

**X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE BAZI FOSFAZA-LARIAT
ETERLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

**CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME
PHOSPHAZA-LARIAT ETHERS BY X-RAY DIFFRACTION
METHOD**

SERAP SAFRAN

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

2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak kabul edilmiştir.

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

Üye :.....
(Prof. Dr. Zeynel KILIÇ)

Üye :.....
(Doç. Dr. Filiz ERCAN)

ONAY

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

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

Prof. Dr. Ahmet ÖZDURAL
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE BAZI FOSFAZA-LARİAT ETERLERİN KRİSTAL

YAPI ANALİZİ

Serap SAFRAN

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, aşağıdaki trimerik fosfaza-lariat eterlerin kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Yapıların çözümlerinde, belirtilen kristaller için Bragg yansıma şiddet verileri bilgisayar kontrollü Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresinde toplanmıştır. Bu şiddet verileri kişisel bilgisayarlar için geliştirilmiş WinGX paketindeki SHELXS97 ve SHELXL97 kristal yapı çözüm ve arıtım programları kullanılarak kristal yapılar belirlenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler PARST programı kullanılarak belirlenmiştir. Moleküler diyagram ve şekiller ise CHEMWINDOW ve ORTEP3 programları kullanılarak çizilmiştir.

- I) 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[3-oksa-1,5-pentan dioksi bis (2-fenilamino)] siklo $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -trifosfazen ($C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$)
- II) 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[1,2-ksilendioksibis(2-fenilamino)]siklo $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ trifosfazen ($C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$)
- III) 8,8-Dikloro-1,2,10,11,13,14-hekzahidro-6 $\lambda^5, 8\lambda^5, 10\lambda^5$ -6,10-nitril[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfoninbis[1,3,2]oksazafosforin ($C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$)
- IV) 4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il)spiro-[1,3,2-benzok-sazafosfinin-2,2'-($2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -siklotrifosfazen)] ($C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$).

Anahtar Kelimeler: Trimerik Fosfaza Lariat-Eter

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

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME PHOSPHAZA-LARIAT ETHERS BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

Serap SAFRAN

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

ABSTRACT

In this study, the crystal structures of the following trimeric phosphaza-lariat ethers were determined by the single X-ray diffraction method.

In structure solutions, the Bragg reflection intensity data are collected on the computerized Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer for the given crystals. These intensity data are processed by SHELXS97 and SHELXL97, crystal structure determination and refinement programs, incorporated in the WinGX package for personal computers. The intra- and inter- molecular interactions are determined by PARST97. The molecular diagrams and figures are drawn by CHEMWIND and ORTEP3 programs.

- I) 4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[3-oxa-1,5-pentanedioxybis(2-phenylamino)]cyclo $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -triphosphazene ($C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$).
- II) 4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-xylylenedioxybis(2-phenylamino)]cyclo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -triphosphazene ($C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$).
- III) 8,8-Dichloro-1,2,10,11,13,14-hexahydro- $6\lambda^5,8\lambda^5,10\lambda^5$ -6,10-nitrilo[1,3,5,7,2, 4,6]tetrazatriphosponino-bis[1,3,2]oxazaphosphorine ($C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$).
- IV) 4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(3-methylpyridin-2-yl)spiro[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-($2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -cyclotriphosphazene)] ($C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$).

Keywords: Trimeric Phosphaza-Lariat Ether

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

TEŞEKKÜR

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

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

Kristalleri sentezleyen hocam Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve Araştırma Görevlileri Sayın; Selen BİLGE ve Hakan DAL'a,

Tez çalışmam sırasında manevi destek ve yardımlarını gördüğüm Araştırma Görevlileri Sayın; Yusuf ÖZCAN, Ömer ÇELİK, İlknur ÖZKIRIM, Aslı ÖZTÜRK ve Mehmet ASLANTAŞ, Nagihan ÇAYLAK'a,

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman destek veren, her koşulda yanımda olan sevgili Ailem ve eşim Ahmet SAFRAN'a

İçtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. BRAGG YANSIMASI	3
2.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri	5
2.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetini Etkileyen Faktörler	5
2.2.1. Yapı Faktörü	5
2.2.2. Lorentz Faktörü	9
2.2.3. Kutuplanma Faktörü	10
2.2.4. Termal Titreşim ve Sıcaklık Faktörü	10
2.2.4.1. Kristaldeki Düzensizlik (Disorder)	11
2.2.5. Skala Faktörü	13
2.2.6. Soğurma Faktörü	14
3. X-IŞINLARI METODU İLE YAPI ANALİZİ	14
3.1. Elektron Yoğunluğu	14
3.2. Direkt Yöntemler	15
3.3. Arıtım	17
3.3.1. Fark Fourier Metodu	17
3.3.2. En Küçük Kareler Metodu	18
3.3.3. Veri Toplanması	20
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	22
4.1. Kristallerin Elde Edilmesi	22
4.1.1. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[3-oksa-1,5-pentan dioksi bis (2-fenilamin)] siklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazen (C ₃₆ H ₅₄ N ₉ O ₄ P ₃) Kristalinin Elde Edilmesi	22
4.1.2. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[1,2-ksilen dioksi bis (2-fenilamin)]siklo- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazen (C ₃₂ H ₅₀ N ₉ O ₃ P ₃) Kristalinin Elde Edilmesi.....	23
4.1.3. 8,8-Dikloro-1,2,10,11,13,14-hekzahidro-6λ ⁵ , 8λ ⁵ , 10λ ⁵ -6, 10- nitril [1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonin-bis[1,3,2]oksazafosforin (C ₆ H ₁₂ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₂) Kristalinin Elde Edilmesi	23
4.1.4. 4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il)spiro-[1,3,2-ben- zoksazafosfinin-2,2'-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (C ₁₃ H ₁₂ Cl ₄ N ₅ OP ₃) Kristalinin Elde Edilmesi	24

5. KRİSTALLERİN YAPI ÇÖZÜMLERİ.....	26
5.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristalinin Arıtımı.....	26
5.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristalinin Arıtımı.....	33
5.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristalinin Arıtımı	40
5.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristalinin Arıtımı	45
6. SONUÇLAR	51
6.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristali.....	51
6.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristali.....	54
6.3. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ Kristali	57
6.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristali	60
KAYNAKLAR.....	64
EKLER	66
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bragg kanunu.	4
Şekil 2.2. Bazı atomların $\sin\theta/\lambda$ 'ya göre saçılma faktörü eğrileri.	7
Şekil 2.3. Atomik saçılma faktörleri: (a) Sabit atom, $f_{j,\theta}$ (b) Termal titreşim hareketi yapan atom $f_{j,\theta}T_{j,\theta}$	7
Şekil 2.4. Yapı faktörü.	8
Şekil 2.5. Kristaldeki Düzensizlik	12
Şekil 3. CAD-4 Kırınım metresi'nde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.....	21
Şekil 4.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristalinin kimyasal diyagramı.	22
Şekil 4.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristalinin kimyasal diyagramı.	23
Şekil 4.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristalinin kimyasal diyagramı.	24
Şekil 4.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristalinin kimyasal diyagramı.	25
Şekil 5.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.	32
Şekil 5.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.	39
Şekil 5.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.	44
Şekil 5.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.	50
Şekil 6.1.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait fosfazen halkası.	51
Şekil 6.1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait makro halka.	52
Şekil 6.1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristalinin paket diyagramı.....	54
Şekil 6.2.1. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait fosfazen halkası.	55
Şekil 6.2.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait makro halka.....	56
Şekil 6.2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristalinin paket diyagramı.....	57
Şekil 6.3.1. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ Kristalinde iç halkanın düzenlenimi.	58
Şekil 6.3.2. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ Kristalinde ansa halkası.	59
Şekil 6.3.3. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ Kristalinin paket diyagramı.....	60
Şekil 6.4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristalinde A ve B halkası.....	61
Şekil 6.4.2. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristalinde B halkası.....	62
Şekil 6.4.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristalinin paketlenme diyagramı.	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.....	26
Çizelge 5.1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).....	28
Çizelge 5.1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	29
Çizelge 5.1.4. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).....	30
Çizelge 5.1.5. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları ($^\circ$).	30
Çizelge 5.2.1. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.....	33
Çizelge 5.2.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).	35
Çizelge 5.2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	36
Çizelge 5.2.4. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).....	36
Çizelge 5.1.5. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları ($^\circ$).	38
Çizelge 5.3.1. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.....	40
Çizelge 5.3.2. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).	42
Çizelge 5.3.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)... ...42	
Çizelge 5.3.4. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristaline ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).....	42
Çizelge 5.3.5. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ Kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları ($^\circ$).	43
Çizelge 5.4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.....	45
Çizelge 5.4.2. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).	47

Çizelge 5.4.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	47
Çizelge 5.4.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°).....	48
Çizelge 5.4.5. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristaline ait atomlar arası burulma açıları(°).....	48
Çizelge 1.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ Kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	66
Çizelge 1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	67
Çizelge 1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	69
Çizelge 1.4. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları (°).....	69
Çizelge 1.5. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°).....	70
Çizelge 2.1. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	72
Çizelge 2.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	73
Çizelge 2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å ²)	74
Çizelge 2.4. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları(°)..	75
Çizelge 2.5. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°).....	76
Çizelge 3.1. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	77
Çizelge 3.2. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinat- ları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	73
Çizelge 3.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	78
Çizelge 3.4. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları (°).....	78
Çizelge 3.5. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°)	79
Çizelge 4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²)	79

Çizelge 4.2. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2).	80
Çizelge 4.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (\AA).....	80
Çizelge 4.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).....	81

1.GİRİŞ

Son yıllarda, siklotrifosfazatrien, $N_3P_3Cl_6$, ile çeşitli nükleofillerin reaksiyonları üzerin-de birçok önemli çalışma yapılmaktadır. Fosfazenlerin; inorganik polimerler, seramikler ve ileri teknoloji amaçlı materyallerin üretilmesi gibi birçok kullanım alanları vardır. Ayrıca ısıya dayanıklı tekstil fiberleri, geliştirilmiş elastomerler (sentetik, kauçuk gibi elastik bir madde), şarj edilebilen lityum pilleri ve çok yönlü kullanıma sahip biyomedikal bileşiklerin üretilmesi konularında değişik araştırma alanları da bulunmaktadır.

Bu bileşikler

- i) Oldukça kolay bir şekilde ulaşılabilen ve farklı kimyasal çevrelerde çekirdeklere sahip olan yapısal olarak basit nitelikteki üç çekirdekli bir bileşiğin hazırlanmasında;
- ii) Poliorganofosfazenlerin hazırlanmasında;
- iii) Anti-kanser, anti-bakteriyal ve anti-HIV özelliklerine sahip bileşiklerin tasarımında;
- iv) Metal katyonları ile kompleks oluşturma özelliklerinin incelenmesinde;
- v) Sterojenik özelliklerin araştırılmasında;

son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir.

PNP siklofosfazenik lariat eterlere olan ilgi, gösterdikleri değişik yapı özellikleri ve kullanım alanlarından dolayı son yıllarda artmıştır (Bartsch et al., 2002). Örneğin; aziridin sübstitüe PNP pivot lariat eterlerin kanser tedavisinde kullanıldığı ve HIV virüsüne karşı aktif bir özellik gösterdiği belirlenmiştir. Çok sınırlı sayıda molekülün yapısı spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Brandt et al., 2001a). Dolayısıyla yeni fosfazenik lariat (PNP-pivot) eterlerin sentezi, alkali-, toprak alkali- ve geçiş metal katyonları ile kompleks oluşturma özellikleri nedeniyle önemlidir (Kruszynski et al., 2001; Brandt et al., 2001b). Literatürde birçok N- ve C- pivot lariat eter bileşiğinin rapor edilmesine karşın (Katritaky et al., 1996; Bilge et al., 2002), fosfazen halkası içeren PNP pivot lariat eterlerle ilgili çok az çalışma

vardır (Brandt et al., 1995a; 1995b). N_2O_x ($x=2,3$) donör atomlarından meydana gelen ta eterler (Bilge et al., 2004a; Tercan et al., 2004a), hacimli iki fonksiyonlu aminopodandlar (Bilge et al., 2004b; Tercan et al., 2004b) ve dört fonksiyonlu aminopodandlara (aylak et al., 2004; zg et al., 2005; Tercan et al., 2004c) sahip olan kısmen sübstitüe fosfazen türevlerini içeren  yeni türü grubumuz son zamanlarda sentezleyebilmeyi başarmıştır.

Bu çalışmada; hacimli aminopodandların trimerik fosfazen ile reaksiyonundan elde edilen kısmen sübstitüe fosfazen türevlerinin pirolidin ile reaksiyonundan hazırlanan tamamen pirolidin sübstitüe spiro-fosfazen türevlerinin yapısı araştırılmıştır. Bu bileşiklerin güçlü fosfazenik lariat eter ligandları ve geçiş metali katyonları ile kompleks verebilen bileşikler olduğu düşünülmektedir. (Song et al., 2003)

2. Bragg Yansıması

Kristal, katı yapıda, yapıyı meydana getiren atom veya moleküllerin üç boyutta periyodik olarak tekrar edilmesiyle meydana gelen yapı olarak tanımlanabilir. Bu ifade, ilk olarak 1611 yılında Kepler ve 1665 yılında Hooke tarafından öne sürülmüş ve 1773' de Haüy tarafından sonuçlandırılmıştır (Glusker & Trueblood, 1972).

Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptıklarında, yani, hızları aniden azaltıldığında meydana gelen ve elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla, gamma ışınları arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu (0.1-100) Å aralığında olan elektromanyetik dalgalara X-ışınları denir. X-ışınları, 1895'de Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Kırınımında kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 0.5-2.5 Å arasındadır (Cullity, 1972).

Kristallerin X-ışınları ile kırınımını 1912'de keşfeden Von Laue, Friedrich ve Knipping, bu olayı kırınım açısı teorisinin üç boyutta genişletilmesi olarak yorumlamışlardır. Laue'nin bu deneyleri, W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg tarafından büyük ilgi görmüştür. İlk kristal yapıları çalışan Bragg'lar saçılan ışınımın açısız dağılımını, kırınıma uğramış ışın demetinin kristal örgü düzlemlerinden yansıyor gibi davrandığını düşünmüşlerdir. Bu yansıma aynadan yansıma gibidir. Gelen ışının açısı yansıyan ışının açısına eşittir. W.L. Bragg, Laue'nin deneyini analiz ederek kırınım için gerekli olan şartları, Laue'nin kullandığından daha basit bir formda ifade etmiştir. Bragg Kanunu;

$$n\lambda = 2d' \sin\theta \quad (2.1)$$

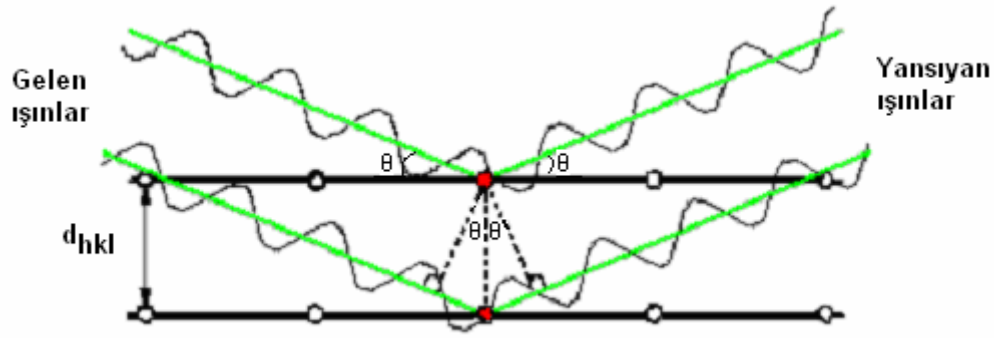
ile ifade edilmiştir. Burada;

λ : kullanılan X-ışını dalga boyu

d' : düzlemler arası mesafe

θ : gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı

n : tamsayı



Şekil 2.1. Bragg kanunu.

Bragg eşitliği, dalga boyunun tam katı olan ardışık paralel örgü düzlemlerinden saçılan dalgalar arasındaki yol farkını göz önüne alarak çıkarılabilir. Dalga boyları ilişkisi, düzlemler arası mesafe ve geliş açısı uygun olduğu zaman maksimum kırınım meydana gelir. Tek dalga boylu X-ışınları tek kristal örnekler için kullanılırsa, maksimum kırınım X-ışınlarının geliş açısının her hangi bir değerinde değil, özel değerlerinde gözlenebilir (Glusker and Trueblood, 1972).

Bragg kanununun çıkartılmasında iki temel nokta vardır;

- i) Gelen demet, yansıtıcı düzlemin normali ve kırınım demeti daima aynı düzlemdir.
- ii) Kırınım demeti ve geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır. Bu açı kırınım açısı olarak bilinir.

Bragg kanununda $\sin\theta < 1$ 'dir. O halde $(n\lambda/2d') < 1$ olması gerekmektedir. Bu durumda Bragg kanunu $(n\lambda=2d'\sin\theta)$ ifadesi

$$\lambda = 2 \left(\frac{d'}{n} \right) \sin\theta = 2d \sin\theta \quad (2.2)$$

şeklinde de ifade edilebilir.

2.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri

Atomların birim hücre içindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerine etki eder, fakat doğrultularını etkilemez. Kırınım demetlerinin şiddeti atomik konumlardaki herhangi bir değişme ile tamamen sıfıra düşmemekle beraber değişmektedir. Bundan dolayı atomik konumlar, sadece kırınım demetlerinin şiddetleri ölçülerek bulunabilir.

N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = K.L.p.A.T.|F(hkl)|^2 \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada;

K: skala faktörü

L: Lorentz faktörü

p: kutuplanma (polarizasyon) faktörü

A: soğurma faktörü

T: sıcaklık faktörü

$|F(hkl)|^2$: yapı faktörünün genliğinin karesi

olarak verilmektedir.

2.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetini Etkileyen Faktörler

2.2.1. Yapı Faktörü

X-ışını demeti, şiddeti demet içindeki herhangi bir noktada zamanla sinüsel olarak değişen, elektrik alanıyla karakterize edilmiş elektromanyetik bir dalgadır. Bir elektrik alanı, elektron gibi yüklü bir parçacığa bir kuvvet uygular. Dolayısıyla X-ışını demetinde salınan elektrik alanı çarptığı elektrona ortalama konumu etrafında bir salınım hareketi yaptırır. Bu şekilde salınım hareketi yapan elektron, hareketi esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Bu nedenle elektromanyetik dalga oluşturur. Bu anlamda elektronun X-ışınlarını saçtığı söylenir. Saçılan demet gelen demet ile aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir.

Saçılan demet ile onu meydana getiren demet arasında bir faz ilişkisi vardır, yani koherenttir. X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılırsa da saçılan demetin genliği saçılma açısı ile değişir, çünkü saçılan dalga kısmen kutuplanmıştır. J.J. Thomson tarafından elektronlardan r kadar mesafede bir tek elektronun saçtığı demetin I şiddeti;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.4)$$

ile ifade edilmiştir. Burada I_0 gelen demetin şiddeti, e elektronun yükü, m elektronun kütlesi, c ışığın boşluktaki hızı, 2θ gelen demet ile saçılan demet arasındaki açı, $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ise kutuplanma faktörüdür.

Bir atomun saçtığı dalga o atomun elektronlarının saçtığı dalgaların toplamıdır. Atom numarası Z olan nötr bir atom için saçılma ileri doğru ise ($2\theta = 0^\circ$), atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve bu atomun saçtığı toplam radyasyonun şiddeti tek bir elektronun saçtığı şiddetin Z katıdır. Bu diğer saçılma doğrultuları ($2\theta \neq 0^\circ$) için doğru değildir. Çünkü elektronlar uzayda farklı noktalarda buldukları için farklı elektronların saçtığı dalgalar arasında faz farkı vardır (Glusker and Trueblood, 1972).

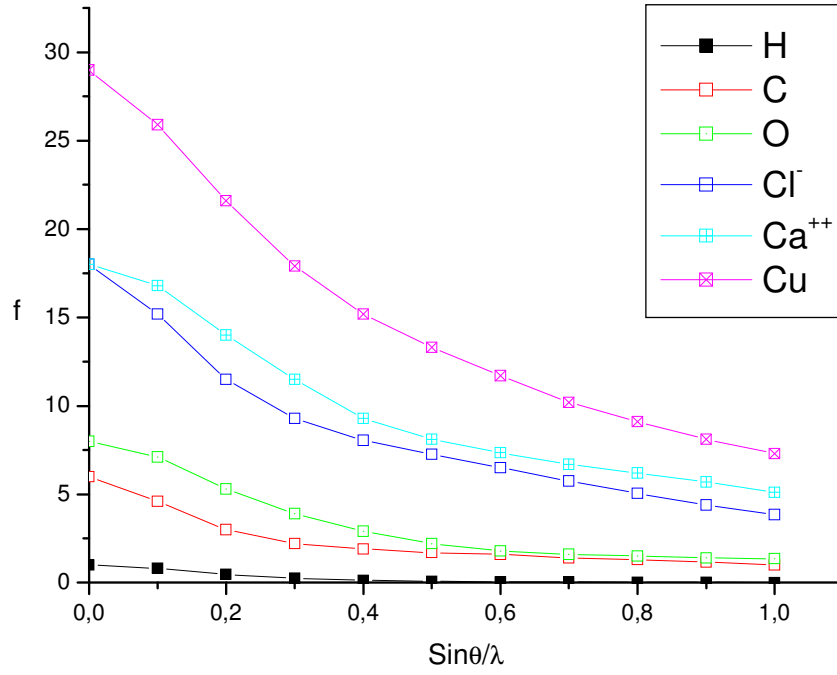
Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi f atomik saçılma faktörü ile bulunur. f atomik saçılma faktörü;

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}}$$

ifadesi ile verilmiştir.

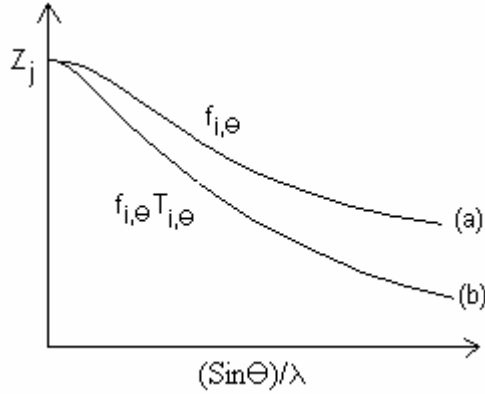
Nötr bir atom için, ($2\theta = 0^\circ$) ise $f=Z$ 'dir. θ arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f azalır.

Atomik saçılma faktörü; atomun cinsine, saçılma doğrultusuna, kullanılan X-ışını dalga boyuna ve atomun termal titreşime bağlıdır. Şekil 2.2'de bazı atomlar için $f - (\sin \theta / \lambda)$ grafiği verilmiştir (Cullity , 1972).



Şekil 2.2. Bazı atomların $\text{Sin}\theta/\lambda$ 'ya göre saçılma faktörü eğrileri.

Şekil 2.3'de ise j . atom için $f - (\text{Sin}\theta/\lambda)$ grafiği verilmiştir.



Şekil 2.3. Atomik saçılma faktörleri: (a) sabit atom, $f_{j,\theta}$ (b) termal titreşim hareketi yapan atom $f_{j,\theta} T_{j,\theta}$.

Bir birim hücrede saçılma her yönde olur. Bir birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru ($2\theta = 0^\circ$) olan yön dışında aynı fazda olmak zorunda değildir. Faz farkları hem dalga boyu hem de açı ölçüğü ile ifade edilebilir. Yol farkları bir dalga boyu olan iki ışının faz farkı 360° veya 2π radyandır. j . Atom için yol farkı δ_j , dalga boyu λ ise faz farkı radyan cinsindedir;

$$\phi_j = \frac{\delta_j}{\lambda} 2\pi \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j ($x/a, y/b, z/c$) ile verilen hkl düzleminden yansıyan j . atom tarafından Bragg yansımasına uğrayan dalgaların toplam yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.6)$$

ile verilir. Yol farkı, denklem (2.5)'de yerine yazılırsa faz farkı;

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.7)$$

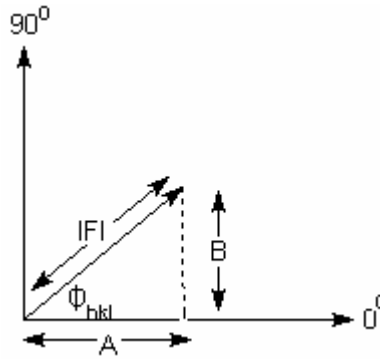
şeklinde tanımlanabilir.

X-ışınlarının birim hücreden saçılması sonucu oluşan bileşke dalganın şiddetini ölçmek için, birim hücreyi meydana getiren bütün atomların saçtıkları dalgaları toplamak gerekir. Bu toplama işlemi, dalgaların her birini kompleks üstel bir fonksiyon ile ifade edilerek yapılabilir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine yapı faktörü denir ve

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi(hkl)}$$

(2.8)

şeklinde gösterilir. $|F(hkl)|$ saçılan dalganın genliği, $\phi(hkl)$ ise fazıdır. Şekil 2.4'de yapı faktörü gösterilmiştir (Ladd and Palmer, 1977).



Şekil 2.4. Yapı faktörü.

Şekil 2.4'den yararlanarak yapı faktörü ifadesi;

$$F(hkl)=A(hkl)+iB(hkl) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \phi_j = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.10)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \phi_j = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Sonuçta yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.12)$$

olarak tanımlanır. $F(hkl)$, bileşke dalganın fazını ve genliğini içeren kompleks bir sayıdır. Yapı faktörünün genliği ise;

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

şeklinde ifade edilmiştir (Cullity, 1972).

2.2.2. Lorentz Faktörü

Kristal ışınlanma süresince sabit açısal hızla döndürülmektedir. Fakat farklı ters örgü noktaları orijinden farklı uzaklıklarda oldukları için, hızları farklı olacak ve yansıma küresi üzerinde kalış süreleri sabit olmayacak, dolayısıyla şiddet değerleri doğru okunmayacaktır. Bundan dolayı Lorentz faktörü düzeltmesi gerekmektedir. Dört eksenli bir kırınım metre için Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.13)$$

ile verilir. Lorentz faktörü deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır (Ladd and Palmer, 1977).

2.2.3. Kutuplanma Faktörü

X-ışını tüpünden çıkan X-ışını demeti polarize değildir. Fakat kristalden yansıyan demet kutuplanmıştır. Bundan dolayı şiddette bir azalma meydana gelir. Şiddetteki bu azalma kutuplanma faktörü ile düzeltilir. Kutuplanma faktörü;

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.14)$$

ile verilir. CAD-4 kırınım metresinde X-ışını tüpünden çıkan kutuplanmamış demet, kristale ulaşmadan önce monokromatör olarak kullanılan grafit kristalinden yansıtılırken kısmen kutuplanır, sonra da kristal tarafından kutuplanır (Stout and Jensen, 1989).

2.2.4. Termal Titreşim ve Sıcaklık Faktörü

Yapı içindeki her atom mutlak sıcaklık değerinde bile üç boyutta termal titreşim hareketi yapar ve bu titreşimlerin genliği sıcaklık arttıkça artar. Termal hareketlerin artması kırınım demetinin şiddetini azaltır, çünkü bu hareketler örgü düzlemlerini çarpıtırlar, atomlar artık matematik düzlemler üzerinde değil de mesafeleri bozuk olarak ayarlanmış levhalar şeklindeki bölgelerde bulunurlar (Cullity, 1972).

Atomun yaptığı bu titreşim hareketleri sadece eksenler boyunca ve aynı büyüklükte ise izotropik, üç boyutta ve farklı büyüklükte olduğu zaman ise anizotropik olarak tanımlanır. Atom, üç boyutta farklı miktarlarda titreşim hareketi yaptığında elipsoit, eşit miktarlarda titreşim hareketi yaptığında ise küre şeklinde gözlenir. Atomlar genellikle farklı miktarda titreşim hareketi yaptıklarından elipsoit görünme yüzdesi fazladır. Titreşimlerin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve bağ kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi sıcaklığın artması, termal titreşim hareketlerinin genliğini artırır. Buna bağlı olarak saçılma açısının artması sonucu kırınım demetlerinin şiddeti azalır. Debye ve Waller, bir atomun herhangi bir sıcaklıktaki atomik saçılma faktörünü;

$$f = f_o e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.15)$$

ile tanımlanmışlardır, burada f_0 mutlak sıfır sıcaklığındaki saçılma faktörü, B ise izotropik sıcaklık faktörüdür.

$$B = B_{iso} = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad (2.16)$$

ile verilir. Burada $\langle U^2 \rangle$ atom titreşim genliklerinin kare ortalamasıdır ve sıcaklığın fonksiyonudur.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yerdeğiştirme parametreleri

$$B = \frac{4}{3} \{ a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab B_{12} \cos \gamma + ac B_{13} \cos \beta + bc B_{23} \cos \alpha \} \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu bağıntıda a , b , c ve α , β , γ birim hücre parametreleridir. Atom için eşdeğer yerdeğiştirme parametresi $U_{eş}$, ortogonal U tensörünün izinin 1/3'üne eşittir ve

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j U_{ij} \quad (2.18)$$

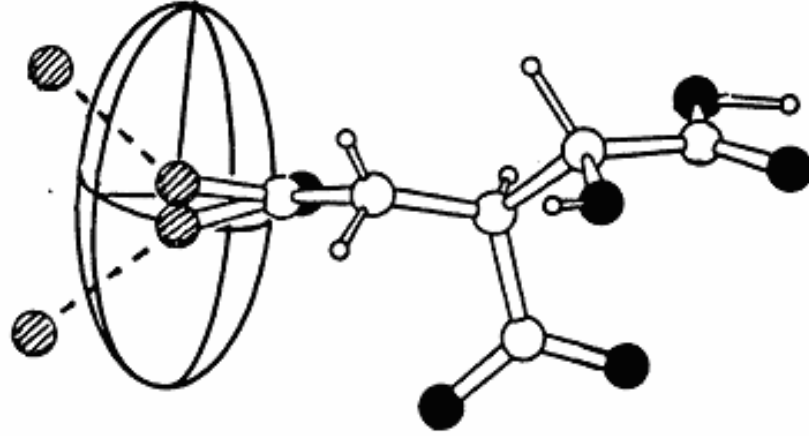
ile gösterilir. Eşitlik (2.16)'da bu eşitliği yerine koyarsak B ;

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j U_{ij} \quad (2.19)$$

ile de gösterilebilir (Glusker et al., 1994).

2.2.4.1. Kristaldeki Düzensizlik (Disorder)

Atomik düzensizlik, atomik titreşimden çok yerdeğiştirmeyi de içermektedir. Kristallerdeki atomik düzensizliğin nedeni iki veya daha fazla yapının varolmasıdır. Örneğin; halka yapıların düzenlenimi veya kenar zincirlerin yönelimi gibi. Bu olay bir asimetric birimde ya iki düzenli yapı veya düzensiz bir molekül parçası olarak gözlenebilmektedir. Bunun anlamı, bazı birim hücre molekülleri bir yapı içerisindeyken, diğer birim hücre molekülleri alternatif bir yapı içerisinde ve sonuçtaki elektron yoğunluğu kristal boyunca bütün birim hücrelerin ortalama durumu olacaktır (Şekil 2.5). Bu düzensizlik kristal paketindeki düzenli periyodikliğin bozulmasına ve kristalin iyi kırınım vermemesi gibi ciddi problemlere neden olmaktadır.



Şekil 2.5. Kristaldeki Düzensizlik

Atomik yerdeğişirmeler ve kristaldeki düzensizlik arasındaki farkı anlamak için, yerdeğiştirme parametreleri üzerinde sıcaklık değişiminin etkisini incelemek gerekir. Yerdeğişirmeler esas olarak atomik titreşimlere neden oluyorsa, sıcaklık azalırken yerdeğişirmeler de azalacaktır. Fakat düzensizlik varsa, başka bir deyişle birim hücre içinde enerji bariyerleri ile ayrılmış birden fazla konum varsa, kristal soğutulurken atomik yerdeğiştirme parametrelerinin büyüklüklerinde anlamlı bir azalma beklenmeyecektir. Örneğin; 164 K'de faz geçişine sahip ferrosen kristalinde, bu sıcaklığın üstünde halka atomlarındaki yerdeğiştirme parametreleri sıcaklık değişmesine rağmen sabit kalmaktadır çünkü, iki veya daha fazla halkanın yönelimini içeren düzensizlik vardır. Bu geçiş sıcaklığı altında, yerdeğiştirme parametrelerinin değerleri sıcaklığa bağlıdır, bu da geniş atomik hareketin varlığına dikkati çekmektedir.

Kristaldeki düzensizliğin ölçülebilen bütün konumlar üzerinde etkisi vardır ve düzensizliği hesaplayacak bir model elde edebilmek çoğu zaman zordur. Sonuçta, düzensizlik nedeniyle ortaya çıkan kırınım etkileri, düzenli atomları içeren diğer parametrelerdeki sapmalarla dengelenebilir. Bağ uzunlukları alışılmışın dışında uzun veya kısa ve bağ açıları da farklı olabilir. Bu etkiler genellikle modeldeki yetersizlikler sonucunda ortaya çıkabilirler. Düzensizlik, asimetrik birim hacminin küçük bir kesrinde meydana gelirse, asimetrik birimin kalan kısmının

düzenleniminin (çok iyi düzenlenmiş kısım) kristal paketlenmesine katkıda bulunacağı tahmin edilir.

Kristal yapı, farklı bileşenlerden meydana gelebilir. Bu farklı bileşenler, farklı atomik yerdeğiştirme parametrelerine sahip olacaklar ve bunların kırınım deseni üzerine etkisi de farklı olacaktır.

Kristallerdeki düzensizlik, anizotropik yerdeğiştirme parametrelerinin en küçük kareler arıtımından elde edilen titreşim elipsoit şekilleriyle açıklanmaktadır (Glusker et al., 1994).

2.2.5. Skala Faktörü

Hesaplanan ve ölçülen şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılır.

$$I_{hes} = KI_{ölç} \quad (2.20)$$

Skala faktörü hesaplanan ve ölçülen yapı faktörleri kullanılarak bulunabilir.

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\langle |F_{hes}|^2 \rangle} \quad (2.21)$$

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\left\langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \exp(-2BSin^2\theta / \lambda^2) \right| \right\rangle} \quad (2.22)$$

$$\ln K = \ln \langle |F_{ölç}|^2 \rangle - \ln \left\langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \right| \right\rangle + \frac{2BSin^2\theta}{\lambda^2} \quad (2.23)$$

$$\ln K = \frac{\ln \langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\ln \left\langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \right| \right\rangle} + \frac{2BSin^2\theta}{\lambda^2} \quad (2.24)$$

olup $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 'nin $\frac{\ln \langle |F_{\text{ölç}}|^2 \rangle}{\ln \langle \sum_j f_{j0}^2 \rangle}$ 'ye göre çizilen grafikten yararlanarak B ve K değerleri

bulunabilir (Glusker et al., 1994).

2.2.6. Soğurma Faktörü

X-ışınları maddeden geçerken kısmen geçirilir, kısmen soğurulur. X-ışını demeti homojen bir cisim içinden geçerken I_0 şiddeti azalır. Geçen demet şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.25)$$

ifadesi ile bulunabilir. Burada μ çizgisel soğurma katsayısı, x ise kristalin kalınlığıdır ve kullanılan cisme, cismin yoğunluğuna ve X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır. Çizgisel soğurma katsayısı μ , cismin ρ yoğunluğu ile orantılıdır. μ/ρ oranına kütle soğurma katsayısı denir. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır ve dalga boyu arttıkça kütle soğurma katsayısı da artar ($(\mu/\rho) \propto \lambda^3$). Kütle soğurma katsayısı eşitlik (2.25)'de μ yerine yazılırsa;

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \quad (2.26)$$

ifadesini elde ederiz. Birden fazla atom içeren cisimlerin çizgisel soğurma katsayısı,

elemanların ağırlık kesirleri W_i ve kütle soğurma katsayıları biliniyorsa;

$$\mu = \rho_k \sum W_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2.27)$$

eşitliği ile hesaplanır (Cullity, 1972).

3. X-ışınları Metodu ile Yapı Analizi

3.1. Elektron Yoğunluğu

Kristali, yapıyı meydana getiren atomların periyodik üç boyutlu tekrarı olarak tanımlamıştık. Fourier serileri de periyodik serilerdir ve Fourier serilerinin bu

özelliğinden yararlanarak, kristalin elektron yoğunluğu Fourier serileri ile ifade edilebilir. Verilen herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada V_c birim hücrenin hacmi, $F(hkl)$ h, k, l indisli bir set için yapı faktörüdür. Eşitlik (3.1)'de yapı faktörü eşitliği (2.9) yerine koyarsak elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi(hkl)]} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik (3.2)'den de anlaşılacağı gibi verilen herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu yapı faktörünün genliğine ve faz açısına bağlıdır. Deneysel olarak elde ettiğimiz verilerden yapı faktörünün genliği hesaplanabilir, ancak faz açısı doğrudan belirlenemez. Bu durum kristallografide faz problemi olarak bilinir. Yapı faktörlerinin faz açıları belirlenebilirse, elektron yoğunluğu hesaplanabilir, üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları çizilerek elde edilen piklerden kristalin atomik yapısı çözümlenebilir (Stout & Jensen, 1989).

