

**X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE BAZI
SCHIFF BAZI VE FOSFAZEN LİGANDLARININ KRİSTAL
YAPI ANALİZLERİ**

**CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME SCHIFF
BASE AND PHOSPHAZENE LIGANDS BY X-RAY
DIFFRACTION METHOD**

NURCAN AKDURAN(CALINLI)

123415

**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2002

123415



Ailem' e

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

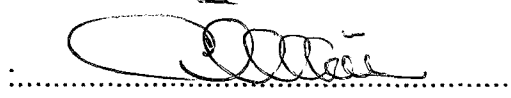
Bu alışma jürimiz tarafından **FİZİK ANABİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan(Danışman)



(Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK)

ye



(Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ)

ye



(Prof. Dr. Zeynel KILIÇ)

ye



(Doç. Dr. Semra İDE)

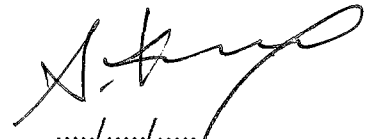
ye



(Doç. Dr. Filiz ERCAN)

ONAY

Bu tez 10.1.7.12002 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Seyfi KULAKSIZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE BAZI SCHIFF BAZI VE FOSFAZEN LİGANDLARININ KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ

Nurcan AKDURAN(CALINLI)

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, aşağıdaki makrosiklik Schiff bazı ligandları ile monomerik, trimerik ve tetramerik fosfazenlerin kristal yapıları, tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Yapıların çözümlerinde; Enraf-Nonius CAD4 difraktometresinde toplanan şiddet verileri MolEN ve kişisel bilgisayarlar için geliştirilmiş WinGX paketindeki SHELXS97 ve SHELXL97 kristal yapı çözüm ve arıtım programları kullanılarak değerlendirilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin belirlenmesinde PARST97 programı kullanılmıştır. Moleküler diyagram ve şekiller ise CHEMWIND ve ORTEP3 programları kullanılarak çizilmiştir.

- I) 1,5-Di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3-oksapentan ($C_{30}H_{28}N_2O_5$)
- II) 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo [18,4,0,0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,20,22,24(1)-hegzaen ($C_{20}H_{26}N_2O_2$)
- III) 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.1^{16,20}0.0^{9,14}] heptakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen ($C_{22}H_{28}N_2O_3$)
- IV) 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undekahidro-2,5,6-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.0.0^{9,14}] hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)- hegzaen ($C_{21}H_{28}N_2O_3$)
- V) 15,21-Bis(dietoksifosfinol)-2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo[20.4.0.0^{9,14}] hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Etilfosfonik Asit-Su (1/1/1) ($C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$)
- VI) 15,21-Bis{2-[(hidroksi)(metoksi)fosforil]}-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Su (1/2) ($C_{23}H_{34}N_2O_9P_2.2H_2O$)

- VII) 2,4-[2,2'-Metenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetrakloro-siklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien(ansa) (C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃)
- VIII) 2,4,4,6,6-Pentakloro-2-(2,4,6-trimetilfenoksi)siklo 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien (C₉H₁₁N₃OP₃Cl₅)
- IX) N-[Bis(2,4,6-trimetilfenoksi)fosfinol]-P,P,P-tris(2,4,6-trimetil-fenoksi) fosfazen (C₄₅H₅₅NO₆P₂)
- X) trans-2,6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hegza-tert-butilaminosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetrafosfazatetraen (C₃₀H₇₆N₂P₄)

Anahtar Kelimeler: Makrosiklik ligand, Monomerik, Trimerik, Tetramerik Fosfazen

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

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME SCHIFF BASE AND PHOSPHAZENE LIGANDS BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

Nurcan AKDURAN(CALINLI)

Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section

ABSTRACT

In this study, the crystal structures of the following macrocyclic Schiff base ligands together with the monomeric, trimeric and tetrameric phosphazene derivatives were determined by the single crystal X-ray diffraction method.

In structure solutions; the intensity data collected on the Enraf-Nonius CAD4 diffractometer for the specified crystals, were processed by MolEN and SHELXS97 and SHELXL97 crystal structure determination and refinement programs incorporated in the WinGX package for the personal computers. The intra and inter-molecular interactions were determined by PARST97. The molecular diagrams and figures were drawn by CHEMWIND and ORTEP3 programs.

- I) 1,5-Di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3-oxapentane ($C_{30}H_{28}N_2O_5$)
- II) 2,6-Dioxa-14,18-diazatricyclo [18,4,0,0^{7,12}]-tetracosa-7,9,11,20,22, 24(1)-hexaene ($C_{20}H_{26}N_2O_2$)
- III) 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diaza tricyclo[20.4.1^{16,20}0.0^{9,14}]heptacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene ($C_{22}H_{28}N_2O_3$)
- IV) 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diaza tricyclo [20.4.0.0^{9,14}] hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene ($C_{21}H_{28}N_2O_3$)
- V) 15,21-Bis(diethoxyphosphinoyl)-2,5,8-trioxa-16,20 diazatricyclo [20.4.0.0^{9,14}] hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Ethylphosphonic Acid-Water(1/1/1) ($C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$)

- VI) 15,21-Bis{2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0^{9,14}] hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Water (1/2) (C₂₃H₃₄N₂O₉P₂·2H₂O)
- VII) 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵ triphosphazatriene(ansa) (C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃)
- VIII) 2,4,4,6,6-Pentachloro-2-(2,4,6-trimethylphenoxy)cyclo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵ triphosphazatriene (C₉H₁₁N₃OP₃Cl₅)
- IX) N-[Bis(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphinoyl]-P,P,P-tris(2,4,6-trimethylphenoxy) phosphazene (C₄₅H₅₅NO₆P₂)
- X) trans-2,6-Bis(n-propylamino)-2,4,4,6,8,8-hexa-tert-butylaminocyclo 2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵,8λ⁵ -tetraphosphazatetraene (C₃₀H₇₆N₂P₄)

Keywords: Makrocyclic ligand, Monomeric, Trimeric, Tetrameric Phosphazene

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

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olarak yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini paylaştığım hocam Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK' e,

Tez çalışmalarımı rahat, huzurlu ve tam donanımlı çağdaş bir X-ışınları kristallografi laboratuvarında yapabilmek olanağını bizlere sağlayan, laboratuvarımızın kurucusu değerli hocamız Sayın Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ' ye,

Kristalleri sentezleyen grup lideri hocam Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve Araştırma Görevlileri Sayın; Mustafa Yıldız, Hakan Dal, Saliha Begeç, Elif Ece Kaya, Selen Bilge, Amgalan Nadzagdorj ile Prof. Dr. Adem Kılıç' a,

Tez çalışması boyunca bilgilerinden yararlandığım X-ışınları grubu hocalarına,

Tez çalışması sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürü Sayın Doç. Dr. İsmail Ercan, Malzeme Bölümü Başkanı Sayın Dr. Erdal Tan, Karakterizasyon Laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma ve Araştırma Görevlisi Levent Öztürk' e

ve

Bugüne kadar her zaman destek veren, her koşulda yanımda olan sevgili Ailem ve eşim Nihat Calınlı' ya,

içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. DENEYSEL YÖNTEMLER	5
2.1. Kristallerin Elde Edilmesi	5
2.1.1. 1,5-Di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3-oksapentan ($C_{30}H_{28}N_2O_5$) Kristalinin Elde Edilmesi	5
2.1.2. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo [18,4,0,0 ^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11, 20,22, 24(1)-hegzaen ($C_{20}H_{26}N_2O_2$) Kristalinin Elde Edilmesi.....	6
2.1.3. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8- trioksa-16,20-diazatrisiklo[20.4.1 ^{16,20} 0.0 ^{9,14}]-heptakosa- 9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen ($C_{22}H_{28}N_2O_3$) Kristalinin Elde Edilmesi.....	6
2.1.4. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undekahidro-2,5,6-trioksa- 16,20-diazatrisiklo[20.4.0.0 ^{9,14}]-hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)- hegzaen ($C_{21}H_{28}N_2O_3$) Kristalinin Elde Edilmesi	7
2.1.5. 15,21-Bis(dietoksifosfinol)-2,5,8-trioksa-16,20-diaza- trisiklo [20.4.0.0 ^{9,14}] hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen- Etilfosfonik Asit-Su (1/1/1) ($C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$) Kristalinin Elde Edilmesi.....	8
2.1.6. ($C_{23}H_{34}N_2O_9P_2.2H_2O$), 15,21-Bis{2-[(hidroksi)(metoksi)fosforil]}- 2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo[20.4.0.0 ^{9,14}]-hegzakosa- 9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Su (1/2) Kristalinin Elde Edilmesi.....	8

2.1.7.	2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetrakloro-siklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien(ansa) (C ₁₃ H ₈ Cl ₄ N ₅ O ₆ P ₃) Kristalinin Elde Edilmesi.....	9
2.1.8.	2,4,4,6,6-Pentakloro-2-(2,4,6-trimetilfenoksi)siklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazatrien (C ₉ H ₁₁ N ₃ OP ₃ Cl ₅) Kristalinin Elde Edilmesi	10
2.1.9.	N-[Bis(2,4,6-trimetilfenoksi)fosfinol]-P,P,P-tris(2,4,6-trimetil- fenoksi) fosfazen (C ₄₅ H ₅₅ NO ₆ P ₂) Kristalinin Elde Edilmesi	11
2.1.10.	trans-2,6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hegza-tert- butilaminosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ ,8λ ⁵ –tetrafosfazatetraen (C ₃₀ H ₇₆ N ₂ P ₄) Kristalinin Elde Edilmesi.....	12
2.2.	Enraf-Nonius Cad-4 Difraktometresi	13
2.2.1.	Cad-4 Difraktometresinin Geometrisi	13
2.2.2.	Enraf-Nonius Cad-4 Difraktometresinde Ayarlar Ve Kırınım Verilerinin Toplanması.....	14
2.3.	Kristal Yapı Analizi.....	16
2.4.	Tek Kristal Yapılar	17
3.	BRAGG YANSIMASI	19
3.1.	Bragg Yansımalarının Şiddetleri	23
3.2.	Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	24
3.2.1.	Yapı Faktörü.....	24
3.2.1.1.	Bir Elektron Tarafından Saçılma	25
3.2.1.2.	Bir Atom Tarafından Saçılma	26
3.2.1.3.	Birim Hücre Tarafından Saçılma	27
3.2.2.	Lorentz Faktörü Düzeltmesi	28
3.2.3.	Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi	29
3.2.4.	Sıcaklık Faktörü.....	29
3.2.5.	Skala Düzeltmesi.....	31
3.2.6.	Bozulma Düzeltmesi.....	32
3.2.7.	Soğurma Düzeltmesi	32
4.	SİMETRİ	35
4.1.	Nokta Simetrisi.....	35
4.1.1.	Ötelenme Simetrisi	35

4.1.2. n-Katlı Dönme Simetrisi.....	35
4.1.3. n-Katlı Dönme-Tersleme Simetrisi.....	36
4.1.4. Ayna Simetrisi.....	36
4.2. Uzay Simetrisi.....	37
4.2.1. N-Katlı Eğik Eksen Simetrisi.....	37
4.2.2. Kayma Düzlem Simetrisi	37
5. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	40
5.1. Elektron Yoğunluğu	40
5.2. Direkt Yöntemler	41
5.3. Aritim.....	43
5.3.1. Fark Fourier Metodu	43
5.3.2. En Küçük Kareler Metodu.....	45
5.4. SHELX Programı	46
6. KRİSTALLER VE YAPI ÇÖZÜMLERİ	50
6.1. 1,5-Di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3-oksapentan ($C_{30}H_{28}N_2O_5$) Kristal Yapısının Arıtılması	50
6.2. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo [18,4,0,0 ^{7,12}]- tetrakosa-7,9,11, 20,22, 24(1)-hegzaen ($C_{20}H_{26}N_2O_2$) Kristal Yapısının Arıtımı	57
6.3. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8-trioksa- 16,20-diazatrisiklo[20.4.1 ^{16,20} .0.0 ^{9,14}]heptakosa-9,11,13,22,24,26(1)- hegzaen ($C_{22}H_{28}N_2O_3$) Kristal Yapısının Arıtımı	63
6.4. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undekahidro-2,5,6-trioksa- 16,20-diazatrisiklo[20.4.0.0 ^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)- hegzaen ($C_{21}H_{28}N_2O_3$) Kristal Yapısının Arıtımı	68
6.5. 15,21-Bis(dietoksifosfinol)-2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo [20.4.0.0 ^{9,14}] hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Etilfosfonik Asit-Su (1/1/1) ($C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$) Kristal Yapısının Arıtımı	78
6.6. 15,21-Bis{2-[(hidroksi)(metoksi)fosforil]}-2,5,8-trioksa-16,20- diazatrisiklo[20.4.0.0 ^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)- hegzaen-Su (1/2) ($C_{23}H_{34}N_2O_9P_2.2H_2O$) Kristal Yapısının Arıtımı	86

6.7.	2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetrakloro-siklo- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien(ansa) (C ₁₃ H ₈ Cl ₄ N ₅ O ₆ P ₃) Kristal Yapısının Aritımı	94
6.8.	2,4,4,6,6-Pentakloro-2-(2,4,6-trimetilfenoksi)siklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ - trifosfazatrien (C ₉ H ₁₁ N ₃ OP ₃ Cl ₅) Kristal Yapısının Aritımı	100
6.9.	N-[Bis(2,4,6-trimetilfenoksi)fosfinol]-P,P,P-tris(2,4,6-trimetil- fenoksi) fosfazen (C ₄₅ H ₅₅ NO ₆ P ₂) Kristal Yapısının Aritımı	105
6.10.	trans-2,6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hegza-tert-butilamino- siklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ ,8λ ⁵ -tetrafosfazatetraen (C ₃₀ H ₇₆ N ₂ P ₄) Kristal Yapısının Aritımı	114
7. SONUÇLAR		
7.1.	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₅ Kristali	125
7.2.	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ Kristali	126
7.3.	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃ Kristali	127
7.4.	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃ Kristali	128
7.5.	C ₃₁ H ₅₅ N ₂ O ₁₃ P ₃ Kristali	129
7.6.	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₉ P ₂ .2H ₂ O Kristali.....	130
7.7.	C ₁₃ H ₈ Cl ₄ N ₅ O ₆ P ₃ Kristali	132
7.8.	C ₉ H ₁₁ N ₃ OP ₃ Cl ₅ Kristali	135
7.9.	C ₄₅ H ₅₅ NO ₆ P ₂ Kristali.....	136
7.10.	C ₃₀ H ₇₆ N ₂ P ₄ Kristali	139
8.	KAYNAKLAR DİZİNİ	141

EKLER: YAZARIN YAYINLANAN MAKALELERİ

EK1: Crystal Structure of 1,5-Di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]- 3-oxapentane	147
EK2: Crystal Structure of 2,6-dioxa-14,18-diazatricyclo[18,4,0,0(7,12)]- tetracosa-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene	149
EK3: Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27- Dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.1 ^{16,20} .0.0 ^{9,14}] heptacosa-9,11,13,22,24,26(1)hexaene.....	151

EK4: Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0 ^{9,14}]hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene	153
EK5: Crystal Structure of 15,21-Bis(diethoxyphosphinoyl)-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0 ^{9,14}]hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene Ethylphosphonic Acid-Water(1/1/1)	155
EK6: Crystal Structure of 15,21-Bis{2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0 ^{9,14}]hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Water (1/2)	162
EK7: 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -triphosphazatriene(ansa)	172
EK8: Crystal Structure of 2,4,4,6,6-Pentachloro-2-(2,4,6-trimethylphenoxy)cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 triphosphazatriene	175
EK9: N-[Bis(2,4,6-trimethylphenoxy) phosphinoyl]-P,P,P-tris(2,4,6-trimethyl-phenoxy) phosphazene	177
ÖZGEÇMİŞ	180

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin kimyasal diyagramı.....	5
Şekil 2.2. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin kimyasal diyagramı.....	6
Şekil 2.3. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin kimyasal diyagramı.....	7
Şekil 2.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin kimyasal diyagramı.....	7
Şekil 2.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin kimyasal diyagramı	8
Şekil 2.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin kimyasal diyagramı	9
Şekil 2.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin cis-ansa(I) ve spiro(II) izomerlerinin kimyasal diyagramı	10
Şekil 2.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin kimyasal diyagramı	10
Şekil 2.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin kimyasal diyagramı	11
Şekil 2.10. $C_{30}H_{76}N_2P_4$ kristalinin kimyasal diyagramı	12
Şekil 2.11. CAD-4 difraktometresinin geometrisi.....	13
Şekil 2.12. X-ışınları kırınımı ile bilinmeyen bir kristal yapısının tayini	16
Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.....	20
Şekil 3.2. (a) Bir ikinci mertebeden 100 yansımasının ve (b) bir birinci mertebeden 200 yansımasının denkliği.....	21
Şekil 3.3. Kristalin çok küçük olmasının kırınım eğrisine etkisi	22
Şekil 3.4. Gerçek bir kristalin mozayik yapısı	22
Şekil 3.5. X-ışınlarını (a) bir atomun saçışı (b) bir kristalin kırınımı	23
Şekil 3.6. Atom konumlarının kırınım demeti şiddetine etkisi	25
Şekil 3.7. Değişik atomlar için $f \cdot \sin(\theta)/\lambda$ değişimi	26
Şekil 3.8. Değişik sıcaklık faktörü değerlerinde atomik saçma faktörünün, $\sin(\theta)/\lambda$ değerine göre değişimi	30
Şekil 3.9. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için yansıma indeksi (040) durumunda deneysel şiddet-phi açısı($^\circ$) grafiği	33
Şekil 3.10. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için yansıma indeksi (040) durumunda deneysel ve düzeltilmiş şiddet-phi açısı($^\circ$) grafiği.....	33
Şekil 3.11. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için psi düzeltmesi uygulanmadan önceki geçirgenlik-phi açısı ($^\circ$) grafiği.....	34

Şekil 3.12. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için psi düzeltmesi uygulandıktan sonraki geçirgenlik-phi açısı (°) grafiği.....	34
Şekil 4.1. c eksenı boyunca 4-katlı dönme simetrisi.....	36
Şekil 4.2. 2-katlı dönme-tersleme simetrisi ya da ayna düzlemi.....	37
Şekil 4.3. 2-katlı eğik eksen simetrisi	38
Şekil 4.4. c eksenine dik kayma düzlem simetrisi	39
Şekil 5.1. Elektron yoğunluğu fark haritası ile doğru olmayan konum(a) ve sıcaklık faktörü etkilerinin(b) arıtımı	44
Şekil 5.2. SHELXL programı giriş ve çıkış dosyaları	48
Şekil 6.1. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin Ortep3 çizimi.....	57
Şekil 6.2. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin Ortep3 çizimi	63
Şekil 6.3. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin Ortep3 çizimi	67
Şekil 6.4. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin Ortep3 çizimi	77
Şekil 6.5. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin Ortep3 çizimi	86
Şekil 6.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin Ortep3 çizimi.....	93
Şekil 6.7. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin Ortep3 çizimi	99
Şekil 6.8. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin Ortep3 çizimi.....	104
Şekil 6.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin Ortep3 çizimi.....	114
Şekil 6.10. $C_{30}H_{76}N_2P_4$ kristalinin Ortep3 çizimi.....	124
Şekil 7.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin paket diyagramı	126
Şekil 7.2. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin paket diyagramı	127
Şekil 7.3. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin paket diyagramı	128
Şekil 7.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin paket diyagramı	129
Şekil 7.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin paket diyagramı	130
Şekil 7.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin paket diyagramı	132
Şekil 7.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin paket diyagramı.....	135
Şekil 7.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin paket diyagramı	136
Şekil 7.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin paket diyagramı	138
Şekil 7.10. $C_{30}H_{76}N_2P_4$ kristalinde burulma açılarıyla fosfazen halkasının şekli	139
Şekil 7.11. $C_{30}H_{76}N_2P_4$ kristalinin paket diyagramı	140

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 6.1. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	50
Çizelge 6.2. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler($\text{\AA}^2$)	51
Çizelge 6.3. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	53
Çizelge 6.4. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristali için bağ uzunlukları($\text{\AA}$)	54
Çizelge 6.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	54
Çizelge 6.6. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	56
Çizelge 6.7. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	58
Çizelge 6.8. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler($\text{\AA}^2$)	59
Çizelge 6.9. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristali için anizotropik termal parametreler($\text{\AA}^2$)	60
Çizelge 6.10. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristali için bağ mesafeleri($\text{\AA}$)	60
Çizelge 6.11. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	61
Çizelge 6.12. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	62
Çizelge 6.13. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	64
Çizelge 6.14. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler	65
Çizelge 6.15. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	65
Çizelge 6.16. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ uzunlukları($\text{\AA}$)	66
Çizelge 6.17. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	66
Çizelge 6.18. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	67

Çizelge 6.19. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	68
Çizelge 6.20. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler	69
Çizelge 6.21. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	71
Çizelge 6.22. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ uzunlukları($\text{\AA}$)	73
Çizelge 6.23. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	74
Çizelge 6.24. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	76
Çizelge 6.25. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	78
Çizelge 6.26. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler	79
Çizelge 6.27. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	81
Çizelge 6.28. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ uzunlukları($\text{\AA}$)	82
Çizelge 6.29. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	84
Çizelge 6.30. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	85
Çizelge 6.31. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler	87
Çizelge 6.32. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler($\text{\AA}^2$)	88
Çizelge 6.33. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	89
Çizelge 6.34. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristali için bağ uzunlukları($\text{\AA}$).....	90
Çizelge 6.35. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristali için bağ açıları($^\circ$)	91
Çizelge 6.36. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristali için burulma açıları($^\circ$)	93
Çizelge 6.37. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	94
Çizelge 6.38. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler($\text{\AA}^2$)	95
Çizelge 6.39. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)	96

Çizelge 6.40. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristali için bağ uzunlukları(Å)	97
Çizelge 6.41. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristali için bağ açıları(°)	97
Çizelge 6.42. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristali için burulma açıları(°)	98
Çizelge 6.43. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	100
Çizelge 6.44. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler(Å ²)	101
Çizelge 6.45. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å ²)	102
Çizelge 6.46. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristali için bağ uzunlukları(Å)	102
Çizelge 6.47. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristali için bağ açıları(°)	103
Çizelge 6.48. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristali için burulma açıları(°).....	103
Çizelge 6.49. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	105
Çizelge 6.50. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler(Å ²)	106
Çizelge 6.51. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å ²)	109
Çizelge 6.52. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristali için bağ uzunlukları(Å).....	110
Çizelge 6.53. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristali için bağ açıları (°)	111
Çizelge 6.54. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristali için burulma açıları (°)	112
Çizelge 6.55. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.....	115
Çizelge 6.56. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için son atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik termal parametreler(Å ²)	116
Çizelge 6.57. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å ²)	117
Çizelge 6.58. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için bağ uzunlukları(Å)	119
Çizelge 6.59. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için bağ açıları (°).....	121
Çizelge 6.60. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için burulma açıları (°).....	123

1. GİRİŞ

Bir metal iyonu bir elektron verici (donör) ile bağ yaptığı zaman oluşan yeni maddeye kompleks veya koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu, merkez atomu olarak adlandırılır ve bu atoma bağlı olan nötür molekül veya anyonlara ise ligand adı verilir. Ligandlara örnek olarak; NH_3 , H_2O , CO gibi nötür moleküller, Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) denir. Bazı ligandlarda ise iki veya daha çok sayıda donör atomu bulunabilir. Bu ligandlar sırasıyla iki dişli (bidentat), üç dişli (tridentat) ve dört dişli (tetradentat) olarak adlandırılırlar. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat da denilmektedir.

Son otuz yıllık zaman zarfında Schiff bazları ve onların biyolojik olarak aktif olan metal kompleksleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır. Schiff bazı kompleksleri, katalitik reaksiyonlarda kullanılmışlardır (Hamilton et al., 1987). O_xN_y -donör türünde ($x=2,3$ ve $y=2,3$) 16-üyeli halkadan oluşan makrosiklik çok dişli Schiff bazı ligandları ise "potansiyel metal-iyon seçici ajanları" olarak daha önceleri araştırılmışlardır (Goodwin et al., 1982; Lindoy et al., 1993a). Bu tip ligandlar ,katı haldeki alkali, toprak alkali ve geçiş serisi metal iyonları ile kristal kompleksleri verdikleri ve çözeltilerde metal iyon seçici ajan olarak metal iyonlarını birleştirdikleri için kullanılmaktadır (Lindoy, 1997). Ayrıca özel metal iyonu bağlama uygulamaları ile iyon tanıma, inorganik ve koordinasyon kimyasının alanlarını genişletmek önemine de sahiptirler (Lindoy, 1997). Yapılan araştırmaların çoğu, geçiş serisi metal iyonlarının bir kesiminin kompleks oluşturmalarının sentetik, yapısal ve/veya termodinamik özelliklerini içermektedir (Adam et al., 1983; Adam et al., 1993; Adam et al., 1994). Ama, literatürde serbest makrosiklik N_2O_2 ve N_2O_3 donör türü ligandların yapıları hakkında sadece birkaç rapor mevcuttur (Adam et al., 1983; Chia et al., 1991).

Makrohalkaları fosfor içeren kriptandlar literatürde tartışılmıştır (Camirade & Mayoral, 1994). Açık zincirli alkilfosfanatların 1960' dan beri bilinmesine karşın (Jagodic, 1960), karbon atomlarına bağlanan alkilfosfanatları içeren makrosiklik çok dişli ligandlar (C-bis-pivot lariat eterler) ilk örnekleri teşkil etmektedirler.

Aminoalkilfosfanatların, fungicidal (Cameron et al., 1993), antibakteriyel (Assche et al., 1991), antitümör (Lavielle et al., 1981; Zygmunt 1985) ve antibiyotik (Kuemmerle et al., 1985; Yokota et al., 1981) aktivitelerinin olduğu ve ayrıca alkilfosfanatların geçiş serisi metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin olduğu da bilinmektedir (Bozic et al., 1991; Sigel et al., 1994; Bloemink et al., 1994; Ochocki et al., 1998).

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı içeren bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı çizgisel, bir kısmı ise halkalı yapıdadırlar. Son yıllarda fosfor-azot bağı içeren bileşiklerden, fosfazenler ile değişik nükleofillerin reaksiyonlarının inceleme çalışmalarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmalarda hazırlanan bileşiklerin çoğunluğu, ileri teknolojik malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu yüzden fosfazen türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Fosfazen türevlerinin belirgin fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan gruplara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe, türev; sıvı kristal, gaz algılayıcı, faz transfer katalizörü, çizgisel olmayan optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi önemlidir.

Son yirmi yıllık zaman zarfında, halofosfazelerin özellikleri ve yapıları; yeni küçük molekül organosiklofosfazenlerin ve yeni inorganik omurgalı makromoleküllerin sentezlenmelerinde oldukça ilgi toplamıştır (Allcock et al, 1987). Organofosfazen türevleri polimer sentezlerinde kullanılırlar ve oluşan polimerlerin eşsiz fiziksel özelliklere sahip oldukları bilinmektedir (Allcock et al, 1987). Ariloksi, alkoksi ve metallosenil yan gruplarına sahip olan polifosfazenler ise özel önem taşımaktadır (Allcock et al., 1987; Allcock, 1990; Allcock et al., 1984). Halkalı fosfazenlerin araştırılması onların sentetik, spektroskopik ve alışılmışın dışında yapısal

özellikleri nedeni ile büyük ilgi toplamıştır (Allcock , 1972; Shaw, 1980; Fincham et al., 1986; Krishnamurty & Woods, 1987).

Siklofosfazenler farklı amaçlar için fosfazen polimerlerin üretilmesinde kullanılırlar ve onların bazılarının “kanser kemoterapik ajanı” olarak yararlı olabilecekleri düşünülmektedir (Chernov et al., 1959; van der Huizen, 1984). Siklofosfazen yapılarda P-N halka iskeletindeki elektron verici gruplarının (aziridin, pirolidin, birincil ve diğer ikincil alkil aminler gibi) etkili oldukları saptanılmıştır (van der Huizen, 1984). Farklı çözücülerde oktaklorosiklotetra fosfazenlerin ($N_4P_4Cl_8$) çeşitli birincil ve ikincil alkil aminler ile etkinleştirilmesi, reaksiyon koşullarına göre kısmen veya tamamen substitue olmuş aminotetrafosfazenleri (Contractor et al., 1987; Katti & Krishnamurty, 1985) oluşturmaktadır. Tetramerik fosfazenler için standart bileşik olarak bilinen $N_4P_4Cl_8$ ’ in iki kristal modifikasyonu, K ve T formları mevcuttur (Hazekamp et al., 1962; Wagner & Vos, 1968). Hegzaklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien’ in ($N_3P_3Cl_6$) ve oktaklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -tetrafosfazatetraen’ in ($N_4P_4Cl_8$), bulky fenoksi türevleri; yeni küçük-molekül organosiklofosfazenlerin (Allcock et al., 1992a), inorganik omurgalı polimerik fosfazen türevlerinin, yüksek kırma indisli camlar olarak kullanılan ariloksi yan gruplarının (Olshavsky et al., 1995), ferroelektrik ve çizgisel olmayan optik polimerlerin (Allcock et al., 1991), sıvı kristal materyallerin (Allcock & Kim, 1991) ve biyotıp ile ilgili materyallerin (Cohen et al., 1990) sentezlenmelerinde potansiyel kullanım alanlarına sahiptirler. Fosfazen polimerlerin belirgin fiziksel veya kimyasal özellikleri; organik, inorganik veya organometalik yan gruplarının yapılarına bağlıdır (Allcock, 1985).

Tüm bunların dışında Cl_2POP_3 ’ ün türevleri, karşılık gelen çizgisel fosfazen makromolekülleri için küçük moleküler modeller olarak da kullanılmaktadır. P-trikloro-N-(diklorofosfinol)monofosfazen, $Cl_2P(O)N=PCl_3$ ’ün aminler ile olan reaksiyonları kapsamlı olarak araştırılmıştır. $Cl_2P(O)N=PCl_3$ bileşiğinin termolize edilmesi fosfor oksiklorür, $P(O)Cl_3$ ve polidiklorofosfazen, $(NPCl_2)_n$ ’ in ayrıştırılmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada; makrosiklik Schiff bazı ligandları ile monomerik, trimerik ve tetramerik fosfazenlerin kristal yapılarının araştırılması hedeflenmiştir. Bugüne

değın makrosiklik Schiff bazı ligandları ile farklı substituentlere sahip mono-, tri- ve tetra-fosfazen türevlerinin yapılarının araştırılması laboratuvarımızda yıllar boyunca sürdürölmektedir. Bunlardan bazıları; 1,8-di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3,6-dioksaoktan (Yıldız et al., 1998), 2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo[20.4.0.0^{9,14}]-hegzakosa-9,11,13,15,20,22,24,26-oktaen (Hökelek et al., 1999a), 5,6,7,8,9,10,11,12,18,19,21,22-dodekahidro-8,9:18,19-dibenzo-1,4,7-trioksa-11,16-diazasiklo nadeka-10,16-dien (Hökelek et al., 1999b), 2,7-dioksa-15,19-diazatrisiklo [19,4,0,0^{8,13}]pentakosa-8,10,12,21,23,25(1)-hegzaen (Hökelek et al., 2001), 2,cis-4,trans-6,trans-8-tetrakloro-2,4,6,8-tetrabis(diethylamino)siklotetra (fosfazen) (Hökelek & Kılıç, 1990), 1-(diklorofosfinil-2-kloro-2,2-bis (diizopropilamino) fosfazen (Kılıç et al., 1994), 2-(2,6-di-tert-butylfenoksi)-2', 4,4,4',4',6,6,6',6'-nonakloro-2,2'-bi(siklotri-λ⁵-fosfazen) (Hökelek et al., 1994), cis-ansa-2,4-dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6-difenilsiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (Hökelek et al., 2001) olarak verilebilir.

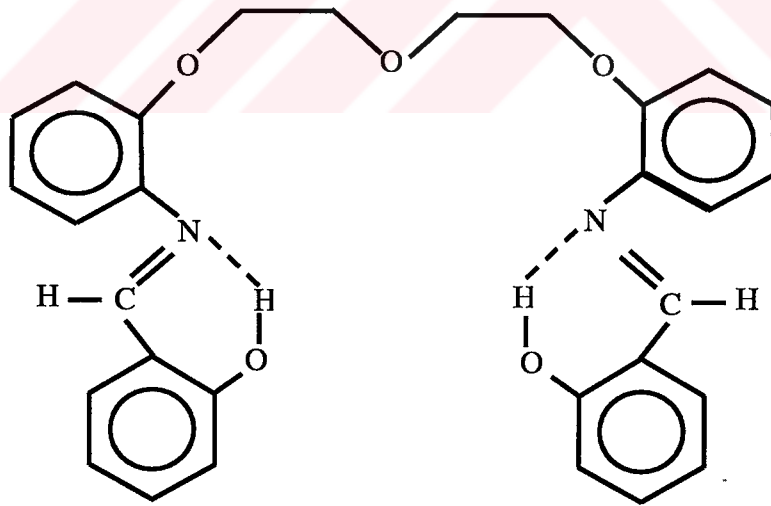
2. DENEYSEL YÖNTEMLER

Kristallografik şiddet verilerinin toplanması için laboratuvarımızda mevcut bulunan Enraf Nonius CAD4 Difraktometresi kullanılmıştır. Elde edilen şiddet verileri, PC uyumlu paket programları ile değerlendirilerek kristal yapılar belirlenmiştir.

2.1. KRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ

2.1.1. 1,5-Di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3-oksapentan ($C_{30}H_{28}N_2O_5$) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

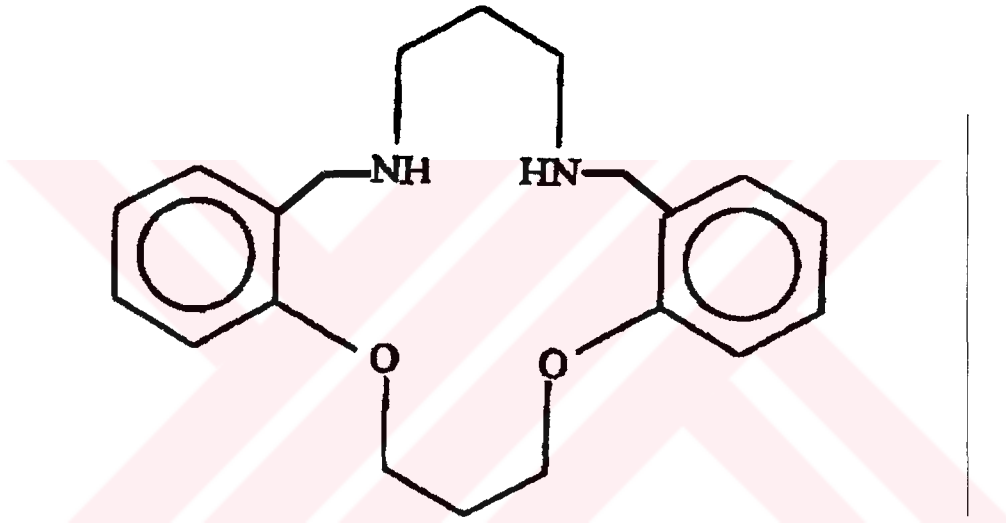
Bileşik, dietilen glikol bis (2-aminofenil eter) (1.00 g, 0.0035 mol) ve salisilaldehit'in (0.85 g, 0.007 mol) THF (Tetrahidrofuran) (100 ml) çözeltisinin karışımından hazırlanmıştır. THF'nin buharlaştırılmasından sonra, artık $CHCl_3$:hegzan(3:1)dan kristallendirilmiştir.



Şekil 2.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.1.2. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo[18,4,0,0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,20,22,24(1)-hegzaen (C₂₀H₂₆N₂O₂) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

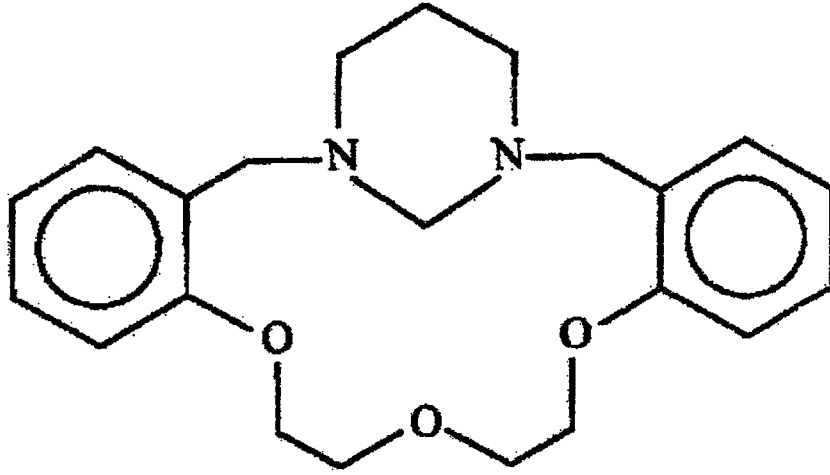
Bileşik, 1,5-bis(2-formilfenil)-1,5-dioksapentan (2,84g, 0.01 mol) ve 1,3-diamino propan (0.74 g,0.01 mol)'ın reaksiyon ürününün, Na BH₄(2.00 g, 0.05 mol) ile THF-MeOH karışımı (1:1) içinde indirgenmesinden hazırlanmıştır. Artık ,CHCl₃-petrol eteri (1:1)içinde çözülmüş ve oda sıcaklığında kristallendirilmiştir [e.n.91°C, verim 1.4 g(%49)].



Şekil 2.2. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.1.3. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo[20.4.1^{16,20}.0.0^{9,14}]-heptakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen (C₂₂H₂₈N₂O₃) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

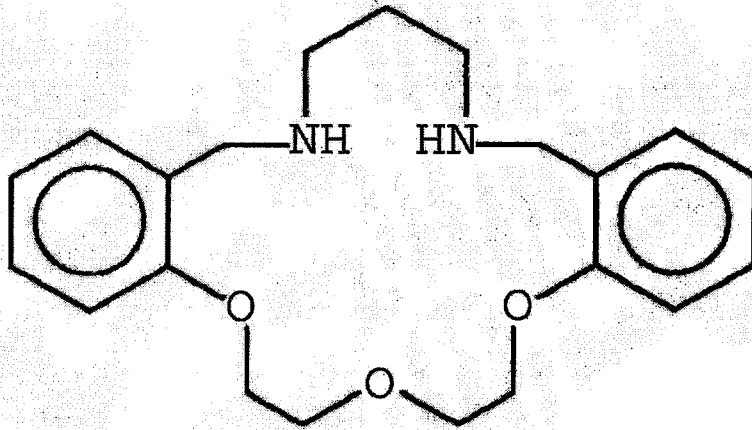
Bileşik, diimine-crown bileşiğinin (Hökelek et al., 1999a) (2.0 g, 5.7 mmol) kuru metanol' de (300 ml) boraks (1.2 g,30.0 mmol) ve sodyum borhidrür (1.2 g,31.0 mmol) ile indirgenmesinden oluşan ürünün 333K' de benzen içerisindeki (50 ml) formaldehit (0.18 g, 6.0 mmol) ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. Bileşik THF' den kristallendirilmiştir (e.n. 484K).



Şekil 2.3. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.1.4. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undekahidro-2,5,6-trioksa-16,20-diazatrisiklo[20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen ($C_{21}H_{28}N_2O_3$) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

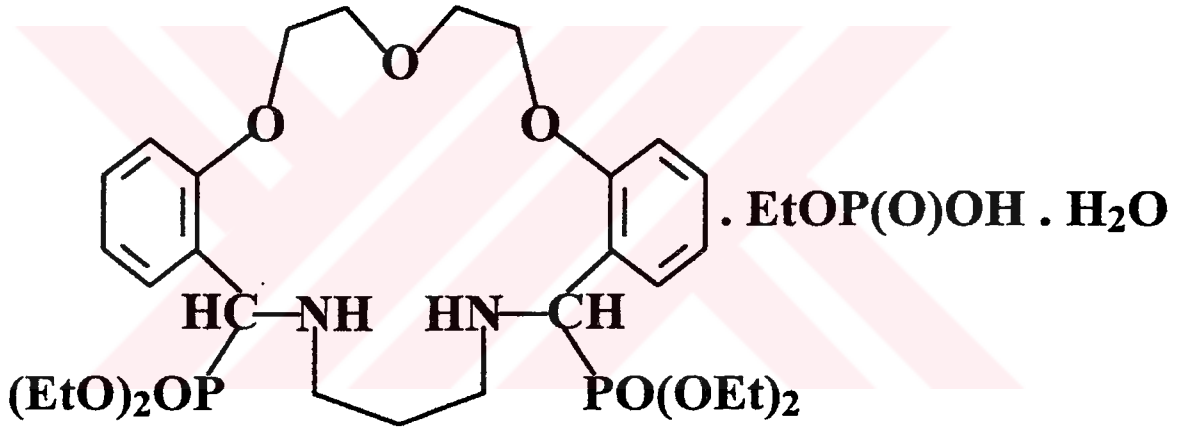
Bileşik, diimine-crown bileşiğinin (Hökelek et al., 1999a) (2.0 g, 5.7 mmol) boraks (1.2 g, 30.0 mmol) ve sodium borohidrit (1.2 g, 31.0 mmol) ile kuru metanolda (300 ml) indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Karışım 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra metanol buharlaştırılmış ve artık, dietileter ile ayrıştırılmıştır. Organik tabaka magnezyum sülfat ile kurutulmuş, buharlaştırılmış ve dietileterden kristallendirilmiştir (e.n. 357 K).



Şekil 2.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin kimyasal diyagramı.

**2.1.5. 15,21-Bis(dietoksifosfinol)-2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo [20.4.0.0^{9,14}]-
hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Etilfosfonik Asit-Su (1/1/1)
(C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ**

Bileşik, kuru etanol (250ml) içinde 2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo-[20.4.0.0^{9,14}]-hegzakosa-9,11,13,15,20,22,24,26-oktaen (Hökelek et al. 1999a & 1999b) (1.0g, 2.84mmol) ve kuru etanol (50ml) içindeki dietilfosfanat (0.80 ml, 6.00mmol) reaksiyonundan, reaksiyon karışımı üzerinden 14 saat boyunca argon geçirilerek hazırlanmıştır. Çözücü, karışım hacmi 150 ml.' ye ulaşınca kadar buharlaştırılmıştır. Artık, ortam sıcaklığında 15 günde kristallendirilmiştir [verim 0.45 g (%20), e.n. 383K].

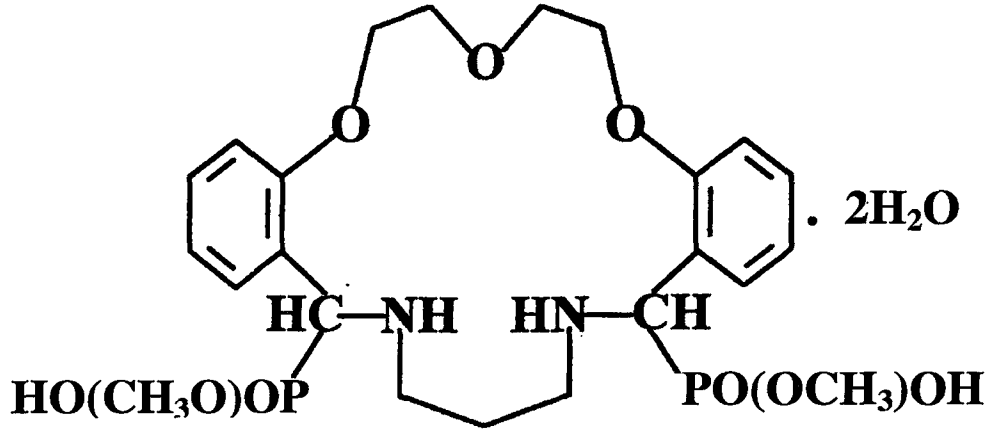


Şekil 2.5. C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃ kristalinin kimyasal diyagramı.

**2.1.6. 15,21-Bis{2-[(hidroksi)(metoksi)fosforil]}-2,5,8-trioksa-16,20-
diazatrisiklo[20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Su (1/2)
(C₂₃H₃₄N₂O₉P₂.2H₂O) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ**

Kuru MeOH (100 ml) içerisindeki dimetil fosfit (0.95 g, 8.60 mmol) yavaşça kaynayan kuru MeOH(250 ml) içerisindeki 2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26-oktaen bileşiğine (1.50 g, 4.26 mmol) eklenmiş ve sürekli karıştırılarak reaksiyon karışımı üzerinden argon geçirilmiştir. Karışım altı saat karıştırılarak, çözücü vakumda uzaklaştırılmıştır. Yağlı artık,

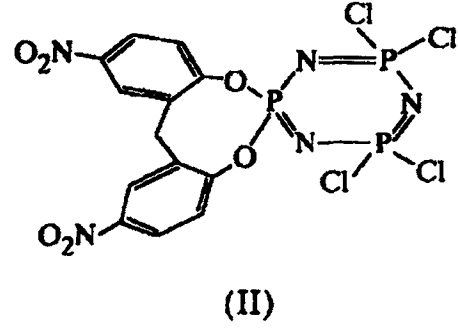
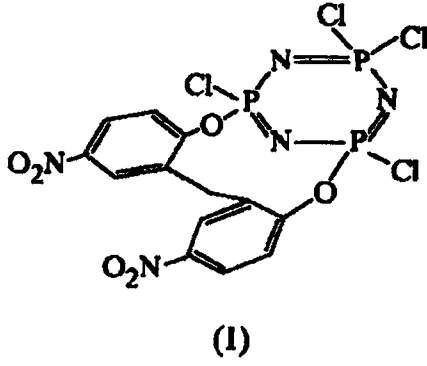
diklorometan/n-hegzan karışımından (1/1) kristallendirilmiştir (e.n. 100°C, ürün 1.37 g(%59)).



Şekil 2.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.1.7. 2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetrakloro-siklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien(ansa) ($C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

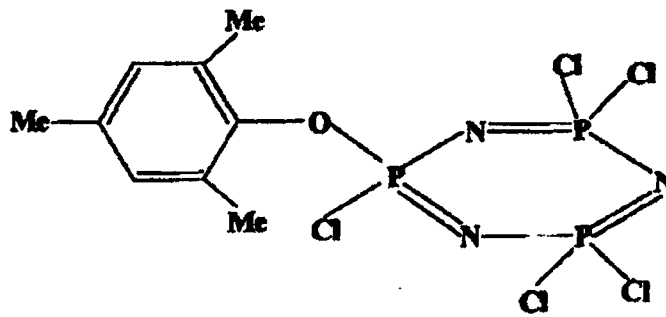
Tetrahidrofuran (THF) (100 ml) içindeki 2,2'-Metilenbis (4-nitrofenol) (10.00 g, 3.44 mmol), THF (50 ml) içindeki NaH' e (1.65 g, 6.88 mmol) 30 dakikalık bir zaman sürecinde, 298K'de yavaşça ilave edilmiştir ve bu esnada karışım üzerinden argon gazı geçirilmiştir. Çözücü, indirgenmiş basınç altında uzaklaştırılmış ve artık kurutulmuştur. Bu karışıma (1.00 g, 2.99 mmol), CH_3CN (150 ml) içindeki $N_3P_3Cl_6$ (0.96 g, 2.76 mmol) yavaşça ilave edilmiş ve oluşan çözelti sabit karıştırma ile ortam sıcaklığında dengeye getirilmiştir. Karışım sürekli bir şekilde karıştırılıp 12 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra, çökertilen tuz (NaCl) filtre edilmiş ve çözücü vakumda uzaklaştırılmıştır. Ürünler, cis-ansa-(I) ve spiro (II) kolon kromatografisiyle ayrıştırılmıştır. Bileşik, kloroform-petrol eteri (3:2)' den kristallendirilmiştir [e.n. 515 K, R_f 0.33, verim 0.46 g (%3)].



Şekil 2.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin cis-ansa(I) ve spiro(II) izomerlerinin kimyasal Diyagramları.

2.1.8 2,4,4,6,6-Pentakloro-2-(2,4,6-trimetilfenoksi)siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien ($C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

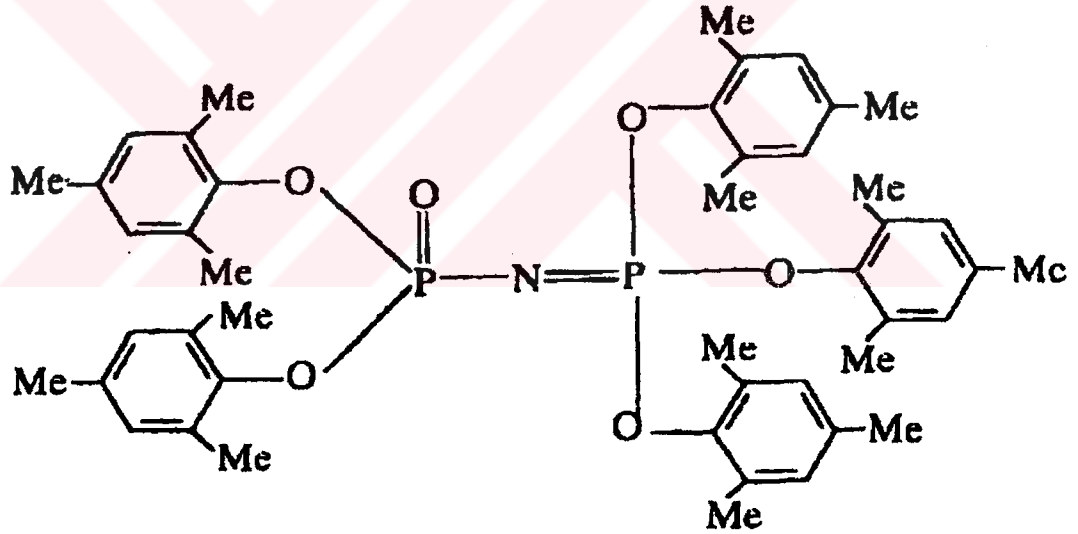
Bileşik literatürde açıklanan yöntemle göre (Hökelek et al., 1999c) 2,4,6-trimetilfenol (5.37 g, 0.012 mol), Na (0.500 g, 0.022 mol) ve $N_3P_3Cl_6$ (4.18 g, 0.012 mol)'nın THF(100mL) içindeki karışımından hazırlanmıştır. Artık, hegzan içinde çözülmüş ve kristallendirilmiştir.



Şekil 2.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.1.9. N-[Bis(2,4,6-trimetilfenoksi)fosfinol]-P,P,P-tris(2,4,6-trimetil-fenoksi) fosfazen ($C_{45}H_{55}NO_6P_2$) KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ

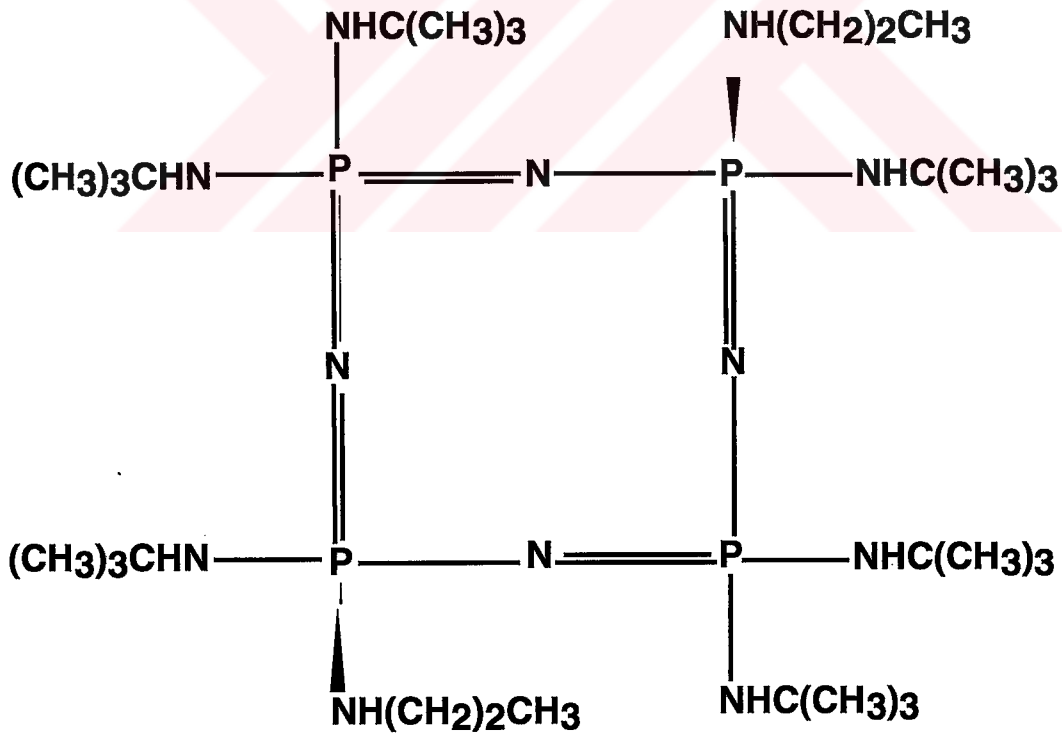
Dioksan (20 ml) içindeki 2,4,6-trimetilfenol (5 g, 0.037 mol), dioksan (20 ml) içindeki Na (0.90 g,0.039 mol)'un küçük parçacıklarına 30 dakikalık bir zaman zarfında 298K' de karıştırarak ve reaksiyon karışımı üzerinden argon geçirilerek yavaş yavaş ilave edilmiştir. Fazla olan Na, filtre edilerek uzaklaştırılmış ve elde edilen çözelti soğutulmuştur. Bu karışıma, dioksan (40 ml) içindeki Cl_2PONCl_3 (9.89 g, 0.037 mol) yavaş yavaş ilave edilmiştir ve oluşan çözelti sabit hızda karıştırılarak ortam sıcaklığına ulaştırılmıştır. Karışım, oda sıcaklığında 72 saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra çöken tuz (NaCl) filtre edilmiş ve çözücü vakumda uzaklaştırılmıştır. Artık n-hegzan'da çözülmüş ve kristallendirilmiştir (e.n. 482 K).



Şekil 2.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin kimyasal diyagramı.

**2.1.10. trans-2,6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hegza-tert-butilaminosiklo-
2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetrafosfazatetraen (C₃₀H₇₆N₁₂P₄)
KRİSTALİNİN ELDE EDİLMESİ**

2-trans-6-Bis (propilamino)siklotetrafosfazatetraen (2.04 g, 4.00mmol) kloroform (150 ml) içinde çözülüp trietilamin (6.07 g, 6.00 mmol) ilave edilerek çözelti -20° C' ye kadar soğutuldu. Kloroform' da (50 ml) çözülen t-butil-amin (4.39 g, 60.0 mmol), sözkonusu çözeltiye 45 dakikada yavaşça damlatıldı. Oluşan çözelti iki saat boyunca soğuk ortamda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım 100 ml benzen' de çözülerek, trietilamin (10.1 g, 100.0 mmol) ilave edildi. Geri soğutucu altında üç saat kaynatılıp çözücü vakumda buharlaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi ile trietilamonyumhidroklorür tuzundan kurtarıldı ve bileşik asetonitrilden kristallendirildi [verim 0.52 g,e.n.235 °C].

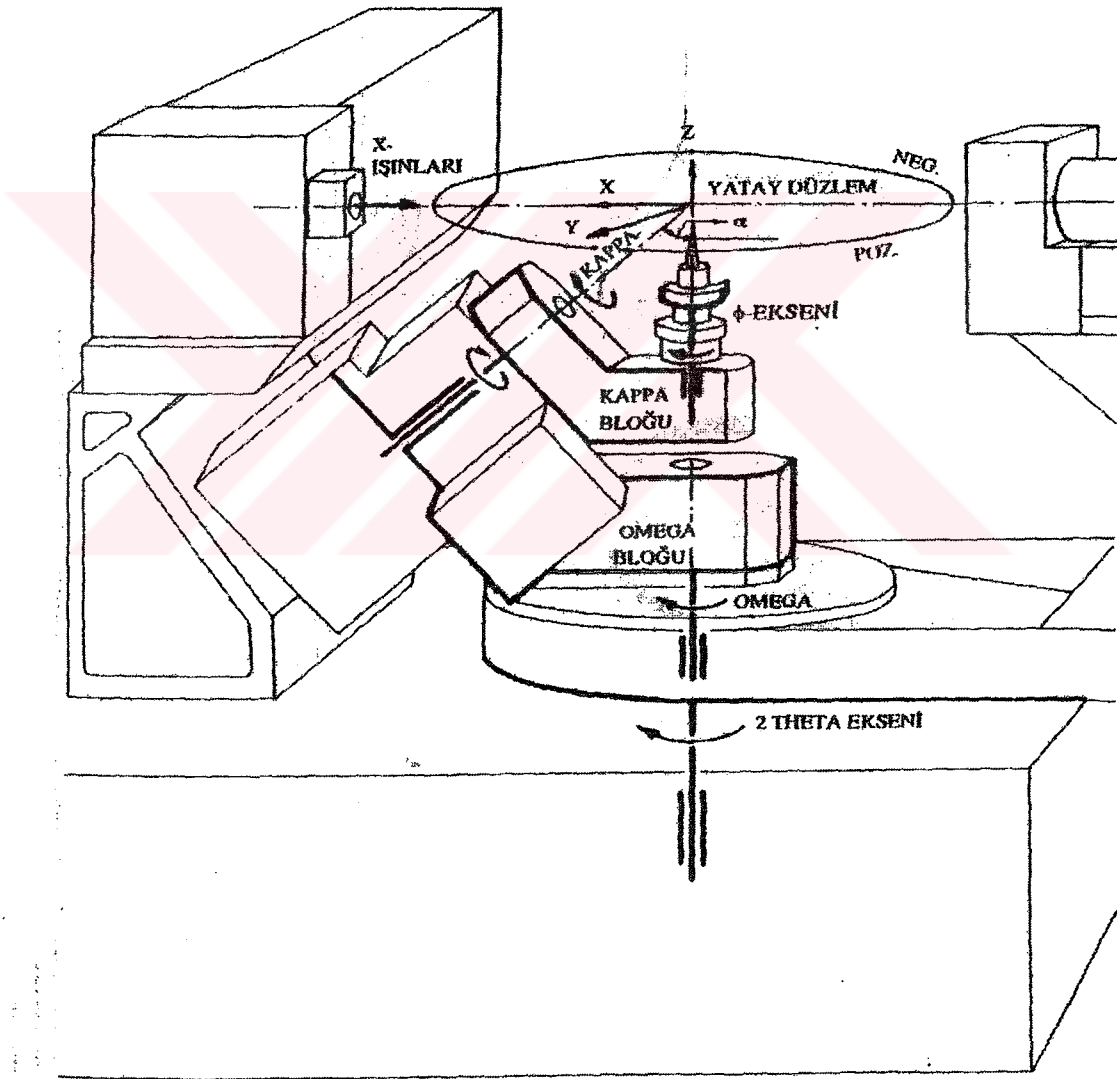


Şekil 2.10. C₃₀H₇₆N₁₂P₄ kristalinin kimyasal diyagramı.

2.2. ENRAF-NONIUS CAD-4 DİFRAKTOMETRESİ

2.2.1. CAD-4 DİFRAKTOMETRESİNİN GEOMETRİSİ

X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı tayini için çok sayıda Bragg yansımasının şiddetinin ölçümü gerekir. Bu amaçla Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi kullanılmıştır (Enraf-Nonius, 1994). Difraktometre; X Işını kaynağı, dedektör, kappa gonyometresi, bilgisayar sistemi ve kontrol programlarını içerir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. CAD-4 difraktometresinin geometrisi.

CAD-4 difraktometresinin en önemli bölümü kappa gonyometresi' dir. Bu bölüm tek kristali difraktometre merkezinde tutan gonyometre başlığına sahiptir. Kappa gonyometresi üç dönü eksenine sahiptir ve bu dönü eksenleri difraktometre merkezinde kesişirler. Üç dönü ekseninin kesiştiği noktaya tek kristal yerleştirilmektedir. Difraktometre ise kappa (κ), theta (θ), omega (ω) ve phi (ϕ) açıları ile tanımlanan dört bağımsız açısal harekete sahiptir. Gonyometre başlığı, kappa bloğu tarafından oluşturulan ϕ ekseni üzerine yerleştirilmiştir. Bu eksenindeki dönme açısı ϕ olarak tanımlanmaktadır. Kappa bloğu, kappa ekseni etrafında dönmektedir. Kappa bloğu, omega bloğu tarafından taşınmaktadır ve omega bloğu da omega ekseni etrafında dönebilmektedir. Omega ve kappa eksenleri arasında α olarak tanımlanan açı 50° kadardır. Ayrıca phi ve kappa eksenleri arasındaki açıda yaklaşık olarak 50° dir.

Difraktometrenin merkezinden geçen ve omega eksenine dik olan düzlem, yatay düzlem ya da ekvator düzlemi olarak adlandırılır. X-ışını kaynağı ve kristal bu düzlemde yer alır. Kırınımaya uğrayan X-ışınlarının şiddetleri ve konumları bu yatay düzlemde kaydedilir. Gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına yönelen vektör kartezyen koordinat sisteminde x-ekseni olarak tanımlanmıştır. z-ekseni omega ekseni boyunca yukarı doğru yönelmiştir. y-ekseni ise sağ el kuralına göre yönelecektir.

Difraktometre, dedektörü destekleyen ve omega ekseni ile çakışan 2θ eksenini içermektedir. X-ışını kaynağı ve dedektör arasındaki açı $180^\circ - 2\theta$ kadardır. Dedektör, sabit R yarıçaplı bir yay üzerinde yatay düzlemde 2θ ekseni etrafında dönmektedir. R yarıçapı, 173-368 mm arasında değişmektedir.

2.2.2. ENRAF-NONIUS CAD-4 DİFRAKTOMETRESİNDE AYARLAR VE KIRINIM VERİLERİNİN TOPLANMASI

X-ışını kırınım verilerinin toplanabilmesi için, iyi bir tek kristal cam çubuğa yapıştırılarak gonyometre başlığına takılır. Gonyometre başlığını difraktometreye takmadan önce sistem VIEW 0 komununa getirilir. Bu komut ile teleskop, difraktometrenin ön paneline doğru döner. VIEW0 konumunda $\kappa = -59.9^\circ$, $\theta = 70^\circ$,

$\omega=122.95^\circ$, $\phi=11.36^\circ$ olacaktır. Bu konumda gonyometre başlığı, difraktometreye yerleştirilir. Böylece gonyometre başlığı ucundaki kristal teleskoptan görülebilir. Cep terminali kullanılarak ϕ açısı istenilen değere getirilebilmektedir. $\phi=0^\circ-180^\circ$ ve $\phi=90^\circ-270^\circ$ değerlerinde kristal, teleskop yardımı ile dönme eksenlerinin merkezine optiksel olarak odaklanır.

Odaklama işlemi sonrasında hızlandırma gerilimi, akım uygulanır ve difraktometre REMOTE konumuna alınır. Sistem programındaki ana menüden COMPOUND ile kristal hakkındaki gerekli bilgiler girilir. GO komutu ile veri toplama işlemi başlatılır.

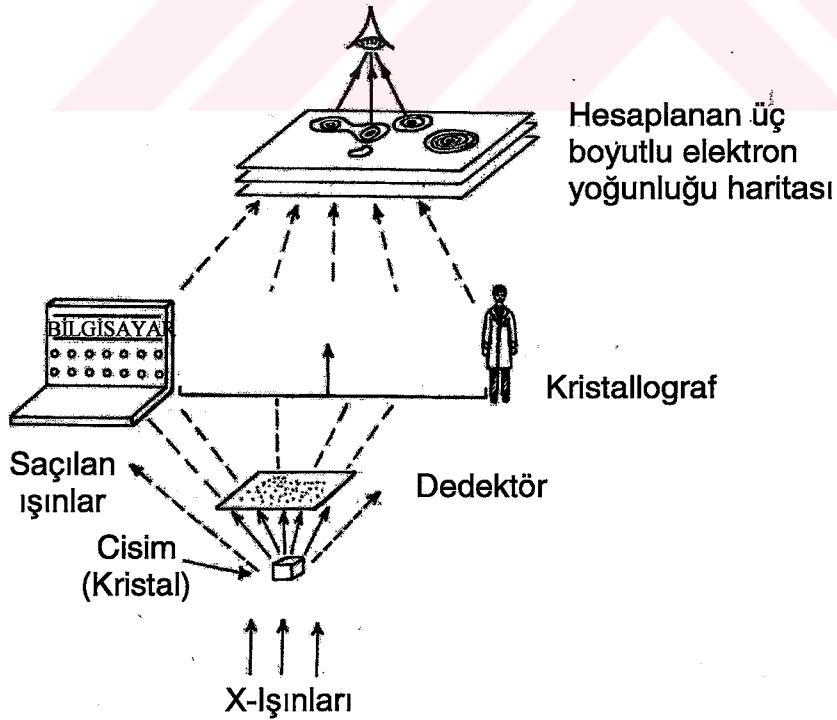
Kullanıcı tarafından bu işlemlerin tamamlanmasının ardından CRYST, DAT, HKL dosyaları açılmış olur. CRYST dosyası kristal verilerini ve veri toplama parametrelerini içerir. DAT şiddet verilerini, .HKL ise indis listesini kapsamaktadır. Sonraki aşamalarda SEARCH, SETANG, INDEX, TRANS, OTPLOT, DATCIN, DATCOL, DATCON ve DATAR programları otomatik olarak çalıştırılır. SEARCH ile birim hücrenin belirlenmesinde kullanılacak 25 yansıma saptanır. Program 25 yansımanın bulunmasından sonra otomatik olarak son bulacaktır. SETANG ile bulunan yansımalar merkezlenerek, bu yansımaların kapa (κ), theta (θ), omega (ω) ve phi (ϕ) açıları arıtılır. Bu dört açı ne kadar iyi arıtılırsa birim hücre parametreleri o denli hassas olarak bulunur. INDEX ile 25 yansımayı belirleyen açı değerleri, birim hücre parametreleri ve hacmi standart sapmalarıyla birlikte listelenerek yansımalar indislenir. Bu işlemler sonucunda kristal sistemi belirlenmiş olacaktır. TRANS ile seçilen eksen için birim hücrenin dönüşümü yapılır ve 25 yansıma yeniden indislenir. OTPLOT komutu ile bu yansımalar için omega taraması yapılarak Bragg yansıma şiddetlerinin profili-yansıma profili (Gaussian eğri) çıkarılır. Bu profil görünümü baklava dilimi şeklinde olmalıdır. Şayet dilimde yarılmalar var ise, kristalin mozayitesi kötü veya seçilen tek kristal üzerinde başka kristaller var demektir. Profile göre yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir, DATCIN programının SCAN dosyası doldurulur. DATCOL komutu ile şiddet verileri toplanmaya başlanılır. Data toplama işlemine ara verilip tekrar başlanıldığında DATCON kullanılacaktır. Kristal yapıda ağır atomlar bulunması durumunda şiddet verilerinin toplanması sonrasında soğurma düzeltilmesi yapılır. Bu düzeltme için büyük θ

değerlerine gidilir. Çünkü bu açılarda sistematik hatalar sıfıra gidecektir. ϕ açısı 10° artırılarak büyük θ değerlerinde 9 adet yansıma seçilir. CELDIM ile birim hücre parametrelerinin arıtımı yapılarak, 25 yansımaya ait gözlenen ve hesaplanan θ değerlerinin uyuşumu izlenilir.

2.3. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

X ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir. Atomların konumlarının bilinmesi ile atomlar arası mesafe, bağ açıları ve moleküler yapının diğer özellikleri hesaplanabilir.

Sıradan bir optik ya da elektron mikroskopunda cisim tarafından saçılan ışığa bir mercek sistemi tarafından toplanır. Bu şekilde cismin bir görüntüsü alınmış olur. Atomlardan saçılan X-ışınları ise bir görüntü oluşturabilmek için yeniden odaklanamaz. Saçılan X-ışınları üzerinde birtakım matematiksel hesaplamalar ile üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları elde edilir. Bu haritalarda atomlar yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeler olarak gösterilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. X-ışınları kırınımı ile bilinmeyen bir kristal yapısının tayini.

Bilinmeyen bir yapının tayini üç adımda gerçekleştirilir:

1. Birim hücre boyutlarının deneysel ölçümü ve kristalde kırınıma uğrayan demetlerin büyük bir kısmının şiddetlerinin ölçümü.
2. Bir atomik düzenleniş belirlenir. Kırınım maksimumlarının şiddetleri bu düzenlenişe göre hesap edilir.
3. Ölçülen şiddetler ile belirlenen düzenlenişe ait şiddetler arasındaki uyum değerlendirilip, yapılan gözlemler hata limitleri arasında kalana değin işlemlere devam edilir.

2.4. TEK KRİSTAL YAPILAR

Kristaller üç boyutlu periyodik yapılardır. Tek kristallerde iç düzenlenme kusursuzdur. Tek tip sıralanma vardır. Buna karşın polikristal yapılarda değişik sıralanmaların olduğu "grain" adı verilen küçük bölgeler vardır. Amorf yapılarda ise atomlar gelişigüzel dizilmiş olup hiçbir şekilde belirli bir düzen yoktur. Kristallerin en büyük karakteristik özellikleri düzgün sınırlar ile birbirine bağlanmış düzgün yüzlere sahip olmalarıdır. Kristallerin iç yapılarındaki periyodiklik 1611' de Kepler, 1665' de Hooke tarafından öne sürülmüş, 1773' de Bergman ve 1782' de Hauy tarafından saptanmıştır. Kristallerde en küçük birim, birim hücre olarak adlandırılır. Bunlar temel yapı bloklarıdır. Bir birim hücrenin büyüklüğü ve şekli orijin olarak alınan köşeden çizilen a, b ve c vektörleri ile açıklanır. Bu vektörler kendi uzunlukları ve aralarındaki açılar (α , β , γ) ile de açıklanabilirler. Eksen uzunlukları ve açılar arasındaki düzenimlere göre yedi kristal sistemi vardır. Birim hücrelerin üç boyutta düzenli sıralanışı ile kristal iskeleti olan "latis", örgü elde edilir. Kristal örgüde noktalar atomlara karşı gelmektedir. Örgü içinde bir noktadan bakıldığındaki durum, başka bir noktadan bakıldığındaki durum ile aynıdır. Bu nokta örgü koşuludur. O halde örgü bir tek noktadan başlayarak örgüyü karakterize eden temel bir ötelenme setinin sonsuz sayıda tekrarı ile elde edilen sonsuz sayıdaki noktaların bir takımıdır. Fransız kristallograf Bravais, 1848 yılında, nokta örgü şartını sağlayan 14 tane örgü olduğunu ispat etmiştir. 14 örgü sistemi Bravais örgüsü olarak adlandırılmıştır.

Ancak yapıların mümkün simetri elemanları da dikkate alınırsa 230 farklı kristalografik uzay gurubu elde edilir. Birim hücre orijininin seçilmesinde simetri özellikleri dikkate alınır.

Bir örgü içindeki düzlemler, İngiliz kristallograf Miller tarafından kullanılan sisteme göre sembolik olarak indislenir. Miller indisleri, düzlemin eksenini kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir.

Kristallerin iç düzeni, kristali oluşturan atomlar arası mesafe ile karşılaştırılabilir. Karşılaştırılabilir dalga boyuna sahip ışınlar kullanıldığında anlaşılabilir. X-ışınlarının dalga boyu 0.1-100 Å arasındadır ve elektromagnetik spektrumda mor ötesi ile gama ışınları arasındaki bölgeyi işgal ederler.

