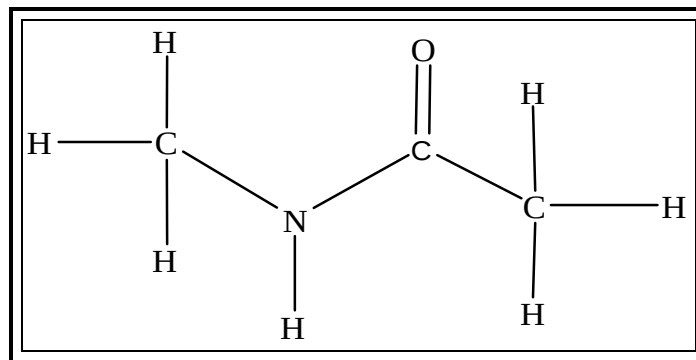


1.GİRİŞ

Kristallenmiş maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olduğundan, kristal yapı tayini büyük önem taşımaktadır. Kristal yapının belirlenmesinde en etkili yöntem, X-ışınları kırınım teknikleridir. Genel olarak X-ışınları kırınımı ile yapı araştırmalarında izlenen yol, kırınım desenlerinde mevcut Bragg yasalarının, açısal dağılımını ve şiddetlerinin ölçülmesini içerir. Bu şekilde elde edilen verilere çeşitli analitik metodlar uygulanarak, kristal içindeki atomların koordinatları, sıcaklık titreşimleri, elektron yoğunluk dağılımları, bağ uzunluk ve açıları belirlenebilmektedir. Kırınım yöntemi ile toplanan veriler ışığı altında, sırasıyla önce yapı çözümü ardından yapının arıtımı ile gerekli bilgiler elde edildi.

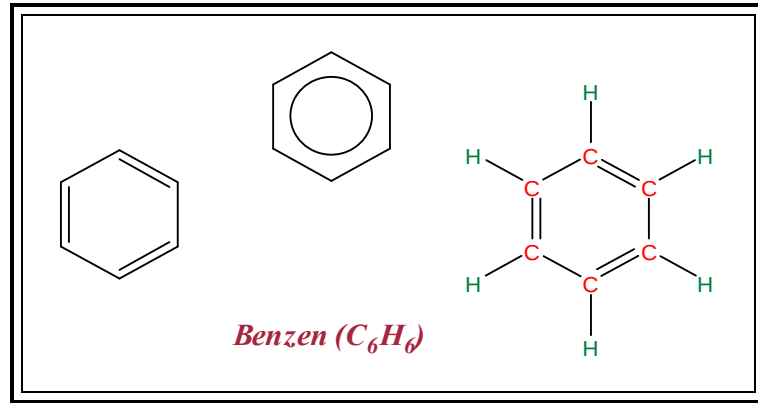
Bu tez çalışmasında, yapı analizlerini yaptığımız $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ (I), $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ (II), $C_{14}H_{12}N_4OS$ (III) ve $C_{13}H_{11}N_5OS$ (IV) tek kristalleri organik yapılı moleküllerdir. Organik yapılar genellikle karbon(C), azot(N), oksijen(O), kükürt(S) gibi atomların kovalent bağlar ile birbirine bağlanmaları ile oluşmuşlardır. Bu yapıların moleküllerinde birbirine bağlanmış atomlar düz zincir, halkalı veya kafes benzeri iskelet yapılar oluşturabilirler ve buna göre sınıflara ayrılırlar. Organik bileşiklerin tümü *alifatik bileşikler* ve *aromatik bileşikler* olarak iki ana sınıfa ayrılırlar.

1. Alifatik bileşikler, molekül yapılarında, çeşitli atomların birbirlerine kovalent bağlanarak oluşmuş düz veya dallanmış zincir şeklinde iskelet içeren organik bileşikler ve bunların türevleridirler.



Şekil 1.1. Alifatik bileşiklere bir örnek.

2. Aromatik bileşikler, kimyasal davranış bakımından benzene benzeyen ve aromatik karaktere sahip bileşikler olarak tanımlanabilir. Aromatik bileşiklerde, halkayı meydana getiren atomların tümü karbon ise *homoaromatik* bileşikler, karbondan farklı bir atom bulunduruyorsa bu atomlara heteroatom ve bileşiklerine de *aromatik* bileşikler denilmektedir.



Şekil 1.2. Benzen halkası.

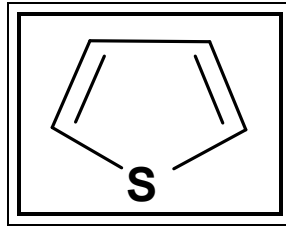
Genel olarak hem aromatik hem de alifatik birimler içeren bileşiklere arom-alifatik bileşikler ya da alifatik-aromatik bileşikler adı verilir. Aromatik bileşiklerin göstermiş olduğu karakterin kesin bir tanımı yoktur, fakat bazı deneysel gözlemlerle ortaya çıkan ve pek çoğu bir çok aromatik bileşik için ortak olan özellikler ile aromatik karaktere bir açıklama getirilebilir[1].

Bu özellikler ;

1. Düzlemsel olmalı,
2. Halkalı olmalı,
3. Konjuge π -elektron sistemine sahip olmalı,
4. $(4n+2)$ tane π -elektronu taşımalıdır($n=0, 1, 2, 3, \dots$).

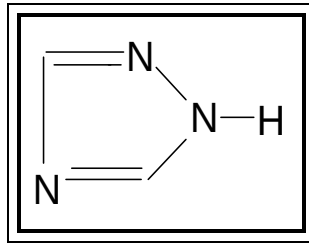
Yapı analizlerini yaptığımız tek kristaller ortak olarak tiyofen, 1,2,4-triazol ve Schiff baz gruplarını bulundurmaktadır. Kristallerin yapılarında bulunan tiyofen, benzen, fenol ve piridin halkaları aromatik özellik göstermektedirler.

- Beşli bir halkada tek bir heteroatom içeren bileşikler kükürt (S) atomu içeriyorsa bu halkanın adı **tiyofen** dir. Tiyofenler kaynama noktası 83 °C olan, benzen kokusunda bir sıvıdır ve taş kömürü katranında bulunmaktadır.



Şekil 1.3. Tiyofen halkası.

- Beşli halkada üç heteroatom bulunduran bileşiklere **triazol** denilmektedir. Bunlara azol denilmesinin sebebi heteroatomlardan en az birinin azot olmasıdır.



Şekil 1.4. 1,2,4-triazol halkası.

Tipik düzlemsel 6- π -elektronlu triazol sistemler ile 1,2,4-triazol ve türevleri bir çok heterosiklik sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar[2]. 1,2,4-triazol halkası ihtiva eden yapıların farmakolojik ve biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir [3]. Diğer taraftan Sulfanil-asetamitlerin de antimikrobial ve toksit etkileri bilinmektedir [4]. Sahip olduğu kimyasal önemin dışında 1,2,4 triazol çekirdeği ağrı kesici, anti-astimik, diüretik ve mantar önleyici, bakteri yokedicisi[5] etkinlikler gibi çeşitli tıbbi özellikler taşımaktadır[6].

- **Schiff bazı** olarak adlandırılan $-C=N-$ formundaki grup zayıf bazik özellikte olup renkli kristal yapılı bileşiklerdir. Kristal yapıda olmalarından dolayı belirli erime noktasına sahiptirler. Karbon-azot atomları arasındaki çift bağ ne kadar kararlı ise Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Çünkü, $-C=N-$ çift bağı, aromatik halka ile rezonansa girerek daha kararlı yapı meydana getirir[7].

Schiff bazları ile yapılan çalışmalar, 1869 yılında başlamış ve günümüze kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir. Bunlar kimyanın bir çok sahasında ve aynı zamanda, madeni yağlar ve ilaç sanayinde, tıpta, sanayide ve teknolojiye çok geniş kullanım alanları bulmaktadır[8]. Dünyada yapılan çalışmalar incelendiğinde, Schiff bazı ve bunların komplekslerinin son yıllarda ciddi boyutlarda çalışıldığı görülmektedir. Dünya literatürlerinde bu tip maddelerin biyolojik aktiviteler yönünden de önemli sonuçlara sahip özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Salisil aldehytlerden türetilen Schiff bazları, bazı geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturdıklarından koordinasyon kimyasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında oksijen bağlamaya yatkınlıklarından dolayı oksijen taşıyıcı olarak da kullanılırlar[9]. Schiff bazları boya endüstrisi ve biyolojik sistemlerde önemli bir yer tutmaktadır. Organizma için önemli α -aminoasitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, ayrıca bazı Schiff bazların ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, ve antimikrobiyal özellikleri nedeni ile çok geniş biyoaktiviteye sahiptirler [10].

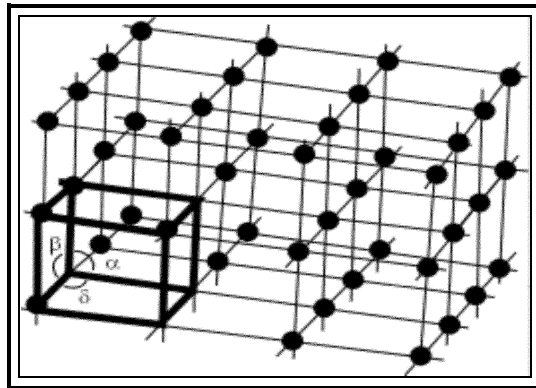
İncelenen yapıların tek kristalleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiş ve tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen tek kristallere ait X-ışını kırınım şiddetleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde kristalografi laboratuvarında STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır.

Tezde yer alan $C_{14}H_{12}N_4O_2S$, $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ ve $C_{13}H_{11}N_5OS$ tek kristalleri ile ilgili çalışmalar International Union of Crystallography Acta Crystallographica Section E' de yayınlandı ve ekler bölümünde sunuldu.

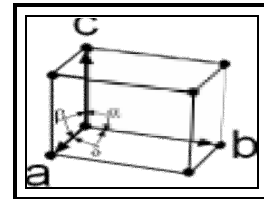
2. KRİSTAL YAPILAR

Bir kristal üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından meydana gelmiş bir katı olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte, bütün katılar kristal değildir; cam gibi bazıları amorfudur ve atomların herhangi bir muntazam iç düzenlenmesi mevcut değildir. Gerçekte bir amorf katı ile bir sıvı arasında esaslı bir fark yoktur ve birinciye çoğunlukla ‘aşırı soğumuş sıvı’ gözü ile bakılır. Kristaller üzerinde düşünürken genellikle kristali oluşturan atomların bir tür iskelet veya çatı üzerine kurulu sanal noktalar takımından oluştuğunu söylemek daha doğru olur.

Her takımındaki düzlemler birbirine paralel ve eşit aralıklı olmak üzere, uzayın üç takım düzlemle bölündüğünü düşünelim. Uzayın bu şekilde bölünmesiyle büyüklük, şekil ve kendi komşusuna nazaran yönelme bakımından birbiriyle aynı hücreler takımı üretilir. Her hücre bir paralel yüzeysidir, çünkü karşılıklı yüzeyler paraleldir ve her yüzey bir paralel kenardır. Uzayı bölen düzlemler birbirlerini bir doğrular takımı boyunca keserler (Şekil 2.1.) ve bu doğrular da tekrar birbirlerini yukarıda bahsettiğimiz noktalarda keserler. Bu şekilde meydana gelmiş bir noktalar takımının önemli bir özeliği vardır. Bu noktalar bir **nokta örgü** teşkil ederler ve bu örgü uzayda her noktası aynı civara sahip noktalar dizisi olarak tanımlanır. Bir kristalin simetrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşıyacak şekilde bölünebilecek en küçük parçasına **birim hücre** denilir. Örgünün bütün hücreleri aynı olduğuna göre, bunlardan herhangi birini, mesela Şekil 2.2. deki kalın çizgilerle belirtilmiş olanı birim hücre olarak seçebiliriz[11].



Şekil 2.1. Bir nokta örgü.

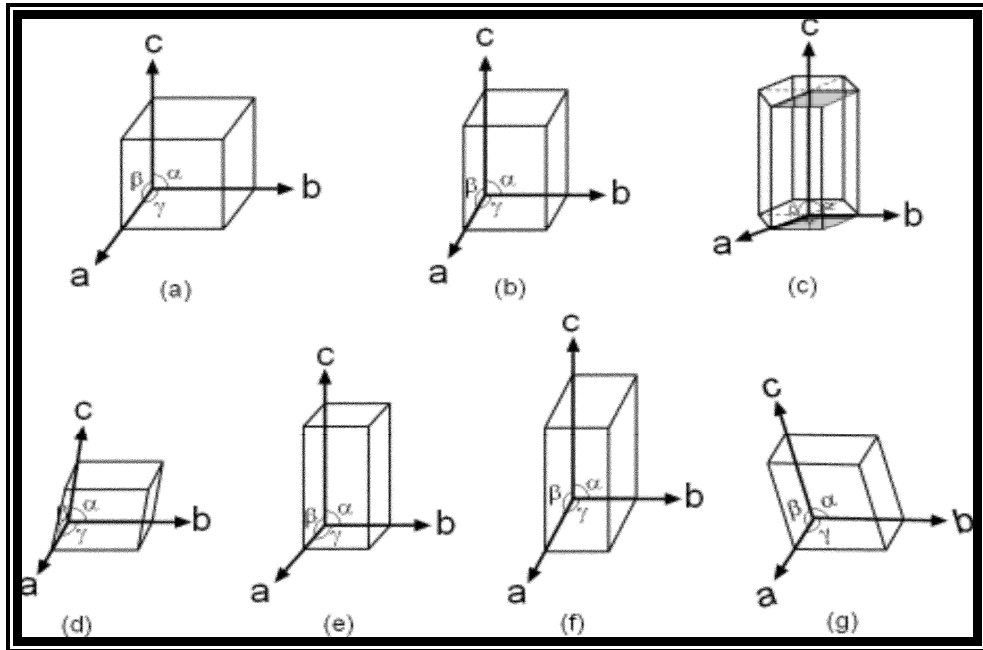


Şekil 2.2. Bir birim hücre.

Bir birim hücrenin büyüklüğü ve şekli orijin olarak alınan köşeden itibaren çizilen a , b ve c vektörleriyle ve aralarındaki açı (α , β , γ) ile de ifade edilebilir. Bu uzunluklar ve açılar birim hücrenin **örgü sabitleri** veya **örgü parametreleri** dir. a , b , c vektörleri yalnız birim hücreyi değil, bu vektörlerin ötelenmelerinin belirttiği bütün nokta örgüyü tarif eder. Başka şekilde söylersek, örgü içindeki bütün noktalar takımı, orijin olarak alınan örgü noktalarından a , b , c vektörlerinin tekrarlanan ötelenmeleriyle elde edilebilirler.

2.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Uzayı üç takım düzlemle bölünce, bu düzlemleri seçim şekline göre çeşitli şekilde birim hücreler elde edebiliriz. Eksen uzunlukları ve açılara özel değerler vererek farklı şekilde birim hücreler ve örgü noktaları hücre köşelerinde yerleşmiş bulunduğu göre farklı nokta örgüler elde edebiliriz. Şu sonuca varılır ki mümkün bütün nokta örgüleri içerebilmesi için yedi farklı hücreye ihtiyaç vardır. Bunlar bütün kristallerin konulabileceği yedi **kristal sistemi**' ne karşılık gelirler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kristal sistemler, a) Kübik, b) Tetragonal, c) Hekzagonal, d) Rombohedral, e) Ortorombik, f) Monoklinik, g) Triklirik.

Bu kristal sistemlerinden bahsetmek gerekirse;

(1) Kübik Sistem: Bu sistemdeki kristaller, üç tane birbirine eşit ve aynı zamanda dik konumlu eksenler birliğine sahiptir $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

(2) Hekzagonal Sistem: Bu sistem analitik geometride olduğu gibi, üç eksenli ifade edildiğinde $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ biçiminde bir eksenler birliği yazılabilir. Ancak kristalografide uygulanması daha kolay olduğu için dört eksen kullanılmaktadır. Bu durumda hekzagonal sistemin eksenler birliğini yatay bir düzlem içerisinde bulunan birbirine eşit ve birbirlerini 120° lik açılar altında kesen üç adet eksenle bunlara dik, eşit olmayan ve bunlardan büyük bir adet eksen oluşturur. $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

(3) Rombohedral Sistem : Bu sistemin birbirine eşit üç tane eksen (a_1 , a_2 , a_3) vardır. Bu eksenler birbirlerini eşit fakat 90° den farklı açılar altında keserler. Açısı ve eksenler ilişkisi $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3 \neq 90^\circ$ ve $a=b=c$ şeklindedir.

(4) Tetragonal Sistem: Birbirine dik, eşit iki tane (a ve b) ve bunlara dik, fakat eşit olmayan bir tane eksenden (c) oluşan eksenler birliğine sahiptir. $a=b \neq c$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

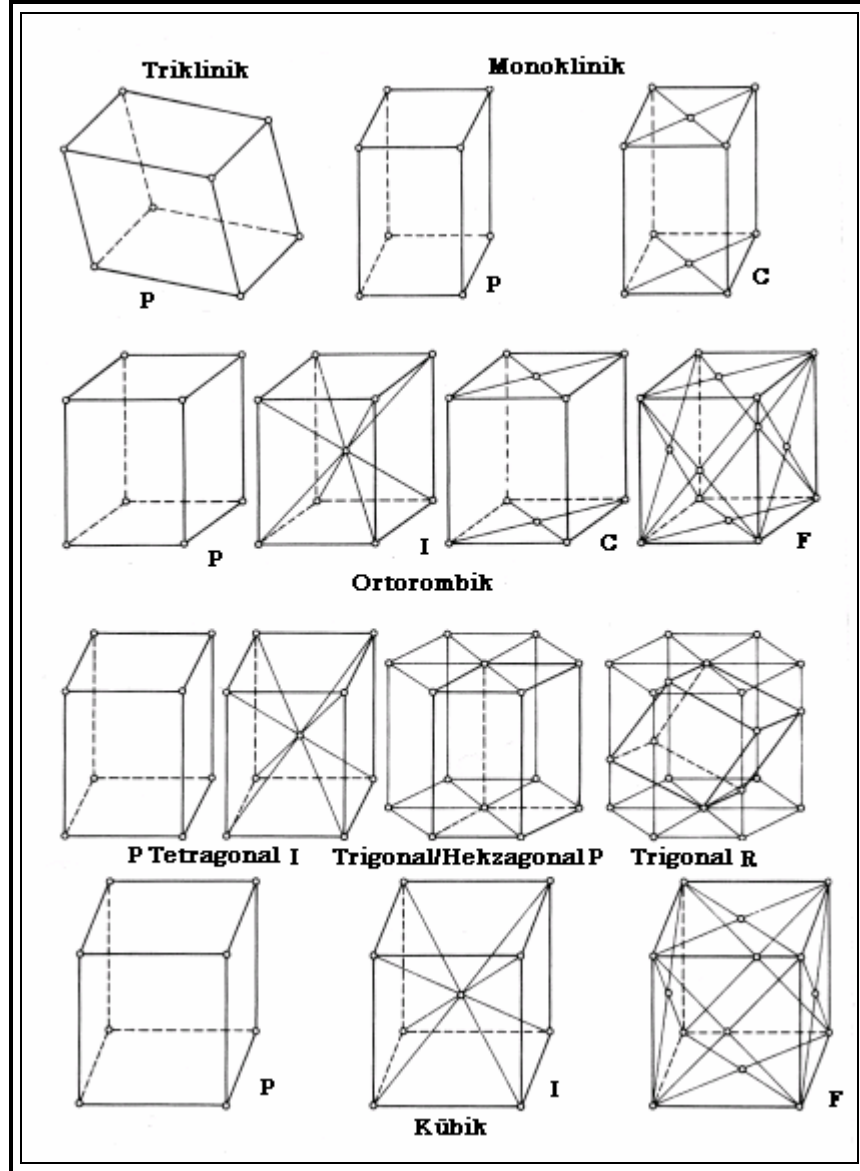
(5) Ortorombik Sistem: Bu sistemin eksenler birliğinde birbirine dik konumlu, fakat eşit olmayan üç tane eksen bulunur. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

(6) Monoklinik Sistem: Bu sistemin eksenler birliğinde birbirine eşit olmayan üç tane eksen mevcuttur. Bunlardan a ve c eksenleri birbirini eğik açı altında ($\beta \neq 90^\circ$) keserler, b eksen ise a ve c eksenlerine göre dik konumludur. $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.

(7) Triklirik Sistem: Bu sistemin eksenler birliğinde uzunlukları birbirinden farklı üç eksen vardır. Bu üç eksen birbirlerini dik olmayan açılar altında keserler. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ [11].

Yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin çeşitli simetri işlemleri sonucu kendini tekrar etmesi ile elde edilen örgülerin, Fransız Kristalograf Bravais 1848' de mümkün on dört nokta örgüden ibaret olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır.

Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına { *basit(P)*, *cisim merkezli(I)*, *yüz merkezli(F)*, *taban merkezli(C)* } göre çeşitlenir. On dört Bravais örgü Şekil 2.4. de gösterilmiştir.



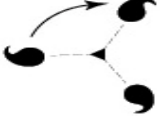
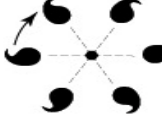
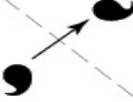
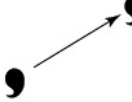
Şekil 2.4. Bravais Örgüleri.

2.2. Kristallerde Simetri

Bravais örgüleri ve onların üzerine inşa edilmiş olan kristaller farklı simetri özellikleri sunarlar. Bir cisim veya yapının simetrik olduğunu söyleyebilmemiz için bunları oluşturan kısımların, cisme bazı işlemler uygulandığında, kendisiyle çakışacak şekilde karşılık gelmesi gerekir. Bu işlemlere **simetri işlemleri** denir. Bir noktayı (atom veya molekül) kendisi ile çakıştıran simetri öğelerinin oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Öteleme dışındaki simetri öğeleri nokta grubunu oluşturur. Toplam 32 sınıf ya da nokta grubu vardır. Nokta grupları da uzay gruplarına ayrılır. Bir atom veya molekülü eşlenik noktalara taşıyan simetri öğelerinin oluşturduğu gruba uzay grubu denir. Nokta grubu ile öteleme simetri işleminin bileşimi uzay grubunu oluşturur. Toplam 230 çeşit uzay grubu vardır[12]. Bu simetriteri şu şekilde sıralayabiliriz.

- **Dönme Simetrisi** : Eğer bir cismin bir eksen etrafındaki $360^\circ/n$ kadarlık döndürülmesi cismi kendisi ile çakıştırıyorsa bu cismin n -katlı dönme simetrisi vardır deriz. Genel olarak döndürme eksenleri $n=1, 2, 3, 4$ veya 6 dönümlü olur. $n = 5$ ve $n > 6$ olma durumunda bu simetrilere sahip olan birim hücrelerin uzayı boşluklar bırakmadan doldurması mümkün değildir.
- **Yansıma Simetrisi** : Bu tür yinelenmelerde cisimler, gerçekte olmayan fakat sanal olarak varsaydığımız ve “ m ” ile gösterdiğimiz aynalardan yansıyarak kendilerini tekrar edebilirler.
- **Öteleme Simetrisi** : Bir kristal, bir vektörün tamsayı katlarınca ötelenirse değişmez kalabilir. Tanımı gereğince bütün kristaller ötelenme simetrisine sahiptir.
- **Noktaya Göre Simetri** : Cisimlerin bir simetri merkezine göre simetrisinin alınması ile gerçekleşen simetri işlemidir.

- **Yansıma-Ötelenme Simetrisi :** Cismin bir m düzlem aynasında yansıdıktan sonra öteleme hareketi ile oluşan simetri işlemidir. Sonra yine ilk bulunduğu tarafa yansıyarak öteleme işlemine devam eder.
- **Dönme-ötelenme simetrisi :** Cismin bir eksen etrafında önce dönme sonra eksene paralel olarak ötelenmesi ile oluşan simetri işlemidir. Bu simetri işlemi bir vidanın adımları boyunca ilerlemeye benzer.

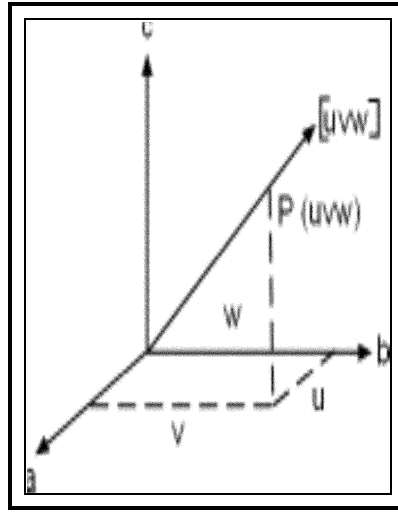
			
180° lik dönme (n=2)	120° lik dönme (n=3)	90° lik dönme (n=4)	60° lik dönme (n=6)
			
Yansıma simetrisi	Öteleme simetrisi	Noktaya göre simetri (inversiyon)	Yansıma-Ötelenme simetrisi

Şekil 2.5. Simetrilerin gösterimi.

2.3. Örgülerin Kesirsel Özellikleri ve Miller İndisleri

Bir örgü içindeki herhangi bir doğrunun doğrultusu, önce orijinden verilen doğruya bir paralel çizip ve sonra orijinden çizilen doğru üzerindeki herhangi bir noktanın koordinatlarını vererek belirtilebilir.

Doğrunun birim hücrenin orijininin ve koordinatları uvw olan noktalarından geçtiğini düşünürsek; köşeli parantez içine yazılmış $[uvw]$ doğrunun doğrultusunun indisleridir. Bunlar aynı zamanda bu doğruya paralel herhangi bir doğrunun da indisleridir. uvw nın değerleri ne olursa olsun hepsini birden bölmek veya çarpmak şartıyla en küçük tam sayılara dönüştürülür. Birbirine simetri ile bağlı doğrultulara bir formun doğrultuları denir ve bunların bir takımı indislerden birini açılı parantez içine almak suretiyle gösterilir.