3.2. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler ile faz probleminin çözümü 1950'li yıllarda başlamıştır. Bu yöntem özellikle yapısında ağır atom içermeyen, küçük moleküllü yapılarda daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu yöntemde, elde edilen deneysel şiddet verilerinden yararlanılarak bazı matematiksel ilişkilerle yapı faktörlerinin fazları ile genlikleri arasında ilişki kurulurken iki temel fiziksel özellik dikkate alınır;

- i.) Elektron yoğunluğu her yerde pozitif olmalıdır. ($\rho(x, y, z) \geq 0$)
- ii.) Birim hücreyi oluşturan atomların dağılımı ile elektron yoğunluklarının dağılımı birbirleriyle ilişkilidir.

Direkt faz belirlemede $|F(hkl)|$ yerine normalize yapı faktörü $[E(hkl)]$ kullanılması daha uygundur. E'ler olasılık hesaplarının kullanımı için matematiksel kolaylığa

sahiptir ve yansımaların sınıflandırılmasında normalizasyona izin verirler. Karle ve Hauptman tarafından 1956 yılında tanımlanan normalize yapı faktörü;

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^n f_j^2} \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada ε uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. ε genellikle 1'dir. Fakat bazı uzay gruplarının özel yansıma setleri için başka değerler alabilir. Örneğin $P2_1/c$ uzay grubu $h0l$ ve $0k0$ yansımaları için ε , 2 değerini alırken, diğer koşullarda 1 değerini alır. Herhangi bir uzay grubu için ε 'nin gerçek değeri ve yansımaların etkisi *International Table*'dan elde edilir. Bir birim hücrede orijin olarak seçilebilecek birden fazla nokta belirlemek mümkündür. Orijin seçiminden ve ötelemelerinden bağımsız olan fazlara yapı değişmezleri, orijin seçiminden bağımsız, fakat orijin ötelemelerinden etkilenen fazlara ise yapı yarı değişmezleri adı verilir. Yapı değişmezlerine örnek olarak $|F(hkl)|$ verilebilir. Çünkü yapı faktörünün genliği orijin seçiminden bağımsızdır. Simetri merkezine sahip olan kristal yapılarda her yapı faktörü 0° veya 180° lik faz açısına sahiptir. 1952'de Sayre simetri merkezine sahip yapılar için genel bir formül önermiştir:

$$s(hkl)s(h'k'l')s(h-h',k-k',l-l') \approx +1 \quad (3.4)$$

veya

$$s(hkl) \approx s(h'k'l')s(h-h',k-k',l-l') \quad (3.5)$$

Burada \approx işareti muhtemelen eşittir, $s()$ ise işaret anlamındadır. Ters örgü uzayında $d^*(hkl)$, $d^*(h',k',l')$ ve $d^*(h-h',k-k',l-l')$ yansımalarına ait vektörler, kapalı bir üçgen veya vektör üçlüsü ile ilişkilidir. Verilen hkl 'ler için bu tarz birçok vektör üçlüsü bulunabilir. (3.4) eşitliğinde yansımaların iki tanesinin işareti biliniyorsa, üçüncüsü çıkartılabilir. Bu işaret bilgilerinden yararlanılarak bir set başlatıp genişletilebilir.

Simetri merkezine sahip olmayan kristal yapılarda ise yapı faktörü 0° ile 360° arasında faz açısına sahiptir. (3.5) eşitliği 1955 yılında simetri merkezi olmayan

kristal yapıları da kapsayacak şekilde genişletilince yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

$$\phi_H \approx \sum_k \phi_{H-K} + \phi_K \quad (3.6)$$

Burada ϕ yapı faktörünün faz açısı, $H \rightarrow h_1, k_1, l_1$ ve $K \rightarrow h_2, k_2, l_2$ 'dir. Bilinen iki faz açısı yardımıyla bilinmeyen üçüncü faz açısı yaklaşık olarak bulunur. Bilinmeyen faz açısını bulmanın bir diğer yolu da tanjant formülünü kullanmaktır. Tanjant formülü;

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_H + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_H + \phi_{H-K})} \quad (3.7)$$

ile verilir. Bilinmeyen faz açıları tayin edilerek, hiç bilinmeyen faz açısı kalmayana kadar işleme devam edilir.

3.3. Arıtım

Modelimiz belirlendikten sonra yapının arıtımına başlanabilir. Bu işlemde gözlenen yapı faktörü genlikleri ile hesaplanan yapı faktörü genlikleri arasındaki şu uyuma bakılır.

3.3.1. Fark Fourier Metodu

Kristal yapı çözümünde atomların konumlarını belirlemek için kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu methoda elektron yoğunluğu fark haritaları esas alınır. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar $|F_{ölç}(hkl)|$ ve $|F_{hes}(hkl)|$ arasındaki farktır. O halde verilen herhangi bir noktada gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl)| e^{-2\pi(hx+ky+lz)} \quad (3.8)$$

ve verilen herhangi bir noktadaki hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi(hx+ky+lz)} \quad (3.9)$$

ise bunlar arasındaki elektron yoğunluğu farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{ölç}(x, y, z) - \rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left(|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right) e^{-2\pi(hx+ky+lz)} \quad (3.10)$$

ile ifade edilir. Elde edilen haritada pozitif bölge varsa, modelimizdeki bu alana yeterli elektron konulmadığını; negatif bölge varsa, modelimizdeki bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Başka bir deyişle negatif bölge varsa buraya konulan atomun, atom numarası büyüktür, sonuç olarak bu bölgede bir çukur belirir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahipse bu bölgede bir pik belirir. Eğer deneme yapısındaki sıcaklık faktörü düşükse, bu bölgede bir çukur belirir. Çünkü; atom çok fazla konsantre olmuştur, yani elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunlukta dırlar. İyi bir arıtım için, arıtım sonunda düz bir fark haritasının bulunması gerekir.

Fark Fourier sentezi özetle aşağıdaki özelliklere sahiptir;

- a) Yanlış yerleştirilmiş atom atomlar $\rho_{hes}(x, y, z)$ 'de yüksek, $\rho_{ölç}(x, y, z)$ 'de düşük yoğunluklu bölgelere karşılık gelirler. Bu nedenle $\Delta\rho(x, y, z)$ bu bölgelerde negatiftir.
- b) Atom numarası olması gerektiğinden düşük veya yüksek sıcaklık faktörü ile verilmiş doğru konumlardaki atomlar fark haritasında küçük pozitif bir alan gösterirler. Ters durumda fark haritasında negatif alan gözlenir.
- c) Küçük konum düzeltmesine ihtiyaç duyan atomlar pozitif pikin tarafında negatif alanda bulunma eğilimindedirler. Bu düzeltme pozitif alandaki atom tarafından uygulanır (Glusker and Trueblood, 1972).

3.3.2. En Küçük Kareler Metodu

En küçük kareler metodu, ölçülen her nokta için deneysel hata olduğunu kabul ederek, bir değişkeni diğerine bağlayan bir seri nokta boyunca en iyi doğru çizgiyi bulmaya dayanır. Doğru denklemi, sapmaların karelerinin toplamını minimum yapacak şekilde seçilmelidir. Eğer bir ölçümün diğerinden daha doğru olduğuna inanılıyorsa, bu ölçüme diğerlerinden daha fazla ağırlık verilebilir. Diğer bir deyişle, noktaları ağırlıklandırmak mümkündür. Ağırlık, standart sapmanın karesi ile ters orantılıdır, yani her bir ölçüme atanan ağırlık, kendi doğruluğu ile ters orantılı

olarak değişir. En küçük kareler metodu, belirlenmesi gereken parametrelerden çok daha fazla sayıda ölçüm varsa kullanılabilir.

Bu metot gözlenen kırınım şiddetlerinin hesaplanana uydurulması problemidir.

$\Delta|F(hkl)|$ 'yi gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ve $[w(hkl)]^{-1/2}$ 'yi , deneysel $|F_{ölç}(hkl)|$ değerinin standart sapması kabul edersek, yapının en iyi parametreleri;

$$Q = \sum w(hkl)[\Delta|F(hkl)|]^2 \quad (3.11)$$

ile tanımlanan fonksiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Burada $w(hkl)$, ağırlık fonksiyonudur. Q'nun küçültülmesinde kullanılan değişken parametreler: j. atom için atomik konum parametreleri x_j, y_j, z_j ; titreşim bir elipsoit temsil ediyorsa altı tane sıcaklık parametresi ve bütün deneysel ölçümler için geçerli olan bir skala faktörüdür. N tane bağımsız atoma sahip bir yapı için $(9N+1)$ tane parametre arıtılmalıdır.

Toplam parametre sayısı p ise , (3.11) eşitliğinin minimizasyonu için Q'nun bu parametrelerden her birine göre, türevi alınıp sıfıra eşitlenmesi gerekir. Bu durumda p tane bağımsız eşitlik oluşur. Yukarıda da bahsedildiği gibi gözlem sayısı (m), parametre sayısından oldukça büyük olmalıdır. Böylece (3.11) eşitliğinin türevinden elde edilen eşitliklerin büyük bir bölümü tamamen belirlenebilir.

Bir yapının doğru olup olmadığını belirleyen bazı kriterler vardır:

- a) R güvenilirlik faktörü; her bir arıtım sonunda istenilen sonuca ne kadar yaklaşıldığını gösterir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} K(|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} K|F_{ölç}(hkl)|} \quad (3.12)$$

ifadesiyle verilir. R deneysel şiddet verilerinin kalitesine bağlıdır.

- b) Fark Fourier haritaları düz olmalıdır.

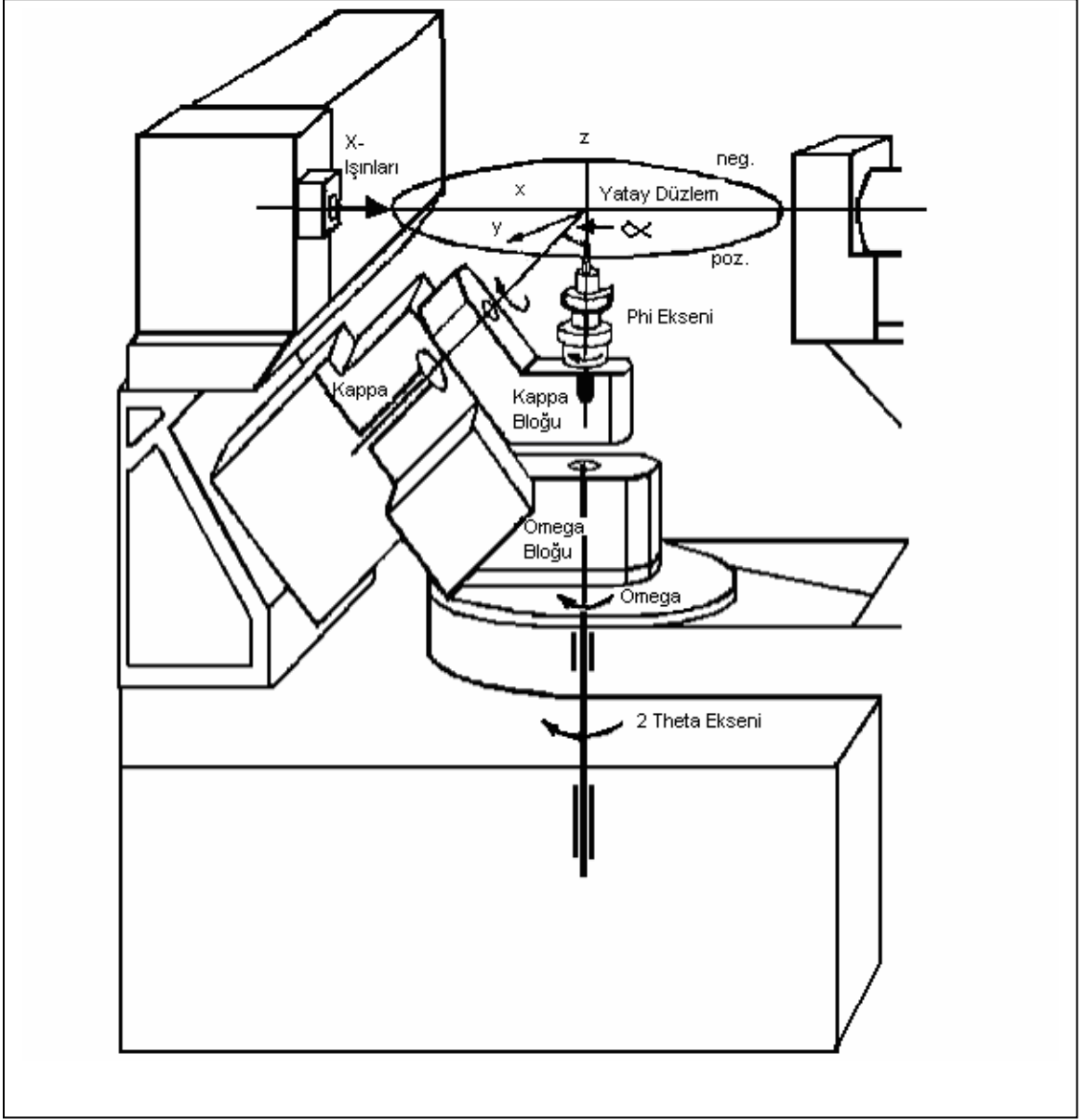
- c) Moleküler geometri kimyasal olarak bilinen yapısal limitler içinde olmalıdır. Anormal bağ uzunlukları ve açılarına dikkat edilmelidir. Bu bağ uzunlukları ve açılarının kabul görebilmesi için doğruluğunun kuvvetli delillerle desteklenmesi gerekir.

3.3.3. Veri Toplanması

Bir kristalin yapısını çözebilmek için çok sayıda Bragg yansımasının şiddet değerlerini ölçmek gerekir. Bu çalışmada, bu amaçla Enraf-Nonius CAD-4 (Computerized Automatic Diffractometer) kırınım metresi ile şiddet verileri toplanmıştır.

Dört eksenli bir kırınım metre κ (K), θ (θ), ω (W) ve ϕ (ϕ) açıları ile tanımlanan birbirinden bağımsız dört açısal harekete sahiptir. CAD-4 kırınım metresi de dört eksenli bir kırınım metredir. CAD-4 kırınım metresinin en önemli bölümü; tek kristali kırınım metre merkezinde tutan ve üç dönü eksenine sahip olan κ gonyometresidir. κ gonyometresinde bu üç dönü eksenini bir noktada kesişirler. Bu nokta kırınım metrenin merkezidir ve tek kristal bu noktaya yerleştirilir. Gonyometre başlığı κ bloğu üzerindeki ϕ eksenini üzerindedir. ω ve κ eksenleri arasındaki α açısı ve κ ve ϕ eksenleri arasındaki açı yaklaşık 50° 'dir.

Gonyometre başlığına yerleştirilen kristalin optik ayarları yapıldıktan sonra bakır hedefli X-ışını tüpü için gerekli olan hızlandırma gerilimi ve akım uygulanarak sistem 'REMOTE' konumunda çalıştırılır.



Şekil 3. CAD-4 Kırınım metresi'nde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri

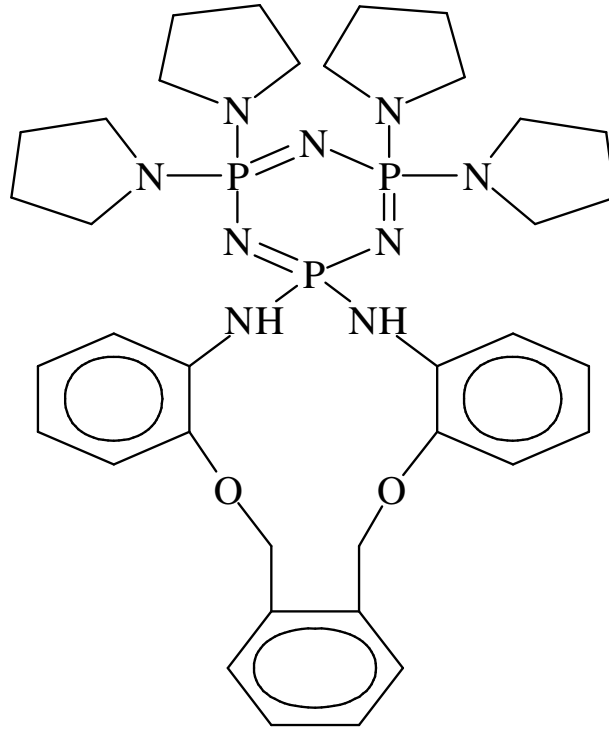
4. Deneysel Yöntemler

Kristallografik şiddet verilerinin toplanması için laboratuvarımızda mevcut bulunan Enraf Nonius CAD-4 Kırınım metresi kullanılmıştır. Elde edilen şiddet verileri, bilgisayar uyumlu paket programları ile değerlendirilerek kristal yapıları belirlenmiştir.

4.1. Kristallerin Elde Edilmesi

4.1.1. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[3-oksa-1,5-pentan dioksi bis (2-fenilamin)] siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazen (C₃₆H₅₄N₉O₄P₃) Kristalinin Elde Edilmesi

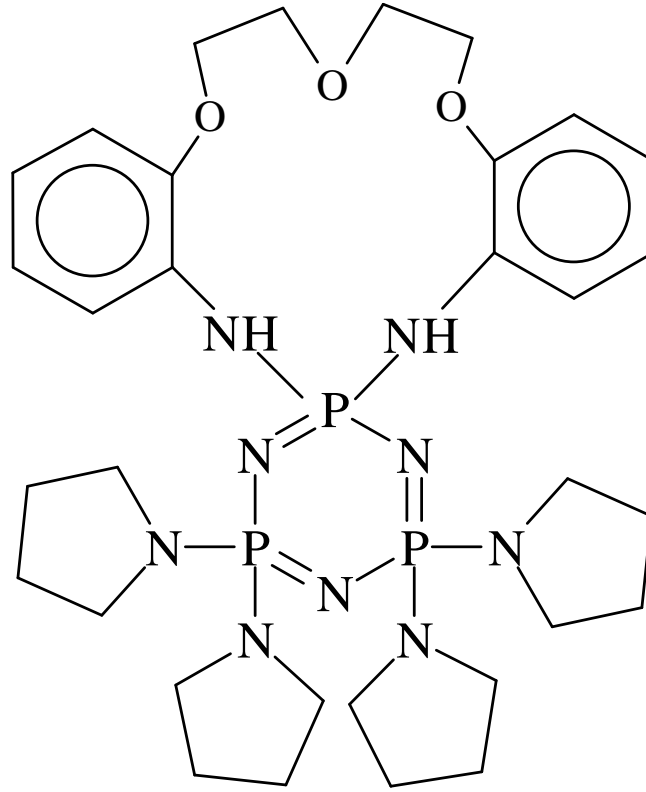
(1,52 g, 21,3 mmol) pirolidin kuru THF çözeltisi, (1,00 g, 1,78 mmol) 4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-[3-oksa-1,5-pentandioksibis(2-fenilamin)]siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazenin kuru THF'deki çözeltisine yavaşça ilave edilmiştir. İçerisinden argon gazı geçirilen reaksiyon karışımı 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan aminhidroklorür süzülüş ve çözelti döner buharlaştırıcıda (evaporatör) uzaklaştırılmıştır. Geride kalan katı benzen:THF (1:1)'de çözünmüş ve 45 g silikajel dolgululu kolondan aynı çözücü karışımı ile kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. Çözücünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı, CH₃CN'den kristallendirilerek C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ bileşiği elde edilmiştir (verim: 0,82 g, %66, e.n. 521 K).



Şekil 4.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristalinin kimyasal diyagramı.

4.1.2. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-2,2-[1,2-ksilen dioksi bis (2-fenilamin)]siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazen (C₃₂H₅₀N₉O₃P₃) Kristalinin Elde Edilmesi

(0,72 g, 10,1 mmol) pirolidin kuru THF çözeltisi, (0,5 g, 0,84 mmol) 4,4,6,6-Tetrakloro-2,2-[1,2-ksilen dioksi bis (2-fenilamin)] siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazenin kuru THF'deki çözeltisine yavaşça ilave edilmiştir. İçerisinden argon gazı geçirilen reaksiyon karışımı 72 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan aminhidroklorür süzölmüş ve çözelti döner buharlaştırıcıda (evaporatör) uzaklaştırılmıştır. Geride kalan katı benzen:THF (2:1)'de çözünmüş ve 40 g silikajel dolgululu kolondan aynı çözücü karışımı ile kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. Çözücünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı, CH₃CN'den kristallendirilerek C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ bileşiği elde edilmiştir (verim: 0,34 g, %53, e.n. 489 K).

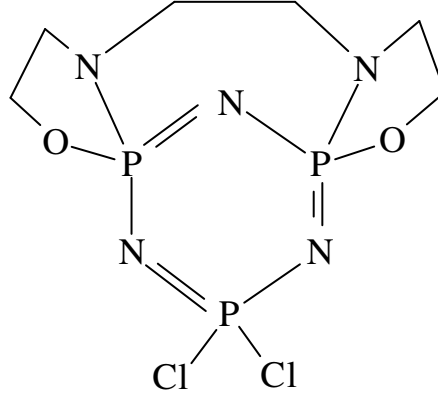


Şekil 4.2. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristalinin kimyasal diyagramı.

4.1.3. 8,8-Dikloro-1,2,10,11,13,14-hekzahidro-6λ⁵, 8λ⁵, 10λ⁵-6, 10- nitril [1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonin-bis[1,3,2]oksazafosforin (C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂) Kristalinin Elde Edilmesi

C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂ bileşiği, (5,0 g, 33,8 mmol) N,N'-bis(2-hidroksietil)etilendiamin'in 250 ml kuru THF'de önce (18,65 g, 135,1 mmol) K₂CO₃ daha sonra (5,88 g, 16,9

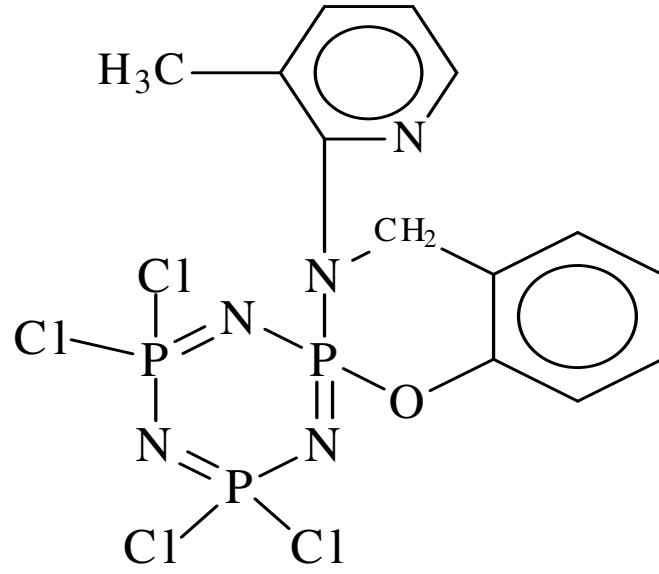
mmol) $N_3P_3Cl_6$ ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon 2 gün çözelti içerisinde argon gazı geçirilerek sürdürülmüştür. Çözücü buharlaştırılmış ve kalıntı 100 g silica jel, CH_3CN :benzen karışımında (2:1) kolon kromatografisine tabi tutulmuş, CH_3CN -benzen (2:1) karışımından kristallendirilmiştir (verim: 2,48 g, %47, e.n. 528K).



Şekil 4.3. $C_6H_{12}N_5O_2P_3Cl_2$ kristalinin kimyasal diyagramı.

4.1.4. 4',4',6',6'-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il)spiro-[1,3,2-benzoksa zafosfinin-2,2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -siklotrifosfazen)] ($C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$) Kristalinin Elde Edilmesi

(0,59 g, 2,76 mmol) N-[(2-Hidroksifenil-metil)amin]-5-metilpiridin'in 100 ml kuru asetonitril çözeltisi (1,15 g, 8,28 mmol) trietilamin (Net_3)'e yavaşça ilave edilmiştir. $-15^\circ C$ 'de bulunan reaksiyon karışımından argon gazı geçirilmiştir. 1 saat sonra, karışım oda sıcaklığına getirilerek (0,96 g, 2,76 mmol) trimer ($N_3P_3Cl_6$)'nın 40 ml kuru asetonitril çözeltisi karışımına ilave edilmiştir. Karışım iki saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Çöken tuzlar süzölmüş ve çözelti düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Geride kalan katı CH_2Cl_2 :n-hekzan (3:1)'den kristallendirilmiştir (verim: 0,65 g, % 45, e.n. 512 K).



Şekil 4.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinin kimyasal diyagramı.

5. Kristallerin Yapı Çözümleri

4 adet kristalin verileri toplanmış ve bunlar değerlendirilmiştir. Moleküllerin çizimleri için ORTEP3 (Farrugia, 1997) programı kullanılmıştır.

5.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ Kristalinin Arıtımı

X-ışını yapı analizi için C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ bileşiğinin uygun kristalleri CH₃CN'den tekrar kristallendirilerek elde edilmiştir. İlgili deneysel veriler Çizelge 5.1.1'de verilmiştir. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ bileşiği için psi-scan deneysel soğurma düzeltmesi uygulanmıştır (North et al., 1968).

Yapı SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemler ile çözülmüştür (Sheldrick, 1997). H3A, H3B, H4A, H4B, H8A ve H9A atomları fark fourier sentezi ile yerleştirilmişler ve izotropik olarak arıtılmışlardır. Fark fourier sentezi ile diğer H atomlarının konumları bulunamadığı için, bunlar geometrik olarak, bağlandıkları atomlardan 0.93 (CH) ve 0.97 Å (CH₂) değerlerinde hesaplanmışlar ve bağlandıkları atomlar üzerine bindirilerek arıtılmışlardır.

C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 5.1.1-5.1.5), ORTEP3 çizimi ise Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler

Kristal parametreleri

Bileşik	C ₃₆ H ₅₄ N ₉ O ₄ P ₃
Renk/şekil	Renksiz/plaka
Formül ağırlığı	769,79
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Triklinik/ P -1
Sıcaklık (K)	293(2)
Birim hücre hacmi (Å ³)	2016,0(3)
Birim hücre sabitleri	a=9,3724(5), b=11,2613(9), c=20,401(2)Å; β=102,115(7), α=93,177(8), γ=105,360(5)°.

Birim hücredeki molekül sayısı	2
D_{hes} (Mg m^{-3})	1,268
μ_{hes} (mm^{-1})	1,755
Maksimum kristal boyutları (mm)	0,35 X 0,25 X 0,10
Birim hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı	25

Veri toplama

Kırınım metre/tarama	Enraf Nonius CAD-4/w-2 θ
Radyasyon , grafit monokromator	CuK α ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$)
Standart yansımaların sayısı	3
Şiddet bozulması	<1%
Ölçülen yansıma sayısı	6795
θ_{max} ($^{\circ}$)	74,3
h, k, l aralığı	$-11 < h < 0$; $-13 < k < 14$; $-24 < l < 25$

Yapı çözümü ve arıtım parametreleri

Arıtılan yansıma sayısı [$I > 2 \sigma(I)$]	5383
Yapılan düzeltmeler	Lorentz-kutuplanma
Bilgisayar programları	SHELXS-97,SHELXL-97, ORTEP-3
Atomik saçılma faktörlerinin kaynağı	Int. Table for X-ray Cryst. Vol. IV, 1974
Yapı çözümü	Direkt yöntemler
Hidrojen atomlarının saptanması yöntemi	Geometrik hesaplama & fark fourier
Arıtılan parametre sayısı	461
GOF	1,028
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0750
R_w	0,1950

R_{int}	0,0184
$(\Delta\rho)_{max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0,675
$(\Delta\rho)_{min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-1,422

Çizelge 5.1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2).

Atom	x	y	z	U_{es}
P1	0,71572(10)	0,72632(9)	0,24498(5)	0,0331(2)
P2	0,92186(11)	0,79127(9)	0,36796(5)	0,0352(2)
P3	0,86427(10)	0,97421(9)	0,28623(5)	0,0340(2)
O1	0,4377(3)	0,5464(3)	0,08969(15)	0,0478(7)
O2	0,2469(3)	0,6110(3)	0,19224(15)	0,0498(7)
O3	0,6704(17)	0,8847(10)	0,0432(6)	0,239(7)
O4	0,5120(15)	-0,0954(10)	0,0924(6)	0,216(6)
N1	0,8226(4)	0,6888(3)	0,30608(17)	0,0409(7)
N2	0,9303(4)	0,9318(3)	0,35598(16)	0,0407(7)
N3	0,7485(4)	0,8662(3)	0,23051(16)	0,0388(7)
N4	0,7729(4)	1,0799(3)	0,29516(18)	0,0423(8)
N5	1,0092(4)	1,0535(3)	0,25727(18)	0,0407(7)
N6	1,0879(4)	0,7658(4)	0,38678(18)	0,0512(9)
N7	0,8665(4)	0,7726(4)	0,43919(18)	0,0497(9)
N8	0,5357(4)	0,6854(3)	0,25347(18)	0,0396(7)
N9	0,7186(4)	0,6481(3)	0,17349(16)	0,0402(7)
C1	0,4491(4)	0,5723(4)	0,26890(19)	0,0360(8)
C2	0,5071(5)	0,5027(4)	0,3157(2)	0,0483(10)
C3	0,4108(6)	0,3964(4)	0,3311(3)	0,0559(12)
C4	0,2571(6)	0,3601(4)	0,3014(3)	0,0566(12)
C5	0,1993(5)	0,4310(4)	0,2549(2)	0,0507(10)
C6	0,2924(4)	0,5345(4)	0,23765(19)	0,0381(8)
C7	0,1060(5)	0,5645(6)	0,1426(3)	0,0652(14)
C8	0,1214(5)	0,6254(5)	0,0808(2)	0,0517(11)
C9	0,0496(6)	0,7161(6)	0,0658(3)	0,0653(14)
C10	0,0614(7)	0,7759(6)	0,0092(3)	0,0759(16)
C11	0,1446(7)	0,7464(6)	-0,0323(3)	0,0727(16)
C12	0,2197(6)	0,6562(6)	-0,0195(2)	0,0607(13)
C13	0,2090(5)	0,5943(5)	0,0377(2)	0,0493(10)
C14	0,2858(5)	0,4944(5)	0,0497(3)	0,0583(12)
C15	0,5101(5)	0,4633(4)	0,1177(2)	0,0411(9)
C16	0,4530(6)	0,3353(4)	0,1056(3)	0,0541(11)
C17	0,5311(7)	0,2615(5)	0,1389(3)	0,0624(13)
C18	0,6703(7)	0,3123(5)	0,1837(3)	0,0578(12)
C19	0,7314(6)	0,4397(4)	0,1949(2)	0,0484(10)
C20	0,6544(4)	0,5174(4)	0,16172(19)	0,0378(8)
C21	0,6167(5)	1,0369(5)	0,3039(3)	0,0619(13)

Çizelge 5.1.2. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)(Devam ediyor).

C22	0,6041(8)	1,1221(7)	0,3589(4)	0,091(2)
C23	0,7311(7)	1,2390(6)	0,3621(3)	0,0682(14)
C24	0,8559(6)	1,1933(5)	0,3424(3)	0,0629(14)
C25	0,9745(5)	1,0986(4)	0,1903(2)	0,0497(10)
C26	1,0903(8)	1,0755(8)	0,1555(3)	0,084
C27	1,2088(7)	1,0484(6)	0,2033(3)	0,072
C28	1,1387(6)	1,0008(6)	0,2607(3)	0,0695(15)
C29	1,2104(6)	0,8468(7)	0,4414(3)	0,0777(19)
C30	1,3395(6)	0,7962(6)	0,4419(3)	0,067
C31	1,3085(6)	0,7104(6)	0,3868(3)	0,068
C32	1,1473(7)	0,6858(7)	0,3494(3)	0,078
C33	0,8633(7)	0,6580(6)	0,4705(3)	0,0689(15)
C34	0,7412(10)	0,6496(8)	0,5109(3)	0,102(3)
C35	0,7376(8)	0,7792(8)	0,5249(3)	0,082(2)
C36	0,7631(7)	0,8331(7)	0,4606(3)	0,0753(17)

Çizelge 5.1.3. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

P1	N1	1,579(3)	C1	C2	1,383(6)
P1	N3	1,580(3)	C1	C6	1,411(5)
P1	N9	1,671(3)	C2	C3	1,391(6)
P1	N8	1,676(3)	C4	C3	1,380(7)
P2	N1	1,602(3)	C4	C5	1,389(7)
P2	N2	1,598(4)	C6	C5	1,370(6)
P2	N6	1,628(4)	C8	C7	1,483(7)
P2	N7	1,649(4)	C8	C9	1,378(7)
P3	N2	1,581(3)	C8	C13	1,412(7)
P3	N3	1,606(3)	C10	C9	1,378(9)
P3	N4	1,663(3)	C10	C11	1,349(9)
P3	N5	1,657(3)	C12	C11	1,388(8)
O1	C14	1,433(5)	C13	C12	1,399(7)
O1	C15	1,377(5)	C13	C14	1,494(7)
O2	C6	1,378(5)	C15	C16	1,386(6)
O2	C7	1,435(5)	C16	C17	1,367(7)
N4	C21	1,467(6)	C17	C18	1,382(8)
N4	C24	1,479(6)	C19	C18	1,383(7)
N5	C25	1,485(5)	C20	C19	1,393(6)
N5	C28	1,476(6)	C20	C15	1,414(6)
N6	C29	1,479(6)	C21	C22	1,479(8)
N6	C32	1,438(6)	C23	C22	1,510(9)
N7	C33	1,467(7)	C24	C23	1,513(7)
N7	C36	1,445(6)	C25	C26	1,485(8)
N8	C1	1,408(5)	C26	C27	1,427(9)
N9	C20	1,420(5)	C28	C27	1,515(8)

Çizelge 5.1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)
(Devam Ediyor).

C29	C30	1,467(7)	C33	C34	1,532(9)
C31	C30	1,371(8)	C34	C35	1,481(11)
C32	C31	1,487(7)	C36	C35	1,512(8)

Çizelge 5.1.4. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları(°).

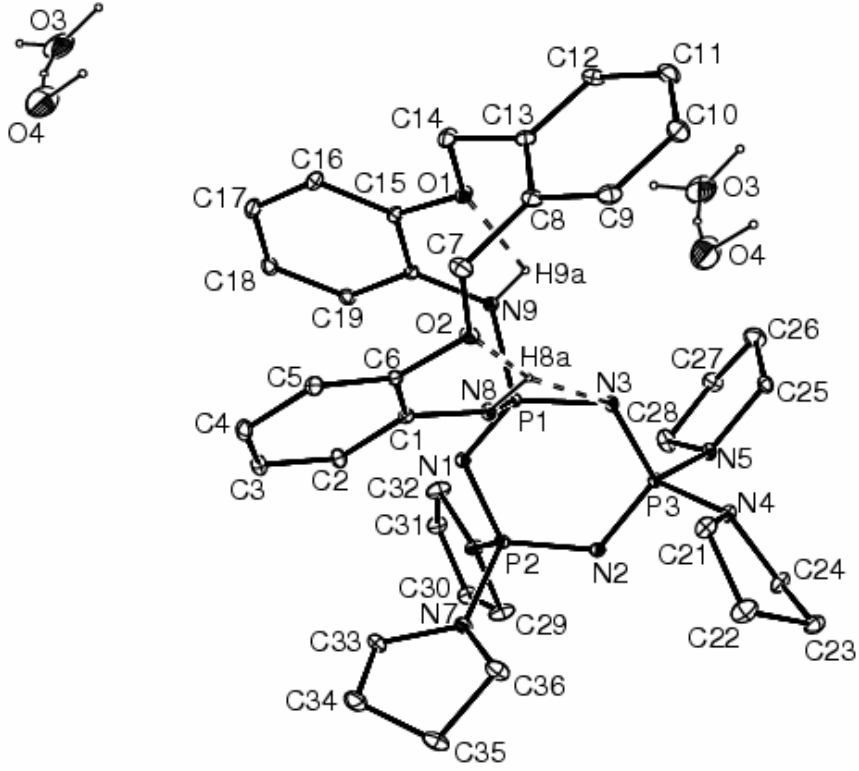
C1	N8	P1	129,6(3)	C17	C18	C19	119,5(5)
C1	C2	C3	119,8(4)	C18	C19	C20	120,9(5)
C2	C1	N8	123,7(4)	C19	C20	C15	118,5(4)
C2	C1	C6	119,3(4)	C19	C20	N9	120,3(4)
C3	C4	C5	118,9(4)	C20	N9	P1	120,0(3)
C4	C3	C2	121,1(4)	C21	N4	C24	109,1(4)
C5	C6	O2	125,8(4)	C21	N4	P3	117,9(3)
C5	C6	C1	119,8(4)	C21	C22	C23	104,8(5)
C6	C5	C4	121,1(4)	C22	C23	C24	104,1(5)
C6	O2	C7	119,3(4)	C24	N4	P3	117,6(3)
C8	C13	C14	122,2(5)	C25	N5	P3	117,7(3)
C9	C8	C13	119,3(5)	C26	C25	N5	105,2(4)
C9	C8	C7	118,9(5)	C26	C27	C28	105,9(5)
C10	C11	C12	121,4(5)	C27	C26	C25	109,3(5)
C11	C12	C13	119,4(5)	C28	N5	C25	108,6(4)
C11	C10	C9	120,0(6)	C28	N5	P3	117,0(3)
C12	C13	C8	118,9(5)	C29	N6	P2	120,0(3)
C12	C13	C14	118,9(5)	C30	C29	N6	103,6(4)
C13	C8	C7	121,8(5)	C30	C31	C32	109,9(5)
C15	C20	N9	121,2(4)	C31	C30	C29	110,5(5)
C15	O1	C14	116,1(3)	C32	N6	C29	110,6(4)
C16	C15	C20	119,7(4)	C32	N6	P2	128,5(3)
C16	C17	C18	120,9(5)	C33	N7	P2	120,4(3)
C17	C16	C15	120,4(5)				

Çizelge 5.1.5. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları (°).

