuna dört farklı grup bağlanmışsa o karbon kiral asimetrik/stereojenik/optikçe aktif karbondur. Böyle bir karbon atomuna sahip bir bileşiğin optikçe aktif olması beklenebilir. Ayrıca azot atomuna da üç farklı grup bağlanmışsa bu azot atomu içeren bileşiğin de optikçe aktif olmasını beklenebilir¹⁴. Ayrıca azot atomunun asimetrik olması için piramidal olması, (düzlemsel olmaması), yani azot etrafındaki bağ açıları toplamının 360° den küçük olması gereklidir (Lambert, 1971); (Kostyanovsky et al., 1981). Optikçe aktiflik, literatürde yapılan çalışmalarda % 99 oranında karbon üzerinde ve az bir oranda olsa da azot atomu üzerinde gözlenmiştir (Lambert, 1971); (Kostyanovsky et al., 1981) . Bunlarla beraber son yıllarda fosfazen bileşikleri üzerinde yapılan çalışmalar ile fosfor atomu üzerinde de stereojenizmin olanaklı olup olmadığı araştırılmaktadır.

2.14. Moleküler Geometrinin Hesabı ve Önemli Kavramlar

2.14.1. Bağ uzunlukları ve bağ açıları

Eğer birim hücre boyutları, (a, b, c, α , β , γ) ve kesirsel atomik koordinatlar (her bir atoma ait x, y, z) ve uzay grubu biliniyorsa, moleküler geometriye ait özellikleri hesaplamak olanaklıdır. Örneğin, (x_1 , y_1 , z_1) ve (x_2 , y_2 , z_2) gibi iki nokta arasındaki uzaklık:

¹⁴ Azot 3 bağ yapar ancak optikçe aktifliğin şartını tamamlayan bir çift bağ yapmamış elektronu vardır ve bu elektronlar oda sıcaklığında sabit dururlar.

$$d^2 = [(x_1 - x_2)a]^2 + [(y_1 - y_2)b]^2 + [(z_1 - z_2)c]^2 - [2abc \cos \gamma (x_1 - x_2)(y_1 - y_2) - [2ac \cos \beta (x_1 - x_2)(z_1 - z_2)] - [2bc \cos \alpha (y_1 - y_2)(z_1 - z_2)] \quad (2.73)$$

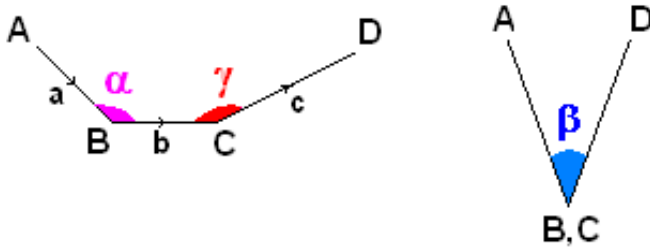
ile verilir. Eğer, her üç bağın, uzunlukları, $AB = d_1$, $AC = d_2$, $BC = d_3$ biliniyorsa, $B - A - C = \delta$ kosinüs kanunundan:

$$\cos \delta = \frac{d_1^2 + d_2^2 - d_3^2}{2d_1 d_2} \quad (2.74)$$

hesaplanabilir. Bunlar ve diğer formüller sadece moleküler geometriyi hesaplamak için değil, aynı zamanda moleküllerin paketlenmesini hesaplamak için de kullanılır. Hesaplamalar için, bir diğer yol da (özellikle, dik olmayan sistemlerde) vektör (ve tensör) cebirini kullanmaktır. Açılarının ve mesafelerin ve istenilen diğer niceliklerin [(torsiyon açıları (Klyne and Prelog, 1960), burulma parametreleri (Cremer & Pople, 1975), v. b.)] kesinliği (standart sapması) atomik parametreler ve birim hücre parametrelerinden hesaplanmış olanlardan belirlenebilir.

2.14.2. Torsiyon açısı

Torsiyon açısı (Klyne and Prelog, 1960) ya da burulma açısı, şu şekilde tanımlıdır: A, B, C, D gibi bağlı bir atom dizisinde, A, B, C atomlarının tanımladığı düzlem normali ile, B, C, D atomlarının tanımladığı düzlem normali arasındaki açıdır (Şekil 2.15.). Bir diğer ifade ile, BC den bakıldığında, BA'nın izdüşümünü CD'nin izdüşümüne döndürmek için, gerekli dönü açısıdır. BC den bakıldığında, BA'yı CD'ye döndürmek için, gerekli dönü, saat yönündeyse, β pozitif, değilse negatif olarak tanımlanmıştır (Klyne and Prelog 1960). Şekil 2.15' ten,



Şekil 2.15. Torsiyon açısının tanımı.

$$\cos \beta = \frac{(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}{ab^2c \sin \alpha \sin \gamma} \quad (2.75)$$

ve

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{b})(\vec{b} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{b}) \quad (2.76)$$

olduğundan, Eş. 2.75.

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \chi}{\sin \alpha \sin \gamma} \quad (2.77)$$

halini alır. Burada χ , $\vec{a}$ ve $\vec{c}$ vektörleri arasındaki açıdır.

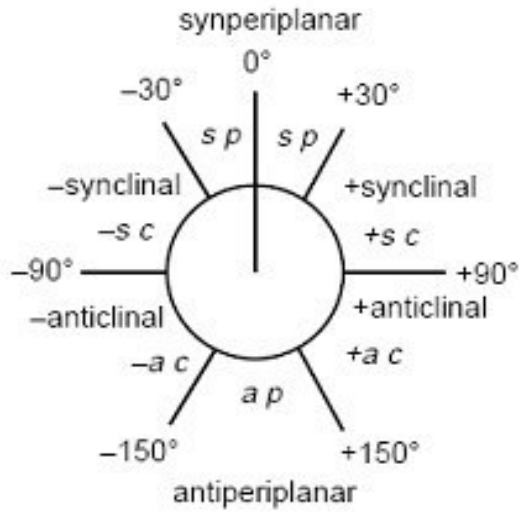
Torsiyon açı aralığına karşı gelen torsiyon açılarının isimlendirilmesi Şekil 2.16' da resimlenmiştir. Burada, stereo düzenlenişlerine karşı gelen 0° ile $\pm 90^\circ$ arasındaki torsiyon açıları, syn (s), $\pm 90^\circ$ ile, 180° arasında olan torsiyon açıları da anti (a) olarak isimlendirilmiştir. Benzer şekilde, 30° ile 150° veya -30° ile -150° arasında olanlar, clinal (c), 0° ile 30° veya, 150° ile 180° arasında olanlar da periplanar (p) olarak isimlendirilmiştir. Yukarıda sözü geçen, İki farklı terim birleştirilerek, torsiyon açısının dört farklı tanımı yapılabilir: 0° den 30° ye synperiplanar (sp), 30° den 90° ye ve -30° den -90° ye synclinal (sc), 90° den 150° ye ve -90° den -150° ye kadar olanlar anticlinal (ac), $\pm 150^\circ$ den, 180° olanlar ise anti periplanar (ap).

Synperiplanar konformasyon *syn-* veya *cis*-konformasyon; antiperiplanar da *anti* veya *trans* ve synclinal ise *gauche* veya *skew* olarak da bilinir. Makro moleküler kullanımda tavsiye edilen semboller, T, C, G⁺, G⁻, A⁺ ve A⁻ (sırasıyla ap, sp, +sc, -sc, +ac ve -ac) dır¹⁵.

2.14.3.Düzlemler arası (dihedral) açılar

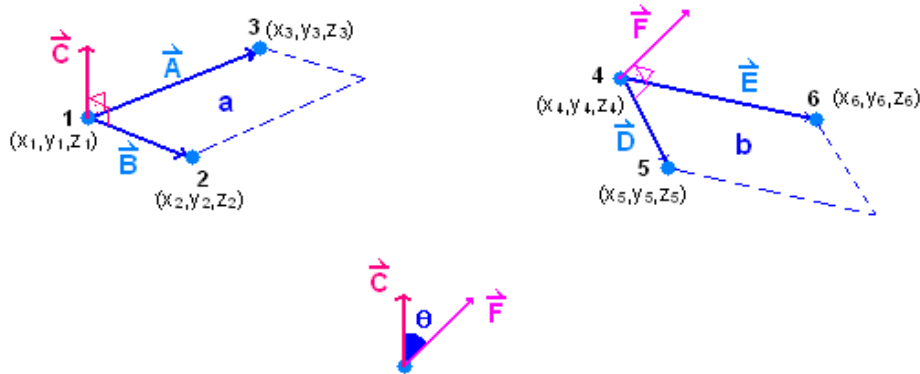
Geometrik hesaplamalarda bir diğer önemli nicelik de düzlemler arası açıdır. En az üç atomdan (noktadan) bir düzlem geçer, düzlem denklemleri ve düzlemlere ait nor-

¹⁵ <http://www.iupac.org/goldbook/T06406.pdf>



Şekil 2.16. Torsiyon açılarının isimlendirilmesi

mal denklemleri hesaplanır ve bu normaller arasındaki açı hesaplanır, bu açı dihedral açı olarak bilinir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Dihedral açı tanımı.

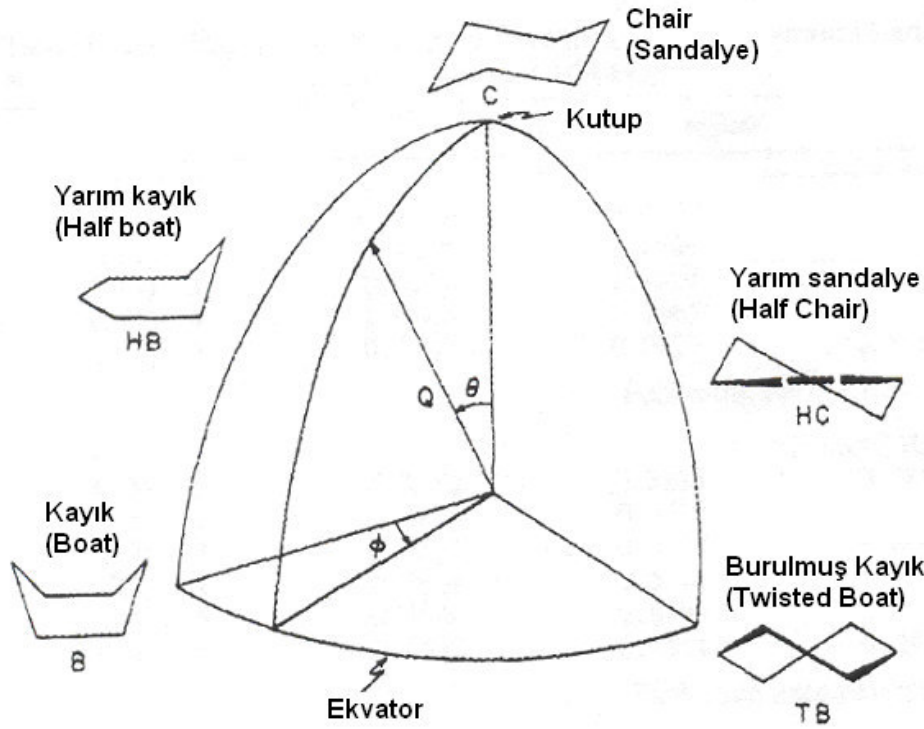
$$\Rightarrow \theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{C} \cdot \vec{F}}{|\vec{C}| |\vec{F}|} \right) \quad (2.78)$$

Burada $|\vec{C}|$ ve $|\vec{F}|$, sırasıyla, $\vec{C}$ ve $\vec{F}$ vektörlerinin büyüklükleridir. Düzlem, üç atomdan değil de daha fazla atomdan oluşuyorsa, bir diğer ifade ile, üçten fazla atomdan geçen düzlem hesaplanmak isteniyorsa (ki sıklıkla olan budur); bu durumda, bu atomlardan geçen en iyi düzlemi belirlemek için, en küçük kareler

yöntemi kullanılır. Burada atomların düzleme olan mesafelerinin (dik uzaklıklarının) karelerinin toplamı minimum yapılır, böylece, ilgili atomların tanımladığı ve bu atomlardan geçen en iyi en küçük kareler düzlemi tanımlanır.

2.14.4. Buruşma (puckering) koordinatları

Genel bir monosiklik buruşmuş bir halka için benzersiz bir ortalama düzlem tanımlanmıştır. Bu düzleme göre buruşmanın geometrisi genlik ve faz koordinatları ile tanımlanır (Cremer & Pople, 1975). Altı atomlu halkalar için üç buruşma serbestliği vardır. Bunlar küresel polar küme cinsinden (Q, q, ϕ) ile verilir. Burada Q veya Q_T toplam buruşma genliğidir ve q da 0 ile π arasında bir sayıdır. ϕ de faz açısıdır.



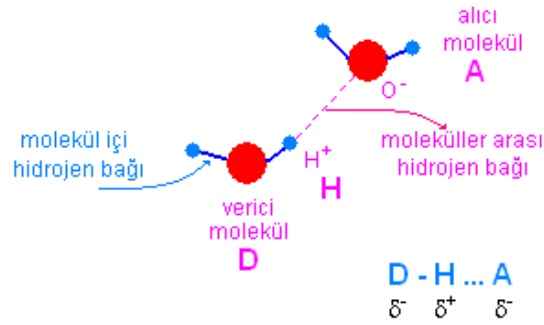
Şekil 2.18. Buruşma koordinatlarının tanımı ve sabit bir Q değeri için kürenin sekizde birine (oktant) çizilmiş altı atomlu bir halkanın bazı özel konformasyonları.

Bu koordinat sistemi verilen bir Q genliğinde tüm buruşma biçimlerini göstermede yeterlidir. Bu formlardan, sabit Q değerleri için bazı özel konformasyonlar Şekil 2.18' de gösterilmiştir : $\theta = 0^\circ$ ve $\phi = 0^\circ$ için $C = \text{Chair}$; $\theta = 90^\circ$ ve $\phi = 0^\circ$ için $B = \text{Boat}$; $\theta = 90^\circ$ ve $\phi = 90^\circ$ için $TB = \text{Twistboat}$; $HB = \text{Half-Boat}$; $HC = \text{Half-chair}$

2.14.5. Hidrojen bağları

İki tür hidrojen bağı vardır. Bunlar:

- 1) Molekül içi (intramolecular)
 - 2) Moleküller arası (intermolecular).
- 1) Molekül içi bağlar, hidrojen atomu içeren bileşiklerde görülür, Burada hidrojen atomu çekirdeği civarında düşük elektron yoğunluğu ve bağ yaptığı ana atom çekirdeği etrafında da yüksek bir elektron yoğunluğu sebebiyle hidrojen atomu kısmi pozitif yüklenirken (δ^+), ana atom da kısmen negatif yüklenir (δ^-). Ana atomla hidrojen atomunun bu şekilde yapmış olduğu bağ, bir molekül içi bağıdır.
- 2) Moleküller arası bağlar ise, yukarıda açıklandığı gibi bir molekülün kısmen yüklenmiş hidrojen atomları ve diğer molekülün kısmen yüklenmiş ana atomları arasında oluşan bağıdır. Örneğin bir su molekülü her iki tür bağı yapar bu durum Şekil 2.19' da, iki bağ arasındaki fark ve isimlendirilmeleri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 2.19. Hidrojen bağı türleri

Her bir oksijen atomu iki hidrojenle molekül içi hidrojen bağı yaparak bir su molekülü oluşturmuştur. Ayrıca bu iki su molekülü de yukarıda açıklanan sebep nedeniyle kısmen artı yüklenmiş hidrojen atomu ve diğer molekülün kısmen eksi yüklenen oksijeni ile moleküller arası hidrojen bağı oluşturmuştur. Burada moleküller arası bağ kurulması sırasında kısmen pozitif yüklü hidrojen atomuna sahip molekül verici, D (donör), kısmen

negatif yüklü oksijen atomuna sahip molekül de alıcı A (acceptor) olarak isimlendirilir.

2.14.6. Makro halka boşluk büyüklükleri

Makro halka boşluk büyüklüğü, herhangi bir asimetrik birimde (molekülde) atomlar asimetrik birimin bir bölümünde bir makro halka oluşturacak şekilde bir bağlanma şekline girmişlerse oluşur. Makro halka boşluk büyüklüğü Eşitlik 2.79 ile hesaplanır:

$$R_M = \frac{D}{2} - \bar{r}_x \quad (2.79)$$

Burada R makro halkanın yarıçapı, D makro halkayı oluşturan bağ yapmayan atomlar arası mesafelerin ortalaması (makrohalkanın ortalama çapı) ve $\bar{r}_x$ de, uyarlanmış kovalent yarıçaplarıdır. Uyarlanmış kovalent çaplar, makrohalkayı oluşturan atomların, farklı bileşiklerinde yapmış oldukları bağların uzunluklarının ortalamasının alınıp, bu ortalama, Pauling kovalent çaplarının çıkartılmasıyla hesaplanır.

2.15. Kristal Yapı Analizinde Kullanılan Programlar

2.15.1. WinGX

WinGX (Farrugia, 1999) programı, küçük moleküllü kristallere ait X-ışını ve nötron kırınımı verilerinin, yapı çözümünden başlayarak, arıtımı ve yayına hazırlanması işlemlerini otomatik olarak gerçekleştirmek için yazılmış bir programdır.

Program kristal çözüm programı olarak yazılmış SHELXS97 (Sheldrick, 1997), ve arıtımı için yazılmış SHELXL97 (Sheldrick, 1997), termal elipsoit çizimlerini kolaylaştıran grafik programı ORTEP 3 (Farrugia, 1997), sonuçların analiz edilebildiği PLATON (Spek, 2003), PARST (Nardelli, 1995) ve diğer pek çoklarını içerir (Farrugia, 1999). WinGX kristal yapı analizi sonucunda bir CIF (Crystallographic Information File) dosyası oluşturur. Ayrıca CIF yazım ve IUCr veri doğrulaması (denetimi) de yapabilmektedir.

Program hemen tüm dosya işlemlerinde SHELX ve CIF formatlarını kullanır. Temel olarak tüm sistem dosyaları ASCII II formatını kullandığı için, standart yazı derleyicileri kullanılarak derlenebilir.

Program Fortran 77 ile yazılmıştır ve günümüzde Windows™ uyumlu herhangi bir bilgisayarda kullanılabilir.

WinGX altında bulunan PARST programı dik (ortagonal) koordinatları, termal elipsoitlerin temel eksenlerini, bağ uzunluklarını (termal hareket düzeltmeli veya düzeltmesiz), bağ açılarını, torsiyon açılarını, düzlemleri¹⁶, doğruları, düzlemler ve doğrular arasındaki açıları, halkaların buruşma (puckering) parametrelerini (Cremer & Pople, 1975), moleküller içi ve moleküller arası bağları, olası hidrojen bağlarını ve bunlara ait standart sapmaları hesaplar. Ayrıca PLATON (Spek, 1990) programı da yukarıdaki hesapların pek çoğunu yapabilir. PLUTON (Spek, 1990) programı ise, kullanımı kolay, etkileşimli bir grafik programıdır. Moleküler yapıların görüntülenmesi, analizi ve sunumu için kullanılan bir araçtır ve SHELXS97 (Sheldrick, 1997) ve SHELXL97 (Sheldrick, 1997) program çıktılarıyla uyumludur. Ayrıca tezdeki çizimlerin yapıldığı ORTEP-3 (Farrugia, 1997) programı da moleküler yapının kolaylıkla görüntülenebildiği ve termal elipsoit çizimlerini kolaylaştıran bir grafik kullanıcı arabirimidir.

2.15.2. SHELX-97

FORTTRAN ile yazılmıştır. İlk önce SHELX-76 kullanıma sunulmuştur. Direkt metotların keşfedilmesi programın yeniden düzenlenmesini gerekli kılmış ve SHELX-86 yazılmıştır. En küçük kareler metodunun eklenmesi ile de SHELX-93 oluşturulmuştur. SHELX-86 ve SHELX-93 günümüzde küçük molekül yapılarının % 50 sini belirleyebilmektedir.

Daha sonraları, makromoleküler yapıların doğru çözümlenmesine yardımcı olmak amacıyla ve CIF formatında yapılan bazı değişiklikler nedeniyle SHELX-97 hazırlanmıştır. Bu sürümde, yapı çözüm algoritmaları yenilenmiş, çeşitli hatalar düzeltilmiş ve dokümantasyon geliştirilmiştir.

SHELX-97 nin içerdiği Programlar :

SHELXS; Yapı çözüm programı, direkt metotlar ve Patterson metodu ile çalışır.

SHELXL; arıtım programı, makromoleküllerle çalışmak için yenilenmiştir ve 2.5 Å çözünürlüğe sahiptir. (SHELXH- çok büyük yapıların arıtımı için geliştirilmiştir)

¹⁶ Bunun için, en küçük kareler yöntemini kullanır.

CIFTAB: Cif formatına göre tabloların basımı

SHELXA : Ön soğurma düzeltmeleri

SHELXPRO: protein uygulamalarına yönelik bir programdır. SHELXS ve SHELXL, çok genel olmaları sebebiyle protein yapılarında kullanılamazlar.

SHELXWAT; Makromoleküllerdeki su çözücüsünü yerleştirmek ve arıtmak için SHELXL' i iteratif olarak çağıran bir kabuk programdır.

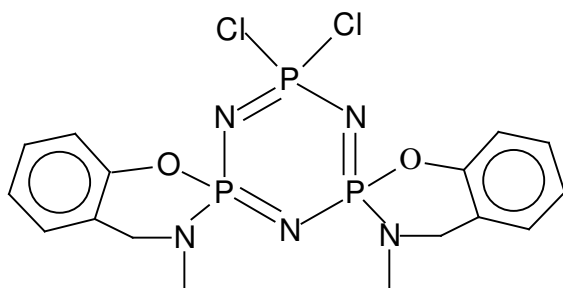
Detaylı bilgi WinGX (Farrugia, 1999) programının “Help” menüsündeki kullanma kılavuzlarından elde edilebilir.

3. ÖRNEK HAZIRLAMA

3.1. Kristallerin Elde Edilmesi

3.1.1. 6',6'-Dikloro-3,3''-etano-3,4,3'',4''-tetrahidro-2*H*-1,3-benzoksazin-2-spiro-2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)-4'-spiro-2''-2*H*-1,3-benzoksazin (C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂)

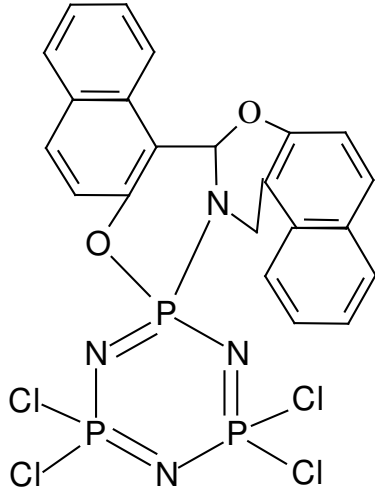
K₂CO₃ (3.00 g, 22.0 mmol), aminopodandın (3.00 g, 11.0 mmol) kuru THF' deki (200 ml) çözeltisine ilave edildi ve karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. N₃P₃Cl₆ (1.90 g, 5.50 mmol)' ün THF (100 ml) içerisindeki çözeltisi, 263 K ya soğutulmuş olan çözeltiye damlatma hunisi ile 1 saat içerisinde damlatıldı. Oda sıcaklığına gelen çözelti, 23 saat argon atmosferinde karıştırılmaya devam edildi. K₂CO₃' ün fazlası ve oluşan NEt₃.HCl tuzu ortamdan süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geride kalan katı CH₂Cl₂/benzen (5:1) karışımında çözöldü ve silika jel dolgulu kolonda kolon kromatografisine tabi tutuldu (*R*_f=0.69). Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan katı, THF/benzene (1:1) karışımından kristallendirildi. (Verim 0.90 g, 40 %, e.n. 503 K).



Şekil 3.1. C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

3.1.2. 4,4,6,6-Tetrakloro-4*a*',8'-dihidro dinafto[2,1-*c'*;2,1-*g'*]-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotri-fosfazen-1-spiro-1'-[2,5,8*a*,1]dioksazafosfanaftalen (C₂₂H₁₅N₄O₂P₃Cl₄)

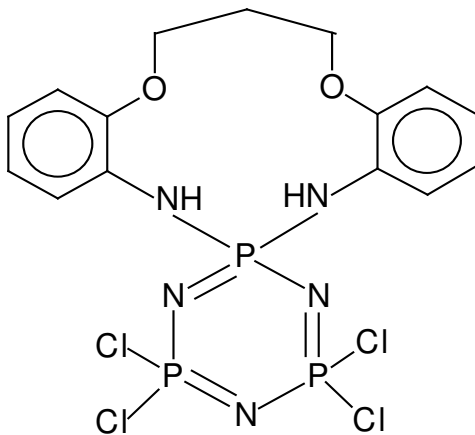
100 ml kuru THF içindeki {1-[N-[1-(2-hidroksinaftilmetil)aminometiliden] }-2(1*H*)-naftalenona (1,65 g, 5.00 mmol) K₂CO₃ (0,69 g, 5.00 mmol) eklendi. Reaksiyon argon atmosferi ve geri soğutucu altında, 253 K'de gerçekleşti. K₂CO₃'ün eklenmesinden 30 dakika sonra aynı sıcaklıkta ortama 50 ml kuru THF içerisindeki trimer (1,74 g, 5.00 mmol) ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 2 saat devam etti. Ortamda çöken tuz süzöldü, çözücü uzaklaştırıldı ve ürün n-heptandan kristallendirildi (Verim: 1,39 g; 46 %, e. n. 491 K).



Şekil 3.2. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

3.1.3. 4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-(propilendioksidi-o-fenilendiimino)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen ($C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$)

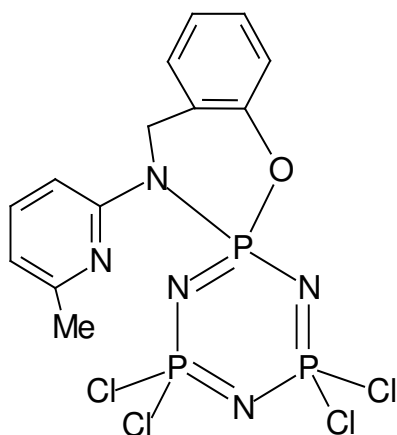
$N_3P_3Cl_6$ 'nın (2.30 g, 6.60 mmol) kuru CH_3CN 'deki (100 ml) çözeltisi aminopodand bileşiğinin (1.94 g, 6.73 mmol) ve NEt_3 'ün (3.34 g, 33.0 mmol) kuru CH_3CN 'deki (50 ml) çözeltisine 1 saat içerisinde damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra, çözelti argon atmosferinde 30 saat daha karıştırıldı. Oluşan amin hidroklorür tuzu süzüldü ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geride kalan katı benzen/ CH_2Cl_2 (5:3) karışımında çözüldü ve silika jel dolgulu kolonda elde edildi ($R_f=0.10$). Aynı çözücü karışımından kristallendirildi. (Verim 2.78 g, 70 %, e.n. 465 K).



Şekil 3.3. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

3.1.4. 4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)spiro[1,3,2-benzok-sazafosfinin-2,2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen)] (C₁₃H₁₂N₅OP₃Cl₄)

Kuru benzen (50 ml) içerisindeki *N*[(2-hidroksifenilmetil)-amino]-6-metilpiridin (2.45 g, 11.4 mmol), karıştırılıp kaynatılan N₃P₃Cl₆ (3.98 g, 11.4 mmol) ve trietilamin (4.78 ml, 34.5 mmol) karışımına 253 K de yavaşça eklenmiştir. 30 dakika sonra, karışımın oda sıcaklığına kadar ısınmasına izin verilmiştir. Daha sonra karışım 30 dakika kaynatılmış ve çöken tuzlar süzülerek, karışım düşük basınç altında buharlaştırılmıştır. Yağlı tortu THF/hafif petrol (1:1) karışımından kristallendirilmiştir. (e. n. 475 K).

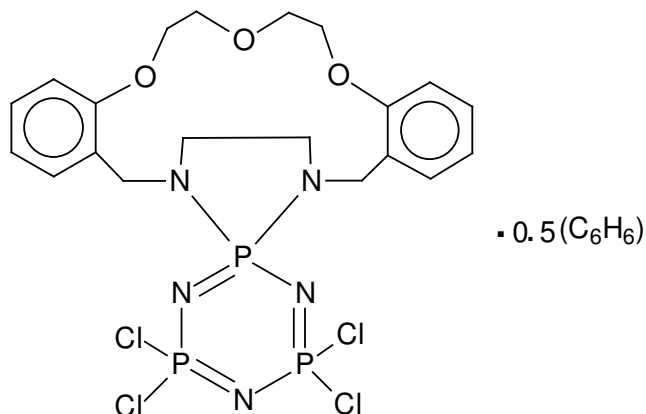


Şekil 3.4. C₁₃H₁₂N₅OP₃Cl₄ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

3.1.5. 4,4,6,6-Tetrakloro-1',3'-[2,2'-(3-oksapentan-1,5-dioksi)dibenzil]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen-2-spiro-2'-1,3,2-diazafosfalen benzen hemisolvat (C₂₀H₂₄N₅O₃P₃Cl₄ · 0.5 C₆H₆)

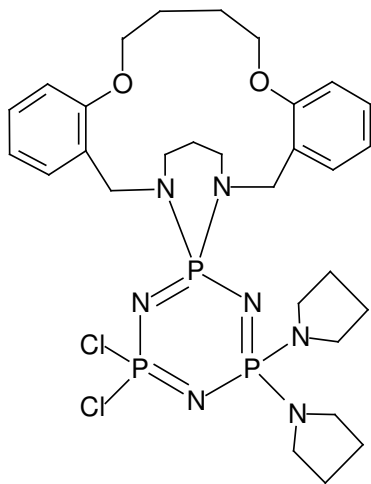
250 ml lik üç ağızlı bir balona dibenzo-diaza-taç eter bileşiği (1.00 g, 3.22 mmol) ve NEt₃ (0,86 g, 8.55 mmol) in kuru THF (0,86 g, 8.55 mmol, 50 ml) deki çözeltisi konuldu. Sistem CaCl₂-buz karışımı ile 253 K ya soğutuldu ve çözelti içerisinde argon gazı geçirildi. Daha sonra 100 ml kuru THF de çözölmüş olan N₃P₃Cl₆ (trimer) bileşiği (0.97 g, 2.80 mmol) damlatma hunisiyle 1 saat içinde yavaş yavaş ortama ilave edildi. Oda sıcaklığına gelen karışım 7 saat daha karıştırıldı. Oluşan NEt₃.HCl tuzu ortamdaki süzülerek ayrıldı. Çözöcünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı benzende çözöldü ve silika jel dolgulu kolondan elde edildi (*R*_f: 0.18). Benzenin

evaporatörden uzaklaştırılması ile geride kalan katı, n-heptandan kristallendirildi (Verim; 0.55 g, 55 %, e.n. 481 K).



Şekil 3.5. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.1.6. 7,11-(Bütan-1,4-diildioksidi-o-fenilendimetilen)-6,6-dikloro-4,4-bis(pirolidin-1-il)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaza-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien ($C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$)

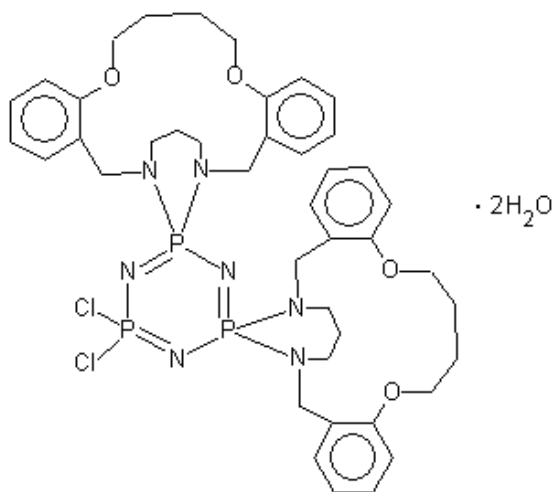


Şekil 3.6. $C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

İki ağızlı bir balona 100 ml THF'de çözülmüş monotopik *spiro*-kripta-fosfazen bileşiği (3 g, 4,38 mmol) konuldu. Üzerine pirolidin (3,74 ml, 52,60 mmol) damla damla ilave edildi ve reaksiyon geri soğutucu altında 25 saat devam etti. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile belirlendikten sonra THF uzaklaştırıldı. Oluşan katı 200 ml

benzen ile çözüldü ve trietilamin (2,46 ml, 17,5 mmol) eklendi. Geri soğutucu altında 3 saat süren reaksiyonun sonunda çözücü uzaklaştırıldı. Ürün THF-toluen (1:3) karışımı ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda ayrıldı. Yapısı aydınlatılan madde n-heptandan kristallendirildi. (Verim: 1,8 g, 60 %, e.n.468 K).

3.1.7. Bis[bütan-N,N'-bis(1,4-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]dikloro-siklotrifosfazatriendihidrat ($C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$)



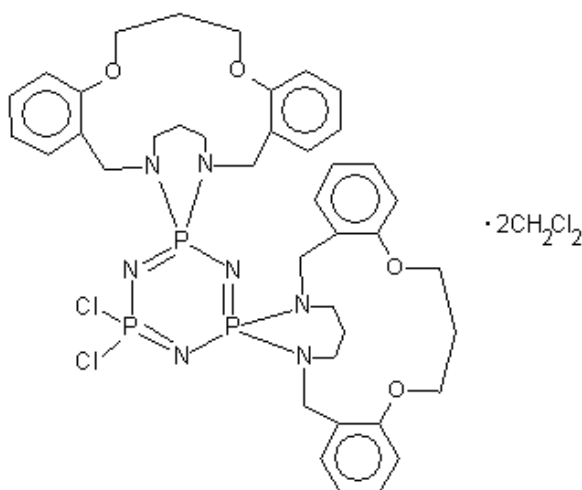
Şekil 3.7. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

Tek ağızlı bir balona 50 ml THF içerisinde çözülmüş dibenzo-diaza-taç eter bileşiği (2,5 g, 7,3 mmol) konuldu ve üzerine 100 ml tolueen eklendi. Diamin bileşiği üzerine trietilamin (1,41 ml, 10 mmol) ve 50 ml THF'de çözülmüş trimer (0,82 g, 2,4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 90 saat devam etti. Yapılan ince tabaka kromatografisi sonunda ortamda iki ürünün oluştuğu belirlendi. Bunları ayırmak amacıyla tolueen ile kolon kromatografisi yöntemi uygulandı. Kolondan ilk olarak monotopik *spiro*-kripta fosfazen bileşiği, daha sonra ditopik-kripta-fosfazen bileşiği ayrıldı. İnce tabakada tek madde olarak görülen ürünün ^{31}P -NMR spektrumundan iki fosfazen bileşiğinin karışımı olduğu belirlendi. Bu iki fosfazen bileşiğinin *spiro-spiro* ve *spiro-ansa* bileşikler (% 67-% 33) oldukları anlaşıldı ve verimleri ^{31}P -NMR

spektrumundan bulundu. Ürün n-heptandan kristallendirildi (Verim: 0,8 g, 38 %, e.n. 467-470 K).

3.1.8. Bis[Propan-N,N'-bis(1,3-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]dikloro-siklotrifosfazatrienbisdiklorometan ($C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$)

Tek ağızlı bir balona 25 ml THF içerisinde çözölmüş dibenzo-diaza-taç eter bileşiği (3,74 g, 11,47 mmol) konuldu ve üzerine 150 ml toluen eklendi. Diamin bileşiği üzerine trietilamin (3,2 ml, 23 mmol) ve 25 ml THF'de çözölmüş trimer (1,33 g, 3,83 mmol) ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 85 saat devam etti. Ürün toluen/THF (5:2) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda ayrıldı. Madde n-heptan/diklormetan ile (3:1) kristallendirildi. (Verim: 1.72 g, 53 %, e.n. 553-555 K).

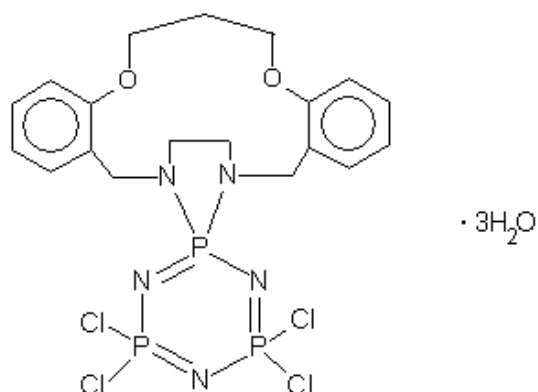


Şekil 3.8. $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.1.9. Propan-N,N'-Bis(1,3-oksibenzil)-spiro(etan-1,2-diamino)tetraklorosiklotri-fosfazatrienhidrat ($C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$)

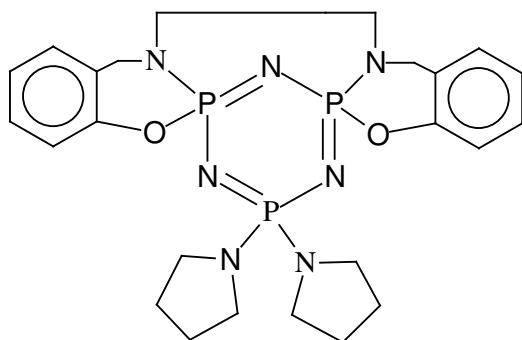
Tek ağızlı bir balona 100 ml THF içerisinde çözölmüş dibenzo-diaza-taç eter bileşiği (3,0 g, 9,6 mmol) konuldu. Diamin bileşiği üzerine trietilamin (1,34 ml, 9,6 mmol) ve 50 ml THF'de çözölmüş trimer (3,34 g, 9,6 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında geręekleştirilen reaksiyon 24 saat devam etti. Tepkimenin tamamlanmasından sonra çözöcö uzaklaştırıldı ve ürün, toluen ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda

ayrıldı. Madde etil asetat/kloroformdan kristallendirildi. (Verim: 2,3 g, 41 %, e.n. 530 K).



Şekil 3.9. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.1.10.18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo-16H,27H[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin (C₂₄H₃₂N₇O₂P₃)



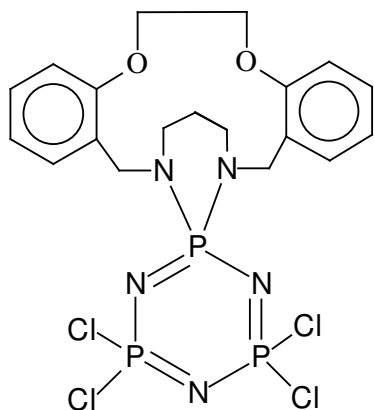
Şekil 3.10. $C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$ bileşiğinin kimyasal şeması

Pirolidinin (0.50 ml, 6.05 mmol) 50 ml kuru THF' deki çözeltisi *spiro-ansa-spiro*-fosfazen bileşiğinin (0.50 g, 1.06 mmol) 100 ml kuru THF' deki çözeltisine oda sıcaklığında damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında içerisinde argon gazı geçirilerek 48 saat karıştırıldı. Oluşan amin hidroklorür tuzu süzüldü ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geride kalan katı, silika jel dolgulu kolanda benzene/THF (1:1) karışımı ile kolon kromatografisine tabi tutuldu ($R_f = 0.84$)

ve çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan katı CH_3CN ' den kristallendirildi. (Verim; 0.42 g, 74 %, e.n. 523 K).

3.1.11. 7,11-(Etan-1,2-diildioksi-o-fenilen-dimetilen)-4,4,6,6-tetrakloro-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfaza(6-P^V)-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]dodeka-1,3,5-trien (C₁₉H₂₂N₅O₂P₃Cl₄)

Üç ağızlı 250 ml lik bir balona dibenzo-diaza-taç eter bileşiği (1.00 g, 3.22 mmol) ve NEt_3 ' in (0.98 g, 9.68 mmol) 50 ml kuru THF içerisindeki çözeltisi konuldu. Sistem CaCl_2 -buz karışımı ile 253 K ya soğutuldu. Bu sırada çözelti içerisinde argon gazı geçirildi. Daha sonra $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ' nın (1.10 g, 3.16 mmol) 100 ml kuru THF içerisindeki çözeltisi damlatma hunisiyle 1 saat içinde yavaş ortama ilave edildi. Karışım 2 saat içinde oda sıcaklığına getirildikten sonra 5 saat daha karıştırıldı. Oluşan amin.HCl tuzu ($\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ tuzu) süzülerek ortamdan ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve geride kalan katı silika jel dolgululu kolonda benzen/THF (4:1) karışımından elde edildi (R_f : 0.84). Çözücü karışımının evaporatörde uzaklaştırılması ile geride kalan katı n-heptandan kristallendirildi. (Verim 0.48 g, 48 %, e.n. 523 K).

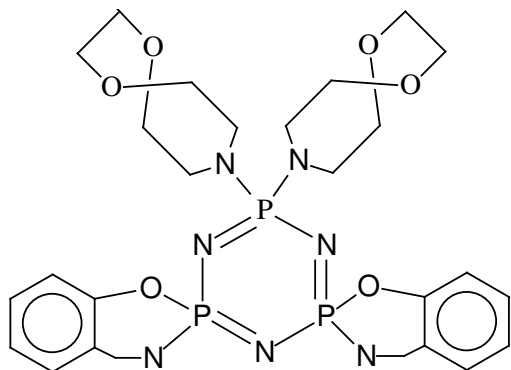


Şekil 3.11. C₁₉H₂₂N₅O₂P₃Cl₄ kristaline ait paketlenme diyagramı

3.1.12. 18,19-Dihidro-8,8-bis(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan)-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6, 10-nitrilo-16H,21H-[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]ben-zoksazafosforin (C₃₀H₄₀N₇O₆P₃)

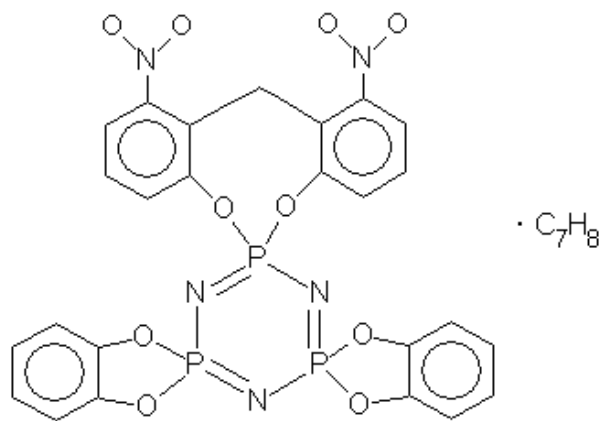
1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]deca' nın (0.80 ml, 6.24 mmol) 50 ml kuru THF' deki çözeltisi *spiro-ansa-spiro*-fosfazen bileşiğinin (0.50 g, 1.06 mmol) 100 ml kuru THF'

deki çözeltisine oda sıcaklığında damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında içerisinde argon gazı geçirilerek 40 saat karıştırıldı. Oluşan amin hidroklorür tuzu süzüldü ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geride kalan katı, silika jel dolgulı kolanda benzen/THF (1:1) karışımı ile kolon kromatografisine tabi tutuldu ($R_f=0.37$) ve çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan katı n-heptandan kristallendirildi. (Verim; 0.49 g, 68 %, e.n. 525 K).



Şekil 3.12. $C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.1.13. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-*geminal-bis*(1,2-dihidroksi-benzen)siklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrienmonotoluen ($C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$)

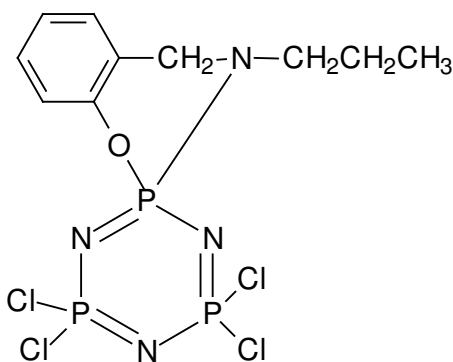


Şekil 3.13. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

250 ml'lik bir balona 100 ml THF konuldu. Üzerine susuz potasyum karbonat (0,2 g) ilave edildi. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosunda 268 K ya soğutuldu ve 1,2-dihidroksi benzen (0,055 g, 0,5 mmol) ardından da heksaklorosiklofosfaza-

trien, ($N_3P_3Cl_6$), ile 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen *ansa*-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien, *spiro*-2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien izomer karışımı (0,281 g, 0,5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. *spiro*-izomer reaksiyon verirken *ansa*-izomerin reaksiyon vermediği gözlemlendi ve ortamdaki *spiro*-izomer tükenene kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sona erdirildikten sonra çözücü uçuruldu. Silika jel dolgu maddesi ile (50 g) yürütücü olarak toluen kullanılarak ürün elde edildi [Rf: 0,20 (silika /toluen)] (Verim: 0,07 g, 22 %, e.n. 545-546 K).

3.1.14. 4', 4', 6', 6'-tetrakloro-3,4-dihidro-3-(propil)spiro-[1,3,2-benzoksazafosfin-2,2'-(2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 siklotrifosfazen)] ($C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$)



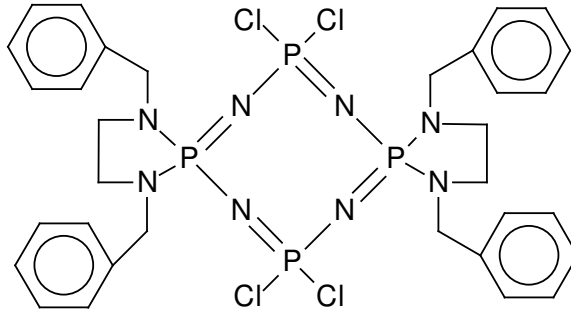
Şekil 3.14. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

3,48 gram(0.01mol) heksaklorosiklotrifosfazen, 75 ml heksanda çözüldü. Üzerine 3 ml trietilamin ilave edildi. Bu çözeltinin içerisine N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-propil (1,65 g, 0,01 mol) bileşiğinin 50 ml heksan daki çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. oluşan Et_3NHCl tuzu süzülüp ayrıldıktan sonra evapore edildi. Kalan yağimsı kısım 100 gram silika jel ile, kloroform ortamında kolon yapıldı. Elde edilen beyaz amorf madde heptan karışımında kristallendirildi. (Verim; %76).

3.1.15. Hekzakloro-2,6-bis[N,N'-benzil-spiro(etan-1,2-diamino)siklo 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 , 8 λ^5 -tetrafosfazatetraen ($C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$)

1 gram (2.15×10^{-3} mol) oktaklorosiklotetrafosfazen, 75 ml THF de çözüldü. Üzerine 3 ml trietilamin ilave edildi. Bu çözeltinin içerisine N,N'-Dibenziletildiamin bileşiğinin

(1.0345 g, 4.30×10^{-3} mol) THF (50 ml) deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan Et_3NHCl tuzu süzülüp ayrıldıktan sonra evapore edildi. Kalan yağımsı kısım 100 gram silika jel ile, kloroform ortamında kolon yapıldı. Elde edilen beyaz amorf madde kloroform/hekzan (5:1) karışımında kristallendirildi. (Verim; 46 %).



Şekil 3.15. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{P}_4\text{Cl}_4$ bileşiğinin kimyasal diyagramı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez çalışmasında, sentezlenen 15 kristal yapı, X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve bunlardan 11 tanesi makale haline getirilerek, uluslararası düzeyde tanınmış “Science Citation Index” kapsamındaki dergilerde 6 adet makale halinde yayınlatılmış ve 2 tanesi de söz konusu dergilerde yayına kabul ettirilmiştir. Kristal yapıların, isimleri, kimyasal formülleri ve yayımlandığı dergiler Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

İncelenen tüm yapılarda dipol-dipol ve van der Waals etkileşimleri, moleküler paketlenmede etkilidir. Öte yandan H dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak artırılmışlardır. H atomları ise bileşiklere göre farklılık göstermekle beraber bir kısmı geometrik olarak bağlandıkları ana C atomundan 0.93 (CH); 0.97 Å (CH₂) ve 0.97 Å (CH₃) mesafelerine yerleştirilip riding metot kullanılarak $U_{iso}(H)$ değerleri ana atomun $1.2U_{eq}$ değerine sınırlanmış (metil grubu için $1.5 U_{eq}$) durumda artırılmışlar ve bir kısmı da fark sentezinden yerleştirilerek izotropik olarak artırılmışlardır. Hangi hidrojenin nasıl artırıldığı, moleküller arası hidrojen bağları ile birlikte ilgili bileşiklerde verilmiştir.

Aydınlatılan 15 adet kristal yapıdan 9 adedinde stereojenik merkezler olabileceği sonucuna varılmıştır. İncelenen kristal yapılardan 5 tanesinde çözücü tespit edilmiştir. Bunlar; kristallerde 0.5 benzen, 2 su, 2 diklorometan, 3 su ve 1 tolüen molekülü olarak ortaya çıkmışlardır. 2 kristal yapıda ortaya çıkan su molekülleri, ilgili kristallerde moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağları oluşturur. Ayrıca aydınlatılan yapılardan 1 tanesinde dört merkezli (trifurcate) hidrojen bağı belirlenmiştir. Kristal yapılardan 13 tanesinde, asimetric birimde tek molekül, 1 tanesinde iki ve 1 tanesinde de yarım molekül olduğu belirlenmiştir.

Aydınlatılan kristallerden 6 tanesinin spiro, 6 tanesinin spiro-kripta ve 3 tanesinin de spiro-ansa-spiro, yapıda oldukları bulunmuştur. Bu yapılardan üç tanesinde tekli makrohalka ve 2 tanesinde de çiftli makrohalkaların varlığı ortaya çıkartılmıştır. Makrohalkaya sahip kristallerden dört merkezli hidrojen bağı tarafından daraltılmış olanı hariç, diğerlerinin Li ve geçiş metal katyonları için potansiyel bir iyon seçici ajan olabilecekleri düşünülmektedir.