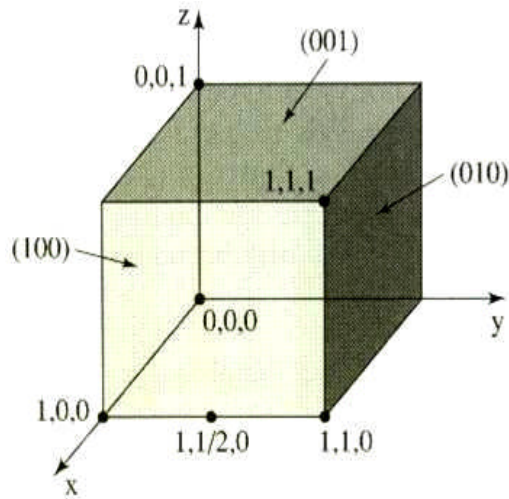


Şekil 2.6. Doğrultu simgesi $[uvw]$ nin gösterimi.

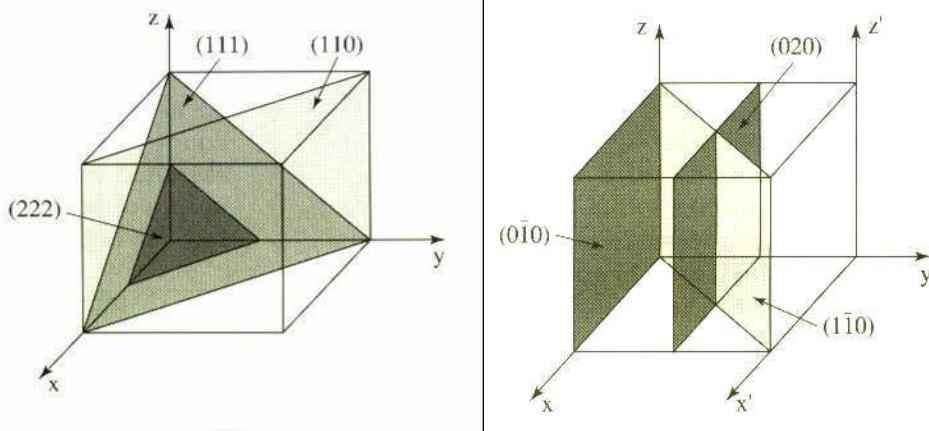
William H. Miller (1801-1880) herhangi bir kristal yüzeyini veya benzer yüzey topluluğunu ifade edecek bu matematiksel sistemi geliştirmeden önce, doğrultu ve düzlemlerin yönelimlerini ifade etmekte güçlükler yaşıyordu. *Miller* bu sorunu çözmek için, basit bir matematiksel işlem uyguladı. *Miller*'in uyguladığı bu yöntem uluslararası alanda kabul görüp, kristal yüzeylerinin isimlendirilmesinde uluslararası bir dil haline geldi ve bu gösterimlere **Miller indisleri** denildi.

Bir düzlemin *Miller* indislerini (hkl) bulabilmek için aşağıda saydığımız işlemleri yapmak gerekir;

1. Düzlemin a , b ve c örgü parametrelerine göre hücreyi kesme noktalarının bilinmesi gerekir.
2. a , b ve c örgü parametrelerinin önünde yer alan sayıların tersleri ($1/h$, $1/k$, $1/l$) alınarak paydanın ortak en küçük tamsayı olması sağlanır. Payın sayıları parantez içine yazılır.



- Örneğin (100) düzlemi, $a(x)$ eksenini 1'de, $b(y)$ 'yi ve $c(z)$ 'yi ∞ da keser. ($1/\infty = 0$)
- Eğer bir düzlem koordinat eksenlerinden birine paralel ise bu düzlemin bu eksenini sonsuzda kestiği kabul edilir .

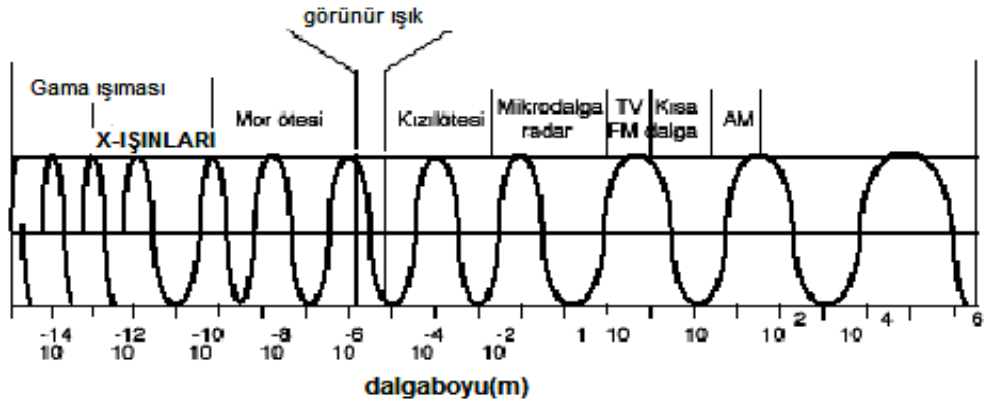


Şekil 2.7. Kübik bir sistemde düzlemlerin Miller indisleri.

3. X-IŞINLARI VE X-IŞINLARININ KIRINIMI

3.1. X-ışınlarının Oluşumu ve Özellikleri

Bilindiği gibi X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için özellikleri bilinmediğinden bu isim verilmiştir. Adi ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünmez cinstendi, fakat gözle görülen ışınlarda olduğu gibi doğru çizgiler boyunca enlemesine titreşime sahip olup, fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyordu. Diğer taraftan, çok fazla nüfuz ediciydi oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçebiliyordu. 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedildi. Bu keşif X-ışınlarının dalga karakterinde olduğunu kanıtladı hem de maddenin ince yapısını saptamak için yeni bir yöntem oluşturdu. X-ışınlarının oluşumu, atomların yüksek enerjili madde parçacıkları tarafından bombardımanından meydana gelmektedir. X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyunun daha kısa, dolayısıyla frekansı ve enerjisinin yüksek olmasıdır. X-ışınlarının dalga boyu $0.1 < \lambda < 100 \text{ Å}$ aralığındadır[13].



Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrumların dalga boyları.

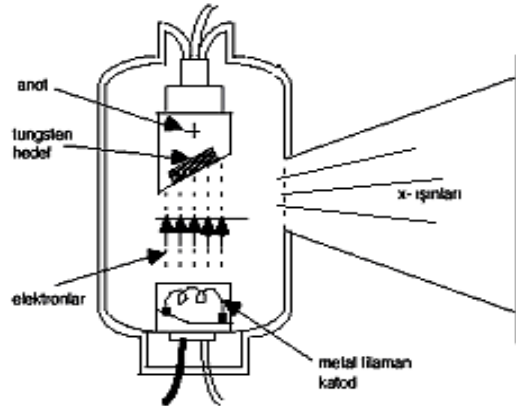
Bir X-ışını kaynağı, bir taraftan γ -ışınları frekanslarına kadar, diğer taraftan ise UV bölümü ışınlarına kadar yayın yapar. X-ışınları, giricilik özelliklerine göre yumuşak ve sert olmak üzere ikiye ayrılabilirler.

Kristalografide 0.5–2.5 Å dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük ve X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha enerjiktir. O halde bu ışınları belirleyen iki özellik;

- **Kısa dalga boylu**
- **Yüksek enerjili**

olmalarıdır.

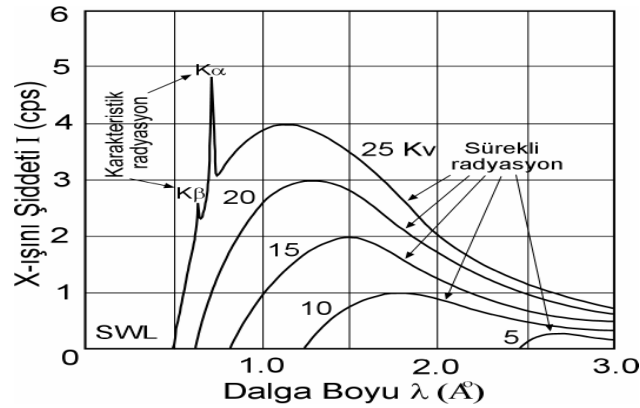
X-ışınları, genel olarak bir elektron demetinin maddeye çarpmasından doğar. Maddenin atomlarının X-ışınları yayınlatabilmesi için elektronların belirli bir enerjiye sahip olması gerekir. Bu elektron demeti bir filamanın boşlukta ısıtılmasıyla meydana gelir ve elektron kaynağı olan katot ile anot arasında uygulanan bir gerilim bu elektronlara eV enerjisini kazandırır. Burada e elektronun yükü, V ise anot-katot arası gerilimin değeridir. Elektron demetinin enerjisinin büyük bir kısmı ısıya dönüştüğünden bu ışının X-ışınları kaynağını en iyi şekilde terk etmesi gerekir. Bu nedenle anodun ısı iletkenliği ve ısıya dayanıklılığı yüksek metallerden yapılmış olması gerekir[14].



Şekil 3.2. X-ışınlarının oluşumu.

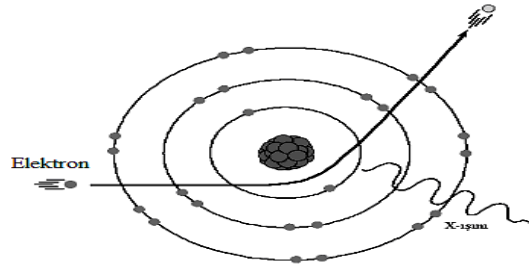
Bir anot tarafından yayınlanan X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır. Spektrumun bir kısmı, dalga boylarının sürekli bir şerididir. Bu beyaz ışıma sürekli spektrum denir. Işınının diğer bir kısmı ise birçok keskin pik olarak beliren dalga boylarını kapsar. Buna kesikli (karakteristik) spektrum denir.

- **Sürekli Spektrum :** Bu spektrumda şiddet, en kısa dalga boyu sınırı SWL (Shortest Wave Limit) denilen belirli bir minimum dalga boyuna çıkıncaya kadar sıfırdır. Sürekli spektrum, bu sınırdan keskin olarak başlar ve hemen bir maksimuma artar (yaklaşık 1.5 katına kadar) ve sonra dalga boyu arttığında şiddeti yavaşça azalır. Şekil 3.3. de görüldüğü üzere aşağıdaki sonuçlara varılabilir; X-ışınlarının şiddeti dalga boyunun bir fonksiyonu olup, uzun dalga boylarında azalır. Anot-katot gerilimi arttıkça, maksimum şiddetli dalga boyunun değeri küçülmekte, buna karşın minimum şiddetli dalga boyunun değeri büyümektedir. Diğer bir ifadeyle, gerilim ve SWL ters orantılıdır.



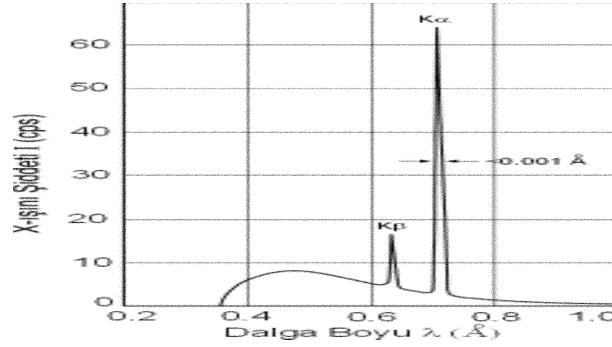
Şekil 3.3. Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu.

Sürekli spektrumların oluşum mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için çok ince anotlar üzerinde (100 Å) deneyler yapılır. Bu şartlar altında X-ışınları yayımına sebep olan elektronların hızları yaklaşık olarak aynıdır. Belirli bir hızla gelen elektronun atomların etrafındaki elektron bulutu tarafından ani frenlenmesi sürekli spektrumu ortaya koyuyor [15].



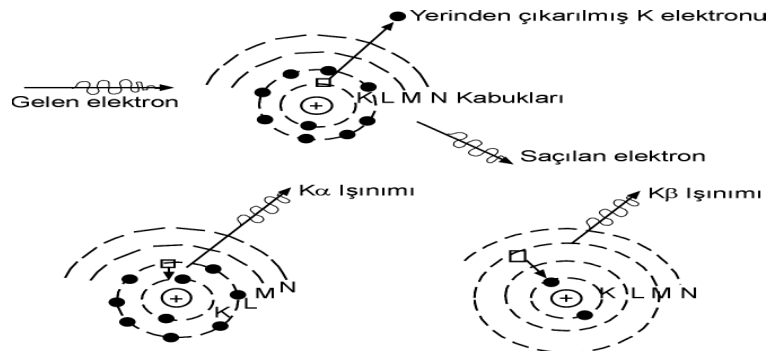
Şekil 3.4. Sürekli X-ışını spektrumu oluşumu.

- **Karakteristik Spektrum:** Bu spektrumdaki dalga boyları, ışıınımları yayımlayan anoda özğüdür. Bu çizgiler atomların karakteristik emisyon çizgileridir. Aslında sürekli ve kesikli spektrum birlikte bulunur (Şekil 3.5). Sürekli spektrum üzerinde belirli dalga boylarında ani bir şiddet artması görülür.



Şekil 3.5. Karakteristik X-ışını spektrumunun pikleri.

Bu emisyon çizgilerinin yayınlanması anot atomlarının elektronların bombardımanına maruz kalmaları dolayısıyla E_0 temel enerji durumundan E_1 enerjili uyarılmış atom haline gelmesi ve bu son durumda kalamayan atomun temel duruma dönmek için serbest bıraktığı enerjinin foton halinde yayınlanmasıdır ($E_0 - E_1 = h \cdot \nu$). Atomun, E_0 temel enerji durumundan E_1 uyarılmış durumuna geçişi, elektron demetine ait elektronların çarpması sonucu atomun bir iç elektronunu sonsuza yollamasıyla olur. Bu kararsız halde kalamayan atomda dış elektronlar bir süre sonra iç katlara doğru düşerler. Yukarıdaki elektron hareketleri neticesi atom çeşitli dalga boylarında elektromanyetik yayım yapar. Bir atomda K, L, M, N gibi elektronik katlar mevcuttur. K seviyesindeki bir elektron L katından geliyorsa K_α , M katından geliyorsa K_β , N katından geliyorsa K_γ spektrumu yayınlanır[16].



Şekil 3.6. Karakteristik X-ışını spektrumunun oluşumu.

Kırınım olayında kullanılacak olan ışınlar olabildiğince tek renkli yani tek dalga boylu olmalıdır. K_{α} çizgileri bu gereksinimi yerine getirir fakat K_{β} çizgilerinin de ona eşlik etmeleri durumu sıkıntı vericidir. Filtreleme adı verilen işlem sayesinde K_{α} dan çok az kayıp vererek K_{β} çizgilerinden kurtulmak mümkündür. Z atom numaralı bir elementin K_{β} çizgilerini filtrelemek için Z-1 atom numaralı element kullanılır. Tek dalga boylu X-ışınları elde etmenin bir diğer yolu da kristal bir monokromatör kullanmaktır. Bu durumda X-ışınları tüpünden gelen demet uygun bir maddenin tek kristalinden kırınımına uğratılır. X-ışını kırınımı olayının doğası gereği, verilen kristal yerleşiminden dalga boyunun çok sınırlı bir bandı ortaya çıkar ve sonuç olarak kırılan demet neredeyse tek renkli hale gelir.

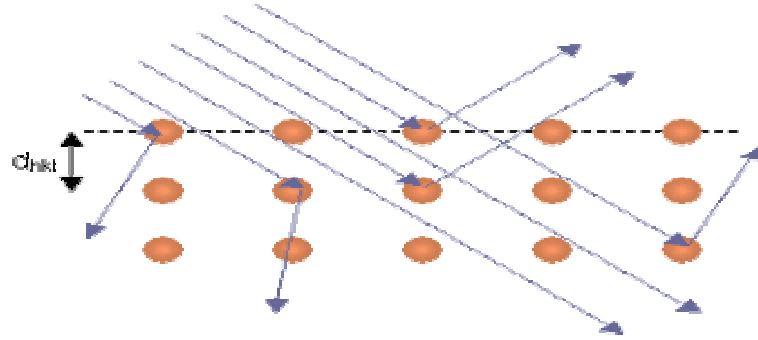
Kırınım verisi toplarken kullanılacak ışımının seçimi bir çok etkene dayanır.

- Bakır K_{α} 'sı ($\text{Cu}K_{\alpha}$) organik moleküllerin incelenmesinde uzun zamandır kullanılan bir ışımadır ve fotografik olarak kaydedilen kırınım verileri için hala en kullanışlı olanıdır.
- Bir başka ışımaya seçimi ise Molibden K_{α} ($\text{Mo}K_{\alpha}$) dır. Bu, oldukça girişken (içe işleyen) bir ışımadır ve fotografik film yöntemine uyarlanması mümkün olduğu gibi, genellikle difraktometrelerde kullanılan ışımaya türüdür [17].
- Protein kristalografisinde ise atom numaraları daha büyük olan Fransiyum ve Rutenyum gibi elementlerden elde edilen X-ışınları kullanılır[17].

Kısaca, kristali incelerken kullanılacak olan X-ışınının seçimi uygulanan metoda, kullanılan dedektöre ve incelenen kristalin birim hücre boyutlarına bağlı olarak yapılır.

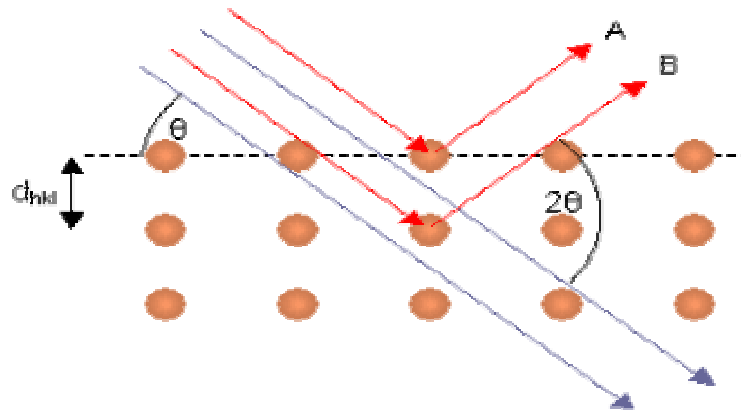
3.2. X-ışınlarının Kırınımı (Bragg Yasası)

Kırınım olayı, uyumlu saçılma olayının bir sonucu olup, Bragg Yasası ile kolayca açıklanabilir. Kristale çarpan tek dalga boylu X-ışını demeti düşünelim. Kırınımın gerçekleşebilmesi için gelen ışın demetinin belirli bir açı ile gelmesi gerekir. Bu açı ile gelmeyen ışınlar atomlardan şekilde görüldüğü gibi rastgele saçılırlar.



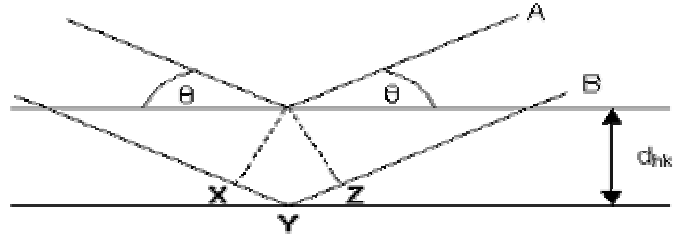
Şekil 3.7. Atomlara gelen ışınların rastgele saçılımları.

Bragg, belirli θ açıları ile gelen X-ışınlarının kristaldeki düzlemlerden yansımaya uğradığını ve bunun basit bir formül ile tanımlanabileceğini söylemiştir. Uyumlu tipte ışınım her atomdaki elektronlar tarafından bütün doğrultularda saçılırlar, fakat sadece oklar tarafından gösterilen doğrultuda saçılmış ışınlar şiddetleneceklerdir. Bunun nedeni, girişimin bu doğrultuda giden bütün ışınlar için meydana gelmesi ve bundan farklı doğrultularda kristalden çıkan ışınlar için meydana gelmemesidir[18].



Şekil 3.8. Bir örgüde kırınım.

Böylece, üst düzeyin atomları tarafından saçılan ışın ile ikinci düzey tarafından saçılan ışın, çizimin sağ üst tarafında pikleri birbirine çakışır şekilde çizilmiş dalgalar tarafından gösterildiği gibi, tam olarak aynı fazlıdır. Kristal düzlemlerinden bir θ açısı ile çıkan ışınlar doğrultusunda, girişim kuvvetli ve bütün diğer doğrultularda zayıf olacaktır. Bunun için, θ açısının ve λ dalga boyunun Bragg Yasasına uyması gerekir.



Şekil 3.9. Bragg yasasını ispatlayan geometrik gösterim.

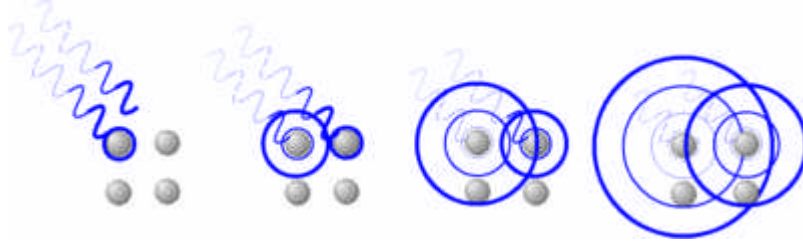
Her iki dalganın aynı fazda olma koşulunu yerine getirmek için $XY+YZ$ 'nin dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Burada aynı fazda olma koşulu,

$$XY+YZ = 2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

şeklinde dir. Bu denklem Bragg eşitliğidir. $\sin\theta$, 1 den büyük olamayacağından kırınım deneyinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyu ($\sin\theta < 1$);

$$n\lambda < 2d \quad (3.2)$$

ile sınırlıdır. Bu durum gelen ışığın kristalde kırınımına uğrama sebebini açıklar. Burada, n bir tamsayı ve d düzlemler arası uzaysal mesafedir. İki ışının birbirini pekiştirmesinin nedeni; aşağıdaki ışının yukarıdakinden tam n dalga boyu daha uzun olan bir yol almasıdır. Eklenmiş yol uzunluğu $2d\sin\theta$ olur. Bundan dolayı, aşağıdaki ışının dalgaları yukarıdakilerden n tam dalga boyu geridedir ve pikler, bir diğerini pekiştirerek ve kırınımına uğramış kuvvetli bir demet oluşturarak birbirlerine eklenirler. Diğer doğrultularda saçılmış dalgalar, çeşitli miktarlarda zıt fazlı olup bir diğerini yok ederler. Binlerce böyle atom düzlemleri bu süreçte yer aldıklarından, yok etme tam anlamıyla gerçekleşir. X-ışınları kırınımında bilinen bir dalga boyu kullanılır. Sonra kuvvetli yansımanın olduğu θ değerlerinin ölçülmesi ile d saptanabilir. d değerlerinin ve yansıma şiddetlerinin yeterli sayıda tayini, saçan numunenin tanımlanmasına ve onun kristal yapısının saptanmasına götürür [19].



Şekil 3.10. Atomlardan saçılan ışınların yapmış oldukları girişim.

Kristalin ardı ardına iki (hkl) düzleminden saçılan ışınların girişim meydana getirmesi için iki koşula uymaları gerekir:

- ✓ Ancak yansıma kanununa uyan doğrultularda girişim olabilir.
- ✓ Ardı ardına iki tabakadan gelen saçılmış ışınların maksimum genlikli girişim meydana getirebilmeleri için bunların yol farklarının demetin dalga boyunun tam katı olması gerekir .

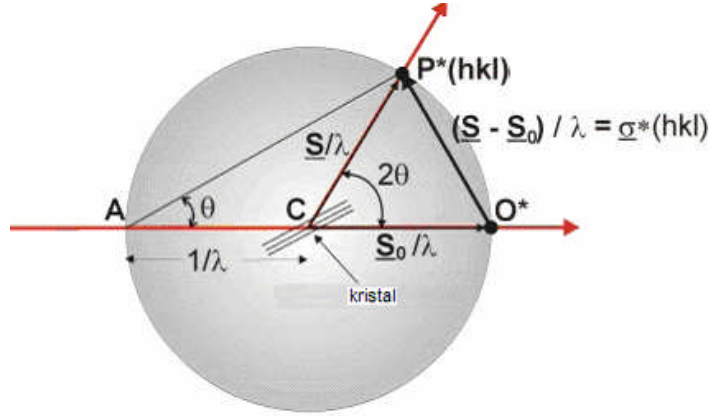
O halde (hkl) düzlemlerinin n. mertebeden kırınım saçağı ile düzlemlerinin birinci mertebeden kırınım saçağı aynı şeylerdir. Örneğin (120) düzleminin verdiği 3. mertebeden kırınım saçağı, (360) düzleminin 1. mertebeden kırınım saçağı ile aynı şeydir. Bu yüzden Bragg bağıntısı;

$$\sin \theta_{hkl} = \lambda / 2d_{hkl} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu bağıntıyı,

$$\sin \theta_{hkl} = (1/d_{hkl}) / (2/\lambda) = \sigma / 2(1/\lambda) \quad (3.4)$$

şekline dönüştürebiliriz. Formüldeki σ , ters örgüde (hkl) düzlemine ait noktanın başlangıca olan uzaklığına ifade etmektedir. Bu formülü geometrik olarak açıklamak gerekirse, öncelikle yarıçapı $1/\lambda$ olan bir küre çizilmelidir.



Şekil 3.11. Ewald küresi.

Çizilen küre de AOP üçgeni bize denklem (3.4) ü doğrular. Gelen X-ışınlarının dalga boyu λ , gelen ve kırınıma uğrayan demetler sırasıyla S_0 ve S birim vektörleriyle temsil edilsin. $(S - S_0) / \lambda$ vektörünü ters örgünün bir vektörü olarak ifade ederek kırınımın ters örgü ile olan bağıntısını bulabiliriz.

$$(S - S_0) / \lambda = H_{hkl} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (3.5)$$

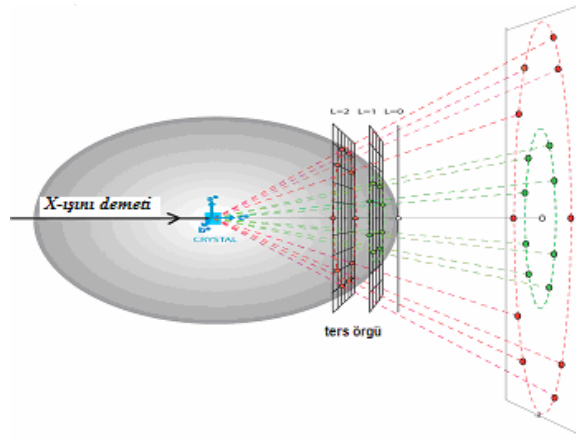
Kırınımın gerçekleşmesi için bu denklemin sağlanması gerekmektedir. Şekil de gösterilmiş olduğu gibi $(S - S_0)$ vektörü, gelen demet S_0 ile kırınım demeti S arasındaki açıyı ortalar. Bu nedenle S kırınım demeti $(S - S_0)$ ' a dik olan bir düzlem takımından yansımış gibi düşünülebilir. Bu düzlemlerle S (veya S_0) arasındaki açı θ olsun. Bu takdirde mademki S ve S_0 birim vektörlerdir, o zaman aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$(S - S_0) = 2 \sin\theta \quad (3.6)$$

$$2 \sin\theta / \lambda = (S - S_0) / \lambda = 1 / d \quad (3.7)$$

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.8)$$

denklem (3.8) ile ifade edilmiş olan kırınım şartları grafik olarak Şekil 3.11. de gösterilmiş olan ”*Ewald küresi*” ile temsil edilebilir. $\mathbf{S}_0/\lambda$ vektörü gelen demete paralel ve uzunluğu $1/\lambda$ olarak çizilmiştir. Bu vektörün son noktası olan O, ters örgünün orijini olarak alınmıştır. (hkl) düzlemlerinden kırınım şartı ters örgünün hkl noktasının kürenin yüzeyi üzerinde olmasıdır ve kırınım demet vektörü $\mathbf{S}/\lambda$ nın doğrultusu C yi P ye birleştirerek bulunur. Bu şart gerçekleşince OP vektörü hem H_{hkl} hem de $(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0) / \lambda$ vektörlerine eşittir.



