

**TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE**

**$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ,  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$   
 $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  ve  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$**

**KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ**

**GÖKHAN ALPASLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**T.C**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE**  
 **$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ,  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$**   
 **$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  ve  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$**   
**KRİSTALLERİNİN YAPILARININ ANALİZİ**

**GÖKHAN ALPASLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. AHMET ERDÖNMEZ**

**SAMSUN-2006**

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından ...../...../..... tarihinde yapılan sınav ile  
..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

Bu tez çalışmasında “ (Z)- Etil 4-klor-3-okso-2-(2-fenilhidrazon)bütanoat”, ( $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ),“(E)-Etil 4-klor-3-[2-(2-florfenil)hidrazon]bütanoat” ( $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ), “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-metoksifenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ), “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-klorfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat”(  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ), “(Z)-Etil4-klor-3-okso-2-(2-o-tolilhidrazon)bütanoat”(  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ) ve “(E)- Etil 4-klor-2-[2-(2,6-dimetilfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat”(  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ ) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılmıştır.

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik,  $P2_1/c$ ,  $a=5.6856(8)\text{\AA}$ ,  $b=10.9674(10)\text{\AA}$ ,  $c=20.704(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=92.306(12)^\circ$ ,  $V=1290.0(3)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\mu=0.30\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.035$ ,  $wR=0.092$ ,  $S=0.82$ ,  $F_{000}=560$ .

“ (Z)- Etil 4-klor-3-okso-2-(2-fenilhidrazon)bütanoat”, bileşiği keto hidrazo tautomerik formda bulunmaktadır.  $C=N$  çift bağı etrafında *trans* konfigürasyonuna sahiptir. Bağ uzunlukları ve açılar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir. Aromatik halka ile alifatik zincirin bulunduğu düzlem arasındaki dihedral açı  $5.52(9)^\circ$ 'dir. Kristal yapıda moleküller, molekül içi  $N-H\cdots O$ , moleküler arasında ise  $C-H\cdots O$  hidrojen bağlarına sahiptirler.

$C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  molekülü için kristalografik veriler: Triklilik,  $P-1$ ,  $a=4.3633(5)\text{\AA}$ ,  $b=9.2982(11)\text{\AA}$ ,  $c=16.7339(17)\text{\AA}$ ,  $\alpha=94.781(9)^\circ$ ,  $\beta=93.394(9)^\circ$ ,  $\gamma=100.822(9)^\circ$ ,  $V=662.57(13)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.31\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.036$ ,  $wR=0.099$ ,  $S=0.83$ ,  $F_{000}=296$ .

“(E)- Etil 4-klor-3-[2-(2-florfenil)-hidrazon]bütanoat” bileşiği keto hidrazo tautomerik formda bulunmaktadır. Molekülün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Bağ uzunlukları ve açılar literatürdeki benzer yapılarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Molekül içi  $N-H\cdots O$  ve  $N-H\cdots F$  ile moleküler arası  $C-H\cdots O$  hidrojen bağı gözlenmiştir.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  molekülü için kristalografik veriler: Triklirik,  $P -1$ ,  $a=8.605(5)\text{\AA}$ ,  $b=8.981(5)\text{\AA}$ ,  $c=9.974(5)\text{\AA}$ ,  $\alpha=107.615(5)^\circ$ ,  $\beta=103.543(5)^\circ$ ,  $\gamma=94.952(5)^\circ$ ,  $V=703.9(7)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.29\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.040$ ,  $wR=0.117$ ,  $S=1.03$ ,  $F_{000}=312$ .

“(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-metoksifenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” bileşiği keto hidrazo tautomerik formda bulunmaktadır. Yapıdaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürdeki benzer yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür. Kristal yapıda N-H...O tipi iki molekül içi ve moleküler arası C-H...O hidrojen bağı gözlenmiştir.

$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  molekülü için kristalografik veriler: Triklirik,  $P -1$ ,  $a=4.466(5)\text{\AA}$ ,  $b=9.248(5)\text{\AA}$ ,  $c=17.078(5)\text{\AA}$ ,  $\alpha=95.000(5)^\circ$ ,  $\beta=94.336(5)^\circ$ ,  $\gamma=102.054(5)^\circ$ ,  $V=648.0(9)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.48\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.046$ ,  $wR=0.128$ ,  $S=0.91$ ,  $F_{000}=312$ .

“(Z)-Etil 4-klor-2-[2-(2-klorfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ) bileşiği keto hidrazo tautomerik formdadır. Molekülün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu gözlenmiştir. Benzen halkası ile alifatik zincirin bulunduğu düzlem arasındaki dihedral açı  $4.7(2)^\circ$  olarak bulunmuştur. Kristal yapıda moleküller, molekül içi N-H...O, moleküler arasında ise C-H...O hidrojen bağlarına sahiptirler.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik,  $P 2_1/c$ ,  $a=4.7495(3)\text{\AA}$ ,  $b=14.4685(11)\text{\AA}$ ,  $c=20.2429(16)\text{\AA}$ ,  $\beta=93.584(6)^\circ$ ,  $V=1388.33(18)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\mu=0.28\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.055$ ,  $wR=0.158$ ,  $S=1.04$ ,  $F_{000}=592$ .

“(Z)-Etil 4-klor-3-okso-2-(2-o-tolilhidrazon)bütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ) bileşiği keto hidrazo tautomerik formdadır. Molekülün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu gözlenmiştir. N-N tek bağı etrafında molekül trans konfigürasyonunda bulunmaktadır. Kristal yapıda moleküller, molekül içi N-H...O bağı bulunmaktadır.

$C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  molekülü için kristalografik veriler: Triklirik,  $P -1$ ,  $a=7.0423(7)\text{\AA}$ ,  $b=9.3029(9)\text{\AA}$ ,  $c=11.8285(11)\text{\AA}$ ,  $\alpha=93.707(8)^\circ$ ,  $\beta=100.515(8)^\circ$ ,  $\gamma=103.75(8)^\circ$ ,  $V=735.3(3)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.27\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.044$ ,  $wR=0.126$ ,  $S=1.04$ ,  $F_{000}=312$ .

“(E)- Etil 4-klor-2-[2-(2,6-dimetilfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ ) bileşiği keto hidrazo tautomerik formdadır. Molekölün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu gözlenmiştir. N-N tek bağı etrafında molekül trans konfigürasyonunda bulunmaktadır. Kristal yapıda molekül, molekül içi N-H...O bağı bulunmaktadır.

**Anahtar kelimeler :** Direkt yöntemler, keto-hidrazo tautomerik form, alifatik zincir.

## ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of “(Z)-Ethyl 4-chloro-3-oxo-2-(2-phenylhydrazono)butanoate” ( $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ), “(E)- Ethyl 4-chloro-3-[2-(2-fluorophenyl)-hydrazono]butanoate” ( $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ), “(Z)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2-methoxyphenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ), “(Z)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2-chlorophenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” ( $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ), “(Z)-Ethyl 4-chloro-3-oxo-2-(2-o-tolylhydrazono)butanoate” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ), “(E)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2,6-dimethylphenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” ( $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ ), were elucidated by single crystal X-ray diffraction method. The structure were solved by direct methods and the atomic parameters were refined by least-squares method.

Crystallographic data for ( $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ) : Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a=5.6856(8)\text{\AA}$ ,  $b=10.9674(10)\text{\AA}$ ,  $c=20.704(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=92.306(12)^\circ$ ,  $V=1290.0(3)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\mu=0.30\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.035$ ,  $wR=0.092$ ,  $S=0.82$ ,  $F_{000}=560$ .

“Ethyl 4-chloro-3-oxo-2-(phenylhydrazono)-butyrate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. The configuration around the  $C=N$  bond is *trans*. Bond distances and angles are in consistent with the literature. The dihedral angle between the aromatic ring and the aliphatic chain is  $5.52(9)^\circ$ . The crystal packing is stabilized by intra  $N-H\cdots O$  and intermolecular  $C-H\cdots O$  hydrogen bonding interactions.

Crystallographic data for ( $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ) : Triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a=4.3633(5)\text{\AA}$ ,  $b=9.2982(11)\text{\AA}$ ,  $c=16.7339(17)\text{\AA}$ ,  $\alpha=94.781(9)^\circ$ ,  $\beta=93.394(9)^\circ$ ,  $\gamma=100.822(9)^\circ$ ,  $V=662.57(13)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.31\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.036$ ,  $wR=0.099$ ,  $S=0.83$ ,  $F_{000}=296$ .

“(E)- Ethyl 4-chloro-3-[2-(2-fluorophenyl)-hydrazono]butanoate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. The whole molecule is roughly planar. Bond distances and angles are in consistent with the literature. Intra- [ $N-H\cdots O$  and  $N-H\cdots F$ ] and intermolecular  $C-H\cdots O$  hydrogen bonding were observed.

Crystallographic data for ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ) : Triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a=8.605(5)\text{\AA}$ ,  $b=8.981(5)\text{\AA}$ ,  $c=9.974(5)\text{\AA}$ ,  $\alpha=107.615(5)^\circ$ ,  $\beta=103.543(5)^\circ$ ,  $\gamma=94.952(5)^\circ$ ,  $V=703.9(7)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\mu=0.29\text{ mm}^{-1}$ ,  $R=0.040$ ,  $wR=0.117$ ,  $S=1.03$ ,  $F_{000}=312$ .

“(Z)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2-methoxyphenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. Bond distances and angles are in consistent with the literature. The crystal structure is stabilized by two intramolecular N-H...O and intermolecular C-H...O hydrogen bonding interactions.

Crystallographic data for (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : Triclinic, P  $\bar{1}$ , a=4.466(5)Å, b=9.248(5)Å, c=17.078(5)Å,  $\alpha$ =95.000(5)°,  $\beta$ =94.336(5)°,  $\gamma$ =102.054(5)°, V=648.0(9)Å<sup>3</sup>, Z=2,  $\mu$ =0.48 mm<sup>-1</sup>, R=0.046, wR=0.128, S=0.91, F<sub>000</sub>=312.

“(Z)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2-chlorophenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. The whole molecule is roughly planar, the dihedral angle between the benzene ring and the aliphatic chain is 4.7(2)°. The crystal packing is stabilized by intra N-H...O and intermolecular C-H...O hydrogen bonding interactions.

Crystallographic data for (C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : Monoclinic, P 2<sub>1</sub>/c, a=4.7495(3)Å, b=14.4685(11)Å, c=20.2429(16)Å,  $\beta$ =93.584(6)°, V=1388.33(18)Å<sup>3</sup>, Z=4,  $\mu$ =0.28 mm<sup>-1</sup>, R=0.055, wR=0.158, S=1.04, F<sub>000</sub>=592.

“(Z)-Ethyl 4-chloro-3-oxo-2-(2-*o*-tolylhydrazono)butanoate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. The whole molecule is roughly planar. The configuration around the N-N bond is *trans*. The crystal packing is stabilized by intra N-H...O bonding.

Crystallographic data for (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : Triclinic, P  $\bar{1}$ , a=7.0423(7)Å, b=9.3029(9)Å, c=11.8285(11)Å,  $\alpha$ =93.707(8)°,  $\beta$ =100.515(8)°,  $\gamma$ =103.75(8)°, V=735.3(3)Å<sup>3</sup>, Z=2,  $\mu$ =0.27 mm<sup>-1</sup>, R=0.044, wR=0.126, S=1.04, F<sub>000</sub>=312.

“(E)- Ethyl 4-chloro-2-[2-(2,6-dimethylphenyl)hydrazono]-3-oxobutanoate” compound adopts keto-hydrazo tautomeric form. The whole molecule is roughly planar. The configuration around the N-N bond is *trans*. The crystal packing is stabilized by intra N-H...O bonding.

**Key words:** Direct methods, keto-hydrazo tautomeric form, aliphatic chain.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, tecrübe ve düşüncelerini benden esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ'e öncelikle çok teşekkür ederim.

Öğrenimim süresince her zaman yardımlarını ve bilgisini bizlerle paylaştığı için Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, tezimin kimyasal boyutu ile ilgili yardım aldığım Sayın Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU'na ve Araştırma görevlisi Özgür ÖZDAMAR' a sonsuz teşekkür ederim.

Öğrenimim boyunca sağlamış olduğu olanaklar ve düşünceleriyle de yol gösterdiği için Sayın Prof. Dr. İsmet ŞENEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

İlk tanıştığım andan itibaren bana her konuda yardımcı olan, ilgisini ve bilgisini eksik etmeyen bir ağabey gibi gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI'ya,

Bu çalışmada ihtiyacım olan verilerin toplanmasında ve yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Nazan OCAK'a ve birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bana her zaman güvenen ve destek olan, yetişmemde en büyük pay sahibi olan sevgili aileme en içten dileklerimle sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                         |              |
|---------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖZET</b>                                             | <b>iv</b>    |
| <b>ABSTRACT</b>                                         | <b>vii</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR</b>                                         | <b>x</b>     |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                      | <b>xi</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>                                  | <b>xiii</b>  |
| <b>TABLolar DİZİNİ</b>                                  | <b>xv</b>    |
| <b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR</b>                         | <b>xviii</b> |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                         | <b>1</b>     |
| <b>2. KRİSTAL YAPILAR VE X-IŞINLARI</b>                 | <b>3</b>     |
| <b>2.1. Kristal Yapılar</b>                             | <b>3</b>     |
| <b>2.1.1. Kristal Sistemleri ve Uzay Grubu</b>          | <b>3</b>     |
| <b>2.1.2. Kristal Düzlemleri Ve Miller İndisleri</b>    | <b>5</b>     |
| <b>2.2. X-Işınlari</b>                                  | <b>6</b>     |
| <b>2.2.1. X-Işınlari ve Bragg Kanunu</b>                | <b>7</b>     |
| <b>2.2.2. X-Işınlariinin Birim Hücreden Saçılması</b>   | <b>9</b>     |
| <b>2.3. Bragg Yansıma Şiddetleri</b>                    | <b>11</b>    |
| <b>2.3.1. Lorentz Faktörü</b>                           | <b>12</b>    |
| <b>2.3.2. Kutuplanma Faktörü</b>                        | <b>13</b>    |
| <b>2.3.3. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü</b>             | <b>13</b>    |
| <b>2.3.4. Skala Faktörü</b>                             | <b>13</b>    |
| <b>2.3.5. Soğurma Faktörü</b>                           | <b>14</b>    |
| <b>3. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ</b>                  | <b>15</b>    |
| <b>3.1. İki Eksenli Gonyometre</b>                      | <b>15</b>    |
| <b>3.2. Alan Dedektörleri</b>                           | <b>16</b>    |
| <b>3.2.1. Image Plate (Görüntü Tabakası)</b>            | <b>16</b>    |
| <b>3.3. Kolimatör</b>                                   | <b>18</b>    |
| <b>4. KRİSTAL YAPI TAYİNİ</b>                           | <b>19</b>    |
| <b>4.1. Faz Sorunu</b>                                  | <b>19</b>    |
| <b>4.2. Patterson Yöntemi</b>                           | <b>20</b>    |
| <b>4.3. Direkt Yöntemler</b>                            | <b>21</b>    |
| <b>4.3.1. Birimsel (U) VE Normalize(E) Yapı Faktörü</b> | <b>22</b>    |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.2. Karle – Hauptman Eşitsizlikleri                             | 23 |
| 4.3.3. Sayre Denklemi                                              | 24 |
| 4.3.4. Fark Fourier Yöntemi                                        | 25 |
| 5. KRİSTAL YAPI ARITIMI                                            | 27 |
| 5.1. En Küçük Kareler Yöntemi                                      | 27 |
| 5.2. Yapı Çözümünde Kriterler                                      | 28 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR                                             | 30 |
| 6.1. $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ Kristali                               | 30 |
| 6.1.1. $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ Kristalinin Elde Edilmesi            | 30 |
| 6.1.2. $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı   | 30 |
| 6.2. $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ Kristali                              | 40 |
| 6.2.1. $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ Kristalinin Elde Edilmesi           | 40 |
| 6.2.2. $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı  | 40 |
| 6.3. $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ Kristali                               | 50 |
| 6.3.1. $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ Kristalinin Elde Edilmesi            | 50 |
| 6.3.2. $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı   | 50 |
| 6.4. $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ Kristali                             | 60 |
| 6.4.1. $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ Kristalinin Elde Edilmesi          | 60 |
| 6.4.2. $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı | 60 |
| 6.5. $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ Kristali                               | 70 |
| 6.5.1. $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ Kristalinin Elde Edilmesi            | 70 |
| 6.5.2. $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı   | 70 |
| 6.6.1. $C_{14}H_{17}Cl_2N_2O_3$ Kristali                           | 79 |
| 6.6.1. $C_{14}H_{17}Cl_2N_2O_3$ Kristalinin Elde Edilmesi          | 79 |
| 6.6.2. $C_{14}H_{17}Cl_2N_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı | 79 |
| 7. SONUÇ VE TARTIŞMA                                               | 89 |
| KAYNAKLAR                                                          | 94 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                           | 96 |
| EKLER                                                              | 97 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1.</b> Bravais örgüleri                                                                                                                                                                                                                         | 5  |
| <b>Şekil 2.2.</b> X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması                                                                                                                                                                               | 6  |
| <b>Şekil 2.3.</b> Karakteristik x-ışınları                                                                                                                                                                                                                 | 7  |
| <b>Şekil 2.4.</b> Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması                                                                                                                                                                              | 9  |
| <b>Şekil 2.5.</b> Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi                                                                                                                                                                           | 10 |
| <b>Şekil 3.1.</b> İki eksenli gonyometre                                                                                                                                                                                                                   | 15 |
| <b>Şekil 3.2.</b> Optik uyarılma mekanizması                                                                                                                                                                                                               | 17 |
| <b>Şekil 6.1.1.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                      | 30 |
| <b>Şekil 6.1.2.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                    | 38 |
| <b>Şekil 6.1.3.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.                                                                                                        | 38 |
| <b>Şekil 6.1.4.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını ve $\pi$ -halka etkileşimlerini göstermektedir.                                                                                    | 39 |
| <b>Şekil 6.1.5.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. C(8) motifi görülmektedir.                                                                                                                                             | 39 |
| <b>Şekil 6.2.1.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                     | 40 |
| <b>Şekil 6.2.2.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                   | 48 |
| <b>Şekil 6.2.3.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.                                                                                                       | 48 |
| <b>Şekil 6.2.4.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki C10-H10B...O3 <sup>i</sup> ve C10-H10B...O3 <sup>ii</sup> hidrojen bağları tekrarlayarak C(4) zincirini oluşturmaktadır. [(i) x+1, y, z ; (ii) x-1, y, z] | 49 |
| <b>Şekil 6.3.1.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                      | 50 |
| <b>Şekil 6.3.2.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                    | 58 |
| <b>Şekil 6.3.3.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.                                                                                                        | 59 |
| <b>Şekil 6.3.4.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Şekilde, C12-H12...Cg1 <sup>i</sup> etkileşmesi ve C(9)S(6)S(5) zinciri görülmektedir. [(i) 1-x, 1-y, 1-z]                                                             | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 6.4.1.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                                    | 60 |
| <b>Şekil 6.4.2.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                                  | 68 |
| <b>Şekil 6.4.3.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.                                                                                                                      | 68 |
| <b>Şekil 6.4.4.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Şekilde C(4)S(6)S(5) motifleri görülmektedir.                                                                                                                                        | 69 |
| <b>Şekil 6.5.1.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                                      | 70 |
| <b>Şekil 6.5.2.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                                    | 78 |
| <b>Şekil 6.6.1.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli                                                                                                                                                                                                      | 79 |
| <b>Şekil 6.6.2.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.                                                                                    | 88 |
| <b>Şekil 6.6.3.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün birim hücre içinde çizimi. N1-H1..O1 molekül içi hidrojen bağı ve C11-H11b...O2 <sup>i</sup> moleküler arası hidrojen bağının oluşturduğu S(6) $R_2^2$ (12) S(6) dimeri şekilde gösterilmektedir. [(i) 1-x, 1-y, z] | 88 |

## TABLOLAR DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü                                                                                                                                      | 4  |
| <b>Tablo 3.1.</b> Görüntü Tabakasının Özellikleri                                                                                                                                           | 18 |
| <b>Tablo 6.1.1.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                                             | 32 |
| <b>Tablo 6.1.2.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri                             | 33 |
| <b>Tablo 6.1.3.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri                                                    | 34 |
| <b>Tablo 6.1.4.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                                                             | 34 |
| <b>Tablo 6.1.5.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                                                                                  | 35 |
| <b>Tablo 6.1.6.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün bağ açıları (°).                                                                                                                     | 36 |
| <b>Tablo 6.1.7.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                                                                                | 36 |
| <b>Tablo 6.1.8.</b> $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve $\pi$ halka etkileşimi (Å, °).                                                                           | 37 |
| <b>Tablo 6.2.1.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                                            | 42 |
| <b>Tablo 6.2.2.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri                            | 43 |
| <b>Tablo 6.2.3.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri                                                   | 44 |
| <b>Tablo 6.2.4.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                                                            | 44 |
| <b>Tablo 6.2.5.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                                                                                 | 45 |
| <b>Tablo 6.2.6.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ molekülünün bağ açıları (°).                                                                                                                    | 46 |
| <b>Tablo 6.2.7.</b> $C_{12}H_{13}ClFN_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                                                                               | 46 |
| <b>Tablo 6.2.8.</b> $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).                                                                                         | 47 |
| <b>Tablo 6.3.1.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                                             | 52 |
| <b>Tablo 6.3.2.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri                             | 53 |
| <b>Tablo 6.3.3.</b> $C_{12}H_{15}ClN_2O_4$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır). | 54 |

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 6.3.4.</b> $C_{12}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                                   | 54 |
| <b>Tablo 6.3.5.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                                                        | 55 |
| <b>Tablo 6.3.6.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünün bağ açıları (°).                                                                                           | 56 |
| <b>Tablo 6.3.7.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                                                      | 57 |
| <b>Tablo 6.3.8.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).                                                                | 58 |
| <b>Tablo 6.4.1.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                 | 62 |
| <b>Tablo 6.4.2.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri | 63 |
| <b>Tablo 6.4.3.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri                        | 64 |
| <b>Tablo 6.4.4.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                                 | 64 |
| <b>Tablo 6.4.5.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                                                      | 65 |
| <b>Tablo 6.4.6.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün bağ açıları (°).                                                                                         | 66 |
| <b>Tablo 6.4.7.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                                                    | 66 |
| <b>Tablo 6.4.8.</b> $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).                                                              | 67 |
| <b>Tablo 6.5.1.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                   | 72 |
| <b>Tablo 6.5.2.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri   | 73 |
| <b>Tablo 6.5.3.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri                          | 74 |
| <b>Tablo 6.5.4.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri                                   | 74 |
| <b>Tablo 6.5.5.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                                                        | 75 |
| <b>Tablo 6.5.6.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünün bağ açıları (°).                                                                                           | 76 |
| <b>Tablo 6.5.7.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                                                      | 77 |
| <b>Tablo 6.5.8.</b> $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).                                                                | 77 |
| <b>Tablo 6.6.1.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri                                                                                   | 81 |
| <b>Tablo 6.6.2.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri   | 82 |
| <b>Tablo 6.6.3.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel                                                                            | 83 |

koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 6.6.4.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri | 84 |
| <b>Tablo 6.6.5.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)                                                      | 84 |
| <b>Tablo 6.6.6.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün bağ açıları (°).                                                         | 85 |
| <b>Tablo 6.6.7.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları (°).                                                    | 86 |
| <b>Tablo 6.6.8.</b> $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).                              | 87 |

**SEMBOLLER VE KISALTMALAR**

|                                                                              |                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>hkl</b>                                                                   | : Miller İndisleri                              |
| <b>a, b, c, <math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math></b> | : Birim Hücre Parametreleri                     |
| <b>I</b>                                                                     | : Şiddet                                        |
| <b>F</b>                                                                     | : Yapı Faktörü                                  |
| <b><math>\rho</math></b>                                                     | : Elektron Yoğunluğu                            |
| <b>IPDS II</b>                                                               | : Görüntü Plakalı Difraksiyon Sistemi, Model II |
| <b>e.n.</b>                                                                  | : Erime Noktası                                 |

## 1. GİRİŞ

Kristalografi, maddenin atomik yapısının incelenmesiyle ilgilenen çok kapsamlı bir bilim dalıdır. Atomların periyodik olarak dizilmesi sonucu oluşan maddelere kristal denir. Kristal yapıların incelenmesinde çok çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışma da x-ışınları kırınım yöntemiyle, tek kristal yapılar incelenmiştir.

X-ışınlarının kristallerden kırınımı 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue tarafından bulunmuştur. Bu çalışmada x-ışınlarının dalga karakterli olduğu ortaya çıkmış ve kristallerin x-ışınlarını kırınımına uğrattığı görülmüştür. Daha sonra yapılan çalışmalarda bu kırınım desenlerinin incelenebileceği görülmüştür. Bu buluş kristalografide kristal yapı tayini için çok kullanışlı bir yöntemin ortaya çıkmasına sebebiyet vermiştir.

X-ışınları kırınımı ile çeşitli kristal yapılar incelenebilir. Bu çalışmada kullanılan tek kristal yöntemine bakacak olursak:

İncelenecek olan kristal x-ışınlarına maruz kalır ve yeteri kadar ölçüm yapıp, difraksiyon desenleri elde edilir. Daha sonra kristale ait atomik parametrelerden birim hücre değerleri belirlenir. Difraktometre, kristale ait şiddet ve yansıma değerlerinin ölçülmesi için ayarlanır. Bu değerler difraktometreden elde edildikten sonra, kristale ait yansıma ve şiddet verilerini içeren veri dosyası oluşturulur. Elde edilen bu veriler sonucunda uygun yöntemler kullanılarak kristal yapıdaki atomların yerleri kabaca bulunur ve bir model yapı elde edilir. Eğer model yapı, gerçek yapıyla uyum içerisindeyse bir sonraki adım olarak arıtım işlemine geçilir. Buradaki amaç modeli mükemmel yapı değerlerine ulaştırmaktır. Arıtım işlemi tamamlanıp en olası yapıya ulaşıncaya, yapı içerisindeki atomların birbirleriyle ilişkileri, oluşan bağlar ve bağ açıları bulunarak yorumlanabilir.