X ışını çalışmalarında büyüklüğü 0.1-0.4 mm. olan örnekler uygundur. Böyle bir kristal için ortalama ağırlık bir miligramın çok küçük bir kesri kadardır. Bu durumda yapıda ortalama 10^{15} - 10^{18} birim hücre bulunur.

3. BRAGG YANSIMASI

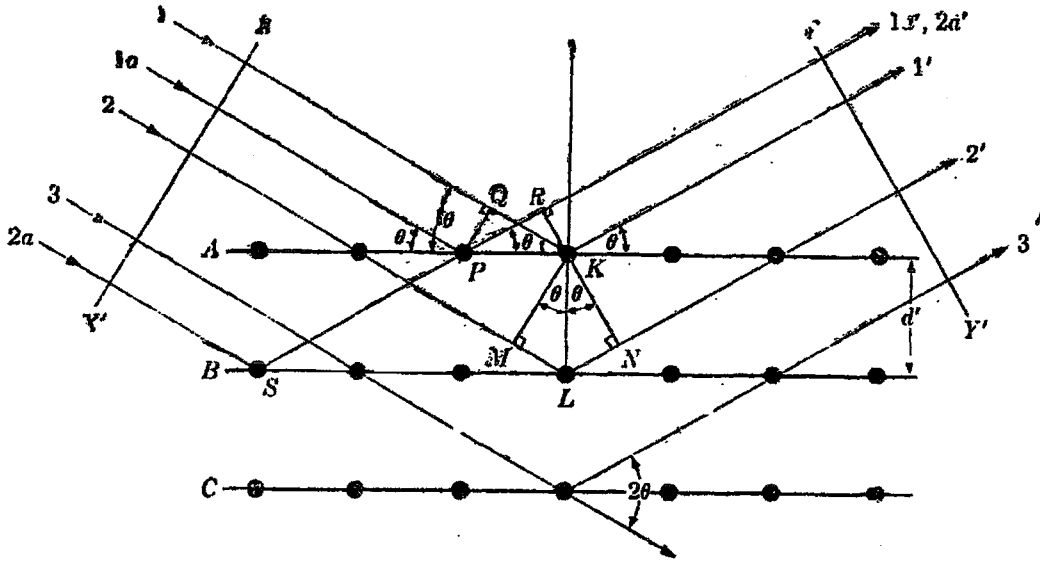
Kırınım iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından ileri gelir. Dalgaların aldıkları yolların uzunlukları arasındaki farklar faz farkı meydana getirir. Esas olarak kırınım, çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduklarından saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları vardır. Bu faz bağıntıları öyledir ki saçılma doğrultularının çoğunda yıkıcı girişim olurken, bazı doğrultularda yapıcı girişim oluşur ve kırınım demetleri meydana gelir. Kırınıma uğrayan bir demeti, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan meydana gelen bir demet olarak tarif edebiliriz. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımını anlamak için Şekil 3.1' i inceleyelim. Gelen demet içindeki 1 ve 1a ışınları K ve P atomlarına çarparlar ve bütün doğrultularda saçılırlar. Fakat yalnız 1' ve 1a' doğrultularında saçılan demetler aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirirler. Birinci düzlem içinde bulunan bütün atomların 1' ne paralel doğrultuda saçtığı ışınlar aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirirler. Bu, her düzlem içinde ayrı ayrı doğrudur. Geriye farklı düzlemlerdeki atomların saçtığı ışınların birbirini kuvvetlendirme şartı kalır. Bu şart Bragg şartıdır:

$$n\lambda=2d'\sin\theta \quad (3.1)$$

olarak bilinir (Glusker et al., 1972). Burada n yansımanın mertebesi olarak adlandırılır. Birinci mertebeden yansımada 1' ve 2' saçılmış ışınları arasındaki yol farkı bir dalgaboyu, 1' ve 3' için yol farkı iki dalgaboyu ve kristal içinde böylece devam eder. Kırınım demeti aynı doğrultularda saçılan ışınların hepsinin toplamı olması nedeni ile, oldukça şiddetli ancak; kristal atomlarının, üzerine gelen enerjinin sadece küçük bir kesrini saçmaları dolayısıyla, gelen demete göre son derece zayıftır. Bragg eşitliğinin kırınım maksimumlarının şiddetleri için bir bilgi taşımadığı unutulmamalıdır.

Bragg kanuna ait iki geometrik nokta vardır:

1. Gelen demet, yansıyan düzlem normali ve kırınım demeti daima aynı düzlemdedir.



Şekil 3.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

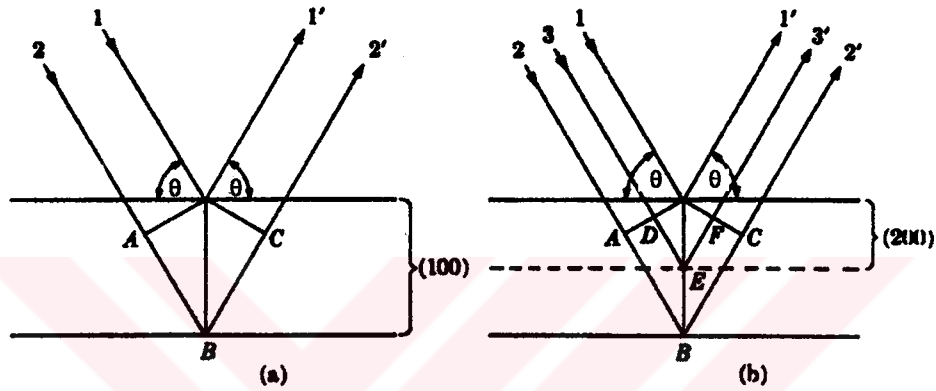
2. Kırınım demeti ve geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ ' dir. Bu açı, kırınım açısı olarak bilinir.

Bragg kanununda $\sin\theta > 1$ olamayacağından $n\lambda/2d' < 1 \Rightarrow \lambda < 2d'$ ilişkisi kırınım şartıdır. Diğer taraftan λ çok küçük olur ise kırınım açısı uygun şekilde ölçülemeyecek kadar küçük olacaktır. Bragg kanunu;

$$\lambda = 2(d'/n)\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda (200) düzlem takımından yansımalar, (100) düzlemlerinden ikinci mertebe yansımalara denk olacaktır. Benzer şekilde (300), (400) yansımaları (100) düzlemlerinden üçüncü ve dördüncü mertebe yansımalara denk olur. Yani mesafeleri d' olan (hkl) düzlemlerinden n. mertebe yansıma, mesafeleri $d = d'/n$ olan (nh,nk,nl) düzlemlerinden birinci mertebe yansıma olarak düşünülebilir (Şekil 3.2).

Bragg kanununun çıkarılışında kusursuz kristal, mükemmel şekilde paralel ve monokromatik radyasyondan meydana gelen bir demetin dikkate alındığı unutulmamalıdır. Şayet birinci ve ikinci düzlemlerin saçtığı ışınların yol farkı tam dalga boyundan biraz farklı ise birinci düzlemin saçtığı ışınla zıt fazda ışın saçan düzlem kristal içinde daha derinlerde bulunacaktır. Kristal, bu düzlemi içermeyecek kadar küçük ise bütün saçılan ışınların birbirini tamamen yok etmesi mümkün olamaz.

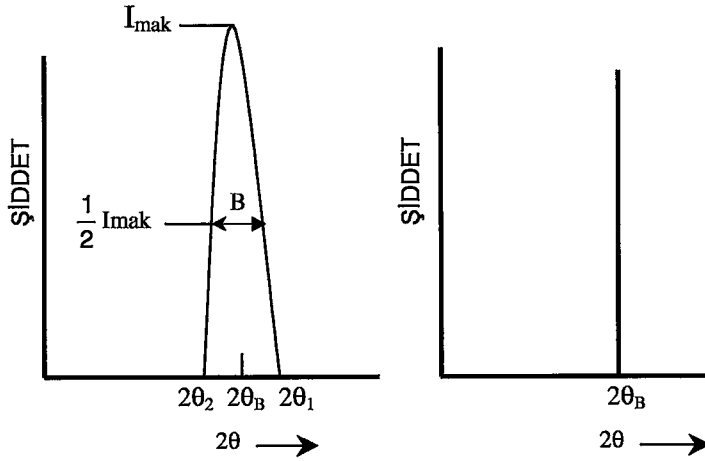


Şekil 3.2. (a) Bir ikinci mertebeden 100 yansımasının ve (b) bir birinci mertebeden 200 yansımasının denkliliği

Gerçekte; sonsuz bir kristal tam olarak kusursuzdur. Sadece bir kristalin boyutlarının küçük olması, diğer bakımlardan kusursuz bir kristal olsa bile, bir kristal kusuru olarak düşünülebilir. Kristal kalınlığı, $t=md$ olmak üzere;

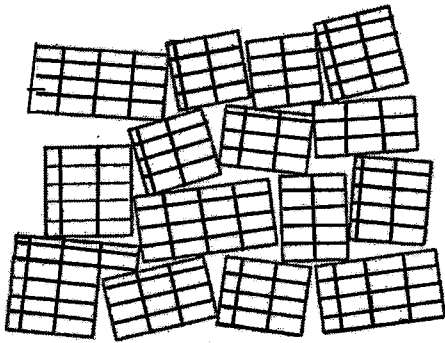
$$t=\lambda/B\cos\theta_B \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada B ve θ_B Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi $B \rightarrow 0$ olması için $t \rightarrow \infty$ olmalıdır. Aynı zamanda tamamı ile paralel olmayan X-ışınları demetlerinden dolayı Bragg kanununu tam olarak gerçekleemeyen açılarda kırınım olayı meydana gelebilir. Diğer taraftan, demetin tam olarak monokromatik olmaması 2θ için küçük bir aralığın doğmasına neden olacaktır.

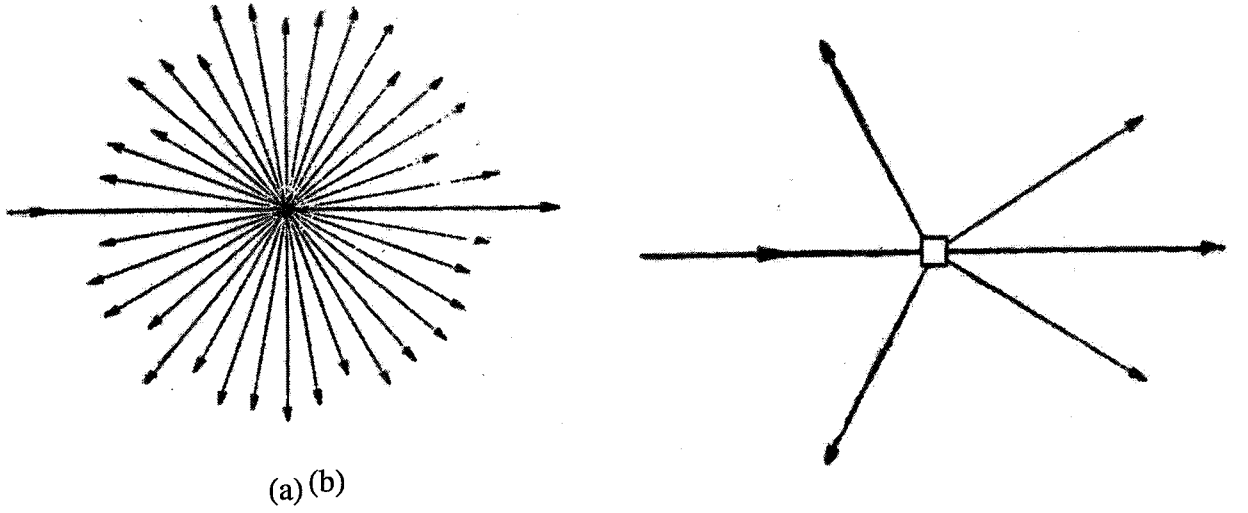


Şekil 3.3. Kristalin çok küçük olmasının kırınım eğrisine etkisi.

Ayrıca mozaik yapı olarak bilinen bir kristal kusuru vardır ki, gerçek kristaller az ya da çok bu kusura sahiptirler. Bu, bir çeşit tek kristalin kırılarak meydana getirdiği Şekil 3.4' de abartılı olarak gösterilen yapıdır. Örgü bir takım küçük bloklara parçalanmıştır ve blokların her biri diğerine nazaran pek az değişik yöndedirler. Asıl doğrultudan sapma ϵ ise bir paralel demet $\theta_B + \epsilon$ ile $\theta_B - \epsilon$ arasındaki bütün açılarda kırınım verecektir. Mozaik yapının diğer bir tesiri de; yansıyan demetin şiddetini, ideal olarak kusursuz kabul edilen bir kristalden hesaplanan şiddete göre arttırmasıdır. Bir başka önemli nokta ise; bir tek atom gelen X-ışınlarını her doğrultuda saçarken, bir kristalin nispeten daha az doğrultuda saçmasıdır. Çünkü Bragg kanununa uyan açılar dışında diğer bütün doğrultularda bozucu girişim meydana gelecektir. O halde kusursuz bozucu girişimin meydana gelmesi için gereken koşulların bir veya daha fazlasının kristal kusuru dolayısıyla bulunmaması halinde Bragg açısı dışındaki açılarda kırınım meydana gelebilecektir (Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Gerçek bir kristalin mozayik yapısı.



Şekil 3.5. X-ışınlarını (a) bir atomun saçışı (b) bir kristalin kırınımı.

3.1. BRAGG YANSIMALARININ ŞİDDETLERİ

N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminden yansıyan X ışınlarının şiddeti, için genel ifade (Glusker et al., 1972);

$$I(hkl) = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2 \quad (3.4)$$

ile verilir. Burada:

- K: Skala faktörü
- L: Lorentz faktörü
- P: Polarizasyon faktörü
- A: Soğurma faktörü
- T: Sıcaklık Faktörü
- $|F(hkl)|^2$: Yapı faktörünün genliğinin karesi

olarak tanımlanmaktadır.

CAD-4 difraktometresinde toplanan ham yansıma şiddetleri(I_{ham}):

$$I_{ham} = \frac{ATN}{NPI} \times (C - R \times B) \quad (3.5)$$

ile verilmektedir. Burada;

C: Toplam sayma

R: tarama süresinin doğal fon sayma zamanına oranı

B: toplam doğal fon sayma süresi

NPI: en büyük tarama hızının ölçüm tarama zamanına oranı

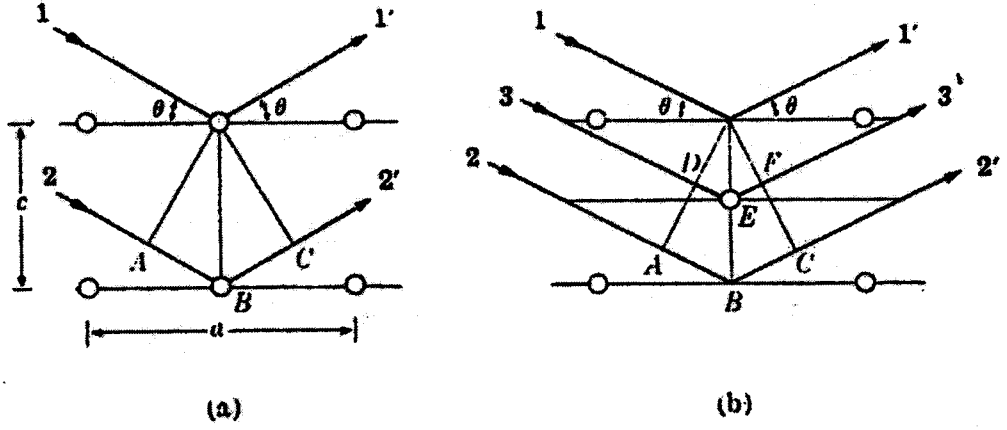
ATN: zayıflatma faktörü

şeklinde tanımlanır. Ölçülen ham şiddet değerlerinin kristal yapı analizinde kullanılabilmesi için gerekli düzeltmelerin yapılması gerekir.

3.2. BRAGG YANSIMA ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.2.1. YAPI FAKTÖRÜ

Birim hücre içerisindeki atom konumları kırınım demetlerinin şiddetine etki etmektedir. Şekil 3.6' da taban merkezli ve cisim merkezli ortorombik birim hücreleri ve örgülerin (001) düzlemlerinden meydana gelen kırınım demetleri gösterilmiştir. (a)' da 1' ve 2' ışınları arası yol farkı olan ABC, bir tam dalga boyu olduğunda kırınım gözlenecektir. Buna karşın (b) de 1' ve 2' ışınları aynı fazda olmalarına karşın (001) düzlemindeki bir atomdan saçılan 3' için, 1' ve 3' zıt fazda olacaktır. Aynı şekilde daha aşağıdaki ilk düzlemden saçılan 4' ışını 2' ışını yok eder. Bu olay kristalin her bölümünde olur. Sonuçta cisim merkezli örgüde (001) yansıması gözlenmez. Kırınım demetinin şiddeti atom konumlarındaki herhangi bir değişim ile tamamen sıfıra düşmemekle birlikte değişmektedir. Bunun tersi olarak kırınım şiddetleri gözlenerek atom konumları tayin edilebilir.



Şekil 3.6. Atom konumlarının kırınım demeti şiddetine etkisi.

3.2.1.1. BİR ELEKTRON TARAFINDAN SAÇILMA

Bir X-ışını, demeti, şiddeti demet içindeki herhangi bir noktada sinüsel olarak değişen, bir elektrik alan ile karakterize edilen bir elektromanyetik dalgadır. Bu elektrik alan, elektron gibi yüklü bir zerreye ortalama konumu etrafında bir salınım hareketi yaptırır. X-ışını demeti etkisi ile salınan elektron, hareketi esnasında sürekli olarak hızlanır ya da yavaşlar. Bu nedenle bir elektromanyetik dalga oluşur. Bu anlamda elektronun X-ışını saçıdığı söylenir. Yüğü e , kütlesi m olan bir tek elektronun saçıdığı demetin I şiddeti, elektrondan r kadar uzak mesafede;

$$I = I_0 \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (3.6)$$

$$I = I_0 \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) P$$

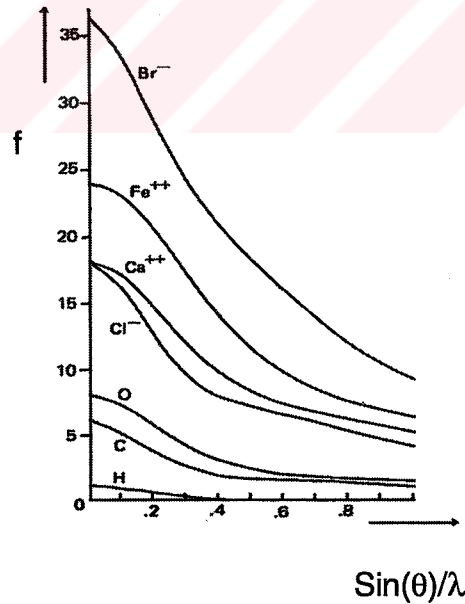
ile verilir. Burada P polarizasyon faktörü olup, denkleme sadece gelen demetin polarize olmaması nedeni ile girmektedir.

3.2.1.2. BİR ATOM TARAFINDAN SAÇILMA

X-ışını, elektrona göre büyük kütleye sahip olan bir çekirdeğe titreşim hareketi yaptıramaz. Bir atomun koherent saçmasını, sadece bu atomun elektronları oluşturur. Verilen bir atomun, verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi f atomik saçma faktörü ile belirlenir;

$$f = (\text{Bir atomun saçtığı dalga genliği}) / (\text{Bir elektronun saçtığı dalga genliği}) \quad (3.7)$$

ile verilir. Saçılma ileri doğrultuda ise yani $2\theta=0$ ise atom numarası Z olan bir atom için, $f=Z$ olacaktır. Çünkü, atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadır. Ancak θ arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasında faz farkı artar ve f azalır. Atomik saçma faktörü gelen demetin dalgaboyuna da bağlıdır. θ için sabit bir değerde λ ne kadar kısa ise f de o kadar küçük olur. Çünkü yol farkı dalgaboyuna göre daha büyük olur. $f \cdot \sin\theta / \lambda$ grafiği, Şekil 3.7' de değişik atomlar için verilmiştir.



Şekil 3.7. Değişik atomlar için $f \cdot \sin(\theta) / \lambda$ değişimi.

3.2.1.3. BİRİM HÜCRE TARAFINDAN SAÇILMA

Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine yapı faktörü denir ve

$$F_{hkl}=|F(hkl)|e^{i\phi_{hkl}}=A(hkl)+iB(hkl)=|F(hkl)|(\cos\phi_{hkl}+i\sin\phi_{hkl}) \quad (3.8)$$

ile verilir. F_{hkl} bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder Yapı faktörünün genliğini ise;

$$|F(hkl)|=\frac{\text{Birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalga genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalga genliği}} \quad (3.9)$$

olarak tanımlayabiliriz. $\phi(hkl)$ birim hücre orijinine göre bileşke dalga fazıdır. Saçılan radyasyon şiddeti yapı faktörünün genliğinin karesi ile yani $|F(hkl)|^2$ ile orantılıdır. $A(hkl)$ ve $B(hkl)$ j. atom için bilinen atomik saçma faktörlerine göre;

$$A(hkl)=\sum_j f_j \cos\phi_j \quad (3.10)$$

$$B(hkl)=\sum_j f_j \sin\phi_j \quad (3.11)$$

olarak verilebilir. Burada f_j j. atom için atomik saçma faktörü, ϕ_j ise j. atomun saçtığı dalganın fazıdır. Bu durumda yapı faktörü, N atomlu bir birim hücre için;

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3.12)$$

ile verilir. Kesirsel koordinatları x_j , y_j , z_j olarak verilen j. atom tarafından Bragg yansımaya uğratılan dalgaların toplam yol farkı

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.13)$$

olup, faz farkı ise, bu yol farkına bağlı olarak

$$\phi_j = \delta_j (2\pi/\lambda) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.14)$$

olacaktır. Faz farkı, Denklem 3.12' de yerine yazılırsa yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.15)$$

şeklinde tanımlanır.

Daha sonra tartışılacak olan elektron yoğunluğunun bulunabilmesi için ϕ bileşke dalga faz açısının bulunması gereklidir. Ancak fazların hesabında her durumda geçerli olan bir bağıntı yoktur. Bu nedenle kristallografide, yapı faktörlerinin fazlarının belirlenmesi "faz sorunu" olarak bilinir. Faz sorunu çözülmeden kristal yapı çözülemez. Yapı faktörlerinin fazları, incelenen yapıda bulunan atomların ağırlıkları dikkate alınarak direkt yöntemler, Patterson yöntemi veya ağır atom yöntemlerinden biri kullanılarak hesaplanır.

3.2.2. LORENTZ FAKTÖRÜ DÜZELTMESİ

Bragg koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gereklidir. Deneysel çalışmada kristalin dönme hareketi süresince açisal hızı sabit olduğundan farklı ters örgü noktaları, orijinden farklı uzaklıklarda bulunmaları sebebi ile yansıma küresini farklı sürelerde geçerler. Bragg açısı değeri, yansıma küresi üzerinde kalma süresini etkileyecektir. Lorentz faktörü kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır (Stout and Jensen, 1989). Lorentz faktörü difraktometre tekniği için;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.16)$$

ile verilir.

3.2.3. POLARİZASYON FAKTÖRÜ DÜZELTMESİ

Kristale gelen X-ışınları polarize değildir. Buna karşın yansıyan X-ışınları yansıma açısına bağlı olarak polarizedir. Bu polarizasyon, şiddette azalmaya neden olur. Şiddetteki bu azalma ise polarizasyon faktörü ile düzeltilir. Bu faktör:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3.17)$$

ile verilir. CAD-4 difraktometresinde ölçülen yapı faktörü genliği Lorentz–Polarizasyon düzeltmesi yapılan şiddet verilerinin karekökü alınarak elde edilir (Fair, 1990).

$$F_{ölç} = \sqrt{\frac{I_{ham}}{L.P}} \quad (3.18)$$

3.2.4. SICAKLIK FAKTÖRÜ

Atomlar, ortalama konumları civarında mutlak sıfır üstünde genellikle birbirlerinden farklı yönelimlerde elipsoitler içinde titreşim hareketi yaparlar. Atomun titreşim genliği; her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, x,y,z doğrultularında farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Her atom için elipsoitler, termal titreşimlerden dolayı farklıdır. Sıcaklığın artması durumunda titreşim genliği artacaktır. Bu ise örgü düzlemlerinde çarpılmaya neden olacağından şiddette azalma gözlenilir.

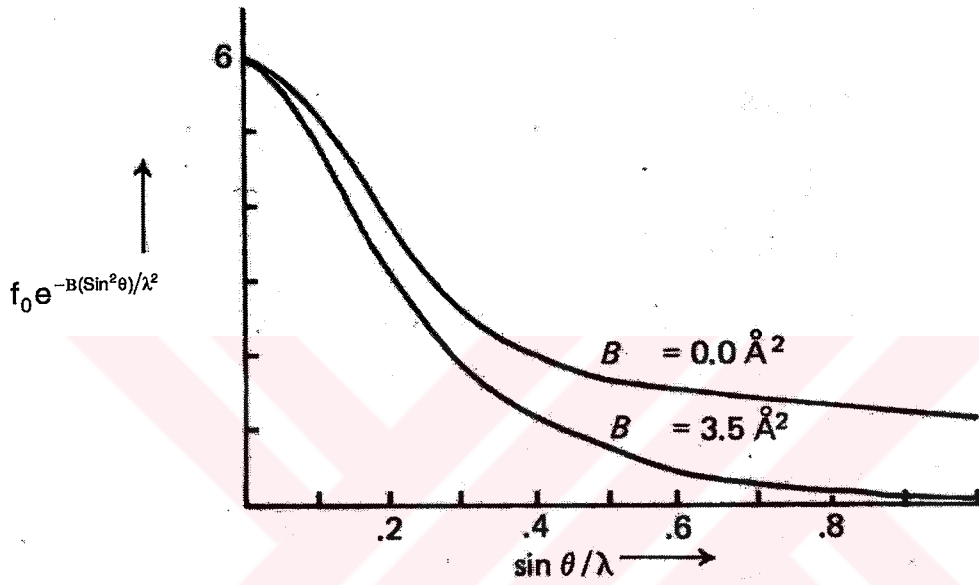
Debye ve Waller, ısısal olarak uyarılan bir atom için atomik saçma faktörünü:

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (3.19)$$

ile tanımlamışlardır. Burada f_0 mutlak sıfır sıcaklığındaki saçma faktörü, B ise izotropik sıcaklık faktörüdür ve;

$$B_{iso}=8\pi^2\langle U^2\rangle \quad (3.20)$$

ile verilir. Burada $\langle U^2 \rangle$ atom titreşim genliklerinin kare ortalamasıdır. B değeri arttıkça atomik saçma faktörü değeri küçülecektir. Bu durumda $\sin\theta/\lambda$ nın büyük değerlerinde yansımaların gözlenmesi zorlaşacaktır. Sıcaklık faktörüne bağlı olarak $f - \sin\theta/\lambda$ grafiği Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8. Değişik sıcaklık faktörü değerlerinde atomik saçma faktörünün, $\sin(\theta)/\lambda$ değerine göre değişimi.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yerdeğiştirme parametreleri ortogonal U tensörünün izinin 1/3 üne eşit olup,

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (3.21)$$

ile verilir. Bu durumda;

$$B_{eş} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (3.22)$$

kullanılarak bulunur.

3.2.5. SKALA DÜZELTMESİ

Deneyssel olarak ölçülen şiddet değerleri ile hesaplanan şiddet değerlerinin aynı skalaya getirilme işlemi, skala düzeltmesidir. Skala faktörü;

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle |F_h|^2 \rangle} \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada F_o ve F_h ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleridir.

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \left| \sum_j f_{jo}^2 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \right| \rangle} \quad (3.24)$$

$$\ln K = \ln \langle |F_o|^2 \rangle - \ln \sum_j f_{jo}^2 + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.25)$$

$$\ln K = \ln \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\sum_j f_{jo}^2} + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.26)$$

olacağından $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} - \ln \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\sum_j f_{jo}^2}$ grafiğinde; eğim ve doğrunun başlangıç

değerleri kullanılarak, B ve K değerleri bulunabilir.

3.2.6. BOZULMA DÜZELTMESİ

Kristal, X-ışınları demeti içerisinde bulunurken kimyasal ve fiziksel bozunuma uğrayabilir. Bozulmanın zamana bağlı değişimine göre düzeltme yapılır. Çizgisel düzeltme faktörü;

$$A = \frac{1}{(1 + t * m)^{1/2}} \quad (3.27)$$

olarak tanımlanır. Burada t ışınlama zamanı, m ise zamanla şiddet değişimlerinin eğimidir. Bu faktör kullanılarak ;

$$F_{\text{düzeltmiş}} = A * F_{\text{düzeltilmemiş}} \quad (3.28)$$

yapı faktörü üzerine bozulma düzeltmesi yapılmış olur.

3.2.7. SOĞURMA DÜZELTMESİ

X-ışınları kristalden geçerken soğurulmaya uğrarlar. I_0 gelen demet şiddeti, μ çizgisel soğurma katsayısı ve x kristal kalınlığı olmak üzere;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.29)$$

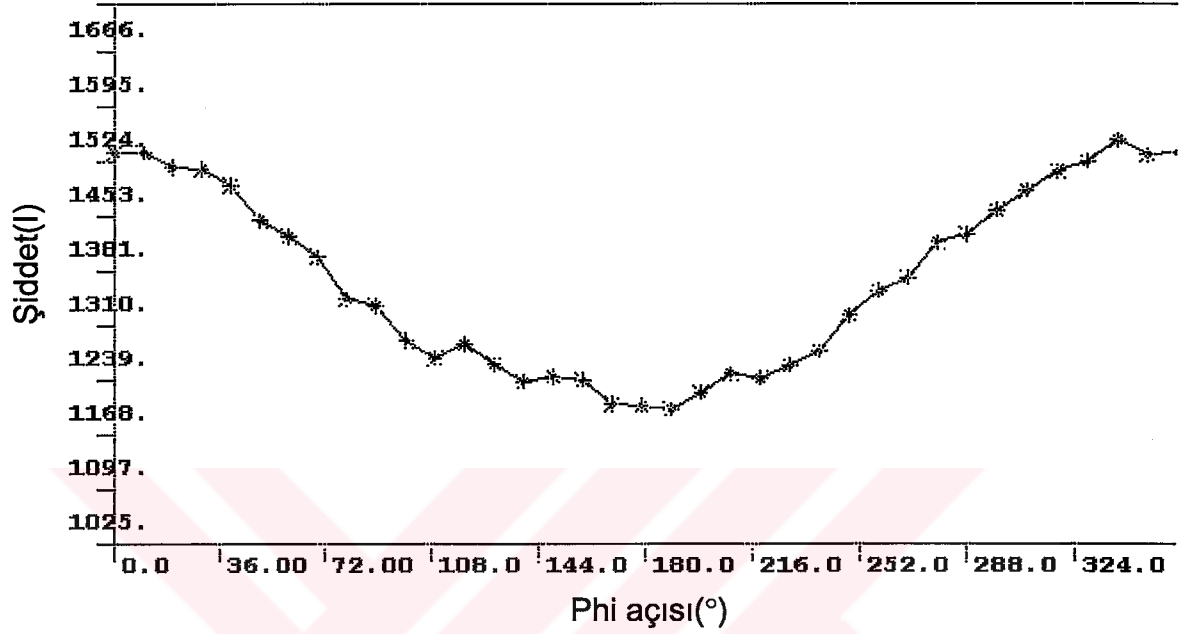
ile verilir. Kristal yoğunluğu ρ olmak üzere kütle soğurma katsayısı;

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{j=1}^N \omega_j \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j = k \lambda^3 Z^3 \quad (3.30)$$

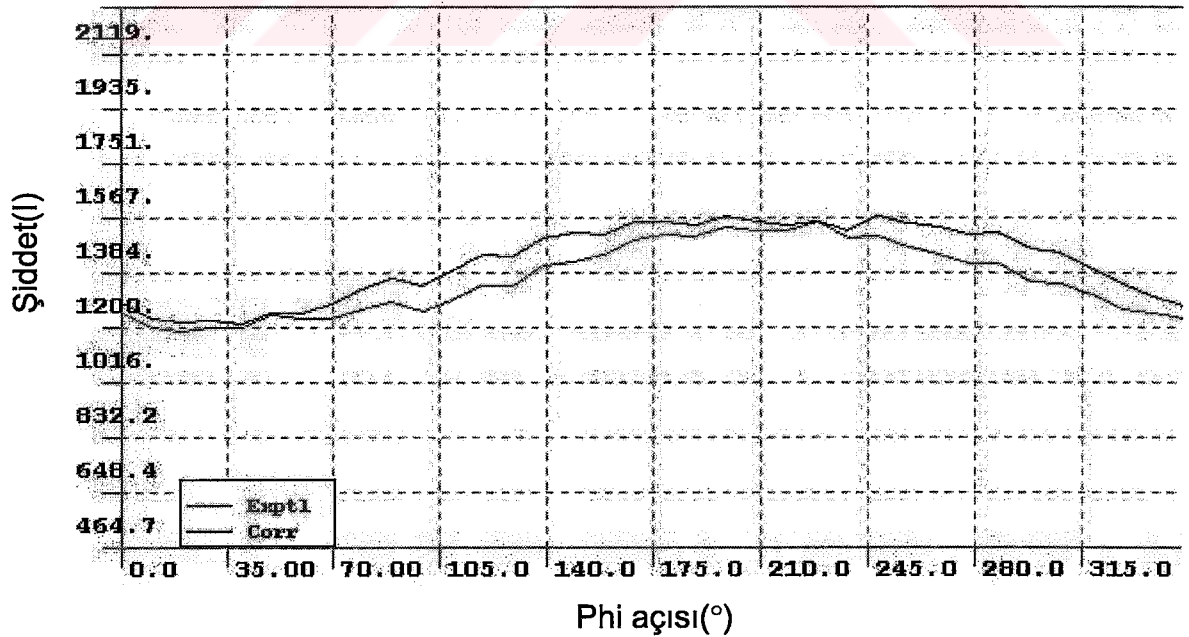
şeklinde tanımlanır. Burada ω_j j. atomun, moleküldeki yüzdesidir.

PSI soğurma düzeltmesi için gerekli deneysel olarak elde edilen verileri içeren dosya PSI.DAT, veri toplama işlemi bittikten sonra oluşmaktadır. χ açısı 70° - 90° arasında iken yedi şiddetli yansıma, saçılma vektörü ψ etrafında, ϕ , 0° den 360° ye kadar 10° aralıklarla 37 kez ölçülür. Bu ölçümler sonucunda soğurma eğrileri

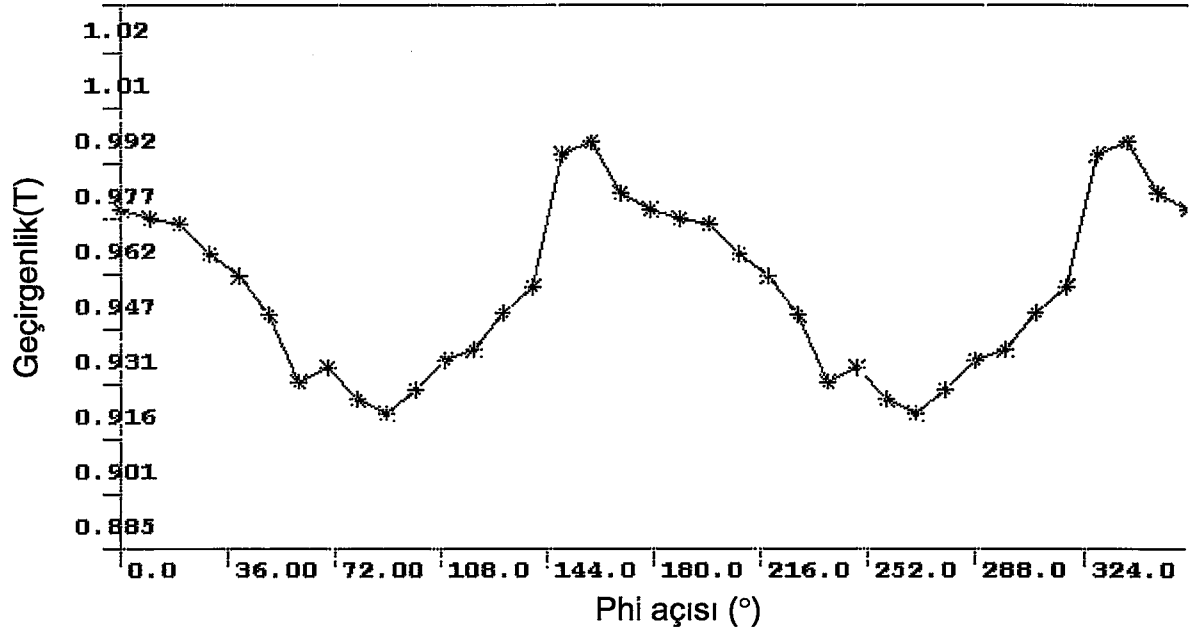
her bir yansıma uygulanarak soğurma düzeltmeleri elde edilir. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için elde edilen çizgisel soğurma katsayısının değeri $\mu_1=0.196 \text{ mm}^{-1}$, geçirgenlik katsayısının minimum ve maksimum değerleri $T_{\min}=0.9247$, $T_{\max}=1$ dir. Aynı kristalin PSI düzeltmesi uygulanmadan önceki ve sonraki halleri için şiddetin ve geçirgenliğin Phi açısıyla değişim grafikleri Şekil 3.9-3.12' de verilmiştir.



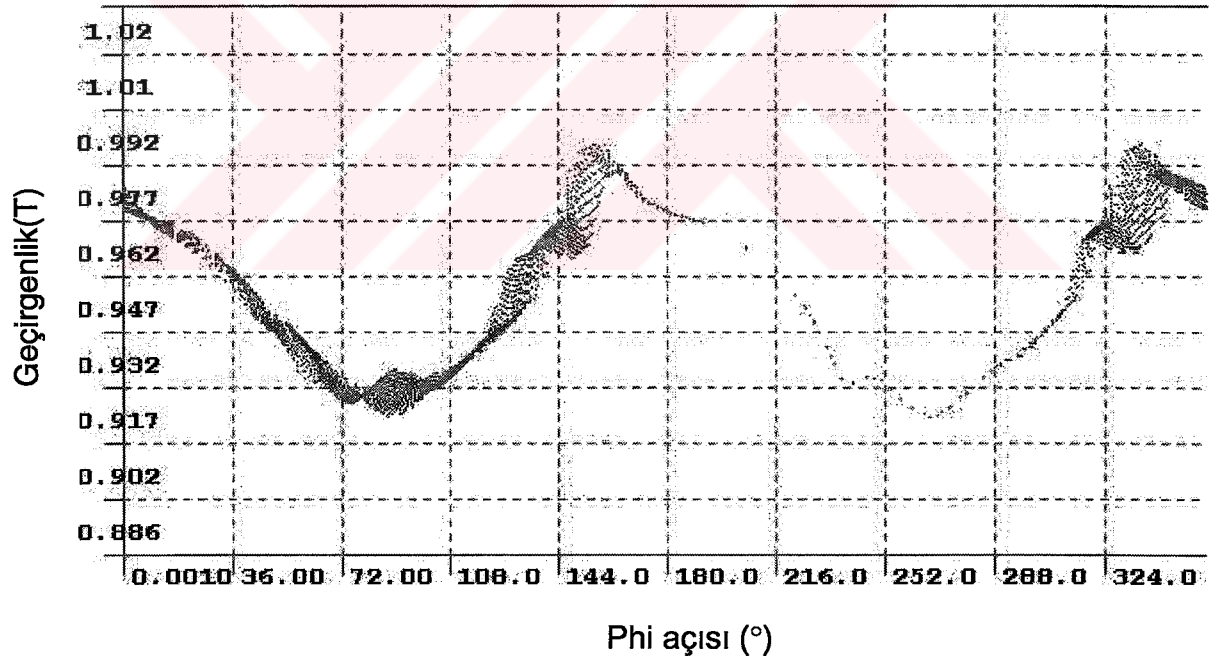
Şekil 3.9. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için yansıma indeksi (040) durumunda deneysel şiddet-phi açısı(°) grafiği.



Şekil 3.10. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için yansıma indeksi (040) durumunda deneysel ve düzeltilmiş şiddet-phi açısı(°) grafiği.



Şekil 3.11. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için psi düzeltmesi uygulanmadan önceki geçirgenlik-phi açısı (°) grafiği.



Şekil 3.12. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristali için psi düzeltmesi uygulandıktan sonraki geçirgenlik-phi açısı (°) grafiği.

4. SİMETRİ

Birim hücre içerisindeki simetri, kırınım deseni simetrisi ve sistematik olarak bulunmayan yansılardan ortaya çıkarılır. Kırınım desenindeki bu bilgilerden kristalin mümkün uzay grubu bulunur. Uzay grubu bilinirse kırınım deseni analizi kolaylaşır. Çünkü kırınım deseninin farklı bölgelerinin özdeş olduğu bilinmektedir. Kırınım deseninde gözlenen (hkl) noktalarının şiddetleri arasındaki sistematik ilişkiler, yapıdaki moleküllerin paketlenmesinde belli simetri ilişkilerini ortaya çıkarır. Kırınım maksimumlarının bulunduğu pozisyonlar sistematik olarak ilişkilidirler.

Bravais latileri ve onların üzerine kurulan kristaller çeşitli tipte simetri gösterirler. Bir yapının simetrik olduğunun söylenebilmesi için, yapı parçalarının yapıya bazı işlemler tatbik edildiğinde kendisi ile çakışacak hale gelmesi gerekir. Bu işlemlere simetri işlemleri denir.

4.1. NOKTA SİMETRİSİ

4.1.1. ÖTELENME SİMETRİSİ

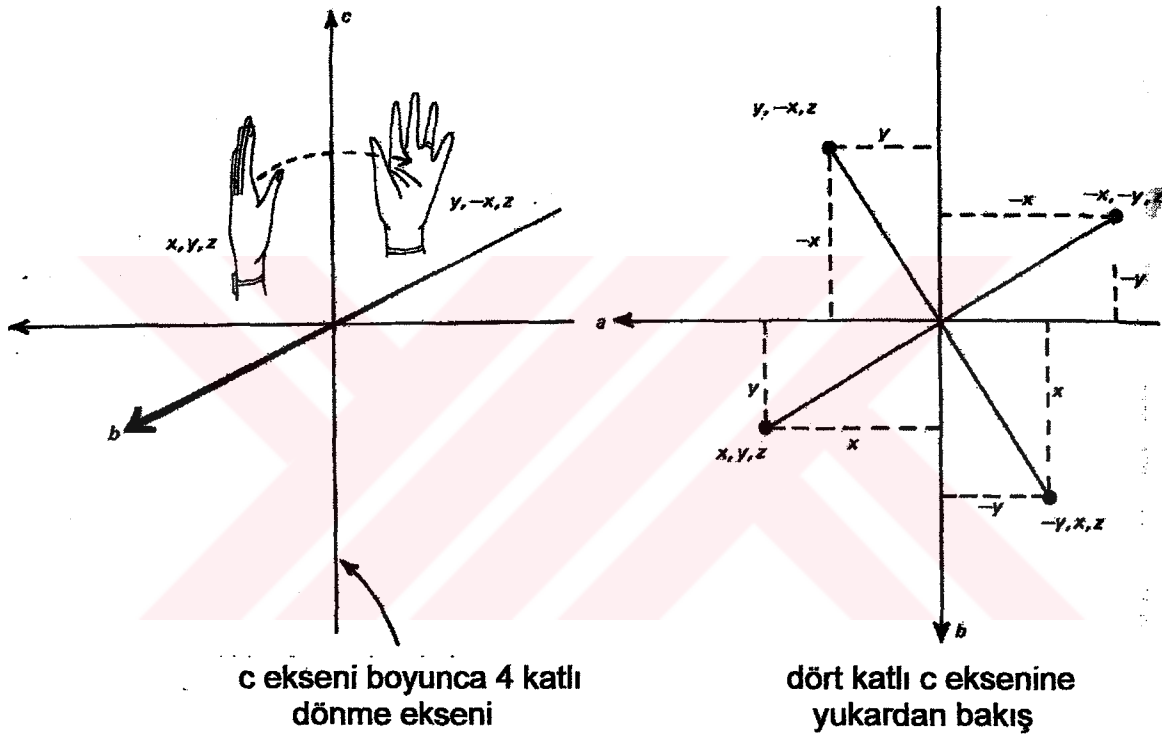
Kristal örgüsü gibi noktaların sonsuz bir dizisi ötelenme simetrisine sahiptir. Çünkü örgü vektörleri cinsinden tamsayılar ile ötelenme, örgüyü kendisi ile çakışık duruma getirdiğinden bu bir simetridir. Ötelenme işleminde hiçbir nokta değişikliğe uğramaz. Çünkü tüm noktalar paralel yönlerde eşit miktarda ötelenir.

4.1.2. n-KATLI DÖNME SİMETRİSİ

Örgünün bir noktası, bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürülünce, örgünün diğer bir noktası ile çakışıyorsa bu örgünün o dönme eksenine göre n-katlı dönme simetrisi vardır denir. $n=1, 2, 3, 4, 6$ olabilir. $n=5$ ve $n>6$ olma durumunda bu simetrilere sahip olan birim hücrelerin uzayı boşluklar bırakmadan doldurması mümkün değildir.

4.1.3. n-KATLI DÖNME-TERSLEME SİMETRİSİ

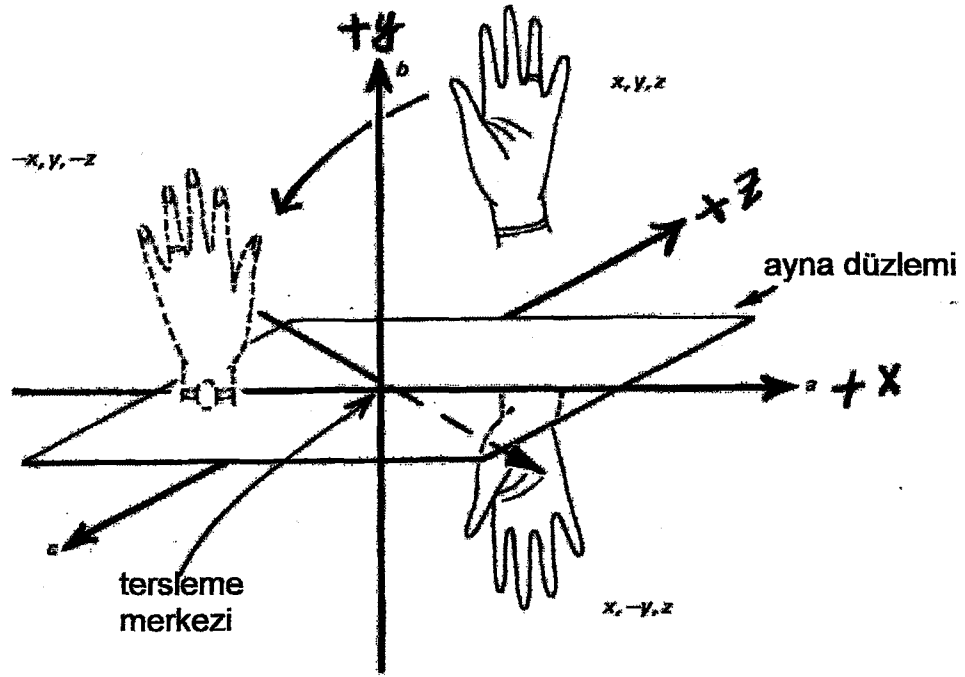
Örgünün bir noktası $2\pi/n$ kadar döndürülür, sonra eksen üzerindeki simetri merkezine göre simetriği alınır ise başka bir nokta ile çakışır. Bu durumda n-katlı dönme-tersleme simetrisinin olduğu söylenebilir. Bu işlem $\bar{n}$ ile gösterilir ve saf dönüden farklıdır: İşlem bir sol eli sağ ele çevirir. Oysa saf dönüde bir sol el ancak bir sol ele dönüştürülebilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. c eksenine boyunca 4-katlı dönme simetrisi.

4.1.4. AYNA SİMETRİSİ

Ayna düzlemleri m ile gösterilir. Yapı bu düzleme göre yansıdığı anda tekrar kendisi elde edilir. Bu düzlemler sol el kuralına uyan bir molekülü sağ el kuralına uyan bir moleküle çevirirler. Bir ayna düzlemi, düzleme dik olan bir dönülü tersleme eksenine özdeşdir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 2-katlı dönme-tersleme simetrisi ya da ayna düzlemi.

4.2. UZAY SİMETRİSİ

Nokta simetri işlemlerinin ötelenmeler ile kombinasyonu sonucunda uzay simetri işlemleri elde edilir.

4.2.1. n-KATLI EĞİK EKSEN SİMETRİSİ

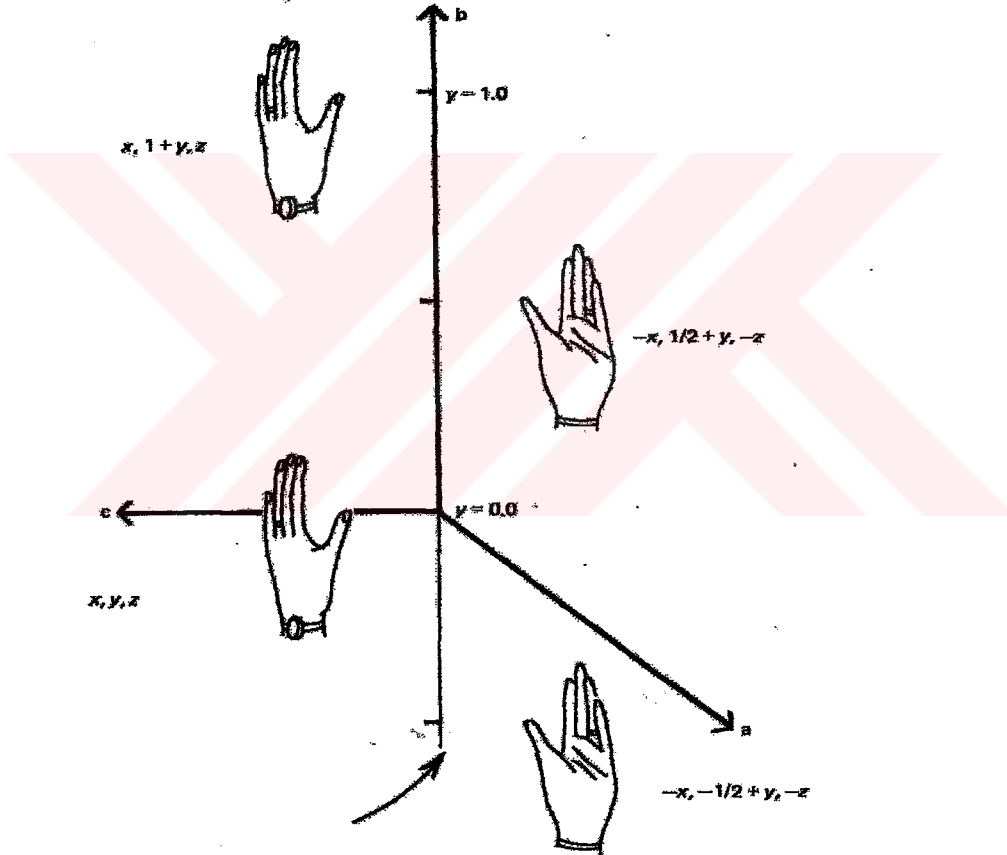
n_r ile gösterilir. Önce $(360/n)^\circ$ lik bir dönü yapılır. Daha sonra dönme eksenine paralel eksende ötelenmeyi içerir. Ötelenme miktarı r/n kadardır. Bu işlem Şekil 4.3' de gösterilmiştir.

4.2.2. KAYMA DÜZLEM SİMETRİSİ

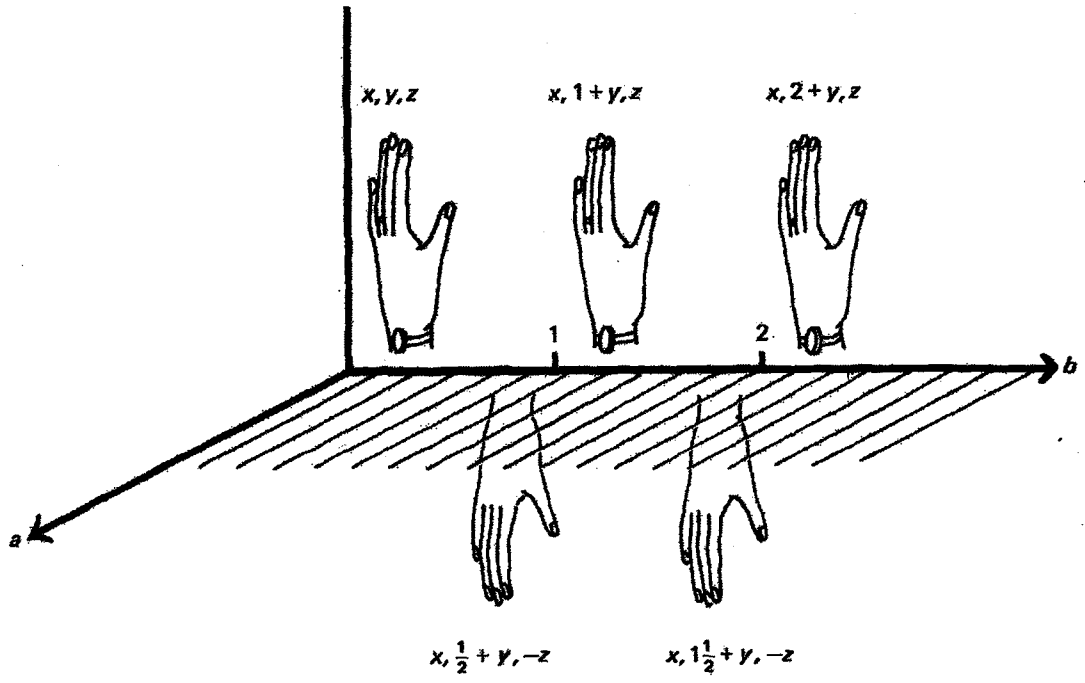
Burada ötelenme ve ayna işlemleri söz konusudur. İşlem Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Kayma belli bir örgü vektörüne paralel olmalıdır. Hücre kenarına paralel ötelenmeye bağlı olan kayma düzlemleri a-kayması, b-kayması, c-kayması olarak adlandırılır. Alternatif olarak kayma diagonal yüze paralel olabilir. $1/2$ ve $1/4$ dışında hiçbir kayma işlemi kesirsel öteleme bileşeni içermez. $1/4$ olanı ise bazı

primitif olmayan yapılarda cisim diagonal kaymalarda görülür. Bu yüzden ötelenmeler birim hücre kenarı boyunca tekrarlama uzaklığının yarısı kadar olmalıdır.

Çeşitli saf dönüleri, dönü-terslemeleri, eğik eksenler ve kayma düzlemlerini üç boyutlu örgülerin geometrik gereksinimleri ile uyumlu olacak şekilde 230 yolla kombine etmek mümkündür. Bu şekilde 230 tane üç boyutlu uzay grubu doğar. Bu kombinasyonlar 19.yüzyılın son iki yarısında bulunmuştur. Kristallerin yapısını araştırmak için kırınım yöntemlerinin kullanılmaya başlamasından beri binlerce kristalin uzay grubu belirlenmiş ve tamamen olmasa da çoğu uzay grubunun gösterimi bulunmuştur.



Şekil 4.3. 2-katlı eğik eksen simetrisi.



Şekil 4.4. c eksenine dik kayma düzlem simetrisi.

5. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

5.1. ELEKTRON YOĞUNLUĞU

Üç boyutta bir kristalin görüntüsünü oluşturmak için Fourier serileri kullanılır. Fourier serileri; düzenli periyodik fonksiyonlara uygulanabilir. Kristaller; periyodik olmaları nedeni ile elektron yoğunluğu fonksiyonu, Fourier serileri türünden yazılabilir. Birim hacimdeki elektron sayısı ya da x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.1)$$

ile verilir. Burada F_{hkl} , h, k, l seti için yapı faktörü, V birim hücre hacmidir. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (5.2)$$

olarak yazılabilir. O halde gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları, ters örgü uzayında yapı faktörlerine karşı gelmektedir. Yapı faktörü için verilen Eş 3.8 kullanılırsa elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz) - \phi_{hkl}]} \quad (5.3)$$

olacaktır. Bu durumda, yapı faktörü genliği ve faz açısı bilinirse x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu bulunabilir. Bu şekilde üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları elde edilmiş olacaktır. Bu haritalarda elde edilen piklerden atom konumları belirlenebilir. Elektron yoğunluk haritalarının genel özellikleri, yapı faktörü genliklerinden çok faz açısına bağlıdır. X-ışını kırınımı deneyleri ile yapı faktörünün genliği direkt olarak elde edilebilir. Ancak faz açısının doğrudan deneysel olarak elde edilmesi mümkün değildir.

5.2. DİREKT YÖNTEMLER

Direkt yöntemlerde, yapı faktörlerinin fazları faz bağıntıları yardımı ile doğrudan gözlenen yapı faktörlerinin genliklerinden elde edilir. Yapı faktörlerinin genlikleri ve fazları arasında ilişki kurulurken matematiksel bağıntılar yanında iki fiziksel temel dikkate alınır:

1. Elektron yoğunluğu fonksiyonu hiçbir yerde negatif olamaz. Bir elektronun uzayda belli bir yerde bulunma olasılığı sonlu bir değerdir. Sıfır olabilir ama negatif olamaz.
2. Elektron yoğunluğu haritaları atomların bulunduğu konumlarda yüksek değere sahiptir. Onun dışında hemen hemen sıfırdır.

Simetri merkezine sahip yapılarda; simetri merkezi fazların hesaplanmasında orijin noktası olarak alınır. Bu durumda faz açısı, 0° veya 180° olabilir. Simetri merkezi olmayan yapılarda ise faz açısı 0° - 360° arasında değişecektir. Bir birim hücrede orijin olarak seçilebilecek birden fazla nokta belirlemek mümkündür. Her bir uzay grubu için orijin olarak seçilebilecek noktalar International Tables, Vol. IV' de (1974) verilmiştir. Orijin konumunu bir simetri merkezinden diğerine kaydırduğumuzda, bu durum yapı faktörü fazlarını etkileyecektir. Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının belirlenmesindeki doğruluk, orijinin doğru olarak belirlenmesi ile sağlanır. Orijin seçiminden ve ötelenmelerinden etkilenmeyen fazlara “yapı değişmezleri”, orijin seçiminden bağımsız, fakat orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ise “yapı yarı değişmezleri” denir. Yapı değişmezinin en basit örneği $|F_{hkl}|$ dir. Çünkü orijinin değişmesinden bağımsızdır. Diğer taraftan yapı faktörünün kendisi bir yapı değişmezi değildir. Her uzay grubu için mümkün olan belli sayıda orijin vardır. Simetri merkezi olan kristallerde mümkün orijin sayısı sekizdir. Bunlar $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,0)$, $(0,1/2,0)$, $(0,0,1/2)$ ’ dir.

Farklı yapı faktörleri, atomik saçma faktörünün θ yansıma açısına bağlılığından dolayı karşılaştırılmazlar. Aynı zamanda θ açısı büyüdükçe $|F_{hkl}|$ değeri

küçülmektedir. Bundan dolayı direkt yöntemlerde E_{hkl} ile verilen normalize yapı faktörleri kullanılır.

$$|E_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (5.4)$$

ile verilir. θ nın bütün değerleri için $\langle |E_{hkl}|^2 \rangle = 1$ dir. Çünkü $\langle |F_{hkl}|^2 \rangle_\theta = \sum_{j=1}^N f_j^2$ (θ)

olacaktır. Normalize edilmiş yapı faktörü için en genel ifade;

$$E_{HKL} = \frac{1}{\left[\sum_{j=1}^N f_j^2 \right]^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5.5)$$

olacaktır. O halde normalize yapı faktörü θ ' dan bağımsız olup, sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlıdır.

Simetri merkezi olmayan yapılarda, faz açıları için yaklaşık değerleri türetmek amacıyla;

$$\phi_H \approx \phi_{H-K} + \phi_K \quad (5.6)$$

bağıntısı kullanılır. Burada $H \rightarrow h_1, k_1, l_1$, $K \rightarrow h_2, k_2, l_2$, ϕ yapı faktörü faz açısı, ϕ_K ise tüm K değerleri üzerinden toplama yapıldığını gösterir. Bilinen faz çiftleri ϕ_K ve ϕ_{H-K} olmak üzere bilinmeyen faz açıları tanjant bağıntısı ile bulunur. Bu bağıntı;

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_K + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (5.7)$$

ile verilir. Başlangıçta verilen fazlara bu bağıntı uygulanarak yeni fazlar elde edilir. Her adımdan sonra elde edilen yeni fazlar başlangıç kümesine eklenerek tanjant

bağıntısı uygulanır. Bu işlem bütün yansımaların fazları bulunana kadar devam eder.

İlke olarak bir direkt yöntem uygulaması doğrudan doğruya yapı çözümünü verir. Bu yöntemin başarısı, faz belirlemede güçlü yansımaların seçilmesine ve yapının çok fazla büyük olmamasına bağlıdır.

5.3. ARITIM

Bir kristal yapı analizinde, yapıdaki atomların konumları belirlenerek örnek yapı modeli oluşturulur. Modelin doğruluğu gözlenen ve hesaplanan yapı genliklerinin uyumundan anlaşılır. Bu uyumu, uyum (discrepancy) indisi olarak bilinen R indisi gösterir. R indisi;

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| - |F_{ölç}(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (5.8)$$

ile tanımlanır. R değeri 0.03-0.07 arasında ise çok iyi tanımlanan bir yapının elde edildiği söylenebilir. Ancak yapıda bir ya da daha çok ağır atom varsa, bu atomlar yapı faktörü hesaplamasında dolayısı ile R üzerinde etkili olacaklardır. Bu durumda hafif atomların yerleri hatalı olacaktır. Dolayısıyla bazı doğru olmayan yapılarda, düşük R değerleri gözlenebilir.

Arıtım işleminde “Fark Fourier Metodu” ve “En Küçük Kareler Metodu” yöntemleri kullanılır.

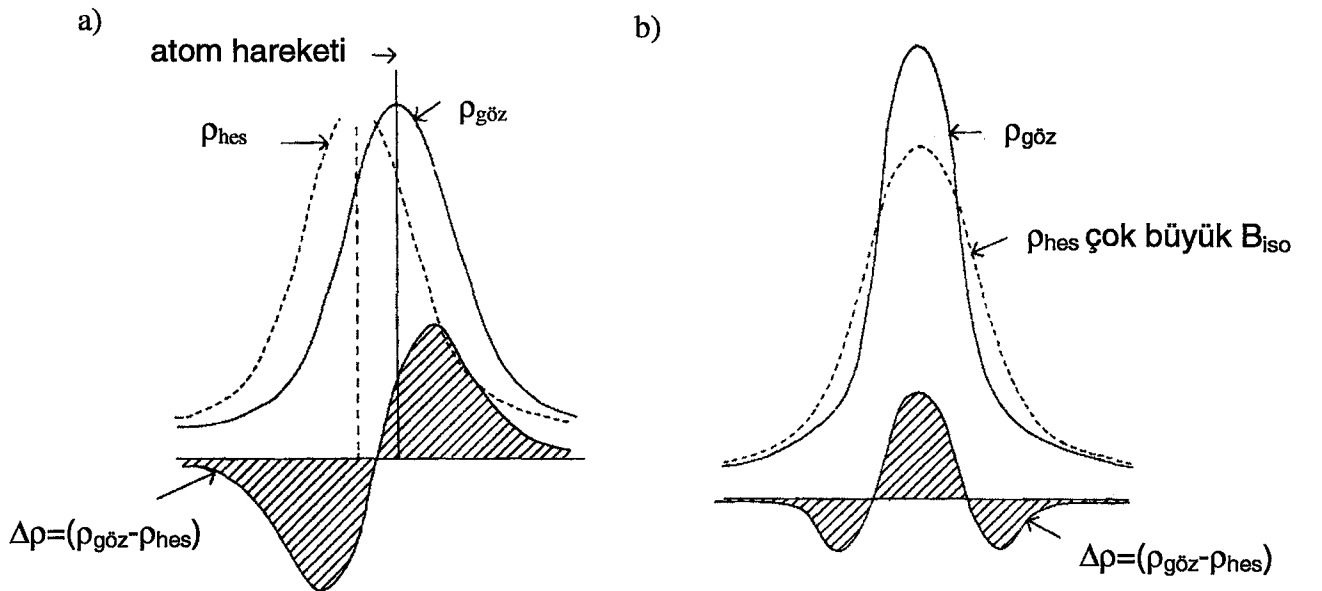
5.3.1. FARK FOURİER METODU

Modelimizde atom doğru yerde değilse elektron yoğunluğu haritasında karşı gelen pik normalden daha düşük olacaktır. Diğer taraftan atom doğru konumda değil, ancak yakınında ise, karşı gelen pik doğru konuma kaydırılabilir. Birim hücre içinde bir (x,y,z) noktasında gözlenen elektron yoğunluğu ile kristal yapı

modelinden hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin faz açıları aynı alınır ise;

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} e^{i\phi(hkl)} \quad (5.9)$$

olacaktır. Hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunluklarının birbirine eşit olma durumunda modelin gerçek yapıya uygun olduğu söylenebilir. Gerçek yapı ile model tamamı ile uyum içinde ise fark haritasında hiçbir pik gözlenmez. Fark haritasında bir pikin ya da çukurun gözlenmesi, modelde bir hata olduğunu gösterir. Şekil 5.1' de atomik konumların ve sıcaklık faktörünün düzeltilmesi için fark haritasının nasıl kullanıldığını görüyoruz. Fark haritalarında bir pik (pozitif elektron yoğunluğuna sahip bir bölge) modelde o konumda yeterince elektron yoğunluğu olmadığını gösterirken bir çukur (negatif elektron yoğunluğuna sahip bir bölge) o konumda fazla elektron yoğunluğu olduğunu gösterecektir. Şekil 5.1(a)' da yanlış bir konumda bulunan atom için fark haritasını görmekteyiz. Bu durumda atom pozitif pike doğru kaydırılmalıdır. Sıcaklık faktörü etkisi ise Şekil 5.1(b)' de görülmektedir. Sıcaklık faktörü çok küçük ise elektronlar gerçek hacimden daha küçük bir hacim içine sıkışır ve böylece elektron yoğunluğu çok büyüyecektir. Bu durumda atomik konumda bir çukur gözlenir. Sıcaklık faktörü çok büyük ise elektron yoğunluğu küçülür ve atomik konumda bir pik gözlenir.



Şekil 5.1. Elektron yoğunluğu fark haritası ile doğru olmayan konum(a) ve sıcaklık faktörü etkilerinin(b) arıtımı

5.3.2. EN KÜÇÜK KARELER METODU

En küçük kareler metodu, her nokta çevresinde deneysel hatalar olmak üzere bir seri noktadan geçen en iyi doğruyu bulmak için kullanılır. Doğrudan sapmaların karelerinin toplamı bir minimum olacak şekilde en uygun doğru denklemi bulunur. Tabii ki her nokta ağırlıklandırılabilir. Bir ölçümün diğerlerinden daha doğru olduğu düşünülürse ağırlığı daha fazla olacaktır. Ağırlıklar standart sapma karesi ile ters orantılıdır. Bu metodun tanımlanması gereken parametrelerden çok daha fazla miktarda veri olduğu zaman kullanılması uygundur. Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark $|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|$ olmak üzere, bu farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyon;

$$Q = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2 \quad (5.10)$$

ile verilir. Burada w_{hkl} , $F_{ölç}(hkl)$ için ağırlık faktörüdür. Standart sapma $(w_{hkl})^{-1/2}$ ile verilir. Burada eşitliği minimum yapan parametre değerlerinin belirlenmesi için bu eşitliğin değişken parametrelere göre türevinin alınıp sıfıra eşitlenmesi gerekir. N tane parametre var ve m tane ölçüm yapılmışsa Q' nun minimum olma şartından n tane denklem bulunur. Q' nun minimum olma şartında kullanılan parametreler atomik pozisyonlar (x_j, y_j, z_j), sıcaklık parametreleri (atom başına 6 tane) ve skala faktörüdür. O halde N atom için, $9N+1$ tane parametre olacaktır.

Yapılan ölçümlerde sistematik hataların da olabileceği dikkate alınmalıdır. Sistematik hataları en aza indirmenin yolu ilgilenilen özellik ile ilgili birçok ölçüm yapmak ve değişik metodlar denemektir. Sistematik hataların bilinen birkaç kaynağı vardır:

- Saçılma faktör eğrileri normal olarak küresel simetrik olarak düşünülür. Ancak bu bağlı atomlar için doğru değildir.
- Kristal içinde bazı moleküllerin hareketi oldukça karmaşıktır. Eğer hareket sezilebilirse, her atom hareketi için genel elipsoidal yaklaşım basitleştirilir.
- Prensipde ihmal edilebilecek pek çok hata (soğurma veya aletsel etkiler) pek dikkate alınmaz.

- d) Bazen kırınım demeti, iki düzlem art arda yansıtacak konumda iken kristal içinde yeniden kırınıma uğrayabilir.

5.4. SHELX PROGRAMI

Shelxs ve Shelxl programları sırasıyla kristal yapı çözümü ve arıtımını yapan programlardır. Bu programları çalıştırmak için sadece iki giriş dosyası yeterlidir. Bunlar atom tanıtim dosyaları ve kırınım verileridir. Shelxs programı için tanıtim dosyası, kristal verileri ve arıtım komutlarını içeren isim.ins dosyasıdır. Bu komutlar sırası ile:

TITL Başlık

Başlık girilir.

CELL λ , a, b, c, α , β , γ

X-ışınları dalga boyu ve birim hücre parametreleri yazılır.

ZERR Z esd(a), esd(b), esd(c), esd(α), esd(β), esd(γ)

Z değeri ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları yazılır.

LATT N

Örgü tipi yazılır. Her örgü tipi için ayrı bir N değeri vardır.

SYMM

Simetri operasyonu satırıdır

SFAC Element

Yapıda bulunan elementlerin sembolleri yazılır. Sıralama hafif atomdan ağır atoma doğru yapılır.

UNIT N1, N2

Yapıdaki atom türleri sayısı SFAC sırasıyla verilir.

TREF np

Direkt metod uygulanması için kullanılan komuttur. np parametresi uygulanacak direkt metodların sayısı olarak girilir.

HKLF N

İsim.hkl dosyasından HKLF 3 olduğunda h, k, l, F_0 ve $\sigma(F_0)$, HKLF 4 olduğunda h, k, l, F_0^2 ve $\sigma(F_0^2)$ okunur.

END

Programı sonuçlandırır.

şeklinde verilir. Shelxs programı sonuçlandığında program olası atom koordinatlarını belirler ve bu koordinatlar kullanılarak yeni bir isim.ins dosyası oluşturulur. Bu dosya, Shelxl programı için tanıtım dosyasıdır.

