

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması dahil tüm kristografik çalışmalarında hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan, her türlü ilgi ve alakasıyla her zaman yanımda olan bitmek tükenmek bilmeyen sabrı ve engin hoş görüşüyle desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili hocam değerli danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr.Şehriman ATALAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama kaynak olarak kullanılan kristallerin teminini sağladığı için ve kimyasal olarak karşılaştığımız her türlü problemle yakından ilgilenen hiçbir sorunumuzu çözümsüz bırakmayan Sayın Yrd.Doç.Dr.Erbil AĞAR'a ve Sayın Dr.Nesuhi AKDEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca göstermiş olduğu yakın ilgi ve alakadan dolayı hiçbir yardımı esirgemeyen Sayın Dr.Nazan OCAK 'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışma dönemimde bana karşı göstermiş olduğu yakın ilgi ve alakasından dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
GİRİŞ	1
1. KRİSTAL YAPI	3
1.1 Kristal Örgü ve Birim Hücre.....	3
1.2 Kristal Düzlemlerin Kodlanması.....	5
1.3 Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüler.....	6
2.TEK KRİSTAL YAPILARDA BRAGG YANSIMASI	8
2.1 X-Işınları.....	8
2.2 Bragg Yansıması.....	9
2.3 Kristal Yapı Faktörü.....	11
2.4 Bragg Yansımalarının Düzeltilmesi.....	13
2.4.1 Lorentz Faktörü Düzeltmesi.....	13
2.4.2 Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi.....	14
2.4.3 Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	16
2.4.4 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....	16
2.5 STOE IPDS II Difraktometresi.....	17
2.5.1 STOE IPDS II Difraktometresine Ait Bazı Parçaların Özellikleri.....	18
3.KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	20
3.1 Kristografide Faz Sorunu.....	20
3.2 Petterson Yöntemi.....	21
3.3 Direkt Yöntemler.....	21
4. KRİSTAL YAPI ARITIMI	24
4.1 En Küçük Kareler Yöntemi.....	24
4.2 Fark Fourier Yöntemi.....	25
4.3 Kristal Yapılarda Doğruluk Derecesi.....	25

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ Kristali.....	27
5.1.1 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ Kristalinin Elde Edilişi.....	27
5.1.2 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	27
5.2 $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristali.....	28
5.2.1 $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristalinin Elde Edilişi.....	28
5.2.2 $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	29
5.3 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ Kristali.....	30
5.3.1 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ Kristalinin Elde Edilişi.....	30
5.3.2 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	31
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	31
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	56
EKLER	57

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

IP	Görüntü Tabakası (Imaging Plate)
IPDS II	Görüntü Tabakalı Difraksiyon Sistemi Model II (Imaging Plate Diffraction System Model II)
μ	Çizgisel Soğurma Katsayısı
esd	Tahmini standart sapma

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Kullanılan kristallerin kimyasal diyagramları.....	1
Şekil 1.1 Birim hücrenin gösterilişi.....	3
Şekil 1.2 (2 2 3) düzleminin gösterilişi.....	5
Şekil 2.1 X-ışınlarının elde edilmesini sağlayan düzenek.....	8
Şekil 2.2 Atomik düzlemlerde x-ışınının yansıması.....	10
Şekil 2.3 X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması.....	14
Şekil 2.4 STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.....	17
Şekil 2.5 Gonyometre düzeneği.....	18
Şekil 2.6 Optik uyarımlı ışıltama mekanizması.....	19
Şekil 5.1.1 C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ molekülünün kimyasal olarak elde edilişi	27
Şekil 5.2.1 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS molekülünün kimyasal olarak elde edilişi.....	28
Şekil 5.3.1 C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ molekülünün kimyasal olarak elde edilişi.....	30
Şekil 6.1.1 C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	36
Şekil 6.1.2 C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	36
Şekil 6.2.1 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	42
Şekil 6.2.2 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	42
Şekil 6.3.1 C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	49
Şekil 6.3.2 C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).....	49

TABLolar DİZİNİ

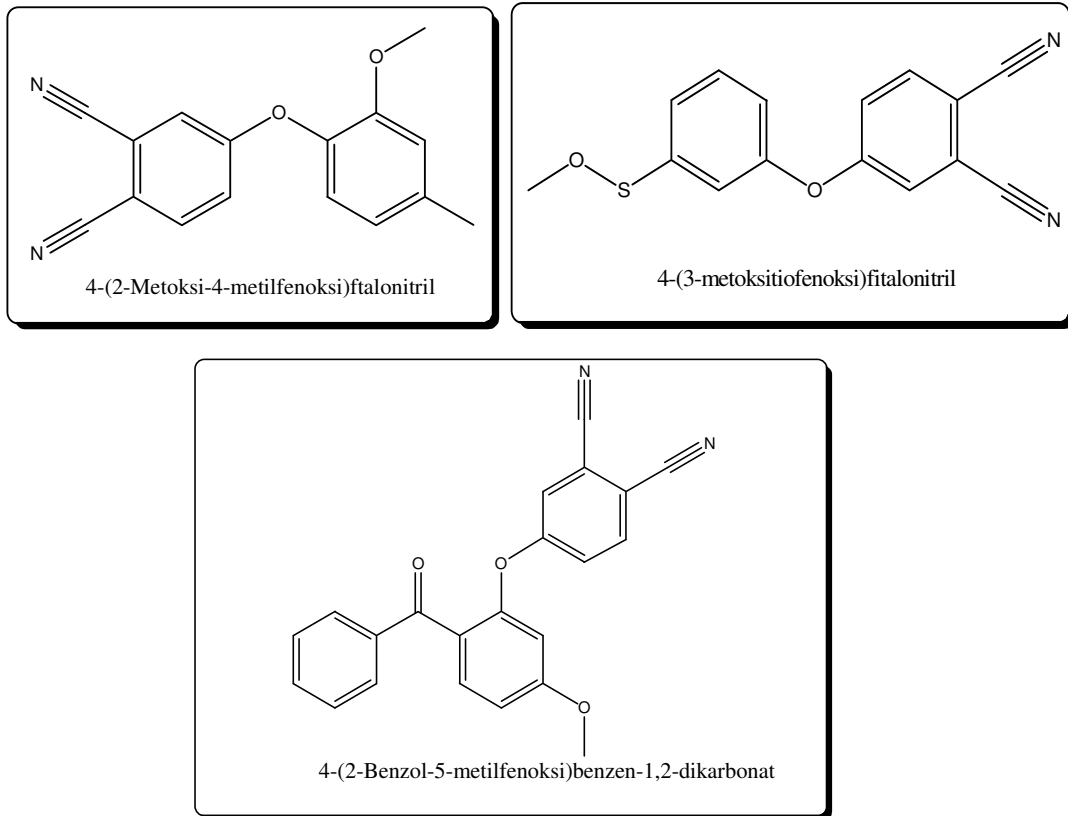
<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1	Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.....	7
Tablo 6.1.1	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı artım verileri.....	32
Tablo 6.1.2	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristaline ait atomların koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	33
Tablo 6.1.3	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	34
Tablo 6.1.4	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları.....	35
Tablo 6.1.5	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	35
Tablo 6.1.6	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı (°).	35
Tablo 6.2.1	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı artım verileri.....	39
Tablo 6.2.2	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	40
Tablo 6.2.3	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	41
Tablo 6.2.4	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları.....	42
Tablo 6.2.5	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	42
Tablo 6.2.6	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı (°).	43
Tablo 6.3.1	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı artım verileri.....	46
Tablo 6.3.2	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	47
Tablo 6.3.3	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å ²).....	49
Tablo 6.3.4	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları.....	50

Tablo 6.3.5 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açısı ($^{\circ}$). 50

GİRİŞ

Kristalografi alanında hazırlanan bu tez çalışması ile 4-(2-Metoksi-4-metilfenoksi)ftalonitril ($C_{16}H_{12}N_2O_2$), 4-(3-metoksitiofenoksi)ftalonitril ($C_{15}H_{10}N_2OS$) ve 4-(2-Benzol-5-metilfenoksi)benzen-1,2-dikarbonat ($C_{22}H_{14}N_2O_3$), tek kristalleri günümüzde maddelerin atomik düzeyde yapılarının ortaya çıkarılmasında en etkili ve kullanım alanı en yaygın olan X-ışını kırınımı yöntemiyle incelendi. Kırınım sonucunda elde edilen veriler kullanılarak kristal yapı içersindeki atomların koordinatları, sıcaklık parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi deneysel sonuçlar ortaya çıkarıldı.

Bu tez çalışmasına konu olan 4-(2-Metoksi-4-metilfenoksi)ftalonitril ($C_{16}H_{12}N_2O_2$), 4-(3-metoksitiofenoksi)ftalonitril ($C_{15}H_{10}N_2OS$) ve 4-(2-Benzol-5-metilfenoksi)benzen-1,2-dikarbonat ($C_{22}H_{14}N_2O_3$) kristalleri genel olarak ftalosiyanınların sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Şekil 1’de bu bileşiklerin kimyasal diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 1. Kullanılan kristallerin kimyasal diyagramları

Ftalosiyanınlar ilk olarak 1907 yılında İngiltere’de rastlantı sonucu elde edilmişlerdir. Ftalosiyanın 20. yüz yılda ortaya çıkan ilk mavi renkli boyama maddesi

olma özelliğine sahiptir. Bu maddenin endüstriyel alanda boyar madde olarak üretimi 1934 yılında gerçekleştirilmiştir.(Leznoff & Lever, 1996; Moser & Thomas, 1983)

4-(2-Metoksi-4-metilfenoksi)ftalonitril ($C_{16}H_{12}N_2O_2$), kristali periferel tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi için başlangıç maddesidir. (Leznoff & Lever, 1989-1996). Ftalosiyeninler; fotosensitizer(ışığa duyarlı madde), lineer optikler, kataliz, sıvı kristaller, gaz sensörleri dahil çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda gittikçe ilgi çeken bir bileşiktir. (McKeown 1998; Leznoff & Lever, 1989-1996)

Yapısı çözümlenen ikinci bileşiğimiz 4-(3-metoksitiofenoksi)ftalonitril ($C_{15}H_{10}N_2OS$) dir. Sübstitüe ftalonitriller, ftalosiyeninler için başlangıç maddesi olarak kullanılmışlardır. (McKeown,1998). Ftalosiyeninler boya maddesi ve pigment şeklindeki geniş kullanım alanlarına ek olarak ftalosiyeninler kataliz, optik kayıtlar fotoiletken malzemeler, foto dinamik terapide kimyasal sensörlerde kullanımına yaygın olarak rastlanılmaktadır. (Leznoff & Lever, 1989-1996).

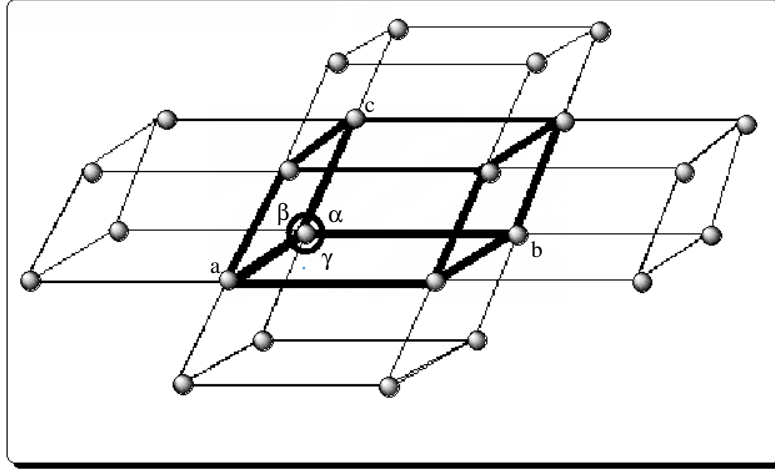
Son bileşiğimiz 4-(2-Benzol-5-metilfenoksi)benzen-1,2-dikarbonat $C_{22}H_{14}N_2O_3$ bileşiğide, periferel tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi için öncelikli bir maddedir. (Leznoff & Lever, 1989-1996). Uzun yıllar ftalosiyeninler kimyasal sensörler, bataryalar, fotodinamik terapi, yarı iletken malzemeler, sıvı kristaller, doğrusal olmayan optik malzemeler gibi çeşitli araştırma alanlarında sürekli ilgi çekmiştir. (McKeown 1998; Leznoff & Lever, 1989-1996).

Bu tez çalışmasında kullanılan kristallerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan x- ışını kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi kristalografi laboratuvarında alan taramalı STOE IPDS II difraktometresiyle elde edilmiştir. Yapı çözümü bilgisayar ortamında WinGX (Farrugia,1999) paket programında mevcut olan SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)yazılımı ile ortaya çıkarılan yapıların arıtım işlemleri ise SHELXL-97 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında görsel sonuçların oluşturulması ORTEP-III (Burnett & Johnson, 1996) ve PLATON (Spek, 1997) yazılımları ile sağlanmıştır.

1. KRİSTAL YAPI

1.1. Kristal Örgü ve Birim Hücre

Atom veya molekül topluluklarının üç boyutlu uzay içerisinde belirli simetrik özellikleri içerecek şekilde kendilerini sınırlı sayıda tekrar etmesiyle oluşan nokta gruplarına kristal denir. Kristali oluşturan nokta gruplarının her biri kendileriyle eşdeğer uzunluklara ve açısall yönelimlere sahip bir paralel yüzlü oluştururlar. Bu paralel yüzlü yapı **birim hücre** olarak adlandırılır. Bu birim hücre kristal için en küçük yapı birimidir.



Şekil 1.1 Birim hücrenin gösterilişi

Kristali tanımlamak ve kristal üzerinde matematiksel işlemlerin yürütülmesi birim hücrenin özellikleri kullanılarak sağlanır. Birim hücreyi tanımlarsak kristali oluşturan bu temel yapının kenar uzunlukları a , b , c baz vektörleriyle bu vektörel yönelimlerin aralarında oluşturdukları açı değerleri ise α , β , γ simgeleriyle gösterilirler. Örgü içerisinde herhangi bir noktanın yerinin belirlenmesi için herhangi bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

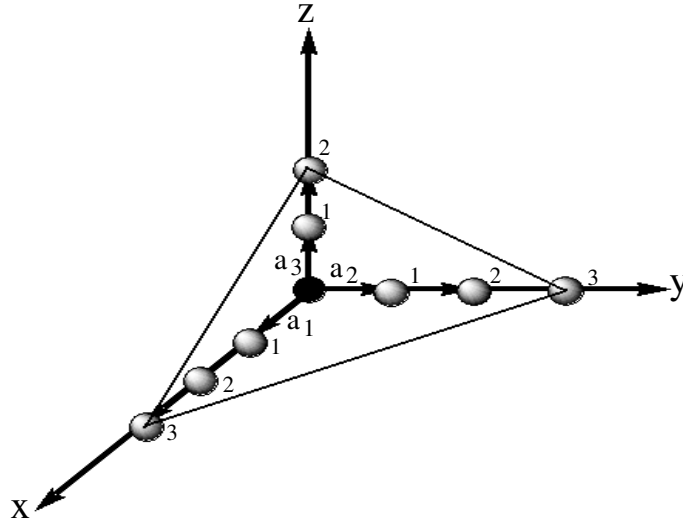
yer vektörü ile gösterilir. Burada u , v , w pozitif yada negatif tamsayılar, $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ ise birim hücrenin temel vektörleridir.

Kristali oluşturan nokta gruplarının grup oluşturma özellikleri dışında düşünüldüğünde her bir nokta gerçekte bir örgü noktasını temsil eder. Bu örgü

noktalarının tamamının oluşturduğu üç boyutlu uzay kristal örgü olarak adlandırılır. Her yapı kristal örgünün yanında ona eşlik eden bir ters örgü taşır. Kristal örgü yapının mikroskop altındaki görüntüsünü, ters örgü ise kırınım desenindeki görüntüsüdür. Her iki örgü türü farklılıklar gösterir. Kristal örgü reel uzayda, ters örgü ise Fourier uzayına ait bir örgüdür. Ters örgü üzerindeki her bir nokta gerçekte kristal üzerinden yansıma veren düzlemlerden birini temsil eder.

1.2 Kristal Düzlemlerinin Kodlanması

Kırınım olayını gerçekleştiren kristal düzlemlerinin tanımlanması aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile yapılır. Bu noktaların yer aldığı koordinatlar bir kristal eksenini üzerinde yer alıyor ise bu noktaları tanımlamak için a_1 , a_2 , a_3 örgü sabitlerini kullanabiliriz. Bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keserler. Sonsuzluklarla işlem yapılamaması nedeniyle, örgü sabitlerini kullanmak yerine (hkl) indis takımını kullanmak daha doğru olacaktır. Bu (hkl) indis takımını Miller indisleri olarak adlandırılır. Kristal düzlemi tanımlamak için kullanacağımız miller indislerine ulaşmak için öncelikle düzlemin kristal eksenleri kestiği noktalar belirlenir. Daha sonra belirlenen bu noktaların tersleri alınır ve üç noktasında sahip olduğu en küçük ortak kat ile çarpılır. Elde edilen rakamlar parantez içersinde (hkl) indislerine karşılık gelecek şekilde yazılır. Bu şekilde kristal düzlemlerin kodlanması sağlanmış olur.