Bu tez çalışmasında “(Z)-Etil 4-klor-3-okso-2-(2-fenilhidrazon)bütanoat” ( $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ), “(E)-Etil-4-klor-3-[2-(2-florfenil)hidrazon]bütanoat” ( $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ), “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-metoksifenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ), “(Z)-Etil 4-klor-2-[2-(2-klorfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ), “(Z)-Etil 4-klor-3-okso-2-(2-o-tolilhidrazon)bütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ) ve “(E)- Etil 4-klor-2-[2-(2,6-dimetilfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ ) bileşiklerinin kristal ve molekül yapıları x-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri en küçük kareler yöntemi ile

arıtılmıştır. Bu bileşikler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda, yapıların keto-hidrazo tautomerik formda bulundukları görülmüştür. Yapılan çeşitli kimyasal ve deneysel incelemelerde fenihidrazon bileşiklerinin normal hidrazo formda ( $\text{Ph-NH-N=C<}$ ) veya azo form ( $\text{Ph-N=NH-CH<}$ ) olarak bulunabilecekleri gösterilmiştir (Prasad & Sahay, 1993). Hidrazonlar hakkında kimyada uzun yıllar çalışmalar yapılmıştır. Hidrazonların koordinasyon özelliklerine, farmakolojik aktivitelere, antibakterik ve antimantar özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Domiano v.d., 1984; Sakamoto v.d., 1993; Li v.d., 1988). Ayrıca 3-fenilhidrazon-2,4-dion'lar ve onların türevleri AIDS ve kanser gibi hastalıkların tedavisinde, hastalık etkilerinin azaltılmasında ve antibiyotik yapımında kullanıldığından farmakolojik özelliklere de sahiptir (Monga & Sausville, 2002).

Bu kristal yapıları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır. Bu yapıların x-ışınları kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programlarıyla çözülüp arıtılmıştır. Çalışmanın diğer aşamalarında da geometrik hesaplamalar ve çözümler için; ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 1997) ve WinGX (Farrugia, 1999) paket programları kullanılmıştır.

## 2. KRİSTAL YAPILAR VE X-IŞINLARI

### 2.1. Kristal Yapılar

Kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda belli bir düzene göre tekrar ederek meydana getirdikleri katılardır. Kristalografide, kristali oluşturan atomların yanında kristalin geometrik özellikleriyle de ilgileniriz. Bundan dolayı her atom, o atomun yerine yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalle aynı geometrik özelliğe sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu desene kristal örgü denir. Özdeş örgü noktalarından birini orjin olarak seçersek, bu koordinat noktasından çıkan ve üç komşu örgü noktasına giden ve paralel olmayan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  örgü vektörleri ile temsil edilir. Bu vektörleri kullanarak bir örgü noktasının yeri;

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

yer vektörü ile belirlenir. Burada u, v, w tam sayılar olan değerler alır.

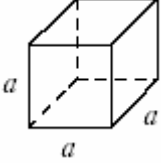
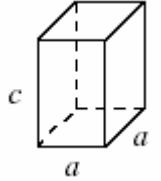
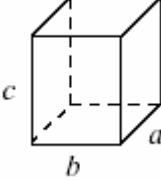
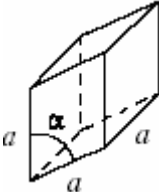
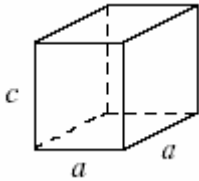
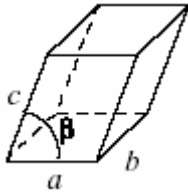
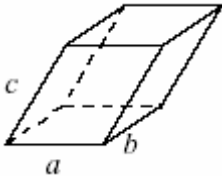
Birim hücre ise kristali oluşturan en küçük yapı taşı olarak tanımlanır. Bir birim hücre kenar uzunlukları ve aralarındaki açılar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) olmak üzere bu birim hücre parametreleri ile tanımlanır.

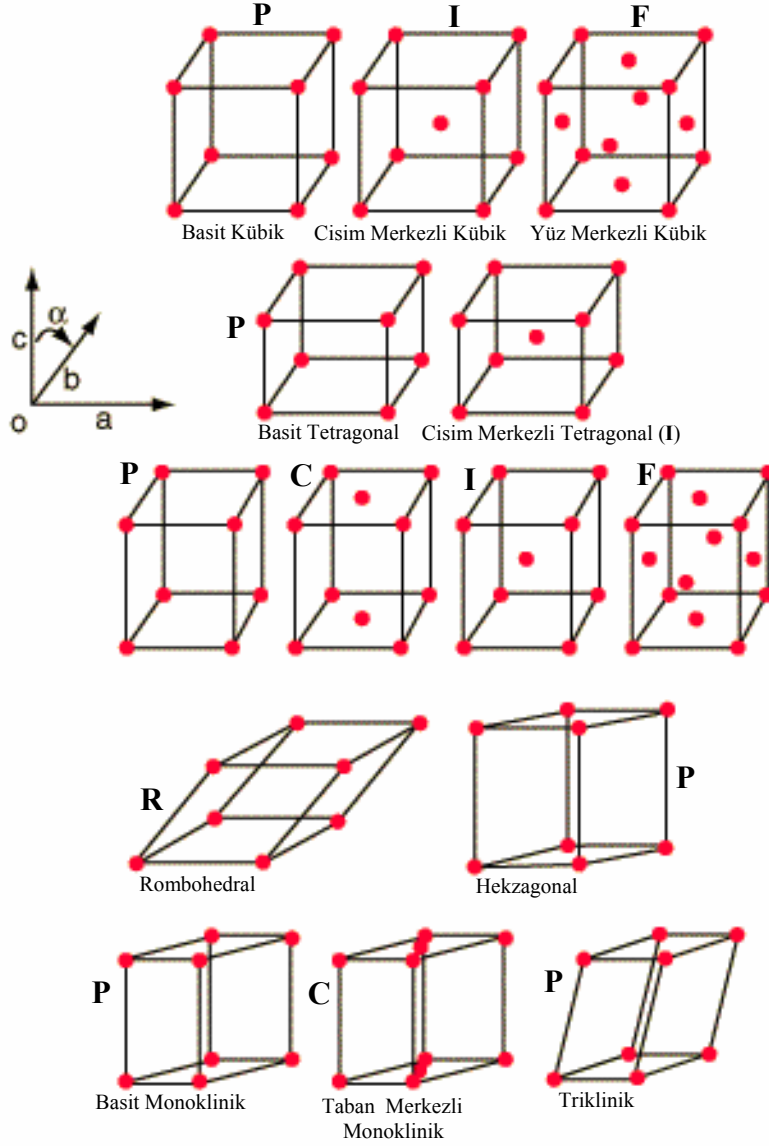
#### 2.1.1. Kristal Sistemleri ve Uzay Grubu

Kristalleri adlandırırken simetri işlemlerini ve birim hücre parametrelerini dikkate alırız. Birim hücre parametrelerinin çeşitli kombinasyonlarına ve simetrilerine göre yedi çeşit kristal sistemi elde ederiz. Ayrıca bu sistem örgü noktalarının bulundukları konumlara göre de çeşitlilik gösterirler. Bir birim hücrede, sadece köşelerinde bir örgü noktası bulunan hacim olabileceği gibi, örgü noktaları birim hücrenin hacim veya yüz merkezlerinde de bulunabilir. Bu şekilde de 14 örgü çeşidi elde ederiz. Sonuç olarak 7 kristal sistemi ve 14 Bravais örgümüz bulunmaktadır.

Bu 14 çeşit Bravais örgüsüne temel nokta simetri işlemleri özdeşlik, dönme, inversiyon ve yansımanın uygulanması ile 32 nokta grubu (kristal sınıfı) elde edilir. Bu 32 nokta grubunun ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 uzay grubu elde edilir. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler.

**Tablo 2.1.** Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü

| SİSTEM      | Eksen Uzunluk ve Açıları                                             | Bravais Örgüsü | Örgü Sembolü | Birim Geometrisi                                                                      | Hücre |
|-------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 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            |                                                                                       |       |
|             |                                                                      | Taban Merkezli | C            |                                                                                       |       |
|             |                                                                      | Yüz merkezli   | F            |                                                                                       |       |
| Rombohedral | $a=b=c$ , $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$                        | Basit          | R            |  |       |
| Hekzagonal  | $a=b \neq c$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$          | Basit          | P            |  |       |
| Monoklinik  | $a \neq b \neq c$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$ | Basit          | P            |  |       |
|             |                                                                      | Taban Merkezli | C            |                                                                                       |       |
| Triklinik   | $a \neq b \neq c$ , $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$    | Basit          | P            |  |       |



**Şekil 2.1.** Bravais örgüleri.

### 2.1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilirler. Ama bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keser. Bu durumda işlem yapılamaması, yeni bir gösterime ihtiyaç olduğunu gösterir. Bunun için, düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzaklıkların terslerinden türetilen

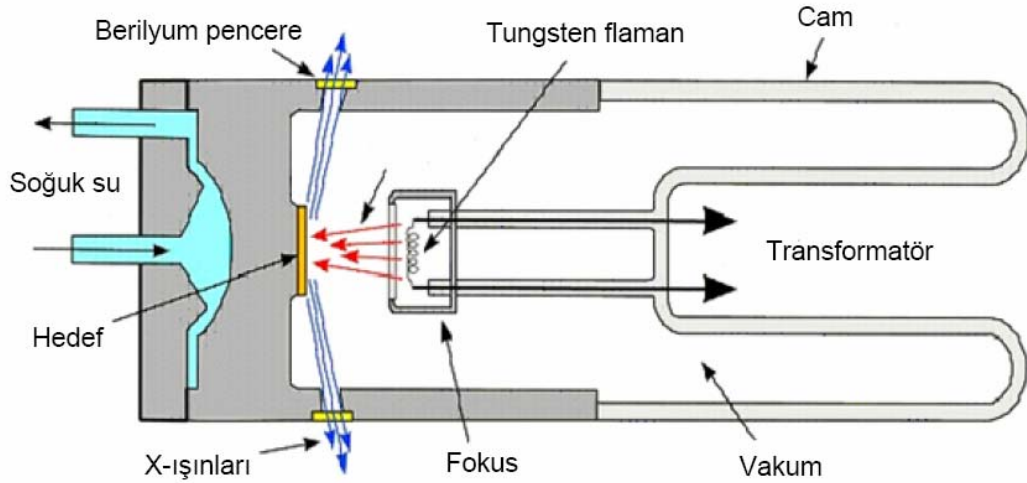
büyüklikler kullanılarak Miller indisleri tanımlanır. Herhangi bir düzlemin Miller indislerini tayin etmek için aşağıdaki adımlar kullanılır.

1. Önce verilen düzlemlerin eksenleri a, b ve c örgü vektörleri cinsinden kaç birim değerinde kestikleri bulunur.
2. Sonra bunların tersi alınarak paydaları eşitlenir.
3. Paya gelen tamsayı değerleri Miller indisleri olarak alınır.

Bu tamsayılar düzlemin Miller indisleridir ve düzlem (hkl) şeklinde gösterilir. (hkl) tek bir düzlemi gösterir.

## 2.2. X-Işınları

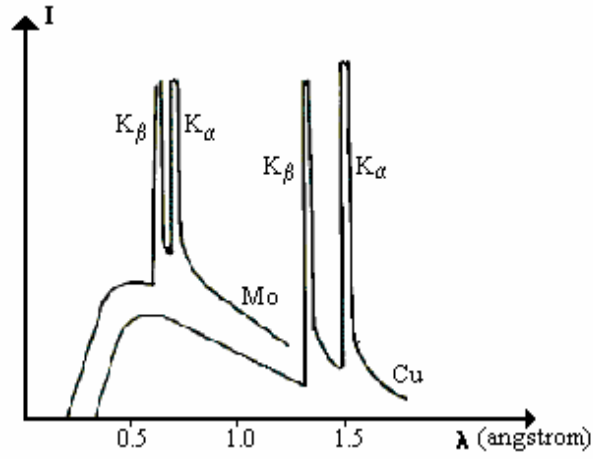
X-ışınları 1895'te Alman fizikçi Wilhelm Rontgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları elektromanyetik spektrumda,  $\gamma$ -ışınları ile ultraviyole arasındaki bölgede yer alır ve 0.1-100Å arasında bir dalgaboyu sergiler. Günümüzde x-ışınları maddesel yapının aydınlatılmasında fizikçilerin ellerindeki temel araçlardan birisidir. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin çalışma esası aşağıda şekil 2.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması

Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilim etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anota çarptıklarında, anot hedef x-ışınları kaynağı haline gelir. Hızlı elektronlar hedef metale çarptıklarında, yavaşlatılırlar ve bu sırada sürekli spektruma sahip x-ışınları yayarlar. Bu sürekli spektruma ilave

olarak; x-ışınları tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar. Hedef elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlar ve atomu uyarılmış hale getirir. K kabuğundaki boşluk L kabuğundan yada M kabuğundan gelen başka bir elektron tarafından doldurulabilir. Yüksek enerji seviyesinden daha düşük bir enerji seviyesine geçişlerin her biri için spektrumda ayrı bir keskin çizgi gözlenir. Bu keskin çizgiler, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için karakteristik çizgiler denir. Temel pikler L kabuğundan K'ya geçişler için  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$ , M kabuğundan K'ya geçişler için ise  $K_{\beta 1}$  ve  $K_{\beta 2}$ ' dir.



**Şekil 2.3.** Karakteristik x-ışınları

Genellikle şiddetli K çizgileri, x-ışını kırınımında kullanılır. X-ışını kırınımında istenmeyen x-ışınları yani  $K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler için bir filtre yada monokromatör kullanılır. Ama filtreler  $K_{\beta}$  radyasyonunu tamamen yok edemez, sadece çok büyük oranda seyreltirler. Monokromatör'de ise bir tek kristal bulunur.  $K_{\beta}$  çizgisindeki radyasyonun hemen hemen hepsi monokromatör kristali tarafından absorbe edilir. Monokromatör kristallerinden bazıları Grafit ve Silisyumdur.

### 2.2.1. X-ışınları Kırınımı ve Bragg Kanunu

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımından sorumlu kristal yapı ile

ilgili bilgiler elde edilir. Bu bilgiler, kristal yapıya ait birim hücre parametreleri, atomların konumları, bağ uzunlukları gibi bilgilerdir. Kristal yapı tayininde kullanılan önemli ışın türleri genelde x-ışınlarıdır.

Bir x-ışını fotonunu enerjisi onun dalga boyuna  $E = hv = hc/\lambda$  eşitliği ile verilen Einstein bağlantısı ile bağlıdır. Burada;  $h = 6.62 \times 10^{-27}$  erg.sn büyüklüğüne sahip Planck sabiti,  $c$  ise ışık hızıdır. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip x-ışınları fotonları, 1 Å basamağında dalga boylarına sahip olduklarından, bu basamaktaki örgü sabitli kristallerin yapısının tayininde kullanılır.

Bir x-ışının demetinin kırınımına uğrama koşulu “Bragg Kanunu” ile verilir. Tek renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, x-ışının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığı anda meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur. (Omar, 1975)

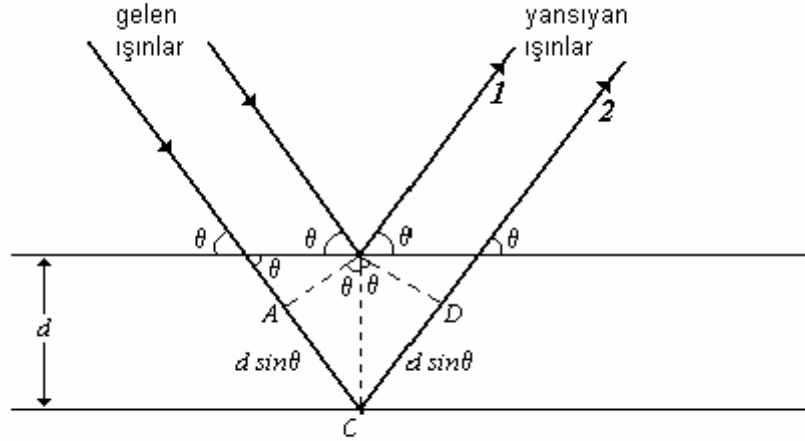
Farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı, kullanılan ışığın dalga boyu  $\lambda$ , atomik düzlemler arasındaki uzaklık  $d$ , yansıma açısı  $\theta$  olmak üzere Şekil 2.4’deki düzlemlere gelen ışınları dikkate aldığımızda 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = AC + CD = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

olarak elde edilir. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Bragg yasası elde edilir.



**Şekil 2.4.** Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması

Bragg yasası bağıntısından görülen  $n$  terimi yansımanın mertebesini gösterir ve yansıyan ışığın şiddeti  $n$  büyüdükçe azalır.  $\lambda$  bağımsız olarak belirlenebildiğinden ve  $\theta$  açısı yansıma deneyinden doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arası uzaklık  $d$ 'yi hesaplamak için Bragg eşitliği kullanılır.  $\sin \theta \leq 1$ 'den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılabilen x-ışınlarının dalga boyu  $\lambda \leq 2d$  ile sınırlıdır.

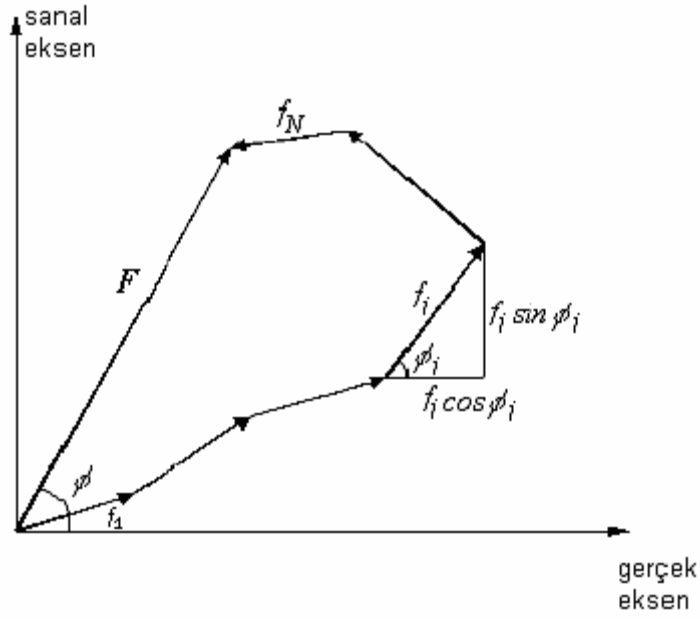
### 2.2.2. X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan atomların saçtığı dalgalardan oluşur. X-ışınlarının kesirsel koordinatları  $x_j$ ,  $y_j$  ve  $z_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, N$ ) olan  $N$  atomdan Bragg yansımasını gerçekleştirerek oluşturdukları dalgaların üst üste binmesi sonucunda elde edilen toplam dalga;

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_N e^{i\phi_N} \quad (2.4)$$

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.5)$$

olacaktır.



**Şekil 2.5.** Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi.

Şekil 2.5’de bu şeklin faz diyagramı görülmektedir. Vektörel faz diyagramında toplam dalga;

$$F = |F|e^{i\phi} \quad (2.6)$$

olur. Burada  $|F|$  dalganın genliği A ve B sırasıyla gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (2.8)$$

ve

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.9)$$

$\phi$  faz açısı olup,

$$\tan \phi = B/A \quad (2.10)$$

ya eşit olur.

Bragg yansımasına uğrayan  $x_j$ ,  $y_j$  ve  $z_j$  kesirsel koordinatlara sahip olan j. atomun saçmış olduğu dalgaların toplam yol farkı  $\delta_j$  ile gösterilecek olursa;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir. (Ladd & Palmer, 1985).

Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = (2\pi/\lambda)\delta_j \quad (2.12)$$

yada,

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

şeklinde ifade edilir. Buna göre yapı faktörü;

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

bağıntısı ile gösterilir.

Yapı faktörü, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Bu ifadedeki  $f_j$  ise atomik saçılma faktörüdür ve birim hücredeki j. atomun saçılma gücüdür. Bu faktör atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve x-ışının dalga boyuna bağlıdır.

N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her biri ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur.  $\rho(x,y,z)$ , x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir  $dV$  hacmindeki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x,y,z)dV \quad (2.15)$$

olarak alınır. Bu elektron yoğunluğu üzerinden saçılan net dalga, üstel formda,

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (2.16)$$

olur. birim hücre içindeki bütün  $dV$  hacim elemanları üzerinden toplam alındığında, yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden,

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (2.17)$$

elde edilir(Stout ve Jensen, 1989).

### 2.3. Bragg Yansıma Şiddetleri

X-ışını kırınımı ile yapı analizinde çok sayıdaki Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri bir çok parametreyi içerir. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, kristalin fiziksel ve kimyasal

özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır.

Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında  $I(hkl) \approx |F(hkl)|^2$  biçiminde bir doğru orantı söz konusudur. Bazı geometrik ve fiziksel düzenlemelerle bu orantı,

$$I(hkl) = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot |F(hkl)|^2 \quad (2.18)$$

biçiminde eşitliğe dönüştürülür. Burada L geometrik düzeltme faktörü; A, P, T, K ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

### 2. 3. 1. Lorentz Faktörü

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme faktörüdür. Bragg yasasına göre, kırınım deneylerinde kullanılan bir x-ışını için her bir düzlemin yansıma açısı farklı olacaktır. Bu deneylerde kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemlerden saçılan x-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Kristal, gelen ve yansıyan ışınların oluşturduğu düzleme dik bir eksen etrafında dönerken açısal hızı sabit olduğundan, farklı düzlemlerin (ters örgü noktalarının) yansıma koşullarını sağladığı, yani, yansıma kürelerinde oldukları süre farklıdır. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürede kalması, saçılan x-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu sebeple ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak, Lorentz düzeltmesi uygulanmalıdır. Difraktometre ile yapılan x-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.19)$$

olarak tanımlanır (Azaroff, 1968).

### 2. 3. 2. Kutuplanma Faktörü

X-ışınları tüpünden kristale gelen demet kutuplanmamış elektromanyetik dalgadır. Fakat kristalden yansıyan x-ışınları kutuplanmıştır. Bu durum Bragg yansıma şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek için Bragg yansıma şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Kutuplanma faktörü, kullanılan kırınım deneyinden bağımsız olup sadece  $2\theta$  yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanma için düzeltme terim;

$$P = \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.20)$$

bağıntısı ile verilir.

### 2. 3. 3. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü, kristali oluşturan atomların sıcaklık nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yapmalarından dolayı sürekli dikkate alınması gerekir. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir. İzotropik termal titreşimlerde atomik saçılma faktörü;

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.21)$$

şeklinde olup B sıcaklık faktörü;

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır. Burada u; atomların denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir.

### 2.3.4. Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağlı yansıma şiddeti ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Buna göre;

$$|F_c(hkl)|^2 = K|F_o(hkl)|^2 \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,

$F_c$  : hesaplanan skala faktörü

$F_o$  : gözlenen skala faktörü' dür.

### 2.3.5. Soğurma Faktörü

Kristale gelen x-ışınlarının bir kısmı atomlar tarafından soğurulurken diğer kısmı hiçbir etkileşmeye girmeden kristalden çıkarlar. Bu soğurma miktarı, kristalin kalınlığı  $t$  ve kristalin bir karakteristiği olan çizgisel soğurma katsayısına bağlı olarak;

$$I = I_o \exp(-\mu t) \quad (2.24)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $I_o$ , kristale gelen ışın,  $I$  ise geçen ışın şiddetleridir. Çizgisel soğurma katsayısı olan  $\mu$ , molekül içersindeki atomların kütle soğurma katsayılarına, kristal içersindeki her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdelere ve kristal yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir.

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n (\mu / \rho)_n \quad (2.25)$$

Bu bağıntıda;

$\rho_x$  : kristalin yoğunluğu

$P$  : her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi

$(\mu/\rho)$  : atomların kütle soğurma katsayısı

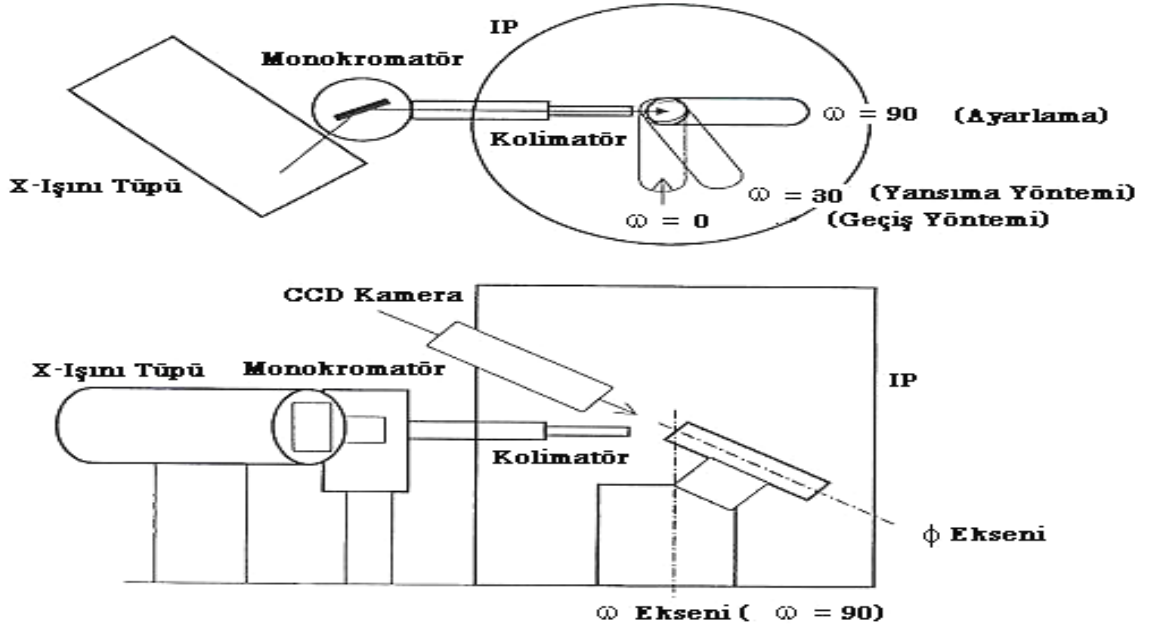
olarak ifade edilirler. Kristalin kalınlığı azaldıkça soğurma azalmaktadır. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı bilindiğinde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıkta bir maddenin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. Bu durumda en uygun kalınlık  $t = 2/\mu$  olacaktır.

### 3. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ

X-ışınları kullanarak kristale ait kırınım verilerini toplamak için çeşitli difraktometreler kullanılır (Enraf-Noius Turbo CAD-4, Bruker SMART 1000 CCD, Rigaku AFC-7S, STOE IPDS II). Bu difraktometrelerin farkları kullanılan parçaların hassasiyetleri ve teknolojileridir. Bunun dışında x-ışını kırınım difraktometreleri genel olarak; x-ışını kaynağı, gonyometre ve x-ışını dedektörlerinden oluşur. Biz burada STOE IPDS II difraktometresinden bahsedeceğiz.