Shelxs ve Shelxl programları için kırınım veri dosyası (isim.hkl), standart Shelx formatında, h, k, l, F^2 ve $\sigma(F^2)$ değerlerini içerir. Shelxl programı eşdeğer yansımaları ve sistematik olarak mevcut olmayan yansımaları eler. İsim.ins dosyasındaki HKLF komutu ile isim.hkl dosya okunur. Bu komut isim.hkl dosyasının formatını belirler. Skala faktörlerinin ve re-oryantasyon matrisinin uygulanmasına izin verir. Lorentz, polarizasyon ve soğurma düzeltmelerinin .hkl dosyasına uygulandığı varsayılır. Bu dosyada yansımaların mertebesi önemli değildir. Program "shelxl isim" komutu ile çalıştırılır (Şekil 5.2).

Shelxl otomatik olarak sistematik olarak mevcut olmayan yansımaları atar. Yansıma verilerinin sıralanması ve düzenlenmesi MERG komutu ile yapılır. MERG2 default değeri küçük moleküller için uygundur ve bu komut ile eşdeğer yansımalar sıralanır ve bunların indisleri standart simetri eşdeğerlerine çevrilir. R_{int} ve R_{sigma} değerleri:

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl) - F_{ölç(ortalama)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (5.11)$$

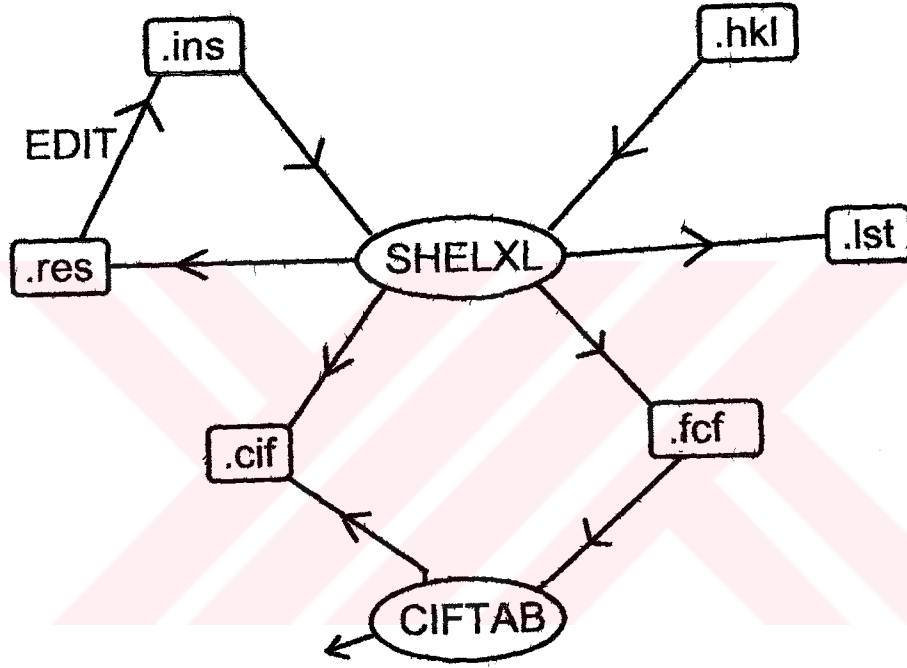
$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma(F_{ölç}^2(hkl))|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (5.12)$$

olarak tanımlanır. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin küçük olması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu gösterir. $\sigma(F_{ölç}^2(hkl))$; $F_{ölç}^2$ 'deki standart sapma değeridir. Ağırlıklı R değeri;

$$wR = \frac{\sum_{hkl} w_{hkl}^{1/2} (|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} w_{hkl}^{1/2} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (5.13)$$

ile verilir. Başlangıçta doğru bir faz seti alınmamış ise doğru deneme yapısı alınır. Model doğru değil ya da kısmen doğru ise R kabul edilebilir bir değerin altına düşmez.

Ancak daha önceden bahsettiğimiz gibi R değerinin yapı analizinde anlamlı kalmadığı durumlar mevcuttur. Birim ağırlıkta gözlenen hata değeri GOF (goodness of fit) değeri olarak tanımlanır. Genel ifadesi;



Şekil 5.2. Shelxl programı giriş ve çıkış dosyaları.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \left(|F_{hes}(hkl)| - |F_{ölç}(hkl)| \right)^2}{\text{Serbestlik derecesi}}} \quad (5.14)$$

Serbestlik derecesi; Yansıma sayısı-Aritan toplam parametre sayısı olarak verilir.

SHELX97 programında WGHT şu şekilde tanımlanır(Sheldrick, 1998):

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]} \quad (5.15)$$

şeklinde tanımlanır. Burada P;

$$P = \frac{2F_c^2 + \text{maksimum}(F_o^2, 0)}{3} \quad (5.16)$$

ile verilir. Programda;

WGHT a b

olarak kullanılır. Arıtım tam olarak bitene kadar a=0.1 ve b=0 olarak alınır.

6. KRİSTALLER VE YAPI ÇÖZÜMLERİ

10 adet tek kristalin verileri toplanılmış ve bunlar değerlendirilmiştir. Moleküllerin çizimleri için Ortep3 (Farrugia, 1997) kullanılmıştır.

6.1. 1,5-Di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3-oksapentan ($C_{30}H_{28}N_2O_5$)

KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik; 2-Hidroksi Schiff bazı ligandı formundadır. Bu tip ligandlar esas olarak (O...H...N ve O...H-N) tipi hidrojen bağlarının ve fenol-imin ile keto-amin formları arasında tautomerizm bulunması nedeni ile ilginçtirler.

Yapı direkt yöntemler ile çözülmüştür [(Sheldrick, 1990), SHELXS86]. H1 ve H5 atom konumları fark Fourier sentezinden bulunup, izotropik olarak arıtılırken diğer hidrojen atomları bağlı oldukları atomlardan 0.95 Å mesafede geometrik olarak hesaplanmış ve bir bindirme modeli kullanılarak arıtılmışlardır. Hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır.

$C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.1-6.6), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.

Kristal verisi	
$C_{30}H_{28}N_2O_5$	$D_x=1.28 \text{ g/cm}^3$
$M_r=496.57$	$\text{Cu}(K_\alpha)$ radyasyonu ($\lambda=1.54184 \text{ Å}$)
Monoklinik, $P2_1$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı (25)
$a=15.336(1) \text{ Å}$	$\theta=19-43^\circ$
$b=5.735(1) \text{ Å}$	$\mu(\text{Cu}K_\alpha)=0.67 \text{ mm}^{-1}$
$c=15.679(2) \text{ Å}$	$T=293\text{K}$
$\beta=110.91(1)^\circ$	Turuncu, blok
$V=1288.0(3) \text{ Å}^3$	$0.20 \times 0.25 \times 0.30 \text{ mm}$

Z=2

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{\text{maks}}=74.3^\circ$
w/2 θ taraması	h= -19,17
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k= 0,7
T _{min} =0.841 T _{mak} =0.998	l= 0,19
Ölçülen yansıma sayısı=2764	
Bağımsız yansıma sayısı=2764	
F>3 σ (F) olan yansıma sayısı=1823	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
	Şiddet Bozulması=%1

Aritim

F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış
R(F)=0.034	aritimlar uygulanmıştır.
wR(F)=0.035	
S=0.98	(Δ/σ) _{maks} =0.02
1823 yansıma	$\Delta\rho_{\text{maks}}=0.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
362 parametre	$\Delta\rho_{\text{min}}= -0.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Çizelge 6.2. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²).

Atom	x	y	z	B _{es} (Å ²)
O1	0.1178(2)	0.3468(5)	0.7000(2)	6.01(6)
O2	0.3685(1)	0.4921(5)	0.7950(1)	5.34(6)
O3	0.4001(1)	0.2553(5)	0.9846(1)	5.64(6)
O4	0.2163(1)	0.1083(5)	0.9830(1)	5.51(6)
O5	0.3180(2)	0.0627(6)	1.2160(2)	7.09(7)
N1	0.2172(2)	0.6849(6)	0.6738(2)	4.77(7)
N2	0.1969(2)	-0.1915(6)	1.1003(2)	4.25(6)
C1	0.0422(2)	0.4794(7)	0.6561(2)	4.48(8)
C2	-0.0461(2)	0.3949(7)	0.6465(2)	5.49(9)
C3	-0.1241(2)	0.5254(8)	0.6015(2)	5.8(1)
C4	-0.1168(2)	0.7405(8)	0.5659(2)	5.52(9)
C5	-0.0301(2)	0.8264(7)	0.5755(2)	4.95(8)
C6	0.0504(2)	0.6988(6)	0.6216(2)	4.13(7)
C7	0.1410(2)	0.7981(7)	0.6341(2)	4.67(8)
C8	0.3054(2)	0.7831(7)	0.6843(2)	4.77(8)
C9	0.3177(2)	0.9727(8)	0.6354(2)	6.3(1)
C10	0.4054(2)	1.0534(9)	0.6457(2)	6.9(1)
C11	0.4822(2)	0.9426(9)	0.7046(2)	6.6(1)

C12	0.4726(2)	0.7555(9)	0.7550(2)	5.9(1)
C13	0.3843(2)	0.6730(7)	0.7460(2)	4.83(8)
C14	0.4493(2)	0.3774(8)	0.8579(2)	5.7(1)
C15	0.4179(2)	0.1862(8)	0.9055(2)	5.75(9)
C16	0.3207(2)	0.3996(7)	0.9695(2)	5.50(9)
C17	0.2297(2)	0.2786(7)	0.9211(2)	5.14(8)
C18	0.1440(2)	-0.0444(7)	0.9485(2)	4.53(8)
C19	0.0813(2)	-0.0392(7)	0.8586(2)	4.96(8)
C20	0.0106(2)	-0.2029(8)	0.8309(2)	5.14(8)
C21	0.0005(2)	-0.3657(8)	0.8894(2)	5.37(9)
C22	0.0617(2)	-0.3696(7)	0.9799(2)	4.86(8)
C23	0.1341(2)	-0.2098(7)	1.0097(2)	4.18(7)
C24	0.2060(2)	-0.3445(7)	1.1622(2)	4.61(8)
C25	0.2679(2)	-0.3055(7)	1.2550(2)	4.41(8)
C26	0.2758(2)	-0.4635(9)	1.3229(2)	6.3(1)
C27	0.3343(2)	-0.429(1)	1.4120(2)	6.9(1)
C28	0.3874(2)	-0.2314(9)	1.4326(2)	6.7(1)
C29	0.3817(3)	-0.0687(9)	1.3680(2)	6.7(1)
C30	0.3221(2)	-0.1014(7)	1.2778(2)	5.23(9)
H21	-0.051	0.250	0.673	7.3
H31	-0.184	0.466	0.594	7.0
H41	-0.171	0.831	0.535	6.8
H51	-0.025	0.974	0.550	6.3
H71	0.144	0.951	0.613	5.9
H91	0.264	1.050	0.594	8.2
H101	0.414	1.183	0.612	7.9
H111	0.543	0.997	0.713	8.5
H121	0.526	0.679	0.796	7.2
H141	0.486	0.485	0.902	7.0
H142	0.486	0.316	0.825	7.0
H151	0.361	0.128	0.863	7.3
H152	0.463	0.066	0.922	7.3
H161	0.326	0.531	0.934	7.4
H162	0.322	0.451	1.028	7.4
H171	0.180	0.388	0.906	6.6
H172	0.230	0.206	0.867	6.6
H191	0.087	0.077	0.818	6.2
H201	-0.032	-0.202	0.769	6.3
H211	-0.048	-0.479	0.869	6.8
H221	0.053	-0.479	1.022	6.2
H241	0.171	-0.484	1.147	5.3
H261	0.238	-0.599	1.308	7.6
H271	0.339	-0.541	1.458	8.3
H281	0.428	-0.206	1.494	8.9
H291	0.422	0.064	1.383	7.8
H1	0.171(3)	0.41(1)	0.705(3)	13(2)
H5	0.270(2)	0.008(9)	1.152(2)	12(1)

Çizelge 6.3. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.074(1)	0.058(2)	0.087(1)	0.004(1)	0.016(1)	0.019(1)
O2	0.053(1)	0.076(2)	0.072(1)	0.010(1)	0.020(1)	0.011(1)
O3	0.059(1)	0.088(2)	0.065(1)	0.003(1)	0.018(1)	0.001(1)
O4	0.064(1)	0.079(2)	0.057(1)	-0.022(1)	0.011(1)	0.007(1)
O5	0.092(2)	0.081(2)	0.075(1)	-0.031(2)	0.003(1)	0.007(2)
N1	0.060(1)	0.064(2)	0.052(1)	-0.003(2)	0.015(1)	0.001(1)
N2	0.048(1)	0.062(2)	0.050(1)	-0.003(1)	0.015(1)	-0.000(1)
C1	0.064(2)	0.049(2)	0.051(1)	-0.002(2)	0.013(1)	-0.004(2)
C2	0.077(2)	0.061(2)	0.065(2)	-0.017(2)	0.018(1)	-0.007(2)
C3	0.061(2)	0.081(3)	0.070(2)	-0.015(2)	0.011(2)	-0.015(2)
C4	0.062(2)	0.076(3)	0.062(2)	0.008(2)	0.010(1)	-0.003(2)
C5	0.071(2)	0.061(2)	0.053(1)	0.007(2)	0.019(1)	0.004(2)
C6	0.060(1)	0.049(2)	0.047(1)	-0.003(2)	0.017(1)	-0.003(2)
C7	0.070(2)	0.055(2)	0.054(1)	0.002(2)	0.025(1)	0.001(2)
C8	0.061(2)	0.069(2)	0.051(1)	-0.006(2)	0.020(1)	-0.003(2)
C9	0.073(2)	0.093(3)	0.066(2)	-0.016(2)	0.016(2)	0.015(2)
C10	0.088(2)	0.104(3)	0.071(2)	-0.025(3)	0.028(2)	0.009(2)
C11	0.075(2)	0.106(3)	0.077(2)	-0.023(2)	0.037(1)	-0.011(3)
C12	0.060(2)	0.094(3)	0.074(2)	0.003(2)	0.027(1)	-0.003(2)
C13	0.063(2)	0.067(2)	0.058(1)	-0.002(2)	0.026(1)	-0.007(2)
C14	0.057(2)	0.094(3)	0.064(2)	0.021(2)	0.019(1)	0.003(2)
C15	0.065(2)	0.075(3)	0.073(2)	0.021(2)	0.019(1)	0.008(2)
C16	0.074(2)	0.065(2)	0.075(2)	-0.007(2)	0.032(1)	-0.007(2)
C17	0.059(2)	0.066(2)	0.070(2)	-0.004(2)	0.023(1)	0.012(2)
C18	0.053(1)	0.063(2)	0.054(1)	-0.007(2)	0.016(1)	-0.004(2)
C19	0.059(2)	0.076(3)	0.050(1)	-0.008(2)	0.016(1)	-0.001(2)
C20	0.061(2)	0.079(3)	0.051(1)	-0.010(2)	0.015(1)	-0.008(2)
C21	0.060(2)	0.075(2)	0.064(2)	-0.021(2)	0.016(1)	-0.013(2)
C22	0.061(2)	0.064(2)	0.060(2)	-0.011(2)	0.022(1)	-0.003(2)
C23	0.049(1)	0.060(2)	0.051(1)	0.000(2)	0.020(1)	-0.002(2)
C24	0.054(1)	0.057(2)	0.063(2)	-0.003(2)	0.019(1)	0.001(2)
C25	0.047(1)	0.065(2)	0.055(1)	0.007(2)	0.017(1)	0.006(2)
C26	0.074(2)	0.091(3)	0.070(2)	0.005(2)	0.020(2)	0.018(2)
C27	0.082(2)	0.115(4)	0.062(2)	0.017(3)	0.021(2)	0.024(2)
C28	0.070(2)	0.116(4)	0.058(2)	0.021(3)	0.012(2)	-0.005(2)
C29	0.077(2)	0.094(3)	0.070(2)	-0.004(3)	0.007(2)	-0.013(3)
C30	0.057(2)	0.078(3)	0.059(2)	0.003(2)	0.015(1)	-0.000(2)

Çizelge 6.4. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å).

O2	C13	1.364(5)	C5	H51	0.950
O2	C14	1.438(4)	C6	C7	1.447(5)
O3	C15	1.417(5)	C7	H71	0.950
O3	C16	1.420(4)	C8	C9	1.381(6)
O4	C17	1.442(5)	C8	C13	1.400(4)
O4	C18	1.364(4)	C9	C10	1.376(5)
O5	C30	1.335(5)	C9	H91	0.950
O5	H5	0.950(2)	C10	C11	1.367(5)
N1	C7	1.288(4)	C10	H101	0.950
N1	C8	1.421(4)	C11	C12	1.372(6)
N2	C23	1.408(3)	C11	H111	0.950
N2	C24	1.277(4)	C12	C13	1.393(5)
C1	C2	1.395(5)	C12	H121	0.950
C1	C6	1.394(5)	C14	C15	1.501(6)
C1	O1	1.349(4)	C14	H141	0.950
C2	C3	1.373(5)	C14	H142	0.950
C2	H21	0.950	C15	H151	0.950
C3	C4	1.375(6)	C15	H152	0.950
C3	H31	0.950	C16	C17	1.500(4)
C4	C5	1.373(5)	C16	H161	0.950
C4	H41	0.950	C16	H162	0.950
C5	C6	1.395(4)	C17	H171	0.950
C17	H172	0.950	C24	H241	0.950
C18	C19	1.395(4)	C25	C26	1.373(6)
C18	C23	1.396(5)	C25	C30	1.403(5)
C19	C20	1.382(5)	C26	C27	1.378(4)
C19	H191	0.950	C26	H261	0.950
C20	C21	1.356(6)	C27	C28	1.365(7)
C20	H201	0.950	C27	H271	0.950
C21	C22	1.394(4)	C28	C29	1.359(6)
C21	H211	0.950	C28	H281	0.950
C22	C23	1.386(5)	C29	C30	1.394(4)
C22	H221	0.950	C29	H291	0.950
C24	C25	1.443(4)	O1	H1	0.950(3)

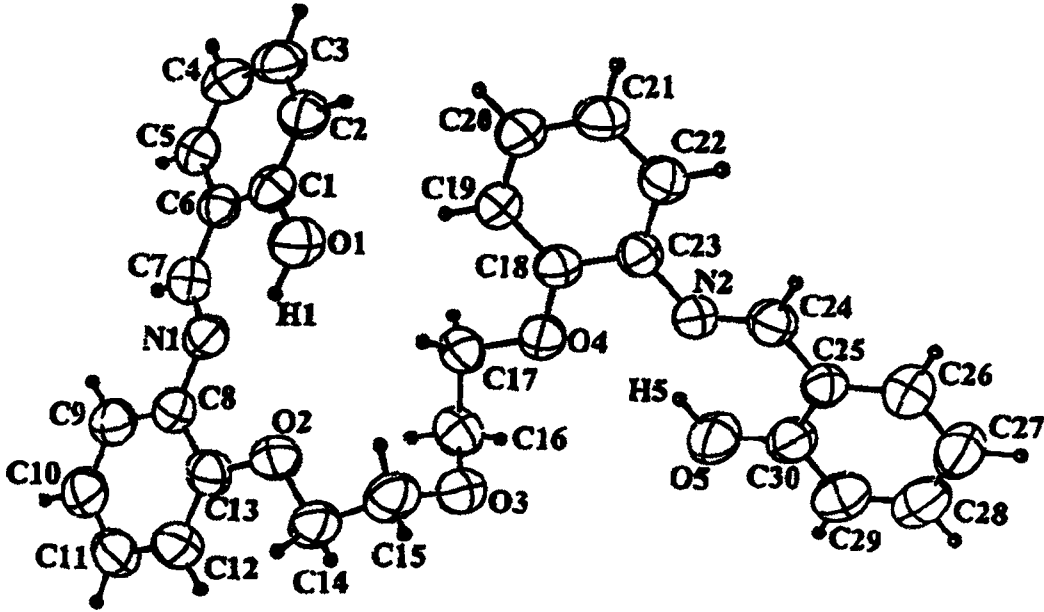
Çizelge 6.5. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°).

C13	O2	C14	116.8(3)	C1	C6	C7	121.2(3)
C15	O3	C16	116.0(2)	C5	C6	C7	119.6(3)
C17	O4	C18	117.3(2)	N1	C7	C6	121.9(3)
C30	O5	H5	118.6(3)	N1	C7	H71	119.0
C7	N1	C8	121.3(3)	C6	C7	H71	119.0
C23	N2	C24	124.3(3)	N1	C8	C9	124.0(3)
C2	C1	C6	119.4(3)	N1	C8	C13	116.9(3)
C2	C1	O1	118.8(3)	C9	C8	C13	119.0(3)

C6	C1	O1	121.8(3)	C8	C9	C10	121.3(3)
C1	C2	C3	120.0(4)	C8	C9	H91	119.3
C1	C2	H21	119.3	C10	C9	H91	119.4
C3	C2	H21	120.7	C9	C10	C11	119.6(4)
C2	C3	C4	121.0(3)	C9	C10	H101	121.7
C2	C3	H31	119.8	C11	C10	H101	118.6
C4	C3	H31	119.2	C10	C11	C12	120.6(4)
C3	C4	C5	119.5(3)	C10	C11	H111	120.6
C3	C4	H41	121.0	C12	C11	H111	118.8
C5	C4	H41	119.5	C11	C12	C13	120.4(3)
C4	C5	C6	120.9(4)	C11	C12	H121	120.1
C4	C5	H51	119.5	C13	C12	H121	119.5
C6	C5	H51	119.6	O2	C13	C8	116.7(3)
C1	C6	C5	119.2(3)	O2	C13	C12	124.2(3)
C8	C13	C12	119.1(4)	C16	C17	H171	109.6
O2	C14	C15	108.9(3)	C16	C17	H172	110.5
O2	C14	H141	110.0	H171	C17	H172	109.5
O2	C14	H142	109.3	O4	C18	C19	123.8(3)
C15	C14	H141	108.6	O4	C18	C23	115.8(2)
C15	C14	H142	110.5	C19	C18	C23	120.3(3)
H141	C14	H142	109.5	C18	C19	C20	118.9(3)
O3	C15	C14	115.3(3)	C18	C19	H191	120.1
O3	C15	H151	107.6	C20	C19	H191	120.9
O3	C15	H152	108.8	C19	C20	C21	121.4(3)
C14	C15	H151	106.2	C19	C20	H201	119.4
C14	C15	H152	109.3	C21	C20	H201	119.2
H151	C15	H152	109.5	C20	C21	C22	120.2(3)
O3	C16	C17	113.7(3)	C20	C21	H211	120.1
O3	C16	H161	108.3	C22	C21	H211	119.7
O3	C16	H162	107.3	C21	C22	C23	120.0(3)
C17	C16	H161	109.1	C21	C22	H221	120.4
C17	C16	H162	108.9	C23	C22	H221	119.6
H161	C16	H162	109.5	N2	C23	C18	116.1(3)
O4	C17	C16	107.6(2)	N2	C23	C22	124.6(3)
O4	C17	H171	108.5	C18	C23	C22	119.2(2)
O4	C17	H172	111.0	N2	C24	C25	120.8(3)
N2	C24	H241	119.8	C27	C28	C29	121.2(3)
C25	C24	H241	119.4	C27	C28	H281	119.3
C24	C25	C26	121.7(3)	C29	C28	H281	119.5
C24	C25	C30	120.3(3)	C28	C29	C30	120.5(4)
C26	C25	C30	118.1(3)	C28	C29	H291	119.8
C25	C26	C27	122.5(4)	C30	C29	H291	119.6
C25	C26	H261	118.6	O5	C30	C25	122.0(3)
C27	C26	H261	118.9	O5	C30	C29	118.8(4)
C26	C27	C28	118.6(4)	C25	C30	C29	119.2(4)
C26	C27	H271	121.6	C1	O1	H1	118.9(3)

Çizelge 6.6. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristaline ait atomlar arası burulma açıları (°).

C14	O2	C13	C8	179.5(3)	C9	C8	C13	O2	177.7(3)
C14	O2	C13	C12	-1.9(5)	C9	C8	C13	C12	-1.0(5)
C13	O2	C14	C15	179.5(3)	C8	C9	C10	C11	0.8(6)
C16	O3	C15	C14	69.2(4)	C9	C10	C11	C12	-1.6(6)
C15	O3	C16	C17	67.6(4)	C10	C11	C12	C13	1.0(6)
C18	O4	C17	C16	-171.1(3)	C11	C12	C13	O2	-178.3(3)
C17	O4	C18	C19	-2.3(5)	C11	C12	C13	C8	0.3(5)
C17	O4	C18	C23	178.7(3)	O2	C14	C15	O3	-86.3(3)
C8	N1	C7	C6	179.0(3)	O3	C16	C17	O4	69.3(3)
C7	N1	C8	C9	-16.9(5)	O4	C18	C19	C20	179.9(3)
C7	N1	C8	C13	165.5(3)	C23	C18	C19	C20	-1.2(5)
C24	N2	C23	C18	-170.3(3)	O4	C18	C23	N2	3.0(4)
C24	N2	C23	C22	13.5(5)	O4	C18	C23	C22	179.4(3)
C23	N2	C24	C25	-176.1(3)	C19	C18	C23	N2	-175.9(3)
C6	C1	C2	C3	1.4(5)	C19	C18	C23	C22	0.4(5)
O1	C1	C2	C3	-179.5(3)	C18	C19	C20	C21	0.7(6)
C2	C1	C6	C5	-1.9(4)	C19	C20	C21	C22	0.5(6)
C2	C1	C6	C7	176.9(3)	C20	C21	C22	C23	-1.3(5)
O1	C1	C6	C5	178.9(3)	C21	C22	C23	N2	176.8(3)
O1	C1	C6	C7	-2.3(4)	C21	C22	C23	C18	0.8(5)
C1	C2	C3	C4	-0.4(5)	N2	C24	C25	C26	177.3(3)
C2	C3	C4	C5	-0.1(5)	N2	C24	C25	C30	-2.6(5)
C3	C4	C5	C6	-0.5(5)	C24	C25	C26	C27	-179.9(4)
C4	C5	C6	C1	1.5(5)	C30	C25	C26	C27	0.0(5)
C4	C5	C6	C7	-177.3(3)	C24	C25	C30	O5	0.6(5)
C1	C6	C7	N1	3.2(5)	C24	C25	C30	C29	-179.7(3)
C5	C6	C7	N1	-178.0(3)	C26	C25	C30	O5	-179.3(3)
N1	C8	C9	C10	-177.0(3)	C26	C25	C30	C29	0.4(5)
C13	C8	C9	C10	0.5(5)	C25	C26	C27	C28	-1.0(6)
N1	C8	C13	O2	-4.7(4)	C26	C27	C28	C29	1.4(6)
N1	C8	C13	C12	176.6(3)	C27	C28	C29	C30	-1.0(6)
C28	C29	C30	C25	0.1(6)	C28	C29	C30	O5	179.8(4)



Şekil 6.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ molekülünün ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir)

6.2. 2,6-Dioksa-14,18-diazatrisiklo [18,4,0,0^{7,12}]-tetrakosa-7,9,11,20, 22, 24(1)-hegzaen ($C_{20}H_{26}N_2O_2$) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, makrosiklik halkada iki N ve iki O donör atomu içeren N_2O_2 tipi makrosiklik çok dişli ligand yapısındadır.

Yapı direkt yöntemlerle çözülmüştür [Fair, 1990 (MoIEN)]. H51, H61, H121, H141 ve H151 atomlardan konumları bağlandıkları atomdan 0.95Å mesafe olacak şekilde geometrik olarak hesaplanmış ve bindirme modeli kullanılarak arıtılmışlardır. Diğer hidrojen atomları, fark Fourier haritasından bulunmuş ve izotropik olarak, hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır.

$C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.7-6.12), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.7. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.

Kristal verisi	
$C_{20}H_{26}N_2O_2$	$D_x=1.182 \text{ g/cm}^{-3}$
$M_r=326.44$	$Cu(K_{\alpha})$ radyasyonu($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$)
Monoklinik, $P2_1/a$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı (25)
$a=9.593(1) \text{ \AA}$	$\theta=15-25^\circ$
$b=18.143(1) \text{ \AA}$	$\mu(CuK_{\alpha})=0.57 \text{ mm}^{-1}$
$c=10.581(1) \text{ \AA}$	$T=293K$
$\beta=95.23(1)^\circ$	Renksiz, blok
$V=1834.0(1) \text{ \AA}^3$	$0.20 \times 0.25 \times 0.30 \text{ mm}$
$Z=4$	
Veri Toplama	
Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{maks}=74.3^\circ$
w/2 θ taraması	$h=-11,11$
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	$k=0,22$
$T_{min}=0.885$ $T_{mak}=0.996$	$l=-13,0$
Ölçülen yansıma sayısı=3834	
Bağımsız yansıma sayısı= 3834	
$F>3\sigma(F)$ olan yansıma sayısı=2252	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
	Şiddet Bozulması=%1
Arıtım	
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış
$R(F)=0.041$	arıtımlar uygulanmıştır.
$wR(F)=0.048$	
$S=0.94$	$(\Delta/\sigma)_{maks}=0.01$
2252 yansıma	$\Delta\rho_{maks}=0.16 \text{ e\AA}^{-3}$
301 parametre	$\Delta\rho_{min}= -0.13 \text{ e\AA}^{-3}$

Çizelge 6.8. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$).

Atom	x	y	z	$B_{\text{es}}(\text{\AA}^2)$
C1	0.6585(2)	0.1741(1)	0.6298(2)	5.20(5)
C2	0.7842(2)	0.1376(1)	0.6978(2)	4.48(4)
C3	0.7791(3)	0.1122(1)	0.8204(2)	5.45(5)
C4	0.8899(3)	0.0765(2)	0.8852(2)	6.42(6)
C5	1.0103(3)	0.0662(2)	0.8287(3)	6.88(7)
C6	1.0200(3)	0.0912(2)	0.7065(3)	6.29(6)
C7	0.9075(2)	0.1264(1)	0.6417(2)	4.86(5)
C8	0.9199(2)	0.0999(1)	0.4240(2)	5.17(5)
C9	0.9478(2)	0.1381(2)	0.3031(2)	5.89(6)
C10	0.8289(2)	0.1836(1)	0.2439(2)	5.51(5)
C11	0.6092(2)	0.1556(1)	0.1240(2)	4.39(4)
C12	0.6053(3)	0.2213(1)	0.0569(2)	5.47(5)
C13	0.4984(3)	0.2335(2)	-0.0373(2)	6.58(6)
C14	0.3942(3)	0.1832(2)	-0.0625(2)	7.10(7)
C15	0.3964(3)	0.1194(2)	0.0077(2)	6.08(6)
C16	0.5025(2)	0.1034(1)	0.1018(2)	4.58(4)
C17	0.5031(2)	0.0341(1)	0.1791(2)	5.22(5)
C18	0.3430(2)	0.0793(1)	0.3284(2)	5.02(5)
C19	0.3264(2)	0.0945(1)	0.4667(2)	5.19(5)
C20	0.4266(2)	0.1502(1)	0.5299(2)	5.45(5)
N1	0.5675(2)	0.12089(9)	0.5591(2)	4.30(4)
N2	0.4745(2)	0.0422(1)	0.3119(2)	4.55(4)
O1	0.7148(2)	0.13482(9)	0.2125(1)	5.45(3)
O2	0.9200(2)	0.15411(9)	0.5215(2)	5.92(4)
H1	0.558(2)	0.080(1)	0.606(2)	6.7(6)
H2	0.541(2)	0.065(1)	0.353(2)	4.3(4)
H11	0.607(2)	0.201(1)	0.695(2)	6.6(6)
H12	0.685(2)	0.211(1)	0.564(2)	6.0(5)
H31	0.701(2)	0.119(1)	0.858(2)	6.6(6)
H41	0.884(3)	0.058(1)	0.972(2)	9.0(7)
H51	1.087	0.041	0.873	8.5
H61	1.104	0.084	0.667	7.7
H81	1.000(2)	0.059(1)	0.448(2)	8.1(7)
H82	0.829(2)	0.074(1)	0.417(2)	6.8(6)
H91	1.024(2)	0.168(1)	0.321(2)	8.2(7)
H92	0.973(3)	0.098(1)	0.239(2)	9.2(8)
H101	0.855(2)	0.206(1)	0.167(2)	6.8(6)
H102	0.800(2)	0.223(1)	0.303(2)	7.5(6)
H121	0.676	0.257	0.075	6.8
H131	0.501(3)	0.279(1)	-0.086(2)	8.9(7)
H141	0.322	0.194	-0.127	9.0
H151	0.323	0.085	-0.010	7.6
H171	0.596(2)	0.007(1)	0.179(2)	6.1(5)
H172	0.430(2)	-0.001(1)	0.136(2)	7.0(6)
H181	0.262(2)	0.044(1)	0.286(2)	6.7(6)
H182	0.334(2)	0.127(1)	0.282(2)	5.0(5)

H183	0.397(2)	0.171(1)	0.607(2)	7.3(6)
H191	0.333(2)	0.044(1)	0.516(2)	6.2(6)
H192	0.233(2)	0.109(1)	0.472(2)	6.8(6)
H201	0.436(2)	0.190(1)	0.470(2)	7.3(6)

Çizelge 6.9. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C1	0.069(1)	0.053(1)	0.074(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.007(1)
C2	0.061(1)	0.051(1)	0.057(1)	-0.009(1)	-0.002(1)	-0.005(1)
C3	0.080(1)	0.068(1)	0.059(1)	-0.019(1)	0.006(1)	-0.008(1)
C4	0.102(2)	0.082(2)	0.056(1)	-0.025(1)	-0.014(1)	0.009(1)
C5	0.084(2)	0.087(2)	0.084(2)	-0.005(1)	-0.026(1)	0.016(1)
C6	0.065(1)	0.086(2)	0.085(2)	0.001(1)	-0.004(1)	0.013(1)
C7	0.068(1)	0.057(1)	0.059(1)	-0.006(1)	0.001(1)	0.004(1)
C8	0.060(1)	0.070(1)	0.065(1)	-0.004(1)	0.000(1)	0.003(1)
C9	0.054(1)	0.103(2)	0.067(1)	-0.008(1)	0.006(1)	0.011(1)
C10	0.067(1)	0.077(1)	0.065(1)	-0.020(1)	0.001(1)	0.014(1)
C11	0.056(1)	0.064(1)	0.047(1)	0.005(1)	0.007(9)	0.003(1)
C12	0.071(1)	0.072(1)	0.067(1)	0.010(1)	0.018(1)	0.013(1)
C13	0.087(1)	0.100(2)	0.065(1)	0.040(1)	0.022(1)	0.023(1)
C14	0.077(1)	0.135(2)	0.057(1)	0.041(1)	0.001(1)	0.003(2)
C15	0.063(1)	0.108(2)	0.060(1)	0.009(1)	0.000(1)	-0.018(1)
C16	0.056(1)	0.069(1)	0.049(1)	0.004(1)	0.007(9)	-0.009(1)
C17	0.066(1)	0.059(1)	0.074(1)	-0.005(1)	0.009(1)	-0.015(1)
C18	0.051(1)	0.073(1)	0.065(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.004(1)
C19	0.046(1)	0.085(2)	0.066(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.009(1)
C20	0.063(1)	0.076(1)	0.067(1)	0.018(1)	0.000(1)	-0.003(1)
N1	0.051(9)	0.051(9)	0.0596(9)	0.001(8)	0.001(8)	0.001(8)
N2	0.050(9)	0.055(9)	0.067(1)	-0.003(8)	0.002(8)	0.001(9)
O1	0.063(8)	0.071(9)	0.0693(9)	-0.014(8)	-0.009(7)	0.018(8)
O2	0.098(1)	0.063(9)	0.0653(9)	-0.002(9)	0.014(9)	0.009(8)

Çizelge 6.10. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları($\text{\AA}$).

C1	C2	1.500(3)	C10	O1	1.424(3)
C1	N1	1.460(3)	C10	H102	1.00(2)
C1	H12	1.02(2)	C10	H101	0.96(2)
C1	H11	1.00(2)	C11	C12	1.387(3)
C2	C3	1.383(3)	C11	C16	1.398(3)
C2	C7	1.387(3)	C11	O1	1.368(2)
C3	C4	1.373(4)	C12	C13	1.381(3)
C3	H31	0.89(2)	C12	H121	0.950
C4	C5	1.361(4)	C13	C14	1.362(4)
C4	H41	0.99(3)	C13	H131	0.97(3)
C5	C6	1.381(4)	C14	C15	1.375(4)
C5	H51	0.950	C14	H141	0.950

C6	C7	1.381(3)	C15	C16	1.388(3)
C6	H61	0.950	C15	H151	0.950
C7	O2	1.383(3)	C16	C17	1.500(3)
C8	C9	1.501(4)	C17	N2	1.464(3)
C8	O2	1.425(3)	C17	H171	1.02(2)
C8	H81	1.08(2)	C17	H172	1.02(2)
C8	H82	0.98(2)	C18	C19	1.512(3)
C9	C10	1.498(3)	C18	N2	1.453(3)
C9	H92	1.04(3)	C18	H181	1.07(2)
C9	H91	0.92(2)	C18	H182	0.99(2)
C19	C20	1.509(3)	C20	H201	0.97(2)
C19	H191	1.05(2)	C20	H183	0.96(2)
C19	H192	0.94(2)	N1	H1	0.90(2)
C20	N1	1.459(3)	N2	H2	0.84(2)

Çizelge 6.11. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°).

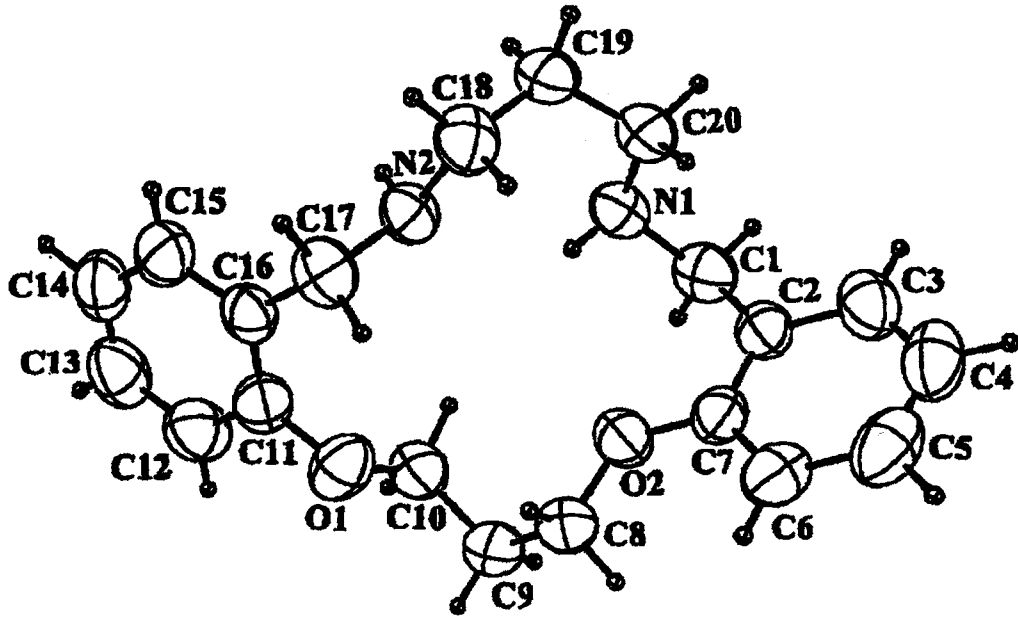
C2	C1	N1	111.8(2)	C2	C7	O2	119.3(2)
C2	C1	H12	113.(1)	C6	C7	O2	119.7(2)
C2	C1	H11	108.(1)	C9	C8	O2	108.1(2)
N1	C1	H12	105.(1)	C9	C8	H81	110.0(1)
N1	C1	H11	111.(1)	C9	C8	H82	112.0(1)
H12	C1	H11	109.(2)	O2	C8	H81	111.0(1)
C1	C2	C3	120.1(2)	O2	C8	H82	109.0(1)
C1	C2	C7	122.7(2)	H81	C8	H82	108.0(2)
C3	C2	C7	117.2(2)	C8	C9	C10	115.0(2)
C2	C3	C4	122.3(2)	C8	C9	H92	108.0(1)
C2	C3	H31	118.(1)	C8	C9	H91	107.0(1)
C4	C3	H31	119.(1)	C10	C9	H92	109.0(1)
C3	C4	C5	119.6(2)	C10	C9	H91	109.0(1)
C3	C4	H41	121.(1)	H92	C9	H91	108.0(2)
C5	C4	H41	119.(1)	C9	C10	O1	107.1(2)
C4	C5	C6	119.9(2)	C9	C10	H102	112.0(1)
C4	C5	H51	120.0	C9	C10	H101	110.0(1)
C6	C5	H51	120.1	O1	C10	H102	110.0(1)
C5	C6	C7	120.0(2)	O1	C10	H101	109.0(1)
C5	C6	H61	119.9	H102	C10	H101	109.0(2)
C7	C6	H61	120.1	C12	C11	C16	120.7(2)
C2	C7	C6	120.9(2)	C12	C11	O1	124.9(2)
C16	C11	O1	114.4(2)	C19	C18	N2	111.7(2)
C11	C12	C13	119.4(2)	C19	C18	H181	112.0(1)
C11	C12	H121	120.3	C19	C18	H182	108.0(1)
C13	C12	H121	120.3	N2	C18	H181	106.0(1)
C12	C13	C14	121.1(2)	N2	C18	H182	112.0(1)
C12	C13	H131	118.(1)	H181	C18	H182	106.0(2)
C14	C13	H131	121.(1)	C18	C19	C20	115.6(2)
C13	C14	C15	119.0(2)	C18	C19	H191	109.0(1)
C13	C14	H141	118.7	C18	C19	H192	107.0(1)
C15	C14	H141	122.3	C20	C19	H191	107.0(1)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

C14	C15	C16	122.5(2)	C20	C19	H192	111.0(1)
C14	C15	H151	118.4	H191	C19	H192	103.0(2)
C16	C15	H151	119.1	C19	C20	N1	112.9(2)
C11	C16	C15	117.2(2)	C19	C20	H201	108.0(1)
C11	C16	C17	120.6(2)	C19	C20	H183	114.0(1)
C15	C16	C17	122.2(2)	N1	C20	H201	106.0(1)
C16	C17	N2	116.6(2)	N1	C20	H183	108.0(1)
C16	C17	H171	111.(1)	H201	C20	H183	108.0(2)
C16	C17	H172	108.(1)	C1	N1	C20	111.5(2)
N2	C17	H171	107.(1)	C1	N1	H1	110.0(1)
N2	C17	H172	108.(1)	C20	N1	H1	106.0(1)
H171	C17	H172	106.(2)	C17	N2	C18	113.8(2)
C17	N2	H2	110.(1)	C10	O1	C11	119.6(2)
C18	N2	H2	110.(1)	C7	O2	C8	114.8(2)

Çizelge 6.12. C₂₀H₂₆N₂O₂ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°).

N1	C1	C2	C3	-90.2(3)	C16	C11	C12	C13	-3.3(3)
N1	C1	C2	C7	88.3(3)	O1	C11	C12	C13	174.9(2)
C2	C1	N1	C20	160.6(2)	C12	C11	C16	C15	2.0(3)
C1	C2	C3	C4	178.0(2)	C12	C11	C16	C17	-176.9(2)
C7	C2	C3	C4	-0.6(3)	O1	C11	C16	C15	-176.3(2)
C1	C2	C7	C6	-178.6(2)	O1	C11	C16	C17	4.7(3)
C1	C2	C7	O2	4.7(3)	C12	C11	O1	C10	2.2(3)
C3	C2	C7	C6	-0.1(4)	C16	C11	O1	C10	-179.6(2)
C3	C2	C7	O2	-176.8(2)	C11	C12	C13	C14	2.2(4)
C2	C3	C4	C5	0.9(4)	C12	C13	C14	C15	0.2(4)
C3	C4	C5	C6	-0.5(4)	C13	C14	C15	C16	-1.4(4)
C4	C5	C6	C7	-0.2(4)	C14	C15	C16	C11	0.4(4)
C5	C6	C7	C2	0.4(4)	C14	C15	C16	C17	179.3(2)
C5	C6	C7	O2	177.1(2)	C11	C16	C17	N2	70.4(3)
C2	C7	O2	C8	-109.3(2)	C15	C16	C17	N2	-108.5(3)
C6	C7	O2	C8	73.9(3)	C16	C17	N2	C18	55.5(3)
O2	C8	C9	C10	-72.5(3)	N2	C18	C19	C20	67.5(3)
C9	C8	O2	C7	-174.7(2)	C19	C18	N2	C17	-173.1(2)
C8	C9	C10	O1	-62.0(3)	C18	C19	C20	N1	-75.5(3)
C9	C10	O1	C11	-159.9(2)	C19	C20	N1	C1	-175.2(2)



Şekil 6.2. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir)

6.3. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodekahidro-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.1^{16,20}.0.0^{9,14}] heptakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen ($C_{22}H_{28}N_2O_3$) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Molekül, azot atomlarının köprüleyici bir $-CH_2-$ grubuyla birlikte bağlandığı iki azot ve üç eter oksijeni içeren bir makrosiklik halkadan oluşmaktadır.

Yapı direkt yöntemler ile çözülmüştür [Fair, 1990 (MoLEN)]. 9 tane hidrojen atomu fark Fourier sentezinden bulunmuş, diğer hidrojen atomları ise geometrik olarak yerleştirilmişlerdir. 9 hidrojen atomunun parametreleri izotropik olarak arıtılmıştır.

$C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.13-6.18), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.13. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması,
yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler.

Kristal verisi	
$C_{22}H_{28}N_2O_3$	$D_x=1.231 \text{ g/cm}^3$
$M_r=368.48$	$Cu(K_{\alpha})$ radyasyonu($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$)
Ortorombik, $Cmc2_1$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
$a=15.284(1)\text{\AA}$	$\theta=23-44^\circ$
$b=13.855(1)\text{\AA}$	$\mu(CuK_{\alpha})=0.62 \text{ mm}^{-1}$
$c=9.390(1)\text{\AA}$	$T=293K$
$\beta=95.23(1)^\circ$	Renksiz, blok
$V=1988.5(3)\text{\AA}^3$	$0.20 \times 0.25 \times 0.30 \text{ mm}$
$Z=4$	
Veri Toplama	
Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{maks}=78.3^\circ$
w/2 θ taraması	$h= 0,17$
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	$k= -19,0$
$T_{min}=0.947$ $T_{mak}=0.997$	$l= -11,0$
Ölçülen yansıma sayısı=1124	
Bağımsız yansıma sayısı=1124	
$F>3\sigma(F)$ olan yansıma sayısı=841	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
	Şiddet Bozulması=%1
Arıtım	
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış
$R(F)= 0.056$	arıtımlar uygulanmıştır.
$wR(F)= 0.062$	
$S=1.11$	$(\Delta/\sigma)_{maks}=0.03$
841 yansıma	$\Delta\rho_{maks}=0.31 \text{ e\AA}^{-3}$
151 parametre	$\Delta\rho_{min}= -0.17 \text{ e\AA}^{-3}$

Çizelge 6.14. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$).

Atom	x	y	z	$B_{\text{es}}(\text{\AA}^2)$
O1	0.3397(2)	0.3997(2)	0.5455(4)	4.27(6)
O2	0.500	0.4695(3)	0.6473(5)	4.6(1)
N1	0.4213(2)	0.2740(3)	0.2958(4)	3.50(7)
C1	0.4231(4)	0.4681(4)	0.7324(6)	5.1(1)
C2	0.3453(3)	0.4822(3)	0.6366(6)	4.7(1)
C3	0.2691(3)	0.3935(4)	0.4550(6)	3.83(9)
C4	0.2021(3)	0.4612(4)	0.4501(6)	4.4(1)
C5	0.1336(3)	0.4460(4)	0.3545(8)	5.5(1)
C6	0.1305(3)	0.3676(4)	0.2705(7)	5.2(1)
C7	0.1989(3)	0.3008(4)	0.2756(6)	4.5(1)
C8	0.2693(3)	0.3122(3)	0.3665(5)	3.74(9)
C9	0.3431(3)	0.2412(3)	0.3738(6)	4.22(9)
C10	0.500	0.2378(4)	0.3681(8)	3.9(1)
C11	0.4184(3)	0.2460(4)	0.1482(5)	4.5(1)
C12	0.500	0.2797(6)	0.0735(7)	4.5(2)
H4	0.199(3)	0.521(3)	0.326(5)	6(1)
H5	0.088	0.492	0.159	5.2
H6	0.082	0.357	0.020	5.2
H7	0.197(2)	0.247(3)	0.052(4)	3.1(8)
H11	0.432(3)	0.519(4)	0.622(7)	7(1)
H12	0.425(3)	0.407(3)	0.586(6)	6(1)
H21	0.355(3)	0.536(3)	0.386(6)	6(1)
H22	0.294	0.491	0.503	5.2
H91	0.358	0.233	0.282	5.2
H92	0.324	0.181	0.146	5.2
H101	0.500	0.278(3)	0.285(6)	2(1)
H102	0.500	0.163(5)	0.203(8)	5(2)
H111	0.369	0.274	-0.085	5.2
H112	0.415	0.178	-0.047	5.2
H121	0.500	0.346(5)	-0.134(8)	6(2)
H122	0.500	0.250	-0.221(8)	5(1)

Çizelge 6.15. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.055(2)	0.046(2)	0.044(2)	-0.007(2)	0.006(2)	0.001(2)
C2	0.050(2)	0.048(2)	0.045(2)	-0.008(2)	0.006(2)	-0.003(2)
C3	0.064(2)	0.056(2)	0.051(3)	-0.010(2)	0.001(3)	-0.008(2)
C4	0.052(2)	0.083(3)	0.063(3)	0.000(2)	-0.005(3)	-0.004(3)
C5	0.055(2)	0.073(3)	0.077(3)	0.010(2)	0.012(3)	0.008(3)
C6	0.061(2)	0.056(2)	0.052(2)	0.002(2)	0.010(3)	0.001(3)
C7	0.066(2)	0.041(2)	0.052(2)	-0.009(2)	0.007(3)	0.002(2)
C8	0.068(3)	0.061(2)	0.043(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.009(2)
C9	0.062(4)	0.077(4)	0.032(3)	0.001(1)	0.001(1)	-0.007(3)
C10	0.064(3)	0.040(3)	0.045(3)	0.001(1)	0.001(1)	0.001(3)

C11	0.065(2)	0.061(3)	0.053(2)	-0.006(2)	0.010(2)	-0.020(2)
C12	0.073(3)	0.073(3)	0.047(3)	-0.011(3)	0.013(3)	-0.015(2)
N1	0.048(2)	0.044(2)	0.040(2)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.004(2)
O1	0.064(2)	0.050(2)	0.049(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	-0.009(2)
O2	0.061(2)	0.069(3)	0.045(2)	0.001(1)	0.001(1)	-0.012(2)

Çizelge 6.16. C₂₂H₂₈N₂O₃ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

N1	C11	1.439(6)	C8	C7	1.381(6)
N1	C9	1.474(6)	C12	C4	1.390(6)
N1	C10	1.470(5)	C4	C5	1.397(7)
C11	C12	1.505(6)	C4	H4	1.03(4)
C11	H112	0.95	C7	C6	1.397(7)
C11	H111	0.95	C7	H7	0.85(4)
C1	O2	1.421(6)	C6	C5	1.342(8)
C1	C2	1.504(7)	C6	H6	0.95
C1	H12	0.94(5)	C5	H5	0.95
C1	H11	1.03(5)	C10	H101	1.13(5)
O1	C3	1.376(6)	C10	H102	1.06(6)
O1	C2	1.430(6)	C12	H122	1.07(6)
C9	C8	1.497(6)	C12	H121	0.93(6)
C9	H92	0.95	C2	H21	0.89(4)
C9	H91	0.95	C2	H22	0.95
C8	C12	1.402(6)			

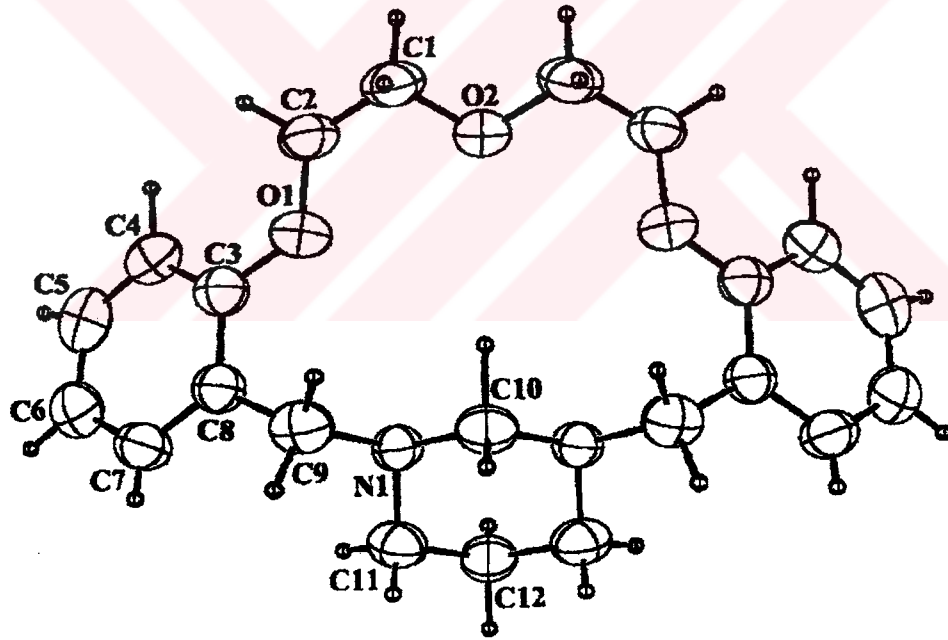
Çizelge 6.17. C₂₂H₂₈N₂O₃ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°)

C11	N1	C9	111.8(4)	C9	C8	C3	119.7(4)
C11	N1	C10	112.2(4)	C9	C8	C7	122.7(4)
C9	N1	C10	109.2(4)	C3	C8	C7	117.6(4)
N1	C11	C12	109.8(4)	O1	C3	C8	114.5(4)
N1	C11	H112	110.3	O1	C3	C4	123.6(4)
N1	C11	H111	109.2	C3	C8	C9	120.2(4)
N1	C9	C8	112.6(4)	C8	C3	C4	121.5(4)
C12	C11	H112	110.3	C3	C4	C5	118.1(4)
C12	C11	H111	109.4	C3	C4	H4	127.2(2)
H112	C11	H111	109.5	C5	C4	H4	115.3(2)
O2	C1	C2	108.4(4)	C8	C7	C6	121.7(4)
O2	C1	H12	103.3(3)	C8	C7	H7	117.4(2)
O2	C1	H11	106.4(2)	C6	C7	H7	121.1(2)
C2	C1	H12	112.7(3)	C7	C6	C5	119.5(5)
C2	C1	H11	113.2(2)	C7	C6	H6	120.7
H12	C1	H11	112.1(4)	C5	C6	H6	120.3
C3	O1	C2	117.8(3)	C4	C5	C6	121.5(4)
N1	C9	C8	112.0(3)	C4	C5	H5	119.2
N1	C9	H92	109.0	C6	C5	H5	119.2
N1	C9	H91	109.3	N1	C10	H101	105.1(1)
C8	C9	H92	109.2	N1	C10	H102	116.2(1)

C8	C9	H91	109.4	H101	C10	H102	103.3(4)
H92	C9	H91	109.6	C11	C12	H122	108.4(1)
N1	C10	N1'	109.9(4)	C1	O2	C1'	111.6(4)
C11	C12	C11'	111.8(2)	C1	C2	H22	104.4
C11	C12	H121	112.(2)	O1	C2	H21	107.1(3)
H122	C12	H121	106.(6)	O1	C2	H22	120.2
C1	C2	O1	107.5(4)	H21	C2	H22	109.7
C1	C2	H21	109.(3)				

Çizelge 6.18. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

C12	C11	N1	C10	-56.2(4)	C9	C8	C3	C4	179.3(5)
C12	C11	N1	C9	-179.2(4)	C9	C8	C7	C6	179.9(4)
C10	N1	C9	C8	147.4(3)	C8	C7	C3	O1	-0.6(2)
C11	N1	C9	C8	-87.8(3)	C8	C3	O1	C2	178.2(6)
N1	C9	C8	C3	-79.7(4)	C3	O1	C2	C1	175.3(3)
N1	C9	C8	C7	101.2(5)	O1	C1	C2	O2	65.8(3)



Şekil 6.8. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir).

6.4. 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undekahidro-2,5,6-trioksa-16,20 diazatrisklo[20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen (C₂₁H₂₈N₂O₃) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, makrosiklik halkada iki N ve üç O donör atomu içerir. Asimetrik birimde iki molekül vardır ama sözkonusu bağımsız moleküllerin konformasyonları birbirlerinden dikkate değer ölçüde farklı değildirler.

Yapı direk metodlar kullanılarak çözülmüştür [Fair, 1990 (MoIEN)]. 16 tane hidrojen atomu fark Fourier sentezinden bulunmuş, diğerleri ise geometrik olarak yerleştirilmişlerdir. 56 adet hidrojen atomundan 16 tanesinin parametreleri izotropik olarak, hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır.

C₂₁H₂₈N₂O₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.19-6.24), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.19. C₂₁H₂₈N₂O₃ kristali için kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃	D _x =1.211 g/cm ³
M _r =356.47	Cu(K _α) radyasyonu(λ=1.54184 Å)
Monoklinik, P2 ₁	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
a=14.633(1)Å	θ=21-42°
b=8.586(2)Å	μ(CuK _α)=0.61 mm ⁻¹
c=15.621(1)Å	T=293K
β=94.80(1)°	Renksiz, blok
V=1955.71(4)Å ³	0.20×0.25×0.30 mm
Z= 4	

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	θ _{maks} =74.3 °
w/2θ taraması	h=0,17
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k=0,10

$T_{\min}=0.855$	$T_{\max}=0.998$	$\lambda = -18,19$
Ölçülen yansıma sayısı= 3849		
Bağımsız yansıma sayısı= 3849		
$F>3\sigma(F)$ olan yansıma sayısı= 2542	3 standart yansıma periyodu=120 dak.	
Şiddet Bozulması=%1		
Aritım		
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış	
$R(F)=0.045$	arıtımlar uygulanmıştır.	
$wR(F)=0.049$		
$S=0.71$	$(\Delta/\sigma)_{\max}=0.01$	
2542 yansıma	$\Delta\rho_{\max}=0.17 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	
532 parametre	$\Delta\rho_{\min}= -0.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Çizelge 6.20. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eş}}(\text{\AA}^2)$
O1	0.9072(2)	0.234	1.1491(2)	4.25(7)
O2	0.9472(2)	0.1521(4)	0.9788(2)	4.14(6)
O3	0.8769(2)	0.3024(4)	0.8167(2)	4.20(7)
O4	0.5678(2)	0.7890(4)	0.7064(2)	4.69(7)
O5	0.5479(2)	0.6540(4)	0.5396(2)	4.39(7)
O6	0.6467(2)	0.7360(4)	0.3917(2)	4.81(7)
N1	0.7683(3)	0.5918(7)	0.8686(3)	6.4(1)
N2	0.7781(4)	0.4584(7)	1.0849(3)	9.2(1)
N3	0.6644(2)	1.0618(6)	0.6494(2)	4.83(9)
N4	0.8368(3)	1.0715(6)	0.4312(3)	5.4(1)
C1	0.8496(3)	0.4262(6)	1.2369(3)	4.4(1)
C2	0.8594(3)	0.5175(7)	1.3095(3)	5.3(1)
C3	0.9356(4)	0.5070(7)	1.3677(3)	5.5(1)
C4	1.0034(4)	0.4037(7)	1.3539(3)	5.2(1)
C5	0.9972(3)	0.3095(6)	1.2813(3)	4.4(1)
C6	0.9205(3)	0.3221(6)	1.2231(3)	3.87(9)
C7	0.9761(3)	0.1253(6)	1.1304(3)	4.4(1)
C8	0.9449(4)	0.0470(6)	1.0477(3)	4.8(1)
C9	0.9205(4)	0.0776(6)	0.9006(3)	5.1(1)
C10	0.9407(3)	0.1763(6)	0.8257(3)	4.6(1)
C11	0.8724(3)	0.3850(6)	0.7404(2)	3.56(9)
C12	0.9337(3)	0.3663(6)	0.6788(3)	4.1(1)
C13	0.9220(3)	0.4526(7)	0.6033(3)	4.7(1)
C14	0.8505(3)	0.5547(7)	0.5897(3)	4.8(1)

C15	0.7932(3)	0.5735(6)	0.6524(3)	4.5(1)
C16	0.8001(3)	0.4908(6)	0.7291(3)	3.9(1)
C17	0.7327(3)	0.5113(7)	0.7945(3)	5.0(1)
C18	0.6997(4)	0.6201(8)	0.9292(3)	6.8(1)
C19	0.7357(5)	0.6985(8)	1.0069(4)	8.3(2)
C20	0.8069(4)	0.6151(9)	1.0626(5)	8.7(2)
C21	0.7640(3)	0.4315(8)	1.1742(4)	6.5(1)
C22	0.6247(3)	0.9936(6)	0.7950(3)	4.5(1)
C23	0.6184(4)	1.0804(7)	0.8673(3)	6.0(1)
C24	0.5494(4)	1.0640(8)	0.9214(3)	6.6(1)
C25	0.4827(4)	0.9536(8)	0.9023(3)	6.4(1)
C26	0.4872(3)	0.8620(7)	0.8292(3)	5.5(1)
C27	0.5568(3)	0.8803(6)	0.7778(3)	4.3(1)
C28	0.4980(3)	0.6782(6)	0.6819(3)	5.0(1)
C29	0.5314(3)	0.5735(6)	0.6149(3)	5.1(1)
C30	0.5734(3)	0.5525(6)	0.4754(3)	5.0(1)
C31	0.5717(3)	0.6335(6)	0.3905(3)	4.8(1)
C32	0.6585(3)	0.8174(6)	0.3184(3)	4.4(1)
C33	0.5981(3)	0.8114(7)	0.2447(3)	5.2(1)
C34	0.6157(4)	0.8982(7)	0.1728(3)	5.9(1)
C35	0.6933(4)	0.9884(7)	0.1753(3)	6.3(1)
C36	0.7525(4)	0.9940(7)	0.2483(3)	6.2(1)
C37	0.7380(3)	0.9117(6)	0.3199(3)	4.6(1)
C38	0.8048(3)	0.9185(6)	0.4000(4)	5.7(1)
C39	0.7628(3)	1.1810(6)	0.4423(3)	5.3(1)
C40	0.6958(3)	1.1284(6)	0.5047(3)	4.8(1)
C41	0.7362(3)	1.0983(7)	0.5933(3)	5.1(1)
C42	0.7004(3)	1.0152(6)	0.7361(3)	4.9(1)
H1	0.826	0.623	0.877	8.5
H2	0.771	0.385	1.045	12.5
H3	0.636(2)	0.978(5)	0.630(2)	3.8(9)
H4	0.883(3)	1.108(6)	0.384(3)	7.0(1)
H21	0.812	0.589	1.320	7.1
H31	0.940(3)	0.563(7)	1.421(3)	8.0(1)
H41	1.056	0.397	1.394	6.9
H51	1.050(3)	0.237(6)	1.275(2)	5.0(1)
H71	0.981(2)	0.068(5)	1.181(2)	5.0(1)
H72	1.038(2)	0.178(5)	1.123(2)	4.1(9)
H81	0.984	-0.039	1.039	6.2
H82	0.884	0.011	1.051	6.2
H91	0.856	0.058	0.897	7.1
H92	0.952	-0.018	0.898	7.1
H101	1.000	0.218	0.837	6.6
H102	0.938	0.117	0.774	6.6
H121	0.990(2)	0.298(5)	0.691(2)	5.0(1)
H131	0.974(3)	0.444(5)	0.559(2)	5.0(1)
H141	0.842	0.611	0.537	6.5
H151	0.747(2)	0.640(4)	0.645(2)	2.5(7)
H171	0.681	0.567	0.770	6.5
H172	0.714	0.411	0.812	6.5

H181	0.676	0.522	0.945	8.7
H182	0.651	0.680	0.902	8.7
H191	0.686	0.722	1.040	10.8
H192	0.763	0.793	0.989	10.8
H201	0.863	0.611	1.036	11.5
H202	0.816	0.670	1.115	11.5
H211	0.733	0.335	1.179	8.7
H212	0.727	0.514	1.192	8.7
H231	0.659(2)	1.146(4)	0.875(2)	2.8(8)
H241	0.549	1.126	0.972	8.7
H251	0.427(3)	0.947(6)	0.944(3)	7.0(1)
H261	0.441	0.786	0.816	7.6
H281	0.443	0.728	0.661	7.1
H282	0.487	0.618	0.731	7.1
H291	0.588	0.527	0.637	6.7
H292	0.487	0.495	0.601	6.7
H301	0.635(3)	0.521(6)	0.491(2)	5.0(1)
H302	0.528(2)	0.475(6)	0.475(2)	5.0(1)
H311	0.524(2)	0.679(5)	0.381(2)	4.1(9)
H312	0.581(3)	0.562(7)	0.338(3)	8.0(1)
H331	0.544(2)	0.754(5)	0.247(2)	3.9(9)
H341	0.575	0.895	0.122	7.8
H351	0.706	1.048	0.126	8.0
H361	0.805	1.058	0.249	8.2
H381	0.776	0.869	0.445	7.5
H382	0.858	0.861	0.388	7.5
H391	0.731	1.200	0.388	6.8
H392	0.790	1.275	0.464	6.8
H401	0.669	1.034	0.483	6.3
H402	0.649	1.205	0.507	6.3
H411	0.778	1.014	0.593	6.9
H412	0.768	1.189	0.614	6.9
H421	0.741	1.094	0.759	6.4
H422	0.733	0.920	0.733	6.4

Çizelge 6.21. C₂₁H₂₈N₂O₃ kristaline ait anizotropik termal parametreler(Å²).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O1	0.054(2)	0.054(2)	0.053(2)	0.012(2)	0.000(1)	-0.005(2)
O2	0.071(2)	0.041(2)	0.045(1)	0.004(2)	0.001(1)	0.003(1)
O3	0.059(2)	0.055(2)	0.045(1)	0.009(2)	0.005(1)	-0.000(2)
O4	0.049(2)	0.055(2)	0.073(2)	-0.011(2)	0.005(1)	0.000(2)
O5	0.062(2)	0.040(2)	0.065(2)	-0.010(2)	0.007(1)	0.008(2)
O6	0.058(2)	0.053(2)	0.072(2)	-0.016(2)	0.007(2)	-0.002(2)
N1	0.078(3)	0.106(4)	0.061(2)	-0.016(3)	0.017(2)	-0.022(3)
N2	0.162(4)	0.075(4)	0.100(3)	0.016(4)	-0.064(3)	-0.009(3)
N3	0.054(2)	0.066(3)	0.063(2)	-0.010(2)	0.003(2)	0.003(2)
N4	0.054(2)	0.060(3)	0.093(3)	-0.013(2)	0.010(2)	-0.001(3)

C1	0.060(3)	0.046(3)	0.062(3)	0.010(2)	0.007(2)	0.007(2)
C2	0.078(3)	0.053(3)	0.074(3)	0.009(3)	0.025(2)	0.000(3)
C3	0.101(4)	0.059(3)	0.051(3)	0.002(3)	0.016(2)	0.005(3)
C4	0.082(3)	0.067(3)	0.048(2)	-0.006(3)	-0.003(2)	0.014(3)
C5	0.062(3)	0.055(3)	0.048(2)	0.004(3)	0.004(2)	0.007(2)
C6	0.054(2)	0.049(3)	0.045(2)	0.004(2)	0.008(2)	0.010(2)
C7	0.065(3)	0.046(3)	0.056(2)	0.014(2)	0.007(2)	0.005(2)
C8	0.088(3)	0.039(3)	0.056(2)	0.010(3)	0.009(2)	0.004(2)
C9	0.096(3)	0.046(3)	0.052(2)	0.008(3)	0.004(2)	-0.003(3)
C10	0.080(3)	0.048(3)	0.048(2)	0.012(3)	0.006(2)	-0.005(2)
C11	0.048(2)	0.047(2)	0.039(2)	-0.010(2)	-0.007(2)	-0.007(2)
C12	0.053(2)	0.053(3)	0.049(2)	0.001(2)	0.006(2)	-0.007(2)
C13	0.064(3)	0.067(3)	0.048(2)	-0.009(3)	0.007(2)	-0.000(3)
C14	0.069(3)	0.063(3)	0.049(2)	0.001(3)	0.002(2)	0.000(3)
C15	0.053(2)	0.052(3)	0.064(3)	0.005(3)	-0.007(2)	-0.003(3)
C16	0.046(2)	0.050(3)	0.052(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	-0.007(2)
C17	0.053(2)	0.072(3)	0.063(3)	0.014(3)	0.002(2)	-0.006(3)
C18	0.098(4)	0.105(4)	0.056(3)	0.046(3)	0.008(3)	0.005(3)
C19	0.164(6)	0.077(5)	0.075(4)	0.014(5)	0.009(4)	-0.009(4)
C20	0.091(4)	0.106(5)	0.130(5)	-0.014(4)	-0.022(4)	-0.028(5)
C21	0.060(3)	0.074(4)	0.111(4)	0.014(3)	-0.008(3)	-0.002(4)
C22	0.062(3)	0.050(3)	0.058(3)	0.000(3)	-0.007(2)	0.008(3)
C23	0.093(3)	0.063(3)	0.070(3)	-0.007(3)	-0.004(3)	0.005(3)
C24	0.110(4)	0.079(4)	0.064(3)	0.018(4)	0.010(3)	0.004(3)
C25	0.093(4)	0.080(4)	0.071(3)	0.016(3)	0.017(3)	0.016(3)
C26	0.062(3)	0.070(4)	0.076(3)	0.007(3)	0.009(2)	0.018(3)
C27	0.054(2)	0.054(3)	0.054(2)	0.008(2)	0.005(2)	0.010(2)
C28	0.050(2)	0.064(3)	0.078(3)	-0.021(2)	0.006(2)	0.010(3)
C29	0.064(3)	0.055(3)	0.074(3)	-0.019(3)	-0.006(2)	0.010(3)
C30	0.066(3)	0.045(3)	0.080(3)	-0.013(3)	0.007(3)	-0.002(3)
C31	0.057(3)	0.047(3)	0.077(3)	-0.013(2)	0.002(2)	-0.010(3)
C32	0.058(2)	0.040(2)	0.072(3)	-0.003(2)	0.020(2)	-0.015(2)
C33	0.073(3)	0.056(3)	0.069(3)	-0.003(3)	0.014(2)	-0.014(3)
C34	0.101(4)	0.063(3)	0.060(3)	0.010(3)	0.011(3)	-0.015(3)
C35	0.113(4)	0.061(3)	0.072(3)	-0.012(3)	0.038(3)	-0.007(3)
C36	0.091(3)	0.063(3)	0.086(3)	-0.022(3)	0.032(3)	-0.010(3)
C37	0.060(2)	0.037(2)	0.080(3)	-0.001(2)	0.023(2)	-0.007(2)
C38	0.053(3)	0.052(3)	0.112(4)	-0.005(3)	0.013(3)	-0.010(3)
C39	0.071(3)	0.050(3)	0.080(3)	-0.013(3)	0.003(3)	-0.000(3)
C40	0.059(3)	0.053(3)	0.071(3)	-0.001(3)	0.006(2)	-0.002(3)
C41	0.062(3)	0.062(3)	0.068(3)	-0.019(3)	-0.002(2)	-0.004(3)
C42	0.059(3)	0.056(3)	0.071(3)	-0.019(2)	-0.006(2)	0.001(3)

Çizelge 6.22. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait atomlar arası bağ mesafeleri(Å).