Şekil 1.2 (2 2 3) düzleminin gösterimi

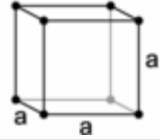
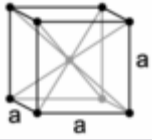
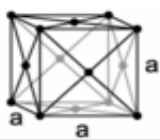
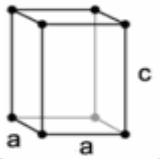
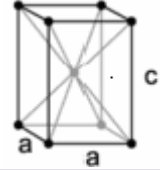
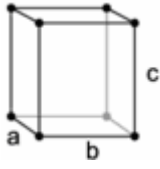
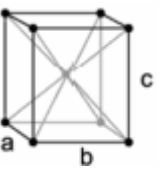
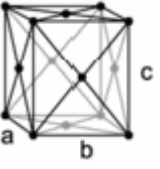
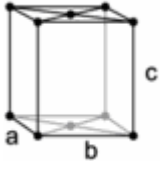
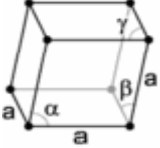
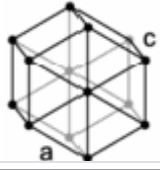
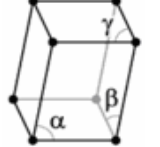
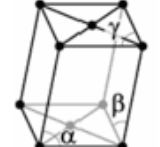
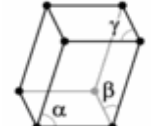
Şekildeki düzlemin Miller indislerini bulmak için bu işlemler tekrarlanırsa;

1. Düzlemin eksenleri kestiği noktalarda $x = 3a_1$, $y = 3a_2$, $z = 2a_3$
 $(x/a_1, y/a_2, z/a_3) = (3, 3, 2)$
2. $(1/3, 1/3, 1/2)$
3. $6 (1/3, 1/3, 1/2) = (2, 2, 3)$ veya (hkl)=(2 2 3)
 olarak bulunur.

1.3 Kristal Sistemleri ve Bravais örgüleri

Kristallerde mümkün olan tüm simetri işlemleri ile elde edilen üç boyutta 7 kristal sistemi ve 14 örgü tipi vardır. Bu örgü tipleri Bravais örgüleri olarak adlandırılırlar. Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına (basit, cisim merkezli, yüz merkezli, taban merkezli) göre çeşitlenir (Kittel, 1986). Tablo 2.1 de Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

Kristal sistemleri Açı ve Uzunlukları	Bravais Örgü	Bravais Örgü	Bravais Örgü	Bravais Örgü
Kübik $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) 	Cisim merkezli (I) 	Yüz merkezli (F) 	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) 	Cisim merkezli (I) 		
Ortorombik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) 	Cisim merkezli (I) 	Yüz merkezli (F) 	Taban merkezli (C) 
Rombohedral (Trigonal) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P) 			
Hekzagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	Basit (P) 			
Monoklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit (P) 	Taban merkezli (C) 		
Triklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P) 			

2. TEK KRİSTAL YAPILARDA BRAGG YANSIMASI

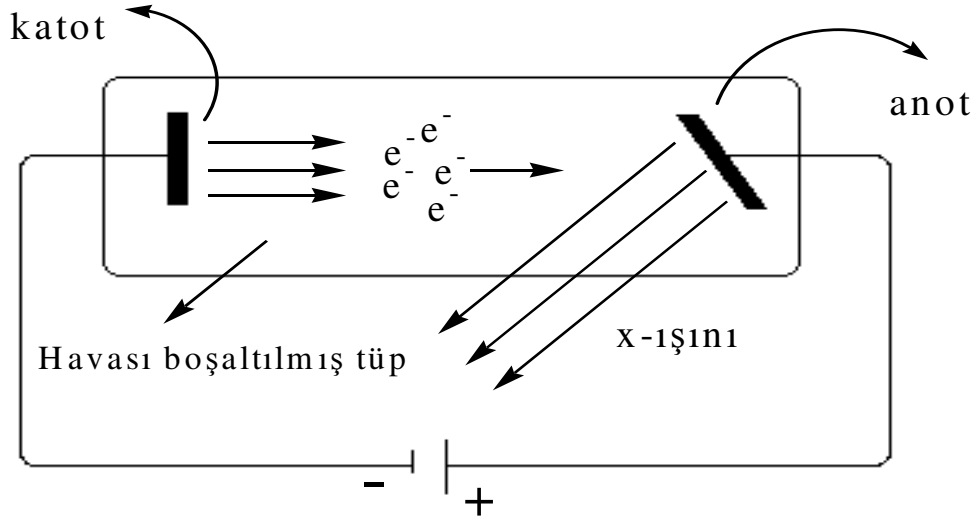
2.1 X-Işınları

Bir x-ışını fotonunun enerjisi, onun dalga boyuna $E=h\nu=hc/\lambda$ eşitliği ile verilen Einstein bağıntısı ile bağlıdır. Burada; $h=6.62 \times 10^{-27}$ erg.s büyüklüğüne sahip Planck sabiti, c ise ışık hızıdır.

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{E(\text{keV})} \quad (1.1)$$

şeklinde verilebilir. Burada ; λ , angstrom ($1\text{\AA}$) cinsinden dalgaboyunu ve E, kilo elektronvolt cinsinden enerjiyi göstermektedirler. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip x-ışını fotonları, $1\text{\AA}$ basamağında dalga boylarına sahip olduklarından bu basamaktaki örgü sabitli kristallerin yapılarının analizlerinde kullanılabilirler(Dikici,1993).

X-ışınlarının oluşum süreci fotoelektrik olayın tersi bir sistemle gerçekleştirilir. X-ışınlarının elde edilmesi genellikle Şekil 2.1’de gösterilen havası boşaltılmış cam tüp içerisindeki katot metaline yüksek voltaj uygulanarak katotun bir elektron tabancası gibi hareket etmesi sağlanır. Katottan çıkan elektronlar yüksek potansiyel gerilim sayesinde çok büyük hızlara ulaşarak anot hedefe çarparlar. Bu çarpışma sırasında elektronların sahip oldukları kinetik enerjiye göre iki farklı spektrum gözlenebilir.



Şekil 2.1.X-ışınlarının elde edilmesini sağlayan düzenek

Bu çarpışma sırasında elektronların sahip oldukları kinetik enerjiye göre iki farklı spektrum gözlenebilir. Bu spektrumlar:

a. Sürekli Spektrum: Katot metalden gönderilen belirli kinetik enerjiye sahip elektronlar yüksek gerilim altında anot hedefe çarptıklarında enerjilerinin çok büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşür geriye kalan düşük miktardaki enerji anot hedefi bir x-ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir.

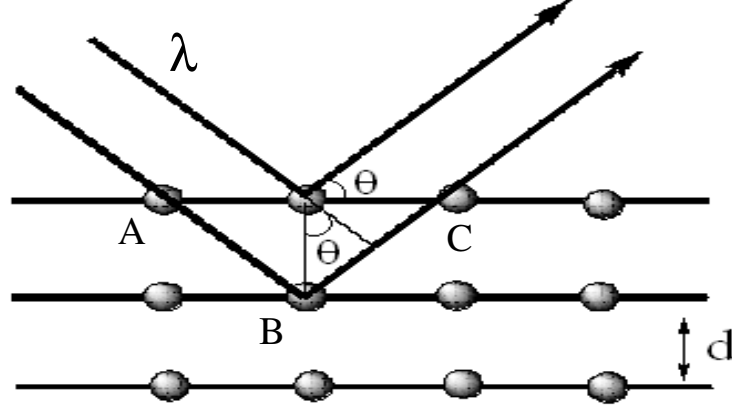
b. Karakteristik Spektrum: Eğer elektronlara uygulanan voltaj kullanılan hedef metal için karakteristik bir özelliğe sahipse belirli dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin pikler gözlenir. Bu durum karakteristik spektrum olarak ifade edilir. Karakteristik spektrum; yeteri kadar yüksek enerjiye sahip elektronların hedef metaldeki atomun iç yörünge elektronlarını uyarmasıyla oluşur. Uyarılmış elektronlar eski durumlarına geri dönerken keskin çizgili x-ışını salarlar. Bu keskin çizgi ve spektrumdaki pikler K, L, M v.s. serileri olarak adlandırılır. X-ışınımı kırınım deneylerinde şiddetli K çizgileri kullanılır. K kabuğundaki boşluğu L'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{β} çizgisi oluşur. K_{α} çizgisi K_{β} çizgisine göre daha şiddetlidir. X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani K_{α} çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır.

2.2 Bragg Yansıması

X ışınlarını bir kristal üzerine düşürerek kristalin incelenmesini ilk olarak Alman fizikçi Max van Laue geliştirdi. Laue ve ekibi bir kristalin x ışınları demeti önüne tutulduğunda kırınıma uğrayan ışınların arkadaki bir film üzerinde bir dizi karanlık nokta oluşturduğunu keşfettiler. Ama bu karanlık noktaları hangi atom düzleminin ve dalga boyunun oluşturduğunu bulamadılar. Bu konuya İngiliz fizikçi Sir Lawrence Bragg çözüm getirdi. Bragg kendi adıyla anılan yasada kristallerdeki atom düzlemleri arasındaki uzaklık ile bu düzlemlerin x ışınlarını en şiddetli biçimde yansıtma sağlayan geliş açılarını arasındaki ilişkiyi ortaya koydu. X ışınları, madde üzerine düşürüldüğü zaman yapı içerisindeki her bir iyonun veya atomun sahip olduğu elektronlar tarafından saçılır.

Bu saçılma ancak gelme açısının uygun olduğu değerlerde gerçekleşir. Saçılan ışınların üst üste gelerek kuvvetlendirici girişim oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle kırınım oluşur. Yapıcı girişimin oluşması düzlemlerden yansıyan ışınlar arasında oluşan yol farkının dalga boyunun tam katları olması halinde gerçekleşir.

Bragg bu şartı matematiksel formda $n\lambda=2d\sin\theta$ olarak ifade etmiştir. Şekil 2.2 de düzlem takımlarından yansıma gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Atomik düzlemlerden x ışınlarının yansıması

λ : Gelen ışının dalga boyu

d : Düzlemler arası uzaklık

θ : Gelme açısı

n : Yansıma mertebesi

Deneysel ölçümler gerçekleştirilirken kristale odaklanan ışının dalga boyu ve ışının yansıma açısı belirlenebilir. Buna bağlı olarak atomik düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır.

Bragg yasasının matematiksel formunda

$$n = 1 \text{ için} \quad \lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2)$$

olur. (1.2) ifadesinde $\sin\theta$ değeri hiçbir zaman 1den büyük olamayacağından deneysel çalışmada kullanılan ışının dalga boyu $\lambda \leq d$ ile sınırlıdır.

2.3 Kristal Yapı Faktörü

Kristal yapı faktörü, kısaca birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak ifade edilir ve F_{hkl} şeklinde gösterilir. Kristal yapı faktörü yapının aydınlatılmasını sağlayan elektron yoğunluğu fonksiyonunun çözümlenmesi için gerekli olan yansıyan dalgaların genlik ve faz bilgilerini üzerinde taşır.

N atomlu yapıdan kırınıma uğrayan x-ışınlarını dikkate aldığımızda, saçılan dalgaların toplamı,

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.1)$$

şeklinde olacaktır. Buradaki f_j çarpanı, birim hücredeki j. atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür. f_j 'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan genliğine oranı olarak tanımlanır (Kittel, 1986).

Yansıyan toplam dalga;

$$F = |F| e^{i\phi} \quad (2.2)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadede dalganın genliği, A gerçel ve B sanal bileşenler olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad \text{ve} \quad B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.4)$$

ϕ faz açısı,

$$\tan \phi = B / A \quad (2.5)$$

ile verilir.

Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları x_j , y_j , z_j ($j=1,2,3\dots N$) olan genel bir yapı göz önüne alındığında, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı, aşağıdaki gibi olur.

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

Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \delta_j \quad (2.7)$$

veya

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.8)$$

şeklinde verilir (Ladd & Palmer, 1985).

Bu duruma göre (2.4) denklemi düzenlenirse;

$$\begin{aligned} A(hkl) &= \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ B(hkl) &= \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (2.9)$$

birim hücredeki tüm atomlar üzerinden olmak üzere denklem (2.9) yazılabilir.

Yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.10)$$

şeklindedir.

hkl→000'da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.11)$$

olarak verilir ve değeri birim hücredeki elektron sayısına eşit olacaktır (Ladd & Palmer, 1985; Stout & Jensen, 1989).

2.4 Bragg Yansımalarının Düzeltilmesi

Difraksiyon sonucu (hkl) kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının şiddetini etkileyen çeşitli geometrik ve fiziksel etkenler mevcuttur. Bu etkenlerle beraber kristal yapı faktörü yansıma şiddeti ile doğru orantılıdır. Aşağıdaki ifadede yansıyan x-ışınlarının şiddeti ile kristal yapı faktörü ve diğer etkenlerle arasındaki bağıntı gösterilmiştir.

$$I(hkl) = K \cdot L \cdot P \cdot A \cdot T \cdot |F(hkl)|^2 \quad (2.12)$$

K:Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı (**Skala faktörü**)

L: Lorentz Faktörü

P: Polarizasyon Faktörü

A: Soğurma Faktörü

T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

2.4.1 Lorentz Düzeltmesi

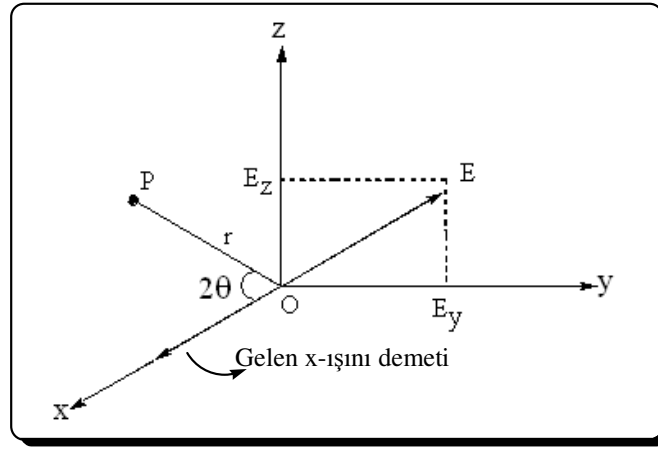
Bir ters örgü noktasının Bragg yansımasını oluşturabilmesi gereken temel şart bu ters örgü noktasının yansıma küresinin üzerinde bulunmasıdır. Herhangi bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi 2θ açısı ile değişir. Bu nedenle yansıma olayını gerçekleştirecek düzlemlerin yansıma konumunda kalma süreleri tüm ters örgü noktaları için farklıdır (Giocovazzo, 1995). Düzlemlerin yansıma konumunda kalma sürelerinin farklı olması yansıyan şiddet değerlerinin farklı olarak ölçülmesine yol açar. Bu farklılığı ortadan kaldırabilmek için Lorentz düzeltmesi uygulanır. Lorentz faktörü şiddet ölçümünde kullanılan yöntemle bağlı geometrik bir faktördür. Bu düzeltme faktörü 2θ açısı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

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

2.4.2 Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi

X-ışını kaynağından çıkan x-ışınları kutuplanmamıştır. Kutuplanmamış bu x-ışınları difraksiyon sonucu kristalden kutuplanmış olarak ayrılırlar. Kutuplanma bu ışınların şiddetlerinde bir azalmaya neden olur. Bu azalmayı hesaplamak için x-ışınlarının bir elektrondan nasıl saçıldığını inceleyelim.

Birim hücre içersinde x-ışınları ile etkileşen elektron, salınım hareketi yapar salınım hareketi sonucu gelen demetle aynı dalga boyuna ve frekansa sahip x-ışınları oluşur. Gelen x-ışını demeti ile yansıyan x-ışını demeti arasında belirli bir faz bağıntısı vardır. Bu yüzden bu iki demet kohorenttir.



Şekil 2.3 X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması

İlk defa J.J.Thomson tarafından yükü e , kütlesi m olan bir elektrondan r kadar uzaklıktaki I şiddeti

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.14)$$

olarak ifade edilir. Burada c ışık hızı, I_0 gelen demetin şiddeti, α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi arasındaki açıdır. Ox doğrultusunda gelen bir x-ışını demetinin O noktasındaki bir elektrona çarparak saçılması Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Gelen demetle 2θ açısı yapacak şekilde xz düzlemindeki P noktasındaki şiddeti hesaplayalım. Gelen demet şekilde görüldüğü gibi yz düzleminde yönelmiş bir elektrik alan vektörüne sahiptir. Gelen demetin elektrik alan vektörleri E_y ve E_z olan düzlemsel olarak kutuplanmış iki bileşene sahiptir.