#### 3.1. İki Eksenli Gonyometre

Gonyometre, verinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan, kristalin değişik açılarda dönebilmesini sağlamak amacıyla difraktometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometreyi kullanırız(Şekil 3.1). Bu sistem şekilde görüldüğü gibidir. Bu sistemler çemberler  $\phi$  ve  $\omega$  dönme eksenlerine sahip olmakla, kristal düşey  $\omega$  eksen etrafında  $0^\circ$  den  $180^\circ$  ye kadar dönebilir.  $\phi$  çemberi  $\omega$  çemberi üzerine onunla  $45^\circ$  eğimli olacak şekilde vidalanmış olup,  $\phi$  çemberi  $0^\circ$  den  $360^\circ$  ye kadar dönebilir.



Şekil 3.1. İki eksenli gonyometre

### 3.2. Alan Dedektörleri

Alan dedektörleri, protein ve diğer makro molekül kristallerden veri toplamak için kullanılan difraktometrelerde yaygın bir şekilde bulunurlar. Alan dedektörleri geniş bir yüzeye sahiptir. Kristal küçük açılarla dönerken, farklı pozisyonlarda dedektöre gelen kırınımına uğramış foton sayısını ve şiddetini ölçebilir. Alan dedektörü çeşitlerini beş başlık altında toplayabiliriz:

- X-ışınları Filmleri
- Televizyon Dedektörler
- CCD (Charged Coupled Device) Dedektörü
- Multiwire (Çok Telli) Orantılı Sayaçlar
- Image Plates (Görüntü Plakaları)

#### 3.2.1. Image Plate (Görüntü Tabakası)

STOE IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffractometer System) tek kristal difraktometresini diğer difraktometrelerden ayıran en önemli özelliği dedektör olarak görüntü plakasının (imaging plate) kullanımıyla 2-3 dakika gibi kısa bir zaman diliminde yüzlerce hkl şiddet verisinin toplanmasına imkan vermesidir. Bu difraktometre ile  $\text{MoK}_\alpha$  x-ışınının kullanılması durumunda küçük moleküllü kristal yapılarla çalışılabilindiği gibi  $\text{CuK}_\alpha$  x-ışını kullanılarak büyük moleküllü kristal yapılarla da çalışılabilir.

Kristal üzerine x-ışını düşürüldüğünde, oluşacak yansımaların bu tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Burada kullanılan fosfor;  $\text{Eu}^{+2}$  iyonu katkılanırılmış  $\text{BaFBr}$ 'dir. Burada kullanılan  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{+2}$  kristali tetragonal bir yapıya sahip iyonik bir kristaldir. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay “optik uyarımlı ışıldama” dır.

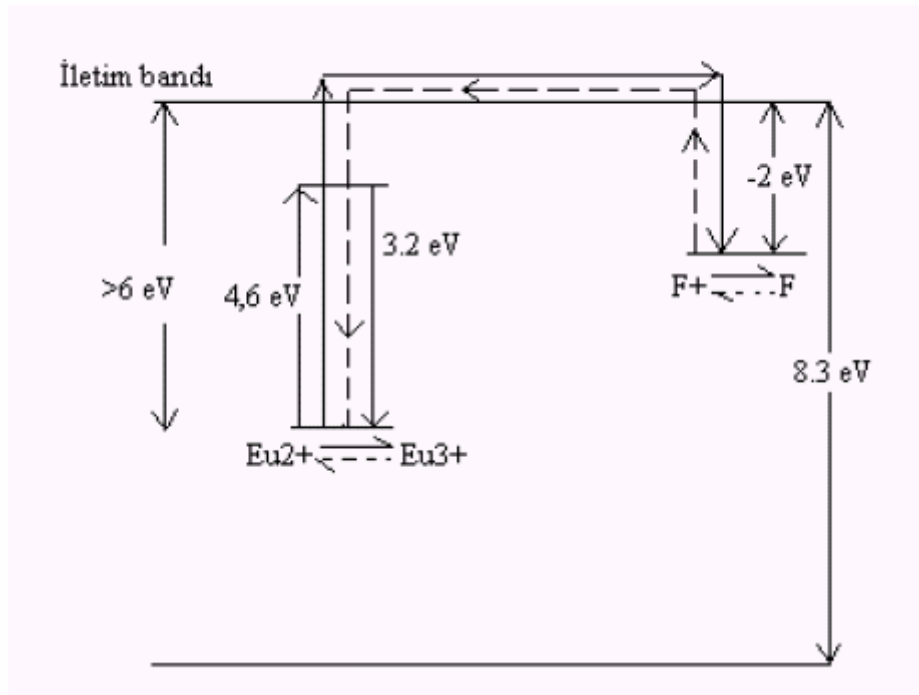
“Optik uyarımlı ışıldama” mekanizması Şekil 3.2'deki enerji seviye diyagramı ile açıklanabilir. Fosfor x-ışınına maruz kaldığında, soğurulan x-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar. X-ışını ile aydınlatılmasıyla  $\text{Eu}^{+2}$  iyonları iletkenlik bandına elektron salar ve  $\text{Eu}^{+3}$  iyonlarına dönüşür. İletkenlik bandında  $10^{-8}$  saniye gibi kısa bir süre kalabilen elektronlar, yarı kararsız durumun F merkezleri tarafından tutulur. F merkezleri; yani renk merkezleri, elektronların halojen iyonun boş örgüsüne

sıkışmasıyla oluşur. Şu ana kadar olan işlemler görüntü tabakasında görüntülerin oluşması içindir.

Tabakadaki görüntüler He-Ne lazeriyle okunur. Görüntü tabakası kendi ekseninde etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağıya doğru bir hareketle tabakadaki bütün görüntüleri okur ve bunları bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderir. Burada da veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. Görüntü tabakası görünür ışıkla aydınlatıldığında F merkezindeki elektronlar tekrar iletkenlik bandına çıkar ve burada  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarına dönüşürler.  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde bir ışıltama meydana gelir. Bu olaya “Optik uyarımlı ışıltama” denir.

Şekil 3.2’ de görüldüğü gibi düz çizgiler uyarılma işlemini, kesikli çizgiler “optik uyarımlı ışıltama” işlemini göstermektedir. Tablo 3.1’de görüntü plakasının özellikleri görülmektedir.



Şekil 3.2. Optik Uyarılma Mekanizması

**Tablo 3.1.** Görüntü Tabakasının Özellikleri

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| Kristal-IP uzaklığı      | 40 mm ile 200 mm |
| Max $2\theta$            | $77^\circ$       |
| Görüntü Okuma Zamanı     | 200 saniye       |
| Çapı                     | 370 mm           |
| Piksel Sayısı            | 1,1 milyon       |
| Görüntü Datası Büyüklüğü | 2,2 MB           |
| Görüntünün Ömrü          | 10 saat          |
| Doğrusal Dinamik Aralık  | $1 : 10^5$       |

Doğrusal dinamik aralık olarak bahsedilen olgu ise dedektörlerin x-ışınlarına olan hassaslığının bir ölçüsüdür. Yani, üzerine düşürülen x-ışını şiddetinin ne kadarını yansıtabildiğini gösterir. Dedektörlerden doğru verileri toplayabilmemiz için üzerine düşürülen ışığın şiddetiyle orantılı olarak kararmalıdır. Bu değer fotoğraf filminde  $10^2$  iken, görüntü tabakasında  $10^5$  civarındadır ( Jones C., Mulloy B., Sanderson M.R., 1996).

### 3.3. Kolimatör

X-ışını difraktometresiyle kristal yapı belirlemede ilk adım tek kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına takılmasıdır. Stoe IPDS II difraktometresiyle, tek kristal x-ışını kırınımında kullanılan kolimatör kesiti 0.5 mm ve 0.8 mm' lik kolimatörlerdir. Genelde kullanılan kolimatör ise 0.5 mm' lik kolimatördür. X-ışını demeti bu kolimatör kesitinden geçerek tek kristal numunesine ulaşır ve kırınıma uğrar. X-ışınlarına maruz kalacak tek kristallerin seçimi çok önemlidir. Tek kristalin boyutlarına dikkat etmek gerekir. Kullanılan kolimatör kesitinden daha büyük tek kristal seçmemeli yada seçilecekse de seçilen tek kristalin boyutları kesilerek küçültülmelidir. İdeal bir kristal 0.2 mm ve 0.3 mm boyutlarında olmalıdır.

## 4. KRİSTAL YAPI TAYİNİ

### 4.1. Faz Sorunu

X-ışınları kırınım yöntemiyle kristal yapı analizi için, kristalin sahip olduğu atomların atomik konumlarının bir göstergesi olan elektron yoğunluğunun hesaplanması gerekir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptir, dolayısıyla kristaldeki bu üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması beklenir.

Fourier dönüşümleri, düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılır. Bu durumda elektron yoğunluklarını tanımlamada Fourier dönüşümleri kullanılır. Üç boyutlu elektron yoğunluğu, Fourier dönüşümleri cinsinden yazmak için;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (4.1)$$

Denk. 4.1' de yerine konulur ve integrali alınırsa,

$$\rho(x, y, z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (4.2)$$

denklemini elde edilir (Stout ve Jensen, 1989).

Bu durumda görüleceği gibi,  $\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğu ile,  $F_{hkl}$  yapı faktörü birbirlerinin Fourier dönüşümleridir. Bunu şu şekilde ifade edersek,

$$\rho(x, y, z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (4.3)$$

olarak yazılır.

Denk. 4.3 bağıntısında kırınım desenlerinin simetri merkezli olma özelliğini ifade eden Fridel yasası ve Fourier dönüşümünde, Fourier katsayılarının işaretleri göz önüne alınmıştır. Bu ifadeye göre  $\rho$  elektron yoğunluğu;  $|F_{hkl}|$  genlikli,  $h, k, l$  ile belirlenen dalga boyuna sahip,  $\phi_{hkl}$  fazları ile belirlenen ve orjinde maksimum değere ulaşan kosinus formülü, düzlemsel dalgaların üst üste binmesiyle oluşmuştur.

$\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğunu Fourier toplamları ile ifade edebilmek için,  $|F_{hkl}|$  ve  $\phi_{hkl}$  değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Fakat x-ışınları kırınım deneylerinde deneysel olarak elde edilen veriler,  $I_{hkl}$  dolayısıyla  $|F_{hkl}|^2$  değerleridir. Bu durumda Denk. 4.3 ifadesinden elektron yoğunluğu değerinin hesaplanabilmesi ve elektron yoğunluğu haritalarının elde edilebilmesi için,  $\phi_{hkl}$  faz bilgisi eksik kalmaktadır. Bu

durum “Faz Sorunu” olarak bilinir. Bu durumun çözülebilmesi için Direkt yöntemler ve Patterson yöntemi olarak iki temel yöntem bulunmaktadır.

#### 4.2. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$  sırasıyla  $(x)$  ve  $(x+u)$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki  $\rho$  değerinin de küçük olması durumunda  $P(u)$ ’nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olabilmesi her iki  $\rho$  değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları  $F(hkl)$  yerine  $|F(hkl)|^2$  olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı  $\phi$ ’nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda  $\rho(x, y, z)$  ve  $\rho(x+u, y+v, z+w)$  sırasıyla  $(x, y, z)$  ve  $(x+u, y+v, z+w)$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda Denk. 4.4’ün birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.5)$$

$u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$  olmak üzere, Patterson uzayında  $(u, v, w)$  noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde  $(x_1, y_1, z_1)$  ve  $(x_2, y_2, z_2)$  noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede  $N$  tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde  $N^2$  tane vektör elde edilir. Patterson uzayında,  $n$  tane atomun kendi üzerine çizilen  $N$  tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde büyük

bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede  $N^2$ - N tane Patterson tepesi mevcuttur ( Stout & Jensen, 1989).

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri kendilerini açık bir şekilde gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (4.6)$$

şeklinde bir orantı bulunur ( Stout & Jensen, 1989).

#### 4.3. Direkt Yöntemler

Direkt metotlar, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen verilerden doğrudan yapı faktörlerinin  $\phi_{hkl}$  fazını bulmaya çalışan metotlardır. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonun şu iki önemli özelliği dikkate alınır (Giacovazzo v.d., 1992).

- a) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ( $\rho \geq 0$  ),
- b) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Faz bilgisini veren ilk bağıntı, 1948 yılında Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasındaki basit eşitsizliklerdir. 1950 yılında Karle ve Hauptman elektron yoğunluğu fonksiyonunun negatif olamayacağı gerçeğinden giderek, determinant şeklinde eşitsizlik setini oluşturdular.

1952 yılında Sayre, hemen hemen özdeş atomlu ve çok iyi çözülmüş bir yapıyı göz önüne alarak,  $\rho(\mathbf{r})$  ve  $\rho^2(\mathbf{r})$  fonksiyonlarının benzer olduğunu ve maksimumlarının aynı konumda olduğunu göstererek, yapı faktörleri arasında geçerli olan “Sayre Denklemi” ni ortaya koydu(Giacovazzo v.d., 1992).

1985 yılında fizikçi Karle ve matematikçi Hauptman, direkt yöntemlerin geliştirilmesine katkılarından dolayı kimya dalında Nobel ödülü almışlardır.

#### 4.3.1. Birimsel (U) ve Normalize(E) Yapı Faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve  $Z=F(000)$  atom numarasına eşit olur. böylece saçılan hiçbir dalganın genliği  $Z$ 'den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (4.7)$$

şeklinde yazılabilir(Stout & Jensen, 1989). Direkt yöntemlerde  $F(hkl)$  yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan  $U(hkl)$  birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (4.8)$$

şeklindedir. Denk. 4.8 denkleminde faydalananarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (4.9)$$

şartını sağladığı görülür.

Eğer  $n_j$  (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (4.10)$$

alınırsa  $U_h$  ( $h=hkl$ ) birimsel yapı faktörü,  $F_h$  yapı faktörüne benzer olarak;

$$U_h = \sum n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Birimsel saçılma faktörü  $n_j$  ;

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (4.12)$$

şartını sağlar.

Direkt yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi de normalize yapı faktörüdür. Normalize yapı faktörü  $E_h$ , yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek,  $\theta$ ' ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar.

$$|E_h| = \frac{|F_h|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (4.13)$$

$E_h$  yapı faktörü tüm  $\theta$  değerleri için;

$$\langle |E_h|^2 \rangle = 1 \quad (4.14)$$

özelliğine sahiptir. Denk. 4.13 denklemindeki  $\varepsilon$ , uzay grubu sönümlerine bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. Bütün nokta grupları için verilen bu değerler, Iwosaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımıyla belirlenebilir (Iwosaki & Ito, 1977).

Simetri merkezli kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı simetri merkezli olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu yüzden kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı,  $E$  değerinin dağılımı incelenerek de anlaşılabilir.

Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_i(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right) \quad (4.15)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise;

$$P_i(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (4.16)$$

şeklinde verilmelidir.

#### 4.3.2. Karle – Hauptman Eşitsizlikleri

Harker ve Kasper 1948 yılında yapı çarpanları arasında eşitsizlik ilişkileri olduğunu ve bu ilişkilerden yapı çarpanlarının faz bilgilerinin türetilbileceğini göstermişlerdir. Harker ve Kasper’ dan sonra, 1950 yılında Karle ve Hauptman, determinantal eşitsizlikler üzerine önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Karle ve Hauptman, elektron yoğunluğu fonksiyonun her yerde pozitif olması gerçeğinden yola çıkarak, kristal yapı faktörlerinin hermityen bir matris şeklinde gösterilebileceğini bulmuşlardır. Simetri merkezi olsun veya olmasın, her yapıyı temsil edebilecek olan  $n+1$ ’inci dereceden bu matrisin determinanı

$$\begin{vmatrix} F_0 & F_{-h_1} & F_{-h_2} & \dots & F_{-h_n} \\ F_{h_1} & F_0 & F_{h_1-h_2} & \dots & F_{h_1-h_n} \\ F_{h_2} & F_{h_2-h_1} & F_0 & \dots & F_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & \dots & \dots & F_0 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (4.17)$$

olacaktır. Bu eşitsizlikte, kolonlardaki yapı faktörleri birbirinden farklı olmalıdır. Bu determinantın değeri gerçektir. Kristal yapı faktörleri yerine, birimsel veya normalize

yapı faktörleri de kullanılabilir. Karle ve Hauptman eşitsizliklerinin Harker ve Kasper eşitsizliklerini de içinde barındıran genel bir ifade olduğu söylenir.

#### 4.3.3. Sayre Denklemi

Sayre, Cochran ve Zachariasen birbirinden bağımsız olarak geliştirdikleri yöntemlerle çok önemli ipuçları ortaya çıkardılar. bu çalışmalar arasında en önemli olanı Sayre'nin işaret bulma yöntemidir. Sayre; atomların tamamı özdeş ve birbirleri ile etkileşmedikleri durum için elektron yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$  ile elektron yoğunluğunun karesi  $\rho^2(\mathbf{r})$  arasındaki benzerlikten yola çıkarak; hem merkezi simetrik olan hem de merkezi simetrik olmayan yapılar için geçerli olan ve

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilen Sayre denklemini önerdi. Bu eşitlikten açıkça görüleceği gibi bir saçılma kendisinden başka saçılma terimlerine de bağlıdır. Bu denklemin her iki tarafı  $F_h$  ile çarpılırsa;

$$|F_h|^2 = \left( \frac{\theta_h}{V} \right) \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp[i(\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k})] \quad (4.19)$$

elde edilir.  $|F_h|$ 'nin büyük değerleri için denklem gerçek ve pozitif olacaktır.  $|F_h|$  ve  $|F_{h-k}|$  büyük değerlere sahipse;

$$\Phi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k} \cong 0 \quad (4.20)$$

olur. Merkezi simetrik yapılar için

$$S(-\mathbf{h})S(\mathbf{k})S(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \cong + \quad (4.21)$$

şekline dönüşür. Burada  $S(\mathbf{h})$   $\mathbf{h}$  yansımalarının işaretini temsil eder (Giacovazzo v.d., 1992).

Fazların genel tanımı  $2\pi(hx + ky + lz)$  olduğuna göre, x, y, z hücredeki bir atomun orijin olarak seçilen bir noktaya göre koordinatlardır. Fazlarda bu noktaya göre belirlenir. Faz probleminde karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orjinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orjinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Bununla birlikte hücre orjinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz

kombinasyonları vardır ve bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar. Ayrıca aynı simetri karakterlerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar(Stout & Jensen, 1989).

Sayre bağıntısı, Karle ve Hauptman tarafından determinantsal eşitsizliklerin hem simetri merkezi olan hem de simetri merkezi olmayan yapılara uygulanması ile geliştirilmiştir. Simetri merkezi olmayan yapıların fazları için Denk. 4.18’de verilen Sayre bağıntısı normalize yapı faktörleri cinsinden sanal ve gerçel kısımlara ayrılırsa;

$$|E_h| \sin \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (4.22)$$

$$|E_h| \cos \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (4.23)$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}]}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}]} \quad (4.24)$$

elde edilir.

Bu bağıntı, simetri merkezi olmayan yapılar için faz hesaplamada çok önemli olan “tanjant bağıntısıdır”.

#### 4.3.4. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için Denk. 4.2 eşitliği kullanılarak;

$$\rho_{\text{hes}}(x, y, z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{\text{hes}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.25)$$

Deneyisel elektron yoğunluğu ise

$$\rho_{\text{den}}(x, y, z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{\text{den}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne kadar yaklaşıldığını saptamak için, bu iki değer arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{\text{den}} - \rho_{\text{hes}}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{den}}(hkl) - F_{\text{hes}}(hkl)| \exp(-2\pi i(hx + ly + lz)) \quad (4.27)$$

olacaktır. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise  $\Delta\rho$ 'nın o konumlardaki değeri sıfırdır ve Fark Fourier haritasında şiddetli herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom, Fark Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Fark Fourier yöntemi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de artırılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

## 5. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Bir kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözüldükten sonra, yani atomik koordinatları kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra; atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyumu sağlaması amacı ile, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine arıtım işlemi denilmektedir. Arıtım işlemi ile; yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir. Yapı arıtımı işleminde “En Küçük Kareler Yöntemi” kullanılmaktadır.

### 5.1. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yönteminde; örnek yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{ölç}$  değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon olarak tanımlanır. Bu yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesi minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

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

fonksiyonun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığından, ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü  $w(hkl)$ , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak Denk. 5.1’ deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ \left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (5.2)$$

Arıtımı sonlandırmak için; arıtım sürecinden sonra yeni parametrelerle her arıtım sonunda istenilen sonuca ne ölçüde yaklaştığını anlamamıza yardımcı olan bazı kriterleri dikkate almamız gerekir.

## 5.2. Yapı Çözümünde Kriterler

Bir kristal yapı uygun model ile çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulurlar. Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır.

1. Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografi de R indisi olarak bilinen, “güvenirlilik faktörü” dür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin, arıtım sonucunda 0.06’ dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk (disorder gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (5.3)$$

2. Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise “ağırlıklı güvenirlilik faktörü” dür. Ağırlıklı güvenirlilik faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (5.4)$$

biçimindedir. Ağırlıklı güvenirlilik faktörü ile, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanması amaçlanır. w, ağırlık fonksiyonudur. w=1 için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlilik faktörü  $R_w$ , güvenirlilik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir.

3. Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter “uyum faktörü”dür. S ile gösterilen bu faktörün değeri arıtım sonunda

$$GooF = S = \left[ \frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{N - N_p} \right]^{1/2} \approx 1 \quad (5.8)$$

olmalıdır. Burada  $N$ , arıtmıda kullanılan yansıma sayısı,  $N_p$  ise arıtılan toplam parametre sayısını gösterir.  $S$  değerin 1 değerinden sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

4. Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde ( $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$  ten küçük) olması da arıtım işleminin başarılı sonuçlandığını ortaya koyan bir kriterdir.

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar; bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı sunar. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok atomlara, dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir.

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında  $0.01 \text{\AA}$  ve açılarda  $1^\circ$  den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçiminde çözüldüğünün göstergesidir. Bunlardan başka,

$$\Delta\rho_{\max} < 1 \text{ e}\text{\AA}^{-3} \quad , \quad \Delta\rho_{\min} > -1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$$

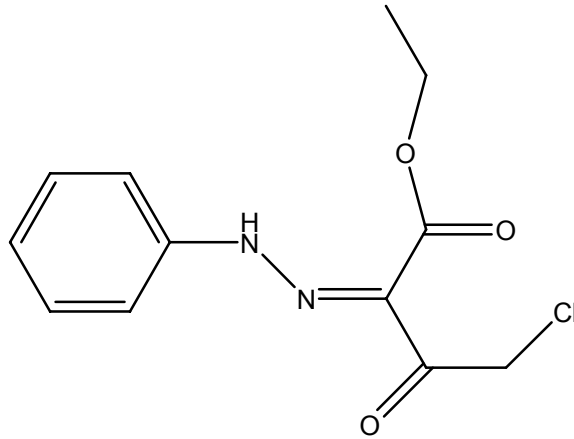
şartlarının sağlanıp sağlanmadığına bakılır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristali

#### 6.1.1. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “ (Z)- Etil 4-klor-3-okso-2-(2-fenilhidrazon)bütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.1.1. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli.

10 mmol anilin hidroklorik asit ilave edilmiş 50 ml suda tamamen çözüldü. Bu çözelti 0-5 °C aralığına kadar soğutuldu. 14 mmol NaNO<sub>2</sub> saf suda çözülerek 0-5 °C’ a soğutulduktan sonra ana çözeltiye damla damla ilave edilmek suretiyle karşılık gelen diazonyum tuzu çözeltisi oluşturuldu. Diazolamaya buz banyosunda 0-5 °C sıcaklık aralığı korunarak 30 dakika süreyle devam edildi. Ortamın pH’sı NaOH ilavesiyle 8-9 aralığına getirildi. 10mmol Etil-4- klorasetoasetat’ın etanolde hazırlanan çözeltisi yavaş yavaş benzendiazonyum klorür çözeltisine ilave edildi. Oluşan karışım 0-5 °C’de 60 dakika süreyle buz banyosunda karıştırıldı. Seyretilik HCl ilavesiyle karışımın pH’sı 5’e düşürüldü. Oluşan ürün glasiyel asetikasitte, katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi. Verim= %87, e.n = 89-91 °C.

#### 6.1.2. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak

7849 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2516 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1424 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Azot'a bağlı hidrojen dışındaki tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 2516 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1424 yansıma ve 167 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.035$  olarak elde edildi.

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.1.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.1.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.1.5, Tablo 6.1.6 ve Tablo 6.1.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3'de verilmiştir. Ayrıca  $\pi$  halka etkileşimi ve C(8) motif çizimleri de Şekil 6.1.4 ve Şekil 6.1.5'de verilmiştir.

