

**X-IŞINLARI KIRINIMI İLE
C₂₂H₁₀N₄O₂, C₃₆H₄₂O₃, C₁₄H₁₁N₂O₂Cl, C₁₆H₁₆N₂O₃
ve C₂₂H₁₆N₄O ORGANİK MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL
YAPILARININ İNCELENMESİ**

ÖZLEM DEVECİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

**X-IŞINLARI KIRINIMI İLE
C₂₂H₁₀N₄O₂, C₃₆H₄₂O₃, C₁₄H₁₁N₂O₂Cl, C₁₆H₁₆N₂O₃
ve C₂₂H₁₆N₄O ORGANİK MOLEKÜLLERİNİN KRİSTAL
YAPILARININ İNCELENMESİ**

**ÖZLEM DEVECİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ŞAMİL IŞIK**

SAMSUN-2006

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 31 / 01 / 2006 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şamil IŞIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nevzat KARADAYI

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada 1,3-Bis(3,4-disyanofenoksi)benzen ($C_{22}H_{10}N_4O_2$), 1,3,5-Tris(2-isopropilfenoksimetil)benzen ($C_{36}H_{42}O_3$), 2-Asetil-4-(2-klorofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$), 2-Asetil-4-(4-etoksifenildiazenil)fenol ($C_{16}H_{16}N_2O_3$) ve 4-[2-Metilfenildiazenil)fenoksi]ftalonitril ($C_{22}H_{16}N_4O$) organik bileşiklerinin, moleküllerinin yapılarını ve katı fazdaki konformasyonlarını bulmak amacıyla tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi kullanılmıştır.

$C_{22}H_{10}N_4O_2$, **(I)**, kapalı formülüyle verilen bileşik ftalosiyanın başlangıç maddesi olan ftalonitril türevidir. Benzen halkalarına bağlı dört siyano grubu bulunmaktadır. **(I)**, triklinik kristal sisteminin $P\bar{1}$ uzay grubundadır ve arıtım sonunda elde edilen bazı parametreleri; $a=8.2296(6)\text{Å}$, $b=8.6309(7)\text{Å}$, $c=13.4708(10)\text{Å}$, $\alpha=75.085(6)^\circ$, $\beta=88.710(6)^\circ$, $\gamma=77.777(6)^\circ$, $V=903.10(12)\text{Å}^3$, $Z=2$, $D_x=1.333\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{Å}$, $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $F(000)=372$, $R=0.065$, $R_w=0.186$, $S=0.849$ şeklinde elde edilmiştir.

$C_{36}H_{42}O_3$, **(II)**, kapalı formülü ile verilen bileşik 1-, 3- ve 5- konumlarında merkezi benzene bağlı olan 2-isopropilfenoksimetil gruplarından oluşmaktadır. Moleküler konformasyonu etkileyen molekül içi hidrojen bağları ise C-H...O tipindedir. **(II)** yapısı, triklinik kristal sisteminin $P\bar{1}$ uzay grubundadır ve arıtım sonunda elde edilen bazı parametreleri; $a=9.3172(7)\text{Å}$, $b=11.5055(9)\text{Å}$, $c=16.3424(13)\text{Å}$, $\alpha=104.677(6)^\circ$, $\beta=105.307(6)^\circ$, $\gamma=103.098(6)^\circ$, $V=1551.6(2)\text{Å}^3$, $Z=2$, $D_x=1.119\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{Å}$, $\mu=0.07\text{mm}^{-1}$, $T=298(2)\text{K}$, $F(000)=564$, $R=0.046$, $R_w=0.141$, $S=0.85$ şeklinde elde edilmiştir.

$C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$, **(III)**, kapalı formülü ile verilen bileşik azo bağına göre trans konfigürasyonuna sahiptir ve molekül düzlemseldir. **(III)** yapısı, monoklinik kristal sisteminin $C2/c$ uzay gurubundadır ve arıtım sonunda elde edilen bazı parametreler; $a=10.8170(9)\text{Å}$, $b=9.3912(6)\text{Å}$, $c=25.3745(18)\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=95.576(6)^\circ$, $\gamma=90^\circ$,

$V=2565.5(3)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1.422\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.30\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=1136$, $R=0.038$, $R_w=0.111$, $S=0.92$ şeklinde elde edilmiştir.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$, (IV), kapalı formülüyle verilen bileşik benzen halkaları azo çift bağına göre trans konfigürasyonundadır ve molekül düzlemseldir. (IV) yapısı, ortorombik kristal sisteminin Pbcu uzay grubundadır ve arıtım sonunda elde edilen bazı parametreler; $a=7.2099(5)\text{\AA}$, $b=13.6448(9)\text{\AA}$, $c=29.631(3)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2915.0(4)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1.296\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=1200$, $R=0.053$, $R_w=0.173$, $S=0.89$ şeklinde elde edilmiştir.