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (2.15)$$

Elektrik alan vektörünün doğrultusu keyfi olduğu için

$$\frac{1}{2}E^2 = E_y^2 = E_z^2 \quad (2.16)$$

Bir dalgaının şiddeti genliğini karesi ile orantılı olduğundan

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2}I_o \quad (2.17)$$

yazılır. Gelen demetin x-ışını demetinin bileşenleri bulundukları eksenler üzerinde elektronu ivmelendirirler. OP doğrultusunun y ve z eksenleriyle yaptığı açılar sırasıyla,

$$\begin{aligned} y\hat{OP} &= \frac{\pi}{2} \\ z\hat{OP} &= \frac{\pi}{2} - 2\theta \end{aligned} \quad (2.18)$$

olarak bulunur. Bu ifadeler Denk. 2.4 de yerine yazılırsa

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (2.19)$$

ve

$$I_{pz} = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 \theta \quad (2.20)$$

olur. Toplam şiddet değeri ise

$$I = I_{py} + I_{pz} \quad (2.21)$$

şekline dönüşür. Bu ifadede değerler yerine yazılırsa

$$I = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.22)$$

elde edilir. Bu ifadedeki

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.23)$$

terimine polarizasyon faktörü denir (Cullity,1956). Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi kutuplanma faktörü 2θ 'ya bağlı olduğundan, her hkl düzlemi için farklı bir polarizasyon faktörü ortaya çıkacaktır. Ortaya çıkan bu şiddet farkının ortadan kaldırılması için polarizasyon faktörü kullanılır.

2.4.3 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Yapısı aydınlatılacak, kristal üzerine gönderilen x-ışınları kristal içersinden geçerken şiddetlerinde bir soğurulma meydana gelir. Kristalden geçen x-ışınları kristal tarafından kısmen soğurulur. Bu soğurulma miktarı,

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.24)$$

biçimindedir. Burada I_0 gelen x-ışınlarının şiddeti, I kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti, μ çizgisel soğurma katsayısı t ise kristalin kalınlığıdır (Glusker & Trueblood, 1985)

Denklem (2.24)'de görülen μ çizgisel soğurma katsayısı aşağıda gösterildiği gibi hesaplanabilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.25)$$

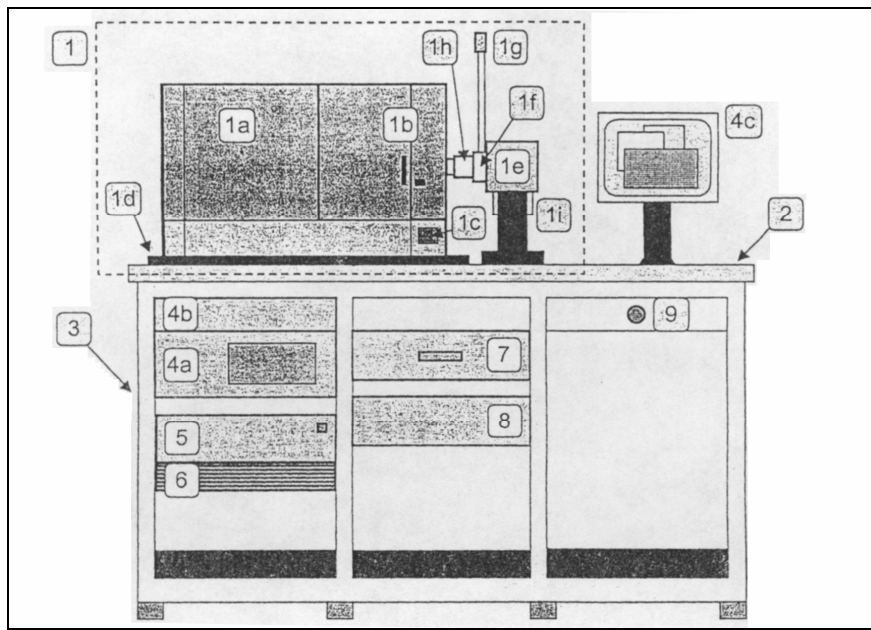
Denklem (2.24)'de görülen $(\mu/\rho)_i$, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları (ρ_k) kristal yoğunluğu (P_i) ise her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdelerini göstermektedir. Bir kristale soğurma düzeltmesi yapmak için çizgisel soğurma katsayılarına bakılır, soğurma katsayılarının değerine göre soğurma düzeltmesi uygulanır.

2.4.4 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Gerçekte atomların üç koordinat eksenini doğrultusunda bulundukları nokta etrafında sahip oldukları termal enerji nedeniyle titreştikleri bilinmektedir. Bu titreşimler her atom için bir elipsoid biçimindedir. Ancak hesaplamalar yapılırken atomların hareket etmediği varsayımı ile hareket edilir. Bu nedenle şiddet ölçümleri sırasında ortaya çıkacak bu fark sıcaklık faktörü ile ortadan kaldırılır. (Jeffrey, 1971).

2.5 STOE IPDS II Difraktometresi

Difraktometreler tek kristallerin yapılarını aydınlatabilmemiz için gerekli olan x-ışını kırınım verilerini toplamamızı sağlayan cihazlardır. Geçmişten günümüze değişen ihtiyaçlar doğrultusunda difraktometrelerde cihaz içersinde kullanılan parçaların hassasiyet dereceleri ve teknolojik yeterlilikleri açısından değişime uğramıştır. Ondokuzmayıs Üniversitesi kristografi laboratuvarında kullanılan difraktometre alan taramalı **STOE IPDS II** difraktometresidir. Bu difraktometrede x-ışını olarak MoK α radyasyonu kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.

Şekil 2.4'de numaralandırılmış durumdaki parçalar:

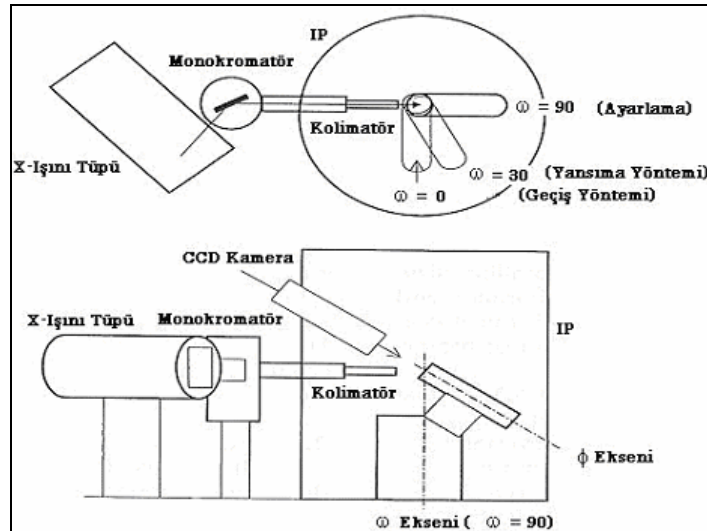
- 1a. Gonyometreli ve tarayıcılı radyasyondan koruma kabini
- 1b. Kilitli kapak
- 1c. Örnek ışıklandırması için kadran
- 1d. Düzenleme için ana plaka
- 1e. X-ışını tüpü kısmı
- 1f. X-ışını panjuru
- 1g. Panjur ışığı
- 1h. Monokromatör

- 1i. Güvenlik halkası
2. Çalışma düzlemi
3. Sistem rafları
4. PC
- 5 Düşmeli ara yüzey
6. Toz filtreli fan
7. Çekmece
8. Jeneratör
9. Acil kapama düğmesi

2.5.1 STOE IPDS II Difraktometresine Ait Bazı Parçaların Özellikleri

Gonyometre

X-ışını kırınım verileri elde edilecek olan kristalin şiddet ölçümlerinin elde edilebilmesi için gerekli olan dönme hareketlerinin ve kristal üzerine x-ışınlarının odaklanması sağlayan parça gonyometredir. Gonyometreler çember sayısına çeşitlerine göre değişik şekillerde sınıflandırılırlar, gonyometrenin sahip olduğu çember sayısı mümkün olan dönme sayısını ifade eder. **STOE IPDS II** difraktometresinde kullanılan gonyometre iki çembere sahiptir. Bu çemberler Φ ve ω çemberleri olarak adlandırılır. Şekil 2.4'de **STOE IPDS II** difraktometresinde kullanılan gonyometre düzeneği gösterilmektedir. Şekildeki ω düşey eksen, ω çemberinin dönü eksenini göstermektedir. Bu eksen 0° den 180° ye kadar kristale dönü imkanı verir. Diğer bir eksen ϕ kristale -360° ile 360° lik dönüş serbestliği sağlar.



Şekil 2.5 Gonyometre düzeneği

Kolimatör

Ölçüm alınacak kristalin içersine yerleştirildiği metal tüptür. Bu metal tüpün boyutları kristalinde boyutları göz önünde tutularak 0.5 mm veya 0.8 mm civarlarındadır. Tek kristallerde genellikle 0.5 mm çaplı tüpler kullanılır.

3.KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1 Kristografide Faz Sorunu

Kristallerin yapı çözümünü gerçekleştirebilmek için o kristalin birim hücreindeki elektron yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Elektron yoğunluğunun bilinmesi atomların konumları hakkındaki kesin bilgiyi verir. Birim hücrenin üç boyutlu yapıya sahip olduğu göz önüne alınırsa kristallerdeki elektron yoğunluğu da üç boyutlu periyodik bir yapıya sahip olması gerekir, bu elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için Fourier dönüşümlerinin kullanılmasını zorunlu hale getirir. Çünkü üç boyutlu periyodik fonksiyonların çözümü için Fourier serileri kullanılır. Elde edilen x-ışınları kırınım verileri $I(hkl)$ veya $|F(hkl)|^2$ şeklindedir. Kristal yapı faktörünün $F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\phi)$ şeklinde olduğu düşünülürse elektron yoğunluğu fonksiyonunu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Deneysel çalışmalardan $|F(hkl)|$ genliğinin dolaylı olarak elde edilmesine rağmen $\phi(hkl)$ faz bilgisi elde edilemez. Bu kristografide yapının ortaya çıkarılmasındaki temel sorunu yani ‘faz problemini’ ortaya çıkarır. Bu sorunun aşılması için iki farklı yöntem üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan ilki “Patterson Ağır Atom Yöntemi” diğeri ise genellikle yapısında hafif atomları bulunduran organik bileşikler için kullanılan “Direkt Yöntemler” dir.

3.2 Patterson Ağır Atom Yöntemi

Bir kristal yapıda, atomlar arası uzaklıkları doğrudan veren fakat atomik koordinatları doğrudan veremeyen Patterson fonksiyonu aşağıdaki tek boyutlu integral formunda yazılabilir.

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.2)$$

İntegralden görüleceği gibi $P(u)$ fonksiyonunun büyük bir değere ulaşabilmesi için, integral içersindeki $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ değerlerinin maksimum olması gerekir. Patterson uzayında $P(u)$ fonksiyonunun maksimum değerinin orijin noktasından ($u=0$) uzaklığı birim hücre içindeki iki atom arası uzaklığa karşılık gelir

Patterson fonksiyonu içersinde şiddet değerlerini içerdği için faz bilgisinin bilinmesine gerek yoktur. Ağır atom yönteminde ağır atomun koordinatlarının bulunması diğer atomların koordinatlarının hesaplanması için yeterlidir. Eğer birim hücre içersinde N tane atom mevcut ise $N(N-1)$ pik vardır. Kristal uzayında iki atoma karşılık Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. Yapısında ağır atom bulunduran kristallerin çözümleme aşamasında Patterson yöntemine başvurulur, çünkü bu yöntemde ağır atom pikleri açık olarak görülür.(Stout & Jensen, 1989).

3.3 Direkt yöntemler

Faz probleminin ortadan kaldırılması ve özellikle küçük moleküllü kristal yapıların aydınlatılmasında daha çok direkt yöntemler kullanılmıştır. Kristal yapıların ortaya çıkarılmasındaki temel düşünce elektron yoğunluklarının Fourier dönüşümleri yardımıyla hesaplanması üzerine inşa edildi, eğer elektron yoğunluklarını kristal için bulabilirsek yoğunluklara bağlı olarak atomların konumlarını elde edebiliriz. Ancak x-ışınları ile yapılan deneylerde elde edilen veriler sadece x-ışınlarının genlikleri hakkında bilgi vermekle sınırlı kalır. Bu bizim için yeterli bir sonuç değildir. Çünkü gerekli olan bilginin sadece belli bir kısmını elde etmiş oluruz. Bu sorun sınırlı olarak 1948 yılında Harper ve Kasper'in yayınladıkları makale ile çözüme ulaştı. Harper ve Kasper aşağıda gösterilen ve Cauchy ve Schwartz eşitliği olarak bilinen ifadeyi kullanarak faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden elde edilebileceğini gösterdiler.

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (3.3)$$

Harper ve Kasper ortaya koydukları eşitsizlikten faydalanan simetri merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genliklerini kullanarak faz bilgilerinin açığa çıkarılmasını sağladılar. Simetri merkezli yapılar için faz 0 veya π değerlerine sahiptirler. Direkt yöntemlerle yapılacak hesaplamalarda ısısal olarak hareketli olmayan atomlara karşılık gelen yapı faktörlerini kullanmak daha iyi sonuç verir. Bu tür atomlarda saçılma faktörü her yansıma için aynıdır ve saçılma açısının artmasıyla yapı faktörlerinin sistematik olarak azalma eğilimi ortadan kalkar.

Saçılma açısı sıfır olduğunda, $hkl \rightarrow 000$ için $Z=F(000)$ atomik saçılma faktörünün değeri atom numarasına eşit olur. Bu bize saçılan hiçbir dalganın genliğinin Z 'yi aşamayacağını gösterir. Cauchy-Schwarz eşitsizliği kullanılarak.

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.4)$$

(3.4) sonucu elde edilebilir. (Stout & Jensen, 1989). Direkt yöntemlerde yapı faktörü olarak $U(hkl)$ birimsel yapı faktörü kullanılır.

Birimsel yapı faktörü

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.5)$$

şeklindedir. (3.5) denkleminde faydalanan birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (3.6)$$

şartını sağladığı görülür.

Eğer n_j (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.7)$$

tanımlamasından hareketle birimsel yapı faktörü, $\mathbf{h} \rightarrow (hkl)$ olmak üzere F_{hkl} ' ye benzer olarak;

$$U_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j \quad (3.8)$$

şeklinde gösterilebilir. Birimsel saçılma faktörü n_j ;

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (3.9)$$

şartını sağlar.

Simetri merkezine sahip bir kristal için kullanılan birim yapı faktörü

$$a_j = \sqrt{n_j} \quad b_j = \sqrt{n_j} \cos^2 2\pi h r_j \quad (3.10)$$

şeklinde ayrılıp Cauchy-Schwarz eşitsizliğine uygulanırsa

$$|U_h|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \left(\sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi h r_j \right) \quad (3.11)$$

aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$\sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi h r_j = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi (2h r_j) \quad (3.12)$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h} \quad (3.13)$$

bulunan bu değer eşitsizlikte yerine konursa

$$|U_h|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h} \quad (3.14)$$

son olarak (3.14) eşitsizliği elde edilir.

Bu eşitsizlikle hkl ve $2h$, $[(2h, 2k, 2l)]$ yansıma düzlemleri arasında karşılaştırma yapmaya ve bu düzlemlerin faz bilgilerini yorumlamamıza olanak sağlar. Harper-Kasper eşitsizlikleri ile faz bilgisine ulaşılması simetri merkezli kristaller için geçerli olması faz sorununa kısmi bir çözüm getirmiştir. Diğer yandan Karle-Hauptman kristal yapının simetri durumlarına bağlı kalmaksızın elektron yoğunluğu fonksiyonunun her yerde pozitif olması

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \right) \geq 0 \quad (3.15)$$

gerçeğinden yola çıkarak

$$\begin{bmatrix} F_0 & F_h & F_{2h} & \dots & F_{nh} \\ F_h & F_0 & F_h & \dots & \vdots \\ F_{2h} & F_h & F_0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{nh} & F_{(n-1)h} & F_{(n-2)h} & \dots & F_0 \end{bmatrix} \geq 0 \quad (3.16)$$

eşitsizliğini oluşturmaya başladılar. 1950'li yıllarda gerçekleştirilen bu çalışmalardan sonra direkt yöntemler konusunda bir çok çalışma yapılmıştır. Sayre 1952'de kendi adıyla anılan 'Sayre Deklemi'ni ortaya koydu. Sayre atomların özdeş olduğu düşüncesinden yola çıkarak elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin ve elektron yoğunluğunun karesi $\rho^2(\mathbf{r})$ 'nin benzer olduğunu ve maksimumlarının aynı konumda olduğunu gösterdi. Aynı yıl diğer bilim adamı Cochran Sayre'nin ortaya koyduğu sonuçlardan hareketle yapı faktörlerinin işaretleri arasında bir olasılık bağıntısı geliştirdi. Bu çalışmaların

üzerinden bir yıl geçmeden Karle ve Hauptman birim hücre içersinde orijin seçiminin faz etkisi olduğunu buldular. Normalize yapı faktörü tanımından hareketle, normalize yapı faktörlerinin işaretleri arasındaki bağıntıları sigma bağıntılarıyla oluşturdular.

1955’de faz bağıntılarının geçerli olma olasılıkları ile ilgili Cochran ve Woolfson çeşitli eşitsizlikler ortaya koydular. 1956’da Karle ve Hauptman simetri merkezi olmayan kristaller için, faz belirleme işleminde kullanılan tanjant formülünü oluşturdular. 1963-1966 yılları arasında Karle ve Karle fazları belirlemede, teorik olarak sembolik toplama yöntemini geliştirdiler. Direkt yöntemler konusundaki araştırmalar ilerleyen yıllarda gelişerek devam etti.

4. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristalin kabaca yapı çözümü gerçekleştirildiğinde artık model yapı ile gerçek yapının tam olarak uyuşmasını sağlamak için deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan en ideal yapıya karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşmasını sağlamak için arıtım aşamasına geçilir. Arıtım aşaması belirli parametrik değişkenler düzenlenerek gerçek yapıya ulaşılmasını engelleyen eksikliklerin giderilmesini sağlamak ve çözümleme sırasında ulaşılamayan atomların konumlarını belirlemek için kullanılır. Model yapının en ideal yapıya ulaşması için parametrik değişkenler düzenlenerek arıtım işlemi tekrar tekrar yapılır. Arıtım, işlemi en küçük kareler ve fark Fourier yöntemi olmak üzere iki temel yöntemle gerçekleştirilir.

4.1 En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Bu arıtım yönteminde hesaplanan yapı faktörü $[F_{hes}(hkl)]$ ile deneysel yapı faktörlerinin $[F_{den}(hkl)]$ uyuşması sağlanır. Bu iki yapı faktörü arasındaki fark

$$\Delta F(hkl) = F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl) \quad (4.1)$$

olmak üzere bu formülasyon üzerine Taylor serisi yaklaşıklık bağıntısı kullanılarak

$$D = \sum_{hkl} [\Delta F(hkl)]^2 \quad (4.2)$$

yapı faktörleri arasındaki farkın minimum olması sağlanmış olur. Böylece yapı parametrelerinin en iyi değerlere ulaşması sağlanır.

4.2 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Fourier dönüşümü yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (4.3)$$

Deneysel olarak bulunan elektron yoğunluğu

$$\rho_{den} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (4.4)$$

Bu iki yoğunluk değerleri arasındaki fark

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) \quad (4.5)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)) e^{(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir. Ortaya çıkarılan yapıda bulunamayan bir atom $\Delta\rho$ fark Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözükür. $\Delta\rho_{den} \approx \Delta\rho_{hes}$ olduğunda ise fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez.

4.3 Kristal Yapılarda Doğruluk Derecesi

Çözümlenen yapı üzerinde gerçekleştirilen arıtım sonunda ideal yapıya ulaşıldığının anlaşılması için iki temel kriter göz önüne alınır bunlardan ilki deneysel olarak elde edilen yapı faktörü ile hesaplanan yapı faktörü arasındaki uyumu gösteren güvenilirlik faktörü olarak adlandırılan “R ”değeridir. Güvenilirlik faktörü şu şekilde gösterilebilir:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |\Delta F(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad \text{burada} \quad \Delta F(hkl) = |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|. \quad (4.7)$$

Arıtım aşamasında güvenilirlik faktörü başlangıçta 0.5 civarlarında iken tekrarlanan arıtlar sonucunda bu değer 0.07 den küçük olması sağlanır.

Dikkat edilmesi gereken diğer bir güvenilirlik faktörümüzde ağırlıklı güvenilirlik faktörü olarak bilinen “ R_w ” değeridir. Bu değerle hatalı yansımaların arıtım işlemine katılımı azaltılmak istenmektedir. Böylelikle gerçek yapıya ulaşım daha kolaylıkla sağlanacaktır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü şu şekilde gösterilebilir:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w|F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (4.8)$$

Yukarıda belirtilen güvenilirlik faktörlerinin dışında diğer bir güvenilirlik faktörü’de yerleştirme faktörü olarak ifade edilen “Goof = S ” parametresidir.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|\right)^2}{serbestlikderecesi}} \quad (4.9)$$

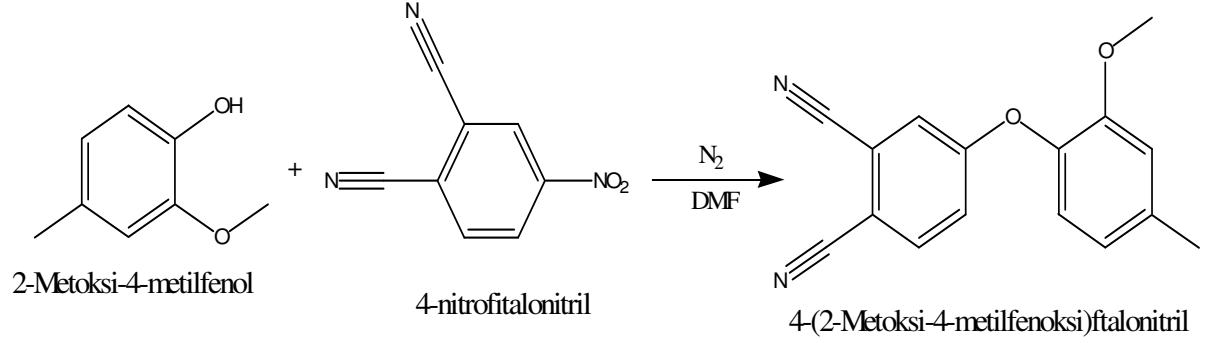
Yukarıda gösterilen formülasyonda serbestlik derecesi olarak gösterilen ifade N-N_P değerine karşılık gelir. Burada, N arıtmada kullanılan yansıma sayısı, N_P ise arıtmadaki toplam parametre sayısıdır. Yerleştirme faktörünün 1’e yakın olduğu değerler yapının en ideal duruma geldiğinin göstergesidir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 C₁₆H₁₂N₂O₂ Kristali

5.1.1 C₁₆H₁₂N₂O₂ Kristalinin Elde Edilişi

C₁₆H₁₂N₂O₂, 4-(2-Metoksi-4-metilfenoksi)ftalonitril molekülünün elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 5.1.1 C₁₆H₁₂N₂O₂ molekülünün kimyasal olarak elde edilişi

1.19 g (8.61mmol) 2-Metoksi-4-metilfenol ve 1g (5.78 mmol) 4-nitrofitalonitril azot atmosferinde 40 ml. kuru DMF (dimetilformamid)içinde çözüldü. Her 10 dakikada bir 1.2 g. susuz toz halindeki potasyum karbonat porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve karışım 150 g. buzlu su içersine döküldü. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün süzöldü, NaOH (% 10) çözeltisi ile yıkandı ve nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolden yeniden kristallendirilmesi ile beyaz bir ürün elde edildi (verim: 1.52 g. % 87.58). Tek kristaller etanolün oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. Erime noktası: 370 K. Elementel analiz, C₁₆H₁₂N₂O₂ için hesaplanan: C % 72.72 H % 4.58 N % 10.60 bulunan: C % 72.62 H % 4.62 N % 10.56. Spektural değerler: ¹H NMR (CDCl₃, p.p.m.) : 2.41 (s,3H, CH₃), 3.76 (s,3H, OCH₃), 6.83-7.73 (m, 7H, Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, p.p.m.) : 21.44 (CH₃), 55.68 (OCH₃), 108.10, 113.90, 115.58, 117.27, 120.28, 120.39, 121.94, 122.12, 135.08, 137.80, 139.00, 150.80, 162.01.

5.1.2 C₁₆H₁₂N₂O₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₆H₁₂N₂O₂ kristalinin kırınım verileri, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Kristalografi Laboratuvarında **STOE IPDS II** alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Kristalin ortorombik Pbca uzay grubunda

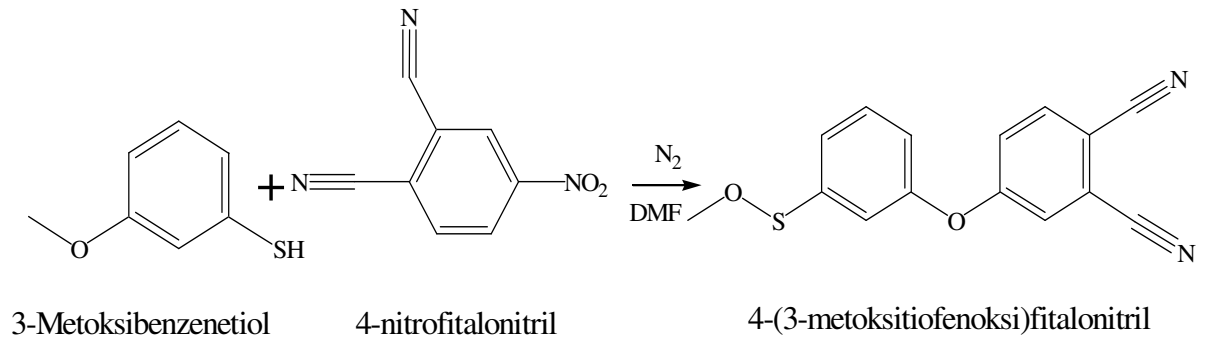
olduğu saptanmıştır. Yapı çözümü için toplam 18348 yansıma gözlenmiş ve bunların 2697 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2344 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözülmüş ve hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2344 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözüldü. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Yapı arıtımında ilk olarak atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda eksik atomun olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapıya hidrojen atomları yerleştirilmiş ve izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, benzen halkalarındaki C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlenmiştir. Arıtım esnasında 2697 yansıma karşılık $R=0.043$ değerine ulaşıldı.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.1.1’de, atomların koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri Tablo 6.1.2’de, anizotropik titreşim parametreleri Tablo 6.1.3’de, bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 6.1.4’de kristale ait hidrojen bağ geometrisi Tablo 6.1.4’de verilmiştir.

5.2 $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristali

5.2.1 $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristalinin Elde Edilişi

Kimyasal şekli aşağıda verilen, 4-(3-metoksitiofenoksi)fitalonitril molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında büyütülmüştür.



Şekil 5.2.1. $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülünün kimyasal olarak elde edilişi

0.89g (6.35 mmol) 3-Metoksibenzenetiöl ve 1g (5.78 mmol) 4-nitrofitalonitril azot atmosferinde 40 ml. kuru DMF (dimetilformamid) içinde çözüldü. Her 10 dakikada bir 1.0 g. (7.25mmol) susuz toz halindeki potasyum karbonat porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım daha sonra 100 g. buzlu su içersine döküldü. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün süzöldü, %10'luk (w/w) NaOH çözeltisi ile yıkandı ve nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolden yeniden kristallendirilmesiyle beyaz bir ürün elde edildi (verim: 1.54 g. % 81.17). Tek kristaller etanolun oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. Erime noktası:370 K. Elementel analiz, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, için hesaplanan: C % 67.65, H % 3.78, N % 10.52 ; bulunan : C % 67.52, H % 3.82 , N % 10.46. Spektural değerler: 1H NMR ($CDCl_3$, p.p.m.) : 3.84 (s,3H, OCH_3), 7.04-7.62 p.p.m. (m, 7H, Ar); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, p.p.m.) : 55.52 (OCH_3), 111.30, 115.06, 115.41, 116.28, 116.34, 120.27, 127.12, 129.30, 129.99, 130.17, 131.29, 133.28, 148.18, 160.82 p.p.m.

5.2.2. $C_{15}H_{10}N_2OS$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

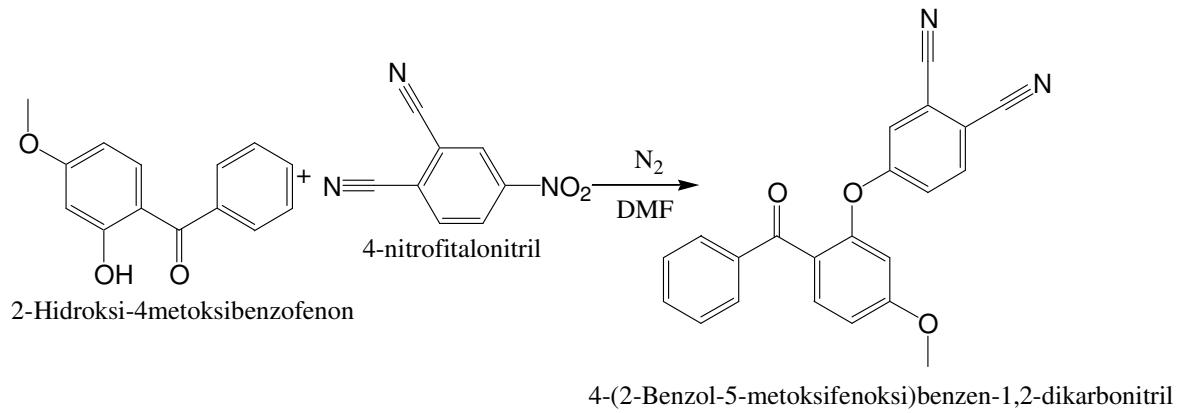
$C_{15}H_{10}N_2OS$ kristalinin kırınım verileri, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Faköltesi Fizik Bölümü, Kristalografi Laboratuvarında **STOE IPDS II** alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Kristalin triklinik, P-1 uzay grubunda olduğu saptanmıştır. Yapı çözümü için toplam 8721 yansıma gözlenmiş ve bunların 2591 tanesinin bağımsız olduğu görölmüştür. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağılayan 1714 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözülmüş ve hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağılayan 1714 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözüldü. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Yapı arıtımında ilk olarak atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda eksik atomun olmadığı görölmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapıya hidrojen atomları yerleştirilmiş ve izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, benzen halkalarındaki C-H bağı uzunluğu 0.93Å olarak sabitlenmiştir. Arıtım esnasında 2591 yansıma karşılık $R=0.056$ değerine ulaşıldı.

$C_{15}H_{10}N_2O_5$, kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.2.1’de, atomların koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri Tablo 6.2.2’de, anizotropik titreşim parametreleri Tablo 6.2.3’de, bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 6.2.4’de, Tablo 6.2.5’de kristaline ait hidrojen bağ geometrisi verilmiştir

5.3 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ Kristali

5.3.1 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ Kristalinin Elde Edilişi

Kimyasal şekli aşağıda verilen, 2-(3,4-disiyanofenoksi)-4-metoksibenzofenon molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında büyütülmüştür.



Şekil 5.3.1 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ molekülünün kimyasal olarak elde edilişi

1.58 g.(6.92 mmol) 2-Hidroksi-4metoksibenzofenon ve 1 g.(5.78 mmol) 4-nitrofitalonitril azot atmosferinde 40 ml. susuz DMF (dimetilformamid) içinde çözüldü. Her 10 dakikada bir 1.2 g. (8.69mmol) susuz toz halindeki potasyum karbonat porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 48 saat $40^\circ C$ sıcaklığında karıştırıldı ve karışım 150 g. buzlu su içersine döküldü. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün süzüldü, %10'luk (w/w) NaOH çözeltisi ile yıkandı ve nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolden yeniden kristallendirilmesiyle beyaz bir ürün elde edildi (verim: 0.60 g. % 29.33). Tek kristaller etanolun oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. Erime noktası: 393 K. Elementel analiz, $C_{16}H_{12}N_2O_2$ için hesaplanan: C % 74.57, H % 3.96, N % 7.91 bulunan: C % 74.56, H % 3.96, N % 7.88.

5.3.2 C₂₂H₁₄N₂O₃ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₂H₁₄N₂O₃ kristalinin kırınım verileri, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Kristalografi Laboratuvarında **STOE IPDS II** alan dedektörlü difraktometresi ile toplanmıştır. Kristalin triklinik, P-1 uzay grubunda olduğu saptanmıştır. Yapı çözümü için toplam 10703 yansıma gözlenmiş ve bunların 3726 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2453 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözülmüş ve hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Kristal yapı tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2453 yansıma kullanılarak, direkt yöntemlerle [SHELXS 97 (Sheldrick, 1997)] çözüldü. Yapı çözüldükten sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile arıtım aşamasına geçildi. Yapı arıtımında ilk olarak atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda eksik atomun olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapıya hidrojen atomları yerleştirilmiş ve izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, benzen halkalarındaki C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlenmiştir. Arıtım esnasında 2591 yansıma karşılık $R=0.038$ değerine ulaşıldı.

C₂₂H₁₄N₂O₃ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 6.3.1’de, atomların koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri Tablo 6.3.2’de, anizotropik titreşim parametreleri Tablo 6.3.3’de, bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 6.3.4’de verilmiştir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Ortorombik, Pbca uzay gurubuna ait C₁₆H₁₂N₂O₂ molekülü iki benzen halkası ve halkalardan birine bağlı iki siyano gurubu dikkate alınarak incelenmiştir. Birinci halka A:(C3-C8) atomları tarafından diğer halka B:(C9-C14) atomları tarafından oluşturulmuş ve O atomu ile bağlanmıştır. C₁₅H₁₀N₂OS molekülünün ORTEP III çizimi şekil 6.2.1 de verilmiştir. Moleküldeki iki benzen halkasının düzlemsel yapıya sahip olmadığı görülmüştür. Benzen halkaları arasındaki dihedral açının A/B:85.53(5)° olduğu saptanmıştır.(Tablo 6.1.6 da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.). Benzen halkasına bağlı siyano gurubunun (C1≡N1) ve (C2≡N2) üçlü bağ uzunluklarının C1≡N1=1.140(2)Å,

$C2\equiv N2=1.140(2)\text{\AA}$ olduğu yapıdaki diğer bağ türü (C-O) tekli bağ uzunlukları $C9-O1=1.3985(17)\text{\AA}$ ve $C7-O1=1.3595(17)\text{\AA}$ olduğu belirlenmiş olup bu bağ uzunluklarının literatür ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak benzer yapılarıdaki bağ uzunlukları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir, $[C\equiv N]$ bağ uzunlukları için: $1.139(4)\text{\AA}$ ve $1.137(4)\text{\AA}$, Ocak v.d., 2003 ve C-O bağ uzunlukları için: $1.3630(2)\text{\AA}$ Atalay v.d., 2003, $1.3579(19)\text{\AA}$ Atalay v.d., 2004, $1.3985(13)\text{\AA}$ Köysal v.d., 2004].