N1	P1	N3	P3	-13,9(3)
N1	P2	N2	P3	-7,1(3)
N2	P3	N3	P1	-4,3(3)
N2	P2	N1	P1	-12,0(3)
N3	P1	N1	P2	22,4(3)
N3	P3	N2	P2	15,1(3)
P1	N8	C1	C6	-144,8(3)
N8	C1	C6	O2	4,0(5)
C1	C6	O2	C7	160,5(4)
C6	O2	C7	C8	-148,2(4)
O2	C7	C8	C13	73,3(6)

Çizelge 5.1.5. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları (°) (Devam Ediyor):

C7	C8	C13	C14	2,8(7)
C8	C13	C14	O1	-91,8(5)
C13	C14	O1	C15	165,6(4)
C14	O1	C15	C20	-174,7(4)
O1	C15	C20	N9	-1,7(5)
C15	C20	N9	P1	102,7(4)
C20	N9	P1	N8	-51,8(4)
N9	P1	N8	C1	70,9(4)



Şekil 5.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.

5.2. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ Kristalinin Arıtımı

X-ışını analizi için C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ bileşiğinin uygun kristalleri CH₃CN'den kristallendirilmiştir. İlgili deneysel veriler Çizelge 5.2.1'de verilmiştir. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ bileşiği için soğurma düzeltmesi uygulanmamıştır.

Yapı SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemlerle çözülmüştür (Sheldrick, 1997). H8 ve H9 atomları fark fourier sentezi ile yerleştirilmişler ve izotropik olarak arıtılmışlardır. Diğer H atomlarının konumları fark fourier sentezinden bulunamadığı için, bunlar geometrik olarak bağlandıkları atomlardan 0.93 (CH) ve 0.97 Å (CH₂) değerlerinde hesaplanmışlar ve bağlandıkları atomlar üzerine bindirilerek arıtılmışlardır.

C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 5.2.1-5.2.5), ORTEP3 çizimi ise Şekil 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2.1. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.

Kristal parametreleri

Bileşik	C ₃₂ H ₅₀ N ₉ O ₃ P ₃
Renk/şekil	Renksiz/ Çubuk
Formül ağırlığı	701,73
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Ortorombik/ P c a b
Sıcaklık (K)	293
Birim hücre sabitleri(Å)	a=9,8474(13), b= 18,466(2), c= 38,9375(19)
Birim hücre hacmi (Å ³)	7080,7(14)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,317
μ _{hes} (mm ⁻¹)	1,923

Maksimum kristal boyutları (mm) 0,10 X 0,15 X 0,35

Birim hücre parametrelerinin saptan-

masında kullanılan yansıma sayısı

Veri toplama

Kırınım metre/tarama Enraf Nonius CAD-4/w-2 θ

Radyasyon , grafit monokromator CuK α ($\lambda=1,54184\text{\AA}$)

Standart yansımalar 3

Şiddet bozulması <1%

Ölçülen yansımalar 5547

θ_{\max} ($^{\circ}$) 74,18

h, k, l aralığı -12<h<0; -23<k<0; -48<l<0

Yapı çözümü ve arıtım parametreleri

Arıtılan yansıma sayısı [$I > 2 \sigma(I)$] 3434

Yapılan düzeltmeler Lorentz-kutuplanma

Bilgisayar programları SHELXS-97,SHELXL-97, ORTEP-3

Atomik saçılma faktörlerinin kaynağı Int. Table for X-ray Cryst. Vol.IV, 1974

Yapı çözümü Direkt yöntemler

Hidrojen atomlarının saptanması Geometrik hesaplama & fark fourier yöntemi

'Extinction' katsayısı 0,00032(6)

Arıtılan parametre sayısı 433

GOF 0,988

$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ 0,0591

R_w 0,1445

R_{int} 0,0180

$(\Delta\rho)_{\max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$) 0,476

$(\Delta\rho)_{\min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$) -0,479

Çizelge 5.2.2. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U _{es}
P1	0,04498(10)	0,54575(5)	0,61298(2)	0,0373(2)
P2	-0,19444(10)	0,47592(5)	0,59347(2)	0,0399(3)
P3	0,03212(11)	0,39447(5)	0,61349(3)	0,0422(3)
O1	0,3056(3)	0,69313(16)	0,61566(7)	0,0574(8)
O2	0,3731(10)	0,6859(4)	0,68357(14)	0,261(6)
O3	0,1889(5)	0,6068(6)	0,70623(11)	0,272(6)
N1	-0,1063(3)	0,54812(16)	0,59929(8)	0,0409(8)
N2	-0,1179(3)	0,40082(17)	0,59927(9)	0,0473(8)
N3	0,1113(3)	0,46877(17)	0,61907(8)	0,0459(8)
N4	-0,3313(3)	0,47306(19)	0,61758(9)	0,0523(9)
N5	-0,2588(3)	0,48400(18)	0,55459(8)	0,0484(8)
N6	0,1089(4)	0,33727(19)	0,58732(9)	0,0519(9)
N7	0,0444(4)	0,35160(19)	0,65046(8)	0,0592(10)
N8	0,0538(4)	0,59797(19)	0,64834(8)	0,0447(8)
N9	0,1504(4)	0,58900(19)	0,58674(9)	0,0440(8)
C1	-0,4367(5)	0,5297(3)	0,61735(15)	0,0788(16)
C2	-0,5363(7)	0,5065(3)	0,6433(2)	0,116(3)
C3	-0,5002(6)	0,4372(4)	0,65645(15)	0,095(2)
C4	-0,3647(6)	0,4189(3)	0,64277(14)	0,0763(16)
C5	-0,1791(5)	0,5080(3)	0,52542(11)	0,0598(12)
C6	-0,2571(7)	0,4843(4)	0,49477(13)	0,100(2)
C7	-0,3291(8)	0,4200(4)	0,50544(15)	0,111(3)
C8	-0,3559(5)	0,4284(3)	0,54282(13)	0,0747(15)
C9	0,0956(5)	0,3461(3)	0,54986(11)	0,0626(12)
C10	0,2101(8)	0,3021(4)	0,53615(18)	0,122(3)
C11	0,3150(7)	0,3009(5)	0,5633(2)	0,140(3)
C12	0,2437(6)	0,3089(4)	0,59544(16)	0,099(2)
C13	-0,0139(7)	0,2798(3)	0,65659(13)	0,0792(16)
C14	0,0222(10)	0,2629(4)	0,69229(14)	0,132(3)
C15	0,0936(9)	0,3239(3)	0,70617(15)	0,117(3)
C16	0,0891(7)	0,3828(3)	0,68247(12)	0,0873(19)
C17	0,1367(4)	0,6630(2)	0,57594(9)	0,0428(9)
C18	0,0459(5)	0,6814(2)	0,55138(10)	0,0549(11)
C19	0,0276(6)	0,7531(3)	0,54087(12)	0,0688(14)
C20	0,1109(5)	0,8063(3)	0,55495(12)	0,0647(13)
C21	0,2056(5)	0,7879(2)	0,57949(12)	0,0615(13)
C22	0,2189(4)	0,7168(2)	0,59069(11)	0,0484(10)
C23	0,3846(5)	0,7477(3)	0,63314(13)	0,0645(12)
C24	0,4591(8)	0,7153(4)	0,66044(17)	0,108(2)
C25	0,3668(10)	0,6882(7)	0,7119(2)	0,176(5)
C26	0,2623(7)	0,6491(5)	0,72919(15)	0,129(3)
C27	0,0568(6)	0,5909(4)	0,71002(12)	0,095(2)

Çizelge 5.2.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2) (Devam ediyor).

C28	-0,0029(7)	0,5807(5)	0,74093(14)	0,118(3)
C29	-0,1301(9)	0,5587(4)	0,74305(15)	0,108(2)
C30	-0,2057(8)	0,5520(5)	0,71397(19)	0,151(4)
C31	-0,1468(7)	0,5658(4)	0,68194(14)	0,105(2)
C32	-0,0122(5)	0,5830(2)	0,67990(10)	0,0479(10)

Çizelge 5.2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (\AA).

P1	N1	1,583(3)	C1	C2	1,472(7)
P1	N3	1,582(3)	C2	C3	1,424(8)
P1	N8	1,683(3)	C4	C3	1,476(7)
P1	N9	1,661(4)	C5	C6	1,485(7)
P2	N1	1,607(3)	C6	C7	1,444(8)
P2	N2	1,594(3)	C8	C7	1,487(7)
P2	N4	1,643(3)	C9	C10	1,489(7)
P2	N5	1,648(3)	C11	C10	1,477(9)
P3	N2	1,582(4)	C12	C11	1,443(8)
P3	N3	1,593(3)	C13	C14	1,468(7)
P3	N6	1,651(3)	C15	C14	1,433(8)
P3	N7	1,647(3)	C16	C15	1,426(7)
O1	C22	1,367(5)	C17	C18	1,352(6)
O1	C23	1,444(5)	C17	C22	1,405(5)
O2	C24	1,350(8)	C19	C20	1,392(7)
O3	C27	1,342(7)	C19	C18	1,396(6)
O3	C26	1,390(8)	C21	C20	1,378(6)
N4	C1	1,473(6)	C22	C21	1,389(6)
N4	C4	1,439(5)	C24	C23	1,423(7)
N5	C5	1,450(5)	C25	O2	1,105(8)
N5	C8	1,477(5)	C26	C25	1,426(11)
N6	C9	1,474(5)	C27	C28	1,352(7)
N6	C12	1,461(6)	C29	C28	1,320(9)
N7	C13	1,465(6)	C29	C30	1,360(10)
N7	C16	1,442(6)	C31	C30	1,399(8)
N8	C32	1,417(5)	C32	C27	1,363(6)
N9	C17	1,435(5)	C32	C31	1,366(7)

Çizelge 5.2.4. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).

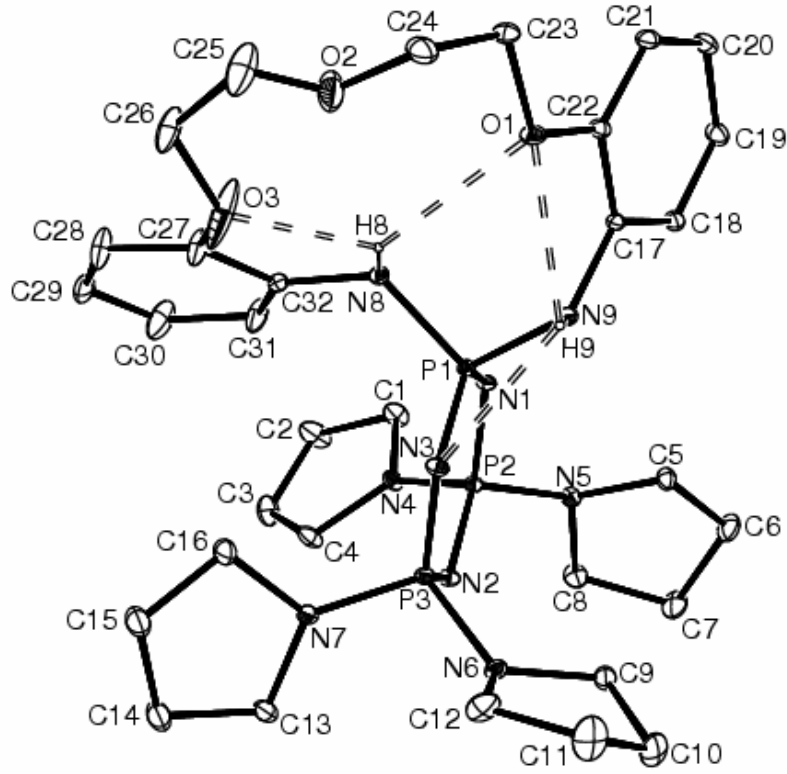
C1	N4	P2	123,5(3)	C4	N4	P2	126,8(3)
C2	C3	C4	107,6(5)	C5	N5	C8	108,7(3)
C3	C2	C1	110,0(5)	C5	N5	P2	122,6(3)
C4	N4	C1	109,7(4)	C6	C7	C8	106,5(5)

Çizelge 5.2.4. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°) (Devam ediyor).

C7	C6	C5	105,4(5)	C32	N8	P1	125,0(3)
C8	N5	P2	118,1(3)	N1	P1	N9	111,58(18)
C9	N6	P3	120,0(3)	N1	P1	N8	107,96(18)
C11	C12	N6	106,9(5)	N1	P2	N4	112,90(18)
C11	C10	C9	106,3(5)	N1	P2	N5	105,20(17)
C12	C11	C10	106,2(5)	N2	P3	N3	116,18(17)
C12	N6	C9	109,5(4)	N2	P3	N7	114,2(2)
C12	N6	P3	120,8(3)	N2	P3	N6	105,02(18)
C13	N7	P3	123,3(3)	N2	P2	N1	116,53(17)
C15	C16	N7	105,3(5)	N2	P2	N4	106,20(18)
C15	C14	C13	108,0(5)	N2	P2	N5	112,98(18)
C16	C15	C14	109,8(5)	N3	P1	N1	117,65(17)
C16	N7	C13	109,9(4)	N3	P1	N9	105,42(19)
C16	N7	P3	125,9(3)	N3	P1	N8	111,76(17)
C17	C18	C19	122,1(4)	N3	P3	N7	105,00(18)
C17	N9	P1	125,4(3)	N3	P3	N6	114,26(19)
C18	C17	C22	119,4(4)	N4	C1	C2	105,0(4)
C18	C17	N9	120,6(4)	N4	P2	N5	102,23(18)
C20	C19	C18	118,5(4)	N4	C4	C3	107,1(4)
C20	C21	C22	120,9(4)	N5	C8	C7	105,1(4)
C21	C22	C17	119,1(4)	N5	C5	C6	105,0(4)
C21	C20	C19	119,9(4)	N6	C9	C10	103,1(4)
C22	O1	C23	116,7(3)	N7	P3	N6	101,44(19)
C22	C17	N9	120,0(4)	N7	C13	C14	104,5(4)
C24	C23	O1	109,7(4)	N9	P1	N8	101,27(18)
C25	O2	C24	133,2(9)	O1	C22	C21	125,8(4)
C27	O3	C26	123,8(6)	O1	C22	C17	115,1(4)
C27	C32	C31	117,3(4)	O2	C24	C23	110,1(7)
C27	C32	N8	119,8(4)	O2	C25	C26	119,5(9)
C28	C29	C30	119,7(6)	O3	C26	C25	110,9(6)
C28	C27	C32	122,3(6)	O3	C27	C28	123,3(6)
C29	C28	C27	120,7(6)	O3	C27	C32	114,3(5)
C29	C30	C31	119,9(6)	P1	N1	P2	122,19(19)
C31	C32	N8	122,7(4)	P1	N3	P3	123,4(2)
C32	C31	C30	119,8(6)	P3	N2	P2	123,7(2)

Çizelge 5.2.5. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları (°).

N1	P1	N3	P3	-2,4(3)
N1	P2	N2	P3	5,9(3)
N2	P2	N1	P1	-4,9(3)
N2	P3	N3	P1	3,2(3)
N3	P1	N1	P2	3,2(3)
N3	P3	N2	P2	-5,1(3)
P1	N8	C32	C27	135,4(5)
N8	C32	C27	O3	-5,6(10)
C32	C27	O3	C26	148,2(8)
C27	O3	C26	C25	-148,8(10)
O3	C26	C25	O2	5,7(16)
C26	C25	O2	C24	-178,9(11)
C25	O2	C24	C23	-132,8(15)
O2	C24	C23	O1	-61,7(7)
C24	C23	O1	C22	174,3(5)
C23	O1	C22	C17	-175,6(4)
O1	C22	C17	N9	-1,7(5)
C22	C17	N9	P1	103,1(4)
C17	N9	P1	N8	-58,9(4)
N9	P1	N8	C32	-176,2(4)



Şekil 5.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.

5.3. C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂ Kristalinin Arıtımı

C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂ bileşiği (Şekil 5.2), koltuk şeklindeki bisiklik sistem spiro-ansa-spiro formuna sahiptir. Asimetrik birim yarım molekül içermektedir. İki P ve iki N atomları stereojenik merkez (mezo form) olarak temsil edilebilir.

Yapı direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür. H atomları fark sentezi ile yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır.

C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 5.3.1-5.3.5), ORTEP3 çizimi ise Şekil 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3.1. C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂ kristalinin parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler.

Kristal parametreleri

Bileşik	C ₆ H ₁₂ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₂
Renk/şekil	Renksiz/ blok
Formül ağırlığı	350,02
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Ortorombik/ Pnma
Sıcaklık (K)	293(2)
Birim hücre sabitleri (Å)	a= 11,695(2), b= 13,682(3), c= 8,576(2)
Birim hücre hacmi (Å ³)	1372,3(5)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
D _{hes} (g/cm ⁻³)	1,694
μ _{hes} (cm ⁻¹)	0,762
Maksimum kristal boyutları (mm)	0,30X0,20X0,15
Birim hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı	25

Veri toplama

Kırınım metre/tarama	Enraf Nonius CAD-4/w-2 θ
Radyasyon , grafit monokromator	CuK α ($\lambda=1,54184\text{\AA}$)
Standart yansımalar	3
Şiddet bozulması	<1%
Ölçülen yansımalar	1228
θ_{\max} (°)	74,18
h, k, l aralığı	0<h<14; -17<k<0; -10<l<0.

Yapı çözümü ve arıtım parametreleri

Arıtılan yansıma sayısı [$I > 2 \sigma(I)$]	1004
Yapılan düzeltmeler	Lorentz-kutuplanma
Bilgisayar programları	SHELXS-97,SHELXL-97, ORTEP-3
Atomik saçılma faktörlerinin kaynağı	Int. Table for X-ray Cryst Vol. IV,1974
Yapı çözümü	Direkt yöntemler
Hidrojen atomlarının saptanması	Fark fourier yöntemi
'Extinction' katsayısı	0,0011(4)
Arıtılan parametre sayısı	128
GOF	1,049
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0459
R_w	0,1120
R_{int}	0,0033
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ (e \AA^{-3})	0,533
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	-0,33

Çizelge 5.3.2. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U _{eş}
Cl1	0,44307(10)	0,7500	-0,33833(15)	0,0624(4)
Cl2	0,69696(11)	0,7500	-0,42616(13)	0,0680(5)
P1	0,59774(10)	0,7500	-0,23415(12)	0,0436(3)
P2	0,64628(7)	0,65251(6)	0,03614(9)	0,0432(3)
O1	0,7199(2)	0,5600(2)	0,0768(4)	0,0694(8)
N1	0,6137(3)	0,6498(2)	-0,1453(3)	0,0537(7)
N2	0,7081(3)	0,7500	0,0901(4)	0,0447(9)
N3	0,5342(3)	0,6272(2)	0,1458(3)	0,0575(8)
C1	0,5655(5)	0,5513(4)	0,2545(5)	0,0753(14)
C2	0,6542(5)	0,4920(4)	0,1734(7)	0,0848(15)
C3A	0,4773(7)	0,7044(7)	0,2411(9)	0,062(2)
C3B	0,4434(6)	0,7049(7)	0,1514(9)	0,058(2)

Çizelge 5.3.3. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

P1	Cl1	2,0175(16)	N3	C1	1,443(5)
P1	Cl2	2,0145(16)	C1	C2	1,490(8)
P1	N1 ⁱ	1,579(3)	C3A	N3	1,492(9)
P1	N1	1,579(3)	C3B	N3	1,504(8)
P2	O1	1,570(3)	C3A ⁱ	C3A	1,248(19)
P2	N1	1,602(3)	C3B ⁱ	C3B	1,233(18)
P2	N2	1,586(2)	C3A ⁱ	C3B	1,513(11)
P2	N3	1,650(3)	C3B ⁱ	C3A	1,513(11)
O1	C2	1,463(5)	Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z		
N2	P2 ⁱ	1,586(2)			

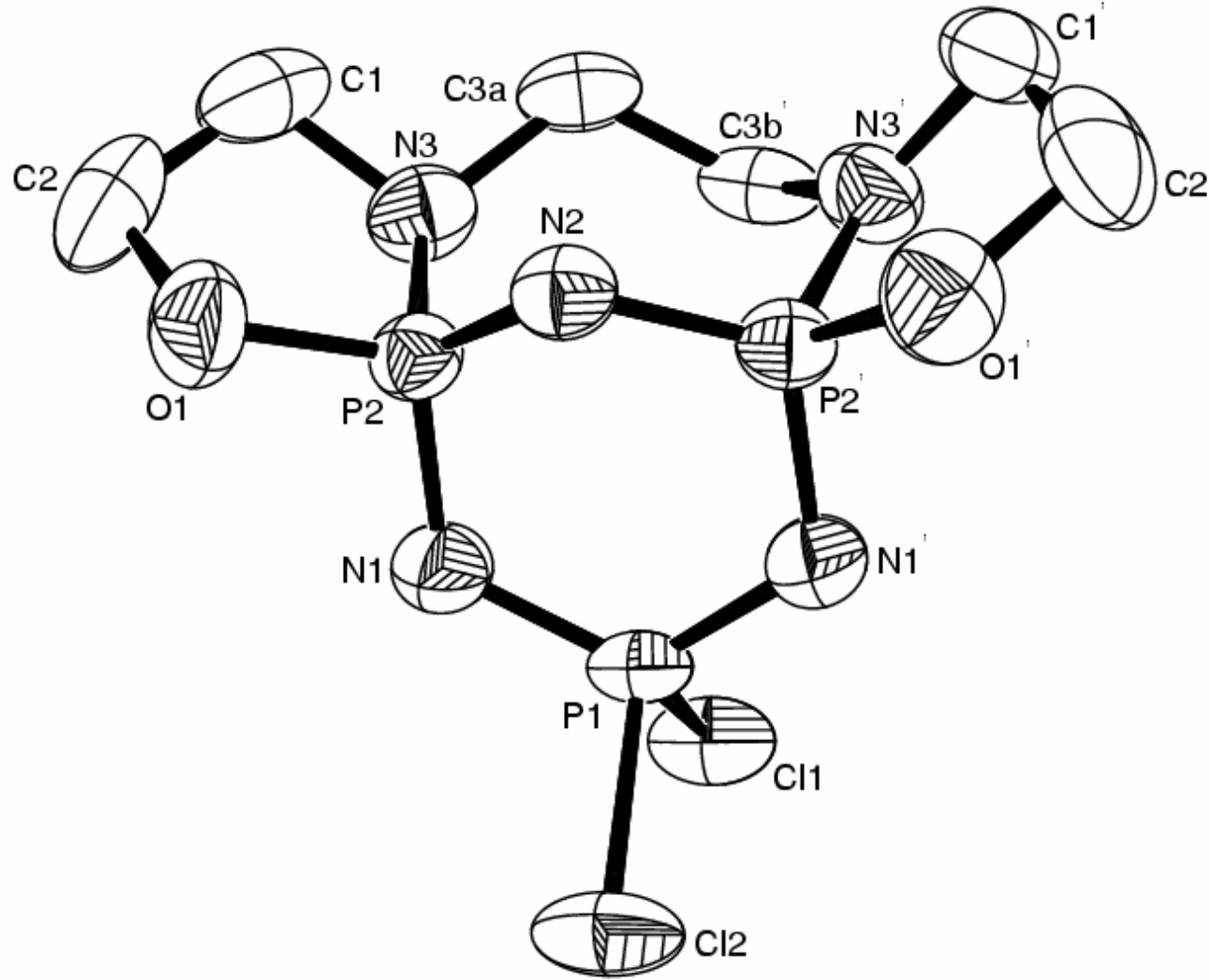
Çizelge 5.3.4. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°)

N1 ⁱ	P1	Cl1	108,63(12)	P2 ⁱ	N2	P2	114,5(2)
N1	P1	Cl1	108,63(12)	C1	N3	C3A	105,6(4)
N1 ⁱ	P1	Cl2	109,07(12)	C1	N3	C3B	131,9(4)
N1	P1	Cl2	109,07(12)	C3A	N3	C3B	33,6(4)
Cl2	P1	Cl1	98,89(7)	C1	N3	P2	108,6(3)
N1 ⁱ	P1	N1	120,4(2)	C3A	N3	P2	121,2(4)
O1	P2	N1	109,14(17)	C3B	N3	P2	115,5(3)
N2	P2	N1	114,27(19)	N3	C1	C2	105,5(4)
O1	P2	N2	111,31(16)	O1	C2	C1	106,5(4)
O1	P2	N3	98,01(17)	C3A ⁱ	C3A	N3	135,1(3)
N2	P2	N3	111,85(19)	C3B ⁱ	C3B	N3	135,0(3)
N1	P2	N3	111,07(16)	N3	C3A ⁱ	C3B	114,8(5)
C2	O1	P2	110,5(3)	N3	C3B ⁱ	C3A	114,3(5)
P1	N1	P2	118,49(19)	Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z			

Çizelge 5.3.5. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristaline ait atomlar arası seçilmiş burulma açıları (°)

P2	N1	P1	N1 ⁱ	-0,1(4)
N1	P2	N2	P2 ⁱ	49,1(3)
N2	P2	N1	P1	-24,1(3)
N3	P2	O1	C2	6,2(3)
O1	P2	N3	C1	14,9(3)
P2	O1	C2	C1	-24,6(5)
P2	N3	C1	C2	-30,1(4)
N3	C1	C2	O1	34,0 (5)

Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z



Şekil 5.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.

5.4. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ Kristalinin Arıtımı

X-ışını analizi için C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ bileşiğinin uygun kristalleri diklormethan:n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilmiştir. İlgili deneysel veriler Çizelge 5.4.1'de verilmiştir. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ bileşiği için psi-scan deneysel soğurma düzeltmesi yapılmıştır (North et al., 1968).

Yapı SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemler ile çözülmüştür (Sheldrick, 1997). Fark fourier sentezi ile H atomlarının konumları bulunamadığı için, H atomları geometrik hesaplama yolu ile bağlandıkları atomlardan 0.96 (CH₃), 0.97 (CH₂) ve için 0.93 Å (CH) değerlerinde hesaplanmışlar ve bağlandıkları atomlar üzerine bindirilerek arıtılmışlardır.

C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait parametreler ve arıtıma ilişkin veriler aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 5.4.1-5.4.5), ORTEP3 çizimi ise Şekil 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4.1. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması, yapının çözülmesi ve arıtılmasına ilişkin parametreler

Kristal parametreleri

Bileşik	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₄ N ₅ OP ₃
Renk/şekil	Renksiz/ Çubuk
Formül ağırlığı	488,99
Kristal sistemi/ Uzay grubu	Monoklinik / P 21/n
Sıcaklık (K)	293
Birim hücre sabitleri	a=10,7906(10), b=8,5625(17), c=21,187(5)Å, β= 91,298(12) ^o
Birim hücre hacmi (Å ³)	1957,1(6)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
D _{hes} (Mg m ⁻³)	1,660

μ_{hes} (mm ⁻¹)	7,960
Maksimum kristal boyutları (mm)	0,35 X 0,15 X 0,15
Birim hücre parametrelerinin saptanmasında kullanılan yansıma sayısı	21

Veri toplama

Kırınım metre/tarama	Enraf Nonius CAD-4/w-2 θ
Radyasyon , grafit monokromator	CuK α ($\lambda=1,54184\text{\AA}$)
Standart yansımalar	3
Şiddet bozulması	<1%
Ölçülen yansımalar	3476
θ_{max} (°)	74,25
h, k, l aralığı	-13<h<13; 0<k<10; -26<l<0

Yapı çözümü ve arıtım parametreleri

Arıtılan yansıma sayısı [$I > 2 \sigma(I)$]	2746
Yapılan düzeltmeler	Lorentz-kutuplanma
Bilgisayar programları	SHELXS-97, SHELXL-97, ORTEP-3
Atomik saçılma faktörlerinin kaynağı	Int. Table for X-ray Cryst. Vol. IV, 1974
Yapı çözümü	Direkt yöntemler
Hidrojen atomlarının saptanması	Geometrik hesaplama
'Extinction' katsayısı	0,0032(5)
Arıtılan parametre sayısı	236
GOF	1,021
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0642
R_w	0,1641
R_{int}	0,0941
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ (e \AA^{-3})	0,819
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	-0,631

Çizelge 5.4.2. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U _{eş}
P1	0,38278(10)	0,49086(14)	0,17094(5)	0,0414(3)
P2	0,40333(11)	0,21006(14)	0,11146(5)	0,0418(3)
P3	0,55365(9)	0,27505(13)	0,21459(4)	0,0317(3)
O1	0,5438(3)	0,1848(4)	0,27967(13)	0,0402(7)
N1	0,3419(4)	0,3771(5)	0,11615(19)	0,0571(12)
N2	0,5020(3)	0,1557(4)	0,16237(16)	0,0386(8)
N3	0,4793(3)	0,4339(4)	0,22208(15)	0,0381(8)
N4	0,7061(3)	0,2983(4)	0,21146(15)	0,0363(8)
N5	0,6678(4)	0,4184(5)	0,11640(18)	0,0540(11)
Cl1	0,43650(17)	0,69257(18)	0,13245(8)	0,0768(5)
Cl2	0,22992(13)	0,5596(2)	0,21394(8)	0,0811(5)
Cl3	0,47355(16)	0,18707(19)	0,02556(6)	0,0692(4)
Cl4	0,26760(13)	0,05101(18)	0,10737(7)	0,0654(4)
C1	0,9747(4)	0,2458(9)	0,1739(3)	0,0695(17)
C2	0,8772(4)	0,3308(6)	0,1356(2)	0,0478(11)
C3	0,9036(6)	0,3876(8)	0,0761(3)	0,0705(17)
C4	0,8159(7)	0,4559(8)	0,0375(3)	0,081(2)
C5	0,6994(6)	0,4694(8)	0,0597(3)	0,0696(17)
C6	0,7544(4)	0,3522(5)	0,1537(2)	0,0394(9)
C7	0,7812(4)	0,3052(7)	0,2708(2)	0,0472(11)
C8	0,7067(4)	0,3323(6)	0,32880(19)	0,0387(9)
C9	0,7510(5)	0,4167(7)	0,3803(2)	0,0546(13)
C10	0,6809(6)	0,4322(7)	0,4337(2)	0,0592(14)
C11	0,5633(6)	0,3627(7)	0,4357(2)	0,0612(14)
C12	0,5164(5)	0,2811(7)	0,3851(2)	0,0499(11)
C13	0,5887(4)	0,2680(5)	0,33252(18)	0,0369(9)

Çizelge 5.4.3. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

P1	N1	1,571(4)	N4	C6	1,417(5)
P1	N3	1,564(3)	N4	C7	1,481(5)
P1	Cl1	2,001(2)	N5	C5	1,330(6)
P1	Cl2	1,9911(17)	C1	C2	1,502(7)
P2	N1	1,580(4)	C2	C3	1,387(7)
P2	N2	1,569(3)	C3	C4	1,368(9)
P2	Cl3	1,9969(17)	C4	C5	1,357(9)
P2	Cl4	2,0003(19)	C6	C2	1,400(6)
P3	N2	1,597(4)	C6	N5	1,336(6)
P3	N3	1,589(4)	C7	C8	1,502(6)
P3	N4	1,660(3)	C8	C9	1,385(6)
P3	O1	1,586(3)	C9	C10	1,381(7)
O1	C13	1,404(5)	C10	C11	1,403(8)

Çizelge 5.4.3. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

(Devam ediyor).

C11	C12	1,366(7)	C13	C8	1,391(6)
C12	C13	1,380(6)			

Çizelge 5.4.4. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°).

C2	C6	N4	124,2(4)	N1	P1	Cl1	108,26(19)
C3	C2	C6	114,7(5)	N1	P1	Cl2	107,43(18)
C3	C2	C1	120,3(5)	N1	P2	Cl3	108,36(18)
C4	C3	C2	122,7(5)	N1	P2	Cl4	108,12(19)
C5	C4	C3	117,5(5)	N2	P2	Cl3	109,39(15)
C5	N5	C6	118,9(5)	N2	P2	Cl4	108,21(16)
C6	C2	C1	124,9(4)	N2	P2	N1	120,28(19)
C6	N4	C7	121,0(3)	N2	P3	N4	112,34(18)
C6	N4	P3	117,2(3)	N3	P1	Cl1	110,92(16)
C7	N4	P3	119,6(3)	N3	P1	Cl2	108,71(14)
C8	C13	O1	117,1(3)	N3	P1	N1	119,3(2)
C9	C8	C13	117,5(4)	N3	P3	N2	116,60(18)
C9	C8	C7	123,0(4)	N3	P3	N4	113,85(19)
C9	C10	C11	119,8(5)	N4	C7	C8	114,1(3)
C10	C9	C8	120,6(5)	N5	C5	C4	122,9(6)
C11	C12	C13	117,9(5)	N5	C6	C2	123,1(4)
C12	C13	C8	123,3(4)	N5	C6	N4	112,5(4)
C12	C11	C10	120,9(5)	O1	P3	N2	105,16(19)
C12	C13	O1	119,6(4)	O1	P3	N3	106,63(18)
C13	C8	C7	119,5(4)	O1	P3	N4	100,30(16)
C13	O1	P3	114,7(3)	P1	N1	P2	119,8(2)
Cl2	P1	Cl1	100,49(9)	P2	N2	P3	120,5(2)
Cl3	P2	Cl4	100,72(8)	P1	N3	P3	121,8(2)

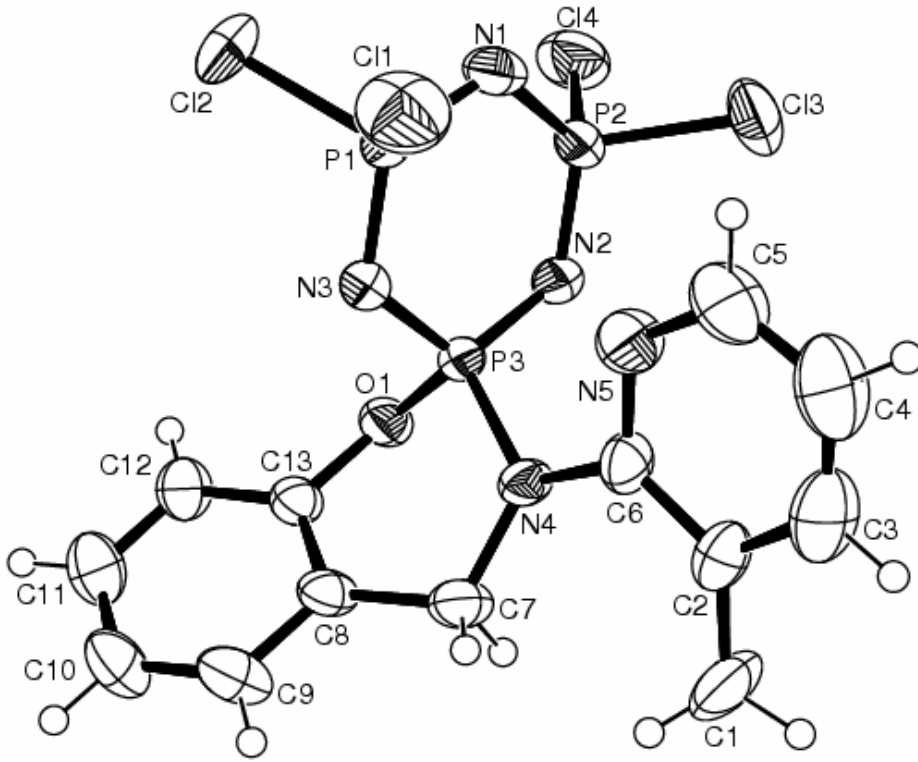
Çizelge 5.4.5. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait atomlar arası burulma açıları (°).