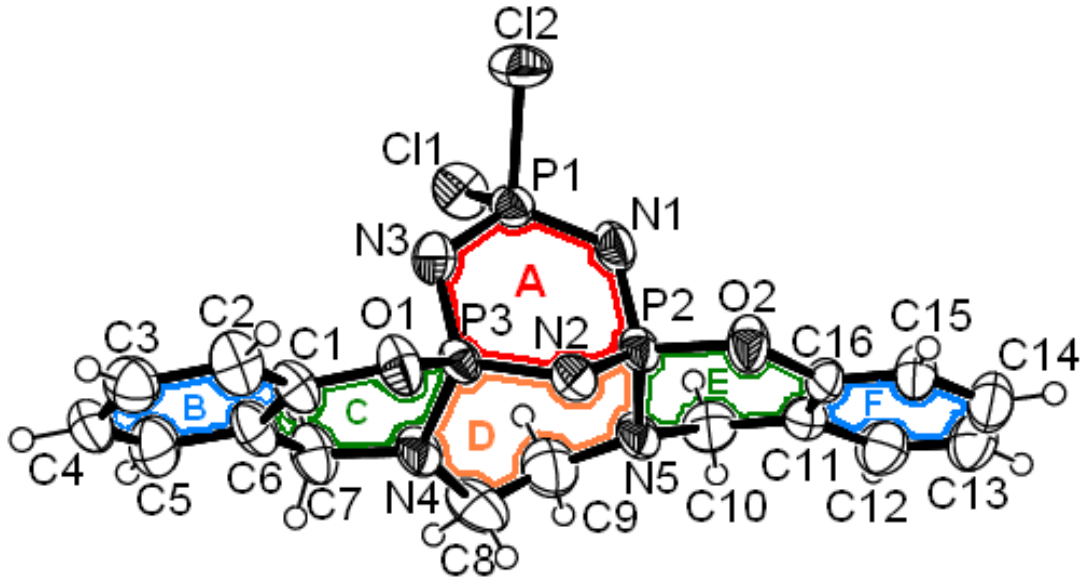
Çizelge 4.1. Kristal yapıların, isimleri, kimyasal formülleri ve yayımlandığı dergiler

No	Kimyasal Formülü	İsmi	Yayımlandığı Dergi
1	$C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2$	6',6'-Dikloro-3,3"-etano-3,4,3'',4''-tetrahidro-2 <i>H</i> -1,3-benzoksazin-2-spiro-2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen)-4'-spiro-2''-2 <i>H</i> -1,3-benzoksazin	(Acta Cryst. (2004). E60 , o795-o797)
2	$C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$	4,4,6,6-Tetrakloro-4a',8'-dihidrodinafto-[2,1- <i>c'</i> ;2,1- <i>g'</i>]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen-1-spiro-1'-[2,5,8a, 1]dioksazafosfanaftalen	(Acta Cryst. (2004). E60 , o971-973)
3	$C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$	4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-(propilendioksidi- <i>o</i> -fenilendiimino)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen	(Acta Cryst. (2004). C60 , o381-o383)
4	$C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$	4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen)]	(Acta Cryst. (2004). C60 , o639-o641)
5	$C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5C_6H_6$	4,4,6,6-Tetrakloro-1',3'-[2,2'-(3-oksapentan-1,5-dioksi)dibenzil]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen-2-spiro-2'-1,3,2-diazafosfalen benzen hemisolvat	(Acta Cryst. (2004). E60 , o1369-o1372)
6	$C_{29}H_{42}N_7O_2P_3Cl_2$	7,11-(Bütan-1,4-diildioksidi- <i>o</i> -fenilendimetilen)-6,6-dikloro-4,4-bis(pirolidin-1-il)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfaza-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien	(Acta Cryst. (2005). E61 , o2145-o2147)
7	$C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$	Bis[Bütan-N,N'-Bis(1,4-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]diklorosiklotrifosfazatriendihidrat	Journal of Molecular Structure Dergisi' nde baskıda
8	$C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$	Bis[Propan-N,N'-bis(1,3-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]diklorosiklotrifosfazatrienbisdiklorometan	
9	$C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$	Propan-N,N'-Bis(1,3-oksibenzil)-spiro(etan-1,2-diamino)tetraklorosiklotrifosfazatrienhidrat	
10	$C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$	18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16 <i>H</i> ,21 <i>H</i> [1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin	Analytical Science Dergisine gönderildi
11	$C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$	7,11-(Etan-1,2-diildioksi- <i>o</i> -fenilen-dimetilen)-4,4,6,6-tetrakloro-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfaza(6- P^V)-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]dodeka-1,3,5-trien	Inorganic Chemistry Dergisi' nde yayına kabul edildi
12	$C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$	18,19-Dihidro-8,8-bis(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan)-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16 <i>H</i> ,21 <i>H</i> -[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin	
13	$C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$	2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6- <i>geminal-bis</i> (1,2-dihidroksibenzen)siklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrienmonotoluen	Yayına gön. hazırlanıyor
14	$C_{18}H_{26}Cl_8N_8O_4P_6$		Yayına gön. hazırlanıyor
15	$C_{32}H_{36}Cl_4N_8P_4$		Yayına gön. hazırlanıyor

4.1. C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂

6',6'-Dikloro-3,3''-etano-3,4,3'',4''-tetrahidro-2*H*-1,3-benzoksazin-2-spiro-2'-(2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-siklotrifosfazen)-4'-spiro-2''-2*H*-1,3-benzoksazin, bisiklik sistemin sandalye formunda olduğu bir spiro-ansa-spiro yapısına sahiptir. İki P atomu ve bir N atomu stereojenik merkezleri temsil etme yeteneğindedir.

N₃P₃Cl₆ nın 2-[(2-[(2-hidroksibenzil)amino]etil)amino]metil]fenol (Bilge *et. al.*, 2004) ile kuru tetrahidrofuran içerisindeki reaksiyonundan hem spiro-ansa-spiro hem de spiro-bino-spiro yapıları meydana gelir. Şekil 4.1' de moleküler yapısı görülen C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂ spiro-ansa-spiro fosfazen türevinin ilk örneğidir. Fosfazen halkası, A(N1/P1/N2/P2/N3/P3) düzlemsel değildir ve toplam buruşma (puckering) genliği Q_T = 1.684(15)Å' dur (Cremer & Pople, 1975). N1, N2 ve N3 atomları P atomları düzleminden sırasıyla 0,044(6), 0,558(5) ve 0,033(6) Å sapmışlardır. Beklenildiği gibi benzen halkaları, B(C1-C6) ve F(C11-C16) düzlemseldirler. C(P3/O1/C1/C6/C7/N4), D(P3/N4/C8/C9/N5/P2/N2) ve E(P2/O2/C16/C11/C10/N5) halkaları düzlemsel değildirler ve Q_T "puckering" genlikleri, sırasıyla 0.462(5), 0.735(6), 0.471(7) Å'dur. A ve D halkalarından oluşmuş bisiklik sistem sandalye şeklindedir (Şekil 4.2.a.). Bu bisiklik sistem çok kararlı yapıya benzemektedir.



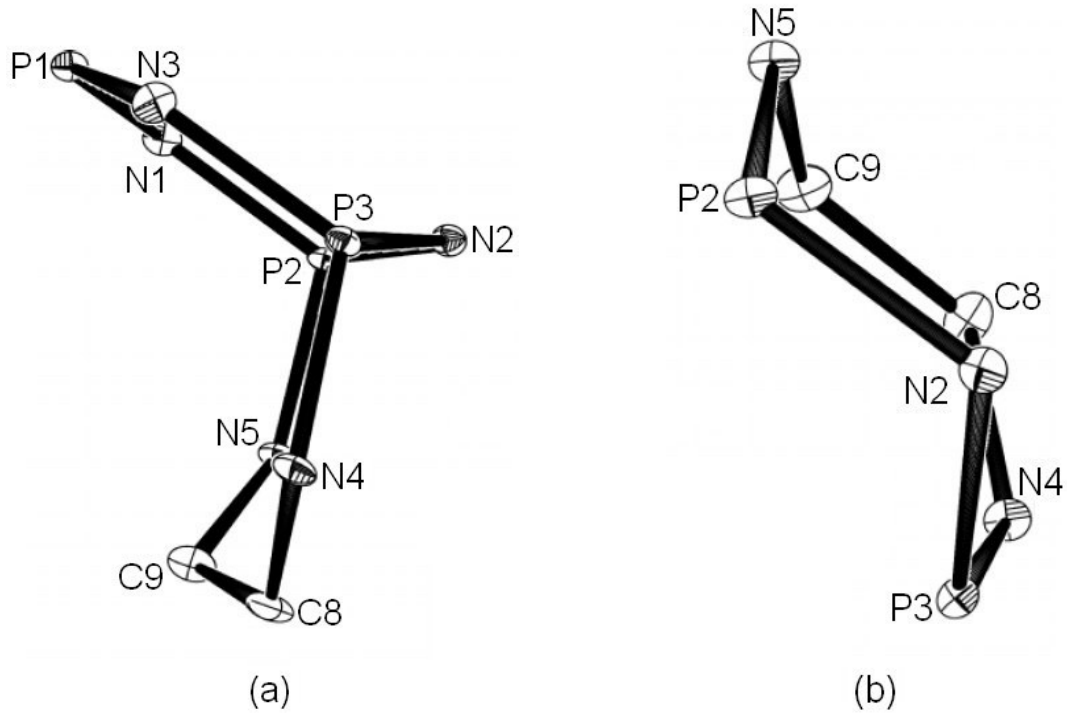
Şekil 4.1. C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir.

Çizelge 4.2. C₁₆H₁₆N₅O₂P₃Cl₂ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl1	0.06654(12)	0.0565(3)	-0.07036(9)	0.0617(5)
Cl2	0.11320(12)	0.4977(3)	-0.02448(9)	0.0592(5)
P1	0.17693(12)	0.2381(3)	-0.02613(8)	0.0404(4)
P2	0.33237(12)	0.1926(2)	-0.05323(9)	0.0398(4)
P3	0.33693(11)	0.1016(2)	0.07669(8)	0.0358(4)
O1	0.3867(3)	0.1686(6)	0.1585(2)	0.0490(11)
O2	0.3790(3)	0.3409(6)	-0.0897(2)	0.0545(12)
N1	0.2262(4)	0.2611(8)	-0.0791(2)	0.0483(14)
N2	0.3881(3)	0.2011(8)	0.0309(2)	0.0429(13)
N3	0.2319(4)	0.1664(9)	0.0530(2)	0.0499(14)
N4	0.3506(4)	-0.1388(7)	0.0789(3)	0.0462(13)
N5	0.3432(4)	-0.0305(7)	-0.0846(3)	0.0473(14)
C1	0.3746(4)	0.0497(10)	0.2118(3)	0.0438(16)
C2	0.3987(4)	0.1415(11)	0.2790(3)	0.0525(18)
C3	0.3896(5)	0.0316(11)	0.3342(4)	0.0539(16)
C4	0.3582(5)	-0.1605(11)	0.3237(4)	0.0550(16)
C5	0.3350(5)	-0.2466(12)	0.2563(4)	0.0594(19)
C6	0.3432(4)	-0.1450(10)	0.1998(3)	0.0478(17)
C7	0.3188(5)	-0.2500(10)	0.1282(3)	0.0546(18)
C8	0.3626(6)	-0.2509(10)	0.0212(4)	0.064(2)
C9	0.3192(6)	-0.2075(12)	-0.0537(4)	0.072
C10	0.3123(6)	-0.0420(11)	-0.1639(4)	0.055(2)
C11	0.3594(4)	0.1153(10)	-0.1903(3)	0.0460(16)
C12	0.3749(5)	0.0898(13)	-0.2533(4)	0.066(2)
C13	0.4193(5)	0.2332(15)	-0.2772(4)	0.067(2)
C14	0.4457(5)	0.4048(15)	-0.2412(4)	0.067(2)
C15	0.4357(4)	0.4367(11)	-0.1771(4)	0.0521(17)
C16	0.3924(4)	0.2965(9)	-0.1535(3)	0.0400(15)
H2	0.4203	0.2729	0.2865	0.063
H3	0.4052	0.0903	0.3794	0.065
H4	0.3523	-0.2331	0.3611	0.066
H5	0.3132	-0.3778	0.2491	0.071
H7A	0.3460	-0.3829	0.1364	0.066
H7B	0.2529	-0.2659	0.1057	0.066
H8A	0.4278	-0.2501	0.0321	0.077
H8B	0.3467	-0.3889	0.0267	0.077
H9A	0.2539	-0.2004	-0.0650	0.086
H9B	0.3289	-0.3228	-0.0793	0.086
H12	0.3547	-0.0273	-0.2800	0.079
H13	0.4307	0.2099	-0.3185	0.081
H14	0.4715	0.5049	-0.2596	0.081
H15	0.4584	0.5530	-0.1505	0.063
H101	0.252(4)	-0.035(10)	-0.183(3)	0.05(2)
H102	0.320(4)	-0.163(10)	-0.187(3)	0.050(17)

Her halka V-şeklindedir, iki yarısından birisi (P2/N1/P1/N3/P3) özellikle düzlemselken, diğer yarısı (P2/N5/C9/C8/N4/P3) değildir. (P2/N1/P1/N3/P3) ve (P2/P3/N4/N5) en küçük kareler düzlemleri arasındaki dihedral açı $68.0(2)^\circ$ dir. Bu değer $[N_4P_4(NC_4H_8)_5(NH^nPR)-(N^nPR)]$ bisiklik fosfazenindeki, rapor edilen değerler $62.2(2)$ ve $62.3(2)^\circ$ ile karşılaştırılabilir (Öztürk et. al., 2002).

Bisiklik sistemde, P ve C atomları arasındaki maksimum mesafeler $P1...C9 = 3.893(4)$ Å ve $P1...C8 = 4.240(4)$ Å'dur. Tüm P...P mesafeleri $2.658(2)$ - $2.738(2)$ Å aralığındadır. N4 ve N5 atomları etrafındaki bağ açılarının toplamı, $(356.8(4)$ ve $346.6(4)^\circ$) N5 atomunun trigonal düzlemselden, pramidale doğru hibritleşmesinde bir değişim gösterir. Bu sebeple, N5 atomu bir stereojenik merkezi temsil edebilir. N4 ün düzlemselliği ve N5 in piramidallığı D halkasının (Şekil 4.2.b.) konformasyonuna bağlı olabilir. Ayrıca, P2 ve P3 atomları da dört farklı atom grubuyla bağ yaptığı için bunların da stereojenik olması beklenir.



Şekil 4.2. Bileşikteki bisiklik sistemin ve D halkasının konformasyonu. Sadelik açısından süstitüentler çizilmemiştir.

Fosfazen halkasında, P-N bağ uzunlukları 1.554(5)-1.621(6) Å aralığındadır ve bağ uzunlukları P1 atomundan başlayarak P1-N1≡P1-N3< P3-N2 ≡ P2-N2 <P3-N3 ≡ P2-N1 şeklinde düzenli bir değişim sergiler.

P-N fosfazen halkası (Çizelge 4.3.) çift-bağ karakteri gösterir. Öte yandan, P3-N4 [1.613(5) Å] ve P2-N5 [1.648(5) Å] bağları tek bağ uzunluğunun alt limiti civarındadır. P3- N4 ve P2-N5 bağlarındaki kısalma muhtemelen, N atomlarından fosfazen iskeletine elektron salıverilmesine bağlı olabilir.

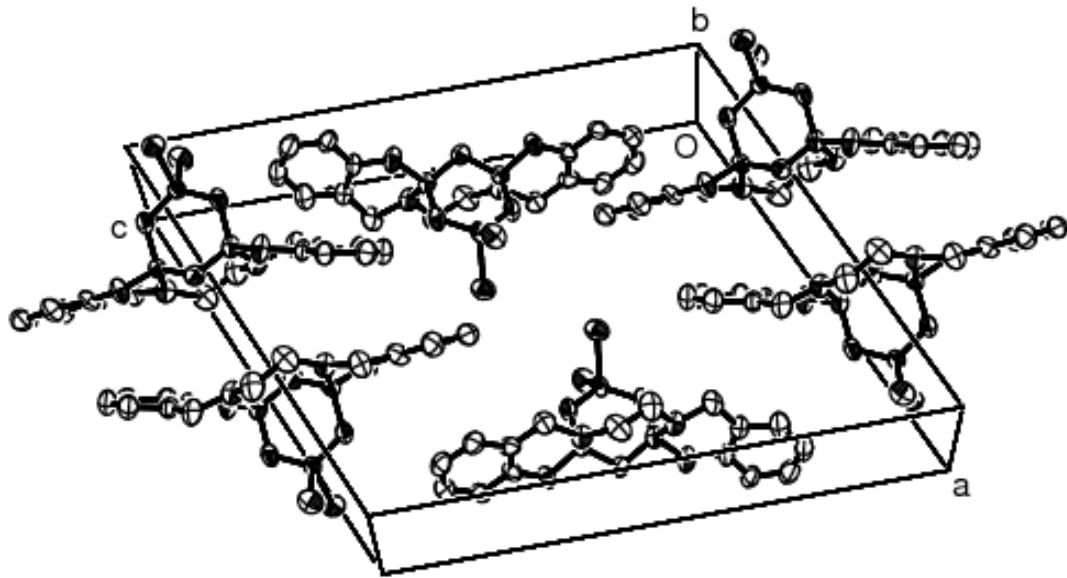
Fosfazen halkasında 'standart' N₃P₃Cl₆ bileşiğine göre sübstitüentlerin elektron vermesi ve almasının artmasıyla iç açılar N2-P3-N3 [114.8(3)] ve N1-P2-N2 [114.4(3)][°] küçülürken dış açılar O1-P3-N4 [104.0(3)] ve O2-P2-N5 [104.4(3)][°] artmıştır (Bullen, 1971).

N₃P₃Cl₆ de karşı gelen açılar sırasıyla 118.3, 118.5 ve 101.2, 101.6[°] dir. P2-N2-P3, P1-N1-P2 ve P1-N3-P3 [114.1(3), 119.1(3) ve 119.3(3)][°] açıları, N₃P₃ halkasından artan elektron aktarımıyla artmaktadır (Kılıç et. al., 1996). Bunların tümü N₃P₃Cl₆ için rapor edilmiş ortalama değerden örneğin 121.4(3)[°] daha küçüktür.

Çizelge 4.3. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P3-N2	1.588 (5)	P2-N2	1.579 (5)
P3-O1	1.590 (4)	P2-N1	1.621 (6)
P3-N3	1.602 (5)	P2-N5	1.648 (5)
P3-N4	1.613 (5)	O2-C16	1.413 (6)
P1-N1	1.554 (5)	O1-C1	1.406 (7)
P1-N3	1.564 (5)	C10-N5	1.480 (8)
P1-Cl2	2.008 (2)	N4-C8	1.454 (8)
P1-Cl1	2.026 (2)	N4-C7	1.475 (7)
P2-O2	1.574 (4)	N5-C9	1.450 (9)
N2-P3-O1	108.9(3)	N1-P2-N5	112.3(3)
N2-P3-N3	114.8(3)	C16-N2-P2	123.8(4)
O1-P3-N3	105.9 (3)	C1-O1-P3	118.3 (4)
N2-P3-N4	109.7 (3)	P2-N2-P3	114.1 (3)
O1-P3-N4	104.0 (3)	P1-N1-P2	119.1 (3)
N3-P3-N4	112.8 (3)	P1-N3-P3	119.3 (3)
N1-P1-N3	119.9 (3)	N5-C10-C11	110.2 (6)
N1-P1-Cl2	108.4 (2)	C8-N4-C7	117.7 (5)
N3-P1-Cl2	109.3 (2)	C8-N4-P3	123.0 (4)
N1-P1-Cl1	109.6 (2)	C7-N4-P3	116.1 (4)
N3-P1-Cl1	108.1 (2)	C9-N5-P2	118.9 (4)
Cl2-P1-Cl1	99.60 (11)	C10-N5-P2	114.8 (4)

O2-P2-N2	108.0 (3)	N4-C7-C6	112.5 (5)
O2-P2-N1	106.8 (3)	C6-C1-O1	122.9 (5)
N2-P2-N1	114.4 (3)	C2-C1-O1	115.3 (6)
O2-P2-N5	104.4 (2)	C9-C8-N4	125.7 (7)
N2-P2-N5	110.2 (3)	C8-C9-N5	121.3 (7)
N2-P2-O2-C16	138.6 (5)	C10-C11-C16-O2	-2.4(10)
N5-P2-O2-C16	21.3 (5)	P2-O2-C16-C11	3.3(8)
N2-P3-O1-C1	-158.6 (4)	C8-N4-C7-C6	157.8 (6)
N4-P3-O1-C1	-41.7 (5)	P3-N4-C7-C6	-41.9 (7)
O2-P2-N2-P3	166.1 (3)	C1-C6-C7-N4	12.2 (9)
N5-P2-N2-P3	-80.5 (4)	C7-C6-C1-O1	0.1 (10)
O1-P3-N2-P2	-165.5 (3)	P3-O1-C1-C6	17.7 (8)
C16-C11-C10-N5	-26.6 (10)	C7-N4-C8-C9	123.1 (8)
O1-P3-N4-C8	-145.9 (5)	P3-N4-C8-C9	-35.7 (10)
O1-P3-N4-C7	54.9 (5)	N4-C8-C9-N5	69.7 (11)
C11-C10-N5-C9	-165.1 (6)	C10-N5-C9-C8	163.0 (7)
C11-C10-N5-P2	54.2 (8)	P2-N5-C9-C8	-58.1 (9)
O2-P2-N5-C9	171.1 (5)		

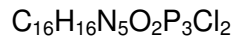


Şekil 4.3. Kristalin paketlenme diyagramı

Şekil 4.3' teki paketlenme diyagramından da görülebileceği gibi, moleküller *c* eksenine paralel dizilmişler ve *a* eksenine boyunca da istiflenmişlerdir. H101 ve H102 atomları fark sentezinden yerleştirilmiş ve sırasıyla C-H = 0.88(6) ve 0.97(7) Å olacak şekilde izotropik olarak arıtılmışlardır. Diğer H atomları, bağlandıkları atomlardan geometrik olarak konumlandırılmışlar ve riding metotla arıtılmışlardır.

Çizelge 4.4. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 474.15$$

Monoklinik, P 2₁/n

$$a = 15.8433(12) \text{ \AA}$$

$$b = 6.6557(14) \text{ \AA}$$

$$c = 20.1339 (10) \text{ \AA}$$

$$\beta = 112.814(5)^\circ$$

$$V = 1957.0(5) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$D_x = 1.609 \text{ Mgm}^{-3}$$

MoK α radyasyonu

Birim hücre parametreleri 25 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 10 - 18^\circ$$

$$\mu = 0.60 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 293(2) \text{ K}$$

Çubuk, beyaz

$$0.40 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometre

w taraması

Soğurma düzeltmesi yapılmamıştır

3747 ölçülen yansıma

3559 bağımsız yansıma

1687 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$R_{int} = 0.038$$

$$\theta_{maks} = 25.8^\circ$$

$$h = 0 \rightarrow 19$$

$$k = -8 \rightarrow 0$$

$$l = -24 \rightarrow 22$$

Standart yansıma sayısı : 3

frekans : 120 dakika

şiddetteki azalma : % 1

Aritim

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$$

$$wR(F^2) = 0.165$$

$$S = 0.98$$

3559 yansıma

253 parametre

H atomları bağımsız ve

sınırlanmış aritım ile arıtılmıştır

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0823P)^2]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{maks} < 0.00$$

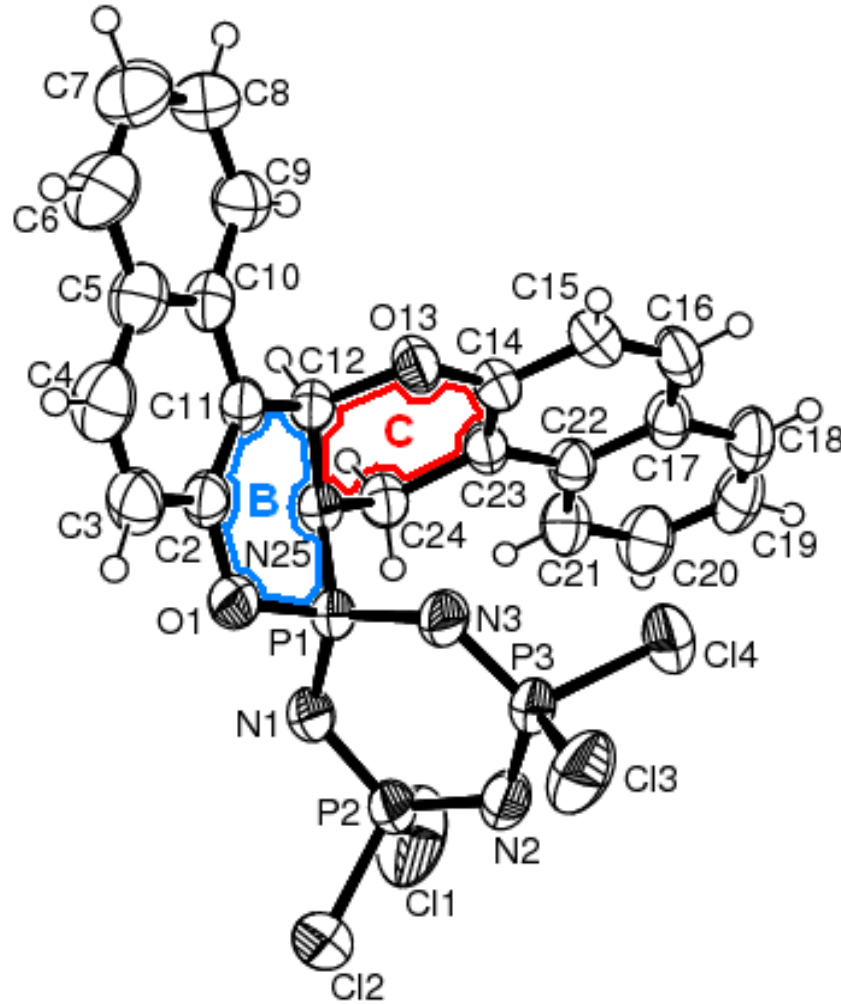
$$\Delta\rho_{maks} = 0.83 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{min} = -0.73 \text{ e \AA}^{-3}$$

4.2. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$

4,4,6,6-Tetrakloro-4a',8'-dihidrodinafto-[2,1-*c'*;2,1-*g'*]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen-1-spiro-1'-[2,5,8a,1]dioksazafosfanaftalen, iki büyük hacimli naftalen halkalı bir spirofosfazen türevidir. Fosfazen ve iki altı-üyelı N/O halkası düzlemsel değildir. Piramidal geometriye sahip, alifatik C atomu (ArCH-OAr) ve N atomu (ArCH₂-N) stereojenik merkezleri temsil etme yeteneğindedirler.

Beklenilenin aksine, ansa ve bino fosfazen yapılarının yerine sonuç reaksiyon sadece yeni spirofosfazen (Şekil 4.4.) türevini vermiştir.



Şekil 4.4. $C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmiştir.

Çizelge 4.5. C₂₂H₁₅N₄O₂P₃Cl₄ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl1	0.96786(18)	-0.07461(17)	0.41609(13)	0.097
Cl2	0.7645(2)	-0.22554(13)	0.42069(11)	0.092
Cl3	0.35132(14)	0.15401(16)	0.32804(11)	0.0814(4)
Cl4	0.52979(16)	0.34216(11)	0.29152(10)	0.0715(3)
P1	0.77492(11)	0.07764(9)	0.11795(8)	0.0414(2)
P2	0.80518(13)	-0.04994(10)	0.34151(8)	0.0524(3)
P3	0.56295(12)	0.16729(10)	0.28207(8)	0.0480(3)
N1	0.8643(4)	-0.0367(3)	0.2157(3)	0.0566(9)
N2	0.6610(5)	0.0592(3)	0.3744(3)	0.0651(10)
N3	0.6150(3)	0.1706(3)	0.1588(3)	0.0478(7)
O1	0.7452(3)	0.0093(2)	0.0479(2)	0.0472(6)
C2	0.7196(4)	0.0792(4)	-0.0647(3)	0.0451(8)
C3	0.6539(5)	0.0235(4)	-0.1049(4)	0.0572(11)
C4	0.6196(5)	0.0877(5)	-0.2157(4)	0.0672(13)
C5	0.6617(5)	0.2006(5)	-0.2839(3)	0.0585(11)
C6	0.6389(6)	0.2587(6)	-0.3966(4)	0.0732(14)
C7	0.6781(7)	0.3681(6)	-0.4661(4)	0.0786(15)
C8	0.7493(6)	0.4208(5)	-0.4241(4)	0.0713(13)
C9	0.7746(5)	0.3650(4)	-0.3138(3)	0.0571(10)
C10	0.7342(4)	0.2511(4)	-0.2412(3)	0.0456(8)
C11	0.7622(4)	0.1879(4)	-0.1272(3)	0.0426(8)
C12	0.8386(4)	0.2463(3)	-0.0827(3)	0.0405(8)
O13	0.7313(3)	0.3713(2)	-0.0772(2)	0.0459(6)
C14	0.7595(4)	0.4235(4)	-0.0096(3)	0.0451(8)
C15	0.6567(4)	0.5514(3)	-0.0146(3)	0.0469(9)
C16	0.6684(5)	0.6116(4)	0.0508(3)	0.0525(10)
C17	0.7793(4)	0.5504(4)	0.1225(3)	0.0494(9)
C18	0.7894(6)	0.6095(5)	0.1938(4)	0.0636(12)
C19	0.8978(6)	0.5475(5)	0.2623(4)	0.0726(14)
C20	1.0013(6)	0.4236(5)	0.2655(4)	0.0683(12)
C21	0.9915(5)	0.3615(4)	0.1988(4)	0.0550(10)
C22	0.8822(4)	0.4218(3)	0.1270(3)	0.0434(8)
C23	0.8685(4)	0.3594(3)	0.0576(3)	0.0422(8)
C24	0.9656(4)	0.2195(3)	0.0637(3)	0.0436(8)
N25	0.8889(3)	0.1596(3)	0.0245(2)	0.0396(6)
H3	0.6321	-0.0551	-0.0602	0.069
H4	0.5690	0.0543	-0.2429	0.081
H6	0.5953	0.2203	-0.4243	0.088
H7	0.6583	0.4071	-0.5396	0.094
H8	0.7801	0.4946	-0.4710	0.086
H9	0.8192	0.4037	-0.2871	0.069
H12	0.9274	0.2637	-0.1369	0.049
H15	0.5829	0.5928	-0.0617	0.056
H16	0.6017	0.6950	0.0481	0.063
H18	0.7215	0.6916	0.1940	0.076
H19	0.9030	0.5885	0.3083	0.087

H20	1.0759	0.3835	0.3119	0.082
H21	1.0588	0.2782	0.2018	0.066
H24A	1.0631	0.2211	0.0175	0.052
H24B	0.9833	0.1668	0.1402	0.052

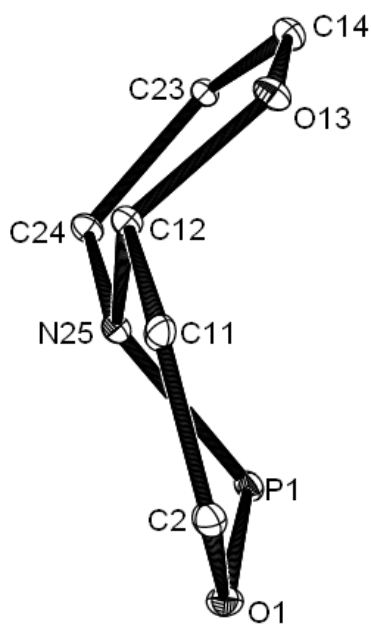
Fosfazen halkası düzlemsel değildir ve "puckering" genliği $Q_T = 0.127(3)$ Å' dur (Cremer & Pople, 1975). N1, N2 ve N3 atomları, P atomları düzleminden sırasıyla -0.007(4), -0.114(4) ve 0.136(4) Å sapmışlardır. Beklenildiği gibi, naftalen halkaları düzlemseldir. B(P1/O1/C2/C11/C12/N25) ve C(C12/O13/C14/C23/C24/N25) halkaları düzlemsel değildir ve sırasıyla, 0,455(3) ve 0,468(3) Å' luk "puckering" genliğine sahiptir. Bu iki halkadan (B, C) oluşan bisiklik sistem muhtemelen, büyük hacimli naftalen halkaları B ve C halkalarını her iki taraftan da çevrelediği için, oldukça düzensiz bir konformasyona sahiptir (Şekil 4.5.).

Bisiklik sistemde, maksimum mesafeler; P1...O13 [3.293(4) Å] ve O1...C14 [4.601(4) Å] dur. Tüm P...P mesafeleri 2.715(2) - 2.779(2) Å aralığındadır. N25 atomu etrafındaki bağ açılarının toplamı (346.7°) N25 atomunun trigonal düzlemselden piramidale doğru hibritleşmesindeki bir değişimi gösterir. Bu sebeple N25 atomu bir stereojenik merkezi temsil edebilir. N25 in piramidal konformasyonu bisiklik sistemin konformasyonuna kuvvetle bağlı olabilir (Şekil 4.5.). Ayrıca, C12 atomu dört farklı bağa sahiptir ve bu nedenle de molekülün bir stereojenik merkezidir.

Fosfazen halkasındaki, P-N bağ uzunlukları, 1.554(3)-1.607(3) Å aralığındadır ve düzensiz bir değişim ortaya koyarlar ve çift bağ karakteri (Çizelge 4.6.) gösterirler. Öte yandan dışsal P1-N25 [1.650(3) Å] bağı tek bağ uzunluğunun alt limitindedir. P1-N25 [1.650(3) Å] bağındaki kısalma muhtemelen, N25 atomundan fosfazen halkasına elektron transferinden kaynaklanmaktadır.

Sübstütentlerin, 'standart' $N_3P_3Cl_6$ bileşiğine göre elektron vermeleri ve almaları ile fosfazen halkasında, içsel N1-P1-N3 [$115.0(2)^\circ$] açısı azalırken, dışsal O1-P1-N25 [$101.0(1)^\circ$] açısı değişmemiştir (Bullen, 1971). $N_3P_3Cl_6$ de karşılık gelen açılar sırasıyla 118.3, 118.5, 101.2 ve 101.6° dir.

P1-N3-P3, P3-N2-P2 ve P2-N1-P1 açıları sırasıyla $123.1(2)$, $119.2(2)$ ve $121.9(2)^\circ$ dir. N_3P_3 halkasının elektron vermesi ve almasıyla, P1-N3-P3 artarken, P3-N2-P2 azalmıştır (Kılıç et al., 1996). Bunlar, $N_3P_3Cl_6$ için verilen ortalama değerle, örneğin $121.4(3)^\circ$ karşılaştırılabilir.

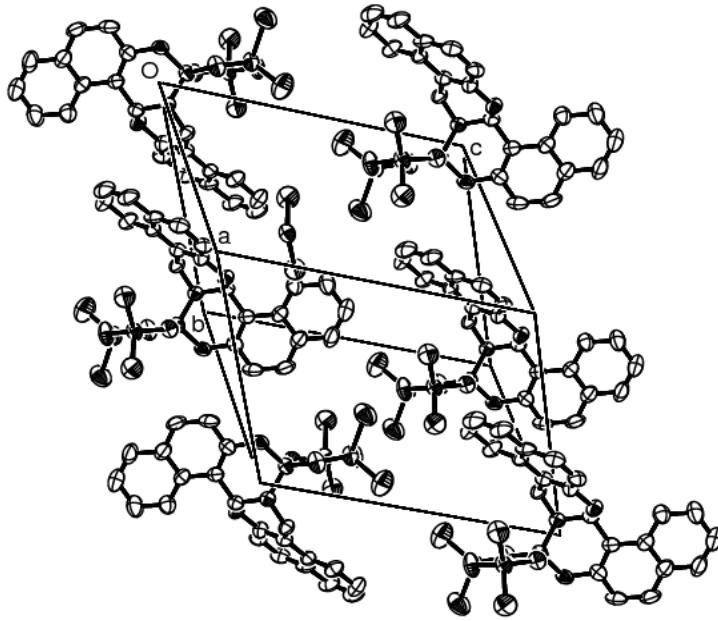


Şekil 4.5. Bisiklik sistemin konformasyonu. Sübstitüentler çizilmemiştir.

Çizelge 4.6. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

N25-P1	1.650 (3)	P3-N3	1.554 (3)
Cl2-P2	2.0124 (17)	P3-N2	1.566 (4)
Cl1-P2	1.9441 (19)	P3-Cl4	1.9809 (14)
P1-O1	1.572 (3)	P3-Cl3	2.0037 (17)
P1-N1	1.592 (3)	P2-N1	1.563 (3)
P1-N3	1.607 (3)	P2-N2	1.582 (3)
O1-P1-N1	107.21 (17)	Cl4-P3-Cl3	101.02 (7)
O1-P1-N3	108.41 (16)	N1-P2-N2	120.23 (17)
N1-P1-N3	115.03 (17)	N1-P2-Cl1	110.53 (17)
O1-P1-N25	101.03 (14)	N2-P2-Cl1	107.87 (16)
N1-P1-N25	110.00 (19)	N1-P2-Cl2	107.74 (14)
N3-P1-N25	113.99 (16)	N2-P2-Cl2	107.75 (17)
N3-P3-N2	119.38 (17)	Cl1-P2-Cl2	100.98 (9)
N3-P3-Cl4	110.46 (13)	C2-O1-P1	120.8 (2)
N2-P3-Cl4	108.02 (15)	P2-N1-P1	121.88 (19)
N3-P3-Cl3	108.08 (14)	P3-N3-P1	123.1 (2)
N2-P3-Cl3	108.30 (18)	P3-N2-P2	119.19 (19)

Paketlenme diyagramından da görüleceği (Şekil 4.6.) gibi, moleküller (110) düzlemine paralel olarak uzanmışlar ve b eksenine boyunca da istiflenmişlerdir. H atomları geometrik olarak konumlandırılmışlardır. Arıtım işlemi sırasında "riding" modeli kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Kristalin paketlenme diyagramı.

Çizelge 4.7. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri

$C_{22}H_{15}N_4O_2P_3Cl_4$

$Z = 2$

$M_r = 602.09$

$D_x = 1.620 \text{ Mg m}^{-3}$

Triklinik, P-1

MoK α radyasyonu

$a = 9.6154 (7) \text{ \AA}$

Birim hücre parametreleri

$b = 11.5957 (10) \text{ \AA}$

25 yansımadan bulunmuştur

$c = 13.1996 (15) \text{ \AA}$

$\theta = 11 - 23^\circ$

$\alpha = 66.198 (8)^\circ$

$\mu = 0.71 \text{ mm}^{-1}$

$\beta = 74.053 (8)^\circ$

$T = 293(2) \text{ K}$

$\gamma = 67.858 (6)^\circ$

Blok, beyaz

$V = 1234.1(2) \text{ \AA}^3$

$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi

$\theta_{\text{maks}} = 26.3^\circ$

w taraması

$h = -11 \rightarrow 11$

Soğurma düzeltmesi yapılmamıştır	$k = 0 \rightarrow 14$
5079 ölçülen yansıma	$l = -15 \rightarrow 16$
4751 bağımsız yansıma	Standart yansıma sayısı : 3
2645 yansıma $l > 2(l)$	frekans : 120 dakika
$R_{\text{int}} = 0.024$	şiddetteki azalma : % 1

Aritim

F^2	$w = 1/[(2(F_0^2) + (0.0915P)^2$
$R[F^2 > 2\langle F^2 \rangle] = 0.050$	$+ 0.0022P]$
$wR(F^2) = 0.148$	$P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} < 0.001$
4151 yansıma	$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.94 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
304 parametre	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

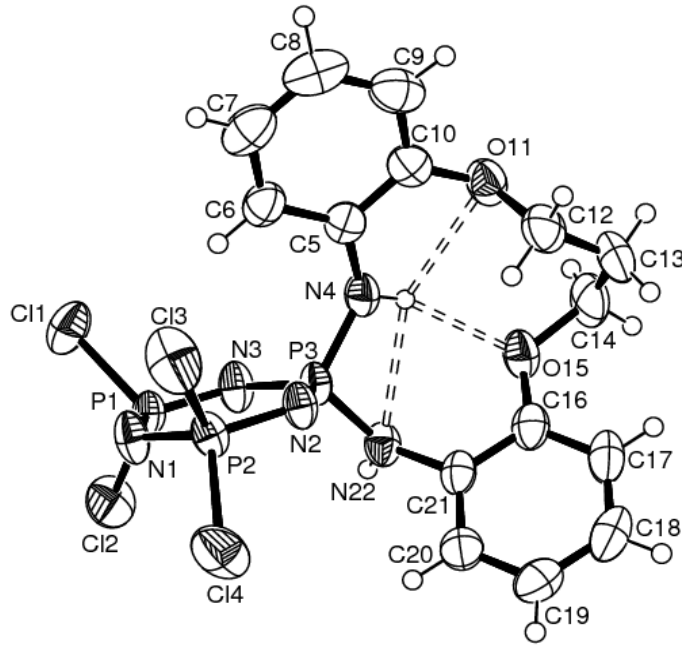
H-atom parametreleri sınırlanmıştır

4.3. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$

4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-(propilendioksidi-*o*-fenilendiimino)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen, iki O ve iki N atomu içeren bir spirosiklik 12 üyeli makrosiklik ligantlı bir siklofosfazenik lariat [(P-N-P) eksenli] eterdir. Fosfazen halkası neredeyse düzlemseldir. Makro halkada, dört merkezli (trifurcate) N-H...O/N-H...N hidrojen bağı vardır. Göreli makrosiklik iç boşluk büyüklüğü yaklaşık olarak 0.95 Å olarak saptanmıştır.

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve büyük hacimli fenoksi gruplara sahip türevlerin sadece bir kaçının kristal yapıları yayınlanmıştır (Bullen, 1971).

Literatürde, siklofosfazenik lariat (PNP-eksenli) eterlerin yapılarını ilgilendiren sadece sınırlı sayıda yayın vardır (Yıldız et al., 1999; Brandt et al., 1999, Bartsch et al., 2002). $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ nın propilen bis(2-aminofenil eter) ile reaksiyonundan iki tür bileşiğin, spiro- ve ansa-siklofosfazenik lariat eterlerin oluşması beklenmiştir. Her nasılsa, sadece makro ve fosfazen halkalarının olağanüstü bir yapı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlandığı makrosiklik çok dişli ligandların yeni bir sınıfını oluşturan spirosiklik, 12-üyeli makrosiklik ligand izole edilmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmişlerdir. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir.

Çizelge 4.8. $C_{15}H_{16}N_5O_2P_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eş} (Å^2)$
Cl1	1.35067(12)	0.05820(4)	0.63470(8)	0.0651(3)
Cl2	1.41572(11)	0.04741(5)	0.87429(8)	0.0705(3)
Cl3	0.78221(12)	-0.04062(4)	0.65661(9)	0.0746(3)
Cl4	0.84543(12)	-0.04991(4)	0.89612(9)	0.0760(3)
P1	1.22064(8)	0.05702(3)	0.76557(6)	0.03818(19)
P2	0.90504(8)	0.00286(3)	0.77674(6)	0.03835(19)
P3	0.92797(9)	0.12615(3)	0.79513(6)	0.03654(18)
N1	1.1070(3)	-0.00186(10)	0.7639(2)	0.0472(6)
N2	0.8198(3)	0.06498(10)	0.7892(2)	0.0392(5)
N3	1.1315(3)	0.11874(10)	0.7792(2)	0.0462(6)
N4	0.8343(3)	0.17250(11)	0.7095(2)	0.0446(6)
C5	0.7644(4)	0.15883(12)	0.6073(2)	0.0421(7)
C6	0.8301(5)	0.11318(14)	0.5468(3)	0.0517(8)
C7	0.7545(6)	0.10102(18)	0.4484(3)	0.0651(10)
C8	0.6165(6)	0.1342(2)	0.4074(3)	0.0720(11)
C9	0.5538(5)	0.18070(19)	0.4651(3)	0.0637(10)
C10	0.6270(4)	0.19272(13)	0.5640(3)	0.0469(7)
O11	0.5681(3)	0.24012(9)	0.62163(18)	0.0545(6)
C12	0.4333(4)	0.22285(19)	0.6886(3)	0.0609(9)
C13	0.3995(6)	0.2723(2)	0.7626(4)	0.0768(12)
C14	0.5588(6)	0.29562(17)	0.8240(4)	0.0699(11)

O15	0.6811(3)	0.24993(9)	0.86013(18)	0.0541(6)
C16	0.6387(4)	0.21161(13)	0.9391(3)	0.0468(7)
C17	0.4926(5)	0.21737(17)	0.9961(3)	0.0612(9)
C18	0.4619(5)	0.17661(18)	1.0734(3)	0.0654(10)
C19	0.5723(5)	0.12967(18)	1.0948(3)	0.0580(9)
C20	0.7198(4)	0.12407(14)	1.0389(2)	0.0494(7)
C21	0.7550(3)	0.16484(13)	0.9620(2)	0.0413(7)
N22	0.9128(3)	0.16033(11)	0.9079(2)	0.0443(6)
H4	0.802(4)	0.2011(14)	0.738(3)	0.050(10)
H20	0.7957	0.0924	1.0534	0.059
H22	1.007(3)	0.1691(17)	0.945(3)	0.090(14)
H61	0.928(4)	0.0898(12)	0.576(2)	0.037(7)
H71	0.795(5)	0.0725(16)	0.411(3)	0.065(11)
H81	0.572(5)	0.1277(17)	0.336(3)	0.085(13)
H91	0.457(5)	0.2029(17)	0.442(3)	0.085(13)
H121	0.472(4)	0.1869(14)	0.726(3)	0.053(9)
H122	0.331(5)	0.2115(14)	0.648(3)	0.060(10)
H131	0.362(5)	0.3072(18)	0.727(3)	0.081(12)
H132	0.318(5)	0.2572(18)	0.808(3)	0.086(14)
H141	0.626(6)	0.3185(19)	0.787(4)	0.094(16)
H142	0.529(4)	0.3181(16)	0.879(3)	0.062(10)
H171	0.416(5)	0.2469(16)	0.981(3)	0.068(11)
H181	0.368(5)	0.1812(15)	1.109(3)	0.064(11)
H191	0.558(4)	0.1007(14)	1.142(3)	0.051(9)

Bileşik, lityum ve geçiş metal katyonları için, bir potansiyel iyon seçici ajan olabilir. Yapı tayini, makro halka boşluk büyüklüğünü saptamak ve oldukça gerilmiş olan makro halkanın, siklik trimerik fosfazenin yapısı üzerindeki etkisini anlamak üzere yapılmıştır. ORTEP çiziminde de gösterildiği gibi, makro halka iki O ve iki N atomu içermektedir. Molekül içi P3...C13 [5.222(3)Å], C10...C21 [5.123(4)Å], N4...O11 [2.730(4)Å], N4...O15 [2.891(4)Å], N22...O11 [4.712(4)Å] ve N22...O15 [2.729(4)Å] mesafeleri makro halkanın boşluk büyüklüğünü gösterebilir. N4, N22, O11 ve O15 atomlarının tanımladığı en küçük kareler düzlemi, sırasıyla, 0.145(2), -0.122(2), -0.080(2) ve 0.070(2) Å' luk maksimum sapmalara sahiptir.

Görelî makrosiklik iç-boşluk büyüklüğü; N4, N22, O11 ve O15 atomları tarafından tanımlanan, en iyi, en küçük kareler düzlemini ve makrohalkadaki "trifurcate" hidrojen bağına dikkate alarak literatür metodundaki (Goodwin et al., 1982; Adam et al., 1983; Drummond et al., 1982) gibi N_{sp^2} (0.66 Å) ve O_{sp^3} (0.76 Å) luk "değiştirilmiş kovalent çaplar" kullanılarak, yaklaşık 0.95 Å olarak saptanmıştır. Makrohalkanın merkezi trifurcate hidrojen bağı tarafından işgal edilmiştir ve bu "trifurcate" N-H.../N-H...N hidrojen bağı tarafından daraltılmıştır.

Çizelge 4.9. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P3-N2	1.603 (2)	P1-N3	1.559 (2)
P3-N3	1.604 (2)	P1-N1	1.583 (2)
P3-N22	1.635 (3)	P2-N2	1.552 (2)
P3-N4	1.636 (3)	P2-N1	1.579 (2)
N2-P3-N3	114.57 (12)	N3-P1-N1	119.53 (12)
N2-P3-N22	112.02 (13)	N2-P2-N1	119.83 (12)
N3-P3-N22	106.58 (13)	P2-N2-P3	123.30 (13)
N2-P3-N4	107.80 (13)	P1-N3-P3	123.22 (14)
N3-P3-N4	112.01 (14)	P2-N1-P1	119.43 (14)
N22-P3-N4	103.33 (13)		
N4-P3-N22-C21	75.1 (3)	C10-O11-C12-C13	169.3 (3)
P3-N22-C21-C16	-87.3 (3)	O11-C12-C13-C14	-52.3 (5)
C12-O11-C10-C5	-89.9 (3)	C16-O15-C14-C13	-70.4 (5)
N4-C5-C10-O11	2.4 (4)	C12-C13-C14-O15	-39.9 (6)
C14-O15-C16-C21	173.5 (3)	C10-C5-N4-P3	151.0 (2)
N22-C21-C16-O15	2.9 (4)	N22-P3-N4-C5	-159.1 (2)

Fosfazen halkası yaklaşık olarak düzlemseldir. P-N bağları 1.552(2)-1.604(2) Å aralığındadır ve halkadaki P3 atomundan başlayan düzenli bir uzaklık değişimine sahiptir (Çizelge 4.9.) Öte yandan, makrohalkadaki P-N bağları ise, tek-bağ uzunluğunun alt limiti civarındadır. P-N bağlarındaki kısalma, muhtemelen, nitrojen atomlarından fosfazen halkasına elektron verilmesinden kaynaklanabilir.