Kristal yapı içerisinde iki tip bağ etkileşmesi bulunmaktadır. Bunlardan biri molekül içi C-H...O tipi hidrojen bağı diğeri ise yapının kararlı halde olmasını sağlayan C-H... π etkileşmesidir. Bu etkileşme $C16-H16C...Cg2^i$ [$Cg2$ (C9-C14) halkasının merkezidir.] etkileşmesidir. (Tablo 6.1.5 de gösterilmiştir.)

Tablo 6.1.1 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	$C_{16}H_{12}N_2O_2$
Renk / Şekil	Renksiz / Plaka
Formül ağırlığı (a.k.b.)	264.28
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay grubu	Pbca
a(Å), b(Å), c(Å)	8.2319(5) 22.7570(15) 14.6764(8)
α (°), γ (°), β (°)	90 90 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	2749.4(3)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.277
F ₀₀₀	1104
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Kristal boyutları (mm)	0.80x 0.48x 0.12
X-ışını	MoK α
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	w taraması
Toplam yansıma sayısı	18348
Bağımsız yansıma sayısı	2697
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1818
R _{int}	0.110
h, k, l aralığı	-10→10, -28→28, -16→18
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	1.4, 27.2
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözümlemesi	Direkt yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre

Ağırlık fonksiyonu	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0722P)^2+0.0000P]$ $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Parametre sayısı	182
R	0.043
wR	0.117
S(F ²)	0.91
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.18, -0.15

Tablo 6.1.2 C₁₆H₁₂N₂O₂ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

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

Atom	x	y	z	U _{eş}
O1	0.12490 (12)	0.37367 (4)	0.18365 (9)	0.0644 (3)
O2	0.05324 (16)	0.35989 (6)	0.35821 (9)	0.0788 (4)
N1	-0.1087 (2)	0.64250 (6)	0.05374 (11)	0.0780 (5)
N2	-0.44391 (19)	0.52754 (8)	0.12662 (16)	0.0973 (6)
C1	-0.0726 (2)	0.59665 (7)	0.07771 (11)	0.0573 (4)
C2	-0.3110 (2)	0.51361 (7)	0.12917 (13)	0.0649 (5)
C3	-0.14265 (17)	0.49746 (6)	0.13171 (10)	0.0501 (4)
C4	-0.02505 (18)	0.53895 (6)	0.10709 (10)	0.0497 (4)
C5	0.13720 (18)	0.52356 (6)	0.10950 (11)	0.0537 (4)
C6	0.18283 (17)	0.46790 (6)	0.13533 (11)	0.0528 (4)
C7	0.06508 (17)	0.42713 (6)	0.15951 (10)	0.0493 (3)
C8	-0.09738 (17)	0.44113 (6)	0.15837 (10)	0.0516 (4)
C9	0.01844 (17)	0.32862 (6)	0.20885 (12)	0.0554 (4)
C10	-0.0423 (2)	0.29134 (7)	0.14412 (13)	0.0681 (5)
C11	-0.1308 (2)	0.24270 (7)	0.17069 (13)	0.0687 (5)
C12	-0.15481 (18)	0.23066 (6)	0.26119 (13)	0.0603 (4)
C13	-0.09449 (19)	0.26892 (7)	0.32545 (12)	0.0622 (4)
C14	-0.00864 (18)	0.31886 (6)	0.30008 (12)	0.0567 (4)
C15	0.0322 (4)	0.35043 (13)	0.45241 (17)	0.1157 (9)
C16	-0.2426 (2)	0.17525 (7)	0.28957 (16)	0.0803 (6)
H5	0.2160	0.5510	0.0936	0.064

H6	0.2921	0.4576	0.1366	0.063
H8	−0.1753	0.4136	0.1750	0.062
H10	−0.0240	0.2987	0.0826	0.082
H11	−0.1746	0.2179	0.1267	0.082
H13	−0.1115	0.2612	0.3869	0.075
H15A	0.0810	0.3822	0.4857	0.174
H15B	0.0831	0.3141	0.4694	0.174
H15C	−0.0816	0.3486	0.4662	0.174
H16A	−0.2488	0.1736	0.3548	0.121
H16B	−0.1844	0.1416	0.2674	0.121
H16C	−0.3503	0.1754	0.2645	0.121

Tablo 6.1.3 C₁₆H₁₂N₂O₂ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	0.0520 (6)	0.0504 (6)	0.0909 (9)	0.0164 (6)	0.0025 (5)	−0.0018 (4)
O2	0.0841 (8)	0.0753 (8)	0.0769 (9)	−0.0106(6)	0.0017 (7)	−0.0205 (6)
N1	0.0998 (12)	0.0535 (8)	0.0808 (11)	0.0073 (7)	0.0068 (9)	0.0061 (8)
N2	0.0537 (9)	0.0884 (11)	0.1499(19)	0.0303 (11)	0.0008 (9)	0.0018 (8)
C1	0.0663 (9)	0.0492 (8)	0.0564 (9)	−0.0015 (7)	0.0050 (7)	−0.0037 (7)
C2	0.0554 (9)	0.0573 (9)	0.0820 (12)	0.0127 (8)	0.0021 (8)	−0.0045 (7)
C3	0.0490 (8)	0.0495 (8)	0.0517 (8)	0.0002 (6)	0.0003 (6)	−0.0032 (6)
C4	0.0578 (8)	0.0425 (7)	0.0489 (8)	−0.0012 (6)	0.0030 (6)	−0.0056 (6)
C5	0.0543 (8)	0.0480 (8)	0.0588 (9)	−0.0008 (6)	0.0065 (7)	−0.0120 (6)
C6	0.0455 (7)	0.0526 (8)	0.0602 (9)	−0.0015 (7)	0.0026 (6)	−0.0048 (6)
C7	0.0502 (7)	0.0453 (7)	0.0524 (8)	0.0026 (6)	−0.0001 (6)	−0.0036 (6)
C8	0.0506 (8)	0.0462 (7)	0.0580 (9)	0.0041 (6)	0.0026 (6)	−0.0088 (6)
C9	0.0481 (8)	0.0446 (8)	0.0734 (11)	0.0101 (7)	0.0015 (7)	−0.0003 (6)
C10	0.0746 (11)	0.0633 (10)	0.0666 (11)	0.0084 (8)	−0.0023 (9)	−0.0055 (8)
C11	0.0762 (11)	0.0536 (9)	0.0763 (12)	−0.0001 (8)	−0.0057 (9)	−0.0075 (8)
C12	0.0524 (8)	0.0447 (8)	0.0839 (12)	0.0100 (8)	−0.0025 (8)	0.0022 (6)
C13	0.0595 (9)	0.0569 (9)	0.0702 (11)	0.0116 (8)	0.0019 (8)	−0.0001 (7)
C14	0.0510 (8)	0.0497 (8)	0.0694 (10)	0.0023 (7)	−0.0009 (7)	−0.0006 (6)

C15	0.1420 (2)	0.1320 (2)	0.0729 (14)	-0.0211(14)	0.0049 (14)	-0.0373(17)
C16	0.0733 (11)	0.0527 (10)	0.1150 (16)	0.0199 (10)	-0.0017(11)	-0.0067 (8)

Tablo 6.1.4 C₁₉H₂₃NO kristaline ait seçilen bağ uzunlukları ve torsiyon açıları(Å, °)

O1 - C7	1.3595(17)	C1 - N1	1.140(2)
O2 - C15	1.410(3)	C2 -N2	1.140(2)
C14- O2	1.3636(19)	C14 - O2 - C15	117.58(15)
C9 - O1	1.3985(17)	C7 - O1 - C9	119.87(11)

Tablo 6.1.5. C₁₆H₁₂N₂O₂ kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å,°).

[Cg2 (C9-C14) halkasının merkezidir.]

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C8 - H8... O2 ⁱ	0.93	2.59	3.4276(18)	149.6
C16 H16C Cg2 ⁱ	0.97	2.83	3.756	160

Simetri kodu: (i) x-1/2,y,1/2-z

Tablo 6.1.6. C₁₆H₁₂N₂O₂ kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı (°).

A:(C3-C8) halkası için düzlem denklemi:

$$0.4737 (0.0053) x + 6.9249 (0.0129) y + 13.9549 (0.0029) z = 5.2162 (0.0059)$$

$$* -0.0010 (0.0011) C3$$

$$* -0.0015 (0.0010) C4$$

$$* 0.0025 (0.0011) C5$$

$$* -0.0010 (0.0011) C6$$

$$* -0.0015 (0.0011) C7$$

$$* 0.0025 (0.0011) C8$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0018

B:(C9-C14) halkası için düzlem denklemi:

$$- 6.9746 (0.0028) x + 12.0613 (0.0123) y - 0.5163 (0.0100) z = 3.7376 (0.0042)$$

$$* -0.0105 (0.0011) \text{ C9}$$

$$* -0.0034 (0.0012) \text{ C10}$$

$$* 0.0141 (0.0012) \text{ C11}$$

$$* -0.0107 (0.0011) \text{ C12}$$

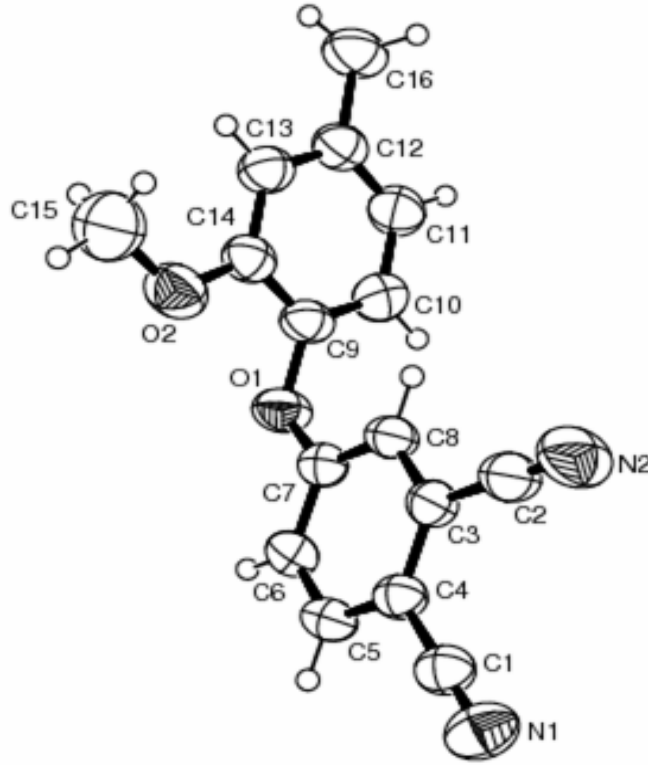
$$* -0.0031 (0.0011) \text{ C13}$$

$$* 0.0136 (0.0011) \text{ C14}$$

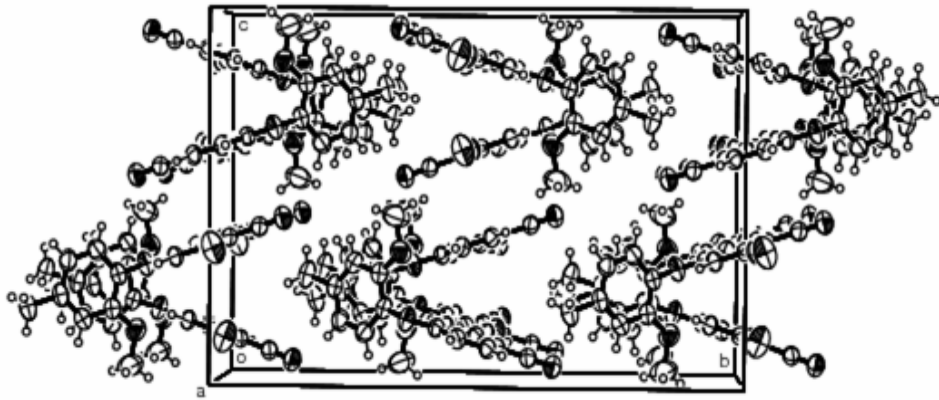
Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0102

A:(C3-C8) halkası ile B:(C9-C14) halkası arasındaki dihedral açısı :

(yaklaşık esd) = 85.46(5)



Şekil.6.1.1 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).



Şekil 6.1.2 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir)

Triklinik, P-1 uzay gurubuna ait $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülü iki benzen halkası ve halkalardan birine bağlı iki siyano gurubu dikkate alınarak incelenmiştir. Birinci halkamız [A:(C3-C8)] atomları tarafından diğer halka [B:(C9-C14)] atomları tarafından oluşturulmuş ve S atomu ile bağlanmıştır. $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülünün ORTEP III çizimi şekil 6.2.1 de verilmiştir. Moleküldeki iki benzen halkasının düzlemsel yapıya sahip olmadığı görülmüştür. Benzen halkaları arasındaki dihedral açının $69.5(1)^\circ$ olduğu saptanmıştır. (Tablo 6.2.6 da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.). B halkasına bağlı S1 ve O1 atomlarının halkadan [B:(C9-C14)] sapma açıları $0.177(1) \text{ \AA}$ ve $0.018 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Benzen halkasına bağlı siyano gurubunun ($C1 \equiv N1$) ve ($C2 \equiv N2$) üçlü bağ uzunluklarının $C1 \equiv N1 = 1.134(4) \text{ \AA}$, $C2 \equiv N2 = 1.144(5) \text{ \AA}$ olduğu, yapıdaki diğer bağ türü (S-O) tekli bağ uzunlukları $S1-C6 = 1.7570(3) \text{ \AA}$ ve $S1-C9 = 1.7810(3) \text{ \AA}$ olduğu belirlenmiş olup bu bağ uzunluklarının literatür ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak benzer yapılardaki bağ uzunlukları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. [$C \equiv N$ bağ uzunlukları için: $1.134(2) \text{ \AA}$ ve $1.144(3) \text{ \AA}$, Atalay v.d, 2003, $1.136(2) \text{ \AA}$ ve $1.136(2) \text{ \AA}$, Atalay v.d, 2004, S-O bağ uzunlukları için: $1.7704(16) \text{ \AA}$ ve $1.7763(16) \text{ \AA}$ Petek v.d, 2004].

Kristal yapı içerisinde iki tip bağ etkileşmesi bulunmaktadır. Bunlar moleküller arası hidrojen bağı tipindeki C-H...O ve C-H...N bağlarıdır.(Tablo 6.2.5 gösterilmiştir)

Tablo 6.2.1 C₁₅H₁₀N₂OS kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ OS
Renk / Şekil	Açık sarı / Plaka
Formül ağırlığı (a.k.b.)	266.31
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	P-1
a(Å), b(Å), c(Å)	7.5982(9) 8.5208(11) 11.6213(14)
α (°), γ (°), β (°)	101.059(10) 96.146(9) 113.501(9)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	662.94(14)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.334
F ₀₀₀	276
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.24
Kristal boyutları (mm)	0.61x 0.34x 0.08
X-ışını	MoK α
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	w taraması
Toplam yansıma sayısı	8721
Bağımsız yansıma sayısı	2591
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	1714
R _{int}	0.056
h, k, l aralığı	- 9→9, -10→10, -14→14
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	2.7, 29.0
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözümlemesi	Direkt yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)$ +(0.0990P) ² +0.0000P] P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Parametre sayısı	172
R	0.057
wR	0.159
S(F ²)	1.00
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0.39, -0.28

Tablo 6.2.2 C₁₅H₁₀N₂OS kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

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

Atom	x	y	z	U _{eş}
S1	0.01873 (12)	-0.00856 (12)	0.21001 (7)	0.0686 (3)
O1	0.2920 (3)	-0.0792 (2)	0.61444 (16)	0.0604 (5)
N1	-0.0509 (6)	-0.5208 (4)	-0.2571 (3)	0.0976 (11)
N2	0.5123 (7)	-0.4143 (6)	-0.1409 (4)	0.1195 (13)
C1	0.0326 (5)	-0.4249 (4)	-0.1668 (3)	0.0706 (9)
C2	0.4323 (6)	-0.3508 (5)	-0.0842 (3)	0.0835 (10)
C3	0.3350 (5)	-0.2681 (4)	-0.0125 (3)	0.0632 (7)
C4	0.4331 (5)	-0.1523 (4)	0.0997 (3)	0.0674 (8)
C5	0.3414 (4)	-0.0725 (4)	0.1681 (3)	0.0615 (7)
C6	0.1467 (4)	-0.1071 (3)	0.1287 (2)	0.0531 (6)
C7	0.0466 (4)	-0.2233 (4)	0.0164 (2)	0.0591 (7)
C8	0.1393 (4)	-0.3029 (4)	-0.0525 (2)	0.0586 (7)
C9	0.1579 (4)	0.0739 (4)	0.3594 (2)	0.0526 (6)
C10	0.1757 (4)	-0.0430 (3)	0.4232 (2)	0.0502 (6)
C11	0.2693 (4)	0.0225 (3)	0.5425 (2)	0.0492 (6)
C12	0.3396 (4)	0.2019 (3)	0.5965 (2)	0.0575 (7)
C13	0.3201 (4)	0.3139 (4)	0.5321 (3)	0.0621 (7)
C14	0.2317 (4)	0.2532 (4)	0.4128 (3)	0.0602 (7)
C15	0.2353 (5)	-0.2620 (4)	0.5611 (3)	0.0657 (8)
H4	0.5624	-0.1291	0.1284	0.081
H5	0.4100	0.0061	0.2422	0.074
H7	-0.0830	-0.2470	-0.0117	0.071
H10	0.1256	-0.1633	0.3864	0.060
H12	0.4004	0.2460	0.6770	0.069
H13	0.3676	0.4337	0.5696	0.075
H14	0.217	0.3309	0.3690	0.072