$C_{22}H_{16}N_4O$, (V), kapalı formülüyle verilen bileşik diğer azo türevlerinde de görüldüğü gibi $-N=N-$ çift bağına göre trans konfigürasyonu sergilemektedir. Kristal paketlenme, zayıf moleküler arası C-H...N, C-H...O hidrojen bağları ve zayıf C-H... π etkileşimiyle sağlanmaktadır. Molekül konformasyonuna etki eden etkileşim ise zayıf molekül içi C-H...N hidrojen bağıdır. (V) yapısı, monoklinik kristal sisteminin P2₁/c uzay grubundadır ve arıtım sonunda elde edilen bazı parametreler; $a=12.7084(10)\text{\AA}$, $b=8.0446(9)\text{\AA}$, $c=20.2971(16)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=119.050^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1814.0(3)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.290\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.08\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=736$, $R=0.053$, $R_w=0.157$, $S=0.91$ şeklinde elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: x-ışını kırınımı, tek kristal, ftalonitril türevleri, azo ve fenoksimetil bileşikleri.

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structure of 1,3-Bis(3,4-dicyanophenoxy) benzene, ($C_{22}H_{10}N_4O_2$), 1,3,5-Tris(2-isopropylphenoxy)methyl)benzene ($C_{36}H_{42}O_3$), 2-Acetyl-4-(2-chlorophenyldiazenyl)phenol ($C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$), 2-Acetyl-4-(4-ethoxyphenyldiazenyl)phenol ($C_{16}H_{16}N_2O_3$) and 4-[2-Methylphenyldiazenyl]phthalonitrile ($C_{22}H_{16}N_4O$) organic compounds have been determined by single crystal x-ray diffraction method.

The compound, $C_{22}H_{10}N_4O_2$, (**I**) has been designed and synthesized as a precursor of dye pigments. Benzene rings have four cyano groups in this compound. The compound (**I**) belongs to the triclinic $P\bar{1}$ space group. Some unit cell parameters of the compound (**I**), obtained from refinement of crystal structure, are as follows ; $a=8.2296(6)\text{\AA}$, $b=8.6309(7)\text{\AA}$, $c=13.4708(10)\text{\AA}$ $\alpha=75.085(6)^\circ$, $\beta=88.710(6)^\circ$, $\gamma=77.777(6)^\circ$, $V=903.10(12)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_x=1.333\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $F(000)=372$, $R=0.065$, $R_w=0.186$, $S=0.849$.

The compound, $C_{36}H_{42}O_3$, (**II**) consists of three 2-isopropylphenoxy methyl groups bonded to the central benzene ring at the 1-,3- and 5-positions. Intramolecular C-H...O hydrogen bonds seem to have an effect on the molecular conformation. The compound (**II**) belongs to the triclinic $P\bar{1}$ space group. Some unit cell parameters of the compound (**II**), obtained from refinement of crystal structure, are as follows ; $a=9.3172(7)\text{\AA}$, $b=11.5055(9)\text{\AA}$, $c=16.3424(13)\text{\AA}$ $\alpha=104.677(6)^\circ$, $\beta=105.307(6)^\circ$, $\gamma=103.098(6)^\circ$, $V=1551.6(2)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_x=1.119\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.07\text{mm}^{-1}$, $T=298(2)\text{K}$, $F(000)=564$, $R=0.046$, $R_w=0.141$, $S=0.85$.

The compound, $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$, (**III**) the benzene rings are in a trans configuration with respect to the azo double bond and the molecule is essentially planar. The compound (**III**) belongs to the monoclinic $C2/c$ space group. Some unit cell parameters of the compound (**III**), obtained from refinement of crystal structure, are

as follows; $a=10.8170(9)\text{\AA}$, $b=9.3912(6)\text{\AA}$, $c=25.3745(18)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=95.576(6)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2565.5(3)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1.422\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.30\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=1136$, $R=0.038$, $R_w=0.111$, $S=0.92$.

The compound, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, (**IV**) the benzene rings are in a trans configuration with respect to the azo double bond and the molecule is essentially planar. The compound (**IV**) belongs to the orthorhombic *Pbca* space group. Some unit cell parameters of the compound (**IV**), obtained from refinement of crystal structure, are as follows; $a=7.2099(5)\text{\AA}$, $b=13.6448(9)\text{\AA}$, $c=29.631(3)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2915.0(4)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1.296\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=1200$, $R=0.053$, $R_w=0.173$, $S=0.89$.