**Tablo 6.1.1.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 268,69                                                          |
| Kristal sistemi                       | Monoklinik                                                      |
| Uzay grubu                            | P2 <sub>1</sub> /c                                              |
| Kristal boyutları                     | 0.52x0.42x0.13 mm                                               |
| a                                     | 5.6856(8)Å                                                      |
| b                                     | 10.9674(10)Å                                                    |
| c                                     | 20.704(3)Å                                                      |
| β                                     | 92.306(12)°                                                     |
| Birim hücre hacmi                     | 1290.0(3)Å <sup>3</sup>                                         |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 4                                                               |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.384 (Mg m <sup>-3</sup> )                                     |
| F <sub>000</sub>                      | 560                                                             |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.30 mm <sup>-1</sup>                                           |
| Kristal rengi ve biçimi               | Sarı, tabaka                                                    |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                           |
| Monokromatör                          | Grafit                                                          |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                    |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                      |
| R <sub>int</sub>                      | 0.038                                                           |
| h, k, l aralığı                       | -6→7, -13→13, -24→25                                            |
| Mak. ve min. geçirgenlik              | 0.962 ve 0.860                                                  |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97, SHELXL-97                                            |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                 |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                           |
| Parametre sayısı                      | 167                                                             |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 7849 ve 1424, I>2σ(I)                                           |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.035, 0.0902                                                   |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 0.82                                                            |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                           |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.17 ve -0.17 e Å <sup>-3</sup>                                 |

**Tablo 6.1.2.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x           | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.0174(3)   | 0.72494(17) | 0.65632(9)  | 0.0512(4)                         |
| C2   | -0.0252(3)  | 0.67855(18) | 0.59470(9)  | 0.0611(5)                         |
| C3   | -0.2157(4)  | 0.7187(2)   | 0.55814(10) | 0.0676(6)                         |
| C4   | -0.3653(4)  | 0.80462(19) | 0.58154(10) | 0.0670(6)                         |
| C5   | -0.3220(4)  | 0.85150(19) | 0.64242(10) | 0.0658(5)                         |
| C6   | -0.1305(3)  | 0.81230(16) | 0.68019(9)  | 0.0570(5)                         |
| C7   | 0.5344(3)   | 0.55964(16) | 0.70680(9)  | 0.0512(4)                         |
| C8   | 0.6179(3)   | 0.61235(18) | 0.76931(9)  | 0.0532(4)                         |
| C9   | 0.9217(4)   | 0.6245(2)   | 0.85134(9)  | 0.0675(5)                         |
| C10  | 0.8285(4)   | 0.5680(2)   | 0.91027(10) | 0.0849(7)                         |
| C11  | 0.6597(4)   | 0.46411(16) | 0.67139(9)  | 0.0538(4)                         |
| C12  | 0.5435(4)   | 0.42834(19) | 0.60645(9)  | 0.0644(5)                         |
| Cl1  | 0.73347(12) | 0.34221(6)  | 0.55934(3)  | 0.0957(3)                         |
| N1   | 0.2109(3)   | 0.68571(15) | 0.69546(8)  | 0.0548(4)                         |
| N2   | 0.3444(3)   | 0.59871(14) | 0.67505(7)  | 0.0517(4)                         |
| O1   | 0.5090(2)   | 0.69194(14) | 0.79586(6)  | 0.0712(4)                         |
| O2   | 0.8199(2)   | 0.56811(12) | 0.79256(6)  | 0.0629(4)                         |
| O3   | 0.8393(3)   | 0.41558(13) | 0.69109(7)  | 0.0751(4)                         |

**Tablo 6.1.3.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x        | y        | z          | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|----------|----------|------------|------------------------------------|
| H2   | 0.0752   | 0.6204   | 0.5782     | 0.073                              |
| H3   | -0.2440  | 0.6873   | 0.5168     | 0.081                              |
| H4   | -0.4949  | 0.8309   | 0.5565     | 0.080                              |
| H5   | -0.4225  | 0.9102   | 0.6584     | 0.079                              |
| H6   | -0.1018  | 0.8445   | 0.7213     | 0.068                              |
| H9A  | 0.8858   | 0.7110   | 0.8510     | 0.081                              |
| H9B  | 1.0915   | 0.6155   | 0.8521     | 0.081                              |
| H10A | 0.8978   | 0.6071   | 0.9479     | 0.127                              |
| H10B | 0.8669   | 0.4828   | 0.9111     | 0.127                              |
| H10C | 0.6607   | 0.5777   | 0.9098     | 0.127                              |
| H12A | 0.4966   | 0.5015   | 0.5830     | 0.077                              |
| H12B | 0.4028   | 0.3812   | 0.6138     | 0.077                              |
| H1   | 0.241(4) | 0.715(2) | 0.7320(11) | 0.081(8)                           |

**Tablo 6.1.4.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)      | U(1,3)      | U(1,2)      |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C1   | 0.0448(10) | 0.0579(11) | 0.0508(10) | -0.0048(9)  | 0.0004(8)   | 0.0050(9)   |
| C2   | 0.0576(12) | 0.0749(13) | 0.0510(11) | 0.0070(10)  | 0.0028(9)   | -0.0015(10) |
| C3   | 0.0694(14) | 0.0818(14) | 0.0511(11) | 0.0071(11)  | -0.0052(10) | -0.0006(10) |
| C4   | 0.0584(12) | 0.0760(14) | 0.0655(13) | 0.0072(11)  | -0.0118(10) | 0.0077(11)  |
| C5   | 0.0628(12) | 0.0607(12) | 0.0737(14) | 0.0084(10)  | -0.0008(11) | 0.0012(10)  |
| C6   | 0.0551(11) | 0.0598(11) | 0.0556(11) | -0.0028(9)  | -0.0031(9)  | -0.0034(9)  |
| C7   | 0.0489(11) | 0.0558(10) | 0.0487(10) | -0.0034(9)  | -0.0017(8)  | 0.0047(8)   |
| C8   | 0.0484(11) | 0.0610(11) | 0.0500(11) | -0.0038(10) | 0.0011(9)   | 0.0021(9)   |

**Tablo 6.1.4'** ün devamı

|     |            |            |            |              |             |             |
|-----|------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| C9  | 0.0628(12) | 0.0764(13) | 0.0622(12) | -0.0050(11)  | -0.0126(10) | -0.0099(11) |
| C10 | 0.1010(17) | 0.0989(17) | 0.0543(13) | - 0.0119(14) | -0.0025(12) | -0.0100(12) |
| C11 | 0.0603(12) | 0.0510(10) | 0.0497(10) | 0.0009(9)    | -0.0046(9)  | 0.0037(8)   |
| C12 | 0.0713(13) | 0.0652(12) | 0.0557(11) | 0.0086(10)   | -0.0081(10) | -0.0044(9)  |
| Cl1 | 0.1100(5)  | 0.1103(5)  | 0.0657(4)  | 0.0388(4)    | -0.0112(3)  | -0.0241(3)  |
| N1  | 0.0474(9)  | 0.0662(10) | 0.0505(9)  | 0.0002(8)    | -0.0004(7)  | -0.0014(8)  |
| N2  | 0.0487(9)  | 0.0553(9)  | 0.0511(9)  | -0.0031(8)   | 0.0017(7)   | 0.0041(7)   |
| O1  | 0.0629(9)  | 0.0918(10) | 0.0581(8)  | 0.0152(8)    | -0.0060(7)  | -0.0165(7)  |
| O2  | 0.0596(8)  | 0.0716(8)  | 0.0563(8)  | 0.0046(7)    | -0.0128(6)  | -0.0081(7)  |
| O3  | 0.0826(10) | 0.0731(9)  | 0.0678(9)  | 0.0233(8)    | -0.0205(8)  | -0.0111(7)  |

**Tablo 6.1.5.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C1- C6    | 1.379(2) | C1-C2     | 1.386(3) |
| C1- N1    | 1.407(2) | C2- C3    | 1.369(3) |
| C2- H2    | 0.93     | C3- C4    | 1.371(3) |
| C3- H3    | 0.93     | C4- C5    | 1.374(3) |
| C4- H4    | 0.93     | C5- C6    | 1.383(3) |
| C5- H5    | 0.93     | C6- H6    | 0.93     |
| C7- N2    | 1.314(2) | C7- C11   | 1.478(3) |
| C7- C8    | 1.478(2) | C8- O1    | 1.214(2) |
| C8- O2    | 1.320(2) | C9- O2    | 1.463(2) |
| C9- C10   | 1.485(3) | C9- H9A   | 0.97     |
| C9- H9B   | 0.97     | C10- H10A | 0.96     |
| C10- H10B | 0.96     | C10- H10C | 0.96     |
| C11- O3   | 1.208(2) | C11- C12  | 1.525(3) |
| C12- Cl1  | 1.759(2) | C12- H12A | 0.97     |
| C12- H12B | 0.97     | N1- N2    | 1.300(2) |
| N1- H1    | 0.83(2)  |           |          |

**Tablo 6.1.6.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ açıları (°).

|                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| C6- C1- C2      | 119.90(18) | C6- C1- N1      | 118.7(2)   |
| C2- C1- N1      | 121.4(2)   | C3- C2- C1      | 119.72(18) |
| C3- C2- H2      | 120.1      | C1- C2- H2      | 120.1      |
| C2- C3- C4      | 120.95(19) | C2- C3- H3      | 119.5      |
| C4- C3- H3      | 119.5      | C3- C4- C5      | 119.4(2)   |
| C3- C4- H4      | 120.3      | C5- C4- H4      | 120.3      |
| C4- C5- C6      | 120.68(19) | C4- C5- H5      | 119.7      |
| C6- C5- H5      | 119.7      | C1- C6- C5      | 119.37(19) |
| C1- C6- H6      | 120.3      | C5- C6- H6      | 120.3      |
| N2- C7- C11     | 112.7(2)   | N2- C7- C8      | 122.6(2)   |
| C11- C7- C8     | 124.6(2)   | O1- C8- O2      | 123.4(2)   |
| O1- C8- C7      | 121.7(2)   | O2- C8- C7      | 114.83(17) |
| O2- C9- C10     | 111.38(17) | O2- C9- H9A     | 109.4      |
| C10- C9- H9A    | 109.4      | O2- C9- H9B     | 109.4      |
| C10- C9- H9B    | 109.4      | H9A- C9- H9B    | 108.0      |
| C9- C10- H10A   | 109.5      | C9- C10- H10B   | 109.5      |
| H10A- C10- H10B | 109.5      | C9- C10- H10C   | 109.5      |
| H10A- C10- H10C | 109.5      | H10B- C10- H10C | 109.5      |
| O3- C11- C7     | 124.2(2)   | O3- C11- C12    | 120.96(17) |
| C7- C11- C12    | 114.79(17) | C11- C12- Cl1   | 111.90(10) |
| C11- C12- H12A  | 109.2      | Cl1- C12- H12A  | 109.2      |
| C11- C12- H12B  | 109.2      | Cl1- C12- H12B  | 109.2      |
| H12A- C12- H12B | 107.9      | N2- N1- C1      | 119.4(2)   |
| N2- N1- H1      | 118.4(16)  | C1- N1- H1      | 122.3(16)  |
| N1- N2- C7      | 123.8(2)   | C8- O2- C9      | 117.21(15) |

**Tablo 6.1.7.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün torsiyon açıları (°).

|                |         |                |            |
|----------------|---------|----------------|------------|
| C6- C1- C2- C3 | -0.8(3) | N1- C1- C2- C3 | 179.82(17) |
| C1- C2- C3- C4 | 0.1(3)  | C2- C3- C4- C5 | 0.5(3)     |
| C3- C4- C5- C6 | -0.4(3) | C2- C1- C6- C5 | 0.8(3)     |

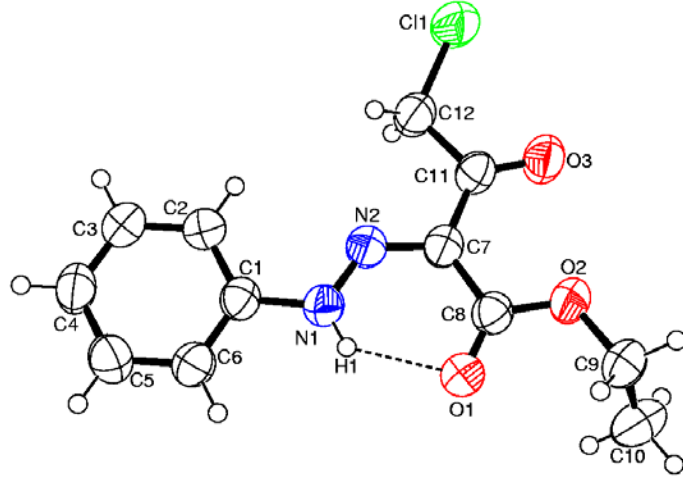
**Tablo 6.1.7'** nin devamı

|                   |             |                   |             |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| N1- C1- C6- C5    | -179.77(17) | C4- C5- C6- C1    | -0.2(3)     |
| N2- C7- C8- O1    | 2.9(3)      | C11- C7- C8- O1   | 179.03(16)  |
| N2- C7- C8- O2    | -175.68(15) | C11- C7- C8- O2   | 0.4(3)      |
| N2- C7- C11- O3   | 179.46(18)  | C8-C7- C11- O3    | 3.0(3)      |
| N2- C7- C11- C12  | -1.0(2)     | C8- C7- C11- C12  | -177.49(16) |
| O3- C11- C12- C11 | -14.3(2)    | C7- C11- C12- C11 | 166.23(13)  |
| C6- C1- N1- N2    | 176.26(15)  | C2- C1- N1- N2    | -4.3(3)     |
| C1- N1- N2- C7    | 176.93(16)  | C11- C7- N2- N1   | -177.27(14) |
| C8- C7- N2- N1    | -0.8(3)     | O1- C8- O2- C9    | -3.9(3)     |
| C7- C8- O2- C9    | 174.68(15)  | C10- C9- O2- C8   | 86.7(2)     |

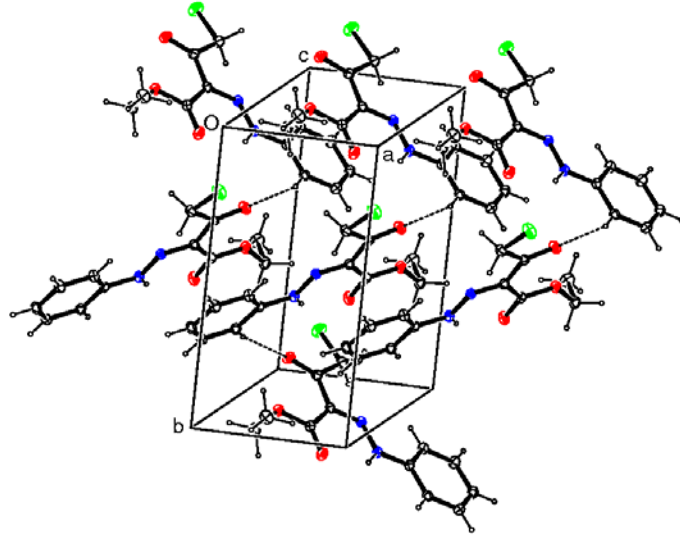
**Tablo 6.1.8.** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinde hidrojen bağları ve  $\pi$  halka etkileşimi (Å, °).

| D-H ... A                    | D-H     | H ... A | D ... A  | D-H ... A |
|------------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| C6-H6...O3 <sup>i</sup>      | 0.93    | 2.43    | 3.282(3) | 152       |
| N1- H1...O1                  | 0.83(2) | 1.99(2) | 2.630(2) | 133(2)    |
| C10-H10B...Cg1 <sup>ii</sup> | 0.96    | 3.0353  | 3.917(2) | 153.40    |

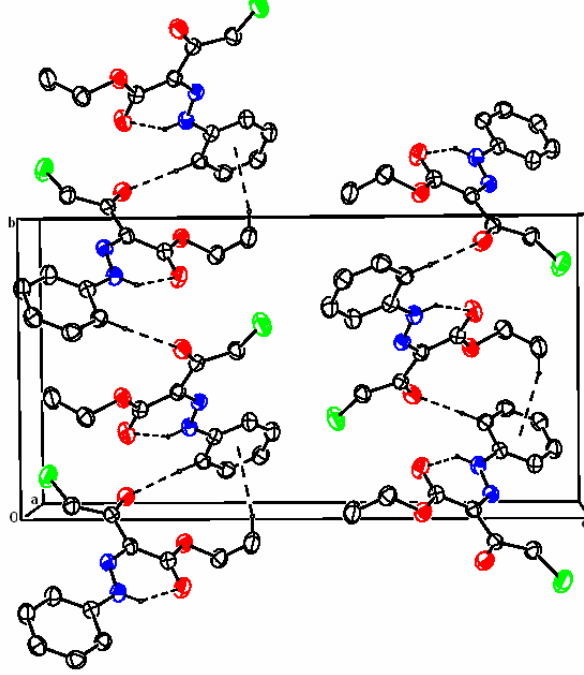
Simetri kodu: (i)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1, y+1, z$ ; Cg(1)=C1-C6 halkası.



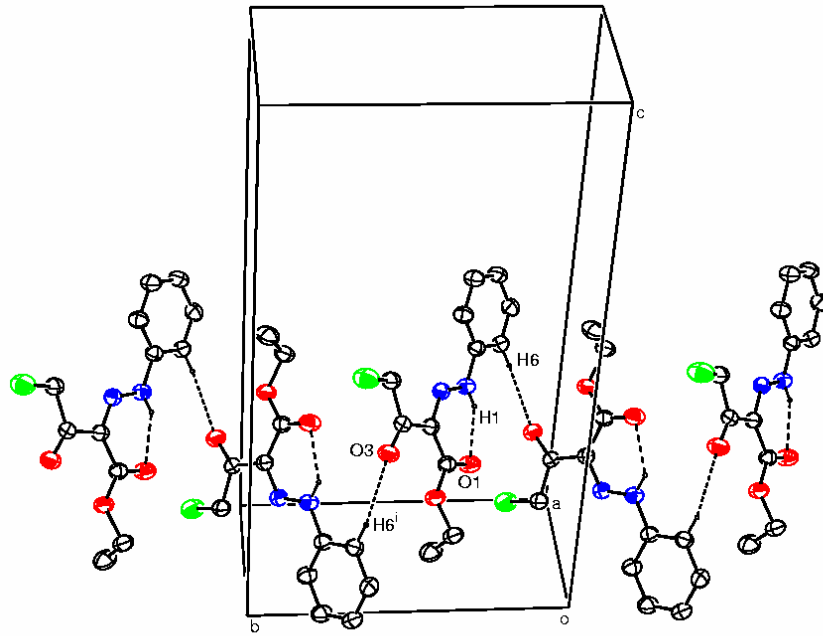
**Şekil 6.1.2.**  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.1.3.**  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.1.4.**  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını ve  $\pi$ -halka etkileşimlerini göstermektedir.

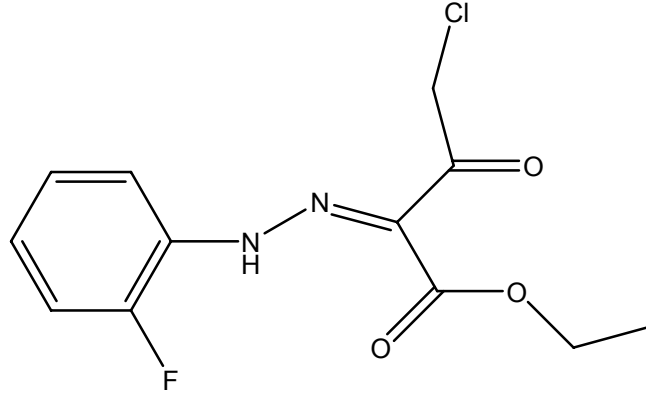


**Şekil 6.1.5.**  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. C(8) zinciri görülmektedir.

## 6.2. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristali

### 6.2.1. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “(E)- Etil 4-klor-3-okso-[2-(2-florofenil)-hidrazon]bütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.2.1. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli.

Bölüm 6.1.1.’de verilen yöntemde o-floranilin ve Etil-4- klorasetoasetatın başlangıç maddesi olarak kullanımı ile oluşan ürün glasiyel asetik asitteki çözeltisinin oda sıcaklığında buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi. Verim= %93, e.n = 140-141 °C.

### 6.2.2. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak, 2.2°-27.9° aralığında 11451 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3155 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1687 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick -1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen

atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapıda bulunan tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 3155 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1687 yansıma ve 173 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.036$  olarak elde edildi.

$C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.2.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.2.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.3’de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.2.5, Tablo 6.2.6 ve Tablo 6.2.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.2.2 ve Şekil 6.2.3’de verilmiştir.

**Tablo 6.2.1.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                  |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClFN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 268.69                                                           |
| Kristal sistemi                       | Triklinik                                                        |
| Uzay grubu                            | P -1                                                             |
| Kristal boyutları                     | 0.42x0.25x0.15 mm                                                |
| a                                     | 4.3633(5)Å                                                       |
| b                                     | 9.2982(11)Å                                                      |
| c                                     | 16.7339(17)Å                                                     |
| $\alpha$                              | 94.781(9)°                                                       |
| $\beta$                               | 93.394(9)°                                                       |
| $\gamma$                              | 100.822(9)°                                                      |
| Birim hücre hacmi                     | 662.57(13)Å <sup>3</sup>                                         |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 2                                                                |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.437 (Mg m <sup>-3</sup> )                                      |
| F <sub>000</sub>                      | 296                                                              |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.31 mm <sup>-1</sup>                                            |
| Kristal rengi ve biçimi               | Kırmızı, çubuk                                                   |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                            |
| Monokromatör                          | Grafit                                                           |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                     |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                       |
| R <sub>int</sub>                      | 0.051                                                            |
| h, k, l aralığı                       | -5→5, -12→12, -21→22                                             |
| Mak. ve min. geçirgenlik              | 0.968 ve 0.924                                                   |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97 , SHELXL-97                                            |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                  |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                            |
| Parametre sayısı                      | 173                                                              |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 11451 ve 1687, I>2σ(I)                                           |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.036 , 0.099                                                    |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 0.83                                                             |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                            |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.16 ve -0.20 e Å <sup>-3</sup>                                  |

**Tablo 6.2.2.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x           | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.9942(4)   | 0.77992(17) | 0.26970(9)  | 0.0534(4)                         |
| C2   | 1.1367(4)   | 0.88880(19) | 0.22505(10) | 0.0657(5)                         |
| C3   | 1.3823(5)   | 0.9965(2)   | 0.25614(14) | 0.0767(5)                         |
| C4   | 1.4902(5)   | 0.9971(2)   | 0.33439(13) | 0.0794(6)                         |
| C5   | 1.3530(4)   | 0.8907(2)   | 0.38040(12) | 0.0727(5)                         |
| C6   | 1.1057(4)   | 0.78239(18) | 0.34853(10) | 0.0619(4)                         |
| C7   | 0.3544(4)   | 0.47587(16) | 0.24449(9)  | 0.0509(4)                         |
| C8   | 0.2403(4)   | 0.46242(19) | 0.15890(9)  | 0.0593(4)                         |
| C9   | 0.2032(4)   | 0.38166(17) | 0.30365(9)  | 0.0527(4)                         |
| C10  | 0.3722(4)   | 0.4041(2)   | 0.38670(10) | 0.0692(5)                         |
| C11  | -0.0913(5)  | 0.3261(2)   | 0.05152(10) | 0.0801(6)                         |
| C12  | -0.3026(6)  | 0.1798(2)   | 0.03855(13) | 0.1009(8)                         |
| Cl1  | 0.16283(12) | 0.29970(6)  | 0.45586(3)  | 0.0827(2)                         |
| N1   | 0.7444(3)   | 0.67347(14) | 0.23296(7)  | 0.0568(3)                         |
| N2   | 0.5928(3)   | 0.57601(14) | 0.27556(7)  | 0.0518(3)                         |
| O1   | 0.3407(3)   | 0.55327(14) | 0.11390(7)  | 0.0811(4)                         |
| O2   | 0.0300(3)   | 0.34414(14) | 0.13553(6)  | 0.0760(4)                         |
| O3   | -0.0404(3)  | 0.29566(14) | 0.28906(7)  | 0.0753(4)                         |
| F1   | 1.0202(3)   | 0.88529(13) | 0.14758(7)  | 0.0948(4)                         |

**Tablo 6.2.3.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x       | y      | z       | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|---------|--------|---------|------------------------------------|
| H1   | 0.6910  | 0.6723 | 0.1826  | 0.068                              |
| H3   | 1.4741  | 1.0680 | 0.2246  | 0.092                              |
| H4   | 1.6570  | 1.0697 | 0.3566  | 0.095                              |
| H5   | 1.4281  | 0.8918 | 0.4337  | 0.087                              |
| H6   | 1.0143  | 0.7111 | 0.3802  | 0.074                              |
| H10A | 0.4061  | 0.5075 | 0.4062  | 0.083                              |
| H10B | 0.5755  | 0.3770 | 0.3832  | 0.083                              |
| H11A | 0.0787  | 0.3304 | 0.0164  | 0.096                              |
| H11B | -0.2053 | 0.4031 | 0.0404  | 0.096                              |
| H12A | -0.1843 | 0.1044 | 0.0469  | 0.151                              |
| H12B | -0.3978 | 0.1651 | -0.0155 | 0.151                              |
| H12C | -0.4625 | 0.1752 | 0.0758  | 0.151                              |

**Tablo 6.2.4.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)      | U(1,3)     | U(1,2)      |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| C1   | 0.0516(9)  | 0.0469(8)  | 0.0595(9)  | 0.0024(7)   | 0.0088(7)  | 0.0058(7)   |
| C2   | 0.0720(12) | 0.0609(10) | 0.0639(10) | 0.0054(10)  | 0.0122(9)  | 0.0167(8)   |
| C3   | 0.0718(13) | 0.0536(10) | 0.1022(16) | -0.0036(10) | 0.0226(11) | 0.0175(10)  |
| C4   | 0.0677(13) | 0.0566(11) | 0.1045(16) | -0.0078(10) | 0.0070(11) | -0.0026(10) |
| C5   | 0.0694(12) | 0.0673(12) | 0.0734(11) | 0.0001(10)  | -0.0030(9) | -0.0032(9)  |
| C6   | 0.0622(11) | 0.0580(10) | 0.0617(10) | 0.0006(9)   | 0.0068(8)  | 0.0071(8)   |
| C7   | 0.0531(9)  | 0.0474(8)  | 0.0497(8)  | 0.0035(7)   | 0.0010(7)  | 0.0063(6)   |
| C8   | 0.0640(11) | 0.0571(10) | 0.0523(9)  | 0.0013(9)   | -0.0009(7) | 0.0073(7)   |

**Tablo 6.2.4'** ün devamı

|     |            |            |            |             |             |            |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| C9  | 0.0540(10) | 0.0498(9)  | 0.0512(8)  | 0.0022(8)   | 0.0017(7)   | 0.0059(6)  |
| C10 | 0.0654(11) | 0.0790(12) | 0.0551(9)  | -0.0095(10) | -0.0012(8)  | 0.0164(8)  |
| C11 | 0.0961(15) | 0.0811(13) | 0.0505(9)  | -0.0078(11) | -0.0136(9)  | 0.0038(8)  |
| C12 | 0.1180(18) | 0.0895(15) | 0.0745(13) | -0.0198(14) | -0.0189(12) | 0.0018(11) |
| Cl1 | 0.0886(4)  | 0.0951(4)  | 0.0552(2)  | -0.0126(3)  | 0.0051(2)   | 0.0229(2)  |
| N1  | 0.0609(8)  | 0.0544(8)  | 0.0510(7)  | -0.0022(7)  | 0.0045(6)   | 0.0108(6)  |
| N2  | 0.0524(8)  | 0.0483(7)  | 0.0527(7)  | 0.0025(6)   | 0.0058(6)   | 0.0083(6)  |
| O1  | 0.0974(10) | 0.0786(9)  | 0.0547(7)  | -0.0163(7)  | -0.0089(6)  | 0.0191(6)  |
| O2  | 0.0946(9)  | 0.0687(8)  | 0.0504(6)  | -0.0154(7)  | -0.0120(6)  | 0.0063(5)  |
| O3  | 0.0708(8)  | 0.0791(8)  | 0.0614(7)  | -0.0226(7)  | -0.0039(6)  | 0.0129(6)  |
| F1  | 0.1123(9)  | 0.0938(8)  | 0.0736(7)  | -0.0041(7)  | 0.0095(6)   | 0.0341(6)  |