C1	C2	C3	C4	175,2(7)	C12	C11	C10	C9	-0,8(9)
C2	C6	N5	C5	-1,3(8)	C13	C8	C9	C10	1,5(7)
C5	C4	C3	C2	1,0(11)	C13	C12	C11	C10	0,7(8)
C6	N4	C7	C8	147,4(4)	Cl1	P1	N3	P3	-116,8(2)
C6	N5	C5	C4	0,7(10)	Cl1	P1	N1	P2	125,1(3)
C6	C2	C3	C4	-1,4(9)	Cl2	P1	N3	P3	133,6(2)
C7	N4	C6	N5	-145,1(4)	Cl2	P1	N1	P2	-127,2(3)
C7	N4	C6	C2	38,5(7)	Cl3	P2	N2	P3	118,8(2)
C7	C8	C9	C10	-177,1(5)	Cl3	P2	N1	P1	-125,0(3)
C8	C13	C12	C11	0,6(8)	Cl4	P2	N2	P3	-132,3(2)
C8	C9	C10	C11	-0,3(8)	Cl4	P2	N1	P1	126,7(3)
C12	C13	C8	C9	-1,7(7)	N1	P2	N2	P3	-7,5(4)
C12	C13	C8	C7	177,0(5)	N1	P1	N3	P3	10,0(4)

Çizelge 5.4.5. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristaline ait atomlar arası burulma açıları (°)

(Devam ediyor).

N2	P3	O1	C13	178,1(3)	N4	C6	C2	C1	1,1(8)
N2	P3	N4	C6	58,2(4)	N5	C6	C2	C3	1,6(8)
N2	P3	N4	C7	-138,4(4)	N5	C6	C2	C1	-174,9(6)
N2	P3	N3	P1	-15,2(4)	N5	C5	C4	C3	-0,6(11)
N2	P2	N1	P1	1,8(5)	O1	C13	C8	C9	179,0(4)
N3	P3	O1	C13	-57,5(3)	O1	P3	N2	P2	131,6(2)
N3	P3	N2	P2	13,7(3)	O1	P3	N4	C6	169,4(3)
N3	P3	N4	C6	-77,2(4)	O1	P3	N4	C7	-27,2(4)
N3	P3	N4	C7	86,3(4)	O1	C13	C8	C7	-2,4(6)
N3	P1	N1	P2	-3,0(5)	O1	P3	N3	P1	-132,2(3)
N4	P3	O1	C13	61,4(3)	O1	C13	C12	C11	179,9(5)
N4	P3	N2	P2	-120,3(3)	P3	O1	C13	C12	129,9(4)
N4	C7	C8	C9	-146,7(5)	P3	O1	C13	C8	-50,8(5)
N4	C7	C8	C13	34,8(6)	P3	N4	C7	C8	-15,4(6)
N4	P3	N3	P1	118,2(3)	P3	N4	C6	N5	18,1(5)
N4	C6	N5	C5	-177,7(5)	P3	N4	C6	C2	-158,3(4)
N4	C6	C2	C3	177,6(5)					



Şekil 5.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ molekülünün Ortep3 (Farrugia, 1997) çizimi. Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.

6. SONUÇLAR

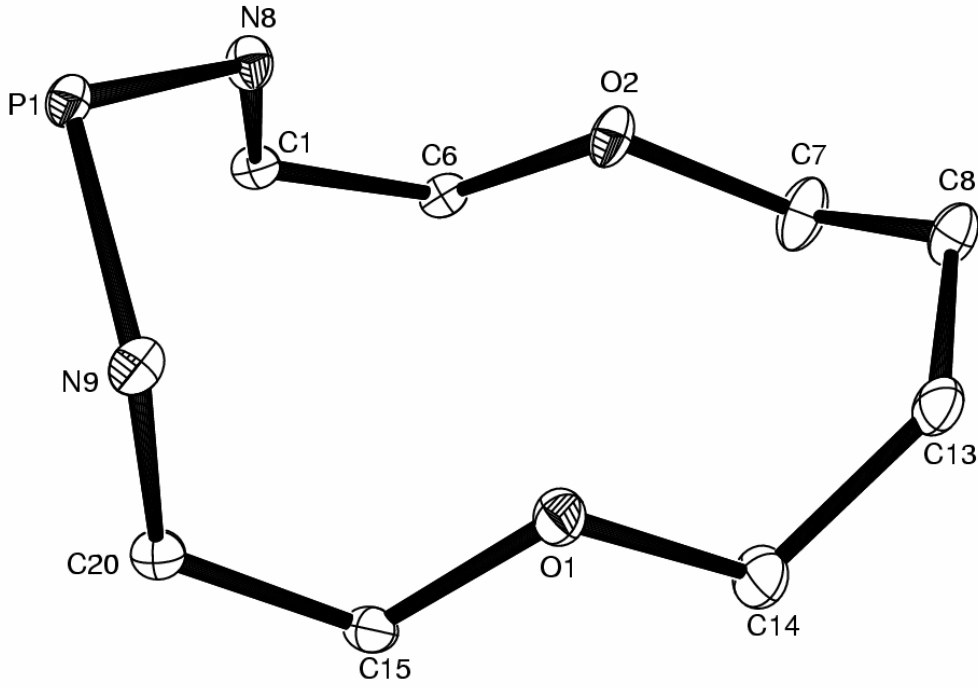
6.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ Kristali

Bileşiğin molekül yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Molekül, spiro siklik bulk N₂O₂ ile makrosiklik trimerik fosfazen halkasından meydana gelmiştir. Bileşiğin içerdiği fosfazen halkası düzlemsel değildir (Şekil 6.1.1) ve hesaplanan buruşma genliği $Q_T=0,224(3)$ Å'dur (Cremer & Pople, 1975). Fosfazen halkasının konformasyonu burulmuş kayık (twist-boat) [$q_2=0,0221(3)$, $q_3=-0,036(3)$, $\Phi_2=-152,6(7)$ ve $\theta_2=99,1(7)^\circ$] formundadır (Şekil 6.1.1).



Şekil 6.1.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait fosfazen halkası.

Makro halkadaki iki N-H...O hidrojen bağı makro halkanın büzülmesine neden olabilir (Şekil 5.1).



Şekil 6.1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait makro halka.

Asimetrik birimde iki adet su molekülü vardır. Moleküller arasında H bağları mevcuttur [O4-H4B 0,93(8), O3..O4 2,01(2), H4B...O3 1,09(8) Å, O4-H4B...O3 168(8)°]. Su molekülleri komşu moleküller arasındaki boşluklarda yer alırlar (Şekil 6.1.3).

C1...C13 [4,832(3) Å], P1...C8 [5,651(4) Å], N8...O1 [3,439(3) Å], N9...O2 [4,429(4) Å], O1...O2 [3,193(3) Å] ve N8...N9 [2,694(3) Å] uzaklıkları makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünü belirtebilir. Diğer taraftan N8, N9, O1 ve O2 atomları, bu atomlarca tanımlanmış en küçük kareler düzleminde sırasıyla -0,034(3), 0,030(3), -0,019(3) ve 0,025(3) Å uzaklığı kadar sapsmışlardır.

Nsp^3 (0,72 Å) ve Osp^3 (0,76 Å) atomlarının modifiye kovalent yarıçapları ve N8, N9, O1 ve O2 atomlarının tanımladığı düzlem dikkate alınarak makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün görelî yarıçapı 1,10 Å olarak bulunmuştur (Goodwin et al., 1982; Hökelek et al., 2001).

Bağ uzunlukları ve bağ açılarının bir bölümü Çizelge 5.2.4 ve 5.2.5'de verilmiştir. Fosfazen halkasındaki P-N bağ uzunlukları arasındaki ilişki $P3-N3 > (P2-N1 \sim P2-N2) > (P1-N3 \sim P1-N1 \sim P3-N2)$ şeklindedir.

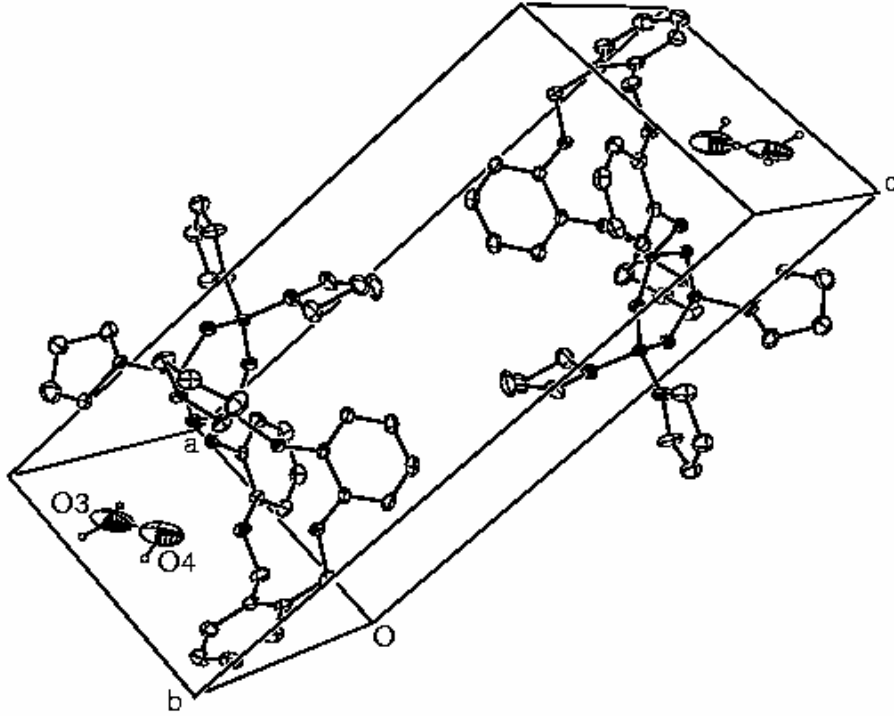
Fosfazen halkasında makrosiklik halkaya en yakın açılardan, α [N1-P1-N3 119,9(2)°] ve α' [N8-P1-N9 107,2 (2)°] açıları $N_3P_3Cl_6$ referans bileşiğinin karşılık gelen değerleri [α 118,3(2)° ve α' 101,2(1)°] ile karşılaştırılabilir. α ve α' açılarındaki değişim bileşiğe giren sübstitüentlerin elektron alabilme ve verebilme özelliklerine bağlı olabilir (Bullen, 1971). Diğer taraftan pirolidin grubuna en yakın α [N1-P2-N2 115,7(2)° ve N2-P3-N3 115,9(2)°] ve α' [N4-P3-N5 101,8 (2)° ve N6-P2-N7 101,8(2)°] açısal değerleri pirolidin halkası azot atomlarından, fosfazen halkasına elektron verildiğini gösterir.

Seçilmiş burulma açıları Çizelge 5.2.5'da verilmiş olup, makro halkanın burulma açıları P1-N8,...,N9-P1 bağ sırasına göre +sc, -ac, +sp, +ap, -ac, +sc, +sp, -ac, +ap, -ap, -sp, +ac ve -sc'dir. (burada sp synperiplanar, sc synclinal, ac anticlinal ve ap antiperiplanar anlamına gelmektedir.)

Makro halkanın konformasyonu (Şekil 6.1.2) hidrojen bağlarıyla belirlenmiştir.

Diğer taraftan, üç benzen (bir C-C-C-C ve iki N-C-C-O) halkasının düzlemselliği makrosiklik halkanın konformasyonuna katkıda bulunmaktadır.

Molekülün paket diyagramı Şekil 6.1.3'de verilmiştir.



Şekil 6.1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinin paket diyagramı.

6.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ Kristali

Bileşiğin molekül yapısı Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Molekül spirosiklik bulky N_2O_3 ile makrosiklik trimerik fosfazen halkasından meydana gelmektedir. Fosfazen halkası hemen hemen düzlemseldir (Şekil 6.2.1) ve hesaplanan buruşma genliği $Q_T=0,046(3)$ Å'dur (Cremer & Pople, 1975). Fosfazen halkası P1-N3 ve P2-N2 bağlarının orta noktalarından geçen pseudo iki dönerli eksene sahiptir.

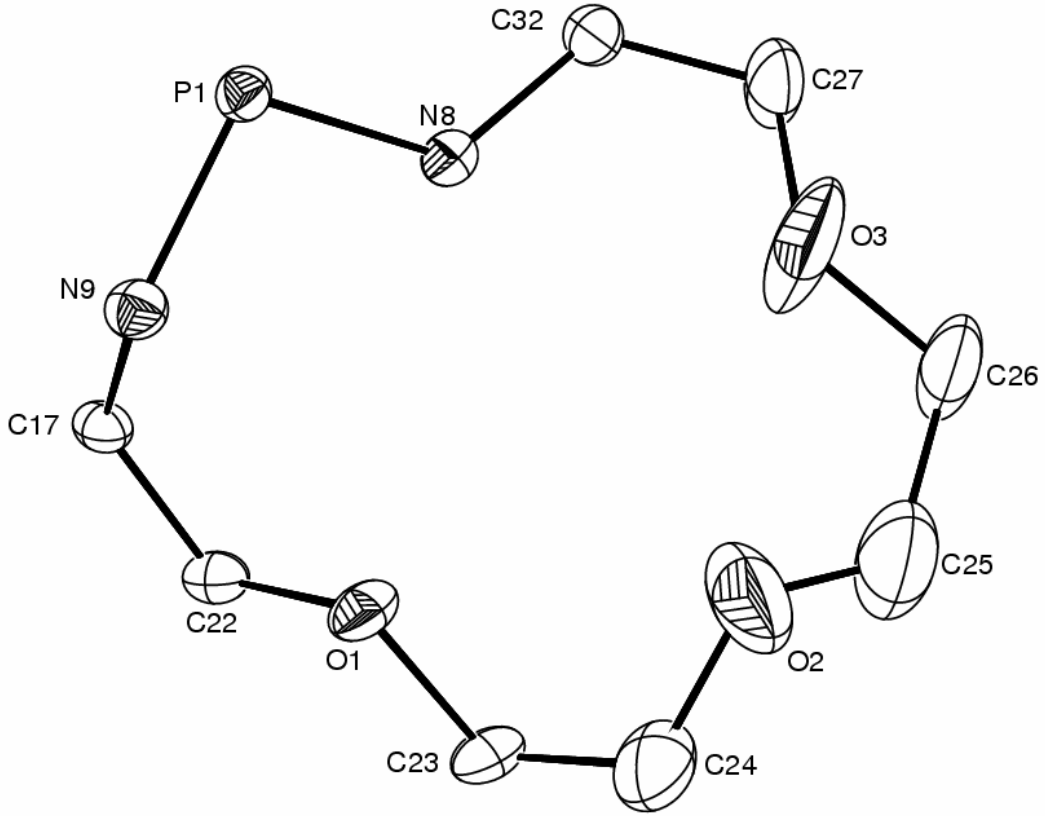


Şekil 6.2.1. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait fosfazen halkası.

Makro halkada üç merkezli (bifurcate) N-H...O/ N-H...N hidrojen bağları vardır. Bunlar makro halkanın büzülmesine neden olabilirler (Şekil 5.2).

C17...C26 [6,099(3) Å], P1...C25 [5,639(4) Å], N8...O2 [3,795(4)Å], N8...O1 [3,295(4) Å], N9...O2 [4,715(3) Å], N9...O3 [4,680(4) Å], P1...O2 [4,969(4) Å], O1...O3 [4,037(4) Å] ve N8...N9 [(2,586(3) Å] uzaklıkları makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünü belirtebilir. Diğer taraftan N8, N9, O1, O2 ve O3 bu atomlarca tanımlanmış en küçük kareler düzleminden sırasıyla $-0,253(4)$, $0,268(4)$, $-0,133(3)$, $0,625(9)$ ve $0,668(39)$ Å uzaklığı kadar sapmışlardır.

Nsp^3 (0,72 Å) ve Osp^3 (0,76 Å) atomlarının modifiye kovalent yarıçaplarını kullanarak N8, N9, O1, O2 ve O3 atomlarının tanımladığı düzlem dikkate alınarak makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün görelî yarıçapı $\sim 1,25$ Å olarak bulunmuştur.



Şekil 6.2.2. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait makro halka.

Bağ uzunlukları ve bağ açıları bir bölümü Çizelge 5.2.3 ve 5.2.4'de verilmiştir. Fosfazen halkasındaki P-N bağ uzunlukları arasındaki ilişki $P2-N1 > (P2-N2 \sim P3-N3) > (P1-N1 \sim P1-N3 \sim P3-N2)$ şeklindedir.

Fosfazen halkasında makrosiklik halkaya en yakın açılardan, α [$N1-P1-N3$ $117,7(2)^\circ$] ve α' [$N8-P1-N9$ $101,3(2)^\circ$] açıları $N_3P_3Cl_6$ referans bileşiğinin karşılık gelen değerleri [α $118,3(2)^\circ$ ve α' $101,2(1)^\circ$] ile karşılaştırılabilir. α ve α' açılarındaki değişim bileşiğe giren sübstitüentlerin elektron alabilme ve verebilme özelliklerine bağlı olabilir (Bullen, 1971). Diğer taraftan pirolidin grubuna en yakın α [$N1-P2-N2$ $116,5(2)^\circ$ ve $N2-P3-N3$ $116,2(2)^\circ$] ve α' [$N4-P2-N5$ $102,2(2)^\circ$ ve $N6-P3-N7$ $101,4(2)^\circ$] açısal değerleri pirolidin halkası azot atomlarından, fosfazen halkasına elektron verildiğini gösterir.

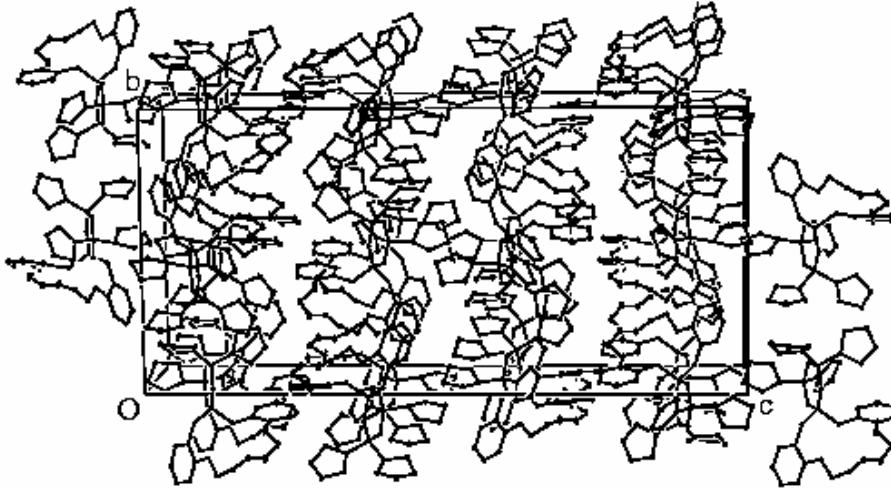
Burulma açılarının bir bölümü Çizelge 5.2.5'da verilmiş olup, makro halkanın burulma açıları $P1-N8, \dots, N9-P1$ bağ sırasına göre $-ap, +ac, -sp, +ac, -ac, +sp, -ap, -ac, -sc,$

+ap, -ap, -sp, +ac ve -sc'dir. (Burada sp synperiplanar, sc synclinal, ac anticlinal ve ap antiperiplanar anlamına gelmektedir.)

Makro halkanın konformasyonu (Şekil 6.2.2) halkadaki hidrojen bağlarıyla belirlenmiştir.

Diğer taraftan, iki benzen (iki N-C-C-O) halkasının düzlemselliği makrosiklik halkanın konformasyonuna katkıda bulunmaktadır.

Şekil 6.2.3'deki paketlenme diyagramından görülebileceği gibi moleküller b eksenine paralel olarak dizilmişler ve a eksenine boyunca yığılmışlardır.

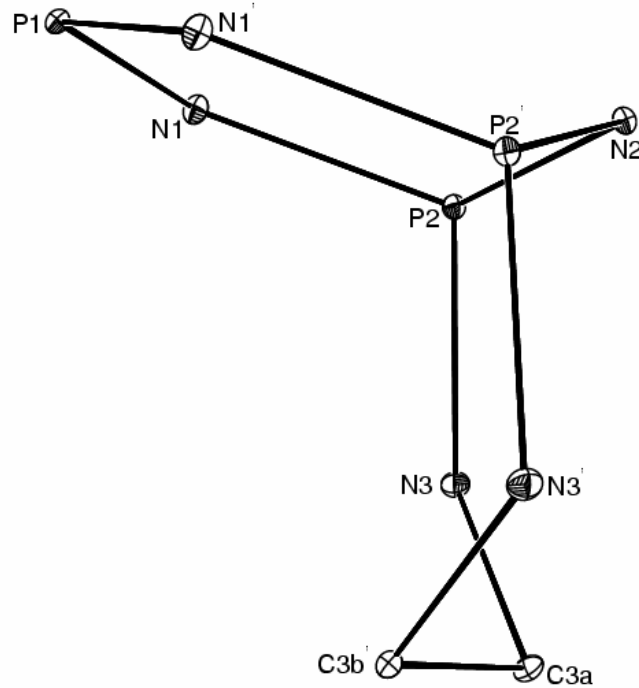


Şekil 6.2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinin paket diyagramı.

6.3. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ Kristali

Hegzaklorosiklotrifosfazen, ($N_3P_3Cl_6$), fosfazen kimyasında referans bileşiği olarak bilinmektedir ve birçok küçük organosiklik fosfazen türevlerinin sentezinde potansiyel kullanım alanına sahiptir (Allen, 1991). $N_3P_3Cl_6$ ile N_2O_2 donör tipi tetradentat ligandların reaksiyonundan spiro-ansa-spiro ve spiro-bino-spiro şeklinde iki tip ürünün elde edilmesi beklenmektedir. Burada sadece spiro-ansa-spiro formunda bileşik elde edilmiştir.

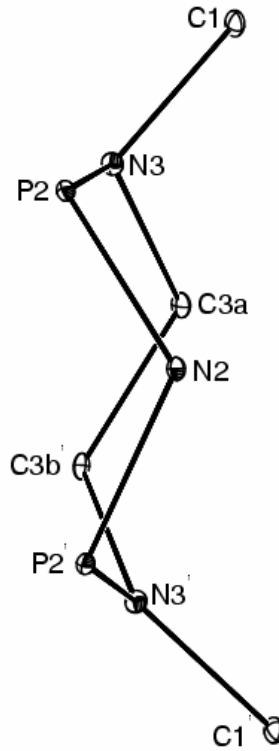
Bu yapıda (Şekil 5.3) A halkası (P1/N1/P2/N2/P2ⁱ/N1ⁱ) ve B halkası (N2/P2/N3/C3a/C3bⁱ/N3ⁱ/P2ⁱ) düzlemsel değillerdir ve toplam buruşma genlikleri (Cremer & Pople, 1975) sırasıyla $Q_T=0,431$ ve $Q_T= 0,839$ Å [simetri kodu: (i) x, 1,5-y, z] olarak bulunmuştur. Beş üyeli C (P2/O1/C1/C2/N3) halkası $\varphi_2= -80,8(5)^\circ$ ile burulmuş bir düzenlenime sahiptir. A ve B halkalarından meydana gelen bisiklik sistem koltuk (sofa) şeklindedir (Şekil 6.3.1). Her bir halka V şeklinde bulunmaktadır. Düzensiz N-C-C-N zincir yapısında N3 atomu etrafındaki açılar toplamı $335,4(4)^\circ$ ve $356,0(3)^\circ$ dir. Bu; N3 atomunun hibritleşmesinde trigonal düzlemsellikten, pramidliğe doğru bir değişimi göstermektedir. Böylece N3 ve N3ⁱ atomları stereojenik merkez olarak ifade edilebilir. N3 ve N3ⁱ atomlarının pramidliği özellikle B halkasının şekline bağlı olabilmektedir (Şekil 6.3.2). Diğer taraftan P2 ve P2ⁱ atomları dört farklı bağlantıya sahiptir ve bundan dolayı her ikisinde stereojenik merkez (mezo form) olması beklenmektedir. A halkasında, P-N bağ uzunlukları 1,579(3)-1,602(3) Å arasında değişmektedir, bağlar arasındaki ilişki ise $P2-N1>P2-N2>P1-N1$ şeklinde düzenli bir değişim gösterir.



Şekil 6.3.1. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ kristalinde iç halkanın düzenlenimi.

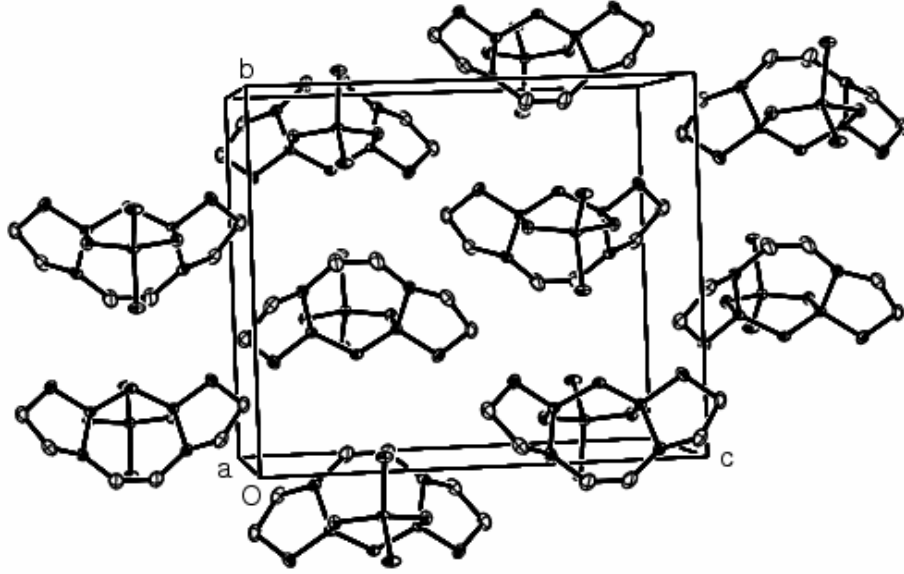
A halkasında, iç açılar N1-P2-N2 [114,3(2)°], P2-N2-P2ⁱ [114,5(2)°] ve dış açı O1-P2-N3 [98,0(2)°]'dir. Referans bileşiğine, N₃P₃Cl₆, giren sübstitüentlerin artan elektron alabilme ve verebilme özelliklerine bağlı olarak bu açı değerleri bizim gözlemlerimize (Kılıç et. al, 1996), (Bilge et al, 2002) ters olarak azalmaktadır. N₃P₃Cl₆ bileşiğinde karşılık gelen açılar sırasıyla 118,3, 118,5 ve 101,2, 101,6°'dir (Bullen, 1971).

Yapıda N2, P1, Cl1, Cl2 atomlarından geçen kristallografik bir ayna düzlemi mevcuttur. Bundan dolayı molekülün yarısı bağımsızdır. C3 atomu düzensizdir (disordered). Düzensiz C3A ve C3B atomları buldukları konuma 0,5 olasılıkla sabitlenmişlerdir. Molekül aynı zamanda daha düşük simetriye sahip uzay grubu Pna2₁'de ayna simetrisini dışlayarak düzensizlik problemini çözebilmek için analiz edilmeye çalışılmış fakat başarılı olunamamıştır.



Şekil 6.3.2. C₆H₁₂Cl₂N₅O₂ kristalinde ansa halkası.

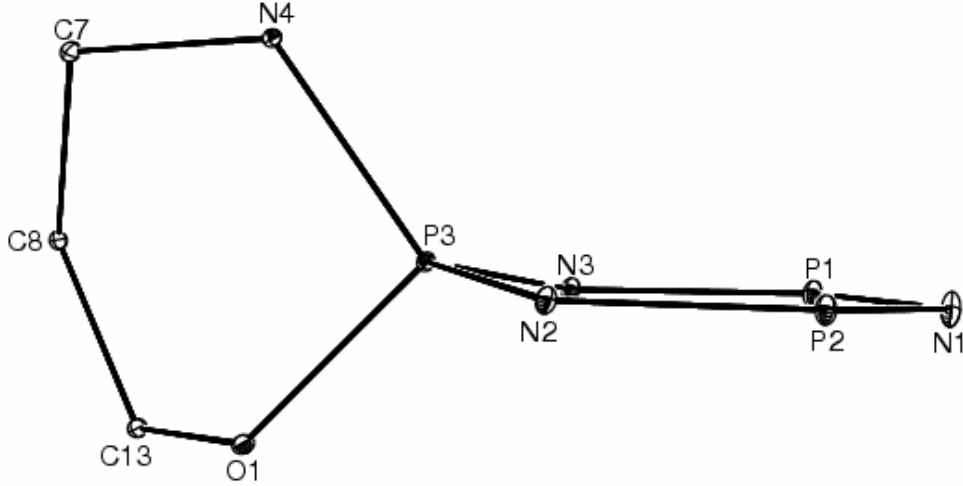
Kristalin paket diyagramı Şekil 6.3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3.3. $C_6H_{12}Cl_2N_5O_2$ kristalinin paket diyagramı.

6.4. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ Kristali

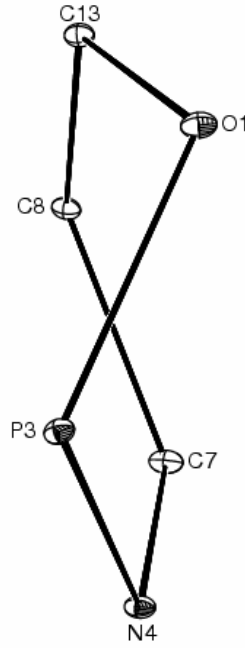
$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ bileşiğinin moleküler yapısı şekil 5.4'de gösterilmiştir. Yapı spiro-siklik bulk NO ve N-3-metil piridin sübstitüentler ve trimerik fosfazen halkasından oluşmaktadır. A (P1/N1/P2/N2/P3/N3) fosfazen halkası $Q_T=0,503(15)$ Å (Cremer & Pople, 1975)'luk toplam buruşma genliğine sahip olup, tamamen düzlemsel değildir ve düzlemselliğe yakın kayık (flattened boat) şeklindedir [Şekil 6.4.1; $\varphi_2=125,9(1,2)^\circ$ ve $\theta_2=59,0(3)^\circ$]. A halkası N1 ve P3 atomlarından geçen ayna düzlemine sahiptir, Çizelge 5.4.6'da gösterilen burulma açılarından bu sonuç çıkarılabilir. N1, N2 ve N3 atomları P atomlarından geçen düzlemden sırasıyla -0,030(4), 0,103(4), 0,131(3) Å mesafelerindedirler.



Şekil 6.4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinde A ve B halkası

Fosfazen halkasındaki, ortalama bağ uzunluğu $1,578(4)$ Å olup bu değer $P3-N4$ [$1,660(3)$ Å] dış bağ uzunluğundan daha kısadır. P-N bağ uzunlukları $1,564(3)$ - $1,597(4)$ Å arasındadır ve halkadaki $P3$ atomundan başlayarak $P3-N2 > P3-N3 > P2-N1 > P1-N1 \sim P2-N2 > P1-N3$ düzensiz bağ uzunluğu değişimine sahiptir (Çizelge 5.4.3). P-N bağ uzunlukları ve A halkasında görülen düzlemselliğin bozulması, fosfazenler için önerilen “island delocalization” modeli (Dewar et al., 1960) ile uyşur görünmektedir. “Island delocalization”una sahip basit siklotrifosfazenlerin zwitterion formuna yakın (Ferris et al., 1988), oldukça polarize yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Spiro-siklik süstitüent, önerilen zwitterionik formun oluşturulması için ek bir kuvvet uygular. $N4$ atomu etrafındaki açılarının toplamı [$357,8(3)^\circ$]’dir ve bu $N4$ atomunun hemen hemen düzlemsel geometriye sahip olduğunu gösterir. $N4$ atomu molekül dışına yönelmiş tek bir elektron çiftine sahiptir, böylece protonlanmaya müsaittir.

Altı üyeli B ($P3/N4/C7/C8/C13/O1$) halkasının hesaplanan buruşma genliği $Q_T=0,616(4)$ Å’dur (Cremer & Pople, 1975) ve burulmuş kayık (twist-boat) formundadır [Şekil 6.4.2; $\varphi=-157,6(4)^\circ$ ve $\theta=104,7(5)^\circ$].

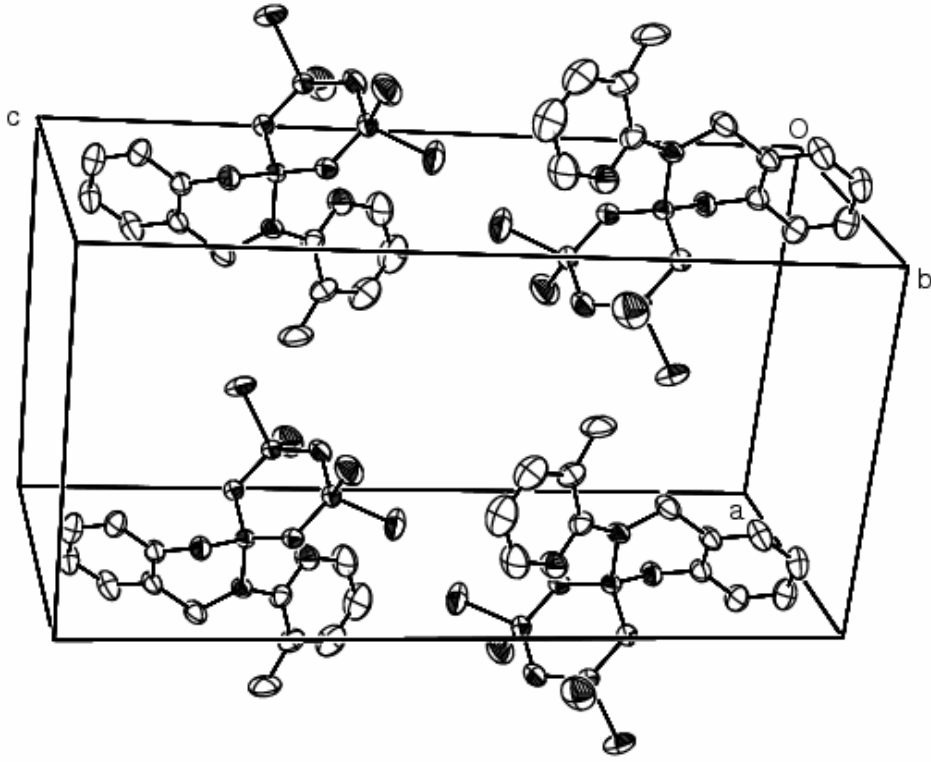


Şekil 6.4.2. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinde B halkası

A halkasında, $N_2-P_3-N_3$ iç bağ açısı $[116,6(2)^\circ]$, $N_3P_3Cl_6$ referans bileşiğinin karşılık gelen değerinden göre daha küçük, $O_1-P_3-N_4$ dış açısı $[100,3(2)^\circ]$ ise standart bileşikteki karşılık gelen değer ile hemen hemen aynıdır, bu değerler $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ bileşiğindeki süstitüentlerce elektron verilmesi ve alınması ile uyuşum içindedir. $N_3P_3Cl_6$ 'da karşılık gelen iç açılar $118,3(2)-118,5(3)^\circ$ ve dış açılar $101,2(1)-101,6(1)^\circ$ arasındadır. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ bileşiğindeki $P_2-N_2-P_3$ ve $P_3-N_3-P_1$ bağ açıları aralığı $120,5(2)-121,8(2)^\circ$ iken N_3P_3 halkasındaki elektron alışverişi sonucunda $P_1-N_1-P_2$ açısı $[119,8(2)^\circ]$ küçülmüştür. Bu değerler $N_3P_3Cl_6$ için rapor edilen $121,4(3)^\circ$ ortalama değeriyle karşılaştırılabilir. $C_6-N_4-C_7$ $[121,0(3)^\circ]$ ve $N_4-C_6-C_2$ $[124,2(4)^\circ]$ açıları C_1 ve H_7A $[C_1...H_7A(C_7) 2,757\text{Å}]$ atomları arasındaki sterik etkileşimler sonucu genişlemiştir.

Şekil 6.4.3'deki paketlenme diyagramından görülebileceği gibi moleküller c eksenine paralel olarak dizilmişler ve b ekseni boyunca yığılmışlardır. Moleküler paketlenmede dipol-dipol ve van der Waals etkileşimleri de etkilidir.

$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinin paketlenme diyagramı Şekil 6.4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.4.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinin paketlenme diyagramı.