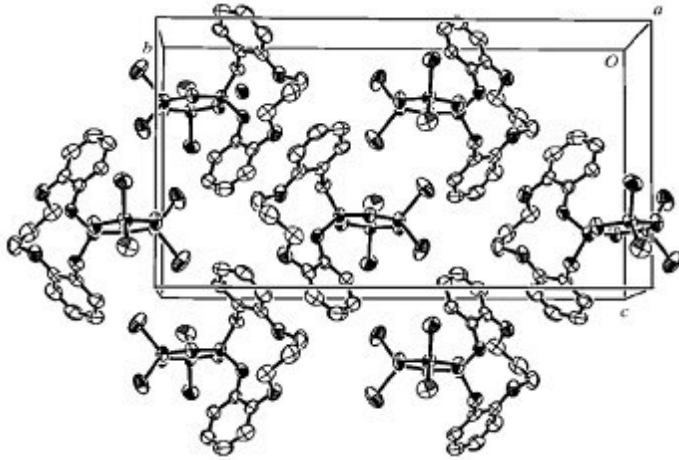
Fosfazen halkasındaki, makrohalkaya en yakın açılar, örneğin $114.6(1)^\circ$ ile içsel $\alpha(N2-P3-N3)$ ve $103.3(1)^\circ$ ile dışsal $\alpha'(N4-P3-N22)$ için, $N_3P_3Cl_6$ standart bileşiğine göre, α' açısı, sübstitüentlerin itişmesiyle ve artan elektron aktarımıyla, artarken, α açısı azalmıştır $\beta(P2-N2-P3)$ ve $\beta(P1-N3-P3)$ açıları dikkate değer ölçüde değişmekte olup N_3P_3 halkasına artan elektron aktarımıyla, artar gibi görünmektedir. (Kılıç et al., 1996). Bileşikteki $\beta(P2-N2-P3) \cong \beta(P1-N3-P3) > \beta(P1-N1-P2)$ olup, $N_3P_3Cl_6$ standart bileşiğinde $101.2(1)^\circ$ değerlerinden sırasıyla α açısı belirgin derecede küçük ve α' açısı da biraz büyüktür (Bullen, 1971).

Öte yandan, α açısı $[N_3P_3Cl_4(NPPh_3)_2]$ (Fincham et al., 1986) bileşiğindeki karşı gelen değerden $[109.2(4)^\circ]$ daha büyük ama, $[N_3P_3Cl_5(NPPh_3)]$ (Fincham et al., 1986) ve $[N_3P_3Cl_4Ph(PPh_2)]$ (Allcock et al., 1990)'daki $114.4(1)^\circ$ ve $114.5(2)^\circ$ değerlerinden

önemli ölçüde farklı değildir. Söz konusu α açısı, $N_3P_3Cl_2[(OC_6H_3)(NO_2)CH_2(OC_6H_3)(NO_2)(Ph_2)]$ (Hökelek et al., 2001), $[N_3P_3Cl_5(OC_6H_2-2,6-^tBu_2-4-Me)]$ (Hökelek et al., 1999) ve $[N_3P_3Cl_5\{OC_6H_2-2,4,6-^tBu_3\}]$ (Kılıç et al., 1996) bileşiklerindeki α [115.8(1), 115.1(1) ve 115.8(1)°] değerlerinden biraz daha küçüktür.

Makrohalka, $[N_3P_3Cl_4(NPPh_3)_2]$ (Fincham et al., 1986)' bileşiğindeki $NPPh_3$ gruplarından birininki kadar, N_3P_3 halkasına elektron verir, $NPPh_3$ grubu fosfazen kimyasında çok güçlü bir elektron vericisidir.

Makrohalkada, dört merkezli (trifurcate) N-H...O/N-H...N hidrojen bağı vardır. Makrohalka için, Cremer & Pople' nin (1975) toplam "puckering" genliği $Q_T = 1.602(4)$ Å olup, burulma açıları (Çizelge 4.9.) (P3-N4),..., (N22-P3) bağ sırasına karşı gelen – ap, +ap, +sp, -sc, +ap, -sc, -sc, -sc, +ap, +sp, -ac ve +sc (ap :synplanar, sc: synclinal ve ap: antiperiplanar) sıralamasına sahiptir. Makro halkanın konformasyonu üç hidrojen bağı (Şekil 4.7.) ve iki benzo bağı N-C-C-O sisteminin düzlemselliği ile biçimlendirilmiştir.

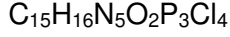


Şekil 4.8. Kristalin paketlenme diyagramı.

Şekil 4.8' deki paketlenme diyagramından da görüleceği gibi, makro halkalar yaklaşık olarak $(0 \frac{1}{2} 1)$ düzlemlerine paraleldirler ve a ekseninde boyuna da istiflenmişlerdir. H2O atomu, C20 atomundan geometrik yolla 0.93 Å a konumlandırılmıştır. Arıtım işlemi sırasında "riding" model kullanılmıştır. Diğer H atomları fark sentezinden saptanmış ve izotropik olarak arıtılmıştır [C-H=0.87(4)-0.97(3) Å, N-H = 0.79(3)-0.863(19) Å ve CH₂C-H=0.88(5)-0.97(3) Å].

Çizelge 4.10. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 533.04$$

Monoklinik, $P2_1/n$

$$a = 7.7094 (6) \text{ \AA}$$

$$b = 22.404 (2) \text{ \AA}$$

$$c = 12.6960 (14) \text{ \AA}$$

$$\beta = 93.751 (7)^\circ$$

$$V = 2188.2 (4) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

MoK_α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

25 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 10 - 15^\circ$$

$$\mu = 0.78 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 293 (2) \text{ K}$$

Blok, beyaz

$$0.40 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometre

w taraması

Soğurma düzeltmesi yapılmamıştır

4703 ölçülen yansıma

4385 bağımsız yansıma

3132 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$R_{\text{int}} = 0.022$$

$$\theta_{\text{maks}} = 26.3^\circ$$

$$h = 0 \rightarrow 9$$

$$k = -27 \rightarrow 0$$

$$l = -15 \rightarrow 15$$

Standart yansıma sayısı : 3

frekans : 120 dakika

şiddetteki azalma : % 1

Aritım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$$

$$wR(F^2) = 0.110$$

$$S = 1.02$$

4385 yansıma

322 parametre

H atomları bağımsız ve

sınırlanmış arıtımın bir

karışımına tabi tutulmuştur

$$w = 1/[(2(F_o^2) + (0.0525P)^2 + 1.1216P]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

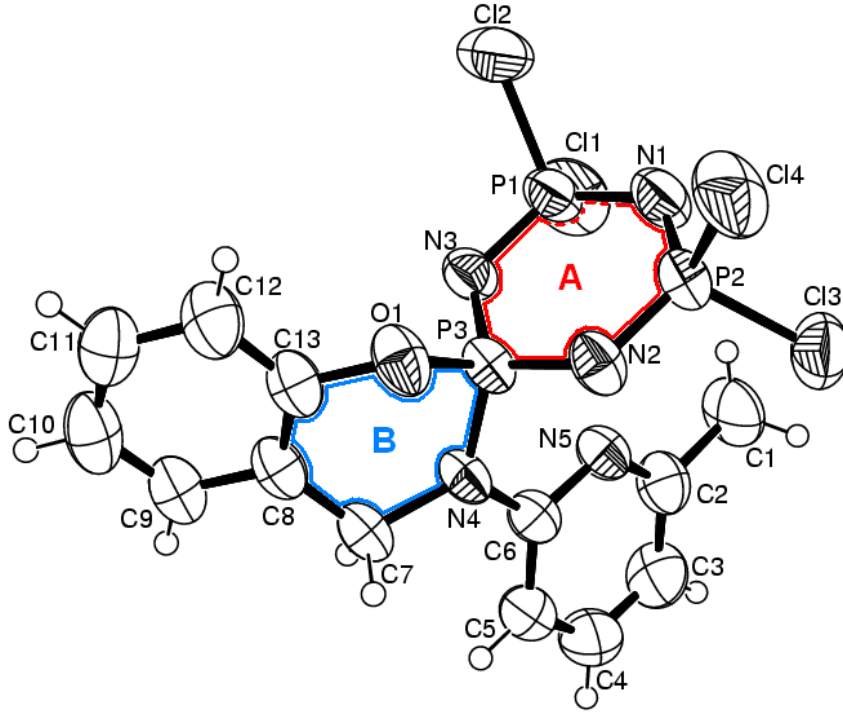
$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.38 \text{ e \AA}^{-3}$$

4.4. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$

4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)spiro-[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-(2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -siklotrifosfazen)] büyük hacimli sübstitüe spiro-halkalı bir fosfazen türevidir. C_3NPO atomlarının spiro-halkası, burulmuş kayak konformasyonundayken, fosfazen halkası yaklaşık olarak düzlemsel kayak konformasyonundadır.



Şekil 4.9. $C_{13}H_{12}N_5OP_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmiştir.

$N_3P_3Cl_6$ nın kristal yapısı (Bullen, 1971) ve büyük hacimli N/O gruplarına sahip türevleri rapor edilmiştir (Tercan, Hökelek, Işıklan et. al., 2004).

$N_3P_3Cl_6$ ' nın [N-(1-(2-hidroksifenilmetil)amino)-6-metil-piridin] ile reaksiyonu beklentilerimizin aksine reaksiyon ansa veya bino fosfazen yapılarının yerine, sadece yeni spiro-fosfazen türevinin oluşmasına izin vermiştir (Şekil 4.9.).

Fosfazen halkası (A) tamamen düzlemsel değildir ve $Q_T = 0.078(2)$ Å luk toplam "puckering" genliğine sahiptir (Cremer & Pople, 1975), $\phi = 64.3(16)^\circ$ ve $\theta = 96.1(16)^\circ$ değerleri ile yaklaşık olarak düzlemsel kayak formundadır (Şekil 4.10.).

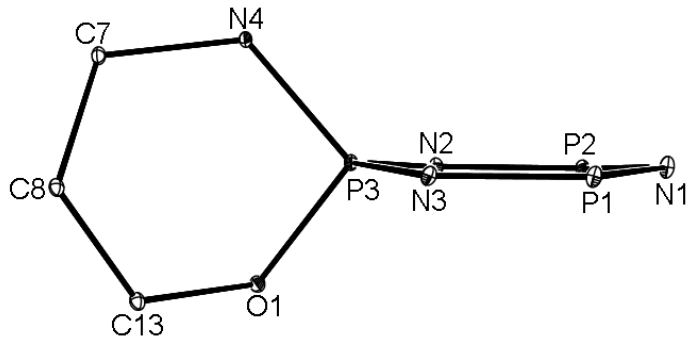
Çizelge 4.11. C₁₃H₁₂N₅OP₃Cl₄ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl1	0.03426(15)	0.47446(16)	0.67690(12)	0.1063(5)
Cl2	0.08995(16)	0.61033(13)	0.88790(15)	0.1087(5)
Cl3	0.60876(13)	0.37032(14)	0.63665(9)	0.0851(4)
Cl4	0.61823(16)	0.51008(16)	0.85105(11)	0.0994(4)
P1	0.18328(10)	0.45469(9)	0.79955(9)	0.0626(3)
P2	0.48772(10)	0.39688(9)	0.77724(7)	0.0562(3)
P3	0.32900(9)	0.19665(8)	0.89809(6)	0.0492(3)
O1	0.3502(3)	0.1624(3)	1.02933(19)	0.0640(6)
N1	0.3368(4)	0.4976(3)	0.7466(3)	0.0720(9)
N2	0.4823(3)	0.2494(3)	0.8522(2)	0.0577(7)
N3	0.1815(3)	0.3076(3)	0.8748(2)	0.0559(6)
N4	0.3096(3)	0.0384(3)	0.8649(2)	0.0519(6)
N5	0.3061(3)	0.1339(3)	0.6756(2)	0.0560(6)
C1	0.2912(7)	0.2565(6)	0.4872(3)	0.0880(13)
C2	0.3051(4)	0.1208(4)	0.5673(3)	0.0660(9)
C3	0.3129(5)	-0.0137(5)	0.5300(3)	0.0789(11)
C4	0.3246(6)	-0.1320(5)	0.6070(4)	0.0826(12)
C5	0.3289(5)	-0.1218(4)	0.7188(3)	0.0685(9)
C6	0.3163(4)	0.0145(3)	0.7513(3)	0.0535(7)
C7	0.2676(4)	-0.0812(4)	0.9492(3)	0.0577(8)
C8	0.2097(3)	-0.0349(3)	1.0576(3)	0.0538(7)
C9	0.1137(4)	-0.1137(4)	1.1268(3)	0.0639(9)
C10	0.0639(4)	-0.0753(6)	1.2294(4)	0.0779(12)
C11	0.1063(5)	0.0457(6)	1.2645(4)	0.0793(12)
C12	0.2011(5)	0.1266(5)	1.1977(3)	0.0731(10)
C13	0.2503(4)	0.0836(4)	1.0964(3)	0.0567(8)
H1A	0.2858	0.3366	0.5287	0.132
H1B	0.2015	0.2645	0.4446	0.132
H1C	0.3772	0.2557	0.4369	0.132
H3	0.3102	-0.0211	0.4536	0.095
H4	0.3298	-0.2217	0.5833	0.099
H5	0.3398	-0.2033	0.7719	0.082
H7A	0.1916	-0.1262	0.9176	0.069
H7B	0.3553	-0.1526	0.9633	0.069
H9	0.0829	-0.1938	1.1029	0.077
H10	0.0018	-0.1303	1.2754	0.093
H11	0.0709	0.0728	1.3335	0.095
H12	0.2306	0.2078	1.2208	0.088

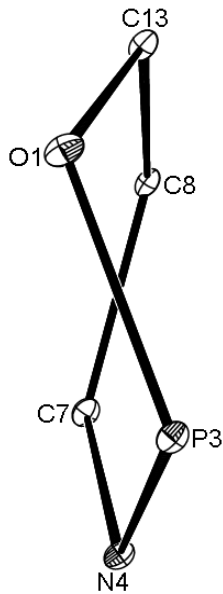
(A) halkası, torsiyon açılarından (Çizelge 4.12.) da anlaşılacağı gibi, N1 ve P3 atomlarından geçen yerel bir ayna simetrisine sahiptir. 6 üyeli (P3/N4/C7/C8/C13/O1) (B) halkası Q_T = 0.480(2) Å luk bir "puckering" genliğine sahiptir (Cremer & Pople, 1975) $\phi = 138.6(4)^\circ$ ve $\theta = 104.4(14)^\circ$ olup, burulmuş kayak formundadır (Şekil

4.11.). N4 etrafındaki bağ açılarının toplamı $[359.6 (2)^\circ]$, konformasyonun düzlemsel olduğunu gösterir.

Fosfazen halkası (A) da P-N bağları, 1.558(3)-1.584(3) Å aralığındadır ve P3 atomundan olan uzaklıkla düzenli bir değişime sahiptirler. $N3-P3 \cong P3-N2 > P1-N1 > P2-N1 > P2-N2 \cong P1-N3$. Fosfazen halkasındaki P-N bağları (Çizelge 3.12.) çift bağ karakterine sahiptirler. Öte yandan, dışsal P3-N4 [1.642(3) Å] bağı, tek bağ uzunluğunun alt sınırındadır. P3-N4 [1.642(3) Å] bağındaki kısalma, N4 atomunun elektronlarını fosfazen halkasına salıverdiğini gösterir. Fosfazen halkasında, “standart” $N_3P_3Cl_6$ bileşiğine göre sübstitüentler tarafından elektron verilmesi ve alın-



Şekil 4.10. Fosfazen halkasının (A) konformasyonu

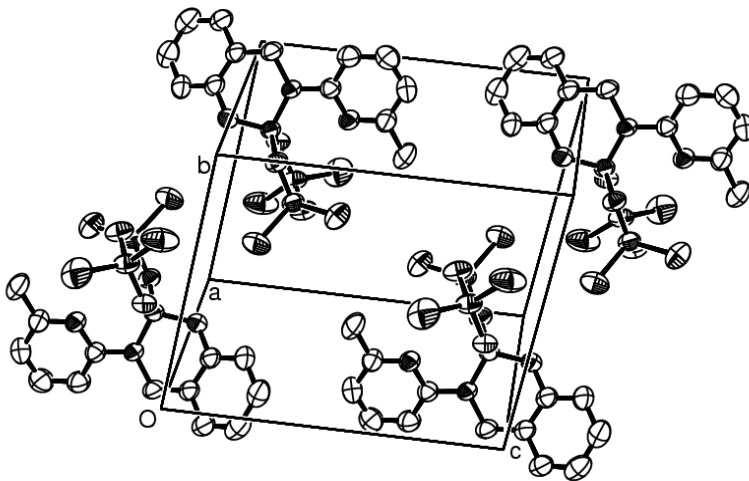


Şekil 4.11. B halkasının burulmuş kayık formu

Çizelge 4.12. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

O1-C13	1.406 (4)	P2-N1	1.573 (3)
O1-P3	1.576 (2)	P1-N3	1.558 (3)
P3-N2	1.582 (3)	P1-N1	1.576 (3)
P3-N3	1.584 (3)	N4-C6	1.408 (4)
P3-N4	1.642 (3)	N4-C7	1.474 (4)
P3-N2	1.565 (3)		
C13-O1-P3	120.0 (2)	N3-P1-N1	119.54 (15)
O1-P3-N2	103.82 (14)	C6-N4-N7	116.4 (3)
O1-P3-N3	108.64 (16)	C6-N4-P3	120.3 (2)
N2-P3-N3	116.45 (14)	C7-N4-P3	122.9 (2)
O1-P3-N4	101.66 (13)	P1-N3-P3	122.24 (17)
N2-P3-N4	112.85 (15)	P2-N1-P1	119.66 (19)
N3-P3-N4	111.88 (14)	P2-N2-P3	122.13 (18)
N2-P2-N1	119.49 (13)		
N1-P1-N3-P3	-1.4 (3)	N3-P1-N1-P2	-4.5 (3)
N2-P3-N3-P1	6.5 (3)	N1-P2-N2-P3	0.4 (3)
N2-P2-N1-P1	5.0 (4)	N3-P3-N2-P2	-6.0 (3)

masıyla, içsel N2-P3-N3 [116.45(14)°] açısı daralmış dışsal O1-P3-N4 [101.66(13)°] açısı neredeyse hiç değişmemiştir (Bullen, 1971). N₃P₃ halkası tarafından elektron verilmesi ya da alınmasıyla P2-N2-P3 ve P3-N3-P1 bağ açıları 122.13(18)° ve -122.24(17)° iken P1-N1-P2 [119.66(19)°] açısı daralmıştır. Bu açılar, N₃P₃Cl₆ için rapor edilen ortalama değerleri, örneğin, 121.4(3)° değeriyle karşılaştırılabilir (Kılıç et. al., 1996) .



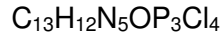
Şekil 4.12. Kristalin paketlenme diyagramı

Paketlenme diyagramından da görüleceği gibi (Şekil 4.12.) moleküller c eksenine paralel dizilmişler ve a-ekseni boyunca da istiflenmişlerdir.

H atomları C atomlarından geometrik olarak konumlandırılmışlardır, arıtım işlemi sırasında "riding" model kullanılmıştır.

Çizelge 4.13. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$Z = 2$$

$$M_r = 488.99$$

$$D_x = 1.617 \text{ Mgm}^{-3}$$

Triklinik, P-1

CuK α radyasyonu

$$a = 8.9834 (1) \text{ \AA}$$

Birim hücre parametreleri

$$b = 9.5110 (2) \text{ \AA}$$

25 yansımadan bulunmuştur

$$c = 11.9857 (2) \text{ \AA}$$

$$\theta = 11 - 23^\circ$$

$$\alpha = 82.131 (2)^\circ$$

$$\mu = 7.76 \text{ mm}^{-1}$$

$$\beta = 87.598 (1)^\circ$$

$$T = 293 (2) \text{ K}$$

$$\gamma = 81.992 (2)^\circ$$

Prizma, beyaz

$$V = 1004.26 (3) \text{ \AA}^3$$

$$0.40 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometre

$$\theta_{\text{maks}} = 74.15^\circ$$

w taraması

$$h = -11 \rightarrow 11$$

Soğurma düzeltmesi Ψ taraması

$$k = -11 \rightarrow 0$$

(North et al., 1968)

$$l = -14 \rightarrow 14$$

$$T_{\text{min}} = 0.146 \quad T_{\text{maks}} = 0.212$$

Standart yansıma sayısı : 3

4003 ölçülen yansıma

frekans : 120 dakika

3909 bağımsız yansıma

şiddetteki azalma : % 1

2661 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$w = 1/[(2(F_o^2) + (0.1278P)^2)]$$

$$R_{\text{int}} = 0.031$$

Arıtım

$$F^2$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} < 0.001$$

$$wR(F^2) = 0.166$$

$$S = 1.02$$

3274 yansıma

236 parametre

H atomları sınırlanmış

arıtım tabi tutulmuştur

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.44 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

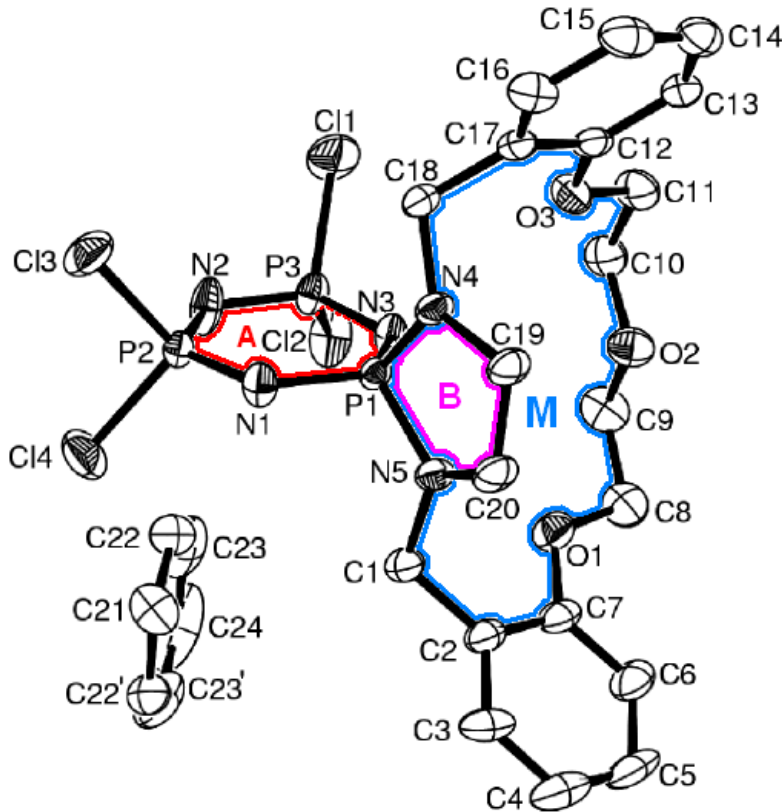
$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Extinction düzeltmesi : SHELXL

Extinction katsayısı 0.088 (6)

4.5. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_3\text{Cl}_4 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$

4,4,6,6-Tetrakloro-1',3'-[2,2'(3-oksapentan-1,5-dioksi)dibenzil]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen-2-spiro-2'-1,3,2-diazafosfalen benzen hemisolvat, makrohalkada iki N ve üç O atomu içeren yeni bir kripta-fosfazen türevidir. Makrohalkanın boşluk yarı çapı yaklaşık olarak 1.52 Å olarak belirlenmiştir. Benzen çözücü molekülü kristallografik iki katlı bir dönü eksenini üzerinde bulunmaktadır.



Şekil 4.13. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_3\text{Cl}_4 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları çizilmemiştir. Üslü atomlar üssüz olanlarla $(-x, y, \frac{1}{2}-z)$ simetri operasyonu ile bağlıdır.

Hegzaklorosiklotrifosfazen, $N_3P_3Cl_6$ ile dibenzo-diaza taç eterlerin yoğunlaşma reaksiyonları yakın zamanda çalışılmıştır (İlter et al., 2004). Klorofosfazenler moleküllerin kullanışlı bir sınıfı olmuşlardır, çünkü diğer sübstitüe fosfazen iskeletlerinin hazırlanmasına zemin hazırlamışlardır. Bunun ötesinde, dibenzo-diaza taç eterler, geçiş metal iyon kabulünde çok önemli bir bileşik ailesidir (Bilge et. al., 2004).

$N_3P_3Cl_6$ ' nın dibenzo-diaza taç eterler ile reaksiyonundan iki çeşit bileşiğin örneğin spiro- ve bino-siklofosfazen türevlerinin oluşması beklenmiştir. Her nasılsa sadece spirosiklik 18-üyeli kripta-fosfazen, $C_{20}H_{24}Cl_4N_5O_3P_3 \cdot 0.5C_6H_6$, izole edilmiştir. Bu, yeni bir yapı oluşturacak şekilde, makrohalka ve fosfazen halkalarının bağlandığı bir çok dişli ligandların yeni bir makrosiklik sınıfını temsil etmektedir.

Çizelge 4.14. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

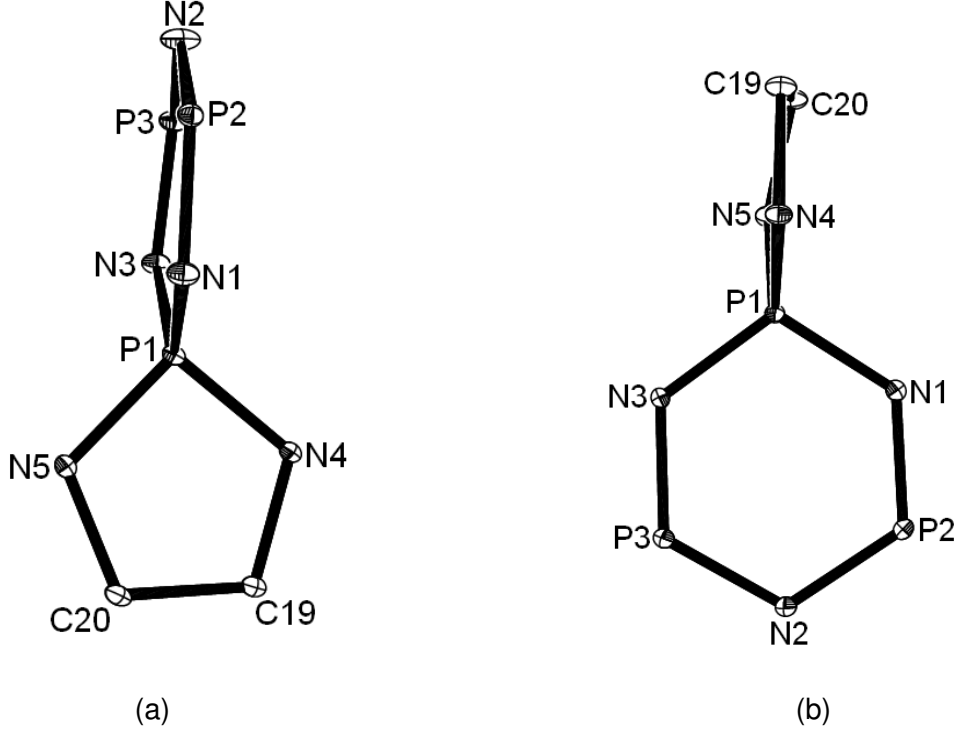
Atom	x	y	z	$U_{eş} (Å^2)$
Cl1	0.18455(11)	0.36564(16)	0.01082(7)	0.0928(6)
Cl2	0.16173(9)	0.21150(10)	0.10186(9)	0.0849(6)
Cl3	0.00671(10)	0.58454(13)	0.06979(6)	0.0784(5)
Cl4	-0.02169(9)	0.45905(15)	0.16988(8)	0.0859(6)
P1	0.20612(5)	0.51202(8)	0.16243(4)	0.0352(3)
P2	0.05930(6)	0.48955(9)	0.12323(5)	0.0397(3)
P3	0.15737(7)	0.35847(9)	0.09037(5)	0.0468(3)
O1	0.3254(2)	0.3245(3)	0.25836(15)	0.0618(10)
O2	0.4012(2)	0.3322(3)	0.15829(16)	0.0653(10)
O3	0.36608(19)	0.4961(3)	0.07973(15)	0.0552(9)
N1	0.1214(2)	0.5437(3)	0.15906(17)	0.0492(10)
N2	0.0763(2)	0.3929(3)	0.0894(2)	0.0665(14)
N3	0.2172(2)	0.4094(3)	0.13068(17)	0.0450(9)
N4	0.2567(2)	0.6009(3)	0.14250(14)	0.0427(9)
N5	0.2423(2)	0.5098(3)	0.22658(15)	0.0445(9)
C1	0.2116(3)	0.4522(4)	0.26982(19)	0.0529(12)
C2	0.2657(3)	0.4275(4)	0.3178(2)	0.0521(12)
C3	0.2611(4)	0.4682(5)	0.3702(2)	0.0688(16)
C4	0.3098(5)	0.4457(5)	0.4144(2)	0.080(2)
C5	0.3654(5)	0.3803(6)	0.4081(2)	0.084(2)
C6	0.3735(4)	0.3369(5)	0.3556(2)	0.0705(17)
C7	0.3230(3)	0.3606(4)	0.3112(2)	0.0552(13)
C8	0.3841(4)	0.2622(5)	0.2463(3)	0.0711(16)
C9	0.3770(4)	0.2454(4)	0.1846(3)	0.0710(16)
C10	0.3899(3)	0.3261(4)	0.0996(2)	0.0614(14)
C11	0.4178(3)	0.4194(4)	0.0752(2)	0.0631(15)
C12	0.3844(3)	0.5905(4)	0.06564(17)	0.0448(10)
C13	0.4523(3)	0.6180(4)	0.05010(19)	0.0542(13)
C14	0.4647(3)	0.7178(5)	0.0373(2)	0.0629(15)

C15	0.4119(4)	0.7873(5)	0.0403(2)	0.0687(17)
C16	0.3436(3)	0.7595(4)	0.0556(2)	0.0572(13)
C17	0.3291(3)	0.6622(4)	0.06839(17)	0.0441(10)
C18	0.2556(3)	0.6340(4)	0.08470(18)	0.0456(10)
C19	0.3059(3)	0.6419(4)	0.1876(2)	0.0536(12)
C20	0.2878(3)	0.5949(4)	0.2402(2)	0.0591(14)
C21	0.0000	0.2242(8)	0.2500	0.089
C22	0.0153(4)	0.1726(4)	0.2020(3)	0.066
C23	0.0159(6)	0.0793(9)	0.2030(5)	0.129(4)
C24	0.0000	0.0252(9)	0.2500	0.165(10)
H1A	0.1916	0.3908	0.2536	0.063
H1B	0.1721	0.4896	0.2836	0.063
H3	0.2236	0.5122	0.3754	0.083
H4	0.3053	0.4748	0.4490	0.097
H5	0.3980	0.3646	0.4385	0.100
H6	0.4117	0.2936	0.3508	0.085
H8A	0.3820	0.1993	0.2659	0.085
H8B	0.4300	0.2941	0.2579	0.085
H9A	0.4059	0.1885	0.1755	0.085
H9B	0.3268	0.2320	0.1716	0.085
H10A	0.3386	0.3185	0.0881	0.074
H10B	0.4152	0.2688	0.0863	0.074
H11A	0.4637	0.4381	0.0951	0.076
H11B	0.4255	0.4088	0.0362	0.076
H13	0.4887	0.5708	0.0483	0.065
H14	0.5096	0.7368	0.0265	0.075
H15	0.4211	0.8535	0.0321	0.082
H16	0.3076	0.8075	0.0571	0.069
H18A	0.2235	0.6909	0.0792	0.055
H18B	0.2360	0.5811	0.0603	0.055
H19A	0.3000	0.7135	0.1896	0.064
H19B	0.3557	0.6275	0.1811	0.064
H20A	0.3318	0.5743	0.2621	0.071
H20B	0.2626	0.6422	0.2620	0.071
H21	0.0000	0.2934	0.2500	0.107
H22	0.0249	0.2069	0.1699	0.079
H23	0.0272	0.0449	0.1714	0.155
H24	0.0000	-0.0441	0.2500	0.198

$C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ ' nın sahip olduğu makrohalka (M) (Şekil 4.13.) üç O ve iki N içermektedir. C7...C17 [7.114(3)], C2...C12 [6.987(4)], P1...C9 [4.778(4)], N4...O1 [4.745(4)], N4...O2 [4.490(4)], N5...O2 [4.236(4)], N5...O3 [4.386(3) Å] molekül içi mesafeleri makrohalkanın boşluk büyüklüğü hakkında bilgi verebilir.

N4, N5, O1, O2 ve O3 tarafından tanımlanan en küçük kareler düzlemi O2 atomu için 0.011(4) Å luk maksimum sapmaya sahiptir. Bu düzlemi dikkate alarak, ve Nsp^2 (0.66 Å) ve Osp^3 (0.76 Å) atomları için 'modifiye kovalent çap' kullanılarak (Goodwin *et al.*,

1982; Adam *et al.*, 1983; Drummond *et al.*, 1982), $C_{20}H_{24}Cl_4N_5O_3P_3 \cdot 0.5C_6H_6$ ' nın makrosiklik boşluk yarıçapı yaklaşık olarak 1.52 Å olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ ' nın fosfazen halkası A ve (b) beş üyeli B halkası ile konformasyonu.

Fosfazen halkası (A), düzlemsel değildir (Şekil 4.14.a.) ve "puckering" genliği $Q_T = 0.107(3)$ Å' dur. (Cremer & Pople, 1975). Kristalografik olmayan bir ayna düzlemi torsiyon açılarından da anlaşılacağı gibi (Çizelge 4.15.) P2 ve N3 atomlarından geçer. N1, N2 ve N3 atomları P atomları düzleminde sırasıyla 0.023(4), 0.034(5), 0.144(4) Å sapmışlardır. (A) halkasına spiro-bağlı beş üyeli (B) halkası düzlemsel değildir (Şekil 4.14.b.); C20 atomu için en küçük kareler düzleminde olan maksimum sapma 0.145(6) Å' dur.

Çizelge 4.15. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N3	1.598 (4)	P3-N3	1.562 (4)
P1-N4	1.617 (4)	P3-N2	1.570 (4)
P1-N1	1.622 (4)	P2-N1	1.553 (4)
P1-N5	1.625 (4)	P2-N2	1.579 (4)
N3-P1-N4	113.1 (2)	C18-N4-P1	123.3 (3)

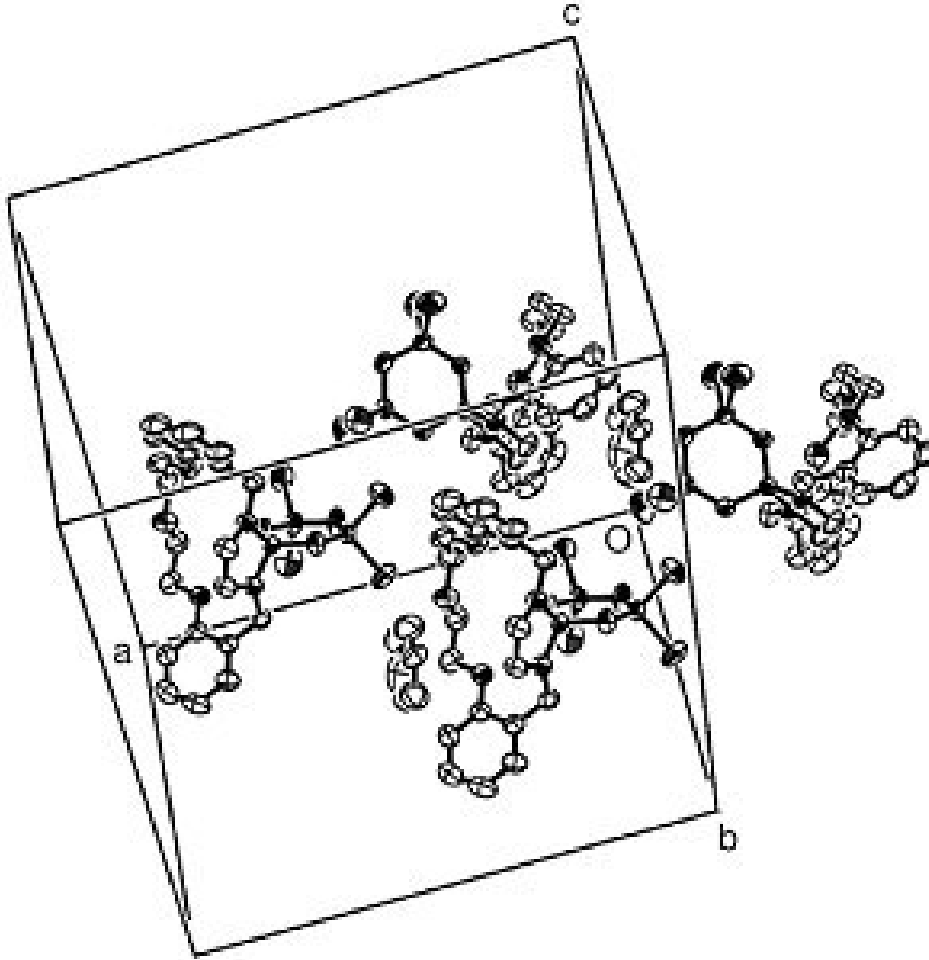
N3-P1-N1	111.60 (19)	C19-N4-P1	113.4 (3)
N4-P1-N1	112.1 (2)	P2-N1-P1	124.7 (2)
N3-P1-N5	112.2 (2)	P3-N3-P1	124.0 (2)
N4-P1-N5	95.43 (18)	C20-N5-C1	121.3 (4)
N1-P1-N5	111.5 (2)	C20-N5-P1	112.5 (3)
N3-P3-N2	120.3 (2)	C1-N5-P1	122.3 (3)
N1-P2-N2	119.9 (2)	P3-N2-P2	118.0 (2)
C18-N4-C19	123.2 (4)		
C9-O2-C10-C11	-179.2 (5)	C1-C2-C7-O1	2.0 (7)
O2-C10-C11-O3	-78.4 (6)	N4-P1-N5-C1	170.5 (4)
N5-P1-N4-C18	174.1 (4)	O3-C12-C17-C18	-1.1 (6)
P1-N4-C18-C17	-142.9 (4)	N4-C18-C17-C12	66.4 (6)
C10-C11-O3-C12	172.8 (4)	N3-P3-N2-P2	9.0 (5)
C11-O3-C12-C17	176.8 (4)	N1-P2-N2-P3	-3.8 (5)
N2-P2-N1-P1	3.5 (5)	C7-O1-C8-C9	-173.0 (5)
N3-P1-N1-P2	-7.5 (4)	P1-N5-C1-C2	157.2 (4)
N2-P3-N3-P1	-14.5 (5)	C7-C2-C1-N5	-68.5 (6)
N1-P1-N3-P3	12.9 (4)	C10-O2-C9-C8	-174.4 (5)
C8-O1-C7-C2	175.4 (5)	O1-C8-C9-O2	76.9 (6)

Makro halka için, "puckering" genliği $Q_T = 2.1888(5)$ Å'dur. Makrohalkanın P1-N4...N5-P1 bağ sırasına karşı gelen burulma açıları +ap, -ap, +sc, -sp, +ap, +ap, -sc, -ap, -ap, +sc, -ap, +ap, +sp, -sc, +ap ve +ap formundadır (sp: synperiplanar, sc: synclinal, ve ap: antiperiplanar). Makro halkanın konformasyonu, C2-C7/O1 ve C12-C17/O3' ün düzlemselliğinden ve beş üyeli halkanın düzlemsel olmayışından etkilenir.

$C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ 'daki tüm P...P mesafeleri 2.700(3)-2.813(3) Å aralığındadır. N4 ve N5 atomu etrafındaki bağ açılarının toplamı [359.9(3) ve 356.1(3)]° trigonal düzlemsel geometriyi gösterir. Bu beş-üyeli halkanın altı-üyeli halka tarafından yer değiştirildiği (İlter *et al.*, 2004) bir benzer kriptafosfazen bileşiğindeki gözlemlerimize zıttır. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ 'nın fosfazen halkasında, P-N bağ uzunlukları 1.553(4)-1.622(4) Å aralığındadır ve P1 atomundan olan uzaklıkla düzenli bir değişime sahiptir : $P1-N1 \cong P1-N3 > P2-N2 \cong P3-N2 > P2-N1 \cong P3-N3$.

Fosfazen halkasındaki içsel N1-P1-N3 [111.6(2)]° açıları ve dışsal N4-P1-N5 [95.4(2)]° açılarının ikisi de $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971) 'standart' bileşiğinkinden küçüktür. $N_3P_3Cl_6$ 'nın karşı gelen açıları sırasıyla 118.3 ile 118.5 ve 101.2 ile 101.6°'dir. N1-N3-P3 açısının sübstitüsyonel daralması, N4 ve N5 atomlarından fazla miktarda elektron salıverilmesi sonucu olabilir. N_3P_3 halkasının elektron vermesi ya da almasıyla P1-

N1-P2 [124.7(2)°] ve P1-N3-P3 [124.0(2)°] açıları artarken, P2-N2-P3 [118.0(2)°] biraz azalmıştır (Kılıç et al., 1996). Bu değerler $N_3P_3Cl_6$ için rapor edilen ortalama değerlerle örneğin 121.4(3)° (Bullen, 1971) karşılaştırılabilir. $C_{20}H_{24}N_5O_3P_3Cl_4 \cdot 0.5 C_6H_6$ 'nın asimetrik birimi, yarım benzen molekülünü içermektedir. C21 ve C24 atomlarından iki katlı bir kristalografik dönü eksenini geçer.



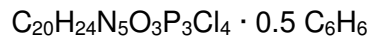
Şekil 4.15. Kristalin paketlenme diyagramı.

Paketlenme diyagramından da görüleceği gibi (Şekil 4.15.), benzen molekülü makrosiklik lariat eter ligandları arasındaki boşluğu yaklaşık [110] doğrultusuna paralel olacak şekilde doldurur.

H atomları geometrik olarak konumlandırılmışlardır. Minimum elektron yoğunluğu C22 atomundan, 0.08 Å uzaklıktadır.

Çizelge 4.16. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 656.23$$

Monoklinik, C2/c

$$a = 18.531(5) \text{ \AA}$$

$$b = 13.431(3) \text{ \AA}$$

$$c = 24.043(4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 95.23(2)^\circ$$

$$T = 293(2) \text{ K}$$

$$V = 5959(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 8$$

$$D_x = 1.463 \text{ Mgm}^{-3}$$

CuK α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

25 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 11 - 22^\circ$$

$$\mu = 5.43 \text{ mm}^{-1}$$

Prizma, beyaz

$$0.40 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi

$$\theta_{\text{maks}} = 74.2^\circ$$

w taraması

$$h = 0 \rightarrow 23$$

Soğurma düzeltmesi yapılmamıştır

$$k = 0 \rightarrow 16$$

10505 ölçülen yansıma

$$l = -30 \rightarrow 29$$

5913 bağımsız yansıma

Standart yansıma sayısı : 3

3612 yansıma $I > 2\sigma(I)$

frekans : 120 dakika

$$R_{\text{int}} = 0.041$$

şiddetteki azalma : % 1

Arıtım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.067$$

$$wR(F^2) = 0.197$$

$$S = 1.03$$

5113 yansıma

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1326P)^2]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.50 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.24 \text{ e \AA}^{-3}$$

335 parametre

Extinction düzeltmesi : SHELXL97

H atomları bağımsız ve

(Sheldrick, 1997)

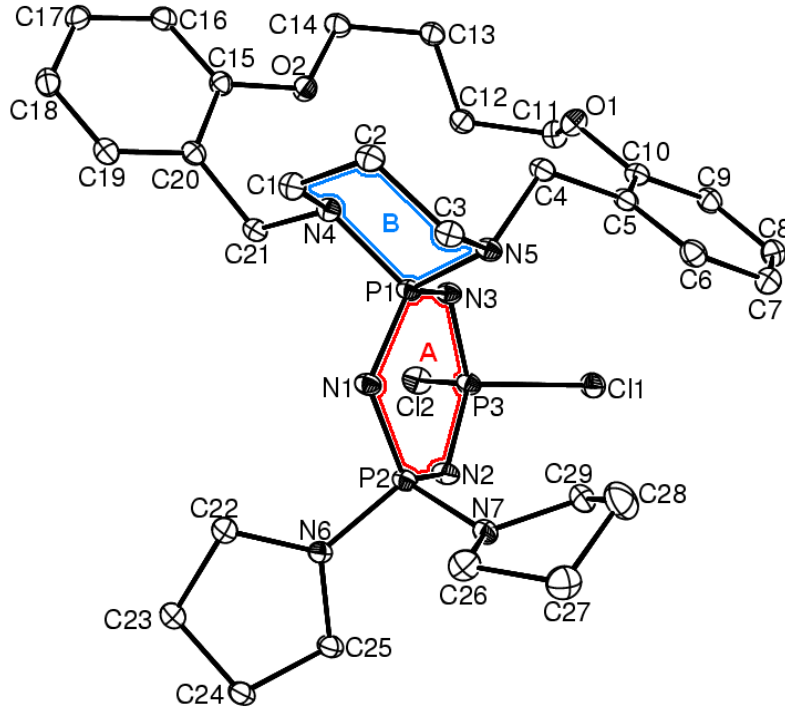
sınırlanmış arıtımın bir

karişımına tabi tutulmuştur

Extinction katsayısı 0.0023 (2)

4.6. C₂₉H₄₂N₇O₂P₃Cl₂

7,11-(Bütan-1,4-diildioksidi-o-fenilen-dimetilen)-6,6-dikloro-4,4-bis(pirolidin-1-il)-2λ⁵, 4λ⁵,6λ⁵-trifosfa-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien, iki pirolidin halkasının bir spiro eki ile bağlanmış olduğu büyük hacimli (bulky) bir fosfazen türevidir. Altı-üyelik C₃N₂P halkası sandalye konformasyonundadır ve halkadaki iki N atomu da muhtemelen stereojeniktir.