H15A	0.2588	−0.3180	0.6215	0.099
H15B	0.3107	−0.2730	0.5013	0.099
H15C	0.0985	−0.3182	0.5245	0.099

Tablo 6.2.3. C₁₅H₁₀N₂OS kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S1	0.0678 (5)	0.0949 (6)	0.0481 (4)	0.0123 (4)	0.0025 (3)	0.0449 (4)
O1	0.0702 (12)	0.0548 (10)	0.0474 (10)	0.0084 (8)	−0.0020 (9)	0.0237 (9)
N1	0.129 (3)	0.0753 (18)	0.0602 (17)	−0.0043(14)	−0.0084(17)	0.0328 (18)
N2	0.131 (3)	0.137 (3)	0.097 (3)	−0.001 (2)	0.031 (2)	0.078 (3)
C1	0.089 (2)	0.0597 (17)	0.0505 (16)	0.0073 (13)	0.0025 (15)	0.0258 (16)
C2	0.096 (3)	0.096 (3)	0.062 (2)	0.0098 (17)	0.0145 (19)	0.050 (2)
C3	0.073 (2)	0.0682 (18)	0.0492 (15)	0.0148 (13)	0.0133 (14)	0.0311 (15)
C4	0.0596 (18)	0.087 (2)	0.0516 (16)	0.0125 (14)	0.0075 (13)	0.0314 (16)
C5	0.0561 (16)	0.0734 (18)	0.0475 (14)	0.0112 (13)	0.0030 (12)	0.0241 (14)
C6	0.0581 (16)	0.0569 (14)	0.0419 (13)	0.0164 (11)	0.0056 (11)	0.0219 (12)
C7	0.0574 (16)	0.0658 (16)	0.0453 (14)	0.0132 (12)	−0.0025(12)	0.0214 (14)
C8	0.0699 (18)	0.0557 (15)	0.0439 (13)	0.0131 (11)	0.0051 (13)	0.0222 (13)
C9	0.0519 (15)	0.0616 (15)	0.0425 (13)	0.0088 (11)	0.0079 (11)	0.0250 (12)
C10	0.0489 (14)	0.0496 (13)	0.0455 (13)	0.0040 (10)	0.0054 (11)	0.0192 (11)
C11	0.0457 (13)	0.0513 (14)	0.0454 (13)	0.0070 (10)	0.0082 (11)	0.0183 (11)
C12	0.0564 (16)	0.0556 (15)	0.0483 (14)	0.0027 (12)	0.0077 (12)	0.0174 (12)
C13	0.0646 (18)	0.0465 (14)	0.0629 (17)	0.0037 (12)	0.0102 (14)	0.0169 (13)
C14	0.0630 (17)	0.0547 (15)	0.0667 (17)	0.0201 (13)	0.0153 (14)	0.0266 (13)
C15	0.076 (2)	0.0599 (16)	0.0653 (18)	0.0157 (13)	0.0116 (15)	0.0337 (15)

Tablo 6.2.4 C₁₅H₁₀N₂OS kristaline ait seçilen bağ uzunlukları ve torsiyon açıları(Å, °)

S1—C6	1.757 (3)	C15—O1	1.426 (3)
S1—C9	1.781 (3)	C6—S1—C9	104.59(13)
O1—C11	1.358 (3)	C11—O1—C15	118.1 (2)
N1—C1	1.134 (4)	C15-O1-C11-C10	7.2 (4)
C2—N2	1.144 (5)	C15-O1-C11-C12	-175.4 (3)

Tablo 6.2.5 C₁₅H₁₀N₂OS kristaline ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C10—H10 [·] · · N1 ⁱ	0.93	2.62	3.534 (4)	166.9
C5—H5 [·] · · O1 ⁱⁱ	0.93	2.44	3.191 (3)	137.7

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

Tablo 6.2.6. C₁₅H₁₀N₂OS kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açısı (°).

A:(C3-C8) halkası için düzlem denklemi:

$$- 0.3285 (0.0091) x - 6.9153 (0.0057) y + 7.4940 (0.0106) z = 1.6536 (0.0030)$$

$$* -0.0035 (0.0021) \text{ C3}$$

$$* 0.0049 (0.0022) \text{ C4}$$

$$* -0.0045 (0.0021) \text{ C5}$$

$$* 0.0027 (0.0019) \text{ C6}$$

$$* -0.0014 (0.0019) \text{ C7}$$

$$* 0.0019 (0.0020) \text{ C8}$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0034

B:(C9-C14) halkası için düzlem denklemi:

$$- 7.1500 (0.0033) x + 1.4669 (0.0099) y + 4.6855 (0.0127) z = 0.6587 (0.0065)$$

$$* 0.0047 (0.0020) \text{ C9}$$

$$* 0.0048 (0.0019) \text{ C10}$$

$$* -0.0092 (0.0019) \text{ C11}$$

$$* 0.0039 (0.0020) \text{ C12}$$

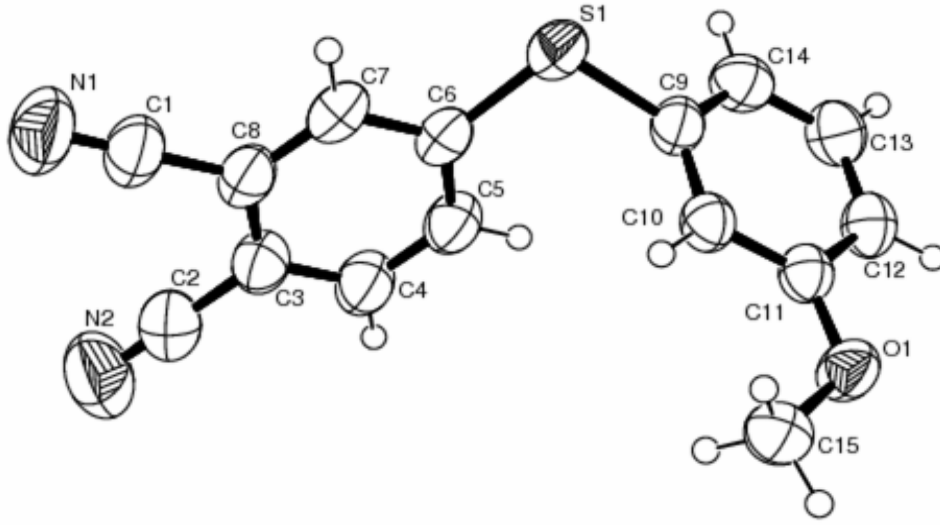
$$* 0.0057 (0.0021) \text{ C13}$$

$$* -0.0100 (0.0020) \text{ C14}$$

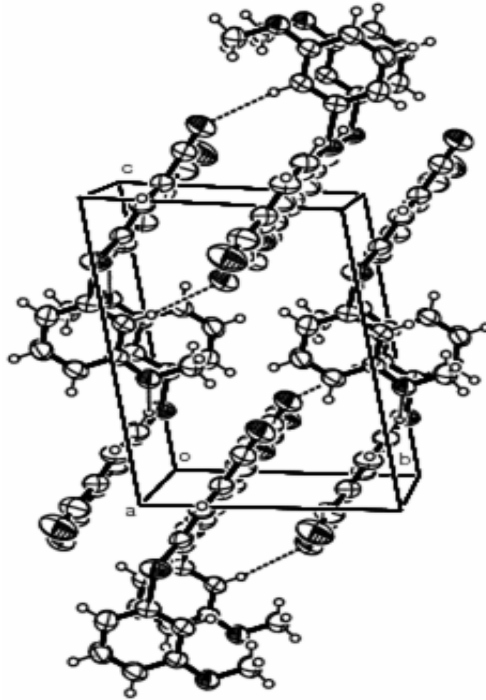
Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0068

A:(C3-C8) halkası ile B:(C9-C14) halkası arasındaki dihedral açısı :

(yaklaşık esd) = 69.5(1)



Şekil.6.2.1 $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).



Şekil 6.2.3 $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).

Triklinik, P-1 uzay gurubuna ait $C_{22}H_{14}N_2O_3$ molekülü üç fenil halkası içermektedir. Halkalardan biri iki siyano grubu taşımaktadır. $C_{22}H_{14}N_2O_3$ molekülünün ORTEP III çizimi şekil 6.2.1 de verilmiştir. Molekül yapıdaki üç fenil halkası; A (C1-C6), B (C8-C13) ve C (C14-C19) atomları tarafından oluşturulmuştur. Her üç halkada düzlemsel yapıya sahiptir. Bu düzlemler arasındaki açılar; A/B= $55.37^\circ(5)$ A/C= $68.47(4)^\circ$ ve B/C= $82.82(4)^\circ$ değerlerine sahiptir. (Tablo 6.3.5’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.)

Benzen halkalarından birine bağlı olan siyano gurubunun ($C20\equiv N1$) ve ($C21\equiv N2$) üçlü bağ uzunluklarının $C20\equiv N1=1.134(2)\text{\AA}$, $C21\equiv N2=1.440(18)\text{\AA}$ olduğu, molekül yapının içersinde bulundurduğu diğer bağ yapısı ikili bağdan oluşan $C=O$ [$C7=O1=1.2149(17)\text{\AA}$] ve tekli bağdan oluşan $C-O$ [$C11-O2=1.3610(17)\text{\AA}$, $C13-O3=1.3996(15)\text{\AA}$] bağlarıdır. Bu bağlar benzer yapılardaki bağ değerleriyle hemen uyumlu olduğu belirlenmiştir. [$C\equiv N$ bağ uzunlukları için: $1.135(2)\text{\AA}$ ve $1.1390(2)\text{\AA}$, Ocak v.d., 2004; $1.140(2)\text{\AA}$, İskeleli & Ağar, 2005; $1.136(2)\text{\AA}$ ve $1.136(2)\text{\AA}$, Atalay v.d., 2004 ; $1.1340(4)\text{\AA}$, Erdem v.d., 2004a ; $C-O$ bağ uzunlukları için: $1.3630(2)\text{\AA}$ ve $1.4130(2)\text{\AA}$, Atalay v.d., 2003; $1.3985(17)\text{\AA}$, Erdemb v.d., 2004].

Tablo 6.3.1 C₂₂H₁₄N₂O₃ kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃
Renk / Şekil	Açık sarı / Prizma
Formül ağırlığı (a.k.b.)	354.35
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	P-1
a(Å), b(Å), c(Å)	7.3142(9) 9.6929(11) 12.9986(16)
α (°), β (°), γ (°)	81.233(9) 83.004(10) 74.967(9)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	876.34(18)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.343
F ₀₀₀	368
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Kristal boyutları (mm)	0.42x 0.026x 0.11
X-ışını	MoK α
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Stoe IPDS-II
Kırınım toplama metodu	w taraması
Toplam yansıma sayısı	10703
Bağımsız yansıma sayısı	3726
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 σ (I))	2453
R _{int}	0.046
h, k, l aralığı	-9→9, -12→12, -16→16
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	1.6, 26.0
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözümlemesi	Direkt yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	w=1/[$\sigma^2(F_o)^2+(0.0395P)^2$] P=(F _o ² +2F _c ²)/3
Parametre sayısı	246
R	0.038
wR	0.085
S(F ²)	0.97
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0.10, -0.11

Tablo 6.3.2 C₂₂H₁₄N₂O₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

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

Atom	x	y	z	U _{eş}
O1	0.65799(17)	0.52937(12)	0.10012(9)	0.0740(3)
O2	-0.18670(15)	0.90218(13)	0.18027(9)	0.0746(3)
O3	0.45575(13)	0.68546(10)	0.26109(7)	0.0508(2)
N1	0.7081(3)	0.04028(18)	0.54690(13)	0.0906(5)
N2	1.0231(2)	0.32417(17)	0.52059(11)	0.0768(4)
C1	0.8300(2)	0.61436(16)	-0.09236(11)	0.0530(3)
C2	0.9279(2)	0.6693(2)	-0.17973(12)	0.0632(4)
C3	0.8630(2)	0.8084(2)	-0.22422(14)	0.0695(4)
C4	0.7006(2)	0.89472(18)	-0.18086(13)	0.0656(4)
C5	0.6007(2)	0.84113(16)	-0.09332(12)	0.0544(4)
C6	0.66525(18)	0.69948(14)	-0.04834(10)	0.0469(3)
C7	0.5711(2)	0.63678(15)	0.04916(11)	0.0498(3)
C8	0.37220(19)	0.70693(14)	0.08506(10)	0.0464(3)
C9	0.2300(2)	0.75761(15)	0.01589(11)	0.0508(3)
C10	0.0455(2)	0.81895(15)	0.04962(11)	0.0526(3)
C11	-0.00269(18)	0.83491(15)	0.15420(12)	0.0521(3)
C12	0.13397(19)	0.78483(15)	0.22523(11)	0.0507(3)
C13	0.31744(18)	0.72073(14)	0.18951(10)	0.0451(3)
C14	0.50078(17)	0.55081(14)	0.31411(9)	0.0428(3)
C15	0.3958(2)	0.44993(15)	0.31795(11)	0.0513(3)
C16	0.4502(2)	0.31755(16)	0.37700(11)	0.0539(4)
C17	0.60998(19)	0.28341(15)	0.43180(10)	0.0484(3)
C18	0.71674(18)	0.38615(15)	0.42586(9)	0.0452(3)
C19	0.66152(18)	0.51911(15)	0.36826(10)	0.0454(3)
C20	0.6645(2)	0.14711(18)	0.49576(12)	0.0605(4)
C21	0.8869(2)	0.35227(16)	0.47925(11)	0.0542(3)

C22	-0.2376(2)	0.9356(2)	0.28438(15)	0.0792(5)
H1	0.8748	0.5196	-0.0628	0.064
H2	1.0386	0.6116	-0.2086	0.076
H3	0.9287	0.8446	-0.2837	0.083
H4	0.6577	0.9896	-0.2106	0.079
H5	0.4905	0.8997	-0.0646	0.065
H9	0.2613	0.7495	-0.0548	0.061
H10	-0.0468	0.8497	0.0023	0.063
H12	0.1025	0.7943	0.2957	0.061
H15	0.2889	0.4713	0.2808	0.062
H16	0.3785	0.2504	0.3800	0.065
H19	0.7316	0.5872	0.3657	0.054
H22A	-0.2254	0.8480	0.3317	0.119
H22B	-0.3667	0.9917	0.2902	0.119
H22C	-0.1551	0.9897	0.3015	0.119

Tablo 6.3.3 C₁₆H₁₂N₂O₂ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	0.0704(7)	0.0633(7)	0.0631(7)	0.0107(5)	-0.0014(5)	0.0156(5)
O2	0.0444(6)	0.0926(9)	0.0749(8)	-0.0064(6)	-0.0110(5)	0.0047(5)
O3	0.0493(5)	0.0482(5)	0.0553(6)	-0.0011(4)	-0.0206(4)	-0.0084(4)
N1	0.1123(13)	0.0695(10)	0.0801(10)	0.0165(8)	-0.0214(9)	-0.0135(9)
N2	0.0572(8)	0.0920(11)	0.0763(9)	0.0142(8)	-0.0261(7)	0.0146(7)
C1	0.0508(8)	0.0542(8)	0.0541(8)	-0.0078(6)	-0.0130(6)	-0.0087(6)
C2	0.0506(8)	0.0813(12)	0.0578(9)	-0.0121(8)	-0.0046(7)	-0.0147(8)
C3	0.0637(10)	0.0872(13)	0.0621(10)	0.0055(9)	-0.0090(8)	-0.0332(9)
C4	0.0670(10)	0.0607(10)	0.0718(10)	0.0122(8)	-0.0227(8)	-0.0246(8)
C5	0.0517(8)	0.0499(8)	0.0620(9)	-0.0045(7)	-0.0141(7)	-0.0108(6)
C6	0.0449(7)	0.0473(8)	0.0498(7)	-0.0060(6)	-0.0145(6)	-0.0091(6)
C7	0.0507(8)	0.0450(7)	0.0502(8)	-0.0047(6)	-0.0107(6)	-0.0036(6)
C8	0.0479(7)	0.0405(7)	0.0495(7)	-0.0029(6)	-0.0105(6)	-0.0071(6)
C9	0.0567(8)	0.0461(8)	0.0493(8)	-0.0024(6)	-0.0131(6)	-0.0103(6)
C1	0.0489(8)	0.0521(8)	0.0561(8)	0.0008(6)	-0.0208(6)	-0.0082(6)
C11	0.0410(7)	0.0496(8)	0.0631(9)	-0.0017(6)	-0.0119(6)	-0.0064(6)
C12	0.0481(8)	0.0526(8)	0.0481(8)	-0.0031(6)	-0.0070(6)	-0.0071(6)
C13	0.0444(7)	0.0410(7)	0.0496(8)	0.0003(6)	-0.0154(6)	-0.0084(5)
C14	0.0422(7)	0.0455(7)	0.0381(6)	-0.0049(5)	-0.0063(5)	-0.0051(6)
C15	0.0477(8)	0.0568(8)	0.0516(8)	-0.0046(6)	-0.0164(6)	-0.0128(6)
C16	0.0576(9)	0.0552(9)	0.0530(8)	-0.0053(6)	-0.0115(7)	-0.0189(7)
C17	0.0524(8)	0.0505(8)	0.0393(7)	-0.0034(6)	-0.0042(6)	-0.0084(6)
C18	0.0398(7)	0.0557(8)	0.0371(7)	-0.0054(6)	-0.0049(5)	-0.0058(6)
C19	0.0414(7)	0.0509(8)	0.0436(7)	-0.0056(6)	-0.0067(5)	-0.0097(6)
C20	0.0698(10)	0.0583(9)	0.0509(8)	0.0006(7)	-0.0103(7)	-0.0135(8)
C21	0.0472(8)	0.0622(9)	0.0484(8)	0.0041(6)	-0.0096(6)	-0.0089(6)
C22	0.0507(9)	0.0943(13)	0.0779(12)	-0.0098(10)	0.0009(8)	0.0047(9)

Tablo 6.3.4 C₂₂H₁₄N₂O₃ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve torsiyon açıları (°)

C7 - O1	1.2149(17)	C21 - N2	1.1406(18)
C11 - O2	1.3610(17)	O1 C7 C8	120.06(14)
C13 - O3	1.3996(15)	O1 C7 C6	119.81(13)
C14 - O3	1.3583(15)	C11 O2 C22	118.01(12)
C20 - N1	1.134(2)	C14 O3 C13	119.99(10)

Tablo 6.3.5 C₂₂H₁₄N₂O₃ kristaline ait düzlem denklemleri ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı (°).