O1	C6	1.379(5)	N4	C39	1.455(7)
O1	C7	1.424(5)	N4	H4	1.09(5)
O2	C8	1.408(5)	C1	C2	1.377(7)
O2	C9	1.405(5)	C1	C6	1.400(7)
O3	C10	1.429(6)	C1	C21	1.524(7)
O3	C11	1.384(5)	C2	C3	1.382(7)
O4	C27	1.383(6)	C2	H21	0.950
O4	C28	1.425(6)	C3	C4	1.360(8)
O5	C29	1.403(6)	C3	H31	0.96(5)
O5	C30	1.402(6)	C4	C5	1.390(7)
O6	C31	1.406(6)	C4	H41	0.950
O6	C32	1.364(6)	C5	C6	1.388(6)
N1	C17	1.409(6)	C5	H51	1.00(4)
N1	C18	1.456(7)	C7	C8	1.494(6)
N1	H1	0.880	C7	H71	0.92(4)
N2	C20	1.460(9)	C7	H72	1.02(4)
N2	C21	1.447(8)	C8	H81	0.950
N2	H2	0.880	C8	H82	0.950
N3	C41	1.458(6)	C9	C10	1.495(7)
N3	C42	1.467(6)	C9	H91	0.950
N3	H3	0.87(4)	C9	H92	0.950
N4	C38	1.464(7)	C10	H101	0.950
C10	H102	0.950	C21	H211	0.950
C11	C12	1.379(6)	C21	H212	0.950
C11	C16	1.395(6)	C22	C23	1.363(7)
C12	C13	1.391(6)	C22	C27	1.401(7)
C12	H121	1.02(4)	C22	C42	1.509(7)
C13	C14	1.368(7)	C23	C24	1.377(8)
C13	H131	1.07(4)	C23	H231	0.82(3)
C14	C15	1.352(7)	C24	C25	1.375(9)
C14	H141	0.950	C24	H241	0.950
C15	C16	1.388(6)	C25	C26	1.392(8)
C15	H151	0.89(3)	C25	H251	1.08(5)
C16	C17	1.489(6)	C26	C27	1.359(7)
C17	H171	0.950	C26	H261	0.950
C17	H172	0.950	C28	C29	1.493(7)
C18	C19	1.448(8)	C28	H281	0.950
C18	H181	0.950	C28	H282	0.950
C18	H182	0.950	C29	H291	0.950
C19	C20	1.484(9)	C29	H292	0.950
C19	H191	0.950	C30	C31	1.496(7)
C19	H192	0.950	C30	H301	0.95(4)
C20	H201	0.950	C30	H302	0.94(4)
C20	H202	0.950	C31	H311	0.80(4)
C31	H312	1.04(5)	C38	H381	0.950
C32	C33	1.393(6)	C38	H382	0.950
C32	C37	1.416(7)	C39	C40	1.509(7)
C33	C34	1.390(8)	C39	H391	0.950

C33	H331	0.94(4)	C39	H392	0.950
C34	C35	1.373(8)	C40	C41	1.481(6)
C34	H341	0.950	C40	H401	0.950
C35	C36	1.373(7)	C40	H402	0.950
C35	H351	0.950	C41	H411	0.950
C36	C37	1.355(8)	C41	H412	0.950
C36	H361	0.950	C42	H421	0.950
C37	C38	1.523(7)	C42	H422	0.950

Çizelge 6.23. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°).

C6	O1	C7	118.6(3)	C1	C2	H21	118.7
C8	O2	C9	110.5(4)	C3	C2	H21	119.4
C10	O3	C11	117.1(3)	C2	C3	C4	119.8(5)
C27	O4	C28	117.8(3)	C2	C3	H31	122.(3)
C29	O5	C30	111.6(4)	C4	C3	H31	118.(3)
C31	O6	C32	117.6(3)	C3	C4	C5	120.7(4)
C17	N1	C18	112.8(4)	C3	C4	H41	119.8
C17	N1	H1	123.3	C5	C4	H41	119.5
C18	N1	H1	123.9	C4	C5	C6	118.9(4)
C20	N2	C21	116.4(5)	C4	C5	H51	116.(2)
C20	N2	H2	120.6	C6	C5	H51	125.(2)
C21	N2	H2	123.0	O1	C6	C1	115.0(3)
C41	N3	C42	113.1(3)	O1	C6	C5	123.8(4)
C41	N3	H3	108.(2)	C1	C6	C5	121.2(4)
C42	N3	H3	103.(2)	O1	C7	C8	107.7(4)
C38	N4	C39	113.6(4)	O1	C7	H71	101.(3)
C38	N4	H4	103.(3)	O1	C7	H72	112.(2)
C39	N4	H4	114.(3)	C8	C7	H71	119.(3)
C2	C1	C6	117.6(4)	C8	C7	H72	108.(2)
C2	C1	C21	122.4(5)	H71	C7	H72	108.(3)
C6	C1	C21	120.0(4)	O2	C8	C7	110.3(4)
C1	C2	C3	121.8(5)	O2	C8	H81	109.5
O2	C8	H82	109.2	C12	C13	C14	120.7(4)
C7	C8	H81	109.5	C12	C13	H131	118.(2)
C7	C8	H82	108.8	C14	C13	H131	121.(2)
H81	C8	H82	109.5	C13	C14	C15	118.5(4)
O2	C9	C10	111.3(4)	C13	C14	H141	120.2
O2	C9	H91	109.1	C15	C14	H141	121.3
O2	C9	H92	109.6	C14	C15	C16	124.0(4)
C10	C9	H91	108.5	C14	C15	H151	119.(2)
C10	C9	H92	108.8	C16	C15	H151	117.(2)
H91	C9	H92	109.5	C11	C16	C15	116.3(4)
O3	C10	C9	109.6(4)	C11	C16	C17	121.9(4)
O3	C10	H101	108.4	C15	C16	C17	121.8(4)
O3	C10	H102	110.2	N1	C17	C16	113.7(4)
C9	C10	H101	107.8	N1	C17	H171	108.6
C9	C10	H102	111.3	N1	C17	H172	107.8

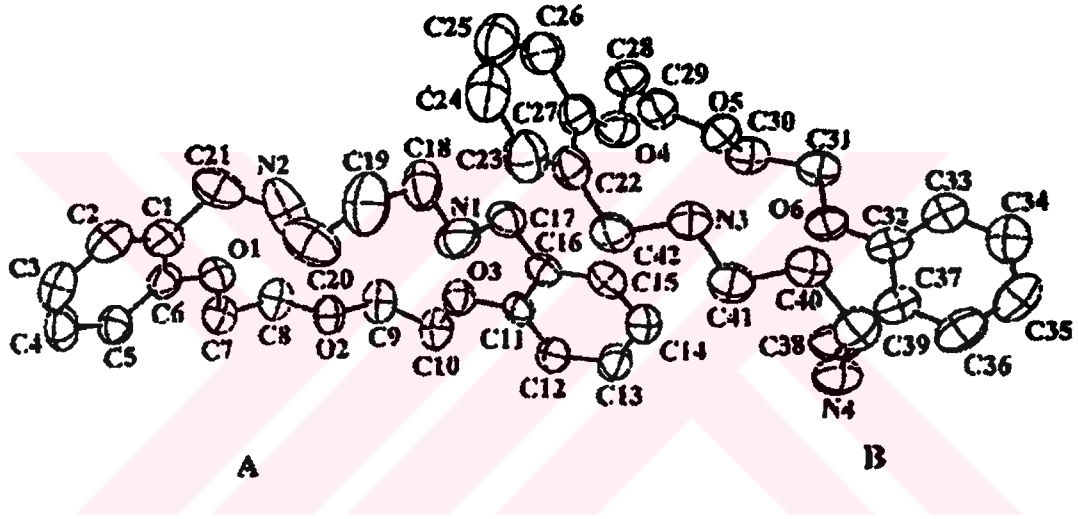
H101	C10	H102	109.5	C16	C17	H171	109.2
O3	C11	C12	123.7(4)	C16	C17	H172	108.1
O3	C11	C16	115.1(4)	H171	C17	H172	109.5
C12	C11	C16	121.2(4)	N1	C18	C19	113.6(5)
C11	C12	C13	119.3(4)	N1	C18	H181	107.8
C11	C12	H121	120.(2)	N1	C18	H182	108.8
C13	C12	H121	120.(2)	C19	C18	H181	107.8
C19	C18	H182	109.4	C27	C22	C42	120.9(4)
H181	C18	H182	109.5	C22	C23	C24	123.8(5)
C18	C19	C20	117.1(6)	C22	C23	H231	113.(2)
C18	C19	H191	108.0(6)	C24	C23	H231	123.(2)
C18	C19	H192	106.5(5)	C23	C24	C25	118.7(5)
C20	C19	H191	108.7(5)	C23	C24	H241	120.8
C20	C19	H192	106.9(6)	C25	C24	H241	120.5
H191	C19	H192	109.5(7)	C24	C25	C26	119.1(5)
N2	C20	C19	112.5(5)	C24	C25	H251	117.0(3)
N2	C20	H201	110.5(6)	C26	C25	H251	123.0(3)
N2	C20	H202	105.8(6)	C25	C26	C27	120.6(5)
C19	C20	H201	110.0(6)	C25	C26	H261	119.2
C19	C20	H202	108.4(6)	C27	C26	H261	120.2
H201	C20	H202	109.5(6)	O4	C27	C22	114.8(4)
N2	C21	C1	116.7(4)	O4	C27	C26	123.7(4)
N2	C21	H211	108.8(5)	C22	C27	C26	121.4(5)
N2	C21	H212	106.9(5)	O4	C28	C29	108.7(4)
C1	C21	H211	107.5(5)	O4	C28	H281	111.5
C1	C21	H212	107.4(5)	O4	C28	H282	108.0
H211	C21	H212	109.5(5)	C29	C28	H281	110.3
C23	C22	C27	116.3(5)	C29	C28	H282	108.8
C23	C22	C42	122.9(5)	H281	C28	H282	109.5
O5	C29	C28	112.4(4)	C32	C33	H331	118.0(2)
O5	C29	H291	107.7(4)	C34	C33	H331	122.0(2)
O5	C29	H292	109.0(4)	C33	C34	C35	119.3(5)
C28	C29	H291	109.0(4)	C33	C34	H341	120.8
C28	C29	H292	109.3(4)	C35	C34	H341	120.0
H291	C29	H292	109.5(5)	C34	C35	C36	120.4(5)
O5	C30	C31	111.1(4)	C34	C35	H351	119.9
O5	C30	H301	107.(3)	C36	C35	H351	119.7
O5	C30	H302	103.(3)	C35	C36	C37	122.5(5)
C31	C30	H301	108.(2)	C35	C36	H361	118.6
C31	C30	H302	111.(2)	C37	C36	H361	118.9
H301	C30	H302	117.(4)	C32	C37	C36	118.0(4)
O6	C31	C30	108.9(4)	C32	C37	C38	120.4(4)
O6	C31	H311	111.(3)	C36	C37	C38	121.6(4)
O6	C31	H312	103.(3)	N4	C38	C37	118.2(4)
C30	C31	H311	110.(3)	N4	C38	H381	107.7
C30	C31	H312	116.(3)	N4	C38	H382	106.6
H311	C31	H312	107.(4)	C37	C38	H381	107.3
O6	C32	C33	124.0(4)	C37	C38	H382	107.5
O6	C32	C37	116.1(4)	H381	C38	H382	109.5
C33	C32	C37	119.9(4)	N4	C39	C40	114.4(4)

C32	C33	C34	120.0(5)	N4	C39	H391	108.6
N4	C39	H392	107.6	N3	C41	H411	109.6
C40	C39	H391	109.3	N3	C41	H412	109.1
C40	C39	H392	107.3	C40	C41	H411	109.8
H391	C39	H392	109.5	C40	C41	H412	108.6
C39	C40	C41	115.2(4)	H411	C41	H412	109.5
C39	C40	H401	107.2	N3	C42	C22	111.8(4)
C39	C40	H402	109.0	N3	C42	H421	108.4
C41	C40	H401	107.4	N3	C42	H422	109.4
C41	C40	H402	108.5	C22	C42	H421	108.8
H401	C40	H402	109.5	C22	C42	H422	108.9
N3	C41	C40	110.3(4)	H421	C42	H422	109.5

Çizelge 6.24. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

C7	O1	C6	C1	-179.8(4)	O3	C11	C16	C15	-179.0(4)
C7	O1	C6	C5	-0.6(6)	O3	C11	C16	C17	-0.4(6)
C6	O1	C7	C8	-179.9(4)	C12	C11	C16	C15	0.8(7)
C9	O2	C8	C7	178.3(4)	C12	C11	C16	C17	179.4(4)
C8	O2	C9	C10	-168.3(4)	C11	C12	C13	C14	-0.2(7)
C11	O3	C10	C9	-166.1(4)	C12	C13	C14	C15	2.1(8)
C10	O3	C11	C12	-9.1(6)	C13	C14	C15	C16	-2.7(8)
C10	O3	C11	C16	170.7(4)	C14	C15	C16	C11	1.2(7)
C28	O4	C27	C22	-175.0(4)	C14	C15	C16	C17	-177.3(5)
C28	O4	C27	C26	5.3(7)	C11	C16	C17	N1	73.5(6)
C27	O4	C28	C29	-169.4(4)	C15	C16	C17	N1	-108.0(5)
C30	O5	C29	C28	-176.0(4)	N1	C18	C19	C20	-63.1(8)
C29	O5	C30	C31	168.2(4)	C18	C19	C20	N2	-53.0(8)
C32	O6	C31	C30	178.0(4)	C27	C22	C23	C24	-1.4(8)
C31	O6	C32	C33	3.7(0.67)	C42	C22	C23	C24	179.2(5)
C31	O6	C32	C37	-175.9(4)	C23	C22	C27	O4	-176.8(4)
C18	N1	C17	C16	176.0(5)	C23	C22	C27	C26	2.0(7)
C17	N1	C18	C19	178.2(5)	C42	C22	C27	O4	2.7(6)
C21	N2	C20	C19	-113.0(6)	C42	C22	C27	C26	-178.5(5)
C20	N2	C21	C1	-71.4(7)	C23	C22	C42	N3	-118.4(5)
C42	N3	C41	C40	174.1(4)	C27	C22	C42	N3	62.1(6)
C41	N3	C42	C22	174.4(4)	C22	C23	C24	C25	0.4(9)
C39	N4	C38	C37	51.8(6)	C23	C24	C25	C26	0.1(9)
C38	N4	C39	C40	59.3(6)	C24	C25	C26	C27	0.5(9)
C6	C1	C2	C3	-0.7(8)	C25	C26	C27	O4	177.1(5)
C21	C1	C2	C3	177.3(5)	C25	C26	C27	C22	-1.6(8)
C2	C1	C6	O1	-179.6(5)	O4	C28	C29	O5	-63.2(5)
C2	C1	C6	C5	1.1(7)	O5	C30	C31	O6	72.8(5)
C21	C1	C6	O1	2.3(6)	O6	C32	C33	C34	-179.8(5)
C21	C1	C6	C5	-176.9(5)	C37	C32	C33	C34	-0.1(8)
C2	C1	C21	N2	126.6(6)	O6	C32	C37	C36	179.7(4)
C6	C1	C21	N2	-55.4(6)	O6	C32	C37	C38	0.0(7)
C1	C2	C3	C4	-0.2(8)	C33	C32	C37	C36	0.0(9)

C2	C3	C4	C5	0.7(8)	C33	C32	C37	C38	-179.7(5)
C3	C4	C5	C6	-0.3(8)	C32	C33	C34	C35	0.4(8)
C4	C5	C6	O1	-179.8(4)	C33	C34	C35	C36	-0.5(9)
C4	C5	C6	C1	-0.7(7)	C34	C35	C36	C37	0.4(9)
O1	C7	C8	O2	69.9(5)	C35	C36	C37	C32	-0.1(8)
O2	C9	C10	O3	-73.5(5)	C35	C36	C37	C38	179.5(5)
O3	C11	C12	C13	178.5(4)	C32	C37	C38	N4	-133.0(5)
C16	C11	C12	C13	-1.3(7)	C36	C37	C38	N4	47.3(7)
N4	C39	C40	C41	59.3(6)	C39	C40	C41	N3	175.0(4)



Şekil 6.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir)

6.5. 15,21-Bis(dietoksifosfinol)-2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo[20.4.0.0^{9,14}] hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)-hegzaen-Etilfosfonik Asit-Su (1/1/1) (C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik; makrosiklik ligand, etil fosfonik asit ve su molekülünden oluşur. Makrosiklik ligand; iki N, üç etharal O atomu ve iki fosfonat yan gruplarından oluşan 18-üyel bir lariat eterdir.

Yapı direkt metodlar ile (Sheldrick, 1990(SHELXS86)) çözülmüş, Fourier teknikleri kullanılarak (Sheldrick, 1976 (SHELXL76)) geliştirilmiş ve en küçük kareler metodu ile F değerleri kullanılarak, C33, C37, C40, C44 ve C45 atomları izotropik , diğer hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve bağlandıkları atomlar üzerine bindirilerek arıtılmışlardır.

C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.25-6.30), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.5' de verilmiştir.

Çizelge 6.25. C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
C ₃₁ H ₅₅ N ₂ O ₁₃ P ₃	D _x = 1.259 g/cm ⁻³
M _r =756.70	Cu(K _α) radyasyonu(λ=1.54184 Å)
Triklinik, P1̄	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
a=12.676(4) Å	θ=21-25°
b=13.733(3) Å	μ(CuK _α)=1.88 mm ⁻¹
c=14.042(3) Å	T=293K
α=67.94(4)°	Renksiz, blok
β=77.15(4)°	0.15x0.20x0.30 mm
γ=61.95(4)°	
V=1996.2(8) Å ³	
Z=2	

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{\text{maks}}=70.20^\circ$
w/2 θ taraması	h= -12,15
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k= -13,16
T _{min} = 0.763, T _{mak} = 0.994	l= 0,16
Ölçülen yansıma sayısı=7601	
Bağımsız yansıma sayısı=7601	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
I>3 σ (I) olan yansıma sayısı=2061	Şiddet Bozulması=%1

Aritım

F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış
R(F)=0.055	arıtımlar uygulanmıştır.
wR(F)=0.055	
S=0.93	(Δ/σ) _{maks} =0.04
2061 yansıma	$\Delta\rho_{\text{maks}}= 0.12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
417 parametre	$\Delta\rho_{\text{min}}= -0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Çizelge 6.26. C₃₁H₅₅N₂O₁₃P₃ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²)

Atom	x	y	z	B _{es} (Å ²)
P1	0.1852(2)	0.1933(2)	0.6638(1)	4.06(1)
P2	0.1434(2)	0.2610(2)	0.0542(2)	5.29(1)
P3	0.2366(2)	0.5699(2)	0.4135(2)	5.17(3)
O2	-0.0441(5)	0.0909(5)	0.2108(4)	5.90(3)
O5	0.1026(5)	0.0054(4)	0.3708(4)	5.95(3)
O8	0.2633(4)	0.0443(4)	0.4458(4)	5.25(3)
O27	0.2578(5)	0.0735(5)	0.7130(4)	5.47(3)
O28	0.0509(5)	0.2417(5)	0.6975(4)	5.51(3)
O31	0.2280(5)	0.2784(5)	0.6714(4)	6.35(3)
O34	0.1271(5)	0.3663(4)	-0.0326(4)	6.70(3)
O35	0.1659(6)	0.1579(5)	0.0209(4)	6.15(3)
O38	0.2543(5)	0.2093(5)	0.1201(4)	6.82(3)
O41	0.1377(4)	0.5331(4)	0.4432(4)	5.28(4)
O42	0.3262(6)	0.5207(6)	0.4860(5)	8.50(4)
O43	0.2937(6)	0.5483(6)	0.3085(5)	8.90(5)
O46	0.4391(7)	0.6550(6)	0.4823(7)	10.8(3)
N16	0.0903(5)	0.3498(5)	0.4796(4)	4.12(3)
N20	-0.0038(5)	0.3812(5)	0.1755(4)	5.66(3)
C1	-0.1230(7)	0.1956(7)	0.1487(6)	5.89(6)
C3	-0.0858(8)	0.0635(7)	0.3171(6)	6.00(4)
C4	0.0153(8)	-0.0324(7)	0.3732(6)	5.55(5)

C6	0.2067(8)	-0.0811(6)	0.4142(6)	5.49(4)
C7	0.3005(7)	-0.0388(6)	0.3916(6)	4.81(4)
C9	0.3385(6)	0.0987(6)	0.4292(5)	3.75(4)
C10	0.4488(6)	0.0660(6)	0.3787(5)	4.07(4)
C11	0.5140(6)	0.1274(7)	0.3624(6)	4.78(4)
C12	0.4725(7)	0.2173(6)	0.4013(6)	4.75(4)
C13	0.3638(7)	0.2489(6)	0.4531(6)	4.76(4)
C14	0.2909(6)	0.1913(6)	0.4698(5)	3.55(4)
C15	0.1722(6)	0.2268(5)	0.5256(5)	3.34(3)
C17	0.0574(8)	0.3817(7)	0.3731(7)	4.33(6)
C18	-0.0176(8)	0.3260(8)	0.3672(7)	5.07(4)
C19	-0.0845(9)	0.3915(8)	0.2671(8)	5.86(5)
C21	0.0168(7)	0.2825(7)	0.1461(7)	4.57(5)
C22	-0.0894(8)	0.2869(8)	0.1105(7)	4.58(5)
C23	-0.1615(9)	0.3845(9)	0.0424(9)	7.88(5)
C24	-0.2606(9)	0.3935(8)	0.0078(8)	8.06(7)
C25	-0.2918(9)	0.3038(9)	0.0500(9)	8.32(6)
C26	-0.2241(9)	0.2035(8)	0.1182(8)	7.83(7)
C29	0.0068(9)	0.2565(9)	0.8012(7)	6.58(9)
C30	-0.0284(9)	0.1660(9)	0.8646(9)	9.63(9)
C32	0.3448(9)	0.2453(8)	0.6996(9)	13.7(7)
C33	0.3505(9)	0.2795(8)	0.7726(9)	4.00
C36	0.2184(8)	0.0389(9)	0.0792(9)	8.51(7)
C37	0.2997(8)	-0.0328(9)	0.0350(9)	3.82
C39	0.3019(9)	0.2808(9)	0.1327(9)	7.10(7)
C40	0.4223(9)	0.2495(9)	0.0928(9)	3.64
C44	0.3985(9)	0.5867(9)	0.2579(9)	3.88
C45	0.4811(8)	0.5058(9)	0.2216(9)	3.90
H1	0.150	0.175	0.582	3.80
H3	0.239	0.627	0.348	3.80
H16	0.392	0.542	0.468	3.80
H20	0.032	0.431	0.139	3.80
H21	0.093	0.216	0.153	3.80
H31	-0.151	0.043	0.324	3.80
H32	-0.115	0.130	0.340	3.80
H41	-0.010	-0.061	0.445	3.80
H42	0.061	0.404	0.517	3.80
H61	0.232	-0.145	0.389	3.80
H62	0.192	-0.108	0.487	3.80
H71	0.375	-0.104	0.419	3.80
H72	0.313	-0.007	0.321	3.80
H101	0.477	0.003	0.354	3.80
H111	0.591	0.106	0.326	3.80
H121	0.517	0.260	0.389	3.80
H131	0.335	0.311	0.480	3.80
H171	0.128	0.358	0.332	3.80
H172	0.013	0.464	0.347	3.80
H181	0.031	0.249	0.369	3.80
H182	-0.075	0.329	0.425	3.80
H191	-0.140	0.364	0.269	3.80

H192	-0.125	0.472	0.262	3.80
H231	-0.144	0.451	0.014	3.80
H241	-0.314	0.465	-0.039	3.80
H251	-0.366	0.310	0.031	3.80
H261	-0.247	0.143	0.147	3.80
H291	-0.057	0.330	0.793	3.80
H292	0.070	0.248	0.833	3.80
H301	-0.066	0.177	0.928	3.80
H302	-0.098	0.178	0.828	3.80
H303	0.028	0.096	0.868	3.80
H321	0.387	0.272	0.648	3.80
H322	0.381	0.160	0.727	3.80
H331	0.437	0.246	0.785	3.80
H332	0.320	0.357	0.750	3.80
H333	0.314	0.244	0.829	3.80
H361	0.154	0.016	0.098	3.80
H362	0.245	0.032	0.141	3.80
H371	0.332	-0.111	0.075	3.80
H372	0.272	-0.023	-0.027	3.80
H373	0.363	-0.007	0.016	3.80
H391	0.305	0.264	0.204	3.80
H392	0.255	0.360	0.101	3.80
H401	0.456	0.290	0.098	3.80
H402	0.465	0.167	0.120	3.80
H403	0.416	0.263	0.018	3.80
H441	0.426	0.571	0.190	3.80
H442	0.364	0.659	0.201	3.80
H451	0.533	0.537	0.187	3.80
H452	0.508	0.438	0.278	3.80
H453	0.447	0.494	0.174	3.80
H461	0.434	0.654	0.550	3.80
H462	0.425	0.730	0.435	3.80

Çizelge 6.27. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0.079(6)	0.088(6)	0.056(5)	-0.045(4)	0.021(4)	-0.049(5)
C3	0.099(6)	0.068(6)	0.060(5)	-0.009(5)	-0.004(5)	-0.058(5)
C4	0.091(6)	0.055(5)	0.065(4)	-0.008(4)	-0.002(5)	-0.050(4)
C6	0.096(6)	0.046(6)	0.066(5)	-0.023(4)	-0.013(4)	-0.028(3)
C7	0.066(6)	0.053(4)	0.063(6)	-0.038(4)	0.001(3)	-0.022(3)
C9	0.034(5)	0.055(2)	0.054(7)	-0.020(5)	-0.010(3)	-0.008(4)
C10	0.040(6)	0.055(2)	0.059(8)	-0.031(6)	0.001(3)	-0.014(5)
C11	0.032(6)	0.069(3)	0.081(6)	-0.034(7)	0.018(3)	-0.012(6)
C12	0.046(4)	0.054(4)	0.081(4)	-0.026(6)	0.004(4)	-0.024(6)
C13	0.059(6)	0.044(5)	0.077(2)	-0.037(7)	0.011(5)	-0.019(7)
C14	0.042(5)	0.045(5)	0.047(3)	-0.021(5)	-0.008(6)	-0.011(6)
C15	0.048(6)	0.036(5)	0.042(1)	-0.019(6)	0.009(7)	-0.016(6)

C17	0.059(6)	0.052(6)	0.054(3)	-0.025(5)	-0.011(8)	-0.022(4)
C18	0.068(7)	0.064(6)	0.059(5)	-0.028(5)	-0.006(7)	-0.034(3)
C19	0.077(6)	0.073(6)	0.072(4)	-0.039(5)	0.006(7)	-0.036(5)
C21	0.050(9)	0.059(6)	0.063(5)	-0.033(6)	-0.008(4)	-0.018(5)
C22	0.070(2)	0.059(6)	0.044(6)	-0.019(7)	-0.015(4)	-0.027(3)
C23	0.088(4)	0.103(9)	0.108(7)	-0.038(7)	-0.010(5)	-0.064(4)
C24	0.123(9)	0.073(2)	0.100(7)	-0.005(6)	-0.052(4)	-0.038(4)
C25	0.079(6)	0.119(9)	0.117(5)	-0.034(2)	-0.025(3)	-0.060(5)
C26	0.091(4)	0.117(9)	0.087(7)	-0.031(5)	0.002(3)	-0.080(4)
C29	0.091(4)	0.107(9)	0.051(7)	-0.043(5)	0.014(3)	-0.044(8)
C30	0.14(15)	0.128(9)	0.090(5)	-0.049(3)	0.009(3)	-0.059(5)
C32	0.17(13)	0.22(18)	0.12(11)	-0.10(13)	0.001(2)	-0.12(12)
C36	0.101(8)	0.107(6)	0.115(5)	-0.069(3)	0.013(3)	-0.039(5)
C39	0.075(1)	0.109(6)	0.085(5)	-0.028(3)	0.001(3)	-0.023(5)
N16	0.051(5)	0.048(3)	0.057(6)	-0.035(4)	0.01(3)	-0.023(6)
N20	0.072(2)	0.081(3)	0.061(6)	-0.035(5)	-0.003(3)	-0.048(5)
O2	0.086(6)	0.086(3)	0.052(7)	-0.029(6)	0.001(5)	-0.046(3)
O5	0.094(2)	0.061(6)	0.071(8)	-0.018(7)	-0.019(5)	-0.044(3)
O8	0.070(9)	0.063(3)	0.066(5)	-0.040(3)	0.015(3)	-0.041(3)
O27	0.059(7)	0.069(3)	0.079(4)	-0.029(7)	0.002(3)	-0.019(4)
O28	0.081(5)	0.083(3)	0.045(3)	-0.031(5)	0.002(3)	-0.026(5)
O31	0.094(4)	0.081(3)	0.065(2)	-0.038(5)	-0.018(3)	-0.047(6)
O34	0.094(3)	0.071(3)	0.068(3)	-0.015(5)	0.005(4)	-0.035(5)
O35	0.116(6)	0.054(9)	0.084(4)	-0.024(3)	0.004(5)	-0.032(7)
O38	0.072(7)	0.088(3)	0.098(5)	-0.032(4)	-0.007(5)	-0.044(7)
O41	0.046(7)	0.060(3)	0.094(6)	-0.037(5)	0.001(5)	-0.028(4)
O42	0.092(2)	0.118(6)	0.112(6)	-0.020(5)	-0.024(5)	-0.070(3)
O43	0.104(5)	0.136(8)	0.098(7)	-0.057(4)	0.035(5)	-0.076(4)
O46	0.133(6)	0.077(8)	0.201(6)	-0.037(4)	-0.069(6)	-0.039(5)
P1	0.049(5)	0.057(6)	0.048(6)	-0.029(5)	0.007(5)	-0.022(6)
P2	0.073(7)	0.066(6)	0.061(5)	-0.027(4)	0.002(6)	-0.034(6)
P3	0.052(7)	0.062(5)	0.082(6)	-0.030(3)	0.006(5)	-0.036(6)

Çizelge 6.28. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å).

O2	P1	1.427(5)	C9	C8	1.482(8)
O3	P1	1.545(8)	O5	C9	1.365(9)
C1	P1	1.846(7)	C8	C9	1.482(9)
C18	P2	1.801(9)	O5	C10	1.416(8)
P1	O1	1.542(6)	C11	C10	1.442(9)
C22	O1	1.492(9)	O6	C11	1.437(9)
P1	O2	1.427(5)	C10	C11	1.442(9)
P1	O3	1.545(8)	O6	C12	1.386(8)
C24	O3	1.431(9)	C13	C12	1.384(9)
C7	O4	1.401(9)	C17	C12	1.391(9)
C8	O4	1.447(9)	C12	C13	1.384(8)
C9	O5	1.365(9)	C14	C13	1.346(9)
C11	O5	1.416(9)	C13	C14	1.346(9)
C11	O6	1.437(9)	C15	C14	1.353(8)

C12	O6	1.386(8)	C14	C15	1.353(8)
P2	O7	1.538(8)	C16	C15	1.383(9)
C26	O7	1.413(9)	C15	C16	1.383(9)
P2	O8	1.458(6)	C17	C16	1.349(8)
P2	O9	1.576(7)	C12	C17	1.391(9)
C28	O9	1.446(9)	C16	C17	1.349(9)
P3	O10	1.485(7)	C18	C17	1.505(7)
P3	O11	1.435(8)	P2	C18	1.801(9)
C30	O12	1.584(9)	N2	C18	1.455(9)
C1	N1	1.475(7)	C17	C18	1.505(7)
C21	N1	1.488(9)	N2	C19	1.462(9)
C18	N2	1.455(9)	C20	C19	1.538(9)
C19	N2	1.462(9)	C19	C20	1.538(9)
P1	C1	1.846(7)	C21	C20	1.505(8)
N1	C1	1.475(7)	N1	C21	1.488(8)
C2	C1	1.480(9)	C20	C21	1.505(9)
C1	C2	1.480(9)	O1	C22	1.492(9)
C3	C2	1.410(9)	C23	C22	1.433(9)
C7	C2	1.405(9)	C22	C23	1.433(9)
C2	C3	1.410(9)	O3	C24	1.431(9)
C4	C3	1.359(9)	C25	C24	1.304(9)
C3	C4	1.359(9)	O7	C26	1.413(9)
C5	C4	1.366(9)	C27	C26	1.280(8)
C4	C5	1.366(9)	O9	C28	1.446(9)
C6	C5	1.369(9)	C29	C28	1.419(7)
C5	C6	1.369(9)	C24	C25	1.304(8)
C7	C6	1.366(9)	C28	C29	1.419(7)
O4	C7	1.401(9)	O12	C30	1.584(9)
C2	C7	1.405(9)	C31	C30	1.298(9)
C6	C7	1.366(9)	C30	C31	1.298(9)
O4	C8	1.447(8)	C29	H292	0.9417
P1	H15	1.4601	C17	H172	0.9544
P2	H21	1.4310	C30	H301	0.9419
P3	H3	0.9644	C30	H302	1.0349
O42	H42	0.9619	C30	H303	0.8786
O43	H3	1.2373	C32	H321	0.8707
O46	H461	0.9337	C32	H322	0.9825
O46	H462	0.9485	C32	H361	0.9582
N16	H16	0.9564	C36	H362	0.9561
N20	H20	0.9282	C39	H391	0.9448
C1	H1	0.9372	C39	H392	0.9383
C13	H131	0.9440	C33	H331	0.9973
C12	H121	0.9400	C33	H332	0.8926
C11	H111	0.9599	C33	H333	0.9155
C10	H101	0.9360	C37	H371	0.9339
C7	H71	0.9743	C37	H372	0.9502
C7	H72	0.9320	C37	H373	0.9704
C6	H61	0.9572	C40	H401	0.8746
C6	H62	0.9553	C40	H402	0.9553
C4	H41	0.9751	C40	H403	1.0105

C4	H42	0.9334	C44	H441	1.0065
C3	H31	0.9654	C44	H442	0.9841
C3	H32	0.9615	C45	H451	0.9092
C26	H261	0.9275	C45	H452	0.9343
C25	H251	0.9911	C45	H453	0.9541
C24	H241	0.9707	C19	H192	0.9560
C23	H231	0.9591	C18	H181	0.9341
C21	H2	0.9602	C18	H182	0.9613
C19	H191	0.9339	C17	H171	0.9367
C29	H291	0.9341			

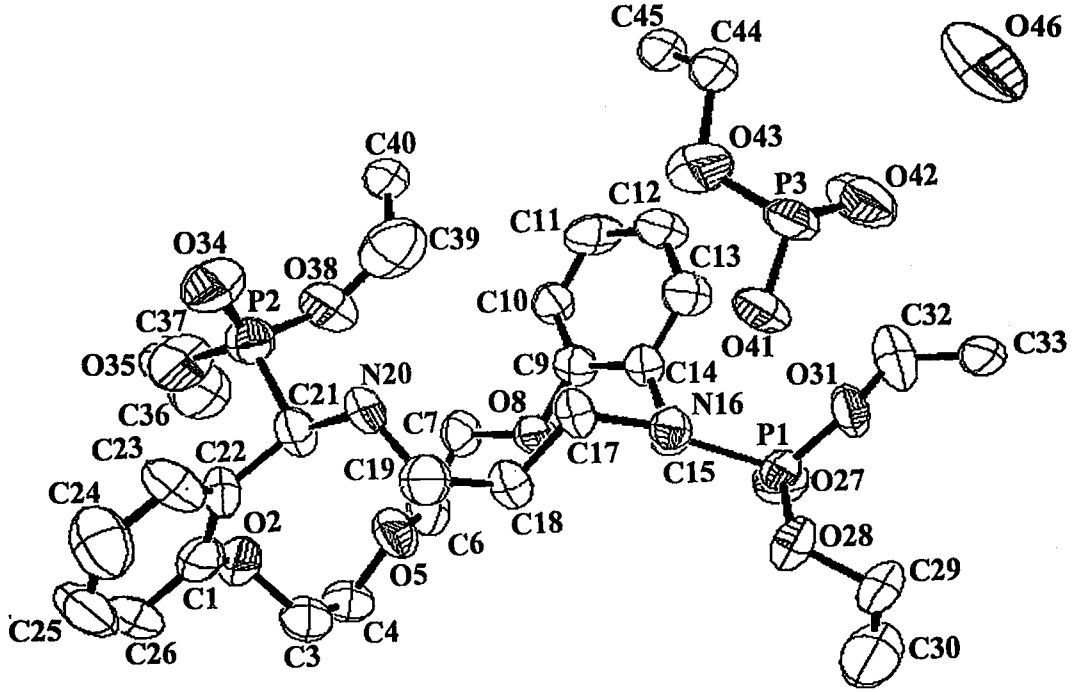
Çizelge 6.29. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları($^{\circ}$).

O2	P1	O1	117.4(3)	C7	C2	C3	115.4(6)
O3	P1	O2	114.7(4)	C4	C3	C2	122.4(8)
C1	P1	O1	98.8(3)	C6	C5	C4	120.4(7)
C1	P1	O2	112.9(4)	C7	C6	C5	119.9(8)
C1	P1	O3	106.4(3)	C2	C7	O4	114.0(6)
O8	P2	O7	112.7(4)	C6	C7	O4	124.0(8)
O9	P2	O7	102.2(4)	C6	C7	C2	122.1(9)
O9	P2	O8	116.2(4)	C9	C8	O4	107.2(6)
C18	P2	O7	108.1(5)	C8	C9	O5	111.0(6)
C18	P2	O8	112.2(3)	C11	C10	O5	109.8(8)
C18	P2	O9	104.5(4)	C10	C11	O6	106.1(6)
O11	P3	O10	118.2(4)	C13	C12	O6	120.4(9)
O12	P3	O10	106.5(5)	C17	C12	O6	117.1(9)
O12	P3	O11	111.4(4)	C17	C12	C13	122.1(8)
C22	O1	P1	122.2(6)	C14	C13	C12	118.2(9)
C24	O3	P1	124.4(9)	C15	C14	C13	121.9(9)
C8	O4	C7	115.5(6)	C16	C15	C14	118.4(9)
C10	O5	C9	114.5(6)	C17	C16	C15	122.8(9)
C12	O6	C11	113.5(5)	C16	C17	C12	116.4(9)
C26	O7	P2	126.5(8)	C18	C17	C12	123.1(7)
C28	O9	P2	122.8(5)	C18	C17	C16	120.4(9)
C30	O12	P3	116.0(9)	N2	C18	P2	107.1(7)
C21	N1	C1	115.5(6)	C17	C18	P2	113.2(7)
C19	N2	C18	112.9(8)	C17	C18	N2	116.5(7)
N1	C1	P1	111.0(5)	C20	C19	N2	112.7(7)
C2	C1	P1	111.7(5)	C21	C20	C19	110.9(8)
C2	C1	N1	113.2(5)	C20	C21	N1	113.1(7)
C3	C2	C1	122.0(7)	C23	C22	O1	109.4(9)
C7	C2	C1	122.6(8)	C25	C24	O3	117.0(9)
C27	C26	O7	118.4(9)	C31	C30	O12	107.3(9)
C29	C28	O9	110.9(8)	H261	C26	C25	121.0
H461	O46	H462	111.2	H231	C23	C24	116.7
H16	O42	P3	119.7	H32	C3	H31	108.5
O42	P3	H3	121.1	H62	C6	O5	109.0
H301	C30	H302	102.2	H71	C7	H72	108.8
H292	C29	H291	111.2	H62	C6	H61	107.6
H331	C33	H332	110.0	H452	C45	H453	110.3

H31	C33	H333	108.5	H452	C45	C44	106.1
H322	C32	H321	113.0	H442	C44	O43	106.5
H401	C40	C403	110.3	H131	C13	C12	120.0
H251	C25	C24	120.5	H121	C12	C11	120.0
H241	C24	C25	118.7	H16	N16	C17	123.5
H20	N20	C21	122.2	H16	N16	C15	121.1
H20	N20	C19	124.9				

Çizelge 6.30. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

C33	C32	O31	P1	-129.0(3)	C1	C22	C23	O2	173.8(3)
C32	O31	P1	O27	16.1(3)	C26	C25	C24	C1	3.1(2)
O31	P1	O28	C29	-59.4(4)	C25	C24	C23	C26	-5.3(2)
P1	O28	C29	C30	-104.3(3)	C24	C23	C22	C25	5.3(2)
C45	C44	O43	P3	138.2(5)	C23	C22	C1	C24	-2.9(2)
C44	O43	P3	O42	-52.6(4)	C22	C1	C26	C23	0.5(1)
C44	O43	P3	O41	177.3(3)	C1	C26	C25	C22	-0.6(2)
P1	C15	C14	C9	110.8(2)	C23	C22	C21	C24	-179.5(3)
P1	C15	N16	C17	-170.3(4)	C22	C21	N20	C23	46.0(3)
P1	C15	C14	C13	-69.6(4)	C21	N20	C19	C22	66.0(3)
C15	C14	C13	C12	-179.5(4)	C36	O35	P2	C37	-133.7(3)
C14	C13	C12	C11	0.7(1)	O35	P2	C21	C36	-75.1(2)
C13	C12	C11	C10	-2.5(2)	O35	P2	O34	C36	160.3(2)
C12	C11	C10	C9	3.7(2)	O35	P2	O38	C36	34.7(3)
C11	C10	C9	C14	-3.0(2)	P2	C21	N20	O35	-179.3(3)
C11	C10	C9	O8	177.3(4)	P2	O38	C39	O35	153.4(2)
C10	C9	O8	C7	-9.6(2)	O38	C39	C40	P2	-118.8(2)
C9	O8	C7	C6	-176.8(3)	P2	O38	C39	O34	30.2(4)
O8	C7	C6	O5	67.6(3)	P2	C21	N20	O34	-54.3(4)
C7	C6	O5	C4	169.5(3)	C21	N20	C19	P2	-166.2(3)
C6	O5	C4	C3	-174.6(3)	N20	C19	C18	C21	90.8(3)
O5	C4	C3	C2	68.3(3)	C19	C18	C17	N20	67.1(4)
C4	C3	O2	C1	-167.8(5)	C18	C17	N16	C19	160.4(4)
C3	O2	C1	C26	-77.3(5)	C17	N16	C15	C18	67.0(4)
O2	C1	C26	C25	-173.7(3)	N16	C15	C14	C17	63.1(4)



Şekil 6.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir).

6.6. 15,21-Bis{2-[(hidroksi)(metoksi)fosforil]}-2,5,8-trioksa-16,20-diazatrisiklo [20.4.0.0^{9,14}]hegzakosa-9,11,13,22,24,26(1)hegzaen-Su(1/2) ($C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, iki N, üç O donör atomu, yan gruplarda iki metoksi fosforil grubuna sahip bir makrosiklik ligand ve iki su molekülünden oluşur.

Yapı direk yöntemler ile çözülmüştür [(Sheldrick, 1997), SHELXS97]. H101, H102, H111, H112 atomlarının konumları fark Fourier haritasından bulunmuş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Diğer hidrojen atomlarının konumları ise bağlandıkları atomlardan CH, CH₂, CH₃, CH, NH ve OH için sırasıyla 0.98, 0.97, 0.96, 0.93, 0.86 ve 0.82Å mesafelerinde geometrik olarak hesaplanmış ve bir bindirme modeli kullanılarak arıtılmışlardır [(Sheldrick, 1997), SHELXL97]. Hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmıştır.

$C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.31-6.36), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.6' da verilmiştir.

Çizelge 6.31. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
$C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$	$D_x=1.27\text{g/cm}^3$
$M_r=580.51$	Mo(K_α) radyasyonu($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)
Triklinik, $P\bar{1}$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
$a=10.418(2) \text{ \AA}$	$\theta=10-18^\circ$
$b=12.914(2) \text{ \AA}$	$\mu(\text{MoK}_\alpha)=0.198 \text{ mm}^{-1}$
$c=13.075(3) \text{ \AA}$	$T=293\text{K}$
$\alpha=63.6(2)^\circ$	Renksiz, blok
$\beta=75.5(2)^\circ$	$0.30 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}$
$\gamma=78.8(2)^\circ$	$Z=2$
$V=1518.0(5) \text{ \AA}^3$	
Veri Toplama	
Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{\text{maks}}=22.8^\circ$
w/2 θ taraması	$h= -9,0$
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	$k= -11,11$
$T_{\text{min}}=0.879$ $T_{\text{mak}}=0.999$	$l= -11,11$
Ölçülen yansıma sayısı=4358	
Bağımsız yansıma sayısı=4358	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
$I > 2\sigma(I)$ olan yansıma sayısı=1080	Şiddet Bozulması=%1
Arıtım	
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış arıtlar uygulanmıştır.
$R(F)= 0.0618$	$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}}=0.02$
$wR(F)= 0.1535$	$\Delta\rho_{\text{maks}}=0.16 \text{ e\AA}^{-3}$
$S=0.797$	$\Delta\rho_{\text{min}}= -0.11 \text{ e\AA}^{-3}$
1080 yansıma	
359 parametre	

Çizelge 6.32. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$B_{\text{es}}(\text{\AA}^2)$
P1	0.9900(3)	0.2383(2)	-0.1321(2)	6.67(15)
P2	0.5987(4)	0.2194(4)	0.5088(3)	9.44(18)
N1	0.548(10)	0.140(11)	0.363(12)	9.85(4)
N2	0.819(12)	0.131(15)	0.0511(9)	10.96(5)
O1	0.3789(8)	0.4614(7)	0.2995(6)	7.83(3)
O2	0.6078(8)	0.4948(6)	0.1275(7)	7.87(2)
O3	0.8702(8)	0.3835(8)	0.0832(6)	6.58(2)
O4	0.876(15)	0.281(10)	-0.2166(8)	11.25(4)
O5	1.036(2)	0.345(12)	-0.1789(8)	17.00(9)
O6	1.063(12)	0.1205(9)	-0.1362(10)	11.89(4)
O7	0.7529(9)	0.2179(8)	0.4471(9)	10.10(3)
O8	0.5632(12)	0.1080(12)	0.6118(10)	14.7(6)
O9	0.5660(19)	0.3323(19)	0.518(2)	17.86(7)
O10	1.448(3)	0.106(3)	-0.032(3)	11.2(11)
O11	1.179(3)	0.349(3)	-0.2830(18)	22.7(16)
C1	0.1636(13)	0.3998(11)	0.4028(11)	7.22(3)
C2	0.0888(12)	0.3140(13)	0.4844(12)	7.43(3)
C3	0.1475(12)	0.2036(12)	0.5422(9)	7.01(3)
C4	0.2821(12)	0.1824(8)	0.5121(8)	6.26(3)
C5	0.3644(10)	0.2628(10)	0.4333(9)	5.35(3)
C6	0.3040(12)	0.3726(11)	0.3814(9)	6.63(4)
C7	0.3735(12)	0.4964(11)	0.1804(9)	7.78(3)
C8	0.4871(14)	0.5687(9)	0.1086(10)	7.78(4)
C9	0.7257(14)	0.5527(10)	0.0723(10)	7.40(3)
C10	0.8389(13)	0.4721(11)	0.1209(10)	7.61(4)
C11	0.9710(17)	0.3021(12)	0.1239(10)	7.75(4)
C12	1.0439(13)	0.3030(11)	0.1988(10)	6.71(3)
C13	1.1434(17)	0.2157(15)	0.2401(11)	8.52(5)
C14	1.1670(16)	0.1305(17)	0.2035(13)	11.34(7)
C15	1.0883(16)	0.1273(14)	0.1244(12)	8.49(4)
C16	0.9937(15)	0.2084(11)	0.0884(9)	7.20(4)
C17	0.9105(16)	0.2056(10)	0.0127(9)	7.51(4)
C18	0.7310(11)	0.0988(11)	0.1661(11)	8.33(4)
C19	0.6127(15)	0.1807(15)	0.1629(13)	10.22(5)
C20	0.5177(16)	0.1590(17)	0.264(2)	11.63(8)
C21	0.5082(12)	0.2372(10)	0.4006(10)	7.60(3)
C22	0.8046(18)	0.219(2)	-0.2304(14)	12.23(6)
C23	0.8364(14)	0.1166(16)	0.4636(14)	9.97(5)
H1	0.1245	0.4737	0.3623	2.80
H1A	0.5895	0.0764	0.4038	3.86
H2	-0.0031	0.3296	0.5016	2.94
H2A	0.8108	0.1005	0.0069	4.34
H3	0.0966	0.1453	0.6000	2.84
H4	0.3200	0.1069	0.5487	2.47
H6	11.356	0.1078	-0.1162	5.89

H7A	0.2894	0.5412	0.1630	3.10
H7B	0.3818	0.4288	0.1641	3.10
H8	0.4996	0.0853	0.6040	7.56
H8A	0.4814	0.6026	0.0269	3.13
H8B	0.4843	0.6311	0.1315	3.13
H9A	0.7171	0.6218	0.0859	3.02
H9B	0.7406	0.5758	-0.0109	3.02
H10A	0.9160	0.5148	0.0972	3.02
H10B	0.8162	0.4386	0.2051	3.02
H101	1.425(5)	0.162(5)	-0.086(4)	2.30(2)
H102	1.403(6)	0.067(5)	-0.011(4)	2.30(2)
H111	1.226(2)	0.407(1)	-0.321(2)	5.26(8)
H112	1.21(4)	0.295(1)	-0.21(3)	12.3(1)
H12	10.256	0.3637	0.2219	2.65
H13	11.916	0.2161	0.2909	3.39
H14	12.346	0.0717	0.2283	4.50
H15	11.070	0.0670	0.1007	3.39
H17	0.8524	0.2777	0.0020	3.02
H18A	0.7043	0.0218	0.1923	3.31
H18B	0.7796	0.0964	0.2215	3.31
H19A	0.6419	0.2566	0.1380	4.05
H19B	0.5691	0.1856	0.1032	4.05
H20A	0.4498	0.2243	0.2467	4.68
H20B	0.4758	0.0917	0.2784	4.68
H21	0.5381	0.3070	0.3322	3.00
H22A	0.8614	0.1669	-0.2609	6.00
H22B	0.7470	0.2686	-0.2837	6.00
H22C	0.7519	0.1743	-0.1568	6.00
H23A	0.7913	0.0517	0.5238	4.94
H23B	0.9153	0.1215	0.4859	4.94
H23C	0.8604	0.1064	0.3926	4.94

Çizelge 6.33. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	0.109(2)	0.068(2)	0.0566(19)	-0.0182(13)	-0.0067(14)	0.0054(15)
P2	0.092(3)	0.156(4)	0.085(2)	-0.018(2)	-0.0220(18)	-0.027(2)
O1	0.137(6)	0.106(5)	0.060(5)	-0.037(4)	-0.014(4)	-0.017(5)
O2	0.106(6)	0.069(4)	0.114(6)	-0.033(4)	-0.015(5)	-0.009(5)
O3	0.087(5)	0.090(5)	0.094(5)	-0.057(4)	-0.004(4)	-0.022(5)
O4	0.180(10)	0.147(8)	0.100(6)	-0.047(5)	-0.039(7)	-0.007(8)
O5	0.45(3)	0.165(10)	0.068(5)	-0.042(6)	-0.024(9)	-0.163(14)
O6	0.164(8)	0.126(7)	0.163(8)	-0.072(6)	-0.017(7)	-0.014(7)
O7	0.083(6)	0.109(7)	0.160(8)	-0.022(5)	-0.027(5)	-0.026(6)
O8	0.143(8)	0.200(12)	0.111(7)	0.053(7)	-0.023(6)	-0.056(8)
O9	0.207(13)	0.246(17)	0.32(2)	-0.202(16)	-0.097(14)	0.011(11)
O10	0.133(17)	0.129(19)	0.20(2)	-0.076(17)	-0.028(17)	-0.073(16)

O11	0.37(3)	0.36(3)	0.146(14)	-0.117(17)	0.079(17)	-0.20(3)
N1	0.081(6)	0.146(9)	0.141(9)	-0.060(7)	-0.031(7)	0.024(6)
N2	0.108(7)	0.249(15)	0.075(7)	-0.074(8)	0.000(6)	-0.062(9)
C1	0.082(9)	0.087(8)	0.091(8)	-0.037(7)	-0.026(7)	0.029(8)
C2	0.073(7)	0.106(10)	0.094(8)	-0.045(8)	-0.004(7)	-0.004(8)
C3	0.072(9)	0.113(11)	0.068(6)	-0.026(7)	0.001(6)	-0.022(7)
C4	0.090(9)	0.054(6)	0.065(6)	-0.008(5)	-0.012(6)	0.004(6)
C5	0.084(8)	0.050(7)	0.069(6)	-0.024(5)	-0.020(6)	0.000(6)
C6	0.101(10)	0.091(10)	0.059(6)	-0.037(7)	0.019(6)	-0.042(8)
C7	0.098(7)	0.099(8)	0.058(7)	-0.003(6)	-0.021(6)	0.015(7)
C8	0.139(10)	0.046(5)	0.086(7)	-0.013(5)	-0.035(8)	0.035(7)
C9	0.130(10)	0.075(7)	0.081(7)	-0.022(5)	-0.015(7)	-0.042(8)
C10	0.101(8)	0.110(9)	0.088(7)	-0.046(7)	0.005(7)	-0.057(8)
C11	0.134(12)	0.090(9)	0.065(7)	-0.039(6)	0.036(8)	-0.054(10)
C12	0.101(8)	0.100(9)	0.074(6)	-0.056(6)	-0.016(7)	-0.015(8)
C13	0.142(13)	0.114(10)	0.091(8)	-0.066(8)	-0.003(8)	-0.035(11)
C14	0.113(10)	0.152(15)	0.085(9)	0.007(11)	0.011(8)	-0.023(9)
C15	0.124(10)	0.108(10)	0.100(9)	-0.050(7)	-0.017(9)	-0.019(10)
C16	0.116(9)	0.064(7)	0.070(7)	-0.019(6)	0.010(7)	-0.015(8)
C17	0.142(11)	0.107(8)	0.073(7)	-0.055(6)	-0.030(8)	-0.031(8)
C18	0.074(7)	0.103(8)	0.094(9)	0.005(6)	-0.018(7)	-0.017(7)
C19	0.084(9)	0.161(12)	0.105(9)	-0.041(8)	-0.033(8)	0.051(9)
C20	0.100(11)	0.199(15)	0.24(2)	-0.178(16)	-0.106(15)	0.084(11)
C21	0.091(9)	0.089(7)	0.103(8)	-0.043(6)	-0.006(6)	-0.010(6)
C22	0.133(12)	0.223(18)	0.120(12)	-0.070(12)	-0.046(9)	-0.036(13)
C23	0.091(8)	0.138(12)	0.123(10)	-0.020(8)	-0.038(7)	-0.019(10)

Çizelge 6.34. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

P1	O5	1.363(11)	N2	C17	1.330(17)
P1	O6	1.582(11)	N2	C18	1.474(18)
P1	O4	1.665(15)	C21	N1	1.485(18)
P1	C17	1.757(13)	C10	C9	1.480(19)
P2	O9	1.482(16)	C16	C17	1.486(18)
P2	O8	1.500(11)	C7	C8	1.499(19)
P2	O7	1.607(11)	C18	C19	1.46(2)
P2	C21	1.800(13)	N1	C20	1.32(2)
O2	C9	1.421(15)	C19	C20	1.39(3)
O2	C8	1.426(14)	O10	H101	0.81(4)
O3	C11	1.358(17)	O10	H102	0.66(6)
O3	C10	1.391(14)	O5	O11	1.74(4)
O1	C6	1.381(13)	O5	H112	1.9(4)
O1	C7	1.429(13)	O11	H111	0.86(3)
C5	C21	1.466(16)	O11	H112	1.0(2)
C1	C2	1.356(11)	C11	C12	1.387(10)
C1	C6	1.422(12)	C11	C16	1.438(14)
C3	C4	1.367(13)	C12	C13	1.388(11)
C3	C2	1.384(15)	C14	C13	1.343(11)

C4	C5	1.350(11)	C14	C15	1.491(16)
C5	C6	1.371(14)	C15	C16	1.298
C5	C21	1.466(12)	C7	C8	1.499(11)
C1	H1	0.930	C14	H14	0.930(17)
N2	H2	0.860	C8	H8A	0.970(12)
C21	H21	0.980	C8	H8B	0.970
C12	H12	0.930	C15	H15	0.929
C10	H10A	0.970	C23	H23A	0.960
C10	H10B	0.970	C23	H23B	0.960
C4	H4	0.930	C23	H23C	0.960
C7	H7A	0.970	C22	H22A	0.959
C7	H7B	0.970	C22	H22B	0.960
C18	H18A	0.969	C22	H22C	0.959
C18	H18B	0.970	C19	H19A	0.970
C9	H9A	0.970	C19	H19B	0.970
C9	H9B	0.970	C20	H20A	0.970
C2	H2A	0.929	C20	H20B	0.970
C17	H17	0.980	O10	H101	0.803(2)
N1	H1A	0.860	O10	H102	0.666(2)
C3	H3	0.930	O5	H112	0.134(6)
O6	H6	0.820	H101	H102	0.122(2)
C13	H13	0.929	O11	H111	0.866(2)
O8	H8	0.820	O11	H112	1.133(7)

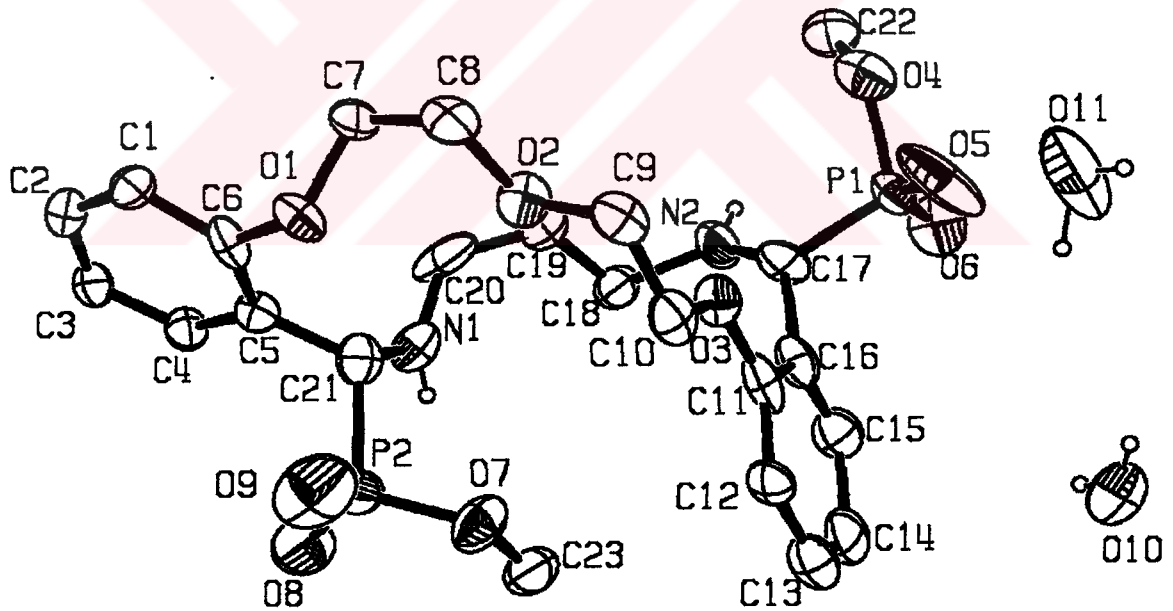
Çizelge 6.35. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°)

O5	P1	O6	129.8(10)	C19	C18	N2	111.8(11)
O5	P1	O4	94.2(9)	O2	C9	C10	108.4(8)
O6	P1	O4	105.7(6)	N2	C17	C16	123.0(10)
O5	P1	C17	108.7(6)	N2	C17	P1	113.1(7)
O6	P1	C17	106.9(6)	C16	C17	P1	115.2(10)
O4	P1	C17	109.9(7)	C20	N1	C21	116.4(11)
O9	P2	O8	121.1(12)	O2	C8	C7	107.7(8)
O9	P2	O7	105.2(9)	C20	C19	C18	118.4(13)
O8	P2	O7	113.9(7)	N1	C20	C19	122.1(12)
O9	P2	C21	103.1(8)	H101	O10	H102	109.0(9)
O8	P2	C21	106.9(7)	P1	O5	O11	109.1(15)
O7	P2	C21	105.1(6)	P1	O5	H112	108.9(8)
C9	O2	C8	114.6(9)	O11	O5	H112	40.4(10)
C11	O3	C10	117.0(9)	O5	O11	H111	124(10)
C6	O1	C7	117.0(8)	O5	O11	H112	79.0(10)
C17	N2	C18	123.0(11)	H111	O11	H112	108.0(10)
C5	C21	N1	115.6(9)	O3	C10	C9	111.3(9)
C5	C21	P2	112.8(8)	O1	C7	C8	107.0(10)
N1	C21	P2	111.0(9)	C11	C12	C13	121.6(12)
C4	C5	C6	115.4(9)	C5	C4	C3	124.9(9)
C4	C5	C21	123.8(10)	C15	C16	C11	118.1(14)
C6	C5	C21	120.8(10)	C15	C16	C17	121.4(11)
C2	C1	C6	117.6(11)	C11	C16	C17	120.4(14)

C1	C2	C3	120.8(10)	C13	C14	C15	122.0(15)
C4	C3	C2	118.2(10)	C16	C15	C14	120.1(14)
C14	C13	C12	117.0(13)	C20	C19	C18	118.4(13)
C6	C1	H1	121.28	P1	O6	H6	109.47
H1	C1	C2	121.27	C12	C13	H13	121.55
H2	N2	C18	118.51	H13	C13	C14	121.56
H2	N2	C17	118.51	P2	O8	H8	109.47
P2	C21	H21	105.47	C13	C14	H14	118.93
C5	C21	H21	105.46	H14	C14	C15	118.93
H21	C21	N1	105.46	O2	C8	H8A	110.14
C11	C12	H12	119.07	O2	C8	H8B	110.14
H12	C12	C13	119.06	C7	C8	H8A	110.14
O3	C10	H10A	109.33	C7	C8	H8B	110.14
O3	C10	H10B	109.33	H8A	C8	H8B	108.46
H10A	C10	H10B	107.97	C16	C15	H15	119.96
H10A	C10	C9	109.32	C14	C15	H15	119.96
H10B	C10	C9	109.33	O7	C23	H23A	109.48
C5	C4	H4	117.58	O7	C23	H23B	109.47
H4	C4	C3	117.57	O7	C23	H23C	109.47
O1	C7	H7A	110.27	H23A	C23	H23B	109.47
O1	C7	H7B	110.26	H23A	C23	H23C	109.46
H7A	C7	H7B	108.54	H23B	C23	H23C	109.47
H7A	C7	C8	110.27	O4	C22	H22A	109.47
H7B	C7	C8	110.28	O4	C22	H22B	109.47
N2	C18	H18A	109.22	O4	C22	H22C	109.47
N2	C18	H18B	109.22	H22A	C22	H22B	109.47
N2	C18	C19	111.96	H22A	C22	H22C	109.47
H18A	C18	H18B	107.92	H22B	C22	H22C	109.47
H18A	C18	C19	109.22	C18	C19	H19A	107.72
H18B	C18	C19	109.22	C18	C19	H19B	107.72
O2	C9	H9A	110.08	H19A	C19	H19B	107.10
O2	C9	H9B	110.07	H19A	C19	C20	107.71
C10	C9	H9A	110.07	H19B	C19	C20	107.71
C10	C9	H9B	110.07	N1	C20	H20A	106.88
H9A	C9	H9B	108.41	N1	C20	H20B	106.88
C1	C2	H2A	119.36	C19	C20	H20A	106.88
H2A	C2	C3	119.37	C19	C20	H20B	106.87
P1	C17	H17	99.87	H20A	C20	H20B	106.69
N2	C17	H17	99.88	C4	C3	C2	118.10
C16	C17	H17	99.87	C4	C3	H3	120.96
C21	N1	H1A	121.85	C2	C3	H3	120.95
H1A	N1	C20	121.85				

Çizelge 6.36. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

C11	O3	C10	C9	178.7(9)	C18	N2	C17	P1	174.4(10)
C6	O1	C7	C8	165.3(9)	C11	C16	C17	N2	107.9(13)
C17	N2	C18	C19	85.8(17)	C11	C16	C17	P1	106.7(11)
C8	O2	C9	C10	166.9(9)	C5	C21	N1	C20	67.7(16)
C9	O2	C8	C7	175.2(9)	P2	C21	N1	C20	162.2(13)
O1	C7	C8	O2	66.8(11)	O4	P1	O5	O11	98.0(15)
N2	C18	C19	C20	177.5(14)	C17	P1	O5	O11	149.2(14)
C21	N1	C20	C19	105.6(15)	O3	C10	C9	O2	71.4(10)
C18	C19	C20	N1	53.0(02)	C18	N2	C17	C16	40.0(02)
O6	P1	O5	O11	16.4(17)	C6	C1	C2	C3	1.6(15)
C1	C6	C5	C21	174.5(9)	C5	C4	C3	C2	3.2(14)
C5	C6	C1	C2	4.8(14)	C1	C2	C3	C4	2.2(15)
C16	C11	C12	C13	1.6(15)	C11	C12	C13	C14	0.6(16)
C6	C5	C4	C3	0.2(13)	C12	C13	C14	C15	1.5(17)
C21	C5	C4	C3	178.5(10)	C11	C16	C15	C14	2.0(15)
C12	C11	C16	C15	3.0(14)	C17	C16	C15	C14	177.9(11)
C12	C11	C16	C17	177.0(10)	C13	C14	C15	C16	0.1(18)



Şekil 6.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin Ortep3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir)

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

6.7. 2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetrakloro-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien(ansa) (C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃, düzlemsel olmayan trimerik fosfazen halkası ve molekül şeklini baskın olarak belirleyen bulk 2,2'-Metilenbis (4-nitrofenoksi) yan grubundan oluşur.

Yapı direkt yöntemler ile çözülmüştür [Fair, 1990 (MoIEN)]. Hidrojen atomları bağlı oldukları atomlardan 0.95 Å mesafede geometrik olarak yerleştirilmişler ve bindirme modeli kullanılarak arıtılmışlardır. Hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır.

C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.37-6.42), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.7' de verilmiştir.

Çizelge 6.37. C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
C ₁₃ H ₈ Cl ₄ N ₅ O ₆ P ₃	D _x =1.71 g/cm ³
M _r =564.97	Cu(K _α) radyasyonu (λ=1.54184 Å)
Monoklinik, P2 ₁ /n	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
a=16.317(1)Å	θ=21-42°
b=8.047(1)Å	μ(CuK _α)=7.391 mm ⁻¹
c=8.047(1)Å	T=298K
β=96.97(1)°	Renksiz, blok
V=2189.8(1)Å ³	0.30×0.25×0.20 mm
Z=4	

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	θ _{maks} =74.3°
w/2θ taraması	h=0,19
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k=0,9
T _{min} =0.156 T _{mak} =0.228	l= -20,20

Ölçülen yansıma sayısı=4457

Bağımsız yansıma sayısı=4457

$F > 3\sigma(F)$ olan yansıma sayısı=3072

3 standart yansıma periyodu=120 dak.

Şiddet Bozulması=%1

Aritım

F arıtımı

Hidrojen atomları için sınırlandırılmış

$R(F) = 0.045$

arıtımlar uygulanmıştır.