Şekil 3.12. Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.

Bir hücre birden fazla atom içerirse, orijinden kristal üzerindeki herhangi bir atoma giden OA vektörü tam olmayan koordinatlara sahip olabilir. Bununla birlikte birim hücrede bu ilave atomların varlığı kırınım demetlerinin doğrultularına değil şiddetlerine etki eder ve Ewald küresi ile yalnız kırınım doğrultuları tahmin edilebilir. Bir başka şekilde ifade etmek gerekirse, ters örgü yalnız, kristal örgünün birim hücresinin şekline ve büyüklüğüne bağlıdır. Eğer atom sıralanmasını göz önüne almak istersek hkl ters örgü noktalarının her birini ilgili (hkl) düzleminin yapı faktörü ile ifade edebiliriz. Bu şekilde bazı düzlemler sıfır saçma gücüne sahip olur ve bazı ters örgü noktalarını düşünmeye gerek kalmaz, mesela iç merkezli kristaller için $(h + k + l)$ nin tek değer aldığı bütün ters örgü noktaları böyledir. X-ışınları kırınımında kullanılan yöntemler ters örgü noktalarını yansıma küresinin üzerine getirmek için kullanılan yöntemlere göre fark eder. Kürenin yarıçapı, gelen dalga boyunu değiştirerek değiştirilebilir veya kristalin yönelmesindeki değişikliklerle değiştirilebilir.

3.3. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı, eşitliğe dönüştürmek için deneysel şartlara bağımlı olan, bir takım geometrik ve fiziksel faktörleri göz önüne almak gerekir. Bu faktörler, Lorentz (L) , kutuplanma (P), sıcaklık (T), skala (K), soğurma (A) ve sönüm (E) faktörleridir [20]. Şiddet ifadesi yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (3.18)$$

Birim hücrede N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemden yansıyan X-ışını şiddeti ile yapı faktörü arasındaki bağıntı;

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A.E. |F(hkl)|^2 \quad (3.19)$$

I_{hkl} = Ölçülen düzeltilmemiş şiddet

K = Skala Faktörü

L = Lorentz Faktörü

P = Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü

A = Soğurma Faktörü

T = Sıcaklık Faktörü.

E = Sönüm Faktörü

Deneysel olarak ölçülen I_{hkl} şiddetlerinden yararlanarak $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliklerini bulurken bu faktörlerden her biri için şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Kırınım demetlerinin şiddetleri, atomların birim hücredeki konumlarının değişmesi ile değişir ancak tamamen sıfıra düşmez.

- Bu faktör kullanılarak hesaplanan ve ölçülen şiddetler aynı skalaya getirilir. Hesaplanan ve ölçülen skala oranına **skala faktörü (K)** denilmektedir.

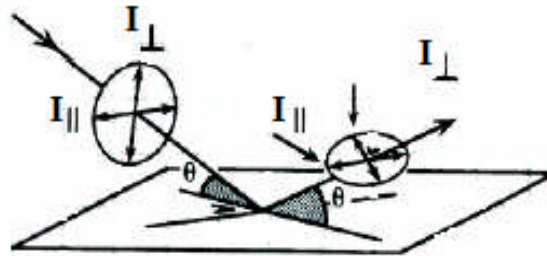
$$\left(|F_{hes}|^2 = K |F_{ölç}|^2 \right)$$

- Deneysel çalışmalarda, kristalin dönme hareketi süresince açısal hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Yani, yansıma konumunda kalma süresi bütün ters örgü noktaları için aynı değildir. Bu düzeltme **Lorentz faktörü (L)** ile yapılır ($L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}}$) [21] .

- Bilindiği gibi kristal üzerine düşürülen X-ışını ile yansıyan ışın arasında en belirgin fark, ışığın kutuplanmasıdır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayar. Kutuplanmamış ışın, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde titreşim doğrultusuna sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınıma uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Işının kısmen kutuplanması, şiddetinde bir azalmaya yol açacaktır. Bir elektron tarafından saçılan X-ışınlarının r uzaklıktaki şiddetleri Thomson tarafından;

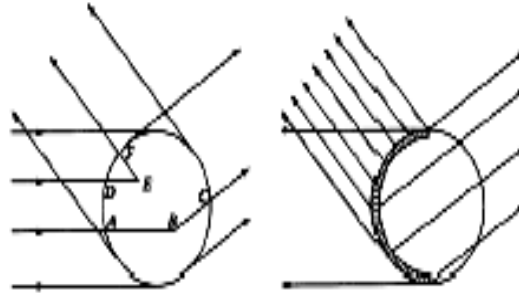
$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]$$

olarak verilmektedir. Denklemdaki $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ifadesi kutuplanma faktörü olarak verilmektedir. Bu çarpan ile yapılan düzeltme de **kutuplanma faktörü (P)** kullanılır[22].



Şekil3.13. Yansıma düzlemine göre kutuplanmış X-ışınları.

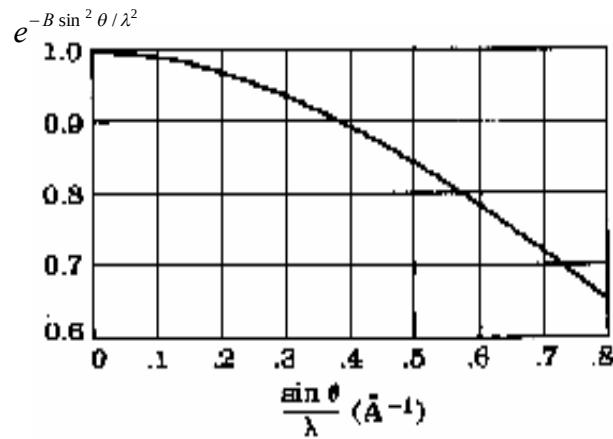
- Soğurma faktörü, incelenen kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. X-ışını demetinin kristal üzerine gönderildiği doğrultu boyunca, demet bir miktar soğurulacaktır. Dolayısıyla kristal içinden geçtiği yol arttıkça, soğurulma da artacaktır ($I=I_0e^{-\mu x}$). I , X-ışını demetinin kristal içinden geçtikten sonraki şiddeti; I_0 , gelen demetin şiddetidir. Organik kristaller hafif element içerdiklerinden, soğurma düzeltmesi küçük olur. Fakat küresel olmayan kristaller (plaka v.b.) ve metal atomu içeren kristallerde soğurma düzeltmesi veri kalitesini etkileyen bir faktördür. Bu şekilde verilerdeki soğurma etkisini **soğurma faktörü (A)** ile düzeltilmektedir. Sayısal ve yarı ampirik düzeltmeler olmak üzere iki tür soğurma düzeltmesi vardır. Bu iki yoldan en iyisinin sayısal düzeltme olduğu bilinmektedir. Bu yolda gerekli olan tek şey kristalin boyutlarının belirlenmesidir. Diğer yollardan biri olan yarı-ampirik düzeltmelerde, farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalara ihtiyaç vardır[23].



Şekil 3.14. Bir maddeden soğurulma.

Stoe IPDS II difraktometresiyle uygulanan soğurma düzeltmesi de sayısal düzeltmedir ve toplanılan dataların analizinde kullanılan X-RED32 programı sayısal soğurma düzeltmesi, Gaussian integrasyonunu temel alarak uygulanmaktadır. Soğurma düzeltmesinde hangi yöntemin kullanılacağına çizgisel soğurma katsayısı μ ile kristalin boyutunun çarpımı ($\mu.x$) değerine bakılarak karar verilir. $\mu.x$ 'in değeri 0.1'den küçük ise soğurma düzeltmesi uygulanmayabilir, $\mu.x$ 'in değeri 0.1'den büyük ise deneysel yöntemler uygulanır. Eğer $1 < \mu.x < 3$ ise sayısal düzeltme önerilir. Bunun dışındaki $\mu.x$ değerleri için ψ -scan soğurma düzeltmesi uygulanır.

- Isıl etkilenme sonucunda, kristali oluşturan atomlar titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketi üç boyutlu olup, bir elipsoid hacim içinde gerçekleşir. Bu elipsoidler her atom için özdeş değildir. Farklı büyüklüklerde ve farklı yönelimlerde olabilirler. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşimin, şiddet ölçümlerine etkisi **sıcaklık faktörü (T)** ile düzeltilir. Titreşim hareketinin genliği sıcaklığa, atomun kütlesine, atomu tutan bağlara ve başka diğer kuvvetlere bağlıdır. Isısal hareket, elektron bulutunun daha geniş bir hacme yayılmasına neden olur. Bundan dolayı da gerçek atomun saçılma gücü hızlı bir şekilde azalır. Saçılma gücünün değişimi, $e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ ifadesiyle verilir. Buradaki B atomik titreşimin kare ortalamasına bağlı olan $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ terimidir. B izotropik sıcaklık faktörü, $\langle u^2 \rangle$ atomik titreşimlerin ortalama değeridir. U sıcaklığın bir fonksiyonu olarak atomların kırınım oluşturdıkları kristal düzleme dik doğrultudaki yer değiştirme genliğidir. U titreşim genliği Angstrom birimi ile verilmektedir[24].



Şekil 3.15. $\sin \theta / \lambda$ nın fonksiyonu olarak sıcaklık faktörünün değişimi.

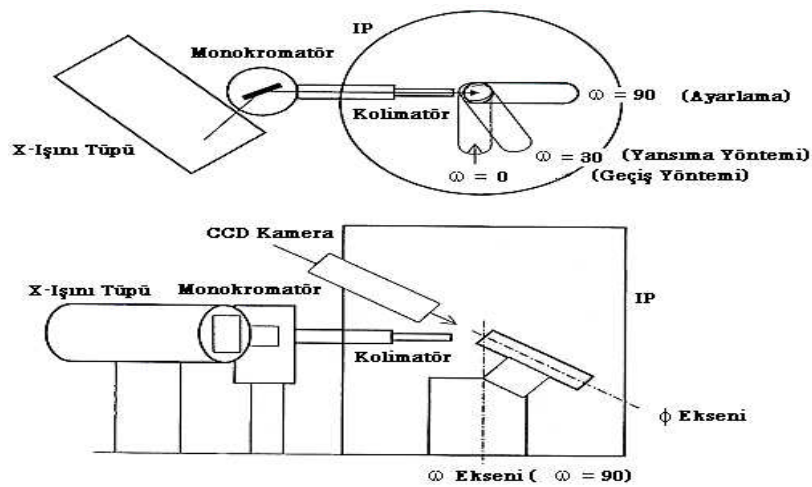
- Kristalde alttaki örgü düzlemlere gelen ışınların şiddetinde üst düzlemlerde meydana gelen küçük yansılardan ötürü bir azalma meydana gelecektir. Bu şiddetteki azalmayı düzeltmek için **sönüm faktörü (E)** kullanılır. Şiddetteki bu sönüm etkisi çok hassas ölçümler dışında ihmal edilir.

3.4. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ

Kristallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olmasından ötürü, kristal yapı tayini büyük önem taşımaktadır. Maddenin tanımlanması ve karakterizasyonu, atomik düzeyde yapısının belirlenmesi ile yapılmaktadır. Kristal yapıların belirlenmesinde en etkili yöntem X-ışınları kırınım teknikleridir. Kristaller üzerinden elde edilen kırınımaların toplanması difraktometreler sayesinde olmaktadır. Difraktometreler, teknolojinin ilerlemesi ile her geçen gün değişmekte ve daha hızlı bilgiler edinilmesine yardımcı olmaktadır.

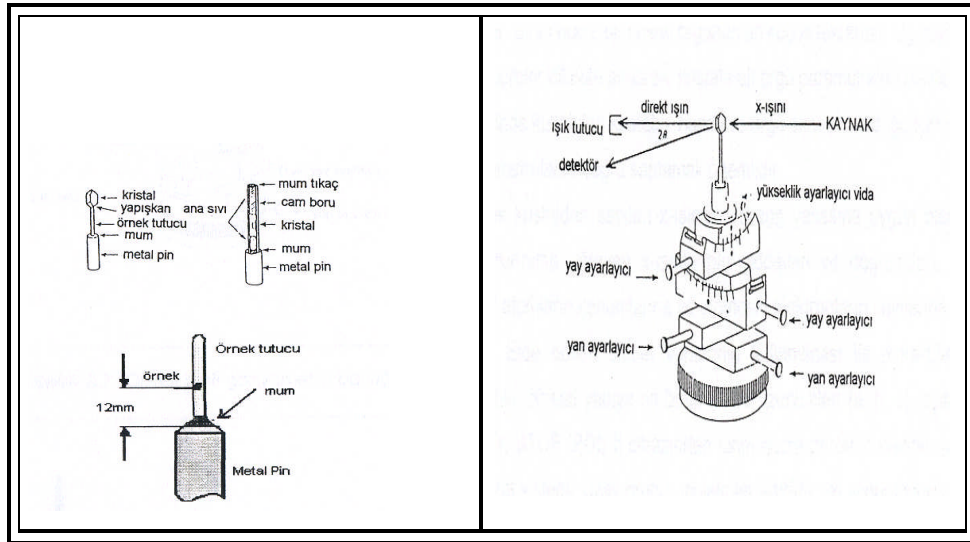
Bizim çalışmalarımızda kullandığımız *STOE IPDS II* difraktometresi üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar sıralanacak olursa X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörü' dür. X-ışınlarının özellikleri ve meydana geliş şeklini bölüm 3.1 de anlatmıştık. Difraktometrenin, gonyometre ve X-ışını dedektörlerinin geometrileri ve çalışma sistemlerinden bahsetmek gerekirse;

- **Gonyometre:** Kristalden saçılan ışınların yansıma koşulunu sağlaması için ilgili düzleme ait ters örgü noktasının Ewald küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Bu nedenle kristalin ve yansıma şartını sağlayan noktaları kaydeden dedektörün belirli eksenlerde hareket ettirilmesi gerekmektedir. Dedektörlerin bu söylenilen belirli eksen etrafında dönmelerini sağlayan materyal gonyometrelerdir.



Şekil 3.16. İki eksenli gonyometre.

Stoe IPDS II difraktometresi Şekil 3.16. da görüldüğü gibi iki çemberli bir gonyometreye sahiptir. Gonyometrenin sahip olduğu çemberler, Φ ve w çemberleri olarak adlandırılır. Gonyometre başlığı, gonyometrenin bir parçası olup (Şekil 3.17.b) kristalin tutturulması ve merkezlenmesi için kullanılır. Kristal numune, kullanılan kolimatöre bağlı olarak X-ışını demeti içinde kalacak şekilde seçilmelidir. Bu nedenle tek kristal seçerken kristalin boyutlarına dikkat etmek gerekir, eğer uygun değilse kristal boyutları kesilerek küçültülmelidir. Seçilen tek kristal, ince bir cam çubuk ucuna yapıştırılır ve bu cam çubuk da gonyometre başlığına takılacak olan metal iğneye (pin) uygun bir mum ile sabitlenir (Şekil 3.17.a) ve bu çubuk gonyometre başlığına takılır.



Şekil 3.17. a) Pin ve üzerine takılı örnek.

b) Gonyometre başlığı.

Ölçüm için pin üzerindeki cam çubuğa sabitlenen kristal, gonyometre başlığına takılarak, kristalin kolimatör, Φ ve w eksenlerinin kesim noktasında olması için ayarlamalar yapılır. Kristal üzerine gönderilen X-ışını demeti bir kolimatörden geçerek numunenin üzerine düşer ve kırınımına uğrar. Kırınımında kullanılan kolimatör kesiti 0.5mm ya da 0.8mm'dir. Bu şartlarda ideal bir tek kristal 0.2-0.3mm boyutlarında olmalıdır. Şekilde ifade edilen w eksenini, w çemberinin eksenini göstermektedir ve numune bu düşey eksen etrafında 0-180° kadar dönebilir. Φ çemberi, w çemberi üzerinde vidalıdır ve w çemberine göre 45° eğimlidir. Gonyometre başlığı Φ çemberine takılır. Φ çemberi -360 ile +360°'ye kadar dönebilir.

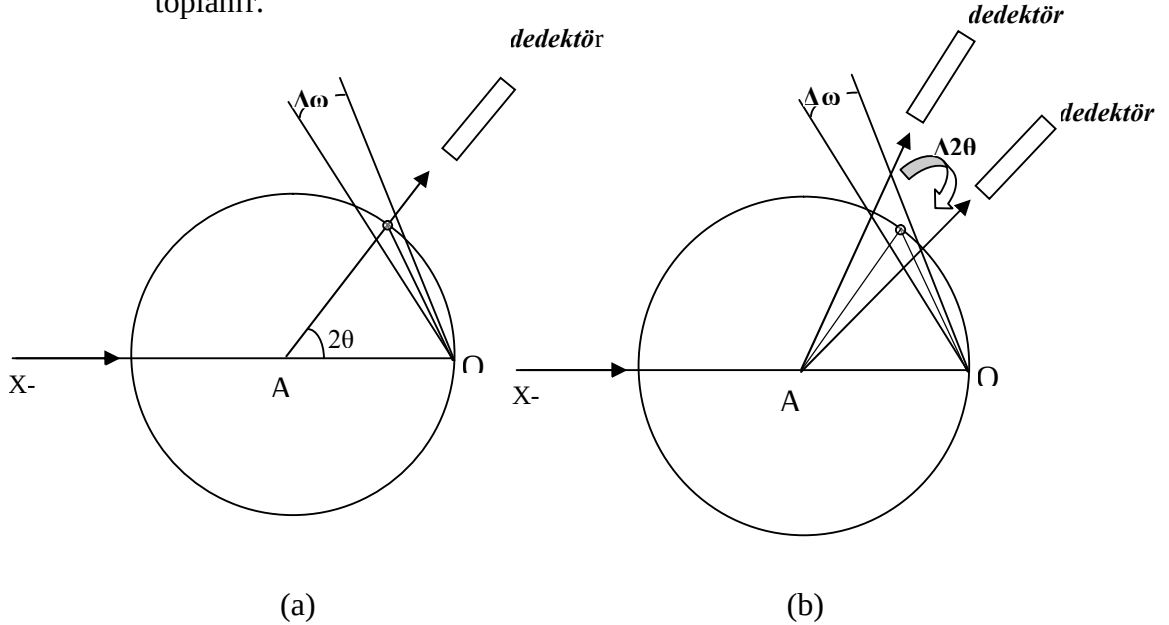
- **X-ışını Dedektörü:** Kırınım ölçümlerinde, nokta ve alan dedektörleri olmak üzere iki çeşit dedektör mevcuttur.

Tek dedektör: Tek dedektörlerle kırınıma uğrayan fotonların tek tek sayılmasıyla yapılmaktadır. Nokta dedektörlü tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır. Kristal kırınım konumuna, dedektör ise kırınıma uğrayan ışınları algılayacak konuma yerleştirildiğinde, sayma oranı ışığın gücünün direk bir ölçüsü olacaktır. Difraktometrelerde kristalin ve sayacın hareketine göre tanımlanan, şiddet ölçme yöntemlerini üçe ayırabiliriz;

✚ **Sabit kristal–Sabit dedektör yöntemi:** Kristal sabit bir yansıma konumunda tutulurken, dedektör ise 2θ konumunda sabit tutularak en büyük yansıma şiddetini algılamak üzere yerleştirilir.

✚ **Dönen kristal–Sabit dedektör yöntemi:** Kristal difraktometrenin ω eksenini etrafında döndürülürken, sayaç 2θ konumunda sabit tutularak, kırınım şiddetlerinin verileri toplanır.

✚ **Dönen kristal–Dönen dedektör yöntemi:** Kristal ω eksenini etrafında belli bir açısal hızla dönerken, dedektör kristalin hareketine eşlenmiş olarak ve kristalin açısal hızının iki katı kadar bir hızla dönerek şiddet verileri toplanır.

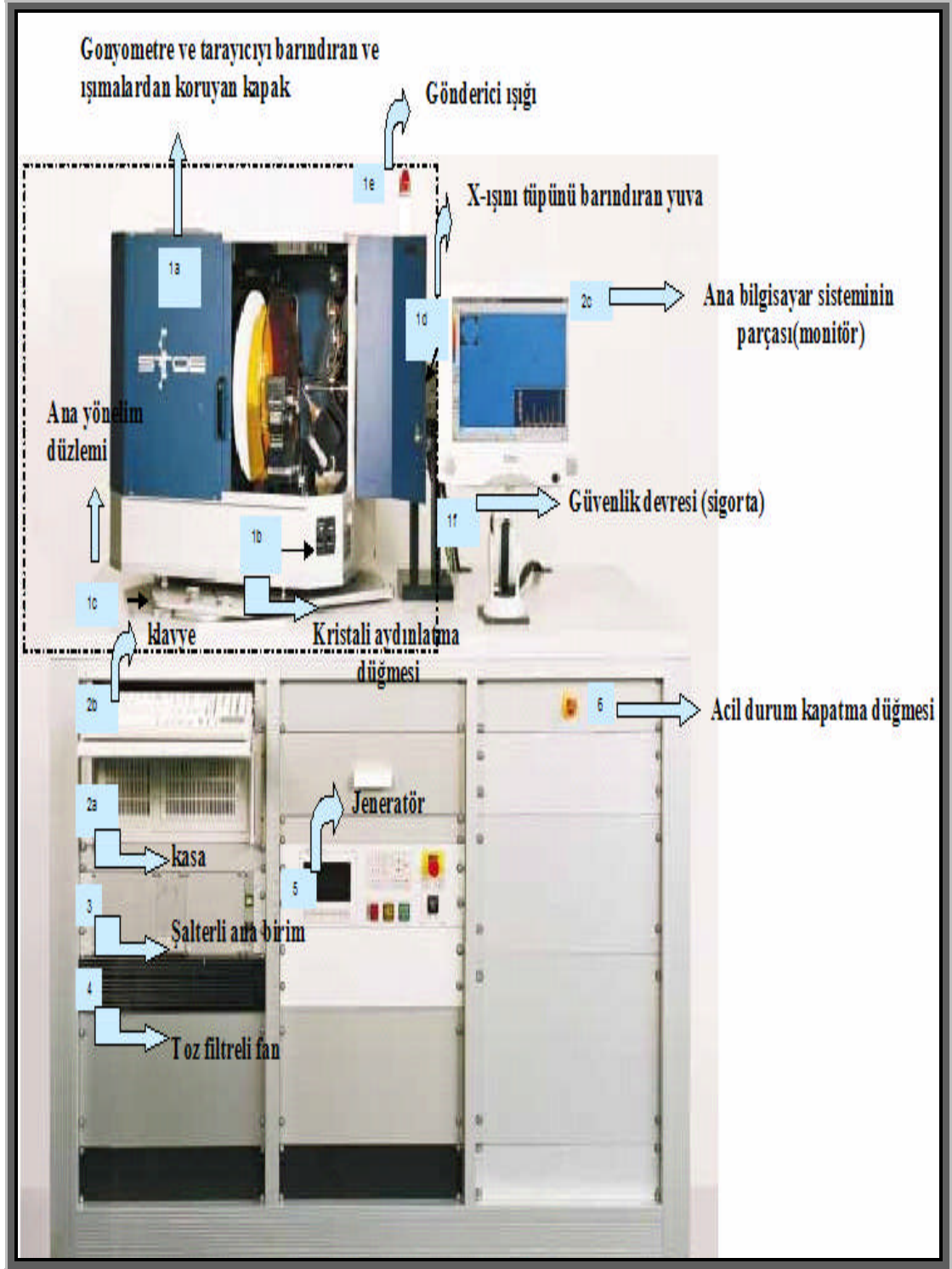


Şekil 3.18. Difraktometreden şiddet ölçme yöntemleri. a-) ω taraması b-) $\omega - 2\theta$ taraması.

Bizim çalışmalarımızda kullandığımız *STOE IPDS II* difraktometresi, kristallerden hızlı ve güvenilir bir şekilde veri toplanmasını sağlayan bir difraktometredir. Bu difraktometre daha öncede belirtildiği gibi X-ışını kaynağı olarak MoK_α radyasyonunun kullanıldığı, iki çemberli gonyometre ve görüntü plakasına sahip bir difraktometredir.



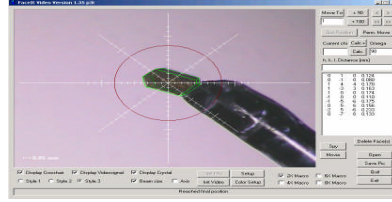
3.4.1. STOE IPDS II Difraktometresinin Şematik Gösterimi



Şekil 3.20. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ.

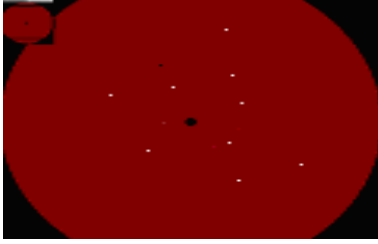
3.4.2. STOE IPDS II Difraktometresi İle Veri Toplamada İzlenen Aşamalar

Kristalin takılması ve yönlendirilmesi

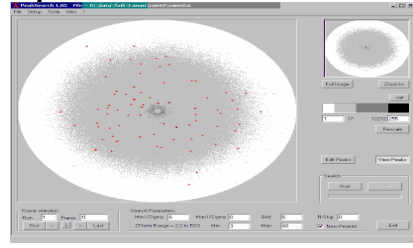


Kristalin Faceit video programındaki görüntüsü.