**Tablo 6.2.5.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|           |            |           |          |
|-----------|------------|-----------|----------|
| C1- C6    | 1.376(2)   | C1-C2     | 1.384(2) |
| C1- N1    | 1.400(2)   | C2- C3    | 1.366(3) |
| C2- F1    | 1.360(2)   | C3- C4    | 1.364(3) |
| C3- H3    | 0.93       | C4- C5    | 1.375(3) |
| C4- H4    | 0.93       | C5- C6    | 1.377(2) |
| C5- H5    | 0.93       | C6- H6    | 0.93     |
| C7- N2    | 1.3081(19) | C7- C8    | 1.475(2) |
| C9- O3    | 1.2027(18) | C7- C9    | 1.479(2) |
| C8- O1    | 1.2161(19) | C8- O2    | 1.308(2) |
| C9- C10   | 1.514(2)   | C10- H10A | 0.97     |
| C10- Cl1  | 1.7596(17) | C12- H12C | 0.96     |
| C11- H11A | 0.97       | C11- H11B | 0.97     |
| C10- H10B | 0.97       | C11- O2   | 1.457(2) |
| C11- C12  | 1.484(3)   | N1- H1    | 0.86     |
| C12- H12A | 0.96       | C12- H12B | 0.96     |
| N1- N2    | 1.3058(17) | C2- F1    | 1.360(2) |

**Tablo 6.2.6.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ açıları (°).

|                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| C6- C1- C2      | 117.93(15) | C6- C1- N1      | 123.26(14) |
| C2- C1- N1      | 118.81(14) | F1- C2- C3      | 120.48(16) |
| F1- C2- C1      | 116.94(15) | C3- C2- C1      | 122.58(16) |
| C4- C3- C2      | 118.69(17) | C4- C3- H3      | 120.7      |
| C2- C3- H3      | 120.7      | C3- C4- C5      | 120.13(17) |
| C3- C4- H4      | 119.9      | C5- C4- H4      | 119.9      |
| C4- C5- C6      | 120.79(18) | C4- C5- H5      | 119.6      |
| C6- C5- H5      | 119.6      | C1- C6- C5      | 119.88(16) |
| C1- C6- H6      | 120.1      | C5- C6- H6      | 120.1      |
| N2- C7- C8      | 122.86(14) | N2- C7- C9      | 113.78(13) |
| C8- C7- C9      | 123.32(13) | O1- C8- O2      | 123.27(14) |
| O1- C8- C7      | 122.05(15) | O2- C8- C7      | 114.66(14) |
| O3- C9- C7      | 123.69(14) | O3- C9- C10     | 121.20(14) |
| C7- C9- C10     | 115.08(13) | C9- C10- C11    | 112.49(12) |
| C9- C10- H10A   | 109.1      | C11- C10- H10A  | 109.1      |
| C9- C10- H10B   | 109.1      | C11- C10- H10B  | 109.1      |
| H10A- C10- H10B | 107.8      | O2- C11- C12    | 106.42(16) |
| O2- C11- H11A   | 110.4      | C12- C11- H11A  | 110.4      |
| O2- C11- H11B   | 110.4      | C12- C11- H11B  | 110.4      |
| H11A- C11- H11B | 108.6      | C11- C12- H12A  | 109.5      |
| C11- C12- H12B  | 109.5      | H12A- C12- H12B | 109.5      |
| C11- C12- H12C  | 109.5      | H12A- C12- H12C | 109.5      |
| H12B- C12- H12C | 109.5      | N2- N1- C1      | 119.70(12) |
| N2- N1- H1      | 120.1      | C1- N1- H1      | 120.1      |
| N1- N2- C7      | 122.12(13) | C8- O2- C11     | 116.78(13) |

**Tablo 6.2.7.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün torsiyon açıları (°).

|                |             |                |             |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| C6- C1- C2- F1 | -179.04(17) | N1- C1- C2- F1 | 0.9(3)      |
| C6- C1- C2- C3 | 0.1(3)      | N1- C1- C2- C3 | -179.96(19) |

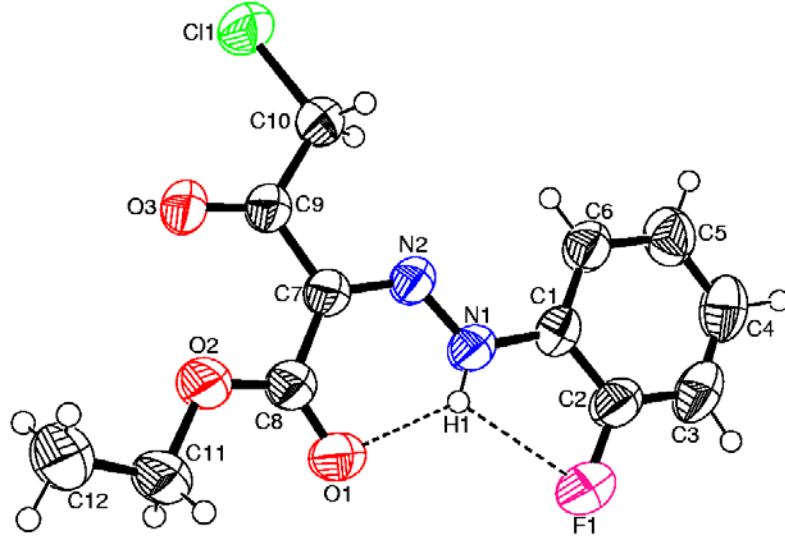
**Tablo 6.2.7'** in devamı

|                  |             |                  |             |
|------------------|-------------|------------------|-------------|
| F1- C2- C3- C4   | 179.2(2)    | C1- C2- C3- C4   | - 0.1(3)    |
| C2- C3- C4- C5   | -0.1(3)     | C3- C4- C5- C6   | 0.0(3)      |
| C2- C1- C6- C5   | -0.2(3)     | N1- C1- C6- C5   | 179.82(19)  |
| C4- C5- C6- C1   | 0.2(3)      | N2- C7- C8- O1   | -7.8(3)     |
| C9- C7- C8- O1   | 169.71(19)  | N2- C7- C8- O2   | 170.65(17)  |
| C9- C7- C8- O2   | -11.9(3)    | N2- C7- C9- O3   | 170.7(2)    |
| C8- C7- C9- O3   | -7.0(3)     | N2- C7- C9- C10  | -7.3(2)     |
| C8- C7- C9- C10  | 174.96(18)  | O3- C9- C10- C11 | -3.0(3)     |
| C7- C9- C10- C11 | 175.07(14)  | C6- C1- N1- N2   | 4.7(3)      |
| C2- C1- N1- N2   | -175.25(17) | C1- N1- N2- C7   | 178.7(2)    |
| C8- C7- N2- N1   | 1.1(3)      | C9- C7- N2- N1   | -176.64(16) |
| O1- C8- O2- C11  | -1.9(3)     | C7- C8- O2- C11  | 179.72(18)  |
| C12- C11- O2- C8 | 175.2(2)    |                  |             |

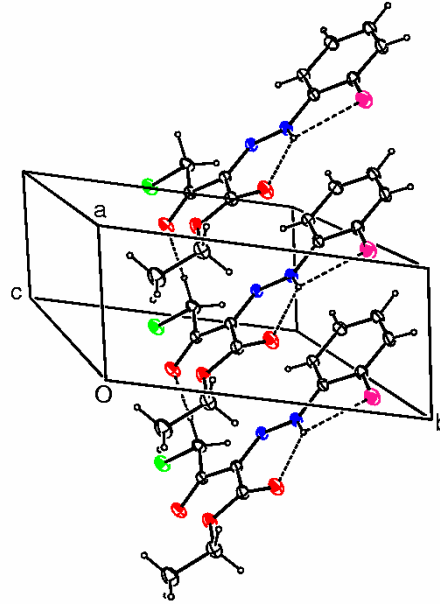
**Tablo 6.2.8.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

| D-H ... A                  | D-H  | H ... A | D ... A    | D-H ... A |
|----------------------------|------|---------|------------|-----------|
| N1- H1... O1               | 0.86 | 1.96    | 2.6067(17) | 132       |
| N1- H1... F1               | 0.86 | 2.36    | 2.6743(16) | 102       |
| C10- H10B- O3 <sup>i</sup> | 0.97 | 2.54    | 3.383(2)   | 145       |

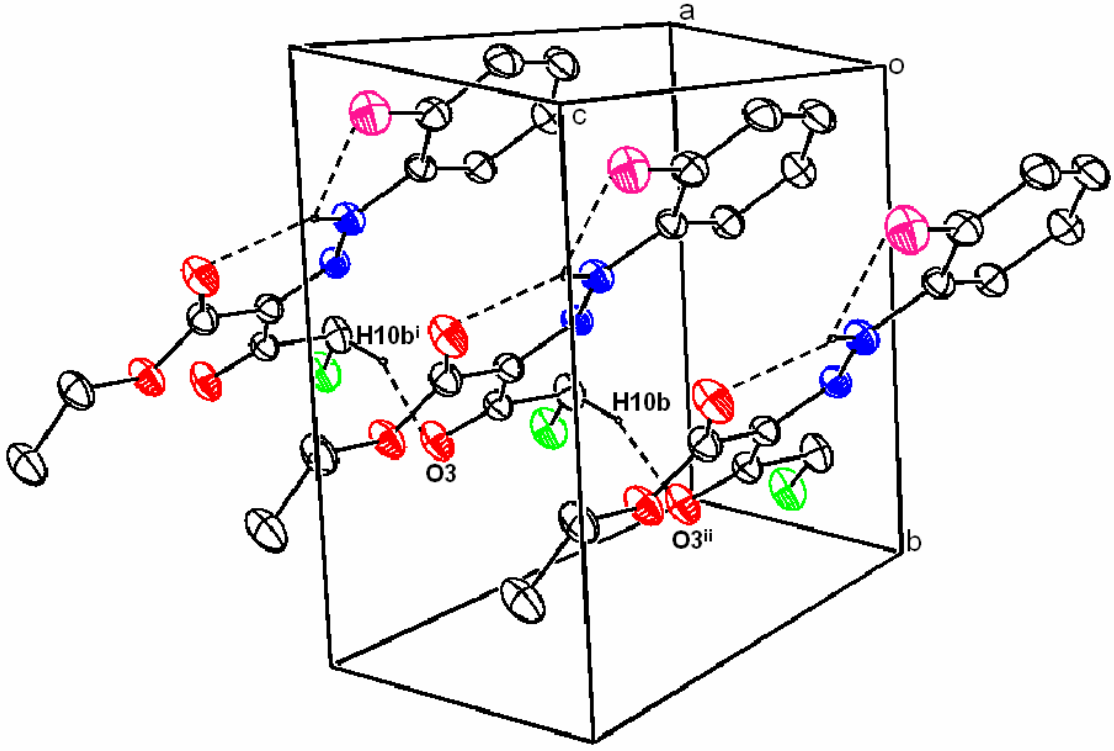
Simetri kodu: (i) x+1, y, z



**Şekil 6.2.2.**  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.2.3.**  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Ayrıca şekilde S(6)S(5) motifi görülmektedir.

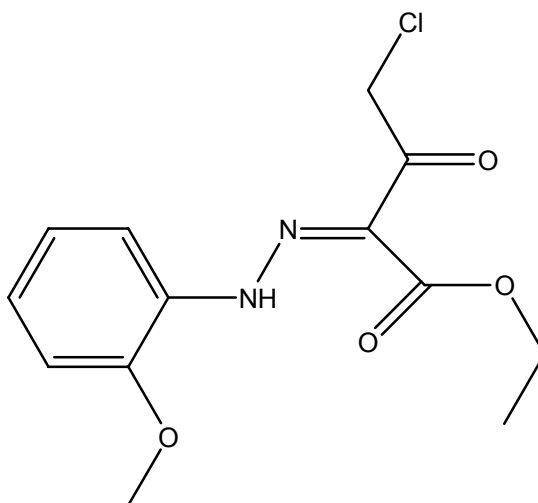


**Şekil 6.2.4.**  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki  $C10-H10B...O3^i$  ve  $C10-H10B...O3^{ii}$  hidrojen bağları kendini tekrarlayarak C(4) zincirini oluşturmaktadır. [(i)  $x+1, y, z$  ; (ii)  $x-1, y, z$ ]

### 6.3. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kristali

#### 6.3.1. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-metoksifenil)hidrazon]-3-oksobütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.3.1. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> molekülünün kimyasal şekli.

Bölüm 6.1.1.’de verilen yöntemde o-metoksianilin ve Etil-4- klorasetoasetatin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile oluşan ürün glasiyel asetik asitteki çözeltisinin oda sıcaklığında buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi. Verim= %86, e.n = 150-151 °C.

#### 6.3.2. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak 10993 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2741 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1906 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick-1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik

sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Azot'a bağlı hidrojen dışındaki tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 2741 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1906 yansıma ve 187 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.040$  olarak elde edildi.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.3.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.2.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.3.5, Tablo 6.3.6 ve Tablo 6.3.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.3.2 ve Şekil 6.3.3'de verilmiştir.

**Tablo 6.3.1.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 298.72                                                          |
| Kristal sistemi                       | Triklinik                                                       |
| Uzay grubu                            | P -1                                                            |
| Kristal boyutları                     | 0.49x0.36x0.14 mm                                               |
| a                                     | 8.605(5)Å                                                       |
| b                                     | 8.981(5)Å                                                       |
| c                                     | 9.974(5)Å                                                       |
| $\alpha$                              | 107.615(5)°                                                     |
| $\beta$                               | 103.543(5)°                                                     |
| $\gamma$                              | 94.952(5)°                                                      |
| Birim hücre hacmi                     | 703.9(7)Å <sup>3</sup>                                          |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 2                                                               |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.409 (Mg m <sup>-3</sup> )                                     |
| F <sub>000</sub>                      | 312                                                             |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.29 mm <sup>-1</sup>                                           |
| Kristal rengi ve biçimi               | Sarı, prizma                                                    |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                           |
| Monokromatör                          | Grafit                                                          |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                    |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                      |
| R <sub>int</sub>                      | 0.027                                                           |
| h, k, l aralığı                       | -10→10, -11→11, -12→12                                          |
| Mak. ve min. geçirgenlik              | 0.964 ve 0.885                                                  |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97 , SHELXL-97                                           |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                 |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                           |
| Parametre sayısı                      | 187                                                             |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 10993 ve 1906, I>2σ(I)                                          |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.040 , 0.117                                                   |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 1.03                                                            |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                           |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.15 ve -0.18 e Å <sup>-3</sup>                                 |

**Tablo 6.3.2.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x           | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.1950(2)   | 0.5853(2)   | 0.4889(2)   | 0.0594(5)                         |
| C2   | 0.1743(3)   | 0.7305(3)   | 0.5723(2)   | 0.0744(6)                         |
| C3   | 0.0556(3)   | 0.8064(3)   | 0.5156(3)   | 0.0921(7)                         |
| C4   | -0.0399(3)  | 0.7356(4)   | 0.3742(4)   | 0.0964(9)                         |
| C5   | -0.0184(3)  | 0.5927(4)   | 0.2894(3)   | 0.0833(7)                         |
| C6   | 0.0993(2)   | 0.5143(3)   | 0.3454(2)   | 0.0655(5)                         |
| C7   | 0.0222(3)   | 0.2850(4)   | 0.1324(2)   | 0.0999(8)                         |
| C8   | 0.4985(2)   | 0.4883(2)   | 0.74401(18) | 0.0521(4)                         |
| C9   | 0.5891(2)   | 0.5861(2)   | 0.89488(19) | 0.0554(4)                         |
| C10  | 0.5456(3)   | 0.7501(2)   | 0.9452(2)   | 0.0768(6)                         |
| C11  | 0.5138(2)   | 0.3230(2)   | 0.67202(19) | 0.0568(4)                         |
| C12  | 0.6319(3)   | 0.1000(2)   | 0.6823(2)   | 0.0728(6)                         |
| C13  | 0.7580(3)   | 0.0549(3)   | 0.7864(3)   | 0.0876(7)                         |
| Cl1  | 0.68642(8)  | 0.87846(7)  | 1.10700(6)  | 0.0881(2)                         |
| N1   | 0.30838(19) | 0.5002(2)   | 0.54512(17) | 0.0570(4)                         |
| N2   | 0.39947(17) | 0.56386(17) | 0.67872(15) | 0.0536(4)                         |
| O1   | 0.43650(18) | 0.24860(17) | 0.54691(14) | 0.0750(4)                         |
| O2   | 0.61716(17) | 0.26297(15) | 0.75319(13) | 0.0645(4)                         |
| O3   | 0.68687(18) | 0.54210(16) | 0.97574(14) | 0.0745(4)                         |
| O4   | 0.13042(18) | 0.3696(2)   | 0.27202(15) | 0.0792(4)                         |

**Tablo 6.3.3.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x        | y        | z        | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|----------|----------|----------|------------------------------------|
| H2   | 0.2404   | 0.7782   | 0.6673   | 0.089                              |
| H3   | 0.0405   | 0.9043   | 0.5725   | 0.110                              |
| H4   | -0.1204  | 0.7861   | 0.3361   | 0.116                              |
| H5   | -0.0828  | 0.5474   | 0.1935   | 0.100                              |
| H7A  | -0.0867  | 0.2728   | 0.1408   | 0.120                              |
| H7B  | 0.0507   | 0.1824   | 0.0953   | 0.120                              |
| H7C  | 0.0293   | 0.3426   | 0.0665   | 0.120                              |
| H10A | 0.4391   | 0.7408   | 0.9618   | 0.092                              |
| H10B | 0.5400   | 0.7961   | 0.8682   | 0.092                              |
| H12A | 0.6634   | 0.0902   | 0.5931   | 0.087                              |
| H12B | 0.5289   | 0.0308   | 0.6572   | 0.087                              |
| H13A | 0.8588   | 0.1253   | 0.8119   | 0.105                              |
| H13B | 0.7719   | -0.0519  | 0.7413   | 0.105                              |
| H13C | 0.7243   | 0.0623   | 0.8731   | 0.105                              |
| H1   | 0.307(3) | 0.412(3) | 0.499(3) | 0.074(7)                           |

**Tablo 6.3.4.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)     | U(1,3)      | U(1,2)     |
|------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| C1   | 0.0548(10) | 0.0677(12) | 0.0561(10) | 0.0082(9)  | 0.0013(8)   | 0.0322(9)  |
| C2   | 0.0797(14) | 0.0692(13) | 0.0743(13) | 0.0188(11) | 0.0049(11)  | 0.0345(11) |
| C3   | 0.0944(17) | 0.0855(17) | 0.1098(19) | 0.0348(14) | 0.0165(15)  | 0.0550(16) |
| C4   | 0.0746(15) | 0.113(2)   | 0.120(2)   | 0.0290(15) | 0.0056(15)  | 0.077(2)   |
| C5   | 0.0612(12) | 0.117(2)   | 0.0773(14) | 0.0083(13) | -0.0049(11) | 0.0605(16) |

**Tablo 6.3.4'** in devamı

|     |            |            |            |            |             |            |
|-----|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| C6  | 0.0543(11) | 0.0858(15) | 0.0559(11) | 0.0069(10) | 0.0002(9)   | 0.0357(11) |
| C7  | 0.0833(16) | 0.132(2)   | 0.0541(12) | 0.0032(15) | -0.0121(11) | 0.0154(13) |
| C8  | 0.0550(10) | 0.0515(10) | 0.0448(8)  | 0.0088(8)  | 0.0018(7)   | 0.0180(7)  |
| C9  | 0.0594(10) | 0.0522(10) | 0.0473(9)  | 0.0079(8)  | 0.0005(8)   | 0.0176(8)  |
| C10 | 0.0890(15) | 0.0580(11) | 0.0575(11) | 0.0137(10) | -0.0155(10) | 0.0089(9)  |
| C11 | 0.0562(10) | 0.0590(11) | 0.0493(9)  | 0.0110(9)  | 0.0043(8)   | 0.0172(8)  |
| C12 | 0.0932(15) | 0.0572(11) | 0.0577(11) | 0.0294(11) | 0.0055(10)  | 0.0116(9)  |
| C13 | 0.1139(19) | 0.0707(14) | 0.0689(14) | 0.0370(14) | 0.0027(13)  | 0.0210(11) |
| Cl1 | 0.1087(5)  | 0.0644(3)  | 0.0593(3)  | 0.0090(3)  | -0.0121(3)  | 0.0034(2)  |
| N1  | 0.0586(9)  | 0.0589(10) | 0.0445(8)  | 0.0112(8)  | -0.0041(7)  | 0.0178(7)  |
| N2  | 0.0542(8)  | 0.0565(8)  | 0.0437(7)  | 0.0071(7)  | -0.0008(6)  | 0.0190(6)  |
| O1  | 0.0829(9)  | 0.0651(8)  | 0.0530(8)  | 0.0236(7)  | -0.0093(7)  | 0.0038(6)  |
| O2  | 0.0781(9)  | 0.0546(7)  | 0.0503(7)  | 0.0203(6)  | -0.0010(6)  | 0.0140(6)  |
| O3  | 0.0829(9)  | 0.0653(8)  | 0.0560(7)  | 0.0185(7)  | -0.0161(7)  | 0.0177(6)  |
| O4  | 0.0683(9)  | 0.1021(12) | 0.0498(7)  | 0.0104(8)  | -0.0073(6)  | 0.0196(8)  |

**Tablo 6.3.5.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C1- C2    | 1.370(3) | C1- C6    | 1.392(3) |
| C1- N1    | 1.408(2) | C2- C3    | 1.382(3) |
| C2- H2    | 0.93     | C3- C4    | 1.376(4) |
| C3- H3    | 0.93     | C4- C5    | 1.362(4) |
| C4- H4    | 0.93     | C5- C6    | 1.389(3) |
| C5- H5    | 0.93     | C6- O4    | 1.368(3) |
| C7- O4    | 1.419(3) | C7- H7A   | 0.96     |
| C7- H7B   | 0.96     | C7- H7C   | 0.96     |
| C8- N2    | 1.311(2) | C8- C11   | 1.473(3) |
| C8- C9    | 1.475(2) | C9- O3    | 1.203(2) |
| C9- C10   | 1.516(3) | C10- Cl1  | 1.766(2) |
| C10- H10A | 0.97     | C10- H10B | 0.97     |

**Tablo 6.3.5'** in devamı

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C11- O1   | 1.215(2) | C11- O2   | 1.321(2) |
| C12- O2   | 1.451(2) | C12- C13  | 1.491(3) |
| C12- H12A | 0.97     | C12- H12B | 0.97     |
| C13- H13A | 0.96     | C13- H13B | 0.96     |
| C13- H13C | 0.96     | N1- N2    | 1.300(2) |
| N1- H1    | 0.79(2)  |           |          |

**Tablo 6.3.6.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> molekülünün bağ açıları (°).

|                |            |                 |            |
|----------------|------------|-----------------|------------|
| C2- C1- C6     | 120.45(19) | C2- C1- N1      | 121.94(18) |
| C6- C1- N1     | 117.6(2)   | C1- C2- C3      | 120.2(2)   |
| C1- C2- H2     | 119.9      | C3- C2- H2      | 119.9      |
| C4- C3- C2     | 119.4(3)   | C4- C3- H3      | 120.3      |
| C2- C3- H3     | 120.3      | C5- C4- C3      | 120.9(2)   |
| C5- C4- H4     | 119.5      | C3- C4- H4      | 119.5      |
| C4- C5- C6     | 120.3(2)   | C4- C5- H5      | 119.8      |
| C6- C5- H5     | 119.8      | O4- C6- C5      | 125.7(2)   |
| O4- C6- C1     | 115.59(18) | C5- C6- C1      | 118.7(2)   |
| O4- C7- H7A    | 109.5      | O4- C7- H7B     | 109.5      |
| H7A- C7- H7B   | 109.5      | O4- C7- H7C     | 109.5      |
| H7A- C7- H7C   | 109.5      | H7B- C7- H7C    | 109.5      |
| N2- C8- C11    | 122.51(15) | N2- C8- C9      | 112.68(16) |
| C11- C8- C9    | 124.8(2)   | O3- C9- C8      | 124.6(2)   |
| O3- C9- C10    | 121.01(16) | C8- C9- C10     | 114.38(15) |
| C9- C10- C11   | 112.93(14) | C9- C10- H10A   | 109.0      |
| C11- C10- H10A | 109.0      | C9- C10- H10B   | 109.0      |
| C11- C10- H10B | 109.0      | H10A- C10- H10B | 107.8      |
| O1- C11- O2    | 123.04(18) | O1- C11- C8     | 121.8(2)   |
| O2- C11- C8    | 115.15(15) | O2- C12- C13    | 107.74(17) |
| O2- C12- H12A  | 110.2      | C13- C12- H12A  | 110.2      |

**Tablo 6.3.6'** in devamı

|                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| O2- C12- H12B   | 110.2      | C13- C12- H12B  | 110.2      |
| H12A- C12- H12B | 108.5      | C12- C13- H13A  | 109.5      |
| C12- C13- H13B  | 109.5      | H13A- C13- H13B | 109.5      |
| C12- C13- H13C  | 109.5      | H13A- C13- H13C | 109.5      |
| H13B- C13- H13C | 109.5      | N2- N1- C1      | 118.9(2)   |
| N2- N1- H1      | 121.6(18)  | C1- N1- H1      | 119.1(18)  |
| N1- N2- C8      | 122.97(16) | C11- O2- C12    | 115.11(15) |
| C6- O4- C7      | 117.03(19) |                 |            |

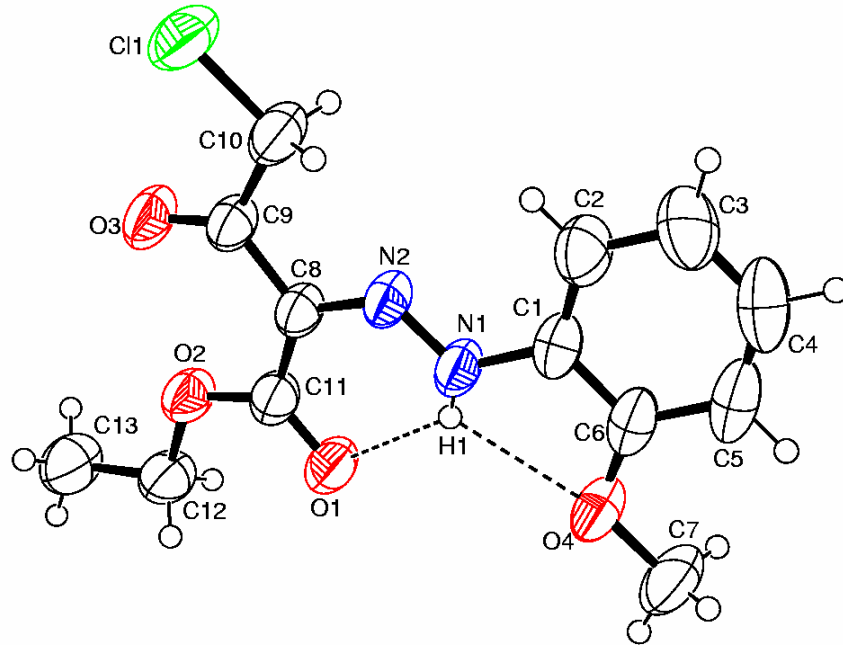
**Tablo 6.3.7.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> molekülünün torsiyon açıları (°).