The compound, $C_{22}H_{16}N_4O$, (**V**), displays a trans configuration with respect to the $-\text{N}=\text{N}-$ double bond, as found for other diazene derivatives. There is a weak intramolecular $\text{C}-\text{H}\dots\text{N}$ hydrogen bond, which seems to have an effect on the molecular conformation. The crystal packing is governed by weak intermolecular $\text{C}-\text{H}\dots\text{N}$ and $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ hydrogen bonds, weak $\text{C}-\text{H}\dots\pi$ stacking. The compound (**V**) belongs to the monoclinic *P2₁/c* space group. Some unit cell parameters of the compound (**V**), obtained from refinement of crystal structure, are as follows; $a=12.7084(10)\text{\AA}$, $b=8.0446(9)\text{\AA}$, $c=20.2971(16)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=119.050^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1814.0(3)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.290\text{Mgm}^{-3}$, $\lambda(M_oK_\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=0.08\text{mm}^{-1}$, $T=296\text{K}$, $F(000)=736$, $R=0.053$, $R_w=0.157$, $S=0.91$.

Key Words: x-ray diffraction, single crystal, phthalonitril derivatives, azo and phenoxyethyl compounds.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca vermiş olduğu destek ve tüm emekler için, çok değerli tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın **Yrd. Doç Dr. Samil Işık**'a ; Bu çalışmada incelenen kristalleri sağlayan ve ihtiyacım olan kimya bilgileri için her zaman yardımlarını esirgemeyen, Sayın Hocam **Yrd. Doç. Dr. Erbil Ağar**'a, **Dr. Nesuhi Akdemir**'e ve doktora öğrencisi **Çiğdem Albayrak** arkadaşşıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam süresince vermiş oldukları destek ve yardımlar için tüm kristallografi alanında çalışan arkadaşlarıma; son olarak her zaman her konuda yanımda olan aileme ve canım anneme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI	3
2.1. X-ışını Özellikleri ve Üretilmesi	3
2.2. Karakteristik x-ışınları	4
2.3. X-ışınlarının Soğutulması	5
2.4. Filtrelenmiş Radyasyon	6
2.5. Uzay Guruplarının Sınıflandırılması	8
2.5.1. Ondört Bravais Örgüsü ve Yedi Kristal Sistem	8
2.5.2. Kristallografik Nokta Gurupları ve Uzay Gurupları	10
2.5.3. Laue Sınıfı	12
3. BRAGG YASASI ve X-IŞINI ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	13
3.1. X-ışını Kırınımı ve Bragg Yasası	13
3.2. X-ışını Şiddetini Etkileyen Faktörler	14
3.2.1. Skala Faktörü	14
3.2.2. Lorenz Faktörü	15
3.2.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	15
3.2.4. Termal Titreşim ve Sıcaklık Faktörü	16
3.2.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi	17
3.2.6. Yapı Faktörü	18
3.2.7. Merkezi Simetrik Bir Kristalin Yapı Faktörü	19
3.2.8. Friedel Kanunu	21
3.3. Stoe IPDS II Difraktometresi ve Geometrisi	24
3.3.1. STOE IPDS II Difraktometresinin Bazı Parçaları	26