Şiddet verilerinin toplanması

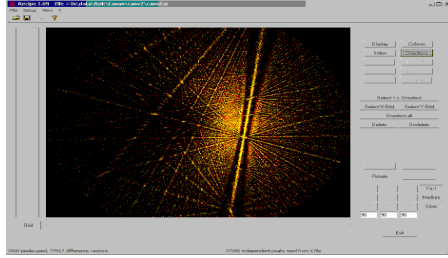


IP Graphic programında görüntü tabakası kristal X-ışınına maruz kaldığında, toplanan dataların görüntüsüdür.

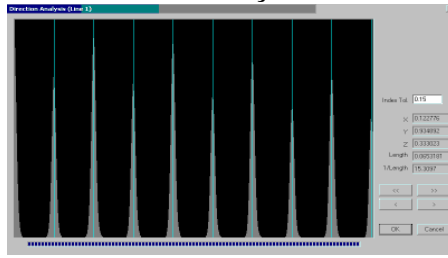


Kaydedilmiş tabakalardaki tepelerin analizini yapan Peak Search programının görünüşü.

Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi ve seçilmesi

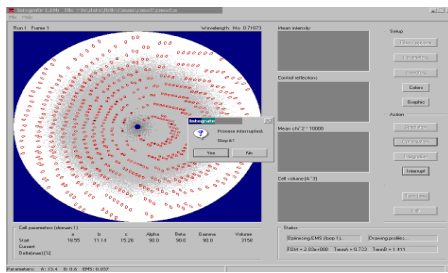


Çizgiler kristaldeki düzlemleri temsil etmektedir. Burada birbirini aynı noktada kesmeyen ve birbirine paralel olmayan üç çizgi çizilerek hücrenin a, b ve c boyutları belirlenir.

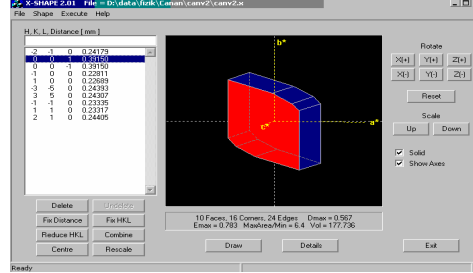


Bir önceki görüntüdeki çizgilerden biri üzerinde bulunan tepe profillerinin görünümü.

Verilerin integrasyonu ve birim hücrenin arıtılması



Yansımaların şiddetlerinin integrasyonu yapılır. Buradaki her bir eliptik kırmızı yuvarlak bir tabakayı belirtir.



X-shape program kristalin birim hücre parametrelerine karşılık kristal şekli arıtmasında kullanılır.

Arıtılmış kristal şekli soğurma düzeltmesi yapmak için kullanılır.

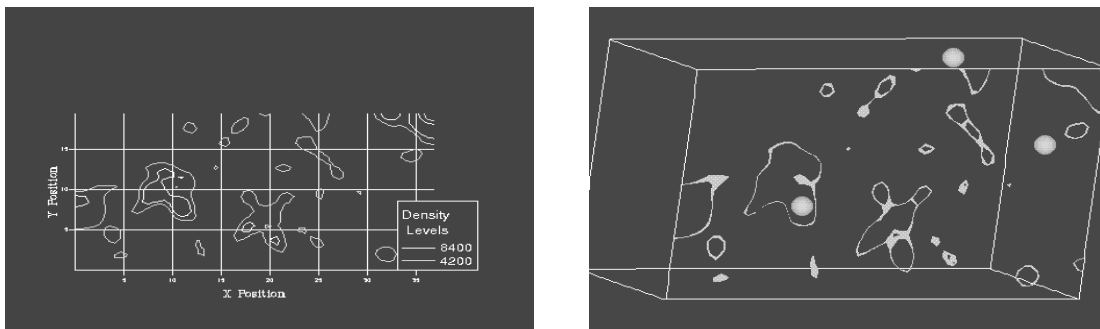
4. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

4.1. Patterson Yöntemi

Bir kristal yapıda, atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya veren ve Patterson yöntemi olarak bilinen bir yöntem vardır. Patterson yöntemini tek boyutta açıklamak için aşağıdaki integrali ele alalım. Tek boyutta Patterson fonksiyonu $P(u)$,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})dx \quad (4.1)$$

şeklinde ve $\vec{r}$ ve $(\vec{r} + \vec{u})$ konum vektörlerinin uçları arasındaki yoğunluklarının çarpımının ortalama değeri olarak tanımlanır. Bu integralden hemen görüleceği üzere, bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olması, ancak ve ancak $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ nun her ikisinin büyük olmasıyla mümkündür. Patterson uzayında $P(u)$ fonksiyonunun maksimum değerinin orijinden ($u=0$) uzaklığı birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir. Eğer birim hücrede N atom varsa Patterson fonksiyonunda $N(N-1)$ pik vardır. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. Patterson fonksiyonu genellikle ağır atom bulunduran kristallerin yapı analizinde kullanılır. Yapıda diğer atomlara kıyasla daha ağır atomlar bulunuyorsa, hafif atomların koordinatlarındaki belirsizlik artar, bağ uzunluğu ölçümlerinin güvenilirliği azalır. Kristaldeki atomların atomik form faktörleri f_1 ve f_2 olduğunu düşünürsek, bu iki atom Patterson uzayında yüksekliği $f_1 \times f_2$ olan bir maksimuma karşılık gelir. Bu özellik sayesinde, içerisinde ağır atom bulunduran kristallerin yapı analizinde, Patterson fonksiyonu ağırlıklı olarak kullanılır[25].



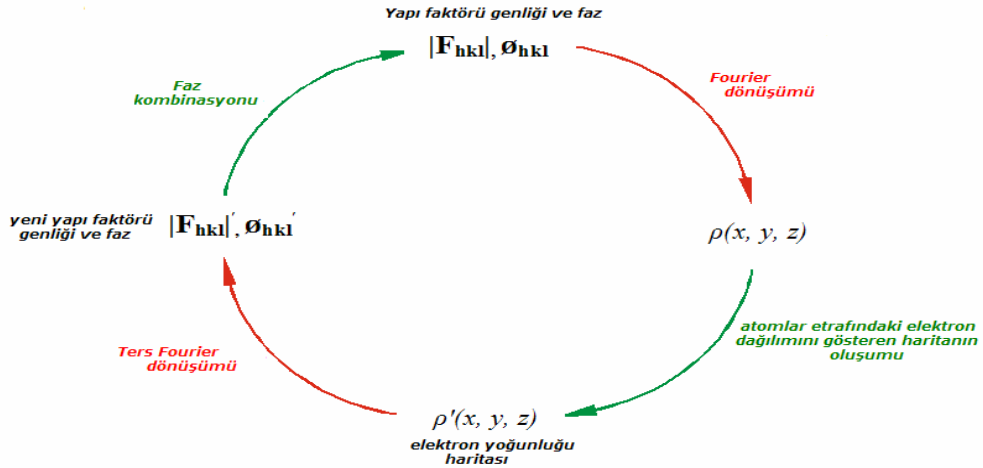
Şekil 4.1. Patterson uzayında atomların konumları.

4.2. Elektron Yoğunluğu

Kristallerin periyodik oldukları ve periyodik bir fonksiyonun Fourier serileri ile ifade edilebileceği bilinmektedir. Kristal içindeki elektron yoğunluğu da böyle bir seri ile gösterilebilir. Kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanması için Fourier tekniklerinden faydalanılmaktadır. $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğunu, Fourier toplamları ile ifade edebilmek için, $|F_{hkl}|$ ve ϕ_{hkl} değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Kristal içindeki bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i 2\pi (hx + ky + lz) - i\phi_{hkl}} \quad (4.2)$$

eşitliğinden hareketle hesaplanabilir. Bu ifadeye göre $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu; $|F_{hkl}|$ genlikli, uzaysal doğrultuda yayılan h, k, l ile belirlenen dalga boyuna sahip, ϕ_{hkl} fazları ile belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formulu, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuştur. Hesaplanılan elektron yoğunluğu ile üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları elde edilmiş olacaktır. Bu haritalarda elde edilen piklerden atom konumları belirlenebilir. Fourier dönüşümleriyle oluşan yapı faktörü ve faz ile elektron yoğunlukları arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şemada özetleyebiliriz.



Elektron yoğunluk haritalarının genel özellikleri, yapı faktörü genliklerinden çok faz açısına bağlıdır. X-ışını kırınımı deneyleri ile yapı faktörünün genliği direkt olarak elde edilebilir faz açısının doğrudan deneysel olarak elde edilmesi mümkün değildir.

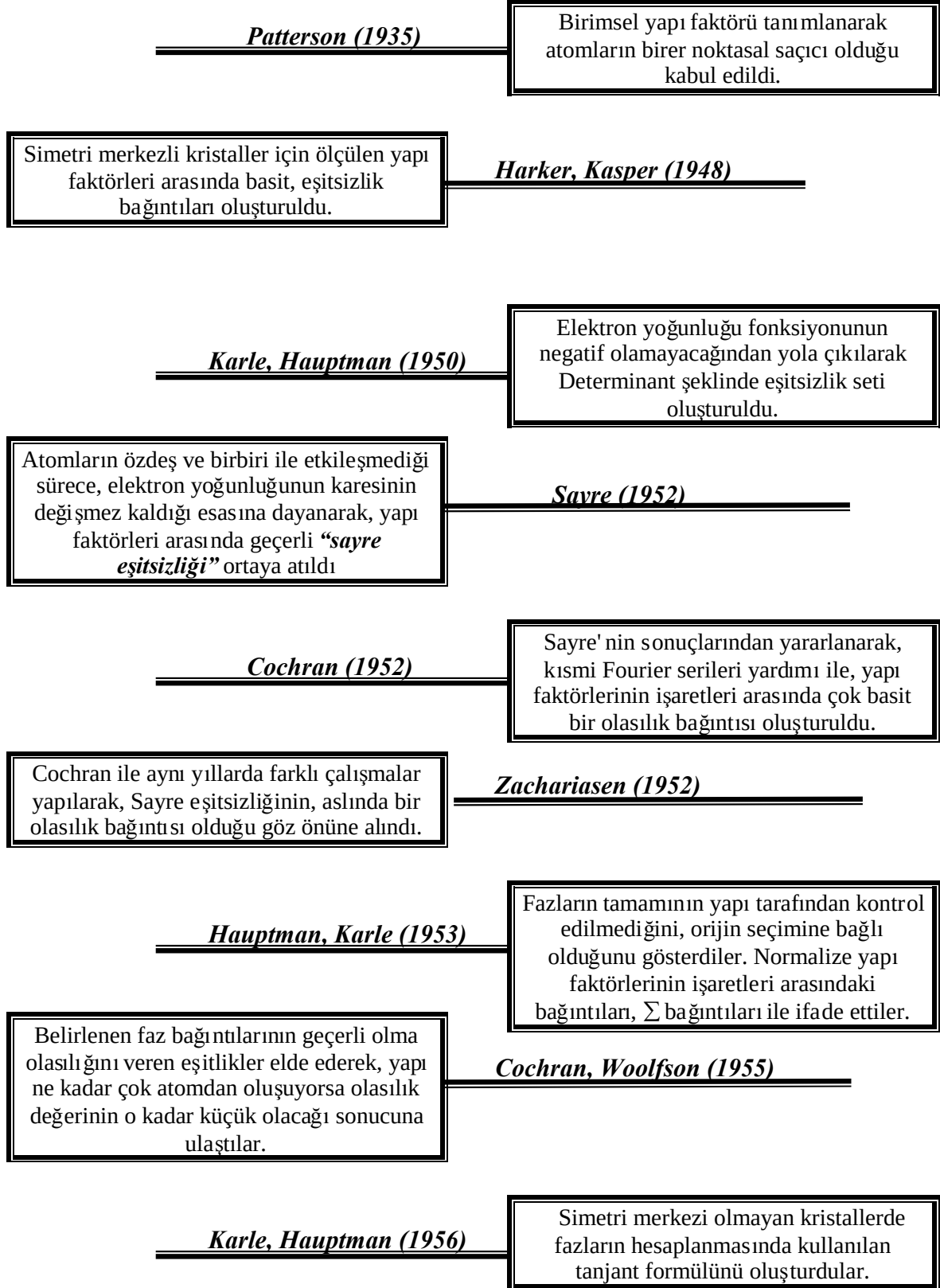
Deneyisel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Kristalografide “ **Faz sorunu** “ olarak bilinen bu problem çözülmeden, yapı belirlenemez. Bu nedenle bu sorunun çözümünü temel alan pek çok yöntem geliştirilmiştir.

4.3. Direkt Yöntemler

1985 yılında H. A. Hauptman ve J. Karle, kristal yapı tayini için direkt metodların gelişimine katkılarından dolayı Nobel ödülü kazandılar. H. A. Hauptman ve J. Karle’ nin çalışmasından önce ağır atom tekniği ve deneme-yanılma yaklaşımları ile kristal yapı tayini yapılıyordu. Max von Laue’nin 1912 yılındaki kırınım deneyinden sonra kristalograflar arasındaki genel görüş, faz probleminin matematiksel bir çözümünün olmadığı yönündeydi. Bunun nedeni de deneyin elektron yoğunluğu hesaplarında ihtiyacımız olan bilginin yarısını vermesiydi. Fakat Hauptman ve Karle kırınım desenindeki şiddet dağılımının faz bilgisi içerdiğine inanıyorlardı. İlk önemli ve kritik katkı elektron yoğunluğunun kristal içinde hiçbir zaman negatif olamayacağıydı. Yani $\rho \geq 0$ olmalıydı. Bunun anlamı, fazlar ile kırınıma uğramış X-ışınları genliği arasında eşitsizlik setlerinin yazılabilişiydi. *Fazlar* ile *fazlar* yada *fazlar* ile *genlikler* arasındaki ilişkiler bu eşitsizlikler sayesinde gelişmiştir. Direkt yöntemler, bazı faz bağıntıları yardımı ile şiddet verilerinden “ **direkt** “ olarak, matematiksel yollarla φ_{hkl} fazlarının hesaplamaya çalışır. Yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa sonuca o denli kolay ulaşılır. Daha sonraki adımda, birkaç uygun yansıma seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir. Genelde, başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz setleri elde edilir.

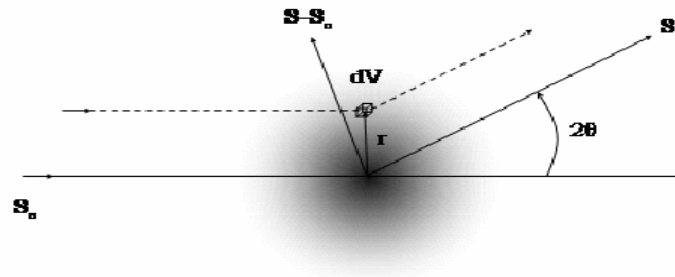
Bu yöntem Schenk’ in tanımlaması ile aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijin belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir[26]. Hauptman ve Karle metodu, X-ışınları kristal yapı tayininde özellikle küçük molekül kristalografisinde kökten değişiklikler yapmışlardır. Bu metodun makromoleküller için de geliştirilmesi devam etmektedir[27].

4.3.1. Direkt Yöntemlerin Tarihsel Gelişimi



4.3.2. Yapı Faktörü ve Faz

Tanım olarak yapı faktörü, birim hücredeki bütün atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin, bir tek elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır ve hkl düzlemlerinden yansımanın bir fonksiyonu olup, birim hücredeki atomların bağıl konumlarını içerir. Birim hücrede bulunan atomların her biri, dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur.



Şekil 4.2. Bir atom ve etrafında bulunan elektron bulutundan saçılma.

Şekilde belirtilen bir atom ve etrafında bulunan elektron bulutuna gelen ışınlar, S_0 ve S sırası ile gelen ve saçılan dalgaların doğrultularındaki birim vektörlerdir.

$$|S - S_0| = 2 \sin \theta \quad (4.3)$$

$$(S - S_0) \cdot r = |S - S_0| \cdot r \cdot \cos \theta = 2r \sin \theta \cdot \cos \theta \quad (4.4)$$

eşitlikleri yardımı ile;

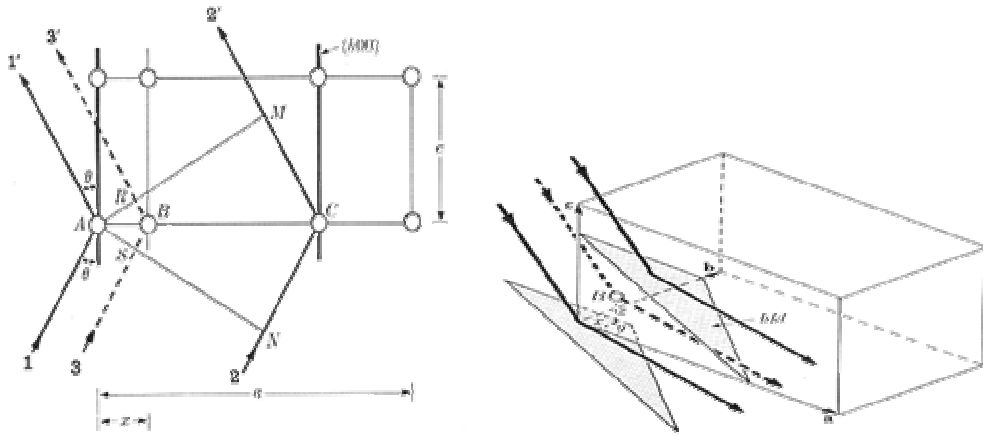
$$f = \int e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot r} \rho \, dV \quad (4.5)$$

atomik saçılma faktörü (f) elde edilebilir. f , r konumunda bulunan bir atoma ait saçılma faktörüdür ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır.

Atomik saçılma faktörünün değeri, elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışığın dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Şekilde de görüldüğü gibi atomun etrafında bulunan elektron bulutu, gelen demetleri farklı bölgelerde saçacaktır. Bu saçılan demetler arasında bir faz farkı oluşacaktır. Birim hücre içinde tüm atomlar üzerinden bu atomik saçılma faktörü ve bunların fazlarını yazacak olursak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.6)$$

F_{hkl} (yapı faktörü) ifadesini elde ederiz. Bu eşitlikten bir hkl yansımasına ait yapı faktörünün büyüklüğü birim hücredeki atomların atomik saçılma faktörü ve konumlarının kesirsel koordinatlarına bağlı olduğu açıkça görülmektedir. N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her birinin ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu birer saçılma merkezi gibi davrandığını biliyoruz. Yapı faktörü, bu birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğini ifade etmektedir. 1985’de **Ladd ve Palmer** tarafından belirlendiği gibi, kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j=1, 2, 3...N$) olan genel bir yapıda, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol fark $\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j)$ şeklinde gösterilebilir[28].



Şekil 4.3. Bir kristale ait A, B ve C atomlarına gelen ışınların saçılmaları.

Şekilde de gösterildiği gibi A, B ve C atomlarına gelen ışınların saçıldıklarında oluşturdukları yol farkını ifade etmek gerekirse;

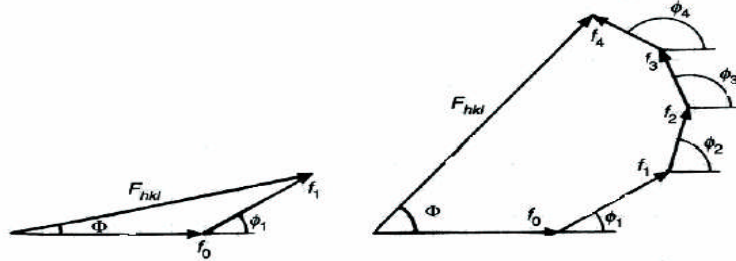
$$\delta_{2'1'} = MCN = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda \quad (4.7)$$

$$\delta_{3'1'} = RBS = \frac{AB}{AC} \lambda = \frac{x}{a/h} \lambda \quad (4.8)$$

Yol farkından kaynaklanan faz farkı ;

$$\delta_j = \left[\frac{2\pi}{\lambda} \right] \delta_j \quad (4.9)$$

biçimindedir. δ_j birim hücre orijinine göre j'yinci atoma ait faz değerini gösterir.



Şekil 4.4. F_{hkl} yapı faktörünü oluşturan bileşenlerin geometrik temsili.

Argand diyagramı da denilen bu çizimden (Şekil 4.4.) yapı faktörünün büyüklüğünün, bileşenlerinin izdüşümlerinin toplamalarının karesinin saçılma şiddetini verdiği aşağıdaki denklemde görülmektedir. Bu denklem genliği f_j ve fazı $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ olan bir dalgayı temsil eder ki bu trigonometrik gösterimde bileşenler,

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_s \cos \phi_s + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_s \sin \phi_s) \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Deneyssel olarak yapı faktörünün büyüklüğü yani saçılma şiddeti ölçülebilmekte fakat faz değerini bulmak zor olmaktadır. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı faktörü, bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.11)$$

olarak yazılabilir. Burada A_{hkl} ve B_{hkl} sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere (4.11) eşitliği;

$$|F_{hkl}| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (4.12)$$

eşitliğine dönüşür. ϕ toplam faz açısı bileşenler cinsinden;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.13)$$

şeklinde elde edilir [28].

4.3.3. Orijin Belirleme

Kristal yapıyı bütünüyle tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre, atom konumlarını, tanımlamak gerekmektedir. Bunun yapılabilmesi için, bir eksen takımını birim hücrede orijin olarak tanımlanan bir noktaya yerleştirmek gerekir. Birim hücreye bakıldığında, aynı çevreye sahip orijin olabilecek birden fazla konum belirlemek mümkündür. Ancak, bu konumlardan birinin orijin olarak seçilmesi gerekmektedir. Eğer orijin, simetri merkezinde ise yapı faktörlerinin fazlarının tamamı, 0° yada 180° olacaktır. Her fazı bu iki değerden birine sınırlayarak, orijinin simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin konumunu, bir simetri merkezinden diğerine kaydırduğımızda bu durum yapı faktörlerinin fazlarını etkileyecektir. Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk, tek bir orijinin iyi bir şekilde belirlenmesi sağlanır. Bu durumda, olası konumların her birine orijin taşınarak, yapı faktörlerinin orijin ötelenmesinden nasıl etkilendiğine bakılır. Orijin değişiminden etkilenemeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara “*yapı değişmezleri*” denir. Orijin seçiminden bağımsız, fakat orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ve bu fazların lineer kombinasyonlarına “*yapı yarı değişmezi*” adı verilir[29].

4.3.4. Birimsel ve Normalize Yapı Faktörü

Direkt yöntemlerle ilgili matematiksel ifadelerin geliştirildiği dönemlerde kristal yapının, birbiri ile özdeş atomlardan meydana gelmesi kabulü gibi kolaylıklar kullanılmıştır. Ama gerçekte bunun böyle olmadığı hesaba katıldığında, yapı faktörü ile ilgili matematiksel bağıntılar daha karmaşık hale gelmiştir. Bu karmaşıklığı daha yalın hale getirerek yapılan hesaplamaları kolaylaştırmak amacı ile denklem (4.14) de ifade edildiği gibi birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır.

$$U_{hkl} = F_{hkl} / Z \quad (U_{hkl} \leq 1) \quad (4.14)$$

Ayrıca, birimsel yapı faktörü, F_{hkl} yapı faktörünün bilinen formülü şeklinde de yazılabilmektedir.

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.15)$$

bu ifade de n_j , birimsel saçılma faktörü olarak tanımlanarak, $n_j = f_j / \sum_j f_j$ ifadesi ile verilir. Simetri merkezli yapılar için Cauchy eşitsizliği eşitlik (4.15) e uygulandığında ,

$$U_{hkl} \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h2k2l}) \quad (4.16)$$

elde edilir. Bazı dağılım fonksiyonlarını basitleştirmek için teorik çalışmalarda normalize yapı faktörü tanımlanmıştır[30].

$$E_{hkl}^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \sum_j^N f_j^2} \quad (4.17)$$

Bu ifade de “*normalize yapı faktörü* “ olarak tanımlanan E_{hkl} , yapı faktörünün içerdiği fiziği bozmadan bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, θ ya bağımlılığın ortadan kaldırılmasını sağlar. ε , uzay grubu sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelmektedir. Bütün nokta grupları için bu değerler, Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımı ile belirlenebilir[31].

Normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan kristaller için farklı şekillerdedir. Bu yüzden kristalin simetri merkezinin olup olmadığı, E değerlerinin dağılımı incelenerek belirlenebilir.

4.4. Fark Fourier Yöntemi

Yapı çözümünde belirlenemeyen, hidrojen gibi hafif atomların konumlarını belirlemede ΔF Fark-Fourier sentezi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde, hesaplanan elektron yoğunluğu ile deneysel olarak hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farktan eksik atomun olup olmadığı anlaşılır.

Bu elektron yoğunluğu farkının incelenmesi sonucu yapıda olması mümkün olan atom konumları belirlenebilir. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir. Bunun için öncelikle; $\Delta F = F_{ölç} - F_{hes}$ değerleri hesaplanır. Eğer hesaplanan ile gözlenen değerler tamamen uyum içinde ise ΔF Fark- Fourier haritasında hiçbir pik gözlenmeyecektir. Bazı pikler bulunursa, yapıda piklere karşılık gelen belirlenmemiş atomların varlığından şüphe edilir. Bu hesaplama aşağıda belirtildiği gibi yapılabilir.

Hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (4.18)$$

gözlenen elektron yoğunluğu ise,

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (4.19)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu iki elektron yoğunluğunun farkı;

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (4.20)$$

denklemini elde edilir. Burada $\rho_{ölç}$, deneysel olarak gözlenen; ρ_{hes} ise hesaplanan elektron yoğunluklarına karşılık gelmektedir. Bu metod kullanılarak yapı çözümü sırasında aşağıdaki hususlara bakılabilir:

- Kristal yapıda mevcut olup da ρ_{hes} hesaplarında dikkate alınmamış atomlar,
- Atom konumlarındaki hatalar,
- Sıcaklık parametrelerindeki hatalar.