KAYNAKLAR

- Allen, C. W., Chem. Rev., 1991, 91, 119.
- Bartsch, R. A., Lee, E. K., Chun, S., Elkarim, N., Brandt, K., Parwolik-Czomperlik, I., Siwy, M., Lach, D., Silberring, J., Chem. Soc., J., 2002, Perkin Trans. 2, 442.
- Brandt, K., Bartczak, T. J., Kruszynski, R., Parwolik-Czomperlik, I., Inorg. Chim. Acta, 2001b, 322, 138.
- Brandt, K., Kupka, T., Drozd, J., van de Gramper, J. C., Meetsma, A., Jekel, A. P., Inorg. Chim. Acta, 1995a, 228, 187.
- Brandt, K., Parwolik-Czomperlik, I., Kupka, T., Shaw, R. A., Davies, D. B., J. Org. Chem., 1995b, 60, 7433.
- Brandt, K., Seliger, P., Grzejdzia, A., Bartczak, T. J., Kruszynski, R., Lach, D., Silberring, J., Inorg. Chem., 2001a, 40, 3704.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N., Hökelek, T., J. Mol. Struct., 2004b, 707, 139.
- Bilge, S., Natsagdorj, A., Akduran, N., Hökelek, T., Kılıç, Z., J. Mol. Struct., 2002, 611, 169.
- Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Helv. Chim. Acta, 2004a, 87, 2088.
- Bullen, G. J., J. Chem. Soc. A, 1971, 1450.
- Cremer, D. & Pople, J. A., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 1354.
- Cullity, B. D., 1972, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Pub. Com., USA.
- Çaylak, N., Hökelek, T., Bilge, S., Özgüç, B., Kılıç, Z., Acta Cryst., 2004, C60, 461.
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C., Whitehead, M.A., J. Chem. Soc., 1960, 2423.
- Farrugia, L.J., J. Appl. Cryst., 1997, 30, 565.
- Ferris, K.F., Friedman, P., Friedrich, D.M.J., Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.22, 1988, 207.

- Goodwin, H. J., Henrick, K., Lindoy, L. F., McPartlin, M., Tasker, P. A., *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3261.
- Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M., 1994, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, Wiley-VCH, New York.
- Glusker, J. P., Treublood, K. N., 1972, *Crystal Structure Analysis: A Primer*, Oxford University Press, London.
- Hökelek, T., Akduran, N., Bilge, S., Kılıç, Z., *Anal. Sci.*, 2001, 17, 801.
- Katritaky, A. R., Denisko, O. W., Belyakov, S. A., Schall, O. F., Gokel, G. W., *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 7578.
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Kılıç, Z., Hökelek, T., Gürbüz, N., M. Yıldız, *Heteroatom Chem.*, 1996, 7, 249.
- Kruszynski, R., Bartczak, T. J., Brandt, K., Lach, D., *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 321, 185.
- Ladd, M. F. C. and Palmer, P. A., 1977, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- North, A. C. T., Phillips, D. C., Mathews, F. S., *Acta Cryst.*, 1968, A24, 351.
- Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., *J. Mol. Struct.*, 2005.
- Sheldrick, G. M., 1997, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany.
- Song, S.-C., Lee, S. B., Lee, B. H., Ha, H.-W., Lee, K.-T., Sohn, Y. S., *J. Controlled Release*, 2003, 90, 303.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H., 1989, *X-Ray Structure Determination*, John Wiley & Sons, New York.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Kılıç, Z., *Acta Cryst.*, 2004a, E60, 1369.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Kılıç, Z., *Acta Cryst.*, 2004b, E60, 795.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Özgüç, B., Kılıç, Z., *Acta Cryst.*, 2004c, C60, 381.

EKLER

EK 1

Çizelge 1.1. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	0,0279(4)	0,0332(5)	0,0326(5)	0,0039(3)	0,0028(3)	0,0027(4)
P2	0,0307(5)	0,0430(5)	0,0314(5)	0,0039(4)	0,0036(4)	0,0127(4)
P3	0,0264(4)	0,0335(5)	0,0372(5)	0,0032(4)	0,0029(4)	0,0043(4)
O1	0,0377(15)	0,0408(15)	0,0557(17)	-0,0014(13)	-0,0013(13)	0,0064(12)
O2	0,0346(15)	0,0561(18)	0,0433(15)	0,0067(13)	-0,0036(12)	-0,0035(13)
O3	0,305(15)	0,134(8)	0,157(9)	-0,029(8)	-0,137(9)	0,014(10)
O4	0,258(13)	0,148(8)	0,195(9)	-0,011(7)	-0,090(9)	0,097(8)
N1	0,0376(17)	0,0378(17)	0,0410(17)	0,0037(14)	-0,0018(14)	0,0089(14)
N2	0,0405(18)	0,0415(18)	0,0352(16)	0,0010(13)	0,0021(14)	0,0093(14)
N3	0,0333(16)	0,0335(16)	0,0393(17)	0,0073(13)	-0,0010(13)	-0,0010(13)
N4	0,0290(16)	0,0402(17)	0,053(2)	-0,0020(15)	0,0024(14)	0,0097(13)
N5	0,0285(15)	0,0394(17)	0,0504(19)	0,0109(14)	0,0058(14)	0,0047(13)
N6	0,0385(19)	0,068(2)	0,0452(19)	-0,0099(17)	-0,0024(15)	0,0241(18)
N7	0,052(2)	0,062(2)	0,0433(19)	0,0140(17)	0,0166(16)	0,0251(18)
N8	0,0299(16)	0,0402(17)	0,0462(18)	0,0095(14)	0,0076(14)	0,0056(14)
N9	0,0414(18)	0,0389(17)	0,0349(17)	0,0048(14)	0,0052(14)	0,0047(14)
C1	0,0333(18)	0,0365(19)	0,0384(19)	0,0018(15)	0,0149(15)	0,0055(15)
C2	0,041(2)	0,049(2)	0,057(3)	0,017(2)	0,0154(19)	0,0111(19)
C3	0,059(3)	0,050(3)	0,068(3)	0,025(2)	0,027(2)	0,019(2)
C4	0,058(3)	0,045(2)	0,070(3)	0,016(2)	0,030(2)	0,006(2)
C5	0,039(2)	0,049(2)	0,056(3)	0,004(2)	0,0147(19)	-0,0037(19)
C6	0,038(2)	0,0378(19)	0,0347(18)	0,0011(15)	0,0120(16)	0,0025(16)
C7	0,037(2)	0,086(4)	0,053(3)	0,014(3)	-0,001(2)	-0,008(2)
C8	0,035(2)	0,065(3)	0,043(2)	0,002(2)	-0,0009(17)	0,004(2)
C9	0,053(3)	0,082(4)	0,057(3)	-0,005(3)	0,003(2)	0,023(3)
C10	0,075(4)	0,081(4)	0,069(4)	0,014(3)	-0,003(3)	0,032(3)
C11	0,073(4)	0,084(4)	0,054(3)	0,019(3)	0,000(3)	0,019(3)
C12	0,055(3)	0,084(4)	0,038(2)	0,003(2)	0,005(2)	0,017(3)
C13	0,035(2)	0,059(3)	0,043(2)	-0,0042(19)	-0,0031(17)	0,0079(19)
C14	0,043(2)	0,050(3)	0,066(3)	-0,004(2)	-0,006(2)	0,004(2)

Çizelge 1.1. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2) (Devam ediyor).

C15	0,043(2)	0,0371(19)	0,046(2)	-0,0004(16)	0,0131(17)	0,0137(17)
C16	0,051(3)	0,041(2)	0,064(3)	-0,004(2)	0,012(2)	0,005(2)
C17	0,077(4)	0,038(2)	0,074(3)	0,003(2)	0,030(3)	0,011(2)
C18	0,077(3)	0,051(3)	0,060(3)	0,017(2)	0,026(3)	0,033(3)
C19	0,055(3)	0,053(2)	0,043(2)	0,0088(19)	0,0120(19)	0,024(2)
C20	0,038(2)	0,0367(19)	0,0393(19)	0,0041(15)	0,0131(16)	0,0089(16)
C21	0,036(2)	0,065(3)	0,082(3)	-0,005(3)	0,014(2)	0,012(2)
C22	0,070(4)	0,094(5)	0,108(5)	-0,013(4)	0,036(4)	0,018(4)
C23	0,073(4)	0,067(3)	0,067(3)	-0,010(3)	0,008(3)	0,034(3)
C24	0,050(3)	0,048(3)	0,081(3)	-0,015(2)	-0,002(2)	0,017(2)
C25	0,044(2)	0,046(2)	0,052(2)	0,0144(19)	0,0073(19)	0,0022(19)
C26	0,086	0,106	0,072	0,017	0,028	0,037
C27	0,064	0,087	0,072	0,013	0,021	0,029
C28	0,045(3)	0,087(4)	0,094(4)	0,038(3)	0,030(3)	0,032(3)
C29	0,042(3)	0,111(5)	0,067(3)	-0,035(3)	-0,017(2)	0,031(3)
C30	0,055	0,077	0,067	0,000	0,007	0,023
C31	0,062	0,077	0,068	0,000	0,011	0,027
C32	0,064	0,104	0,071	-0,024	-0,001	0,050
C33	0,090(4)	0,073(3)	0,047(3)	0,022(2)	0,015(3)	0,027(3)
C34	0,131(7)	0,099(5)	0,067(4)	0,018(4)	0,050(4)	-0,003(5)
C35	0,075(4)	0,136(6)	0,053(3)	0,026(3)	0,030(3)	0,047(4)
C36	0,076(4)	0,118(5)	0,066(3)	0,031(3)	0,039(3)	0,063(4)

Çizelge 1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).

Atom	X	y	z	U_{es}
H2	0,6102	0,5268	0,3368	0,058
H3	0,4506	0,3490	0,3620	0,067
H3A	0,711(6)	0,821(4)	0,048(2)	0,050
H3B	0,686(7)	0,922(5)	0,003(2)	0,068(19)
H4	0,1932	0,2894	0,3123	0,068
H4A	0,472(10)	-0,049(9)	0,062(4)	0,16(4)
H4B	0,581(7)	-0,114(7)	0,070(3)	0,050
H5	0,0956	0,4079	0,2350	0,061
H7A	0,0238	0,5823	0,1596	0,078

Çizelge 1.2. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (Devam ediyor).

H7B	0,0828	0,4753	0,1323	0,078
H8A	0,483(6)	0,721(5)	0,219(3)	0,062(15)
H9	-0,0076	0,7372	0,0943	0,078
H9A	0,685(5)	0,678(4)	0,1394(15)	0,036(11)
H10	0,0120	0,8367	-0,0003	0,091
H11	0,1517	0,7873	-0,0704	0,087
H12	0,2767	0,6371	-0,0486	0,073
H14A	0,2290	0,4323	0,0729	0,070
H14B	0,2887	0,4543	0,0068	0,070
H16	0,3610	0,2996	0,0746	0,065
H17	0,4899	0,1758	0,1314	0,075
H18	0,7226	0,2611	0,2061	0,069
H19	0,8251	0,4739	0,2250	0,058
H21A	0,5957	0,9528	0,3157	0,074
H21B	0,5444	10,383	0,2625	0,074
H22A	0,6165	10,870	0,4013	0,109
H22B	0,5060	11,390	0,3487	0,109
H23A	0,7652	12,830	0,4074	0,082
H23B	0,6984	12,936	0,3309	0,082
H24A	0,9175	12,546	0,3205	0,076
H24B	0,9212	11,744	0,3816	0,076
H25A	0,8727	10,536	0,1651	0,060
H25B	0,9820	11,863	0,1955	0,060
H26A	10,435	10,062	0,1203	0,101
H26B	11,322	11,481	0,1347	0,101
H27A	12,932	11,224	0,2195	0,086
H27B	12,457	0,9859	0,1831	0,086
H28A	11,041	0,9109	0,2549	0,083
H28B	12,117	10,286	0,3037	0,083
H29A	12,343	0,9323	0,4318	0,093
H29B	11,816	0,8426	0,4844	0,093
H30A	14,293	0,8629	0,4416	0,080
H30B	13,603	0,7576	0,4828	0,080
H31A	13,265	0,6339	0,4012	0,082
H31B	13,754	0,7411	0,3573	0,082
H32A	11,412	0,7058	0,3034	0,094
H32B	10,917	0,5996	0,3483	0,094
H33A	0,9612	0,6633	0,4998	0,083
H33B	0,8355	0,5869	0,4365	0,083
H34A	0,6431	0,5983	0,4849	0,122
H34B	0,7678	0,6148	0,5526	0,122
H35A	0,8177	0,8229	0,5635	0,098
H35B	0,6401	0,7821	0,5329	0,098

Çizelge 1.2. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2)(Devam ediyor).

H36A	0,6682	0,8150	0,4268	0,090
H36B	0,8080	0,9222	0,4692	0,090

Çizelge 1.3. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (\AA).

O3	H3A	0,905(19)	C23	H23B	0,9700
O3	H3B	0,957(18)	C24	H24A	0,9700
O4	H4A	0,914(19)	C24	H24B	0,9700
O4	H4B	0,93(2)	C25	H25A	0,9700
N8	H8A	0,94(6)	C25	H25B	0,9700
N9	H9A	0,832(19)	C26	H26A	0,9700
C2	H2	0,9300	C26	H26B	0,9700
C3	H3	0,9300	C27	H27A	0,9700
C4	H4	0,9300	C27	H27B	0,9700
C5	H5	0,9300	C28	H28A	0,9700
C7	H7A	0,9700	C28	H28B	0,9700
C7	H7B	0,9700	C29	H29A	0,9700
C9	H9	0,9300	C29	H29B	0,9700
C10	H10	0,9300	C30	H30A	0,9700
C11	H11	0,9300	C30	H30B	0,9700
C12	H12	0,9300	C31	H31A	0,9700
C14	H14A	0,9700	C31	H31B	0,9700
C14	H14B	0,9700	C32	H32A	0,9700
C16	H16	0,9300	C32	H32B	0,9700
C17	H17	0,9300	C33	H33A	0,9700
C18	H18	0,9300	C33	H33B	0,9700
C19	H19	0,9300	C34	H34A	0,9700
C21	H21A	0,9700	C34	H34B	0,9700
C21	H21B	0,9700	C35	H35A	0,9700
C22	H22A	0,9700	C35	H35B	0,9700
C22	H22B	0,9700	C36	H36A	0,9700
C23	H23A	0,9700	C36	H36B	0,9700

Çizelge 1.4. $C_{36}H_{54}N_9O_4P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).

C1	N8	H8A	114(3)	C6	C5	H5	119,4
C2	C3	H3	119,5	C8	C7	H7A	110,0
C3	C2	H2	120,1	C8	C7	H7B	110,0
C3	C4	H4	120,6	C8	C9	H9	119,5
C4	C3	H3	119,5	C9	C10	H10	120,0
C4	C5	H5	119,4	C10	C11	H11	119,3
C5	C4	H4	120,6	C11	C12	H12	120,3

Çizelge 1.4. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları (°)
(Devam Ediyor).

C11	C10	H10	120,0	C13	C14	H14B	109,7
C12	C11	H11	119,3	C26	C25	H25A	110,7
C13	C12	H12	120,3	C26	C25	H25B	110,7
C15	C16	H16	119,8	C26	C27	H27A	110,6
C16	C17	H17	119,5	C26	C27	H27B	110,6
C17	C16	H16	119,8	C27	C28	H28A	110,8
C17	C18	H18	120,2	C27	C28	H28B	110,8
C18	C19	H19	119,6	C27	C26	H26A	109,8
C18	C17	H17	119,5	C27	C26	H26B	109,8
C19	C18	H18	120,2	C28	C27	H27A	110,6
C20	N9	H9A	108(3)	C28	C27	H27B	110,6
C20	C19	H19	119,6	C29	C30	H30A	109,5
C21	C22	H22A	110,8	C29	C30	H30B	109,5
C21	C22	H22B	110,8	C30	C29	H29A	111,0
C22	C21	H21A	110,3	C30	C29	H29B	111,1
C22	C21	H21B	110,3	C30	C31	H31A	109,7
C22	C23	H23A	110,9	C30	C31	H31B	109,7
C22	C23	H23B	110,9	C31	C32	H32A	110,9
C23	C24	H24A	111,0	C31	C32	H32B	110,9
C23	C24	H24B	111,0	C31	C30	H30A	109,5
C23	C22	H22A	110,8	C31	C30	H30B	109,5
C23	C22	H22B	110,8	C32	C31	H31A	109,7
C24	C23	H23A	110,9	C32	C31	H31B	109,7
C24	C23	H23B	110,9	C33	C34	H34A	110,7
C25	C26	H26A	109,8	C33	C34	H34B	110,8
C25	C26	H26B	109,8	C34	C33	H33A	111,1
C13	C14	H14A	109,7				

Çizelge 1.5. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°).

C1	C2	C3	C4	-1,2(7)	C9	C8	C13	C14	-178,1(4)
C1	C6	C5	C4	-1,8(7)	C9	C10	C11	C12	0,0(9)
C2	C1	C6	C5	1,2(6)	C11	C10	C9	C8	-0,3(9)
C2	C1	C6	O2	179,6(4)	C12	C13	C14	O1	90,5(5)
C3	C4	C5	C6	0,9(7)	C13	C8	C9	C10	0,4(8)
C5	C4	C3	C2	0,7(7)	C13	C12	C11	C10	0,1(9)
C6	C1	C2	C3	0,3(6)	C14	O1	C15	C16	5,8(6)
C7	O2	C6	C5	-21,2(6)	C14	C13	C12	C11	177,9(5)
C7	C8	C13	C12	-179,5(4)	C15	C20	C19	C18	1,9(6)
C7	C8	C9	C10	179,6(5)	C15	C16	C17	C18	-2,1(8)
C8	C13	C12	C11	0,1(7)	C16	C17	C18	C19	0,1(8)
C9	C8	C7	O2	-105,8(5)	C19	C20	C15	O1	176,6(4)
C9	C8	C13	C12	-0,4(7)	C19	C20	C15	C16	-3,8(6)

Çizelge 1.5. C₃₆H₅₄N₉O₄P₃ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°)

(Devam ediyor).

C20	C15	C16	C17	3,9(7)	C24	N4	C21	C22	-1,9(6)
C20	C19	C18	C17	0,0(7)	N5	P3	N4	C21	165,0(3)
C24	C23	C22	C21	-32,5(7)	N5	P3	N4	C24	-61,0(4)
C25	N5	C28	C27	15,9(6)	N5	C25	C26	C27	-13,8(7)
C25	C26	C27	C28	23,7(8)	N5	P3	N3	P1	120,2(2)
C28	N5	C25	C26	-2,0(6)	N5	P3	N2	P2	-111,3(3)
C29	N6	C32	C31	5,6(7)	N5	C28	C27	C26	-24,1(7)
C32	N6	C29	C30	-9,4(7)	N6	P2	N7	C36	152,4(5)
C32	C31	C30	C29	-7,0(8)	N6	C29	C30	C31	9,9(8)
C33	N7	C36	C35	20,0(7)	N6	P2	N1	P1	-138,3(3)
C33	C34	C35	C36	37,0(7)	N6	P2	N2	P3	115,3(3)
C36	N7	C33	C34	2,8(7)	N6	P2	N7	C33	-54,3(4)
N1	P1	N8	C1	-47,4(4)	N6	C32	C31	C30	0,8(8)
N1	P2	N7	C36	-94,1(5)	N7	P2	N1	P1	110,5(3)
N1	P1	N9	C20	67,2(3)	N7	P2	N2	P3	-134,4(3)
N1	P2	N7	C33	59,2(4)	N7	P2	N6	C32	130,8(6)
N1	P2	N6	C32	11,0(6)	N7	P2	N6	C29	-61,7(5)
N1	P2	N6	C29	178,5(4)	N7	C33	C34	C35	-25,0(7)
N2	P3	N4	C21	-79,5(4)	N7	C36	C35	C34	-34,9(7)
N2	P3	N4	C24	54,5(4)	N8	C1	C6	C5	-174,4(4)
N2	P2	N7	C36	33,9(5)	N8	P1	N3	P3	110,5(2)
N2	P2	N7	C33	-172,8(4)	N8	P1	N1	P2	-99,6(3)
N2	P3	N5	C28	45,1(4)	N8	C1	C2	C3	175,6(4)
N2	P3	N5	C25	177,5(3)	N9	P1	N3	P3	-136,6(2)
N2	P2	N6	C32	-116,7(5)	N9	P1	N1	P2	143,2(2)
N2	P2	N6	C29	50,8(5)	N9	C20	C15	C16	177,8(4)
N3	P1	N8	C1	-177,8(3)	N9	C20	C19	C18	-179,7(4)
N3	P3	N4	C21	48,0(4)	O1	C15	C16	C17	-176,5(4)
N3	P3	N4	C24	-178,0(4)	O2	C6	C5	C4	180,0(4)
N3	P1	N9	C20	-163,2(3)	P1	N8	C1	C2	39,7(6)
N3	P3	N5	C28	-83,6(4)	P1	N9	C20	C19	-75,7(5)
N3	P3	N5	C25	48,7(4)	P2	N7	C36	C35	175,5(4)
N4	P3	N3	P1	-129,7(2)	P2	N7	C33	C34	-153,7(4)
N4	P3	N2	P2	137,1(2)	P2	N6	C29	C30	-179,0(4)
N4	P3	N5	C28	163,7(4)	P2	N6	C32	C31	174,0(4)
N4	P3	N5	C25	-64,0(3)	P3	N5	C25	C26	-138,0(4)
N4	C24	C23	C22	31,0(6)	P3	N4	C24	C23	-156,1(4)
N4	C21	C22	C23	21,4(7)	P3	N5	C28	C27	152,2(4)
C21	N4	C24	C23	-18,3(6)	P3	N4	C21	C22	135,7(5)

EK 2Çizelge 2.1. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
N1	0,0420(19)	0,0292(16)	0,0514(18)	-0,0004(13)	-0,0065(16)	-0,0024(14)
N2	0,0365(19)	0,0365(18)	0,069(2)	-0,0022(15)	0,0006(17)	-0,0039(15)
N3	0,0388(18)	0,0383(18)	0,061(2)	0,0029(15)	-0,0053(16)	0,0000(15)
N4	0,045(2)	0,049(2)	0,062(2)	0,0145(17)	0,0085(17)	0,0082(17)
N5	0,0400(19)	0,053(2)	0,0521(19)	0,0024(16)	-0,0066(16)	-0,0069(16)
N6	0,054(2)	0,048(2)	0,054(2)	-0,0075(16)	0,0000(17)	0,0137(18)
N7	0,086(3)	0,0416(19)	0,050(2)	0,0022(16)	-0,016(2)	-0,004(2)
N8	0,046(2)	0,0452(19)	0,0426(18)	-0,0042(14)	-0,0015(17)	-0,0077(18)
N9	0,046(2)	0,0386(18)	0,0470(19)	-0,0036(14)	0,0033(17)	-0,0015(16)
O1	0,0569(18)	0,0474(16)	0,0678(19)	-0,0079(14)	-0,0106(16)	-0,0153(15)
O2	0,454(14)	0,263(9)	0,065(3)	0,003(4)	-0,007(5)	-0,256(10)
O3	0,095(4)	0,659(18)	0,062(3)	-0,099(5)	0,012(3)	-0,133(7)
P1	0,0398(5)	0,0346(5)	0,0376(5)	-0,0014(4)	-0,0025(4)	-0,0021(4)
P2	0,0366(5)	0,0386(5)	0,0445(5)	-0,0013(4)	-0,0009(4)	-0,0014(5)
P3	0,0464(6)	0,0333(5)	0,0468(6)	-0,0002(4)	-0,0044(5)	0,0029(4)
C1	0,059(3)	0,074(4)	0,104(4)	0,019(3)	0,016(3)	0,017(3)
C2	0,080(5)	0,083(4)	0,185(8)	0,035(5)	0,066(5)	0,031(4)
C3	0,071(4)	0,134(6)	0,080(4)	0,023(4)	0,017(3)	-0,011(4)
C4	0,068(3)	0,054(3)	0,107(4)	0,025(3)	0,036(3)	0,006(3)
C5	0,062(3)	0,069(3)	0,049(2)	0,004(2)	-0,004(2)	-0,011(2)
C6	0,121(5)	0,123(5)	0,056(3)	-0,023(3)	-0,005(3)	-0,039(5)
C7	0,130(6)	0,124(6)	0,078(4)	-0,030(4)	-0,002(4)	-0,066(5)
C8	0,064(3)	0,085(4)	0,075(3)	0,001(3)	-0,020(3)	-0,033(3)
C9	0,067(3)	0,065(3)	0,056(3)	0,005(2)	0,005(2)	0,013(3)
C10	0,144(7)	0,129(6)	0,095(4)	0,007(4)	0,048(5)	0,078(5)
C11	0,065(4)	0,214(10)	0,142(7)	0,007(7)	0,030(5)	0,051(5)
C12	0,091(4)	0,100(5)	0,107(5)	-0,022(4)	-0,022(4)	0,051(4)
C13	0,115(5)	0,051(3)	0,072(3)	0,012(2)	-0,018(3)	-0,011(3)
C14	0,226(10)	0,097(5)	0,072(4)	0,026(4)	-0,035(5)	-0,062(6)
C15	0,179(8)	0,099(5)	0,074(4)	0,024(3)	-0,033(4)	-0,051(5)
C16	0,129(5)	0,075(4)	0,058(3)	0,010(3)	-0,027(3)	-0,023(4)
C17	0,050(2)	0,0343(19)	0,045(2)	-0,0035(16)	0,0114(19)	-0,0068(19)
C18	0,063(3)	0,053(3)	0,049(2)	0,0011(19)	-0,008(2)	-0,018(2)
C19	0,077(4)	0,064(3)	0,065(3)	0,016(2)	-0,011(3)	-0,004(3)
C20	0,073(3)	0,043(2)	0,078(3)	0,013(2)	0,007(3)	-0,001(2)
C21	0,062(3)	0,045(3)	0,077(3)	-0,008(2)	0,013(3)	-0,014(2)
C22	0,045(2)	0,042(2)	0,058(2)	-0,0004(19)	0,006(2)	-0,0071(18)
C23	0,060(3)	0,057(3)	0,077(3)	-0,009(3)	-0,007(3)	-0,026(2)
C24	0,144(7)	0,083(4)	0,097(5)	0,012(4)	-0,038(5)	-0,044(4)

Çizelge 2.1. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

(Devam ediyor).

C25	0,117(7)	0,328(16)	0,083(5)	-0,035(7)	-0,010(5)	-0,022(9)
C26	0,078(4)	0,255(10)	0,054(3)	-0,029(5)	-0,015(3)	-0,018(6)
C27	0,071(4)	0,176(7)	0,039(3)	-0,011(3)	0,004(3)	-0,019(4)
C28	0,093(4)	0,222(9)	0,040(3)	-0,002(4)	0,006(3)	0,001(6)
C29	0,151(7)	0,122(5)	0,051(3)	-0,014(3)	0,034(4)	-0,035(5)
C30	0,114(6)	0,248(11)	0,090(5)	-0,055(6)	0,053(5)	-0,094(7)
C31	0,085(4)	0,179(7)	0,053(3)	-0,025(4)	0,017(3)	-0,056(5)
C32	0,057(3)	0,041(2)	0,045(2)	-0,0058(17)	0,004(2)	-0,002(2)

Çizelge 2.2. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U _{es}
H1A	-0,4787	0,5333	0,5949	0,095
H1B	-0,3982	0,5764	0,6233	0,095
H2A	-0,5391	0,5415	0,6619	0,140
H2B	-0,6259	0,5042	0,6330	0,140
H3A	-0,5661	0,4012	0,6493	0,114
H3B	-0,4979	0,4384	0,6813	0,114
H4A	-0,2980	0,4189	0,6611	0,092
H4B	-0,3661	0,3713	0,6323	0,092
H5A	-0,0898	0,4859	0,5257	0,072
H5B	-0,1688	0,5602	0,5256	0,072
H6A	-0,3203	0,5217	0,4876	0,120
H6B	-0,1965	0,4735	0,4758	0,120
H7A	-0,2745	0,3772	0,5012	0,133
H7B	-0,4138	0,4154	0,4929	0,133
H8	0,126(3)	0,6114(17)	0,6524(8)	0,014(9)
H8A	-0,4487	0,4440	0,5468	0,090
H8B	-0,3410	0,3830	0,5548	0,090
H9	0,215(8)	0,577(5)	0,592(2)	0,17(4)
H9A	0,1045	0,3965	0,5433	0,075
H9B	0,0090	0,3278	0,5418	0,075
H10A	0,1800	0,2533	0,5310	0,147
H10B	0,2459	0,3237	0,5153	0,147
H11A	0,3645	0,2556	0,5628	0,169
H11B	0,3788	0,3404	0,5601	0,169
H12A	0,2919	0,3422	0,6104	0,119
H12B	0,2363	0,2625	0,6070	0,119
H13A	0,0246	0,2443	0,6410	0,095
H13B	-0,1117	0,2806	0,6536	0,095
H14A	-0,0592	0,2536	0,7056	0,158
H14B	0,0793	0,2202	0,6931	0,158

Çizelge 2.2. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve

eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (Devam ediyor).

H15A	0,0522	0,3384	0,7277	0,141
H15B	0,1872	0,3107	0,7107	0,141
H16A	0,1783	0,4045	0,6799	0,105
H16B	0,0260	0,4196	0,6902	0,105
H18	-0,0059	0,6453	0,5412	0,066
H19	-0,0387	0,7650	0,5248	0,083
H20	0,1026	0,8541	0,5478	0,078
H21	0,2614	0,8236	0,5887	0,074
H23A	0,4467	0,7704	0,6171	0,077
H23B	0,3247	0,7848	0,6422	0,077
H24A	0,5185	0,6781	0,6513	0,129
H24B	0,5150	0,7517	0,6716	0,129
H25A	0,3578	0,7388	0,7183	0,211
H25B	0,4531	0,6716	0,7209	0,211
H26A	0,3025	0,6183	0,7466	0,155
H26B	0,2016	0,6829	0,7405	0,155
H28	0,0463	0,5892	0,7609	0,142
H29	-0,1679	0,5478	0,7643	0,129
H30	-0,2964	0,5382	0,7154	0,181
H31	-0,1992	0,5633	0,6621	0,127

Çizelge 2.3. C₃₂H₅₀N₉O₃P₃ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

N8	H8	0,77(3)	C10	H10A	0,9700
N9	H9	0,70(8)	C10	H10B	0,9700
C1	H1A	0,9700	C11	H11B	0,9700
C1	H1B	0,9700	C11	H11A	0,9700
C2	H2A	0,9700	C12	H12A	0,9700
C2	H2B	0,9700	C12	H12B	0,9700
C3	H3A	0,9700	C13	H13B	0,9700
C3	H3B	0,9700	C13	H13A	0,9700
C4	H4A	0,9700	C14	H14A	0,9700
C4	H4B	0,9700	C14	H14B	0,9700
C5	H5A	0,9700	C15	H15A	0,9700
C5	H5B	0,9700	C15	H15B	0,9700
C6	H6A	0,9700	C16	H16A	0,9700
C6	H6B	0,9700	C16	H16B	0,9700
C7	H7A	0,9700	C18	H18	0,9300
C7	H7B	0,9700	C19	H19	0,9300
C8	H8A	0,9700	C20	H20	0,9300
C8	H8B	0,9700	C21	H21	0,9300
C9	H9A	0,9700	C23	H23A	0,9700
C9	H9B	0,9700	C23	H23B	0,9700

Çizelge 2.3. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) (Devam ediyor).

C24	H24A	0,9700	C26	H26B	0,9700
C24	H24B	0,9700	C28	H28	0,9300
C25	H25A	0,9700	C29	H29	0,9300
C25	H25B	0,9700	C30	H30	0,9300
C26	H26A	0,9700	C31	H31	0,9300

Çizelge 2.4. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları(°).

C1	C2	H2A	109,7	C13	C14	H14A	110,1
C1	C2	H2B	109,7	C13	C14	H14B	110,1
C2	C1	H1A	110,7	C14	C15	H15A	109,7
C2	C1	H1B	110,7	C14	C15	H15B	109,7
C2	C3	H3A	110,2	C14	C13	H13A	110,8
C2	C3	H3B	110,2	C14	C13	H13B	110,8
C3	C4	H4A	110,3	C15	C16	H16A	110,7
C3	C2	H2A	109,7	C15	C16	H16B	110,7
C3	C2	H2B	109,7	C15	C14	H14A	110,1
C3	C4	H4B	110,3	C15	C14	H14B	110,1
C4	C3	H3A	110,2	C16	C15	H15A	109,7
C4	C3	H3B	110,2	C16	C15	H15B	109,7
C5	C6	H6A	110,7	C17	N9	H9	119(7)
C5	C6	H6B	110,7	C17	C18	H18	118,9
C6	C5	H5B	110,7	C18	C19	H19	120,8
C6	C7	H7A	110,4	C19	C18	H18	118,9
C6	C7	H7B	110,4	C19	C20	H20	120,1
C6	C5	H5A	110,7	C20	C19	H19	120,8
C7	C6	H6A	110,7	C20	C21	H21	119,5
C7	C6	H6B	110,7	C21	C20	H20	120,1
C7	C8	H8A	110,7	C22	C21	H21	119,5
C7	C8	H8B	110,7	C23	C24	H24A	109,6
C8	C7	H7A	110,4	C23	C24	H24B	109,6
C8	C7	H7B	110,4	C24	C23	H23A	109,7
C9	C10	H10A	110,5	C24	C23	H23B	109,7
C9	C10	H10B	110,5	C25	C26	H26A	109,5
C10	C11	H11A	110,5	C25	C26	H26B	109,5
C10	C11	H11B	110,5	C26	C25	H25A	107,4
C10	C9	H9A	111,1	C26	C25	H25B	107,4
C10	C9	H9B	111,1	C27	C28	H28	119,6
C11	C12	H12A	110,3	C28	C29	H29	120,2
C11	C12	H12B	110,3	C29	C28	H28	119,6
C11	C10	H10A	110,5	C29	C30	H30	120,1
C11	C10	H10B	110,5	C30	C29	H29	120,2
C12	C11	H11A	110,5	C30	C31	H31	120,1
C12	C11	H11B	110,5	C31	C30	H30	120,1

Çizelge 2.4. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları(°)
(Devam Ediyor).

C32	C31	H31	120,1	N4	C1	H1B	110,7
C32	N8	H8	108(2)	N4	C4	H4A	110,3
H10A	C10	H10B	108,7	N5	C5	H5A	110,7
H11A	C11	H11B	108,7	N5	C8	H8A	110,7
H12A	C12	H12B	108,6	N5	C8	H8B	110,7
H13A	C13	H13B	108,9	N5	C5	H5B	110,7
H14A	C14	H14B	108,4	N6	C9	H9B	111,1
H15A	C15	H15B	108,2	N6	C12	H12A	110,3
H16A	C16	H16B	108,8	N6	C12	H12B	110,3
H1A	C1	H1B	108,8	N6	C9	H9A	111,1
H23A	C23	H23B	108,2	N7	C16	H16A	110,7
H24A	C24	H24B	108,2	N7	C16	H16B	110,7
H25A	C25	H25B	107,0	N7	C13	H13A	110,8
H26A	C26	H26B	108,1	N7	C13	H13B	110,8
H2A	C2	H2B	108,2	O1	C23	H23A	109,7
H3A	C3	H3B	108,5	O1	C23	H23B	109,7
H4A	C4	H4B	108,6	O2	C24	H24A	109,6
H5A	C5	H5B	108,8	O2	C24	H24B	109,6
H6A	C6	H6B	108,8	O2	C25	H25A	107,4
H7A	C7	H7B	108,6	O2	C25	H25B	107,4
H8A	C8	H8B	108,8	O3	C26	H26A	109,5
H9A	C9	H9B	109,1	O3	C26	H26B	109,5
N4	C4	H4B	110,3	P1	N8	H8	114(2)
N4	C1	H1A	110,7	P1	N9	H9	103(7)

Çizelge 2.5. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°).

C1	C2	C3	C4	8,1(9)	C22	C17	C18	C19	-2,2(7)
C1	N4	C4	C3	5,6(6)	C22	C21	C20	C19	-0,5(7)
C4	N4	C1	C2	-0,8(7)	C23	O1	C22	C21	3,7(6)
C5	C6	C7	C8	30,1(8)	C26	O3	C27	C28	-34,2(16)
C5	N5	C8	C7	0,5(6)	C27	C32	C31	C30	-4,6(10)
C8	N5	C5	C6	17,6(6)	C28	C29	C30	C31	2,4(14)
C9	N6	C12	C11	0,7(7)	C30	C29	C28	C27	-5,5(14)
C12	N6	C9	C10	16,1(6)	C31	C32	C27	O3	179,1(8)
C12	C11	C10	C9	28,0(9)	C31	C32	C27	C28	1,5(10)
C13	N7	C16	C15	15,6(7)	C32	C27	C28	C29	3,6(13)
C16	N7	C13	C14	-11,0(7)	C32	C31	C30	C29	2,8(13)
C16	C15	C14	C13	7,6(10)	N1	P1	N9	C17	55,8(4)
C17	C22	C21	C20	1,8(7)	N1	P1	N8	C32	66,5(4)
C18	C17	C22	O1	178,9(4)	N1	P2	N4	C4	-120,2(4)
C18	C17	C22	C21	-0,4(6)	N1	P2	N4	C1	56,6(4)
C18	C19	C20	C21	-2,1(7)	N1	P2	N5	C5	44,8(4)
C20	C19	C18	C17	3,5(7)	N1	P2	N5	C8	-174,6(3)

Çizelge 2.5. $C_{32}H_{50}N_9O_3P_3$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları ($^{\circ}$) (Devam Ediyor).