$wR(F) = 0.052$

$S = 0.85$

$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.01$

3072 yansıma

$\Delta\rho_{\text{maks}} = 0.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

280 parametre

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.54 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Çizelge 6.38. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Cl1	0.53931(7)	-0.3755(2)	0.11613(8)	5.01(3)
Cl2	0.35312(9)	-0.4172(2)	0.06522(9)	5.93(3)
Cl3	0.31684(7)	0.1721(1)	0.02053(6)	4.02(2)
Cl4	0.27589(8)	-0.1507(2)	0.29014(8)	5.99(3)
P1	0.43379(6)	-0.2596(1)	0.12199(6)	2.93(2)
P2	0.37851(6)	-0.0875(1)	0.24484(6)	3.17(2)
P3	0.39731(6)	0.0722(1)	0.10432(6)	2.60(2)
O1	0.4664(2)	0.2131(3)	0.1108(1)	2.65(5)
O2	0.7419(2)	0.0741(6)	0.3951(2)	6.6(1)
O3	0.7981(2)	-0.0327(6)	0.2983(2)	7.0(1)
O4	0.3886(3)	0.6260(5)	0.5130(2)	7.3(1)
O5	0.3525(3)	0.4422(8)	0.5949(2)	10.6(1)
O6	0.4388(2)	-0.0297(4)	0.3211(2)	3.32(6)
N1	0.4199(3)	-0.2476(4)	0.2129(2)	4.04(8)
N2	0.3570(2)	0.0607(4)	0.1847(2)	3.02(6)
N3	0.4329(2)	-0.0941(4)	0.0720(2)	3.10(7)
N4	0.7420(2)	0.0417(5)	0.3245(2)	4.23(8)
N5	0.3770(3)	0.4826(7)	0.5329(2)	6.0(1)
C1	0.5363(2)	0.1766(5)	0.1662(2)	2.50(7)
C2	0.5381(2)	0.2231(4)	0.2457(2)	2.41(7)
C3	0.6077(2)	0.1777(5)	0.2972(2)	2.68(7)
C4	0.6700(2)	0.0912(5)	0.2683(2)	2.98(8)
C5	0.6690(3)	0.0498(6)	0.1885(2)	3.57(9)
C6	0.6011(2)	0.0941(6)	0.1370(2)	3.23(8)
C7	0.4707(3)	0.3255(5)	0.2751(2)	3.14(8)
C8	0.4382(2)	0.2673(5)	0.3510(2)	2.99(8)
C9	0.4215(3)	0.3903(6)	0.4055(2)	3.98(9)
C10	0.3915(3)	0.3474(7)	0.4757(3)	4.70(1)

C11	0.3783(3)	0.1881(8)	0.4960(3)	5.70(1)
C12	0.3935(3)	0.0613(7)	0.4423(3)	5.00(1)
C13	0.4223(3)	0.1046(6)	0.3707(2)	3.48(9)
H31	0.612	0.206	0.352	3.40
H51	0.715	-0.004	0.170	4.40
H61	0.598	0.067	0.082	4.00
H71	0.425	0.325	0.234	3.80
H72	0.491	0.436	0.284	3.80
H91	0.429	0.505	0.394	4.40
H111	0.358	0.165	0.545	6.10
H121	0.383	-0.051	0.455	5.90

Çizelge 6.39. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0.0547(6)	0.0528(6)	0.0853(8)	0.0177(5)	0.0186(6)	0.0071(6)
Cl2	0.0760(8)	0.0485(6)	0.0969(9)	-0.0165(6)	-0.0044(7)	-0.0242(6)
Cl3	0.0554(6)	0.0458(5)	0.0464(5)	0.0082(5)	-0.0145(4)	-0.0025(5)
Cl4	0.0640(6)	0.0964(9)	0.0738(7)	-0.0323(6)	0.0352(5)	-0.0059(7)
P1	0.0439(5)	0.0268(4)	0.0411(5)	0.0005(4)	0.0071(4)	-0.0050(4)
P2	0.0465(5)	0.0374(5)	0.0398(5)	-0.0055(5)	0.0177(4)	-0.0022(5)
P3	0.0385(5)	0.0289(4)	0.0307(4)	0.0021(4)	0.0011(4)	-0.0038(4)
O1	0.040(1)	0.030(1)	0.030(1)	-0.003(1)	0.000(1)	0.001(1)
O2	0.074(2)	0.120(3)	0.048(2)	0.021(2)	-0.021(2)	-0.016(2)
O3	0.054(2)	0.120(3)	0.087(2)	0.036(2)	-0.011(2)	-0.025(2)
O4	0.079(2)	0.111(3)	0.087(2)	0.005(2)	0.014(2)	-0.059(2)
O5	0.160(4)	0.179(5)	0.076(2)	-0.009(4)	0.065(2)	-0.059(2)
O6	0.051(1)	0.043(1)	0.035(1)	0.001(1)	0.013(1)	0.000(1)
N1	0.084(2)	0.032(2)	0.041(2)	0.004(2)	0.019(2)	0.004(2)
N2	0.036(2)	0.038(2)	0.043(2)	0.002(1)	0.014(1)	-0.005(1)
N3	0.055(2)	0.032(2)	0.031(1)	0.005(2)	0.008(1)	-0.005(1)
N4	0.043(2)	0.058(2)	0.056(2)	0.002(2)	-0.008(2)	-0.009(2)
N5	0.056(2)	0.115(3)	0.060(2)	-0.001(2)	0.019(2)	-0.044(2)
C1	0.034(2)	0.031(2)	0.029(2)	-0.004(2)	0.002(1)	-0.001(2)
C2	0.034(2)	0.028(2)	0.031(2)	-0.004(2)	0.008(1)	-0.007(1)
C3	0.038(2)	0.037(2)	0.027(2)	-0.005(2)	0.006(1)	-0.008(2)
C4	0.032(2)	0.043(2)	0.037(2)	-0.006(2)	-0.001(2)	-0.004(2)
C5	0.040(2)	0.056(3)	0.041(2)	0.002(2)	0.011(2)	-0.012(2)
C6	0.038(2)	0.053(2)	0.033(2)	-0.000(2)	0.009(2)	-0.007(2)
C7	0.049(2)	0.034(2)	0.037(2)	0.001(2)	0.009(2)	-0.012(2)
C8	0.035(2)	0.046(2)	0.033(2)	0.003(2)	0.006(2)	-0.009(2)
C9	0.041(2)	0.065(3)	0.045(2)	0.003(2)	0.009(2)	-0.022(2)
C10	0.048(2)	0.086(3)	0.047(2)	-0.002(3)	0.014(2)	-0.028(2)
C11	0.066(3)	0.117(4)	0.037(2)	-0.008(3)	0.026(2)	-0.017(3)
C12	0.074(3)	0.079(3)	0.040(2)	-0.014(3)	0.020(2)	-0.001(2)
C13	0.042(2)	0.062(3)	0.029(2)	0.004(2)	0.010(2)	-0.007(2)

Çizelge 6.40. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Cl1	P1	1.971(2)	C1	C6	1.389(6)
Cl2	P1	1.987(2)	C2	C3	1.390(5)
Cl3	P3	1.976(1)	C2	C7	1.505(5)
Cl4	P2	1.988(2)	C3	C4	1.370(6)
P1	N1	1.573(4)	C3	H31	0.950
P1	N3	1.574(3)	C4	C5	1.379(6)
P2	O6	1.587(3)	C5	C6	1.368(5)
P2	N1	1.578(4)	C5	H51	0.950
P2	N2	1.575(3)	C6	H61	0.950
P3	O1	1.593(3)	C7	C8	1.514(6)
P3	N2	1.574(3)	C7	H71	0.950
P3	N3	1.581(3)	C7	H72	0.950
O1	C1	1.413(4)	C8	C9	1.398(6)
O2	N4	1.215(5)	C8	C13	1.383(6)
O3	N4	1.219(6)	C9	C10	1.374(6)
O4	N5	1.223(7)	C9	H91	0.950
O5	N5	1.205(6)	C10	C11	1.350(8)
O6	C13	1.411(5)	C11	C12	1.404(8)
N4	C4	1.471(5)	C11	H111	0.950
N5	C10	1.490(7)	C12	C13	1.389(6)
C1	C2	1.384(5)	C12	H121	0.950

Çizelge 6.41. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°)

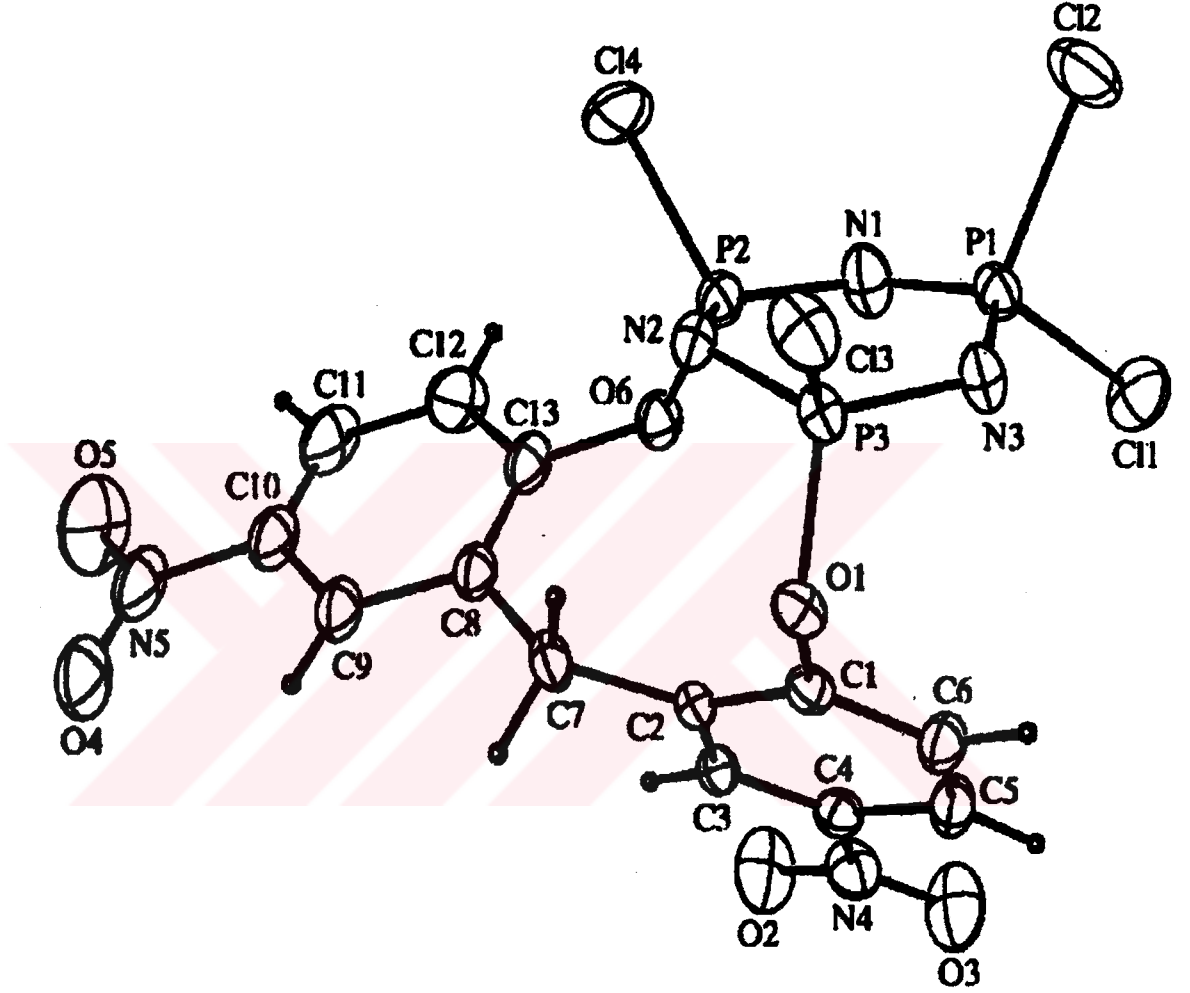
Cl1	P1	Cl2	101.86(7)	P1	N3	P3	120.9(2)
Cl1	P1	N1	107.9(2)	O2	N4	O3	123.2(4)
Cl1	P1	N3	109.0(1)	O2	N4	C4	118.2(4)
Cl2	P1	N1	109.9(2)	O3	N4	C4	118.5(4)
Cl2	P1	N3	108.7(1)	O4	N5	O5	124.8(5)
N1	P1	N3	118.2(2)	O4	N5	C10	118.1(4)
Cl4	P2	O6	103.6(1)	O5	N5	C10	117.1(5)
Cl4	P2	N1	109.7(2)	O1	C1	C2	120.0(3)
Cl4	P2	N2	107.9(1)	O1	C1	C6	117.1(3)
O6	P2	N1	105.4(2)	C2	C1	C6	122.9(3)
O6	P2	N2	111.3(2)	C1	C2	C3	116.7(3)
N1	P2	N2	118.1(2)	C1	C2	C7	122.3(3)
Cl3	P3	O1	99.4(1)	C3	C2	C7	120.9(3)
Cl3	P3	N2	108.9(1)	C2	C3	C4	119.9(3)
Cl3	P3	N3	109.9(1)	C2	C3	H31	120.3
O1	P3	N2	110.4(2)	C4	C3	H31	119.9
O1	P3	N3	109.9(2)	N4	C4	C3	118.6(3)
N2	P3	N3	117.0(2)	N4	C4	C5	118.2(4)
P3	O1	C1	113.9(2)	C3	C4	C5	123.1(3)
P2	O6	C13	123.8(2)	C4	C5	C6	117.7(4)
P1	N1	P2	119.9(2)	C4	C5	H51	121.1
P2	N2	P3	120.8(2)	C6	C5	H51	121.1
C1	C6	C5	119.6(4)	C10	C9	H91	119.0

C1	C6	H61	120.2	N5	C10	C9	118.1(5)
C5	C6	H61	120.2	N5	C10	C11	119.1(4)
C2	C7	C8	116.8(3)	C9	C10	C11	122.7(5)
C2	C7	H71	107.0	C10	C11	C12	118.7(5)
C2	C7	H72	108.1	C10	C11	H111	119.4
C8	C7	H71	107.2	C12	C11	H111	121.9
C8	C7	H72	108.1	C11	C12	C13	118.6(5)
H71	C7	H72	109.5	C11	C12	H121	119.9
C7	C8	C9	116.7(4)	C13	C12	H121	121.4
C7	C8	C13	126.1(4)	O6	C13	C8	122.0(3)
C9	C8	C13	117.2(4)	O6	C13	C12	115.4(4)
C8	C9	C10	120.2(5)	C8	C13	C12	122.5(4)
C8	C9	H91	120.8				

Çizelge 6.42. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

Cl1	P1	N1	P2	143.4(2)	O5	N5	C10	C11	-1.2(7)
Cl2	P1	N1	P2	-106.3(2)	O1	C1	C2	C3	177.7(3)
N3	P1	N1	P2	19.3(4)	O1	C1	C2	C7	-5.4(5)
Cl1	P1	N3	P3	-138.7(2)	C6	C1	C2	C3	-2.3(6)
Cl2	P1	N3	P3	111.0(2)	C6	C1	C2	C7	174.5(4)
N1	P1	N3	P3	-15.2(3)	O1	C1	C6	C5	-177.4(4)
Cl4	P2	O6	C13	-61.0(3)	C2	C1	C6	C5	2.6(6)
N1	P2	O6	C13	-176.2(3)	C1	C2	C3	C4	-0.1(6)
N2	P2	O6	C13	54.7(3)	C7	C2	C3	C4	-176.9(4)
Cl4	P2	N1	P1	120.6(2)	C1	C2	C7	C8	133.6(4)
O6	P2	N1	P1	-128.5(3)	C3	C2	C7	C8	-49.7(5)
N2	P2	N1	P1	-3.5(4)	C2	C3	C4	N4	-178.7(3)
Cl4	P2	N2	P3	-142.1(2)	C2	C3	C4	C5	2.2(6)
O6	P2	N2	P3	104.9(2)	N4	C4	C5	C6	178.9(4)
N1	P2	N2	P3	-17.1(3)	C3	C4	C5	C6	-1.9(6)
Cl3	P3	O1	C1	-178.4(2)	C4	C5	C6	C1	-0.5(6)
N2	P3	O1	C1	67.3(3)	C2	C7	C8	C9	139.8(4)
N3	P3	O1	C1	-63.2(3)	C2	C7	C8	C13	-41.4(5)
Cl3	P3	N2	P2	146.3(2)	C7	C8	C9	C10	179.7(4)
O1	P3	N2	P2	-105.6(2)	C13	C8	C9	C10	0.8(6)
N3	P3	N2	P2	21.0(3)	C7	C8	C13	O6	2.9(6)
Cl3	P3	N3	P1	-129.4(2)	C7	C8	C13	C12	179.1(4)
O1	P3	N3	P1	122.2(2)	C9	C8	C13	O6	-178.4(3)
N2	P3	N3	P1	-4.6(3)	C9	C8	C13	C12	-2.1(6)
P3	O1	C1	C2	-89.1(4)	C8	C9	C10	N5	178.2(4)
P3	O1	C1	C6	91.0(4)	C8	C9	C10	C11	1.2(7)
P2	O6	C13	C8	-82.4(4)	N5	C10	C11	C12	-178.9(4)
P2	O6	C13	C12	101.1(4)	C9	C10	C11	C12	-1.9(7)
O2	N4	C4	C3	2.8(6)	C10	C11	C12	C13	0.6(7)

O2	N4	C4	C5	-178.0(4)	C11	C12	C13	O6	177.9(4)
O3	N4	C4	C3	-178.7(4)	C11	C12	C13	C8	1.4(7)
O3	N4	C4	C5	0.5(6)	O4	N5	C10	C11	-179.3(4)
O4	N5	C10	C9	3.6(6)	O5	N5	C10	C9	-178.3(5)



Şekil 6.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin Ortep3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %30 olasılıkla verilmiştir)

6.8. 2,4,4,6,6-Pentakloro-2-(2,4,6-trimetilfenoksi)siklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 trifosfazatrien (C₉H₁₁N₃OP₃Cl₅) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Molekül, P2 atomuna bağlı 2,4,6-trimetilfenoksi grubu ile düzlemsel olmayan bir siklik trimerik fosfazen halkasını içerir.

Yapı direkt yöntemler ile çözülmüştür [(Sheldrick, 1990), SHELXS86]. Hidrojen atomları bağlı oldukları atomlardan 0.95 Å mesafede geometrik olarak yerleştirilmişlerdir ve bindirme modeli kullanılarak arıtılmışlardır. Hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır.

C₉H₁₁N₃OP₃Cl₅ kristaline ait parametreler ve arıtmaya ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.43-6.48), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.8' de verilmiştir.

Çizelge 6.43. C₉H₁₁N₃OP₃Cl₅ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
C ₉ H ₁₁ N ₃ OP ₃ Cl ₅	D _x =1.671 g/cm ³
M _r =447.39	Cu(K α) radyasyonu(λ =1.54184 Å)
Monoklinik, C2/c	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
a=11.237(1) Å	θ =21-25°
b=11.785(2) Å	μ (CuK α)=10.2 mm ⁻¹
c=27.371(1) Å	T=298K
β =101.06(1)°	Renksiz, blok
V=3557.4(7)Å ³	0.30×0.25×0.20 mm
Z=8	

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	θ_{maks} =74.3°
w/2 θ taraması	h= -14,0
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k= -14,0
T _{min} =0.291 T _{mak} =0.992	l= -33,34
Ölçülen yansıma sayısı=3444	

Bağımsız yansıma sayısı=3444

$F > 3\sigma(F)$ olan yansıma sayısı=1402

3 standart yansıma periyodu=120 dak.

Şiddet Bozulması=%1

Aritım

F arıtımı

Hidrojen atomları için sınırlandırılmış

$R(F) = 0.075$

aritimlar uygulanmıştır.

$wR(F) = 0.071$

$S = 0.9$

$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}} = 0.01$

1402 yansıma

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

190 parametre

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Çizelge 6.44. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OP}_3\text{Cl}_5$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$B_{\text{es}}(\text{\AA}^2)$
Cl1	0.2907(3)	0.8101(3)	0.2545(1)	6.29(9)
Cl2	0.1437(2)	0.6008(3)	0.2112(1)	5.52(8)
Cl3	0.5899(2)	0.6297(3)	0.3551(1)	5.85(8)
Cl4	0.5196(2)	0.3872(2)	0.3189(1)	4.81(8)
Cl5	0.1165(3)	0.4514(3)	0.3638(1)	5.82(9)
P2	0.2373(2)	0.5758(2)	0.3646(1)	3.41(7)
P4	0.4442(2)	0.5347(2)	0.3279(1)	3.32(7)
P6	0.2580(2)	0.6515(2)	0.2714(1)	3.48(7)
O1	0.2216(5)	0.6416(6)	0.4132(2)	3.91(9)
N1	0.1936(7)	0.6513(7)	0.3188(3)	4.07(9)
N3	0.3685(7)	0.5237(7)	0.3714(3)	3.68(8)
N5	0.3754(7)	0.5802(7)	0.2763(3)	4.09(7)
C1	0.3186(9)	0.6748(9)	0.4505(4)	3.79(7)
C2	0.3745(9)	0.7792(9)	0.4468(4)	3.89(7)
C3	0.4643(9)	0.8108(9)	0.4858(4)	4.47(8)
C4	0.4988(9)	0.7454(9)	0.5279(4)	4.66(8)
C5	0.4418(8)	0.6415(9)	0.5298(4)	4.28(9)
C6	0.3520(9)	0.6043(9)	0.4920(4)	3.81(8)
C7	0.2908(9)	0.4938(9)	0.4953(4)	4.71(7)
C8	0.3361(9)	0.8543(8)	0.4029(5)	5.73(9)
C9	0.6012(9)	0.7847(9)	0.5708(5)	6.25(9)
H31	0.502	0.881	0.484	3.90
H51	0.465	0.593	0.556	3.81
H71	0.227	0.482	0.467	3.90
H72	0.348	0.433	0.496	3.90
H73	0.255	0.487	0.525	3.90
H81	0.274	0.821	0.381	3.90
H82	0.311	0.926	0.415	3.90

H83	0.406	0.868	0.389	3.90
H91	0.61	0.732	0.593	3.90
H92	0.67	0.798	0.555	3.90
H93	0.574	0.857	0.58	3.90

Çizelge 6.45. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P4	0.0444(13)	0.0555(17)	0.0284(14)	-0.0013(12)	0.0127(11)	0.0100(10)
P6	0.0528(14)	0.0513(16)	0.0274(14)	0.0032(12)	0.0063(12)	0.0069(14)
CL4	0.0689(16)	0.0708(19)	0.0436(17)	-0.0042(14)	0.0118(13)	0.0219(15)
P2	0.0447(13)	0.0516(16)	0.0348(15)	-0.0019(12)	0.0118(11)	-0.0002(13)
CL2	0.0702(17)	0.0949(22)	0.0376(16)	-0.0048(16)	-0.0072(13)	0.0038(17)
CL5	0.0747(18)	0.0735(20)	0.0738(22)	-0.0064(16)	0.0163(16)	-0.0288(17)
CL3	0.0621(16)	0.0911(24)	0.0691(21)	-0.0141(17)	0.0122(15)	-0.0208(17)
CL1	0.1019(23)	0.06(0)	0.0803(24)	-0.0173(16)	0.0251(20)	0.0011(18)
O1	0.0485(34)	0.0663(44)	0.0385(41)	-0.0178(34)	0.0204(33)	0.0023(36)
C4	0.0644(66)	0.0803(83)	0.0327(63)	-0.0041(59)	0.0106(55)	0.0016(65)
C1	0.0555(56)	0.0518(63)	0.0356(60)	-0.0008(52)	0.0057(50)	-0.0173(55)
N3	0.0702(50)	0.0625(53)	0.0172(38)	0.0129(37)	0.0336(39)	0.0198(47)
C8	0.07(70)	0.0603(74)	0.0864(80)	0.0029(70)	0.0129(70)	-0.0053(53)
C6	0.0509(56)	0.0572(68)	0.0456(65)	-0.0113(56)	0.0314(52)	-0.0029(56)
N5	0.0511(46)	0.063(54)	0.0421(52)	0.0102(44)	0.0114(40)	0.0139(47)
C5	0.0702(69)	0.0543(69)	0.0500(73)	0.0006(53)	0.0414(64)	0.0019(60)
C7	0.0695(67)	0.0576(75)	0.0602(76)	0.0065(60)	0.0335(62)	-0.0005(62)
C2	0.0560(58)	0.057(69)	0.0377(60)	0.0076(53)	0.0164(53)	0.0090(57)
N1	0.0715(50)	0.0706(58)	0.0218(43)	0.0189(40)	0.0326(42)	0.0171(49)
C9	0.1097(91)	0.0755(84)	0.0458(72)	-0.0059(64)	-0.0016(71)	-0.0340(79)
C3	0.0721(69)	0.0541(69)	0.0478(72)	-0.0098(56)	0.0216(60)	0.0051(61)

Çizelge 6.46. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları($\text{\AA}$)

Cl1	P6	1.977(4)	P6	N5	1.548(8)
Cl2	P6	1.977(3)	O1	C1	1.399(7)
Cl3	P4	2.005(3)	C1	C2	1.394(7)
Cl4	P4	1.970(3)	C1	C6	1.400(8)
Cl5	P2	1.995(4)	C2	C3	1.372(7)
P2	O1	1.579(7)	C2	C8	1.488(9)
P2	N1	1.539(8)	C3	C4	1.379(8)
P2	N3	1.575(8)	C4	C5	1.387(8)
P4	N3	1.596(9)	C4	C9	1.549(7)
P4	N5	1.569(8)	C5	C6	1.371(8)
P6	N1	1.602(9)	C6	C7	1.483(9)
H81	C8	0.916	H71	C7	0.959
H82	C8	0.969	H91	C9	0.861
H83	C8	0.949	H92	C9	0.969

H51	C5	0.916	H93	C9	0.969
H72	C7	0.960	H31	C3	0.936
H73	C7	0.977			

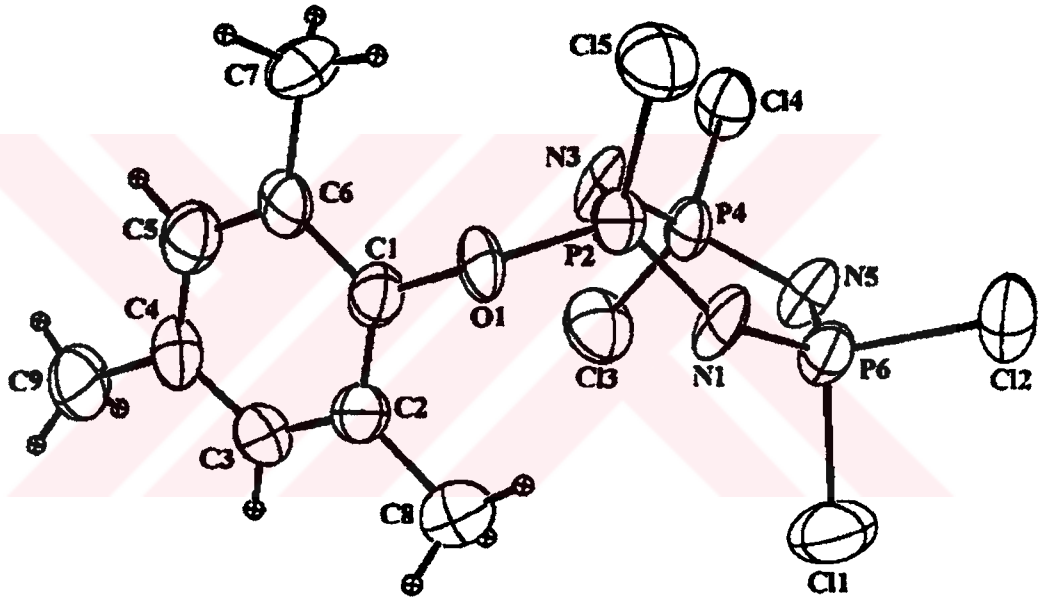
Çizelge 6.47. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları($^{\circ}$)

Cl5	P2	O1	100.6(3)	P2	O1	C1	123.7(6)
Cl5	P2	N3	109.5(3)	P6	N1	P2	122.5(5)
Cl5	P2	N1	107.8(3)	P4	N3	P2	120.1(5)
O1	P2	N3	110.2(4)	P4	N5	P6	121.9(5)
O1	P2	N1	109.4(4)	O1	C1	C6	118.5(9)
N3	P2	N1	117.8(4)	O1	C1	C2	119.5(9)
Cl4	P4	Cl3	101.5(2)	C6	C1	C2	121.9(9)
Cl4	P4	N3	109.0(3)	C1	C2	C3	117.2(8)
Cl4	P4	N5	109.8(3)	C1	C2	C8	121.2(7)
Cl3	P4	N3	106.4(3)	C8	C2	C3	121.5(8)
Cl3	P4	N5	111.7(3)	C4	C3	C2	123.1(8)
N3	P4	N5	117.3(4)	C5	C4	C9	121.1(9)
Cl1	P6	N5	109.9(3)	C5	C4	C3	117.8(9)
Cl1	P6	N1	108.9(3)	C9	C4	C3	121.0(8)
Cl2	P6	N1	110.6(3)	C4	C5	C6	122.1(7)
Cl2	P6	Cl1	102.2(2)	C5	C6	C7	121.1(7)
Cl2	P6	N5	108.3(3)	C1	C6	C5	117.8(9)
N5	P6	N1	116.0(4)	C1	C6	C7	121.0(9)
H81	C8	C2	109.8	H72	C7	H71	107.6
H82	C8	C2	107.4	H73	C7	C6	113.0
H82	C8	H81	111.3	H73	C7	H71	107.3
H83	C8	C2	106.8	H73	C7	H72	107.6
H83	C8	H81	113.4	H91	C9	C4	106.6
H83	C8	H82	107.9	H92	C9	C4	104.4
H51	C5	C4	121.1	H92	C9	H91	116.0
H51	C5	C6	116.6	H31	C3	C4	118.8
H71	C7	C6	111.2	H31	C3	C2	118.1
H72	C7	C6	109.9				

Çizelge 6.48. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları($^{\circ}$)

Cl4	P4	N3	P2	-135.3(7)	C9	C4	C5	C6	-179.2(7)
Cl3	P4	N3	P2	116(5)	C3	C4	C5	C6	-1.4(7)
N5	P4	N3	P2	-9.8(8)	C5	C4	C3	C2	1.9(7)
Cl4	P4	N5	P6	146.9(5)	C9	C4	C3	C2	179.7(7)
Cl3	P4	N5	P6	-101.4(6)	O1	C1	C6	C5	-175.7(9)
N3	P4	N5	P6	21.8(8)	O1	C1	C6	C7	3.3(5)
Cl2	P6	N5	P4	-139.2(5)	C2	C1	C6	C5	0.6(6)
Cl1	P6	N5	P4	110.0(5)	C2	C1	C6	C7	179.7(1)
N1	P6	N5	P4	-14.1(8)	O1	C1	C2	C8	-2.4(5)
Cl2	P6	N1	P2	117.9(5)	O1	C1	C2	C3	176.1(9)

Cl1	P6	N1	P2	-130.5(5)	C6	C1	C2	C8	-178.7(3)
N5	P6	N1	P2	-6.0(8)	C6	C1	C2	C3	-0.1(6)
Cl5	P2	O1	C1	131.7(7)	C1	C6	C5	C4	0.2(6)
N3	P2	O1	C1	16.2(8)	C7	C6	C5	C4	-178.8(2)
N1	P2	O1	C1	-114.9(7)	C1	C2	C3	C4	-1.2(6)
Cl5	P2	N3	P4	114.9(5)	C8	C2	C3	C4	177.3(7)
O1	P2	N3	P4	-135.3(5)	N3	P2	N1	P6	17.1(1)
N1	P2	N3	P4	-8.8(8)	P2	O1	C1	C6	-95.6(8)
Cl5	P2	N1	P6	-107.4(5)	P2	O1	C1	C2	87.9(6)
O1	P2	N1	P6	144.0(5)	P2	O1	C1	C2	87.9(6)



Şekil 6.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir)

6.9. N-[Bis(2,4,6-trimetilfenoksi)fosfinol]-P,P,P-tris(2,4,6-trimetil-fenoksi) fosfazen ($C_{45}H_{55}NO_6P_2$) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, $C_{45}H_{55}NO_6P_2$, asiklik P=N-P(O) monofosfazen zinciri ve molekül şeklini baskın olarak belirleyen 5 bulky 2,4,6-trimetilfenoksi yan grubundan oluşur.

Yapı direkt yöntemler ile çözülmüştür [(Sheldrick, 1990), SHELXS86]. H atomları, CH_3 ve CH bağları için sırasıyla karşılık gelen karbon atomlarından 0.96Å ve 0.93Å mesafelerinde geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtım işleminde bir bindirme modeli kullanılmıştır. Hidrojen dışı atomlar ise anizotropik olarak arıtılmıştır [(Sheldrick, 1997), SHELXL97].

$C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.49-6.54), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.9' da verilmiştir.

Çizelge 6.49. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
$C_{45}H_{55}NO_6P_2$	$D_x=1.187 \text{ g/cm}^3$
$M_r=767.89$	$\text{Cu}(K_\alpha)$ radyasyonu($\lambda=1.54184 \text{ Å}$)
Triklinik, $P\bar{1}$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
$a=11.704(1)\text{Å}$	$\theta=19-42^\circ$
$b=11.751(2)\text{Å}$	$\mu(\text{Cu}K_\alpha)=1.28 \text{ mm}^{-1}$
$c=15.640(2)\text{Å}$	$T=298\text{K}$
$\alpha=91.75(1)^\circ$	Renksiz, blok
$\beta=96.97(1)^\circ$	$0.30\times0.25\times0.20 \text{ mm}$
$\gamma=90.55(1)^\circ$	$Z=2$
$V=2148.3(5)\text{Å}^3$	

Veri Toplama

Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi $\theta_{\text{maks}}=37.2^\circ$

w/2 θ taraması	h=0,14
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	k= -14,14
T _{min} =0.646, T _{mak} =0.774	l= -19,19
Ölçülen yansıma sayısı=9238	
Bağımsız yansıma sayısı=9238	
F>4 σ (F) olan yansıma sayısı=5311	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
	Şiddet Bozulması=%1
Aritım	
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış
R(F)= 0.068	arıtımlar uygulanmıştır.
wR(F)= 0.199	
S=1.002	(Δ/σ) _{maks} =0.04
5311 yansıma	$\Delta\rho_{maks}= 0.48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
487 parametre	$\Delta\rho_{min}= -0.62 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Çizelge 6.50. C₄₅H₅₅NO₆P₂ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	B _{es} ($\text{\AA}^2$)
P1	0.1801(1)	0.2650(1)	0.40333(8)	3.40(2)
P2	0.2224(1)	0.3943(1)	0.24748(8)	3.66(3)
N1	0.1902(4)	0.2970(3)	0.3108(3)	4.16(9)
O1	0.3367(3)	0.4437(3)	0.2554(2)	4.46(8)
O2	0.1215(3)	0.4837(3)	0.2585(2)	3.95(7)
O3	0.1945(3)	0.3427(3)	0.1533(2)	4.10(7)
O4	0.0798(3)	0.1766(3)	0.4114(2)	3.82(7)
O5	0.2855(3)	0.2088(3)	0.4501(2)	4.05(7)
O6	0.1561(3)	0.3658(3)	0.4677(2)	4.01(7)
C1	0.0939(4)	0.5672(4)	0.1985(3)	3.90(1)
C2	0.1529(5)	0.6691(4)	0.2006(3)	4.20(1)
C3	0.1198(5)	0.7493(4)	0.1416(3)	4.70(1)
C4	0.0297(6)	0.7311(5)	0.0832(4)	5.3(1)
C5	-0.0289(5)	0.6295(5)	0.0856(3)	5.1(1)
C6	0.0007(5)	0.5445(4)	0.1419(3)	4.2(1)
C7	0.2485(5)	0.6959(5)	0.2656(4)	5.9(1)
C8	-0.0028(7)	0.8196(5)	0.0200(4)	8.1(2)
C9	-0.0664(5)	0.4361(5)	0.1437(4)	5.4(1)
C10	0.2813(5)	0.3054(4)	0.0998(3)	4.2(1)
C11	0.3348(5)	0.3828(4)	0.0491(3)	4.2(1)
C12	0.4157(5)	0.3422(5)	-0.0052(4)	5.4(1)
C13	0.4437(6)	0.2275(5)	-0.0121(4)	6.4(2)

C14	0.3868(6)	0.1546(5)	0.0374(4)	6.5(2)
C15	0.3045(6)	0.1886(5)	0.0944(4)	5.3(1)
C16	0.3053(5)	0.5069(4)	0.0526(4)	5.1(1)
C17	0.5326(7)	0.1876(7)	-0.0724(5)	10.0(2)
C18	0.2426(6)	0.1051(5)	0.1467(4)	6.9(2)
C19	-0.0053(4)	0.1534(4)	0.3455(3)	4.0(1)
C20	-0.0943(5)	0.2290(5)	0.3335(4)	5.0(1)
C21	-0.1773(5)	0.1997(6)	0.2709(4)	6.6(2)
C22	-0.1725(6)	0.0989(6)	0.2225(4)	6.9(2)
C23	-0.0828(6)	0.0267(6)	0.2382(4)	6.4(2)
C24	0.0018(5)	0.0519(5)	0.2999(4)	4.7(1)
C25	-0.1024(5)	0.3367(5)	0.3859(5)	7.2(2)
C26	-0.2628(7)	0.0708(9)	0.1545(5)	11.3(3)
C27	0.0964(5)	-0.0298(5)	0.3180(4)	6.1(2)
C28	0.3393(4)	0.1043(4)	0.4268(3)	3.7(1)
C29	0.3101(5)	0.0098(5)	0.4717(3)	4.7(1)
C30	0.3672(5)	-0.0904(5)	0.4506(4)	5.7(1)
C31	0.4495(5)	-0.0964(5)	0.3915(4)	5.2(1)
C32	0.4773(5)	0.0013(5)	0.3513(4)	5.2(1)
C33	0.4247(4)	0.1060(4)	0.3698(4)	4.5(1)
C34	0.4679(5)	0.2114(5)	0.3304(5)	7.3(2)
C35	0.5109(6)	-0.2048(5)	0.3723(5)	7.8(2)
C36	0.2255(6)	0.0125(6)	0.5397(4)	7.3(2)
C37	0.2134(4)	0.3909(4)	0.5484(3)	3.8(1)
C38	0.3076(4)	0.4621(4)	0.5489(3)	3.9(1)
C39	0.3616(5)	0.4872(5)	0.6274(3)	4.6(1)
C40	0.3227(5)	0.4468(5)	0.7023(4)	5.3(1)
C41	0.2265(6)	0.3790(5)	0.6984(3)	5.6(1)
C42	0.1676(5)	0.3499(5)	0.6207(4)	4.9(1)
C43	0.0597(6)	0.2827(6)	0.6197(4)	7.7(2)
C44	0.3832(6)	0.4749(7)	0.7866(4)	8.7(2)
C45	0.3462(5)	0.5133(5)	0.4692(3)	5.5(1)
H3	0.161	0.819	0.141	5.2
H5	-0.094	0.616	0.046	6.4
H12	0.455	0.396	-0.041	7.0
H14	0.405	0.074	0.033	8.2
H21	-0.241	0.253	0.261	8.5
H23	-0.079	-0.045	0.204	8.5
H30	0.346	-0.159	0.48	7.2
H32	0.535	-0.002	0.308	6.8
H39	0.43	0.536	0.63	6.1
H41	0.197	0.35	0.751	7.2
H71	0.26	0.632	0.301	5.2
H72	0.317	0.711	0.237	5.2
H73	0.23	0.761	0.3	5.2
H81	0.048	0.883	0.028	5.2
H82	0.002	0.79	-0.037	5.2
H83	-0.079	0.843	0.03	5.2
H91	-0.127	0.435	0.101	5.2
H92	-0.017	0.374	0.133	5.2

H93	-0.097	0.43	0.199	5.2
H161	0.248	0.519	0.093	5.2
H162	0.371	0.551	0.069	5.2
H163	0.277	0.529	-0.002	5.2
H171	0.564	0.251	-0.1	5.2
H172	0.592	0.149	-0.042	5.2
H173	0.497	0.137	-0.114	5.2
H181	0.268	0.03	0.135	5.2
H182	0.256	0.124	0.206	5.2
H183	0.163	0.109	0.133	5.2
H251	-0.039	0.343	0.425	5.2
H252	-0.102	0.399	0.349	5.2
H253	-0.171	0.337	0.417	5.2
H261	-0.318	0.129	0.151	5.2
H262	-0.228	0.061	0.101	5.2
H263	-0.299	0.001	0.169	5.2
H271	0.087	-0.095	0.281	5.2
H272	0.168	0.006	0.309	5.2
H273	0.094	-0.053	0.376	5.2
H341	0.424	0.275	0.349	5.2
H342	0.546	0.225	0.346	5.2
H343	0.46	0.203	0.27	5.2
H351	0.564	-0.191	0.329	5.2
H352	0.55	-0.231	0.422	5.2
H353	0.457	-0.262	0.351	5.2
H361	0.217	-0.061	0.563	5.2
H362	0.25	0.065	0.583	5.2
H363	0.154	0.035	0.515	5.2
H431	0.033	0.27	0.562	5.2
H432	0.075	0.21	0.644	5.2
H433	0.004	0.321	0.651	5.2
H441	0.346	0.438	0.832	5.2
H442	0.461	0.45	0.786	5.2
H443	0.381	0.554	0.795	5.2
H451	0.412	0.559	0.482	5.2
H452	0.363	0.455	0.428	5.2
H453	0.287	0.56	0.447	5.2

Çizelge 6.51. C₄₅H₅₅NO₆P₂ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P1	0.0412(7)	0.0404(7)	0.0480(7)	0.0017(6)	0.0046(6)	0.0022(6)
P2	0.0462(7)	0.0483(7)	0.0452(7)	0.0005(7)	0.0055(6)	0.0051(6)
N1	0.058(3)	0.050(3)	0.053(2)	0.004(2)	0.013(2)	0.004(2)
O1	0.054(2)	0.052(2)	0.064(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.008(2)
O2	0.054(2)	0.050(2)	0.047(2)	0.010(2)	0.005(2)	0.002(2)
O3	0.053(2)	0.057(2)	0.046(2)	0.005(2)	0.005(2)	0.000(2)
O4	0.048(2)	0.048(2)	0.049(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.006(2)
O5	0.048(2)	0.048(2)	0.058(2)	0.015(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
O6	0.052(2)	0.047(2)	0.054(2)	0.008(2)	0.003(2)	-0.009(2)
C1	0.052(3)	0.053(3)	0.045(3)	0.009(3)	0.006(3)	0.006(3)
C2	0.051(3)	0.048(3)	0.058(3)	0.004(3)	-0.001(3)	-0.007(3)
C3	0.072(4)	0.043(3)	0.063(4)	0.000(3)	0.001(3)	-0.002(3)
C4	0.085(4)	0.063(4)	0.055(3)	0.014(4)	-0.010(3)	0.006(3)
C5	0.069(4)	0.063(4)	0.056(3)	0.012(3)	-0.005(3)	0.002(3)
C6	0.051(3)	0.057(3)	0.052(3)	0.003(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
C7	0.081(4)	0.056(4)	0.084(4)	-0.001(4)	-0.022(4)	-0.005(3)
C8	0.142(7)	0.075(4)	0.089(5)	0.011(5)	-0.039(5)	0.012(4)
C9	0.057(4)	0.070(4)	0.077(4)	-0.001(3)	-0.006(3)	-0.003(3)
C10	0.057(3)	0.058(3)	0.044(3)	-0.000(3)	-0.000(3)	-0.000(3)
C11	0.057(3)	0.056(3)	0.051(3)	0.002(3)	-0.002(3)	0.006(3)
C12	0.069(4)	0.077(4)	0.058(3)	0.013(4)	0.011(3)	0.003(3)
C13	0.093(5)	0.079(4)	0.072(4)	0.023(4)	0.027(4)	0.001(4)
C14	0.097(5)	0.074(4)	0.071(4)	0.018(4)	0.021(4)	0.001(4)
C15	0.088(5)	0.055(3)	0.062(4)	0.003(4)	0.007(4)	0.008(3)
C16	0.069(4)	0.065(4)	0.062(4)	0.002(3)	0.007(3)	0.011(3)
C17	0.155(7)	0.110(6)	0.125(6)	0.051(6)	0.064(5)	0.017(5)
C18	0.115(6)	0.062(4)	0.087(5)	0.004(4)	0.016(5)	-0.004(4)
C19	0.046(3)	0.054(3)	0.053(3)	-0.007(3)	0.007(3)	0.006(3)
C20	0.052(3)	0.062(3)	0.076(4)	0.003(3)	0.005(3)	0.011(3)
C21	0.060(4)	0.109(5)	0.081(4)	-0.016(4)	-0.005(4)	0.024(4)
C22	0.064(4)	0.137(6)	0.064(4)	-0.035(4)	-0.015(4)	0.009(4)
C23	0.059(4)	0.116(5)	0.071(4)	-0.022(4)	-0.005(4)	-0.002(4)
C24	0.054(3)	0.059(3)	0.067(4)	-0.007(3)	0.010(3)	-0.003(3)
C25	0.055(4)	0.081(4)	0.139(6)	0.029(3)	-0.004(4)	0.015(5)
C26	0.095(6)	0.220(1)	0.109(7)	-0.023(8)	-0.021(6)	-0.003(8)
C27	0.082(5)	0.059(4)	0.088(4)	-0.009(4)	0.011(4)	-0.018(4)
C28	0.046(3)	0.043(3)	0.050(3)	0.006(3)	-0.007(3)	0.003(2)
C29	0.056(3)	0.062(3)	0.058(3)	0.005(3)	-0.006(3)	0.018(3)
C30	0.066(4)	0.057(3)	0.086(4)	0.011(3)	-0.020(4)	0.014(3)
C31	0.065(4)	0.050(3)	0.086(4)	0.019(3)	-0.030(3)	-0.008(3)
C32	0.060(4)	0.064(4)	0.076(4)	0.028(3)	-0.008(3)	-0.000(3)
C33	0.046(3)	0.056(3)	0.069(4)	0.008(3)	-0.001(3)	0.013(3)
C34	0.063(4)	0.087(5)	0.129(6)	0.016(4)	0.031(4)	0.032(4)
C35	0.085(5)	0.070(4)	0.138(6)	0.031(4)	-0.039(5)	-0.013(4)
C36	0.093(5)	0.100(5)	0.090(4)	0.005(5)	0.005(4)	0.048(4)

C37	0.050(3)	0.044(3)	0.052(3)	0.009(3)	0.007(3)	-0.001(3)
C38	0.051(3)	0.052(3)	0.045(3)	0.008(3)	0.003(3)	0.004(3)
C39	0.056(3)	0.070(4)	0.051(3)	0.017(3)	0.004(3)	0.001(3)
C40	0.063(4)	0.087(4)	0.055(3)	0.025(3)	-0.005(3)	-0.002(3)
C41	0.089(5)	0.066(4)	0.057(3)	0.022(4)	0.014(3)	0.003(3)
C42	0.069(4)	0.051(3)	0.069(4)	-0.001(3)	0.027(3)	-0.002(3)
C43	0.118(5)	0.096(5)	0.080(4)	-0.030(5)	0.047(4)	-0.010(4)
C44	0.100(6)	0.179(8)	0.056(4)	0.042(6)	-0.009(4)	0.002(5)
C45	0.070(4)	0.075(4)	0.067(4)	-0.020(4)	-0.002(4)	0.006(3)

Çizelge 6.52. C₄₅H₅₅NO₆P₂ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

P1	O6	1.560(2)	C12	C13	1.392(9)
P1	O4	1.572(2)	C12	H12	0.980
P1	O5	1.573(2)	C13	C17	1.500(9)
P1	N1	1.517(3)	C13	C14	1.358(9)
P2	O3	1.596(2)	C17	H171	0.950
P2	O2	1.591(2)	C17	H172	0.950
P2	N1	1.586(3)	C17	H173	0.95
P2	O1	1.457(2)	C14	H14	0.978
O3	C10	1.405(6)	C18	H181	0.950
O6	C37	1.427(6)	C18	H182	0.950
O2	C1	1.410(6)	C18	H183	0.950
O4	C19	1.424(6)	C28	C33	1.365(7)
O5	C28	1.429(6)	C28	C29	1.379(7)
C10	C11	1.385(7)	C33	C34	1.493(8)
C10	C15	1.402(8)	C33	C32	1.408(8)
C11	C16	1.501(7)	C29	C30	1.396(8)
C11	C12	1.375(8)	C29	C36	1.480(8)
C16	H161	0.950	C30	C31	1.360(9)
C16	H162	0.950	C30	H30	0.975
C16	H163	0.950	C31	C32	1.369(8)
C15	C14	1.390(9)	C31	C35	1.496(8)
C15	C18	1.496(8)	C34	H341	0.950
C34	H342	0.950	C24	C27	1.497(8)
C34	H343	0.950	C24	C23	1.379(8)
C36	H361	0.950	C41	C40	1.372(9)
C36	H362	0.950	C41	H41	0.975
C36	H363	0.950	C5	C4	1.373(8)
C32	H32	0.982	C5	H5	0.977(6)
C19	C24	1.377(7)	C4	C3	1.379(8)
C19	C20	1.386(8)	C4	C8	1.499(8)
C37	C38	1.377(7)	C3	H3	0.950
C37	C42	1.369(7)	C45	H451	0.950
C38	C39	1.382(7)	C45	H452	0.950
C38	C45	1.484(7)	C45	H453	0.950
C42	C41	1.406(9)	C9	H91	0.950
C42	C43	1.482(9)	C9	H92	0.950
C6	C1	1.396(7)	C9	H93	0.950

C6	C5	1.390(7)	C27	H271	0.950
C6	C9	1.492(7)	C27	H272	0.950
C2	C1	1.376(7)	C27	H273	0.950
C2	C3	1.387(7)	C20	C21	1.386(9)
C2	C7	1.508(8)	C20	C25	1.493(9)
C39	C40	1.370(8)	C23	C22	1.38(1)
C39	H39	0.977(6)	C23	H23	0.980
C7	H71	0.950	C8	H82	0.950
C7	H72	0.950	C8	H83	0.950
C7	H73	0.950	C35	H351	0.950
C21	C22	1.39(1)	C35	H352	0.950
C21	H21	0.982	C35	H353	0.950
C40	C44	1.498(8)	C22	C26	1.499(9)
C25	H251	0.950	C44	H441	0.950
C25	H252	0.950	C44	H442	0.950
C25	H253	0.950	C44	H443	0.950
C43	H431	0.950	C26	H261	0.95
C43	H432	0.950	C26	H262	0.950
C43	H433	0.950	C26	H263	0.95
C8	H81	0.950			

Çizelge 6.53. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°)

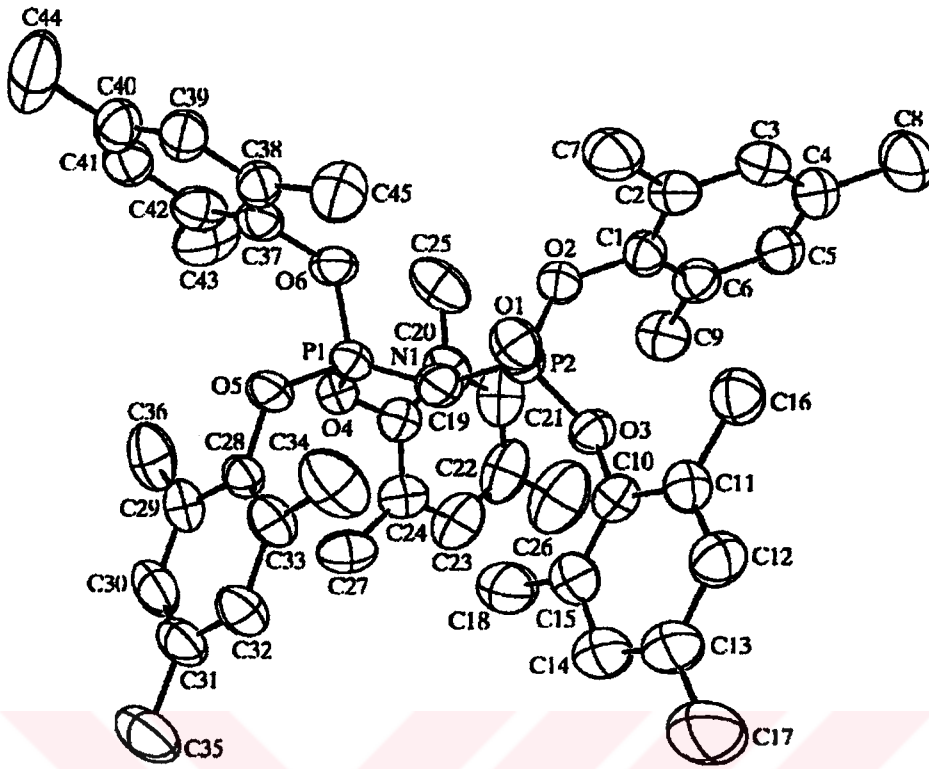
O6	P1	O4	106.5(1)	C10	C11	C12	117.7(5)
O6	P1	O5	100.8(2)	C16	C11	C12	120.9(5)
O6	P1	N1	115.4(1)	C11	C16	H161	109.1(5)
O4	P1	O5	104.4(1)	C11	C16	H162	109.7(5)
O4	P1	N1	109.9(2)	C11	C16	H163	109.6(5)
O5	P1	N1	118.4(1)	H161	C16	H162	109.5(6)
O3	P2	O2	101.8(2)	H161	C16	H163	109.5(6)
O3	P2	N1	105.9(2)	H162	C16	H163	109.5(5)
O3	P2	O1	111.6(2)	C10	C15	C14	116.6(6)
O2	P2	N1	103.2(2)	C10	C15	C18	121.5(6)
O2	P2	O1	114.7(2)	C14	C15	C18	121.9(6)
N1	P2	O1	117.9(2)	C11	C12	C13	122.8(6)
P2	O3	C10	121.9(2)	C11	C12	H12	118.5
P1	O6	C37	127.2(2)	C13	C12	H12	118.7
P2	O2	C1	124.2(2)	C12	C13	C17	120.7(7)
P1	O4	C19	123.8(2)	C12	C13	C14	117.2(6)
P1	O5	C28	127.3(2)	C17	C13	C14	122.1(7)
P1	N1	P2	146.0(2)	C13	C17	H171	109.4
O3	C10	C11	119.4(5)	C13	C17	H172	110.6
O3	C10	C15	118.4(5)	C13	C17	H173	108.3
C11	C10	C15	121.9(5)	H171	C17	H172	109.5
C10	C11	C16	121.4(5)	H171	C17	H173	109.5
H172	C17	H173	109.5	C30	C31	C32	117.8(6)
C15	C14	C13	123.7(6)	C30	C31	C35	121.8(6)
C15	C14	H14	118.3	C32	C31	C35	120.4(7)
C13	C14	H14	118.0	C33	C34	H341	109.1

C15	C18	H181	110.5	C33	C34	H342	110.4
C15	C18	H182	109.4	C33	C34	H343	108.9
C15	C18	H183	108.5	H341	C34	H342	109.5
H181	C18	H182	109.5	H341	C34	H343	109.5
H181	C18	H183	109.5	H342	C34	H343	109.5
H182	C18	H183	109.5	C29	C36	H361	110.6
O5	C28	C33	118.9(5)	C29	C36	H362	109.2
O5	C28	C29	116.8(5)	C29	C36	H363	108.5
C33	C28	C29	123.8(5)	H361	C36	H362	109.5
C28	C33	C34	124.1(5)	H361	C36	H363	109.5
C28	C33	C32	116.6(5)	H362	C36	H363	109.5
C34	C33	C32	119.3(5)	C33	C32	C31	122.2(6)
C28	C29	C30	115.9(6)	C33	C32	H32	118.8
C28	C29	C36	123.1(5)	C31	C32	H32	119.0
C30	C29	C36	121.0(5)	O4	C19	C24	117.4(5)
C29	C30	C31	123.4(6)	O4	C19	C20	119.5(5)
C29	C30	H30	117.8				

Çizelge 6.54. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

O4	P1	O6	C37	105.3(4)	C28	C33	C32	C31	-3.6(8)
O5	P1	O6	C37	-3.2(4)	C34	C33	C32	C31	173.5(6)
N1	P1	O6	C37	-132.2(4)	C28	C29	C30	C31	2.0(9)
O6	P1	O4	C19	111.5(3)	C36	C29	C30	C31	-176.9(6)
O5	P1	O4	C19	-142.7(3)	C29	C30	C31	C32	0.2(9)
N1	P1	O4	C19	-14.4(4)	C29	C30	C31	C35	178.4(6)
O6	P1	O5	C28	172.7(3)	C30	C31	C32	C33	0.6(9)
O4	P1	O5	C28	62.7(4)	C35	C31	C32	C33	-177.6(6)
N1	P1	O5	C28	-60.2(4)	O4	C19	C24	C27	-1.0(7)
O6	P1	N1	P2	27.1(4)	O4	C19	C24	C23	177.5(5)
O4	P1	N1	P2	147.6(3)	C20	C19	C24	C27	-177.0(5)
O5	P1	N1	P2	-92.5(4)	C20	C19	C24	C23	1.5(8)
O2	P2	O3	C10	148.4(3)	O4	C19	C20	C21	-177.3(5)
N1	P2	O3	C10	-104.1(4)	O4	C19	C20	C25	1.9(8)
O1	P2	O3	C10	25.7(4)	C24	C19	C20	C21	-1.4(8)
O3	P2	O2	C1	-51.2(4)	C24	C19	C20	C25	177.8(5)
N1	P2	O2	C1	-160.9(3)	O6	C37	C38	C39	179.1(4)
O1	P2	O2	C1	69.4(4)	O6	C37	C38	C45	1.7(7)
O3	P2	N1	P1	-175.7(3)	C42	C37	C38	C39	3.8(8)
O2	P2	N1	P1	-69.1(4)	C42	C37	C38	C45	-173.6(5)
O1	P2	N1	P1	58.5(4)	O6	C37	C42	C41	-178.9(4)
P2	O3	C10	C11	-86.4(5)	O6	C37	C42	C43	-1.5(8)
P2	O3	C10	C15	98.7(5)	C38	C37	C42	C41	-3.6(8)
P1	O6	C37	C38	90.3(5)	C38	C37	C42	C43	173.8(5)
P1	O6	C37	C42	-94.1(5)	C37	C38	C39	C40	-1.9(8)
P2	O2	C1	C6	100.3(5)	C45	C38	C39	C40	175.6(5)
P2	O2	C1	C2	-83.8(5)	C37	C42	C41	C40	1.5(8)
P1	O4	C19	C24	105.9(5)	C43	C42	C41	C40	-176.0(6)
P1	O4	C19	C20	-77.9(5)	C5	C6	C1	O2	177.2(4)

P1	O5	C28	C33	87.7(5)	C5	C6	C1	C2	1.4(8)
P1	O5	C28	C29	-99.8(5)	C9	C6	C1	O2	-0.7(7)
O3	C10	C11	C16	2.5(7)	C9	C6	C1	C2	-176.5(5)
O3	C10	C11	C12	-177.1(5)	C1	C6	C5	C4	0.9(8)
C15	C10	C11	C16	177.2(5)	C9	C6	C5	C4	178.8(5)
C15	C10	C11	C12	-2.5(8)	C3	C2	C1	O2	-178.1(4)
O3	C10	C15	C14	176.8(5)	C3	C2	C1	C6	-2.5(8)
O3	C10	C15	C18	-2.6(8)	C7	C2	C1	O2	0.3(7)
C11	C10	C15	C14	2.0(8)	C7	C2	C1	C6	175.9(5)
C11	C10	C15	C18	-177.3(5)	C1	C2	C3	C4	1.3(8)
C10	C11	C12	C13	1.3(8)	C7	C2	C3	C4	-177.1(5)
C16	C11	C12	C13	-178.4(5)	C38	C39	C40	C41	0.1(9)
C10	C15	C14	C13	-0.4(9)	C38	C39	C40	C44	179.7(6)
C18	C15	C14	C13	179.0(6)	C19	C24	C23	C22	-0.6(9)
C11	C12	C13	C17	179.9(6)	C27	C24	C23	C22	177.9(6)
C11	C12	C13	C14	0.3(9)	C42	C41	C40	C39	0.2(9)
C12	C13	C14	C15	-0.8(1)	C42	C41	C40	C44	-179.5(6)
C17	C13	C14	C15	179.6(6)	C6	C5	C4	C3	-2.0(9)
O5	C28	C33	C34	1.0(8)	C6	C5	C4	C8	178.4(6)
O5	C28	C33	C32	178.0(4)	C5	C4	C3	C2	0.8(9)
C29	C28	C33	C34	-170.9(5)	C8	C4	C3	C2	-179.5(6)
C29	C28	C33	C32	6.1(8)	C19	C20	C21	C22	0.3(9)
O5	C28	C29	C30	-177.3(4)	C25	C20	C21	C22	-178.8(6)
O5	C28	C29	C36	1.5(7)	C24	C23	C22	C21	-0.4(1)
C33	C28	C29	C30	-5.3(8)	C24	C23	C22	C26	179.2(6)
C33	C28	C29	C36	173.5(5)	C20	C21	C22	C23	0.6(1)
C20	C21	C22	C26	-179.1(6)					



Şekil 6.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %50 olasılıkla verilmiştir).

6.10. *trans*-2,6-Bis(*n*-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hegza-*tert*-butilaminosiklo-2 λ^5 4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetrafosfazatetraen ($C_{30}H_{76}N_2P_4$) KRİSTAL YAPISININ ARITILMASI

Bileşik, simetri merkezine sahip olmayan siklik tetramerik fosfazen halkası ile iki tane *n*-propilamino (2,6-*trans* pozisyonlarında) ve altı tane bulky *t*-butilamino yan gruplarından oluşmuştur.

Yapı direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür [(Sheldrick, 1997), SHELXS97]. C15 ve C26 atomları izotropik, diğer hidrojen dışı atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. H atomları, CH_3 ve NH bağları için sırasıyla karşılık gelen karbon ve azot atomlarından 0.96Å ve 0.86Å mesafelerinde geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtım işleminde bir bindirme modeli kullanılmıştır [(Sheldrick, 1997), SHELXL97].

$C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 6.55-6.60), ORTEP3 çizimi ise Şekil 6.10' da verilmiştir.

Çizelge 6.55. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristalinin şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ait parametreler

Kristal verisi	
$C_{30}H_{76}N_{12}P_4$	$D_x=1.051 \text{ g/cm}^3$
$M_r=728.91$	Mo(K_α) radyasyonu($0.71073 \text{ \AA}$)
Monoklinik, $P2_1/n$	Hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı(25)
$a=13.974(2) \text{ \AA}$	$\theta=10-14^\circ$
$b=17.836(5) \text{ \AA}$	$\mu(\text{Mo}K_\alpha)=1.97 \text{ mm}^{-1}$
$c=18.683(4) \text{ \AA}$	$T=293K$
$\beta=98.50(1)^\circ$	Renksiz, blok
$V=4605.4(18) \text{ \AA}^3$	$0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$
$Z=4$	
Veri Toplama	
Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi	$\theta_{\text{maks}}=22.8^\circ$
w/2 θ taraması	$h=0,14$
Soğurma Düzeltmesi=Psi Scan	$k=0,18$
$T_{\text{min}}=0.646$ $T_{\text{mak}}=0.774$	$l=-18,18$
Ölçülen yansıma sayısı=4466	
Bağımsız yansıma sayısı=4466	
$F > 2\sigma(F)$ olan yansıma sayısı=2012	3 standart yansıma periyodu=120 dak.
	Şiddet Bozulması=%1
Arıtım	
F arıtımı	Hidrojen atomları için sınırlandırılmış arıtlar uygulanmıştır.
$R(F)=0.0651$	
$wR(F)=0.2011$	
$S=0.9140$	$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}}=0.04$
2012 yansıma	$\Delta\rho_{\text{maks}}=0.28 \text{ e\AA}^{-3}$
397 parametre	$\Delta\rho_{\text{min}}=-0.21 \text{ e\AA}^{-3}$

Çizelge 6.56. C₃₀H₇₆N₁₂P₄ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²)

Atom	x	y	z	Beş(Å ²)
P1	0.37315(12)	0.19985(10)	0.16862(10)	6.36(0.06)
P2	0.45590(14)	0.30324(12)	0.08113(11)	7.18(0.07)
P3	0.63582(13)	0.28201(11)	0.17146(11)	6.92(0.06)
P4	0.52671(16)	0.23962(12)	0.28255(11)	7.89(0.08)
N1	0.4187(4)	0.2317(4)	0.2430(3)	8.89(0.23)
N2	0.4135(4)	0.2237(3)	0.0965(3)	6.41(0.15)
N3	0.5523(4)	0.3314(3)	0.1276(3)	7.16(0.19)
N4	0.6130(4)	0.2353(3)	0.2385(3)	8.11(0.21)
N5	0.3771(4)	0.1081(4)	0.1759(4)	9.28(0.24)
N6	0.2595(4)	0.2260(3)	0.1556(4)	9.31(0.24)
N7	0.5566(6)	0.1767(4)	0.3468(4)	13.15(0.33)
N8	0.5175(7)	0.3212(5)	0.3265(5)	15.64(0.47)
N9	0.6764(5)	0.2276(4)	0.1128(3)	9.29(0.24)
N10	0.7264(4)	0.3375(3)	0.2044(3)	7.78(0.20)
N11	0.4774(5)	0.3030(4)	-0.0016(3)	10.06(0.25)
N12	0.3698(4)	0.3665(3)	0.0876(3)	9.35(0.24)
C1	0.3569(9)	0.0467(5)	0.1223(7)	11.44(0.45)
C2	0.3411(11)	-0.0251(7)	0.1717(9)	20.75(0.77)
C3	0.2702(9)	0.0655(7)	0.0681(7)	17.08(0.59)
C4	0.4471(12)	0.0331(7)	0.0899(8)	21.62(0.84)
C5	0.1849(8)	0.2288(7)	0.2067(7)	12.26(0.46)
C6	0.1979(15)	0.2995(9)	0.2456(13)	28.36(1.28)
C7	0.1952(9)	0.1650(9)	0.2536(7)	18.86(0.68)
C8	0.0876(10)	0.2243(14)	0.1574(12)	28.28(1.25)
C9	0.5139(12)	0.1466(8)	0.4040(8)	14.55(0.60)
C10	0.5811(16)	0.1255(14)	0.4702(9)	29.37(1.21)
C11	0.4341(17)	0.2015(11)	0.4259(11)	30.51(1.35)
C12	0.4716(16)	0.0753(13)	0.3827(11)	26.75(1.22)
C13	0.5934	0.3643	0.3661	54.16(4.11)
C14	0.541(2)	0.4038(10)	0.4193(10)	36.95(2.23)
C15	0.5206	0.4800	0.3905	0.445(17)
C16	0.7428(8)	0.1599(6)	0.1191(7)	11.54(0.46)
C17	0.6826(8)	0.0907(6)	0.1245(8)	16.56(0.60)
C18	0.7891(11)	0.1526(8)	0.0492(7)	20.21(0.70)
C19	0.8199(9)	0.1713(7)	0.1827(7)	16.19(0.54)
C20	0.7710(6)	0.4015(5)	0.1743(5)	8.66(0.32)
C21	0.7830(8)	0.3863(6)	0.0984(6)	14.67(0.50)
C22	0.7071(7)	0.4706(5)	0.1753(6)	14.06(0.47)
C23	0.8712(7)	0.4137(7)	0.2203(7)	18.29(0.61)
C24	0.4137(12)	0.2768(8)	-0.0685(6)	19.99(0.83)
C25	0.4426(17)	0.2020(15)	-0.0880(11)	48.56(2.41)
C26	0.547(3)	0.216(3)	-0.092(4)	0.87(6)
C27	0.3733	0.4451	0.0969(10)	17.98(0.86)
C28	0.4160(15)	0.4771(10)	0.0558(10)	23.08(0.98)
C29	0.2732(12)	0.4848(7)	0.0976(9)	20.98(0.83)
C30	0.4035(18)	0.4700(10)	0.1858(9)	28.44(1.15)

H5	0.3943	0.0925	0.2195	0.141
H6	0.2385	0.2407	0.1123	0.142
H7	0.6125	0.1574	0.3447	0.200
H8	0.4600	0.3390	0.3249	0.238
H9	0.6557	0.2399	0.0687	0.141
H10	0.7521	0.3264	0.2478	0.118
H11	0.5329	0.3202	-0.0081	0.153
H12	0.3127	0.3478	0.0848	0.142
H21	0.3983	-0.0335	0.2060	0.396
H22	0.3281	-0.0685	0.1415	0.396
H23	0.2873	-0.0161	0.1971	0.396
H31	0.2160	0.0757	0.0928	0.325
H32	0.2551	0.0239	0.0358	0.325
H33	0.2838	0.1089	0.0410	0.325
H41	0.4997	0.0222	0.1276	0.416
H42	0.4623	0.0770	0.0640	0.416
H43	0.4373	-0.0086	0.0571	0.416
H61	0.1926	0.3402	0.2115	0.544
H62	0.2606	0.3006	0.2745	0.544
H63	0.1489	0.3046	0.2763	0.544
H71	0.2585	0.1653	0.2818	0.360
H72	0.1869	0.1200	0.2252	0.360
H73	0.1472	0.1670	0.2854	0.360
H81	0.0811	0.2664	0.1250	0.539
H82	0.0363	0.2252	0.1863	0.539
H83	0.0844	0.1786	0.1300	0.539
H111	0.4621	0.2501	0.4369	0.578
H112	0.4099	0.1821	0.4677	0.578
H113	0.3820	0.2057	0.3865	0.578
H121	0.5188	0.0441	0.3648	0.510
H122	0.4173	0.0824	0.3453	0.510
H123	0.4503	0.0515	0.4237	0.510
H131	0.6206	0.3995	0.3350	0.829
H132	0.6445	0.3324	0.3902	0.829
H141	0.4814	0.3779	0.4241	0.562
H142	0.5810	0.4059	0.4664	0.562
H151	0.4603	0.4972	0.4033	0.666
H152	0.5166	0.4793	0.3388	0.666
H153	0.5716	0.5133	0.4107	0.666
H171	0.6321	0.0884	0.0837	0.316
H172	0.6544	0.0926	0.1683	0.316
H173	0.7228	0.0471	0.1250	0.316
H181	0.7392	0.1456	0.0085	0.384
H182	0.8319	0.1102	0.0532	0.384
H183	0.8249	0.1973	0.0423	0.384
H191	0.7905	0.1806	0.2252	0.308
H192	0.8594	0.2133	0.1739	0.308
H193	0.8594	0.1271	0.1900	0.308
H211	0.8211	0.3418	0.0963	0.280
H212	0.8151	0.4280	0.0797	0.280

H213	0.7206	0.3794	0.0699	0.280
H221	0.6974	0.4810	0.2241	0.266
H222	0.6457	0.4616	0.1461	0.266
H223	0.7379	0.5128	0.1563	0.266
H231	0.9094	0.3690	0.2193	0.348
H232	0.8630	0.4246	0.2694	0.348
H233	0.9034	0.4548	0.2010	0.348
H241	0.3469	0.2759	-0.0600	0.305
H242	0.4186	0.3112	-0.1079	0.305
H251	0.4075	0.1858	-0.1341	0.736
H252	0.4345	0.1654	-0.0510	0.736
H261	0.5817	0.1698	-0.0888	1.315
H261	0.6316	0.0941	0.4571	0.556
H262	0.5737	0.2487	-0.0533	1.315
H262	0.5461	0.0987	0.5026	0.556
H263	0.5529	0.2400	-0.1377	1.315
H263	0.6090	0.1700	0.4936	0.556
H281	0.4768	0.4526	0.0543	0.439
H282	0.4272	0.5280	0.0715	0.439
H283	0.3785	0.4766	0.0084	0.439
H291	0.2391	0.4606	0.1322	0.400
H292	0.2355	0.4817	0.0504	0.400
H293	0.2837	0.5365	0.1107	0.400
H301	0.3703	0.4380	0.2154	0.541
H302	0.3852	0.5212	0.1921	0.541
H303	0.4721	0.4647	0.1999	0.541

Çizelge 6.57. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P1	0.0684(12)	0.0824(14)	0.0926(14)	-0.0006(11)	0.0174(10)	-0.0052(10)
P2	0.0727(13)	0.1005(15)	0.0958(15)	0.0252(12)	-0.0008(11)	-0.0080(12)
P3	0.0757(13)	0.0953(15)	0.0884(13)	0.0108(12)	0.0012(11)	-0.0091(11)
P4	0.1129(19)	0.0970(16)	0.0873(14)	0.0020(12)	0.0064(13)	-0.0232(13)
N1	0.079(4)	0.161(6)	0.104(5)	-0.025(4)	0.033(4)	-0.024(4)
N2	0.081(4)	0.087(4)	0.078(3)	0.004(3)	0.019(3)	-0.017(3)
N3	0.083(4)	0.089(4)	0.095(4)	0.028(3)	-0.004(3)	-0.017(3)
N4	0.080(4)	0.133(5)	0.100(4)	0.043(4)	0.026(3)	-0.021(3)
N5	0.124(5)	0.091(5)	0.139(6)	0.024(4)	0.025(4)	-0.014(4)
N6	0.086(4)	0.129(5)	0.140(5)	0.020(4)	0.021(4)	-0.005(4)
N7	0.178(7)	0.195(8)	0.140(6)	0.098(6)	0.066(6)	0.023(6)
N8	0.191(10)	0.225(11)	0.174(8)	0.051(8)	0.013(7)	-0.036(8)
N9	0.112(5)	0.137(6)	0.098(4)	0.016(4)	-0.004(4)	-0.007(5)
C1	0.194(11)	0.071(6)	0.180(9)	-0.021(7)	0.064(9)	-0.037(7)
C2	0.331(18)	0.124(10)	0.350(19)	-0.013(11)	0.103(16)	-0.052(11)
C3	0.211(12)	0.193(12)	0.214(13)	-0.059(9)	-0.072(11)	-0.013(10)
C4	0.35(2)	0.183(12)	0.339(19)	-0.095(12)	0.236(18)	-0.042(13)
C5	0.119(9)	0.143(9)	0.227(11)	0.022(9)	0.101(9)	-0.001(6)
C6	0.41(3)	0.192(13)	0.57(4)	-0.138(18)	0.38(3)	-0.054(15)