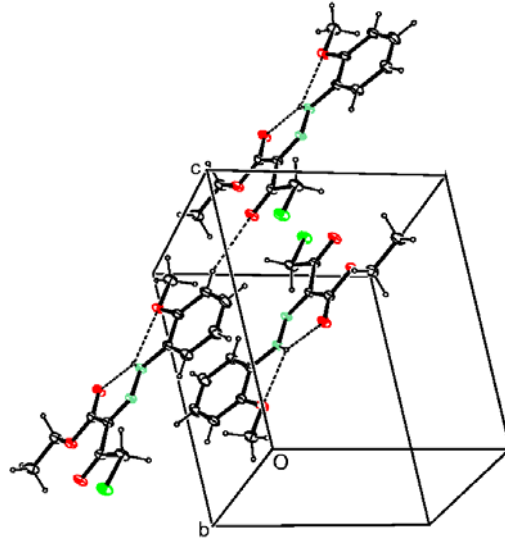
|                   |             |                  |             |
|-------------------|-------------|------------------|-------------|
| C6- C1- C2- C3    | 1.4(3)      | N1- C1- C2- C3   | -176.44(19) |
| C1- C2- C3- C4    | -0.8(4)     | C2- C3- C4- C5   | -0.5(4)     |
| C3- C4- C5- C6    | 1.1(4)      | C4- C5- C6- O4   | 178.8(2)    |
| C4- C5- C6- C1    | -0.5(3)     | C2- C1- C6- O4   | 179.86(18)  |
| N1- C1- C6- O4    | -2.2(2)     | C2- C1- C6- C5   | -0.8(3)     |
| N1- C1- C6- C5    | 177.21(18)  | N2- C8- C9- O3   | -179.88(17) |
| C11- C8- C9- O3   | 0.6(3)      | N2- C8- C9- C10  | 2.1(2)      |
| C11- C8- C9- C10  | -177.41(18) | O3- C9- C10- C11 | 15.7(3)     |
| C8- C9- C10- C11  | -166.16(14) | N2- C8- C11- O1  | 1.0(3)      |
| C9- C8- C11- O1   | -179.55(18) | N2- C8- C11- O2  | -179.07(16) |
| C9- C8- C11- O2   | 0.4(3)      | C2- C1- N1- N2   | -2.2(3)     |
| C6- C1- N1- N2    | 179.89(16)  | C1- N1- N2- C8   | 174.2(2)    |
| C11- C8- N2- N1   | -0.8(3)     | C9- C8- N2- N1   | 179.69(16)  |
| O1- C11- O2- C12  | -0.2(3)     | C8- C11- O2- C12 | 179.9(2)    |
| C13- C12- O2- C11 | 177.42(18)  | C5- C6- O4- C7   | -7.0(3)     |
| C1- C6- O4- C7    | 172.30(19)  |                  |             |

**Tablo 6.3.8.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

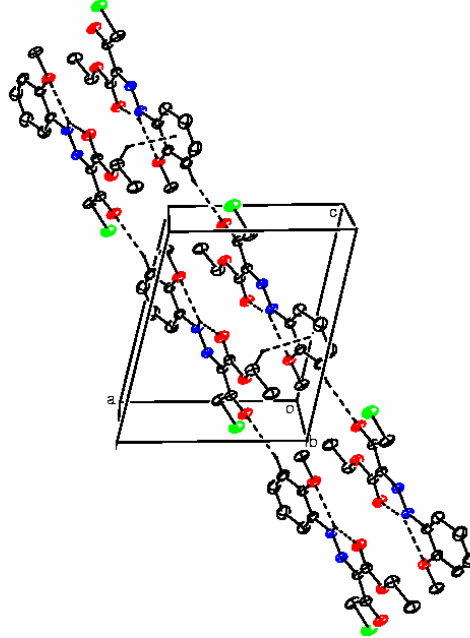
| D-H ... A                 | D-H     | H ... A | D ... A  | D-H ... A |
|---------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| C5- H5... O3 <sup>i</sup> | 0.93    | 2.56    | 3.413(3) | 153       |
| N1- H1... O1              | 0.79(2) | 2.02(2) | 2.602(2) | 131(2)    |
| N1- H1... O4              | 0.79(2) | 2.31(2) | 2.635(2) | 106(2)    |

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

**Şekil 6.3.2.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.3.3.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

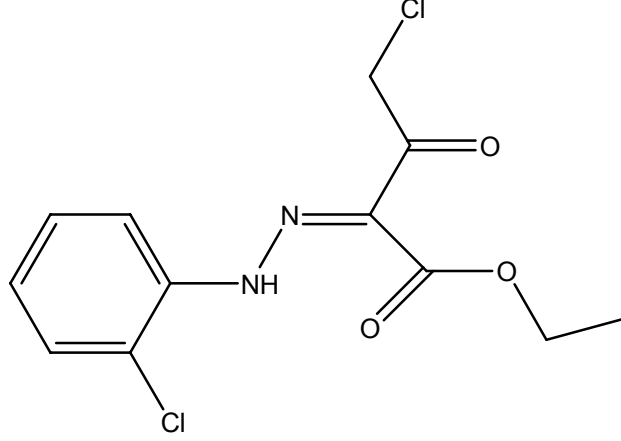


**Şekil 6.3.4.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Şekilde, C12-H12...Cg1<sup>i</sup> etkileşmesi ve C(9)S(6)S(5) zinciri görülmektedir. [(i) 1-x, 1-y, 1-z]

#### 6.4. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristali

##### 6.4.1. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-klorfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



**Şekil 6.4.1.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli

Bölüm 6.1.1.’de verilen yöntemde *o*-kloranilin ve Etil-4- klorasetoasetatin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile oluşan ürün glasiyel asetik asitteki çözeltisinin oda sıcaklığında buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi.

Verim= %92, e.n = 153-156 °C.

##### 6.4.2. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak 12555 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2986 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1545 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97

programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapıda bulunan tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 2986 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1545 yansıma ve 173 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.040$  olarak elde edildi.

$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.4.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.4.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.4.3’de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.4.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.4.5, Tablo 6.4.6 ve Tablo 6.4.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.4.2 ve Şekil 6.4.3’de verilmiştir.

**Tablo 6.4.1.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                               |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 303.14                                                                        |
| Kristal sistemi                       | Triklinik                                                                     |
| Uzay grubu                            | P -1                                                                          |
| Kristal boyutları                     | 0.48x0.21x0.14 mm                                                             |
| a                                     | 4.446(5)Å                                                                     |
| b                                     | 9.248(5)Å                                                                     |
| c                                     | 17.078(5)Å                                                                    |
| $\alpha$                              | 95.000(5)°                                                                    |
| $\beta$                               | 94.336(5)°                                                                    |
| $\gamma$                              | 102.054(5)°                                                                   |
| Birim hücre hacmi                     | 684.0(9)Å <sup>3</sup>                                                        |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 2                                                                             |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.472 (Mg m <sup>-3</sup> )                                                   |
| F <sub>000</sub>                      | 312                                                                           |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.48 mm <sup>-1</sup>                                                         |
| Kristal rengi ve biçimi               | Renksiz, prizma                                                               |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                                         |
| Monokromatör                          | Grafit                                                                        |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                                  |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                                    |
| R <sub>int</sub>                      | 0.091                                                                         |
| h, k, l aralığı                       | -5→5, -11→11, -21→21                                                          |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97 , SHELXL-97                                                         |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                               |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                                         |
| Parametre sayısı                      | 173                                                                           |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 12555 ve 1545, I>2σ(I)                                                        |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.046 , 0.128                                                                 |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 0.91                                                                          |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                                         |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.18 ve -0.22 e Å <sup>-3</sup>                                               |

**Tablo 6.4.2.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x          | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.9839(6)  | 0.7823(3)   | 0.77560(15) | 0.0515(6)                         |
| C2   | 1.1347(6)  | 0.8924(3)   | 0.73342(17) | 0.0603(7)                         |
| C3   | 1.3874(6)  | 0.9969(3)   | 0.76799(19) | 0.0673(8)                         |
| C4   | 1.4924(7)  | 0.9926(4)   | 0.8442(2)   | 0.0751(9)                         |
| C5   | 1.3426(7)  | 0.8831(4)   | 0.88768(18) | 0.0707(9)                         |
| C6   | 1.0906(7)  | 0.7792(3)   | 0.85378(16) | 0.0624(7)                         |
| C7   | 0.3283(6)  | 0.4805(3)   | 0.74887(14) | 0.0507(6)                         |
| C8   | 0.2037(6)  | 0.4731(3)   | 0.66561(15) | 0.0558(7)                         |
| C9   | -0.1599(7) | 0.3485(4)   | 0.56098(16) | 0.0684(8)                         |
| C10  | -0.3954(8) | 0.2076(4)   | 0.5475(2)   | 0.0867(11)                        |
| C11  | 0.1857(6)  | 0.3839(3)   | 0.80598(15) | 0.0563(7)                         |
| C12  | 0.3633(7)  | 0.4045(4)   | 0.88698(16) | 0.0716(9)                         |
| Cl1  | 1.0007(2)  | 0.89767(10) | 0.63575(5)  | 0.0843(3)                         |
| Cl2  | 0.1590(2)  | 0.29945(11) | 0.95506(4)  | 0.0862(3)                         |
| N1   | 0.7262(5)  | 0.6773(2)   | 0.73902(13) | 0.0563(6)                         |
| N2   | 0.5752(5)  | 0.5785(2)   | 0.77951(12) | 0.0529(6)                         |
| O1   | 0.3132(5)  | 0.5626(2)   | 0.62157(11) | 0.0729(6)                         |
| O2   | -0.0319(4) | 0.3621(2)   | 0.64287(10) | 0.0672(6)                         |
| O3   | -0.0582(5) | 0.2969(3)   | 0.79184(11) | 0.0814(7)                         |

**Tablo 6.4.3.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x       | y      | z      | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|---------|--------|--------|------------------------------------|
| H3   | 1.4859  | 1.0703 | 0.7391 | 0.081                              |
| H4   | 1.6641  | 1.0624 | 0.8674 | 0.090                              |
| H5   | 1.4142  | 0.8806 | 0.9400 | 0.085                              |
| H6   | 0.9912  | 0.7068 | 0.8831 | 0.075                              |
| H9A  | 0.0001  | 0.3462 | 0.5258 | 0.082                              |
| H9B  | -0.2525 | 0.4321 | 0.5514 | 0.082                              |
| H10A | -0.3000 | 0.1258 | 0.5564 | 0.130                              |
| H10B | -0.4885 | 0.1949 | 0.4941 | 0.130                              |
| H10C | -0.5503 | 0.2107 | 0.5833 | 0.130                              |
| H12A | 0.4077  | 0.5090 | 0.9070 | 0.086                              |
| H12B | 0.5578  | 0.3751 | 0.8822 | 0.086                              |
| H1   | 0.6685  | 0.6785 | 0.6899 | 0.068                              |

**Tablo 6.4.4.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)      | U(1,3)      | U(1,2)      |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C1   | 0.0444(14) | 0.0510(16) | 0.0543(15) | 0.0007(12)  | 0.0039(11)  | 0.0037(12)  |
| C2   | 0.0526(16) | 0.0604(18) | 0.0642(17) | 0.0039(14)  | 0.0036(13)  | 0.0080(14)  |
| C3   | 0.0540(17) | 0.0599(19) | 0.081(2)   | -0.0029(14) | 0.0024(15)  | 0.0083(16)  |
| C4   | 0.0602(18) | 0.068(2)   | 0.085(2)   | -0.0027(16) | -0.0056(16) | -0.0050(17) |
| C5   | 0.0656(19) | 0.077(2)   | 0.0610(18) | 0.0074(16)  | -0.0131(14) | -0.0047(16) |
| C6   | 0.0606(17) | 0.0631(18) | 0.0578(16) | 0.0024(14)  | 0.0004(13)  | 0.0056(14)  |
| C7   | 0.0461(14) | 0.0536(16) | 0.0464(13) | 0.0002(12)  | -0.0025(11) | 0.0035(11)  |
| C8   | 0.0519(15) | 0.0603(17) | 0.0513(15) | 0.0057(13)  | -0.0020(12) | 0.0065(13)  |
| C9   | 0.0686(18) | 0.079(2)   | 0.0475(15) | -0.0016(16) | -0.0105(13) | 0.0088(14)  |

**Tablo 6.4.4'** ün devamı

|     |            |            |            |             |             |            |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| C10 | 0.085(2)   | 0.088(2)   | 0.070(2)   | -0.0092(19) | -0.0237(17) | 0.0053(17) |
| C11 | 0.0544(16) | 0.0601(18) | 0.0485(14) | 0.0014(14)  | -0.0015(12) | 0.0056(12) |
| C12 | 0.0640(18) | 0.089(2)   | 0.0515(16) | -0.0090(16) | -0.0026(13) | 0.0173(15) |
| N1  | 0.0523(13) | 0.0586(14) | 0.0521(12) | -0.0016(11) | 0.0002(10)  | 0.0110(11) |
| N2  | 0.0486(12) | 0.0570(14) | 0.0508(12) | 0.0044(11)  | 0.0037(10)  | 0.0101(10) |
| O1  | 0.0770(13) | 0.0761(14) | 0.0527(11) | -0.0111(11) | -0.0092(9)  | 0.0173(10) |
| O2  | 0.0673(12) | 0.0734(14) | 0.0475(10) | -0.0106(10) | -0.0094(9)  | 0.0080(9)  |
| O3  | 0.0691(13) | 0.0949(17) | 0.0607(12) | -0.0257(12) | -0.0089(10) | 0.0189(11) |
| Cl1 | 0.0843(6)  | 0.0919(6)  | 0.0685(5)  | -0.0045(5)  | -0.0028(4)  | 0.0287(4)  |
| Cl2 | 0.0856(6)  | 0.1055(7)  | 0.0529(4)  | -0.0156(5)  | 0.0006(4)   | 0.0212(4)  |

**Tablo 6.4.5.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C1- C2    | 1.387(4) | C1- C6    | 1.388(4) |
| C1- N1    | 1.405(3) | C2- C3    | 1.379(4) |
| C2- Cl1   | 1.737(3) | C3- C4    | 1.356(4) |
| C3- H3    | 0.9300   | C4- C5    | 1.396(4) |
| C4- H4    | 0.9300   | C5- C6    | 1.370(4) |
| C5- H5    | 0.9300   | C6- H6    | 0.9300   |
| C7- N2    | 1.313(3) | C7- C11   | 1.470(4) |
| C7- C8    | 1.478(3) | C8- O1    | 1.218(3) |
| C8- O2    | 1.315(3) | C9- O2    | 1.455(3) |
| C9- C10   | 1.482(4) | C9- H9A   | 0.9700   |
| C9- H9B   | 0.9700   | C10- H10A | 0.9600   |
| C10- H10B | 0.9600   | C10- H10C | 0.9600   |
| C11- O3   | 1.205(3) | C11- C12  | 1.518(3) |
| C12- Cl2  | 1.765(3) | C12- H12A | 0.9700   |
| C12- H12B | 0.9700   | N1- N2    | 1.301(3) |
| N1- H1    | 0.8600   |           |          |

**Tablo 6.4.6.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ açıları (°).

|                 |          |                 |          |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| C2- C1- C6      | 118.8(2) | C2- C1- N1      | 119.8(2) |
| C6- C1- N1      | 121.4(2) | C3- C2- C1      | 120.9(3) |
| C3- C2- Cl1     | 120.0(2) | C1- C2- Cl1     | 119.1(2) |
| C4- C3- C2      | 120.0(3) | C4- C3- H3      | 120.0    |
| C2- C3- H3      | 120.0    | C3- C4- C5      | 119.9(3) |
| C3- C4- H4      | 120.0    | C5- C4- H4      | 120.0    |
| C6- C5- C4      | 120.4(3) | C6- C5- H5      | 119.8    |
| C4- C5- H5      | 119.8    | C5- C6- C1      | 119.9(3) |
| C5- C6- H6      | 120.0    | C1- C6- H6      | 120.0    |
| N2- C7- C11     | 113.4(2) | N2- C7- C8      | 122.5(2) |
| C11- C7- C8     | 124.1(2) | O1- C8- O2      | 122.9(2) |
| O1- C8- C7      | 122.4(2) | O2- C8- C7      | 114.8(2) |
| O2- C9- C10     | 106.7(2) | O2- C9- H9A     | 110.4    |
| C10- C9- H9A    | 110.4    | O2- C9- H9B     | 110.4    |
| C10- C9- H9B    | 110.4    | H9A- C9- H9B    | 108.6    |
| C9- C10- H10A   | 109.5    | C9- C10- H10B   | 109.5    |
| H10A- C10- H10B | 109.5    | C9- C10- H10C   | 109.5    |
| H10A- C10- H10C | 109.5    | H10B- C10- H10C | 109.5    |
| O3- C11- C7     | 123.8(2) | O3- C11- C12    | 121.1(3) |
| C7- C11- C12    | 115.1(2) | C11- C12- Cl2   | 112.4(2) |
| C11- C12- H12A  | 109.1    | Cl2- C12- H12A  | 109.1    |
| C11- C12- H12B  | 109.1    | Cl2- C12- H12B  | 109.1    |
| H12A- C12- H12B | 107.9    | N2- N1- C1      | 119.9(2) |
| N2- N1- H1      | 120.0    | C1- N1- H1      | 120.0    |
| N1- N2- C7      | 122.5(2) | C8- O2- C9      | 116.9(2) |

**Tablo 6.4.7.** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün torsiyon açıları (°).

|                 |           |                 |          |
|-----------------|-----------|-----------------|----------|
| C6- C1- C2- C3  | 0.4(4)    | N1- C1- C2- C3  | 179.9(3) |
| C6- C1- C2- Cl1 | -179.6(2) | N1- C1- C2- Cl1 | 0.0(4)   |

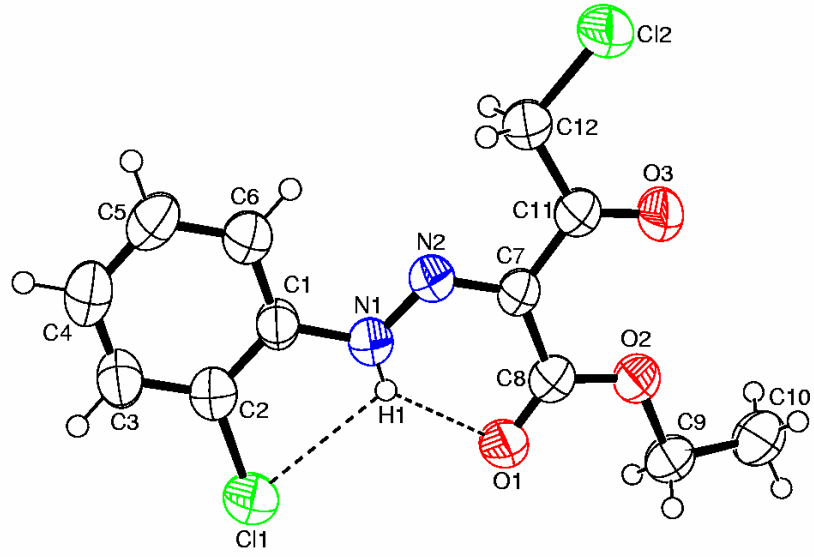
**Tablo 6.4.7'** ün devamı

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C1- C2- C3- C4    | 0.2(5)    | C11- C2- C3- C4   | -179.8(3) |
| C2- C3- C4- C5    | -0.6(5)   | C3- C4- C5- C6    | 0.4(5)    |
| C4- C5- C6- C1    | 0.2(5)    | C2- C1- C6- C5    | -0.6(4)   |
| N1- C1- C6- C5    | 179.9(3)  | N2- C7- C8- O1    | -3.9(4)   |
| C11- C7- C8- O1   | 173.9(3)  | N2- C7- C8- O2    | 175.5(3)  |
| C11- C7- C8- O2   | -6.7(4)   | N2- C7- C11- O3   | 172.5(3)  |
| C8- C7- C11- O3   | -5.5(5)   | N2- C7- C11- C12  | -5.5(4)   |
| C8- C7- C11- C12  | 176.5(3)  | O3- C11- C12- C12 | -4.3(4)   |
| C7- C11- C12- C12 | 173.8(2)  | C2- C1- N1- N2    | -176.5(3) |
| C6- C1- N1- N2    | 3.0(4)    | C1- N1- N2- C7    | 178.1(3)  |
| C11- C7- N2- N1   | -177.3(3) | C8- C7- N2- N1    | 0.6(4)    |
| O1- C8- O2- C9    | 0.4(4)    | C7- C8- O2- C9    | -179.0(3) |
| C10- C9- O2- C8   | 173.7(3)  |                   |           |

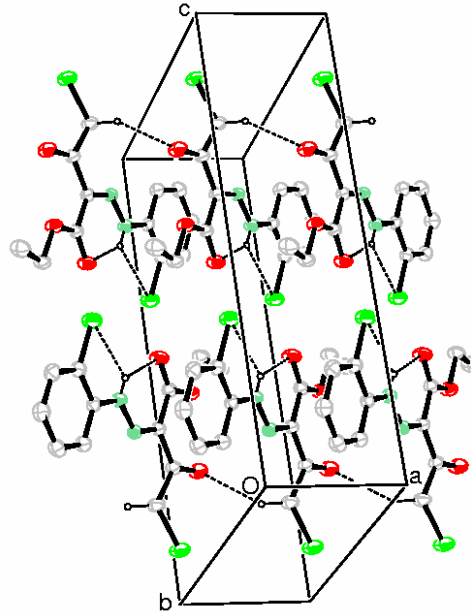
**Tablo 6.4.8.**  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

| D-H ... A                  | D-H  | H ... A | D ... A  | D-H ... A |
|----------------------------|------|---------|----------|-----------|
| N1- H1... O1               | 0.86 | 1.95    | 2.608(3) | 132       |
| C12- H12B- O3 <sup>i</sup> | 0.97 | 2.56    | 3.426(5) | 148       |

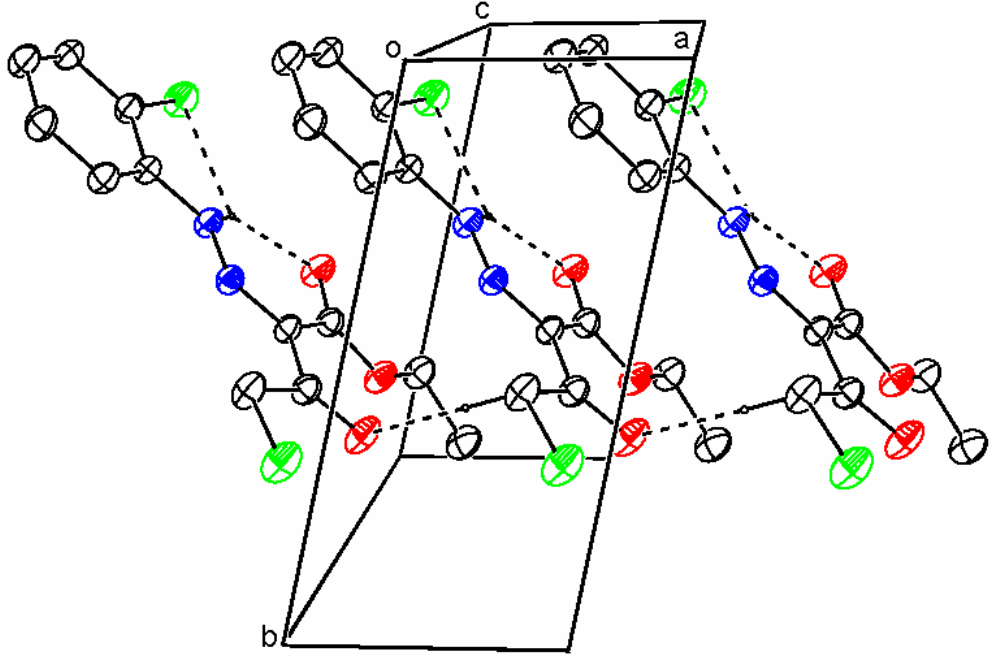
Simetri kodu: (i)  $x+1, y, z$ .



**Şekil 6.4.2.**  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.4.3.**  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

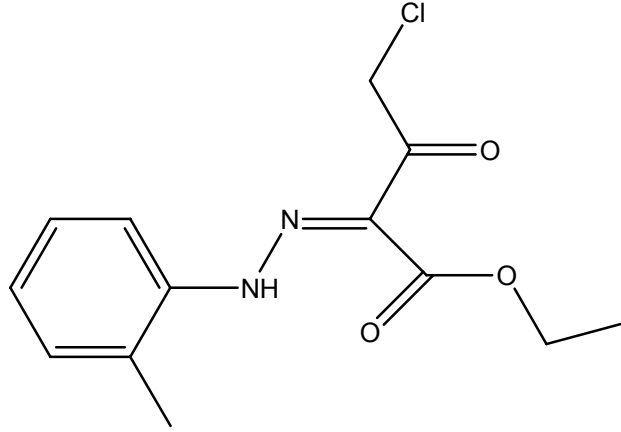


**Şekil 6.4.4.**  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Şekilde C(4)S(6)S(5) motifleri görülmektedir.

## 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristali

### 6.5.1. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “(Z)-Etil 4-klor-3-okso-2-(2-o-tolilhidrazon)bütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



**Şekil 6.5.1.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli

Bölüm 6.1.1.'de verilen yöntemde *o*-kloranilin ve Etil-4- klorasetoasetatin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile oluşan ürün glasiyel asetik asitteki çözeltisinin oda sıcaklığında buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi.

Verim= %90, e.n = 124-126 °C.

### 6.5.2. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak 12661 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2404 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1665 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97

programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Azot'a bağlı hidrojen dışındaki tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 2404 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1665 yansıma ve 177 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.055$  olarak elde edildi.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.5.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.5.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.5.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.5.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.5.5, Tablo 6.5.6 ve Tablo 6.5.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 6.5.2'de verilmiştir.