5. KRİSTAL YAPININ ARITIMI

Kristal yapı analizinde ilk aşamada yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapı ile gerçek yapının birbiri ile uyuşumu, çalışmanın doğruluğunu gösterir. Bu durumda, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörü genlikleri ile gerçek yapıya karşılık gözlenen yapı faktörü genliklerinin, mümkün olan en iyi uyuşumu göstermesi gerekir. Bu durumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılmaları yoluna gidilir. Yapı çözümünde, bu aşama “arıtım” aşaması olarak bilinir ve En Küçük Kareler yöntemi arıtım aşamasında kullandığımız yöntemdir.

5.1. En Küçük Kareler Yöntemi

Atomların konumuna ve ısısal titreşim parametrelerine göre arıtımını yapan ve yapıyı gerçeğine yakınlaştırmaya çalışan diğer bir yöntem de **En Küçük Kareler** yöntemidir. Bu yöntemde, örnek yapının F_{hes} ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. Taylor serileri yardımı ile bu yöntemde,

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.1)$$

bağıntısı kullanılır. Ağırlık çarpanı $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak denklemdeki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

5.2.Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Sonucun güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R hesaplanır. X-ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirtilen güvenilirlik çarpanı değerleri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç} (hkl)| - |F_{hes} (hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç} (hkl)|} \quad (5.2)$$

şeklinde tanımlanır. Yapı tayininin doğruluğunun bir göstergesi olan R, ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörleri genliklerinin farklarını içerdiği, yapı tayininin güvenilirlik parametresidir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R' nin değerinin 0.07'den ve atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekmektedir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur. Çözülen yapının doğruluğunu gösteren diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör ile hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması amaçlanır. En küçük kareler yönteminde R'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak R_w türetilir[32].

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç} (hkl)|^2 - |F_{hes} (hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç} (hkl)|^2 \right)}} \quad (5.3)$$

Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. Yapıların doğruluk derecesini gösteren diğer bir kriter, yerleştirme faktörü

$$Goof=S=\sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left\{ |F_{den}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right\}}{(n-m)}} \quad (5.4)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte n arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı, m toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda $S \approx 1$ civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Ayrıca yapıyı hassas olarak belirlemek için, standart sapma, koordinatlar için 0.001'den, bağ uzunluğu için 0.01 Å' dan ve açılar için 1° 'den küçük olmalıdır. Termal titreşim parametrelerinin ise ağır atomlar için 0.03 - 0.15 aralığında olması gerekmektedir. Deneysel şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını belirlemek için R_{int} ve R_{sigma} değerlerinden yararlanılır[32]. Bu değerler,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl) - F_{ölç(ortalama)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (5.5)$$

ve

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma(F_{ölç}^2(hkl))|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (5.6)$$

ifadeleri yardımı ile hesaplanır. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin sıfıra yakın küçük değerlere ulaşp ulaşmaması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerini iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesidir. Yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olabilmesi için bu değerlerin sıfıra yakın değerlerde olmaları gerekmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapı analizleri yapılan tek kristaller, STOE IPDS II difraktometresinde MoK_α ($\lambda=0.7107\text{\AA}$) X-ışınları kullanılarak toplanan veriler yardımı ile SHELXS 97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak çözüldü. Yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları bulundu. Çözüm işleminden sonra SHELXL 97 programında en küçük kareler yöntemi ile yapı arıtımı yapıldı. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görüldü ve anizotropik arıtım yapıldı. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve izotropik olarak arıtıldı. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu $0.93\text{\AA}$ ve izotropik sıcaklık parametreleri $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ olarak sabitlendi. Bu çalışmada kristal yapıları bilinmeyen,

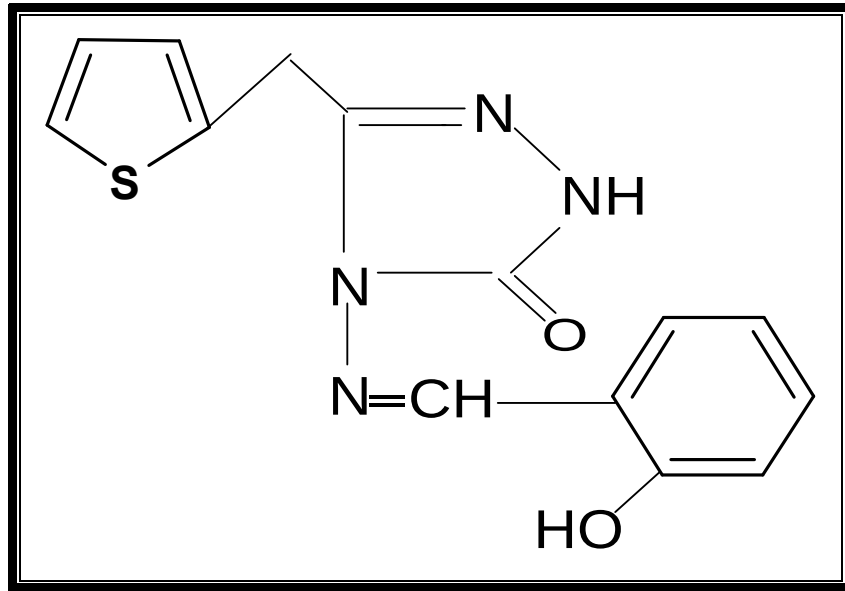
- 4-[(2-Hidroksibenzilden)amino]-5-(2-tiyenilmetil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on, ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$).
- Etil-5-okso-4-[(2-piridilmetilen)amino]-3-(2-tiyenilmetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-asetat, ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$).
- 4-(Benzildenamino)- 5-(2-tiyenilmetil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on, ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$).
- 4-(2-Piridilmetilenamino)-3-(2-tiyenilmetil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on, ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$).

organik bileşiklerinin yapı analizleri ortaya konulmaya çalışıldı. Yapı çözümü ve arıtımı sırasında SHELXS 97 [33], SHELXL 97[33], ORTEP III[34], PLATON[35] ve PARST [36] programları kullanıldı. Ayrıca bileşiklerin kimyasal diyagramları CHEMWIN [37] programı ile çizildi.

6.1. C₁₄H₁₂N₄O₂S Kristali

6.1.1. C₁₄H₁₂N₄O₂S Kristalinin Elde Edilişı

4-[(2Hidroksibenzilden)-amino]-5-(2-tiyenilmetil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on bileşğinin elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 6.1.1. C₁₄H₁₂N₄O₂S molekülünün kimyasal diyagramı.

4-amino-5-tiyofen-2-metil-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-on bileşğı, 0.19g (0.001 mol) ile salisil aldehit (0.10ml, 0.12g, 0.001mol) karışımı 50 ml'lik bir balon içerisinde yağ banyosunda 140-150 °C de 1 saat ısıtıldı. Oluşan katı ham ürün alkolden kristallendirildi. Ele geçen kristaller (verim 0.23g, %80.43) birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutuldu.

Tablo 6.1.1. C₁₄H₁₂N₄O₂S kristaline ait X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri.

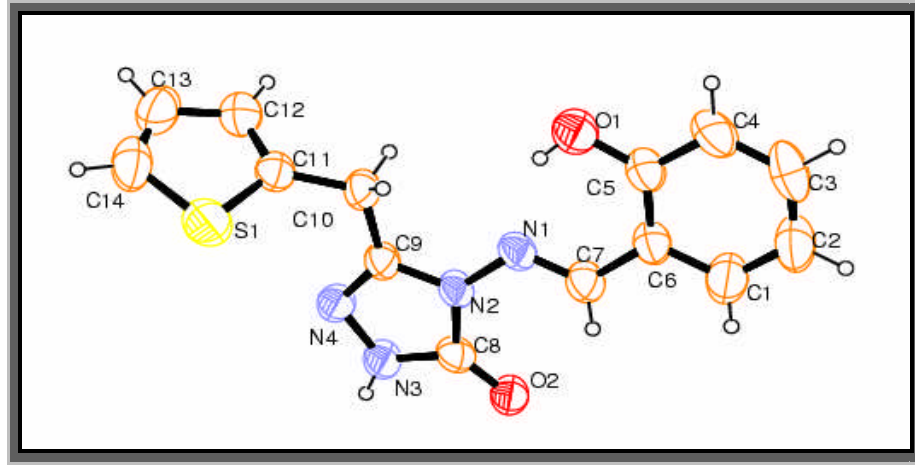
Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S
Formül Ağırlığı (a.k.b)	284.34
Renk/Şekil	Sarı/Plaka
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P1
a(Å), b(Å), c(Å)	5.5879(7), 9.2167(12), 14.3000(19)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	77.528(10), 84.181(11), 77.290(10)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	700.36(16)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.424
Elektron sayısı (F ₀₀₀)	312
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0.09
Kristal boyutları (mm)	0.50x0.21x0.04
X-ışını türü ve Dalga Boyu (Å)	MoK α ve 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	293(2) K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	10648
Bağımsız Yansıma Sayısı	2752
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2 σ (I) 1322
R _{int}	0.176
h, k, l aralığı	-7→7, -12→12, -18→18
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ aralığı (°)	2.31, 26.0
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.066
Rw	0.185
S(F ²)	0.87
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.32, -0.24
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.932, 0.993
Parametre Sayısı	190
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.1113P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.1.2. C₁₄H₁₂N₄O₂S kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (Å²) değerleri.

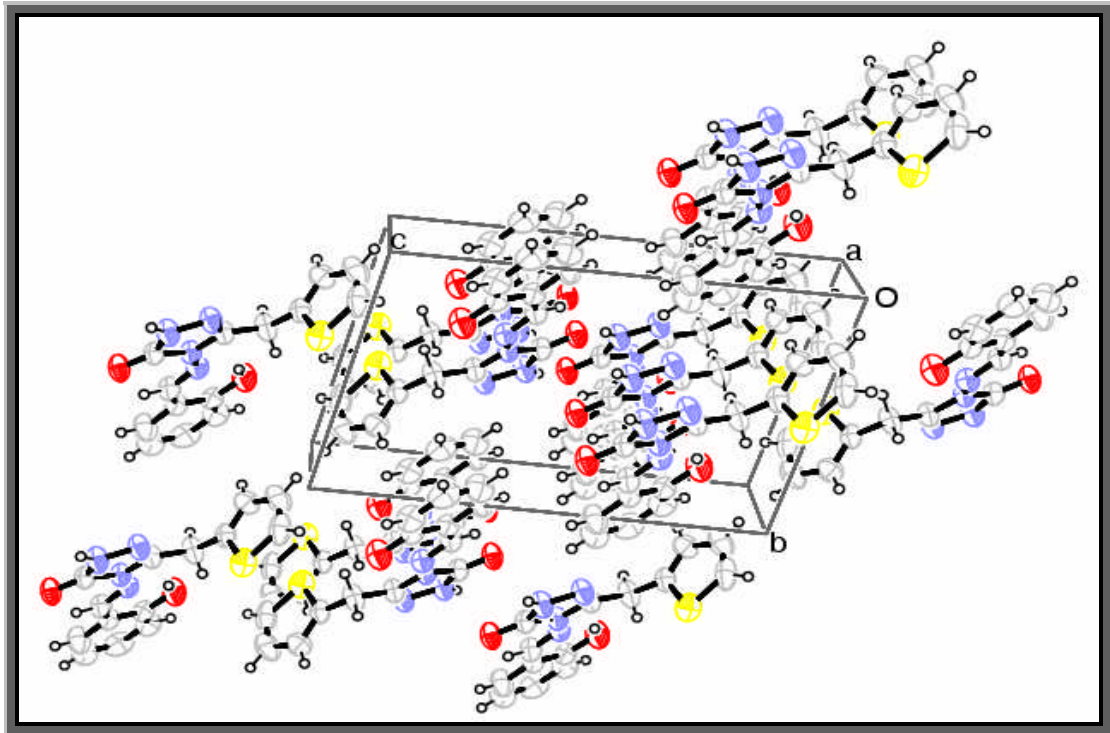
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{es} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$
C1	0.79481(10)	0.96835(5)	0.38449(3)	0.0769(14)
C2	0.95736(10)	1.06383(5)	0.36259(3)	0.0817(14)
C3	1.12416(10)	1.05129(5)	0.28730(3)	0.0794(15)
C4	1.13510(8)	0.94221(5)	0.23380(3)	0.0693(12)
C5	0.97090(7)	0.84526(5)	0.25485(3)	0.0536(10)
C6	0.79929(7)	0.85584(4)	0.33247(3)	0.0534(10)
C7	0.62355(7)	0.75734(5)	0.35973(3)	0.0564(10)
C8	0.27957(6)	0.55027(5)	0.41676(3)	0.0500(9)
C9	0.42842(6)	0.46172(4)	0.28336(6)	0.0508(9)
C10	0.58332(8)	0.44885(5)	0.19408(3)	0.0634(12)
C11	0.51041(7)	0.35231(6)	0.13331(3)	0.0537(10)
C12	0.64945(8)	0.22642(5)	0.10762(3)	0.0661(12)
C13	0.53087(11)	0.17083(6)	0.04366(4)	0.0822(15)
C14	0.31036(11)	0.25554(6)	0.02301(3)	0.0822(16)
N1	0.62282(5)	0.65253(5)	0.31387(2)	0.0510(8)
N2	0.44987(6)	0.56206(4)	0.33867(2)	0.0487(8)
N3	0.17127(6)	0.44088(4)	0.40198(3)	0.0589(9)
N4	0.25959(6)	0.38695(3)	0.31913(2)	0.0571(9)
O1	0.98680(8)	0.74183(4)	0.19959(2)	0.0749(9)
O2	0.24237(5)	0.62039(3)	0.48242(1)	0.0596(8)
S1	0.23636(2)	0.40388(2)	0.07981(9)	0.0764(4)
H1	0.67858	0.97870	0.43525	0.092
H2	0.95363	1.13671	0.39897	0.098
H3	1.23265	1.11739	0.27164	0.095
H4	1.25299	0.93358	0.18341	0.083
H5	0.88111	0.69132	0.21834	0.112
H6	0.51018	0.77043	0.41105	0.068
H7	0.05785	0.40757	0.44037	0.071
H8A	0.75192	0.40679	0.21094	0.076
H8B	0.57826	0.54999	0.15577	0.076
H9	0.80503	0.18121	0.12928	0.079
H10	0.59988	0.08458	0.0189	0.099
H11	0.20823	0.23554	-0.01803	0.099

Tablo 6.1.3. C₁₄H₁₂N₄O₂S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

<i>Atom</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.095(4)	0.082(3)	0.070(3)	-0.043(3)	0.006(3)	-0.030(2)
C2	0.100(4)	0.074(3)	0.088(3)	-0.046(3)	-0.008(3)	-0.024(3)
C3	0.088(3)	0.064 (3)	0.097(4)	-0.046(3)	-0.024 (3)	0.003(3)
C4	0.063(3)	0.074(3)	0.075(3)	-0.036(2)	0.004(2)	-0.007(2)
C5	0.058(2)	0.055(2)	0.051(2)	-0.024(2)	-0.0054(8)	-0.0054(9)
C6	0.058(2)	0.056(2)	0.052(2)	-0.025(2)	-0.0042(8)	-0.0100(8)
C7	0.062(3)	0.063(3)	0.051(2)	-0.031(2)	0.0059(8)	-0.0134(9)
C8	0.048(2)	0.059(2)	0.046(2)	-0.0227(9)	0.0065(6)	-0.0088(8)
C9	0.054(2)	0.059(2)	0.049(2)	-0.030(2)	0.0080(7)	-0.0173(8)
C10	0.070(3)	0.079(3)	0.060(2)	-0.047(2)	0.020(2)	-0.033(2)
C11	0.059(2)	0.063(3)	0.045(2)	-0.030(2)	0.0068(7)	-0.0122(8)
C12	0.065(3)	0.064(3)	0.075(3)	-0.019(2)	-0.004(2)	-0.021(2)
C13	0.097(4)	0.078(4)	0.088(3)	-0.036(3)	0.010(3)	-0.042(3)
C14	0.107(4)	0.110(4)	0.051(2)	-0.067(4)	0.005(3)	-0.024(3)
N1	0.0506(8)	0.0571(19)	0.0512(17)	-0.0271(16)	0.0066(14)	-0.0113(15)
N2	0.0516(8)	0.0570(19)	0.0453(16)	-0.0306(15)	0.0074(13)	-0.0120(14)
N3	0.064(2)	0.070(2)	0.0550(19)	-0.0413(18)	0.0192(16)	-0.0215(16)
N4	0.063(2)	0.065(2)	0.0537(19)	-0.0351(17)	0.0182(15)	-0.0223(16)
O1	0.085(2)	0.086(2)	0.0676(18)	-0.0488(18)	0.0242(15)	-0.0245(16)
O2	0.0654(8)	0.0750(19)	0.0505(15)	-0.0371(15)	0.0157(13)	-0.0243(14)
S1	0.0685 (8)	0.0965 (10)	0.0682 (7)	-0.0256 (7)	-0.0036 (6)	-0.0158 (6)



Şekil 6.1.2. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ molekülünün ORTEP III programı kullanılarak %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.

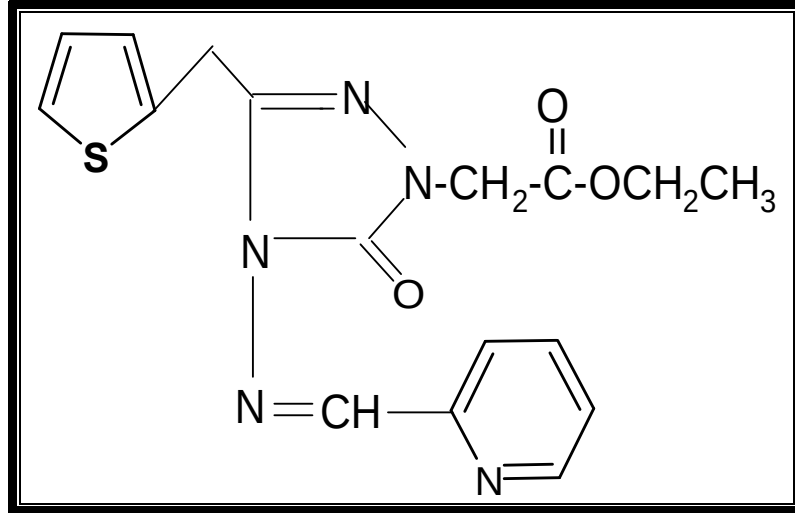


Şekil 6.1.3. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ molekülünün birim hücre içinde istiflenmiş görünümü.

6.2. C₁₇H₁₇N₅O₃S Kristali

6.2.1. C₁₇H₁₇N₅O₃S Kristalinin Elde Ediliři

Kimyasal diyagramı şekil 6.2.1.'de Etil-5-okso-4-[(2-piridilmetilen)amino]-3-(2-tiyenilmetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-asetat gösterilen bileşiğinin elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



şekil 6.2.1. C₁₇H₁₇N₅O₃S molekülünün kimyasal diyagramı.

250 ml'lik iki boyunlu bir balona 0.371g (0.001 mol) 4-[(piridin-2-metilen)-amino]-5-tiyofen-2-metil-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-on bileşiği konuldu. zerine 0.001 mol sodyum'un absolü alkoldeki zltisi ilave edilip yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışıma bromo etil asetat'ın absolü alkol deki zltisi damla damla ilave edildi. 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Soğutuldu ve ken katı madde (verim 0.39g, %81.25) alkol-su'dan kristallendirildi.

Tablo 6.2.1. C₁₇H₁₇N₅O₃S kristaline ait X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri.

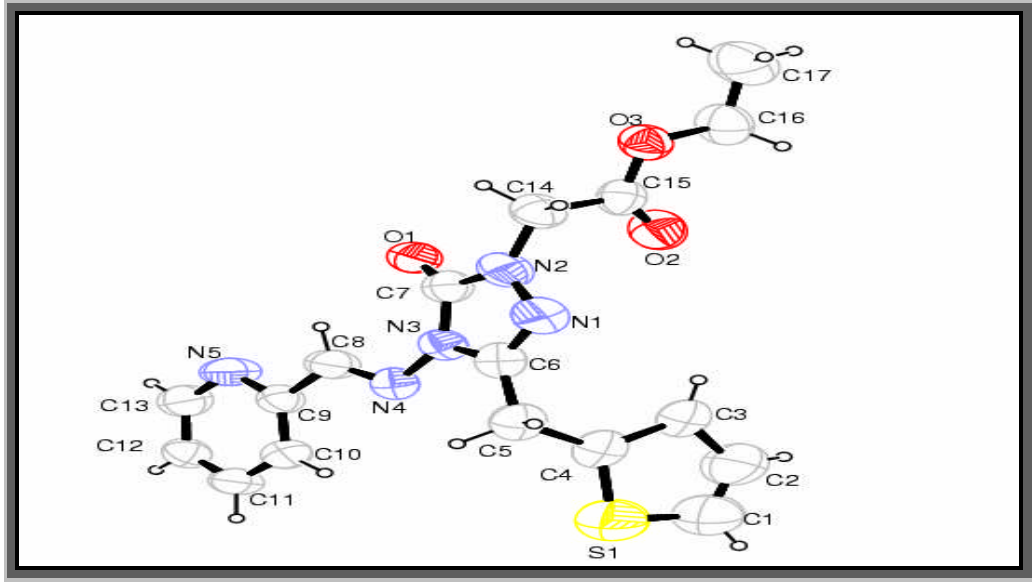
Kimyasal formül	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ O ₃ S
Formül Ağırlığı (a.k.b)	371.42
Renk/Şekil	Renksiz/ prizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a(Å), b(Å), c(Å)	4.7932(16), 11.326(3), 33.323(16)
β(°)	90.66
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1804.0(12)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.368
F_{ooo}	776
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.21
Kristal boyutları (mm)	0.40x0.20x0.03
X-ışını türü ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α ve 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	24512
Bağımsız Yansıma Sayısı	3548
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2σ(I) 1546
R _{int}	0.166
h, k, l aralığı	-5→5, -13→14, -40→40
θ _{min} , θ _{max} aralığı (°)	1.9, 26.1
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.088
R _w	0.275
S(F ²)	0.90
Δρ _{mak} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.82, -0.50
Soğurma Düzeltmesi	integrasyon
T _{min} , T _{mak}	0.932, 0.993
Parametre Sayısı	223
Ağırlık Fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.1113P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.2.2. C₁₇H₁₇N₅O₃S kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (Å²) değerleri.

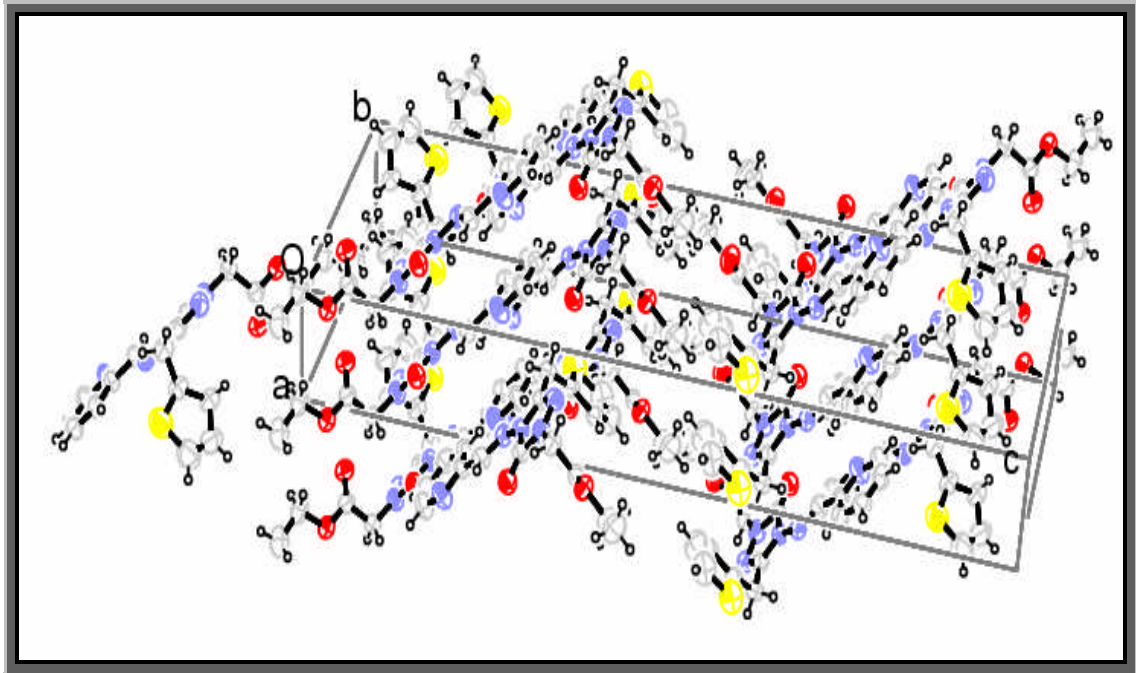
Atom	x	y	z	$U_{es} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$
C1	0.4210 (19)	-0.1326 (7)	0.5861 (2)	0.1127 (8)
C2	0.4076 (16)	-0.0357 (7)	0.5666 (2)	0.103 (2)
C3	0.5889 (11)	0.0627 (5)	0.57980 (16)	0.0654 (9)
C4	0.7124 (11)	0.0162 (5)	0.61832 (16)	0.0654 (9)
C5	0.9115 (11)	0.0803 (5)	0.64566 (17)	0.0657 (13)
C6	0.8841 (10)	0.2112 (5)	0.64282 (14)	0.0570 (12)
C7	0.7150 (10)	0.3948 (5)	0.65250 (15)	0.0566 (12)
C8	0.3895 (11)	0.2971 (5)	0.71516 (15)	0.0623 (13)
C9	0.1905 (10)	0.2550 (4)	0.74512 (13)	0.0532 (11)
C10	0.1400 (11)	0.1380 (4)	0.75227 (15)	0.0601 (13)
C11	0.0523 (12)	0.1082 (5)	0.78124 (16)	0.0681 (15)
C12	0.1935 (12)	0.1964 (5)	0.78124 (16)	0.0635 (13)
C13	0.1332 (13)	0.3093 (5)	0.79142 (17)	0.0752 (16)
C14	1.0289 (11)	0.4903 (5)	0.60320 (15)	0.0647 (13)
C15	0.8444 (11)	0.5153 (5)	0.56751 (15)	0.0585 (12)
C16	0.7705 (14)	0.6465 (6)	0.51308 (18)	0.0806 (17)
C17	0.9058 (18)	0.7521 (7)	0.4957 (2)	0.108 (2)
N1	1.0298 (9)	0.2773 (4)	0.61951 (13)	0.0639 (11)
N2	0.9300 (9)	0.3908 (4)	0.62592 (12)	0.0626 (11)
N3	0.6954 (8)	0.2769 (3)	0.66398 (11)	0.0519 (10)
N4	0.5138 (9)	0.5138 (9)	0.69137 (11)	0.0556 (10)
N5	0.0577 (10)	0.3422 (4)	0.76384 (14)	0.0726 (13)
O1	0.5800 (8)	0.4808 (3)	0.66196 (10)	0.0637 (10)
O2	0.6469 (9)	0.4583 (4)	0.55792 (11)	0.0807 (12)
O3	0.9339 (7)	0.6120 (3)	0.54886 (10)	0.0654(10)
S1	0.6316 (5)	-0.12615 (18)	0.62533 (7)	0.1127 (8)
H1	0.3216	-0.1999	0.5789	0.135
H2	0.2868	-0.0272	0.5447	0.124
H3	0.6188	0.1351	0.5674	0.079
H5A	0.8786	0.0561	0.6732	0.079
H5B	1.1008	0.0581	0.6390	0.079
H8	0.4264	0.3775	0.7134	0.075
H10	0.2331	0.0798	0.7380	0.072
H11	-0.0852	0.0295	0.7876	0.082
H12	-0.3288	0.1787	0.8193	0.076
H13	-0.2284	0.3684	0.8050	0.090
H14A	1.2168	0.4745	0.5941	0.078
H14B	1.0355	0.5594	0.6204	0.078
H16A	0.5800	0.6645	0.5205	0.097
H16B	0.7673	0.5826	0.4936	0.097
H17A	0.8032	0.7773	0.4723	0.162
H17B	1.0936	0.7330	0.4884	0.162
H17C	0.9083	0.8145	0.5153	0.162