C7	0.213(13)	0.278(16)	0.260(15)	0.126(13)	0.149(12)	0.036(11)
C8	0.103(10)	0.62(4)	0.38(2)	0.05(3)	0.115(13)	0.041(16)
C9	0.238(14)	0.158(11)	0.162(11)	0.051(9)	0.049(11)	-0.011(10)
C10	0.45(3)	0.46(3)	0.190(16)	0.17(2)	-0.004(17)	-0.01(3)
C11	0.53(4)	0.34(2)	0.36(2)	0.155(19)	0.32(3)	0.23(3)
C12	0.44(3)	0.31(2)	0.33(3)	-0.052(18)	0.26(2)	-0.13(2)
C13	0.166(17)	1.46(14)	0.44(5)	0.52(7)	0.06(2)	0.00(4)
C14	0.76(7)	0.35(3)	0.26(2)	0.00(2)	-0.07(3)	-0.04(3)
C16	0.108(7)	0.139(9)	0.180(10)	-0.012(8)	-0.017(7)	0.020(7)
C17	0.166(10)	0.144(9)	0.328(17)	0.004(10)	0.065(11)	-0.025(8)
C18	0.348(19)	0.266(15)	0.186(11)	-0.005(11)	0.147(13)	0.116(14)
C19	0.184(11)	0.155(10)	0.262(15)	0.019(9)	-0.017(11)	0.051(8)
C20	0.104(6)	0.106(7)	0.117(7)	0.003(5)	0.013(5)	-0.021(5)
C21	0.244(12)	0.178(10)	0.158(10)	-0.004(8)	0.105(9)	-0.084(9)
C22	0.148(8)	0.115(8)	0.266(12)	0.039(8)	0.014(8)	-0.009(7)
C23	0.130(8)	0.285(15)	0.253(13)	0.094(11)	-0.060(9)	-0.105(9)
C24	0.43(3)	0.250(15)	0.102(9)	0.002(9)	0.116(13)	-0.092(15)
C25	0.34(3)	1.08(8)	0.36(3)	-0.52(4)	-0.19(2)	0.21(4)
C27	0.170(12)	0.171(14)	0.32(2)	0.157(15)	-0.051(12)	-0.023(10)
C28	0.36(2)	0.254(19)	0.248(17)	0.116(14)	-0.003(17)	-0.057(18)
C29	0.299(18)	0.170(12)	0.315(17)	0.029(11)	0.002(16)	0.097(13)
C30	0.61(4)	0.249(19)	0.187(15)	-0.003(13)	-0.051(19)	0.06(2)

Çizelge 6.58. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

C5	C7	1.430(13)	P2	N11	1.617(7)
C5	C6	1.453(16)	P2	N12	1.666(6)
C5	N6	1.515(10)	P3	N4	1.575(5)
C5	C8	1.53(2)	P3	N3	1.590(5)
C21	C20	1.477(11)	P3	N9	1.627(7)
C18	C16	1.547(13)	P3	N10	1.652(6)
C12	C9	1.435(18)	P4	N4	1.560(6)
C11	C9	1.582(18)	P4	N1	1.586(6)
C27	C28	1.186(16)	P4	N7	1.651(7)
C27	N12	1.413(7)	P4	N8	1.685(10)
C27	C29	1.570(15)	N10	C20	1.455(9)
C27	C30	1.71(2)	N11	C24	1.497(13)
C25	C24	1.455(17)	N9	C16	1.517(11)
C25	C26	1.50(2)	N5	C1	1.482(11)
C13	N8	1.425(9)	N7	C9	1.406(12)
C13	C14	1.494(17)	C1	C4	1.498(13)
C14	C15	1.475(16)	C1	C3	1.499(14)
P1	N1	1.548(6)	C1	C2	1.613(15)
P1	N2	1.593(5)	C20	C22	1.524(11)
P1	N6	1.639(6)	C20	C23	1.547(11)
P1	N5	1.643(6)	C16	C19	1.496(13)
P2	N3	1.573(5)	C16	C17	1.505(12)
P2	N2	1.580(5)	C10	C9	1.486(19)
C21	H211	0.960	C14	H142	0.970

C21	H212	0.960	N6	H6	0.860
C21	H213	0.960	N10	H10	0.859
C18	H181	0.959	N11	H11	0.860
C18	H182	0.960	N12	H12	0.860
C18	H183	0.960	N9	H9	0.860
C8	H81	0.960	N5	H5	0.860
C8	H82	0.960	N7	H7	0.860
C8	H83	0.960	C19	H191	0.959
C7	H71	0.960	C19	H192	0.960
C7	H72	0.960	C19	H193	0.960
C7	H73	0.960	C22	H221	0.960
C6	H61	0.959	C22	H222	0.960
C6	H62	0.960	C22	H223	0.960
C6	H63	0.960	N8	H8	0.859
C12	H121	0.960	C3	H31	0.959
C12	H122	0.960	C3	H32	0.960
C12	H123	0.960	C3	H33	0.960
C11	H111	0.960	C4	H41	0.960
C11	H112	0.960	C4	H42	0.959
C11	H113	0.959	C4	H43	0.960
C29	H291	0.960	C2	H21	0.959
C29	H292	0.960	C2	H22	0.960
C29	H293	0.960	C2	H23	0.960
C30	H301	0.960	C17	H171	0.960
C30	H302	0.960	C17	H172	0.960
C30	H303	0.959	C17	H173	0.959
C28	H281	0.959	C23	H231	0.960
C28	H282	0.960	C23	H232	0.960
C28	H283	0.960	C23	H233	0.959
C25	H251	0.970	C10	H261	0.960
C25	H252	0.970	C10	H262	0.960
C26	H261	0.960	C10	H263	0.960
C26	H262	0.960	C15	H151	0.960
C26	H263	0.960	C15	H152	0.960
C13	H131	0.970	C15	H153	0.960
C13	H132	0.969	C24	H241	0.970
C14	H141	0.970	C24	H242	0.970

Çizelge 6.59. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°)

C7	C5	C6	113.0(15)	N7	P4	N8	105.2(4)
C7	C5	N6	110.1(9)	C5	N6	P1	131.1(7)
C6	C5	N6	107.3(9)	P2	N2	P1	125.6(3)
C7	C5	C8	109.1(12)	C20	N10	P3	132.4(5)
C6	C5	C8	112.4(14)	P1	N1	P4	133.4(4)
N6	C5	C8	104.6(10)	P4	N4	P3	131.1(4)
C28	C27	N12	114.2(16)	C24	N11	P2	128.8(6)
C28	C27	C29	108.8(12)	P2	N3	P3	127.6(3)
N12	C27	C29	115.8(6)	C27	N12	P2	132.0(4)
C28	C27	C30	115.3(14)	C16	N9	P3	133.8(6)
N12	C27	C30	112.1(10)	C1	N5	P1	132.8(6)
C29	C27	C30	88.1(12)	C9	N7	P4	136.2(8)
C24	C25	C26	99.5(15)	N5	C1	C4	107.8(9)
N8	C13	C14	101.5(12)	N5	C1	C3	110.2(9)
C15	C14	C13	106.3(11)	C4	C1	C3	114.0(11)
N1	P1	N2	120.7(3)	N5	C1	C2	103.2(9)
N1	P1	N6	106.8(3)	C4	C1	C2	107.3(10)
N2	P1	N6	104.8(3)	C3	C1	C2	113.5(11)
N1	P1	N5	106.7(4)	N10	C20	C21	110.1(7)
N2	P1	N5	108.9(3)	N10	C20	C22	110.1(7)
N6	P1	N5	108.4(3)	C21	C20	C22	108.1(9)
N3	P2	N2	120.0(3)	N10	C20	C23	107.4(7)
N3	P2	N11	105.3(3)	C21	C20	C23	109.8(9)
N2	P2	N11	107.4(3)	C22	C20	C23	111.4(9)
N3	P2	N12	108.2(3)	C19	C16	C17	113.7(11)
N2	P2	N12	107.5(3)	C19	C16	N9	108.4(9)
N11	P2	N12	108.0(3)	C17	C16	N9	108.4(8)
N4	P3	N3	118.9(3)	C19	C16	C18	109.9(10)
N4	P3	N9	110.6(3)	C17	C16	C18	107.2(10)
N3	P3	N9	106.6(3)	N9	C16	C18	109.2(9)
N4	P3	N10	104.7(3)	C13	N8	P4	127.9(7)
N3	P3	N10	108.9(3)	N7	C9	C12	109.3(13)
N9	P3	N10	106.5(3)	N7	C9	C10	116.3(14)
N4	P4	N1	120.5(3)	C12	C9	C10	100.9(15)
N4	P4	N7	102.6(4)	N7	C9	C11	110.8(11)
N1	P4	N7	113.5(4)	C12	C9	C11	110.1(17)
N4	P4	N8	114.9(4)	C10	C9	C11	108.9(16)
N1	P4	N8	99.7(4)	C25	C24	N11	110.0(12)
H211	C21	H212	109.4	H131	C13	N8	111.4
H211	C21	H213	109.4	H132	C13	C14	111.4
H211	C21	C20	109.4	H132	C13	N8	111.4
H212	C21	H213	109.4	C14	C13	N8	101.5
H212	C21	C20	109.4	C13	C14	H141	110.4
H213	C21	C20	109.4	C13	C14	H142	110.4
H181	C18	H182	109.4	H141	C14	H142	108.6
H181	C18	H183	109.4	H141	C14	C15	110.4
H181	C18	C16	109.4	H142	C14	C15	110.4
H182	C18	H183	109.4	P2	N11	H11	115.6
H182	C18	C16	109.4	H11	N11	C24	115.5

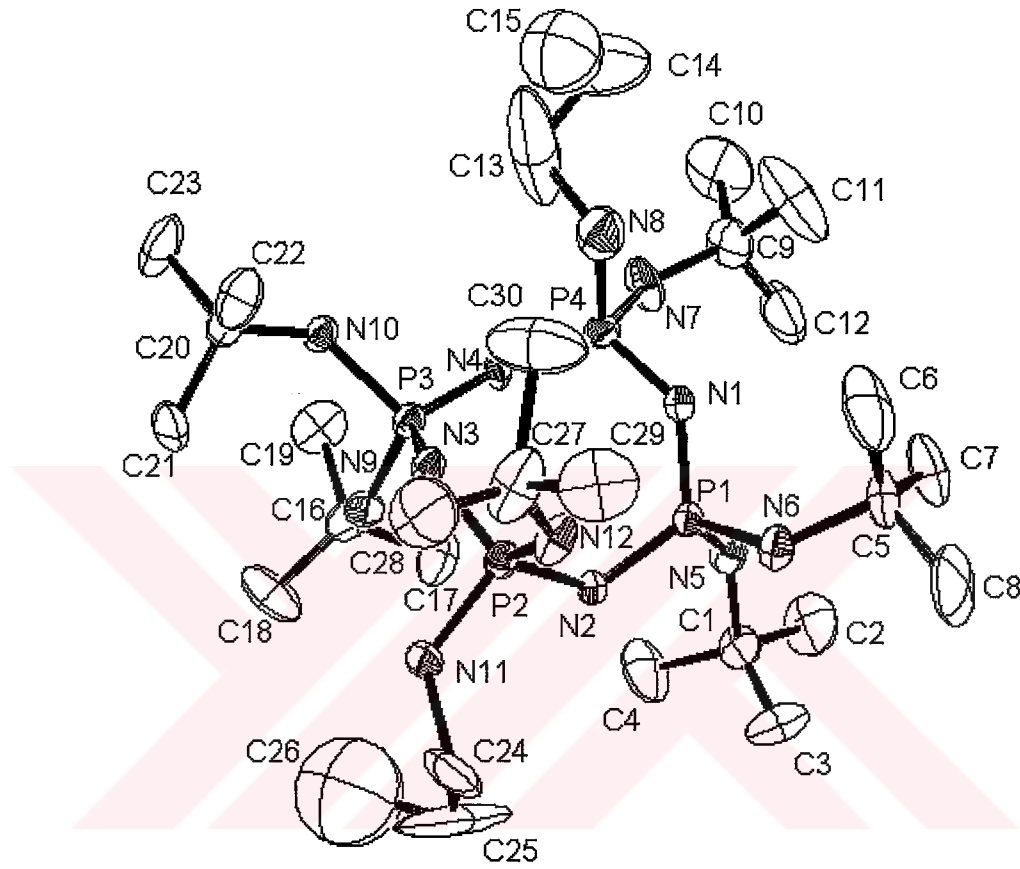
H183	C18	C16	109.4	C27	N12	H12	114.0
C5	C8	H81	109.4	P2	N12	H12	114.0
C5	C8	H82	109.4	P3	N9	H9	113.0
C5	C8	H83	109.4	P1	N5	H5	113.6
H81	C8	H82	109.4	P4	N7	H7	111.8
H81	C8	H83	109.4	H7	N7	C9	111.9
H82	C8	H83	109.4	C16	C19	H191	109.4
C5	C7	H71	109.4	C16	C19	H192	109.4
C5	C7	H72	109.4	C16	C19	H193	109.4
C5	C7	H73	109.4	H191	C19	H192	109.4
H71	C7	H72	109.4	H191	C19	H193	109.4
H71	C7	H73	109.4	H192	C19	H193	109.4
H72	C7	H73	109.4	C20	C22	H221	109.4
C5	C6	H61	109.4	C20	C22	H222	109.4
C5	C6	H62	109.4	C20	C22	H223	109.4
C5	C6	H63	109.4	H221	C22	H222	109.4
H61	C6	H62	109.4	H221	C22	H223	109.4
H61	C6	H63	109.4	H222	C22	H223	109.4
H62	C6	H63	109.4	C13	N8	P4	127.8
H121	C12	H122	109.4	C13	N8	H8	116.0
H121	C12	H123	109.4	P4	N8	H8	116.0
H121	C12	C9	109.4	C1	C3	H31	109.4
H122	C12	H123	109.4	C1	C3	H32	109.4
H122	C12	C9	109.4	C1	C3	H33	109.4
H123	C12	C9	109.4	H31	C3	H32	109.4
H111	C11	H112	109.4	H31	C3	H33	109.4
H111	C11	H113	109.4	H32	C3	H33	109.4
H111	C11	C9	109.4	C1	C4	H41	109.4
H112	C11	H113	109.4	C1	C4	H42	109.4
H112	C11	C9	109.4	C1	C4	H43	109.4
H113	C11	C9	109.4	H41	C4	H42	109.4
C27	C29	H291	109.4	H41	C4	H43	109.4
C27	C29	H292	109.4	H42	C4	H43	109.4
C27	C29	H293	109.4	C1	C2	H21	109.4
H291	C29	H292	109.4	C1	C2	H22	109.4
H291	C29	H293	109.4	C1	C2	H23	109.4
H292	C29	H293	109.4	H21	C2	H22	109.4
C27	C30	H301	109.4	H21	C2	H23	109.4
C27	C30	H302	109.4	H22	C2	H23	109.4
C27	C30	H303	109.4	C16	C17	H171	109.4
H301	C30	H302	109.4	C16	C17	H172	109.4
H301	C30	H303	109.4	C16	C17	H173	109.4
H302	C30	H303	109.4	H171	C17	H172	109.4
C27	C28	H281	109.4	H171	C17	H173	109.4
C27	C28	H282	109.4	H172	C17	H173	109.4
C27	C28	H283	109.4	C20	C23	H231	109.4
H281	C28	H282	109.4	C20	C23	H232	109.4
H281	C28	H283	109.4	C20	C23	H233	109.4
H282	C28	H283	109.4	H231	C23	H232	109.4
H251	C25	H252	109.5	H231	C23	H233	109.4

H251	C25	C26	111.8	H232	C23	H233	109.4
H251	C25	C24	111.8	H261	C10	H262	109.4
H252	C25	C26	111.8	H261	C10	H263	109.4
H252	C25	C24	111.8	H261	C10	C9	109.4
C25	C26	H261	109.4	H262	C10	H263	109.4
C25	C26	H262	109.4	H262	C10	C9	109.4
C25	C26	H263	109.4	H263	C10	C9	109.4
H261	C26	H262	109.4	C14	C15	H151	109.4
H261	C26	H263	109.4	C14	C15	H152	109.4
H262	C26	H263	109.4	C14	C15	H153	109.4
H131	C13	H132	109.3	H151	C15	H152	109.4
H131	C13	C14	111.4	H151	C15	H153	109.4
C25	C24	H242	109.6	H152	C15	H153	109.4
N11	C24	H241	109.6	C25	C24	N11	110.0
N11	C24	H242	109.6	C25	C24	H241	109.6
H241	C24	H242	108.1				

Çizelge 6.60. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°)

C29	C27	N12	P2	178.0(8)	N9	P3	N10	C20	73.7(7)
C30	C27	N12	P2	-83.2(9)	N10	P3	N4	P4	107.3(5)
C28	C27	N12	P2	50.1(9)	N3	P3	N4	P4	-14.5(6)
C26	C25	C24	N11	-54.4(9)	N9	P3	N4	P4	-138.3(5)
N8	C13	C14	C15	-100.2(9)	N10	P3	N3	P2	174.5(4)
C14	C13	N8	P4	-153.0(9)	N4	P3	N3	P2	-65.9(5)
N2	P1	N6	C5	-170.8(8)	N9	P3	N3	P2	59.9(5)
N1	P1	N6	C5	-41.6(9)	N10	P3	N9	C16	75.4(9)
N5	P1	N6	C5	73.0(9)	N4	P3	N9	C16	-37.8(9)
N6	P1	N2	P2	86.3(4)	N3	P3	N9	C16	-168.5(8)
N1	P1	N2	P2	-34.0(5)	N4	P4	N1	P1	18.8(7)
N5	P1	N2	P2	-157.9(4)	N7	P4	N1	P1	-103.4(6)
N6	P1	N1	P4	-168.0(5)	N8	P4	N1	P1	145.3(6)
N2	P1	N1	P4	-48.7(7)	N1	P4	N4	P3	55.7(6)
N5	P1	N1	P4	76.2(6)	N7	P4	N4	P3	-177.0(5)
N6	P1	N5	C1	74.4(9)	N8	P4	N4	P3	-63.5(6)
N2	P1	N5	C1	-39.1(9)	N1	P4	N7	C9	-44.9(9)
N1	P1	N5	C1	-170.9(8)	N4	P4	N7	C9	-176.5(9)
N11	P2	N2	P1	-174.4(4)	N8	P4	N7	C9	63.0(9)
N3	P2	N2	P1	65.6(5)	N1	P4	N8	C13	-172.2(7)
N12	P2	N2	P1	-58.4(5)	N4	P4	N8	C13	-41.9(9)
N2	P2	N11	C24	46.9(9)	N7	P4	N8	C13	70.1(8)
N3	P2	N11	C24	175.8(9)	P3	N10	C20	C21	-42.4(8)
N12	P2	N11	C24	-68.8(9)	P3	N10	C20	C22	76.7(8)
N2	P2	N3	P3	23.1(6)	P3	N10	C20	C23	-162.0 (6)
N11	P2	N3	P3	-97.9(5)	P2	N11	C24	C25	-100.0(9)
N12	P2	N3	P3	146.8(4)	P3	N9	C16	C18	-155.9(8)
N2	P2	N12	C27	162.2(8)	P3	N9	C16	C19	-36.3(9)
N11	P2	N12	C27	-82.2(9)	P3	N9	C16	C17	87.5(9)
N3	P2	N12	C27	31.2(9)	P1	N5	C1	C3	-39.6(9)

N4	P3	N10	C20	-169.0(7)	P1	N5	C1	C4	84.4(9)
N3	P3	N10	C20	-40.8(7)	P1	N5	C1	C2	-161.1(7)
P4	N7	C9	C11	-21.8(9)	P4	N7	C9	C12	99.8(9)
P4	N7	C9	C10	-146.7(9)					



Şekil 6.20. $C_{30}H_{76}N_{12}P_4$ kristalinin ORTEP3 çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoitleri %20 olasılıkla verilmiştir)

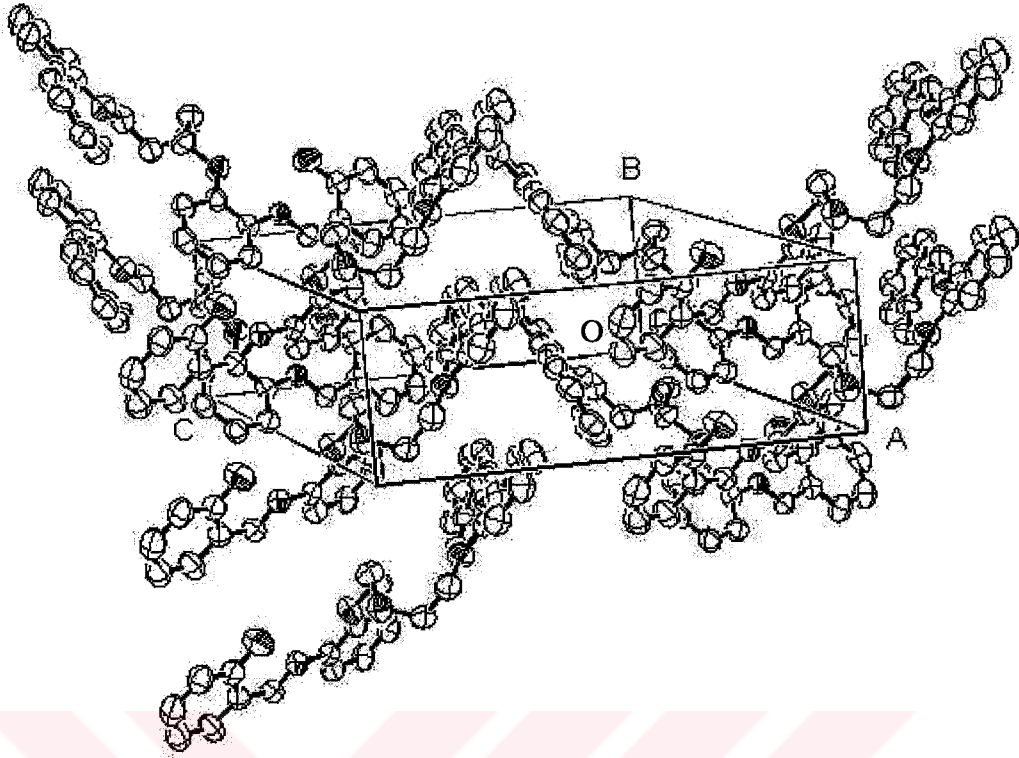
7. SONUÇLAR

Bu çalışmada; makrosiklik Schiff bazı ligandları ile monomerik, trimerik ve tetramerik fosfazenlerin kristal yapıları araştırılmıştır. Bugüne değin Schiff bazları ve onların biyolojik olarak aktif olan metal kompleksleri ile farklı substituentlere sahip monofosfazen, trifosfazen ve tetrafosfazen türevlerinin yapıları laboratuvarımızda araştırılmıştır. Bazıları; 2,5,8-trioksa-16,20-diaza-trisiklo[20.4.0.0^{9,14}]-hegzakosa-9,11,13,15,20,22,24,26-oktaen (Hökelek et al., 1999a), 5,6,7,8,9,10,11,12,18,19,21,22-dodekahidro-8,9:18,19-dibenzo-1,4,7-trioksa-11,16-diazasiklonadeka-10,16-dien (Hökelek et al., 1999b), 1-(diklorofosfinil-2-kloro-2,2-bis (diizopropilamino) fosfazen (Kılıç et al., 1994), cis-ansa-2,4-dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6-difenilsiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (Hökelek et al., 2001) şeklindedir.

7.1. C₃₀H₂₈N₂O₅ KRİSTALİ

2-Hidroksi Schiff bazı ligandları esas olarak (O-H...N ve O...H-N) tipi hidrojen bağlarının ve fenol-imin ve keto-amin formları arasında tautomerizm bulunması nedeniyle ilginçtirler (Yıldız et al., 1998, Costamagna et al., 1992). Bu tip ligandlarda; 2-hidroksi grubu ve imin azot atomu arasında kısa hidrojen bağları gözlenilmiştir. Bazı örneklerde; fenol grubundaki hidrojen atomu imin azotuna transfer olmuştur (Gavranic et al., 1996, Kaitner et al., 1996). Hidrojen bağ tipi, ne molekülün stökiyometrisine ne de imin atomundaki substitüentin türüne bağlı olmayıp, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Kaitner et al., 1996).

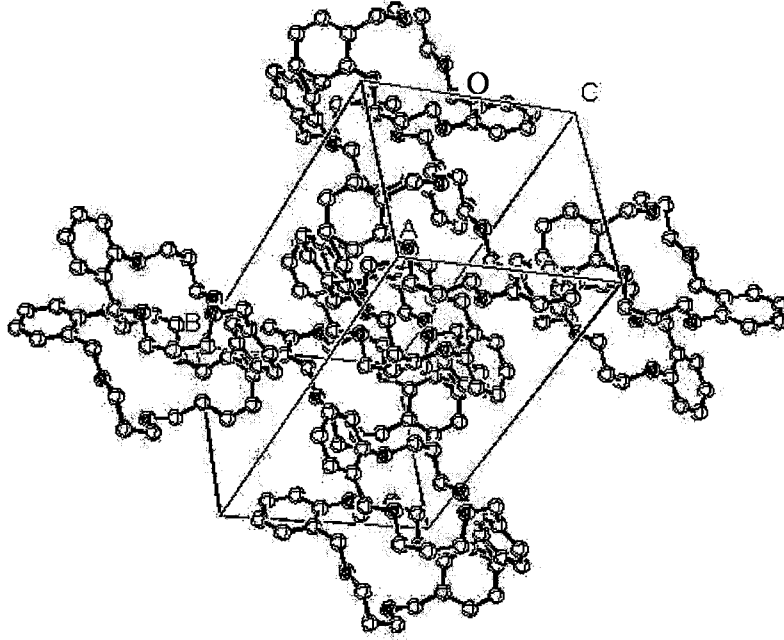
Molekül, kısa molekül içi O-H...N hidrojen bağlarını içerir [O1-H1 0.864(4), H1...N1 1.865(3), N1...O1 2.587(4) ve O5-H5 1.056(3), H5...N2 1.603(4), N2...O5 2.542(4) Å]. Bu durum molekülün, 1,8-di [N-2-oksifenil-salisiliden]-3,6-dioksaoktan (Yıldız et al., 1998) [O-H 1.154(3), H...N 1.488(3), O...N 2.578(3) Å] bileşiğindeki gibi fenol-imin formunda olduğunu gösterir. C=N imin bağları ve C-N-C bağ açıları, 1,8-di[N-2-oksifenil-salisiliden]-3,6-dioksaoktan bileşiğindeki 1.270(3) Å ve 123.5(2)° değerleri ile karşılaştırılabilir (Yıldız et al., 1998).



Şekil 7.1. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ kristalinin paket diyagramı

7.2. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ KRİSTALI

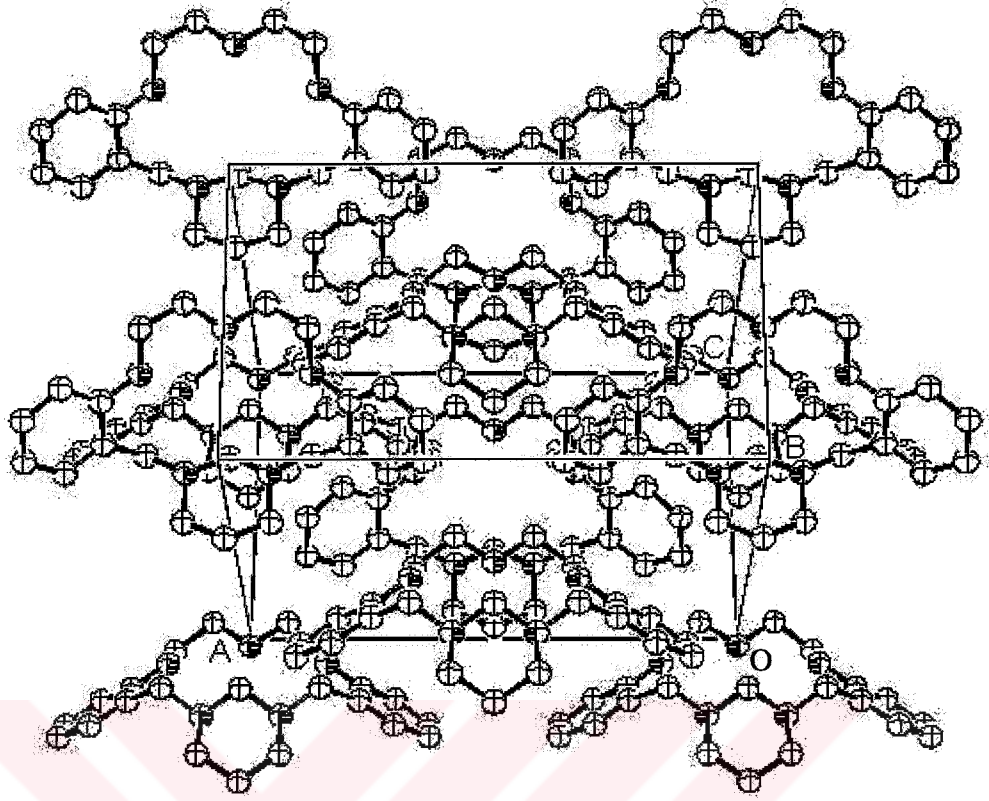
Bileşiğin yapısının belirlenmesi ile molekülün makrosiklik halka boşluk genişliğini hesaplamak hedeflenmişti. Molekül içi $N1...O1$ 4.057(3) ve $N2...O2$ 5.058(3) Å mesafeleri, makrosiklik halkanın boşluk genişliğini yansıtabilir. Sadece N ve O atomları dikkate alındığı zaman, ortalama N...O mesafesi 4.558(3) Å' dur. O1, O2, N1 ve N2 atomları ile tanımlanan en küçük kareler düzleminin, her iki tarafı için sözkonusu maksimum sapma miktarları; 0.338(2) (O1), -0.310(2) (O2), 0.383(2) (N1) ve -0.412(2) (N2) Å' dur. Görelî makrosiklik iç-boşluk genişliği, literatür metodunda olduğu gibi (Adam et al., 1983) N_{sp}^2 (0.66Å) ve O_{sp}^3 (0.76Å) atomlarının "değiştirilmiş kovalent yarıçapları" kullanılarak donör atomlarının merkezinden itibaren alınan ortalama mesafenin iki katı şeklinde dikkate alınarak yaklaşık 1.57Å olarak hesaplanmıştır. N1 ve N2 atomları arasında [$N...N$ 3.041(3) ve $H2...N1$ 2.40(2) Å] bir molekül içi hidrojen bağı vardır.



Şekil 7.2. $C_{20}H_{26}N_2O_2$ kristalinin paket diyagramı

7.3. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ KRİSTALI

Molekül, azot atomlarının köprüleyici bir $-CH_2-$ grubuyla birlikte bağlandığı iki azot ve üç eter oksijeni içeren bir makrosiklik halkadan oluşmaktadır. $-CH_2-$ köprülenmesi kriptand ligandları için sözkonusu olanlara benzeyen, bisiklik bir halkanın oluşmasıyla sonuçlanan altı üyeli bir halkanın oluşumuna neden olur. Kristalde; molekül, O2, C10 ve C12 atomlarından geçen bir ayna düzlemine sahiptir. Ligand boşluğu kompleksleşmede ve metal-iyon seçiciliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Molekül içi C10...O2 [4.145(8)], C12...O2 [5.996(5)], N1...O1 [3.176(5)] ve N1...O2 [4.436(6)Å] mesafeleri, makrosiklik halkanın boşluk genişliğini gösterebilmektedir. Görelî makrosiklik iç-boşluk genişliği (Hökelek et al., 1999b) 1.63Å olarak saptanmıştır. Beklenildiği gibi, bir bisiklik makro-halka için hesaplanan iç-boşluk genişliği, monosiklik diaza-taç bileşiği için hesaplanan (1.87 ve 2.15Å) değerlerinden (Hökelek et al., 2001) daha küçüktür. Azot atomları etrafındaki şekillenim piramitseldir.

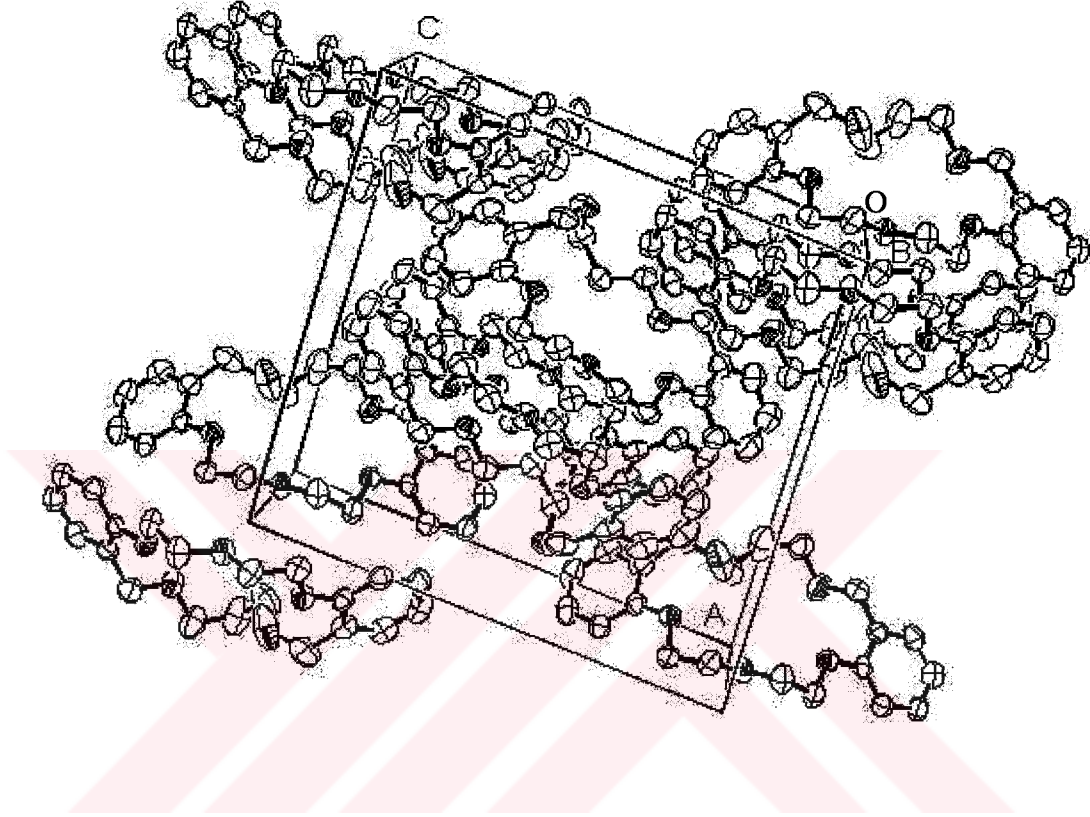


Şekil 7.3. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ kristalinin paket diyagramı

7.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ KRİSTALI

Ligand boşluğu, metal-iyon seçiciliğinde ve kompleks oluşturmada önemli bir rol oynar. Molekül içi C19...O2 [5.658(5)], N1...O1 [5.591(6)], N1...O2 [4.829(6)], N2...O2 [4.059(6)], N2...O3 [4.737(5) Å] (molekül A), C40...O5 [4.666(6)], N3...O5 [4.198(5)], N3...O6 [4.891(5)], N4...O4 [6.534(6)], N4...O5 [5.898(5) Å] (molekül B) mesafeleri makrosiklik halkaların boşluk genişliklerini gösterebilmektedir. Göreli makrosiklik iç-boşluk genişlikleri, literatür metodunda olduğu gibi (Adam et al., 1983) $N_{sp^2}(0.66\text{Å})$ ve $O_{sp^3}(0.76\text{Å})$ atomlarının “değiştirilmiş kovalent yarıçapları” kullanılarak donör atomlarının merkezinden itibaren alınan ortalama mesafenin iki katı şeklinde dikkate alınarak yaklaşık 1.87Å (molekül A) ve 2.15Å (molekül B) olarak hesaplanmıştır. Hesaplanmış iç-boşluk genişlikleri diaza-taç bileşiği için verilen (Hökelek et al., 1999a) 2.53 Å değerinden daha küçüktürler. Çokdişli makrosiklik ligand, makrosiklik iç-boşluk genişlikleri üzerinde etkili olabilecek

molekül içi hidrojen bağlarını [N2-H2 0.88, H2...O1 2.78 ve N3-H3 0.87(4), H3...O4 2.29(4) Å] içerir.

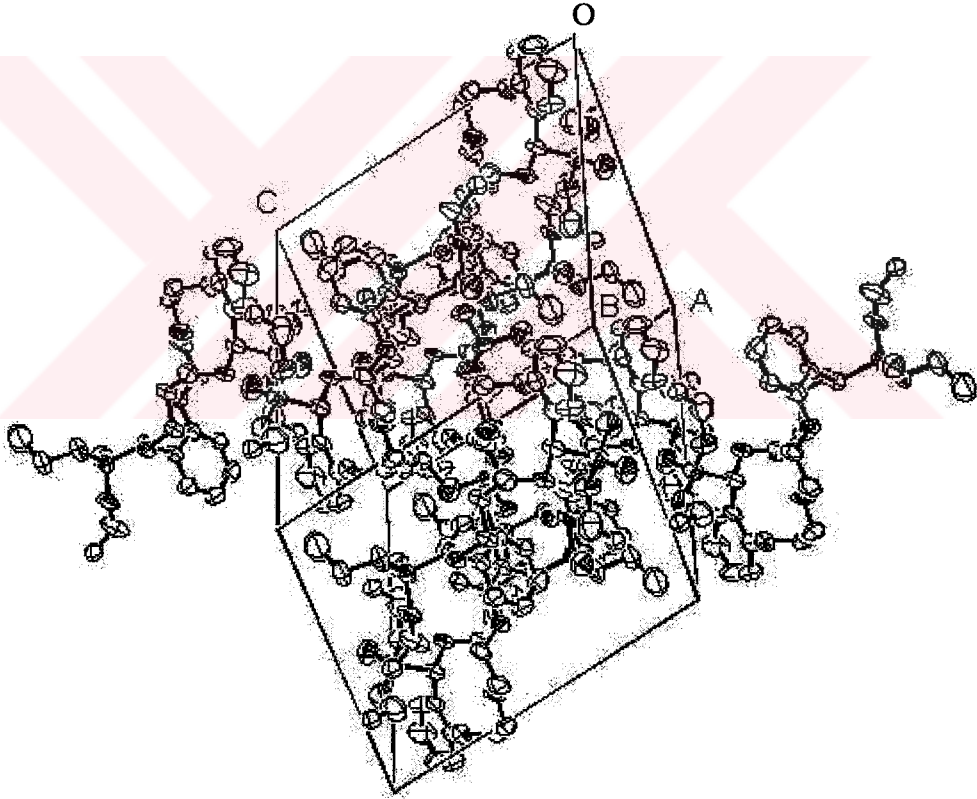


Şekil 7.4. $C_{21}H_{28}N_2O_3$ kristalinin paket diyagramı

7.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ KRİSTALI

Makrosiklik ligand, iki N, üç O eteral donör atomu ve yan kollarında iki fosfonat grubuna sahip 18 üyeli bir lariat eterdir. Bileşik, bütün olarak makrosiklik ligand, etil fosfonik asit ve su molekülünden oluşur. C14...C1 [7.752(5)], N16...O2 [6.659(6)], N16...O5 [5.418(6)], N20...O8 [5.007(6)], N20...O5 [4.521(5) Å] molekül içi mesafeleri, makrosiklik halkanın boşluk genişliğini yansıtabilmektedir. Makrosiklik halkadaki, ortalama N...O mesafesi 5.481(6) Å dur. N16, N20, O8 ve O2 atomlarının tanımladığı en küçük kareler düzlemi, düzlemin her iki tarafına göre 0.686(7) (N20) ve 0.662(6)Å (N16) olan maksimum sapmalara sahiptir. Göreli

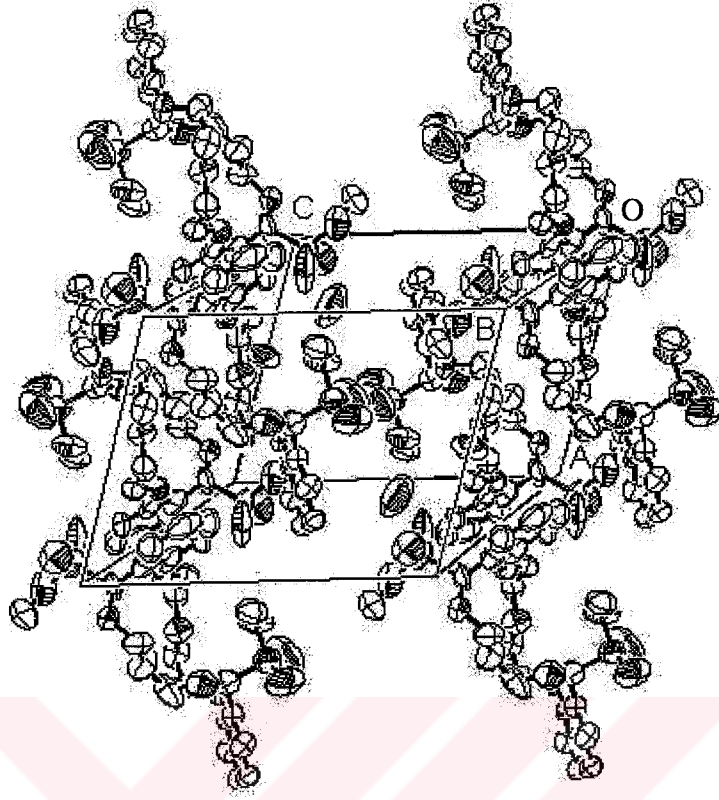
makrosiklik iç boşluk genişliği, literatür metodunda olduğu gibi (Goodwin et al., 1982, Adam et al., 1983, Drummond et al., 1982) N_{sp^2} (0.66Å) ve O_{sp^3} (0.76Å) atomlarının “değiştirilmiş kovalent yarıçapları” kullanılarak, donör atomlarının merkezinden itibaren alınan ortalama mesafenin iki katı şeklinde dikkate alınarak yaklaşık 2.29Å olarak hesaplanmıştır. Makrohalkanın esnekliği, makrohalkanın burulmuş bir görünümde olmasını sağlamaktadır ki bu, büyük bir olasılıkla molekül içi O34...H201(N20) 2.71(2) Å’ luk hidrojen bağı ile daha da güçlendirilmektedir. Diğer taraftan, su molekülü ve etil fosfonik asit [O46...H42(O42) 1.99(1)Å] arasında ve ayrıca etil fosfonik asit ile makrosiklik ligand [O41...H16(N16) 2.23(2)Å] arasında hidrojen bağları vardır. Bağ uzunluk ve açıları beklenen aralıklarda kalmaktadır (Liu et al., 1995, Hökelek et al., 1999a, 1999b).



Şekil 7.5. $C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$ kristalinin paket diyagramı.

7.6. C₂₃H₃₄N₂O₉P₂.2H₂O KRİSTALI

Serbest ligand, makrosiklik halkada iki N ve üç O donör atomları ile yan kollardaki metoksi fosforil grubuna sahiptir. Asimetrik birim iki su molekülü içermektedir. Serbest ligand; lantanitler, aktinitler ve diğer geçiş serisi metal iyonları için potansiyel metal-iyon-seçici ajanı olabilir. Ortalama P-O bağı, 1.533 (13)Å iken, ortalama makro-halka bağı uzunlukları C-O[1.401(14)Å], C-N[1.402(18)Å] ve P-C[1.779(13)Å]' dur. Bağı uzunlukları ve açıları beklenen aralıklardadır (Hökelek et al., 1999a, Hökelek et al., 1999b, Hökelek et al., 2001, Liu et al., 1995). Molekül içi mesafeler C6...C16[7.63(1)], O1...N2[6.86(3)], O2...N2[5.19(1)], O3...N1[4.71(1)], O2...N1 [4.29(3)], N1...O1[3.99(3)] ve N2...O3[3.62(2)], makrosiklik halkanın boşluk genişliğini gösterebilirler. Ortalama N...O mesafesi 4.78(2) Å dur. N1, N2, O1 ve O3 atomlarının tanımladığı en küçük kareler düzleminin, her iki tarafındaki maksimum sapma miktarları -0.694(2) (N1) ve +0.692(6) (N2) Å' dur. Göreli makrosiklik iç-boşluk genişliği, literatür metodunda olduğu gibi (Adam et al., 1983) N_{sp}^2 (0.66Å) ve O_{sp}^3 (0.76Å) atomlarının "değiştirilmiş kovalent yarıçapları" kullanılarak donör atomlarının merkezinden itibaren alınan ortalama mesafenin iki katı şeklinde dikkate alınarak yaklaşık 2.18Å olarak hesaplanmıştır. 18-üyeli makrosiklik ligandın hesaplanan iç-boşluk genişliği, benzer 18-üyeli makro-halkalarda rapor edilmiş 2,28 (Hökelek et al., 2001a), 1.87 ve 2.15 Å (Hökelek et al., 2001b) değerleriyle karşılaştırılabilir. Makrohalkanın esnekliği makrohalkanın burulmuş bir görünümde olmasını sağlamaktadır ve bu büyük bir olasılıkla molekül içi N2...H6(O6) 2.79(2), O6...H2A(N2) 2.80(1) ve O8...H1A(N1) 2.87(2)Å hidrojen bağları ile daha da güçlendirilmektedir. Buna karşın, su molekülü ve O5 atomu arasında, O5...H112(O11) 1.9(4)Å' luk bir hidrojen bağı vardır. Dipol-dipol ve Van der Waals etkileşimleri moleküler paketlenmede etkilidirler. Şekil 7.6' da verilen moleküler paketlenme diyagramında, birim hücredeki makro-moleküller arasındaki boşlukların su molekülleri tarafından doldurulduğu gözlenilmektedir.



Şekil 7.6. $C_{23}H_{34}N_2O_9P_2 \cdot 2H_2O$ kristalinin paket diyagramı

7.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ KRİSTALI

Organik, inorganik veya organometalik yan gruplar, fosfazen polimerlerinin özel fiziksel veya kimyasal özelliklerini belirlemede oldukça etkilidirler (Allcock et al., 1996). $N_3P_3Cl_6$, trimerik fosfazen türevleri için standart bir bileşiktir. $N_3P_3Cl_6$ 'nın (Bullen, 1971) ve $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,6-^tBu_2-4-Me)]$ (Hökelek et al., 1999c), $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,4,6-^tBu_3)]$ (Kılıç et al., 1996) $[N_3P_3(OC_6H_4-4-OCH_2Ph)_6]$ (Allcock et al., 1996), $[Cl_5N_3P_3-P_3N_3Cl_4(OC_6H_3-2,6-^tBu_2)]$ (Hökelek et al., 1994), $[N_3P_3Cl_4(OC_6H_3Cl_2-o)_2]$ ve $[N_3P_3Cl_4(OC_6H_3Me_2-o)_2]$ (Allcock et al., 1992b) gibi $N_3P_3Cl_6$ 'nın bulky fenoksi gruplarına sahip olan türevlerinin sadece birkaçının kristal yapıları rapor edilmişlerdir. Biz, sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksit)] ve

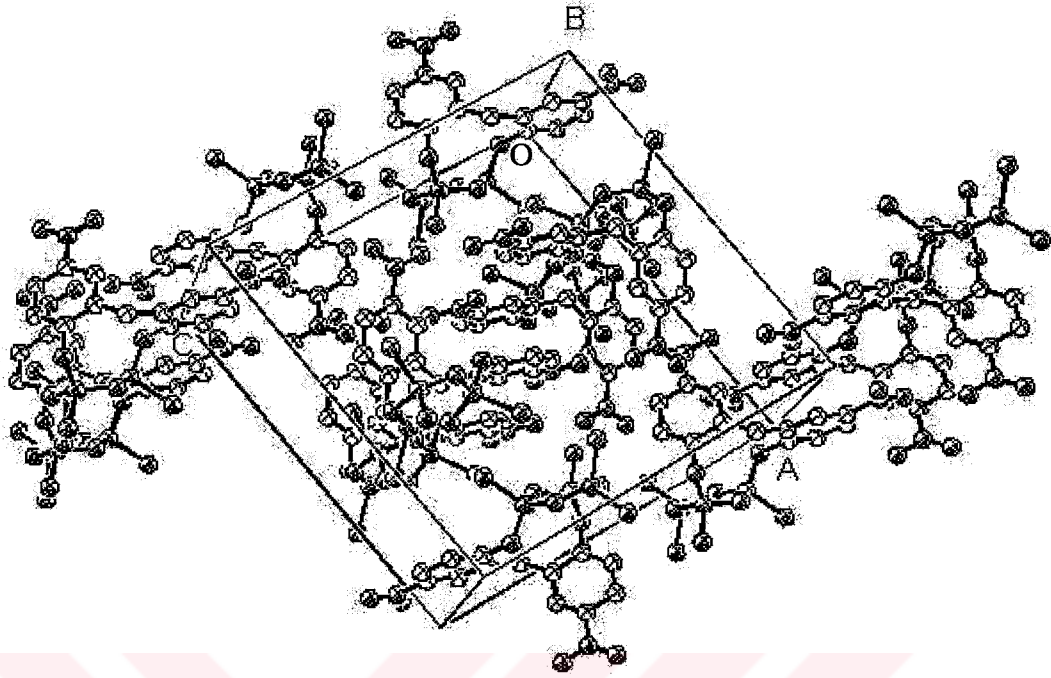
hegzakloro siklofosfazen, $N_3P_3Cl_6$ ' in reaksiyonunu inceledik. Reaksiyon cis-ansa, (I), ve spiro(II) izomerleri olarak adlandırılan iki farklı ürün vermiştir.

Bileşik(I) kolon kromatografisi ile reaksiyon karışımından ayrıştırılmıştır. (I) in araştırılması, oldukça engelli 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubunun siklik trimerik fosfazen halkasının yapısı üzerindeki etkisini anlamak için ele alınmıştır.

Yapı, P2 ve P3 atomlarına bağlanan 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) grubu ile düzlemsel olmayan siklik trimerik fosfazen halkasından oluşmuştur; fenil halkaları, açık bir şekilde kesinlikle düzlemsel değildir, fakat en küçük kareler düzleminden en büyük yerdeğiştirmeler C1 için $-0.016(4)\text{\AA}$ ve C13 için $0.014(5)\text{\AA}$ dur. Fenil halka düzlemleri arasındaki dihedral açı $78.5(1)^\circ$ dir. Fosfor atomlarından geçen düzleme göre, üç azot atomunun yerdeğiştirmeleri: N1 $-0.187(4)$, N2 $+0.290(3)$ ve N3 $-0.088(3)\text{\AA}$ ' dur. P-N-P bağ açıları $119.9(2)$ - $120.9(2)^\circ$ aralığında değişmektedir. İlave olarak N-P-N bağ açılarındaki değişim küçük olup $117.0(2)$ - $118.2(2)^\circ$ aralığındadır. $N_3P_3Cl_6$ ' daki (Bullen, 1971) değerlere göre [sırasıyla $118.3(2)$ ve $101.2(1)^\circ$], sübstitüentlerdeki titreşimler ve elektron vericisindeki değişimler ile O6-P2-Cl4 dış açısı [$103.6(1)^\circ$] artıp, O1-P3-Cl3 açısı [$99.4(1)^\circ$] azalırken, N1-P2-N2 iç açısı aynı kalmış [$118.1(2)^\circ$] ve N2-P3-N3 açısı [$117.0(2)^\circ$] azalmıştır. $N_3P_3Cl_5(NPPh_3)$ [$114.4(1)$ ve $107.2(1)^\circ$; Fincham et al., 1986]; $N_3P_3Cl_4(NPPh_3)_2$ [$109.2(4)$ ve $110.9(4)^\circ$; Fincham et al., 1986]; $N_3P_3Cl_4Ph(PPh_2)$ [$114.5(2)$ ve $106.7(1)^\circ$; Allcock et al., 1990]; $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,6-^tBu_2-4-Me)]$ [$115.1(1)$ ve $106.79(9)^\circ$; Hökelek et al., 1999c]; $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,4,6-^tBu_3)]$ [$115.8(1)$ ve $104.5(6)^\circ$; Kılıç et al., 1996] deki karşılık gelen değerlere göre (I)' deki N1-P2-N2 ve N2-P3-N3 açıları daha büyük ve O-P-Cl açıları ise daha küçüktür ki bu N_3P_3 halkasına daha az elektron verildiğini gösterir. Sterik veya bulky grup etkilerine dayandırılabilen bulky 2,2' metilenbis(4-nitrofenoksi) grubunun Cl atomları ile yerdeğiştirmesi nedeniyle O6-P2-Cl4 açısı [$103.6(1)^\circ$], Cl1-P1-Cl2 dış açısının [$101.86(7)^\circ$] daha büyük iken O1-P3-Cl3 [$99.4(1)^\circ$] dış açısı daha küçüktür. P1-N1-P2, P2-N2-P3 ve P1-N3-P3 açıları [sırasıyla $119.9(2)$, $120.8(2)$ ve $120.9(2)^\circ$] N_3P_3 halkasına elektron aktarımının artması ile az miktarda artıyor gibi

gözükmektedirler; bu değerler $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971) için verilen $[121.4(3)^\circ]$ değerinden çok az farklıdır.

Trimerik fosfazenlerde, P-N bağ uzunlukları, tetramerik fosfazenlerde olduğu gibi (Bullen & Tucker 1972) atom gruplarının orbital elektronegatiflikleri ile bağlantılı olabilirler. Bu tür yapılarda; P-N bağlarının uzunlukları, sübstitüentlerin elektronegatifliklerine bağlıdır. Çözülen yapıda, P2 ve P3 atomlarına bağlanan 2,2' metilenbis(4-nitrofenoksi) grubu ve Cl atomları az miktarda elektron çekiciymiş gibi gözükmektedirler. Böylece P-Cl ve P-O bağları, dikkate değer ölçüde değişmezler. Verilen bir $N_3P_3R_6$ yapısında, tüm sübstitüentler (R) aynı iken, P-N bağlarının uzunlukları genelde eşittir. Şayet, R bir difonksiyonel bulky sübstitüent ise (Kubono et al., 1994) veya farklı sübstitüentler içeriyor ise, P-N bağları önemli değişimler gösterebilirler (Fincham et al., 1986; Contractor et al., 1985). Elektron verici gruplar varken, siklotri(fosfazen) halkasında, farklı P-N mesafelerinin olması beklenebilirdi, fakat çözülen yapıda P atomlarına bağlanan atomların elektronegatiflikleri arasında belirgin bir fark yoktur; P-N bağ mesafeleri 1.573(4) den 1.581(3) Å' a kadar değişir. İlgili diğer bileşiklerde, karşılık gelen ortalama bağ mesafeleri şöyledir: $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,4,6-^tBu_3)]$ için 1.58(1)Å (Kılıç et al, 1996), $N_3P_3Cl_4Ph(PPh_2)$ için 1.572(3)Å (Allcock et al, 1990), $N_3P_3Cl_6$ için 1.581(3)Å (Bullen, 1971), $[Cl_5N_3P_3(OC_6H_2-2,6-^tBu_2-4-Me)]$ için 1.573(3)Å (Hökelek et al., 1999c) ve $[Cl_5N_3P_3- P_3N_3Cl_4(OC_6H_3-2,6-^tBu_2)]$ için 1.576(5)Å (Hökelek et al., 1994). P-N bağ mesafelerinin bu değerleri P-N tek bağ uzunluğu olan 1.78(6)Å değerinden daha küçüktür [(International Tables for x-ray Crystallography, 1968, Vol III), Tablo 4.1.4]. Halkadaki kısa bağlar çift bağ karakterindedir; bu genel olarak fosfazen türevlerinde gözlenilir (Wagner & Vos, 1968). 2,2' metilenbis(4-nitrofenoksi) grubu molekülün şeklini belirlemede oldukça etkilidir.



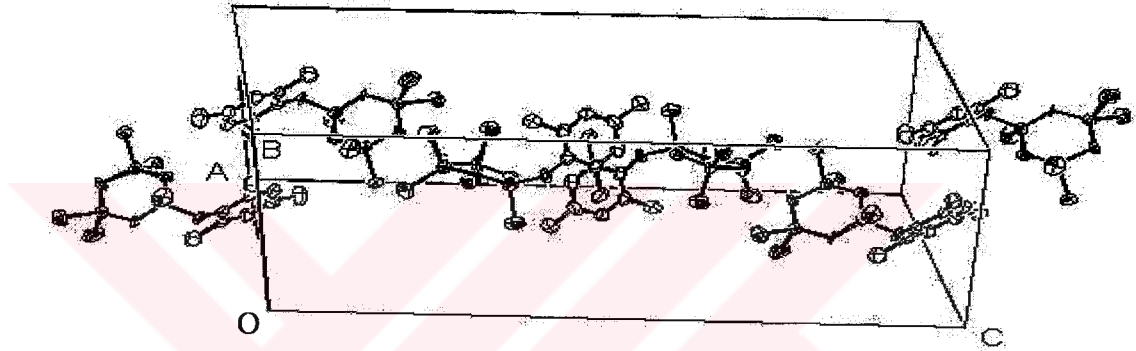
Şekil 7.7. $C_{13}H_8Cl_4N_5O_6P_3$ kristalinin paket diyagramı.

7.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ KRİSTALI

Molekül düzlemsel olmayan bir siklik trimerik fosfazen halkası ile P2 atomuna bağlı 2,4,6-trimetilfenoksi grubunu içerir. Üç azot atomu, P atomlarından geçen düzleme göre zıt taraflarda (+ ve -) bulunmaktadırlar: N1-0.193(6), N3 -0.008(5), N5 +0.253(7)Å.

P-N-P ve N-P-N bağ açılarının açısal aralığı sırası ile 120.1(5)-122.5(5)° ve 116.0(4)-117.8(4)°' dir. Tetramerik fosfazenlerde; 2-(2,6-di-t-butil-4-metilfenoksi)-2,4,4,6,6,8,8-heptaklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-8λ⁵-tetrafosfazatrien (Hökelek et al., 1996) de bulunduğu gibi P-N-P bağ açıları 133.6(2) ile 139.3(2)° aralığındadır. Atomlar arası O1...H71=2.382(7)Å mesafesi, olası bir hidrojen bağıını göstermektedir.

P-N bağ mesafeleri 1.539(8) ve 1.602(9)Å arasında değişmektedir. İlgili bileşiklerde (Fincham et al., 1986, Allcock et al., 1990, Kılıç et al., 1996), karşılık gelen bağ mesafeleri 1.57(1)-1.60(1)Å aralığındadır. Trimerik fosfazenlerdeki, P-N bağ uzunlukları; tetramerik fosfazenlerdeki gibi, atom gruplarının orbital elektronegatiflikleri ile bağlantılı olabilirler. Halkadaki kısa bağlar, fark edilebilir nitelikte bir çift-bağ karakterine sahiptirler. Fenoksi grubu, molekülün şeklinin belirlenmesinde çok etkilidir.



Şekil 7.8. $C_9H_{11}N_3OP_3Cl_5$ kristalinin paket diyagramı.

7.9. $C_{45}H_{55}NO_6P_2$ KRİSTALI

Son yirmi yılda, 1-(diklorofosfinol)-2,2,2-trikloromonofosfazen, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, (I), ve onun türevleri geniş ölçüde araştırılmıştır (Hökelek et al., 1998, Kılıç et al., 1989, 1991, 1994, 2000). (I)' in termolize edilmesi $P(O)Cl_3$ ve polidiklorofosfazen, $(NPCl_2)_n$ ' in (D'halluin et al., 1992) ayrıştırılmasına neden olduğu gözlenmiştir. Polidiklorofosfazen, çizgisel poliorganofosfazenlerin sentezinde kullanılmıştır (Manners, 1996). Birincil ve ikincil aminler, alkoller ve fenoksid' ler ile bileşik (I)' in reaksiyonu sonucunda kısmen ve tam olarak yerdeğiştirmiş ürünlerin olduğu gözlenilmiştir (Kılıç et al., 1989, 1994, Allcock et al., 1985). (I)'in bulky yerdeğiştirmiş fenoksidler ile olan reaksiyonları, kısmen ya da tam olarak

yerdeğiştirmiş fenoliz ürünleri verirler (Kılıç et al., 2000, Allcock et al., 1992b, 1996). (I)' in 2,4,6-trimetilfenoksid ile reaksiyonu, tam olarak yerdeğiştirmiş monofosfazen $(C_6H_3)_2(C_6H_3O-2,4,6-Me)_2P(O)N=P(C_6H_3O-2,4,6-Me)_3$, (II)'i oluşturur. (I)' in bazı bulky fenoksid türevlerinin X-ışınları kristal yapıları daha önceden incelenmiştir (Kılıç et al., 2000, Allcock et al., 1992b, 1996).

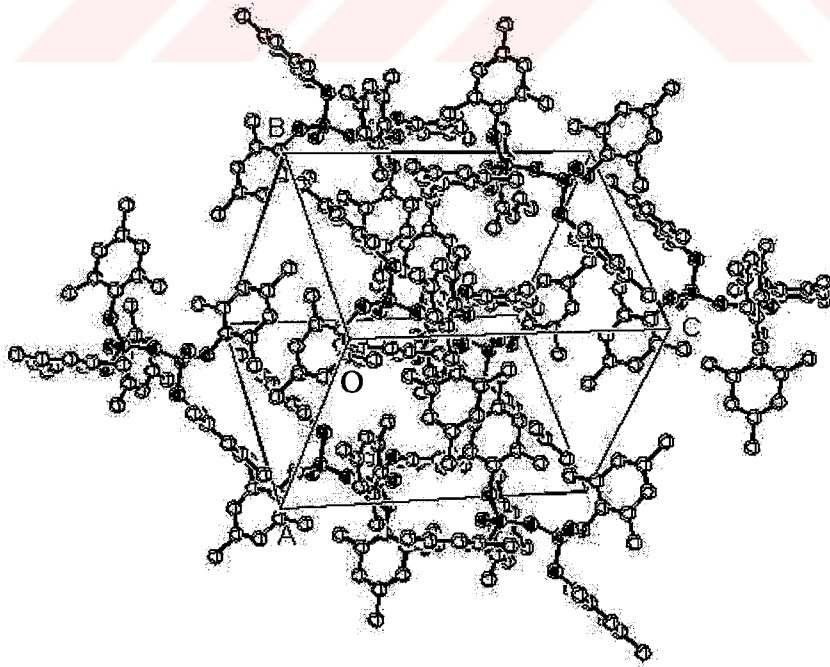
Adı geçen (II) bileşiğın yapısının belirlenmesi, 5 adet bulky 2,4,6-trimetilfenoksi grubunun P=N çift bağı üzerindeki etkisini anlamak ve elde edilen sonuçları literatürde rapor edilen az sayıda asiklik fosfazenler için bulunanlarla karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır.

Fosfazen türevlerinde, P-N tek ve çift bağları genel olarak sırasıyla 1.628-1.691 ve 1.571-1.604 Å aralığındadır (Allen et al., 1987). Standart, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, (I) bileşiğinde, P-N bağları řu karakteri gösterirler: P-N çift ve tek bağları sırası ile 1.517(3)-1.530(3) ve 1.583(3)-1.593(3) Å' dır (Belaj, 1993). (II) bileşiğinde ise, P-N tek [P2-N1 1.586(3) Å] ve P=N çift [P1-N1 1.517(3) Å] bağları birbirinden oldukça farklıdırlar. Hernasıl, bu bağların herikisi de, belirgin bir şekilde ideal P-N tek bağından daha kısadırlar. Bu sapma, büyük olasılıkla P=N-P=O atomları arasındaki rezonansa bağlıdır. Bileşik (I)' de, tek ve çift bağlar Allcock (Allcock et al., 1985) tarafından ayırt edilememişti fakat, aynı bileşik için daha sonra Belaj (1993) tarafından elde edilen sonuçlara göre bu bağları ayırt etmek mümkün olmuştur. Literatürde; iki geminal diizopropilamino grubunun, P=N çift bağ karakterini artırarak N atomu elektronlarını çekmesinden dolayı monosiklik fosfazen türevlerindeki tek P-N [1.653(13) Å] ve çift P=N [1.480(12) Å] bağlarının, sadece diizopropilamino türevinde, $Cl[NCH(CH_3)_2]_2P=N-P(O)Cl_2$ (Kılıç et al., 1994) ayırt edilebildiği rapor edilmektedir. Bu etki; ne tek bir diizopropilamino grubu, ne de iki tane 2,4,6-tri-*tert*-butilfenoksid grubu var olduğunda baskın değıldir (Kılıç et al., 2000).

P=O bağ mesafesi [P2-O1 1.457(2) Å] diğır fosforilfosfazen' ler için bulunanlara benzemektedir (Allcock et al., 1985, Belaj, 1993, Kılıç et al., 1994, Hökelek et al., 1998). Fosfazenil ve fosforil fosforlarına bağlanan O atomları için P-O tek bağ uzunluklarının ortalama değıerleri sırası ile 1.568(2) ve 1.594(2) Å dur. O-C bağ uzunlukları ve P-O-C bağ açılarının ortalama değıerleri fenoksid grupları

arasındaki sterik engellemelerin etkilerini muhtemelen yansıtabilen molekülün fosforil ve fosfazenil kısımları için sırası ile 1.407(4)Å, 123.1(2)° ve 1.428(4) Å, 126.1(2)°' dir. Diğer taraftan, 2.367[O1...H7C(C7)] ve 2.880Å [O2...H7C(C7)] aralığında değişen birkaç atomlar arası mesafe tüm moleküler geometriyi etkileyebilen yakın temasları gösterir. Yan grupların sterik etkileri özellikle ilginçtir ve muhtemelen yan gruplar daha da büyüdüğünde, daha çarpıcı etkiler beklenebilir (Kılıç et al., 1994; Hökelek et al., 1998). P1 P2 mesafesi 2.967(2)Å olup bu, siklofosfazenler ve çizgisel kısa zincirli fosfazenler için beklenen $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}[\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2]_2$, (III) (Hökelek et al., 1998) ve $\text{Cl}_2\text{PON}=\text{P}-\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Bu}^t-2,4,6)_2$, (IV) (Kılıç et al., 2000) bileşiklerindeki karşılık gelen [2.856(3) ve 3.005(3)Å] değerleri ile karşılaştırılabilir.

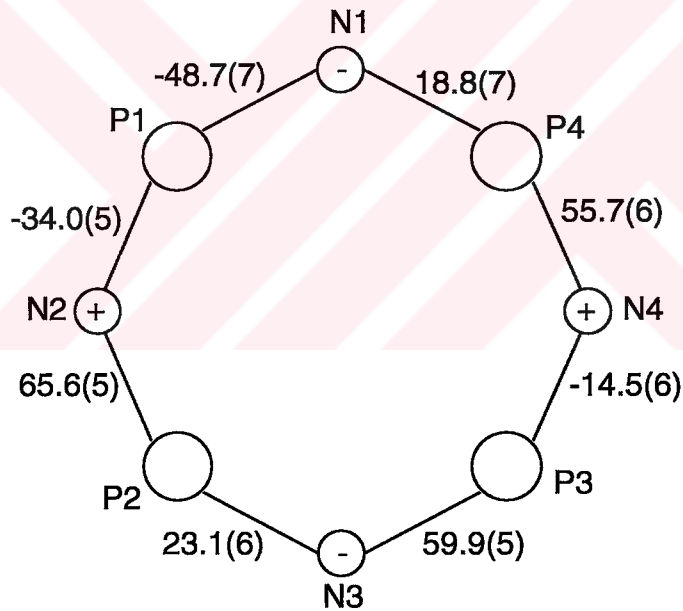
P1-N1-P2 açısı [146.0(2) °], bileşik (III) [134.0(2) °]' dekinden daha büyük, fakat bileşik (IV) [158.0(3) °] ve bileşik (I) [144.5(6) ve 148.0(1)° (Allcock et al., 1985) ve 137.8(2)-144.1(2)° (Belaj, 1993)]' dekilerden daha küçüktür. Değerler aralığı, geçmişte siklotrifosfazenler için bulunandan (118.4-124.6°; Fincham et al., 1986) daha geniştir, fakat siklotetrafosfazenlerde gözlenen açığa (131.0-146.7°; Allcock, 1972, Hökelek & Kılıç, 1990, Hökelek et al., 1996) benzemektedir.



Şekil 7.9. $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{NO}_6\text{P}_2$ kristalinin paket diyagramı.

7.10. C₃₀H₇₆N₂P₄ KRİSTALİ

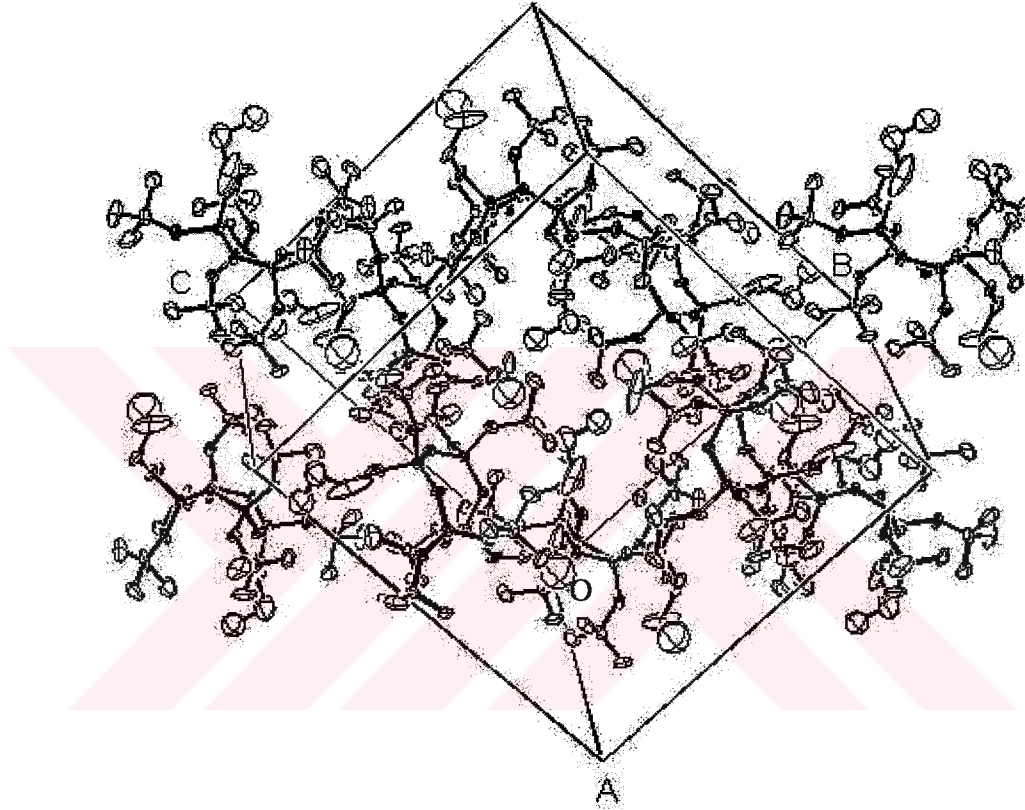
C₃₀H₇₆N₂P₄ bileşiğinin yapı analizi; görel olarak etkilenmiş yan grupların ve aynı zamanda makrosiklik tetrafosfozen halkası üzerindeki sterik ve elektronik faktörlerin etkilerini belirlemek için ele alınmıştır. Yapı, simetri merkezine sahip olmayan, düzlemsel olmayan bot konformasyonundaki siklik tetramerik fosfazen halkası ile iki tane n-propilamino (2,6-trans pozisyonlarında) ve altı tane bulky t-butilamino yan gruplarından oluşmuştur. Dört P atomu aynı düzlemde ve dört N atomu özdeş miktarlarda P atomlarının oluşturdukları düzlemin üzerinde (+) ve altında (-) yer almışlardır [N1 -0.525(6), N2 +0.570(5), N3 -0.608(5) ve N4 0.456(6)Å]. Makrosiklik fosfazen halkasının konformasyonu halka bağlarının burulma açıları ile belirtilmiştir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10. C₃₀H₇₆N₂P₄ kristalinde burulma açılarıyla fosfazen halkasının şekli.