Şekil 4.16. C₂₉H₄₂N₇O₂P₃Cl₂ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.17. C₂₉H₄₂N₇O₂P₃Cl₂ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
Cl1	0.37467(5)	0.645782(18)	0.52582(3)	0.02681(12)
Cl2	0.07177(5)	0.61271(2)	0.56071(3)	0.03010(12)
P1	0.42404(5)	0.586357(18)	0.79101(3)	0.01870(11)
P2	0.41399(5)	0.493903(18)	0.67551(3)	0.01981(12)
P3	0.29039(5)	0.596728(18)	0.61166(3)	0.02017(11)
O1	0.42756(14)	0.75887(5)	0.73781(9)	0.0257(3)
O2	0.12654(15)	0.69352(5)	0.88392(9)	0.0259(3)
N1	0.42804(17)	0.51993(6)	0.77420(10)	0.0209(3)
N2	0.32253(17)	0.53339(6)	0.59454(10)	0.0234(3)

N3	0.33344(17)	0.62375(6)	0.70881(10)	0.0205(3)
N4	0.35390(16)	0.59890(6)	0.88140(9)	0.0193(3)
N5	0.59657(16)	0.61098(6)	0.82175(10)	0.0204(3)
N6	0.33874(17)	0.43170(6)	0.67628(10)	0.0222(3)
N7	0.57141(17)	0.48011(6)	0.64714(10)	0.0222(3)
C1	0.4455(2)	0.57426(8)	0.96575(12)	0.0234(4)
C2	0.6070(2)	0.59233(8)	0.98422(12)	0.0237(4)
C3	0.6781(2)	0.58146(8)	0.90425(12)	0.0226(4)
C4	0.6126(2)	0.67378(7)	0.82686(12)	0.0223(4)
C5	0.6321(2)	0.69965(7)	0.73927(12)	0.0218(4)
C6	0.7469(2)	0.68260(8)	0.70016(13)	0.0256(4)
C7	0.7662(2)	0.70569(8)	0.61923(13)	0.0287(4)
C8	0.6695(2)	0.74727(8)	0.57708(13)	0.0278(4)
C9	0.5553(2)	0.76603(8)	0.61528(13)	0.0259(4)
C10	0.5366(2)	0.74192(7)	0.69579(12)	0.0227(4)
C11	0.2863(2)	0.77580(8)	0.68253(13)	0.0259(4)
C12	0.1696(2)	0.75560(8)	0.73064(13)	0.0243(4)
C13	0.1882(2)	0.78021(8)	0.82505(13)	0.0253(4)
C14	0.0904(2)	0.75251(7)	0.87993(14)	0.0257(4)
C15	0.0837(2)	0.65985(7)	0.94613(12)	0.0218(4)
C16	0.0062(2)	0.67792(8)	1.00931(13)	0.0248(4)
C17	-0.0255(2)	0.63965(8)	1.07226(13)	0.0265(4)
C18	0.0188(2)	0.58417(8)	1.07199(13)	0.0271(4)
C19	0.0925(2)	0.56584(8)	1.00673(12)	0.0240(4)
C20	0.12478(19)	0.60267(7)	0.94252(12)	0.0210(4)
C21	0.1966(2)	0.58209(7)	0.86881(13)	0.0213(4)
C22	0.2736(3)	0.40866(10)	0.74751(16)	0.0401(6)
C23	0.1888(3)	0.35640(8)	0.70523(15)	0.0331(5)
C24	0.2683(2)	0.33893(8)	0.63197(13)	0.0267(4)
C25	0.3081(2)	0.39548(8)	0.59510(13)	0.0245(4)
C26	0.6720(2)	0.43753(9)	0.69988(14)	0.0299(4)
C27	0.8187(2)	0.44869(9)	0.67579(16)	0.0360(5)
C28	0.8184(3)	0.51286(10)	0.6665(2)	0.0455(6)
C29	0.6590(2)	0.52649(8)	0.61846(15)	0.0285(4)
H11	0.439(2)	0.5327(9)	0.9621(14)	0.029(5)
H12	0.401(2)	0.5865(8)	1.0156(14)	0.025(5)
H21	0.614(2)	0.6328(9)	0.9979(14)	0.027(5)
H22	0.660(2)	0.5711(9)	1.0373(15)	0.030(5)
H31	0.781(2)	0.5937(8)	0.9160(13)	0.021(5)
H32	0.680(2)	0.5402(9)	0.8922(13)	0.024(5)
H41	0.526(2)	0.6932(8)	0.8452(13)	0.021(5)
H42	0.705(2)	0.6819(9)	0.8748(14)	0.029(5)
H61	0.809(2)	0.6538(9)	0.7270(14)	0.026(5)
H71	0.848(3)	0.6920(9)	0.5927(15)	0.035(6)
H81	0.683(2)	0.7643(9)	0.5214(15)	0.033(6)
H91	0.488(2)	0.7956(10)	0.5862(15)	0.034(6)
H111	0.276(2)	0.7582(8)	0.6194(14)	0.027(5)
H112	0.284(2)	0.8167(9)	0.6764(14)	0.031(5)
H121	0.174(2)	0.7152(9)	0.7326(14)	0.029(5)
H122	0.075(3)	0.7657(9)	0.6935(15)	0.032(6)

H131	0.294(3)	0.7745(9)	0.8578(15)	0.032(6)
H132	0.167(2)	0.8215(9)	0.8216(14)	0.030(5)
H141	0.109(2)	0.7679(9)	0.9427(15)	0.029(5)
H142	-0.015(2)	0.7553(8)	0.8506(14)	0.025(5)
H161	-0.027(2)	0.7170(9)	1.0069(14)	0.029(5)
H171	-0.081(2)	0.6526(9)	1.1159(15)	0.030(5)
H181	-0.002(2)	0.5571(9)	1.1156(15)	0.035(6)
H191	0.121(2)	0.5266(9)	1.0028(13)	0.027(5)
H211	0.140(2)	0.5966(8)	0.8101(13)	0.021(5)
H212	0.188(2)	0.5415(9)	0.8644(13)	0.023(5)
H221	0.362(4)	0.3995(13)	0.809(2)	0.082(10)
H222	0.210(3)	0.4361(13)	0.766(2)	0.067(9)
H231	0.085(3)	0.3693(9)	0.6773(16)	0.037(6)
H232	0.189(3)	0.3262(11)	0.7523(18)	0.057(8)
H241	0.208(2)	0.3152(9)	0.5868(14)	0.025(5)
H242	0.360(3)	0.3192(10)	0.6588(15)	0.037(6)
H251	0.221(2)	0.4113(9)	0.5479(14)	0.029(5)
H252	0.394(2)	0.3927(8)	0.5673(13)	0.022(5)
H261	0.635(3)	0.3993(10)	0.6815(16)	0.039(6)
H262	0.681(3)	0.4417(10)	0.7655(17)	0.042(6)
H271	0.817(3)	0.4301(12)	0.6141(19)	0.059(8)
H272	0.906(3)	0.4346(10)	0.7247(17)	0.043(7)
H281	0.885(3)	0.5279(12)	0.6323(18)	0.058(8)
H282	0.838(3)	0.5281(12)	0.737(2)	0.065(8)
H291	0.626(2)	0.5642(9)	0.6361(14)	0.026(5)
H292	0.643(2)	0.5259(9)	0.5517(16)	0.033(6)

Şekil 4.16. moleküler yapıyı göstermektedir. Fosfazen halkası (A) tamamen düzlemsel değildir ve N1 in kanatta olduğu $Q_T = 0.223$ (1) Å' luk bir buruşma (puckering) genliğine sahip bir zarf konformasyonunu benimsemiştir. Altı üyeli B (P1/N4/C1/C2/ C3/N5) halkası da 0.603(2) Å' luk bir toplam buruşma genliğine ve sandalye konformasyonuna sahiptir.

A halkasında, P-N bağ uzunlukları 1.559(2) ile 1.621(2) Å arasındadır. Fosfazen halkasındaki P-N bağları (Çizelge 4.18.) çift bağ karakterindedirler. Dış P1-N4 [1.670(2)] ve P1-N5 [1.665(2) Å] bağları tek bağ karakterindedirler. P-N dış bağının kısa oluşu, N4 ve N5 atomlarının bağ yapmamış çiftlerini fosfazen halkasına salıverdiğini gösterir. Öte yandan torsiyon açılarından da anlaşılabilceği gibi A halkası, N1 ve P3 atomlarından geçen bir sanki-ayna (pseudo-mirror) düzlemine sahiptir.

N4 ve N5 etrafındaki bağ açılarının toplamı sırasıyla, 337.3 ve 339.8° dir ve azot atomlarının piramidal geometri kurduğunu; bu ise N atomlarının bir stereojenik

konfigürasyona sahip olabileceğini gösterir. A halkasında, büyük hacimli sübstitüent yakınlardaki açılarda, örneğin iç α (N1-P1-N3) [116.5(1)°], dış α' (N4-P1-N5) [103.6(1)°], iç β (P1-N1-P2)[122.0(1)°], iç γ (N1-P2-N2) [114.0(1)°] ve dış γ' (N6-P2-N7) [103.3(2)°] açılarda standart N₃P₃Cl₆ (Bullen,1971) bileşiğine göre, sübstitüentlerin artan elektron aktarımıyla ve itişmeleriyle α ve γ azalmış ve α' β ve γ' artmıştır. A halkasındaki bağ açıları karşı gelen N₃P₃Cl₆ daki değerlerle örn. α [118.3(2)°], α [101.2(1)°] ve β [121.4(3)°] karşılaştırılabilir.

Çizelge 4.18. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

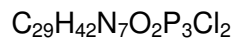
P1-N1	1.5922 (14)	P2-N2	1.6206 (15)
P1-N3	1.6020 (15)	P2-N6	1.6280 (15)
P1-N5	1.6654 (15)	P2-N7	1.6430 (16)
P1-N4	1.6701 (15)	P3-N2	1.5594 (15)
P2-N1	1.5957 (15)	P3-N3	1.5720 (15)
N1-P1-N3	116.51 (8)	N2-P2-N6	111.95 (8)
N1-P1-N5	109.50 (8)	N1-P2-N7	115.61 (8)
N3-P1-N5	109.05 (8)	N2-P2-N7	105.02 (8)
N1-P1-N4	109.49 (8)	N6-P2-N7	103.26 (8)
N3-P1-N4	107.94 (7)	N2-P3-N3	121.89 (8)
N5-P1-N4	103.56 (7)	P1-N1-P2	122.01 (9)
N1-P2-N2	113.99 (8)	P3-N2-P2	120.89 (9)
N1-P2-N6	106.60 (8)	P3-N3-P1	118.86 (9)
N3-P1-N1-P20	27.80 (14)	C14-O2-C15-C20	179.43 (16)
N1-P1-N3-P3	-15.39 (14)	P1-N4-C21-C20	-169.46 (12)
N5-P1-N4-C21	177.97 (11)	P1-N5-C4-C5	-91.54 (17)
N4-P1-N5-O4	-71.99 (13)	C10-C5-C4-N5	124.03 (18)
N2-P2-N1-P1	-27.19 (14)	C4-C5-C10-O1	1.1 (2)
N1-P2-N2-P3	15.20 (14)	O1-C11-C12-C13	59.39 (19)
N3-P3-N2-P2	-4.93 (16)	C14-C13-C12-C11	-169.53 (16)
N2-P3-N3-P1	4.81 (15)	C12-C13-C14-O2	57.7 (2)
C11-O1-C10-C5	-146.35 (16)	C21-C20-C15-O2	-5.6 (2)
C10-O1-C11-C12	143.66 (15)	C15-C20-C21-N4	75.2 (2)
C15-O2-C14-C13	164.11 (16)		

Bileşiğin makrohalkası iki eter O ve iki N atomu içerir. O1, O2, N4 ve N5 atomları tarafından tanımlanmış en-küçük kareler düzleminden N4 atomunun maksimum sapması 0.108(1) Å dur. Makrohalka için, toplam buruşma (puckering) genliği Q_T = 2.456(2) Å dur. Makrohalkanın konformasyonu iki benzo bağlı C-C-C-O sisteminin düzlemselliğinden etkilenmiştir.

H atomlarının konumları fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak artırılmışlardır.

Çizelge 4.19. Kristale ait bilgiler

Kristal Verileri



$$M_r = 684.51$$

Monoklinik, $P2_1/c$

$$a = 9.2618(4) \text{ \AA}$$

$$b = 23.6323(8) \text{ \AA}$$

$$c = 15.1606(7) \text{ \AA}$$

$$\beta = 103.023(4)^\circ$$

$$V = 3233.0(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$D_x = 0.406 \text{ Mgm}^{-3}$$

MoK α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

44825 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 1.4\text{--}26.10$$

$$\mu = 0.39 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 100 \text{ K}$$

Prizma, renksiz

$$0.46 \times 0.35 \times 0.32$$

Veri Toplama

STOE IPDS-II difraktometresi

ϕ taraması

Soğurma düzeltmesi : integrasyon

(X-RED; Stoe & Cie, 2002)

$$T_{\min} = 0.841, T_{\max} = 0.886$$

45677 yansıma ölçüldü

6351 yansıma bağımsızdır

5232 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$R_{\text{int}} = 0.069$$

$$\theta_{\max} = 26.00$$

$$h = -11 \rightarrow 11$$

$$k = -29 \rightarrow 29$$

$$l = -18 \rightarrow 18$$

Aritım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$$

$$wR(F^2) = 0.089$$

$$S = 1.04$$

6351 yansıma arıtılmıştır

556 parametre arıtılmıştır

Tüm H-atom parametreleri arıtılmıştır

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.053P)^2]$$

$$+ 0.4055P]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

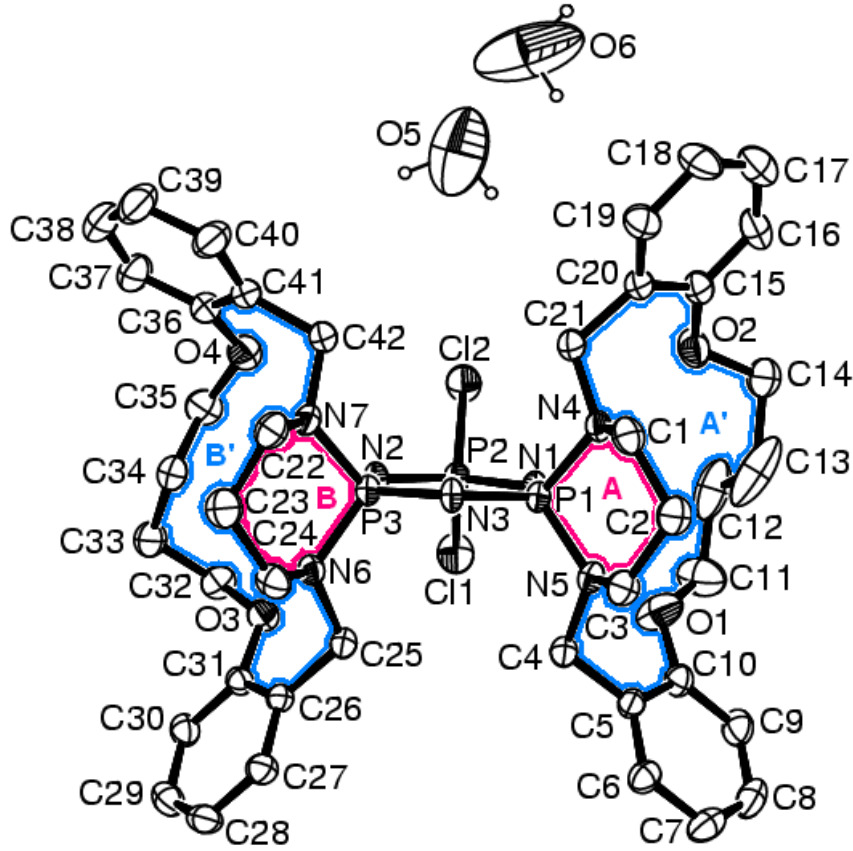
$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.46 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$$

4.7. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$

Bis[bütan-N,N'-bis(1,4-oksibenzil)-spiro(propan-1,3-diamino)]diklorosiklotrifosfazatri-endihidrat, iki büyük makrohalkaya sahip bir dispiro kriptofosfazen türevidir ve asimetrik birimde iki su molekülü bulundurmaktadır. İki C_3N_2P halkası sandalye formundadır ve makrohalkalar düzlemsel değildir.



Şekil 4.17. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.20. $C_{42}H_{56}N_7O_6P_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cl1	0.57780(15)	0.79590(10)	0.09790(5)	0.0988(4)
Cl2	0.36678(11)	0.82083(9)	0.21545(6)	0.0935(4)
P1	0.76469(10)	0.93977(6)	0.24082(4)	0.0517(2)
P2	0.59411(10)	0.81454(7)	0.18938(4)	0.0544(2)

P3	0.85751(10)	0.71311(6)	0.25547(4)	0.0523(2)
O1	0.6559(4)	1.0859(3)	0.09439(17)	0.1314(14)
O2	0.3394(4)	1.1511(2)	0.27555(13)	0.0960(9)
O3	0.8930(3)	0.53652(19)	0.11316(12)	0.0729(7)
O4	0.5784(3)	0.5316(2)	0.28866(15)	0.0876(8)
O5	0.2331(16)	0.8437(9)	0.4162(6)	0.373(6)
O6	0.0768(9)	0.9442(13)	0.4760(5)	0.452(11)
N1	0.6220(3)	0.92547(19)	0.20015(12)	0.0561(7)
N2	0.7068(3)	0.7099(2)	0.21582(13)	0.0575(7)
N3	0.8717(3)	0.83043(18)	0.26786(12)	0.0546(7)
N4	0.6856(3)	1.0271(2)	0.29620(12)	0.0579(7)
N5	0.8684(3)	1.0073(2)	0.20016(12)	0.0558(7)
N6	1.0208(3)	0.6364(2)	0.22063(12)	0.0557(7)
N7	0.8514(3)	0.6434(2)	0.31891(13)	0.0616(7)
C1	0.7981(6)	1.0717(4)	0.3284(2)	0.0754(11)
C2	0.8853(6)	1.1270(4)	0.2836(2)	0.0817(12)
C3	0.9758(5)	1.0547(4)	0.2334(2)	0.0718(10)
C4	0.9341(5)	0.9637(3)	0.13940(17)	0.0619(9)
C5	0.9328(4)	1.0493(3)	0.09294(15)	0.0595(8)
C6	1.0714(5)	1.0652(3)	0.06773(18)	0.0723(10)
C7	1.0677(8)	1.1435(4)	0.0227(2)	0.0901(14)
C8	0.9249(8)	1.2026(4)	0.0026(2)	0.0940(15)
C9	0.7843(7)	1.1870(3)	0.0253(2)	0.0873(13)
C10	0.7874(5)	1.1103(3)	0.07015(17)	0.0718(10)
C11	0.5029(6)	1.1433(6)	0.0842(3)	0.140(2)
C12	0.3834(9)	1.1636(5)	0.1407(4)	0.160(3)
C13	0.4215(11)	1.2272(7)	0.1800(4)	0.211(5)
C14	0.2916(7)	1.2439(4)	0.2380(3)	0.1199(18)
C15	0.3374(5)	1.1641(3)	0.33771(19)	0.0754(10)
C16	0.2246(6)	1.2443(4)	0.3691(3)	0.0975(15)
C17	0.2276(8)	1.2516(5)	0.4321(3)	0.1157(18)
C18	0.3429(8)	1.1789(5)	0.4640(3)	0.1191(19)
C19	0.4549(6)	1.0990(4)	0.4324(2)	0.0932(13)
C20	0.4524(4)	1.0880(3)	0.36956(17)	0.0675(9)
C21	0.5696(5)	0.9948(3)	0.3373(2)	0.0696(10)
C22	0.9987(5)	0.6108(4)	0.3540(2)	0.0785(11)
C23	1.1338(6)	0.5463(4)	0.3147(2)	0.0951(15)
C24	1.1661(5)	0.6014(4)	0.2575(2)	0.0786(12)
C25	1.0550(5)	0.6692(3)	0.15833(17)	0.0603(9)
C26	1.1368(4)	0.5764(3)	0.11774(15)	0.0558(8)
C27	1.2976(4)	0.5567(3)	0.09941(18)	0.0706(10)
C28	1.3699(5)	0.4722(4)	0.06098(19)	0.0814(12)
C29	1.2822(6)	0.4085(4)	0.03939(19)	0.0842(13)
C30	1.1229(5)	0.4253(3)	0.05700(17)	0.0711(10)
C31	1.0510(4)	0.5089(3)	0.09563(15)	0.0580(8)
C32	0.7979(6)	0.4637(4)	0.1070(2)	0.0820(12)
C33	0.8301(7)	0.3791(4)	0.1570(2)	0.0869(12)
C34	0.7928(5)	0.4253(4)	0.2210(2)	0.0762(11)
C35	0.6162(6)	0.4624(5)	0.2363(3)	0.0921(13)
C36	0.6250(5)	0.4937(3)	0.3461(2)	0.0763(11)

C37	0.6089(6)	0.3967(4)	0.3680(3)	0.1014(15)
C38	0.6462(8)	0.3697(6)	0.4278(3)	0.127(2)
C39	0.6971(9)	0.4351(5)	0.4663(3)	0.125(2)
C40	0.7090(7)	0.5322(4)	0.4432(2)	0.1053(16)
C41	0.6766(5)	0.5626(3)	0.38265(18)	0.0726(10)
C42	0.7018(5)	0.6646(3)	0.3564(2)	0.0727(11)
H5B	0.299(3)	0.7697(15)	0.4073(11)	0.032(7)
H5A	0.224(4)	0.883(2)	0.3752(11)	0.065(10)
H6B	0.0000	1.0000	0.5000	0.12(3)
H6A	0.127(4)	0.980(2)	0.4497(14)	0.072(12)
H11	0.738(5)	1.122(4)	0.3561(19)	0.101(15)
H11A	0.4607	1.1066	0.0531	0.168
H11B	0.5058	1.2121	0.0673	0.168
H12	0.880(5)	1.016(4)	0.3515(19)	0.106(14)
H12A	0.2755	1.1954	0.1269	0.192
H12B	0.3854	1.0961	0.1606	0.192
H13A	0.4180	1.2954	0.1607	0.253
H13B	0.5291	1.1959	0.1941	0.253
H14A	0.2917	1.3071	0.2612	0.144
H14B	0.1846	1.2521	0.2233	0.144
H21	0.961(5)	1.149(3)	0.3026(17)	0.086(12)
H22	0.798(5)	1.191(4)	0.255(2)	0.129(16)
H31	1.022(5)	1.103(4)	0.201(2)	0.111(15)
H32	1.063(5)	1.001(3)	0.2498(17)	0.087(13)
H41	1.038(4)	0.918(3)	0.1394(15)	0.069(10)
H42	0.868(4)	0.922(3)	0.1268(14)	0.064(10)
H61	1.173(3)	1.018(2)	0.0808(13)	0.048(8)
H71	1.157(6)	1.150(4)	0.006(2)	0.120(19)
H81	0.923(5)	1.257(4)	-0.030(2)	0.104(14)
H91	0.683(5)	1.228(3)	0.0102(17)	0.087(13)
H161	0.139(6)	1.287(4)	0.346(2)	0.13(2)
H171	0.160(11)	1.317(8)	0.450(4)	0.28(5)
H181	0.346(6)	1.183(4)	0.511(3)	0.144(19)
H191	0.532(4)	1.042(3)	0.4533(17)	0.086(13)
H211	0.512(4)	0.961(3)	0.3159(14)	0.052(10)
H212	0.628(4)	0.937(3)	0.3697(18)	0.094(13)
H221	1.022(4)	0.673(3)	0.3753(17)	0.081(12)
H222	0.982(5)	0.561(4)	0.388(2)	0.121(16)
H231	1.091(6)	0.470(5)	0.302(2)	0.16(2)
H232	1.225(5)	0.533(3)	0.336(2)	0.100(14)
H241	1.194(6)	0.668(4)	0.279(2)	0.140(19)
H242	1.235(4)	0.559(3)	0.2295(17)	0.081(13)
H251	0.955(4)	0.708(3)	0.1394(14)	0.061(9)
H252	1.120(4)	0.716(3)	0.1607(15)	0.068(10)
H271	1.354(4)	0.608(3)	0.1155(16)	0.079(11)
H281	1.479(6)	0.458(4)	0.050(2)	0.116(16)
H291	1.331(5)	0.346(3)	0.0101(18)	0.095(13)
H301	1.056(5)	0.379(3)	0.0393(19)	0.102(14)
H321	0.683(5)	0.516(3)	0.1112(17)	0.090(12)
H322	0.829(5)	0.426(4)	0.065(2)	0.112(15)

H331	0.946(6)	0.342(4)	0.150(2)	0.113(16)
H332	0.757(5)	0.330(4)	0.1533(19)	0.113(15)
H341	0.836(4)	0.374(3)	0.2571(17)	0.084(11)
H342	0.846(5)	0.484(3)	0.2194(18)	0.095(13)
H351	0.585(5)	0.506(4)	0.200(2)	0.115(18)
H352	0.593(6)	0.385(5)	0.252(3)	0.16(2)
H371	0.560(4)	0.355(3)	0.3383(18)	0.090(13)
H381	0.642(6)	0.303(4)	0.438(2)	0.129(19)
H391	0.727(6)	0.423(4)	0.509(3)	0.15(2)
H401	0.753(4)	0.575(3)	0.4689(18)	0.088(13)
H421	0.700(4)	0.719(3)	0.3899(17)	0.085(12)
H422	0.618(4)	0.699(3)	0.3290(15)	0.066(10)

Şekil 4.18' de görülen fosfazen halkası $Q_T = 0.049(2)$ Å luk toplam buruşma genliği ile yaklaşık olarak düzlemseldir (Cremer & Pople, 1975). Asimetrik birimde iki su molekülü bulunmaktadır. Altı üyeli A(P1/N4/C1/C2/C3/N5) ve B(P3/N7/C22/C23/C24/N6) halkalarından A, $Q_T = 0.561(4)$ Å, $\varphi_2 = 97.7$ (12.9)°, $\theta_2 = 1.8(4)$ ° ve B, $Q_T = 0.682(4)$ Å, $\varphi_2 = -151.6(4)$ ° ve $\theta_2 = 91.2(4)$ ° ile sandalye formundadır (Şekil 4.19.).

Beklenildiği gibi, makrohalkalardan ikisi de düzlemsel değildir ve A' halkası için $Q_T = 2.727(5)$ Å ve B' halkası için de $Q_T = 2.685(5)$ Å luk toplam buruşma genliğine sahiptir.

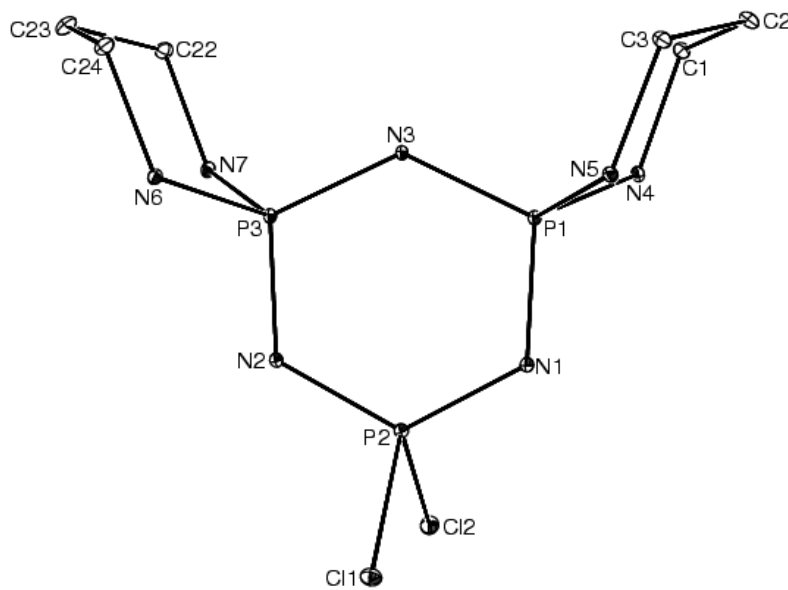
Çizelge 4.21. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N1	1.597(3)	P2-N2	1.560(3)
P1-N3	1.590(2)	P3-N2	1.600(3)
P1-N4	1.661(3)	P3-N3	1.591(2)
P1-N5	1.650(3)	P3-N7	1.649(3)
P2-N1	1.548(3)	P3-N6	1.658(3)
N3-P1-N1	113.45(13)	C10-O1-C11	124.3(4)
N3-P1-N5	113.59(14)	C18-C17-C16	119.7(6)
N1-P1-N5	108.47(14)	N4-C21-C20	113.3(3)
N3-P1-N4	111.75(14)	C10-O1-C11	124.3(4)
N1-P1-N4	107.97(14)	N3-P3-N2	113.96(13)
N5-P1-N4	100.75(14)	N3-P3-N7	113.49(14)
N1-P2-N2	121.99(14)	N2-P3-N7	107.81(15)
N1-P2-Cl2	108.71(11)		
N3-P1-N1-P2	0.3(3)	N5-P1-N4-C21	173.5(3)
N5-P1-N1-P2	127.46(19)	N3-P1-N5-C3	-69.2(3)
N4-P1-N1-P2	-124.2(2)	N1-P1-N5-C3	163.6(3)
N1-P1-N3-P3	3.9(3)	N4-P1-N5-C3	50.4(3)
N5-P1-N3-P3	-120.6(2)	N3-P1-N5-C4	71.3(3)
N4-P1-N3-P3	126.3(2)	N1-P1-N5-C4	-55.8(3)
N3-P1-N4-C1	69.7(3)	N4-P1-N5-C4	-169.0(2)

N1-P1-N4-C1	-164.8(3)	N2-P2-N1-P1	-2.0(3)
N5-P1-N4-C1	-51.2(3)	Cl2-P2-N1-P1	125.06(17)
N3-P1-N4-C21	-65.5(3)	Cl1-P2-N1-P1	-128.80(17)
N1-P1-N4-C21	59.9(3)	N1-P2-N2-P3	-0.1(3)



Şekil 4.18. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu



Şekil 4.19. Bileşiğe ait altı üyeli A(P1/N4/C1/C2/C3/N5) ve B(P3/N7/C22/C23/C24/N6) halkalarının konformasyonu.

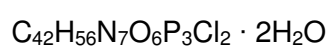
Makrohalkaların iç boşluk büyüklükleri, verici (donör) atomlarının merkezlerine olan uzaklığın iki katı olarak literatürdeki ‘modifiye kovalent çaplar’ (Goodwin et al., 1982; Adam et al., 1983; Drummond et al., 1982), Nps^3 (0.72 Å) ve Osp^3 (0.76 Å) kullanılarak 1.61 (A makrohalkası), 1.58 (B makrohalkası) olarak hesaplanmıştır. Öte yandan makrohaldeki üye sayısının artışıyla $N_2O_2^-$ verici tipi makrohalkanın iç boşluk büyüklüğü de artmıştır.

Bileşikteki H6B, H11B, H12A, H12B, H13A, H13B, H14A, H14B hidrojenleri geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla arıtılmışlardır, geri kalan H atomları ise, fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmışlardır.

Asimetrik birimdeki su molekülleri makrohalkalar arasındaki boşluğu doldurur. Bunlar, moleküller arası ve moleküller içi H bağları oluşturur, ilgili hidrojen bağları: O6-H6B 0.95, O6ⁱ...H6(O6) 0.95, O6...O6ⁱ 1.90(2) Å, O6-H6B...O6ⁱ 180.0 [simetri kodu: (i) 2-x, -y, 1-z] dir.

Çizelge 4.22. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 918.75$$

Triklinik, P-1

$$a = 8.6766(6) \text{ Å}$$

$$b = 13.0051(8) \text{ Å}$$

$$c = 21.7324(14) \text{ Å}$$

$$\alpha = 89.348(5)^\circ$$

$$\beta = 88.055(5)^\circ$$

$$\gamma = 74.169(5)^\circ$$

$$T = 293(2) \text{ K}$$

$$V = 2357.9(3) \text{ Å}^3$$

$$Z = 2$$

$$D_x = 1.294 \text{ Mg m}^{-3}$$

MoK_α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

21049 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 1.6 - 27.2^\circ$$

$$\mu = 0.29 \text{ mm}^{-1}$$

Prizma, beyaz

$$0.30 \times 0.21 \times 0.12 \text{ mm}$$

Veri toplama

STOE IPDS-II difraktometresi

$$4209 \text{ yansıma } I > 2\sigma(I)$$

φ taraması

$$R_{\text{int}} = 0.0852$$

Soğurma düzeltmesi: integrasyon

$$\theta_{\text{maks}} = 26.0^\circ$$

(X-RED;Stoe & Cie, 2002)

$$h = -11 \rightarrow 11$$

$$T_{\text{min}} = 0.9208, T_{\text{max}} = 0.9688$$

$$k = -16 \rightarrow 16$$

37360 ölçülen yansıma

$$l = -27 \rightarrow 27$$

10448 bağımsız yansıma

Aritim

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0494$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0714P)^2]$$

$$wR(F^2) = 0.1361$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$S = 0.807$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} < 0.000$$

10448 yansıma

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.447 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

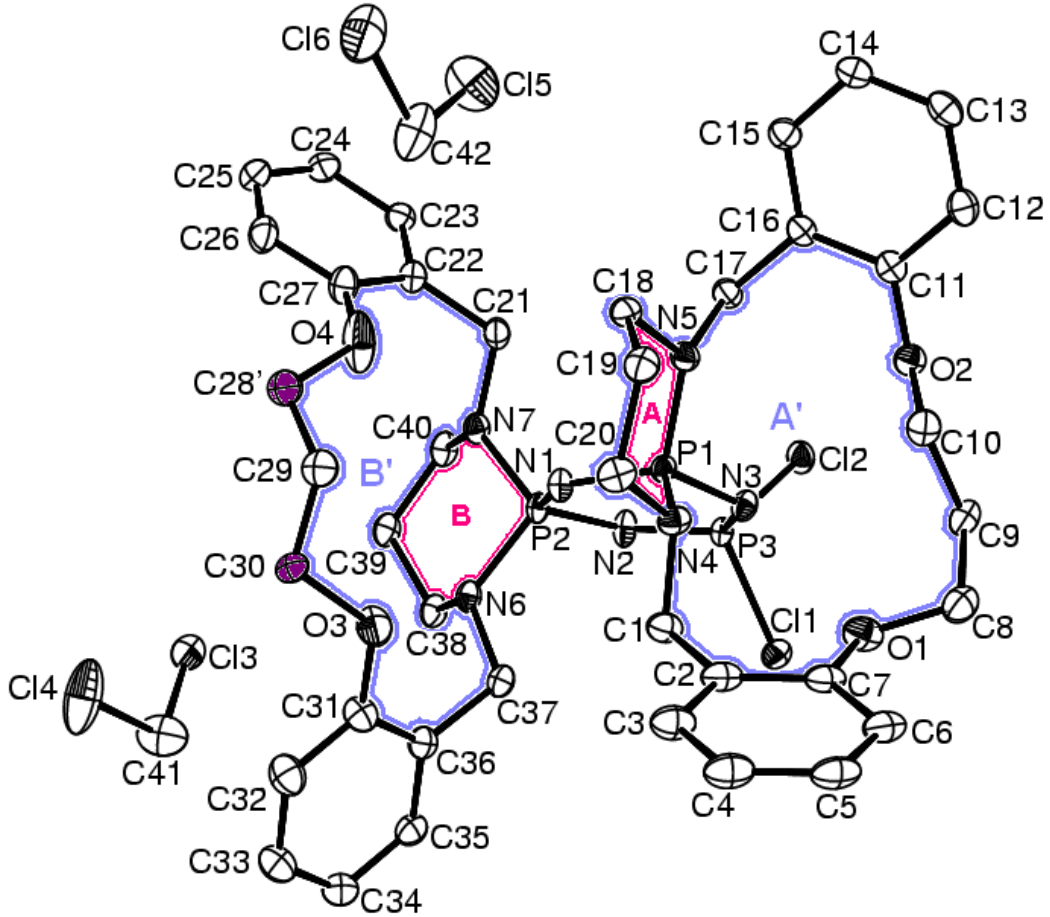
730 parametre

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.330 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

H atomları bağımsız ve
sınırlanmış arıtımın bir
karışımına tabi tutulmuştur

4.8. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Şekil 4.20' de asimetrik birimi görülen Bis[Propan-N,N'-bis(1,3-oksibenzil)-spiro-(propan-1,3-diamino)]diklorosiklotrifosfazatrienbisdiklorometan iki büyük makro- halka A' ve B' içermektedir ve makrohalkalar düzlemsel değildir. Bileşik bir dispiro-kripta fosfazen türevidir ve asimetrik birimde iki diklorometan molekülü barındırır.



Şekil 4.20. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.23. $C_{42}H_{52}N_7O_4P_3Cl_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eş} (\text{\AA}^2)$
Cl1	1.19290(5)	0.43296(4)	0.18624(4)	0.02515(13)
Cl2	1.19460(5)	0.52758(5)	0.38568(4)	0.02771(14)
Cl3	0.55795(6)	0.49535(7)	-0.09914(5)	0.04642(19)
Cl4	0.38042(8)	0.27908(7)	-0.19762(11)	0.0778(4)
Cl5	0.57224(10)	0.23294(8)	0.49933(8)	0.0669(3)
Cl6	0.36714(8)	0.02726(9)	0.45193(8)	0.0635(3)
P1	0.90456(5)	0.23089(4)	0.26705(4)	0.01795(13)
P2	0.85591(4)	0.39220(4)	0.19385(4)	0.01881(13)
P3	1.08148(4)	0.42171(4)	0.26595(4)	0.01873(13)
O1	1.09875(18)	0.09093(14)	0.20360(13)	0.0328(4)
O2	1.12871(15)	0.23527(13)	0.47246(12)	0.0251(3)
O3	0.62346(16)	0.16286(17)	-0.00613(14)	0.0384(4)
O4	0.5542(2)	0.27159(18)	0.23696(19)	0.0574(7)
N1	0.82019(15)	0.27378(14)	0.21037(13)	0.0210(4)
N2	0.99494(16)	0.46878(15)	0.22722(15)	0.0249(4)
N3	1.03905(16)	0.30408(15)	0.28371(14)	0.0217(4)
N4	0.87348(17)	0.10410(15)	0.21246(13)	0.0228(4)
N5	0.87976(16)	0.21277(15)	0.36781(13)	0.0226(4)
N6	0.80941(16)	0.38753(15)	0.08230(13)	0.0213(4)
N7	0.78630(17)	0.45399(15)	0.24144(13)	0.0224(4)
C1	0.8940(2)	0.09234(19)	0.11934(16)	0.0267(5)
C2	0.9206(2)	-0.00515(19)	0.09532(17)	0.0285(5)
C3	0.8407(3)	-0.0987(2)	0.02878(19)	0.0338(5)
C4	0.8651(3)	-0.1893(2)	0.0078(2)	0.0365(6)
C5	0.9700(3)	-0.1852(2)	0.05183(19)	0.0349(6)
C6	1.0526(3)	-0.0920(2)	0.11759(19)	0.0322(5)
C7	1.0260(2)	-0.00283(19)	0.13970(17)	0.0280(5)
C8	1.1889(2)	0.0923(2)	0.2717(2)	0.0340(5)
C9	1.2125(2)	0.18132(19)	0.35782(18)	0.0274(5)
C10	1.1178(2)	0.1428(2)	0.40665(18)	0.0296(5)
C11	1.0663(2)	0.21518(17)	0.53698(16)	0.0228(4)
C12	1.0968(2)	0.17012(19)	0.60876(17)	0.0271(5)
C13	1.0375(2)	0.1561(2)	0.67662(18)	0.0296(5)
C14	0.9473(2)	0.18797(19)	0.67301(17)	0.0269(5)
C15	0.9183(2)	0.23468(18)	0.60184(16)	0.0251(4)
C16	0.9762(2)	0.24825(17)	0.53244(15)	0.0220(4)
C17	0.9426(2)	0.29704(18)	0.45466(15)	0.0233(4)
C18	0.7656(2)	0.1303(2)	0.36410(17)	0.0259(4)
C19	0.7497(2)	0.0202(2)	0.31139(18)	0.0284(5)
C20	0.7609(2)	0.02064(18)	0.21326(18)	0.0277(5)
C21	0.7702(2)	0.44290(19)	0.33352(16)	0.0243(4)
C22	0.6573(2)	0.44493(18)	0.34271(16)	0.0242(4)
C23	0.6557(2)	0.5314(2)	0.40214(16)	0.0260(4)
C24	0.5525(2)	0.5352(2)	0.40944(19)	0.0323(5)
C25	0.4485(2)	0.4514(2)	0.35621(19)	0.0339(5)
C26	0.4483(2)	0.3648(2)	0.2960(2)	0.0326(5)

C27	0.5517(2)	0.36039(19)	0.29009(19)	0.0291(5)
C28	0.5215(5)	0.2528(4)	0.1485(3)	0.0214(8)
C28'	0.4645(6)	0.2005(6)	0.1554(4)	0.0340(11)
C29	0.5044(2)	0.1382(2)	0.09820(19)	0.0301(5)
C30	0.5039(4)	0.1266(4)	0.0021(3)	0.0230(8)
C30'	0.5520(5)	0.1975(5)	0.0217(4)	0.0300(10)
C31	0.6509(2)	0.19150(19)	-0.08473(18)	0.0289(5)
C32	0.5733(3)	0.1401(2)	-0.1724(2)	0.0366(6)
C33	0.6044(3)	0.1685(2)	-0.2514(2)	0.0375(6)
C34	0.7132(2)	0.2485(2)	-0.24280(19)	0.0333(5)
C35	0.7908(2)	0.2989(2)	-0.15545(18)	0.0275(5)
C36	0.7612(2)	0.27191(18)	-0.07551(16)	0.0243(4)
C37	0.8477(2)	0.32553(18)	0.01879(17)	0.0241(4)
C38	0.8204(2)	0.49261(18)	0.06109(17)	0.0249(4)
C39	0.7587(2)	0.54395(19)	0.11542(18)	0.0257(5)
C40	0.8010(2)	0.55964(18)	0.21949(18)	0.0257(5)
C41	0.5169(4)	0.3821(3)	-0.1909(3)	0.0531(8)
C42	0.4823(3)	0.1109(3)	0.4120(3)	0.0559(9)
H8A	1.2575	0.1082	0.2495	0.041
H8B	1.1674	0.0219	0.2870	0.041
H9A	1.2865	0.1981	0.4000	0.033
H9B	1.2158	0.2472	0.3391	0.033
H10A	1.0427	0.1110	0.3619	0.035
H10B	1.1255	0.0879	0.4382	0.035
H11	0.961(2)	0.162(2)	0.1186(19)	0.016(6)
H12	0.828(2)	0.089(2)	0.073(2)	0.018(6)
H28A	0.408(10)	0.166(9)	0.171(7)	0.08(3)
H28B	0.453(5)	0.244(4)	0.124(4)	0.071(14)
H30A	0.599(4)	0.286(4)	0.050(3)	0.004(10)
H31	0.768(3)	-0.096(3)	-0.006(2)	0.038(9)
H41	0.805(3)	-0.257(3)	-0.036(2)	0.029(7)
H41A	0.5744	0.3527	-0.1824	0.064
H41B	0.5142	0.4049	-0.2488	0.064
H42A	0.4514	0.1290	0.3562	0.067
H42B	0.5276	0.0717	0.3968	0.067
H51	0.982(3)	-0.246(3)	0.038(3)	0.049(10)
H61	1.127(3)	-0.079(2)	0.142(2)	0.026(7)
H121	1.164(3)	0.153(3)	0.613(3)	0.041(9)
H131	1.059(3)	0.127(3)	0.728(2)	0.036(8)
H141	0.916(3)	0.181(3)	0.717(2)	0.029(8)
H151	0.855(3)	0.251(3)	0.599(2)	0.033(8)
H171	1.019(3)	0.355(3)	0.448(2)	0.032(8)
H172	0.899(3)	0.335(3)	0.473(2)	0.031(8)
H181	0.765(3)	0.125(3)	0.422(2)	0.031(8)
H182	0.706(2)	0.148(2)	0.3352(19)	0.017(6)
H191	0.670(3)	-0.033(3)	0.301(2)	0.038(8)
H192	0.808(3)	0.001(3)	0.350(3)	0.045(9)
H201	0.755(3)	-0.054(3)	0.179(3)	0.042(9)
H202	0.700(2)	0.036(2)	0.176(2)	0.018(6)
H211	0.831(3)	0.498(3)	0.384(2)	0.026(7)

H212	0.771(2)	0.377(2)	0.347(2)	0.023(7)
H231	0.726(3)	0.593(3)	0.440(2)	0.032(8)
H241	0.555(4)	0.590(4)	0.443(3)	0.056(11)
H251	0.380(3)	0.456(3)	0.360(3)	0.044(9)
H261	0.368(4)	0.310(4)	0.268(3)	0.063(12)
H281	0.582(5)	0.306(5)	0.123(4)	0.025(14)
H291	0.444(4)	0.084(4)	0.082(3)	0.065(13)
H292	0.564(3)	0.125(3)	0.129(3)	0.038(8)
H301	0.473(6)	0.045(5)	-0.028(5)	0.031(15)
H302	0.472(3)	0.176(3)	-0.031(2)	0.028(7)
H321	0.495(3)	0.089(3)	-0.176(2)	0.030(8)
H331	0.551(3)	0.135(3)	-0.308(3)	0.035(8)
H341	0.738(4)	0.259(3)	-0.305(3)	0.056(11)
H351	0.865(3)	0.350(3)	-0.145(3)	0.040(9)
H371	0.926(3)	0.377(3)	0.009(2)	0.039(9)
H372	0.856(3)	0.269(2)	0.048(2)	0.026(7)
H381	0.786(3)	0.475(2)	-0.011(2)	0.023(7)
H382	0.899(3)	0.528(3)	0.072(2)	0.039(9)
H391	0.677(2)	0.503(2)	0.0959(18)	0.014(6)
H392	0.775(3)	0.614(3)	0.101(2)	0.037(8)
H401	0.758(3)	0.587(3)	0.252(2)	0.032(8)
H402	0.879(4)	0.618(3)	0.246(3)	0.051(10)

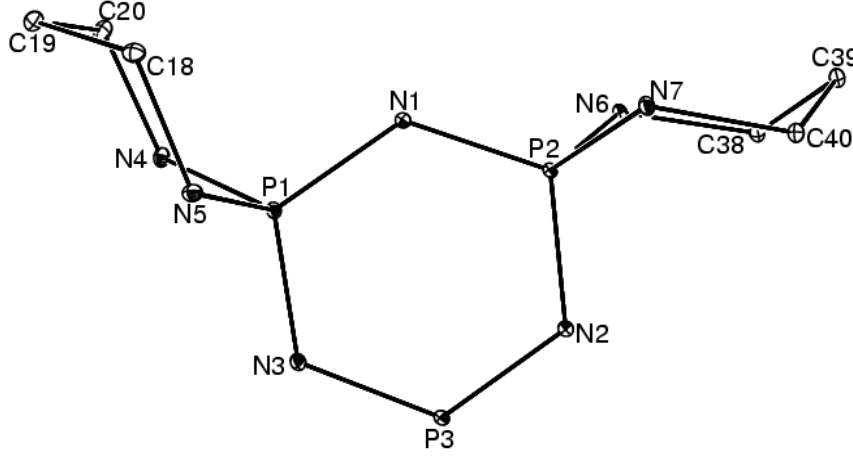
Öte yandan kristale, soğurma düzeltmesi olarak integrasyon tekniği (X-RED; Stoe & Cie, 2002) uygulanmıştır. Bileşiğe ait Şekil 4.21’ de görülen fosfazen halkası burulmuş kayak formundadır [$\varphi_2 = -10.7(6)^\circ$ ve $\theta_2 = 69.9(6)^\circ$]. Toplam buruşma genliği ise, $Q_T = 0.154(2)$ dir (Cremer & Pople, 1975). Asimetrik birim iki diklorometan molekülü içermektedir. Altı üyeli A(P1/N5/C18/C19/C20/N4) ve B(P2/N6/C38/C39/C40/N7) halkalarından A, $Q_T = 0.711(2)$ Å, $\varphi_2 = 27.8(2)^\circ$ ve $\theta_2 = 89.9(2)^\circ$ ve B halkası da $Q_T = 1.085(6)$ Å, $\varphi_2 = -147.0(3)^\circ$ ve $\theta_2 = 58.2(1)^\circ$ değerleriyle sandalye konformasyonundadır (Şekil 4.22.).



Şekil 4.21. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu

Makrohalkalardan her ikisi de düzlemsel değildir ve A’ makrohalkası 2.490(5) Å ve B’ makrohalkası da 2.381(2) Å luk bir toplam buruşma genliğine sahiptir. Bileşikte,

makrohalkayı oluşturan ve bir düzensizlik gösteren C28, C28', C30 ve C30' karbon atomlarının mevkilerinde bulunma oranları % 50 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. Altı üyeli A(P1/N5/C18/C19/C20/N4) ve B(P2/N6/C38/C39/C40/N7) halkalarının konformasyonu

Makrohalkaların iç boşluk büyüklükleri, verici (donör) atomlarının merkezlerine olan uzaklığın iki katı olarak literatürdeki ‘modifiye kovalent çaplar’ (Goodwin *et al.*, 1982; Adam *et al.*, 1983; Drummond *et al.*, 1982), Nps³ (0.72 Å) ve Osp³ (0.76 Å) kullanılarak, 1.51 (A makrohalkası), 1.53 Å (B makrohalkası) olarak hesaplanmıştır. Öte yandan makrohaldeki üye sayısının artışıyla N₂O₂⁻ verici tipi makrohalcanın iç boşluk büyüklüğü de artmıştır.

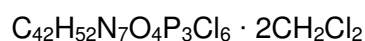
Çizelge 4.24. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N1	1.5991(18)	P3-N2	1.5591(18)
P1-N3	1.5966(19)	P3-N3	1.5705(19)
P1-N4	1.6641(19)	P3-Cl1	2.0273(8)
P2-N1	1.5767(18)	P3-Cl2	2.0343(8)
P2-N2	1.6363(19)	N4-C1	1.477(3)
N3-P1-N1	115.01(10)	N1-P2-N2	121.99(14)
N3-P1-N5	108.63(10)	N1-P2-Cl2	108.71(11)
N1-P1-N5	112.85(10)	N2-P2-Cl2	108.33(11)
N3-P1-N4	109.05(10)	N1-P2-Cl1	108.10(11)
N1-P1-N4	109.32(10)	N2-P2-Cl1	108.55(11)
N5-P1-N4	101.03(10)	Cl2-P2-Cl1	98.66(6)
N3-P1-N1-P2	0.3(3)	N3-P1-N4-C1	69.7(3)
N5-P1-N1-P2	127.46(19)	N1-P1-N4-C1	-164.8(3)

N4-P1-N1-P2	-124.2(2)	N5-P1-N4-C1	-51.2(3)
N1-P1-N3-P3	3.9(3)	N3-P1-N4-C21	-65.5(3)
N5-P1-N3-P3	-120.6(2)	N1-P1-N4-C21	59.9(3)
N4-P1-N3-P3	126.3(2)	N5-P1-N4-C21	173.5(3)

Çizelge 4.25. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 1024.52$$

Triklinik, P-1

$$a = 12.9916(6) \text{ \AA}$$

$$b = 13.6624(7) \text{ \AA}$$

$$c = 15.0968(7) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 98.384(4)^\circ$$

$$\beta = 100.881(4)^\circ$$

$$\gamma = 112.330(3)^\circ$$

$$T = 293(2) \text{ K}$$

$$V = 2363.3(2) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$D_x = 1.440 \text{ Mgm}^{-3}$$

MoK $_{\alpha}$ radyasyonu

Birim hücre parametreleri

31398 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 1.7 - 28.0^\circ$$

$$\mu = 0.28 \text{ mm}^{-1}$$

Prizma, beyaz

$$0.78 \times 0.68 \times 0.62 \text{ mm}$$

Veri toplama

STOE IPDS-II difraktometresi

ϕ taraması

Soğurma düzeltmesi: integrasyon

(X-RED;Stoe & Cie, 2002)

$$T_{\min} = 0.8441, T_{\max} = 0.9008$$

39416 ölçülen yansıma

10891 bağımsız yansıma

$$9163 \text{ yansıma } I > 2\sigma(I)$$

$$R_{\text{int}} = 0.043$$

$$\theta_{\text{maks}} = 27.9^\circ$$

$$h = -17 \rightarrow 17$$

$$k = -17 \rightarrow 17$$

$$l = -19 \rightarrow 19$$

Aritım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0526$$

$$wR(F^2) = 0.1483$$

$$S = 1.051$$

754 parametre

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0937P)^2 + 1.4673P]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.001$$

10891 yansıma

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 1.105 \text{ e e } \text{\AA}^{-3}$$

H atomları bağımsız ve

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.195 \text{ e e } \text{\AA}^{-3}$$

sınırlanmış arıtımın bir

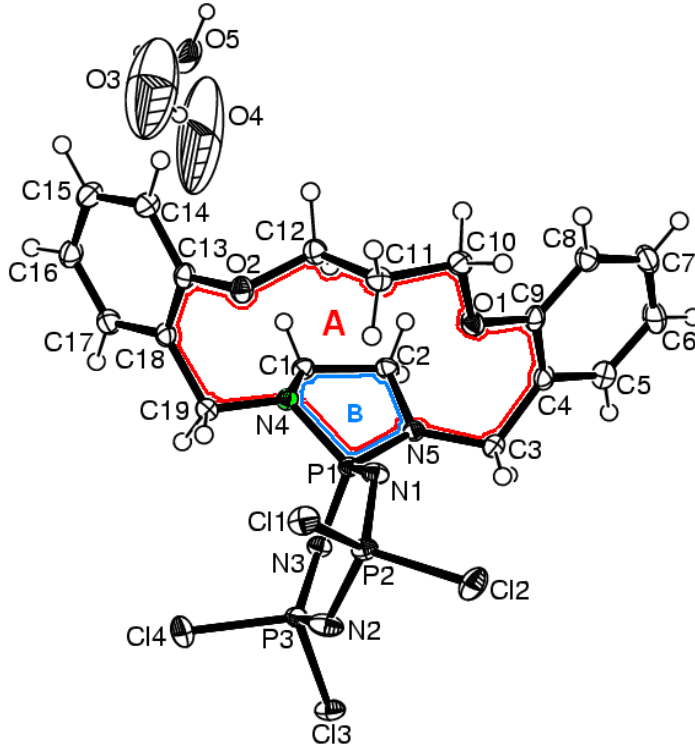
karışımına tabi tutulmuştur

Bileşikteki H8A, H8B, H9A, H9B, H10A, H10B, H41A, H41B, H42A, H42B hidrojenleri geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metoduyla arıtılmışlardır, geri kalan H atomları ise, fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmışlardır.