A:(C1-C6) halkası için düzlem denklemi:

$$5.2513 (0.0031) x + 5.3462 (0.0049) y + 9.2306 (0.0055) z = 6.7894 (0.0044)$$

$$* 0.0011 (0.0009) C1$$

$$* 0.0026 (0.0011) C2$$

$$* -0.0049 (0.0011) C3$$

$$* 0.0034 (0.0010) C4$$

$$* 0.0004 (0.0010) C5$$

$$* -0.0026 (0.0009) C6$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0029

B:(C8-C11) halkası için düzlem denklemi:

$$3.2537 (0.0037) x + 9.3898 (0.0021) y + 0.2697 (0.0075) z = 7.8633 (0.0022)$$

$$* 0.0087 (0.0009) C8$$

$$* 0.0032 (0.0010) C9$$

$$* -0.0120 (0.0010) C10$$

$$* 0.0092 (0.0010) C11$$

$$* 0.0028 (0.0010) C12$$

$$* -0.0118 (0.0009) C13$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0088

A:(C1-C6) halkası ile B:(C8-C13) halkası arasındaki dihedral açı :

(yaklaşık esd) = 55.38 (5)

A:(C1-C6) halkası için düzlem denklemi:

$$5.2513 (0.0031) x + 5.3462 (0.0049) y + 9.2306 (0.0055) z = 6.7894 (0.0044)$$

$$* 0.0011 (0.0009) C1$$

$$* 0.0026 (0.0011) C2$$

$$* -0.0049 (0.0011) C3$$

$$* 0.0034 (0.0010) C4$$

$$* 0.0004 (0.0010) C5$$

$$* -0.0026 (0.0009) C6$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0029

C:(C14-C19) halkası için düzlem denklemi:

$$- 2.8087 (0.0038) x + 3.4019 (0.0050) y + 10.3488 (0.0046) z = 3.7151 (0.0045)$$

$$* 0.0028 (0.0009) C14$$

$$* -0.0058 (0.0009) C15$$

$$* 0.0022 (0.0010) C16$$

$$* 0.0044 (0.0009) C17$$

$$* -0.0075 (0.0009) C18$$

$$* 0.0039 (0.0009) C19$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0048

A:(C1-C6) halkası ile C:(C14-C19) halkası arasındaki dihedral açısı :

(yaklaşık esd) = 68.51(4)

B:(C8-C13) halkası için düzlem denklemi:

$$3.2537 (0.0037) x + 9.3898 (0.0021) y + 0.2697 (0.0075) z = 7.8633 (0.0022)$$

$$* 0.0087 (0.0009) C8$$

$$* 0.0032 (0.0010) C9$$

$$* -0.0120 (0.0010) C10$$

$$* 0.0092 (0.0010) C11$$

$$* 0.0028 (0.0010) C12$$

$$* -0.0118 (0.0009) C13$$

Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0088

C:(C14-C19) halkası için düzlem denklemi

$$- 2.8087 (0.0038) x + 3.4019 (0.0050) y + 10.3488 (0.0046) z = 3.7151 (0.0045)$$

$$* \quad 0.0028 (0.0009) \text{ C14}$$

$$* \quad -0.0058 (0.0009) \text{ C15}$$

$$* \quad 0.0022 (0.0010) \text{ C16}$$

$$* \quad 0.0044 (0.0009) \text{ C17}$$

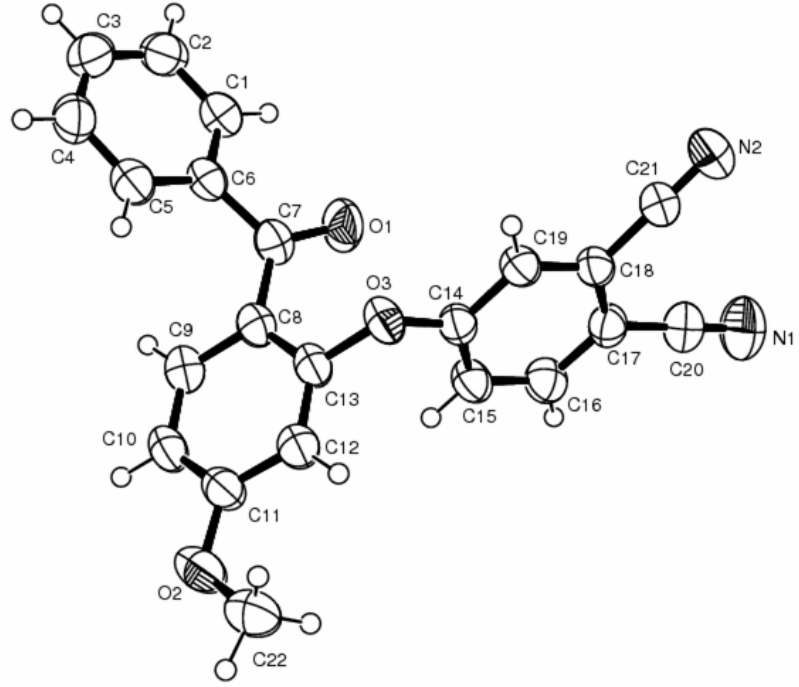
$$* \quad -0.0075 (0.0009) \text{ C18}$$

$$* \quad 0.0039 (0.0009) \text{ C19}$$

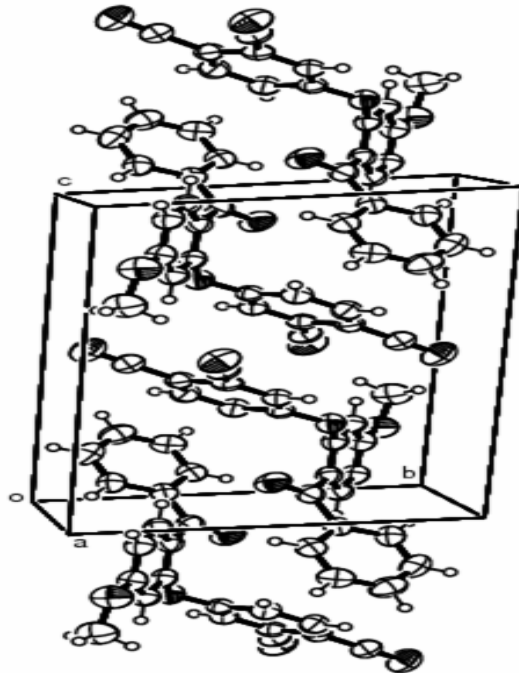
Uygulanmış atomlar için Rms sapması = 0.0048

B:(C8-C13) halkası ile C:(C14-C19) halkası arasındaki dihedral açısı :

$$(\text{yaklaşık esd}) = 82.83(4)$$



Şekil.6.3.1 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ molekülünün ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).



Şekil 6.3.2 $C_{22}H_{14}N_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki ORTEP III çizimi (Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir).

KAYNAKLAR

Atalay, Ş., Ağar, A., Akdemir, N. & Ağar, E. 2003. Acta Cryst. E59, 1111-1112.

Atalay, Ş., Coruh, U., Akdemir, N. & Ağar, E. 2004. Acta Cryst. E60, 303-305.

Burnett, M.N. & Johnson, C.K. 1996. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Cullity, B.D. 1956. X-Ray Diffraction Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Pub.com, USA

Dikici, M., 1993. Katihal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.

Erdem, T.K., Atalay, Ş., Akdemir, N., Ağar, E., Kantar, C. 2004a. Acta Cryst.E60, o1849-o1850.

Erdem, T.K., Atalay, Ş., Akdemir, N., Ağar, E., Özil, M. 2004b. Acta Cryst.E60, o1481-o1482.

Farrugia, L.J. 1999. J. Appl. Cryst. 28,659.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordani, F.G., Zanotti, g., Catti, M., 1995. Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography Oxford University Press.

Glusker, J. P. & Trueblood, K. N. 1985. Crystal Structure Analysis, A Primer, Second Edition, Oxford University Pres, Oxford.

İskeleli, N.O. and Ağar, A. 2005. Acta Cryst. E61, o158-o159.

Jeffrey, J. W. 1971. Methods in X-Ray Crystallography, Academic Pres, 571p., London and New York.

Kittel, C., 1986, Introduction to Solid State Physics, 6th Edition, John Willey & Sons, Inc.

Köysal,Y., Işık, Ş., Akdemir, N. , Ağar, E. & Kantar, C. 2004. Acta Cryst. E60, 930-931.

Ladd, M. F. & Palmer, R. A. 1985. Structures Determination By X-Ray Crystllography, Planum Pres, New York.

Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P. 1996. Phthalocyanines: Properties & Applications, Vols.1-4. Weinheim & New York. VHC Publishers Inc.

Leznoff, C.C. & Lever, A.B.P. 1989-1996. Phthalocyanines: Properties and Applications,Vols. 1,2,3 and 4. Weinheim & New York: VHC Publishers Inc.

McKeown, N. B. 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press.

Moser, F. H. & Thomas, A. L. 1983. The Phthalocyanines: Properties Vol.1. 1983, CRC Press. Boca Raton, Florida, 227p.

Nardelli, M. 1995. J. Appl. Cryst. 28, 659.

Ocak, N., Ağar, A., Akdemir, N., Ağar, E., Garcia-Granda, S. & Erdönmez, A. 2003. Acta Cryst. E59, 1000-1001.

Petek, H., Akdemir, N., Özil, M., Ağar, E. 2004. Acta Cryst. E60, 621-622.

Stout, G. H. & Jensen, L. H. 1989. X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons, 453p., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.

Sheldrick, G. M. 1997. SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.

Spek, A. L. 1997. PLATON, University of Utrecht, The Netherlands.

Stoe & Cie 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

ÖZGEÇMİŞ

13.02.1980'de Samsunda doğdu. İlk ve orta öğrenimini Samsun'un Bafra ilçesinde tamamladı. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Fizik eğitime başladı ve 2004 yılında mezun oldu. Halen Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yüksek lisans programında kayıtlı öğrenci olarak devam etmektedir.

4-(2-Methoxy-4-methylphenoxy)phthalonitrile

Talip Kaya Erdem,^{a*} Şehriman Atalay,^a Nesuhi Akdemir,^b Erbil Ağar^b and Cihan Kantar^b

^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: tkerdem@omu.edu.tr

Key indicators

Single-crystal X-ray study

$T = 293\text{ K}$

Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002\text{ Å}$

R factor = 0.043

wR factor = 0.117

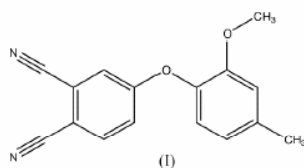
Data-to-parameter ratio = 14.8

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

In the title compound, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, the dihedral angle between the two benzene rings is $85.53(5)^\circ$. The crystal structure is stabilized by intermolecular $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds and $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions.

Comment

4-(2-Methoxy-4-methylphenoxy)phthalonitrile, (I), is a starting material in the synthesis of peripherally tetra-substituted phthalocyanines (Leznoff & Lever, 1989–1996). Phthalocyanines are an interesting class of compounds, with increasingly diverse industrial and biomedical applications, including photosensitization, linear optics, catalysis, liquid crystals and gas sensing (McKeown, 1998; Leznoff & Lever, 1989–1996).



The molecular structure of (I) is shown in Fig. 1. The dihedral angle between the two benzene rings is $85.53(5)^\circ$. The $\text{C}\equiv\text{N}$ bond lengths, both $1.140(2)\text{ Å}$, agree with literature values (Ocak *et al.*, 2003). The geometry around the O atoms is in good agreement with the literature (Atalay *et al.*, 2003, 2004; Köysal *et al.*, 2004). Details of bond distances and angles are listed in Table 1.

The crystal structure of (I) is stabilized by an intermolecular $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond and a weak $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interaction (Table 2).

Experimental

2-Methoxy-4-methylphenol (1.19 g, 8.61 mmol) and 4-nitrophthalonitrile (1.00 g, 5.78 mmol) were dissolved in dry dimethylformamide (DMF, 40 ml), with stirring, under N_2 . Dry finely powdered potassium carbonate (1.2 g, 8.69 mmol) was added in portions ($10 \times 1\text{ mmol}$) every 10 min. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature and poured into ice-water (150 g). The product was filtered off and washed with NaOH solution (10%, w/w) and water until the filtrate was neutral. Recrystallization from ethanol gave a white product. Yield 1.52 g (87.58%). Single crystals were obtained by slow evaporation of an absolute ethanol solution at room temperature (m.p. 370 K). Analysis calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: C 72.72, H 4.58, N 10.60%; found: C 72.62, H 4.62, N 10.56%. ^1H NMR (CDCl_3 , p.p.m.): 2.41 (s, 3H, CH_3), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 6.83–7.73 (m, 7H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3 , p.p.m.): 21.44 (CH_3), 55.68 (OCH_3).

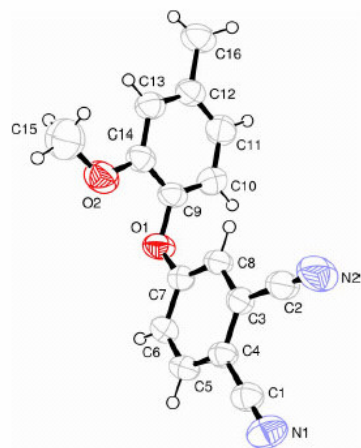


Figure 1
A view of (I), with the atom-numbering scheme and 50% probability displacement ellipsoids.

108.10, 113.90, 115.18, 115.58, 117.27, 120.28, 120.39, 121.94, 122.12, 135.08, 137.80, 139.00, 150.80, 162.01.

Crystal data

$C_{16}H_{12}N_2O_2$
 $M_r = 264.28$
Orthorhombic, $Pbca$
 $a = 8.2319$ (5) Å
 $b = 22.7570$ (15) Å
 $c = 14.6764$ (8) Å
 $V = 2749.4$ (3) Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1.277$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
Cell parameters from 18 160 reflections
 $\theta = 1.4\text{--}27.2^\circ$
 $\mu = 0.09$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Plate, colorless
 $0.80 \times 0.48 \times 0.12$ mm

Data collection

Stoe IPDS-II diffractometer
 ω scans
Absorption correction: by integration (*X-RED32*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{\min} = 0.943$, $T_{\max} = 0.990$
18 348 measured reflections

2697 independent reflections
1818 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.110$
 $\theta_{\max} = 26.0^\circ$
 $h = -10 \rightarrow 10$
 $k = -28 \rightarrow 28$
 $l = -16 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.117$
 $S = 0.91$
2697 reflections
182 parameters
H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0722P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.18$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.15$ e Å⁻³
Extinction correction: *SHELXL97*
Extinction coefficient: 0.0125 (12)

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

C9—O1	1.3985 (17)	O2—C15	1.410 (3)
O1—C7	1.3595 (17)	C1—N1	1.140 (2)
C14—O2	1.3636 (19)	C2—N2	1.140 (2)
C7—O1—C9	119.87 (11)	C14—O2—C15	117.58 (15)

Table 2
Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

Cg2 is the centroid of the C9—C14 ring.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C8—H8 $\cdots$ O2 ⁱ	0.93	2.59	3.4276 (18)	150
C16—H16C $\cdots$ Cg2 ⁱ	0.96	2.99	3.6114 (18)	124

Symmetry code: (i) $x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z$.