P-N-P bağ açıları 125.4(3)-133.2(4)° [ortalama 129.3(4)°]' dir. Söz konusu açılardan benzer değerleri, [N₄P₄Cl₄(NEt₂)₄] (Hökelek & Kılıç, 1990), [N₄P₄Cl₇(OC₆H₂-2,6-^tBu₂-4-Me)] (Hökelek et al., 1996), [N₄P₄(NC₄H₈O)₆ (NHCH₂CH₃)] (Hökelek et al., 1998a) ve [N₄P₄(NC₅H₁₀)₆(NH₂Et)₂] (Hökelek et al., 1999)' da bulunabilir. N-P-N

bağ açıları $118.7(3)$ - $120.8(3)^\circ$ [ortalama $120.0(3)^\circ$]’ dir. Ortalama makrosiklik halka P-N bağ uzunluğu $1.582(5)\text{\AA}$ ’ dur. Bu, $1.683(5)\text{\AA}$ olarak verilen (Allen et al., 1987) tek P-N bağ uzunluğundan oldukça kısadır. Ortalama eksosiklik bağ uzunluğu $[1.629(6)\text{\AA}]$ $[\text{N}_4\text{P}_4(\text{PrHN})_2(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_6]$ (Öztürk et al., 2001) $[1.668(16)\text{\AA}]$ değeri ile neredeyse aynıdır. Moleküler paketlenme diyagramı Şekil 7.11’ de gösterilmiştir. Dipol-dipol ve Van der Waals etkileşimleri moleküler paketlenmede etkilidirler.



Şekil 7.11. $\text{C}_{30}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{P}_4$ kristalinin paket diyagramı.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

Adam, K. R., Antolovich, M., Baldwin, D. S., Duckworth, P. A., Leong, A. J., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Tasker, P. A. (1993), J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp 1013-1017.

Adam, K. R., Clarkson, C., Leong, A. J., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Powell, H. R., & Smith, S. V., (1994), J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp 2791-2798.

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., (1972), Chem. Rev., 72, 315-356.

Allcock, H. R., (1985), Chem. Eng. News, 18, 22-36.

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., Kim, C., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steiner, W. H. & Spangler, C. W., (1991), Macromolecules, 24, 1000-1010.

Allcock, H. R., Dembek, A. A., Mang, M. N., Riding, G. H., Parvez, M. & Visscher, K. B., (1992a), Inorg. Chem., 31, 2734-2739.

Allcock, H. R. & Kim, C., (1991), Macromolecules, 24, 2846-2851.

Allcock, H. R., Mang, M. N., McDonnel, 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.

Allcock, H. R., Ngo, D. C., Parvez, M. & Visscher, K., (1992b), J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 1687-1699.

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, G. & Taylor, R., (1987), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, pp. S1-19.
- Allcock, H. R., Riding, G. H. & Whittle, R. R., (1984), *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5561-5567.
- Allcock, H. R., Tollefson, N. M., Arcus, R. A. & Whittle, R. R., (1985), *J. Am. Chem. Soc.* 107, 5166-5177.
- Assche, I., Sroka, M., Haemers, A., Hopper, M., Blanot, D., Heijenoort, J., (1991), *Eur. J. Med. Chem.*, 26, 505-515.
- Belaj, F., (1993), *Acta Cryst.* B49, 254-258.
- Bloemink, M. J., Dorenbos, J. P., Heetebrij, R. J., Keppler, B. K., Reedjik, J., Zahn, H., (1994), *Inorg. Chem.*, 33, 1127-1132.
- Bozic, L. T., Matijasic, I., Bocelli, G., Calestani, G., Furlani, A., Scarcia, V. & Papaioannou, A., 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 195-201.
- Bullen, G. J., (1971), *J. Chem. Soc. A*, pp.1450-1453.
- Bullen, G. J. & Tucker, P. A., (1972), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 1651-1658.
- Cameron, D. G., Hudson, H. R., Pianka, M., (1993), *Phosphorus, Sulfur*, 83, 21-37.
- Camirade, A. & Mayoral, J. P., (1994), *Chem. Rev.*, 94, 1183-1213.
- Chernov, V. A., Lytkina, V. B., Sergievskaya, S. I., Kropacheva, A. A., Parshina, V. A. & Svetsitkaya, L. E., (1959). *Farmakol. Toksikol. (Moskow)*, (1960), 22, 365-367; *Chem. Abstr.*, 54, 7900.
- Chia, P. S. K., Ekstrom, A., Liepa, I., Lindoy, L. F., McPartlin, M., Smith, S. V. & Tasker, P. A., (1991), *Aust. J. Chem.*, 44, 737-746.
- Cohen, S., Bano, W. C., Visscher, K. B., Chow, M., Allcock, H. R. & Langer, R., (1990), *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7832-7833.

- Contractor, S. R., Hursthouse, M. B., Shaw, L. S., Shaw, R. A. & Yilmaz, H., (1985), *Acta Cryst.*, B41, 122-131.
- Contractor, S. R., Kılıç, Z. & Shaw, R. A., (1987), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2023-2029.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. & Mena, G., (1992), *Coord. Chem. Rev.*, 119, 67-68.
- D'halluin, G., De Jaeger, R., Chambrette, J. P. & Potin, Ph., (1992), *Macromolecules*, 25, 1254-1258.
- Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. & Tasker, P. A., *Inorg. Chem.*, 21, (1982), 3923-3927.
- Enraf-Nonius (1994). *Cad-4 Express.*, Enraf-Nonius, Delft. The Netherlands.
- Fair, C. K., (1990), *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis.* Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J., (1997), *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L.S. & Shaw, R. A., (1986), *Acta Cryst.*, B42, 462-472.
- Gavranic, M., Kaitner, B. & Mestrovic, E., (1996), *J. Chem. Cryst.*, 26, 23-28.
- Glusker, J. P., Trueblood, K. N., (1972), *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, London, Toronto.
- Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L., Mc Partlin, M. & Tasker, P. A., (1982), *Inorg. Chem.*, 21, 3261-3264.
- Hamilton, D. E., Drago, R. S. & Zombeck, A., (1987), *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 374-379.
- Hazekamp, R., Migchelsen, T. & Vos, A., (1962), *Acta Cryst.*, 15, 539-543.
- Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S. & Kılıç, Z., (2001b), *Anal. Sci.*, 17, 801-802.

- Hökelek, T., Bilge, S., Akduran, N., Kılıç, Z., (2001a), *Cryst. Res. Technol.*, 36, 509- 515.
- Hökelek, T., Kaya, E. E. & Kılıç, Z., (2001), *Acta Cryst.*, E57, 0309-0311.
- Hökelek, T. & Kılıç, Z., (1990), *Acta Cryst.*, C46, 1519-1521.
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S. & Kılıç, Z., (1999c), *Acta Cryst.*, C55, 783-785.
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z. & Yıldız, M., (1996), *Acta Cryst.*, C52, 3243-3246.
- Hökelek, T., Kılıç, Z., & Bilge, S., (1999a), *Acta Cryst.*, C55, 248-250.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Bilge, S., (1999b), *Acta Cryst.*, C55, 381-383.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Dal., H., (1998), *Acta Cryst.*, C54, 523-525.
- Hökelek, T., Kılıç, E., & Kılıç, Z., (1999), *Acta Cryst.*, C55, 983-985.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Kılıç, A., (1994), *Acta Cryst.*, C50, 453-456.
- Hökelek, T., Kılıç, E. & Kılıç, Z., (1998a), *Acta Cryst.*, C54, 1295-1297.
- Huizen, A. A. van der, (1984), *Aziridinyl Cyclophosphazenes, Syntheses, Structure and cytostatic Activity*, Ph. D. Thesis, Univ. Of Groningen, The Netherlands.
- International Tables for X-ray Crystallography, (1968), Vol III, The Kynoch Press, Birmingham, England (Present Distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- International Tables for X-ray Crystallography, (1974), Vol IV, The Kynoch Press, Birmingham, England (Present Distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- Jagodica, V., (1960), *Chem. Ber.*, 93, 2308-2313.
- Kaitner, B. & Pavlovic, G., (1996), *Acta Cryst.*, C52, 2573-2575.

- Katti, K. V. & Krishnamurty, S. S., (1985), J. Chem. Soc. Dalton Trans. pp. 285-289.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M., (1996), Heteroatom Chem., 7, 249-256.
- Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z. & Hökelek, T., (2000), J. Mol. Struct., 516, 255-262.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Kılıç, E. & Nazır, H., (1989), Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 19, 453-467.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Kılıç, A., Mor, S., Ercan, F., Hökelek, T. & Ülkü, D., (1994), Heteroatom Chem, 5, 349-357.
- Kılıç, Z., Kılıç, E. & Shaw, R. A., (1991), Phosphorus Sulfur Silicon, 56, 157-164.
- Krishnamurty, S. S. & Woods, M., (1987), Annu. Rep., NMR Spectrosc., 19, 175-320.
- Kubono, K., Asaka, N., Isoda, S., Kobayashi, T. & Taga, T., (1994), Acta Cryst., C50, 324-326.
- Kuemmerle, H. P., Murakawa, T., Sakamoto, H., Sato, N., Konishi, T., Santis, D. E., (1985), Int. J. Clinical Phar. Therapy and Toxicology, 23, 521-528.
- Lavielle, G., Hautefaye, P., Schaeffer, C., Boutin, J. A., Cudennec, C. A., Pierre, A., (1981), J. Med. Chem., 34, 1998-2003.
- Lindoy, L. F., Skelton, B. W., Smith, S. V. & White, A. H., (1993a), Aust. J. Chem., 46, 363-375.
- Lindoy, L. F., (1997), Pure Appl. Chem., 69, 2179-2186.
- Liu, X. L., Zhou, Y., Li, W. Z., Fan, Z. & Miao, F. M., (1995), Acta Cryst., C51, 2350-2352.
- Manners, I., (1996), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1602-1621.
- Ochocki, J., Zurowska, B., Mrozinski, J., Kooijman, H., Spek, A. L., Reedjik, J., (1998), Eur. J. Inorg. Chem., 169-175.

Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R., (1995), *Macromolecules*, 28, 6188-6197.

Öztürk, L., Hökelek, T., Işıklan, M. & Kılıç, Z., (2001), *Acta Cryst.*, C57, 1228-1230.

Shaw, R. A., (1980), *Pure Appl. Chem.*, 52, 1063-1097.

Sheldrick, G. M., (1990), *Acta Cryst.* A46, 467-473.

Sheldrick, G. M., (1997), SHELXS and SHELXL, University of Göttingen, Germany.

Sigel, H., Massoud, S., S. & Corfu, N. A., (1994), *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 2958-2971.

Stout, G. H. & Jensen, L. H., (1989), *X-ray structure determination*, John Wiley & Sons Inc., New York.

Wagner, A. J. & Vos, A., (1968), *Acta Cryst.*, B24, 707-713.

Yıldız, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T., (1998), *J. Mol. Struct.*, 1998, 441, 1-10.

Yokota, Y., Murakawa, T., Nishida, M., (1981), *Antibiotics*, 34(7), 876-883.

Zygmunt, J., (1985), *Tetrahedron*, 41, 4979-4982.

Crystal Structure of 1,5-Di[*N*-2-oxyphenyl-salicylidene]-3-oxapentane

Tuncer HÖKELEK,*† Nurcan AKDURAN,* Mustafa YILDIZ,** and Zeynel KILIÇ**

*Hacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey

**Ankara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan-Ankara, Turkey

(Received October 1, 1999; Accepted February 4, 2000)

2-Hydroxy Schiff base ligands are of interest mainly due to the existence of (O—H...N and O—H...N) type hydrogen bonds and tautomerism between phenol-imine and *keto*-amine forms.¹⁻³ In these types of ligands, short hydrogen bonds are observed between the 2-hydroxy group and the imine nitrogen atom. In

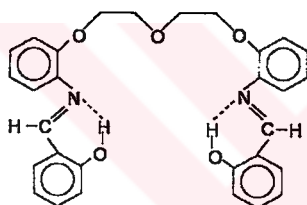


Fig. 1 Chemical diagram.

Table 1 Crystal and experimental data

Formula:	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₅
Formula weight:	496.57
Crystal system:	monoclinic
Space group:	P2 ₁ Z = 2
a =	15.336(1) Å
b =	5.735(1) Å
c =	15.679(2) Å
β =	110.91(2)°
V =	1288.0(3) Å ³
D _x =	1.28 g/cm ³
μ(Cu Kα) =	0.67 mm ⁻¹
T =	293 K
Orange	
Crystal size:	0.20 × 0.25 × 0.30 mm
λ(Cu Kα) =	1.54184 Å
R =	0.034 wR = 0.035
No. of reflections measured =	2764
No. of reflections used =	1823
[F > 3.0σ(F)]	
No. of parameters =	342
Goodness-of-fit =	0.98
(Δ/σ) _{max} =	0.02
(Δρ) _{max} =	0.10
(Δρ) _{min} =	-0.07
2θ _{max} =	148.7°
Measurements:	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Program system:	CAD-4 EXPRESS Software
Structure determination:	MolEN
Refinement:	Full matrix least-squares

some instances, the hydrogen from the phenol group is completely transferred to the imine nitrogen.^{4,5} The hydrogen bond type depends neither on the stereochemistry of the molecule nor on the sort of the substituent to the imine atom, but on the kind of aldehyde used.⁵ The title ligand was prepared from a mixture of diethylene glycol bis(2-aminophenyl ether) (1.00 g, 0.0035 mol) and THF (100 mL) solution of salicylaldehyde (0.85 g, 0.007 mol). After the evaporation of THF, the residue was crystallized from CHCl₃:hexane (3:1).

The results of X-ray structure determination are given in Tables 1–3. The title molecule (Fig. 2) contains short

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	B _{eq} /Å ²
O1	0.1178(2)	0.3468(5)	0.7000(2)	0.0762(6)
O2	0.3685(1)	0.4921(5)	0.7950(1)	0.0677(6)
O3	0.4001(1)	0.2553(5)	0.9846(1)	0.0715(6)
O4	0.2163(1)	0.1083(5)	0.9830(1)	0.0699(6)
O5	0.3180(2)	0.0627(6)	1.2160(2)	0.0899(7)
N1	0.2172(2)	0.6849(6)	0.6738(2)	0.0605(7)
N2	0.1969(2)	-0.1915(6)	1.1003(2)	0.0539(6)
C1	0.0422(2)	0.4794(7)	0.6561(2)	0.0568(8)
C2	-0.0461(2)	0.3949(7)	0.6465(2)	0.0696(9)
C3	-0.1241(2)	0.5254(8)	0.6015(2)	0.0735(9)
C4	-0.1168(2)	0.7405(8)	0.5659(2)	0.0700(9)
C5	-0.0301(2)	0.8264(7)	0.5755(2)	0.0628(8)
C6	0.0504(2)	0.6988(6)	0.6216(2)	0.0524(7)
C7	0.1410(2)	0.7981(7)	0.6341(2)	0.0592(8)
C8	0.3054(2)	0.7831(7)	0.6843(2)	0.0605(8)
C9	0.3177(2)	0.9727(8)	0.6354(2)	0.0799(9)
C10	0.4054(2)	1.0534(9)	0.6457(2)	0.0875(9)
C11	0.4822(2)	0.9426(9)	0.7046(2)	0.0837(9)
C12	0.4726(2)	0.7555(9)	0.7550(2)	0.0748(9)
C13	0.3843(2)	0.6730(7)	0.7460(2)	0.0612(8)
C14	0.4493(2)	0.3774(8)	0.8579(2)	0.0723(9)
C15	0.4179(2)	0.1862(8)	0.9055(2)	0.0729(9)
C16	0.3207(2)	0.3996(7)	0.9695(2)	0.0697(9)
C17	0.2297(2)	0.2786(7)	0.9211(2)	0.0652(8)
C18	0.1440(2)	-0.0444(7)	0.9485(2)	0.0574(8)
C19	0.0813(2)	-0.0392(7)	0.8586(2)	0.0629(8)
C20	0.0106(2)	-0.2029(8)	0.8309(2)	0.0652(8)
C21	0.0005(2)	-0.3657(8)	0.8894(2)	0.0681(9)
C22	0.0617(2)	-0.3696(7)	0.9799(2)	0.0616(8)
C23	0.1341(2)	-0.2098(7)	1.0097(2)	0.0530(7)
C24	0.2060(2)	-0.3445(7)	1.1622(2)	0.0584(8)
C25	0.2679(2)	-0.3055(7)	1.2550(2)	0.0559(8)
C26	0.2758(2)	-0.4635(9)	1.3229(2)	0.0799(9)
C27	0.3343(2)	-0.429(1)	1.4120(2)	0.0875(9)
C28	0.3874(2)	-0.2314(9)	1.4326(2)	0.0849(9)
C29	0.3817(3)	-0.0687(9)	1.3680(2)	0.0849(9)
C30	0.3221(2)	-0.1014(7)	1.2778(2)	0.0663(9)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$$

† To whom correspondence should be addressed.

Table 3 Bond distances (Å) and angles (°)

O2-C13	1.364(5)	O5-C30	1.335(5)
O2-C14	1.438(4)	N1-C7	1.288(4)
O3-C15	1.417(5)	N1-C8	1.421(4)
O3-C16	1.420(4)	N2-C23	1.408(3)
O4-C17	1.442(5)	N2-C24	1.277(4)
O4-C18	1.364(4)	C1-O1	1.349(4)
C13-O2-C14	116.8(3)	C7-N1-C8	121.3(3)
C15-O3-C16	116.0(2)	C23-N2-C24	124.3(3)
C17-O4-C18	117.3(2)		

intramolecular O-H...N hydrogen bonds [O1-H1 0.864(4), H1...N1 1.865(3), N1...O1 2.587(4) and O5-H5 1.056(3), H5...N2 1.603(4), N2...O5 2.542(4) Å], which means that the compound is in phenol-imine form as in 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane¹ [O-H 1.154(3), H...N 1.488(3), O...N 2.578(3) Å]. The C=N imine bonds and C-N-C bond angles can be compared with 1.270(3) Å and 123.5(2)° values in 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane.¹ The H atoms were calculated geometrically, 0.95 Å from the corresponding atoms and refined using a riding model, while the H1 and H5 positions were found from difference synthesis and were refined isotropically.

References

1. M. Yıldız, Z. Kılıç, and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **1998**,

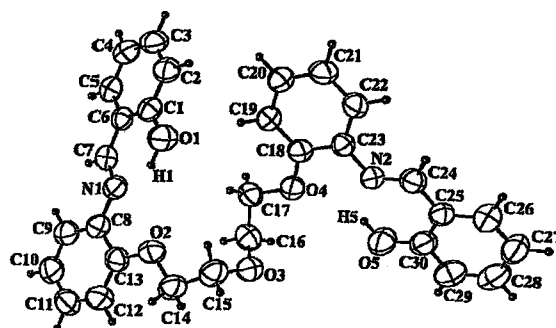


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

- 441, 1.
2. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, and G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *119*, 67.
3. S. R. Salman, S. H. Shawkat, and G. M. Al-Obaidi, *Can. J. Spectrosc.*, **1990**, *35*, 25.
4. M. Gavranic, B. Kaitner, and E. Mestrovic, *J. Chem. Cryst.*, **1996**, *26*, 23.
5. B. Kaitner and G. Pavlovic, *Acta Crystallogr.*, **1996**, *C52*, 2573.

Instrumental Achievements

Crystal Structure of 2,6-Dioxa-14,18-diazatricyclo[18,4,0,0^{7,12}]-tetracos-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene

Tuncer HÖKELEK,^{*†} Nurcan AKDURAN,^{*} Elif Ece KAYA,^{**} and Zeynel KILIÇ^{**}

^{*}Department of Physics, Hacettepe University, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey

^{**}Department of Chemistry, Ankara University, 06100 Tandoğan-Ankara, Turkey

(Received December 2, 1999; Accepted April 28, 2000)

Macrocyclic multidentate N₂O₂ donor-type ligands have been investigated previously as potential metal-ion-selective reagents.^{1,2} A series of these investigations have involved the synthetic, thermodynamic and structural properties of selective complex formation of a number of transition metal ions.³ There are only a few reports about the structures of the free macrocyclic multidentate N₂O₂ and N₂O₃ donor-type ligands.⁴⁻⁶

The title compound was prepared from the reduction of the reaction product of 1,5-bis(2-formylphenyl)-1,5-dioxapentane (2.84 g, 0.01 mol) and 1,3-diaminopropane (0.74 g, 0.01 mol) by NaBH₄ (2.00 g, 0.05 mol) in THF-MeOH mixture (1:1). The residue was dissolved in CHCl₃-light petroleum (1:1) and set

aside for crystallization at ambient temperature [m.p. 91°C and yield 1.4 g (49%)].

The structure determination was carried out in order to estimate the relative macrocyclic ring hole size of the molecule. The intramolecular distances N1--O1 4.057(3) and N2--O2 5.058(3) Å may reflect the size of the hole of the macrocyclic ring. When only the N and O atoms are taken into account, the mean N--O distance is 4.558(3) Å. A least-squares plane defined by O1, O2, N1 and N2 has maximum deviations to either side of the plane of 0.338(2) (O1), -0.310(2) (O2), 0.383(2) (N1) and -0.412(2) (N2). The relative macrocyclic inner-hole size, estimated as twice the mean distance of the donor atoms from their centroid, is approximately 1.57 Å, using the 'modified covalent radii' of the N sp² (0.66 Å) and O sp³ (0.76 Å) atoms as in the literature method.² There is an intramolecular hydrogen bond between N1 and N2 atoms [N--N

Table 1 Crystal and experimental data

Formula: C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	
Formula weight = 326.44	
Crystal system: monoclinic	
Space group: P2 ₁ /a	Z = 4
a = 9.593(1) Å	
b = 18.143(1) Å	
c = 10.581(1) Å	
β = 95.23(1)°	
V = 1834.0(1) Å ³	
D _x = 1.182 g/cm ³	
D _m = 1.165 g/cm ³	
μ(Cu Kα) = 0.57 mm ⁻¹	
T = 293 K	
F(0 0 0) = 704	
Colorless	
Crystal size: 0.20 × 0.25 × 0.30 mm	
λ(Cu Kα) = 1.54184 Å	
2θ _{max} = 148.7°	
R = 0.041	
wR = 0.048	
(Δσ) _{max} = 0.01	
(Δρ) _{max} = 0.16 e Å ⁻³	
(Δρ) _{min} = -0.13 e Å ⁻³	
No. of reflections used = 2252	
No. of parameters = 301	
Goodness-of-fit = 0.94	
Measurements: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	
Program system: CAD-4 EXPRESS software	
Structure determination: MolEN	
Treatment of hydrogen atoms: difference synthesis and geometric calculation	
Refinement: full matrix	

[†] To whom correspondence should be addressed.

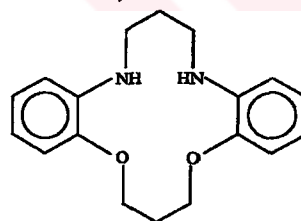


Fig. 1 Chemical structure.

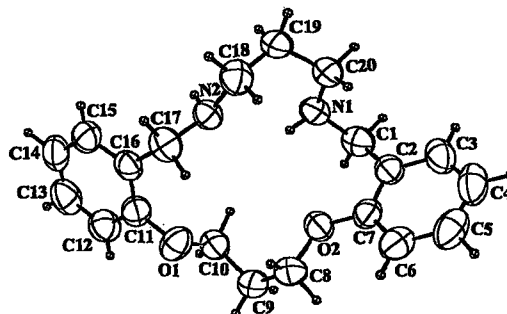


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 20% probability level.

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{\AA}^2$
C1	0.6585(2)	0.1741(1)	0.6298(2)	5.20(5)
C2	0.7842(2)	0.1376(1)	0.6978(2)	4.48(4)
C3	0.7791(3)	0.1122(1)	0.8204(2)	5.45(5)
C4	0.8899(3)	0.0765(2)	0.8852(2)	6.42(6)
C5	1.0103(3)	0.0662(2)	0.8287(3)	6.88(7)
C6	1.0200(3)	0.0912(2)	0.7065(3)	6.29(6)
C7	0.9075(2)	0.1264(1)	0.6417(2)	4.86(5)
C8	0.9199(2)	0.0999(1)	0.4240(2)	5.17(5)
C9	0.9478(2)	0.1381(2)	0.3031(2)	5.89(6)
C10	0.8289(2)	0.1836(1)	0.2439(2)	5.51(5)
C11	0.6092(2)	0.1556(1)	0.1240(2)	4.39(4)
C12	0.6053(1)	0.2213(1)	0.0569(2)	5.47(5)
C13	0.4984(3)	0.2335(2)	-0.0373(2)	6.58(6)
C14	0.3942(3)	0.1832(2)	-0.0625(2)	7.10(7)
C15	0.3964(3)	0.1194(2)	0.0077(2)	6.08(6)
C16	0.5025(2)	0.1034(1)	0.1018(2)	4.58(4)
C17	0.5031(2)	0.0341(1)	0.1791(2)	5.22(5)
C18	0.3430(2)	0.0793(1)	0.3284(2)	5.02(5)
C19	0.3264(2)	0.0945(1)	0.4667(2)	5.19(5)
C20	0.4266(2)	0.1502(1)	0.5299(2)	5.45(5)
N1	0.5675(2)	0.12089(9)	0.5591(2)	4.30(4)
N2	0.4745(2)	0.0422(1)	0.3119(2)	4.55(4)
O1	0.7148(2)	0.13482(9)	0.2125(1)	5.45(3)
O2	0.9200(2)	0.15411(9)	0.5215(2)	5.92(4)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j).$$

3.041(3) and H2...N1 2.40(2) Å]. The configuration of the macrocyclic ring is given by the torsion angles (Table 4).

The positions of H51, H61, H121, H141 and H151 atoms were calculated geometrically 0.95 Å from the corresponding atoms, and a riding model was used in the refinement process. The remaining ones were obtained from the difference map and refined isotropically.

References

1. L. F. Lindoy, in "Process in Macrocyclic Chemistry", 1987, Vol. 3, Wiley, New York, 53.

Table 3 Bond distances (Å) and angles (°)

C1-C2	1.500 (3)	C11-C16	1.398 (3)
C7-C2	1.387 (3)	C16-C17	1.500 (3)
C7-O2	1.383 (3)	C17-N2	1.464 (3)
O2-C8	1.425 (3)	N2-C18	1.453 (3)
C8-C9	1.501 (4)	C18-C19	1.512 (3)
C9-C10	1.498 (3)	C19-C20	1.509 (3)
C10-O1	1.424 (3)	C20-N1	1.459 (3)
O1-C11	1.386 (2)	N1-C1	1.460 (3)
C9-C10-O1	107.1(2)	C1-N1-C20	111.5(2)
C16-C11-O1	114.4(2)	C12-C11-O1	124.9(2)
C11-O1-C10	119.6(2)	C19-C20-N1	112.9(2)
O2-C8-C9	108.1(2)	C7-C2-C1	122.7(2)
C18-C19-C20	115.6(2)	C2-C1-N1	111.8(2)
C17-C16-C11	120.6(2)	O2-C7-C2	119.3(2)
C6-C7-O2	119.7(2)	C18-N2-C17	113.8(2)
N2-C17-C16	116.6(2)	C8-C9-C10	115.0(2)
C7-O2-C8	114.8(2)	N2-C18-C19	111.7(2)

Table 4 Torsion angles (°)

C11-O1-C10-C9	-159.9(2)	C1-N1-C20-C19	-175.2(2)
O1-C10-C9-C8	-62.0(3)	N1-C20-C19-C18	-75.5(3)
C10-C9-C8-O2	-72.5(3)	C20-C19-C18-N2	67.5(3)
C9-C8-O2-C7	-174.7(2)	C19-C18-N2-C17	-173.1(2)
C2-C1-N1-C20	160.6(2)	C18-N2-C17-C16	55.5(3)

2. K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4645.
3. K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, and M. P. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1641.
4. P. S. K. Chia, A. Ekstrom, I. Liepa, L. F. Lindoy, M. McPartlin, S. V. Smith, and P. A. Tasker, *Aust. J. Chem.*, **1991**, *44*, 737.
5. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 248.
6. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 381.

Instrumental Achievements

Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21,27-Dodecahydro-2,5,8-trioxa-16,20-diazatetracyclo[20.4.1.^{16,20}0.0^{9,14}]heptacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene

Tuncer HÖKELEK,*† Nurcan AKDURAN,* Selen BİLGE,** and Zeynel KILIÇ**

*Hacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey

**Ankara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

(Received April 27, 2000; Accepted October 30, 2000)

Macrocyclic multidentate ligands have been examined extensively as potential transition-metal ion selective reagents.¹ Alkaline, alkaline earth and transition-metal ion recognition with particular metal-ion binding applications are of fundamental importance to broad areas of inorganic and coordination chemistry and biochemistry.²

The title compound was prepared from the reduction of diimine-crown compound³ (2.0 g, 5.7 mmol) with borax (1.2 g, 30.0 mmol) and sodium borohydride (1.2 g, 31.0 mmol) in dry methanol (300 ml) and the reaction of the resulting product with formaldehyde (0.18 g, 6.0 mmol) in benzene (50 ml) at 333 K. The compound was crystallized from THF (mp 484 K).

The results of X-ray structure determination are given in Tables 1–3. The hydrogen atoms were located by a difference

Fourier synthesis and geometrical calculation, parameters of 7 hydrogen atoms (out of 16) being also refined.

The title molecule (Fig. 2) consists of a macrocyclic ring containing three etheric oxygens and two nitrogens, where the nitrogen atoms are linked together by a bridging $-\text{CH}_2-$ group. The $-\text{CH}_2-$ bridging causes a six-membered ring to form, leading to a bicyclic ring, this is similar to results for cryptand ligands. In the crystal, the molecule has a mirror plane passing through O2, C10 and C12. The ligand cavity plays an important role in the complexation and metal-ion selectivity. The intramolecular C10–O2 [4.145(8)], C12–O2 [5.996(5)], N1–O1 [3.176(5)] and N1–O2 [4.436(6) Å] distances may indicate the hole size of the macrocyclic ring. The relative macrocyclic inner-hole size,⁴ estimated as 1.63 Å. As expected, the calculated inner-hole size for a bicyclic macro-ring is

Table 1 Crystal and experimental data

Formula:	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$
Formula weight:	368.48
Crystal system:	orthorhombic
Space group:	Cmc2_1
a :	15.284(1) Å
b :	13.855(1) Å
c :	9.390(1) Å
V :	1988.5(3) Å ³
D_x :	1.231 g/cm ³
μ (Cu K_α):	0.62 mm ⁻¹
T :	293 K
Colorless	
Crystal size:	0.20 × 0.25 × 0.30 mm
λ (Cu K_α):	1.54184 Å
R :	0.056
wR :	0.062
No. of reflections measured:	1124
No. of reflections used:	841
$[F > 3.0 \sigma(F)]$	
No. of parameters:	151
Goodness-of-fit:	1.11
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$:	0.03
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$:	0.31 e Å ⁻³
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$:	-0.17 e Å ⁻³
$2\theta_{\text{max}}$:	148.7°
Measurements:	Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Program system:	CAD-4 EXPRESS Software
Structure determination:	MOLLEN
Refinement:	full-matrix least-squares

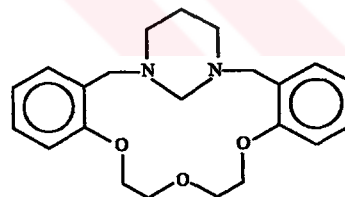


Fig. 1 Chemical diagram.

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}/\text{Å}^2$
O1	0.3397(2)	0.3997(2)	0.5455(4)	4.27(6)
O2	0.500	0.4695(3)	0.6473(5)	4.6(1)
N1	0.4213(2)	0.2740(3)	0.2958(4)	3.50(7)
C1	0.4231(4)	0.4681(4)	0.7324(6)	5.1(1)
C2	0.3453(3)	0.4822(4)	0.6366(6)	4.7(1)
C3	0.2691(3)	0.3935(3)	0.4550(6)	3.83(9)
C4	0.2021(3)	0.4612(4)	0.4501(6)	4.4(1)
C5	0.1336(3)	0.4460(4)	0.3545(8)	5.5(1)
C6	0.1305(3)	0.3676(4)	0.2705(7)	5.2(1)
C7	0.1989(3)	0.3008(4)	0.2756(6)	4.5(1)
C8	0.2693(3)	0.3122(3)	0.3665(5)	3.74(9)
C9	0.3431(3)	0.2412(3)	0.3738(6)	4.22(9)
C10	0.500	0.2378(4)	0.3681(8)	3.9(1)
C11	0.4184(3)	0.2460(4)	0.1482(5)	4.5(1)
C12	0.500	0.2797(6)	0.0735(7)	4.5(2)

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j).$$

† To whom correspondence should be addressed.

Table 3 Bond distances (Å) and angles (°)

N1-C11	1.439(6)	C9-C8	1.497(6)
N1-C9	1.474(6)	O1-C2	1.430(6)
N1-C10	1.470(5)	C1-O2	1.421(6)
C11-C12	1.505(6)	C1-C2	1.504(7)
C3-O1	1.376(6)		
C11-N1-C9	111.8(4)	C3-O1-C2	117.8(3)
C11-N1-C10	112.2(4)	C3-C8-C9	120.2(4)
C9-N1-C10	109.2(4)	N1-C10-N1'	109.9(4)
N1-C11-C12	109.8(4)	C1-O2-C1'	111.6(4)
O1-C3-C8	114.5(4)	O2-C1-C2	108.4(4)
N1-C9-C8	112.6(4)	O1-C2-C1	107.5(4)

smaller than the values (1.87 and 2.15 Å) calculated for monocyclic diaza-crown compound.⁵

The nitrogen atom has a pyramidal configuration around it.

References

1. L. F. Lindoy, B. W. Skelton, S. V. Smith, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1993**, *46*, 363.
2. L. F. Lindoy, *Pure Appl. Chem.*, **1997**, *69*, 2179.
3. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 248.
4. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 381.
5. T. Hökelek, N. Akduran, S. Bilge, and Z. Kılıç, *Anal. Sci.*, (submitted for publication).

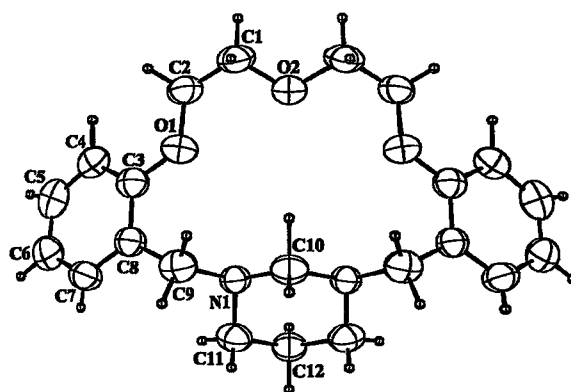


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Instrumental Achievements

Crystal Structure of 3,4,6,7,15,16,17,18,19,20,21-Undecahydro-2,5,6-trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene

Tuncer HÖKELEK,*† Nurcan AKDURAN,* Selen BİLGE,** and Zeynel KILIÇ**

*Hacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey

**Ankara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

(Received December 25, 2000; Accepted February 15, 2001)

A large number of macrocyclic Schiff-base ligands involving the synthetic, thermodynamic and/or structural properties of complex formation of a range of transition metal ions¹ were investigated previously as potential metal-ion-selective reagents.² Since the title compound has two N- and three O-donor atoms in the macrocyclic ring, it may be a potential metal-ion-selective reagent for transition, alkaline and alkaline earth metal ions.

The title compound was prepared from the reduction of a diimine-crown compound³ (2.0 g, 5.7 mmol) with borax (1.2 g, 30.0 mmol) and sodium borohydride (1.2 g, 31.0 mmol) in dry methanol (300 ml). The mixture was refluxed for 4 h. Later, methanol was evaporated and the residue was extracted with diethylether.

The organic layer was dried with magnesium sulfate, evaporated and crystallized from diethylether (mp 357 K). The

results of an X-ray structure determination are given in Tables 1–3. The hydrogen atoms were located by a difference Fourier synthesis and a geometrical calculation, with the parameters of 16 hydrogen atoms (out of 56) also being refined.

The crystal has two molecules (Fig. 2) in an asymmetric unit. The conformations of the two independent molecules in the asymmetric unit are not considerably different from each other. The ligand cavity plays an important role in the complexation and metal-ion selectivity. The intramolecular C19–O2 [5.658(5)], N1–O1 [5.591(6)], N1–O2 [4.829(6)], N2–O2 [4.059(6)], N2–O3 [4.737(5) Å] (molecule A) and C40–O5 [4.666(6)], N3–O5 [4.198(5)], N3–O6 [4.891(5)], N4–O4 [6.534(6)], N4–O5 [5.898(5) Å] (molecule B) distances may indicate the hole sizes of the macrocyclic rings. The relative macrocyclic inner-hole sizes, estimated as being twice the mean

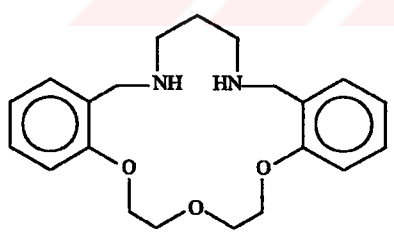


Fig. 1 Chemical diagram.

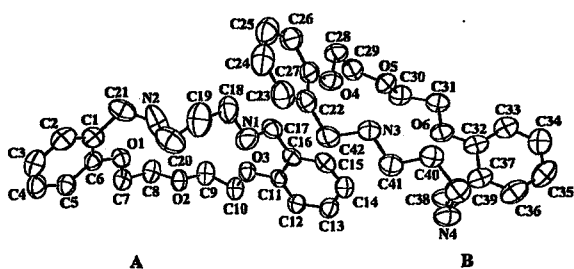


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with the atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 1 Crystal and experimental data

Formula: C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃
Formula weight = 356.47
Crystal system: monoclinic
Space group: P2 ₁ Z = 4
a = 14.633(1) Å
b = 8.586(2) Å
c = 15.621(1) Å
β = 94.80(1)°
V = 1955.71(4) Å ³
D _x = 1.211 g/cm ³
μ(Cu Kα) = 0.61 mm ⁻¹
T = 293 K
Colorless
Crystal size: 0.20 × 0.25 × 0.30 mm
λ(Cu Kα) = 1.54184 Å
R = 0.045 wR = 0.049
No. of reflections measured = 3849
No. of reflections used = 2542
[F > 3.0 σ(F)]
No. of parameters = 532
Goodness-of-fit = 0.71
(Δ/σ) _{max} = 0.01
(Δρ) _{max} = 0.17
(Δρ) _{min} = -0.06
2θ _{max} = 148.7°
Measurements: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Program system: CAD-4 EXPRESS Software
Structure determination: MolEN
Refinement: full matrix least-squares

† To whom correspondence should be addressed.

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{\AA}^2$
O1	0.9072(2)	0.234	1.1491(2)	4.25(7)
O2	0.9472(2)	0.1521(4)	0.9788(2)	4.14(6)
O3	0.8769(2)	0.3024(4)	0.8167(2)	4.20(7)
O4	0.5678(2)	0.7890(4)	0.7064(2)	4.69(7)
O5	0.5479(2)	0.6540(4)	0.5396(2)	4.39(7)
O6	0.6467(2)	0.7360(4)	0.3917(2)	4.81(7)
N1	0.7683(3)	0.5918(7)	0.8686(3)	6.4(1)
N2	0.7781(4)	0.4584(7)	1.0849(3)	9.2(1)
N3	0.6644(2)	1.0618(6)	0.6494(2)	4.83(9)
N4	0.8368(3)	1.0715(6)	0.4312(3)	5.4(1)
C1	0.8496(3)	0.4262(6)	1.2369(3)	4.4(1)
C2	0.8594(3)	0.5175(7)	1.3095(3)	5.3(1)
C3	0.9356(4)	0.5070(7)	1.3677(3)	5.5(1)
C4	1.0034(4)	0.4037(7)	1.3539(3)	5.2(1)
C5	0.9972(3)	0.3095(6)	1.2813(3)	4.4(1)
C6	0.9205(3)	0.3221(6)	1.2231(3)	3.87(9)
C7	0.9761(3)	0.1253(6)	1.1304(3)	4.4(1)
C8	0.9449(4)	0.0470(6)	1.0477(3)	4.8(1)
C9	0.9205(4)	0.0776(6)	0.9006(3)	5.1(1)
C10	0.9407(3)	0.1763(6)	0.8257(3)	4.6(1)
C11	0.8724(3)	0.3850(6)	0.7404(2)	3.56(9)
C12	0.9337(3)	0.3663(6)	0.6788(3)	4.1(1)
C13	0.9220(3)	0.4526(7)	0.6033(3)	4.7(1)
C14	0.8505(3)	0.5547(7)	0.5897(3)	4.8(1)
C15	0.7932(3)	0.5735(6)	0.6524(3)	4.5(1)
C16	0.8001(3)	0.4908(6)	0.7291(3)	3.9(1)
C17	0.7327(3)	0.5113(7)	0.7945(3)	5.0(1)
C18	0.6997(4)	0.6201(8)	0.9292(3)	6.8(1)
C19	0.7357(5)	0.6985(8)	1.0069(4)	8.3(2)
C20	0.8069(4)	0.6151(9)	1.0626(5)	8.7(2)
C21	0.7640(3)	0.4315(8)	1.1742(4)	6.5(1)
C22	0.6247(3)	0.9936(6)	0.7950(3)	4.5(1)
C23	0.6184(4)	1.0804(7)	0.8673(3)	6.0(1)
C24	0.5494(4)	1.0640(8)	0.9214(3)	6.6(1)
C25	0.4827(4)	0.9536(8)	0.9023(3)	6.4(1)
C26	0.4872(3)	0.8620(7)	0.8292(3)	5.5(1)
C27	0.5568(3)	0.8803(6)	0.7778(3)	4.3(1)
C28	0.4980(3)	0.6782(6)	0.6819(3)	5.0(1)
C29	0.5314(3)	0.5735(6)	0.6149(3)	5.1(1)
C30	0.5734(3)	0.5525(6)	0.4754(3)	5.0(1)
C31	0.5717(3)	0.6335(6)	0.3905(3)	4.8(1)
C32	0.6585(3)	0.8174(6)	0.3184(3)	4.4(1)
C33	0.5981(3)	0.8114(7)	0.2447(3)	5.2(1)
C34	0.6157(4)	0.8982(7)	0.1728(3)	5.9(1)
C35	0.6933(4)	0.9884(7)	0.1753(3)	6.3(1)
C36	0.7525(4)	0.9940(7)	0.2483(3)	6.2(1)
C37	0.7380(3)	0.9117(6)	0.3199(3)	4.6(1)
C38	0.8048(3)	0.9185(6)	0.4000(4)	5.7(1)
C39	0.7628(3)	1.1810(6)	0.4423(3)	5.3(1)
C40	0.6958(3)	1.1284(6)	0.5047(3)	4.8(1)
C41	0.7362(3)	1.0983(7)	0.5933(3)	5.1(1)
C42	0.7004(3)	1.0152(6)	0.7361(3)	4.9(1)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j).$$

Table 3 Bond distances (Å) and angles (°)

O1-C6	1.379(5)	N1-C17	1.409(6)
O1-C7	1.424(5)	N1-C18	1.456(7)
O2-C8	1.408(5)	N2-C20	1.460(9)
O2-C9	1.405(5)	N2-C21	1.447(8)
O3-C10	1.429(6)	N3-C41	1.458(6)
O3-C11	1.384(5)	N3-C42	1.467(6)
O4-C27	1.383(6)	N4-C38	1.464(7)
O4-C28	1.425(6)	N4-C39	1.455(7)
O5-C29	1.403(6)	O6-C31	1.406(6)
O5-C30	1.402(6)	O6-C32	1.364(6)
C6-O1-C7	118.6(3)	C31-O6-C32	117.6(3)
C8-O2-C9	110.5(4)	C17-N1-C18	112.8(4)
C10-O3-C11	117.1(3)	C20-N2-C21	116.4(5)
C27-O4-C28	117.8(3)	C41-N3-C42	113.1(3)
C29-O5-C30	111.6(4)	C38-N4-C39	113.6(4)

distance of the donor atoms from their centroid, are approximately 1.87 (molecule A) and 2.15 Å (molecule B), using the "modified covalent radii" of the N sp^2 (0.66 Å) and O sp^3 (0.76 Å) atoms, as in a literature method.⁴ The calculated inner-hole sizes are smaller than the value 2.53 Å given for a diaza-crown compound.⁵

The multidentate macrocyclic ligand contains intramolecular hydrogen bonds [N2-H2 0.88, H2...O1 2.78 and N3-H3 0.87(4), H3...O4 2.29(4) Å], which may be effective on the macrocyclic inner-hole sizes.

References

1. D. E. Fenton, B. P. Murphy, A. J. Leong, L. F. Lindoy, A. Bashall, and M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2543.
2. L. F. Lindoy, B. W. Skelton, S. V. Smith, and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1993**, *46*, 363.
3. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 248.
4. K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4645.
5. T. Hökelek, Z. Kılıç, and S. Bilge, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 381.

<i>Cryst. Res. Technol.</i>	36	2001	4-5	509-515
-----------------------------	----	------	-----	---------

T. HÖKELEK, S. BİLGE*, N. AKDURAN, Z. KILIÇ*

Hacettepe University, Department of Physics, Beytepe-Ankara, Turkey

*Ankara University, Department of Chemistry, Tandoğan-Ankara, Turkey

Crystal Structure of 15,21-Bis(diethoxyphosphinoyl)- 2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo- [20.4.0.0^{3,14}] hexacosa- 9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-Ethylphosphonic Acid-Water (1/1/1)

The title compound ($C_{31}H_{55}N_2O_{13}P_3$) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=12.676(4)$ Å, $b=13.733(3)$ Å, $c=14.042(2)$ Å, $\alpha=67.94(4)^\circ$, $\beta=77.15(4)^\circ$, $\gamma=61.95(4)^\circ$, $V=1996.2(8)$ Å³, $Z=2$, $D_x=1.259$ g.cm⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares method ($R=0.055$). The macrocyclic ligand is an 18-membered lariat ether containing two N and three ethereal O atoms and two phosphonate side groups. The title compound consists of the macrocyclic ligand, one ethyl phosphonic acid and one water molecule, as a whole. In the macrocyclic ring, the mean N...O distance is 5.481(6) Å. The relative macrocyclic inner hole size, estimated as twice the mean distance of the donor atoms from their centroid is approximately 2.29 Å.

Keywords: lariat ethers, C-bis-pivot lariat ethers, crown ethers, diaza macrocycle, bisphosphonates, crystal structure

(Received August 21, 2000; Accepted February 7, 2001)

1. Introduction

During the last three decades, macrocyclic multidentate ligands, such as the 16- and 18-membered rings composed of the $-O_xN_y-$ donor type (where $x=2,3$ and $y=2,3$) have been investigated as potential metal-ion selective reagents (GOODWIN et al., 1982; LINDOY et al., 1993).

These types of ligands have been found to give crystalline complexes with alkaline, alkaline earth and transition metal ions in solid state and to combine metal ions selectively in solutions. The ion-recognition with particular metal-ion binding applications are of fundamental importance to broad areas of inorganic and coordination chemistry (LINDOY, 1997). A large number of macrocyclic multidentate ligand complexes has been examined extensively in order to find out their synthetic, thermodynamic and/or structural properties of complex formation (ADAM et al., 1993, 1994). The phosphorus containing macrocycles and cryptands have been reviewed in the literature (CAMIRADE and MAYORAL, 1994; VICENTE et al., 2000). Although the open-chain alkylphosphonates are known since 1960 (JAGODIC, 1960), the title compound is the first example of the macrocyclic multidentate ligands (C-bis-pivot lariat ethers) containing alkyl phosphonates bonding to the carbon atoms.

It is known that aminoalkylphosphonates have fungicidal (CAMERON et al., 1983), antibacterial (ASSCHE et al., 1991), antitumoral (LAVIELLE et al., 1991; ZYGMUNT, 1985), and antibiotic (KUEMMERLE et al., 1985; YOKOTA et al., 1981) activities. The transition metal complexes of alkylphosphonates also have biological activities (BOZIC et al., 1991; SIEGEL et al., 1994; BLOEMINK et al., 1994; OCHOCKI et al., 1998).

The title compound was prepared from the reaction of 2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo-[20.4.0.0^{9,14}]-hexacos-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene (HÖKELEK et al., 1999a and 1999b) (1.0 g, 2.84 mmol) in dry ethanol (250 ml) and diethylphosphonate (0.80 ml, 6.00 mmol) in dry ethanol (50 ml), with argon passing over the reaction mixture for 14 h. The solvent was evaporated until the volume of the mixture reached to 150 ml. The residue was set aside for crystallization at an ambient temperature, for 15 days, yield 0.45 g (20%), m.p. 383 K.

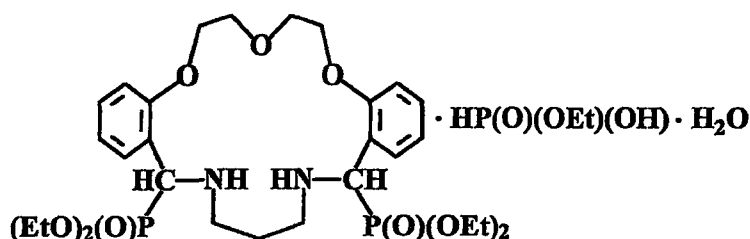


Fig. 1: Chemical structure of the compound

Table 1: Crystal data for the title compound

Crystal morphology	colorless, block like
Crystal dimensions (mm)	0.15 x 0.20 x 0.30
Chemical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{P}_3$
Molecular weight (g/mol)	756.70
Crystal system	triclinic
Space group	$\text{P}\bar{1}$
Lattice parameters	
a	12.676(4) Å
b	13.733(3) Å
c	14.042(3) Å
α	67.94(4)°
β	77.15(4)°
γ	61.95(4)°
Volume (Å ³)	1996.2(8)
Number of formula units Z	2
Calculated density D_x (g.cm ⁻³)	1.259
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	18.8
Absorption corrections ($T_{\min}$, $T_{\max}$)	0.763, 0.994
$2\theta_{\max}$	140.4°
Unique data measured	7601
Observed data	2061
$R(F)$	0.055
w	unit
$wR(F)$	0.055
No. of parameters refined	417
Program system	SHELXS86 (SHELDRICK, 1990)

2. Experimental

All X-ray measurements were made at 298 K on an Enraf Nonius CAD-4 diffractometer with graphite monochromated Cu K α radiation ($\lambda=1.54184$ Å) operating in $\omega/2\theta$ scanning mode using a single crystal for data collection. Accurate lattice parameters were determined from least-squares refinement of the setting angles of 25 well-centered reflections in the range $21^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$. During data collection, three standard reflections periodically observed showed no significant intensity variation. The ranges of h, k, l are $-12 \leq h \leq 15$, $-13 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 16$. 7601 unique reflections were measured. The final cycle of full-matrix least-squares refinement was based on 2061 observed reflections ($I > 3\sigma(I)$) and 417 variable of parameters. The refinement was performed based on (F) against all reflections. Corrections for Lorentz-polarization factors and absorption were applied to the intensity values. Table 1 shows the crystal and experimental data.

3. Structure analysis

The structure was solved by direct methods (SHELDRICK, 1990 (SHELXS86)), expanded using Fourier techniques (SHELDRICK, 1976 (SHELX76)), and refined on (F) by full-matrix least-squares methods. C33, C37, C40, C44 and C45 atoms were refined isotropically, while the remaining non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were assigned based on expected geometry and a riding model was used during the refinement process. The final atomic parameters are listed in Table 2, and the selected molecular geometries for the non-H atoms are given in Tables 3 and 4, respectively. An ORTEP (JOHNSON, 1976) drawing of the molecular structure with atom numbering is shown in Fig. 2.

Table 2: Final atomic coordinates for non-hydrogen atoms and equivalent isotropic thermal parameters ($\text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	$B_{eq}/\text{\AA}^2$
P1	0.1852(2)	0.1933(2)	0.6638(1)	4.06(1)
P2	0.1434(2)	0.2610(2)	0.0542(2)	5.29(1)
P3	0.2366(2)	0.5699(2)	0.4135(2)	5.17(3)
O2	-0.0441(5)	0.0909(5)	0.2108(4)	5.90(3)
O5	0.1026(5)	0.0054(4)	0.3708(4)	5.95(3)
O8	0.2633(4)	0.0443(4)	0.4458(4)	5.25(3)
O27	0.2578(5)	0.0735(5)	0.7130(4)	5.47(3)
O28	0.0509(5)	0.2417(5)	0.6975(4)	5.51(3)
O31	0.2280(5)	0.2784(5)	0.6714(4)	6.35(3)
O35	0.1659(6)	0.1579(4)	0.0209(4)	6.70(3)
O34	0.1271(5)	0.3663(5)	-0.0326(4)	6.15(3)
O38	0.2543(5)	0.2093(5)	0.1201(4)	6.82(3)
O41	0.1377(4)	0.5331(4)	0.4432(4)	5.28(4)
O42	0.3262(6)	0.5207(6)	0.4860(5)	8.50(4)
O43	0.2937(6)	0.5483(6)	0.3085(5)	8.90(5)
O46	0.4391(7)	0.6550(6)	0.4823(7)	10.8(3)
N16	0.0903(5)	0.3498(5)	0.4796(4)	4.12(3)
N20	-0.0038(5)	0.3812(5)	0.1755(4)	5.66(3)
C1	-0.1230(7)	0.1956(7)	0.1487(6)	5.89(6)

C3	-0.0858(8)	0.0635(7)	0.3171(6)	6.00(4)
C4	0.0153(8)	-0.0324(7)	0.3732(6)	5.55(5)
C6	0.2067(8)	-0.0811(6)	0.4142(6)	5.49(4)
C7	0.3005(7)	-0.0388(6)	0.3916(6)	4.81(4)
C9	0.3385(6)	0.0987(6)	0.4292(5)	3.75(4)
C10	0.4488(6)	0.0660(6)	0.3787(5)	4.07(4)
C11	0.5140(6)	0.1274(7)	0.3624(6)	4.78(4)
C12	0.4725(7)	0.2173(6)	0.4013(6)	4.75(4)
C13	0.3638(7)	0.2489(6)	0.4531(6)	4.76(4)
C14	0.2909(6)	0.1913(6)	0.4698(5)	3.55(4)
C15	0.1722(6)	0.2268(5)	0.5256(5)	3.34(3)
C17	0.0574(8)	0.3817(7)	0.3731(7)	4.33(6)
C18	-0.0176(8)	0.3260(8)	0.3672(7)	5.07(4)
C19	-0.0845(9)	0.3915(8)	0.2671(8)	5.86(5)
C21	0.0168(7)	0.2825(7)	0.1461(7)	4.57(5)
C22	-0.0894(8)	0.2869(8)	0.1105(7)	4.58(5)
C23	-0.1615(9)	0.3845(9)	0.0424(9)	7.88(5)
C24	-0.2606(9)	0.3935(8)	0.0078(8)	8.06(7)
C25	-0.2918(9)	0.3038(9)	0.0500(9)	8.32(6)
C26	-0.2241(9)	0.2035(8)	0.1182(8)	7.83(7)
C29	0.0068(9)	0.2565(9)	0.8012(7)	6.58(9)
C30	-0.0284(9)	0.1660(9)	0.8646(9)	9.63(9)
C32	0.3448(9)	0.2453(8)	0.6996(9)	13.7(7)
C33	0.3505(9)	0.2795(8)	0.7726(9)	4.00
C36	0.2184(8)	0.0389(9)	0.0792(9)	8.51(7)
C37	0.2997(8)	-0.0328(9)	0.0350(9)	3.82
C39	0.3019(9)	0.2808(8)	0.1327(9)	7.10(7)
C40	0.4223(9)	0.2495(8)	0.0928(9)	3.64
C44	0.3985(9)	0.5867(9)	0.2579(9)	3.88
C45	0.4811(8)	0.5058(9)	0.2216(9)	3.90

$$\text{Beq} = 8/3 \cdot \pi^2 [U_{11}(aa)^2 + U_{22}(bb)^2 + U_{33}(cc)^2 + 2U_{12}aa \cdot bb \cos \gamma + 2U_{13}aa \cdot cc \cos \beta - 2U_{23}bb \cdot cc \cos \alpha]$$

4. Discussion

Since the title compound has two N- and three O- donor atoms in the macrocyclic ring, and two phosphonate groups in the side arms, it may be a potential metal-ion-selective reagent for lanthanides, actinides and other transition metal ions. The intramolecular distances C14...C1 [7.752(5)], N16...O2 [6.959(6)], N16...O5 [5.418(6)], N20...O8 [5.007(6)] and N20...O5 [4.521(5) Å] may indicate the hole size of the macrocyclic ring. The mean N...O distances is 5.476(6) Å. A least-squares plane defined by atom N16, N20, O8 and O2 has maximum deviations to either side of the plane of 0.686(7) (N20) and 0.662(6) Å (N16), respectively. The relative macrocyclic inner-hole size, estimated as twice the mean distance of the donor atoms from their centroid, is approximately 2.28 Å, using the “modified covalent radii” of the N_{sp}² (0.66 Å) and O_{sp}³ (0.76 Å) atoms as in the literature method (GOODWIN et al., 1982; ADAM et al., 1983; DRUMMOND et al., 1982). The flexibility of the macrocycle allows it to adopt a twisted conformation, which is possibly reinforced by the

intramolecular O34...H201(N20) 2.71(2) Å hydrogen bonding. On the other hand, there are hydrogen bonds between water molecule and ethyl phosphonic acid O46...H42(O42) 1.99(1) Å and also between ethyl phosphonic acid and the macrocyclic ligand O41...H16(N16) 2.23(2) Å. The bond lengths and angles fall within the expected ranges. (LIU et al., 1995; HÖKELEK et al., 1999a and 1999b)

Table 3: Selected interatomic distances (Å)

O27-P1	1.427(5)	C6-C7	1.482(8)
O31-P1	1.545(8)	C3-C4	1.442(9)
C15-P1	1.846(7)	C22-C1	1.391(9)
C21-P2	1.801(9)	C1-C26	1.384(8)
P1-O28	1.542(6)	C25-C24	1.353(8)
C29-O28	1.492(9)	C24-C23	1.383(9)
C32-O31	1.431(9)	C22-C23	1.349(8)
C9-O8	1.401(9)	C21-C22	1.505(7)
C7-O8	1.447(9)	C18-C19	1.538(9)
C6-O5	1.365(9)	C17-C18	1.505(8)
C3-O5	1.416(9)	C30-C29	1.433(9)
C3-O2	1.437(9)	C33-C32	1.304(9)
C1-O2	1.386(8)	C37-C36	1.280(8)
P2-O35	1.538(8)	C40-C39	1.419(7)
C36-O35	1.413(9)	C45-C44	1.298(9)
P2-O34	1.458(6)	C10-C9	1.366(8)
P2-O38	1.576(7)	C9-C14	1.405(9)
C39-O38	1.446(9)	C13-C12	1.359(9)
P3-O41	1.485(7)	C11-C12	1.366(9)
P3-O42	1.435(8)	C10-C11	1.369(9)
C44-O43	1.584(9)	C19-N20	1.462(9)
C15-N16	1.475(7)	C14-C15	1.480(9)
C17-N16	1.488(9)	C13-C14	1.410(9)
C21-N20	1.455(9)	O43-P3	1.561(7)

Table 4: Selected bond angles (°)

O27-P1-O28	117.4(3)	C9-C14-C13	115.4(6)
O31-P1-O27	114.7(4)	C12-C13-C14	122.4(8)
C15-P1-O28	98.8(3)	C10-C11-C12	120.4(7)
C15-P1-O27	112.9(4)	C9-C10-C11	119.9(8)
C15-P1-O31	106.4(3)	C14-C9-O8	114.0(6)
O34-P2-O35	112.7(4)	C10-C9-O8	124.0(8)
O38-P2-O35	102.2(4)	C10-C9-C14	122.1(9)
O38-P2-O34	116.2(4)	C6-C7-O8	107.2(6)
C21-P2-O35	108.1(5)	C7-C6-O5	111.0(6)
C21-P2-O34	112.2(3)	C3-C4-O5	109.8(8)
C21-P2-O38	104.5(4)	C4-C3-O2	106.1(6)
O42-P3-O41	118.2(4)	C26-C1-O2	120.4(9)
O43-P3-O41	106.5(5)	C22-C1-O2	117.1(9)

O43-P3-O42	111.4(4)	C22-C1-C26	122.1(8)
C29-O28-P1	122.2(6)	C25-C26-C1	118.2(9)
C32-O31-P1	124.4(9)	C24-C25-C26	121.9(9)
C7-O8-C9	115.5(6)	C23-C24-C25	118.4(9)
C4-O5-C6	114.5(6)	C22-C23-C24	122.8(9)
C1-O2-C3	113.5(5)	C23-C22-C1	116.4(9)
C36-O35-P2	126.5(8)	C21-C22-C1	123.1(7)
C39-O38-P2	122.8(5)	C21-C22-C23	120.4(9)
C44-O43-P3	116.0(9)	N20-C21-P2	107.1(7)
C17-N16-C15	115.5(6)	C22-C21-P2	113.2(7)
C19-N20-C21	112.9(8)	C22-C21-N20	116.5(7)
N16-C15-P1	111.0(5)	C18-C19-N20	112.7(7)
C14-C15-P1	111.7(5)	C17-C18-C19	110.9(8)
C14-C15-N16	113.2(5)	C18-C17-N16	113.1(7)
C13-C14-C15	122.0(7)	C30-C29-O28	109.4(9)
C26-C14-C15	122.6(8)	C33-C32-O31	117.0(9)
C37-C36-O35	118.4(9)	C45-C44-O43	107.3(9)
C40-C39-O38	110.9(8)	C11-C12-C13	119.9(9)
O31-P1-O28	104.9(4)	C40-C39-O38	110.9(9)
C17-N16-C15	115.5(6)		

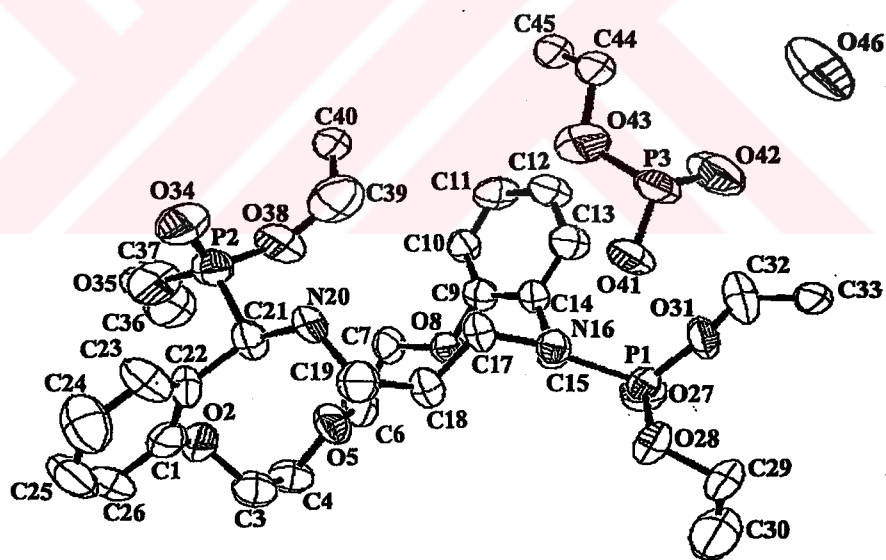


Fig. 2: An ORTEP drawing of the compound with 50% probability ellipsoids and the numbering system

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge the purchase of a CAD-4 diffractometer under Grant DPT/TBAG-1 and also the financial support provided (grant no: TBAG-1693) of the Scientific and Technical Research Council of Turkey.

References

- ADAM, K. R., ANTOLOVICH, M., BALDWIN, D. S., DUCKWORTH, P. A., LEONG, A. J., LINDOY, L. F., MCPARTLIN, M. and TASKER, P. A.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1993) 1013.
- ADAM, K. R., CLARKSON, C., LEONG, A. J., LINDOY, L. F., MCPARTLIN, M., POWELL, H. R. and SMITH, S. V.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 2791
- ADAM, K. R., LEONG, A. J., LINDOY, L. F., LIP, H. C., SKELTON, B. W. and WHITE, A. H.: J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4645.
- ASSCHE, I., SROKA, M., HAEMERS, A., HOPPER, M., BLANOT, D., HEIJENOORT, J.: Eur. J. Med. Chem. **26** (1991) 505.
- BLOEMINK, M. J., DORENBOS, J. P., HEETEBRIJ, R. J., KEPPLER, B. K., REEDIJK, J., ZAHN, H.: Inorg. Chem. **33** (1994) 1127.
- BOZIC, L. T., MATIJASIC, I., BOCELLI, G., CALESTANI, G., FURLANI, A., SCARCIA, V., PAPAIOANNOU, A.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1991) 195.
- CAMERON, D. G., HUDSON, H. R., PIANKA, M.: Phosphorus, Sulfur. **83** (1983) 21.
- CAMIRADE, A. and MAYORAL, J. P.: Chem. Rev. **94** (1994) 1183.
- DRUMMOND, L. A., HENRICK, K., KANAGASUNDARAM, M. J. L., LINDOY, L. F., MCPARTLIN, M. and TASKER, P. A.: Inorg. Chem. **21** (1982) 3923.
- GOODWIN, H. J., HENRICK, K., LINDOY, L., MCPARTLIN, M. and TASKER, P. A.: Inorg. Chem. **21** (1982) 3261.
- HÖKELEK, T., KILIÇ, Z. and BILGE, S.: Acta Cryst. **C55** (1999a) 248.
- HÖKELEK, T., KILIÇ, Z. and BILGE, S.: Acta Cryst. **C55** (1999b) 381.
- JAGODIC, V.: Chem. Ber. **93** (1960) 2308.
- JOHNSON, C. K.: ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1976).
- KUEMMERLE, H. P., MURAKAWA, T., SAKAMOTO, H., SATO, N., KONISHI, T., SANTIS, D. E.: Int. J. Clinical Phar. Therapy and Toxicology **23** (1985) 521.
- LAVIELLE, G., HAUTEFAYE, P., SCHAEFFER, C., BOUTIN, J. A., CUDENNEC, C. A., PIERRE, A.: J. Med. Chem. **34** (1991) 1998.
- LINDOY, L. F.: Pure Appl. Chem. **69** (1997) 2179.
- LINDOY, L. F., SKELTON, B. W., SMITH, S. V. and WHITE, A. H.: Aust. J. Chem. **46** (1993) 363.
- LIU, X. L., ZHOU, Y., LI, W. Z., FAN, Z. and MIAO, F. M.: Acta Cryst. **C51** (1995) 2350.
- OCHOCKI, J., ZUROWSKA, B., MROZINSKI, J., KOOLJMAN, H., SPEK, A. L., REEDIJK, J.: Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 169.
- SHELDRICK, G. M.: Acta Cryst. **A46** (1990) 467.
- SHELDRICK, G. M.: SHELX76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England. (1976).
- SIGEL, H., MASSOUD, S. S., CORFU, N. A.: J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 2958.
- VICENTE, M., LOPEIRO, C., ADAMS, H., BASTIDA, R., DE BLAS, A., FENTON, D. E., MACIAS, A., RODRIGUEZ, A. & RODRIGUEZ-BLAS, T.: Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1015.
- YOKOTA, Y., MURAKAWA, T., NISHIDA, M.: J. Antibiotics **34**(7) (1981) 876.
- ZYGMUNT, J.: Tetrahedron **41** (1985) 4979.

Contact information:

T. HÖKELEK* (Assoc. Prof.)
 N. AKDURAN (Research Assistant)
 Hacettepe University, Department of Physics
 06532 Beytepe-Ankara
 Turkey

Z. KILIÇ (Prof.)
 S. BILGE (Research Assistant)
 Ankara University, Department of Chemistry
 06100 Tandogan-Ankara
 Turkey

*corresponding author: e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

C-bis-pivot podands and lariat ethers: synthesis and spectral investigations. Structure of 15,21-bis{2-[(hydroxy)(methoxy)-phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0^{9,14}] hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-water (1/2). Part I

S. Bilge^a, A. Nadzagdorj^a, N. Akduran^b, T. Hökelek^c, Z. Kılıç^{a,*}

^aDepartment of Chemistry, Ankara University, 06100 Tandoğan-Ankara, Turkey

^bTurkish Atomic Energy Authority, Ankara Nuclear Research and Training Center, 06100 Tandoğan-Ankara, Turkey

^cDepartment of Physics, Hacettepe University, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey

Received 16 November 2001; revised 5 February 2002; accepted 5 February 2002

Abstract

The open-chain bis-imino podands (1 and 2) and C-bis-pivot podands (5 and 6), bis-imino crown ethers (3 and 4) and C-bis-pivot lariat ethers (7 and 8) have been synthesized. The crystal structure of (7) has been determined which contains two moles of water molecules. Compound (7) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 10.418(2)$, $b = 12.914(2)$, $c = 13.075(3)$ Å, $\alpha = 63.6(2)$, $\beta = 75.5(2)$, $\gamma = 78.8(2)^\circ$, $V = 1518.0(5)$ Å³, $Z = 2$ and $D_{\text{calc}} = 1.266$ g cm⁻³.

The relative macrocyclic inner hole size, estimated as twice the mean distance of the donor atoms from their centroid is approximately 2.18 Å. In the new C-bis-pivot podands (5 and 6) and C-bis-pivot lariat ether (7), the phosphorus atoms are bonded to carbon atoms directly, and both of the phosphite groups are partially hydrolyzed. The salient features of IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, HETCOR and MS spectral data of the compounds have been discussed. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Bis-imino podand; Bis-imino crown ether; C-bis-pivot podand; C-bis-pivot lariat ether; Crystal structure of C-bis-pivot lariat ether

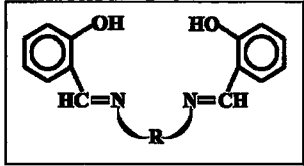
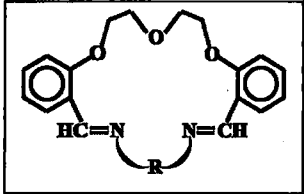
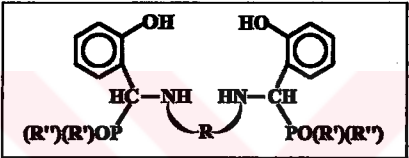
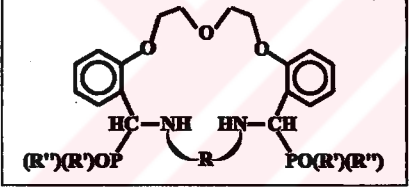
1. Introduction

Owing to the recognition of the complexation properties of the open-chain and macrocyclic multidentate ligands with alkali-, alkaline earth-metal cations, uncharged organic molecules, transition metal ions (especially lanthanides), considerable work has been done in the macrocyclic multidentate ligands area [1–9]. There are several kinds of multi-

dentate ligands, e.g. open-chains (podands), macrocyclic crowns (coronands), bicyclic polyethers (cryptands), tricyclic polyethers (spherands), cavitands, N-pivot and C-pivot lariat ethers [1–6,10–18]. Macrocyclic ligands, such as 15-, 16-, 17- and 18-membered rings composed of the –O_xN_y– donor type (where $x = 2, 3$ and $y = 2, 3$) have been investigated as potential metal-ion selective reagents [19,20]. A large number of open-chain and macrocyclic ligands and their complexes have been examined extensively in order to understand their synthetic, thermodynamic and/or structural properties of complex formation [8,9,21–26]. Macrocyclic hole

* Corresponding author. Tel.: +90-312-212-67-20; fax: +90-312-223-23-95.