Bileşikteki diklorometan molekülleri makrohalkalar arasındaki boşluğu doldurur.

4.9. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_5\text{P}_3\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Propan-N,N'-bis(1,3-oksibenzil)-spiro(etan-1,2-diamino)tetraklorosiklotrifosfazatrien-trihidrat (Şekil 4.23.) makrohalkalı (M) bir spiro-kriptafosfazen türevidir. Asimetrik birimde üç su molekülü barındırmaktadır. N4 atomu optikçe aktif bir merkezdir.



Şekil 4.23. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_5\text{P}_3\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir.

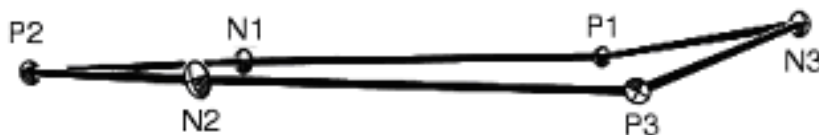
Çizelge 4.26. $C_{19}H_{25}N_5O_5P_3Cl_4 \cdot 3H_2O$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cl1	-0.141382(16)	0.39240(4)	-0.80720(7)	0.02187(13)
Cl2	-0.190532(16)	0.23519(4)	-0.92406(7)	0.02607(15)
Cl3	-0.082346(16)	0.04920(4)	-0.86058(7)	0.02114(13)
Cl4	-0.040642(17)	0.21210(5)	-0.71541(8)	0.03149(16)
P1	-0.120514(14)	0.18007(4)	-0.49240(6)	0.01291(13)
P2	-0.144133(15)	0.26307(4)	-0.77935(7)	0.01539(13)
P3	-0.087846(15)	0.15632(4)	-0.73936(7)	0.01519(13)
O1	-0.19509(4)	0.23588(11)	-0.3754(2)	0.0191(3)
O2	-0.11652(4)	0.41779(11)	-0.28356(18)	0.0173(3)
O3	0.0000	0.1370(6)	0.7500	0.252(7)
O4	0.0000	0.0092(8)	0.7500	0.325(12)
O5	0.00288(14)	0.0336(4)	0.9547(8)	0.073(2)
N1	-0.14631(5)	0.24415(13)	-0.6088(2)	0.0166(4)
N2	-0.11532(6)	0.21777(14)	-0.8501(2)	0.0226(4)
N3	-0.09413(5)	0.12875(13)	-0.5785(2)	0.0157(4)
N4	-0.09910(5)	0.22993(12)	-0.3343(2)	0.0148(4)
N5	-0.14119(5)	0.11317(13)	-0.4027(2)	0.0144(4)
C1	-0.09453(6)	0.16814(16)	-0.2038(3)	0.0160(5)
C2	-0.12863(6)	0.11601(16)	-0.2333(3)	0.0165(5)
C3	-0.17451(6)	0.07248(16)	-0.4757(3)	0.0182(5)
C4	-0.20336(6)	0.08360(16)	-0.3900(3)	0.0173(5)
C5	-0.22163(6)	0.01023(17)	-0.3630(3)	0.0222(5)
C6	-0.24996(7)	0.01617(18)	-0.2943(3)	0.0264(6)
C7	-0.26010(6)	0.09709(18)	-0.2522(3)	0.0246(5)
C8	-0.24224(6)	0.17200(17)	-0.2769(3)	0.0206(5)
C9	-0.21391(6)	0.16578(16)	-0.3454(3)	0.0167(5)
C10	-0.20547(6)	0.32213(16)	-0.3394(3)	0.0178(5)
C11	-0.17760(6)	0.38449(16)	-0.3671(3)	0.0170(5)
C12	-0.14576(6)	0.38159(16)	-0.2324(3)	0.0178(5)
C13	-0.08506(6)	0.40893(15)	-0.1744(3)	0.0165(5)
C14	-0.07744(6)	0.46275(16)	-0.0441(3)	0.0204(5)
C15	-0.04503(7)	0.45625(17)	0.0594(3)	0.0232(5)
C16	-0.02069(6)	0.39622(17)	0.0329(3)	0.0222(5)
C17	-0.02880(6)	0.34178(16)	-0.0963(3)	0.0197(5)
C18	-0.06104(6)	0.34725(15)	-0.2016(3)	0.0167(5)
C19	-0.06971(6)	0.28787(16)	-0.3408(3)	0.0173(5)
H	0.0000	0.066(3)	0.7500	0.000
H3A	-0.1706	0.0104	-0.4870	0.022
H3B	-0.1825	0.0967	-0.5792	0.022
H5	-0.2148	-0.0445	-0.3914	0.027
H6	-0.2619	-0.0340	-0.2771	0.032
H11	-0.0908(7)	0.1989(18)	-0.111(3)	0.016(6)
H12	-0.0747(7)	0.1286(17)	-0.201(3)	0.015(6)
H21	-0.1442(7)	0.1444(18)	-0.181(3)	0.020(7)
H22	-0.1245(7)	0.0582(19)	-0.191(3)	0.016(6)
H51	-0.0172(17)	0.071(4)	0.991(7)	0.032(16)

H52	0.0275(18)	0.053(4)	1.002(8)	0.039(18)
H71	-0.2779(8)	0.1022(19)	-0.207(3)	0.022(7)
H81	-0.2500(7)	0.2295(19)	-0.250(3)	0.020(7)
H101	-0.2288(8)	0.3385(19)	-0.407(3)	0.024(7)
H102	-0.2076(6)	0.3222(17)	-0.227(3)	0.014(6)
H111	-0.1867(7)	0.4432(19)	-0.376(3)	0.019(7)
H112	-0.1701(6)	0.3670(17)	-0.460(3)	0.012(6)
H121	-0.1512(7)	0.4181(18)	-0.143(3)	0.019(7)
H122	-0.1406(7)	0.3214(19)	-0.199(3)	0.019(7)
H141	-0.0948(8)	0.508(2)	-0.025(4)	0.030(8)
H151	-0.0396(7)	0.4969(19)	0.151(3)	0.025(7)
H161	0.0022(8)	0.394(2)	0.102(4)	0.034(8)
H171	-0.0117(8)	0.2982(19)	-0.115(3)	0.024(7)
H191	-0.0494(8)	0.2560(19)	-0.346(3)	0.020(7)
H192	-0.0766(7)	0.3247(18)	-0.441(3)	0.018(7)

Bileşikteki fosfazen halkası (Şekil 4.24.) [$\varphi_2 = -75.6(8)^\circ$ ve $\theta_2 = 50.1(6)^\circ$] yarım kayak formundadır ve toplam buruşma genişliği $Q_T = 0.140(1)$ Å dur (Cremer & Pople, 1975).

Beş üyeli B(P1/N4/C1/C2/N5) halkası burulmuş formdadır (Şekil 4.25.). Beklenildiği gibi makrohalka (A) düzlemsel değildir ve buruşma (puckering) genişliği $Q_T = 2.060(2)$ Å dur. Beş üyeli *spiro*-halkada bulunan N4 atomu etrafındaki bağ açılarının toplamı $346.0(2)^\circ$ ile N4 atomunun piramidal geometride olduğunu ortaya koyar. Bilindiği gibi, piramidal geometriye sahip N atomları, eğer N atomları üç farklı grupla bağ yapmış-



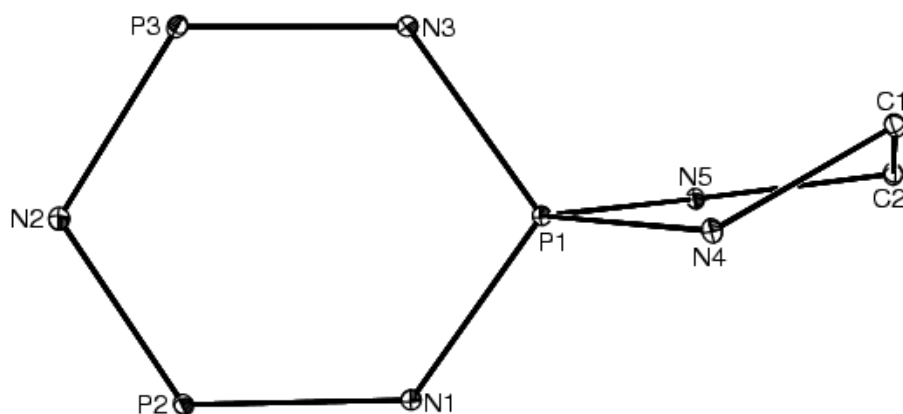
Şekil 4.24. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu

sa sahip olduğu bağ yapmamış çiftleri de dördüncü grup olacağından, optiksel aktiflik (kiralite) gösterirler.

Bileşikteki, [H3A, H3B, H5, H6] hidrojenleri geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla arıtılmışlardır, geri kalan H atomları ise, fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmışlardır.

A makrohalkasının iç boşluk büyüklüğü, verici (donör) atomlarının merkezlerine olan uzaklığın iki katı olarak literatürdeki 'modifiye kovalent çaplar' (Goodwin et al., 1982; Adam et al., 1983; Drummond et al., 1982), Nsp^3 (0.72 Å) ve Osp^3 (0.76 Å) kullanıla-

rak 1.15 Å olarak hesaplanmıştır. Öte yandan makrohaldaki üye sayısının artışıyla $N_2O_2^-$ verici tipi makrohalkanın iç boşluk büyüklüğü de artmıştır. Asimetrik birimdeki su molekülleri makrohalkalar arasındaki boşluğu doldurur. Bunlar, moleküller arası ve moleküller içi H bağları oluşturur. İlgili hidrojen bağları: O3-H 1.08(5) Å, O4...H(O3) 0.87(5) Å, O3...O4 1.95(2) Å, O3-H 1.08(5) Å, O5...H(O3) 1.86(1) Å, O3...O5 2.39(1) Å, O3-H...O4 179.98(3)°, O3-H...O4 105.5(1)° dir.



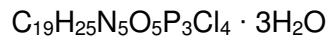
Şekil 4.25. Bileşiğe ait beş üyeli B(P1/N4/C1/C2/N5) halkasının formu

Çizelge 4.27. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N1	1.6020(19)	P2-Cl1	1.9969(8)
P1-N5	1.6247(19)	P2-Cl2	2.0186(8)
P1-N3	1.6267(19)	P2-N1	1.5598(19)
P1-N4	1.6444(19)	P3-N3	1.5597(19)
P2-N2	1.578(2)	P3-N2	1.588(2)
N1-P1-N5	112.59(10)	N3-P3-N2	119.59(11)
N1-P1-N3	111.78(10)	N3-P3-Cl3	109.28(8)
N5-P1-N3	111.96(10)	N2-P3-Cl3	107.20(8)
N1-P2-N2	120.68(11)	C9-O1-C10	118.73(18)
N1-P2-Cl1	108.65(8)	C13-O2-C12	13.06(17)
N2-P2-Cl1	108.65(9)		
N5-P1-N1-P2	-133.03(14)	N1-P1-N4-C19	-75.54(19)
N3-P1-N1-P2	-5.99(19)	N5-P1-N4-C19	167.26(18)
N4-P1-N1-P2	120.57(15)	N3-P1-N4-C19	51.2(2)
N1-P1-N3-P3	15.22(18)	N1-P1-N5-C3	37.9(2)
N5-P1-N3-P3	142.60(13)	N3-P1-N5-C3	-89.05(19)
N4-P1-N3-P3	-112.10(14)	N4-P1-N5-C3	155.31(18)

Çizelge 4.28. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$M_r = 638.15$

Monoklinik, C 2/c

$a = 39.392(2) \text{ \AA}$

$b = 15.2746(5) \text{ \AA}$

$c = 8.8590(5) \text{ \AA}$

$\beta = 103.462(4)^\circ$

$V = 5184.0(4) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

$T = 100 \text{ K}$

$D_x = 1.635 \text{ Mgm}^{-3}$

MoK $_{\alpha}$ radyasyonu

Birim hücre parametreleri

39385 yansımadan bulunmuştur

$\theta = 1.4 - 26.2^\circ$

$\mu = 0.67 \text{ mm}^{-1}$

Prizma, beyaz

$0.62 \times 0.50 \times 0.35 \text{ mm}$

Veri toplama

STOE IPDS-II difraktometresi

ϕ taraması

Soğurma düzeltmesi: integrasyon

(X-RED; Stoe & Cie, 2002)

$T_{\min} = 0.7030, T_{\max} = 0.8172$

26204 ölçülen yansıma

26204 bağımsız yansıma

9163 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.043$

$\theta_{\text{maks}} = 27.9^\circ$

$h = -48 \rightarrow 48$

$k = -18 \rightarrow 18$

$l = -10 \rightarrow 9$

Aritım

F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0351$

$wR(F^2) = 0.0863$

$S = 1.109$

5073 yansıma

398 parametre

$w = 1/[(2(F_0^2) + (0.0269P)^2 + 17.9831P]$

$P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.000$

$\Delta\rho_{\text{maks}} = 1.004 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.882 \text{ e \AA}^{-3}$

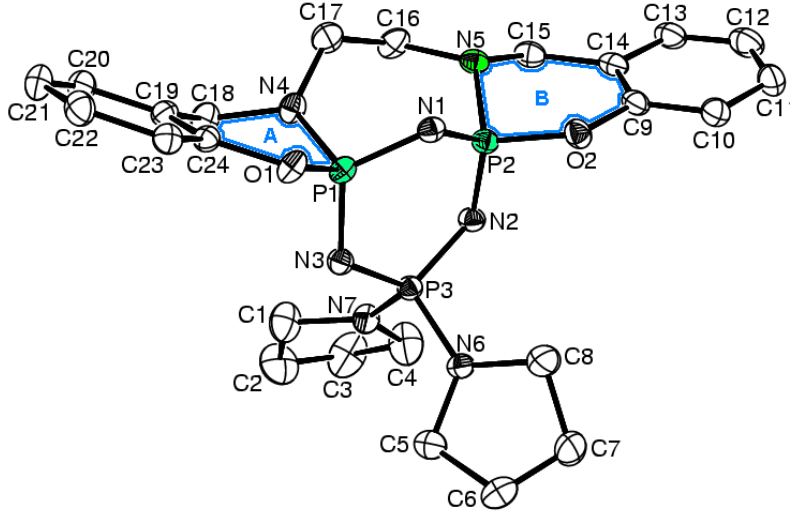
H atomları bağımsız ve

sınırlanmış arıtımın bir

karışımına tabi tutulmuştur

4.10. C₂₄H₃₂N₇O₂P₃

Şekil 4.26' da ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi görülen 18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo-16H,21H[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksazafosforin bileşiği bir spiro-ansa-spiro ve spiro fosfazen türevidir. Fosfazen halkası düzlemsel değildir ve N5 atomu bir stereojenik merkezi temsil etme yeteneğindedir.



Şekil 4.26. C₂₄H₃₂N₇O₂P₃ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

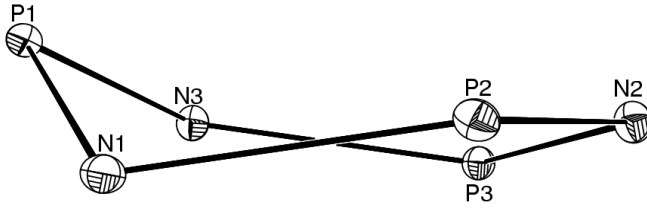
Çizelge 4.29. C₂₄H₃₂N₇O₂P₃ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
P1	0.32732(10)	0.81933(10)	0.17918(3)	0.0731(3)
P2	0.53618(9)	0.79426(10)	0.13877(4)	0.0738(3)
P3	0.34471(9)	0.98036(10)	0.09549(3)	0.0718(3)
O1	0.2177(3)	0.7249(3)	0.19763(9)	0.0862(7)
O2	0.5987(3)	0.6777(3)	0.10646(11)	0.0918(8)
N1	0.4320(3)	0.7121(3)	0.16457(10)	0.0732(8)
N2	0.4896(3)	0.9269(3)	0.10496(11)	0.0773(8)
N3	0.2597(3)	0.9208(3)	0.13604(11)	0.0780(8)
N4	0.3919(3)	0.9061(3)	0.23032(12)	0.0863(9)
N5	0.6567(3)	0.8332(3)	0.18358(12)	0.0829(9)
N6	0.2847(3)	0.9382(4)	0.03764(12)	0.0871(9)
N7	0.3349(4)	1.1524(3)	0.09639(13)	0.0931(10)
C1	0.2663(7)	1.2376(6)	0.1275(3)	0.151(2)
C2	0.2710(9)	1.3853(7)	0.1079(4)	0.187(3)
C3	0.3794(11)	1.3930(7)	0.0832(3)	0.194(4)
C4	0.4008(8)	1.2454(7)	0.0657(3)	0.176(3)

C5	0.1662(6)	0.9819(7)	0.0115(2)	0.138(2)
C6	0.1420(7)	0.8836(8)	-0.0354(2)	0.154(2)
C7	0.2609(7)	0.8339(10)	-0.0424(3)	0.178(3)
C8	0.3312(6)	0.8157(7)	0.0097(2)	0.147(2)
C9	0.7270(4)	0.6860(5)	0.09887(17)	0.0878(11)
C10	0.7617(6)	0.5933(6)	0.0633(2)	0.1042(14)
C11	0.8895(7)	0.5952(7)	0.0560(2)	0.1278(19)
C12	0.9737(8)	0.6835(10)	0.0834(3)	0.138(3)
C13	0.9369(5)	0.7740(8)	0.1178(3)	0.1150(17)
C14	0.8128(4)	0.7774(5)	0.12649(17)	0.0921(12)
C15	0.7741(4)	0.8776(6)	0.1658(2)	0.0973(13)
C16	0.6264(5)	0.9230(6)	0.22589(17)	0.1074(15)
C17	0.5198(5)	0.8830(7)	0.25275(19)	0.1219(18)
C18	0.3015(5)	0.9731(5)	0.2590(2)	0.0972(14)
C19	0.2050(4)	0.8700(4)	0.27248(14)	0.0768(9)
C20	0.1469(5)	0.8861(6)	0.31553(19)	0.0970(13)
C21	0.0566(6)	0.7950(6)	0.3271(2)	0.1075(16)
C22	0.0191(5)	0.6836(6)	0.2960(2)	0.1037(15)
C23	0.0726(4)	0.6620(5)	0.25202(18)	0.0845(11)
C24	0.1653(3)	0.7547(4)	0.24178(13)	0.0712(9)
H1A	0.3058	1.2328	0.1627	0.181
H1B	0.1789	1.2048	0.1251	0.181
H2A	0.1946	1.4063	0.0842	0.225
H2B	0.2777	1.4539	0.1355	0.225
H3A	0.4527	1.4262	0.1065	0.232
H3B	0.3647	1.4584	0.0546	0.232
H4A	0.3668	1.2347	0.0301	0.212
H4B	0.4911	1.2232	0.0704	0.212
H5A	0.1690	1.0817	0.0015	0.165
H5B	0.0999	0.9701	0.0326	0.165
H6A	0.0867	0.8045	-0.0295	0.185
H6B	0.1026	0.9368	-0.0649	0.185
H7A	0.3036	0.9027	-0.0614	0.214
H7B	0.2539	0.7433	-0.0605	0.214
H8A	0.4226	0.8214	0.0099	0.177
H8B	0.3108	0.7248	0.0242	0.177
H11	0.9166	0.5349	0.0320	0.153
H16A	0.7026	0.9279	0.2510	0.129
H16B	0.6099	1.0194	0.2128	0.129
H17A	0.5286	0.7816	0.2605	0.146
H17B	0.5321	0.9336	0.2849	0.146
H101	0.703(4)	0.538(4)	0.0441(15)	0.078(13)
H121	1.043(6)	0.670(7)	0.085(2)	0.14(2)
H131	0.997(5)	0.829(5)	0.1394(18)	0.113(17)
H151	0.776(4)	0.979(5)	0.1552(17)	0.111(15)
H152	0.835(4)	0.883(5)	0.1960(16)	0.098(13)
H181	0.253(5)	1.055(5)	0.2433(18)	0.115(16)
H182	0.331(5)	1.008(5)	0.290(2)	0.131(18)
H201	0.179(5)	0.950(5)	0.3378(18)	0.115(17)
H211	0.023(5)	0.809(5)	0.352(2)	0.112(17)

H221	-0.038(5)	0.632(5)	0.3035(19)	0.118(18)
H231	0.050(3)	0.593(4)	0.2309(12)	0.061(9)

Şekil 4.27' de görülen fosfazen halkası $\varphi_2 = -148.6(3)^\circ$ ve $\theta_2 = 111.8(3)^\circ$ ile düzlemsel değildir ve burulmuş kayık formundadır. Toplam buruşma genliği ise $Q_T = 0.468(2)$ Å dur (Cremer & Pople, 1975). Altı üyeli A(P1/N4/C18/C19/C24/O1) ve B(P2/N5/C15/C14/C9/O2) halkaları burulmuş kayık formundadır ve toplam buruşma genlikleri Q_T sırasıyla 0.472(4) ve 1.358(10) Å dur (Cremer & Pople, 1975).



Şekil 4.27. Bileşiğe ait fosfazen halkasının konformasyonu

Fosfazen ve *ansa* (P1/N1/P2/N5/C16/C17/N4) dan oluşan bisiklik sistem (Şekil 4.28.), her bir halkanın V şeklinde olduğu oldukça kararlı bir yapıya benzemektedir. (P1/N2/P3/N3/P2) ve (P1/P2/N4/N5) en iyi en küçük kareler düzlemleri arasındaki dihedral açılar $64.1(1)^\circ$ dir. Bu değerler, bisiklik fosfazendeki $[N_4P_4(NC_4H_8)_5(NH^iPr)]$ (N^iPr) (Öztürk et al., 2002) $62.2(2)^\circ$ ve $62.3(2)^\circ$ ile *spiro-ansa-spiro* phosphazene iskeletinde $[C_{16}H_{16}N_5O_2P_3Cl_2]$ (Tercan, Hökelek, Bilge et al., 2004) rapor edilen $68.0(2)^\circ$ değerleri ile karşılaştırılabilir.

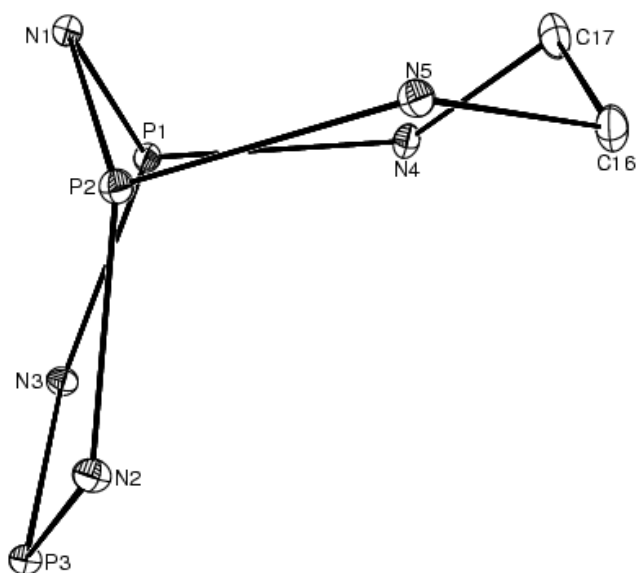
N4 ve N5 atomları etrafındaki bağ açılarının toplamaları $[357.6(3)^\circ$ ve $344.3(3)^\circ]$ ile, N5 atomunun trigonal düzlemselden, trigonal piramidale hibritleştiğini gösterir. Bu nedenle N5 atomu bir stereojenik merkezi temsil edebilir.

N4 ün düzlemselliği ve N5 in piramidallığı, A ve B halkalarının konformasyonuna (Şekil 4.28.) bağlı olabilir. Bunun dışında, P1 ve P2 farklı eklere sahiptir ve bu nedenle de stereojenik merkezler olması beklenir.

Çizelge 4.30. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, $^\circ$)

P1-N3	1.577(3)	P2-N5	1.655(3)
P1-N1	1.586(3)	P3-N2	2.0186(8)
P1-O1	1.594(3)	P3-N3	1.607(3)
P2-N2	1.567(3)	P3-N7	1.608(3)

P2-N1	1.584(3)		
N3-P1-P2	94.29(12)	N2-P3-N3	114.15(16)
N1-P1-P2	34.37(11)	N2-P3-N6	107.81(17)
N4-P1-P2	96.40(13)	N3-P3-N6	111.99(18)
N2-P2-P1	87.26(12)	P2-N1-P1	111.23(17)
N1-P2-P1	34.41(10)	P2-N2-P3	123.37(19)
O2-P2-P1	136.98(11)		
N3-P1-P2-N2	15.43(16)	N1-P1-N3-P3	-35.7(3)
N1-P1-P2-N2	150.3(2)	O1-P1-N3-P3	-155.78(19)
O1-P1-P2-N2	138.6(2)	P2-P1-N3-P3	-8.9(2)
N4-P1-P2-N2	-98.72(18)	N3-P1-N4-C17	-129.2(4)
N3-P1-N1-P2	52.7(2)	N1-P1-N4-C17	1.8(4)
O1-P1-N1-P2	172.36(15)	O1-P1-N4-C17	115.4(4)



Şekil 4.28. Fosfazen ve *ansa* (P1/N1/P2/N5/C16/C17/N4) dan oluşan bisiklik sistemin konformasyonu

Çizelge 4.31. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri

$C_{24}H_{32}N_7O_2P_3$

$M_r = 543.49$

Monoklinik, $P 2_1/c$

$a = 10.6133(7) \text{ \AA}$

$b = 9.3246(4) \text{ \AA}$

$T = 100 \text{ K}$

$D_x = 1.384 \text{ Mgm}^{-3}$

MoK $_{\alpha}$ radyasyonu

Birim hücre parametreleri

24873 yansımadan bulunmuştur

$c = 26.6523(18) \text{ \AA}$	$\theta = 1.6 - 26.0^\circ$
$\beta = 98.575(5)^\circ$	$\mu = 0.27 \text{ mm}^{-1}$
$V = 2608.2(3) \text{ \AA}^3$	Prizma, beyaz
$Z = 4$	$0.37 \times 0.28 \times 0.17 \text{ mm}$

Veri toplama

STOE IPDS-II difraktometresi	2710 yansıma $I > 2\sigma(I)$
ϕ taraması	$R_{\text{int}} = 0.057$
Soğurma düzeltmesi: integrasyon	$\theta_{\text{maks}} = 26.1^\circ$
(X-RED; Stoe & Cie, 2002)	$h = -12 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0.9191, T_{\text{maks}} = 0.9636$	$k = -11 \rightarrow 11$
36370 ölçülen yansıma	$l = -32 \rightarrow 32$
36370 bağımsız yansıma	

Arıtım

F^2	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0602$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1278P)^2 + 0.0000P]$
$wR(F^2) = 0.1893$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.892$	$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.000$
5154 yansıma	$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.577 \text{ e \AA}^{-3}$
370 parametre	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.256 \text{ e \AA}^{-3}$
H atomları bağımsız ve sınırlanmış arıtımın bir karışımına tabi tutulmuştur	

Bileşikteki, [H1A, H1B, H2A, H2B, H3A, H3B, H6, H7, H8, H9, H14, H15, H16, H17] hidrojenleri geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla arıtılmışlardır, geri kalan H atomları ise, fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmışlardır.

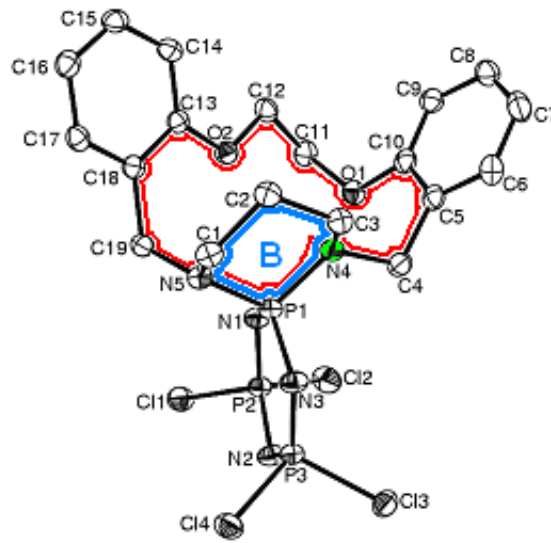
4.11. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$

Şekil 4.30' da ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi ve kimyasal şeması verilen 7,11-(Etan-1,2-diildioksi-o-fenilen-dimetilen)-4,4,6,6-tetrakloro-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfaza-(6-P^V)-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]dodeka-1,3,5-trien bileşiği bir spiro-kripta fosfazen

türevidir. Makro halka fosfazen halkasına N/O grubu üzerinden bağlanmıştır ve beklenildiği gibi düzlemsel değildir.

Şekil 4.31' de görülen fosfazen halkası $\varphi_2 = 155.5(8)^\circ$ ve $\theta_2 = 87.7(8)^\circ$ ile burulmuş kayık formundadır. Toplam buruşma (puckering) genliği ise, $0.107 \text{ \AA}$ dur.

Öte yandan iki oksijen ve iki azot atomu içeren makrohalka ise düzlemsel değildir ve $Q_T = 2.026(2) \text{ \AA}$ luk bir toplam buruşma genliğine sahiptir. Şekil 4.32' de görülen B(P1/N5/C1/C2/C3/N4) halkası ise $\varphi_2 = -29.8(1)^\circ$ ve $\theta_2 = 99.4(5)^\circ$ ile sandalye for-

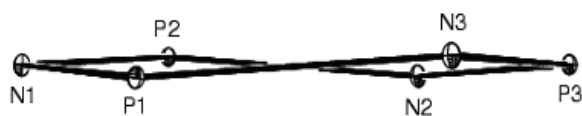


Şekil 4.29. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.32. $C_{19}H_{22}N_5O_2P_3Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

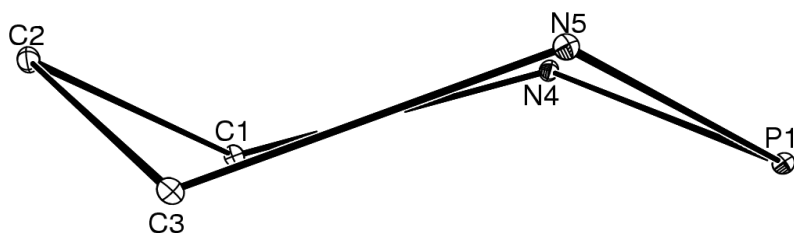
Atom	x	y	Z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cl1	0.85586(6)	-0.05241(2)	0.25047(2)	0.02989(12)
Cl2	1.05395(6)	-0.04741(2)	0.34817(2)	0.03211(13)
Cl3	0.67670(6)	-0.15302(2)	0.443699(19)	0.02622(12)
Cl4	0.43538(6)	-0.15663(2)	0.35665(2)	0.02758(12)
P1	0.60820(5)	0.02348(2)	0.376680(19)	0.01844(11)
P2	0.82942(6)	-0.04623(2)	0.325566(19)	0.01923(11)
P3	0.61065(6)	-0.10390(2)	0.383268(19)	0.01889(11)
O1	0.96134(15)	0.12453(6)	0.40003(5)	0.0226(3)
O2	0.71056(14)	0.16777(6)	0.33474(5)	0.0215(3)
N1	0.75716(19)	0.01692(7)	0.34029(6)	0.0212(3)
N2	0.7491(2)	-0.10755(7)	0.34351(7)	0.0238(4)

N3	0.54616(19)	-0.04086(7)	0.40028(7)	0.0223(4)
N4	0.64632(17)	0.06943(7)	0.42465(6)	0.0193(3)
N5	0.46386(17)	0.05563(7)	0.34619(6)	0.0196(3)
C1	0.3303(2)	0.07223(9)	0.37886(8)	0.0218(4)
C2	0.3797(2)	0.11714(8)	0.41990(8)	0.0223(4)
C3	0.5080(2)	0.09112(9)	0.45344(8)	0.0216(4)
C4	0.7771(2)	0.05228(9)	0.45839(8)	0.0228(4)
C5	0.8515(2)	0.10906(9)	0.48017(8)	0.0218(4)
C6	0.8302(2)	0.12685(10)	0.53016(8)	0.0278(4)
C7	0.8928(2)	0.18088(10)	0.54861(9)	0.0309(5)
C8	0.9781(2)	0.21793(9)	0.51620(8)	0.0289(5)
C9	1.0030(2)	0.20102(9)	0.46610(8)	0.0246(4)
C10	0.9396(2)	0.14680(9)	0.44822(8)	0.0221(4)
C11	0.9774(2)	0.16697(9)	0.35947(8)	0.0241(4)
C12	0.8354(2)	0.20641(9)	0.35129(8)	0.0232(4)
C13	0.5750(2)	0.19603(8)	0.31997(7)	0.0193(4)
C14	0.5501(2)	0.25868(8)	0.32277(8)	0.0220(4)
C15	0.4100(2)	0.28275(9)	0.30512(8)	0.0238(4)
C16	0.2948(2)	0.24559(9)	0.28522(8)	0.0242(4)
C17	0.3211(2)	0.18283(9)	0.28321(7)	0.0217(4)
C18	0.4595(2)	0.15718(8)	0.30051(7)	0.0198(4)
C19	0.4828(2)	0.08880(8)	0.29775(8)	0.0214(4)
H1A	0.2883	0.0357	0.3945	0.026
H1B	0.2485	0.0904	0.3583	0.026
H2A	0.4168	0.1545	0.4041	0.027
H2B	0.2897	0.1273	0.4407	0.027
H3A	0.5412	0.1223	0.4772	0.026
H3B	0.4656	0.0573	0.4728	0.026
H6	0.7726	0.1020	0.5518	0.033
H7	0.8777	0.1921	0.5823	0.037
H8	1.0191	0.2545	0.5281	0.035
H9	1.0617	0.2258	0.4447	0.030
H14	0.6264	0.2842	0.3363	0.026
H15	0.3934	0.3247	0.3067	0.029
H16	0.2015	0.2621	0.2734	0.029
H17	0.2439	0.1575	0.2700	0.026
H41	0.737(3)	0.0269(10)	0.4855(9)	0.026(6)
H42	0.854(2)	0.0280(9)	0.4383(8)	0.020(5)
H111	0.991(3)	0.1402(10)	0.3283(9)	0.026(6)
H112	1.070(2)	0.1941(10)	0.3641(8)	0.025(6)
H121	0.804(2)	0.2272(10)	0.3824(9)	0.027(6)
H122	0.862(2)	0.2363(10)	0.3232(8)	0.022(5)
H191	0.405(3)	0.0719(10)	0.2751(9)	0.028(6)
H192	0.591(3)	0.0794(10)	0.2855(9)	0.031(6)



Şekil 4.30. Fosfazen halkasının konformasyonu

mundadır. Halkanın toplam buruşma genliği ise; $Q_T = 2.064(35)$ Å' dur. N4 atomu etrafındaki bağ açıların toplamı $344.78(16)^\circ$ olarak hesaplanmıştır ve N4 atomu 4 farklı grupta bağ yaptığı için bir stereojenik merkezi temsil edebilir. N5 atomu ise $355.40(15)^\circ$ lik bağ açısı toplamıyla düzlemsel sayılabilir.



Şekil 4.31. Bileşikteki B(P1/N5/C1/C2/C3/N4) halkasının konformasyonu.

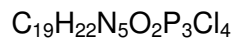
Çizelge 4.33. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N1	1.6008(16)	P2-Cl1	1.9982(7)
P1-N3	1.6287(16)	P2-Cl2	2.0097(7)
P2-N1	1.5633(16)	P3-N2	1.5831(17)
P2-N2	1.5804(16)	P3-N3	1.5525(15)
N1-P1-N3	114.24(8)	N2-P2-Cl1	106.76(7)
N1-P1-N5	110.14(9)	N1-P2-Cl2	108.36(7)
N3-P1-N5	108.38(8)	N3-P3-N2	120.11(8)
N3-P1-N4	107.38(9)	N3-P3-Cl3	110.31(7)
N1-P2-N2	120.34(9)	N2-P3-Cl3	106.82(7)
N1-P2-Cl1	110.54(7)	N3-P3-Cl4	110.23(7)
N3-P1-N1-P2	4.19(16)	N1-P1-N4-C4	-59.09(15)
N5-P1-N1-P2	-118.04(12)	N3-P1-N4-C4	66.40(15)
N4-P1-N1-P2	125.73(12)	N5-P1-N4-C4	-178.24(13)
N1-P1-N3-P3	-8.09(16)	N1-P1-N5-C1	-170.98(12)
N5-P1-N3-P3	115.10(13)	N3-P1-N5-C1	3.39(14)
N4-P1-N3-P3	-131.58(12)	N4-P1-N5-C1	-51.28(14)

Bileşikteki, [H1A, H1B, H2A, H2B, H3A, H3B, H6, H7, H8, H9, H14, H15, H16, H17] hidrojenleri geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla arıtılmışlardır, geri kalan H atomları ise, fark sentezinden bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmışlardır.

Çizelge 4.34. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$$M_r = 587.13$$

Ortorombik, Pbca

$$a = 8.5470(3) \text{ \AA}$$

$$b = 21.8940(11) \text{ \AA}$$

$$c = 26.3773(10) \text{ \AA}$$

$$V = 4935.9(4) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$T = 100 \text{ K}$$

$$D_x = 1.580 \text{ Mgm}^{-3}$$

MoK $_{\alpha}$ radyasyonu

Birim hücre parametreleri

2428 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 1.8 - 26.1^\circ$$

$$\mu = 0.70 \text{ mm}^{-1}$$

Prizma, beyaz

$$0.40 \times 0.28 \times 0.12 \text{ mm}$$

Veri toplama

STOE IPDS-II difraktometresi

ϕ taraması

Soğurma düzeltmesi: integrasyon

(X-RED;Stoe & Cie, 2002)

$$T_{\min} = 0.8069, T_{\max} = 0.9283$$

29107 ölçülen yansıma

4830 bağımsız yansıma

3745 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$R_{\text{int}} = 0.083$$

$$\theta_{\max} = 26.0^\circ$$

$$h = -10 \rightarrow 9$$

$$k = -26 \rightarrow 26$$

$$l = -32 \rightarrow 31$$

Aritım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0281$$

$$wR(F^2) = 0.0679$$

$$S = 0.937$$

4830 yansıma

330 parametre

H atomları bağımsız ve

sınırlanmış arıtımın bir

karışımına tabi tutulmuştur

$$w = 1/[(2(F_0^2) + (0.0377P)^2)]$$

$$P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

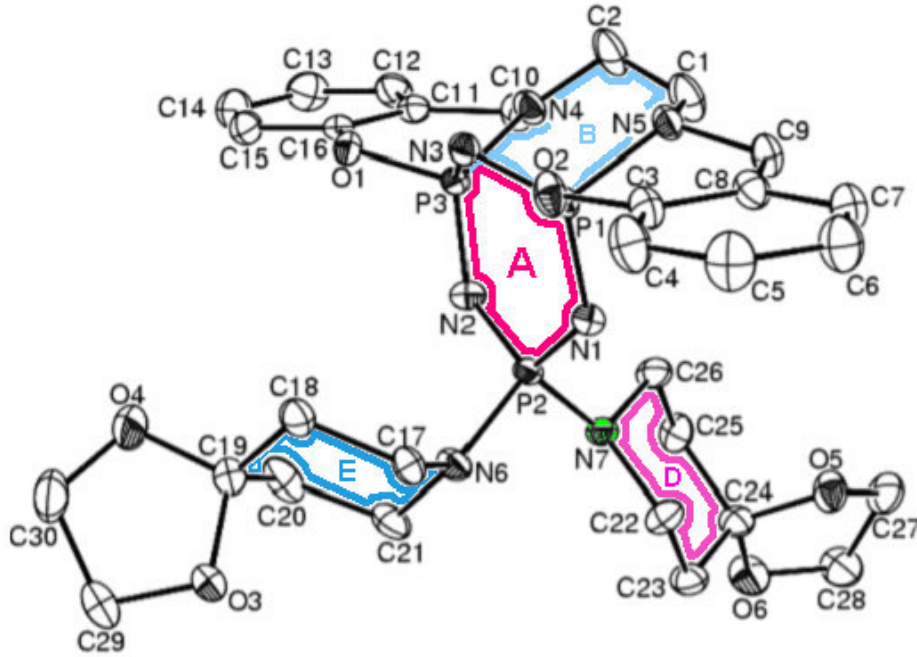
$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.241 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.368 \text{ e \AA}^{-3}$$

4.12. C₃₀H₄₀N₇O₆P₃

Şekil 4.32' de ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi görülen 18,19-dihidro-8,8-bis(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan)-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo-16H,21H-[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin bir spiro-ansa-spiro ve bir spiro yapısıdır. N7 etrafındaki bağ açılarının toplamı 347.9 (4)° ve N6 etrafında ki bağ açılarının toplamı ise 354.0 (4)° dir ve bu sebeple N7 bir stereojenik merkezi temsil edebilir. Öte yandan fosfazen halkası A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) yarım-kayık formunu benimsemiştir.



Şekil 4.32. C₃₀H₄₀N₇O₆P₃ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoidler % 40 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.35. C₃₀H₄₀N₇O₆P₃ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

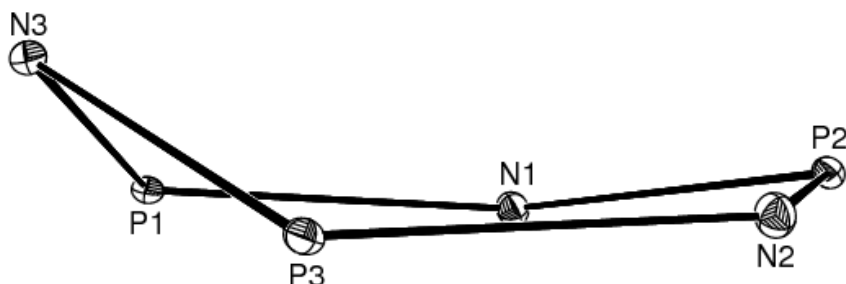
Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
P1	0.40027(8)	0.13704(8)	0.10536(9)	0.0397(3)
P2	0.28674(7)	0.27398(8)	0.10587(8)	0.0376(3)
P3	0.30879(7)	0.17055(8)	-0.06228(8)	0.0386(3)
O1	0.3084(2)	0.2104(3)	-0.1733(3)	0.0485(8)
O2	0.4833(2)	0.1540(3)	0.1496(3)	0.0539(10)
O3	0.3817(3)	0.6248(3)	0.0591(3)	0.0672(12)
O4	0.3891(5)	0.5619(4)	-0.0958(4)	0.100(2)
O5	0.0956(3)	0.1590(4)	0.3126(4)	0.0649(11)
O6	0.0071(3)	0.2722(4)	0.2539(5)	0.0789(15)

N1	0.3509(3)	0.2056(3)	0.1633(3)	0.0453(9)
N2	0.2620(2)	0.2481(3)	-0.0101(3)	0.0443(9)
N3	0.3911(2)	0.1536(3)	-0.0120(3)	0.0422(9)
N4	0.2697(3)	0.0597(3)	-0.0810(4)	0.0525(11)
N5	0.3892(2)	0.0164(3)	0.1277(3)	0.0448(9)
N6	0.3124(2)	0.3919(3)	0.1256(3)	0.0442(9)
N7	0.2098(3)	0.2685(3)	0.1542(3)	0.0444(9)
C1	0.3218(5)	-0.0308(5)	0.0792(6)	0.077(2)
C2	0.2993(5)	-0.0285(5)	-0.0291(6)	0.080(2)
C3	0.5100(3)	0.1170(4)	0.2464(5)	0.0508(12)
C4	0.5717(4)	0.1623(6)	0.2975(6)	0.0703(19)
C5	0.5999(4)	0.1285(6)	0.3932(6)	0.079(2)
C6	0.5649(4)	0.0536(6)	0.4356(6)	0.0727(18)
C7	0.5032(3)	0.0090(5)	0.3837(5)	0.0590(14)
C8	0.4742(3)	0.0398(4)	0.2871(4)	0.0498(12)
C9	0.4057(3)	-0.0102(4)	0.2338(4)	0.0520(12)
C10	0.1976(4)	0.0572(5)	-0.1434(5)	0.0607(15)
C11	0.1959(3)	0.1197(4)	-0.2363(4)	0.0500(12)
C12	0.1379(4)	0.1072(5)	-0.3152(5)	0.0659(16)
C13	0.1331(5)	0.1655(7)	-0.3982(6)	0.083(2)
C14	0.1844(5)	0.2373(7)	-0.4070(6)	0.079(2)
C15	0.2425(4)	0.2513(5)	-0.3314(5)	0.0600(14)
C16	0.2471(3)	0.1917(4)	-0.2464(4)	0.0470(11)
C17	0.3893(3)	0.4217(4)	0.1448(4)	0.0490(12)
C18	0.4163(4)	0.4531(4)	0.0496(5)	0.0582(14)
C19	0.3686(4)	0.5373(5)	-0.0017(5)	0.0595(15)
C20	0.2888(4)	0.5080(5)	-0.0165(6)	0.073(2)
C21	0.2652(4)	0.4716(4)	0.0800(6)	0.0615(15)
C22	0.2115(3)	0.2960(5)	0.2594(4)	0.0543(13)
C23	0.1336(4)	0.3244(5)	0.2752(5)	0.0620(16)
C24	0.0799(3)	0.2417(5)	0.2464(5)	0.0542(13)
C25	0.0836(3)	0.2086(5)	0.1390(5)	0.0591(14)
C26	0.1605(3)	0.1826(5)	0.1271(5)	0.0559(14)
C27	0.0281(4)	0.1150(6)	0.3249(6)	0.0741(19)
C28	-0.0236(5)	0.2000(7)	0.3110(8)	0.088(3)
C29	0.3879(5)	0.7064(5)	-0.0059(6)	0.0720(19)
C30	0.4182(6)	0.6571(7)	-0.0896(6)	0.085(2)
H1A	0.2820	-0.0015	0.1083	0.092
H1B	0.3246	-0.1008	0.0987	0.092
H2A	0.3418	-0.0480	-0.0584	0.096
H2B	0.2630	-0.0811	-0.0454	0.096
H4	0.5942	0.2146	0.2687	0.084
H5	0.6425	0.1569	0.4280	0.094
H6	0.5830	0.0326	0.5002	0.087
H7	0.4804	-0.0425	0.4134	0.071
H9A	0.4116	-0.0824	0.2398	0.062
H9B	0.3645	0.0087	0.2660	0.062
H10A	0.1610	0.0821	-0.1055	0.073
H10B	0.1851	-0.0116	-0.1623	0.073
H12	0.1023	0.0587	-0.3110	0.079

H13	0.0940	0.1563	-0.4500	0.099
H14	0.1800	0.2766	-0.4643	0.095
H15	0.2781	0.2996	-0.3368	0.072
H17A	0.4187	0.3661	0.1749	0.059
H17B	0.3953	0.4770	0.1918	0.059
H18A	0.4148	0.3961	0.0049	0.070
H18B	0.4669	0.4757	0.0653	0.070
H20A	0.2802	0.4552	-0.0662	0.088
H20B	0.2591	0.5653	-0.0416	0.088
H21A	0.2668	0.5272	0.1264	0.074
H21B	0.2150	0.4476	0.0659	0.074
H22A	0.2445	0.3523	0.2765	0.065
H22B	0.2293	0.2400	0.3021	0.065
H23A	0.1342	0.3412	0.3449	0.074
H23B	0.1178	0.3835	0.2357	0.074
H25A	0.0521	0.1507	0.1224	0.071
H25B	0.0657	0.2623	0.0933	0.071
H26A	0.1772	0.1259	0.1694	0.067
H26B	0.1618	0.1637	0.0584	0.067
H27A	0.0307	0.0860	0.3909	0.089
H27B	0.0138	0.0634	0.2752	0.089
H28A	-0.0712	0.1783	0.2764	0.105
H28B	-0.0300	0.2278	0.3751	0.105
H29A	0.4212	0.7572	0.0263	0.086
H29B	0.3404	0.7367	-0.0292	0.086
H30A	0.4034	0.6932	-0.1516	0.102
H30B	0.4714	0.6546	-0.0754	0.102

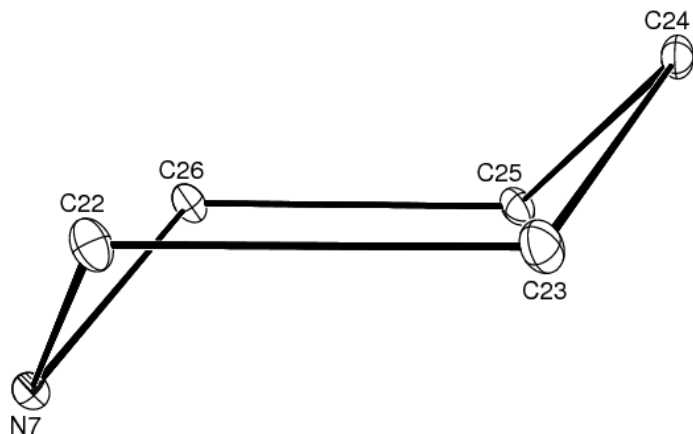
Fosfazen halkası $\phi_2 = 111.1 (0.4)^\circ$ ve $\theta_2 = 109.9 (0.4)^\circ$ ile yarım kayak (half-boat) formundadır (Şekil 4.33.). Toplam buruşma genliği ise, $Q_T = 0.439(3) \text{ \AA}$ dur. (Cremer & Pople, 1975).