N2	P2	N4	C4	8,7(5)	N6	P3	N3	P1	125,8(2)
N2	P2	N4	C1	-174,5(4)	N6	C12	C11	C10	-17,6(9)
N2	P3	N7	C16	-115,5(5)	N6	C9	C10	C11	-26,6(7)
N2	P3	N7	C13	52,3(5)	N7	P3	N2	P2	117,4(3)
N2	P3	N6	C12	-170,2(4)	N7	P3	N6	C12	-51,1(5)
N2	P3	N6	C9	47,3(4)	N7	P3	N6	C9	166,5(4)
N2	P2	N5	C5	-83,3(4)	N7	P3	N3	P1	-124,0(3)
N2	P2	N5	C8	57,2(4)	N7	C16	C15	C14	-14,2(9)
N3	P1	N9	C17	-175,4(3)	N7	C13	C14	C15	2,1(9)
N3	P3	N7	C16	12,9(5)	N8	P1	N1	P2	-124,4(2)
N3	P3	N7	C13	-179,3(4)	N8	P1	N3	P3	123,3(2)
N3	P3	N6	C12	61,3(5)	N8	C32	C31	C30	-179,7(6)
N3	P3	N6	C9	-81,1(4)	N8	C32	C27	C28	176,8(6)
N3	P1	N8	C32	-64,4(4)	N9	P1	N1	P2	125,2(2)
N4	P2	N1	P1	118,5(2)	N9	P1	N3	P3	-127,5(2)
N4	P2	N5	C5	163,0(3)	N9	C17	C22	C21	178,9(4)
N4	P2	N5	C8	-56,5(4)	N9	C17	C18	C19	178,4(4)
N4	C1	C2	C3	-4,5(8)	O1	C22	C21	C20	-177,5(4)
N4	C4	C3	C2	-8,4(8)	O3	C27	C28	C29	-173,8(10)
N4	P2	N2	P3	-120,8(3)	P1	N8	C32	C31	-49,6(7)
N5	P2	N1	P1	-130,9(2)	P1	N9	C17	C18	-77,6(5)
N5	P2	N4	C4	127,3(4)	P2	N4	C4	C3	-177,2(4)
N5	P2	N4	C1	-55,9(4)	P2	N5	C5	C6	161,3(4)
N5	C8	C7	C6	-19,1(7)	P2	N4	C1	C2	-178,1(4)
N5	C5	C6	C7	-29,4(7)	P2	N5	C8	C7	-145,1(4)
N5	P2	N2	P3	127,9(2)	P3	N7	C13	C14	179,5(5)
N6	P3	N2	P2	-132,4(3)	P3	N6	C12	C11	-145,2(5)
N6	P3	N7	C16	132,1(5)	P3	N7	C16	C15	-175,2(5)
N6	P3	N7	C13	-60,1(5)	P3	N6	C9	C10	162,3(4)

EK 3

Çizelge 3.1. $C_6H_{12}N_5O_2 P_3Cl_2$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Cl1	0,0383(6)	0,1026(11)	0,0463(7)	0,000	-0,0013(5)	0,000
Cl2	0,0440(6)	0,1219(13)	0,0381(6)	0,000	0,0093(5)	0,000
P1	0,0415(6)	0,0616(8)	0,0276(5)	0,000	0,0020(4)	0,000
P2	0,0411(4)	0,0487(5)	0,0399(5)	0,0022(3)	-0,0030(3)	0,0037(3)
O1	0,0681(17)	0,0603(18)	0,0798(18)	0,0037(15)	-0,0100(14)	0,0191(15)
N1	0,0660(18)	0,0527(17)	0,0424(15)	-0,0021(12)	-0,0049(13)	-0,0022(15)
N2	0,0364(18)	0,056(2)	0,0418(19)	0,000	-0,0068(15)	0,000
N3	0,0559(17)	0,062(2)	0,0542(17)	0,0078(14)	0,0073(13)	-0,0100(15)

Çizelge 3.1. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (Devam ediyor).

C1	0,100(3)	0,079(3)	0,047(2)	0,016(2)	-0,010(2)	-0,029(3)
C2	0,099(4)	0,060(3)	0,095(4)	0,030(3)	-0,027(3)	-0,005(3)
C3A	0,063(4)	0,087(6)	0,036(3)	0,007(4)	0,012(3)	-0,009(4)
C3B	0,044(3)	0,094(6)	0,035(3)	0,011(4)	0,001(3)	-0,003(4)

Çizelge 3.2. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristalinde H atomlarına ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U _{eş}
H11	0,490(3)	0,526(3)	0,295(4)	0,068(12)
H12	0,583(5)	0,579(5)	0,372(6)	0,14(2)
H21	0,601(4)	0,443(3)	0,098(4)	0,073(13)
H22	0,695(4)	0,485(4)	0,279(6)	0,105(16)
H31A	0,524(6)	0,7500	0,312(8)	0,08(2)
H31B	0,425(5)	0,7500	0,068(6)	0,062(17)
H32A	0,411(7)	0,678(9)	0,304(14)	0,15(5)
H32B	0,360(5)	0,667(5)	0,153(7)	0,038(17)

Çizelge 3.3. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

C1	H11	1,01(4)	C3A	H31A	1,03(5)
C1	H12	1,09(6)	C3A	H32A	1,01(2)
C2	H21	1,12(5)	C3B	H31B	0,96(4)
C2	H22	1,03(5)	C3B	H32B	1,10(6)

Çizelge 3.4. C₆H₁₂N₅O₂ P₃Cl₂ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları (°).

N3	C1	H11	105(2)	H31A	C3A	H32A	108(8)
C2	C1	H11	125(2)	C3B ⁱ	C3A	H31A	87(3)
H12	C1	H11	88(3)	C3B	C3A	H32A	97(8)
N3	C1	H12	113(4)	C3A	C3B	H32B	113(3)
C2	C1	H12	119(3)	C3B ⁱ	C3B	H32B	118(3)
O1	C2	H21	110(2)	N3	C3B	H32B	107(3)
C1	C2	H21	102(2)	C3A	C3B	H32B	128(3)
O1	C2	H22	108(3)	C3A	C3B	H31B	140(3)
C1	C2	H22	88(3)	C3B ⁱ	C3B	H31B	50(2)
H21	C2	H22	135(4)	N3	C3B	H31B	126(3)
C3B	C3A	H31A	140(3)	C3A	C3B	H31B	85(2)
C3A ⁱ	C3A	H31A	53(3)	H32B	C3B	H31B	97(4)
C3A ⁱ	C3A	H32A	111(7)	C3A	C3B	H32A	45(4)
N3	C3A	H31A	121(3)	C3B ⁱ	C3B	H32A	105(5)
N3	C3A	H32A	112(8)	N3	C3B	H32A	92(5)
C3B ⁱ	C3A	H32A	112(7)	Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z			

Çizelge 3.4. $C_6H_{12}N_5O_2 P_3Cl_2$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları (°) (Devam ediyor).

C3A ⁱ	C3B	H32A	79(5)	H31B	C3B	H32A	143(6)
H32B	C3B	H32A	68(5)	Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z			

Çizelge 3.5. $C_6H_{12}N_5O_2 P_3Cl_2$ kristaline ait bazı atomlar arası burulma açıları (°)

Cl2	P1	N1	P2	127,07(18)	C3B	C3A	C3B ⁱ	N3	137,6(3)
Cl1	P1	N1	P2	-126,14(18)	N3	C3A	C3B	C3A ⁱ	-137,6(3)
O1	P2	N1	P1	-149,5(2)	C3B	C3A	C3B	C3A	0,000(5)
N3	P2	N1	P1	103,6(2)	C3B	C3A	N3	C1	-146,4(7)
O1	P2	N2	P2 ⁱ	173,3(2)	C3A ⁱ	C3A	N3	C1	141,1(4)
N3	P2 ⁱ	N2	P2	-78,2(3)	C3B	C3A ⁱ	N3	C1	176,4(6)
N2	P2	O1	C2	123,5(3)	C3A	C3A ⁱ	N3	C3B	-72,5(7)
N1	P2	O1	C2	-109,5(3)	C3B ⁱ	C3A	N3	C3B	-37,2(7)
N2	P2	N3	C1	-102,0(3)	C3B	C3A	N3	P2	89,9(8)
N1	P2	N3	C1	129,0(3)	C3A ⁱ	C3A	N3	P2	17,4(6)
O1	P2	N3	C3A	137,2(5)	C3B ⁱ	C3A	N3	P2	52,7(8)
N2	P2	N3	C3A	20,3(5)	C3A	C3B	N3	C1	45,7(10)
N1	P2	N3	C3A	-108,7(5)	C3B	C3B ⁱ	N3	C1	118,1(4)
O1	P2	N3	C3B	175,0(4)	C3A	C3B ⁱ	N3	C1	83,3(7)
N2	P2	N3	C3B	58,1(4)	C3B	C3B ⁱ	N3	C3A	72,3(8)
N1	P2	N3	C3B	-70,9(4)	C3A	C3B	N3	C3A ⁱ	37,6(7)
C3A	N3	C1	C2	-161,5(5)	C3A	C3B	N3	P2	-108,6(8)
C3B	N3	C1	C2	174,2(6)	C3B	C3B ⁱ	N3	P2	-36,2(5)
C3A	C3A ⁱ	C3B	C3B ⁱ	0,000(3)	C3A	C3B ⁱ	N3	P2	-71,0(6)
N3	C3A	C3B	C3B ⁱ	-137,6(3)	Simetri kodu (i): x, 1,5-y, z				
C3A	C3A ⁱ	C3B	N3	137,6(3)					

EK 4

Çizelge 4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Cl1	0,0946(12)	0,0581(8)	0,0769(10)	0,0155(7)	-0,0123(8)	0,0112(8)
Cl2	0,0464(7)	0,1137(13)	0,0834(10)	-0,0299(9)	0,0042(7)	0,0380(8)
Cl3	0,0908(10)	0,0836(10)	0,0331(6)	-0,0142(6)	0,0025(6)	0,0139(8)
Cl4	0,0577(8)	0,0725(9)	0,0651(8)	-0,0083(7)	-0,0181(6)	-0,0071(7)
N1	0,058(3)	0,065(3)	0,047(2)	-0,015(2)	-0,0234(19)	0,026(2)
N2	0,0343(17)	0,0425(19)	0,0387(18)	-0,0061(15)	-0,0053(14)	0,0105(15)
N3	0,0353(17)	0,046(2)	0,0322(16)	-0,0072(15)	-0,0044(14)	0,0082(15)
N4	0,0244(15)	0,054(2)	0,0303(16)	0,0085(15)	0,0026(12)	0,0022(14)
N5	0,052(2)	0,070(3)	0,040(2)	0,020(2)	0,0051(17)	0,009(2)
O1	0,0299(14)	0,0587(19)	0,0318(14)	-0,0003(13)	0,0009(11)	-0,0073(13)
P1	0,0373(6)	0,0498(6)	0,0368(6)	-0,0097(5)	-0,0047(4)	0,0162(5)

Çizelge 4.1. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2)
(Devam ediyor).

P2	0,0435(6)	0,0500(7)	0,0314(5)	-0,0101(5)	-0,0083(4)	0,0120(5)
P3	0,0245(5)	0,0437(6)	0,0267(5)	0,0005(4)	0,0006(3)	0,0037(4)
C1	0,032(2)	0,096(5)	0,081(4)	0,010(3)	0,018(2)	0,014(3)
C2	0,038(2)	0,055(3)	0,052(3)	0,001(2)	0,015(2)	-0,003(2)
C3	0,066(4)	0,080(4)	0,067(4)	0,008(3)	0,033(3)	-0,014(3)
C4	0,103(5)	0,088(5)	0,053(3)	0,020(3)	0,032(3)	-0,016(4)
C5	0,084(4)	0,082(4)	0,043(3)	0,024(3)	0,003(3)	0,001(3)
C6	0,038(2)	0,045(2)	0,036(2)	0,0041(18)	0,0098(17)	0,0004(18)
C7	0,029(2)	0,075(3)	0,037(2)	0,011(2)	-0,0024(17)	-0,004(2)
C8	0,033(2)	0,054(3)	0,0290(18)	0,0097(18)	-0,0046(15)	-0,0033(18)
C9	0,054(3)	0,067(3)	0,042(2)	0,006(2)	-0,014(2)	-0,014(2)
C10	0,073(4)	0,073(4)	0,031(2)	-0,003(2)	-0,006(2)	-0,005(3)
C11	0,072(4)	0,078(4)	0,034(2)	0,000(2)	0,010(2)	0,001(3)
C12	0,047(3)	0,070(3)	0,033(2)	0,006(2)	0,0119(19)	-0,001(2)
C13	0,0318(19)	0,049(2)	0,0296(19)	0,0029(17)	-0,0002(15)	-0,0024(17)

Çizelge 4.2. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristaline ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2).

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
H1A	10,514	0,2469	0,1518	0,104
H1B	0,9490	0,1398	0,1803	0,104
H1C	0,9861	0,2965	0,2140	0,104
H3	0,9842	0,3789	0,0619	0,085
H4	0,8355	0,4918	-0,0025	0,097
H5	0,6390	0,5164	0,0341	0,083
H7A	0,8416	0,3884	0,2673	0,057
H7B	0,8263	0,2078	0,2757	0,057
H9	0,8288	0,4632	0,3790	0,065
H10	0,7114	0,4886	0,4681	0,071
H11	0,5167	0,3723	0,4718	0,073
H12	0,4381	0,2358	0,3861	0,060

Çizelge 4.3. $C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları (\AA).

C1	H1A	0,9600	C7	H7A	0,9700
C1	H1B	0,9600	C7	H7B	0,9700
C1	H1C	0,9600	C9	H9	0,9300
C3	H3	0,9300	C10	H10	0,9300
C4	H4	0,9300	C11	H11	0,9300
C5	H5	0,9300	C12	H12	0,9300

Çizelge 4.4. C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃ kristalinde H atomlarına ait atomlar arası bağ açıları(°).

C2	C1	H1A	109,5
C2	C1	H1B	109,5
C2	C1	H1C	109,5
C2	C13	H3	118,6
C3	C4	H4	121,2
C4	C5	H5	118,5
C4	C3	H3	118,6
C5	C4	H4	121,2
C8	C7	H7A	108,7
C8	C7	H7B	108,7
C8	C9	H9	119,7
C9	C10	H10	120,1
C10	C9	H9	119,7
C10	C11	H11	119,6
C11	C10	H10	120,1
C11	C12	H12	121,1
C12	C11	H11	119,6
C13	C12	H12	121,1
H1A	C1	H1C	109,5
H1A	C1	H1B	109,5
H1B	C1	H1C	109,5
H7A	C7	H7B	107,6
N4	C7	H7A	108,7
N4	C7	H7B	108,7
N5	C5	H5	118,5

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Serap SAFRAN

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Yılı: 1979

Medeni Hali: Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1993-1997 Ankara Çankaya Süper Lisesi

Lisans 1997-2002 H.Ü. Müh. Fak. Fizik Mühendisliği

Y. Lisans 2002- H.Ü. Müh. Fak. Fizik Mühendisliği

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2002- H.Ü. Müh. Fak. Fizik Mühendisliği Bölümü
Katıhal Anabilim Dalı
Araştırma Görevlisi

Crystal Structure of 8,8-dichloro-1,2,10,11,13,14-hexahydro-6 λ^5 ,8 λ^5 , 10 λ^5 -6,10-nitrilo[1,3,5,7,2,4,6]tetraazatriphosphonino-bis[1,3,2]oxazaphosphorine

Serap SAFRAN,* Tuncer HÖKELEK,*† Selen BİLGE,** Şemsay DEMİRLİZ,**
Amgalan NATSAGDORJ,** and Zeynel KILIÇ**

*Hacettepe University, Department of Physics, 06800 Beytepe-Ankara, Turkey

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

The title compound, C₆H₁₂N₅O₂P₃Cl₂, a cyclotriphosphazene, has a *spiro-ansa-spiro* architecture in which the bicyclic system is in the *sofa* conformation. The asymmetric unit contains one half a molecule. Two P and two N atoms are capable of representing stereogenic centres (*meso* form). It belongs to the space group *Pnma* with cell parameters $a = 11.6949(2)$, $b = 13.6816(3)$, $c = 8.576(2)$ Å.

(Received December 15, 2004; Accepted March 5, 2005; Published on web May 19, 2005)

Hexachlorocyclotriphosphazene, N₃P₃Cl₆, is known as a "standard" compound in the field of phosphazene chemistry, which has potential use in the syntheses of many small organo-cyclotriphosphazene derivatives.¹ In the reactions of N₃P₃Cl₆ with N₂O₂-donor type tetadentate ligands, two kinds of products, *e.g.* *spiro-ansa-spiro* and *spiro-bino-spiro*, are expected to be formed. However, only the *spiro-ansa-spiro* architecture has been isolated.

The title molecule was prepared from the reaction of *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (5.00 g, 33.8 mmol), N₃P₃Cl₆ (5.88 g, 16.9 mmol) and K₂CO₃ (18.65 g, 135.1 mmol) in dry THF (250 ml) by vigorous stirring; argon was passed over the reaction mixture for 2 days. The solvent was evaporated and the residue was chromatographed [eluent CH₃CN–benzene (2:1), silica-gel (100 g)] and then crystallized from a CH₃CN–benzene (2:1) mixture (yield 2.48 g, 47%, m.p. 528 K).

The X-ray analysis results are given in Tables 1–3. The H atoms were located in a difference synthesis and refined isotropically.

The title molecule is on a crystallographic mirror plane that passes through N2, P1, Cl1, and Cl2; therefore, only half of this molecule is independent. The C3 atom was disordered. The occupancies of the disordered C3A and C3B atoms were fixed at 0.5. The title molecule was also analysed to resolve the disorder in lower symmetry space group *Pna2₁ by removing the*

mirror symmetry in the molecule, but was not successful.

In the title molecule (Fig. 2) the rings, A(P1/N1/P2/N2/P2/N1) and B(N2/P2/N3/C3a/C3b/N3/P2), are not planar with total puckering amplitudes² of $Q_T = 0.431(4)$ and $0.839(4)$ Å, respectively [symmetry code (i): $x, 1.5 - y, z$]. The five-membered ring C(P2/O1/C1/C2/N3) has a twisted conformation with $\varphi_2 = -80.8(5)^\circ$. The bicyclic system is made up of rings A and B in a *sofa* conformation (Fig. 3a). Each ring is V-shaped. Regarding the disordered structure of the N–C–C–N chain, the sums of the bond angles around the N3 atom [335.4(4) and 356.0(3)[°]] show a change in the hybridization of atom N3 from

Table 1 Crystal and experimental data

Formula: C ₆ H ₁₂ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₂	
Formula weight: 350.02	
Crystal system: orthorhombic	
Space group: <i>Pnma</i>	$Z = 4$
$a = 11.6949(2)$ Å	
$b = 13.6816(3)$ Å	
$c = 8.576(2)$ Å	
$V = 1372.3(5)$ Å ³	
$D_x = 1.694$ g/cm ³	
$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.762$ cm ⁻¹	
$T = 293$ K	
Crystal color: colorless	
Crystal size: 0.30 × 0.20 × 0.15 mm	
$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54184$ Å	
$R = 0.0459$	$wR = 0.1120$
No. of reflections measured = 1228	
No. of reflections used = 1004 [$I > 2\sigma(I)$]	
No. of parameters = 128	
Goodness-of-fit = 1.049	
$(\Delta\sigma)_{\text{max}} = 0.000$	
$(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.533$ eÅ ⁻³	
$(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0.332$ eÅ ⁻³	
$2\theta_{\text{max}} = 148.36^\circ$	
Measurements: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	
Program system: CAD-4 EXPRESS Software	
Structure determination: SHELXS-97	
Refinement: full matrix	

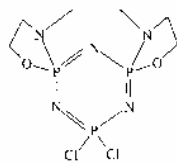


Fig. 1 Chemical diagram.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: metzifon@hacettepe.edu.tr

Table 2 Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters

Atom	x	y	z	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
C1	0.14307(16)	0.7500	-0.33853(15)	0.0624(4)
C2	0.09696(11)	0.7500	0.47616(13)	0.0680(5)
P1	0.39774(10)	0.7500	-0.23412(12)	0.0430(3)
P2	0.61628(7)	0.6525(18)	0.03614(9)	0.0422(3)
O1	0.7199(2)	0.5600(3)	0.0765(1)	0.0694(6)
N1	0.6137(3)	0.6498(2)	-0.1453(3)	0.0517(7)
N2	0.7081(3)	0.7500	0.0901(4)	0.0447(9)
N3	0.5147(3)	0.6277(3)	0.1458(3)	0.0375(6)
C3	0.3653(5)	0.2113(4)	0.2551(5)	0.0755(14)
C2	0.6542(5)	0.4920(4)	0.1734(7)	0.0848(13)
C3a	0.4773(7)	0.7044(7)	0.2411(9)	0.062(2)
C3b	0.4434(6)	0.7049(7)	0.1514(9)	0.058(3)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij}(a_i^* a_j^*)(a_i \cdot a_j)$$

Table 3 Bond distances (Å) and angles with selected torsion angles (°)

P1-N1	N1	1.579(3)	P2	O1	1.370(2)
P1-C1	C1	2.0173(16)	C1	C2	1.790(8)
P1-C2	C2	2.0145(16)	C1	N2	1.441(5)
P2-N1	N1	1.602(3)	C2	O1	1.463(5)
P2-N2	N2	1.586(2)	C3a	N3	1.492(9)
P2	N3	1.650(7)	C3b	N3	1.504(8)
C3a	C3b	1.513(11)			
N1-P1-N1		120.4(2)	N2-P2-N2		111.85(19)
N1-P1-C1		138.63(12)	P1-N1-P2		118.49(19)
N1-P1-C2		139.07(12)	P2-N1-P1		114.3(2)
C11-P1-C12		98.80(7)	C1-N1-C3a		105.6(4)
O1-P2-N1		109.14(17)	C1-N1-P2		108.6(3)
O1-P2-N2		111.31(16)	C3a-N1-P2		121.2(4)
O1-P2-N3		98.01(7)	N1-C3a-C3b		114.8(5)
N1-P2-N2		114.27(19)	N2-C3a-C3b		114.3(5)
N1-P2-N3		111.07(16)	C2-C1-P2		110.3(3)
P2-N1-P1-N1		-0.1(4)	O1-P2-N3-C1		14.9(3)
N1-P2-N2-P2		49.1(3)	P2-O1-C2-C1		-24.6(5)
N2-P2-N1-P1		-24.1(3)	P2-N1-C1-C2		50.1(6)
N3-P2-O1-C2		6.2(3)	N3-C1-C2-O1		34.0(5)

Symmetry code: (i) x, 1.5 - y, z

trigonal planar towards pyramidal. Thus, atoms N3 and N3ⁱ may represent stereogenic centres. The pyramidalities of N3 and N3ⁱ may especially depend on the conformation of ring B (Fig. 3b). On the other hand, atoms P2 and P2ⁱ have four different attachments, and therefore both of them are also expected to be stereogenic centres (meso form). In ring A, the P-N bond lengths are in the range 1.579(3)–1.602(3) Å, and exhibit a regular variation with the distance from P2: P2-N1 > P2-N2 > P1-N1.

In ring A, the endocyclic N1-P2-N2 [114.3(2)°], P2-N2-P2ⁱ [114.5(2)°] and the exocyclic O1-P2-N3 [98.0(2)°] angles are decreased in contrast to our observations,^{3,4} with increased electron donation and withdrawal by the substituents relative to the "standard" compound,⁵ N₃P₃Cl₆. In the latter compound, the corresponding angles are 118.3, 118.5 and 101.2, 101.6°, respectively.

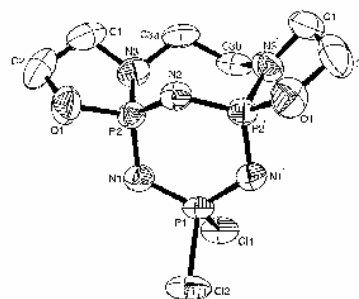


Fig. 2 Molecular structure of the title compound with atom numbering scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

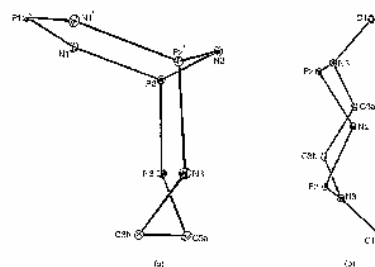


Fig. 3 Conformations of (a) the bicyclic system and (b) ring B. The substituents are omitted for clarity.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge purchasing a CAD-4 diffractometer and other financial support of this work under grants DPT/TBAG1 of The Scientific and Technical Research Council of Turkey, Ankara University Research Fund (grant number: 200107005064) and Hacettepe University, Scientific Research Unit (grant number 02.02.602.002).

References

1. C. W. Allen, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 119.
2. D. Cremer and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1354.
3. A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, Z. Kılıç, T. Hökelek, N. Gündüz, and M. Yıldız, *Heteroatom Chem.*, **1996**, *7*, 249.
4. S. Bilge, Z. Kılıç, N. Çaylak, and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *707*, 139.
5. G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1450.

Phosphorus–nitrogen compounds: Novel fully substituted *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazene and 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazene. Part XI

Selen Bilge^a, Bilgehan Özgüç^a, Serap Safran^b, Şemsay Demiriz^a, Hikmet İşler^a, Mustafa Hayvalı^a, Zeynel Kılıç^{a,*}, Tuncer Hökelek^b

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

^bDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe-Ankara, Turkey

Received 1 February 2005; revised 15 March 2005; accepted 16 March 2005

Available online 26 April 2005

Abstract

The condensation reaction of partly substituted *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ethers, $N_3P_3[(o-NHPhO)_2R]Cl_4$ (**5–8**), where $R = -CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, and $-CH_2PhCH_2-$, with pyrrolidine have been afforded fully substituted pyrrolidino phosphazene derivatives (**9–12**) (Scheme). There are the first examples of the *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether ligands with N_2O_x ($x=2, 3$) donor type containing 11–14 membered macrocycles. The solid state structures of (**11** and **12**) have been determined by X-ray diffraction techniques. Evidently, in the macrocyclic ring of the compound (**11**), there are two three-centered (bifurcate) $N-H\cdots O/N-H\cdots N$ hydrogen bonds, while compound (**12**) has two intramolecular $N-H\cdots O$ bonds. The relative radii of macrocyclic hole sizes of the compounds (**11** and **12**) are 1.25 and 1.10 Å, respectively. The structures of the new compounds (**9–12**) have also been examined by FTIR, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS and elemental analysis. Compound (**11**) crystallizes in the *Pcab* space group with $a=9.8474(13)$, $b=18.466(2)$, $c=38.9375(19)$ Å, $V=7080.7(14)$ Å³, $Z=8$ and $D_x=1.317$ g cm⁻³, while compound (**12**) crystallizes in *P-1* space group with $a=9.3724(5)$, $b=11.2613(9)$, $c=20.401(2)$ Å, $\alpha=93.177(8)$, $\beta=102.115(7)$, $\gamma=105.360(5)^\circ$, $V=2016.0(3)$ Å³, $Z=2$ and $D_x=1.268$ g cm⁻³. The structures of (**11** and **12**) consist of nearly planar and non-planar trimeric phosphazene rings with *spiro*-cyclic bulky N_2O_3 and N_2O_2 macrocycles, respectively.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: *spiro*-Phosphazenes; Fully substituted phosphaza-lariat ethers; Spectroscopic and crystallographic studies of phosphazenes; Three-centered (bifurcate) hydrogen bonds

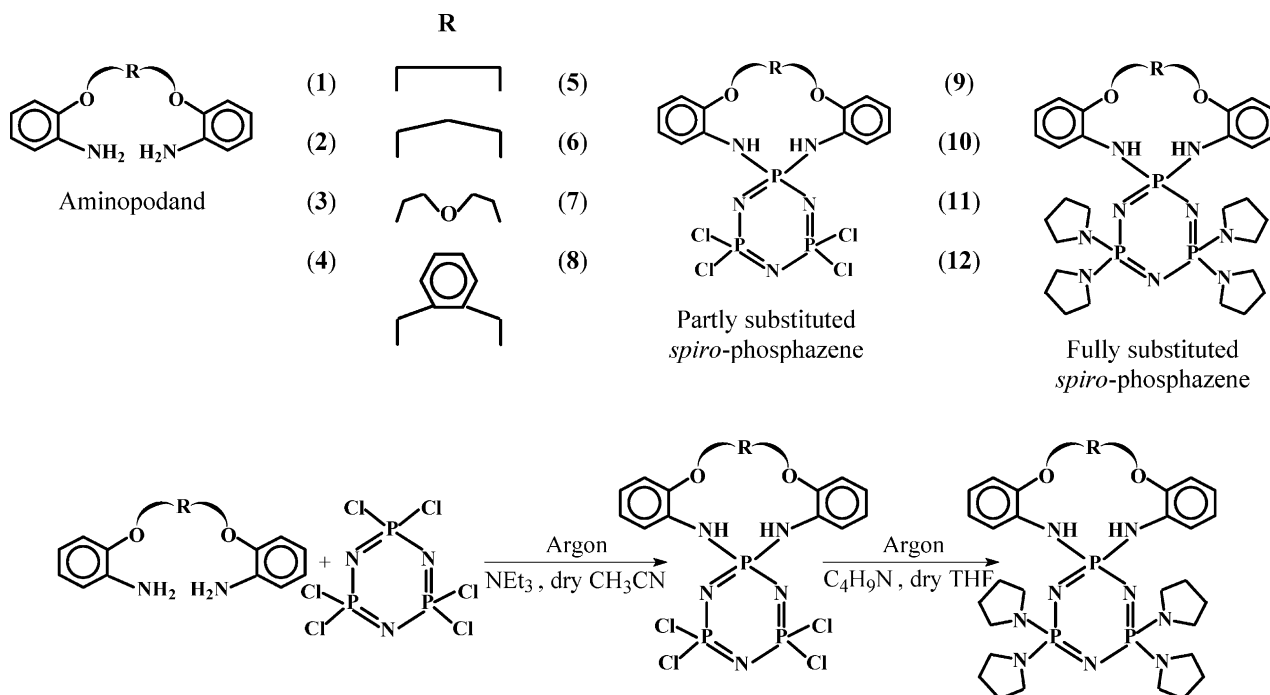
1. Introduction

In recent years, PNP cyclophosphazenic lariat ethers have aroused a good deal of interest, not only from their synthetic and mechanistic points of view, but also with

respect to their unusual structural characteristics [1]. A limited number of these compounds have been fully characterized by spectroscopic and crystallographic methods [2]. The design and synthesis of new phosphazenic lariat (PNP-pivot) ethers are important as ligating agents for alkali-, alkaline-earth and transition metal cations [2–4]. Although many C- and N-pivot lariat ethers have been prepared [5,6], only a few P-pivot lariat ethers are reported [7,8]. Our group has recently developed three new families of partly substituted phosphazene derivatives having N_2O_x ($x=2,3$) donor type crown ethers [9,10], bulky difunctional

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

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



Scheme 1.

aminopodands [11,12] and tetrafunctional aminopodands [13–15].

We now report here the synthesis of new fully pyrrolidine substituted *spiro*-phosphazene derivatives (9–12) obtained from the reaction of partly substituted phosphazene derivatives (5–8) containing bulky aminopodands (1–4) with an excess of pyrrolidine Scheme 1. These derivatives (9–12) are expected to be strong phosphazenic lariat ether ligands and used for transition-metal cation complexation agents. They are also thought to be selective cancer agents due to the similarities to the published compounds [4,16]. We now compare the tetrapyrrolidinyl derivatives (9–12) with partly substituted *spiro*-cyclophosphazenic lariat ethers (5–8) in terms of spectroscopic (IR, ¹H-, ¹³C- and ³¹P-NMR) and crystallographic (bond lengths and angles, intramolecular N–H⋯O/N–H⋯N and intermolecular hydrogen bonds) properties.

2. Experimental

2.1. Reagents and techniques

Melting points were measured on a Gallenkamp apparatus using a capillary tube. ¹H-, ¹³C- and ³¹P-NMR spectra were obtained on a Bruker DPX FT-NMR (400 MHz) spectrometer (SiMe₄, as an 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

(Turkey), Electrospray ionization mass spectrometric analysis (ESI-MS) were performed on the AGILENT 1100 MSD spectrometer.

2.2. Synthetic procedures

4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-[1,2-ethane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (5), 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,3-propane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (6), 4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (7), 4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene and 4,4,6,6-Tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (8) were prepared according to the published procedure [13–15].

The names of the compounds (9–12) are highly complicated. Therefore, the IUPAC names of them are given in Ref. and note [17].

4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-ethane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (9) was prepared according to the published procedure [18], 0.59 g (56%) yield. Anal. calc. for C₃₀H₄₆N₉O₂P₃: C 54.79, H 7.05, N 19.17; found: C 54.83, H 7.31, N 19.20. ESI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r %): *m/z* 658 ([*M*+*H*]⁺, 100).

4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[1,3-propane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene (10): A solution of pyrrolidine (1.28 g, 18.0 mmol) in dry THF (40 ml) was slowly added to a solution of (6) (0.80 g, 1.50 mmol) in dry THF (100 mL). The mixture was stirred for 50 h at ambient temperature with Ar being passed over

Table 1
Experimental data

	(11)	(12)
Compound	C ₃₂ H ₅₀ N ₉ O ₃ P ₃	C ₃₆ H ₅₄ N ₉ O ₄ P ₃
Colour/shape	Colourless/rod shaped	Colourless/plate
For. wt.	701.73	769.79
Space group	<i>Pcab</i>	<i>P-1</i>
Temperature (K)	293(2)	
Cell constants	<i>a</i> = 9.8474(13), <i>b</i> = 18.466(2), <i>c</i> = 38.9375(19) Å	<i>a</i> = 9.3724(5), <i>b</i> = 11.2613(9), <i>c</i> = 20.401(2) Å, α = 93.177(8), β = 102.115(7), γ = 105.360(5)°
Cell volume (Å ³)	7080.7(14)	2016.0(3)
Formula units/unit cell	8	2
<i>D</i> _{calc} (Mg m ⁻³)	1.317	1.268
μ _{calc} (mm ⁻¹)	1.923	1.754
Diffractionmeter/scan	Enraf-Nonius CAD-4/w -2 θ	
Radiation used, graphite monochromator	Cu K α (λ = 1.54184 Å)	
Max. Crystal dimen. (mm)	0.10 × 0.15 × 0.35	0.10 × 0.25 × 0.35
Standard reflections	3	
Decay of standards (%)	< 1	
Reflections measured	5547	6795
θ _{max} (degrees)	74.18	74.25
Range of <i>h, k, l</i>	−12 < <i>h</i> < 0; −23 < <i>k</i> < 0; −48 < <i>l</i> < 0	−11 < <i>h</i> < 0; −13 < <i>k</i> < 14; −24 < <i>l</i> < 25
Number of reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3434	5383
Corrections applied	Lorentz-polarization	
Computer programs	SHELXS-97 [19], SHELXL-97 [19], ORTEP-3 [20]	
Source of atomic scattering factors	Int. Table for X-Ray Cryst. Vol. IV, 1974 [21]	
Structure solution	Direct methods	
Treatment of hydrogen atoms	Geometric calculation and difference map	
No. of parameters var.	433	461
GOF	0.988	1.028
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	0.0591	0.0750
<i>R</i> _w	0.1445	0.1950
<i>R</i> _{int}	0.0180	0.0184
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0.476	0.675
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	−1.479	−0.422
CCDC number ^a	259,323	259,324

^a Supplementary crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC deposition number 239785). These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

the mixture. The precipitated amine hydrochloride was removed by filtration and the solvent was evaporated. The residue was dissolved in benzene/THF (1/1) (20 mL) and then chromatographed [silica gel: 50 g, eluent: benzene/THF (1/1)], *R*_f = 0.31 [benzene/THF (1/1)] and crystallized from CH₃CN, m.p. 225 °C, 0.62 g (62%) yield. Anal. calc for C₃₁H₄₈N₉O₂P₃: C 55.43, H 7.20, N 18.77; found: C 54.99, H 6.97, N 18.62. ESI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r%): *m/z* 672 ([*M* + *H*]⁺, 100).