All H atoms were positioned geometrically and refined using a riding model, with $C_{\text{aromatic}}-H = 0.93$ Å, $C_{\text{methyl}}-H = 0.96$ Å and $U_{\text{iso}}(H) = 1.2U_{\text{eq}}(C)$.

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: *ORTEP3* (Burnett & Johnson, 1996); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999) and *PARST* (Nardelli, 1995).

The authors acknowledge the Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Turkey, for the use of the Stoe IPDS-II diffractometer (purchased under grant No. F.279 of the University Research Fund).

References

- Atalay, Ş., Ağar, A., Akdemir, N. & Ağar, E. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o1111–o1112.
- Atalay, Ş., Çoruh, U., Akdemir, N. & Ağar, E. (2004). *Acta Cryst. E* **60**, o303–o305.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP3*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Köysal, Y., Işık, Ş., Akdemir, N., Ağar, E. & Kantar, C. (2004). *Acta Cryst. E* **60**, o930–o931.
- Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P. (1989–1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1–4. Weinheim/New York: VHC Publishers Inc.
- McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Ocak, N., Ağar, A., Akdemir, N., Ağar, E., Garcia-Granda, S. & Erdönmez, A. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o1000–o1001.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.118) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

4-(3-Methoxyphenylsulfanyl)phthalonitrile

Talip Kaya Erdem,^{a*} Şehriman Atalay,^a Nesuhi Akdemir,^b Erbil Ağar^b and Musa Özil^b

^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: tkerdem@omu.edu.tr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 293\text{ K}$
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004\text{ Å}$
 R factor = 0.057
 wR factor = 0.159
 Data-to-parameter ratio = 15.1

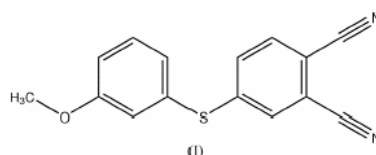
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$, is composed of a 3-methoxyphenylsulfanyl moiety connected *via* the S atom to a phthalonitrile group. The crystal structure is stabilized by $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ intermolecular hydrogen bonds.

Received 26 July 2004
 Accepted 28 July 2004
 Online 7 August 2004

Comment

Substituted phthalonitriles have been used as starting materials for phthalocyanines (McKeown, 1998). In addition to their extensive use as dyes and pigments, phthalocyanines have found widespread applications in catalysis, in optical recording, in photoconductive materials, in photodynamic therapy and as chemical sensors (Leznoff & Lever, 1989–1996).



The title compound, (I), contains two benzene rings (*A*: C3–C8; *B*: C9–C14), as shown in Fig. 1. The dihedral angles between rings *A* and *B* is 69.5 (1)° . S1 and O1 are displaced, on the same side, from the plane of ring *B* by 0.177 (1) and 0.018 (2) Å, respectively.

The bond lengths and angles for (I) are listed in Table 1. The triple-bond distances, 1.134 (4) and 1.144 (5) Å, for $\text{C1}\equiv\text{N1}$ and $\text{C2}\equiv\text{N2}$, respectively, agree with literature values (Atalay *et al.*, 2003, 2004; Du *et al.*, 2001). The geometry around the S atom also shows good agreement with literature values (Petek *et al.*, 2004).

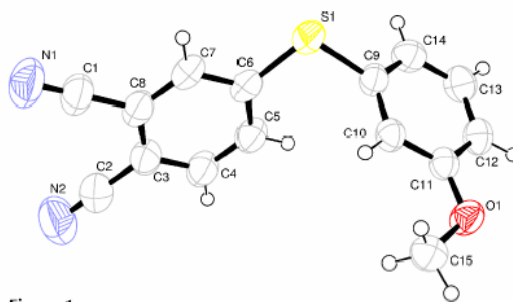


Figure 1
 Perspective view of the molecular structure of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

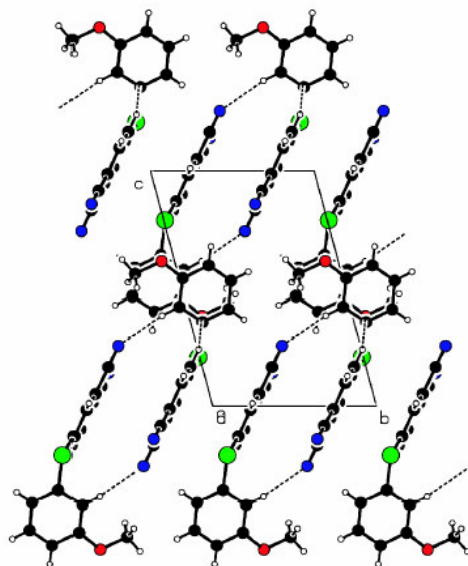


Figure 2
The molecular packing in (I), viewed along the *a* axis, showing the hydrogen-bonding interactions as dashed lines.

The crystal packing, shown in Fig. 2, is stabilized by two intermolecular hydrogen bonds: $\text{C10} \cdots \text{N1}^i = 3.534$ (4) Å and $\text{C5} \cdots \text{O1}^{ii} = 3.191$ (3) Å; details and symmetry codes are given in Table 2.

Experimental

3-Methoxybenzenethiol (0.89 g, 6.35 mmol) and 4-nitrophthalonitrile (1.00 g, 5.78 mmol) were dissolved in dry dimethylformamide (40 ml) with stirring under N_2 . Dry fine-powdered potassium carbonate (1.0 g, 7.25 mmol) was added in portions (10×1 mmol) every 10 min. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature and then poured into ice-water (100 g). The product was filtered off and washed with NaOH solution and water (10% w/w) until the filtrate was neutral. Recrystallization from ethanol gave a white product (yield 1.54 g, 81.17%). Single crystals were obtained from absolute ethanol at room temperature via slow evaporation (m.p. 370 K); elemental analysis calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$: C 67.65, H 3.78, N 10.52%; found: C 67.52, H 3.82, N 10.46%. ^1H NMR (CDCl_3): 3.84 (s, 3H, OCH_3), 7.04–7.62 p.p.m. (m, 7H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3): 55.52 (OCH_3), 111.30, 115.06, 115.41, 116.28, 116.34, 120.27, 127.12, 129.30, 129.99, 130.17, 131.29, 133.28, 148.18, 160.82 p.p.m.

Crystal data

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	$Z = 2$
$M_r = 266.31$	$D_x = 1.334 \text{ Mg m}^{-3}$
Triclinic, $P\bar{1}$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 7.5982$ (9) Å	Cell parameters from 13254 reflections
$b = 8.5208$ (11) Å	$\theta = 2.7\text{--}29.0^\circ$
$c = 11.6213$ (14) Å	$\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 101.059$ (10)°	$T = 293$ (2) K
$\beta = 96.146$ (9)°	Plate, pale yellow
$\gamma = 113.501$ (9)°	$0.61 \times 0.34 \times 0.08 \text{ mm}$
$V = 662.94$ (14) Å ³	

Data collection

Stoe IPDS-2 diffractometer	2591 independent reflections
ω scans	1714 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Absorption correction: by integration (<i>X-SHAPE</i> ; Stoe & Cie, 2002)	$R_{\text{int}} = 0.056$
$T_{\text{min}} = 0.898$, $T_{\text{max}} = 0.978$	$\theta_{\text{max}} = 26.0^\circ$
8721 measured reflections	$h = -9 \rightarrow 9$
	$k = -10 \rightarrow 10$
	$l = -14 \rightarrow 14$

Refinement

Refinement on F^2	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.099P)^2]$
$wR(F^2) = 0.159$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.00$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
2591 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
172 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.28 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C15—O1	1.426 (3)	S1—C6	1.757 (3)
O1—C11	1.358 (3)	S1—C9	1.781 (3)
N1—C1	1.134 (4)	C2—N2	1.144 (5)
C11—O1—C15	118.1 (2)	C6—S1—C9	104.59 (13)
C15—O1—C11—C10	7.2 (4)	C15—O1—C11—C12	−175.4 (3)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
C10—H10 $\cdots$ N1 ⁱ	0.93	2.62	3.534 (4)	167
C5—H5 $\cdots$ O1 ⁱⁱ	0.93	2.44	3.191 (3)	138

Symmetry codes: (i) $-x, -1-y, -z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$.

H atoms were positioned geometrically and refined using a riding model, with C—H = 0.93 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ for $\text{C}_{\text{ar}}\text{—H}$, and C—H = 0.96 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ for CH_3 groups.

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: *ORTEP3* (Burnett & Johnson, 1996); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999) and *PARST* (Nardelli, 1995).

References

- Atalay, Ş., Ağar, A., Akdemir, N. & Ağar, E. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, o1111–o1112.
- Atalay, Ş., Çoruh, U., Akdemir, N. & Ağar, E. (2004). *Acta Cryst. E* **60**, o303–o305.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP3*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Du, M., Bu, X. H., Liu, H. & Leng, X. B. (2001). *Acta Cryst. C* **57**, 201–202.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P. (1989–1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1, 2, 3 & 4. Weinheim & New York: VHC Publishers Inc.
- McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Petek, H., Akdemir, N., Özlü, M., Ağar, E. (2004). *Acta Cryst. E* **60**, o621–o622.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-SHAPE*, *X-Area* (Version 1.118) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports
Online
ISSN 1600-5368

4-(2-Benzoyl-5-methoxyphenoxy)benzene-1,2-dicarbonitrile

Talip Kaya Erdem,^{a*} Şehriman Atalay,^a Nesuhi Akdemir,^b Erbil Ağar^b and Cihan Kantar^b

^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Kurupelit, 55139 Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: tkerdem@omu.edu.tr

Key indicators

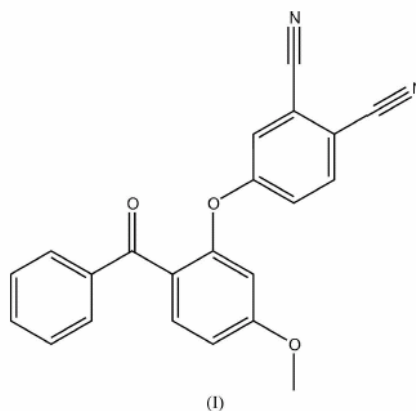
Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002 \text{ \AA}$
R factor = 0.038
wR factor = 0.085
Data-to-parameter ratio = 15.1

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

The title compound, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, contains three benzene rings, pairs of which form dihedral angles of 55.37 (5), 68.47 (4) and 82.82 (4)°. The average C—O—C angle is 119.0 (1)°.

Comment

The title compound, (I), is a precursor in the synthesis of peripherally tetrasubstituted phthalocyanines (Leznoff & Lever, 1989–1996). For many years, phthalocyanines have attracted continued interest in various research fields, such as chemical sensors, electrochromism, batteries, photodynamic therapy, semiconductor materials, liquid crystals and non-linear optics (Leznoff & Lever, 1989–1996; McKeown, 1998).



The molecular structure of (I) and a packing diagram are shown in Figs. 1 and 2, respectively. Some selected bond lengths and angles are listed in Table 1. The $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ and C—O bond lengths agree with literature values (Ocak *et al.*, 2004; Iskeleli & Ağar, 2005; Erdem, Atalay, Akdemir, Ağar & Kantar, 2004; Erdem, Atalay, Akdemir, Ağar & Özil, 2004; Atalay *et al.*, 2003, 2004).

Compound (I) consists of one benzene rings, *A* (C1–C6), *B* (C8–C13) and *C* (C14–C19). The dihedral angles between the least-squares planes of the rings are *A/B* = 55.37 (5), *A/C* = 68.47 (4) and *B/C* = 82.82 (4)°.

Experimental

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone (1.58 g, 6.92 mmol) and 4-nitrophthalonitrile (1.00 g, 5.78 mmol) were dissolved in dry dimethylformamide (40 ml) with stirring under N_2 at 313 K. Dry fine-

Received 1 April 2005
Accepted 18 April 2005
Online 23 April 2005

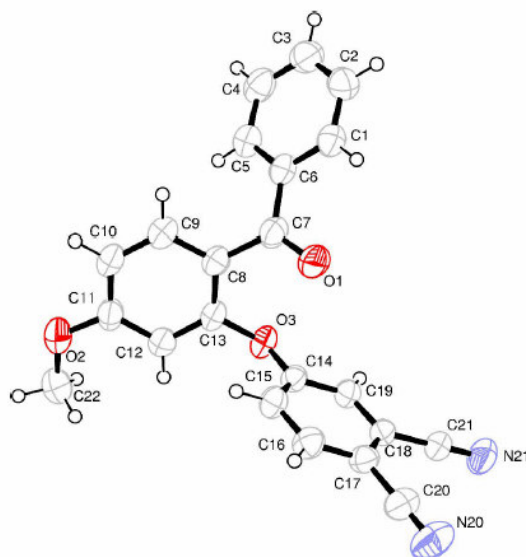


Figure 1
A view of (I), with the atom-numbering scheme and 50% probability displacement ellipsoids.

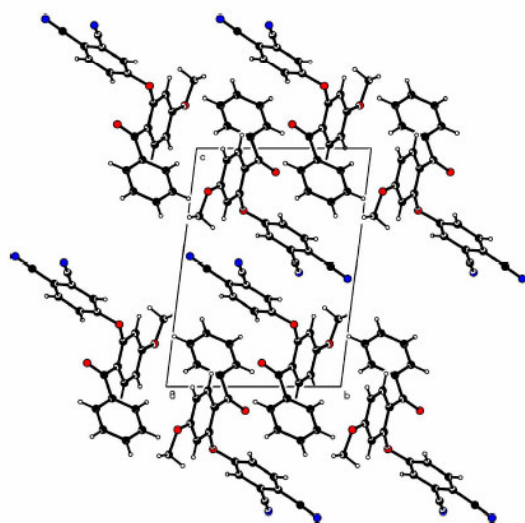


Figure 2
A plot of the crystal packing of (I), projected on the *bc* plane.

powdered potassium carbonate (1.2 g, 8.69 mmol) was added in portions (10×1 mmol) every 10 min. The reaction mixture was stirred for 48 h at 313 K and poured into ice–water (150 g). The product was filtered off and washed with 10% (w/w) NaOH solution and water until the filtrate was neutral. Recrystallization from ethanol gave a white product. Yield 0.60 g (29.33%). Single crystals of (I) were obtained from absolute ethanol at room temperature by slow

evaporation (m.p. 393 K). Elemental analysis, calculated for $C_{22}H_{14}N_2O_3$: C 74.57, H 3.98, N 7.91%; found: C 74.56, H 3.96, N 7.88%.

Crystal data

$C_{22}H_{14}N_2O_3$
 $M_r = 354.35$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 7.3142$ (9) Å
 $b = 9.6929$ (11) Å
 $c = 12.9986$ (16) Å
 $\alpha = 81.233$ (9)°
 $\beta = 83.004$ (10)°
 $\gamma = 74.967$ (9)°
 $V = 876.34$ (18) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1.343$ Mg m^{−3}
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 9968 reflections
 $\theta = 2.2$ – 27.5°
 $\mu = 0.09$ mm^{−1}
 $T = 293$ (2) K
 Prism, light yellow
 $0.42 \times 0.26 \times 0.11$ mm

Data collection

Stoe IPDS-II diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: integration (*X-RED32*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{\min} = 0.963$, $T_{\max} = 0.990$
 10 703 measured reflections
 3726 independent reflections
 2453 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.046$
 $\theta_{\max} = 27.1^\circ$
 $h = -9 \rightarrow 9$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$
 $wR(F^2) = 0.085$
 $S = 0.97$
 3726 reflections
 246 parameters
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0395P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.10$ e Å^{−3}
 $\Delta\rho_{\min} = -0.11$ e Å^{−3}
 Extinction correction: *SHELXL97*
 Extinction coefficient: 0.034 (4)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C7–O1	1.2149 (17)	C14–O3	1.3583 (15)
C11–O2	1.3610 (17)	C20–N1	1.134 (2)
C13–O3	1.3996 (15)	C21–N2	1.1406 (18)
O1–C7–C8	120.06 (14)	C11–O2–C22	118.01 (12)
O1–C7–C6	119.81 (13)	C14–O3–C13	119.99 (10)

All H atoms were placed in calculated positions and refined using a riding model. C–H distances were set to 0.93 (aromatic H) or 0.96 Å (methyl H). $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values were constrained to be 1.2 (1.5 for methyl H) times U_{eq} of the carrier atom.

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: *ORTEP3* (Burnett & Johnson, 1996); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999), *PARST* (Nardelli, 1995) and *PLATON* (Spek, 2003).

The authors thank the Turkish Government and the University of Ondokuz Mayıs for research grant F343.

References

- Atalay, Ş., Açar, A., Akdemir, N. & Açar, E. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o1111–o1112.
- Atalay, Ş., Çoruh, U., Akdemir, N. & Açar, E. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o303–o305.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP3*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Erdem, T. K., Atalay, Ş., Akdemir, N., Açar, E. & Kantar, C. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o1849–o1850.

- Erdem, T. K., Atalay, Ş., Akdemir, N., Açar, E. & Özil, M. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o1481–o1482.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Iskeleli, N. O. & Açar, A. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o158–o159.
- Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P. (1989-1996). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1–4. Weinheim and New York: VCH Publishers Inc.
- McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Ocak, N., Işık, Ş., Akdemir, N., Kantar, C. & Açar, E. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, o361–o362.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Stoe & Cie (2002). *X-Area* (Version 1.118) and *X-Red32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.