E-mail address: zkilic@science.ankara.edu.tr (Z. Kılıç).

	Compounds	R	R'	R''
 Bis-imino podand	1	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	—	—
	2	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	—	—
 Bis-imino crown ether	3	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	—	—
	4	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	—	—
 C-Bis-pivot podand	5	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	OH
	6	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	OH
 C-Bis-pivot lariat ether	7	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	OH
	8	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	OCH ₃	OCH ₃

Scheme 1.

size plays an important role in metal-ion selectivity, which can easily be estimated from the structure analysis results [2–6,27,28]. The phosphorus containing macrocycles and cryptands have been reviewed in the literature [29,30]. It is known that aminoalkylphosphonates have fungicidal [31], antibacterial [32], antitumoral [33,34] and antibiotic [phosphinothricin; fosfomycin; fosmidomycin (the new phosphonic acid antibiotics)] [35,36] activities. The transition metal complexes of alkylphosphonates also have biological activities [37–40].

In this study, we report (i) the syntheses of new C-bis-pivot podands (5 and 6), and (ii) C-bis-pivot lariat ethers (7 and 8) (Scheme 1); (iii) the characterization

of the new compounds (5–8) with respect to the analytical, physical and spectral (IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, HETCOR and MS) data with the comparison of the starting ligands bis-imino podands (1 and 2) and bis-imino crown ethers (3 and 4); and (iv) the X-ray structural analysis of 7.

2. Experimental

2.1. Reagents and techniques

Melting points were measured on a Gallenkamp apparatus using a capillary tube. ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR and HETCOR spectra were obtained on a Bruker DPX

Table 1
Experimental data

Compound	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₉ P ₂ ·2H ₂ O
Color/shape	Colorless
Formula weight	580.51
Space group	<i>P</i> – 1
Temperature (K)	293
Cell constants	<i>a</i> = 10.418(2) Å, <i>b</i> = 12.914(2) Å, <i>c</i> = 13.075(3) Å, α = 63.6(2)°, β = 75.5(2)°, γ = 78.8(2)°
Cell volume (Å ³)	1518.0(5)
Formula units/unit cell	2
<i>D</i> _{calc} (Mg m ^{−3})	1.27
μ _{calc} (mm ^{−1})	0.198
Diffraction/scan	Enraf–nonius CAD-4/ ω –2 θ
Radiation used, graphite monochromator	Mo K α (λ = 0.71073 Å)
Maximum crystal dimension (mm ³)	0.30 × 0.25 × 0.15
Standard reflections	3
Decay of standard (%)	< 1
Reflections measured	4358
2 θ (max) (°)	45.6
Range of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−9 < <i>h</i> < 0, −11 < <i>k</i> < 11, −11 < <i>l</i> < 11
Number of reflections with <i>I</i> > 10 σ (<i>I</i>)	1080
Corrections applied	Lorentz-polarization
Computer programs	SHELXS97 [44] SHELXL97 [45] ORTEP [46]
Source of atomic scattering factor	Int. Table for X-ray Cryst. Vol. IV, 1976 [47]
Structure solution	Direct methods
Treatment of hydrogen atoms	Geometric calculation and difference map
No. of parameters var.	359
Weight	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1738P)^2 + 0.3478P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GO $\bar{F}$	0.797
$R = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o $	0.0618
$R_w = [\sum(w F_o - F_c)^2/\sum w F_o ^2]^{1/2}$	0.1535
($\Delta\rho$) _{max} (eÅ ^{−3})	0.160
($\Delta\rho$) _{min} (eÅ ^{−3})	− 0.110

FT-NMR (400 MHz) spectrometer (SiMe₄, as internal standard) and 85% H₃PO₄ as an external standard. IR spectra were recorded on a Mattson 1000 FTIR spectrometer in KBr discs and were reported in cm^{−1} units. Microanalyses were carried out by the microanalytical service of TÜBİTAK-ATATürk Ankara (Turkey), electron impact (EI) spectra were obtained on a PLAT-FORM II LC-MS spectrometer.

2.2. Synthetic procedures

1,7-Bis(formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane was obtained by a modification of the literature method of Adam et al. [41], m.p. 73.5 °C (lit. m.p. 73.5 °C).

2-Bis{[(1*E*)-(2-hydroxyphenyl)methylene]amino}propane (1) and **2-Bis{[(1*E*)-(2-hydroxyphenyl)methylene]amino}butane (2)** were prepared according to the literature method [42,43], m.p. 57 °C for (1) and 90 °C for (2).

2,5,8-Trioxa-16,20-diazatricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosa 9,11,13,15,20,22,24,26-octaene (3) and **2,5,8-Trioxa-16,21-diazatricyclo[21.4.0.0^{9,14}]heptacosa 9,11,13,15,21,23,25,27-octaene (4)** were prepared according to the published method [21,23], m.p. 198 °C for (3) and 143 °C for (4).

Methyl hydrogen {2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl][(2-hydroxyphenyl)methyl] propylenediamino}-(2-hydroxyphenyl)methylphosphonate (5): Dimethyl phosphite (0.78 g, 7.09 mmol) in dry MeOH (50 ml) was slowly added, during 0.5 h to the solution of compound (1) (1.00 g, 3.55 mmol) in boiling dry MeOH (250 ml) with vigorous stirring, with argon being passed over the reaction mixture. The mixture was refluxed for 20 h and then the solvent was evaporated in vacuo. The residue was crystallized from CH₂Cl₂, yield 0.62 g (35%), m.p. 250 °C (decomposed).

Methyl hydrogen {2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl][(2-hydroxyphenyl)methyl] butylenediamino}-(2-hydroxyphenyl)methylphosphonate (6): Dimethyl phosphite (0.71 g, 6.75 mmol) and compound (2) (1.00 g, 3.38 mmol) were used for the preparation of (6) as for (5). The mixture was refluxed for 26 h and then the solvent was evaporated in reduced pressure. The residue was crystallized from ethanol, yield 0.72 g (41%), m.p. 247 °C (decomposed).

15,21-Bis{2-[(hydroxy)(methoxy)phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.4.0.0^{9,14}] hexacosa-9,11,13,22,24,26(1)-hexaene-dihydrate (7): Dimethyl phosphite (0.95 g, 8.60 mmol) in dry MeOH (100 ml) and compound (3) (1.50 g, 4.26 mmol) in dry MeOH (250 ml) were used for the preparation of (7) as for (5). The mixture was refluxed for 6 h and then the solvent was evaporated in vacuo. The oily residue was crystallized from dichloromethane/*n*-hexane mixture (1/1), yield 1.37 g (59%), m.p. 100 °C.

Table 2
Analytical and experimental details

Compound	Formula	Elemental analyses (%) calculated (found)			Calc. (found) M (M ⁺)
		C	H	N	
1	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	72.34 (72.28)	6.38 (6.49)	9.93 (9.67)	
2	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	72.97 (72.86)	6.76 (6.87)	9.46 (9.32)	
3 ^a	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃	71.59 (71.24)	6.82 (6.62)	7.96 (7.95)	352 (352)
4 ^a	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₃	72.13 (73.23)	7.10 (7.30)	7.65 (7.85)	366 (366)
5	C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₈ P ₂	48.10 (47.81)	5.91 (5.97)	5.91 (5.84)	—
6	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₈ P ₂	49.18 (48.90)	6.15 (5.92)	5.74 (5.67)	—
7	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₉ P ₂	50.73 (50.76)	6.25 (5.96)	5.15 (5.02)	—
8 ^a	C ₂₆ H ₄₀ N ₂ O ₉ P ₂	53.24 (53.30)	6.83 (7.00)	4.78 (4.67)	586 (587)

^a Based on the mass of the most abundant isotope.

15,22-Bis(dimethoxyphosphoryl)-2,5,8-trioxo-16,21-diazatricyclo [21.4.0.0^{9,14}] heptacos-9,11,13,23,25,27(1)-hexaene (8): Dimethyl phosphite (0.90 g, 8.20 mmol) in dry MeOH (100 ml) and compound (4) (1.50 g, 4.10 mmol) in dry MeOH (250 ml) were used for the preparation of (8) as for (7). The oily residue was crystallized from THF, yield 2.25 g (65%), m.p. 147 °C.

2.3. Crystallography

The suitable crystals for X-ray analysis were obtained by recrystallization from dichloromethane/*n*-hexane mixture. Experimental data, methods and procedures used to elucidate the structure and other related parameters are given in Table 1. The structure was solved by direct methods, SHELXS97 [44]. The positions of H101, H102, H111 and H112 were

clarified from the difference synthesis and refined isotropically while the remaining hydrogens were placed in calculated positions at distances of 0.98, 0.97, 0.96, 0.93, 0.86 and 0.82 Å for CH, CH₂, CH₃, CH, NH and OH bonds, respectively, from the corresponding atoms and a riding model was used during the refinement process by SHELXL97 [45].

3. Result and discussion

3.1. Synthesis

In the present study, bis-imino podands (1 and 2) have been synthesized from the reaction of salicylaldehyde and 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane, respectively [42]. The transition metal complexes of the ligands (1 and 2) were reported in

Table 3
Selected IR bands

Compound	$\nu_{\text{C-H}}$ (aliph.)	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (arom.)	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (arom.)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{=O}}$	$\nu_{\text{P-O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
1	2944; 2869	1581	—	—	1635	—	—	—	3372
2	2944; 2860	1578	—	—	1631	—	—	—	3410
3	2925; 2880	1571	1294; 1252	1142; 1063	1635	—	—	—	—
4	2925; 2884	1601	1294; 1246	1130; 1063	1637	—	—	—	—
5	— ^a	1608	—	—	—	— ^a	1217	1064	— ^a
6	— ^a	1600	—	—	—	— ^a	1202	1059	— ^a
7	2952; 2840	1598	— ^b	— ^b	—	3299	— ^b	— ^b	3441
8	2948; 2844	1598	— ^b	— ^b	—	3305	— ^b	— ^b	—

^a Broad peak at 3378–2300 cm⁻¹ for (5) and 3448–2777 cm⁻¹ for (6).

^b ν_{COC} and ν_{PO} bands are overlapping at 1217–1060 cm⁻¹ for (7) and 1202–1059 cm⁻¹ for (8).

Table 4
¹H NMR spectral data (Chemical shifts (δ) are reported in ppm; s:singlet, d:doublet, t:triplet, m:multiplet, bs:broad singlet)

Compound	N-CH ₂ -CH ₂	N-CH ₂	Ar-O-CH ₂ -CH ₂	Ar-O-CH ₂	Ar-H	HC=N	P-O-CH ₃	P-CH	NH	Ar-OH	P-OH
1 ^a	2.01(m,2H) ³ J _{HH} = 6.7 Hz	3.60(t,4H) ³ J _{HH} = 6.7 Hz	-	-	6.79–7.26 (8H)	8.26(s,2H)	-	-	-	13.35(s,2H)	-
2 ^a	1.73(t,4H) ³ J _{HH} = 5.1 Hz	3.55(t,4H) ³ J _{HH} = 5.1 Hz	-	-	6.78–7.25 (8H)	8.25(s,2H)	-	-	-	13.39(s,2H)	-
3 ^a	2.26(m,2H) ³ J _{HH} = 5.2 Hz	3.60(t,4H) ³ J _{HH} = 5.2 Hz	3.88(t,4H) ³ J _{HH} = 4.2 Hz	4.24(t,4H) ³ J _{HH} = 4.2 Hz	6.89–7.44 (8H)	8.74(s,2H)	-	-	-	-	-
4 ^a	1.79(t,4H) ³ J _{HH} = 5.1 Hz	3.71(t,4H) ³ J _{HH} = 5.1 Hz	3.96(t,4H) ³ J _{HH} = 4.3 Hz	4.19(t,4H) ³ J _{HH} = 4.3 Hz	6.86–8.78 (8H)	8.78(s,2H)	-	-	-	-	-
5 ^{b,c}	2.15(m,4H) ³ J _{HH} = 7.9 Hz	3.06(t,4H) ³ J _{HH} = 7.9 Hz	-	-	7.01–7.44 (8H)	-	3.55(d,6H) ³ J _{PH} = 10.6 Hz	4.48(d,2H) ² J _{PH} = 12.3 Hz	-	-	-
6 ^{b,d}	1.59(4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	2.43(4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	-	-	6.86–7.28 (8H)	-	3.44(d,6H) ³ J _{PH} = 10.4 Hz	4.49(d,2H) ² J _{PH} = 12.2 Hz	-	-	-
7 ^a	1.60(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	2.42(m,2H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	3.95(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	4.15(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	6.89–7.49 (8H)	-	3.48(d,3H) ³ J _{PH} = 10.4 Hz	4.54(d,2H) ² J _{PH} = 23.3 Hz	2.05(bs,2H)	-	5.31(s,2H)
8 ^a	1.58(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	2.43(m,2H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	3.98(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	4.19(m,4H) ³ J _{HH} = 6.9 Hz	6.91–7.51 (8H)	-	3.68(d,3H) ³ J _{PH} = 10.4 Hz	4.68(d,2H) ² J _{PH} = 22.4 Hz	1.87(m,2H)	-	-

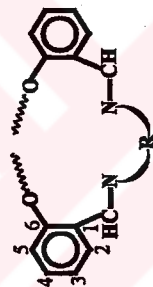
^a In CDCl₃,

^b In D₂O,

^c HDO:4,75,

^d HDO:4,66.

Table 5
 ^{13}C NMR (decoupled) spectral data (Chemical shifts (δ) are reported in ppm)



Compound	N-CH ₂ -CH ₂	N-CH ₂	Ar-O-CH ₂ -CH ₂	Ar-O-CH ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	HC=N	P-O-CH ₃	P-CH
1 ^a	32.2	57.2	-	-	119.2	132.7	119.1	131.8	117.4	161.6	165.9	-	-
2 ^a	29.0	59.6	-	-	119.2	132.6	118.9	131.6	117.4	161.7	165.4	-	-
3 ^a	29.8	57.0	67.7	67.7	125.8	132.0	121.4	125.8	112.2	158.0	158.4	-	-
4 ^a	27.1	60.8	68.1	68.1	125.2	132.0	121.3	127.7	119.0	158.3	157.3	-	-
5 ^b	22.1	43.5	-	-	131.5, ² J _{FC} = 5.0 Hz	130.6, ³ J _{FC} = 4.7 Hz	121.4	124.3	116.7	155.0, ³ J _{FC} = 7.6 Hz	-	53.07, ² J _{FC} = 6.3 Hz	56.18, ¹ J _{FC} = 133.1 Hz
6 ^b	23.4	46.7	-	-	131.0, ² J _{FC} = 4.8 Hz	130.6, ³ J _{FC} = 2.9 Hz	121.1	123.2	116.8	155.4, ³ J _{FC} = 7.8 Hz	-	53.04, ² J _{FC} = 6.5 Hz	56.53, ¹ J _{FC} = 132.2 Hz
7 ^a	29.3	52.2	70.3	68.7	130.6, ² J _{FC} = 4.7 Hz	129.3, ³ J _{FC} = 2.1 Hz	121.8	125.5	112.9	157.6, ³ J _{FC} = 7.2 Hz	-	53.95, ² J _{FC} = 6.8 Hz	45.15, ¹ J _{FC} = 16.3 Hz
8 ^a	27.0	52.4	70.7	68.9	129.9, ² J _{FC} = 5.1 Hz	129.3, ³ J _{FC} = 2.3 Hz	121.7	125.6	112.5	157.5, ³ J _{FC} = 7.4 Hz	-	54.49, ² J _{FC} = 6.9 Hz	47.71, ¹ J _{FC} = 16.9 Hz

^a In CDCl₃.

^b In D₂O.

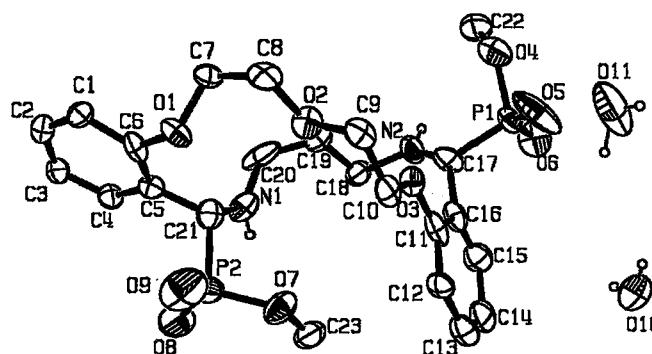


Fig. 1. An ORTEP [46] drawing of (7) with the atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

the literature [42,43]. The new C-bis-pivot podans (5 and 6) have been synthesized from the reaction of dimethyl phosphite with compounds (1) and (2). The phosphorus atoms are bonded to C atoms, directly, and both of the phosphite groups are partially hydrolyzed, probably due to the moisture in the crystallization solvent. The podands (5 and 6) are soluble in water easily, due to the fact that each of the H-atoms of the hydroxy groups bonded to the phosphorus atoms migrates from oxygen atoms to the nitrogen atoms (zwitterion structure). The bis-imino crown ethers (3 and 4) have been obtained from the reaction of 1,7-bis(formylphenyl)-1,4,7-trioxahheptane with 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane, respectively [21,23]. The new C-bis-pivot lariat ethers (7 and 8) are formed as a result of the addition reaction of dimethyl phosphite with compounds (3 and 4), respectively. It is surprisingly observed that, compound 7 is partially hydrolyzed, while compound 8 is not. Compounds (7 and 8) are not soluble in water. Although in compounds (5–8), each molecule has two asymmetric carbons, the optical resolution studies are not carried out. The elemental analyses and MS results are given in Table 2. These data are in accordance with the proposed structure of the compounds (1–8). In the electron impact (EI) mass spectra of compounds (5–7), the molecular ion peaks (M^+) could not be observed, but only the important fragments at m/z 362; 393, 376, 345; 354; 477 and 368 corresponding to the loss of $[PO(OCH_3)(OH) + (OH)]$ for (5); $[PO(OCH_3)(OH)]$, $[PO(OCH_3)(OH) + (OH)]$, $[PO(OCH_3)(OH) + (OH)(OCH_3)]$ for (6); $[PO(OCH_3)(OH) + PO(OCH_3)(OH)]$ for (7); $[PO(OCH_3)_2]$, $[2 PO(OCH_3)_2]$ for (8).

3.2. Spectroscopy

Selected IR data for the compounds (1–8) are listed in Table 3. The characteristic ν_{NH} and ν_{OH} stretching bands are observed at ν_{NH} : 3299 and 3305 cm^{-1} for (7 and 8) and ν_{OH} : 3372; 3410 and 3441 cm^{-1} for (1,2 and 7), respectively. The ν_{NH} and ν_{CH} stretching bands are observed in the range of 3448–2300 cm^{-1} as a broad peak in (5 and 6), due to their hydrogen bondings (zwitterion structure). On the other hand, the $\nu_{P=O}$ bands are found at 1217 and 1202 cm^{-1} for (5 and 6). Compounds (1–4) give $\nu_{C=N}$ absorption bands in the range of 1637–1631 cm^{-1} . The $\nu_{C=N}$ imine bands are not observed in (5–8), as expected. The 1H -NMR data of the ligands (1–8) are given in Table 4. The characteristic azomethine protons are observed as singlets between 8.25–8.78 ppm only for compounds (1–4). The chemical shift δ_{POH} : 5.31 ppm is the evidence of the hydrolyzation of the phosphonate groups in compound (7). It is interesting that the coupling constants ($^2J_{PCH}$: 12.3; 12.2; 23.3 and 22.4 Hz for (5–8), respectively) are highly different for open-chain (5 and 6) and macrocyclic (7 and 8) structures. The ^{31}P -NMR chemical shifts (δ_P : 13.3; 15.2 in D_2O ; 27.8 and 28.2 ppm in $CDCl_3$ for 5–8, respectively) are also highly different for open-chain (5 and 6) and macrocyclic (7 and 8) structures. The reported ^{31}P -NMR data of methyl(phthalimidomethyl)phosphonic acid ($\delta_P = 17.0$ ppm) [47], diethyl α -amino- α -phenylmethylphosphonate ($\delta_P = 23.3$ ppm) and 0,0-diethyl- N,N' -ethylene-bis-phenylmethylphosphonates (δ_P : 24.1, 25.0 and 25.2 ppm) [48] are in accordance with the corresponding values obtained for (5–8). ^{13}C -NMR spectral data of compounds (1–8)

Table 6

The selected bond lengths (Å) and angles (°) with the torsion angles (°)

P1–O5	1.363(11)	N2–C17	1.330(17)
P1–O6	1.582(11)	N2–C18	1.474(18)
P1–O4	1.665(15)	C21–N1	1.485(18)
P1–C17	1.757(13)	C10–C9	1.480(19)
P2–O9	1.482(16)	C16–C17	1.486(18)
P2–O8	1.500(11)	C7–C8	1.499(19)
P2–O7	1.607(11)	C18–C19	1.46(2)
P2–C21	1.800(13)	N1–C20	1.32(2)
O2–C9	1.421(15)	C19–C20	1.39(3)
O2–C8	1.426(14)	O10–H101	0.81(4)
O3–C11	1.358(17)	O10–H102	0.66(6)
O3–C10	1.391(14)	O5–O11	1.74(4)
O1–C6	1.381(13)	O5–H112	1.9(4)
O1–C7	1.429(13)	O11–H111	0.86(3)
C5–C21	1.466(16)	O11–H112	1.0(2)
O5–P1–O6	129.8(10)	O3–C10–C9	111.3(9)
O5–P1–O4	94.2(9)	O1–C7–C8	107.0(10)
O6–P1–O4	105.7(6)	C19–C18–N2	111.8(11)
O5–P1–C17	108.7(6)	O2–C9–C10	108.4(8)
O6–P1–C17	106.9(6)	N2–C17–C16	123.0(10)
O4–P1–C17	109.9(7)	N2–C17–P1	113.1(7)
O9–P2–O8	121.1(12)	C16–C17–P1	115.2(10)
O9–P2–O7	105.2(9)	C20–N1–C21	116.4(11)
O8–P2–O7	113.9(7)	O2–C8–C7	107.7(8)
O9–P2–C21	103.1(8)	C20–C19–C18	118.4(13)
O8–P2–C21	106.9(7)	N1–C20–C19	122.1(12)
O7–P2–C21	105.1(6)	H101–O10–H102	109(9)
C9–O2–C8	114.6(9)	P1–O5–O11	109.1(15)
C11–O3–C10	117.0(9)	P1–O5–H112	96(8)
C6–O1–C7	117.0(8)	O11–O5–H112	33(10)
C17–N2–C18	123.0(11)	O5–O11–H111	124(10)
C5–C21–N1	115.6(9)	O5–O11–H112	79(10)
C5–C21–P2	112.8(8)	H111–O11–H112	108(10)
N1–C21–P2	111.0(9)		
C11–O3–C10–C9	–178.7(9)	O3–C10–C9–O2	71.4(10)
C6–O1–C7–C8	–165.3(9)	C18–N2–C17–C16	40(2)
C17–N2–C18–C19	85.8(17)	C18–N2–C17–P1	–174.4(10)
C8–O2–C9–C10	166.9(9)	C11–C16–C17–N2	–107.9(13)
C9–O2–C8–C7	–175.2(9)	C11–C16–C17–P1	106.7(11)
O1–C7–C8–O2	66.8(11)	C5–C21–N1–C20	67.7(16)
N2–C18–C19–C20	177.5(14)	P2–C21–N1–C20	–162.2(13)
C21–N1–C20–C19	105.6(15)	O4–P1–O5–O11	–98.0(15)
C18–C19–C20–N1	53(2)	C17–P1–O5–O11	149.2(14)
O6–P1–O5–O11	16.4(17)		

are given in Table 5. As expected, all of the possible carbon peaks are observed. In addition, the characteristic NCH_2CH_2 , NCH_2 , ArOCH_2 and $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ signals appear between 27.0–32.2, 52.2–60.8, 67.7–68.9 and 68.8–70.7 ppm, respectively. The δ -values of ArOCH_2 and $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ were confirmed by

HETCOR NMR experiments. $^1J_{\text{PC}}$ values are found to be 133.1 and 132.2 (for **5** and **6**) and 16.3, 16.9 Hz (for **7** and **8**), respectively. The $^1J_{\text{PC}}$ values of C-bis-pivot lariat ethers are abnormally smaller than the C-bis-pivot podands and the corresponding reported values for α -aminophosphonates [49].

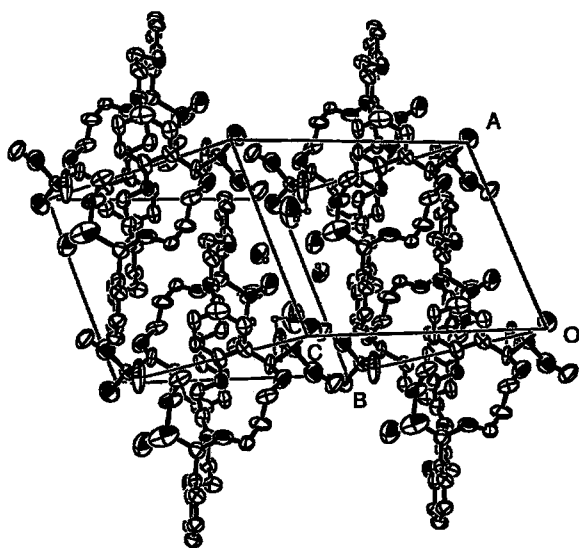


Fig. 2. The molecular packing diagram for (7). Hydrogen bonds are shown as dotted lines and H atoms not involved in hydrogen bonding have been omitted.

3.3. Crystal study

The structure determination of (7) was carried out in order to estimate the relative macrocyclic ring hole size and to compare the obtained results with those of previously reported ones [21,23,25]. The free ligand (7), has two N- and three O-donor atoms in the macrocyclic ring, and two methoxy phosphoryl groups in the side arms. The asymmetric unit also contains two water molecules. It may be a potential metal-ion-selective reagent for lanthanides, actinides and other transition metal ions. Fig. 1 shows free ligand (7) with the atom-numbering scheme. The bond lengths and angles with the torsion angles are given in Table 6. The average macroring bond lengths are C–O [1.401(14) Å], C–N [1.402(18) Å] and P–C [1.779(13) Å] while the average P–O bond is 1.533(13) Å. The bond lengths and angles fall within the expected ranges [21,23,25,50]. The intramolecular distances C6...C16 [7.63(1)], O1...N2 [6.86(3)], O2...N2 [5.19(1)], O3...N1 [4.71(1)], O2...N1 [4.29(3)], N1...O1 [3.99(3)] and N2...O3 [3.62(2)] may indicate the hole size of the macrocyclic ring. The mean N...O distance is 4.78(2) Å. A least-square plane defined by atoms N1, N2, O1 and O3 has maximum deviation to either side of the

plane of $-0.694(2)$ (N1) and $+0.692(2)$ (N2), respectively. The relative macrocyclic inner hole-size, estimated as twice the mean distance of the donor atoms from their centroid, is approximately 2.18 Å, using the ‘modified covalent radii’ of the N_{sp^2} (0.66 Å) and O_{sp^2} (0.76 Å) atoms as in the literature method [20,41]. The calculated inner hole size of the 18-membered macrocyclic ligand (7) may be comparable with the reported values in the similar 18-membered macrorings 2.28 Å [25] and 1.87 and 2.15 Å [28]. The flexibility of the macroring allows it to adopt a twisted conformation, which is probably reinforced by the intramolecular N2...H6(O6) 2.79(2), O6...H2A(N2) 2.80(1) and O8...H1A(N1) 2.87(2) Å hydrogen bondings. On the other hand, there is hydrogen bond between water molecule and O5 atom O5...H112(O11) 1.9(4) Å. The molecular packing diagram is given in Fig. 2. Dipole–dipole and van der Waals interactions are effective in the molecular packing. The water molecules seem to be occupied the cavities between the macromolecules in the unit cell.

Acknowledgements

The author wish to acknowledge the Scientific and Technical Research Council of Turkey, grant number TBAG-1693 for financial support of this work.

References

- [1] D. Esteban, D. Banobre, A. de Blas, T. Rodriguez-Blast, R. Bastida, A. Macias, A. Rodriguez, D.E. Fenton, H. Adams, J. Mahia, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1445.
- [2] R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb, J.J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* 85 (1985) 271.
- [3] F. Vögtle (Ed.), *Topics in Current Chemistry* Springer, New York, 1981.
- [4] F. Vögtle (Ed.), *Topics in Current Chemistry* Springer, New York, 1982.
- [5] F. Vögtle (Ed.), *Topics in Current Chemistry* Springer, New York, 1984.
- [6] N.S. Poonia, A.V. Bajaj, *Chem. Rev.* 79 (1979) 389.
- [7] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* 119 (1992) 67.
- [8] L.F. Lindoy, *Prog. Macrocyclic Chem.* 3 (1987) 53.
- [9] K.R. Adam, C. Clarkson, A.J. Leong, L.F. Lindoy, M. McPartlin, H.R. Powell, S.V. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 2791.

- [10] H.J. Schneider, V. Rudiger, O.A. Raevsky, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 3648.
- [11] H. An, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, *Chem. Rev.* 92 (1992) 543.
- [12] K. Kubo, N. Kato, T. Sakurai, *Acta. Cryst. C53* (1997) 132.
- [13] Z. Kılıç, M. Yıldız, T. Hökelek, B. Erdoğan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3635.
- [14] Z. Hayvalı, M. Hayvalı, Z. Kılıç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 597 (2001) 223.
- [15] Z. Hayvalı, N. Gündüz, Z. Kılıç, E. Weber, *Z. Naturforsch* 556 (2000) 975.
- [16] Z. Kılıç, E. Weber, N. Gündüz, E. Kılıç, H. Nazır, T. Hökelek, M. Toy, *Z. Naturforsch* 476 (1992) 547.
- [17] Z. Hayvalı, N. Gündüz, Z. Kılıç, E. Weber, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 568.
- [18] M. Yıldız, Z. Kılıç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 441 (1998) 1.
- [19] L.F. Lindoy, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 2179.
- [20] H.J. Goodwin, K. Henrick, L. Lindoy, M. McPartlin, P.A. Tasker, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3261.
- [21] T. Hökelek, Z. Kılıç, S. Bilge, *Acta Cryst. C55* (1999) 248.
- [22] V. Dudler, L.F. Lindoy, D. Sallin, C.W. Schlaepfer, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 1557.
- [23] T. Hökelek, Z. Kılıç, S. Bilge, *Acta Cryst. C55* (1999) 381.
- [24] T. Hökelek, N. Akduran, S. Bilge, Z. Kılıç, *Anal. Sci.* 17 (2001) 465.
- [25] T. Hökelek, S. Bilge, N. Akduran, Z. Kılıç, *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001) 509.
- [26] P.S.K. Chia, A. Ekstrom, I. Liepa, L.F. Lindoy, M. McPartlin, S.V. Smith, P.A. Tasker, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 737.
- [27] T. Hökelek, E.E. Kaya, Z. Kılıç, *Acta Cryst. E57* (2001) o309.
- [28] T. Hökelek, N. Akduran, S. Bilge, Z. Kılıç, *Anal. Sci.* 17 (2001) 801.
- [29] A. Camirade, J.P. Mayoral, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1183.
- [30] M. Vicente, C. Lopeiro, H. Adams, R. Bastida, A. de Blas, D.E. Fenton, A. Macias, A. Rodriguez, T. Rodriguez-Blast, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1015.
- [31] D.G. Cameron, H.R. Hudson, M. Pianka, *Phosphorus Sulfur* 83 (1983) 21.
- [32] I. Assche, M. Sroka, A. Haemers, M. Hopper, D. Blanot, J. Heijenoort, *Eur. J. Med. Chem.* 26 (1991) 505.
- [33] G. Lavielle, P. Hautefaye, C. Schaeffer, J.A. Boutin, C.A. Cudennec, A. Pierre, *J. Med. Chem.* 34 (1991) 1998.
- [34] J. Zygmunt, *Tetrahedron* 41 (1985) 4979.
- [35] H.P. Kuemmerle, T. Murakawa, H. Sakamoto, N. Sato, T. Konishi, D.E. Santis, *Int. J. Clinical Phar. Therapy Toxicol.* 23 (1985) 521.
- [36] Y. Yokota, T. Murakawa, M. Nishida, *Antibiotics* 34 (1981) 876.
- [37] L.T. Bozic, I. Matijasic, G. Bocelli, G. Calestani, A. Furlani, V. Scarcia, A. Papaioannou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 195.
- [38] H. Siegel, S.S. Massound, N.A. Corfu, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2958.
- [39] M.J. Bolosmink, J.P. Dorenbos, R.J. Heetebrij, B.K. Keppler, J. Reedjik, H. Zahn, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1127.
- [40] J. Ochocki, B. Zurowska, B. Mrozinski, H. Kooijman, A.L. Spek, J. Reedjik, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 169.
- [41] K.R. Adam, A.J. Leong, L.F. Lindoy, H.C. Lip, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4645.
- [42] B.N. Ghose, K.M. Lasisi, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 16 (1986) 1121.
- [43] O. Signorini, E.R. Dockal, G. Castellano, G. Oliva, *Polyhedron* 15 (1996) 245.
- [44] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A46* (1990) 467.
- [45] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [46] C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1976.
- [47] W.P. Malachowski, J.K. Coward, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 7616.
- [48] S. Caccamese, S. Failla, P. Finocchiaro, G. Högele, G. Principato, *J. Chem. Res. (S)* 41 (1992) 242.
- [49] A. Atmani, J.C. Combret, C. Malhiac, K. Mulengi, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 6045.
- [50] X.L. Liu, Y. Zhou, W.Z. Li, Z. Fan, F.M. Miao, *Acta Cryst. C51* (1995) 2350.

2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo-
2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene (ansa)

Tuncer Hökelek,^{a*} Nurcan Akduran,^a Mustafa Yıldız,^b
Hakan Dal^b and Zeynel Kılıç^b

^aHacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey, and

^bAnkara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

Correspondence e-mail: merzifon@etl.cc.hun.edu.tr

Received 31 August 1999

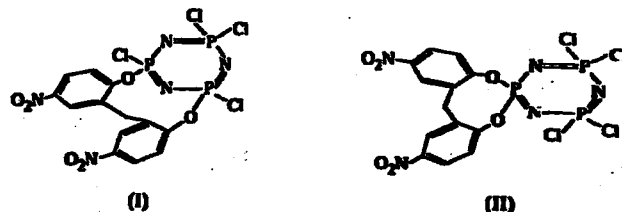
Accepted 12 October 1999

The title compound, C₁₃H₈Cl₄N₅O₆P₃, consists of a non-planar trimeric phosphazene ring and a bulky 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) side group which predominantly determines the molecular shape. With respect to the corresponding values in the reference compound N₃P₃Cl₆, the endocyclic angle around one P atom is the same, but the exocyclic angle is increased, while the endocyclic and exocyclic angles about another P atom are both decreased. This situation is different from that in other reported phosphazene derivatives.

Comment

During the last two decades, the bulky phenoxy derivatives of hexachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene (N₃P₃Cl₆) and octachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazetetrane (N₄P₄Cl₈), have found applications in the synthesis of new, small-molecule organocyclophosphazenes (Allen, 1994) and polymeric phosphazene derivatives with inorganic backbones and aryloxy side groups which may be useful as high refractive index glasses (Olshavsky & Allcock, 1995), ferroelectric and non-linear optical polymers (Allcock *et al.*, 1995), liquid crystalline materials (Allcock & Kim, 1991), biomedical materials (Cohen *et al.*, 1990) and small molecule models for the corresponding linear phosphazene macromolecules. The organic, inorganic or organometallic side groups are highly effective in determining the specific physical or chemical properties of phosphazene polymers (Allcock *et al.*, 1996). N₃P₃Cl₆ is a standard compound for trimeric phosphazene derivatives. The crystal structures of N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971) and only a few of its derivatives with bulky phenoxy groups, such as [Cl₂N₃P₃(OC₆H₄-2,6-'Bu₂-4-Me)] (Hökelek *et al.*, 1999), [Cl₂N₃P₃(OC₆H₄-2,4,6-'Bu₃)] (Kılıç *et al.*, 1996), [N₃P₃(OC₆H₄-4-OCH₂Ph)₆] (Allcock *et al.*, 1996), [Cl₂N₃P₃-P₃N₃Cl₄(OC₆H₃-2,6-'Bu₂)] (Hökelek *et al.*, 1994), [N₃P₃Cl₄(OC₆H₃Cl₂-o)₂] and [N₃P₃Cl₄(OC₆H₃Me₂-o)₂] (Allcock *et al.*, 1992), have been reported. We have investigated the reaction of sodium [2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy)] and hexachlorocyclophosphazene, N₃P₃Cl₆. The reaction yielded two different products, namely the *cis*-ansa, (I), and spiro, (II), isomers.

oxide)] and hexachlorocyclophosphazene, N₃P₃Cl₆. The reaction yielded two different products, namely the *cis*-ansa, (I), and spiro, (II), isomers.



The title compound, (I), was separated from the reaction mixture by column chromatography. The study of (I) was undertaken in order to understand the influence of the highly hindered 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) side group on the structure of the cyclic trimeric phosphazene ring (Fig. 1).

The structure consists of a non-planar cyclic trimeric phosphazene ring with 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) group attached to P2 and P3; the phenyl rings are apparently not strictly planar, but the largest displacements from the least-squares planes are only -0.016 (4) Å for C1 and 0.014 (5) Å for C13. The dihedral angle between the phenyl ring planes is 78.5 (1)°. The three N atoms are displaced from the plane through the P atoms as follows: N1 by -0.187 (4), N2 by +0.290 (3) and N3 by -0.088 (3) Å. The P-N-P bond angles range from 119.9 (2) to 120.9 (2)°. In addition, the variation in the N-P-N bond angles, ranging from 117.0 (2) to 118.2 (2)°, is small. The endocyclic N1-P2-N2 angle is the same [118.1 (2)°] and the N2-P3-N3 angle is decreased [117.0 (2)°], while the exocyclic O6-P2-Cl4 angle [103.6 (1)°] is increased and the O1-P3-Cl3 angle [99.4 (1)°] is decreased with the variations in the electron supply and the repulsion of the substituents with respect to the values [118.3 (2) and 101.2 (1)°, respectively] in N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971). In (I), the N1-P2-N2 and N2-P3-N3 angles are larger and the O-P-Cl angles are smaller than the corre-

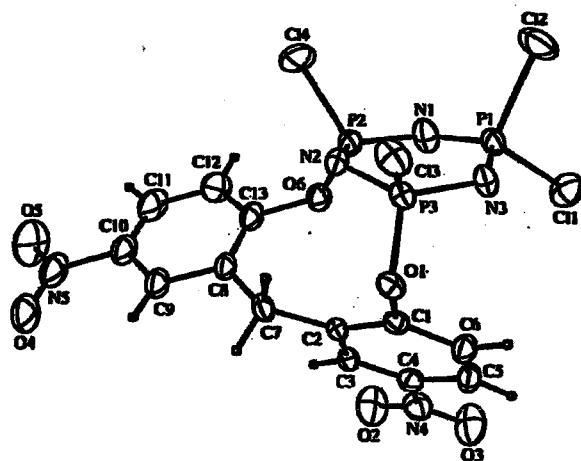


Figure 1
An ORTEP (Johnson, 1976) drawing of the title molecule with the atom-numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

sponding ones in $N_3P_3Cl_3(NPPH_3)$ [114.4 (1) and 107.2 (1)°; Fincham *et al.*, 1986], $N_3P_3Cl_4(NPPH_3)_2$ [109.2 (4) and 110.9 (4)°; Fincham *et al.*, 1986], $N_3P_3Cl_4Ph(PPH_2)$ [114.5 (2) and 106.7 (1)°; Allcock *et al.*, 1990], $[Cl_3N_3P_3(OC_6H_4-2,6-'Bu_2-4-Me)]$ [115.1 (1) and 106.79 (9)°; Hökelek *et al.*, 1999] and $[Cl_3N_3P_3(OC_6H_4-2,4,6-'Bu_3)]$ [115.8 (1) and 104.5 (6)°; Kılıç *et al.*, 1996], which implies less electron donation to the N_3P_3 ring. The exocyclic O1—P3—Cl3 [99.4 (1)°] angle is smaller, while the O6—P2—Cl4 [103.6 (1)°] angle is larger than the exocyclic Cl1—P1—Cl2 angle [101.86 (7)°] due to the replacement of the bulky 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) group by Cl atoms which may be attributed to the steric or the bulky group effect. The P1—N1—P2, P2—N2—P3 and P1—N3—P3 angles [119.9 (2), 120.8 (2) and 120.9 (2)°, respectively] appear to increase slightly with increasing electron supply to the N_3P_3 ring; they are little different from the corresponding value [121.4 (3)°] in $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971).

In trimeric phosphazenes, the P—N bond lengths may be correlated with the orbital electronegativities of groups of atoms, as in the tetrameric phosphazenes (Bullen & Tucker, 1972). In such structures, the lengths of the P—N bonds depend on the electronegativities of the substituents. In the present structure the Cl atoms and 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) group attached to P2 and P3 seem to be slightly electron withdrawing. Thus, the P—Cl and P—O bonds are not seen to change considerably. In a given $N_3P_3R_6$ structure, the lengths of the P—N bonds are generally equal, provided all the substituents (*R*) are the same. If *R* is a difunctional bulky substituent (Kubono *et al.*, 1994) or contains different substituents, the P—N bonds may show significant variations (Fincham *et al.*, 1986; Contractor *et al.*, 1985). When electron-donating groups are present, different P—N distances in the cyclotri(phosphazene) ring could be expected, but there is no clear difference in the present structure between the electronegativities of the atoms attached to the P atoms; the P—N bond distances vary from 1.573 (4) to 1.581 (3) Å. In related compounds, the corresponding mean bond lengths are: 1.58 (1) Å in $[Cl_3N_3P_3(OC_6H_4-2,4,6-'Bu_3)]$ (Kılıç *et al.*, 1996), 1.572 (3) Å in $N_3P_3Cl_4Ph(PPH_2)$ (Allcock *et al.*, 1990), 1.581 (3) Å in $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971), 1.573 (3) Å in $[Cl_3N_3P_3(OC_6H_4-2,6-'Bu_2-4-Me)]$ (Hökelek *et al.*, 1999) and 1.576 (5) Å in $[Cl_3N_3P_3-P_3N_3Cl_4(OC_6H_4-2,6-'Bu_2)]$ (Hökelek *et al.*, 1994). These values for P—N bonds are considerably smaller than the P—N single-bond length of 1.78 (6) Å [cf. Table 4.1.4 in *International Tables for X-ray Crystallography* (1968, Vol. III)]. The short bonds in the ring have appreciable double-bond character, this is generally observed for phosphazene derivatives (Wagner & Vos, 1968). The 2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy) group is very effective in determining the shape of the molecule.

Experimental

2,2'-Methylenebis(4-nitrophenol) (10.00 g, 3.44 mmol) in tetrahydrofuran (THF) (100 ml) was added slowly over a period of 30 min

to NaH (1.65 g, 6.88 mmol) in THF (50 ml) with stirring at 298 K, with argon passed over the reaction mixture. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dried. To this mixture (1.00 g, 2.99 mmol), $N_3P_3Cl_6$ (0.96 g, 2.76 mmol) in CH_3CN (150 ml) was added slowly and the resulting solution allowed to equilibrate to ambient temperature with constant stirring. After the mixture had been vigorously stirred and boiled under reflux for 12 h, the precipitated salt (NaCl) was filtered off and the solvent removed *in vacuo*. The products were separated by *cis-ansa*-(I) and *spiro*-(II) column chromatography. The title compound (I) was crystallized from chloroform-petroleum ether (3:2) [m.p. 515 K, *R_f* 0.33, 0.46 g (3%) yield].

Crystal data

$C_{13}H_8Cl_4N_3O_6P_3$
M_r = 564.97
 Monoclinic, *P*₂/n
a = 16.317 (1) Å
b = 8.047 (1) Å
c = 16.802 (1) Å
 β = 96.97 (1)°
V = 2189.8 (1) Å³
Z = 4

D_x = 1.71 Mg m⁻³
 Cu K α radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 θ = 21–42°
 μ = 7.391 mm⁻¹
T = 298 K
 Block, colourless
 0.30 × 0.25 × 0.20 mm

Data collection

Eurof-Nimbus CAD-4 diffractometer
 $\omega/2\theta$ scans
 Absorption correction: ψ scans (MolEN; Fair, 1990)
T_{min} = 0.156, *T_{max}* = 0.228
 4457 measured reflections
 4457 independent reflections

3072 reflections with *F* > 3 σ (*F*)
 θ_{max} = 74.3°
h = 0 → 19
k = 0 → 9
l = -20 → 20
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity variation: $\pm 1\%$

Refinement

Refinement on *F*²
R = 0.045
wR = 0.052
S = 0.85
 3072 reflections
 280 parameters

H atoms constrained
 $w = 1/[\sigma(F)^2 + (0.02F)^2 + 1]$
 $(\Delta\sigma)_{max} = 0.01$
 $\Delta\rho_{max} = 0.34$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.54$ e Å⁻³

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

Cl1—P1	1.971 (2)	P2—O6	1.587 (3)
Cl2—P1	1.987 (2)	P2—N1	1.578 (4)
Cl3—P3	1.976 (1)	P2—N2	1.575 (3)
Cl4—P2	1.988 (2)	P3—O1	1.593 (3)
P1—N1	1.573 (4)	P3—N2	1.574 (3)
P1—N3	1.574 (3)	P3—N3	1.581 (3)
Cl1—P1—N3	109.0 (1)	Cl3—P3—N2	108.9 (1)
Cl2—P1—N1	109.9 (2)	Cl3—P3—N3	109.9 (1)
Cl2—P1—N3	108.7 (1)	O1—P3—N2	110.4 (2)
N1—P1—N3	118.2 (2)	O1—P3—N3	109.9 (2)
Cl4—P2—O6	103.6 (1)	N2—P3—N3	117.0 (2)
Cl4—P2—N1	109.7 (2)	P3—O1—Cl1	113.9 (2)
Cl4—P2—N2	107.9 (1)	P2—O6—Cl3	123.8 (2)
O6—P2—N1	105.4 (2)	P1—N1—P2	119.9 (2)
O6—P2—N2	111.3 (2)	P2—N2—P3	120.8 (2)
N1—P2—N2	118.1 (2)	Cl2—C7—C8	116.8 (3)
Cl3—P3—O1	99.4 (1)	P1—N3—P3	120.9 (2)
N3—P1—N1—P2	19.3 (4)	N3—P3—N2—P2	21.0 (3)
N1—P1—N3—P3	-15.2 (3)	N2—P3—N3—P1	-4.6 (3)
N2—P2—N1—P1	-3.5 (4)	Cl1—C2—C7—C8	133.6 (4)
N1—P2—N2—P3	-17.1 (3)	Cl3—C2—C7—C8	-49.7 (5)

organic compounds

Data collection: *MolEN* (Fair, 1990); cell refinement: *MolEN*; data reduction: *MolEN*; program(s) used to solve structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *MolEN*; molecular graphics: *ORTEP* (Johnson, 1976); software used to prepare material for publication: *MolEN*.

The authors wish to acknowledge the purchase of a CAD-4 diffractometer under Grant DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BM1373). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Vischer, K. B. & Parvez, M. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3521–3532.
- Allcock, H. R., Al-Shali, S., Ngo, D. C., Vischer, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3549–3559.
- Allcock, H. R. & Kim, C. (1991). *Macromolecules*, **24**, 2846–2851.
- Allcock, H. R., Manners, I., Mang, M. N. & Parvez, M. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 522–529.
- Allcock, H. R., Ngo, D. C., Parvez, M. & Vischer, K. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1687–1699.
- Allen, C. W. (1994). *Coord. Chem. Rev.* **31**, 137–173.
- Bullen, G. I. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1450–1453.
- Bullen, G. I. & Tucker, P. A. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1651–1658.
- Cohen, S., Bano, W. C., Vischer, K. B., Chow, M., Allcock, H. R. & Langer, R. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7832–7833.
- Contractor, S. R., Hursthouse, M. B., Shaw, L. S., Shaw, R. A. & Yilmaz, H. (1983). *Acta Cryst. B* **41**, 122–131.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L. S. & Shaw, R. A. (1986). *Acta Cryst. B* **42**, 462–472.
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S. & Kılıç, Z. (1999). *Acta Cryst. C* **55**, 783–785.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Kılıç, A. (1994). *Acta Cryst. C* **50**, 453–456.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP*. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N. & Yıldız, M. (1996). *Heteroatom. Chem.* **7**, 249–256.
- Kubono, K., Azaka, N., Isoda, S., Kobayashi, T. & Toga, T. (1994). *Acta Cryst. C* **50**, 324–326.
- Olshavsky, M. A. & Allcock, H. R. (1995). *Macromolecules*, **28**, 6188–6197.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst. A* **46**, 467–473.
- Wagner, A. J. & Vite, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 707–713.

Crystal Structure of 2,4,4,6,6-Pentachloro-2-(2,4,6-trimethylphenoxy)cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene

Tuncer HÖKELEK,*^{1†} Nurcan AKDURAN,*¹ Adem KILIÇ,*² Saliha BEGEÇ,*³ and Zeynel KILIÇ*⁴

*¹ Hacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe-Ankara, Turkey

*² Gebze Institute for Technology, Department of Chemistry, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

*³ İnönü University, Department of Chemistry, Malatya, Turkey

*⁴ Ankara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan-Ankara, Turkey

(Received August 6, 1999; Accepted November 4, 1999)

The phenoxy derivatives of 2,2,4,4,6,6-hexachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene, N₃P₃Cl₆, have potential use in the preparation of new small organocyclophosphazenes and high polymeric phosphazene derivatives with inorganic backbones and aryloxy side groups.¹ The structures of the organic, inorganic or organometallic side groups are highly effective in determining the specific physical and chemical properties of phosphazene polymers.

The title compound was prepared from a mixture of 2,4,6-trimethylphenol (5.37 g, 0.012 mol), Na (0.500 g, 0.022 mol)

and N₃P₃Cl₆ (4.18 g, 0.012 mol) in THF (100 mL) according to the literature.² The residue was dissolved in hexane and set aside for crystallization. The results of an X-ray structure determination are given in Tables 1–3.

The title molecule (Fig. 2) contains a non-polar cyclic trimeric phosphazene ring with a 2,4,6-trimethylphenoxy group attached to the P2 atom. The three N atoms are displaced on opposite sides (+ and –) with respect to the plane through the P atoms, as follows: N1 –0.193(6), N3 –0.008(5), N5 +0.253(7) Å.

The ranges of the P–N–P and N–P–N bond angles are 120.1(5)–122.5(5)° and 116.0(4)–117.8(4)°, respectively. In tetrameric phosphazenes, the P–N–P bond angles range between 133.6(2) and 139.3(2)° as found in 2-(2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,4,6,6,8,8-heptachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazetetrane.³ The interatomic distance, O1–H71=2.382(7) Å, indicates a possible hydrogen bond.

The P–N bond distances vary between 1.539(8) and 1.602(9) Å. In related compounds,^{4–6} the corresponding bond lengths are 1.57(1)–1.60(1) Å. In trimeric phosphazenes, the P–N bond lengths may be correlated with the orbital

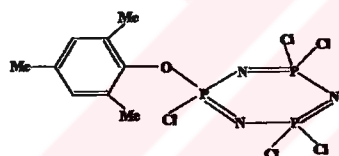


Fig. 1 Chemical structure.

Table 1 Crystal and experimental data

Formula: C ₉ H ₁₁ N ₃ OP ₃ Cl ₅
Formula weight = 447.39
Crystal system: monoclinic
Space group: C2/c Z = 8
a = 11.237(1) Å
b = 11.785(2) Å
c = 27.371(1) Å
β = 101.06(1)°
V = 3557.4(7) Å ³
D _x = 1.671 g/cm ³
R = 0.075 wR = 0.071
(Δ/σ) _{max} = 0.01
(Δρ) _{max} = 0.45 e Å ⁻³
(Δρ) _{min} = –0.34 e Å ⁻³
Radiation: Cu Kα
No. of reflections used = 1402
Measurements: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer
Program system: CAD-4 EXPRESS Software
Structure determination: SHELXS86
Treatment of hydrogen atoms: geometric calculation
Refinement: full-matrix least-squares

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	B _{eq} /Å ²
Cl1	0.2907(3)	0.8101(3)	0.2545(1)	6.29(9)
Cl2	0.1437(2)	0.6008(3)	0.2112(1)	5.52(8)
Cl3	0.5899(2)	0.6297(3)	0.3551(1)	5.85(8)
Cl4	0.5196(2)	0.3872(2)	0.3189(1)	4.81(8)
Cl5	0.1165(3)	0.4514(3)	0.3638(1)	5.82(9)
P2	0.2373(2)	0.5758(2)	0.3646(1)	3.41(7)
P4	0.4442(2)	0.5347(2)	0.3279(1)	3.32(7)
P6	0.2580(2)	0.6515(2)	0.2714(1)	3.48(7)
O1	0.2216(5)	0.6416(6)	0.4132(2)	3.91(9)
N1	0.1936(7)	0.6513(7)	0.3188(3)	4.07(9)
N3	0.3685(7)	0.5237(7)	0.3714(3)	3.68(8)
N5	0.3754(7)	0.5802(7)	0.2763(3)	4.09(7)
C1	0.3186(9)	0.6748(9)	0.4505(4)	3.79(7)
C2	0.3745(9)	0.7792(9)	0.4468(4)	3.89(7)
C3	0.4643(10)	0.8108(9)	0.4858(4)	4.47(8)
C4	0.4988(10)	0.7454(10)	0.5279(4)	4.66(8)
C5	0.4418(10)	0.6415(9)	0.5298(4)	4.28(9)
C6	0.3520(9)	0.6043(9)	0.4920(4)	3.81(8)
C7	0.2908(9)	0.4938(9)	0.4953(4)	4.71(7)
C8	0.3361(10)	0.8543(10)	0.4029(5)	5.73(9)
C9	0.6012(12)	0.7847(11)	0.5708(5)	6.25(9)

† To whom correspondence should be addressed.

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j).$$

Table 3 Bond distances (Å) and angles (°)

C1-P6	1.977(4)	P6-N5	1.548(8)
C12-P6	1.977(3)	O1-C1	1.399(7)
C13-P4	2.005(3)	C1-C2	1.394(7)
C14-P4	1.970(3)	C1-C6	1.400(8)
C15-P2	1.995(4)	C2-C3	1.372(7)
P2-O1	1.579(7)	C2-C8	1.488(9)
P2-N1	1.539(8)	C3-C4	1.379(8)
P2-N3	1.575(8)	C4-C5	1.387(8)
P4-N3	1.596(9)	C4-C9	1.549(7)
P4-N5	1.569(8)	C5-C6	1.371(8)
P6-N1	1.602(9)	C6-C7	1.483(9)
C15-P2-O1	100.6(3)	P2-O1-C1	123.7(6)
C15-P2-N3	109.5(3)	P6-N1-P2	122.5(5)
C15-P2-N1	107.8(3)	P4-N3-P2	120.1(5)
O1-P2-N3	110.2(4)	P4-N5-P6	121.9(5)
O1-P2-N1	109.4(4)	O1-C1-C6	118.5(9)
N3-P2-N1	117.8(4)	O1-C1-C2	119.5(9)
C14-P4-C13	101.5(2)	C6-C1-C2	121.9(9)
C14-P4-N3	109.0(3)	C1-C2-C3	117.2(8)
C14-P4-N5	109.8(3)	C1-C2-C8	121.2(7)
C13-P4-N3	106.4(3)	C8-C2-C3	121.5(8)
C13-P4-N5	111.7(3)	C4-C3-C2	123.1(8)
N3-P4-N5	117.3(4)	C5-C4-C9	121.1(9)
C11-P6-N5	109.9(3)	C5-C4-C3	117.8(9)
C11-P6-N1	108.9(3)	C9-C4-C3	121.0(8)
C12-P6-N1	110.6(3)	C4-C5-C6	122.1(7)
C12-P6-C11	102.2(2)	C5-C6-C7	121.1(7)
C12-P6-N5	108.3(3)	C1-C6-C5	117.8(9)
N5-P6-N1	116.0(4)	C1-C6-C7	121.0(9)

electronegativities of groups of atoms, as in the tetrameric phosphazenes. The short bonds in the ring have an appreciable double-bond character. The phenoxy group is very effective in determining the shape of the molecule.

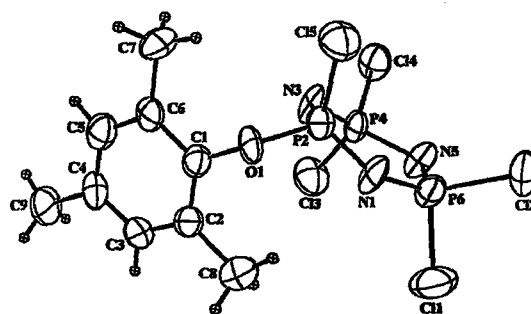


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with atom-numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

References

1. H. R. Allcock, A. A. Dembek, M. N. Mang, G. H. Riding, M. Parvez, and K. B. Visscher, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2734.
2. T. Hökelek, A. Kılıç, S. Begeç, and Z. Kılıç, *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 783.
3. T. Hökelek, A. Kılıç, S. Begeç, Z. Kılıç, and M. Yıldız, *Acta Crystallogr.*, **1996**, *C52*, 3243.
4. J. K. Fincham, M. B. Hursthouse, H. G. Parkes, L. S. Shaw, and R. A. Shaw, *Acta Crystallogr.*, **1986**, *B42*, 462.
5. H. R. Allcock, I. Manners, M. N. Mang, and M. Parvez, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 522.
6. A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, T. Hökelek, Z. Kılıç, N. Gündüz, and M. Yıldız, *Heteroatom. Chem.*, **1996**, *7*, 249.

***N*-[Bis(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphinoyl]-*P,P,P*-tris(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphazene**Tuncer Hökelek,^{a,*} Nurcan Akduran,^a Safiha Begeç,^b
Adem Kılıç^c and Zeynel Kılıç^d^aHacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey,^bİnönü University, Department of Chemistry, Malatya, Turkey, ^cGebze Institute for Advanced Technology, 41400 Gebze, Koçaeli, Turkey, and ^dAnkara University, Department of Chemistry, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Received 3 July 2000

Accepted 24 August 2000

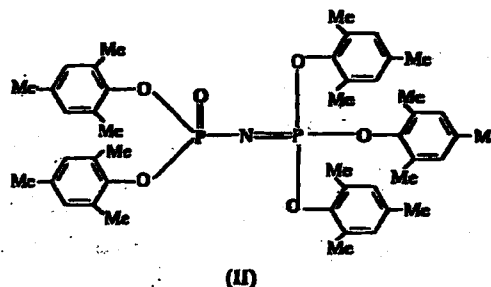
The title compound, $C_{45}H_{53}NO_6P_2$, consists of an acyclic $P=N-P(O)$ monophosphazene chain and five bulky 2,4,6-trimethylphenoxy side groups which predominantly determine the molecular shape. Although the $P-N$ single [1.586 (3) Å] and $P=N$ double [1.517 (3) Å] bonds are significantly different from each other, both are substantially shorter than the ideal $P-N$ single bond. The $P-N-P$ angle [146.0 (2)°] corresponds to the upper limit reported for acyclic phosphazene derivatives in the literature.

Comment

In the past two decades, 1-(dichlorophosphinoyl)-2,2,2-trichloromonophosphazene, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ (I), and its derivatives have been investigated extensively (Hökelek *et al.*, 1998; Kılıç *et al.*, 1989, 1991, 1994, 2000; Bulloch & Keat, 1979). It was observed that thermolysis of (I) leads to the elimination of $P(O)Cl_3$ and polydichlorophosphazene, $(NPCl_2)_n$ (D'haluin *et al.*, 1992). Polydichlorophosphazene is used to synthesize linear polyorganophosphazenes (Manners, 1996). It has been observed that compound (I) yields partially and fully substituted products as a result of its reactions with primary and secondary amines and alcohols and phenoxides (Kılıç *et al.*, 1989, 1994; Allcock *et al.*, 1985). The reactions of (I) with bulky substituted phenoxides yield partially and fully substituted phenolysis products (Kılıç *et al.*, 2000; Allcock *et al.*, 1992, 1996). The reaction of (I) with 2,4,6-trimethylphenoxide yields the fully substituted monophosphazene $(C_6H_3O-2,4,6-Me)_2P(O)N=P(C_6H_3O-2,4,6-Me)_3$ (II). The X-ray crystal structure of some of the bulky phenoxide derivatives of (I) have been determined previously (Kılıç *et al.*, 2000; Allcock *et al.*, 1992, 1996).

The structure determination of the title compound, (II), was undertaken in order to understand the effect of five bulky

2,4,6-trimethylphenoxy groups on the $P=N$ double bond and also to compare the results obtained with the very limited number of reported structures of acyclic phosphazenes in the literature.



(II)

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). In the standard compound, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ (I), the $P-N$ bonds show a pronounced character: the $P-N$ 'double' and 'single' bonds are 1.517 (3)–1.530 (3) and 1.583 (3)–1.593 (3) Å, respectively (Belaj, 1993). In the title compound, (II), the values of the single $P-N$ [P2–N1 1.586 (3) Å] and double $P=N$ [P1–N1 1.517 (3) Å] bonds are significantly different from each other. However, both of them are substantially shorter than the ideal $P-N$ single bond. This deviation possibly depends on resonance between the $P=N-P=O$ atoms. For compound (I), the single and double bonds could not be distinguished by Allcock *et al.* (1985), but it was possible to distinguish between these bonds according to results obtained later for the same compound by Belaj (1993).

In the literature, the single $P-N$ [1.653 (13) Å] and double $P=N$ [1.480 (12) Å] bonds in monocyclic phosphazene derivatives can only be distinguished in the diisopropylamino derivative, $Cl[NCH(CH_3)_2]_2P=N-P(O)Cl_2$ (Kılıç *et al.*, 1994), since the two geminal diisopropylamino groups withdraw the N-atom electrons by increasing the $P=N$ double-bond character. This effect is not predominant when neither one diisopropylamino group nor two 2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxide groups (Kılıç *et al.*, 2000) are present.

The $P=O$ bond distance [P2–O1 1.457 (2) Å] is similar to those found for other phosphorylphosphazenes (Allcock *et al.*, 1985; Belaj, 1993; Kılıç *et al.*, 1994; Hökelek *et al.*, 1998). The average values of the $P-O$ single-bond lengths are 1.568 (2) and 1.594 (2) Å for the O atoms bonded to the phosphazeny and phosphoryl phosphorous, respectively. The average values of the $O-C$ bond lengths and $P-O-C$ bond angles are 1.407 (4) Å, 123.1 (2)° and 1.428 (4) Å, 126.1 (2)°, for the phosphoryl and phosphazeny parts of the molecule, respectively, which may probably reflect the influences of the steric hinderances between the phenoxide groups. On the other hand, several interatomic distances ranging between 2.367 [O1 H7C(C7)] and 2.880 Å [O2 H7C(C7)] indicate the close contacts which may affect the overall molecular geometry. The steric influences of the side groups are especially interesting and probably more striking effects might be expected when the side groups are larger (Kılıç *et al.*, 1994;

Hökelek *et al.*, 1998). The P1–P2 distance is 2.967 (2) Å, which can be compared with the corresponding values [2.856 (3) and 3.005 (3) Å] in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, (III) (Hökelek *et al.*, 1998), and $\text{Cl}_2\text{PON}=\text{P}-\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Bu}'\text{-}2,4,6)_2$, (IV) (Kılıç *et al.*, 2000), which are the expected values for cyclophosphazenes and linear short-chain phosphazenes.

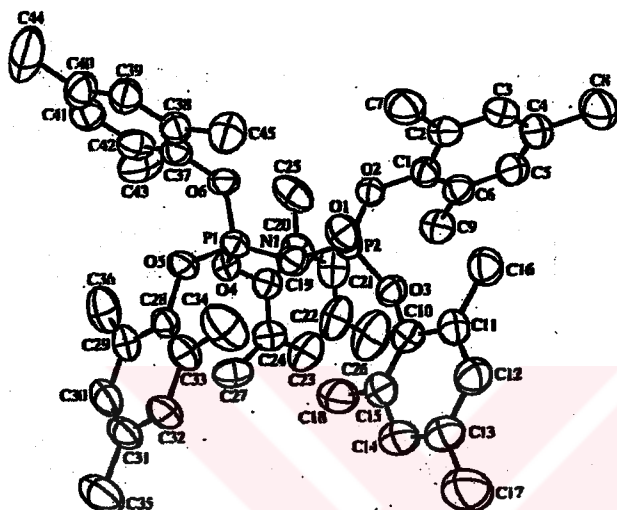


Figure 1
An ORTEP (Johnson, 1976) drawing of the title molecule with the atom-numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The P1–N1–P2 angle [146.0 (2)°] is larger than in compound (III) [134.0 (2)°] but smaller than in compounds (IV) [158.0 (3)°] and (I) [144.5 (6) and 148.0 (1)° (Allcock *et al.*, 1985) and 137.8 (2)–144.1 (2)° (Belaj, 1993)]. The range of values is much wider than has been found in the past for cyclotriphosphazenes (118.4–124.6°; Fincham *et al.*, 1986), but is similar to the angle observed in cyclotetraphosphazenes (131.0–146.7°; Allcock, 1972; Hökelek & Kılıç, 1990; Hökelek *et al.*, 1996).

Experimental

2,4,6-Trimethylphenol (5.00 g, 0.037 mol) in dioxane (20 ml) was added slowly over a period of 30 min to small pieces of Na (0.90 g, 0.039 mol) in dioxane (20 ml) with stirring at 298 K, with argon passed over the reaction mixture. Excess Na was removed by filtration and the solution obtained was cooled. To this mixture, $\text{Cl}_2\text{PONCl}_2$, (I) (9.89 g, 0.037 mol), in dioxane (40 ml) was added slowly and the resulting solution allowed to reach ambient temperature with constant stirring. After the mixture had been vigorously stirred for 72 h at room temperature, the precipitated salt (NaCl) was filtered off and the solvent removed *in vacuo*. The residue was dissolved in *n*-hexane and set aside to crystallize (m.p. 482 K).

Crystal data

$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{NO}_6\text{P}_2$
 $M_r = 767.89$
Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 11.704$ (1) Å
 $b = 11.751$ (2) Å
 $c = 15.640$ (2) Å
 $\alpha = 91.75$ (1)°
 $\beta = 92.18$ (1)°
 $\gamma = 90.55$ (1)°
 $V = 2148.3$ (5) Å³

$Z = 2$

$D_x = 1.187$ Mg m⁻³

Cu K α radiation

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 19\text{--}42^\circ$

$\mu = 1.29$ mm⁻¹

$T = 298$ K

Block-like, colourless

$0.30 \times 0.25 \times 0.20$ mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer

$\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: ψ scan (MolEN; Fair, 1990)

$T_{\text{min}} = 0.646$, $T_{\text{max}} = 0.774$

9238 measured reflections

8754 independent reflections

5311 reflections with $F > 4\sigma(F)$

$R_{\text{int}} = 0.060$

$\theta_{\text{min}} = 74.35^\circ$

$h = 0 \rightarrow 14$

$k = -14 \rightarrow 14$

$l = -19 \rightarrow 19$

3 standard reflections

frequency: 120 min

intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on F^2

$R = 0.068$

$wR = 0.199$

$S = 1.002$

8754 reflections

502 parameters

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0938P)^2 + 1.2262P]$

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

$(\Delta\sigma)_{\text{max}} = 0.04$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.48$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.62$ e Å⁻³

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

P1–N1	1.517 (3)	P2–O1	1.457 (2)
P1–O6	1.560 (2)	P2–N1	1.586 (3)
P1–O5	1.573 (2)	P2–O2	1.591 (2)
P1–O4	1.572 (2)	P2–O3	1.596 (2)
N1–P1–O6	115.44 (14)	O1–P2–O3	111.61 (14)
N1–P1–O5	118.44 (14)	N1–P2–O3	105.92 (14)
O6–P1–O5	100.78 (13)	O2–P2–O3	101.84 (13)
N1–P1–O4	109.95 (14)	C1–O2–P2	124.2 (2)
O6–P1–O4	106.55 (12)	C10–O3–P2	121.9 (2)
O5–P1–O4	104.45 (12)	C19–O4–P1	123.80 (19)
O1–P2–N1	117.95 (15)	C28–O5–P1	127.3 (2)
O1–P2–O2	114.68 (14)	C37–O6–P1	127.2 (2)
N1–P2–O2	103.20 (13)	P1–N1–P2	146.0 (2)
O6–P1–N1–P2	27.1 (4)	O1–P2–N1–P1	58.5 (4)
O5–P1–N1–P2	−92.5 (4)	O2–P2–N1–P1	−69.1 (4)
O4–P1–N1–P2	147.6 (3)	O3–P2–N1–P1	−175.7 (3)

H atoms were positioned geometrically at distances of 0.96 and 0.93 Å for CH₃ and CH bonds, respectively, from the corresponding C atom and a riding model was used during the refinement process.

Data collection: MolEN (Fair, 1990); cell refinement: MolEN; data reduction: MolEN; program(s) used to solve structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: ORTEP (Johnson, 1976); software used to prepare material for publication: SHELXL97.

The authors wish to acknowledge the purchase of an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer under grant DPT/TBAG-1995 and the Scientific and Technical Research Council of Turkey (T.C. Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurulu).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: GG1021). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allcock, H. R. (1972). *Chem. Rev.* **72**, 315–356.
- Allcock, H. R., Al-Shak, S., Ngo, D. C., Visscher, K. B. & Parvez, M. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3549–3559.
- Allcock, H. R., Ngo, D. C., Parvez, M. & Visscher, K. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1687–1699.
- Allcock, H. R., Tollefson, N. M., Arcus, R. A. & Whittle, R. R. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5166–5177.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Belej, F. (1993). *Acta Cryst. B49*, 254–258.
- Bullock, G. & Keat, R. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **33**, 245–248.
- D'halluin, G., De Jaeger, R., Chambrette, J. P. & Potin, Ph. (1992). *Macromolecules*, **25**, 1254–1258.
- Fair, C. K. (1990). *MOLLEN*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fincham, I. K., Hursthouse, M. B., Parker, H. G., Shaw, L. S. & Shaw, R. A. (1986). *Acta Cryst. B42*, 462–472.
- Hökelek, T. & Kılıç, Z. (1990). *Acta Cryst. C46*, 1519–1521.
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z. & Yıldız, M. (1996). *Acta Cryst. C52*, 3243–3246.
- Hökelek, T., Kılıç, Z. & Dal, H. (1998). *Acta Cryst. C54*, 523–525.
- Johanson, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (2000). *J. Mol. Struct.* **S16**, 255–262.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Kılıç, E. & Nazır, H. (1989). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **19**, 453–467.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Kılıç, A., Mor, S., Ercan, F., Hökelek, T. & Ülkü, D. (1994). *Heteroatom Chem.* **5**, 349–357.
- Kılıç, Z., Kılıç, E. & Shaw, R. A. (1991). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **56**, 157–164.
- Mannerv, I. (1996). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1602–1621.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst. A46*, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nurcan Akduran(Calınlı)

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Yılı : 1970

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1984-1987 Ankara Lisesi

Lisans 1987-1992 Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği

Y. Lisans 1992-1995 Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği

Yabancı Dil:

İngilizce

İş Tecrübesi:

1992-2000 Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi

2000-2002 Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi
Mühendis