**Tablo 6.5.1.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 282.72                                                          |
| Kristal sistemi                       | Monoklinik                                                      |
| Uzay grubu                            | P 2 <sub>1</sub> /c                                             |
| Kristal boyutları                     | 0.60x0.14x0.13 mm                                               |
| a                                     | 4.7495(3)Å                                                      |
| b                                     | 14.4685(11)Å                                                    |
| c                                     | 20.2429(16)Å                                                    |
| β                                     | 93.584(6)°                                                      |
| Birim hücre hacmi                     | 1388.33(18)Å <sup>3</sup>                                       |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 4                                                               |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.353 (Mg m <sup>-3</sup> )                                     |
| F <sub>000</sub>                      | 592                                                             |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.28 mm <sup>-1</sup>                                           |
| Kristal rengi ve biçimi               | sarı, iğne                                                      |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                           |
| Monokromatör                          | Grafit                                                          |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                    |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                      |
| R <sub>int</sub>                      | 0.141                                                           |
| h, k, l aralığı                       | -5→5, -17→17, -24→24                                            |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97, SHELXL-97                                            |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                 |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                           |
| Parametre sayısı                      | 177                                                             |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 12661 ve 1665, I>2σ(I)                                          |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.055, 0.158                                                    |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 1.04                                                            |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                           |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.24 ve -0.31 e Å <sup>-3</sup>                                 |

**Tablo 6.5.2.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x          | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.0616(5)  | 0.19481(15) | 0.68923(12) | 0.0553(6)                         |
| C2   | -0.0300(6) | 0.11298(17) | 0.65930(14) | 0.0668(7)                         |
| C3   | -0.2198(6) | 0.0590(2)   | 0.68975(17) | 0.0773(8)                         |
| C4   | -0.3221(7) | 0.0852(2)   | 0.74867(18) | 0.0840(9)                         |
| C5   | -0.2283(6) | 0.1656(2)   | 0.77835(16) | 0.0778(8)                         |
| C6   | -0.0348(6) | 0.22250(17) | 0.74916(13) | 0.0630(6)                         |
| C7   | 0.0659(8)  | 0.3104(2)   | 0.78265(16) | 0.0859(9)                         |
| C8   | 0.5465(5)  | 0.28003(15) | 0.57561(12) | 0.0528(6)                         |
| C9   | 0.6505(5)  | 0.36960(16) | 0.60404(13) | 0.0567(6)                         |
| C10  | 0.9283(6)  | 0.50353(18) | 0.59370(17) | 0.0745(8)                         |
| C11  | 0.7279(7)  | 0.57924(19) | 0.57780(17) | 0.0792(8)                         |
| C12  | 0.6491(5)  | 0.23870(16) | 0.51525(13) | 0.0607(6)                         |
| C13  | 0.5036(7)  | 0.1492(2)   | 0.49397(15) | 0.0785(8)                         |
| Cl1  | 0.6764(2)  | 0.09488(6)  | 0.42981(5)  | 0.1094(4)                         |
| N1   | 0.2547(5)  | 0.25219(14) | 0.65903(11) | 0.0583(5)                         |
| N2   | 0.3615(4)  | 0.22881(12) | 0.60399(10) | 0.0533(5)                         |
| O1   | 0.5759(5)  | 0.39740(12) | 0.65626(10) | 0.0773(6)                         |
| O2   | 0.8225(4)  | 0.41484(12) | 0.56746(10) | 0.0696(5)                         |
| O3   | 0.8320(5)  | 0.27087(15) | 0.48408(12) | 0.0974(8)                         |

**Tablo 6.5.3.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x        | y        | z          | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|----------|----------|------------|------------------------------------|
| H2   | 0.0368   | 0.0950   | 0.6190     | 0.080                              |
| H3   | -0.2802  | 0.0038   | 0.6701     | 0.093                              |
| H4   | -0.4543  | 0.0486   | 0.7684     | 0.101                              |
| H5   | -0.2954  | 0.1825   | 0.8188     | 0.093                              |
| H7A  | -0.0096  | 0.3145   | 0.8254     | 0.129                              |
| H7B  | 0.0034   | 0.3624   | 0.7562     | 0.129                              |
| H7C  | 0.2683   | 0.3102   | 0.7876     | 0.129                              |
| H10A | 1.1070   | 0.5174   | 0.5752     | 0.089                              |
| H10B | 0.9612   | 0.4989   | 0.6414     | 0.089                              |
| H11A | 0.8038   | 0.6362   | 0.5956     | 0.119                              |
| H11B | 0.5520   | 0.5663   | 0.5968     | 0.119                              |
| H11C | 0.6972   | 0.5846   | 0.5306     | 0.119                              |
| H13A | 0.3096   | 0.1621   | 0.4790     | 0.094                              |
| H13B | 0.5015   | 0.1077   | 0.5316     | 0.094                              |
| H1N  | 0.321(7) | 0.298(3) | 0.6765(19) | 0.103(12)                          |

**Tablo 6.5.4.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)      | U(1,3)      | U(1,2)      |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C1   | 0.0602(13) | 0.0486(12) | 0.0563(14) | 0.0017(10)  | -0.0021(11) | 0.0093(10)  |
| C2   | 0.0783(17) | 0.0492(13) | 0.0717(17) | -0.0012(11) | -0.0042(14) | 0.0063(11)  |
| C3   | 0.0827(19) | 0.0549(15) | 0.092(2)   | -0.0087(13) | -0.0117(17) | 0.0175(14)  |
| C4   | 0.0740(18) | 0.078(2)   | 0.099(3)   | -0.0088(15) | 0.0007(18)  | 0.0366(17)  |
| C5   | 0.0757(17) | 0.084(2)   | 0.0744(19) | 0.0093(15)  | 0.0115(15)  | 0.0206(15)  |
| C6   | 0.0694(15) | 0.0556(14) | 0.0639(16) | 0.0043(11)  | 0.0031(13)  | 0.0084(11)  |
| C7   | 0.105(2)   | 0.0767(19) | 0.077(2)   | -0.0048(16) | 0.0150(18)  | -0.0129(15) |
| C8   | 0.0556(12) | 0.0433(11) | 0.0586(14) | 0.0002(9)   | -0.0031(11) | 0.0020(9)   |

**Tablo 6.5.4'** ün devamı

|     |            |            |            |             |             |             |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C9  | 0.0596(14) | 0.0473(12) | 0.0619(15) | 0.0023(10)  | -0.0060(12) | 0.0019(11)  |
| C10 | 0.0677(15) | 0.0543(14) | 0.101(2)   | -0.0165(12) | -0.0020(15) | -0.0091(14) |
| C11 | 0.089(2)   | 0.0542(15) | 0.094(2)   | -0.0135(13) | 0.0073(17)  | -0.0017(13) |
| C12 | 0.0649(14) | 0.0503(13) | 0.0673(16) | -0.0021(11) | 0.0069(13)  | 0.0012(11)  |
| C13 | 0.096(2)   | 0.0673(17) | 0.0739(18) | -0.0164(14) | 0.0181(16)  | -0.0168(14) |
| N1  | 0.0708(13) | 0.0450(10) | 0.0590(12) | -0.0024(9)  | 0.0029(10)  | 0.0003(9)   |
| N2  | 0.0602(11) | 0.0447(10) | 0.0545(12) | 0.0018(8)   | -0.0003(9)  | 0.0022(8)   |
| O1  | 0.1081(15) | 0.0515(10) | 0.0730(13) | -0.0130(9)  | 0.0116(12)  | -0.0080(8)  |
| O2  | 0.0734(11) | 0.0541(10) | 0.0820(13) | -0.0167(8)  | 0.0090(10)  | -0.0073(8)  |
| O3  | 0.1113(16) | 0.0710(13) | 0.1157(18) | -0.0269(11) | 0.0536(15)  | -0.0227(11) |
| Cl1 | 0.1439(9)  | 0.0881(6)  | 0.1010(7)  | -0.0288(5)  | 0.0467(6)   | -0.0400(5)  |

**Tablo 6.5.5.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C1- C6    | 1.382(4) | C1- C2    | 1.387(4) |
| C1- N1    | 1.405(3) | C2- C3    | 1.368(4) |
| C2- H2    | 0.9300   | C3- C4    | 1.369(5) |
| C3- H3    | 0.9300   | C4- C5    | 1.371(5) |
| C4- H4    | 0.9300   | C5- C6    | 1.393(4) |
| C5- H5    | 0.9300   | C6- C7    | 1.505(4) |
| C7- H7A   | 0.9600   | C7- H7B   | 0.9600   |
| C7- H7C   | 0.9600   | C8- N2    | 1.309(3) |
| C8- C12   | 1.471(3) | C8- C9    | 1.490(3) |
| C12- O3   | 1.199(3) | C12- C13  | 1.518(4) |
| C13- Cl1  | 1.764(3) | C13- H13A | 0.9700   |
| C13- H13B | 0.9700   | C9- O1    | 1.205(3) |
| C9- O2    | 1.311(3) | C10- O2   | 1.466(3) |
| C10- C11  | 1.474(4) | C10- H10A | 0.9700   |
| C10- H10B | 0.9700   | C11- H11A | 0.9600   |
| C11- H11B | 0.9600   | C11- H11C | 0.9600   |
| N1- N2    | 1.297(3) | N1- H1N   | 0.81(4)  |

**Tablo 6.5.6.** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ açıları (°).

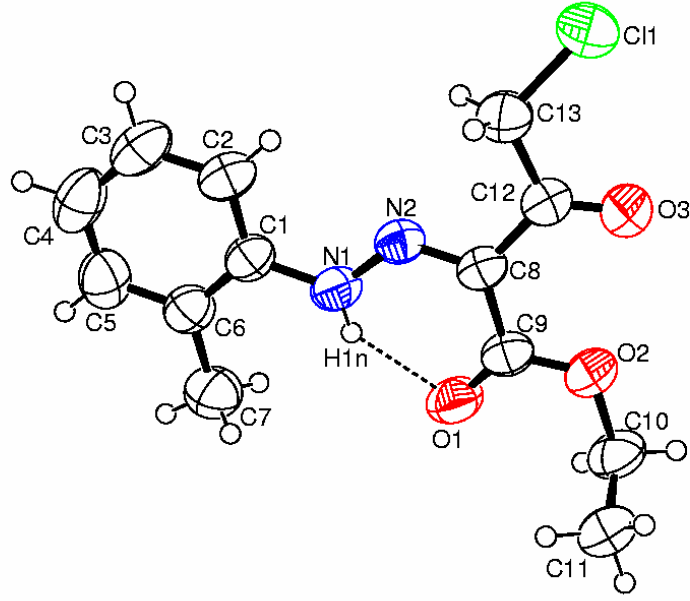
|                 |          |                 |          |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| C6- C1- C2      | 121.2(2) | C6- C1- N1      | 118.1(2) |
| C2- C1- N1      | 120.6(2) | C3- C2- C1      | 119.2(3) |
| C3- C2- H2      | 120.4    | C1- C2- H2      | 120.4    |
| C2- C3- C4      | 121.0(3) | C2- C3- H3      | 119.5    |
| C4- C3- H3      | 119.5    | C3- C4- C5      | 119.5(3) |
| C3- C4- H4      | 120.2    | C5- C4- H4      | 120.2    |
| C4- C5- C6      | 121.4(3) | C4- C5- H5      | 119.3    |
| C6- C5- H5      | 119.3    | C1- C6- C5      | 117.7(3) |
| C1- C6- C7      | 121.8(2) | C5- C6- C7      | 120.5(3) |
| C6- C7- H7A     | 109.5    | C6- C7- H7B     | 109.5    |
| H7A- C7- H7B    | 109.5    | C6- C7- H7C     | 109.5    |
| H7A- C7- H7C    | 109.5    | H7B- C7- H7C    | 109.5    |
| N2- C8- C12     | 113.6(2) | N2- C8- C9      | 122.6(2) |
| C12- C8- C9     | 123.7(2) | O3- C12- C8     | 124.6(2) |
| O3- C12- C13    | 120.9(2) | C8- C12- C13    | 114.5(2) |
| C12- C13- Cl1   | 111.4(2) | C12- C13- H13A  | 109.4    |
| Cl1- C13- H13A  | 109.4    | C12- C13- H13B  | 109.4    |
| Cl1- C13- H13B  | 109.4    | H13A- C13- H13B | 108.0    |
| O1- C9- O2      | 123.8(2) | O1- C9- C8      | 121.4(2) |
| O2- C9- C8      | 114.8(2) | O2- C10- C11    | 111.7(2) |
| O2- C10- H10A   | 109.3    | C11- C10- H10A  | 109.3    |
| O2- C10- H10B   | 109.3    | C11- C10- H10B  | 109.3    |
| H10A- C10- H10B | 107.9    | C10- C11- H11A  | 109.5    |
| C10- C11- H11B  | 109.5    | H11A- C11- H11B | 109.5    |
| C10- C11- H11C  | 109.5    | H11A- C11- H11C | 109.5    |
| H11B- C11- H11C | 109.5    | N2- N1- C1      | 121.4(2) |
| N2- N1- H1N     | 115(2)   | C1- N1- H1N     | 123(2)   |
| N1- N2- C8      | 122.6(2) | C9- O2- C10     | 116.4(2) |

**Tablo 6.5.7.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  molekülünün torsiyon açıları (°).

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C6- C1- C2- C3    | 0.2(4)    | N1- C1- C2- C3    | -179.5(2) |
| C1- C2- C3- C4    | 0.7(4)    | C2- C3- C4- C5    | -1.5(5)   |
| C3- C4- C5- C6    | 1.3(5)    | C2- C1- C6- C5    | -0.3(4)   |
| N1- C1- C6- C5    | 179.4(2)  | C2- C1- C6- C7    | 179.1(3)  |
| N1- C1- C6- C7    | -1.2(4)   | C4- C5- C6- C1    | -0.4(4)   |
| C4- C5- C6- C7    | -179.9(3) | N2- C8- C12- O3   | -174.9(3) |
| C9- C8- C12- O3   | 2.6(4)    | N2- C8- C12- C13  | 5.1(3)    |
| C9- C8- C12- C13  | -177.5(2) | O3- C12- C13- Cl1 | 9.6(4)    |
| C8- C12- C13- Cl1 | -170.4(2) | N2- C8- C9- O1    | 2.8(4)    |
| C12- C8- C9- O1   | -174.3(3) | N2- C8- C9- O2    | -176.1(2) |
| C12- C8- C9- O2   | 6.7(3)    | C6- C1- N1- N2    | 177.5(2)  |
| C2- C1- N1- N2    | -2.9(4)   | C1- N1- N2- C8    | -178.4(2) |
| C12- C8- N2- N1   | 177.5(2)  | C9- C8- N2- N1    | 0.0(4)    |
| O1- C9- O2- C10   | 0.8(4)    | C8- C9- O2- C10   | 179.7(2)  |
| C11- C10- O2- C9  | -84.0(3)  |                   |           |

**Tablo 6.5.8.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

| D-H ... A    | D-H     | H ... A | D ... A  | D-H ... A |
|--------------|---------|---------|----------|-----------|
| N1- H1... O1 | 0.81(4) | 1.94(4) | 2.599(3) | 139(3)    |

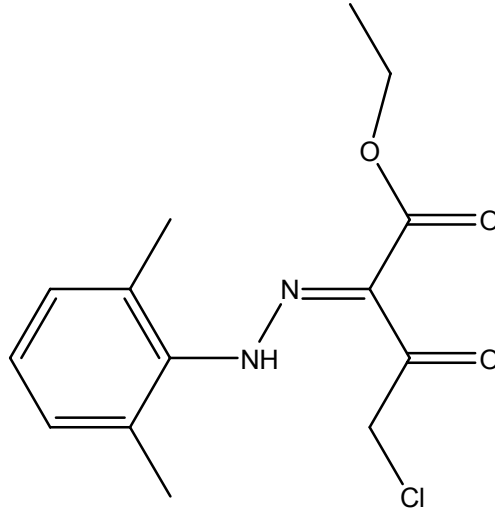


**Şekil 6.5.2.**  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

## 6.6. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristali

### 6.6.1. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “(E)- Etil 4-klor-2-[2-(2,6-dimetilfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



**Şekil 6.6.1.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli

Bölüm 6.1.1.’de verilen yöntemde 2,6-dimetilanilin ve Etil-4- klorasetoasetatin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile oluşan ürün glasiyel asetik asitteki çözeltisinin oda sıcaklığında buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi.

Verim= %90, e.n = 124-126 °C.

### 6.6.2. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK $\alpha$  ışınları kullanılarak 12526 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2892 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2019 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduğundan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen

atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin arıtılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak arıtılmıştır. Arıtımın bundaki sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Azot'a bağlı hidrojen dışındaki tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirilmiş ve arıtımda riding model kullanılmıştır.

Sonuç olarak 2892 yansımadan  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2019 yansıma ve 187 parametre için güvenilirlik kriteri  $R = 0.044$  olarak elde edildi.

$C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.6.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.6.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.6.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.6.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.6.5, Tablo 6.6.6 ve Tablo 6.6.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 6.6.2'de verilmiştir.

**Tablo 6.6.1.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin x-ışını kırınım verileri

|                                       |                                                                 |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                       | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı                      | 296.75                                                          |
| Kristal sistemi                       | Triklinik                                                       |
| Uzay grubu                            | P -1                                                            |
| Kristal boyutları                     | 0.68x0.36x0.20 mm                                               |
| a                                     | 7.0423(7) Å                                                     |
| b                                     | 9.3029(9) Å                                                     |
| c                                     | 11.8285(11) Å                                                   |
| $\alpha$                              | 93.707(8)°                                                      |
| $\beta$                               | 100.515(8)°                                                     |
| $\gamma$                              | 103.75(8)°                                                      |
| Birim hücre hacmi                     | 735.5(3) Å <sup>3</sup>                                         |
| Z (birim hücredeki molekül sayısı)    | 2                                                               |
| Yoğunluk (hesaplanan)                 | 1.340 (Mg m <sup>-3</sup> )                                     |
| F <sub>000</sub>                      | 312                                                             |
| Çizgisel soğurma katsayısı            | 0.27 mm <sup>-1</sup>                                           |
| Kristal rengi ve biçimi               | sarı, prizmatik çubuk                                           |
| Sıcaklık, T                           | 296 K                                                           |
| Monokromatör                          | Grafit                                                          |
| Kırınım toplanılan cihaz              | STOE IPDS II                                                    |
| Kırınım toplama metodu                | w taraması                                                      |
| R <sub>int</sub>                      | 0.046                                                           |
| h, k, l aralığı                       | -8→8, -11→11, -14→14                                            |
| Kullanılan programlar                 | SHELXS-97, SHELXL-97                                            |
| Yapı çözümleme                        | Direkt metotlar                                                 |
| Yapı arıtılması                       | Tam matris (F <sup>2</sup> )' ye göre                           |
| Parametre sayısı                      | 187                                                             |
| Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı  | 12526 ve 2019, I>2σ(I)                                          |
| R, R <sub>w</sub> [I>2σ(I)]           | 0.044, 0.126                                                    |
| S(F <sup>2</sup> )                    | 1.04                                                            |
| (Δ/σ) <sub>mak</sub>                  | 0.001                                                           |
| Δρ <sub>mak</sub> , Δρ <sub>min</sub> | 0.24 ve -0.22 e Å <sup>-3</sup>                                 |

**Tablo 6.6.2.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

| Atom | x           | y           | z           | U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| C1   | 0.7203(3)   | 0.4413(2)   | 0.42935(15) | 0.0527(4)                         |
| C2   | 0.6641(3)   | 0.3125(3)   | 0.34925(17) | 0.0652(5)                         |
| C3   | 0.6693(4)   | 0.3311(4)   | 0.23329(19) | 0.0822(7)                         |
| C4   | 0.7263(4)   | 0.4677(4)   | 0.1988(2)   | 0.0897(8)                         |
| C5   | 0.7808(4)   | 0.5930(3)   | 0.2789(2)   | 0.0789(7)                         |
| C6   | 0.7788(3)   | 0.5846(3)   | 0.39475(17) | 0.0616(5)                         |
| C7   | 0.6001(4)   | 0.1600(3)   | 0.3849(2)   | 0.0814(7)                         |
| C8   | 0.8386(4)   | 0.7281(3)   | 0.4748(2)   | 0.0771(6)                         |
| C9   | 0.7517(3)   | 0.4891(2)   | 0.73605(14) | 0.0525(4)                         |
| C10  | 0.6833(3)   | 0.3383(2)   | 0.76694(16) | 0.0582(5)                         |
| C11  | 0.6727(4)   | 0.3167(2)   | 0.89112(17) | 0.0689(6)                         |
| C12  | 0.8195(3)   | 0.6207(2)   | 0.82426(16) | 0.0599(5)                         |
| C13  | 0.9328(4)   | 0.8815(2)   | 0.85993(19) | 0.0808(7)                         |
| C14  | 0.9846(5)   | 1.0087(3)   | 0.7938(2)   | 0.0899(8)                         |
| Cl1  | 0.55836(12) | 0.13146(7)  | 0.90817(5)  | 0.0901(3)                         |
| N1   | 0.7107(2)   | 0.41531(19) | 0.54384(13) | 0.0549(4)                         |
| N2   | 0.7609(2)   | 0.51950(17) | 0.62949(12) | 0.0517(4)                         |
| O1   | 0.6337(3)   | 0.23091(15) | 0.69263(12) | 0.0754(5)                         |
| O2   | 0.8391(3)   | 0.61467(17) | 0.92696(12) | 0.0856(5)                         |
| O3   | 0.8605(2)   | 0.74750(14) | 0.77844(11) | 0.0662(4)                         |

**Tablo 6.6.3.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x        | y        | z        | U <sub>izo</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|------|----------|----------|----------|------------------------------------|
| H3   | 0.6328   | 0.2476   | 0.1788   | 0.099                              |
| H4   | 0.7290   | 0.4775   | 0.1213   | 0.108                              |
| H5   | 0.8201   | 0.6861   | 0.2538   | 0.095                              |
| H7A  | 0.5706   | 0.0873   | 0.3185   | 0.122                              |
| H7B  | 0.4830   | 0.1525   | 0.4172   | 0.122                              |
| H7C  | 0.7056   | 0.1424   | 0.4418   | 0.122                              |
| H8A  | 0.9496   | 0.7264   | 0.5349   | 0.116                              |
| H8B  | 0.7280   | 0.7387   | 0.5087   | 0.116                              |
| H8C  | 0.8760   | 0.8106   | 0.4317   | 0.116                              |
| H11A | 0.5981   | 0.3819   | 0.9190   | 0.083                              |
| H11B | 0.8068   | 0.3450   | 0.9381   | 0.083                              |
| H13A | 1.0494   | 0.8750   | 0.9154   | 0.097                              |
| H13B | 0.8303   | 0.8937   | 0.9018   | 0.097                              |
| H14A | 1.0333   | 1.0989   | 0.8459   | 0.135                              |
| H14B | 0.8681   | 1.0145   | 0.7395   | 0.135                              |
| H14C | 1.0862   | 0.9956   | 0.7528   | 0.135                              |
| H1   | 0.673(4) | 0.326(3) | 0.562(2) | 0.085(8)                           |

**Tablo 6.6.4.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | U(1,1)     | U(2,2)     | U(3,3)     | U(2,3)     | U(1,3)      | U(1,2)      |
|------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| C1   | 0.0447(10) | 0.0648(11) | 0.0465(9)  | 0.0150(8)  | 0.0064(7)   | -0.0051(8)  |
| C2   | 0.0531(12) | 0.0798(14) | 0.0584(11) | 0.0190(10) | 0.0065(8)   | -0.0169(10) |
| C3   | 0.0757(15) | 0.114(2)   | 0.0539(12) | 0.0286(14) | 0.0112(10)  | -0.0202(13) |
| C4   | 0.0922(19) | 0.131(3)   | 0.0513(12) | 0.0362(17) | 0.0201(11)  | 0.0015(14)  |
| C5   | 0.0776(16) | 0.1000(18) | 0.0647(13) | 0.0258(13) | 0.0218(11)  | 0.0181(12)  |
| C6   | 0.0514(11) | 0.0756(13) | 0.0572(10) | 0.0178(9)  | 0.0093(8)   | 0.0024(9)   |
| C7   | 0.0785(15) | 0.0688(14) | 0.0855(15) | 0.0079(11) | 0.0145(12)  | -0.0269(12) |
| C8   | 0.0876(16) | 0.0653(13) | 0.0720(14) | 0.0111(11) | 0.0112(12)  | 0.0080(11)  |
| C9   | 0.0588(11) | 0.0494(10) | 0.0446(9)  | 0.0155(8)  | -0.0006(8)  | -0.0029(7)  |
| C10  | 0.0664(12) | 0.0518(11) | 0.0504(9)  | 0.0156(9)  | -0.0014(8)  | -0.0028(8)  |
| C11  | 0.0907(16) | 0.0522(11) | 0.0544(10) | 0.0124(10) | -0.0004(10) | 0.0029(8)   |
| C12  | 0.0730(13) | 0.0509(10) | 0.0494(10) | 0.0161(9)  | -0.0020(9)  | -0.0013(8)  |
| C13  | 0.1128(19) | 0.0482(11) | 0.0669(13) | 0.0119(11) | -0.0015(12) | -0.0088(10) |
| C14  | 0.105(2)   | 0.0552(13) | 0.0973(17) | 0.0059(12) | 0.0108(15)  | 0.0015(12)  |
| Cl1  | 0.1230(6)  | 0.0645(4)  | 0.0699(4)  | 0.0003(3)  | 0.0172(3)   | 0.0100(3)   |
| N1   | 0.0590(10) | 0.0536(9)  | 0.0471(8)  | 0.0122(7)  | 0.0049(7)   | -0.0061(7)  |
| N2   | 0.0516(9)  | 0.0521(8)  | 0.0462(8)  | 0.0126(7)  | 0.0018(6)   | -0.0062(6)  |
| O1   | 0.1122(12) | 0.0467(8)  | 0.0571(8)  | 0.0125(7)  | 0.0052(8)   | -0.0053(6)  |
| O2   | 0.1395(15) | 0.0575(8)  | 0.0438(7)  | 0.0141(9)  | -0.0048(8)  | -0.0033(6)  |
| O3   | 0.0906(10) | 0.0455(7)  | 0.0536(7)  | 0.0114(7)  | 0.0032(7)   | -0.0029(6)  |

**Tablo 6.6.5.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å)

|        |          |        |          |
|--------|----------|--------|----------|
| C1- N1 | 1.402(2) | C1- C2 | 1.407(3) |
| C1- C6 | 1.409(3) | C2- C3 | 1.400(3) |
| C2- C7 | 1.495(4) | C3- C4 | 1.352(4) |
| C3- H3 | 0.9300   | C4- C5 | 1.385(4) |
| C4- H4 | 0.9300   | C5- C6 | 1.380(3) |