A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) ve B(P1/N3/P3/N4/C2/C1/N5) halkalarının en küçük kareler düzlemleri arasındaki dihedral açı $67.8 (0.1)^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

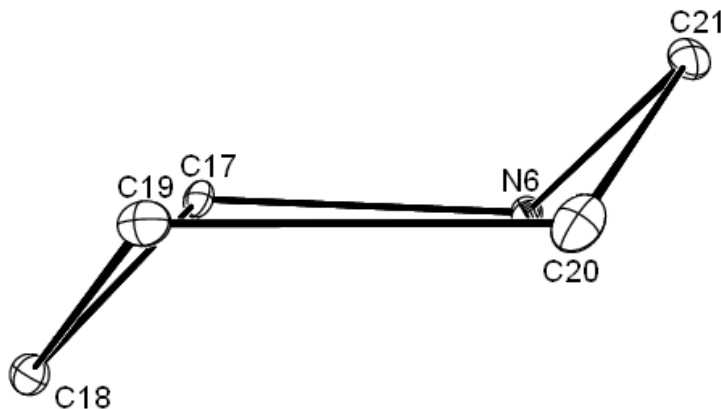


Şekil 4.33. Fosfazen halkasının (A) konformasyonu

Öte yandan, D (C22/C23/C24/C25/C26/N7) halkası $\varphi_2 = -151.6 (0.5)^\circ$ ve $\theta_2 = 92.2 (0.6)^\circ$ ve E (C17/C18/C19/C20/C21/N6) halkası da $\varphi_2 = 178 (14)^\circ$ ve $\theta_2 = 177.5 (0.6)^\circ$ ile sandalye formundadırlar, toplam buruşma genlikleri (Q_T) de sırasıyla: 0.714 (8) ve 0.550(6) Å dur. Benzen halkaları da beklenildiği gibi düzlemseldir.



Şekil 4.34. D (C22/C23/C24/C25/C26/N7) halkasının sandalye konformasyonu.



Şekil 4.35. E (C17/C18/C19/C20/C21/N6) halkasının sandalye konformasyonu.

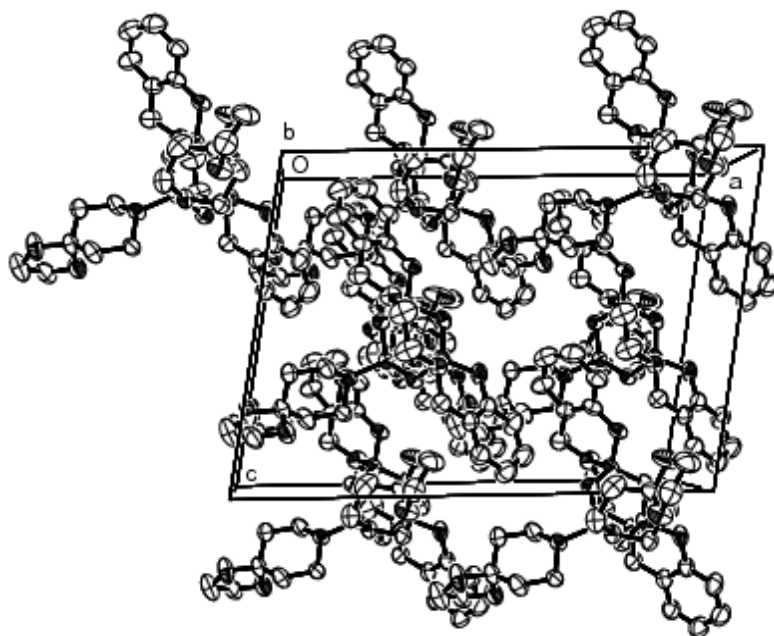
Şekil 4.36' daki paketlenme diyagramından da görülebileceği gibi moleküller, (101) düzlemi boyunca dizilmişler ve *b* eksenini boyunca da istiflenmişlerdir.

Çizelge 4.36. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1-N1	1.586(4)	P2-N2	1.604(4)
P1-N3	1.590(5)	P2-N6	1.651(4)
P1-N5	1.656(4)	P3-N3	1.577(5)
P2-N1	1.595(5)	P3-N2	1.585(4)

O2-P1-N1	109.3(2)	N1-P2-N7	113.3(2)
O2-P1-N3	107.7(2)	N3-P3-N2	117.1(2)
N1-P1-N3	116.1(2)	N3-P3-O1	108.3(2)
N1-P2-N2	115.4(2)	N3-P3-N4	107.7(2)
N2-P2-N6	113.2(2)		
O2-P1-P3-N3	25.1(4)	N1-P2-N6-C21	178.5(4)
N1-P1-P3-N3	144.6(3)	N3-P3-N2-P2	-22.2(4)
N5-P1-P3-N3	-103.0(3)	N4-P3-N2-P2	104.4(3)
N2-P2-N7-C22	-175.4(4)	P1-P3-N2-P2	1.7(3)
N2-P2-N7-C26	45.6(5)		

H atomları geometrik olarak konumlandırılmışlardır. Arıtım işlemi sırasında bir "riding" modeli kullanılmıştır.



Şekil 4.36. Kristalin paketlenme diyagramı.

Çizelge 4.37. Kristale ait bilgiler

Kristal Verileri

$C_{30}H_{40}N_7O_6P_3$

$M_r = 687.60$

Monoklinik, Cc

$a = 18.4420(11) \text{ \AA}$

$D_x = 1.386 \text{ Mgm}^{-3}$

CuK_{α} radyasyonu

Birim hücre parametreleri

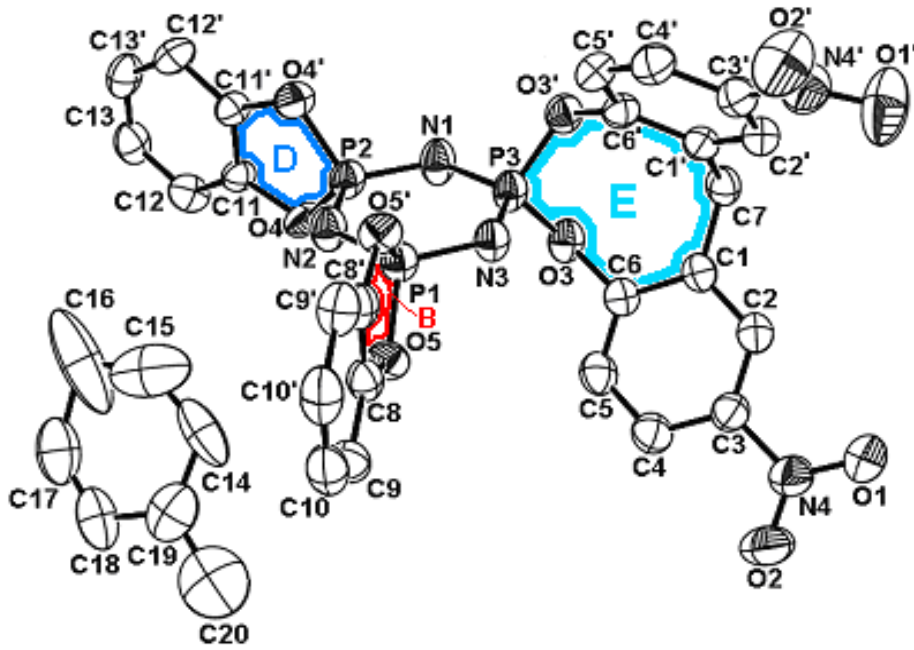
25 yansımadan bulunmuştur

$b = 13.3370(9) \text{ \AA}$	$\theta = 11-42^\circ$
$c = 13.5691(14) \text{ \AA}$	$\mu = 2.113 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 99.243(6)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 3294.1(5) \text{ \AA}^3$	Blok, beyaz
$Z = 4$	$0.25 \times 0.30 \times 0.35$
Veri Toplama	3395 yansıma ölçüldü
Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi	3395 yansıma bağımsızdır
3077 yansıma $I > 2\sigma(I)$	$h = -22 \rightarrow 0$
$R_{\text{int}} = 0.0000$	$k = -16 \rightarrow 0$
$\theta_{\text{maks}} = 74.3$	$l = -16 \rightarrow 16$
Soğurma düzeltmesi Ψ taraması (North et al., 1968)	Standart yansıma sayısı : 3
$T_{\text{min}} = 0.5251$ $T_{\text{maks}} = 0.6202$	frekans : 120 dakika
	şiddetteki azalma : % -1
Aritım	
F^2	$w = 1/[(2(F_o^2) + (0.1033P)^2$
$R[F^2 > 2((F^2))] = 0.059$	$+0.3520P]$
$wR(F_2) = 0.145$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.12$	$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.000$
3395 yansıma arıtılmıştır	$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.94 \text{ e \AA}^{-3}$
416 parametre arıtılmıştır	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
H-atom parametreleri sınırlanmıştır	Flack Parametresi 0.92(6)
	(Flack H. D., 1983)

4.13. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$

Şekil 4.37' de ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi görülen 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-*geminal-bis*(1,2-dihidroksibenzen)siklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrienmonotoluen bir spiro fosfazen türevidir. Ayrıca yapıda bir toluen çözücüsü belirlenmiştir.

Asimetrik birim yarım molekül içermektedir. Molekülün diğer yarısı ayna simetrisinden elde edilmiştir. Ayna düzlemi fosfazen halkasını ve C7 atomunu tam ortasından keser. Bu sebeple, ayrıca atomik koordinatlardan da anlaşılabilceği gibi fosfazen hal-



Şekil 4.37. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoidler % 40 olasılıkla çizilmiştir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Çizelge 4.38. $C_{32}H_{24}N_5O_{10}P_3 \cdot C_7H_8$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

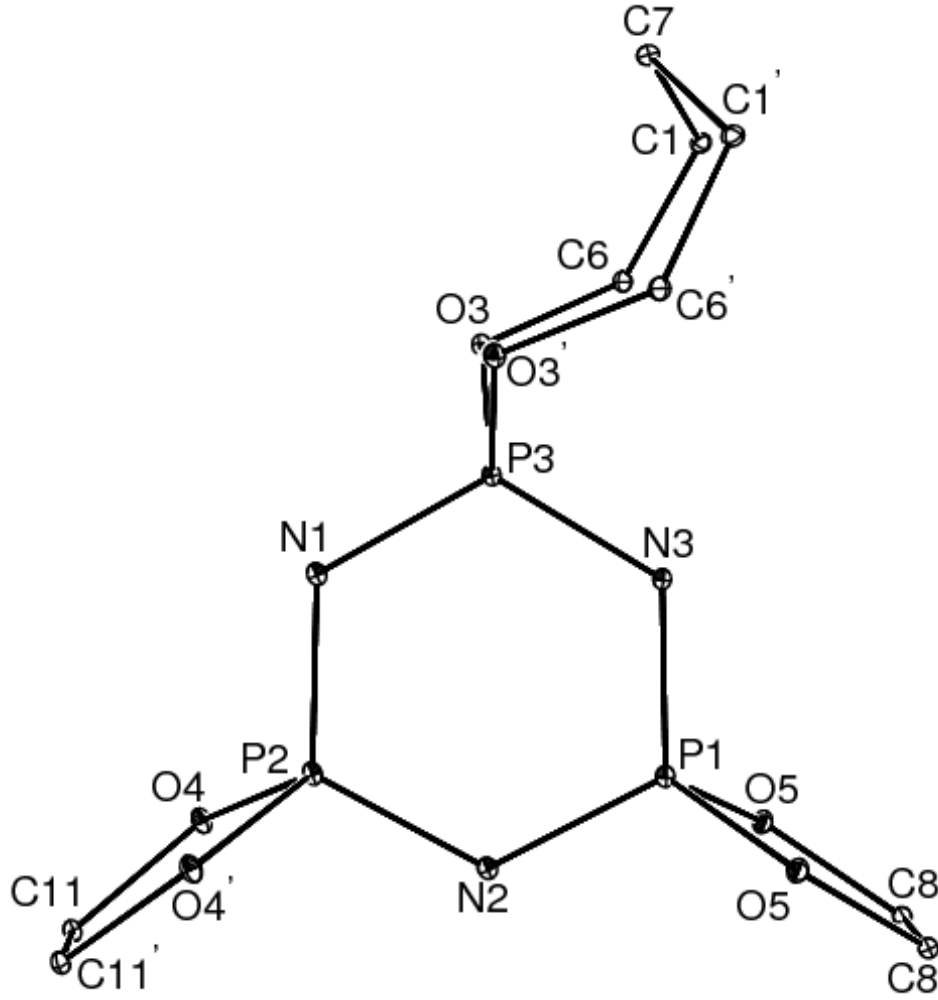
Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
P1	0.77071(14)	0.2500	0.32577(7)	0.0634(4)
P2	0.78418(15)	0.2500	0.18765(7)	0.0657(5)
P3	0.99006(14)	0.2500	0.26226(7)	0.0658(5)
O1	1.3389(4)	0.0640(3)	0.5185(2)	0.150(2)
O2	1.1815(5)	-0.0028(2)	0.5217(2)	0.1341(17)
O3	1.0779(3)	0.17964(17)	0.26264(12)	0.0711(8)
O4	0.7378(3)	0.18301(14)	0.14128(13)	0.0706(8)
O5	0.7175(2)	0.18218(15)	0.36981(12)	0.0688(8)
N1	0.9255(5)	0.2500	0.1927(2)	0.0808(16)
N2	0.7105(5)	0.2500	0.2546(2)	0.0743(15)
N3	0.9116(4)	0.2500	0.3272(2)	0.0647(13)
N4	1.2428(5)	0.0452(3)	0.4954(2)	0.0955(14)
C1	1.2186(3)	0.1796(2)	0.35409(19)	0.0584(10)
C2	1.2580(4)	0.1439(2)	0.4118(2)	0.0669(11)
C3	1.1987(4)	0.0815(2)	0.4349(2)	0.0707(11)
C4	1.1003(5)	0.0521(3)	0.4031(3)	0.0817(13)
C5	1.0618(4)	0.0863(2)	0.3454(2)	0.0756(12)
C6	1.1193(4)	0.1482(2)	0.32268(19)	0.0600(10)
C7	1.2786(5)	0.2500	0.3288(3)	0.0655(15)
C8	0.6500(3)	0.2114(2)	0.42257(19)	0.0662(11)
C9	0.5913(4)	0.1708(3)	0.4702(2)	0.0808(14)
C10	0.5318(4)	0.2119(3)	0.5196(2)	0.0892(18)

C11	0.6684(3)	0.2121(2)	0.08881(17)	0.0552(9)
C12	0.6098(4)	0.1719(3)	0.0410(2)	0.0743(12)
C13	0.5497(4)	0.2115(3)	-0.0067(2)	0.0814(15)
C14	0.4815(5)	0.0789(5)	0.2796(5)	0.137(3)
C15	0.4386(15)	0.1155(6)	0.2214(7)	0.198(6)
C16	0.3533(9)	0.1127(10)	0.1800(8)	0.280(11)
C17	0.2912(7)	0.0394(6)	0.2079(5)	0.140(3)
C18	0.3160(6)	-0.0042(5)	0.2613(4)	0.119(2)
C19	0.4131(8)	0.0149(5)	0.3003(4)	0.124(3)
C20	0.4388(10)	-0.0283(5)	0.3554(6)	0.203(4)
H2	1.3247	0.1623	0.4347	0.080
H4	1.0605	0.0102	0.4200	0.098
H5	0.9964	0.0669	0.3220	0.091
H7A	1.3625	0.2500	0.3426	0.079
H7B	1.2767	0.2500	0.2805	0.079
H9	0.5910	0.1185	0.4699	0.097
H10	0.4911	0.1864	0.5532	0.107
H12	0.6107	0.1196	0.0409	0.089
H13	0.5079	0.1859	-0.0398	0.098
H14	0.5493	0.0953	0.3027	0.164
H15	0.4905	0.1546	0.2102	0.237
H16	0.3334	0.1438	0.1444	0.336
H17	0.2253	0.0232	0.1829	0.168
H18	0.2688	-0.0459	0.2714	0.143
H20A	0.5081	-0.0082	0.3779	0.304
H20B	0.4552	-0.0790	0.3417	0.304
H20C	0.3708	-0.0280	0.3852	0.304

kasını oluşturan atomlar, P1, N1, P2, N2, P3, N3 ile C7 atomu özel konumda oturmaktadır.

Fosfazen halkası tamamen düzlemseldir, bu sebeple toplam buruşma genliği $Q_T = 0$ dır. Fosfazen halkası ve ona spiro bağlı üç halkanın B(P1/O5/O5'/C8/C8'), D(C11/C11'/O4/O4'/P2) ve E(P3/O3/O3'/C6/C6'/C1/C1'/C7) konformasyonu Şekil 4.38' de resimlenmiştir. 8 üyeli E halkası oldukça düzensiz bir konformasyona sahipken, B ve D halkalarının neredeyse düzlemsel oldukları görülmektedir.

Fosfazen halkasında, P-N bağ uzunlukları 1.561(5)-1.576(6) Å aralığındadır ve fosfazen halkasının çift bağlı karakterini gösterir. Fosfazen halkasının tamamiyle düzlemsel olması ve oldukça kararlı çift bağ karakteri muhtemelen çevresindeki oksijen atomlarının fosfazen halkasındaki rezonansa katkıda bulunduğunu gösterir. Ayrıca oksijen atomları fosfazen halkası üzerinden birbirlerinden geometrik olarak en uzak konumlara yerleşmişlerdir.



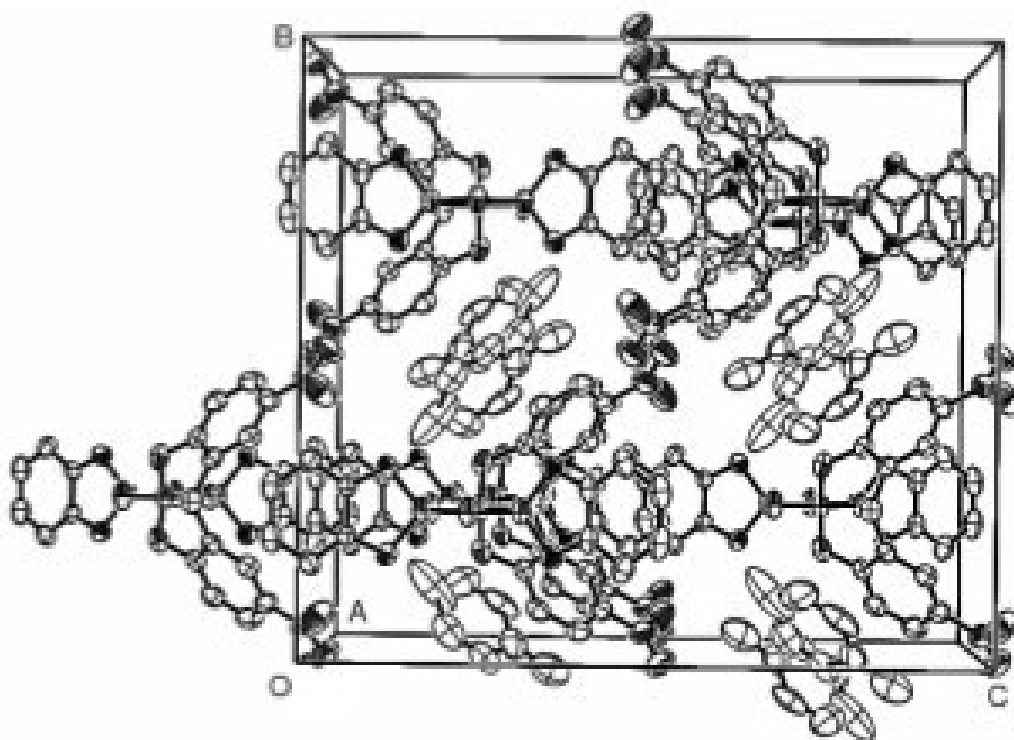
Şekil 4.38. Fosfazen halkası ve ona spiro bağlı B(P1/O5/O5'/C8/C8'), D(C11/C11'/O4/O4') ve E(P3/O3/O3'/C6/C6'/C1/C1'/C7) halkalarının konformasyonu.

Çizelge 4.39. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P3'-N3'	1.558(6)	P3-N3	1.548(6)
P3'-N2'	1.575(6)	P3-N2	1.557(7)
P1'-N3'	1.584(6)	P1-N3	1.585(6)
P1'-N1'	1.602(6)	P1-N1	1.589(6)
P2'-N1'	1.546(6)	P2-N1	1.561(7)
P2'-N2'	1.577(6)	P2-N2	1.576(7)
P1'-O1'	1.570(5)	P1-O1	1.582(6)
P1'-N4'	1.614(6)	P1-N4	1.613(7)
N3'-P3'-N2'	119.4(3)	N3-P3-N2	120.0(4)
N3'-P1'-N1'	113.1(3)	N3-P1-N1	113.5(3)

O1'-P1'-N4'	103.3(3)	O1-P1-N4	103.7(3)
N1'-P2'-N2'	119.8(3)	N1-P2-N2	118.8(4)
P2'-N1'-P1'	124.1(4)	P2-N1-P1	124.3(4)
P3'-N3'-P1'	124.5(4)	P3-N3-P1	124.1(4)
P3'-N2'-P2'	118.7(4)	P3-N2-P2	119.3(4)
N2'-P2'-N1'-P1'	6.6(7)	N2-P2-N1-P1	2.2(8)
N3'-P1'-N1'-P2'	-7.7(7)	N3-P1-N1-P2	-0.2(7)
N2'-P3'-N3'-P1'	-0.2(7)	N2-P3-N3-P1	-1.9(8)
N1'-P1'-N3'-P3'	4.5(7)	N1-P1-N3-P3	0.0(7)
N3'-P3'-N2'-P2'	-1.5(7)	N3-P3-N2-P2	4.0(7)
N1'-P2'-N2'-P3'	-1.6(7)	N1-P2-N2-P3	-4.1(8)

Kristalin paketlenme diyagramından (Şekil 4.39.) da görülebileceği gibi, toluen molekülleri kristal molekülleri arasındaki boşluğu doldurur.

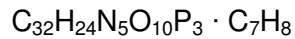


Şekil 4.39. Kristalin paketlenme diyagramı.

Bileşikteki hidrojenler geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla artırılmışlardır.

Çizelge 4.40. Kristale ait bilgiler

Kristal Verileri



$$M_r = 731.48$$

Ortorombik, Pcmn

$$a = 11.0820(18) \text{ \AA}$$

$$b = 17.802(3) \text{ \AA}$$

$$c = 20.053(4) \text{ \AA}$$

$$D_x = 1.383 \text{ Mgm}^{-3}$$

$$V = 3956.1(12) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi

2130 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$$R_{\text{int}} = 0.0000$$

$$\theta_{\text{maks}} = 74.3$$

3666 yansıma ölçüldü

3666 yansıma bağımsızdır

Arıtım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2(\langle F^2 \rangle)] = 0.067$$

$$wR(F^2) = 0.2159$$

$$S = 1.04$$

3666 yansıma arıtılmıştır

298 parametre arıtılmıştır

H-atom parametreleri sınırlanmıştır

CuK α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

21 yansımadan bulunmuştur

$$\theta = 11 - 43^\circ$$

$$\mu = 1.928 \text{ mm}^{-1}$$

$$T = 293 \text{ K}$$

Blok, beyaz

$$0.35 \times 0.22 \times 0.20$$

$$h = -13 \rightarrow 0$$

$$k = -22 \rightarrow 0$$

$$l = -25 \rightarrow 0$$

Standart yansıma sayısı : 3

frekans : 120 dakika

şiddetteki azalma : % 7

$$w = 1/[(2(F_o^2) + (0.1191P)^2$$

$$+ 0.3126P]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

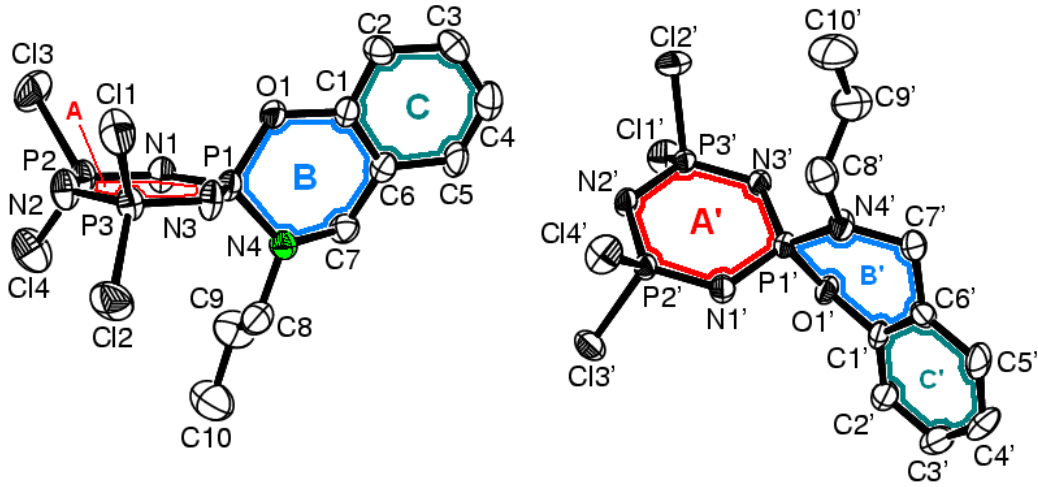
$$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.000$$

$$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.33 \text{ e \AA}^{-3}$$

4.14. C₂₀H₂₆N₈O₂P₆Cl₈

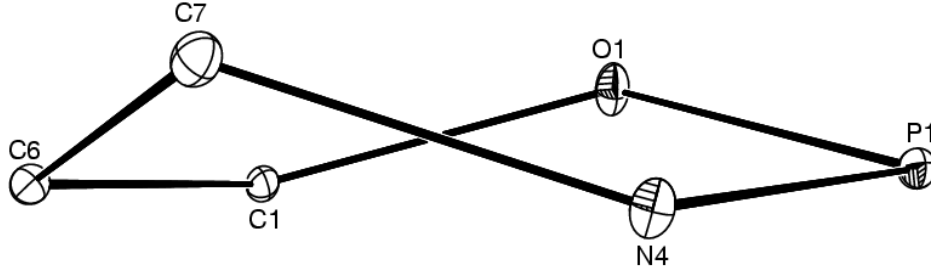
Bileşik bir spiro fosfazen türevidir. Asimetrik birimde iki molekül bulunmaktadır (Şekil 4.40.). Benzen halkası fosfazen halkasına bir oksijen ve bir karbona bağlı bir azot atomu üzerinden bağlanmıştır. Fosfazen halkalarından A(P1/N1/P2/N2/P3/N3), 0.0296(63) ve A'(P1'/N1'/P2'/N2'/P3'/N3'), 0.0662(50) Å' luk toplam buruşma genliği ile neredeyse düzlemseldir (Şekil 4.40.). Altı üyeli B(P1/O1/C1/C6/C7/N4) halkası, 0.4387(74) Å' luk toplam buruşma genliği ve $\phi = -8.03 (0.79)$ ve $\theta = 97.12 (0.83)^\circ$ de-



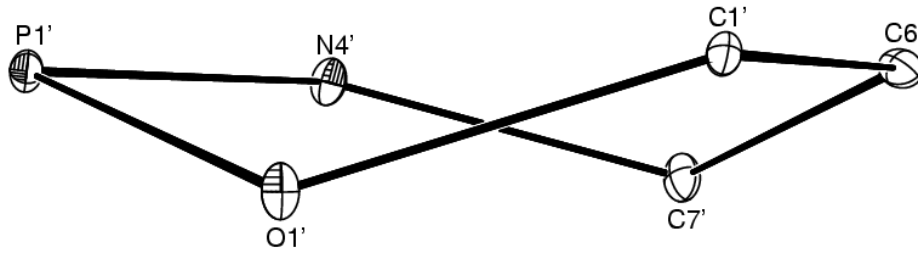
Şekil 4.40. C₂₀H₂₆N₈O₂P₆Cl₈ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal elipsoitler % 30 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

ğerlerine sahipken altı üyeli B'(P1'/O1'/C1'/C6'/C7'/N4') halkası da $Q_T = 0.4531(63)$ Å, $\phi = -119.82 (0.78)$ ve $\theta = 91.86(0.87)^\circ$ lik değerleri ile her ikisi de burulmuş kayak formundadır (Cremer & Pople, 1975) (Şekil 4.41. ve Şekil 4.42.). Öte yandan C(C1/C2/C3/C4/C5/C6) ve C'(C1'/C2'/C3'/C4'/C5'/C6') benzen halkaları ise beklenildiği gibi düzlemseldirler (Cremer & Pople, 1975). N4 atomu etrafındaki bağ açılarının toplamı $327.1(3)^\circ$ olduğundan stereojenik bir merkez olabilir ve N4' $359.7(6)^\circ$ ile trigonal düzlemsel bir geometriye sahiptir ve bu sebeple bir stereojenik merkez değildir.

Bileşikteki hidrojenler geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla artırılmışlardır.



Şekil 4.41. B halkasının burulmuş kayık formu.



Şekil 4.42. B' halkasının burulmuş kayık formu.

Çizelge 4.41. $C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eş} (\text{\AA}^2)$
Cl3'	-0.0776(3)	0.48374(18)	0.20881(13)	0.0674(6)
Cl4'	0.1813(3)	0.5362(2)	0.10463(14)	0.0751(7)
Cl3'	-0.0776(3)	0.48374(18)	0.20881(13)	0.0674(6)
Cl4'	0.1813(3)	0.5362(2)	0.10463(14)	0.0751(7)
P3'	0.1102(2)	0.85497(16)	0.19146(11)	0.0417(5)
P1'	-0.0718(2)	0.76407(17)	0.05680(10)	0.0413(5)
P2'	0.0376(2)	0.61481(16)	0.14685(11)	0.0424(5)
O1'	-0.2352(5)	0.7660(4)	0.0555(3)	0.0470(13)
N1'	-0.0620(7)	0.6341(5)	0.0784(3)	0.0526(17)
N2'	0.1243(7)	0.7254(5)	0.2052(3)	0.0516(17)
N3'	0.0140(7)	0.8706(5)	0.1194(4)	0.0502(17)
N4'	-0.0290(7)	0.7864(6)	-0.0324(3)	0.0502(16)
C1'	-0.3320(8)	0.7199(6)	-0.0109(4)	0.0402(17)
C2'	-0.4744(9)	0.6582(7)	0.0002(5)	0.055(2)
C3'	-0.5727(10)	0.6165(8)	-0.0638(6)	0.073(3)
C4'	-0.5260(11)	0.6359(8)	-0.1367(6)	0.071(3)
C5'	-0.3823(11)	0.6985(8)	-0.1483(4)	0.065(2)
C6'	-0.2808(9)	0.7419(6)	-0.0838(4)	0.0458(19)
C7'	-0.1256(9)	0.8082(8)	-0.0914(4)	0.058(2)
C8'	0.1207(11)	0.7988(9)	-0.0533(5)	0.071(3)

C9'	0.2067(11)	0.9251(9)	-0.0629(6)	0.089(3)
C10'	0.3595(12)	0.9322(11)	-0.0888(7)	0.112(4)
H2'	-0.5046	0.6444	0.0505	0.066
H3'	-0.6702	0.5754	-0.0570	0.088
H4'	-0.5920	0.6065	-0.1799	0.085
H5'	-0.3529	0.7118	-0.1989	0.078
H7'2	-0.0975	0.7849	-0.1424	0.070
H7'1	-0.1147	0.8943	-0.0891	0.070
H8'1	0.1177	0.7500	-0.1019	0.085
H8'2	0.1700	0.7673	-0.0128	0.085
H9'2	0.2152	0.9735	-0.0136	0.107
H9'1	0.1560	0.9584	-0.1016	0.107
H10'1	0.4135	1.0153	-0.0936	0.167
H10'2	0.3513	0.8867	-0.1385	0.167
H10'3	0.4098	0.8992	-0.0505	0.167
Cl1	0.9509(3)	0.2292(3)	0.29962(15)	0.0856(8)
Cl2	0.6700(3)	0.0254(2)	0.31751(16)	0.0932(9)
Cl3	0.9378(3)	0.3687(3)	0.57933(16)	0.1047(10)
Cl4	0.6562(4)	0.1589(3)	0.58655(15)	0.0983(9)
P1	0.6242(2)	0.36339(18)	0.39650(11)	0.0458(5)
P2	0.7658(3)	0.2710(2)	0.51153(11)	0.0543(6)
P3	0.7701(2)	0.19503(18)	0.35940(11)	0.0479(5)
O1	0.6935(6)	0.5011(5)	0.3814(3)	0.0614(16)
N1	0.6730(8)	0.3543(6)	0.4852(3)	0.0568(18)
N2	0.8184(8)	0.1931(6)	0.4471(4)	0.0617(19)
N3	0.6778(7)	0.2791(6)	0.3356(3)	0.0534(18)
N4	0.4499(7)	0.3417(6)	0.3805(4)	0.0535(17)
C1	0.6256(9)	0.5644(7)	0.3332(4)	0.048(2)
C2	0.7148(9)	0.6572(7)	0.2956(5)	0.056(2)
C3	0.6465(11)	0.7247(7)	0.2502(5)	0.058(2)
C4	0.5005(12)	0.6980(9)	0.2446(6)	0.073(3)
C5	0.4135(10)	0.6081(8)	0.2835(5)	0.065(2)
C6	0.4740(9)	0.5367(7)	0.3290(4)	0.0477(19)
C7	0.3856(9)	0.4384(7)	0.3755(5)	0.055(2)
C8	0.3471(10)	0.2235(8)	0.3977(6)	0.077(3)
C9	0.2874(13)	0.2329(10)	0.4793(7)	0.095(3)
C10	0.1789(15)	0.1185(11)	0.4971(8)	0.119(4)
H2	0.8162	0.6746	0.3001	0.067
H3	0.7032	0.7881	0.2238	0.070
H4	0.4572	0.7424	0.2133	0.087
H5	0.3126	0.5939	0.2797	0.078
H7B	0.3784	0.4723	0.4279	0.066
H7A	0.2872	0.4065	0.3510	0.066
H8A	0.3975	0.1620	0.3957	0.092
H8B	0.2662	0.1993	0.3581	0.092
H9A	0.3684	0.2538	0.5188	0.114
H9B	0.2419	0.2975	0.4818	0.114
H10A	0.1444	0.1289	0.5481	0.179
H10B	0.2242	0.0547	0.4962	0.179
H10C	0.0979	0.0979	0.4586	0.179

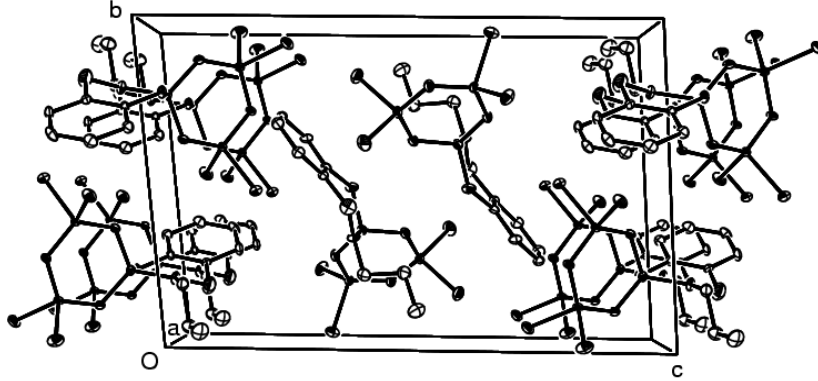
(A) fosfazen halkasının 1.555(6)-1.589(6) Å arasında olan bağ uzunlukları çift bağ limitinin alt sınırında yer alır. Öte yandan P1-N4 bağı ise 1.621(7) Å luk uzunluğu ile tek bağ limitinin üst sınırında yer alır. P1-N4 bağındaki kısalma muhtemelen N4 atomundan fosfazen halkasına elektron aktarımının bir sonucudur. (A') fosfazen halkasında ise, bağ uzunlukları 1.548(6)-1.601(6) Å arasındadır ve çift bağ karakteri gösterirler. N₃P₃ halkasının elektron vermesi ya da almasıyla, (A) fosfazen halkasında, P2-N1-P1 [124.0(4)°] ve P1-N3-P3 [123.7(4)°] açıları artarken P3-N2-P2 [119.5(4)°] açısı azalmıştır. (A') fosfazen halkasında ise, P2'-N1'-P1' [124.0(4)°] artmış ve P2'-N2'-P3' [118.7(4)°] açıları azalmış, P1'-N3'-P3' [124.4(4)°] açısı artmıştır (Kılıç *et al.*, 1996). Bu değerler N₃P₃Cl₆ için rapor edilen ortalama değerlerle örneğin 121.4(3)° (Bullen, 1971) karşılaştırılabilir.

Torsiyon açılarından da anlaşılacağı gibi (Çizelge 4.42.) N2 ve P1 atomlarından kristalografik olmayan bir ayna düzlemi geçer.

Çizelge 4.42. Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °)

P1'-O1'	1.569(5)	P1-O1	1.580(6)
P1'-N3'	1.584(6)	P1-N3	1.585(6)
P1'-N1'	1.601(6)	P1-N1	1.589(6)
P1'-N4'	1.616(6)	P1-N4	1.621(7)
P2'-N1'	1.548(6)	P2-N1	1.564(6)
P2'-N2'	1.572(5)	P2-N2	1.573(6)
P3'-N3'	1.560(6)	P3-N3	1.555(6)
P3'-N2'	1.577(6)	P3-N2	1.556(6)
N3'-P1'-N1'	113.1(3)	N3-P1-N1	113.8(3)
O1'-P1'-N4'	103.3(3)	O1-P1-N4	103.4(3)
N1'-P2'-N2'	119.8(3)	N1-P2-N2	118.8(3)
N3'-P3'-N2'	119.3(3)	N3-P3-N2	120.0(3)
P2'-N1'-P1'	124.0(4)	P2-N1-P1	124.0(4)
P3'-N2'-P2'	118.7(4)	P3-N2-P2	119.5(4)
P3'-N3'-P1'	124.4(4)	P3-N3-P1	123.7(4)
N3'-P1'-N1'-P2'	-8.7(7)	N3-P1-N1-P2	0.3(7)
N1'-P1'-N3'-P3'	5.1(7)	N1-P1-N3-P3	-0.2(7)
N2'-P2'-N1'-P1'	6.4(7)	N2-P2-N1-P1	1.5(7)
N1'-P2'-N2'-P3'	-1.3(7)	N1-P2-N2-P3	-3.3(7)
N3'-P3'-N2'-P2'	-1.5(7)	N3-P3-N2-P2	3.4(7)
N2'-P3'-N3'-P1'	-0.7(7)	N2-P3-N3-P1	-1.6(7)

Şekil 4.43' te görülen kristalin paketlenme diyagramında, da moleküller a eksenini boyunca istiflenmişler, c eksenini boyunca da dizilmişlerdir.



Şekil 4.43. Kristalin paketlenme diyagramı

Çizelge 4.43. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri	$Z = 2$
$C_{20}H_{26}N_8O_2P_6Cl_8$	$D_x = 1.632 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 879.91$	CuK_{α} radyasyonu
Triklinik, $P - 1$	Birim hücre parametreleri
$a = 9.5684 (11) \text{ Å}$	18 yansımadan bulunmuştur
$b = 11.5791 (19) \text{ Å}$	$\theta = 9 - 21^\circ$
$c = 17.129(2) \text{ Å}$	$\mu = 8.571 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 93.663(13)^\circ$	$T = 293(2) \text{ K}$
$\beta = 92.424(10)^\circ$	Blok, beyaz
$\gamma = 107.067(13)^\circ$	$0.33 \times 0.33 \times 0.40 \text{ mm}$

Veri toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometre	$\theta_{\text{maks}} = 74.21^\circ$
w taraması	$h = 0 \rightarrow 11$
Soğurma düzeltmesi Ψ taraması	$k = -14 \rightarrow 13$
(North et al., 1968)	$l = -21 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0.131$ $T_{\text{maks}} = 0.164$	Standart yansıma sayısı : 3
7096 ölçülen yansıma	frekans : 120 dakika
6703 bağımsız yansıma	şiddetteki azalma : % 61
3282 yansıma $I > 2\sigma(I)$	

$$R_{int} = 0.056$$

Aritım

$$F^2$$

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.073$$

$$wR(F^2) = 0.228$$

$$S = 0.961$$

6703 yansıma

397 parametre

H atomları sınırlanmış

arıtıma tabi tutulmuştur

$$w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (0.1205P)^2)]$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

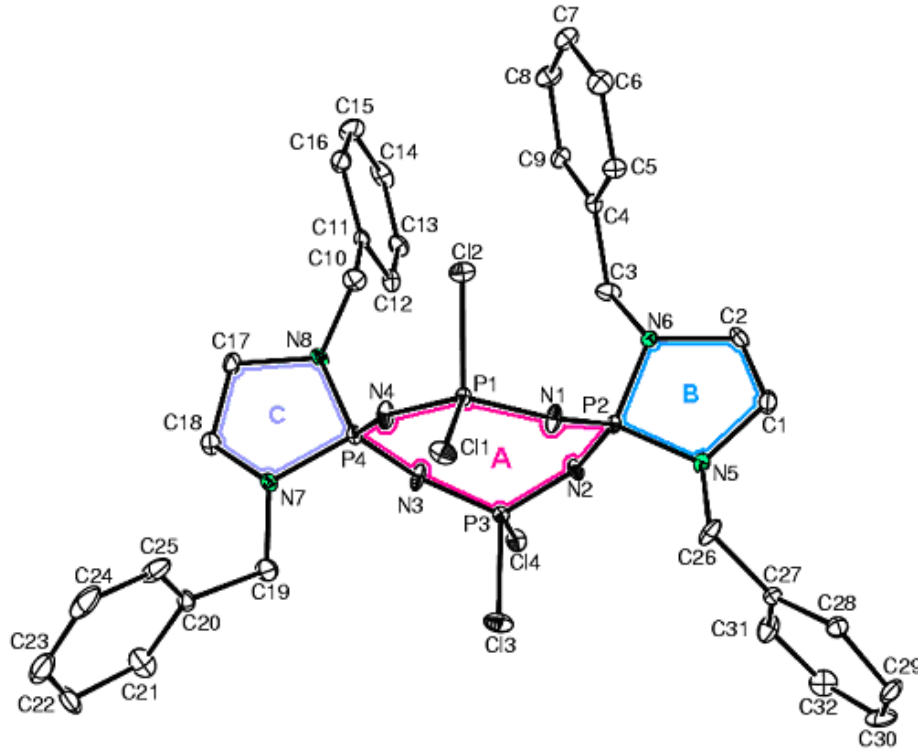
$$(\Delta/\sigma)_{maks} = 0.000$$

$$\Delta\rho_{maks} = 0.59 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{min} = -0.86 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

4.15. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$

Şekil 4.44' te görülen bileşik bir tetramer spiro-fosfazen türevidir. Fosfazen halkası A(P1/N1/P2/N2/P3/N3/P4/N4), $Q_T = 0.6404(48) \text{ \AA}$ luk toplam buruşma genliği ile oldukça düzensiz bir konformasyona sahiptir (Cremer & Pople, 1975) (Şekil 4.45.).



Şekil 4.44. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$ molekülünün ORTEP-3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal eipdöitler % 20 olasılıkla çizilmişlerdir. H atomlarına yer verilmemiştir.

Bu durum muhtemelen beş üyeli B(P2/N6/C2/C1/N5) halkası ve diğer beş üyeli C(P4/N7/C18/C17/N8) halkalarının tetrameri her iki taraftan çevrelemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca klor atomlarının ve iki spiro-bağlı ligantın itişmeleri de fosfazen halkasının konformasyonunu etkilemiş olabilir.

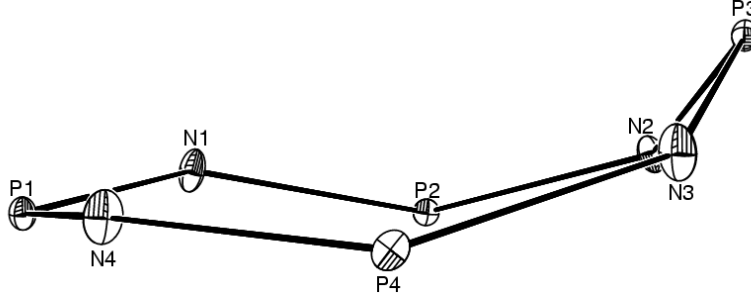
Çizelge 4.44. $C_{32}H_{36}N_8P_4Cl_4$ kristaline ait atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eş} (\text{\AA}^2)$
Cl1	0.1964(2)	0.6460(4)	0.43390(13)	0.0852(11)
Cl2	0.4116(2)	0.6542(4)	0.45756(13)	0.0922(12)
Cl3	0.1223(2)	0.8923(4)	0.26442(17)	0.1110(14)
Cl4	0.2774(2)	1.0247(3)	0.22058(11)	0.0779(11)
P1	0.2995(2)	0.7217(3)	0.40571(10)	0.0492(9)
P2	0.3281(2)	0.6342(3)	0.30737(11)	0.0484(8)
P3	0.2599(2)	0.9158(3)	0.27968(11)	0.0483(8)
P4	0.3067(2)	1.0246(3)	0.38300(11)	0.0532(9)
N1	0.2969(7)	0.6373(10)	0.3582(3)	0.078(3)
N2	0.3074(6)	0.7754(9)	0.2766(3)	0.065(3)
N3	0.2910(8)	1.0155(10)	0.3245(3)	0.085(3)
N4	0.2944(8)	0.8810(9)	0.4092(4)	0.081(3)
N5	0.2828(7)	0.4987(9)	0.2754(3)	0.061(3)
N6	0.4343(6)	0.5891(10)	0.3132(3)	0.059(3)
N7	0.2434(6)	1.1425(9)	0.4011(4)	0.059(3)
N8	0.4052(6)	1.0990(10)	0.4070(4)	0.065(3)
C1	0.3517(10)	0.3916(14)	0.2736(5)	0.082(4)
C2	0.4428(9)	0.4650(13)	0.2823(5)	0.077(4)
C3	0.5093(8)	0.6908(13)	0.3215(5)	0.083(4)
C4	0.5917(9)	0.6601(12)	0.3661(4)	0.056(3)
C5	0.5930(9)	0.5493(14)	0.3968(5)	0.072(4)
C6	0.6719(12)	0.5262(17)	0.4367(6)	0.097(5)
C7	0.7451(11)	0.6108(19)	0.4454(6)	0.093(5)
C8	0.7450(10)	0.7208(18)	0.4140(6)	0.101(5)
C9	0.6668(10)	0.7472(15)	0.3749(5)	0.075(4)
C10	0.4914(8)	1.0230(14)	0.4227(5)	0.088(4)
C11	0.5748(9)	1.0883(13)	0.4080(6)	0.066(4)
C12	0.5623(11)	1.1308(14)	0.3601(6)	0.086(4)
C13	0.6372(12)	1.1858(14)	0.3464(6)	0.085(4)
C14	0.7230(13)	1.1978(16)	0.3762(9)	0.114(7)
C15	0.7350(11)	1.1516(18)	0.4269(7)	0.115(6)
C16	0.6604(10)	1.0962(16)	0.4429(6)	0.093(5)
C17	0.3921(9)	1.2269(14)	0.4355(5)	0.088(4)
C18	0.2984(9)	1.2666(13)	0.4193(5)	0.076(4)
C19	0.1441(9)	1.1534(16)	0.3776(5)	0.094(5)
C20	0.0878(9)	1.2148(16)	0.4119(6)	0.077(4)
C21	0.0275(13)	1.3254(19)	0.3968(7)	0.123(6)
C22	-0.0322(18)	1.378(3)	0.4248(13)	0.167(13)
C23	-0.023(2)	1.321(5)	0.4673(14)	0.24(3)

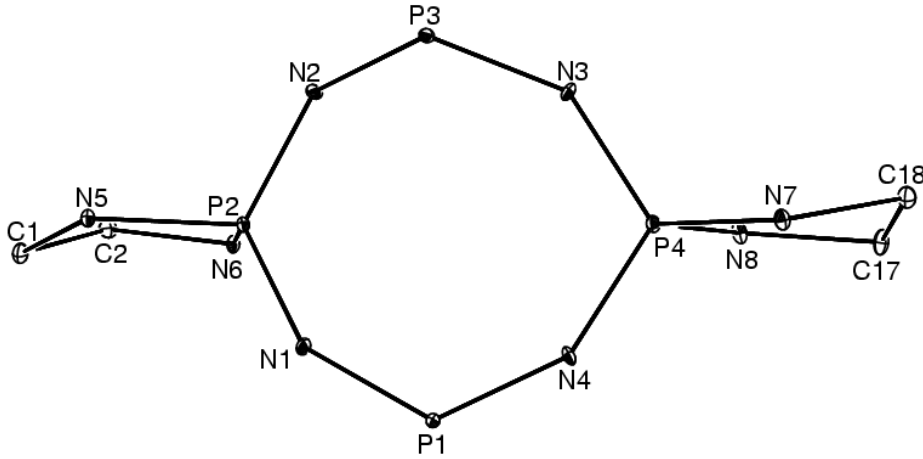
C24	0.0368(18)	1.203(4)	0.4856(9)	0.182(15)
C25	0.0905(12)	1.157(2)	0.4577(7)	0.123(7)
C26	0.1877(9)	0.4484(15)	0.2742(5)	0.089(5)
C27	0.1355(8)	0.4036(13)	0.2238(5)	0.058(3)
C28	0.0883(8)	0.2741(15)	0.2173(5)	0.076(4)
C29	0.0352(10)	0.240(2)	0.1701(8)	0.118(7)
C30	0.0332(12)	0.332(3)	0.1295(6)	0.122(8)
C31	0.1284(12)	0.4897(16)	0.1829(6)	0.099(5)
C32	0.0816(14)	0.447(2)	0.1379(8)	0.120(7)
H1A	0.3374	0.3455	0.2411	0.099
H1B	0.3529	0.3212	0.2992	0.099
H2A	0.4931	0.4041	0.2998	0.092
H2B	0.4558	0.4936	0.2508	0.092
H3A	0.4838	0.7823	0.3265	0.100
H3B	0.5328	0.6963	0.2915	0.100
H5	0.5421	0.4883	0.3916	0.086
H6	0.6724	0.4489	0.4575	0.116
H7	0.7958	0.5954	0.4725	0.111
H8	0.7972	0.7790	0.4186	0.121
H9	0.6663	0.8256	0.3546	0.091
H10A	0.4822	0.9289	0.4088	0.105
H10B	0.5060	1.0140	0.4589	0.105
H12	0.5045	1.1226	0.3374	0.103
H13	0.6282	1.2178	0.3136	0.102
H14	0.7726	1.2344	0.3646	0.137
H15	0.7935	1.1589	0.4492	0.138
H16	0.6671	1.0654	0.4757	0.112
H17A	0.4074	1.2070	0.4712	0.106
H17B	0.4326	1.3020	0.4294	0.106
H18A	0.2914	1.3359	0.3928	0.091
H18B	0.2771	1.3082	0.4468	0.091
H19A	0.1200	1.0606	0.3668	0.112
H19B	0.1358	1.2121	0.3479	0.112
H21	0.0265	1.3677	0.3661	0.148
H22	-0.0757	1.4486	0.4132	0.200
H23	-0.0569	1.3583	0.4886	0.285
H24	0.0369	1.1610	0.5162	0.218
H25	0.1316	1.0829	0.4692	0.148
H26A	0.1532	0.5231	0.2858	0.107
H26B	0.1919	0.3699	0.2972	0.107
H28	0.0927	0.2127	0.2441	0.091
H29	0.0008	0.1569	0.1652	0.142
H30	-0.0019	0.3100	0.0975	0.147
H31	0.1564	0.5781	0.1868	0.119
H32	0.0837	0.5033	0.1105	0.144

Benzen halkaları (B) ve (C) halkalarına her iki taraftan birer karbon atomu üzerinden bağlanmıştır. (B) ve (C) halkaları da tıpkı fosfazen halkası gibi düzensiz bir konformasyona sahiptir (Şekil 4.46.). Bu durum, (B) ve (C) halkalarını, benzen

halkalarını her iki yandan kuşatmış olması ve benzen halkalarının Cl atomları ile itişmesi sonucunda ortaya çıkmış olabilir. Şekil 4.46' da (A), (B) ve (C) halkalarının konformasyonları gösterilmiştir. Şekil 4.44' te görülen benzen halkaları ise beklenildiği gibi düzlemseldir.