a. X-ışını Kaynağı, b. Gonyometre, c. X-ışını Dedektörü	26
3.4. Veri Toplama Süreci	27
4. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMÜ	28
4.1. Elektron Yoğunluğu	28
4.2. Faz Sorunu	29
4.3. Direkt Yöntemler	30
4.4. Patterson Fonksiyonu ve Ağır Atom Yöntemi	31
5. KRİSTAL YAPININ ARITILMASI	32
5.1. Fark Fourier Metodu	32
5.2. En Küçük Kareler Metodu	33
5.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristali	35
6.1.1. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristalinin Sentezi	35
6.1.2. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	36
6.2. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristali	42
6.2.1. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristalinin Sentezi	42
6.2.2. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	43
6.3. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristali	51
6.3.1. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristalinin Sentezi	51
6.3.2. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	52
6.4. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristali	58
6.4.1. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristalinin Sentezi	58
6.4.2. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	59
6.5. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristali	65
6.5.1. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristalinin Sentezi	65
6.5.2. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	66
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	73
KAYNAKLAR	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışını Tüpü	4
Şekil 2.2. Dalga boylarına bağlı x-ışınları şiddet değişimi	5
Şekil 2.3. Sürekli x-ışınlarında karakteristik K spektrumunun üst üste binmesi	6
Şekil 2.4. X-ışınının $\mu(\text{Ni})$ 'nin λ dalga boyu ile titreşimi	7
Şekil 2.5. Filtre edilmiş radyasyonun nasıl üretildiğini göstermektedir	7
Şekil 2.6. Üç boyutta 14 bravais örgü ve 7 kristal sistem	9
Şekil 3.1. Bragg Yansıması	13
Şekil 3.2. Atomik saçılma faktörü	17
Şekil 3.3. Merkezi simetrik bir kristal için yapı faktörü	21
Şekil 3.4. Friedel kanunu için bağıntı	24
Şekil 3.5. STOE IPDS II Görüntü Tabakalı Difraktometresinin dış kısımları	24
Şekil 3.6. STOE IPDS II nin detayları	25
Şekil 3.7. Tek kristalin konumlanması (iki eksenli gonyometrede)	26
Şekil 6.1. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ molekülünün kimyasal şekli	35
Şekil 6.2. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ molekülünün OrtepIII şekli	41
Şekil 6.3. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ molekülünün PLUTON paket çizimi	41
Şekil 6.4. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_3$ molekülünün kimyasal şekli	42
Şekil 6.5. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_3$ molekülünün OrtepIII şekli	50
Şekil 6.6. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_3$ molekülünün PLUTON paket çizimi	50
Şekil 6.7. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ molekülünün kimyasal şekli	51
Şekil 6.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ molekülünün OrtepIII şekli	57
Şekil 6.9. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ molekülünün PLUTON paket çizimi	57
Şekil 6.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ molekülünün kimyasal şekli	58
Şekil 6.11. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ molekülünün OrtepIII şekli	64
Şekil 6.12. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ molekülünün PLUTON paket çizimi.	64
Şekil 6.13. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ molekülünün kimyasal şekli	65
Şekil 6.14. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ molekülünün OrtepIII şekli	72
Şekil 6.15. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ molekülünün PLUTON paket çizimi.	72

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. 230 Uzay Grubu ve 32 Nokta Grubunun Kristal Sistemlerdeki Dağılımı	11
Tablo 6.1. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	37
Tablo 6.2. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	38
Tablo 6.3. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri	39
Tablo 6.4. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ Kristaline ait seçilen bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları	40
Tablo 6.5. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	44
Tablo 6.6. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer sıcaklık parametreleri	45
Tablo 6.7. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri	48
Tablo 6.8. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristaline ait seçilen bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları	49
Tablo 6.9. $C_{36}H_{42}O_3$ Kristaline ait hidrojen bağları geometrisi	49
Tablo 6.10. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	53
Tablo 6.11. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	54
Tablo 6.12. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık Parametreleri	55
Tablo 6.13. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristaline ait seçilen bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları	56
Tablo 6.14. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ Kristaline ait hidrojen bağları geometrisi	56
Tablo 6.15. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	60
Tablo 6.16. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	61
Tablo 6.17. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri	62
Tablo 6.18. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristaline ait seçilen bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları	63

Tablo 6.19. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ Kristaline ait hidrojen bağları geometrisi	63
Tablo 6.20. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	67
Tablo 6.21. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri	68
Tablo 6.22. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri	69
Tablo 6.23. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristaline ait seçilen bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları	70
Tablo 6.24. $C_{22}H_{16}N_4O$ Kristaline ait hidrojen bağları geometrisi	71

SİMGELER DİZİNİ

hkl	:	Miller indisleri
$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$:	Birim hücre parametreleri
F	:	Yapı faktörü
f	:	Atomik saçılma faktörü
I	:	X-ışını şiddeti
D_x	:	Küresel yoğunluk
M	:	Molekül ağırlığı
μ	:	Çizgisel soğurma katsayısı
L	:	Lorentz faktörü
P	:	Kutuplanma faktörü
B	:	Sıcaklık katsayısı
ρ	:	Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu
R	:	Güvenilirlik katsayısı
R_w	:	Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
w	:	Ağırlık fonksiyonu

1.GİRİŞ

Bu çalışmada azo ve siyano gruplarını içerip boya maddesi olarak kullanılan, farmakolojik öneme sahip fenoksimetil grubu içerip antibiyotiklerin oral emilimini artıran organik bileşiklerin kristal ve molekül yapıları incelenmiştir.