Tablo 6.2.3. C₁₇H₁₇N₅O₃S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
C1	0.1321(1)	0.0983(12)	0.1080(14)	-0.0173 (11)	0.006(3)	-0.030(2)
C2	0.106(5)	0.103(4)	0.099(5)	-0.016(4)	-0.023(4)	-0.008 (3)
C3	0.052(2)	0.0771(15)	0.067(2)	0.0169(16)	-0.0061(16)	-0.0153(16)
C4	0.052 (2)	0.0771 (5)	0.067 (2)	0.0169 (16)	-0.0061 (16)	-0.0153 (16)
C5	0.061 (3)	0.070 (3)	0.066 (3)	0.013 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
C6	0.048 (3)	0.070 (3)	0.053 (3)	0.005 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C7	0.053 (3)	0.061 (3)	0.055 (3)	0.000 (2)	-0.003 (2)	-0.001 (2)
C8	0.068 (3)	0.055 (3)	0.064 (3)	-0.003 (2)	0.004 (3)	0.008 (2)
C9	0.054 (3)	0.055 (2)	0.050 (3)	-0.001 (2)	0.004 (2)	0.0014 (19)
C10	0.071 (3)	0.050 (2)	0.059 (3)	0.003 (2)	0.002 (3)	-0.002 (2)
C11	0.083 (4)	0.051 (3)	0.070 (3)	-0.009 (3)	-0.008 (3)	0.014 (3)
C12	0.069 (3)	0.068 (3)	0.054 (3)	-0.014 (3)	0.008 (2)	0.006 (2)
C13	0.089 (4)	0.068 (4)	0.069 (3)	-0.007 (3)	0.022 (3)	-0.005 (3)
C14	0.058 (3)	0.077 (3)	0.059 (3)	-0.010 (3)	0.000 (3)	0.007 (3)
N1	0.057 (3)	0.073 (3)	0.061 (3)	0.009 (2)	0.004 (2)	0.003 (2)
N2	0.055 (3)	0.075 (3)	0.057 (2)	-0.004 (2)	0.008 (2)	0.008 (2)
N3	0.052 (2)	0.057 (2)	0.047 (2)	0.0033 (18)	0.0036 (18)	0.0023 (17)
N4	0.057 (2)	0.061 (2)	0.049 (2)	0.002 (2)	0.0009 (19)	-0.0011 (19)
N5	0.088 (3)	0.051 (2)	0.080 (3)	-0.002 (2)	0.028 (2)	0.001 (2)
O1	0.073 (2)	0.057 (2)	0.061 (2)	0.0017 (18)	0.0078 (18)	0.0034 (16)
O2	0.065 (3)	0.109 (3)	0.068 (2)	-0.023 (2)	-0.0087 (19)	0.002 (2)
O3	0.066 (2)	0.074 (2)	0.0558(19)	-0.0017 (18)	-0.0090 (17)	0.0050 (17)
S1	0.1321 (8)	0.0983 (9)	0.1080 (5)	-0.0173 (11)	0.0138 (12)	-0.0014 (10)



Şekil 6.2.2. $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ molekülünün ORTEP III programı kullanılarak %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.

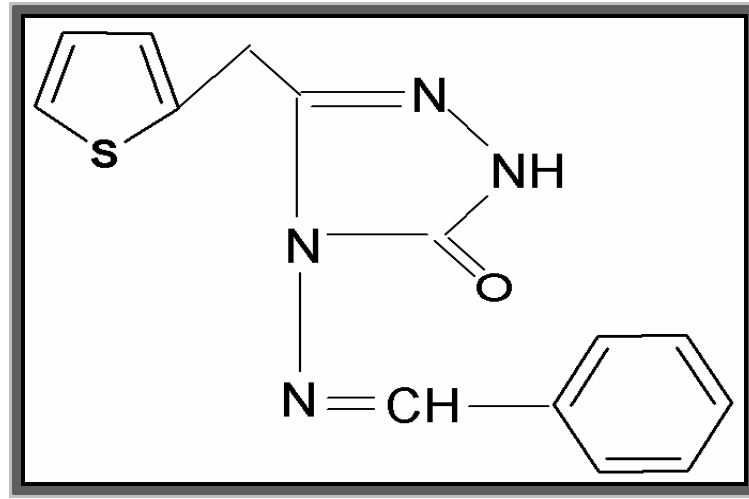


Şekil 6.2.3. $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ molekülünün birim hücre içinde istiflenmiş görünümü.

6.3. C₁₄H₁₂N₄OS Kristali

6.3.1. C₁₄H₁₂N₄OS Kristalinin Elde Edilişı

Kimyasal diyagramı Şekil 6.3.1’de gösterilen (C₁₄H₁₂N₄OS) 4-(Benzildenamino)-5-(2-tiyenilmetil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on bileşiğinin elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 6.3.1. C₁₄H₁₂N₄OS molekülünün kimyasal diyagramı.

4-amino-5-tiyofen-2-metil-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-onbileşiği, 0.19g (0.001 mol) ile benzaldehit (0.10ml, 0.10g, 0.001 mol) karışımı 50 ml’lik bir balon içersinde yağ banyosunda 60-100°C de 1 saat ısıtıldı. Oluşan katı ham ürün alkol’den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (verim 0.21g, %79.06) birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumda kurutuldu.

Tablo 6.3.1. C₁₄H₁₂N₄OS kristaline ait X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri.

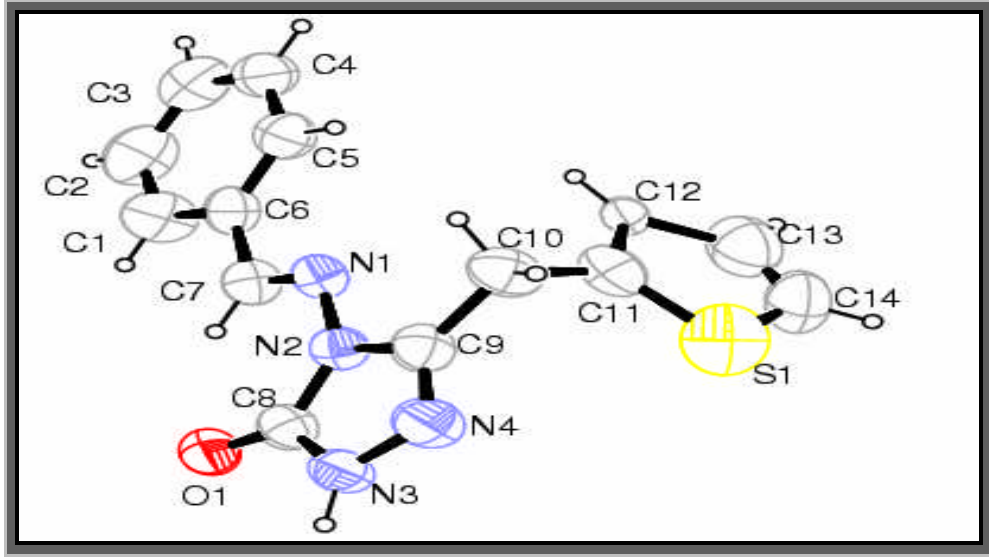
Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ OS
Formül Ağırlığı (a.k.b)	284.34
Renk/Şekil	Sarı/Prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P1
a(Å), b(Å), c(Å)	5.6419(12), 9.0187(17), 14.617(3)
α(°), β(°), γ(°)	72.745(15), 84.781(16), 75.668(15)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	688.1(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.372
F_{ooo}	296
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.236
Kristal boyutları (mm)	0.50x0.20x0.01
Kullanılan radyasyon ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α ve 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	9418
Bağımsız Yansıma Sayısı	2621
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2σ(I) 792
R _{int}	0.1218
h, k, l aralığı	-6→6, -11→11, -17→17
θ _{min} , θ _{max} aralığı (°)	1.46, 25.65
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.10
Rw	0.3278
S(F ²)	0.84
Δρ _{mak} , Δρ _{min} (e/Å ³)	1.034, -0.640
Soğurma Düzeltmesi	integrasyon
T _{min} , T _{mak}	0.831, 0.974
Parametre Sayısı	182
Ağırlık Fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(f_o^2) + (0.1113P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.3.2. C₁₄H₁₂N₄OS kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (Å²) değerleri.

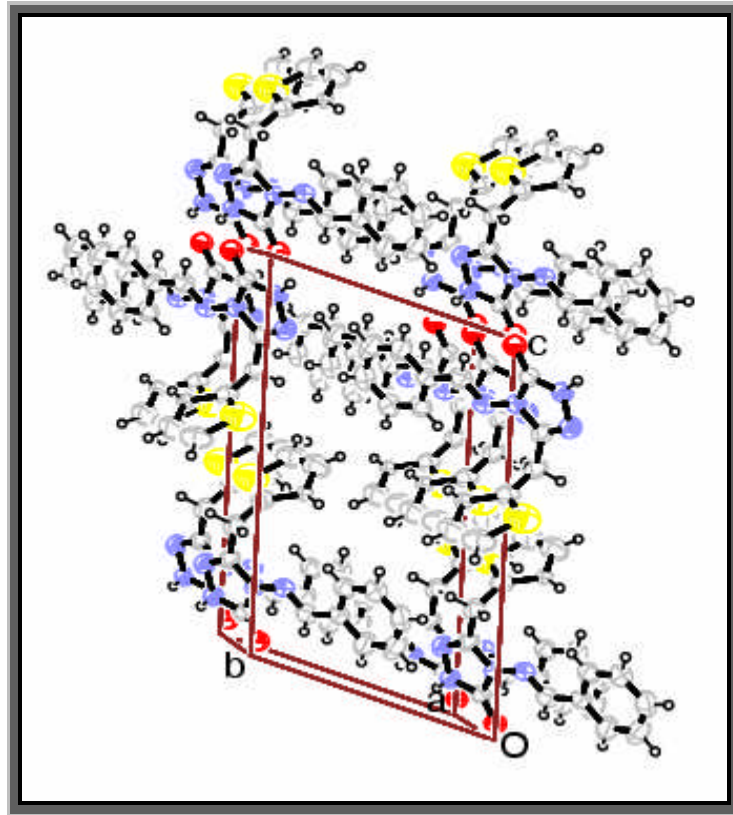
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{es} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$
C1	0.7717 (18)	0.4925 (12)	0.8803 (7)	0.075 (3)
C2	0.929 (2)	0.5909 (13)	0.8573 (9)	0.087 (3)
C3	1.0931 (19)	0.5841 (12)	0.7797 (8)	0.076 (3)
C4	1.0963 (16)	0.4760 (11)	0.7321 (7)	0.063 (2)
C5	0.9450 (15)	0.3748 (11)	0.7558 (6)	0.059 (2)
C6	0.7744 (16)	0.3815 (10)	0.8309 (6)	0.055 (2)
C7	0.6019 (15)	0.2752 (11)	0.8590 (6)	0.058 (2)
C8	0.2767 (15)	0.0587 (10)	0.9170 (6)	0.050 (2)
C9	0.4322 (15)	-0.0303 (10)	0.7929 (6)	0.053 (2)
C10	0.5764 (16)	-0.0363 (11)	0.7028 (6)	0.062 (2)
C11	0.4565 (17)	0.0917 (12)	0.6159 (6)	0.065 (2)
C12	0.5308 (12)	0.2507 (8)	0.5637 (4)	0.0373 (16)
C13	0.340 (2)	0.3184 (15)	0.4869 (8)	0.093 (3)
C14	0.187 (2)	0.2390 (16)	0.4855 (8)	0.097 (3)
N1	0.6080 (11)	0.1734 (9)	0.8150 (4)	0.0509 (18)
N2	0.4424 (11)	0.0769 (8)	0.8424 (4)	0.0461 (17)
N3	0.1777 (12)	-0.0557 (8)	0.9074 (5)	0.0533 (18)
N4	0.2704 (14)	-0.1097 (9)	0.8299 (5)	0.063 (2)
O1	0.2311 (10)	0.1309 (7)	0.9796 (4)	0.0575 (16)
S1	0.2113 (7)	0.0705 (5)	0.5737 (3)	0.1270 (16)
H1	0.6593	0.4994	0.9304	0.090
H2	0.9277	0.6618	0.8925	0.104
H3	1.1982	0.6531	0.7614	0.092
H4	1.2066	0.4711	0.6811	0.076
H5	0.9543	0.3007	0.7221	0.071
H7	0.4895	0.2834	0.9089	0.069
H8	0.0672	-0.0919	0.9459	0.064
H10A	0.5941	-0.1404	0.6931	0.075
H10B	0.7388	-0.0228	0.7092	0.075
H12	0.6560	0.2922	0.5761	0.045
H13	0.3350	0.4166	0.4418	0.111
H14	0.0697	0.2719	0.4385	0.116

Tablo 6.3.3. C₁₄H₁₂N₄OS kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
C1	0.085 (7)	0.064 (7)	0.083 (7)	-0.024 (6)	0.009 (6)	-0.029 (6)
C2	0.096 (8)	0.071 (8)	0.108 (9)	-0.024 (7)	-0.017 (7)	-0.040 (7)
C3	0.075 (7)	0.056 (7)	0.091 (8)	-0.019 (5)	-0.021 (6)	-0.002 (6)
C4	0.058 (5)	0.065 (7)	0.065 (6)	-0.014 (5)	0.000 (4)	-0.015 (5)
C5	0.058 (5)	0.055 (6)	0.056 (5)	-0.006 (5)	-0.005 (4)	-0.009 (4)
C6	0.062 (5)	0.052 (6)	0.048 (5)	-0.010 (4)	-0.009 (4)	-0.009 (4)
C7	0.058 (5)	0.064 (6)	0.050 (5)	-0.015 (5)	-0.004 (4)	-0.012 (5)
C8	0.054 (5)	0.047 (5)	0.046 (5)	-0.009 (4)	0.000 (4)	-0.012 (4)
C9	0.055 (5)	0.053 (6)	0.054 (5)	-0.006 (4)	-0.001 (4)	-0.001 (4)
C10	0.066 (6)	0.058 (6)	0.066 (6)	-0.010 (5)	0.013 (5)	-0.030 (5)
C11	0.075 (5)	0.071 (5)	0.052 (4)	-0.014 (4)	0.009 (4)	-0.026 (4)
C12	0.043 (4)	0.040 (4)	0.030 (3)	-0.011 (3)	0.001 (3)	-0.012 (3)
C13	0.095 (6)	0.097 (6)	0.070 (5)	-0.003 (5)	-0.009 (4)	-0.013 (5)
C14	0.090 (6)	0.128 (7)	0.068 (5)	-0.012 (5)	-0.022 (5)	-0.025 (5)
N1	0.053 (4)	0.059 (5)	0.041 (4)	-0.013 (4)	0.000 (3)	-0.016 (4)
N2	0.049 (4)	0.045 (4)	0.045 (4)	-0.012 (3)	-0.001 (3)	-0.012 (3)
N3	0.058 (4)	0.059 (5)	0.047 (4)	-0.023 (4)	0.009 (3)	-0.017 (4)
N4	0.072 (5)	0.064 (5)	0.060 (5)	-0.028 (4)	0.008 (4)	-0.023 (4)
O1	0.061 (4)	0.065 (4)	0.049 (3)	-0.019 (3)	0.000 (3)	-0.017 (3)
S1	0.125 (3)	0.153 (4)	0.105 (3)	-0.034 (2)	-0.012 (2)	-0.033 (2)



Şekil 6.3.2. $C_{14}H_{12}N_4OS$ molekülünün ORTEP III programı kullanılarak %50 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı.

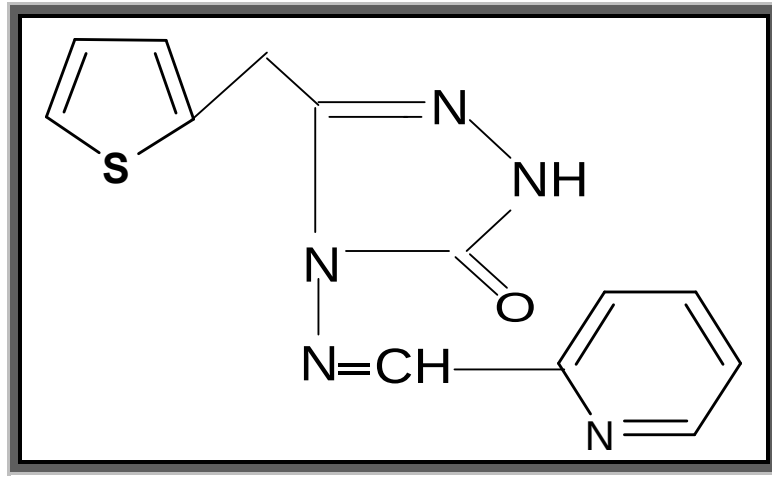


Şekil 6.3.3. $C_{14}H_{12}N_4OS$ molekülünün birim hücre içinde istiflenmiş görünümü.

6.4. C₁₃H₁₁N₅OS Kristali

6.4.1. C₁₃H₁₁N₅OS Kristalinin Elde EdiliŖi

Kimyasal diyagramı Ŗekil 6.4.1’de gösterilen C₁₃H₁₁N₅OS 4-(2-Piridilmetilen amino)-3-(2-tiyenilmetil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on bileŖiğinin elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıŖtır.



Ŗekil 6.4.1. C₁₃H₁₁N₅OS molekülünün kimyasal diyagramı.

4-amino-5-tiyofen-2-metil-2,4-dihidro-[1,2,4]-triazol-3-on bileŖiği, 0.19g (0.001 mol) ile piridin–2-karboksi aldehit (0.09ml, 0.10g, 0.001 mol) karıŖımı 50 ml’lik bir balon içersinde yağ banyosunda 100-110 C de 1 saat ısıtıldı. OluŖan katı ham ürün alkol-sudan kristallendirildi. Ele geen kristaller (verim 0.22g, %81.39) birkaç kez daha kristallendirilerek saflaŖtırıldı ve vakumda kurutuldu.

Tablo 6.4.1. C₁₃H₁₁N₅OS kristaline ait X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri.

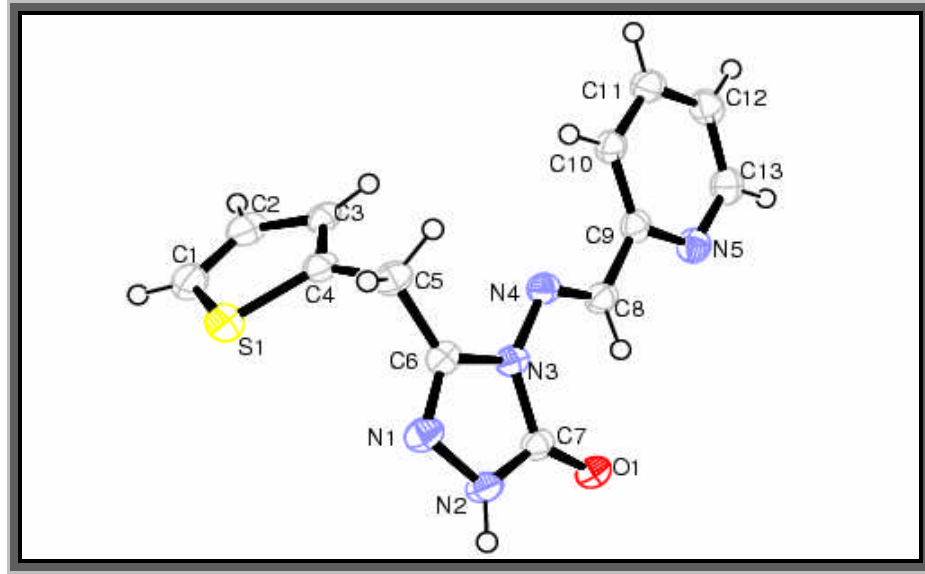
Kimyasal formül	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ OS
Formül Ağırlığı (a.k.b)	285.33
Renk/Şekil	Renksiz/Prizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
a(Å), b(Å), c(Å)	5.6726(4), 18.3669(11), 12.5690(9)
α(°), β(°), γ(°)	90, 92.651, 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1308.14
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	1.449
F_{ooo}	592
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.25
Kristal boyutları (mm)	0.48x0.20x0.02
Kullanılan radyasyon ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α ve 0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	13756
Bağımsız Yansıma Sayısı	2564
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2σ(I) 1785
R _{int}	0.061
h, k, l aralığı	-7→7, -21→23, -16→16
θ _{min} , θ _{max} aralığı (°)	1.62, 27.58
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.043
R _w	0.107
S(F ²)	0.96
Δρ _{mak.} , Δρ _{min.} (e/Å ³)	0.28, -0.38
Soğurma Düzeltmesi	integrasyon
T _{min.} , T _{mak.}	0.910, 0.988
Parametre Sayısı	182
Ağırlık Fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.1113P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.4.2. C₁₃H₁₁N₅OS kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{es} (Å²) değerleri.

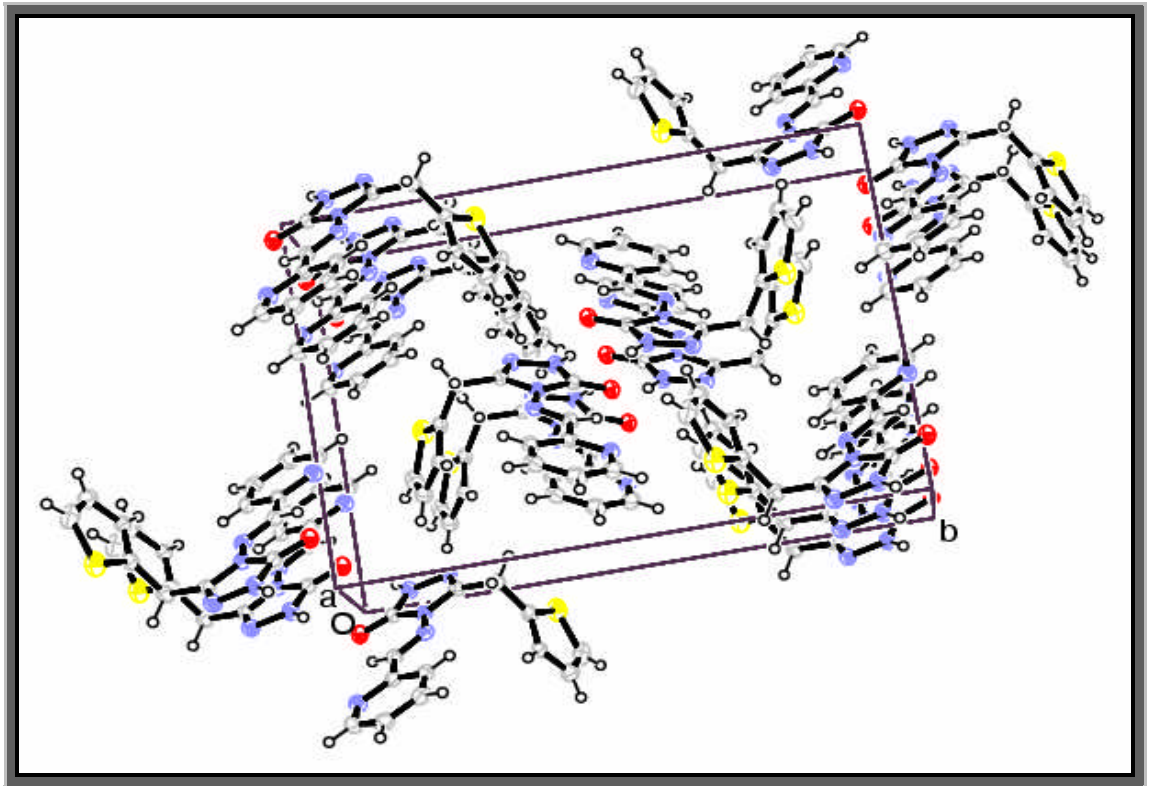
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{es} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i a_j U_{ij}$
C1	0.0296 (5)	0.35978 (14)	0.7881 (2)	0.0443 (7)
C2	0.2179 (4)	0.34060 (13)	0.73282 (19)	0.0366 (6)
C3	0.3951 (4)	0.30057 (11)	0.79478 (16)	0.0277 (5)
C4	0.3223 (4)	0.29174 (12)	0.89947 (17)	0.0295 (5)
C5	0.4456 (4)	0.24959 (12)	0.98867 (17)	0.0312 (5)
C6	0.3429 (4)	0.17565 (12)	0.99748 (16)	0.0269 (5)
C7	0.2684 (4)	0.05795 (12)	0.96098 (16)	0.0267 (5)
C8	0.6554 (4)	0.06498 (12)	0.82050 (16)	0.0290 (5)
C9	0.8568 (4)	0.06647 (12)	0.75151 (16)	0.0279 (5)
C10	1.0020 (4)	0.12652 (13)	0.74141 (17)	0.0299 (5)
C11	1.1888 (4)	0.12105 (14)	0.67478 (18)	0.0339 (6)
C12	1.2224 (4)	0.05663 (14)	0.62116 (18)	0.0353 (6)
C13	1.0699 (4)	-0.00028 (13)	0.63636 (18)	0.0342 (6)
N1	0.1656 (4)	0.15916 (10)	1.05344 (14)	0.0318 (4)
N2	0.1234 (3)	0.08606 (10)	1.03169 (14)	0.0301 (4)
N3	0.4152 (3)	0.11639 (10)	0.93933 (13)	0.0257 (4)
N4	0.6065 (3)	0.12114 (10)	0.87529 (13)	0.0268 (4)
N5	0.8882 (4)	0.00324 (11)	0.69947 (14)	0.0322 (5)
O1	0.2715 (3)	-0.00434 (8)	0.92330 (12)	0.0306 (4)
S1	0.05312 (2)	0.33106 (4)	0.91681 (5)	0.0437 (2)
H1	-0.0987	0.3858	0.7592	0.053
H2	0.2323	0.3521	0.6614	0.044
H3	0.5359	0.2833	0.7693	0.033
H5A	0.6122	0.2456	0.9755	0.037
H5B	0.4304	0.2755	1.0553	0.037
H6	0.0151	0.0612	1.0607	0.036
H8	0.5634	0.0232	0.8244	0.035
H10	0.9747	0.1693	0.7784	0.036
H11	1.2902	0.1602	0.6663	0.041
H12	1.3460	0.0517	0.5756	0.042
H13	1.0952	-0.0437	0.6005	0.041