Şekil 4.45. Fosfazen halkası A(P1/N1/P2/N2/P3/N3/P4/N4) nın konformasyonu



Şekil 4.46. A(P1/N1/P2/N2/P3/N3/P4/N4), B(P2/N6/C2/C1/N5) ve C(P4/N7/C18/C17/N8) halkalarının konformasyonları.

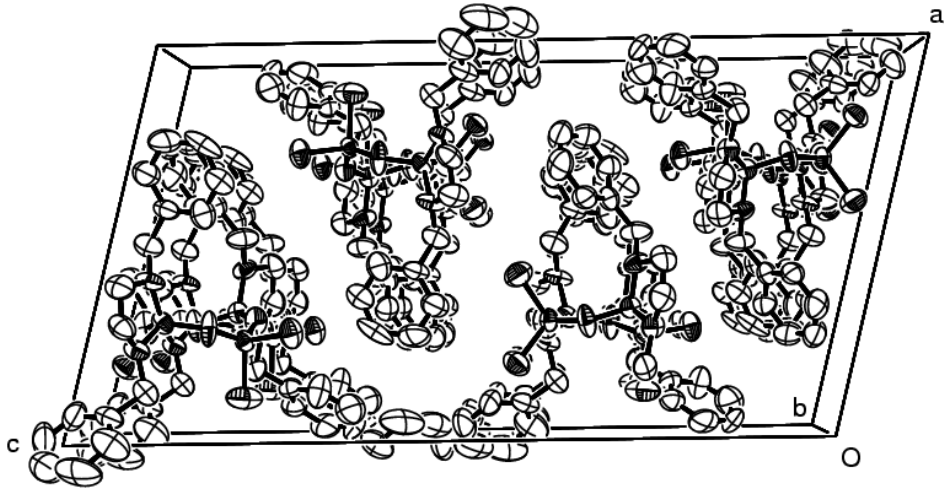
N5, N6, N7 ve N8 atomları etrafındaki bağ açılarının toplamı sırasıyla, 351.1(9)°, 351.2(8)°, 351,3(9)° ve 352,3(8)° dir. Bir diğer ifade ile konformasyonları trigonal piramidal geometri gösterir. Bu sebeple bu atomlar birer stereojenik merkez olabilirler.

Fosfazen halkasındaki bağ uzunlukları 1.517(8)-1.576(9) Å ile kuvvetli bir çift bağ karakteri gösterirler. Öte yandan P2-N5 [1.611(9)Å], P2-N6 [1.558(9)Å] ile P4-N7[1.610 (9)Å], P4-N8[1.604 (9)Å] bağ uzunlukları, P-N tek bağının alt sınırında yer alırlar, bu kısalma muhtemelen N5, N6, N7 ve N8 atomlarının bağ yapmamış

elektronlarını fosfazen halkasına salıvermesindendir. Bu aynı zamanda, fosfazen halkasındaki çift bağ karakterinin nedenini de açıklar.

Çizelge 4.45. Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)

P2-N1	1.573(9)	P1-N4	1.520(9)
P2-N2	1.576(9)	P1-N1	1.525(9)
P2-N6	1.588(9)	P4-N3	1.572(9)
P2-N5	1.611(9)	P4-N4	1.573(9)
P3-N2	1.517(8)	P4-N8	1.604(9)
P3-N3	1.533(9)	P4-N7	1.610(9)
N3-P1-N2	116.1(3)	N1-P2-O4	111.04(17)
N3-P1-O5	110.88(15)	N3-P3-N1	119.1(3)
N2-P1-O5	110.02(16)	N3-P3-O3	109.69(14)
N1-P2-N2	117.6(3)	N1-P3-O3	106.53(15)
N2-P2-O4	109.27(17)		
N3-P1-O5-C8	117.2(3)	N2-P2-N1-P3	0.0
N2-P1-O5-C8	-113.0(3)	O4-P2-N1-P3	-126.87(13)
N3-P2-N2-P2	0.0	N1-P2-N2-P1	0.0
N1-P2-O4-C11	-122.7(3)	N1-P1-N5-C1	-170.98(12)
N2-P2-O4-C11	106.0(3)	O4-P2-N2-P1	127.72(12)



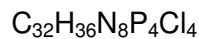
Şekil 4.47. Kristalin paketlenme diyagramı

Kristalin paketlenme diyagramından da görülebileceği gibi moleküller *c* eksenı boyunca dizilmişler ve *b* eksenı boyunca da istiflenmişlerdir.

Bileşikteki hidrojenler geometrik yolla konumlandırılmış ve riding metodla arıtılmışlardır.

Çizelge 4.46. Kristale ait bilgiler

Kristal verileri



$M_r = 798.37$

Monoklinik, $P2_1$

$a = 14.697(2) \text{ \AA}$

$b = 9.5032(16) \text{ \AA}$

$c = 27.493(5) \text{ \AA}$

$\beta = 103.9270(10)^\circ$

$V = 3727.1(11) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1.423 \text{ Mgm}^{-3}$

CuK_α radyasyonu

Birim hücre parametreleri

15 yansımadan bulunmuştur

$\theta = 18 - 23^\circ$

$\mu = 4.804 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293(2) \text{ K}$

Blok, renksiz

$0.35 \times 0.35 \times 0.40 \text{ mm}$

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi

ω taraması

Soğurma düzeltmesi Ψ taraması

(North et al., 1968)

$T_{\min} = 0.249 \text{ } T_{\max} = 0.284$

4384 yansıma ölçüldü

4270 yansıma bağımsızdır

2059 yansıma $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.087$

$\theta_{\max} = 57.20$

$h = -15 \rightarrow 16$

$k = -10 \rightarrow 0$

$l = -29 \rightarrow 0$

Standart yansıma sayısı : 3

frekans : 120 dakika

şiddetteki azalma : % 16

Arıtım

F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.084$

$wR(F^2) = 0.254$

$S = 0.99$

4270 yansıma arıtılmıştır

433 parametre arıtılmıştır

H atomları sınırlanmış

arıtıma tabi tutulmuştur

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1373P)^2]$

$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$

$\Delta\rho_{\max} = 0.55 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.53 \text{ e \AA}^{-3}$

KAYNAKLAR

1. Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4645-4651.
2. Allcock, H. R. (1972). *Chem. Rev.* **72**, 315-356.
3. Allcock, H. R. (1985). *Chem. Eng. News.* **18**, 22-36.
4. Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D.C., Visscher, K.B. & Parvez, M. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3521-3532.
5. Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D.C., Visscher, K.B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3549-3559.
6. Allcock, H. R., Dembek, A. A., Kim, C., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W. (1991). *Macromolecules*, **24**, 1000-1010.
7. Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 2734-2739.
8. Allcock, H. R. & Kim, C. (1991). *Macromolecules*, **24**, 2846-2851.
9. Allcock, H. R., Mang, M. N., Mc Donnell, G. S. & Parvez, M. (1987). *Macromolecules*, **20**, 2060-2067.
10. Allcock, H.R., Manners, I., Mang, M.N. & Parvez, M. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 522-529.
11. Allcock, H. R., Riding, G. H. & Whittle, R. R. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5561-5567.
12. Allen, C. W. (1991). *Chem. Rev.* **91**, 119-135.
13. Allen, C. W. (1994). *Coord. Chem. Rev.* **31**, 137-173.
14. Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-19.
15. Bartsch, R.A., Lee, E.K., Chun, S., Elkarim, N., Brandt, K., Parwolik-Czomperlik, I., Siwy, M., Lach, D. & Silberring, J. (2002). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 442-448.
16. Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T. & Erdoğan, B. (2004) *J. Mol. Struct.* **691**, 85-96.
17. Brandt, K., Parwolik-Czomperlik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Davies, D. B. & Bartsch, R.A. (1999). *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* **35**, 281-289.

18. Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp 1450-1453.
19. Chandrasekhar, V. & Nagendran, S. (2001). *Chem. Soc. Rev.* **30**, 193-203.
20. Chernov, V. A., Lytkina, V. B., Sergievskaya, S. I., Kropacheva, A. A., Parshina, V. A. (Sventsitkaya, L. E. (1959). *Farmikol. Toksikol. (Moskow)*, **22**, 365-367; *Chem. Abstr.* (1960), **54**, 7900.
21. Cohen, S., Bano, W. C., Visscher, K. B., Chow, M., Allcock, H. R., & Langer, R. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7832-7833.
22. Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354-1358.
23. Dez, I., Mitjaville, J. L., Grützmacher, H., Gramlich, V. & de Jaeger, R. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1673-1684.
24. Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3923-3927.
25. Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands
26. Fair, C. K. (1990) *Molen: Structure determination system*. Enraf-Nonius Delft Instruments X-ray Diffraction B. V., the Netherlands.
27. Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
28. Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838.
29. Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkers, H. G., Shaw, L. S. & Shaw, R. A. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 462-472.
30. Flack, H.D. (1983) *Acta Cryst.* **A39**, 876-881.
31. Glusker, J. P., Trueblood, K. N., (1972), *Crystal structure analysis : a primer* Oxford Univ. New York.
32. Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3261-3264.
33. Harker D. and Kasper J. S., *Acta Cryst.*, **1**, 70 (1948).
34. Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
35. Hökelek, T., Kılıç, Z. & Bilge, S. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 381-383.
36. Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S. & Kılıç, Z. (2001*b*). *Anal. Sci.* **17**, 801-802.
37. Huizen, A. A. Van der (1984). *Aziridinyl Cyclophosphazenes Syntheses. Structure and Cytostatic Activity*, Ph. D. Thesis Univ. of Groningen. The Netherlands.

38. International Tables for Crystallography Volume **B**.
39. International Tables for Crystallography Volume **C**.
40. İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* **697**, 119-129.
41. Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom Chem.* **7**, 249-256.
42. Klyne, W. and Prelog, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
43. Kostyanovsky, R. G., Rudchenko, V. F., Shtamburg V. G., Chervin I. I. And Nasibov S. S. (1981), *Tetrahedron* **37**, 4245-4254.
44. Lambert J. B., *Top. Stereochem.*, 1971, **6**, 19.
45. Lipson H. and Cochran W. (1966) *The determination of crystal structures* London: Bell
46. Mathew, D., Nair, C. P. R. & Ninan, K. N. (2000). *Polym. Int.* **49**, 48-56.
47. Nardelli, M. *Computer and Chemistry*, (1983), **7**, 95-98 and: *J. Appl. Cryst.* (1995). **28**, 659.
48. North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351-359.
49. Olshavsky, M. A., Allcock, H. R. (1995). *Macrocycles*, **28**, 6188-6197.
50. Öztürk, L., Işıklan, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2002), *Acta Cryst.* **C58**, o80-o83.
51. - (a) (b) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool,
52. Shaw, R. A. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 1063-1097.
53. Sheldrick G. M. (1997). *SHELXS97 and SHELXL97* University of Göttingen, Germany.
54. Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7-13.
55. Stoe & Cie (2002). *X-Area* (Version 1.18) and *X-RED* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
56. Stout, G. H. & Jensen, L. H., (1989), *X-Ray structure determination*, John Wiley & Sons Inc., New York.
57. Sayre D., *Acta Cryst.*, **5**, 60 (1952).
58. Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş. and Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, 0795-o797.
59. Tercan, B., Hökelek, T., Işıklan, M., İlter, E. E. And Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, 0971-o973.

60. Woolfson, M. M., 1997, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press.
61. Yıldız, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (1999). J. Mol. Struct. **510**, 227-235.

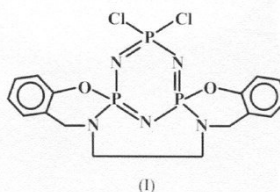
EK-1	6',6'-Dichloro-3,3''-etheno-3,4,3'',4''-tetrahydro-2 <i>H</i> -1,3-benzoxazine-2-spiro-2'-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -cyclotriphosphazene)-4'-spiro-2''-2 <i>H</i> -1,3-benzoxazine.	161
EK-2	4,4,6,6-Tetrachloro-4a',8'-dihydrodinaphtho[2,1- <i>c'</i> ;2,1- <i>g'</i>]-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -cyclotriphosphazene-1-spiro-1'-[2,5,8a,1]dioxazaphosphanaphthalene	164
EK-3	4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-(propylenedioxydi- <i>o</i> -phenylenediimino)-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -cyclotriphosphazene	167
EK-4	4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(6-methylpyridin-2-yl)spiro[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -cyclotriphosphazene)]	170
EK-5	4,4,6,6-Tetrachloro-1',3'-[2,2'-(3-oxapentane-1,5-dioxy)dibenzyl]-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -cyclotriphosphazene-2-spiro-2'-1,3,2-diazaphospholane benzene hemisolvate	173
EK-6	7,11-(Butane-1,4-diylodioxydi- <i>o</i> -phenylenedimethylene)-6,6-dichloro-4,4-bis(pyrrolidin-1-yl)- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaaza-spiro[5.5]undeca-1,3,5-triene	176

Barış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^{a*}
Selen Bilge,^b Amgalan
Natsagdorj,^b Şemsay Demiriz^b
and Zeynel Kılıç^b^aHacettepe University, Department of Physics,
06800 Beytepe, Ankara, Turkey, and ^bAnkara
University, Department of Chemistry, 06100
Tandoğan, Ankara, TurkeyCorrespondence e-mail:
merzifon@hacettepe.edu.tr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C})$ = 0.010 Å
R factor = 0.057
wR factor = 0.165
Data-to-parameter ratio = 14.1For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.**6',6'-Dichloro-3,3''-etheno-3,4,3'',4''-
tetrahydro-2*H*-1,3-benzoxazine-2-spiro-
2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)-4'-
spiro-2''-2*H*-1,3-benzoxazine**The title compound, C₁₆H₁₆Cl₂N₅O₂P₃, a cyclotriphosphazene,
has a spiro-ansa-spiro architecture in which the bicyclic
system is in the sofa conformation. Two P atoms and one N
atom are capable of representing stereogenic centres.Received 1 April 2004
Accepted 13 April 2004
Online 17 April 2004

Comment

Trimeric phosphazene, also known as hexachlorocyclo-
triphosphazene, N₃P₃Cl₆, can be considered as the 'standard'
compound in the field of phosphazene chemistry (Bullen,
1971). It has potential use in the preparation of many small
organocyclophosphazene and polymeric phosphazene deriv-
atives with inorganic skeletons and various side groups
(Allcock *et al.*, 1992; Allen, 1994).In the reactions of N₃P₃Cl₆ with bidentate ligands, *e.g.* diols
and diamines, four possible reaction pathways have been
observed: (i) replacement of two geminal Cl atoms to give
spiro derivatives, (ii) replacement of two non-geminal Cl
atoms to give ansa derivatives, (iii) intermolecular reactions
between Cl atoms of phosphazene rings to give bino deriv-
atives or (iv) intermolecular condensation reactions to yield
cyclolinear or cyclomatrix polymers (Dez *et al.*, 1999; Mathew
et al., 2000).To the best of our knowledge, until now the reactions of
N₃P₃Cl₆ with N₂O₂-donor type aminopodands (tetradentate
ligands) have only been investigated by our group (Bilge *et al.*,
2004). The reactions of N₃P₃Cl₆ with 2-[(2-hydroxy-
benzyl)amino]ethyl]amino)methyl]phenol (Bilge *et al.*, 2004)
in dry tetrahydrofuran afford both spiro-ansa-spiro and
spiro-bino-spiro architectures. The title compound, (I), is the
first example of a spiro-ansa-spiro phosphazene derivative.Fig. 1 shows the molecular structure of (I), with the atomic
numbering scheme. The phosphazene ring (*A*) is not planar,
with a total puckering amplitude of $Q_T = 1.684$ (15) Å
(Cremer & Pople, 1975). Atoms N1, N2 and N3 are displaced
from the plane through the P atoms by 0.044 (6), 0.558 (5) and
0.033 (6) Å, respectively. As expected, benzene rings *B* (C1–
C6) and *F* (C11–C16) are planar. Ring *C* (P3/O1/C1/C6/C7/
N4), ring *D* (P3/N4/C8/C9/N5/P2/N2) and ring *E* (P2/O2/C16/
C11/C10/N5) are not planar, with total puckering amplitudes
(Cremer & Pople, 1975) of 0.462 (5), 0.735 (6) and 0.471 (7) Å,

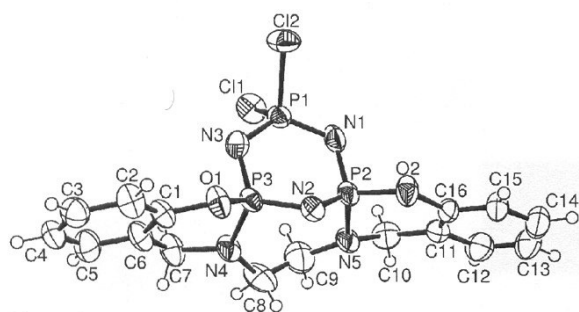


Figure 1

An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title molecule, with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

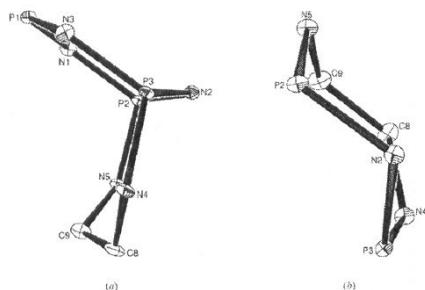


Figure 2

The conformations of (a) the bicyclic system and (b) ring D in (I). The substituents have been omitted for clarity.

respectively. The bicyclic system made up of rings A and D is in a sofa conformation (Fig. 2a). This bicyclic system resembles the very stable 'adamantane' structure. Each ring is V-shaped, with one of the two halves (P2/N1/P1/N3/P3) being essentially planar, while the other half (P2/N5/C9/C8/N4/P3) is not. The dihedral angle between the least-squares planes P2/N1/P1/N3/P3 and P2/P3/N4/N5 is $68.0(2)^\circ$; this can be compared with the reported values of $62.2(2)$ and $62.3(2)^\circ$ in the bicyclic phosphazene, $[N_4P_4(NC_4H_8)_5(NH^aPr)-(N^bPr)]$ (Öztürk *et al.*, 2002).

In the bicyclic system, the maximum separations between P and C atoms are $P1 \cdots C9 = 3.893(4)$ Å and $P1 \cdots C8 = 4.240(4)$ Å. All P $\cdots$ P distances are in the range $2.658(2)$ – $2.738(2)$ Å. The sums of the bond angles around atoms N4 and N5 (356.8 and 346.6°) show a change in the hybridization of atom N5 from trigonal planar towards pyramidal. Thus, atom N5 may represent a stereogenic centre. The planarity of N4 and the pyramidality of N5 especially may depend on the conformation of ring D (Fig. 2b). Furthermore, atoms P2 and P3 each have four different attachments and thus are also expected to be stereogenic.

In the phosphazene ring, the P–N bond lengths are in the range $1.554(5)$ – $1.621(6)$ Å and exhibit a regular variation with the distance from P1: $P1-N1 \approx P1-N3 < P3-N2 \approx P2-N2 < P3-N3 \approx P2-N1$. The phosphazene ring P–N

bonds (Table 1) show double-bond character. However, $P3-N4$ [$1.613(5)$ Å] and $P2-N5$ [$1.648(5)$ Å] are at the lower limit of the single-bond length. In phosphazene derivatives, the P–N single and double bonds are generally in the ranges 1.628 – 1.691 and 1.571 – 1.604 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987). The shortening in the $P3-N4$ and $P2-N5$ bonds may possibly depend on electron release from the N atoms to the phosphazene skeleton.

In the phosphazene ring, the endocyclic angles $N2-P3-N3$ and $N1-P2-N2$ [$114.8(3)$ and $114.4(3)^\circ$] are decreased and the exocyclic angles $O1-P3-N4$ and $O2-P2-N5$ [$104.0(3)$ and $104.4(2)^\circ$] are increased, with increased electron donation and withdrawal by the substituents, relative to the 'standard' compound $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971). In the latter compound, the corresponding angles are 118.3 , 118.5 and 101.2 , 101.6° , respectively. The angles $P2-N2-P3$, $P1-N1-P2$ and $P1-N3-P3$ [$114.1(3)$, $119.1(3)$ and $119.3(3)^\circ$] increase with increasing electron supply to the N_3P_3 ring (Kılıç *et al.*, 1996). They are all smaller than the average value reported for $N_3P_3Cl_6$, viz. $121.4(3)^\circ$.

As can be seen from the packing diagram (Fig. 3), the molecules are elongated parallel to the *c* axis and stacked along the *a* axis. Dipole–dipole and van der Waals interactions are also effective in the molecular packing.

Experimental

K_2CO_3 (3.00 g, 22.0 mmol) was added to a stirred solution of 2-[[2-[(2-hydroxybenzyl)amino]ethyl]amino]methyl]phenol (3.00 g, 11.0 mmol) in dry THF (200 ml). The mixture was refluxed for 2 h and then cooled. A solution of $N_3P_3Cl_6$ (1.90 g, 5.50 mmol) in dry THF (75 ml) was added dropwise to the stirred mixture at 263 K over a period of 1 h. After the mixture had been allowed to reach ambient temperature, it was stirred for a further 23 h, with argon passing over the reaction mixture. The precipitated amine hydrochloride and excess of K_2CO_3 were filtered off and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in a dichloromethane–benzene mixture (5:1) and subjected to column chromatography [silica gel: 30 g, eluant: dichloromethane–benzene (5:1)], then crystallized from dichloromethane–*n*-heptane (4:1) (m.p. 553 K; yield 0.55 g, 21%).

Crystal data

$C_{16}H_{16}Cl_2N_5O_2P_3$
 $M_r = 474.15$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 15.8433(12)$ Å
 $b = 6.6557(14)$ Å
 $c = 20.1339(10)$ Å
 $\beta = 112.814(5)^\circ$
 $V = 1957.0(5)$ Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.609$ Mg m^{−3}
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 10$ – 18°
 $\mu = 0.60$ mm^{−1}
 $T = 293(2)$ K
 Rod, colourless
 $0.40 \times 0.15 \times 0.10$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 Absorption correction: none
 3747 measured reflections
 3559 independent reflections
 1687 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.038$

$\theta_{max} = 25.8^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 19$
 $k = -8 \rightarrow 0$
 $l = -24 \rightarrow 22$
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$
 $wR(F^2) = 0.165$
 $S = 0.98$
 3559 reflections
 253 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0823P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.83 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.73 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$).

P3–N2	1.588 (5)	P2–N2	1.579 (5)
P3–O1	1.590 (4)	P2–N1	1.621 (6)
P3–N3	1.602 (5)	P2–N5	1.648 (5)
P3–N4	1.613 (5)	O2–C16	1.413 (6)
P1–N1	1.554 (5)	O1–C1	1.406 (7)
P1–N3	1.564 (5)	C10–N5	1.480 (8)
P1–C12	2.008 (2)	N4–C8	1.454 (8)
P1–C11	2.026 (2)	N4–C7	1.475 (7)
P2–O2	1.574 (4)	N5–C9	1.450 (9)
N2–P3–O1	108.9 (3)	N1–P2–N5	112.3 (3)
N2–P3–N3	114.8 (3)	C16–O2–P2	123.8 (4)
O1–P3–N3	105.9 (3)	C1–O1–P3	118.3 (4)
N2–P3–N4	109.7 (3)	P2–N2–P3	114.1 (3)
O1–P3–N4	104.0 (3)	P1–N1–P2	119.1 (3)
N3–P3–N4	112.8 (3)	P1–N3–P3	119.3 (3)
N1–P1–N3	119.9 (3)	N5–C10–C11	110.2 (6)
N1–P1–C12	108.4 (2)	C8–N4–C7	117.7 (5)
N3–P1–C12	109.3 (2)	C8–N4–P3	123.0 (4)
N1–P1–C11	109.6 (2)	C7–N4–P3	116.1 (4)
N3–P1–C11	108.1 (2)	C9–N5–P2	118.9 (4)
C12–P1–C11	99.60 (11)	C10–N5–P2	114.8 (4)
O2–P2–N2	108.0 (3)	N4–C7–C6	112.5 (5)
O2–P2–N1	106.8 (3)	C6–C1–O1	122.9 (5)
N2–P2–N1	114.4 (3)	C2–C1–O1	115.3 (6)
O2–P2–N5	104.4 (2)	C9–C8–N4	125.7 (7)
N2–P2–N5	110.2 (3)	C8–C9–N5	121.3 (7)
N2–P2–O2–C16	138.6 (5)	C10–C11–C16–O2	−2.4 (10)
N5–P2–O2–C16	21.3 (5)	P2–O2–C16–C11	3.3 (8)
N2–P3–O1–C1	−158.6 (4)	C8–N4–C7–C6	157.8 (6)
N4–P3–O1–C1	−41.7 (5)	P3–N4–C7–C6	−41.9 (7)
O2–P2–N2–P3	166.1 (3)	C1–C6–C7–N4	12.2 (9)
N5–P2–N2–P3	−80.5 (4)	C7–C6–C1–O1	0.1 (10)
O1–P3–N2–P2	−165.5 (3)	P3–O1–C1–C6	17.7 (8)
C16–C11–C10–N5	−26.6 (10)	C7–N4–C8–C9	123.1 (8)
O1–P3–N4–C8	−145.9 (5)	P3–N4–C8–C9	−35.7 (10)
O1–P3–N4–C7	54.9 (5)	N4–C8–C9–N5	69.7 (11)
C11–C10–N5–C9	−165.1 (6)	C10–N5–C9–C8	163.0 (7)
C11–C10–N5–P2	54.2 (8)	P2–N5–C9–C8	−58.1 (9)
O2–P2–N5–C9	171.1 (5)		

Atoms H101 and H102 were located in a difference synthesis and refined isotropically, with C–H = 0.88 (6) and 0.97 (7) $\text{\AA}$, respectively. The remaining H atoms were positioned geometrically at distances of 0.93 (C_{sp^2} –H) and 0.97 $\text{\AA}$ (C_{sp^3} –H) from the carrier atoms; a riding model was used during the refinement process. The U_{iso} values were constrained to be $1.2U_{eq}$ of the carrier atom.

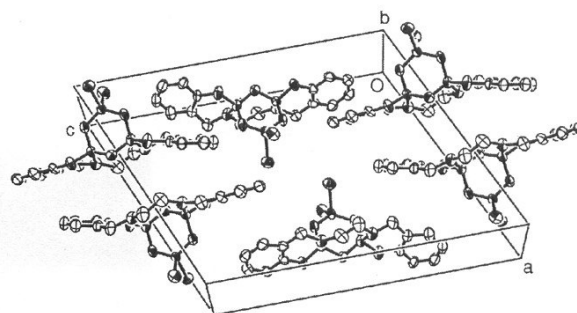


Figure 3

Packing diagram of (I). H atoms have been omitted.

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1994); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of the CAD-4 diffractometer and the financial support of this work under grants DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey and Ankara University, Scientific Research Unit (grant number BAP-2001–07–05–064).

References

- Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 2734–2739.
 Allen, C. W. (1994). *Coord. Chem. Rev.* **31**, 137–173.
 Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
 Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2004). *Helv. Chim. Acta*. Submitted.
 Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. B*, pp. 1450–1453.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Dez, I., Mitjaville, J. L., Grützmacher, H., Gramlich, V. & de Jaeger, R. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1673–1684.
 Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom Chem.* **7**, 249–256.
 Mathew, D., Nair, C. P. R. & Ninan, K. N. (2000). *Polym. Int.* **49**, 48–56.
 Öztürk, L., Işıklan, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o80–o83.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

4,4,6,6-Tetrachloro-4a',8'-dihydrodinaphtho-
[2,1-c';2,1-g']-2 λ ⁵,4 λ ⁵,6 λ ⁵-cyclotriphosphazene-
1-spiro-1'-[2,5,8a,1]dioxazaphosphanaphthaleneBarış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^{a*}
Muhammed Işıklan,^b Elif Ece
İlter^c and Zeynel Kılıç^c^aHacettepe University, Department of Physics,
06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bKırıkkale
University, Department of Chemistry, Yahşihan,
Kırıkkale, Turkey, and ^cAnkara University,
Department of Chemistry, 06100 Tandoğan,
Ankara, TurkeyCorrespondence e-mail:
merzifon@hacettepe.edu.tr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 293\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.007\text{ Å}$
 R factor = 0.050
 wR factor = 0.148
Data-to-parameter ratio = 13.7For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Received 29 April 2004
Accepted 4 May 2004
Online 15 May 2004

The title compound, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_3$, is a spiro phosphazene derivative with two bulky naphthalene rings. The phosphazene and the two six-membered N/O rings are not planar. The aliphatic C atom (in ArCH-OAr) and the N atom (in $\text{ArCH}_2\text{-N}$), which has a pyramidal geometry, are capable of representing stereogenic centres.

Comment

Cyclophosphazene derivatives are on the borderline between inorganic and organic chemistry and have been reviewed over the years (Shaw, 1980; Allen, 1991; Chandrasekhar & Nagendran, 2001).

Hexachlorocyclotriphosphazene, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, generally known as trimeric phosphazene, can be considered as the 'standard' compound in the field of phosphazene chemistry (Bullen, 1971).

In the reactions of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ with bidentate ligands, *e.g.* diols and diamines, four possible routes have been observed: (i) replacement of two geminal Cl atoms to afford a spiro architecture, (ii) replacement of two non-geminal Cl atoms to give ansa derivatives, (iii) intermolecular reactions between Cl atoms of phosphazene rings to yield bino compounds, or (iv) intermolecular condensation reactions to afford cycloliner or cyclomatrix polymers (Dez *et al.*, 1999; Mathew *et al.*, 2000).

To the best of our knowledge, until now, the reaction of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ with $\{1-[N-(1-(2\text{-hydroxynaphthylmethyl})\text{amino-methylidene})]-2(1H)\text{-naphthalenone}\}$ has only been investigated by our group (İlter *et al.*, 2004). In contrast to our expectations, the resulting reaction gave only the novel spiro phosphazene derivative, (I), instead of ansa or bino phosphazene architectures.

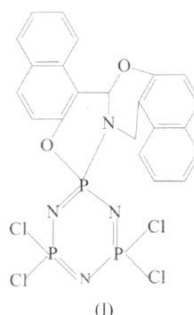
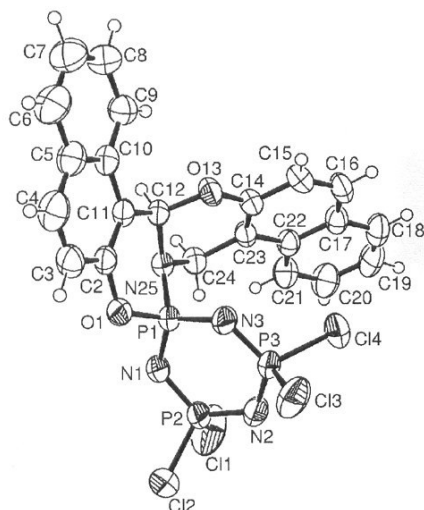
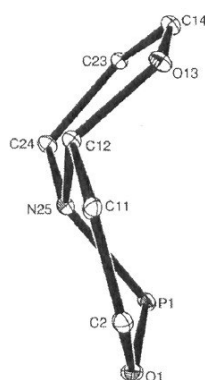


Fig. 1 shows the molecular structure of (I) with the atomic numbering scheme. The phosphazene ring (A) is not planar, with a total puckering amplitude of $Q_T = 0.127(3)\text{ Å}$ (Cremer & Pople, 1975). Atoms N1, N2 and N3 are displaced from the

**Figure 1**

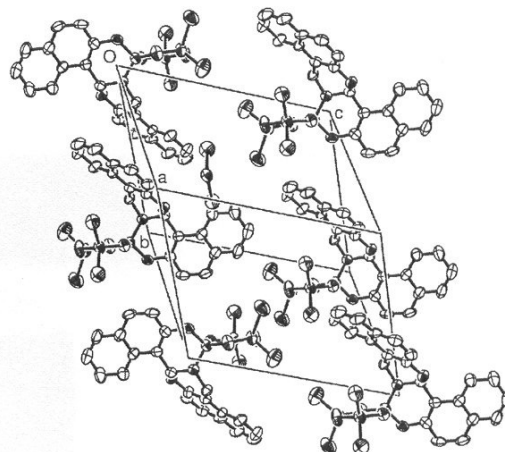
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title molecule, with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Figure 2**

The conformation of the bicyclic system in (I). The substituents have been omitted for clarity.

plane through the P atoms by $-0.007(4)$, $-0.114(4)$ and $0.136(4)$ Å, respectively. As expected, the naphthalene rings are planar. Ring B (P1/O1/C2/C11/C12/N25) and ring C (C12/O13/C14/C23/C24/N25) are not planar, with total puckering amplitudes of $0.455(3)$ and $0.468(3)$ Å, respectively. The bicyclic system made up of rings B and C has a highly irregular conformation (Fig. 2), probably because of the bulky naphthalene rings surrounding rings B and C on both sides.

In the bicyclic system, the maximum separations are P1...O13 [$3.293(4)$ Å] and O1...C14 [$4.601(4)$ Å]. All P...P distances are in the range $2.715(2)$ – $2.779(2)$ Å. The sum of the bond angles around atom N25 (346.7°) shows a change in the hybridization of atom N25 from trigonal planar towards pyramidal. Hence, atom N25 may represent a stereogenic centre. The pyramidal configuration of N25 may depend strongly on the conformation of the bicyclic system (Fig. 2). Furthermore, atom C12 has four different attachments and thus it is also a stereogenic centre of the molecule.

**Figure 3**

A packing diagram of (I). H atoms have been omitted.

In the phosphazene ring, the P–N bond lengths are in the range $1.554(3)$ – $1.607(3)$ Å, exhibiting an irregular variation and showing (Table 1) double-bond character. However, the exocyclic P1–N25 bond [$1.650(3)$ Å] is at the lower limit of the single-bond length. In phosphazene compounds, the P–N and P=N bonds are generally in the ranges 1.628 – 1.691 and 1.571 – 1.604 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987). The shortening in the P1–N25 [$1.650(3)$ Å] bond is probably due to electron transfer from atom N25 to the phosphazene ring.

In the phosphazene ring, the endocyclic N1–P1–N3 angle [$115.0(2)^\circ$] is decreased and the exocyclic O1–P1–N25 angle [$101.0(1)^\circ$] is not changed, with electron donation and withdrawal by the substituents, relative to the 'standard' compound $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971). In the latter compound, the corresponding angles are 118.3 , 118.5 , 101.2 and 101.6° , respectively.

The P1–N3–P3, P3–N2–P2 and P2–N1–P1 angles are $123.1(2)$, $119.2(2)$ and $121.9(2)^\circ$, respectively; P1–N3–P3 is increased while P3–N2–P2 is decreased, with electron donation and withdrawal by the N_3P_3 ring (Kılıç *et al.*, 1996). They can be compared with the average value reported for $N_3P_3Cl_6$, viz. $121.4(3)^\circ$.

As can be seen from the packing diagram (Fig. 3), the molecules are elongated parallel to the (110) plane and stacked along the *b* axis. Dipole–dipole and van der Waals interactions are also effective in the molecular packing.

Experimental

{1-[N-(1-(2-Hydroxynaphthylmethyl)aminomethylidene)]-2(1*H*)-naphthalenone} (1.65 g, 5.00 mmol) in dry tetrahydrofuran (THF, 100 ml) was added slowly to K_2CO_3 (0.69 g, 5.00 mmol), with stirring and refluxing, and with argon passing over the reaction mixture, at 253 K. After 0.5 h, the mixture was allowed to reach ambient temperature and $N_3P_3Cl_6$ (1.74 g, 5.00 mmol) in dry THF (50 ml) was added with stirring. The mixture was refluxed for 2 h, the precipitated salts were filtered off and the solution was evaporated under reduced pressure. The oily residue was crystallized from *n*-heptane (m.p. 491 K; yield 1.39 g, 46%).

Crystal data

$C_{22}H_{15}Cl_4N_4O_2P_3$
 $M_r = 602.09$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 9.6154(7) \text{ \AA}$
 $b = 11.5957(10) \text{ \AA}$
 $c = 13.1996(15) \text{ \AA}$
 $\alpha = 66.198(8)^\circ$
 $\beta = 74.053(8)^\circ$
 $\gamma = 67.858(6)^\circ$
 $V = 1234.1(2) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$
 $D_x = 1.620 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 11\text{--}23^\circ$
 $\mu = 0.71 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293(2) \text{ K}$
 Block, colourless
 $0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 Absorption correction: none
 5079 measured reflections
 4751 independent reflections
 2645 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.024$

$\theta_{\text{max}} = 26.3^\circ$
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = 0 \rightarrow 14$
 $l = -15 \rightarrow 16$
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.050$
 $wR(F^2) = 0.148$
 $S = 0.99$
 4151 reflections
 304 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0915P)^2 + 0.0022P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.94 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.37 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$).

N25—P1	1.650 (3)	P3—N3	1.554 (3)
Cl2—P2	2.0124 (17)	P3—N2	1.566 (4)
Cl1—P2	1.9441 (19)	P3—Cl4	1.9809 (14)
P1—O1	1.572 (3)	P3—Cl3	2.0037 (17)
P1—N1	1.592 (3)	P2—N1	1.563 (3)
P1—N3	1.607 (3)	P2—N2	1.582 (3)
O1—P1—N1	107.21 (17)	Cl4—P3—Cl3	101.02 (7)
O1—P1—N3	108.41 (16)	N1—P2—N2	120.23 (17)
N1—P1—N3	115.03 (17)	N1—P2—Cl1	110.53 (17)
O1—P1—N25	101.03 (14)	N2—P2—Cl1	107.87 (16)
N1—P1—N25	110.00 (19)	N1—P2—Cl2	107.74 (14)
N3—P1—N25	113.99 (16)	N2—P2—Cl2	107.75 (17)
N3—P3—N2	119.38 (17)	Cl1—P2—Cl2	100.98 (9)
N3—P3—Cl4	110.46 (13)	C2—O1—P1	120.8 (2)
N2—P3—Cl4	108.02 (15)	P2—N1—P1	121.88 (19)
N3—P3—Cl3	108.08 (14)	P3—N3—P1	123.1 (2)
N2—P3—Cl3	108.30 (18)	P3—N2—P2	119.19 (19)

The large difference between the numbers of independent and refined reflections is probably due to the fact that most of the reflections were weak, as a result of the crystal quality. H atoms were positioned geometrically at distances of 0.93 (Csp²—H) and 0.97 $\text{\AA}$ (Csp³—H) from the carrier atoms; a riding model was used during the refinement process. The $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values were constrained to be $1.2U_{\text{eq}}$ of the carrier atom.

Data collection: CAD-4 EXPRESS (Enraf-Nonius, 1994); cell refinement: CAD-4 EXPRESS; data reduction: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of the CAD-4 diffractometer and the financial support of this work by the Scientific and Technical Research Council of Turkey (grants DPT/TBAG1), and Ankara University, Scientific Research Unit (grant No. BAP-2001-07-05-064).

References

- Allen, C. W. (1991). *Chem. Rev.* **91**, 119–135.
 Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
 Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
 Chandrasekhar, V. & Nagendran, S. (2001). *Chem. Soc. Rev.* **30**, 193–203.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Dez, I., Mitjaville, J. L., Grützmaier, H., Gramlich, V. & de Jaeger, R. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1673–1684.
 Enraf-Nonius (1994). CAD-4 EXPRESS. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). XCAD4. University of Marburg, Germany.
 İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* In the press.
 Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom. Chem.* **7**, 249–256.
 Mathew, D., Nair, C. P. R. & Ninan, K. N. (2000). *Polym. Int.* **49**, 48–56.
 Shaw, R. A. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 1063–1097.
 Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.

4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-(propylene-
dioxydi-*o*-phenylenediimino)-
2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazeneBarış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^{a*} Selen Bilge,^b Bilgehan
Özgüç^b and Zeynel Kılıç^b^aHacettepe University, Department of Physics, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, and^bAnkara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Received 3 March 2004

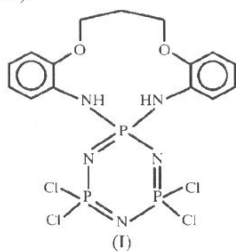
Accepted 23 March 2004

Online 11 May 2004

The title compound, C₁₅H₁₆Cl₄N₅O₂P₃, is a cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether with a spiro-cyclic 12-membered macrocyclic ligand containing two ether O and two N atoms; the phosphazene ring is nearly planar. In the macrocyclic ring, there is a four-center (trifurcate) N—H...O/N—H...N hydrogen bond. The relative inner-hole size of the macrocycle is estimated as approximately 0.95 Å.

Comment

N₃P₃Cl₆ is the standard compound for trimeric phosphazene derivatives. It has potential use in the preparation of novel small organocyclophosphazenes and high polymeric phosphazene derivatives with inorganic backbones and various side groups (Allcock *et al.*, 1992; Olshavsky & Allcock, 1995; Hökelek *et al.*, 1996).



The structures of organic, inorganic or organometallic side groups are highly effective in determining the specific physical and chemical properties of phosphazene polymers (Allcock *et al.*, 1987, 1996). Some of the polymeric phosphazene derivatives may be useful as high refractive index glasses (Olshavsky & Allcock, 1995), ferroelectric and non-linear optical polymers (Dembek *et al.*, 1991; Allcock *et al.*, 1995), liquid crystalline materials (Allcock & Kim, 1991) and biomedical materials (Cohen *et al.*, 1990).

The crystal structure of N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971) and of a few of its derivatives with bulky phenoxy groups have been reported.

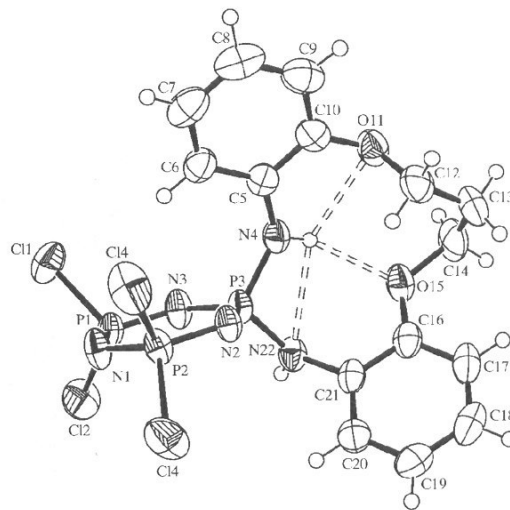


Figure 1

An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title molecule with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and broken lines indicate hydrogen bonds.

In the literature, there are a limited number of reports on the structures of the cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ethers (Yıldız *et al.*, 1999; Brandt *et al.*, 1999, 2001; Bartsch *et al.*, 2002).

Two kinds of compounds are expected to be formed from the reaction of N₃P₃Cl₆ with propylene glycol bis(2-amino-phenyl ether), namely spiro- and ansa-cyclophosphazenic lariat ethers. However, only the spiro-cyclic 12-membered macrocyclic ligand, (I), has been isolated, which is a new class of macrocyclic multidentate ligand where the macrocycle and the phosphazene rings are linked, forming a novel structure.

The title compound, (I), may be a potential ion-selective reagent for lithium and transition metal cations. The structure determination of (I) was carried out in order to estimate the inner-hole size of the macrocyclic ring and to understand the influence of the highly hindered macrocyclic ring on the structure of the cyclic trimeric phosphazene. The macrocyclic ring (Fig. 1) includes two ether O and two N atoms. The intramolecular distances P3...C13 [5.222 (3) Å], C10...C21 [5.123 (4) Å], N4...O11 [2.730 (4) Å], N4...O15 [2.891 (4) Å], N22...O11 [4.712 (4) Å] and N22...O15 [2.729 (4) Å] may indicate the inner-hole size of the macrocyclic ring. The least-squares plane defined by atoms N4, N22, O11 and O15 has maximum deviations of 0.145 (2), −0.122 (2), −0.080 (2) and 0.070 (2) Å, respectively.

The relative inner-hole size of the macrocyclic ring is estimated as approximately 0.95 Å, taking into account the best least-squares plane defined by atoms N4, N22, O11 and O15, and the trifurcate hydrogen bond in the macrocycle, using the 'modified covalent radii' of Nsp² (0.66 Å) and Osp³ (0.76 Å) atoms (Goodwin *et al.*, 1982; Adam *et al.*, 1983; Drummond *et al.*, 1982). The macrocycle is contracted by a trifurcate N—H...O/N—H...N hydrogen bond, with the central part of the macrocycle being occupied by the trifurcate hydrogen bond.

The phosphazene ring is nearly planar. The P–N bonds are in the range 1.552 (2)–1.604 (2) Å and have a regular variation with the distance from atom P3 in the ring: P3–N3 $\approx$ P3–N2 > P1–N3 $\approx$ P2–N2 < P1–N1 $\approx$ P2–N1. The P–N bonds of the phosphazene ring (Table 1) have double-bond character. On the other hand, the P–N bonds of the macrocycle are near the lower limit of the single-bond-length range. In phosphazene derivatives, the P–N single and double bonds are generally in the ranges 1.628–1.691 and 1.571–1.604 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987). The shortening in the P–N bonds of the macrocycle may be due to electron release from the N atoms of the macrocycle to the phosphazene ring.

In the phosphazene ring, for the angles nearest the macrocycle, *viz.* endocyclic α (N2–P3–N3) of 114.6 (1)° and exocyclic α' (N4–P3–N22) of 103.3 (1)°, α is decreased while α' is increased with increasing electron supply and repulsions of the substituents relative to the N₃P₃Cl₆ standard compound. The β (P2–N2–P3) and β (P1–N3–P3) angles change considerably and seem to increase with increasing electron supply to the N₃P₃ ring (Kılıç *et al.*, 1996). In (I), β (P2–N2–P3) $\approx$ β (P1–N3–P3) > β (P1–N1–P2); the α angle is significantly smaller and the α' angle a little larger than the corresponding values [118.3 (2) and 101.2 (1)°, respectively] in the N₃P₃Cl₆ standard compound, but the β angles [123.3 (1) and 123.2 (1)°] are larger than the reported value [121.4 (3)°] in the N₃P₃Cl₆ standard compound (Bullen, 1971).