4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazene (11): (7) (1.00 g, 1.78 mmol) and pyrrolidine (1.52 g, 21.3 mmol) were allowed to react and worked-up as in compound (10) by stirring 48 h, [silica gel: 45 g, eluent: benzene/THF (1/1)], *R*_f = 0.35 [benzene/THF (1/1)] and crystallized from CH₃CN, m.p. 248 °C, 0.82 g (66%) yield. Anal. calc. for C₃₂H₅₀N₉O₃P₃: C 54.77, H 7.18, N 17.96; found: C 54.33, H 7.12, N 18.00. ESI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r%): *m/z* 702 ([*M* + *H*]⁺, 100).

4,4,6,6-Tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazene (12): (8) (0.5 g, 0.84 mmol) and pyrrolidine (0.72 g, 10.1) were allowed to react and worked-up as in compound (10) by stirring 72 h, [silica gel: 40 g, eluent: benzene/THF (2/1)], *R*_f = 0.73 [benzene/THF (1/1)] and crystallized from CH₃CN, m.p. 216 °C, 0.34 g (53%) yield. Anal. calc. for C₃₆H₅₀N₉O₂P₃ · 2H₂O: C 56.17, H 7.07, N 16.38; found: C 56.62, H 7.13, N 16.25. ESI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r%): *m/z* 734 ([*M* + *H*]⁺, 100).

Table 2
Selected FTIR bands

Compound	$\nu_{P=N}$	ν_{C-H} (arom.)	ν_{N-H}	$\nu_{C=C}$	ν_{O-H}
9	1195	3059; 3034	3399; 3312	1601	–
10	1197	3063; 3033	3340; 3318	1601	–
11	1198	3067; 3042	3360; 3327	1598	–
12	1200	3069	3358	1601	3428

Table 3
³¹P-NMR spectral data in CDCl₃ (δ (ppm); J (Hz)) and selected bond angles (degrees)

Comp.	Spin system	L	δP_A	δP_X	$^2J_{PNP}$	NPN		HNPNH	PNP		XPX		
						(α)	(γ) ^a	(α')	(β) ^a	(δ)	(γ') ^a		
	(5) ^b	AX ₂	Cl	3.82	21.85	45.6	114.17(17)	119.45(17); 120.11(18)	105.75(18)	122.9(2); 122.89(19)	119.1(2)	99.82(8); 100.08(10)	
	(6) ^c	AX ₂	Cl	2.66	23.86	47.4	114.57(14)	119.53(12); 119.83(12)	103.33(13)	123.22(14); 123.30(13)	119.43(14)	100.45(5); 99.77(6)	
	(7) ^d	AX ₂	Cl	2.87	23.61	46.3	114.57(12)	119.72(14); 119.82(14)	105.35(13)	119.70(15); 121.59(16)	119.24(16)	100.23(6); 100.59(7)	
	(8) ^d	AX ₂	Cl	1.28	22.70	47.2	114.15(12)	119.83(14); 119.52(13)	104.90(14)	123.11(14); 123.33(15)	119.65(16)	100.66(6); 100.66(9)	
	(9) ^e	AX ₂		17.57	21.85	43.5	117.60(14)	116.43(13); 116.06(14)	101.32(14)	122.16(17); 121.81(15)	123.81(16)	101.6(2); 101.01(1)	
	10	AX ₂		10.11	17.30	43.7							
	11	AX ₂		6.92	17.23	44.5	117.65(17)	116.18(17); 116.53(17)	101.27(18)	123.4(2); 122.19(19)	123.7(2)	101.4(2); 102.2(2)	
	12	AX ₂		10.30	17.30	43.2	119.90(17)	115.65(17); 115.90(18)	107.24(17)	119.8(2); 120.2(2)	124.4(2)	101.8(2); 101.8(2)	

^a Indicate the first (*a*) and the second (*b*) values.

^b [13,15].

^c [14,15].

^d [15].

^e Crystallographic data are taken from [18].

2.3. Crystallography

The suitable crystals of compounds (**11** and **12**) for X-ray analysis were obtained by recrystallization from CH₃CN. Experimental data, methods and procedures used to elucidate the structures and other related parameters are given in Table 1. No absorption correction was applied due to the low absorption coefficient for compound (**11**), while an empirical absorption correction based on a series of psi-scans was applied [22] for compound (**12**). The structures were solved by direct methods, SHELXS-97 [19]. Since the difference synthesis did not clarify the positions of the H atoms bonded to C atoms, they were placed in calculated positions at distances 0.93 (CH) and 0.97 (CH₂) Å from the corresponding C atoms and a riding model was used in refinement process of their geometrically calculated positions. The remaining ones were located by difference synthesis and refined isotropically for compounds (**11** and **12**).

3. Result and discussion

3.1. Synthesis and spectroscopic studies

The reaction of partly substituted phosphazene derivatives (**5–8**) with an excess of pyrrolidine in dry THF led to the formation of fully substituted phosphazenes (**9–12**) as summarized in the Scheme 1. The excess of pyrrolidine affords pyrrolidine.HCl. The partly substituted *spiro*-cyclicphosphazenes, (**5**) [13], (**6**) [14], (**7** and **8**) [15], have previously been confirmed by crystallographic and spectroscopic (IR, MS, ¹³C-, ¹H- and ³¹P-NMR) methods. The fully substituted compound, (**9**), has only been examined crystallographically [18]. Elemental analysis and MS data (see Section 2) are in accordance with the proposed structures. The ESI-MS spectra of compounds (**9–12**) show the protonated [*M*+*H*]⁺ molecular ion peak.

Selected FTIR data for the compounds (**9–12**) are given in Table 2. All compounds show strong absorption bands, $\nu_{\text{P=N}}$, at about 1200 cm⁻¹ which are characteristic infrared absorbances for phosphazene derivatives. The $\nu_{\text{N-H}}$ stretching frequencies for (**5–8**) [15] and (**9–12**) are also characteristics. In the IR spectra of all compounds except of **12**, two kinds of $\nu_{\text{N-H}}$ stretching bands are observed between 3399–3340 and 3327–3312 cm⁻¹, respectively, the latter ones are likely to be N–H···O/N–H···N hydrogen bonded protons. On the other hand, there is generally an increase in $\nu_{\text{N-H}}$ frequencies for (**9–12**) after pyrrolidine substitutions by chlorine atoms for (**5–8**) [15]. The $\nu_{\text{O-H}}$ stretching frequency observed at 3428 cm⁻¹ for **12** is the evidence that the compound contains water molecule as supported by the crystallographic results (Fig. 4(a)).

The proton decoupled ³¹P-NMR spectra and bond angles (α , α' , β , γ , γ' and δ) of the compounds are given in Table 3. In the phosphazene derivatives, the changes of these bond

angles with steric and electronic factors (e.g. conformation and electron releasing and withdrawing capacity of small or bulky substituents and steric hinderances of exocyclic groups) have been investigated [9,11,23]. The spin system of all the compounds are AX₂. They have a typical five-line resonance pattern that has a triplet and a doublet which are determined for one P atom (P_A) and both P atoms (P_X), respectively. Interestingly, the pyrrolidine fully-substituted phosphazenes (**9–12**) have downfield δP_A values than those of the corresponding chloro derivatives (**5–8**) [15]. On the other hand, in the compounds (**9–12**), δP_X values are upfield with respect to the values of compounds (**5–8**), which may be due to the lone electron pairs of pyrrolidinyl ring nitrogens interacting with both phosphorus atoms, except for (**9**). This exception may arise from the intramolecular bifurcate hydrogen bonds for (**9**) [18] and intramolecular trifurcate and intermolecular hydrogen bonds for (**5**) [13]. It is observed that in literature relatively small changes in exocyclic bond angles cause large changes in ³¹P-NMR chemical shifts [24]. We also observed similar relationships for exocyclic bond angles, HNP_NH (α') and NPN (γ') (Table 3), of the *spiro*-phosphazenes (**5–9**, **11** and **12**) with the ³¹P chemical shift of P_A and P_X atoms, respectively (Fig. 1). The trend for CIPCl angles (γ') for (**5–8**) matches the correlations of ³¹P shifts (P_X) with exocyclic CIPCl angles developed by Shaw [24]. It is noteworthy that the deviated point at $\alpha':101.27(18)^\circ$ and $\delta\text{P}_A:6.92$ ppm for **11** is far in distance from the left side of the curve. This deviation may depend on the macrocyclic ring conformation of **11**, conditioned by two bifurcate hydrogen bonds (Fig. 3(a)).

The proton decoupled ¹³C-NMR data for the compounds (**9–12**) are listed in Table 4. According to the ¹³C-NMR data of (**9–12**), all the compounds appear to have symmetric molecular structures in solution, while the solid state structures of (**9**) [18], (**11** and **12**) are not symmetrical. In the ¹³C-NMR spectra of (**9–12**), all of the expected carbon peaks are observed. The chemical shifts of aromatic

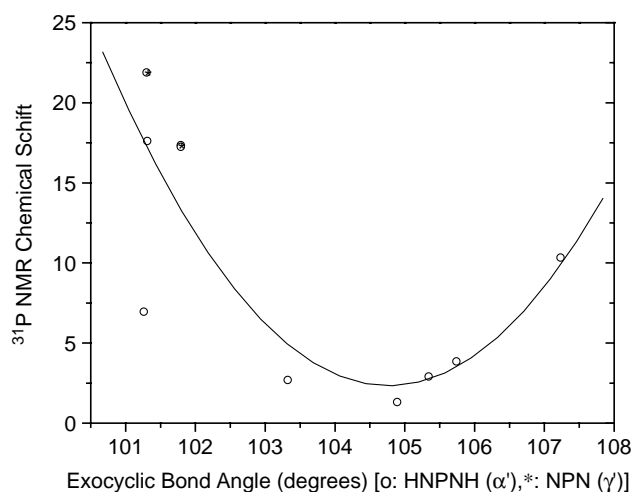


Fig. 1. Plot of ³¹P chemical shifts against exocyclic bond angles.

Table 4
 ^{13}C -NMR (decoupled) spectral data in CDCl_3

Compound			C_a	C_b	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C'_1	C'_2	C'_3
9			71.3	–	135.0	122.9, $^3J_{\text{PC}}=4.5$ Hz	123.1	118.5	122.5	150.7, $^3J_{\text{PC}}=5.1$ Hz	–	–	–
10			66.7	27.7	132.7	123.5, $^3J_{\text{PC}}=3.5$ Hz	122.8	116.0	122.3	150.2, $^3J_{\text{PC}}=6.5$ Hz	–	–	–
11			69.6	69.2	133.8	120.7	122.1	115.2	119.7	147.8, $^3J_{\text{PC}}=8.0$ Hz	–	–	–
12			70.3	–	131.9	123.3	122.5	112.5	121.1	150.4, $^3J_{\text{PC}}=6.6$ Hz	136.3	131.7	129.2

Chemical shifts (δ) are reported in ppm, t, triplet.

carbons of (**9**, **10** and **12**) are almost the same as the values of (**5**, **6** and **8**) except for the C_1 carbons (arbitrary numbering, see Table 4). In pyrrolidine substituted *spiro*-phosphazenes (**9–12**), δ -values of C_1 carbons are observed at higher values than those of (**5–8**). Surprisingly, there is a decrease in the δ -values of aromatic carbons (except for C_1 carbons) of **11** relative to the compound (**7**). The three-bond coupling constants, $^3J_{\text{PC}}$, between aromatic C-atoms and P-atoms are observed for C_6 in all four compounds, but was only observed for C_2 for compounds (**9** and **10**). In fact, $^3J_{\text{PC}}$ values of C_2 carbons are smaller than those of C_6 carbons, as also observed for partly substituted *spiro*-phosphazenes (**5–8**). The $^3J_{\text{PC}2}$ and $^3J_{\text{PC}6}$ give rise to doublets in (**5–12**), but the $^3J_{\text{PNCC}}$ (for pyrrolidine groups) give rise to triplets in the case of doublets in (**9–12**), as depicted in Fig. 2. The triplets observed for the pyrrolidine carbons ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$) of (**9–12**) may be due to the second-order effects, which have previously been found out [9,25,26]. A nice paper has been appeared on this subject [27], which offers to estimate the J_{PC} coupling constants between the external transitions of the triplets.

The ^1H -NMR spectra of (**9–12**) indicate that all of the chlorine atoms in (**5–8**) have been changed by pyrrolidinyl-precursors (Table 5). The ^1H -NMR data of all the

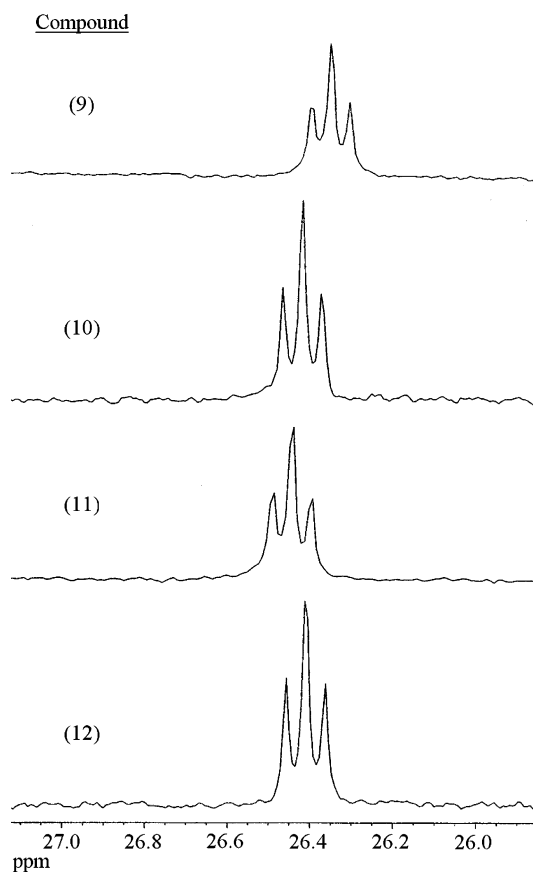


Fig. 2. Second-order effects in ^{13}C -NMR spectra of (**9–12**) for $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ carbons of pyrrolidine substituents.

Table 5
 $^1\text{H-NMR}$ spectral data in CDCl_3

Compound	N-CH ₂ -CH ₂	N-CH ₂	Ar-O-CH ₂ -CH ₂	Ar-O-CH ₂	N-H	Ar-H
(9)	1.68 (m,16H)	3.01 (m,16H)	–	4.35 (s,4H)	5.77 (s,2H)	6.89–7.29 (8H)
(10)	1.80 (m,16H)	3.18 (m,16H)	2.25 (m,2H), $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz	4.26 (t,4H), $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz	5.79 (d,2H), $^2J_{\text{PH}}=3.3$ Hz	6.87–7.31 (8H)
(11)	1.79 (m,16H)	3.21 (m,16H)	3.77 (t,4H), $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz	4.17 (t,4H), $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz	5.84 (d,2H), $^2J_{\text{PH}}=5.6$ Hz	6.80–7.67 (8H)
(12)	1.54 (m,16H)	2.92 (m,16H)	–	4.94 (s,4H)	5.53 (s,2H)	6.56–7.17 (12H)

Chemical shifts (δ) are reported in ppm; s, singlet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet.

compounds (5–12) are in accordance with the proposed structures having symmetric structures in solution. The $^2J_{\text{PNH}}$ values of **10** and **11** (Table 5) are, unexpectedly, smaller than those of (6 and 7) [15].

3.2. Crystal studies

The molecular structures of compounds (**11** and **12**) along with the atomic numbering Schemes, are illustrated in

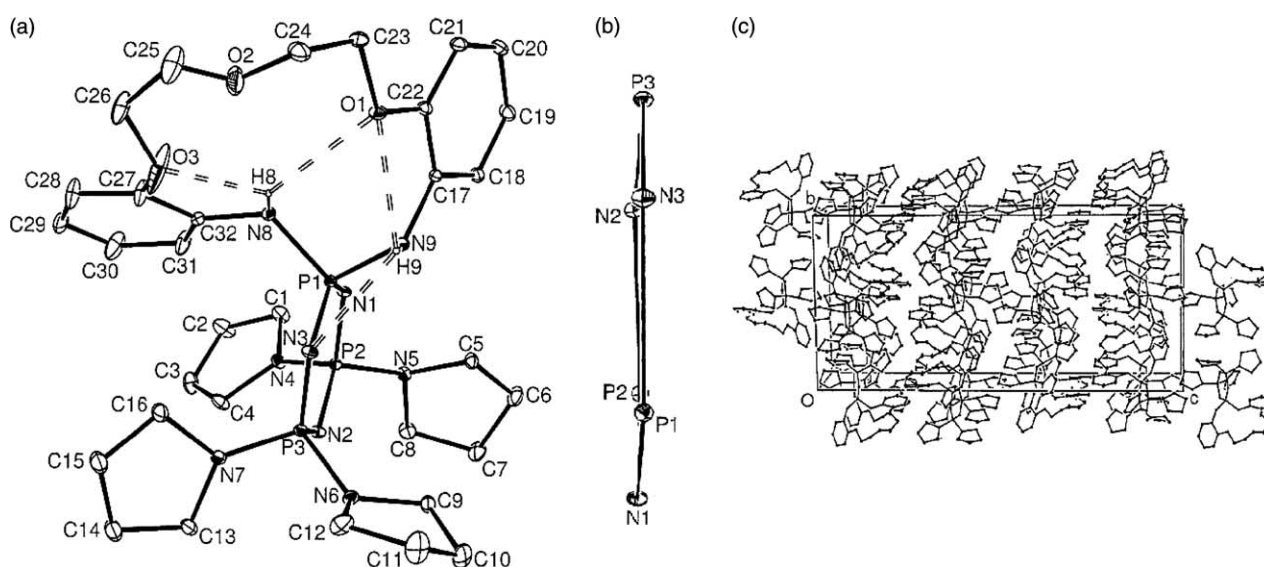


Fig. 3. (a) An ORTEP-3 [20] drawing of compound (**11**) with the atom-numbering Scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) The conformation of phosphazene ring in compound (**11**). (c) Packing diagram for **11**, viewed down the *a*-axis.

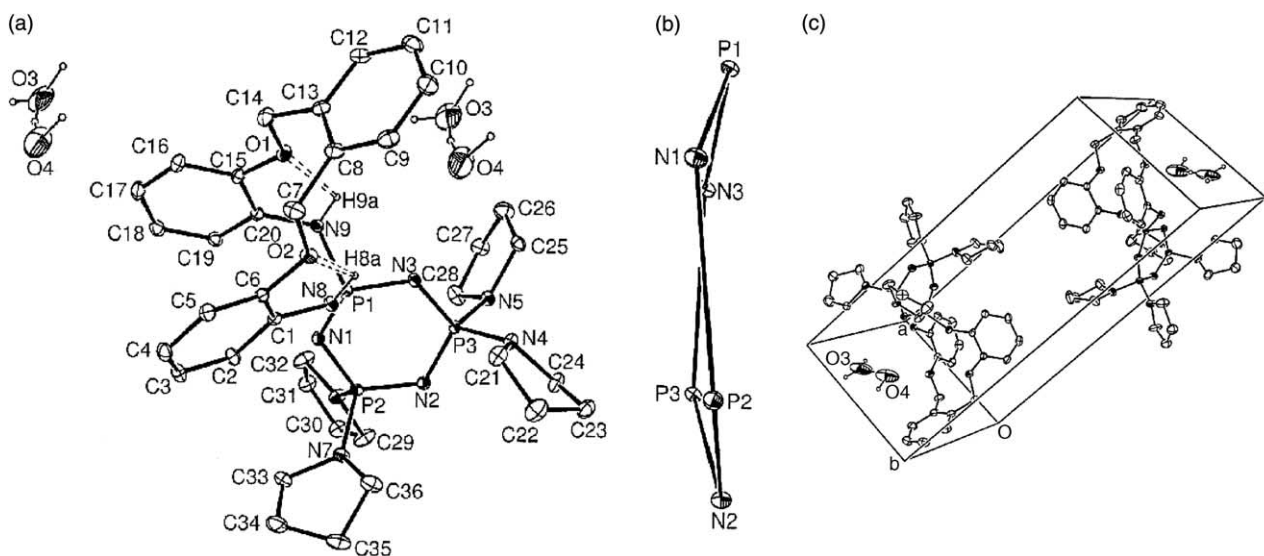


Fig. 4. (a) An ORTEP-3 [20] drawing of compound (**12**) with the atom-numbering Scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) The conformation of phosphazene ring in compound (**12**). (c) Packing diagram for **12**.

Figs. 3(a) and 4(a), respectively. The structures of compounds (**11** and **12**) consist of trimeric phosphazene rings with *spiro*-cyclic bulky N_2O_3 and N_2O_2 macrocycles. The phosphazene ring of **11** is nearly planar (Fig. 3(b)), while it is not planar for **12** (Fig. 4(b)) with total puckering amplitudes of $Q_T=0.046(3)$ and $0.224(3)$ Å [28], respectively. The conformation of the phosphazene ring of **12** is twist-boat [$q_2=0.221(3)$, $q_3=-0.036(3)$, $\Phi_2=-152.6(7)^\circ$ and $\theta_2=99.1(7)^\circ$] (Fig. 3(b)). In compound (**11**), phosphazene ring has a pseudo two-fold axis running through the mid-points of bonds P1–N3 and P2–N2, as can be deduced from the torsion angles (Table 6).

There are three-centered (bifurcate) hydrogen bonds N–H \cdots O/N–H \cdots N for **11** and two N–H \cdots O bonds for **12** (Table 7), which may cause by macroring contractions (Figs. 3(a) and 4(a)). The packing diagram of **11** is depicted in Fig. 3(c). The molecules are elongated in parallel to the *b* axis and stacked along the *a* axis. The asymmetric unit of compound (**12**) contains two hydrogen bonded water molecules [O4–H4B 0.93(8), O3 \cdots O4 2.01(2), H4B \cdots O3 1.09(8), O4–H4B \cdots O3 168(8) $^\circ$]. As can be seen from the packing diagram of **12**, the water molecules occupy the spaces between the adjacent ligands (Fig. 4(c)).

The intramolecular distances C17 \cdots C26 [6.099(3) Å], P1 \cdots C25 [5.639(4) Å], N8 \cdots O2 [3.795(4) Å], N8 \cdots O1 [3.295(4) Å], N9 \cdots O2 [4.715(3) Å], N9 \cdots O3 [4.680(4) Å], P1 \cdots O2 [4.969(4) Å], O1 \cdots O3 [4.037(4) Å] and N8 \cdots N9 [2.586(3) Å] for **11** and C1 \cdots C13 [4.832(3) Å], P1 \cdots C8 [5.651(4) Å], N8 \cdots O1 [3.439(3) Å], N9 \cdots O2 [4.429(4) Å], O1 \cdots O2 [3.193(3) Å] and N8 \cdots N9 [2.694(3) Å] for **12**, may indicate the hole sizes of the macrocyclic rings. Atoms N8, N9, O1, O2 and O3 deviate from the least-squares plane defined by these atoms by $-0.253(4)$, $0.268(4)$, $-0.133(3)$, $0.625(9)$ and $0.668(9)$ Å, respectively for **11**. On the other hand, the atoms N8, N9, O1 and O2 also deviate from the least-squares plane defined by these atoms by $-0.034(3)$, $0.030(3)$, $-0.019(3)$ and $0.025(3)$ Å, respectively for **12**.

The relative radii of macrocyclic hole-sizes of (**11** and **12**) are ~ 1.25 and 1.10 Å, taking into account the mean planes defined by atoms N8, N9, O1, O2 and O3 for **11** and N8, N9, O1 and O2 for **12**, and using the modified covalent radii of N_{sp^3} (0.72 Å) and O_{sp^3} (0.76 Å) atoms [29,30].

The selected bond lengths and angles of (**11** and **12**) are given in Table 6. The P–N bond lengths have variation on the distances in the rings of (**11** and **12**); such that P2–N1 > (P2–N2 \sim P3–N3) > (P1–N1 \sim P1–N3 \sim P3–N2) for **11** and P3–N3 > (P2–N1 \sim P2–N2) > (P1–N3 \sim P1–N1 \sim P3–N2) for **12**.

In the phosphazene rings, for the angles nearest to the macrocycle, viz. the endocyclic α [N1–P1–N3 117.7(2) $^\circ$] and exocyclic α' [N8–P1–N9 101.3(2) $^\circ$] for **11** and α [N1–P1–N3 119.9(2) $^\circ$] and α' [N8–P1–N9 107.2(2) $^\circ$] for **12** may be compared with corresponding values in the standard compound $N_3P_3Cl_6$ [α 118.3(2) $^\circ$ and α' 101.2(1) $^\circ$]. The variations of α and α' angles with respect to the

Table 6

The selected bond lengths (Å) and angles (degrees) with the selected torsion angles (degrees) for (**11** and **12**)

Compound 11		Compound 12	
P1–N1	1.583(3)	P1–N1	1.579(3)
P1–N3	1.582(3)	P1–N3	1.580(3)
P1–N8	1.683(3)	P1–N9	1.671(3)
P1–N9	1.661(4)	P1–N8	1.676(3)
P2–N1	1.607(3)	P2–N1	1.602(3)
P2–N2	1.594(3)	P2–N2	1.598(4)
P2–N4	1.643(3)	P2–N6	1.628(4)
P2–N5	1.648(3)	P2–N7	1.649(4)
P3–N2	1.582(4)	P3–N2	1.581(3)
P3–N3	1.593(3)	P3–N3	1.606(3)
P3–N6	1.651(3)	P3–N4	1.663(3)
P3–N7	1.647(3)	P3–N5	1.657(3)
P1–N1–P2	122.19(19)	P1–N1–P2	119.8(2)
P1–N3–P3	123.4(2)	P1–N3–P3	120.2(2)
P2–N2–P3	123.7(2)	P2–N2–P3	124.4(2)
N1–P1–N3	117.65(17)	N1–P1–N3	119.90(17)
N1–P2–N2	116.53(17)	N1–P2–N2	115.65(17)
N2–P3–N3	116.18(17)	N2–P3–N3	115.90(18)
N1–P2–N4	112.90(18)	N1–P2–N6	105.68(19)
N1–P2–N5	105.20(17)	N1–P2–N7	114.5(2)
N1–P2–N4	112.90(18)	N2–P2–N6	113.4(2)
N1–P2–N5	105.20(17)	N2–P2–N7	105.16(19)
N2–P3–N6	105.02(18)	N2–P3–N4	112.38(18)
N2–P3–N7	114.2(2)	N2–P3–N5	108.15(18)
N1–P1–N8	107.96(18)	N1–P1–N8	109.99(18)
N1–P1–N9	111.58(18)	N1–P1–N9	108.93(18)
N3–P3–N6	114.26(19)	N3–P3–N4	105.95(17)
N3–P3–N7	105.00(18)	N3–P3–N5	111.81(18)
N8–P1–N9	101.27(18)	N8–P1–N9	107.24(17)
N1–P1–N3–P3	–2.4(3)	N1–P1–N3–P3	–13.9(3)
N1–P2–N2–P3	5.9(3)	N1–P2–N2–P3	–7.1(3)
N2–P2–N1–P1	–4.9(3)	N2–P3–N3–P1	–4.3(3)
N2–P3–N3–P1	3.2(3)	N2–P2–N1–P1	–12.0(3)
N3–P1–N1–P2	3.2(3)	N3–P1–N1–P2	22.4(3)
N3–P3–N2–P2	–5.1(3)	N3–P3–N2–P2	15.1(3)
P1–N8–C32–C27	135.4(5)	P1–N8–C1–C6	–144.8(3)
N8–C32–C27–O3	–5.6(10)	N8–C1–C6–O2	4.0(5)
C32–C27–O3–C26	148.2(8)	C1–C6–O2–C7	160.5(4)
C27–O3–C26–C25	–148.8(10)	C6–O2–C7–C8	–148.2(4)
O3–C26–C25–O2	5.7(16)	O2–C7–C8–C13	73.3(6)
C26–C25–O2–C24	–178.9(11)	C7–C8–C13–C14	2.8(7)
C25–O2–C24–C23	–132.8(15)	C8–C13–C14–O1	–91.8(5)
O2–C24–C23–O1	–61.7(7)	C13–C14–O1–C15	165.6(4)
C24–C23–O1–C22	174.3(5)	C14–O1–C15–C20	–174.7(4)
C23–O1–C22–C17	–175.6(4)	O1–C15–C20–N9	–1.7(5)
O1–C22–C17–N9	–1.7(5)	C15–C20–N9–P1	102.7(4)
C22–C17–N9–P1	103.1(4)	C20–N9–P1–N8	–51.8(4)
C17–N9–P1–N8	–58.9(4)	N9–P1–N8–C1	70.9(4)
N9–P1–N8–C32	–176.2(4)		

corresponding ones in the standard compound, $N_3P_3Cl_6$, may depend on the electron supplying and repulsion capabilities of the substituents [23,31]. On the other hand, for the angles nearest to the pyrrolidine groups, viz. the endocyclic α [N1–P2–N2 116.5(2) $^\circ$] and N2–P3–N3 116.2(2) $^\circ$] and exocyclic α' [N4–P2–N5 102.2(2) $^\circ$] and N6–P3–N7 101.4(2) $^\circ$] for **11** and α [N1–P2–N2 115.7(2) $^\circ$] and N2–P3–N3 115.9(2) $^\circ$] and exocyclic α' [N4–P3–N5 101.8(2) $^\circ$] and N6–P2–N2 101.8(2) $^\circ$] angles show that

Table 7
Hydrogen-bonding geometries (Å, degrees) and relative radii of ring inner hole sizes (r , Å) of compounds (**9**, **11** and **12**)

Compound	D–H···A (Å)	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)	r (Å)	Ref.
(9)	N9–H9···O1	0.88(2)	2.15(4)	2.83(4)	133.7(2.1)	1.16	[18]
	N9–H9···O2	0.88(2)	2.29(4)	2.77(3)	114.8(1.9)		
(11)	N9–H9···N3	0.70(8)	2.47(9)	2.581(5)	90.8(7.4)	1.25	[This work]
	N9–H9···O1	0.70(8)	2.51(9)	2.702(5)	98.5(7.2)		
	N8–H8···O3	0.77(3)	2.19(3)	2.622(6)	116.6(2.8)		
(12)	N8–H8···O1	0.77(3)	2.73(3)	3.295(5)	131.8(3.0)	1.10	[This work]
	N9–H9A···O1	0.83(4)	2.37(4)	2.732(4)	106.9(2.9)		
	N9–H8A···O2	0.94(6)	2.16(5)	2.618(4)	108.4(4.3)		

pyrrolidine rings nitrogens are releasing electron to the phosphazene rings.

The torsion angles of the macrocycle (Table 6) have sequences –ap, +ac, –sp, +ac, –ac, +sp, –ap, –ac, –sc, +ap, –ap, –sp, +ac and –sc for **11** and +sc, –ac, +sp, +ap, –ac, +sc, +sp, –ac, +ap, –ap, –sp, +ac and –sc for **12** (sp denotes synperiplanar, sc synclinal, ac anticlinal and ap antiperiplanar), corresponding to the P1–N8,···,N9–P1 for (**11** and **12**) bond sequences.

The conformations of the macrocycles are conditioned by three (Fig. 3(a)) and two (Fig. 4(a)) hydrogen bonds for (**11** and **12**), respectively.

In addition, the planarities of the two benzo-fused N–C–C–O systems for **11** and three benzo-fused [one C–C–C–C and two N–C–C–O] systems for **12** contribute to the macrocyclic conformations.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge to Ankara University Research Fund (grant numbers: 200107005064 and 20020705070) for financial support and the purchase of the CAD-4 diffractometer and other financial support of this work under grants DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey and Hacettepe University, Scientific Research Unit (grant number 02 02 602 002).

References

- [1] R.A. Bartsch, E.K. Lee, S. Chun, N. Elkarim, K. Brandt, I. Parwollik-Czomperlik, M. Siwy, D. Lach, J. Silberring, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2002) 442.
- [2] K. Brandt, P. Seliger, A. Grzejdzak, T.J. Bartczak, R. Kruszynski, D. Lach, J. Silberring, Inorg. Chem. 40 (2001) 3704.
- [3] R. Kruszynski, T.J. Bartczak, K. Brandt, D. Lach, Inorg. Chim. Acta 321 (2001) 185.
- [4] K. Brandt, T.J. Bartczak, R. Kruszynski, I. Parwollik-Czomperlik, Inorg. Chim. Acta 322 (2001) 138.
- [5] A.R. Katritaky, O.W. Denisko, S.A. Belyakov, O.F. Schall, G.W. Gokel, J. Org. Chem. 61 (1996) 7578.
- [6] S. Bilge, A. Natsagdorj, N. Akduran, T. Hökelek, Z. Kılıç, J. Mol. Struct. 611 (2002) 169.
- [7] K. Brandt, T. Kupka, J. Drozd, J.C. van de Gramper, A. Meetsma, A.P. Jekel, Inorg. Chim. Acta 228 (1995) 187.
- [8] K. Brandt, I. Parwollik-Czomperlik, T. Kupka, R.A. Shaw, D.B. Davies, J. Org. Chem. 60 (1995) 7433.
- [9] S. Bilge, A. Natsagdorj, Ş. Demiriz, N. Çaylak, Z. Kılıç, T. Hökelek, Helv. Chim. Acta 87 (2004) 2088.
- [10] B. Tercan, T. Hökelek, S. Bilge, Ş. Demiriz, Z. Kılıç, Acta Cryst. E60 (2004) 1369.
- [11] S. Bilge, Z. Kılıç, N. Çaylak, T. Hökelek, J. Mol. Struct. 707 (2004) 1392.
- [12] B. Tercan, T. Hökelek, S. Bilge, A. Natsagdorj, Ş. Demiriz, Z. Kılıç, Acta Cryst. E60 (2004) 795.
- [13] N. Çaylak, T. Hökelek, S. Bilge, B. Özgüç, Z. Kılıç, Acta Cryst. C60 (2004) 461.
- [14] B. Tercan, T. Hökelek, S. Bilge, B. Özgüç, Z. Kılıç, Acta Cryst. C60 (2004) 381.
- [15] B. Özgüç, S. Bilge, N. Çaylak, Ş. Demiriz, H. İşler, M. Hayvalı, Z. Kılıç, T. Hökelek, J. Mol. Struct. (in press).
- [16] S.-C. Song, S.B. Lee, B.H. Lee, H.-W. Ha, K.-T. Lee, Y.S. Sohn, J. Control Release 90 (2003) 303.
- [17] Systematic names of the compounds; (**9**): 4',4',6',6'-Tetrapyrrolidino-*spiro*{1,3,2-[1,2-ethane dioxy bis(2-phenylamino) phosphorine-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5] [1,3,5,2,4,6]-triazatriphosphorine]}, (**10**):4',4',6',6'-Tetrapyrrolidino-*spiro*{1,3,2-[1,3-propane dioxy bis(2-phenylamino) phosphorine-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5] [1,3,5,2,4,6]-triazatriphosphorine]}, (**11**):4',4',6',6'-Tetrapyrrolidino-*spiro*{1,3,2-[3-oxa-1,5-pentanedioxy bis(2-phenylamino) phosphorine-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5] [1,3,5,2,4,6]-triazatriphosphorine]} and (**12**):4',4',6',6'-Tetrapyrrolidino-*spiro*{1,3,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino) phosphorine-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5] = [1,3,5,2,4,6]-triazatriphosphorine]}.
- [18] N. Çaylak, T. Hökelek, S. Bilge, Ş. Demiriz, B. Özgüç, Z. Kılıç, Anal. Sci. (in press).
- [19] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 565.
- [21] International Tables for X-Ray Crystallography, vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (Present Distributor Kluwer Academic Publisher, Dordrecht) (1974).
- [22] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, Acta Cryst. A24 (1968) 351.
- [23] A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, Z. Kılıç, T. Hökelek, N. Gündüz, M. Yıldız, Heteroat. Chem. 7 (1996) 249.
- [24] R.A. Shaw, Phosphorus Sulfur Silicon 28 (1986) 99.
- [25] E.G. Finer, R.K. Harris, M.R. Bond, R. Keat, R.A. Shaw, J. Mol. Spectrosc. 33 (1970) 72.
- [26] R.A. Shaw, Phosphorus Sulfur Silicon 45 (1989) 103.
- [27] V. Vicente, A. Fruchier, H.J. Cristau, Magn. Reson. Chem. 41 (2003) 183.
- [28] D. Cremer, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1354.
- [29] H.J. Goodwin, K. Henrick, L.F. Lindoy, M. McPartlin, P.A. Tasker, Inorg. Chem. 21 (1982) 3261.
- [30] T. Hökelek, N. Akduran, S. Bilge, Z. Kılıç, Anal. Sci. 17 (2001) 801.
- [31] G.J. Bullen, J. Chem. Soc. A (1971) 1450.