**Tablo 6.6.5'** ün devamı

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| C5- H5    | 0.9300   | C6- C8    | 1.510(3) |
| C7- H7A   | 0.9600   | C7- H7B   | 0.9600   |
| C7- H7C   | 0.9600   | C8- H8A   | 0.9600   |
| C8- H8B   | 0.9600   | C8- H8C   | 0.9600   |
| C9- N2    | 1.319(2) | C9- C10   | 1.463(3) |
| C9- C12   | 1.480(3) | C10- O1   | 1.226(2) |
| C10- C11  | 1.508(3) | C11- Cl1  | 1.762(2) |
| C11- H11A | 0.9700   | C11- H11B | 0.9700   |
| C12- O2   | 1.204(2) | C12- O3   | 1.322(2) |
| C13- O3   | 1.452(2) | C13- C14  | 1.470(3) |
| C13- H13A | 0.9700   | C13- H13B | 0.9700   |
| C14- H14A | 0.9600   | C14- H14B | 0.9600   |
| C14- H14C | 0.9600   | N1- N2    | 1.293(2) |
| N1- H1    | 0.86(3)  |           |          |

**Tablo 6.6.6.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ açıları (°).

|              |            |              |            |
|--------------|------------|--------------|------------|
| N1- C1- C2   | 114.95(19) | N1- C1- C6   | 123.46(17) |
| C2- C1- C6   | 121.58(19) | C3- C2- C1   | 117.7(2)   |
| C3- C2- C7   | 120.3(2)   | C1- C2- C7   | 122.0(2)   |
| C4- C3- C2   | 121.5(2)   | C4- C3- H3   | 119.3      |
| C2- C3- H3   | 119.3      | C3- C4- C5   | 119.9(2)   |
| C3- C4- H4   | 120.1      | C5- C4- H4   | 120.1      |
| C6- C5- C4   | 122.4(3)   | C6- C5- H5   | 118.8      |
| C4- C5- H5   | 118.8      | C5- C6- C1   | 117.0(2)   |
| C5- C6- C8   | 118.2(2)   | C1- C6- C8   | 124.85(18) |
| C2- C7- H7A  | 109.5      | C2- C7- H7B  | 109.5      |
| H7A- C7- H7B | 109.5      | C2- C7- H7C  | 109.5      |
| H7A- C7- H7C | 109.5      | H7B- C7- H7C | 109.5      |
| C6- C8- H8A  | 109.5      | C6- C8- H8B  | 109.5      |

**Tablo 6.6.6'** in devamı

|                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| H8A- C8- H8B    | 109.5      | C6- C8- H8C     | 109.5      |
| H8A- C8- H8C    | 109.5      | H8B- C8- H8C    | 109.5      |
| N2- C9- C10     | 123.70(16) | N2- C9- C12     | 114.52(17) |
| C10- C9- C12    | 121.78(16) | O1- C10- C9     | 120.40(18) |
| O1- C10- C11    | 120.33(19) | C9 C10 C11      | 119.27(16) |
| C10- C11- Cl1   | 112.55(14) | C10- C11- H11A  | 109.1      |
| Cl1- C11- H11A  | 109.1      | C10- C11- H11B  | 109.1      |
| Cl1- C11- H11B  | 109.1      | H11A- C11- H11B | 107.8      |
| O2- C12- O3     | 122.89(18) | O2- C12- C9     | 124.41(18) |
| O3- C12- C9     | 112.69(16) | O3- C13- C14    | 107.81(19) |
| O3- C13- H13A   | 110.1      | C14- C13- H13A  | 110.1      |
| O3- C13- H13B   | 110.1      | C14- C13- H13B  | 110.1      |
| H13A- C13- H13B | 108.5      | C13- C14- H14A  | 109.5      |
| C13- C14- H14B  | 109.5      | H14A- C14- H14B | 109.5      |
| C13- C14- H14C  | 109.5      | H14A- C14- H14C | 109.5      |
| H14B- C14- H14C | 109.5      | N2- N1- C1      | 123.73(18) |
| N2- N1- H1      | 115.5(17)  | C1- N1- H1      | 120.7(17)  |
| N1- N2- C9      | 121.41(17) | C12- O3- C13    | 115.88(16) |

**Tablo 6.6.7.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün torsiyon açıları (°).

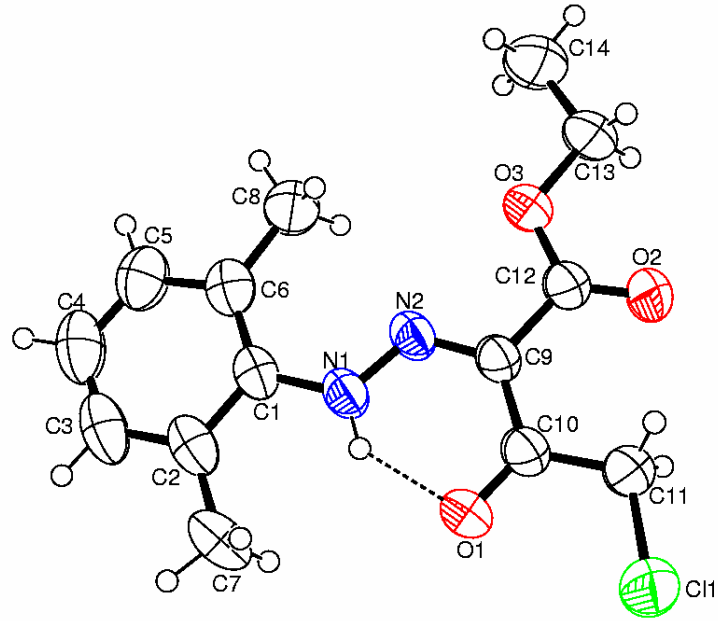
|                  |             |                   |           |
|------------------|-------------|-------------------|-----------|
| N1- C1- C2- C3   | 179.63(19)  | C6- C1- C2- C3    | 0.4(3)    |
| N1- C1- C2- C7   | -0.3(3)     | C6- C1- C2- C7    | -179.5(2) |
| C1- C2- C3- C4   | 0.0(4)      | C7- C2- C3- C4    | 179.9(2)  |
| C2- C3- C4- C5   | -0.1(4)     | C3- C4- C5- C6    | -0.2(4)   |
| C4- C5- C6- C1   | 0.7(3)      | C4- C5- C6- C8    | -179.3(2) |
| N1- C1- C6- C5   | -179.88(19) | C2- C1- C6- C5    | -0.8(3)   |
| N1- C1- C6- C8   | 0.0(3)      | C2- C1- C6- C8    | 179.2(2)  |
| N2- C9- C10- O1  | 1.4(3)      | C12- C9- C10- O1  | -177.8(2) |
| N2- C9- C10- C11 | -178.09(19) | C12- C9- C10- C11 | 2.8(3)    |

**Tablo 6.6.7'** in devamı

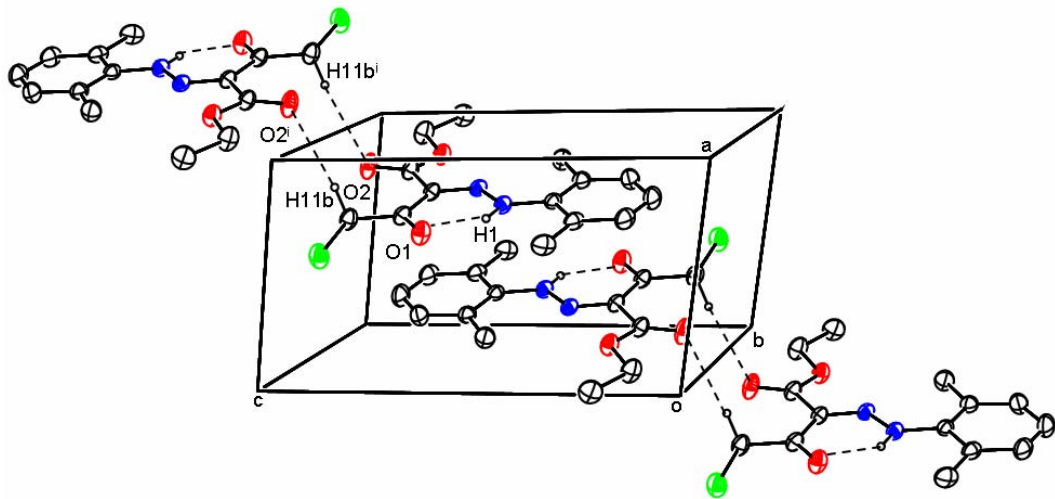
|                   |             |                   |             |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| O1- C10- C11- Cl1 | -6.9(3)     | C9- C10- C11- Cl1 | 172.61(16)  |
| N2- C9- C12- O2   | -173.1(2)   | C10- C9- C12- O2  | 6.1(3)      |
| N2- C9- C12- O3   | 5.7(3)      | C10- C9- C12- O3  | -175.06(17) |
| C2- C1- N1- N2    | 178.39(17)  | C6- C1- N1- N2    | -2.4(3)     |
| C1- N1- N2- C9    | -179.07(17) | C10- C9- N2- N1   | -0.7(3)     |
| C12- C9- N2- N1   | 178.44(16)  | O2- C12- O3- C13  | 0.3(3)      |
| C9- C12- O3- C13  | -178.53(19) | C14- C13- O3- C12 | 175.6(2)    |

**Tablo 6.6.8.** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

| D-H ... A  | D-H     | H ... A | D ... A  | D-H ... A |
|------------|---------|---------|----------|-----------|
| N1- H1- O1 | 0.86(3) | 1.86(2) | 2.575(2) | 138(2)    |



**Şekil 6.6.2.**  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



**Şekil 6.6.3.**  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  molekülünün birim hücre içinde çizimi. N1-H1...O1 molekül içi hidrojen bağı ve C11-H11b...O2<sup>i</sup> moleküler arası hidrojen bağının oluşturduğu  $S(6) R_2^2 (12) S(6)$  dimeri şeklinde gösterilmektedir. [(i) 1-x, 1-y, z]

## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında “ (Z)- Etil 4-klor-3-okso-2-(2-fenilhidrazon)bütanoat”, ( $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ), “(E)- Etil 4-klor-3-[2-(2-florfenil)hidrazon]bütanoat” ( $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ), “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-metoksifenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ), “(Z)- Etil 4-klor-2-[2-(2-klorfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ), “(Z)-Etil 4-klor-3-okso-2-(2-o-tolilhidrazon)bütanoat” ( $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$ ) ve “(E)- Etil 4-klor-2-[2-(2,6-dimetilfenil)hidrazon]-3-oksobütanoat” ( $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$ ) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu, katı halde bu bileşiklerin N-H...O molekül içi hidrojen bağına sahip, keto-hidrazo tautomerik formda oldukları görülmüştür.

P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda monoklinik kristal sisteminde olan,  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  molekülünün ORTEP-III ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3’ de verilmiştir. Bu çalışmada kristalin keto-hidrazo tautomerik formda olduğu gözlenmiştir. Yapılan çeşitli kimyasal ve deneysel incelemeler, fenilhidrazo bileşiklerinin normal hidrazo formda (Ph-NH-N=C<) veya azo form (Ph-N=NH-CH<) olarak bulunabileceklerini göstermiştir (Prasad & Sahay, 1993). Ayrıca 3-fenilhidrazon-2,4-dion’lar ve onların türevleri AIDS ve kanser gibi hastalıkların tedavisinde, hastalık etkilerinin azaltılmasında ve antibiyotik yapımında kullanıldığından farmakolojik özelliklere de sahiptir (Monga & Sausville, 2002). C1-N1 tek bağ uzunluğu 1.407(2)Å ve C8-O1 çift bağ 1.214(2)Å olarak elde edilmiş; literatürdeki C-N ve C=O [1.396(2)Å ve 1.223(2)Å, Odabaşoğlu v.d., 2005b; 1.407(2)Å ve 1.214(2)Å, Alpaslan v.d., 2005a] bağ uzunlukları değerleriyle benzer olduğu gözlenmiştir. Ayrıca N1-N2 bağ uzunluğu 1.300(2)Å olarak elde edilmiş ama bu değer literatürdeki N1-N2 bağ uzunluğundan daha kısa olduğu görülmüştür [N1-N2 = 1.326(3)Å; Vaughan v.d., 2004]. Bu kısalık hidrazo grubu için uygundur. Molekülün diğer bağ uzunlukları Tablo 6.1.5’de verilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki benzer keto-hidrazo formundaki yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Odabaşoğlu v.d., 2005a, Odabaşoğlu v.d., 2005b). Yapımızın düzlemler arası açıları da incelenmiş olup, bu düzlemler arası açılar; C1-C6 halka ile C8/C7/C11/C12/O3 alifatik zincirin bulunduğu düzlem arasında 5.52(9)°, H1/N1/N2/C7/C8/O1 halkası ile O1/C8/C7/C11/C12/O3/C11 arasında 3.19(2)° değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3$  kristal yapısının molekül ve moleküler arası etkileşimleri de incelenmiştir. Molekülümüzde molekül içi N-H...O hidrojen bağı gözlenmiştir. Bileşiğin Tablo 6.1.8'deki, hidrojen bağı uzunlukları incelendiğinde ise N1-H1...O1 hidrojen bağı uzunluğu 1.99(2)Å, N1...O1 arasındaki hidrojen bağı uzunluğu 2.630(2)Å olarak belirlenmiş olup, bu değerler N ve O atomlarının van der Waals yarıçapları toplamı olan 3.07Å değerinden daha kısadır (Bondi, 1964). Ayrıca yapımızda bir tanede moleküler arası C6-H6...O3 hidrojen bağı gözlenmiştir. Bu bağlarla ilgili bilgiler Tablo 6.1.8'de verilmiştir. Şekil 6.1.3 ve Şekil 6.1.4'de molekülün birim hücre içindeki zincir yapıları gösterilmiştir.

P -1 uzay grubunda bulunan, triklinik kristal sistemine sahip,  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$  molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.2.1'de, molekülünün atomlarının ORTEP-III çizimi Şekil 6.2.2'de, birim hücre içindeki görüntüsü ise Şekil 6.2.3'de gösterilmiştir. Çalışılan kristal yapının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür.

Kristal yapıda bulunan atomlar arasındaki bazı bağı uzunluklarının bu yapıya benzeyen ve daha önce çalışılmış olan yapıların bağı uzunluklarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Buna göre; C1-N1 tek bağı uzunluğu 1.400(2)Å ve C8-O1 çift bağı 1.2161(19)Å olarak elde edilmiş; literatürdeki C-N ve C=O [1.396(2)Å ve 1.223(2)Å, Odabaşoğlu v.d., 2005b; 1.407(2)Å ve 1.214(2)Å, Alpaslan v.d., 2005a] bağı uzunlukları değerleriyle benzer olduğu gözlenmiştir. Ayrıca N1-N2 bağı uzunluğu 1.306(2)Å olarak elde edilmiş ama bu değer literatürdeki N1-N2 bağı uzunluğundan daha kısa olduğu görülmüştür [N1-N2 = 1.326(3)Å; Vaughan v.d., 2004]. Bu kısalık hidrazo grubu için uygundur. Hidrazonlar hakkında kimyada uzun yıllar çalışmalar yapılmıştır. Hidrazonların koordinasyon özelliklerine, farmakolojik aktivitelere, antibakterik ve antimantar özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Domiano v.d., 1984; Sakamoto v.d., 1993; Li v.d., 1988). Yapıdaki diğer bağı uzunlukları ayrıntılı olarak Tablo 6.2.5'de verilmiştir. İncelenen yapımızda keto-hidrazo yapısını destekleyen N-H...O molekül içi hidrojen bağı ve N-H...F hidrojen bağı da bulunmaktadır. Bileşiğin Tablo 6.2.8'deki, hidrojen bağı uzunlukları incelendiğinde ise N1-H1...O1 hidrojen bağı uzunluğu 1.96Å, N1...O1 arasındaki hidrojen bağı uzunluğu 2.6067(17)Å olarak belirlenmiş olup, bu değerler N ve O atomlarının van der Waals yarıçapları toplamı olan 3.07Å değerinden daha kısadır. Ayrıca yapımızda C-H...O moleküler arası hidrojen bağı bulunmaktadır. Molekül içi ve moleküler arası bağlar hakkındaki değerler Tablo 6.2.8'de verilmiştir.

P -1 uzay grubunda triklinik kristal sisteminde olan,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  molekülümüzün yapısı incelenmiş ve keto-hidrazo tautomerik yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kristalimizin fenilhidrazo kısmı düzlemseldir. Ayrıca bu kısma bağlı bir metoksi grubu içermektedir. Fenilhidrazo kısmı ile oksobütanoat kısmı arasındaki dihedral açı  $8.15(9)^\circ$ 'dir. Molekülümüzün ORTEP-III ve birim hücre içindeki şekilleri Şekil 6.3.2'de ve Şekil 6.3.3'de verilmiştir.

Hidrazon bileşiklerinin antibakterik ve antimantar ve farmakolojik özelliklerinden yukarıda bahsetmiştik. Bazı fenilhidrazon türevlerinin etkili bir DNA hasarcısı ve mutajenik ajan olduğuda tespit edilmiştir (Okabe v.d., 1993).

$C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  bileşiğinin molekül yapısı N1-N2, C8-N2 ve N1-C1 atomları arasındaki bağ uzunlukları ve molekül içi bağ uzunlukları dikkatlice incelendiğinde bileşiğimizin keto-hidrazo tautomerik formda olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin imino grubu çevresinde C1-N1=1.408(2)Å, C8-N2=1.311(2)Å ve N1-N2=1.300(2)Å bağ uzunluk değerleri ile (Z) konfigürasyonda bulunmayı tercih ettiği görülmektedir. Bu bağ uzunluk değerleri azo bileşikleriyle karşılaştırıldığında N1-N2 bağında önemli oranda uzama, C1-N1 bağında ise kısalma göze çarpmaktadır. Örneğin imino bileşiklerinde C=N çift bağ uzunluğu 1.270(5)-1.303(3)Å aralığında iken (Ersanlı, Odabaşoğlu, v.d., 2004; Baughman v.d., 2004; Şahin v. d., 2005; Butcher v. d., 2005), azo benzende N=N ve C-N bağ uzunlukları sırasıyla 1.255(2)Å ve 1.432(2)Å'dur (Patai, 1975).

Karbonil grubu, C9-C8-C11 zincirinde karşılıklı olarak bulunmaktadır. Bağ uzunlukları sırasıyla 1.203(2)Å ve 1.205(2)Å'dur. Bu değerler benzer bileşiklerden daha kısadır (Chen v.d., 2004; Odabaşoğlu v.d., 2003). Ama karbonil bileşikleriyle için normal aralık değerleri içerisinde (Loudon, 2002).

$C_{13}H_{15}ClN_2O_4$  kristal yapısının molekül ve moleküller arası etkileşmelerde incelenmiştir. Molekülümüzde molekül içi N-H...O hidrojen bağı gözlenmiştir. N1-H1...O1=2.02(2)Å ve N1-H1...O4=2.31(2)Å molekül içi hidrojen bağlarımız incelendiğinde elde ettiğimiz değerler benzer sistemlerle uyum içerisinde (Alpaslan v. d., 2005a; Alpaslan v. d., 2005b). Ayrıca molekülümüzde moleküller arası C5-H5...O3 hidrojen bağımız gözlenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası bağlar hakkındaki değerler Tablo 6.3.8'de verilmiştir.

P -1 uzay grubunda bulunan, triklinik kristal sistemine sahip,  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$  molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.4.1'de, molekülünün atomlarının ORTEP-III çizimi

Şekil 6.4.2’de, birim hücre içindeki görüntüsü ise Şekil 6.4.3’de gösterilmiştir. Çalışılan kristal yapının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür. Bileşiğimiz aromatik halka ve alifatik zincir ile bunları birbirine bağlayan hidrazon grubundan oluşmaktadır. Molekülün N1-N2, C1-N1 ve N2-C7 bağ uzunlukları Tablo 6.4.5’de verilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki benzer keto-hidrazo formdaki yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Odabaşoğlu v.d., 2005a; Odabaşoğlu v.d.,2005b; Alpaslan v.d., 2005b; Alpaslan v.d., 2005c). Molekülümüzde N1-H1...O1 molekül içi hidrojen bağımız bulunmaktadır. Bileşiğin Tablo 6.4.8’deki, hidrojen bağ uzunlukları incelendiğinde ise N1-H1...O1 hidrojen bağ uzunluğu 1.95Å, N1...O1 arasındaki hidrojen bağ uzunluğu 2.608(3)Å olarak belirlenmiş olup, bu değerler N ve O atomlarının van der Walls yarıçapları toplamı olan 3.07Å değerinden daha kısadır. Bu gözlem yapımızın keto-hidrazo formda olmasını da desteklemektedir. Ayrıca molekülümüzde moleküler arası C12-H12B...O3 hidrojen bağımız gözlenmiştir.

P 2<sub>1</sub>/c uzay grubunda bulunan, monoklinik kristal sistemine sahip, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.5.1’de, molekülünün atomlarının ORTEP-III çizimi Şekil 6.5.2’de gösterilmiştir. Çalışılan kristal yapının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür. Bileşiğimiz aromatik halka ve alifatik zincir ile bunları birbirine bağlayan hidrazon grubundan oluşmaktadır. Molekülün N1-N2, C1-N1 ve N2-C7 bağ uzunlukları Tablo 6.5.5’de verilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki benzer keto-hidrazo formdaki yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Odabaşoğlu v.d., 2005a; Odabaşoğlu v.d.,2005b; Alpaslan v.d., 2005b; Alpaslan v.d., 2005c). Molekülümüzde N1-H1...O1 molekül içi hidrojen bağımız bulunmaktadır.

Bu bileşiğin imino grubu çevresinde C1-N1=1.405(3)Å, C8-N2=1.309(3)Å ve N1-N2=1.297(3)Å bağ uzunluk değerleri ile (Z) konfigürasyonda bulunmayı tercih ettiği görülmektedir. Bu bağ uzunluk değerleri azo bileşikleriyle karşılaştırıldığında N1-N2 bağında önemli oranda uzama, C1-N1 bağında ise kısalma göze çarpmaktadır.

P -1 uzay grubunda bulunan, triklinik kristal sistemine sahip, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.6.1’de, molekülünün atomlarının ORTEP-III çizimi Şekil 6.6.2’de gösterilmiştir. Çalışılan kristal yapının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür. Bileşiğimiz aromatik halka ve alifatik zincir ile bunları birbirine bağlayan hidrazon grubundan oluşmaktadır. Molekülün N1-N2, C1-N1 ve N2-C7 bağ uzunlukları

Tablo 6.6.5’de verilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki benzer keto-hidrazo formdaki yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Molekülümüzde N1-H1...O1 molekül içi hidrojen bağımız bulunmaktadır. Bileşiğin Tablo 6.6.8’deki, hidrojen bağ uzunlukları incelendiğinde ise N1-H1...O1 hidrojen bağ uzunluğu 1.86(2)Å, N1...O1 arasındaki hidrojen bağ uzunluğu 2.575(2)Å olarak belirlenmiş olup, bu değerler N ve O atomlarının van der Walls yarıçapları toplamı olan 3.07Å değerinden daha kısadır. Bu gözlem yapımızın keto-hidrazo formda olmasını da desteklemektedir.

## KAYNAKLAR

- Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (2005a).** Acta Cryst. **E61**, o2428-o2430.
- Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (2005b).** Acta Cryst. **E61**, o2823-o2825.
- Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (2005c).** Acta Cryst. **E61**, o3442-o3444.
- Azaroff, L. V. (1968).** Elements of X-Ray Crystallography, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.
- Baughman, R. G., Martin, K. L., Singh, R. K. & Stoffer, J. O. (2004).** Acta Cryst. **C60**, o103-o106.
- Bondi, A. (1964).** J. Phys. Chem. **68**, 441-451.
- Butcher, R. J., Basu Baul, T.S., Singh, K. S. & Smith, F. E. (2005).** Acta Cryst. **E61**, o1007-o1009.
- Chen, B., Fronczek, F. R. & Maverick, A. W. (2004).** Acta Cryst. **C60**, m147-m149.
- Dikici, M. (1993).** Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Domiano, P., Pelizzi, C. & Predieri, G. (1984).** Polyhedron, **3**, 281-286.
- Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç. & Erdönmez, A. (2004).** Acta Cryst. **E60**, o264-o266.
- Farrugia, L. J. (1997).** J. Appl. Cryst. **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999).** J. Appl. Cryst. **32**, 837-838.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (1992).** Fundamentals of Crstallography, Oxford University Pres, New York.
- Iwosaki, H. & Ito, T. 1997.** Values of  $\varepsilon$  for Obtaining Normalized Structure Factors, Acta Cryst., **A33**, 227-229.
- Jones C., Mulloy B., Sanderson M. R., (1996).** Crystallographic Methods and Protocols, Humana Press.
- Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. (1985).** Structure Determination by X-Ray Crystallography, Plenum Pres, New York.

- Li, X. R., Sun, Z. M. & Chang, J. C. (1998).** Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. **18**, 657-665.
- Loudon, M. G. (2002).** Organic Chemistry, 4th ed., p. 837. Oxford University Press.
- Monga, M. & Sausville, E. A. (2002).** Leukemia, **16**, 520-526.
- Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., Turgut, G., Karadağ, A., Bulak, E. & Lönnecke, P. (2003).** J. Mol. Struct. **648**, 133-138.
- Odabaşoğlu, M., Özdamar, Ö. & Büyükgüngör, O. (2005a).** Acta Cryst. **E61**, o2065-o2067.
- Odabaşoğlu, M., Özdamar, Ö. & Büyükgüngör, O. (2005b).** Acta Cryst. **E61**, o2068-o2070.
- Okabe, N., Nakamura, T. & Fukuda, H. (1993).** Acta Cryst. **C49**, 1678-1680.
- Omar, M. A. (1975).** Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, 670 p., Addison & Wesley, Lowell.
- Patai, S. (1975).** The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, p. 43. London: John Wiley & Sons.
- Prasad, N. & Sahay, A. (1993).** Asian J. Chem. Rev. **4**, 23-32.
- Sakamoto, H., Goto, H., Yokoshima, M., Dobashi, M., Ishikawa, J., Doi, K. & Otomo, M. (1993).** Bull. Chem. Soc. Jpn. **66**, 2907-2914.
- Sheldrick, G. M. (1997).** SHELXL-97, A Program for The Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997).** SHELXS-97, A Program for The Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1997).** PLATON/PLUTON. Molecular Graphics Program. Version of May 1997. University of Utrecht, The Netherlands.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H. (1989).** X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons, 453 p., New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Şahin, O., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç. & Odabaşoğlu, M., (2005).** Acta Cryst. **E61**, o1579-o1581.
- Vaughan, K., Turner, E. & Jenkins, H. (2004).** Can. J. Chem. **82**, 444-453.

### **ÖZGEÇMİŞ**

29.06.1982'de Ankara'da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini İstanbul'da 12 Eylül İlköğretim Okulu ve Çapa Ortaokulunda tamamladı. 1999 yılında Ankara Lisesinden mezun oldu. 1999-2003 yılları arasında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde öğrenim gördü. 2004 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde öğrenimine başladı. Şu an Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

**EKLER**