On the other hand, the α angle is larger than the corresponding value of 109.2 (4)° in [N₃P₃Cl₄(NPPH₃)₂] (Fincham *et al.*, 1986), but not significantly different from the values of 114.4 (1) and 114.5 (2)° in [N₃P₃Cl₅(NPPH₃)] (Fincham *et al.*, 1986) and [N₃P₃Cl₄Ph(PPh₂)] (Allcock *et al.*, 1990), and a little smaller than the α values of 115.8 (1), 115.1 (1) and 115.8 (1)° in N₃P₃Cl₂[(OC₆H₃)(NO₂)CH₂(OC₆H₃)(NO₂)(Ph₂)] (Hökelek *et al.*, 2001), [N₃P₃Cl₅(OC₆H₂-2,6-'Bu₂-4-Me)] (Hökelek *et al.*, 1999) and [N₃P₃Cl₅(OC₆H₂-2,4,6-'Bu₃)] (Kılıç *et al.*, 1996), respectively. In (I), the macrocycle releases electrons to the N₃P₃ ring, as seen for one of the NPPH₃ groups in

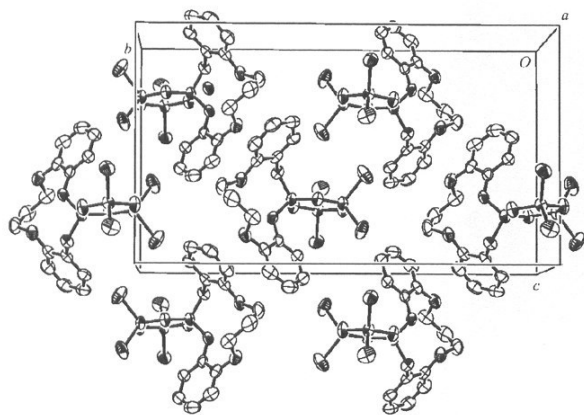


Figure 2
Packing diagram of (I).

[N₃P₃Cl₄(NPPH₃)₂] (Fincham *et al.*, 1986); the NPPH₃ group is known to be a very strong electron-releasing group in phosphazene chemistry.

In the macrocycle, there is a four-center (trifurcate) N–H...O/N–H...N hydrogen bond (Table 2). The Cremer & Pople (1975) total puckering amplitude for the macrocycle is $Q_T = 1.602$ (4) Å and the torsion angles (Table 1) have the sequence $-ap, +ap, +sp, -sc, +ap, -sc, -sc, -sc, +ap, +sp, -ac$ and $+sc$ (*sp* denotes synperiplanar, *sc* synclinal and *ap* antiperiplanar), corresponding to the P3–N4, ..., N22–P3 bond sequence. The conformation of the macrocyclic ring is conditioned by the three hydrogen bonds (Fig. 1) and the planarity of the two benzo-fused N–C–C–O systems.

As can be seen from the packing diagram (Fig. 2), the macrocyclic rings are elongated approximately parallel to the (0 $\frac{1}{2}$ 1) planes and stacked along the *a* axis. Dipole–dipole and van der Waals interactions are also effective in the molecular packing.

Experimental

A solution of N₃P₃Cl₆ (2.5 g, 7.18 mmol) in acetonitrile (100 ml) was added dropwise to a mixture of propylene glycol bis(2-aminophenyl ether) (1.85 g, 7.20 mmol) and NEt₃ (3.63 g, 35.9 mmol) in acetonitrile (50 ml) at 263 K over a period of 1 h. After the mixture had been allowed to reach ambient temperature, stirring was continued for 26 h with argon being passed over the reaction mixture. The precipitated amine hydrochloride was filtered off and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in benzene (20 ml) and subjected to column chromatography (silica gel 40 g, eluting with benzene) and crystallized from benzene–dichloromethane (2:1) (m.p. 467 K; yield 2.53 g, 66%).

Crystal data

C₁₅H₁₆Cl₄N₅O₂P₃
 $M_r = 533.04$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 7.7094$ (6) Å
 $b = 22.404$ (2) Å
 $c = 12.6960$ (14) Å
 $\beta = 93.751$ (7)°
 $V = 2188.2$ (4) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.618$ Mg m^{−3}
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 10$ –15°
 $\mu = 0.78$ mm^{−1}
 $T = 293$ (2) K
 Block, colorless
 $0.40 \times 0.25 \times 0.25$ mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4
 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 4703 measured reflections
 4385 independent reflections
 3132 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.022$

$\theta_{max} = 26.3^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 9$
 $k = -27 \rightarrow 0$
 $l = -15 \rightarrow 15$
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$
 $wR(F^2) = 0.110$
 $S = 1.02$
 4385 reflections
 322 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0525P)^2 + 1.1216P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.39$ e Å^{−3}
 $\Delta\rho_{min} = -0.38$ e Å^{−3}

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

P3–N2	1.603 (2)	P1–N3	1.559 (2)
P3–N3	1.604 (2)	P1–N1	1.583 (2)
P3–N22	1.635 (3)	P2–N2	1.552 (2)
P3–N4	1.636 (3)	P2–N1	1.579 (2)
N2–P3–N3	114.57 (12)	N3–P1–N1	119.53 (12)
N2–P3–N22	112.02 (13)	N2–P2–N1	119.83 (12)
N3–P3–N22	106.58 (13)	P2–N2–P3	123.30 (13)
N2–P3–N4	107.80 (13)	P1–N3–P3	123.22 (14)
N3–P3–N4	112.01 (14)	P2–N1–P1	119.43 (14)
N22–P3–N4	103.33 (13)		
N4–P3–N22–C21	75.1 (3)	C10–O11–C12–C13	169.3 (3)
P3–N22–C21–C16	–87.3 (3)	O11–C12–C13–C14	–52.3 (5)
C12–O11–C10–C5	–89.9 (3)	C16–O15–C14–C13	–70.4 (5)
N4–C5–C10–O11	2.4 (4)	C12–C13–C14–O15	–39.9 (6)
C14–O15–C16–C21	173.5 (3)	C10–C5–N4–P3	151.0 (2)
N22–C21–C16–O15	2.9 (4)	N22–P3–N4–C5	–159.1 (2)

Atom H20 was positioned geometrically at a distance of 0.93 Å from the parent C20 atom; a riding model was used during the refinement process. The remaining H atoms were located in a difference synthesis and were refined isotropically [C–H = 0.87 (4)–0.97 (3) Å, N–H = 0.79 (3)–0.863 (19) Å and CH₂ C–H = 0.88 (5)–0.97 (3) Å].

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1994); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of a CAD-4 diffractometer and the financial support of this work under grant DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey and Ankara University, Scientific Research Unit (grant No. BAP-2001-07-05-064).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: NA1648). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4645–4651.
- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3521–3532.
- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3549–3559.
- Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 2734–2739.
- Allcock, H. R. & Kim, C. (1991). *Macromolecules*, **24**, 2846–2851.
- Allcock, H. R., Mang, M. N., McDonnell, G. S. & Parvez, M. (1987). *Macromolecules*, **20**, 2060–2067.
- Allcock, H. R., Manners, I., Mang, M. N. & Parvez, M. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 522–529.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Bartsch, R. A., Lee, E. K., Chun, S., Elkarim, N., Brandt, K., Parwollik-Czomperlik, I., Siwy, M., Lach, D. & Silberring, J. (2002). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 442–448.
- Brandt, K., Parwollik-Czomperlik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R. A., Davies, D. B. & Bartsch, R. A. (1999). *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **35**, 281–289.
- Brandt, K., Seliger, P., Grzejdzak, A., Bartczak, T. J., Kruszynski, R., Lach, D. & Silberring, J. (2001). *Inorg. Chem.* **40**, 3704–3710.
- Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
- Cohen, S., Bano, W. C., Visscher, K. B., Chow, M., Allcock, H. R. & Langer, R. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7832–7833.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- Dembek, A. A., Kim, C., Allcock, H. R., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W. (1991). *Macromolecules*, **24**, 1000–1010.
- Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3923–3927.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L. S. & Shaw, R. A. (1986). *Acta Cryst. B* **42**, 462–472.
- Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3261–3264.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Hökelek, T., Dal, H. & Kılıç, Z. (2001). *Acta Cryst. E* **57**, o1063–o1066.
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z. & Yıldız, M. (1996). *Acta Cryst. C* **52**, 3243–3246.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Bilge, S. (1999). *Acta Cryst. C* **55**, 381–383.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom Chem.* **7**, 249–256.
- Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R. (1995). *Macrocycles*, **28**, 6188–6197.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (1999). *J. Mol. Struct.* **510**, 227–235.

**4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-
3-(6-methylpyridin-2-yl)spiro-
[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-
(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene)]**

Barış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^{a*} Hakan Dal,^b Yasemin Süzen^b and Zeynel Kılıç^c

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey,

^bDepartment of Chemistry, Anadolu University, Eskişehir, Turkey, and ^cDepartment of Chemistry, Ankara University, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Received 25 May 2004

Accepted 6 July 2004

Online 11 August 2004

The title compound, C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃, is a phosphazene derivative with a bulky substituted spirocyclic ring. The C₃NPO spirocyclic ring has a twist-boat conformation, while the phosphazene ring has a very flattened boat conformation.

Comment

The structures of derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene, N₃P₃Cl₆, with different substituents have been the subject of much interest in our laboratory, and our group has investigated some of the bulky substituted phosphazene derivatives (Tercan, Hökelek, Bilge, Özgüç & Kılıç, 2004; Tercan, Hökelek, Bilge, Natsagdorj *et al.*, 2004; Kılıç *et al.*, 1996). N₃P₃Cl₆, the standard compound for trimeric phosphazene derivatives, has been used in the preparation of novel small organocyclophosphazenes and polyorgano-phosphazenes (Allcock *et al.*, 1992; Olshavsky & Allcock, 1995). The structures of organic, inorganic or organometallic substituents are highly effective in determining the specific physical and chemical properties of phosphazene and polyphosphazene derivatives (Allcock *et al.*, 1996; Dembek *et al.*, 1991).

The reactions of N₃P₃Cl₆ with multidentate ligands afford spiro, ansa, bino and spiro-ansa phosphazene architectures (Dez *et al.*, 1999; Mathew *et al.*, 2000; Tercan, Hökelek, Bilge, Natsagdorj *et al.*, 2004). Recently, the stereogenic properties of dispirophosphazenes have been investigated crystallographically and *via* ³¹P NMR spectroscopy (Coles *et al.*, 2004). The crystal structures of N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971) and a few of its derivatives with bulky N/O groups have been reported (Tercan, Hökelek, Işıklan *et al.*, 2004). To the best of our knowledge, until now, the reactions of N₃P₃Cl₆ with *N*-(2-hydroxyphenylmethyl)amino]-6-methylpyridine have only been investigated by our group. In contrast to our expectations, the resulting reaction led to the formation of only a

novel spirophosphazene derivative, namely the title compound, (I), instead of ansa or bino phosphazene architectures.

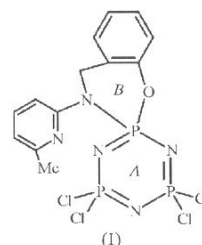


Fig. 1 shows the molecular structure of (I), with the atomic numbering scheme. The phosphazene ring (A) is not completely planar, having a total puckering amplitude, Q_T , of 0.078 (2) Å (Cremer & Pople, 1975) and a flattened boat form [Fig. 2(a); $\varphi = 64.3$ (16)° and $\theta = 96.1$ (16)°]. Ring A has local mirror symmetry, with an axis passing through atoms N1 and P3, as can be deduced from the torsion angles (Table 1). The six-membered P3/N4/C7/C8/C13/O1 ring (B) has a total puckering amplitude of 0.480 (2) Å (Cremer & Pople, 1975) and a twist-boat form [Fig. 2(b); $\varphi = 138.6$ (4)° and $\theta = 104.4$ (14)°]. The sum of the bond angles around atom N4 [359.6 (2)°] shows that the configuration of this ring is planar.

In ring A, the P–N bond lengths are in the range 1.558 (3)–1.584 (3) Å and have a regular dependence on the distance from atom P3 in the ring, such that P3–N3 $\simeq$ P3–N2 > P1–N1 $\simeq$ P2–N1 > P2–N2 $\simeq$ P1–N3. The P–N bonds of the phosphazene ring (Table 1) have double-bond character. However, the exocyclic P3–N4 bond [1.642 (3) Å] is at the lower limit for a single bond. In phosphazene compounds, P–N single and double bonds are generally in the ranges 1.628–1.691 and 1.571–1.604 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987). The shortness of the P3–N4 bond in (I) indicates that electron release has occurred from the lone pairs of electrons of atom N4 to the phosphazene ring.

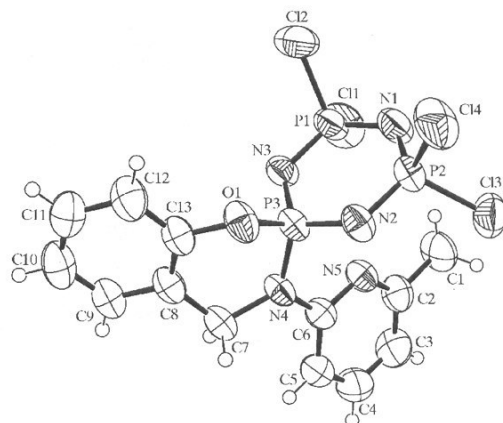


Figure 1
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

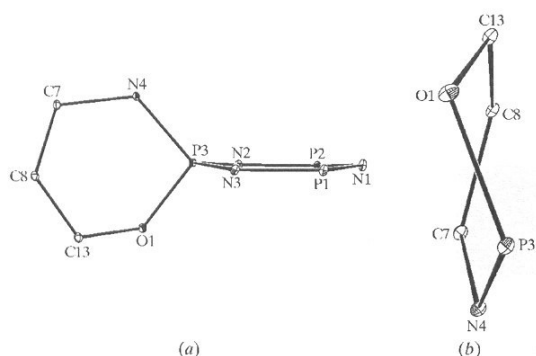


Figure 2
The conformations of (a) the spirocyclic system and (b) the six-membered N/O ring in (I). The substituents have been omitted for clarity.

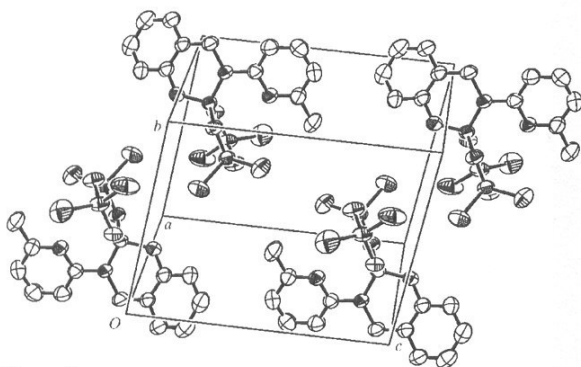


Figure 3
A packing diagram of (I).

In the phosphazene ring, the endocyclic N2–P3–N3 angle [116.45 (14)°] is smaller than and the exocyclic O1–P3–N4 angle [101.66 (13)°] is almost the same as those of the 'standard' compound N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971); these values are consistent with electron donation and withdrawal by the substituents in (I). In N₃P₃Cl₆, the corresponding angles are 118.3 (2)–118.5 (3) and 101.2 (1)–101.6 (1)°, respectively. The P2–N2–P3 and P3–N3–P1 bond angles in (I) are in the range 122.13 (18)–122.24 (17)°, while the P1–N1–P2 angle [119.66 (19)°] is decreased as a result of electron donation and withdrawal by the N₃P₃ ring (Kılıç *et al.*, 1996). These values are comparable to the mean value reported for N₃P₃Cl₆, viz. 121.4 (3)°.

As can be seen from the packing diagram (Fig. 3), the molecules are elongated parallel to the *c* axis and stacked along the *a* axis. Dipole–dipole and van der Waals interactions are also effective in the molecular packing.

Experimental

For the preparation of the title compound, *N*-[(2-hydroxyphenylmethyl)amino]-6-methylpyridine (2.45 g, 11.4 mmol) in dry benzene (50 ml) was added slowly to a solution of N₃P₃Cl₆ (3.98 g, 11.4 mmol) and triethylamine (4.78 ml, 34.5 mmol) with stirring and refluxing at 253 K. After 30 min, the mixture was allowed to reach ambient temperature. The mixture was refluxed for 30 h, and then the precipitated salts were filtered off and the solution evaporated under reduced pressure. The oily residue was crystallized from tetrahydrofuran/light petroleum (1:1) (m.p. 475 K; yield 5.58 g, 60%).

pitated salts were filtered off and the solution evaporated under reduced pressure. The oily residue was crystallized from tetrahydrofuran/light petroleum (1:1) (m.p. 475 K; yield 5.58 g, 60%).

Crystal data

C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃
 $M_r = 488.99$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 8.9834$ (1) Å
 $b = 9.5110$ (2) Å
 $c = 11.9857$ (2) Å
 $\alpha = 82.131$ (2)°
 $\beta = 87.598$ (1)°
 $\gamma = 81.992$ (2)°
 $V = 1004.26$ (3) Å³

$Z = 2$
 $D_x = 1.617$ Mg m⁻³
 Cu $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 11$ –23°
 $\mu = 7.76$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Prism, colourless
 0.40 × 0.25 × 0.20 mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 Absorption correction: ψ scan (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0.146$, $T_{\max} = 0.212$
 4003 measured reflections
 3909 independent reflections
 2661 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.031$
 $\theta_{\max} = 74.2^\circ$
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -11 \rightarrow 0$
 $l = -14 \rightarrow 14$
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$
 $wR(F^2) = 0.166$
 $S = 1.02$
 3274 reflections
 236 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1278P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.44$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.37$ e Å⁻³
 Extinction correction: SHELXL97
 Extinction coefficient: 0.088 (6)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

O1–C13	1.406 (4)	P2–N1	1.573 (3)
O1–P3	1.576 (2)	P1–N3	1.558 (3)
P3–N2	1.582 (3)	P1–N1	1.576 (3)
P3–N3	1.584 (3)	N4–C6	1.408 (4)
P3–N4	1.642 (3)	N4–C7	1.494 (4)
P2–N2	1.565 (3)		
C13–O1–P3	120.0 (2)	N3–P1–N1	119.54 (15)
O1–P3–N2	103.82 (14)	C6–N4–C7	116.4 (3)
O1–P3–N3	108.64 (16)	C6–N4–P3	120.3 (2)
N2–P3–N3	116.45 (14)	C7–N4–P3	122.9 (2)
O1–P3–N4	101.66 (13)	P1–N3–P3	122.24 (17)
N2–P3–N4	112.85 (15)	P2–N1–P1	119.66 (19)
N3–P3–N4	111.88 (14)	P2–N2–P3	122.13 (18)
N2–P2–N1	119.49 (16)		
N1–P1–N3–P3	–1.4 (3)	N3–P1–N1–P2	–4.5 (3)
N2–P3–N3–P1	6.5 (3)	N1–P2–N2–P3	0.4 (3)
N2–P2–N1–P1	5.0 (4)	N3–P3–N2–P2	–6.0 (3)

H atoms were positioned geometrically at distances of 0.93 (CH), 0.96 (CH₂) and 0.97 Å (CH₃) from the parent C atoms; a riding model was used during the refinement process. The $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values were constrained to be 1.2 (1.5 for methyl) times U_{eq} of the carrier atom.

Data collection: CAD-4 EXPRESS (Enraf-Nonius, 1994); cell refinement: CAD-4 EXPRESS; data reduction: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of the diffractometer and the financial support of this work under grant No. DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey, and Anadolu University, Commission of Scientific Research Projects (grant No. 031032).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: OB1184). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2549–2559.
- Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 2734–2739.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
- Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Şahin, Ş., Uslu, A. & Yeşilot, S. (2004). *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 657–661.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
- Dembek, A. A., Kim, C., Allcock, H. R., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W. (1991). *Macromolecules*, **24**, 1000–1010.
- Dez, I., Mitjaville, J. L., Grützmacher, H., Gramlich, V. & de Jaeger, R. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1673–1684.
- Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom Chem.* **7**, 249–256.
- Mathew, D., Nair, C. P. R. & Ninan, K. N. (2000). *Polym. Int.* **49**, 48–56.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R. (1995). *Macrocycles*, **28**, 6188–6197.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş. & Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o795–o797.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Özgüç, B. & Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, o381–o383.
- Tercan, B., Hökelek, T., Işıklan, M., İlter, E. E. & Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o971–o973.

4,4,6,6-Tetrachloro-1',3'-[2,2'-(3-oxapentane-1,5-dioxy)dibenzyl]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphos-
phazene-2-spiro-2'-1,3,2-diazaphospholane
benzene hemisolvateBarış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^{a*}
Selen Bilge,^b Şemsay Demiriz^b
and Zeynel Kılıç^b^aHacettepe University, Department of Physics,
06800 Beytepe, Ankara, Turkey, and ^bAnkara
University, Department of Chemistry, 06100
Tandoğan, Ankara, TurkeyCorrespondence e-mail:
merzifon@hacettepe.edu.tr

Key indicators

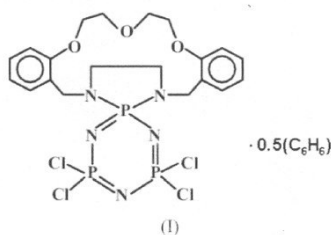
Single-crystal X-ray study
 $T = 293\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.009\text{ Å}$
 R factor = 0.067
 wR factor = 0.197
Data-to-parameter ratio = 15.3For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_3 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, is a novel crypta-phosphazene derivative containing three ether O and two N atoms in the macrocycle. The cavity radius of the macrocycle is estimated to be approximately 1.52 Å. The benzene solvent molecule lies on a crystallographic twofold rotation axis.

Comment

Condensation reactions between hexachlorocyclo-triposphazene, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, and dibenzo-diaza crown ethers have been studied recently (İlter *et al.*, 2004; Bilge, Kılıç, Çaylak & Hökelek, 2004). Chlorophosphazenes have been a useful class of molecules, preparing the way for other substituted phosphazene frameworks. Furthermore, dibenzo-diaza crown ethers are also a very important family of compounds for transition metal ion recognition (Bilge, Kılıç, Hökelek & Erdoğan, 2004).

Cyclophosphazene derivatives are considered to be on the boundary between inorganic and organic chemistry and have been reviewed several times over the years (Shaw, 1980; Allen, 1991; Chandrasekhar & Nagendran, 2001). $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ has potential use in the synthesis of small organocyclo-phosphazenes and polymeric phosphazene derivatives with inorganic backbones and various side groups (Olshavsky & Allcock, 1995). The structures of organic, inorganic or organometallic side groups play an important role in the determination of the physical and chemical properties of phosphazene polymers (Allcock *et al.*, 1996). Some of these phosphazenes may be used in the preparation of high refractive index glasses, ferroelectric and non-linear optical polymers, and liquid crystalline and biomedical materials (Olshavsky & Allcock, 1995; Dembek *et al.*, 1991; Allcock & Kim, 1991; Cohen *et al.*, 1990).



Two kinds of compounds are expected to be formed from the reaction of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ with dibenzo-diaza crown ethers, *viz.* spiro- and bino-cyclophosphazene derivatives. However, only the title spiro-cyclic 18-membered crypta-phosphazene, (I), has been isolated. This represents a new class of macrocyclic

Received 28 June 2004
Accepted 13 July 2004
Online 24 July 2004

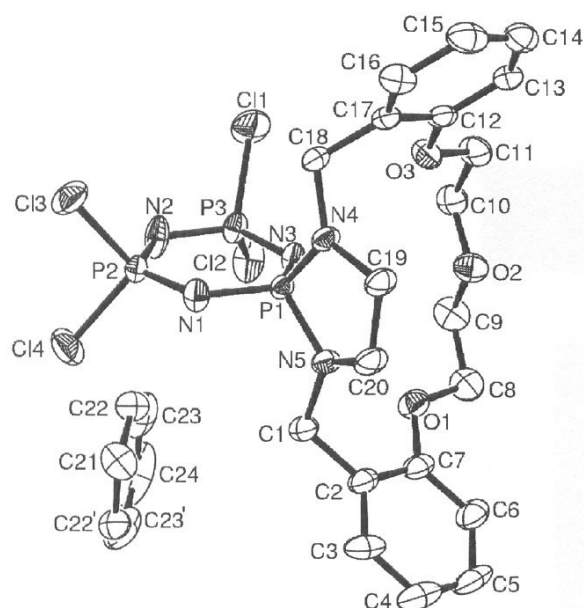


Figure 1

A view of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms have been omitted. Atoms labelled with a prime are related to unprimed atoms by the symmetry operation $(-x, y, \frac{1}{2} - z)$.

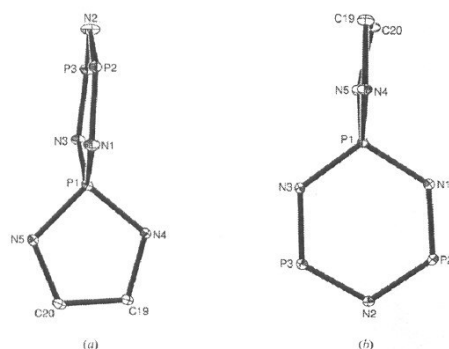


Figure 2

The conformations of (a) the phosphazene ring A and (b) the five-membered ring B in (I). Substituents have been omitted for clarity.

multidentate ligand, where the macrocycle and the phosphazene rings are linked, forming a novel structure. The crystal structure determination of (I) was carried out in order to estimate the cavity size of the macrocyclic ring and to understand the influence of the highly hindered macrocyclic ring on the structure of the cyclic trimeric phosphazene.

The macrocyclic ring of (I) (Fig. 1) contains three ether O and two N atoms. The intramolecular distances C7...C17 [7.114 (3)], C2...C12 [6.987 (4)], P1...C9 [4.778 (4)], N4...O1 [4.745 (4)], N4...O2 [4.490 (4)], N5...O2 [4.236 (4)] and N5...O3 [4.386 (3) Å] may be indicative of the cavity size of the macrocyclic ring. The least-squares plane defined by atoms N4, N5, O1, O2 and O3 has a maximum deviation of

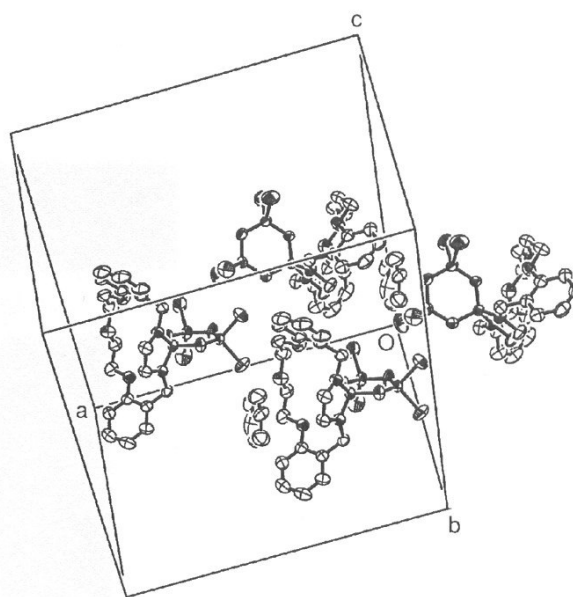


Figure 3

A partial packing diagram for (I). H atoms have been omitted.

0.011 (4) Å for atom O2. Taking this mean plane into account, and using the 'modified covalent radii' of the Nsp^2 (0.66 Å) and Osp^3 (0.76 Å) atoms (Goodwin *et al.*, 1982; Adam *et al.*, 1983; Drummond *et al.*, 1982), the macrocyclic cavity radius of (I) is estimated to be approximately 1.52 Å.

The phosphazene ring A is not planar (Fig. 2a), with a total puckering amplitude of $Q_T = 0.107$ (3) Å (Cremer & Pople, 1975). A non-crystallographic mirror plane passes through atoms P2 and N3, as can be deduced from the torsion angles (Table 1). Atoms N1, N2 and N3 are displaced from the plane through the P atoms by 0.023 (4), 0.034 (5) and 0.144 (4) Å, respectively. The five-membered ring B, spiro-fused to ring A, is not planar (Fig. 2b); the maximum deviation from the least-squares plane is 0.145 (6) Å for atom C20.

For the macrocyclic ring, the total puckering amplitude is $Q_T = 2.188$ (5) Å. The torsion angles of the macrocycle (Table 1) have the sequence $+ap, -ap, +sc, -sp, +ap, +ap, -sc, -ap, -ap, +sc, -ap, +ap, +sp, -sc, +ap$ and $+ap$ (sp is synperiplanar, sc is synclinal and ap is antiperiplanar), corresponding to the P1–N4...N5–P1 bond sequence. The conformation of the macrocyclic ring is influenced by the planarity of C2–C7/O1 and C12–C17/O3, and by the nonplanarity of the five-membered ring.

All P...P distances in (I) are in the range 2.700 (3)–2.813 (3) Å. The sums of the bond angles around atoms N4 and N5 [359.9 and 356.1°] indicate trigonal planar geometry. This is in contrast with our observations on a similar cryptaphosphazene compound, where the five-membered ring is replaced by a six-membered ring (Ilter *et al.*, 2004). In the phosphazene ring of (I), the P–N bond lengths are in the range 1.553 (4)–1.622 (4) Å, and exhibit a regular variation

with distance from atom P1: P1–N1 $\simeq$ P1–N3 > P2–N2 $\simeq$ P3–N2 > P2–N1 $\simeq$ P3–N3.

The endocyclic N1–P1–N3 angle [111.6 (2)°] and the exocyclic N4–P1–N5 angle [95.4 (2)°] of the phosphazene ring are both smaller than in the 'standard' compound, N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971). In the latter, the corresponding angles are 118.3 and 118.5, and 101.2 and 101.6°, respectively. The substantial narrowing of the N1–P1–N3 angle may be due to the unexpectedly large electron release from atoms N4 and N5 to the phosphazene ring. The P1–N1–P2 [124.7 (2)] and P1–N3–P3 [124.0 (2)] angles are increased, while P2–N2–P3 [118.0 (2)°] is slightly decreased, with electron donation and withdrawal by the N₃P₃ ring (Kılıç *et al.*, 1996). These may be compared with the average value reported for N₃P₃Cl₆, viz. 121.4 (3)° (Bullen, 1971).

The asymmetric unit of (I) contains one-half of a benzene solvent molecule. A crystallographic twofold rotation axis passes through atoms C21 and C24. As can be seen from the packing diagram (Fig. 3), the benzene molecules fill the spaces between the macrocyclic lariat ether ligands, approximately parallel to [011]. Dipole–dipole and van der Waals interactions are effective in the molecular packing.

Experimental

A solution of N₃P₃Cl₆ (1.95 g, 5.60 mmol) in dry tetrahydrofuran (100 ml) was slowly added to a solution of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20-decahydro-2,5,8-trioxa-16,19-diazatricyclo[19.4.0.0^{9,14}]pentacosane-9,11,13,21,23,25(1)-hexaene hemihydrate (2.00 g, 2.70 mmol) and NEt₃ (1.80 g, 17.4 mmol) in dry tetrahydrofuran (75 ml). The pure title compound, (I), was obtained according to the published procedure of Bilge *et al.* (2004). The compound was crystallized from *n*-heptane (m.p. 481 K; yield 1.95 g, 56%).

Crystal data

C₂₀H₂₄Cl₄N₅O₃P₃·0.5C₆H₆
 M_r = 656.23
 Monoclinic, C₂/c
 a = 18.531 (5) Å
 b = 13.431 (3) Å
 c = 24.043 (4) Å
 β = 95.23 (2)°
 V = 5959 (2) Å³
 Z = 8

D_x = 1.463 Mg m^{−3}
 Cu $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 θ = 12–22°
 μ = 5.43 mm^{−1}
 T = 293 (2) K
 Prism, colourless
 0.40 × 0.25 × 0.25 mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 Absorption correction: none
 10 505 measured reflections
 5913 independent reflections
 3612 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 R_{int} = 0.041

θ_{max} = 74.2°
 h = 0 → 23
 k = 0 → 16
 l = −30 → 29
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ = 0.067
 $wR(F^2)$ = 0.197
 S = 1.03
 5113 reflections
 335 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1326P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.50$ e Å^{−3}
 $\Delta\rho_{min} = -1.24$ e Å^{−3}
 Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Extinction coefficient: 0.0023 (2)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

P1–N3	1.598 (4)	P3–N3	1.562 (4)
P1–N4	1.617 (4)	P3–N2	1.570 (4)
P1–N1	1.622 (4)	P2–N1	1.553 (4)
P1–N5	1.625 (4)	P2–N2	1.579 (4)
N3–P1–N4	113.1 (2)	C18–N4–P1	123.3 (3)
N3–P1–N1	111.60 (19)	C19–N4–P1	113.4 (3)
N4–P1–N1	112.1 (2)	P2–N1–P1	124.7 (2)
N3–P1–N5	112.2 (2)	P3–N3–P1	124.0 (2)
N4–P1–N5	95.43 (18)	C20–N5–C1	121.3 (4)
N1–P1–N5	111.5 (2)	C20–N5–P1	112.5 (3)
N3–P3–N2	120.3 (2)	C1–N5–P1	122.3 (3)
N1–P2–N2	119.9 (2)	P3–N2–P2	118.0 (2)
C18–N4–C19	123.2 (4)		
C9–O2–C10–C11	−179.2 (5)	C1–C2–C7–O1	2.0 (7)
O2–C10–C11–O3	−78.4 (6)	N4–P1–N5–C1	170.5 (4)
N5–P1–N4–C18	174.1 (4)	O3–C12–C17–C18	−1.1 (6)
P1–N4–C18–C17	−142.9 (4)	N4–C18–C17–C12	66.4 (6)
C10–C11–O3–C12	172.8 (4)	N3–P3–N2–P2	9.0 (5)
C11–O3–C12–C17	176.8 (4)	N1–P2–N2–P3	−3.8 (5)
N2–P2–N1–P1	3.5 (5)	C7–O1–C8–C9	−173.0 (5)
N3–P1–N1–P2	−7.5 (4)	P1–N5–C1–C2	157.2 (4)
N2–P3–N3–P1	−14.5 (5)	C7–C2–C1–N5	−68.5 (6)
N1–P1–N3–P3	12.9 (4)	C10–O2–C9–C8	−174.4 (5)
C8–O1–C7–C2	175.4 (5)	O1–C8–C9–O2	76.9 (6)

The H atoms were positioned geometrically at C–H distances of 0.93 (Csp²–H) and 0.97 Å (Csp³–H), and were refined using a riding model, with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. The deepest residual electron-density hole is 0.08 Å from atom C22. Probably due to the poor crystal quality, most of the reflections were weak. To improve the R factor, 800 reflections for which the difference between observed and calculated structure factors was 20–40% were suppressed in the refinement process.

Data collection: CAD-4 EXPRESS (Enraf–Nonius, 1994); cell refinement: CAD-4 EXPRESS; data reduction: XCAD-4 (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of the CAD-4 diffractometer and the financial support of this work under grants DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey, and Ankara University, Scientific Research Unit, grant No. BAP-2001-07-05-064.

References

- Adam, K. R., Leong, L. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4645–4651.
- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3521–3532.
- Allcock, H. R. & Kim, C. (1991). *Macromolecules*, **24**, 2846–2851.
- Allen, C. W. (1991). *Chem. Rev.* **91**, 119–135.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* In the press.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Hökelek, T. & Erdoğan, B. (2004). *J. Mol. Struct.* **691**, 85–96.
- Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
- Chandrasekhar, V. & Nagendran, S. (2001). *Chem. Soc. Rev.* **30**, 193–203.
- Cohen, S., Bano, W. C., Visscher, K. B., Chow, M., Allcock, H. R. & Langer, R. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7832–7833.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.

organic papers

- Dembek, A. A., Kim, C., Allcock, H. R., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W. (1991). *Macromolecules*, **24**, 1000–1010.
- Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3923–3927.
- Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3261–3264.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* **697**, 119–129.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom Chem.* **7**, 249–256.
- Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R. (1995). *Macrocycles*, **28**, 6188–6197.
- Shaw, R. A. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 1063–1097.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

7,11-(Butane-1,4-diylldioxydi-*o*-phenylene-dimethylene)-6,6-dichloro-4,4-bis(pyrrolidin-1-yl)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]undeca-1,3,5-trieneBarış Tercan,^a Tuncer Hökelek,^a
Orhan Büyükgüngör,^b Nuran
Asmafiliz,^c Elif Ece Ilter^c and
Zeynel Kılıç^{c*}^aHacettepe University, Department of Physics,
06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bOndokuz
Mayıs University, Department of Physics,
Faculty of Arts and Sciences, TR-55139,
Kurupelit-Samsun, Turkey, and ^cAnkara
University, Department of Chemistry, 06100
Tandoğan, Ankara, TurkeyCorrespondence e-mail:
merzifon@hacettepe.edu.tr

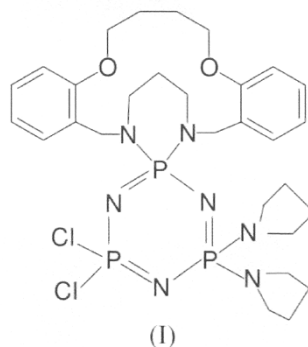
Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 100\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003\text{ Å}$
 R factor = 0.034
 wR factor = 0.089
Data-to-parameter ratio = 11.4For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_2\text{P}_3$, is a phosphazene derivative with a bulky substituent attached through a spiro junction with two pyrrolidine rings. The six-membered $\text{C}_3\text{N}_2\text{P}$ ring has a chair conformation, while the phosphazene ring has a slight envelope conformation. The two N atoms in the $\text{C}_3\text{N}_2\text{P}$ ring are likely to be stereogenic.

Comment

During the last two decades, organophosphazene derivatives have attracted considerable interest for a variety of reasons. They are useful starting materials in producing poly-organophosphazene polymers with different side groups (Dez *et al.*, 1999; Mathew *et al.*, 2000). The stereogenic properties of phosphazene derivatives have also attracted much interest (Uslu *et al.*, 2005; Bešli *et al.*, 2003; Coles *et al.*, 2002), as has their use in the design of highly selective anticancer (Baek *et al.*, 2000), antibacterial (Konar *et al.*, 2000) and anti-HIV (Brandt *et al.*, 2001) agents. Moreover, they have found industrial applications in the production of inflammable textile fibers, advanced elastomers (Blonsky *et al.*, 1986), rechargeable lithium batteries (Allcock, Napierala *et al.*, 1996) and biomedical materials (Allcock & Kwon, 1986) including synthetic bones (Greish *et al.*, 2005).



Hexachlorocyclotriphosphazene, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, is known as the 'standard' compound in the field of phosphazene chemistry. It has been used in the preparation of novel small organocyclophosphazenes and polyphosphazenes with different substituents (Allcock *et al.*, 1992; Olshavsky & Allcock, 1995). These substituents are very effective in determining the specific physical and chemical properties of polyorganophosphazenes (Allcock, Al-Shali *et al.*, 1996; Dembek *et al.*, 1991).

The reactions of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ with bidentate ligands, such as diazacrown ethers, afford novel crypta-phosphazene deriva-

Received 9 June 2005
Accepted 10 June 2005
Online 17 June 2005

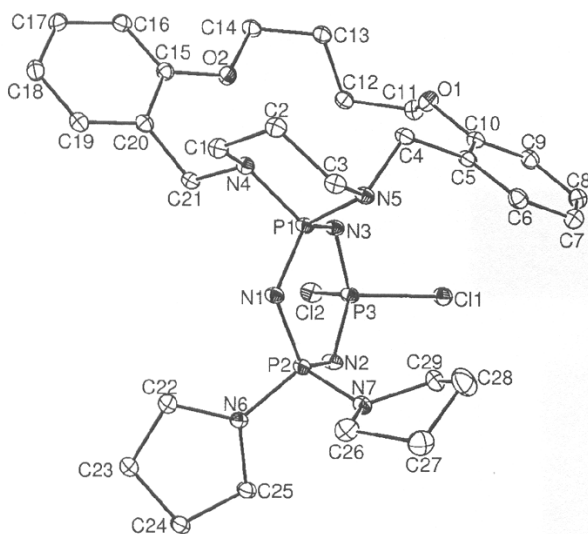


Figure 1

An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title molecule with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. H atoms have been omitted.

tives (İlter *et al.*, 2004; Bilge *et al.*, 2004). The crystal structure of $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971) and a few of its derivatives with bulky N/O groups have been reported (Tercan, Hökelek, Dal *et al.*, 2004; Tercan, Hökelek, Işıklan *et al.*, 2004). Contrary to expectation, the reaction of 4,4,6,6-tetrachloro[butane-*N,N'*-bis(1,4-oxybenzyl)-1,3,5,7,11-pentaaza-2,4,6-triphosphaza(6- P^V)spiro[5.5]undeca-1,3,5-triene with an excess of pyrrolidine led to the formation of a geminal product, instead of non-geminal *cis/trans* ones (Lensink *et al.*, 1984).

Fig. 1 shows the molecular structure of (I), with the atomic numbering scheme. The phosphazene ring (A) is not completely planar and adopts an envelope conformation with N1 at the flap, with a puckering amplitude, Q_T , of 0.223 (1) Å (Cremer & Pople, 1975). The six-membered P1/N4/C1/C2/C3/N5 ring (B) has a total puckering amplitude of 0.603 (2) Å and a chair conformation.

In ring A, the P–N bond lengths are in the range 1.559 (2)–1.621 (2) Å. The P–N bonds of the phosphazene ring (Table 1) have double-bond character. The exocyclic P1–N4 [1.670 (2)] and P1–N5 [1.665 (2) Å] bonds have single-bond character. In phosphazene derivatives, P–N single- and double-bond lengths are generally in the ranges 1.628–1.691 and 1.571–1.604 Å, respectively (Allen *et al.*, 1987). The shortness of the exocyclic P–N bonds in (I) indicates that electron release has occurred from the lone pair of electrons of atoms N4 and N5 to the phosphazene ring. On the other hand, ring A has a pseudo-mirror plane running through the atoms N1 and P3, as can be deduced from the torsion angles.

The sums of the bond angles around N4 and N5 are 337.3 and 339.8°, respectively, which establish that the nitrogen atoms have pyramidal geometry. Therefore, the N atoms may

have stereogenic configurations. In ring A, for the angles nearest to the bulky substituent, *viz.* endocyclic $\alpha(N1-P1-N3)$ [116.5 (1)°], exocyclic $\alpha'(N4-P1-N5)$ [103.6 (1)°], endocyclic $\beta(P1-N1-P2)$ [122.0 (1)°], endocyclic $\gamma(N1-P2-N2)$ [114.0 (1)°] and exocyclic $\gamma'(N6-P2-N7)$ [103.3 (2)°], α and γ are decreased, and α' , β and γ' are increased with increasing electron supply and repulsions of the substituents relative to the standard compound $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971). The bond angles in ring A are comparable to the corresponding ones reported for $N_3P_3Cl_6$, *viz.* α [118.3 (2)°], α' [101.2 (1)°] and β [121.4 (3)°].

The macrocyclic ring of (I) (Fig. 1) contains two ether O and two N atoms. The least-squares plane defined by atoms O1, O2, N4 and N5 has a maximum deviation of 0.108 (1) Å for atom N4. For the macrocyclic ring, the total puckering amplitude is $Q_T = 2.456$ (2) Å. The conformation of the macrocyclic ring is influenced by the planarity of the two benzo-fused C–C–O systems.

Experimental

A solution of 4,4,6,6-tetrachloro[butane-*N,N'*-bis(1,4-oxybenzyl)-1,3,5,7,11-pentaaza-2,4,6-triphosphaza(6- P^V)spiro[5.5]undeca-1,3,5-triene (3.00 g, 4.38 mmol) in dry tetrahydrofuran (THF, 150 ml) was added slowly to a solution of pyrrolidine (3.74 g, 52.60 mmol) with stirring and refluxing for 25 h under an argon atmosphere. THF was evaporated under reduced pressure and the residue was dissolved in benzene (200 ml), then an excess amount of triethylamine was added to the solution. The solvent was evaporated after refluxing for 3 h and the resulting product was purified by column chromatography [eluent THF/toluene (1:3), silica gel (60 g)], and crystallized from n-heptane (yield 1.8 g, 60%; m.p. 468 K).

Crystal data

$C_{29}H_{42}Cl_2N_7O_2P_3$
 $M_r = 684.51$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 9.2618$ (4) Å
 $b = 23.6323$ (8) Å
 $c = 15.1606$ (7) Å
 $\beta = 103.023$ (4)°
 $V = 3233.0$ (2) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.406$ Mg m^{−3}
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 44825 reflections
 $\theta = 1.4$ – 26.1 °
 $\mu = 0.39$ mm^{−1}
 $T = 100$ K
 Prism, colorless
 $0.46 \times 0.39 \times 0.32$ mm

Data collection

STOE IPDS-II diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: integration
 (*X-RED*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{min} = 0.841$, $T_{max} = 0.886$
 45677 measured reflections
 6351 independent reflections

5232 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.069$
 $\theta_{max} = 26.0$ °
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -29 \rightarrow 29$
 $l = -18 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$
 $wR(F^2) = 0.089$
 $S = 1.04$
 6351 reflections
 556 parameters
 All H-atom parameters refined

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.053P)^2 + 0.4055P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.46$ e Å^{−3}
 $\Delta\rho_{min} = -0.45$ e Å^{−3}

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

P1–N1	1.5922 (14)	P2–N2	1.6206 (15)
P1–N3	1.6020 (15)	P2–N6	1.6280 (15)
P1–N5	1.6654 (15)	P2–N7	1.6430 (16)
P1–N4	1.6701 (15)	P3–N2	1.5594 (15)
P2–N1	1.5957 (15)	P3–N3	1.5720 (15)
N1–P1–N3	116.51 (8)	N2–P2–N6	111.95 (8)
N1–P1–N5	109.50 (8)	N1–P2–N7	115.61 (8)
N3–P1–N5	109.05 (8)	N2–P2–N7	105.02 (8)
N1–P1–N4	109.49 (8)	N6–P2–N7	103.26 (8)
N3–P1–N4	107.94 (7)	N2–P3–N3	121.89 (8)
N5–P1–N4	103.56 (7)	P1–N1–P2	122.01 (9)
N1–P2–N2	113.99 (8)	P3–N2–P2	120.89 (9)
N1–P2–N6	106.60 (8)	P3–N3–P1	118.86 (9)
N3–P1–N1–P2	27.80 (14)	C14–O2–C15–C20	179.43 (16)
N1–P1–N3–P3	–15.39 (14)	P1–N4–C21–C20	–169.46 (12)
N5–P1–N4–C21	177.97 (11)	P1–N5–C4–C5	–91.54 (17)
N4–P1–N5–C4	–71.99 (13)	C10–C5–C4–N5	124.03 (18)
N2–P2–N1–P1	–27.19 (14)	C4–C5–C10–O1	1.1 (2)
N1–P2–N2–P3	15.20 (14)	O1–C11–C12–C13	59.39 (19)
N3–P3–N2–P2	–4.93 (16)	C14–C13–C12–C11	–169.53 (16)
N2–P3–N3–P1	4.81 (15)	C12–C13–C14–O2	57.7 (2)
C11–O1–C10–C5	–146.35 (16)	C21–C20–C15–O2	–5.6 (2)
C10–O1–C11–C12	143.66 (15)	C15–C20–C21–N4	75.2 (2)
C15–O2–C14–C13	164.11 (16)		

H atoms were located in a difference synthesis and refined isotropically [$C-H = 0.93$ (2)– 1.11 (3) Å and $U_{iso}(H) = 0.021$ (5)– 0.082 (10) Å²].

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP3* for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Turkey, for the use of the Stoe IPDS-II diffractometer (purchased under grant F.279 of the University Research Fund) and Hacettepe University, Scientific Research Unit (grant No. 02 02 602 002).

References

- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2549–2559.
- Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 2734–2739.
- Allcock, H. R. & Kwon, S. (1986). *Macromolecules*, **19**, 1502–1508.
- Allcock, H. R., Napierala, M. E., Cameron, C. G. & O'Connor, S. J. M. (1996). *Macromolecules*, **29**, 1951–1956.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Baek, H., Cho, Y., Lee, C. O., Sohn, Y. S. (2000). *Anti-Cancer Drugs*, **11**, 715–725.
- Bešli, S., Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Çiftçi, G. Y., Yeşilot, S. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4943–4950.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* **707**, 139–146.
- Blonsky, P. M., Shriver, D. F., Austin P. & Allcock, H. R. (1986). *Solid State Ionics*, **18**, 258–264.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, T. J., Porwollik-Czomperlik, I. (2001). *Inorg. Chim. Acta*, **322**, 138–144.
- Bullen, G. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
- Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Mayer, T. A., Shaw, R. A., Yenilmez, G. (2002). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 365–370.
- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–13548.
- Dembek, A. A., Kim, C., Allcock, H. R., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W. (1991). *Macromolecules*, **24**, 1000–1010.
- Dez, I., Mitjaville, J. L., Grützmacher, H., Gramlich, V. & de Jaeger, R. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1673–1684.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Greish, Y. E., Bender, J. D., Lakshmi, S., Brown, P. W., Allcock, H. R., Laurencin C. T. (2005). *Biomaterials*, **26**, 1–9.
- İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2004). *J. Mol. Struct.* **697**, 119–129.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A. I., Kırbağ, S., Arslan, M. (2000). *Bioorg. Chem.* **28**, 214–225.
- Lensink, C., de Ruiter, B., van de Grampel, J. C. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1521–1526.
- Mathew, D., Nair, C. P. R. & Ninan, K. N. (2000). *Polym. Int.* **49**, 48–56.
- Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R. (1995). *Macrocycles*, **28**, 6188–6197.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Tercan, B., Hökelek, T., Dal, H., Süzen, Y. & Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst. C60*, o639–o641.
- Tercan, B., Hökelek, T., Işıklan, M., İlter, E. E. & Kılıç, Z. (2004). *Acta Cryst. E60*, o971–o973.
- Uslu, A., Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A. (2005). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1042–1047.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa Barış TERCAN

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 1974

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1989-1992, Ö.Yükseliş Koleji

Lisans : 1992-1997, H.Ü., Fizik Müh.Bölümü

Yük. Müh. : 1997-2000, H.Ü., Fizik Müh.Bölümü

Doktora : 2000-2006, H.Ü., Fizik Müh. Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce, Almanca

İş Tecrübesi :

1998- H.Ü., Fizik Müh.Böl. Arş. Görevlisi