Tablo 6.4.3. C₁₃H₁₁N₅OS kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
C1	0.0366(15)	0.0327 (14)	0.0629 (7)	-0.0015(8)	-0.0055(8)	0.0119 (12)
C2	0.0395 (15)	0.0320 (13)	0.0378 (9)	-0.0091 (9)	-0.0025 (9)	0.0038 (10)
C3	0.0316 (13)	0.0212 (11)	0.0298 (11)	-0.0072 (9)	-0.0042 (9)	-0.0005 (9)
C4	0.0304 (13)	0.0226 (12)	0.0358 (11)	-0.0052 (9)	0.0042 (9)	-0.0021 (9)
C5	0.0357 (13)	0.0265 (12)	0.0313 (11)	-0.0062 (9)	-0.0003 (9)	-0.0031 (9)
C6	0.0304 (12)	0.0252 (12)	0.0248 (10)	-0.0015 (9)	-0.0025 (9)	0.0004 (8)
C7	0.0278 (12)	0.0255 (11)	0.0264 (10)	-0.0023 (9)	-0.0029 (9)	0.0038 (9)
C8	0.0301 (13)	0.0264 (11)	0.0302 (11)	-0.0023 (9)	-0.0015 (9)	0.0050 (9)
C9	0.0282 (12)	0.0277 (12)	0.0272 (10)	0.0021 (10)	-0.0040 (9)	0.0041 (9)
C10	0.0301 (13)	0.0276 (12)	0.0318 (11)	0.0010 (10)	-0.0022 (9)	0.0043 (9)
C11	0.0306 (13)	0.0359 (13)	0.0351 (12)	-0.0025 (8)	-0.0016 (8)	0.0097 (10)
C12	0.0333 (14)	0.0417 (15)	0.0311 (11)	0.0046 (11)	0.0051 (10)	0.0041 (10)
C13	0.0369 (14)	0.0336 (13)	0.0322 (11)	0.0049 (11)	0.0014 (10)	-0.0022 (10)
N1	0.0372 (11)	0.0268 (10)	0.0316 (9)	-0.0048 (9)	0.0023 (8)	-0.0015 (8)
N2	0.0331 (11)	0.0248 (10)	0.0326 (10)	-0.0060 (9)	0.0056 (8)	0.0013 (8)
N3	0.0265 (10)	0.0251 (10)	0.0255 (9)	-0.0031 (8)	0.0002 (7)	0.0014 (7)
N4	0.0258 (10)	0.0284 (10)	0.0260 (9)	-0.0020 (8)	-0.0012 (7)	0.0039 (8)
N5	0.0337 (12)	0.0299 (11)	0.0327 (10)	-0.0002 (9)	-0.0015 (8)	-0.0016 (8)
O1	0.0326 (9)	0.0238 (8)	0.0356 (8)	-0.0039 (7)	0.0022 (7)	0.0014 (7)
S1	0.0386 (4)	0.0374 (4)	0.0559 (4)	0.0021 (3)	0.0118 (3)	0.0019 (3)



Şekil 6.4.2. $C_{13}H_{11}N_5OS$ molekülünün ORTEP III programı kullanılarak %50 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.



Şekil 6.4.3. $C_{13}H_{11}N_5OS$ molekülünün birim hücre içinde istiflenmiş görünümü.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

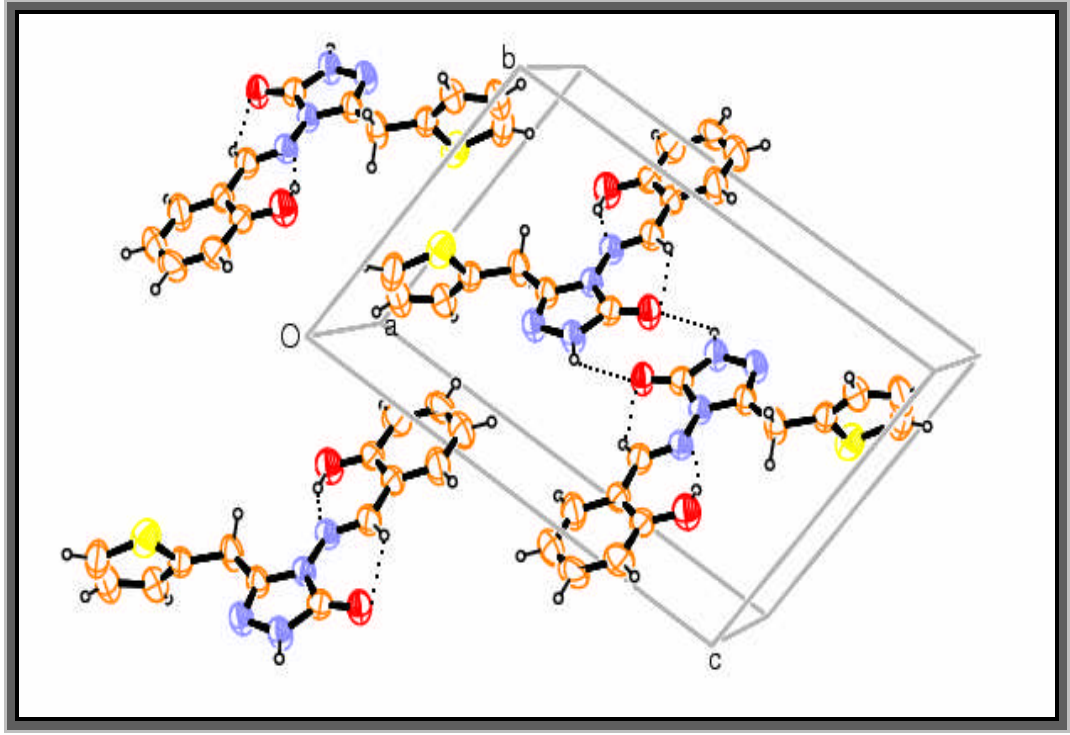
Yapı analizlerini yaptığımız dört tek kristal ortak olarak triazol, tiyofen ve schiff bazı gruplarını yapılarında bulundurmaktadır. Moleküllerin çözüm ve arıtım işlemleri sonucunda elde etmiş olduğumuz bağ uzunlukları, bağ açıları, yapmış oldukları hidrojen bağları gibi özellikleri aşağıda belirtildiği gibi tespit edildi.

(I) $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ Kristali: Bu molekülü oluşturan fenol, 1,2,4 triazol ve tiyofen gruplarının düzlemden sapma değerlerine bakıldığında sırasıyla 0.0061(5) Å, 0.0052(5) Å, 0.0013(7) Å olduklarını ve dolayısıyla bu halkaların düzlemsel olduklarını gördük. Halkalar arasında dihedral açılarının incelenmesi sonucunda, 1,2,4 triazol ve fenol halkaları arasındaki dihedral açının 6.60(3)° olduğu ve bu sebeple iki halkanın aynı düzlemde olduklarını söyleyebiliriz. 1,2,4-triazol grubuna bağlı C8=O2 çift bağ uzunluğu 1.227(5) Å dur ve bu uzunluk literatürde bulunan C=O bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir[38,39]. Moleküle ait seçilen bazı bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları tablo 7.1.1. de verilmiştir.

Bu kristaldeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına bakıldığında ise burada da molekül içi N-H...O tipinde moleküller arası hidrojen bağı , O-H...N ve C-H...O tipinde zayıf molekül içi hidrojen bağları olduğu görülmüştür. Bu hidrojen bağlarına ait değerler Tablo 7.1.2. de verilmiştir.

Tablo 7.1.1. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ kristaline ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

C5—O1	1.347(5)	C11—S1	1.708(4)
C8—O2	1.227(5)	C14—S1	1.692(6)
C9—N4	1.289(4)	N1—N2	1.383(4)
C9—N2	1.371(5)	N3—N4	1.386(5)
C9-N2-C8	108.7(3)	C14-S1-C11	91.6



Şekil 7.1.1. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ molekülünün moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının gösterildiği birim hücre görünümü.

Tablo 7.1.2. $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ kristalindeki hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3—H7...O1 ⁱ	0.86	1.95	2.791(4)	167
O1—H5...N1	0.82	1.92	2.639(4)	146
C7—H6...O2	0.93	2.28	2.946(5)	128

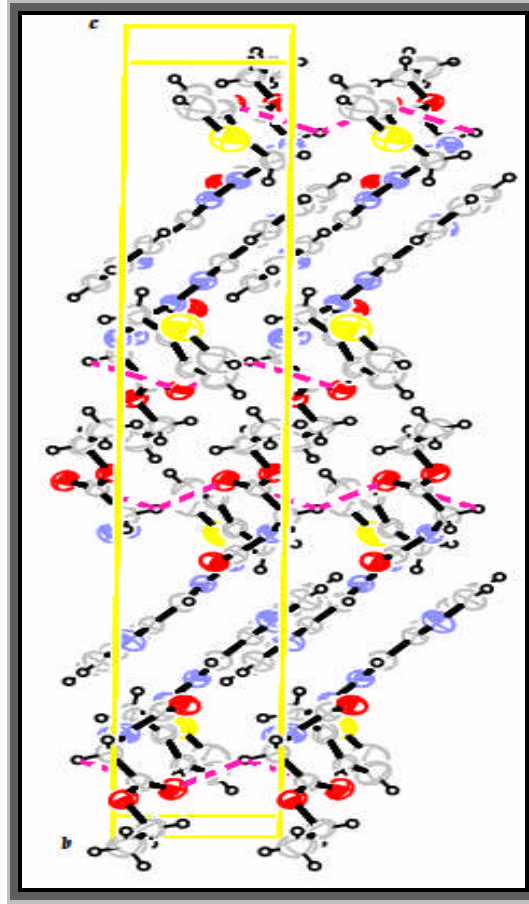
Simetri kodu : (i) $-x, -y+1, -z+1$.

(II) $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ Kristali: Bu molekül tiyofen, 1,2,4- triazol ve piridin halkalarından meydana gelmektedir. Tiyofen halkasında bulunan S1 atomunun sırasıyla C1 ve C4 atomları ile yapmış olduğu bağ uzunlukları sırasıyla 1.640(9) ve 1.675(6) Å ve bu değerlerin literatürde C-S değerleri ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz[40]. 1,2,4 triazol grubuna bağlı C7=O1 çift bağ uzunluğu 1.213(6)Å dur ve bu uzunluk literatürde bulunan C=O bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir[38,39]. Molekülde bulunan C-N uzunlukları önceden belirtilen değerlerle karşılaştırıldığında yakın değerlere sahip oldukları görülmektedir. Moleküle ait seçilen bazı bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları tablo 7.2.1. de verilmiştir.

Bu kristaldeki hidrojen bağlarına bakıldığında C-H...O tipinde moleküller arası hidrojen bağı ve C12 atomunun tiyofen halkası (C9-N5) ile C-H... π etkileşmesi içinde olduğu gözlenmiştir. Hidrojen bağlarına ait değerler tablo 7.2.2. de verilmiştir.

Tablo 7.2.1. $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ kristaline ait bağ uzunlukları (Å)ve torsiyon açıları ($^{\circ}$).

C5—C6	1.490(7)	C6—N1	1.289(6)
C7—O1	1.213(6)	C7—N2	1.366(6)
C1—S1	1.640(9)	N3—N4	1.390(5)
C4—S1	1.675(6)	C8—N4	1.279(6)
C3-C4-S1-C1	-6.1(5)	O1-C7-N2- N1	-175.9(5)
O1-C7-N3-N4	-2.4(8)	C4-C5-C6-N1	-93.2(6)



Şekil 7.2.1. $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ molekülünün C-H...O moleküller arası hidrojen bağlarının gösterildiği birim hücre görünümü.

Tablo 7.2.2. $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ kristalindeki hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

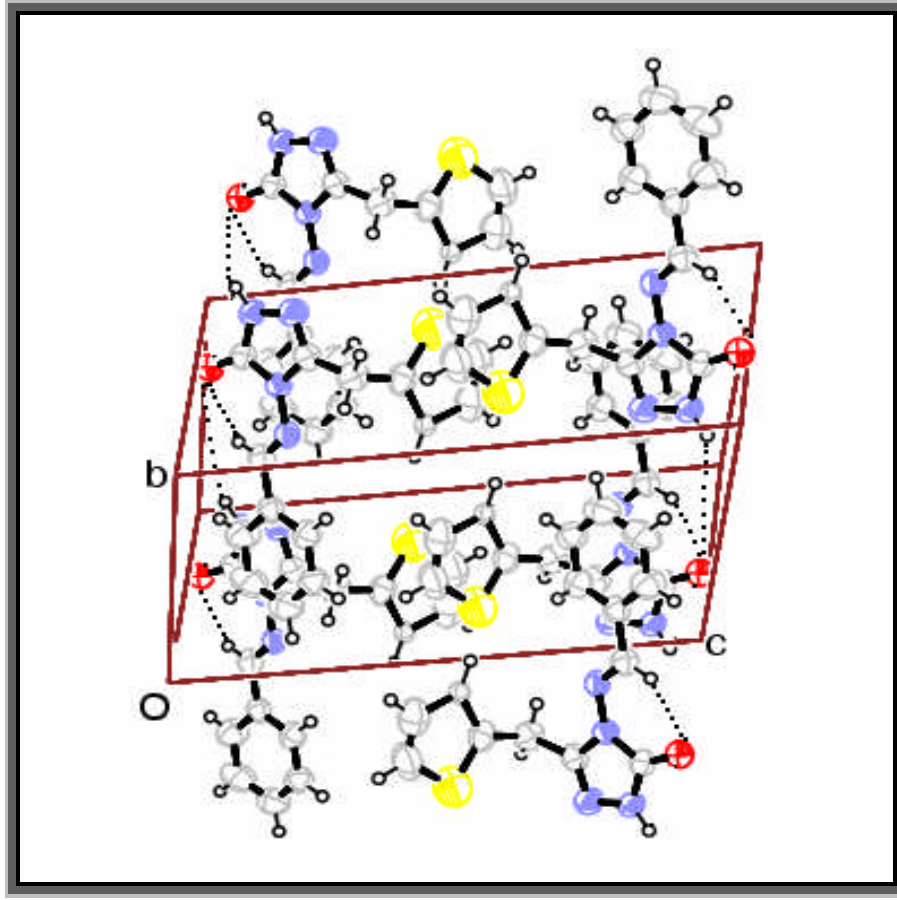
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C14—H14A...O2 ⁱ	0,97	2,41	3,358 (7)	167
C12—H12B...Cg1 ⁱ	0,97	2,86	3,782 (7)	159
<i>Simetri kodu : (i) x+1, y, z. (Cg1= C9-N5 halkası)</i>				

(III) $C_{14}H_{12}N_4OS$ Kristali: Molekülün yapısı tiyofen, [1,2,4]-triazol ve benzen halkalarından meydana gelmiştir. Tiyofen (S1-C14) halkasında S1 ve C12 atomlarının yer işgal etme faktörlerinin normal değerlerinden farklı olması sebebi ile konumsal bozukluk göstermektedirler. Bu değerlerin normalin dışında olması sebebi ile güvenilirlik faktörü R nin olması gereken değerden yüksek bir değerde olmasına sebep olmuştur (R=0.10). Triazol halkası(A), benzen halkası(B) ve tiyofen halkası(C) arasındaki torsiyon açlarına bakarsak , A ve B halkaları arasındaki torsiyon açısı C6-C7-N1-N2 = -179.3(6)^o; A ve C halkaları arasında C9-C10-C11-S1 = -73.5(9)^o dir. Moleküle ait seçilen bazı bağ uzunlukları torsiyon açıları Tablo 7.3.1. de verilmiştir.

Kristal yapı, moleküller arası N-H...O ve zayıf molekül içi C-H...O hidrojen bağları ile kararlı durumdadır. Tablo 7.3.2.'de ve hidrojen bağı geometrileri verilmiştir.

Tablo 7.3.1. $C_{14}H_{12}N_4OS$ kristaline ait bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları (°).

C14— S1	1.661(12)	C11— S1	1.639(10)
C8— O1	1.247(9)	N1— N2	1.385(8)
C9— N2	1.382(10)	C7— N1	1.260(10)
C6— C7	1.480(11)	C4— C5	1.351(12)
C6-C7-N1-N2	-179.3(6)	C9-C10-C11-S1	-73.5(9)
O1-C8-N3-N4	-180.0(8)	C9 C10 C11 S1	-73.5(9)



Şekil 7.3.1. $C_{14}H_{12}N_4OS$ molekülünün N-H...O moleküller arası ve C-H...O molekül içi hidrojen bağlarının gösterildiği birim hücre görünümü.

Tablo 7.3.2. $C_{14}H_{12}N_4OS$ kristalindeki hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3—H8...O1 ⁱ	0.86	1.97	2.815(9)	168
C7—H7...O1	0.93	2.23	2.914(11)	130

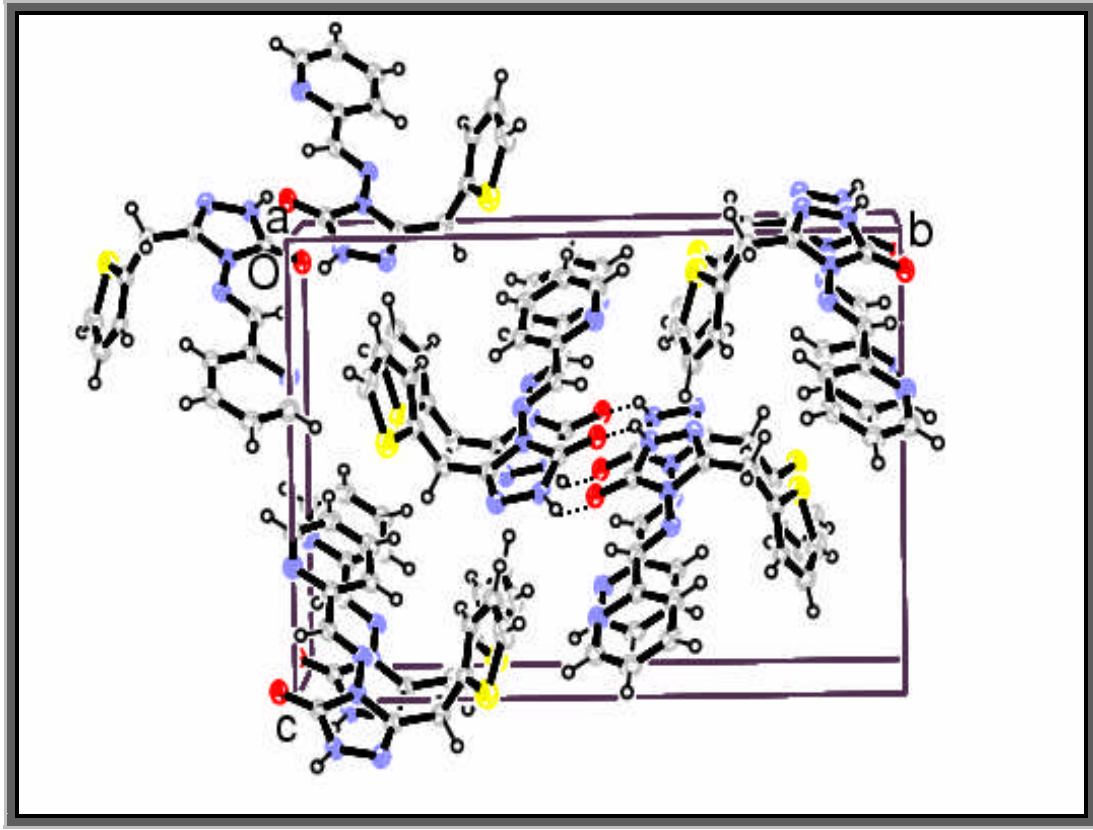
Simetri kodu:(i) 2-x, 2-y, -z

(IV) $C_{13}H_{11}N_5OS$ *Kristali*; Bu kristal de diğer üç kristalde olduğu gibi üç halkadan oluşmaktadır. Bu halkalar tiyofen, [1,2,4]-triazol ve piridindir. Tiyofen halkasında bulunan C6=N1 çift bağı literatürde gösterilmiş bağlar ile uyum içindedir[41]. Piridin ve triazol halkaları arasındaki dihedral açığa bakıldığında $4.39(14)^\circ$ gibi küçük bir değer olduğu ve dolayısıyla bu iki halkanın düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Tiyofen halkasında bulunan C-S bağ uzunluğuna bakıldığında önceden gözlemlenen değerler ile benzer olduğu görülmüştür [42]. Moleküle ait seçilen bazı bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 7.4.1. de verildi.

Bu kristaldeki hidrojen bağlarına bakıldığında N-H...O tipinde moleküller arası hidrojen bağı olduğu gözlenmiştir. Hidrojen bağlarına ait değerler Tablo 7.4.2. de verildi.

Tablo 7.4.1. $C_{13}H_{11}N_5OS$ kristaline ait bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları ($^\circ$).

C1—S1	1.701(3)	C6—N1	1.290(3)
C4—S1	1.712(2)	C7—O1	1.239(3)
C6—N3	1.384(3)	C9—N5	1.349(3)
N1—N2	1.389(3)	N3—N4	1.384(3)
N3-C6-N1-N2	0.8(2)	O1-C7-N3-N4	-3.0(4)
C10-C9-N5-C13	0.4(3)	N1-C6-N3-C7	0.3(2)



Şekil 7.4.1. $C_{13}H_{11}N_5OS$ molekülünün N-H...O moleküller arası hidrojen bağlarının gösterildiği birim hücre görünümü.

Tablo 7.4.2. $C_{13}H_{11}N_5OS$ kristalindeki hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2—H6...O1 ⁱ	0.86	1.95	2.777 (2)	161
<i>Simetri kodu: (i) -x, -y, -z+2</i>				

KAYNAKLAR

- [1]. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Logue, M. W., 2001. Organik Kimya, Güneş Kitapevi.
- [2]. Desenko, S. M., 1995. Khim, Geterotsiki Soedin (Chem. Heterocycl. Comput) pp.2-24.
- [3]. A. Cansiz, S. Servi, M. Koparir, M. Altıntaş and M. Dıgrak, 2004. *J. Chem Soc. Pakistan* , 23(14), 237.
- [4]. R. Vargas, T. Maneatis, L. Bynum, C. Peterson, and F. G. McMahon, 1994. *J. Clin Pharmacol*, 34, 848.
- [5]. Bennur, S. C., Jigajinni, V. B. & Badiger, V. V., 1976. Chem. Abs. 85, 94306.
- [6]. Mohammed, E. A., El-Deen, I. M., Ismail, M. M. & Mohammed, S. M., 1993. *Ind. J. Chem. Sect. B*, 32, 933-937.
- [7].Turgut, G., 1997, İmino ve Azo Yan Grubu Taşıyan Bazı Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99s
- [8]. Güler, E., 1998. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.* 28(2), 295-301.
- [9]. Sevindir, H.C., 1994. *Synth.React.Inorg. Met.-Org.Chem.* 24, 613.
- [10]. Grabaric, Z.,1993. *Anal.Lett*; 26(11), 2455-71.
- [11]. Kabak, M., X-ışınları Krsitalografisi, 2004.
- [12]. Arslan, B., Kazak, C., Kahveci, B., Ağar, E. & Şaşmaz, S. ,(2004). *Acta Cryst.* E60, o578–o579.
- [13]. Roentgen, W. C., 1898. On a New Of Rays, *Ann. Phys. Chem.* 64, 1-11.
- [14]. Kittel, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*. 6th edition, John Willey & Sons. Inc.

- [15]. **Cullity, B.D., 1966.** X-ışınlarının Difraksiyonu. İTÜ Yayınları, İstanbul.
- [16]. **Barrett,C.S., 1984.** X-ışınları Spektrometresi ve Difraksiyonu.
- [17]. **Omar, M. A., 1975.** Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Adison & Wesley, Lowell.
- [18]. **Hook, J. R., Hall, H. E., 1999.** Katıhal Fiziği, John Willey & Sons. Inc.
- [19]. **Ataman, G., 1971.** X-ışınlarının Kristallerdeki Kırınımına Giriş. Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi.
- [20]. **Bunn, C.W., 1961.** Chemical Crystallography : An Introduction to optical and X-ray methods, Clarendon Pres, 509 p., Oxford.
- [21]. **Azarof, L. V., 1968.** Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [22]. **Morton, K., and Williams, D., 1962.** Methods of Experimental Physics Molecular Physics, Vol.3. Academic Pres, New York and London, 306-307p.
- [23]. **North, A.C.T., Phillips, D.C. and Mathews , 1968.** F.S. Acta Cryst., A24, 351-359.
- [24]. **Jeffery, J.W., 1971.** “ Methods in X-ray Crystallography“, Academic Pres, 571 p., London and New York.
- [25]. **Kleber, W., 1958.** Einführung in die Kristallographie, Veb Verlag Technik Berlin.
- [26]. **Schenk, H., 1990.** Direct methods, A primer International School of Crystallography, Lecture notes, 259 p., Erice.
- [27]. **Ülkü, D., 1992.** Crystallography, Doğa, Tr. J. Of Physics, 16, 493-497.
- [28]. **Stout, G. H., Jensen, L. H., 1989.** X-Ray Structure Determination.