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Molecular Structure 753 (2005) 89–96

Journal of
MOLECULAR
STRUCTURE

www.elsevier.com/locate/molstruc

Phosphorus-nitrogen compounds: New *spiro*-cyclic phosphazene derivatives. Structure of 4',4',6',6'-tetrachloro-3,4-dihydro-3-(3-methylpyridin-2-yl)-*spiro*-[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)]. Part XII

Hakan Dal^a, Serap Safran^b, Yasemin Süzen^a, Tuncer Hökelek^b, Zeynel Kılıç^{c,*}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of science, Anadolu University, 26470 Yenibağlar, Eskişehir, Turkey

^bDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey

^cDepartment of Chemistry, Faculty of science, Ankara University, 06100 Tandoğan, Ankara, Turkey

Received 11 April 2005; revised 20 May 2005; accepted 23 May 2005

Abstract

The condensation reactions of {*N*-[(2-hydroxyphenylmethyl)amino]-methylpyridines (5–8) with trimer, N₃P₃Cl₆, have been afforded partially substituted novel *spiro*-cyclic phosphazene derivatives (9–12) (Scheme 1). Compounds (9–12) have been characterized by elemental analyses, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, HETCOR, and MS. The structure of the *spiro*-cyclic phosphazene (9) has been examined crystallographically. It crystallizes in the P2₁/n space group with a = 10.7906(10) Å, b = 8.5625(17) Å, c = 21.187(5) Å, β = 91.298(12)°, V = 1957.1(6) Å³, Z = 4 and D_x = 1.660 g cm⁻³. The structure consists of a non-planar phosphazene ring with a bulky methylpyridinyl and a benzo-fused *spiro*-cyclic side group. The six-membered *spiro*-cyclic ring has a twist-boat conformation.

© 2005 Published by Elsevier B.V.

Keywords: *spiro*-Phosphazenes; Crystal structure of phosphazenes; Partially substituted phosphazenes; Spectroscopic studies of phosphazenes

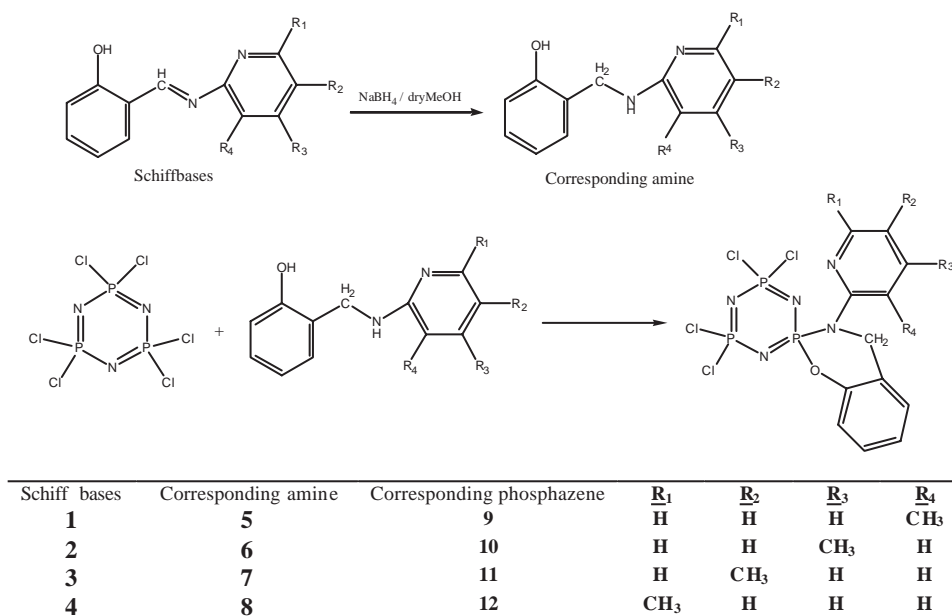
1. Introduction

In the last four decades, phosphazene derivatives have been focussed attention of considerable interest for a number of reasons: (i) the general preparative chemistry of a structurally relative simple trinuclear compound with the phosphorous nuclei in different chemical environments; (ii) for producing inorganic polymers with different organic and inorganic side groups [1]; (iii) for the investigation of the stereogenic properties of phosphazenes [2,3] and the further design of the highly selective anticancer [4], antibacterial [5] and anti-HIV [6] agents. On the other hand, they have also found applications in producing non-burning textile fibers, advanced elastomers [7,8],

rechargeable lithium batteries [9,10], and besides their multidimensional use as biomedical materials [11].

In recent years, we are currently investigating the chemistry of bulky bifunctional reagents with trimeric phosphazene, N₃P₃Cl₆ [12,13]. The condensation reactions of bifunctional reagents, such as methylenebis(4-nitrophenol) [14,15], N₂O_x (x = 2,3) donor type aminopodands and diazacrown ethers [12,13,16], with cyclotriphosphazene, N₃P₃Cl₆, can give rise to several structural architectures: *spiro*, *ansa*, *spiro-ansa*, *bino* and open chain. For example, the reaction of methylenebis(4-nitrophenol) and bifunctional aminopodands with N₃P₃Cl₆, gave *spiro*-, *ansa*-, *spiro-ansa*-, in which *ansa* derivative is the major product, and *spiro*-, *ansa*-, *bino* derivatives, in which *spiro*- derivatives are by far the major product, respectively, [14,15,17]. While the *spiro*-products have been isolated from the reaction of diazacrown ethers with N₃P₃Cl₆ [12,13]. It is shown that, the distribution of products may be depend on the solvent polarity [17]. On the other hand, there have also been appeared some nice papers

* Corresponding author. Tel.: +90 3122126720; fax: +90 3122232395.
E-mail address: zkilic@science.ankara.edu.tr (Z. Kılıç).



Scheme 1.

in the literature about the reactions of bifunctional reagents with fluoro and chloro phosphazenes [18–20], and it is reported that in these reactions *ansa*-, *spiro*-, *ansa-spiro*- and *bisansa*-substituted fluorinated cyclophosphazenes have been obtained. It was claimed that the *ansa*-derivatives readily transformed to the *spiro*-compounds in the presence of fluorinated or non-fluorinated bases, while the analogous tetrachloro *ansa*-skeletons had not been transformed [21,22].

In the present work, the reaction of bulky aminophenols, {*N*-[(2-hydroxyphenylmethyl)-amino]-methylpyridines (5–8), which are obtained from the reduction of the corresponding Schiff bases (1–4), with N₃P₃Cl₆ were investigated and four isomeric *spiro*-phosphazene derivatives (9–12) have been isolated (Scheme 1). The structures of compounds (9–12) are determined by elemental analyses, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, HETCOR, FTIR and MS spectral data. The salient features of spectral data of these compounds have been discussed. The crystal structure of compound (9) was confirmed by single-crystal X-ray diffraction techniques.

2. Experimental

2.1. Reagents and techniques

Hexachlorocyclotriphosphazatriene, N₃P₃Cl₆, was purchased from Aldrich and recrystallised from dry hexane followed by sublimation twice before use. 2-Hydroxybenzaldehyde, aminopyridines and sodium borohydride were purchased from Fluka and used directly. Tetrahydrofuran, *n*-hexane and benzene were distilled from calcium hydroxide. All experimental manipulations were

carried out under argon atmosphere. The solvents, benzene and dichloromethane, were dried by standard methods prior to use and kept under argon atmosphere. Melting points were measured on a Gallenkamp apparatus using a capillary tube. Melting points are uncorrected. ¹H-, ¹³C-, and ³¹P-NMR spectra were obtained on a Bruker DPX FT-NMR (400 MHz) spectrometer (SiMe₄, as internal standard and 85% H₃PO₄ as an external standard). FTIR spectra were recorded on a Jasco 300E FTIR spectrometer in KBr discs and were reported in cm⁻¹ units. Microanalyses were carried out by the microanalytical service of TÜBİTAK-ATATL Ankara (Turkey). Electrospray ionization mass spectrometric (ESI-MS) analyses were performed on the AGILEND 1100 MSD spectrometer.

2.2. Synthetic procedures

2-[(1*E*)-2-aza-2-(4-methyl(2-pyridyl)ethenyl]benzen-1-ol (2) and 2-[(1*E*)-2-aza-2-(6-methyl(2-pyridyl)ethenyl]benzen-1-ol (4) have been prepared according to the published procedure [23], m.p. 101 °C [lit. m.p. 86–87 °C] and m.p. 105 °C [lit. m.p. 98 °C], respectively. 2-[(1*E*)-2-aza-2-(3-methyl(2-pyridyl)ethenyl]benzen-1-ol (1) and 2-[(1*E*)-2-aza-2-(5-methyl(2-pyridyl)ethenyl]benzen-1-ol (3) have been obtained using a method in which salicylaldehyde and appropriate methyl-2-aminopyridines are refluxed in MeOH (50 mL), m.p. 89 °C for 1 and m.p. 69 °C for 3.

(*N*-[(2-Hydroxyphenylmethyl)amino]-3-methylpyridine) (5): 2-[(1*E*)-2-aza-2-(6-methyl(2-pyridyl)ethenyl]benzen-1-ol (1) (6.36 g, 30.0 mmol) in MeOH (50 mL) was refluxed for 1 h and then equimolar amount of sodium borohydride (1.13 g, 30.0 mmol) were partially added. The reduction was completed after 2 h. Then the solvent was evaporated in

reduced pressure. The residue was dissolved in dichloromethane and washed with water. Compound (**5**) was crystallized from chloroform/n-hexane (1:1), yield 5.45 g, 85 %, m.p. 98 °C.

(*N*-[(2-Hydroxyphenylmethyl)amino]-4-methylpyridine) (**6**), (*N*-[(2-hydroxyphenylmethyl)amino]-5-methylpyridine) (**7**) and (*N*-[(2-hydroxyphenylmethyl)amino]-6-methylpyridine) (**8**): The work-up procedures of these compounds are as in compound (**5**); yields 5.13 g, 80 %, m.p. 133 °C; 3.85 g, 60 %, m.p. 141 °C and 4.75 g, 74 %, m.p. 111 °C, respectively.

4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(3-methylpyridin-2-yl)spiro-[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-cyclotriphosphazene)] (**9**): *N*-[(2-Hydroxyphenylmethyl)amino]-6-methylpyridine (1.29 g, 6.06 mmol) in benzene (100 mL) and triethylamine (2.53 mL, 18.18 mmol) were slowly added to the solution of trimer (2.10 g, 6.06 mmol) in benzene (40 mL). It was stirred and refluxed with argon being passed over the reaction mixture, at -15 °C. After 1 h, the mixture was allowed to come to an ambient temperature. Then, the precipitated salts were filtered off and the solvent was evaporated under reduced pressure. The compound (**9**) was crystallized from dichloromethane/n-hexane (1:1), yield 1.84 g, 58 %, m.p. 158 °C, R_f=0.54 [CH₂Cl₂/n-hexane (3:1)], anal. calc. for C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃: C 31.93, H 2.47, N 14.32; found: C 32.31, H 2.61, N 13.96.

4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(4-methylpyridine-2-yl)spiro-[1,3,2-benzoxazaphosph-hinine-2,2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)] (**10**): *N*-[(2-Hydroxyphenylmethyl)amino]-4-methylpyridine (0.59 g, 2.76 mmol) in acetonitrile (100 mL) was slowly added to triethylamine (1.20 mL, 8.28 mmol) with argon being passed over the reaction mixture at -15 °C. After 1 h, the mixture was allowed to come to an ambient temperature, and trimer (0.96 g, 2.76 mmol) in acetonitrile (40 mL) was added to this mixture by stirring. The mixture was refluxed for 2 h continuously. Then, the precipitated salts were filtered off and the solvent was evaporated under reduced pressure. It was crystallized from dichloromethane/n-hexane (1:1), yield 0.73 g, 51%, m.p. 239 °C, R_f=0.60 [CH₂Cl₂/n-hexane (3:1)], anal. calc. for C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃: C 31.93, H 2.47, N 14.32; found: C 32.28, H 2.67, N 13.98. EI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r %): *m/z* 488 ([M+H]⁺, 10)

4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(5-methylpyridin-2-yl)spiro-[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2, 2'-(2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-cyclotriphosphazene)] (**11**) and 4',4',6',6'-tetrachloro-3,4-dihydro-3-(6-methyl-pyridin-2-yl)spiro-[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2, 2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosph-hazene)] (**12**): The work-up procedures were as in compound (**9**). They were crystallized from dichloromethane/n-hexane (1:1), yield 0.49 g, 53%, m.p. 208 °C, R_f=0.71 [THF/CH₂Cl₂/n-hexane (2:1:1)], anal. calc. for C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃: C 31.93, H 2.47, N 14.32; found: C 32.33, H 2.66, N 13.90. EI-MS (fragments based on ³⁵Cl, I_r %): *m/z* 488 ([M+H]⁺, 10) for (**11**) and yield 5.58 g, 60%, m.p. 202 °C, R_f=0.72 [CH₂Cl₂/n-hexane (2:1)], anal. calc. for C₁₃H₁₂Cl₄N₅OP₃:

C 31.93, H 2.47, N 14.32; found: C 32.57, H 2.39, N 14.12 for (**12**).

2.3. Crystallography

The suitable crystals of compound (**9**) for X-ray analysis were obtained by recrystallisation from dichloromethane/n-hexane (1:1) mixture. Experimental data, methods and procedures used to elucidate the structure and other related parameters are given in Table 1. An empirical absorption correction based on a series of psi-scans was applied [24]. The structure was solved by direct methods, SHELXS-97 [25]. Since the difference synthesis did not clarify the positions of H atoms, they were placed in calculated positions at

Table 1
Experimental data

Compound	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₄ N ₅ OP ₃
Colour/shape	colourless/rod shaped
For. wt.	488.99
Space group	P 21/n
Temperature (K)	296(2)
Cell constants	<i>a</i> = 10.7906(10) Å, <i>b</i> = 8.5625(17) Å, <i>c</i> = 21.187(5) Å, β = 91.298(12)°
Cell volume (Å ³)	1957.1(6)
Formula units/unit cell	4
<i>D</i> _{calc} (Mg m ⁻³)	1.660
<i>μ</i> _{calc} (mm ⁻¹)	7.960
Diffractionmeter/scan	Enraf-Nonius CAD-4/w-2θ
Radiation used, graphite monochromator	Cu Kα (λ = 1.54180 Å)
Max. crystal dimen. (mm)	0.35 × 0.15 × 0.15
Standard reflections	3
Decay of standards (%)	< 1
Reflections measured	4168
θ _{max} (°)	74.25
Range of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 < <i>h</i> < 13; 0 < <i>k</i> < 10; -26 < <i>l</i> < 0
Number of reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2746
Corrections applied	Lorentz-polarization
Computer programs	SHELXS-97 [25], SHELXL-97 [25], ORTEP-3 [26]
Source of atomic scattering factors	Int. Table for X-Ray Cryst. Vol. IV, 1974 [27]
Structure solution	Direct methods
Treatment of hydrogen atoms	Geometric calculation
No. of parameters var	236
GOF	1.021
<i>R</i> = <i>F</i> _o - <i>F</i> _c / <i>F</i> _o	0.0642
<i>R</i> _w	0.1641
<i>R</i> _{int}	0.0941
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.819
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.631
CCDC number ^a	268227

^a Supplementary crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC deposition number 268227). These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 EZ, UK; fax: +44(1223)336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

distances of 0.93 (CH), 0.97 (CH₂) and 0.96 Å (CH₃), and allowed to ride on their attached atoms.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and spectroscopic studies

All Schiff bases (1–4) have been prepared from the reactions of appropriate substituted 2-aminopyridines with salicylaldehyde in MeOH. The Schiff bases were reduced by NaBH₄ in methanol. The reactions of N₃P₃Cl₆ with the equimolar amounts of bulky corresponding amines (5–8) in benzene (in MeCN for 10) in the presence of NEt₃ afford partially substituted phosphazene derivatives (9–12). Although a number of reactions of primary and secondary amines and phenols with N₃P₃Cl₆ have been investigated [28,29], studies of the reactions of N₃P₃Cl₆ with bulky aminophenols, which are bifunctional ligands, are highly limited [13]. The reactions of bulky aminophenols (5–8) with N₃P₃Cl₆ in benzene and acetonitrile (for compound 10) afford dominantly the *spiro*-architectures [yields: 58% for (9), 51% for (10), 53% for (11) and 60% for (12)] as in the reactions of diazacrown ethers with N₃P₃Cl₆ [12,13], in contrast to the several expectations of phosphazene derivatives (e.g. *spiro*, *ansa*, *spiro-ansa*, *bino* and open chain products) [14,15,17]. The ESI-MS spectra of compounds (9–12) show the protonated [M+H]⁺ and deprotonated [M–H]⁺ molecular ion peaks. The elemental analyses results are in agreement with the proposed structures.

Selected FT-IR frequencies of various diagnostic bands for the compounds (5–12) are given in Table 2. In the FT-IR spectra of the compounds characteristic $\nu_{\text{N-H}}$ and $\nu_{\text{C-H}}$ stretching bands are observed between 3391–3313 cm⁻¹ for (5–8) and 3069–3033 cm⁻¹ for (5–12). The absorption bands assignable to the stretching of the –P=N- and P-Cl bonds for compounds (9–12) were observed at frequency ranges of [(1159–1247) and (517–578)] cm⁻¹. These data are in accordance with the reported values for phosphazene derivatives [16].

The proton decoupled ³¹P-NMR spectral data of spiro-phosphazenes (9–12) are given in Table 3. ³¹P-NMR spectra

were critical for monitoring the degree to which the chlorine atoms in hexachlorocyclotriphosphazene had been substituted with bulky *spiro*-cyclic *N*-methyl pyridine groups. ³¹P-NMR spectra show AX₂ spin systems. According to the pattern of proton coupled ³¹P-NMR spectra of compounds (9–12), it is concluded that the only *spiro*-architectures are possible. The chemical shifts are highly sensitive to the changes in the exocyclic NPN angles [30,31], thus the small variations in the angles can deviate chemical shifts, significantly as observed in the compounds (9–12) (Table 3). However, it seems that the δP_{spiro} values depend on the positions of the CH₃ group, in these compounds.

The ¹H- and ¹³C-NMR data are listed in Table 3. HETCOR-NMR experiments of these compounds (9–12) are very useful for the assignments of the chemical shifts of all the protons and carbons. As an example, only the HETCOR spectrum of compound (12) is depicted in Fig. 1. The Ar-CH₂-N- protons are observed between $\delta = 4.79$ –5.02 ppm as doublets, in which those have three bond-coupling constants, \sim ca. ³J_{PH} = 12.9 Hz.

All of the possible carbon peaks are observed from the ¹³C NMR spectral data, as expected. The four bond coupling constants, ⁴J_{PC}, of Ar-CH₂-N are found \sim ca. 6.5 Hz. It is interesting that the two bond coupling constants, ²J_{PC}, of C5 carbons of all the compounds are observed between 7.4 and 7.8 Hz, which are larger than those of the C7 carbons.

3.2. Crystal studies

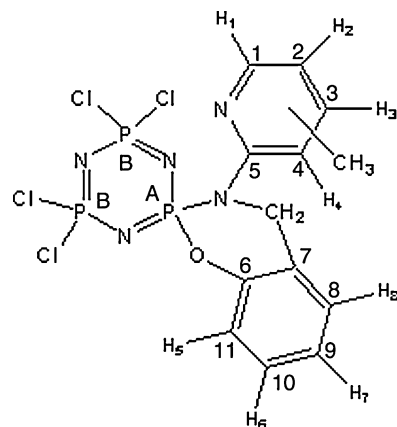
The molecular structure of compound (9) along with the atom-numbering scheme is depicted in Fig. 2(a). It consists of a trimeric phosphazene ring with *spiro*-cyclic bulky NO and *N*-3-methylpyridine substituents. The phosphazene, A(P1/N1/P2/N2/P3/N3), ring is not planar having a total puckering amplitude, Q_T of 0.503(15) Å [32] and a flattened boat form [Fig. 2(b); $\phi_2 = 125.9(1.2)^\circ$ and $\theta_2 = 59.0(3)^\circ$]. Ring A has a pseudo-mirror plane passing through atoms N1 and P3, as can be deduced from the torsion angles (Table 4). Atoms N1, N2 and N3 are displaced from the plane through the P atoms by –0.030(4), 0.103(4) and 0.131(3) Å, respectively. The six-membered ring B(P3/N4/C7/C8/C13/O1) has a total puckering amplitude of 0.616(4) Å [32] and a twist-boat form $\phi_2 = -157.6(4)^\circ$ and $\theta_2 = 104.7(5)^\circ$.

Table 2
Selected IR bands

Compound	ν (N–H)	ν (C–H) arom	ν (C–H) alip	ν (C=C)	ν (P=N)	ν (P–Cl)
5	3391 vs	3056 m	2923;2851 s	1613 vs	–	–
6	3313 vs	3058 m	2919;2867 m	1585 vs	–	–
7	3343 vs	3033 m	2915;2863 m	1581 s	–	–
8	3331 vs	3034 m	2923;2881 s	1589 s	–	–
9	–	3063 m	2912;2854	1582 vs	1186–1214	520;577
10	–	3065 m	2869;2921	1606	1173–1247	520;574
11	–	3036 m	2851;2920	1604	1185–1244	519;578
12	–	3069 m	2922;2957	1602	1159–1247	517;572

Abbreviations: s strong; m medium; v very.

Table 3

³¹P-, ¹H- and ¹³C-NMR spectral data in CDCl₃

Compound	δ (A)	δ (B)	² J _{PNP}	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7,8	CH ₂	CH ₃	
9	5.15 (t)	26.32 (d)	57.3	8.33(d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =4.3	7.3 (t,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =6.6	7.60(d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.6	–	7.13–7.28	7.13–7.28	7.13–7.28	4.70(d,2H) ² <i>J</i> _{PNCH} =16.9	2.31(1H)	
10	2.76 (t)	27.15 (d)	61.5	8.42 (d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =5.1	7.05 (d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =5.1	–	6.97 (d,1H)	7.42(dd,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.4	7.48(t,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =4.6	7.39–7.62(m,2H)	5.02(d,2H) ² <i>J</i> _{PNCH} =12.8	2.61(1H)	
11	2.67 (t)	27.09 (d)	61.7	8.01(1H)	–	7.34(d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =8.4	6.65(d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =8.5	7.02(dd,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.4	7.18(t,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.9	7.07–7.09(m,2H)	4.58(d,2H) ² <i>J</i> _{PNCH} =12.9	2.11(1H)	
12	1.66 (t)	25.27 (d)	62.6	–	6.88 (d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.5	7.62 (t,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =8.1	6.75(d,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =8.3	7.21(dd,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.4	7.40(t,1H) ³ <i>J</i> _{HH} =7.8	7.24–7.26(m,2H)	4.79(d,2H) ² <i>J</i> _{PNCH} =12.9	2.60(1H)	
Compound	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	CH ₂	CH ₃
9	148.5	117.5	138.6	–	124.6	151.4 ² <i>J</i> _{PC} = 4.1	–	118.8 ⁴ <i>J</i> _{PC} = 6.8	127.6	129.8	126.3	43.0	21.8
10	147.6	119.4	150.5	109.6 ³ <i>J</i> _{PC} =6.3	124.7 ³ <i>J</i> _{PC} =7.8	150.5 ² <i>J</i> _{PC} =4.3	149.4 ³ <i>J</i> _{PC} =8.1	119.6 ⁴ <i>J</i> _{PC} =6.5	127.2	130.1	125.5	47.5	22.5
11	148.1	127.4	139.5	108.4 ³ <i>J</i> _{PC} =6.1	124.7 ³ <i>J</i> _{PC} =7.6	153.0 ² <i>J</i> _{PC} =4.3	149.4 ³ <i>J</i> _{PC} =8.3	119.7 ⁴ <i>J</i> _{PC} =6.4	127.2	130.1	125.5	47.6	19.4
12	157.6	117.9	138.4	106.0 ³ <i>J</i> _{PC} =8.9	124.8 ³ <i>J</i> _{PC} =7.4	154.6 ² <i>J</i> _{PC} =4.2	149.1 ³ <i>J</i> _{PC} =8.2	119.1 ⁴ <i>J</i> _{PC} =6.4	126.8	129.7	125.1	47.7	22.0

Chemical shifts (δ) are reported in ppm. d: doublet; dd: doublet of doublet, t: triplet; m: multiplet. *J* values are reported in Hz.

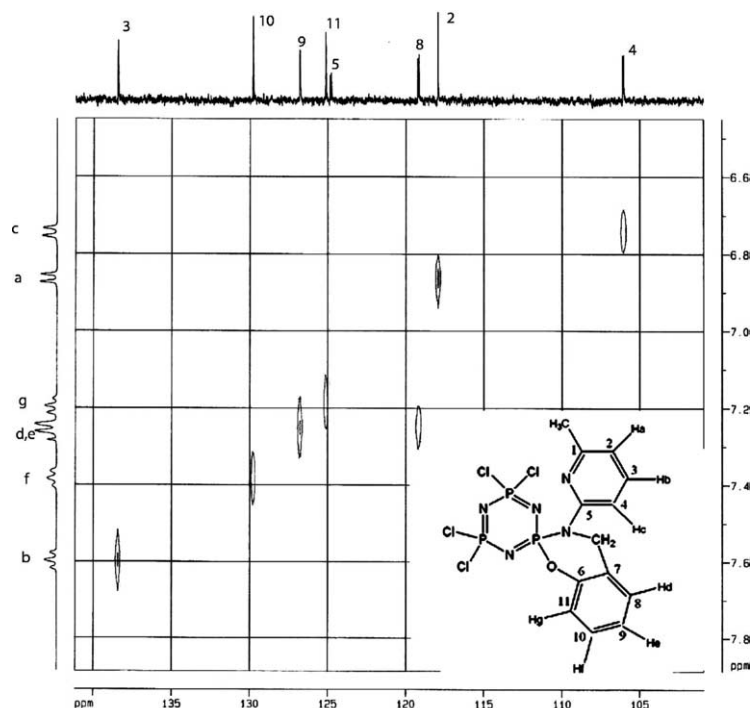


Fig. 1. The HETCOR spectrum resulted from long range ^1H - ^{13}C connectivities on compound (12).

The average P–N bond length in ring (A) is 1.578(4) Å, which is shorter than the exocyclic P3–N4 [1.660(3) Å] bond. The P–N bond lengths are in the range 1.564(3)–1.597(4) Å and have an irregular variation on the distance from atom P3 in the ring, such that P3–N2 > P3–N3 > P2–N1 > P1–N1 \approx P2–N2 > P1–N3 (Table 4). The P–N bond angles and the deviation of ring A from planarity seems to agree with the postulated ‘island delocalization’ model for phosphazenes [33,34]. It has already been shown that simple cyclotriphosphazenes with ‘island delocalization’ have a highly polarized structures, close to a zwitterion form [35,36]. Zwitterion form means that endocyclic P–N bonds of phosphazene ring are very polar in character, P^+-N^- , indicating that charges on P and N atoms are separated and caused shortening of P–N bonds. The *spiro*-cyclic substituent provides an additional force to create the postulated zwitterionic form. The sum of the bond angles around atom N4 [357.8(3)°] shows that the N4 atom has a nearly planar geometry.

In ring (A), the endocyclic N2–P3–N3 [116.6(2)°] angle is smaller than, and the exocyclic O1–P3–N4 [100.3(2)°] angle is nearly the same as those of the ‘standard’ compound $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ [37]; these values are in agreement with electron donation and withdrawal by the substituents in compound (9). In $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, the corresponding angles are 118.3(2), 118.5(3) and 101.2(1), 101.6(1)°, respectively. The P2–N2–P3 and P3–N3–P1 bond lengths in compound (9) are 120.5(2) and 121.8(2)°, respectively, while the P1–N1–P2 angle [119.8(2)°] is decreased as a result of electron donation and withdrawal by the N_3P_3 ring. These values are comparable to the mean value reported for $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, *viz.*

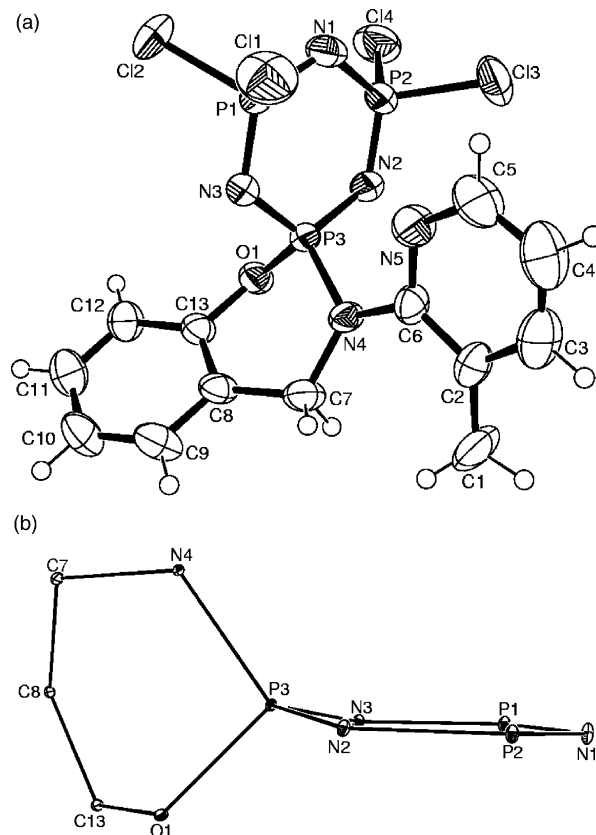


Fig. 2. (a) An ORTEP-3 [26] drawing of compound (9) with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. (b) The conformation of the phosphazene ring in compound (9).

Table 4
The bond lengths (Å) and bond angles (°) with torsion angles (°) for (9)

P1–N1	1.571(4)
P1–N3	1.564(3)
P1–C11	2.001(2)
P1–C12	1.991(2)
P2–N1	1.580(4)
P2–N2	1.569(3)
P2–C13	1.997(2)
P2–C14	2.000(2)
P3–N2	1.597(4)
P3–N3	1.589(4)
P3–N4	1.660(3)
P3–O1	1.586(3)
O–C13	1.404(5)
N4–C6	1.417(5)
N4–C7	1.481(5)
C7–C8	1.502(6)
C2–C6–N4	124.2(4)
C6–N4–C7	121.0(3)
C6–N4–P3	117.2(3)
C7–N4–P3	119.6(3)
C8–C13–O1	117.1(3)
C13–C8–C7	119.5(4)
C13–O1–P3	114.7(3)
C12–P1–C11	100.5(9)
C13–P2–C14	100.7(8)
N1–P1–C11	108.3(2)
N1–P1–C12	107.4(2)
N1–P2–C13	108.4(2)
N1–P2–C14	108.1(2)
N2–P2–C13	109.4(2)
N2–P2–C14	108.2(2)
N2–P2–N1	120.3(2)
N2–P3–N4	112.3(2)
N3–P1–C11	110.9(2)
N3–P1–C12	108.7(1)
N3–P1–N1	119.3(2)
N3–P3–N2	116.6(2)
N3–P3–N4	113.9(2)
N4–C7–C8	114.1(3)
N5–C5–C4	122.9(6)
N5–C6–C2	123.1(4)
N5–C6–N4	112.5(4)
O1–P3–N2	105.2(2)
O1–P3–N3	106.6(2)
O1–P3–N4	100.3(2)
P1–N1–P2	119.8(2)
P2–N2–P3	120.5(2)
P1–N3–P3	121.8(2)
C7–N4–C6–N5	–145.1(4)
C7–N4–C6–C2	38.5(7)
C12–C13–C8–C7	177.0(5)
N1–P2–N2–P3	–7.5(4)
N1–P1–N3–P3	10.0(4)
N2–P3–O1–C13	178.1(3)
N2–P3–N4–C6	58.2(4)
N2–P3–N4–C7	–138.4(4)
N2–P3–N3–P1	–15.2(4)
N2–P2–N1–P1	1.8(5)
N3–P3–O1–C13	–57.5(3)
N3–P3–N2–P2	13.7(3)
N3–P3–N4–C6	–77.2(4)
N3–P3–N4–C7	86.3(4)
N3–P1–N1–P2	–3.0(5)
N4–P3–O1–C13	61.4(3)

Table 4 (continued)

N4–P3–N2–P2	–120.3(3)
N4–C7–C8–C9	–146.7(5)
N4–C7–C8–C13	34.8(6)
N4–P3–N3–P1	118.2(3)
O1–C13–C8–C9	179.0(4)
O1–P3–N2–P2	131.6(2)
O1–P3–N4–C6	169.4(3)
O1–P3–N4–C7	–27.2(4)
O1–C13–C8–C7	–2.4(6)
O1–P3–N3–P1	–132.2(3)
P3–O1–C13–C12	129.9(4)
P3–O1–C13–C8	–50.8(5)
P3–N4–C7–C8	–15.4(6)
P3–N4–C6–N5	18.1(5)
P3–N4–C6–C2	–158.3(4)

121.4(3)° [37]. The C6–N4–C7 [121.0(3)°] and N4–C6–C2 [124.2(4)°] angles are expanded due to the steric interaction between C1 and H7A [C1⋯H7a(C7) 2.757 Å] atoms.

Acknowledgements

The authors acknowledge Hacettepe University, Scientific Research Unit (grant No. 02 02 602 002) and Anadolu University, Commission of Scientific Research Projects (grant No. 031032).

References

- [1] A. Uslu, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1042.
- [2] S. Bešli, S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, G.Y. Çiftçi, S. Yeşilot, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2002) 4943.
- [3] S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, T.A. Mayer, R.A. Shaw, G. Yenilmez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 365.
- [4] H. Beak, Y. Cho, C.O. Lee, Y.S. Shon, *Anti Cancer Drugs* 11 (2000) 715.
- [5] V. Konar, Ö. Yılmaz, A.İ. Öztürk, S. Kırbağ, M. Arslan, *Bioorg. Chem.* 28 (2000) 214.
- [6] K. Brandt, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, I. Parwolik-Czomperlik, *Inorg. Chim. Acta* 322 (2001) 138.
- [7] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Printince-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [8] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, H.R. Allcock, *Solid State Ion.* 18 (1986) 258.
- [9] D.F. Shriver, G.C. Ferrington, *Chem. Eng. News* (1985) 45.
- [10] H.R. Allcock, R. Eric, L. Didier, A. Mireille, C. Jean-Pierre, *Macromolecule* 29 (1996) 1951.
- [11] H.R. Allcock, S. Kwon, *Macromolecule* 19 (1986) 1502.
- [12] S. Bilge, Z. Kılıç, N. Çaylak, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 139.
- [13] E.E. İltter, N. Çaylak, M. Işıklan, N. Asmafiliz, Z. Kılıç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 697 (2004) 119.
- [14] T. Hökelek, N. Akduran, M. Yıldız, H. Dal, Z. Kılıç, *Acta Cryst. C* 56 (2000) 90.
- [15] L. Öztürk, T. Hökelek, H. Dal, Z. Kılıç, *Acta Cryst. E* 58 (2001) 20.

- [16] S. Bilge, A. Natsagdorj, Ş. Demiriz, N. Çaylak, Z. Kılıç, T. Hökelek, *Helvetica Chim. Acta* 87 (2004) 2088.
- [17] M. Yıldız, Z. Kılıç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 510 (1999) 227.
- [18] V. Chandrasekhar, K.R. Justin Thomas, *Struct. Bonding* 81 (1993) 41.
- [19] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 193.
- [20] V. Chandrasekhar, V. Krishnan, *Adv. Inorg. Chem.* 53 (2002) 159.
- [21] K. Muralidharan, P. Venugopalan, A.J. Elias, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3176.
- [22] K. Muralidharan, A.J. Elias, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7535.
- [23] L.F. Capitan-Vallvey, F. Salinas, C. Jimenez, L. Cuadros, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1706.
- [24] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Cryst.* A24 (1968) 351.
- [25] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [26] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565.
- [27] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (Present Distributor Kluwer Academic Publisher, Dordrecht) (1974).
- [28] C.W. Allen, *Chem. Rev.* 91 (1991) 119.
- [29] R.H. Neilson, W.P. Neilson, *Chem. Rev.* 88 (1988) 541.
- [30] R.A. Shaw, *Phosphorus Silicon* 28 (1986) 99.
- [31] S. Bilge, B. Özgüç, Ş. Demiriz, H. İşler, M. Hayvalı, Z. Kılıç, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* 748 (2005) 101.
- [32] D. Cremer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.
- [33] M.J.S. Dewar, E.A.C. Lucken, M.A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* (1960) 2423.
- [34] M. Breza, *Polyhedron* 19 (2000) 389.
- [35] K.F. Ferris, P. Friedman, D.M.J. Friedrich, *Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 22 (1988) 207.
- [36] A. Steiner, S. Zacchini, P.I. Richards, *Coord. Chem. Rev.* 227 (2002) 193.
- [37] G.J. Bullen, *J. Chem. Soc. A* (1971) 1450.