- [29]. **Azaroff, V. L., 1969.** Elements of X-Ray Crystallography. M.C. Graw- Hill Company, New York. 595 p.
- [30]. **Karle, J. And Hauptman, H., 1956.** The phase and Determination For The Four Types of Non-Centrosymmetric Space Group, Acta Cryst., 9, 635 p.
- [31]. **Iwasaki, H. And Ito, T., 1977.** Values of ϵ For Obtaining Normalized Structure Factors, Acta Cryst., A33, 227-229 p.
- [32]. **Fair, C. K., 1990.** MoIEN, AnInteractive Intelligent SysTem for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- [33]. **Sheldrick, G. M., 1997.** SHELXL97 ve SHELXS97, University of Göttingen, Germany.
- [34]. **Burnett, M. N. & Johnson, C. K., 1996.** Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- [35]. **Sperk, A. L., 1997.** PLATON, University of Utrecht, The Netherlands.
- [36]. **Nardelli, M., 1995.** J.Appl. Cryst. 28, 659.
- [37]. **Soft Shell International Ltd.**
- [38]. **Arslan, B., Kazak, C., Kahveci, B., Ağar, E. & Şaşmaz, S. ,(2004).** Acta Cryst. E60, o578–o579.
- [39]. **Ocak, N., Çoruh, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Ağar, E., Vazquez-Lopez, M. & Erdönmez, A. (2003).** Acta Cryst. E59, o750–o752.
- [40]. **Vrabel, V., Kozisek, J., Marchalin, S. & Svoboda, I. (2005).** Acta Cryst. E61, o733–o735.
- [41]. **Yılmaz, V. T., Kazak, C., Ağar, E., Kahveci, B. & Guven, K. (2005).** Acta Cryst. C61, o101–o104.
- [42]. **Çoruh, U., Ustabas, R., Sancak, K., Şaşmaz, S., Ağar, E. & Kim, Y. (2003).** Acta Cryst. E59, o1277–o1279.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-6348

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

Ethyl 5-oxo-4-[(2-pyridylmethylene)amino]-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-1-acetate (TF-S-pyridine-3-ester)

İşıl Yılmaz, Burcu Arslan, Canan Kazak, Kemal Sancak and Mustafa Er

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Acta Cryst. 2006, E62, o2778–o2780

Yılmaz *et al.* • C₁₇H₁₇N₅O₃S

İslil Yılmaz,^a Burcu Arslan,^a
Canan Kazak,^a Kemal Sancak^b
and Mustafa Er^{b*}^aOrduoğlu Mıyın University, Faculty of Art and
Science, Department of Physics, 55130 Samsun,
Turkey, and ^bNarazlı Technical University,
Faculty of Art and Science, Department of
Chemistry, Trabzon, Turkey

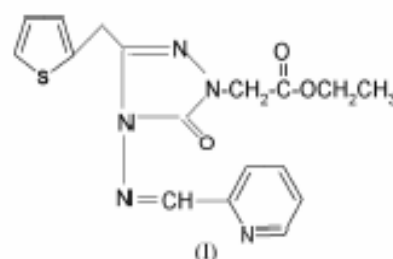
Correspondence: e-mail: islil_yilmaz@yahoo.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.008 \text{ \AA}$
R factor = 0.088
wR factor = 0.275
Data-to-parameter ratio = 15.9For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Ethyl 5-oxo-4-[(2-pyridylmethylene)amino]-
3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-
triazole-1-acetate (TF-S-pyridine-3-ester)The title compound, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$, displays van der Waals and
 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ interactions, and also $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ stacking which is
effective in the crystal packing.Received 4 May 2006
Accepted 23 May 2006

Comment

Recently, much attention has been focused on 1,2,4-triazole derivatives for their broad-spectrum activities, such as fungicidal, insecticidal, herbicidal, anticonvulsant, antitumour and plant-growth regulatory activities (Tsuda *et al.*, 2004; Chai *et al.*, 2003; Er-Rahimani & Mornet, 1992; Nakić *et al.*, 1994; Jenkins *et al.*, 1989). Di- or trisubstituted 1,2,4-triazole derivatives have also been reported to show antitubercular activities (Ikizler *et al.*, 1998). In a previous work, we reported that some 1,2,4-triazol-5-one compounds have antimicrobial effects (Demirbas *et al.*, 2004). 3-Amino-1,2,4-triazole has been recognized as an inhibitor of chloroplast development, with both carotenoid and chlorophyll pigments being effective (Wolf *et al.*, 1960). The coordination chemistry of azoles acting as ligands for the production of organometallic compounds in the context of modelling biological systems has gained much interest (Ikizler & Sancak, 1992). Previously, spectroscopic and crystal-structure data of some 1,2,4-triazoles have been reported (Çoruh *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2004).



The title compound, (I), contains three rings, *viz.* 1,2,4-triazole ring A, thiophene ring B and pyridine ring C. The r.m.s. deviations for rings A, B and C are 0.0118, 0.0352 and 0.0078 Å, respectively, indicating that all the rings are planar. The relative twisting of these rings can be described by the dihedral angles A/B, A/C and B/C of 86.51 (1), 8.01 (3) and 81.41 (1)°, respectively. Selected bond lengths and angles are listed in Table 1. The C7—O1 is in agreement with the values in similar 1,2,4-triazole rings (Arslan *et al.*, 2004; Ozak, Kahveci *et al.*, 2003; Ozak, Çoruh *et al.*, 2005). The C—S bond lengths are similar to each other and also compare well with literature reports (Vinel *et al.*, 2005).

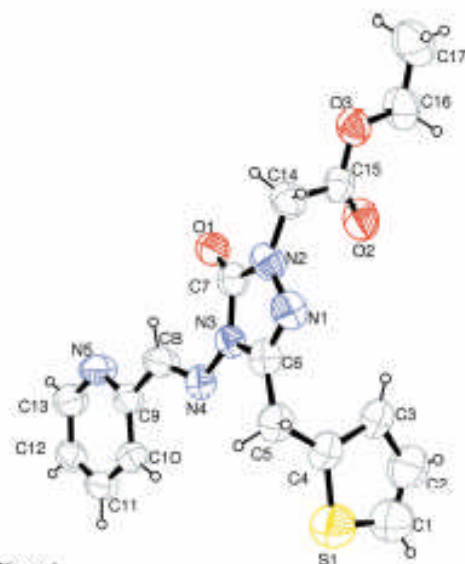


Figure 1
A view of (I), showing the atom-numbering scheme and 50% probability displacement ellipsoids.

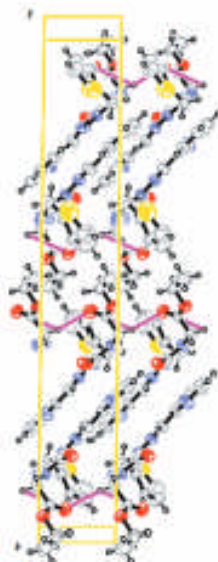


Figure 2
A packing diagram of (I), viewed along the *b*-axis.

There is a strong intermolecular C—H...O hydrogen bond as well as a C—H... π interaction, involving atom C5 and the thiophene ring (Table 2).

Experimental

To 4-[(2-pyridylmethylene)amino]-5-(2-thienylmethyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one (0.371 g, 0.001 mol) was added a solution of sodium (0.01 mol) in absolute alcohol (0.001 mol), and the mixture was placed in a round-bottomed flask (250 ml). After refluxing for half an hour, a solution of bromoethyl acetate in absolute alcohol was added dropwise. The mixture was refluxed for another 6 h and then cooled. The solid residue (yield 0.39 g, 81.25%) was recrystallized from alcohol-water. IR (cm⁻¹): triazole C=O (1706), C=O (1744), C=N (1610), C=C (1578), mono subs. (700–744).

Crystal data

$C_{17}H_{12}N_4O_3S$
 $M_r = 371.40$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 4.7932(16)$ Å
 $b = 11.326(3)$ Å
 $c = 33.235(16)$ Å
 $\beta = 90.66(3)^\circ$
 $V = 1808.0(12)$ Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 1.368$ Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 $\mu = 0.21$ mm⁻¹
 $T = 293(2)$ K
 Prism, colourless
 $0.4 \times 0.2 \times 0.05$ mm

Data collection

Stoe IPDS-2 diffractometer
 Rotation method scans
 Absorption correction: integration
 (X-RED32; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{\min} = 0.932$, $T_{\max} = 0.995$
 24512 measured reflections
 3546 independent reflections
 1546 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.166$
 $R_{\text{sigma}} = 0.17$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.088$
 $wR(F^2) = 0.275$
 $S = 0.90$
 3546 reflections
 225 parameters
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1685P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.017$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.82$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.91$ e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

C5—C6	1.400 (7)	C13—N5	1.355 (7)
C7—Cl	1.213 (6)	N5—N4	1.300 (5)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C14—H14A...O2	0.97	2.41	3.396 (7)	167
C5—H5B...C61 ⁱ	0.97	2.86	3.82 (7)	159

Symmetry code: (i) $x + 1, y, z$. C61 is the centroid of the thiophene ring.

The high value of R_{int} indicates that the overall quality of the data may be poor due to the crystal quality. All H atoms were positioned geometrically (C—H distances at 0.93 Å and methylene C—H = 0.97 Å) and refined using a riding model, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2$ or 1.5 times $U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED32* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Boruglia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Boruglia, 1999).

References

- Arslan, B., Kozak, C., Kalıver, B., Ağar, E. & Şişman, S. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o578–o579.
- Choi, B., Qian, X., Cao, S., Liu, H. & Song, G. (2003). *Archiv.* **11**, 141–145.
- Çamur, U., Ustaoglu, R., Sancar, K., Şişman, S., Ağar, E. & Young, M. K. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1277–o1279.
- Demirba, N., Koroğlu, S. A., Demirba, A. & Sancar, K. (2004). *Eur. J. Med. Chem.* **39**, 795–804.
- Er-Raddadi, A. & Morset, R. (1992). *J. Heterocyclic Chem.* **29**, 1561–1566.
- Paragja, L. I. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Paragja, L. I. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- İlazer, A. A., Demirba, A., Coşkun, C. B., Çelik, C., Sencer, M. & Yılmaz, H. (1998). *Acta Pol. Pharm. Drug Res.* **55**, 117–123.
- İlazer, A. A. & Sancar, K. (1992). *Moravsk. Chem.* **123**, 257–263.
- Jenkins, T. C., Stanford, I. I. & Stephens, M. A. (1989). *Anticancer Drug Des.* **4**, 145–160.
- Li, B., Zhu, X., Zhou, J., Peng, Y. & Zhang, Y. (2004). *Polyhedron*, **23**, 3133–3141.
- Nakhi, A. T., Mosgen, I. M. & Burke, L. M. (1994). *J. Chem. Res. (S)*, pp. 170–171.
- Ocak, N., Çiruh, U., Kalıver, B., Şişman, S., Ağar, E., Vazquez-Lopez, M. & Erdemir, A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o750–o752.
- Ocak, N., Kalıver, B., Şişman, S., Ağar, E. & Erdemir, A. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1137–o1138.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97 and SHELX97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Tsuda, M., Itoh, H. & Kato, S. (2004). *Peat Manag. Sci.* **60**, 881–886.
- Vinod, V., Kozak, I., Marchal, S. & Svoboda, I. (2015). *Acta Cryst.* **E61**, o753–o755.
- Watt, F. T. (1960). *Nature (London)*, **188**, 164–169.
- Zhu, D., Zhu, X., Xu, L., Shao, S., Shanmuganandan Raj, S., Fan, H.-K. & You, X. (2000). *J. Chem. Crystallogr.* **30**, 429–432.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

4-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]-5-(2-thienylmethyl)-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-one

İsil Yılmaz, N. Burcu Arslan, Canan Kazak, Kemal Sancak and Mustafa Er

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

4-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]-5-(2-thienyl-methyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one

İsıl Yılmaz,^a N. Burcu Arslan,^a
Canan Kazak,^a Kemal Sancak^b
and Mustafa Er^{b*}^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey

Correspondence e-mail: ısil_yilmaz@yahoo.com

Key indicators

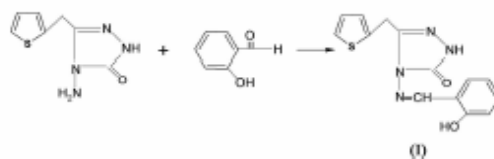
Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.007 \text{ \AA}$
R factor = 0.066
wR factor = 0.185
Data-to-parameter ratio = 14.5For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

In the title compound, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$, the triazole ring is nearly coplanar with the phenol unit, the dihedral angle being $6.60(3)^\circ$. The crystal structure involves an intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond and intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds.

Received 2 May 2006
Accepted 18 May 2006

Comment

Triazole ring systems are typical planar six- π -electron partially aromatic systems and 1,2,4-triazole and its derivatives are used as starting materials for the synthesis of many heterocycles (Desenko, 1995). Di- or trisubstituted 1,2,4-triazole derivatives have also been reported to show antitubercular activities (Ikizler *et al.*, 1998). In a previous paper, we reported that some 1,2,4-triazol-5-one compounds have antimicrobial effects (Demirbas *et al.*, 2004). The coordination chemistry of azoles acting as ligands for the production of organometallic compounds in the context of modelling biological systems has attracted much interest (Ikizler & Sancak, 1992). In this paper, we report the crystal structure of the title compound, (I).



The title compound contains three rings, *viz.* the 1,2,4-triazole ring, *A*, the thiophene ring, *B*, and the phenol ring, *C* (Fig. 1). The dihedral angles between rings *A/B*, *A/C* and *B/C* are $67.39(15)$, $6.60(3)$ and $64.76(1)^\circ$, respectively. These values indicate that the triazole ring is nearly coplanar with the phenol group. The $\text{C8}=\text{O2}$ bond length (Table 1) is comparable with those of similar $\text{C}=\text{O}$ double bonds found in 1,2,4-triazole rings (Arslan *et al.*, 2004; Ocak, Kahveci *et al.*, 2003; Ocak, Çoruh *et al.*, 2003).

In the crystal structure of (I), a strong intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond and intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds are observed (Table 2 and Fig. 2).

Experimental

A mixture of 4-amino-5-(thien-2-ylmethyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one (0.19 g, 0.001 mol) and salicylaldehyde (0.10 ml, 0.12 g, 0.001 mol) was warmed at $413-423 \text{ K}$ for 1 h. The solid crude product was recrystallized from ethanol. The crystals were recrystallized several times from the same solvent and were then dried *in vacuo*.

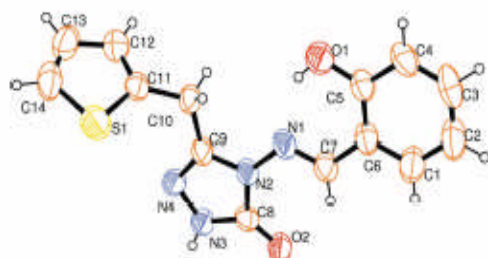


Figure 1
The molecular structure of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

(yield 0.23 g, 80.43%). Spectroscopic analysis: IR (ν , cm^{-1}): 3166 (N—H), 3045 (aromatic C—H), 1711 (C=O), 1618 (C=N), 1606 (C=C); ^1H NMR: δ 4.26 (s, tyd-CH_2), 7.82–7.87 (m, aromatic H), 7.34–7.40 (m, 3H), 6.91–6.97 (m, 4H), 9.95 (m, N=CH), 11.95 (m, NH), 10.32 (s, OH); MS: M^+ 300.92.

Crystal data

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$
 $M_r = 300.34$
Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 3.5879$ (7) Å
 $b = 9.2167$ (12) Å
 $c = 14.3000$ (19) Å
 $\alpha = 77.528$ (10)°
 $\beta = 84.181$ (11)°
 $\gamma = 77.290$ (10)°
 $V = 300.36$ (16) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1.424$ Mg m⁻³
Mo K α radiation
 $\mu = 0.24$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Plate, yellow
 $0.50 \times 0.21 \times 0.04$ mm

Data collection

Stoe IPDS-2 diffractometer
 ω scans
Absorption correction: integration
(*X-RED*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{\text{min}} = 0.932$, $T_{\text{max}} = 0.993$
10648 measured reflections
2752 independent reflections
1322 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.176$
 $\theta_{\text{max}} = 26.0^\circ$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.066$
 $wR(F^2) = 0.185$
 $S = 0.87$
2752 reflections
190 parameters
H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0823P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.32$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.24$ e Å⁻³
Extinction correction: *SHELXL97*
(Sheldrick, 1997)
Extinction coefficient: 0.025 (2)

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

C3—O1	1.347 (5)	C11—S1	1.708 (4)
C8—O2	1.227 (5)	C14—S1	1.692 (6)
C9—N4	1.280 (4)	N1—N2	1.383 (4)
C9—N2	1.371 (5)	N3—N4	1.386 (5)
C9—N2—C8	108.7 (3)	C14—S1—C11	91.6 (3)

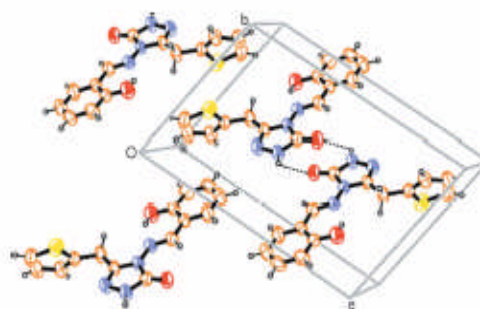


Figure 2
A packing diagram for (I), viewed approximately along the *a* axis. The N—H...O hydrogen bonds are indicated by dashed lines.

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>
N3—H7...O2 ⁱ	0.86	1.95	2.791 (4)	167
O1—H5...N1	0.82	1.92	2.639 (4)	146
C7—H6...O2	0.93	2.28	2.946 (5)	128

Symmetry code: (i) $-x, -y + 1, -z + 1$.

The high value of R_{int} indicates that the overall quality of the data may be poor due to the crystal quality. All H atoms were placed in calculated positions, with C—H = 0.93–0.97 Å, N—H = 0.86 Å and O—H = 0.82 Å, and refined using a riding model, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C,N})$ or $1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

References

- Anılan, B., Kazak, C., Kahveci, B., Ağar, E. & Şaşmaz, S. (2004). *Acta Cryst. E* **60**, o578–o579.
- Demirbas, N., Kamoglu, S. A., Demirbas, A. & Sancak, K. (2004). *Eur. J. Med. Chem.* **39**, 793–804.
- Drozdko, S. M. (1995). *Khim. Geterotsikl. Soedin. (Chem. Heterocycl. Compd.)*, pp. 2–24 (In Russian).
- Farrugia, L. T. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. T. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- İkizler, A. A., Demirbas, A., Cohanacan, C. B., Celik, C., Sendat, M. & Yüsek, H. (1998). *Acta Pol. Pharm. Drug Res.* **55**, 117–123.
- İkizler, A. A. & Sancak, K. (1992). *Monatsh. Chem.* **123**, 257–263.
- Özülk, N., Çorah, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Ağar, E., Vázquez-López, M. & Erdönmez, A. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o750–o752.
- Özülk, N., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Ağar, E. & Erdönmez, A. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o1137–o1138.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97* and *SHELXS97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* and *X-RED*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

4-(2-Pyridylmethyleamino)-3-(2-thienylmethyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-one

Isil Yilmaz, N. Burcu Arslan, Canan Kazak, Kemal Sancak and Yasemin Unver

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

4-(2-Pyridylmethyleneamino)-3-(2-thienylmethyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-one

İsl Yılmaz,^{a,*} N. Burcu Arslan,^a
Canan Kazak,^a Kemal Sancak^b
and Yasemin Ünver^b

^aDepartment of Physics, Faculty of Art and Science, Ondokuz Mayıs University, 55119 Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Art and Sciences, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey

*Correspondence e-mail: isl_yilmaz@yahoo.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C})$ = 0.003 Å
R factor = 0.041
wR factor = 0.107
Data-to-parameter ratio = 14.1

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

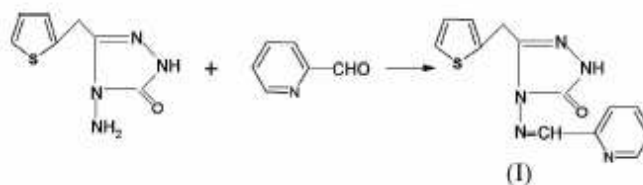
In the title compound, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$, molecules are linked into centrosymmetric dimers through intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds.

Received 4 May 2006

Accepted 22 June 2006

Comment

Azole derivatives, such as derivatives of pyrazole, imidazole, triazole (including benzotriazole), tetrazole, indole *etc.*, exhibit extensive biological activities. They have become the central focus in the study of agricultural chemicals, adjustment reagents for plant growth and so on (Haddock & Hopwood, 1982). Triazole ring systems are typical planar 6π -electron partially aromatic systems, and 1,2,4-triazole and its derivatives are used as starting materials for the synthesis of many heterocycles (Desenko, 1995). Recently, much attention has been focused on 1,2,4-triazole derivatives for their broad-spectrum activities, such as fungicidal, insecticidal, herbicidal, anticonvulsant, antitumour and plant growth regulatory activities (Jenkins *et al.*, 1989; En-Rahimi & Mornet, 1992; Nakib *et al.*, 1994; Chai *et al.*, 2003; Tsuda *et al.*, 2004).



In the title compound, (I), the thiophene ring presents $\text{C}-\text{S}$ bond lengths similar to each other (Table 1) and also to other values reported in the literature (Vrabel *et al.*, 2005). The $\text{C6}=\text{N1}$ bond is clearly a double bond, being much shorter than the other $\text{C}-\text{N}$ bonds in the triazole ring. This distance is also comparable to literature data (Çoruh *et al.*, 2003; Yılmaz *et al.*, 2005). The crystal structure features centrosymmetric dimers, formed by classical intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, involving the amine functionality and the carbonyl of the triazole ring (Table 2).

Experimental

4-Amino-5-(thiophen-2-ylmethyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one (0.196 g, 1 mmol) was mixed with pyridine-2-carbaldehyde (0.09 ml, 0.107 g, 1 mmol) at 373–383 K for 1 h. The resulting solid crude product was crystallized from alcohol-water. The crystals (0.22 g, yield 81.4%) were improved by crystallizing several times from the same solvent mixture and were dried *in vacuo*.

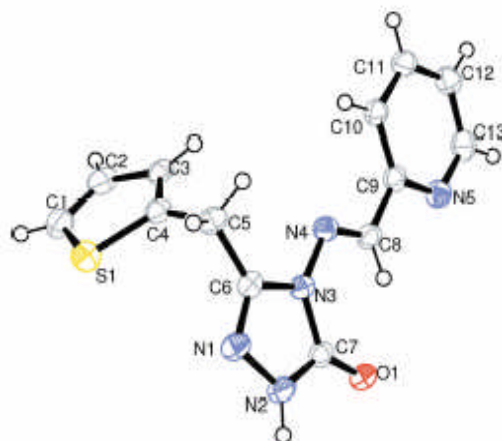


Figure 1
A view of (I), with the atom-numbering scheme and 50% probability displacement ellipsoids.

Crystal data

$C_{12}H_{11}N_5OS$
 $M_r = 285.33$
Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 5.6726(4)$ Å
 $b = 18.3609(11)$ Å
 $c = 12.5690(9)$ Å
 $\beta = 92.651(6)^\circ$
 $V = 1308.14(15)$ Å³

$Z = 4$
 $D_x = 1.449$ Mg m⁻³
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.25$ mm⁻¹
 $T = 293(2)$ K
Prism, colourless
 $0.48 \times 0.20 \times 0.02$ mm

Data collection

Stoe IPDS-II diffractometer
 ω scans
Absorption correction: integration
(*X-RED32*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{min} = 0.910$, $T_{max} = 0.988$

13756 measured reflections
2564 independent reflections
1785 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.061$
 $\theta_{max} = 26.0^\circ$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.107$
 $S = 0.96$
2564 reflections
182 parameters
H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0622P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.28$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.38$ e Å⁻³
Extinction correction: *SHELXL97*
Extinction coefficient: 0.0091 (19)

Table 1

Selected bond lengths (Å).

C1–S1	1.701 (3)	C7–O1	1.239 (3)
C4–S1	1.712 (2)	C7–N2	1.341 (3)
C6–N1	1.290 (3)	C7–N3	1.393 (3)
C6–N3	1.384 (3)	N1–N2	1.389 (3)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> –H... <i>A</i>
N2–H6...O1 ⁱ	0.86	1.95	2.777 (2)	161

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z + 2$.

All H atoms were positioned geometrically and treated using a riding model, constraining the aromatic C–H distances at 0.93 Å, methylene C–H distances at 0.97 Å and the N–H distance at 0.86 Å. Isotropic displacement parameters for H atoms were fixed at $U_{iso}(H) = 1.2U_{iso}(\text{carrier atom})$.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

References

- Chai, B., Qian, X., Cao, S., Liu, H. & Song, G. (2003). *Arkivoc*, part 11, pp. 141–145. (URL: <http://www.arkat-usa.org/>).
- Çorah, U., Ustaog, R., Sancak, K., Şağmaz, S., Ağar, E. & Kılıç, Y. (2008). *Acta Cryst. E* **59**, o1277–o1279.
- Dzenko, S. M. (1995). *Khimiya Geterotsiklov*. (Chem. Heterocycl. Comput.), pp. 3–24. (In Russian.)
- Er-Rahimi, A. & Morin, R. (1992). *J. Heterocycl. Chem.* **29**, 1561–1566.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Haddock, E. & Hopwood, W. J. (1982). GB Patent Number 2 078 212.
- Jenkins, T. C., Stanford, I. J. & Stephens, M. A. (1989). *Anticancer Drug Des.* **4**, 145–160.
- Nakib, A. T., Meegen, I. M. & Burke, L. M. (1994). *J. Chem. Res.* pp. 170–171.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97* and *SHELXS97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Tsuda, M., Itoh, H. & Kato, S. (2004). *Pest Manag. Sci.* **60**, 881–886.
- Vrábel, V., Kolář, J., Machalín, Š. & Šochová, I. (2005). *Acta Cryst. E* **61**, o133–o135.
- Yılmaz, V. T., Karak, C., Ağar, E., Kahveci, B. & Güven, K. (2005). *Acta Cryst. C* **61**, o101–o104.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Samsun’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve liseyi Samsun’ da bitirdi. 1999-2003 yılları arasında Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde öğrenim gördü. 2004 yılı şubat ayında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Programına başladı.