Kristallenmiş numunenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olduğundan, kristal yapı tayini önemlidir. Bir maddenin tanımlanması, atomik düzeyde yapısının belirlenmesiyle yapılmaktadır. Kristal yapının belirlenmesinde en etkili yöntem, x-ışını kırınımı teknikleridir. Genellikle x-ışını kırınımı ile yapı çözümlerinde izlenen yol, kırınım desenlerinde mevcut Bragg yansımalarının açısız dağılımı ve şiddetlerinin ölçülmesini içerir.

Toplanan verilerle çeşitli metodlar uygulanarak, kristaldeki atomların koordinatları, sıcaklık parametreleri, elektron yoğunluk dağılımları, bağ uzunlukları ve açıları öğrenilebilir.

Bu tez çalışmasında, x-ışını kırınımı yöntemiyle incelenen organik bileşiklerden; 1,3-Bis(3,4-disiyanofenoksi)benzen ($C_{22}H_{10}N_4O_2$), bileşiği bir ftalonitril türevi olduğundan genellikle ftalosyanin sentezinde kullanımı yaygındır (Moser & Thomas, 1983).

1,3,5-Tris(2-isopropilfenoksimetil)benzen ($C_{36}H_{42}O_3$), bileşiği polimer ve dentritik moleküllerin sentezinde kullanılır (Newkome et al., 1996; Kuriyama & Otsu, 1984; Kwon et al., 2003).

2-Asetil-4-(2-klorofenildiazo)fenol ($C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$), 2-Acetyl-4-(4-etoksifenil diazo)fenol ($C_{16}H_{16}N_2O_3$), 4-[2-Metilfenildiazo)fenoksi]ftalonitril ($C_{22}H_{16}N_4O$), bileşikleri ise azo grubuna sahiptirler. Geniş olarak boya maddesi olarak kullanılan azo bleşikleri dünyada kullanılan boyaların %60-70 civarını oluştururlar, güçlü ve parlak renk verirler. Azo grupları (-N=N-), sp^2 hibritleşmesi yapmış C atomlarını birbirine

bağlar. Azo grubunun yan taraflarına çeşitli sübtitüe aromatik grupların girmesiyle farklı sayıda azo grubu bulunur. Böylece tüm renklerin oluşması sağlanabilir. Ayrıca azo grubu içeren bileşikler tekstil, plastik, ilaç, boya endüstrisinde, biyolojik araştırmalarda, lazer, elektro-optik aletler ve ink-jet yazıcıları gibi ileri teknoloji alanlarında kullanılır (Catino & Farris, 1985; Gregory, 1991). Azo bileşikleri fotokromik özelliğe de sahiptirler. Fotokromik bileşikler radyasyon yoğunluğunun ölçümünün kontrolünde, optik bilgisayarlarda ve görüntü sistemlerinde kullanılır (Dürr & Bouas-Laurent, 1990).

Bu tezde incelenen yapıların tek kristalleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma laboratuvarında sentezlenmiştir. Elde edilen organik bileşiklerin tek kristallerine ait x-ışını kırınım şiddetleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Kristallografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Tek kristal yapıların difraktometre ile toplanan şiddet verileri Shelxs-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı çözümü programıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler ise Shelxl-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı arıtımı programı ile en küçük kareler ve fark fourier metotları uygulanarak arıtılmıştır.

Bu tezde bulunan kristal yapılara ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalarda OrtepIII (Burnet ve Johnson, 1996) programı kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar için ChemWin (SoftShell International Ltd.) programından yararlanılmıştır.

2. X-IŞINLARI

X-ışınları Alman fizikçi Roentgen tarafından 1895'de keşfedilmiştir. X-ışınları, elektromanyetik dalga spektrumunda gama ışınları ile mor ötesi ışınları arasında bulunan elektromanyetik bir dalgadır. X-ışını kırınımı amacıyla kullanılan dalga boyu 0,5-2,5 Å aralığında değişir.

2.1. X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİLMESİ

X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik radyasyonlardır ve bir hedef materyaldeki hızlı bir şekilde hareket eden elektronların ani yavaşlamasıyla üretilir. Bir elektron V voltu kadar bir potansiyel farka düşerse, eV (elektron-volt) kadar enerji kazanır. Eğer bu enerji tamamen kuantumlu $h\nu$ x-ışınına dönüşürse, λ dalga boyu olmak üzere

$$\lambda = \frac{hc}{eV} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada h plank sabiti, c ışık hızını ve e'de elektronun yüküdür. Eşitlik (2.1) de sabitlerin değerleri yerine konulursa V'nin değerinin kilovolt ile ölçüldüğü ve

$$\lambda = 12,4/V \quad (2.2)$$

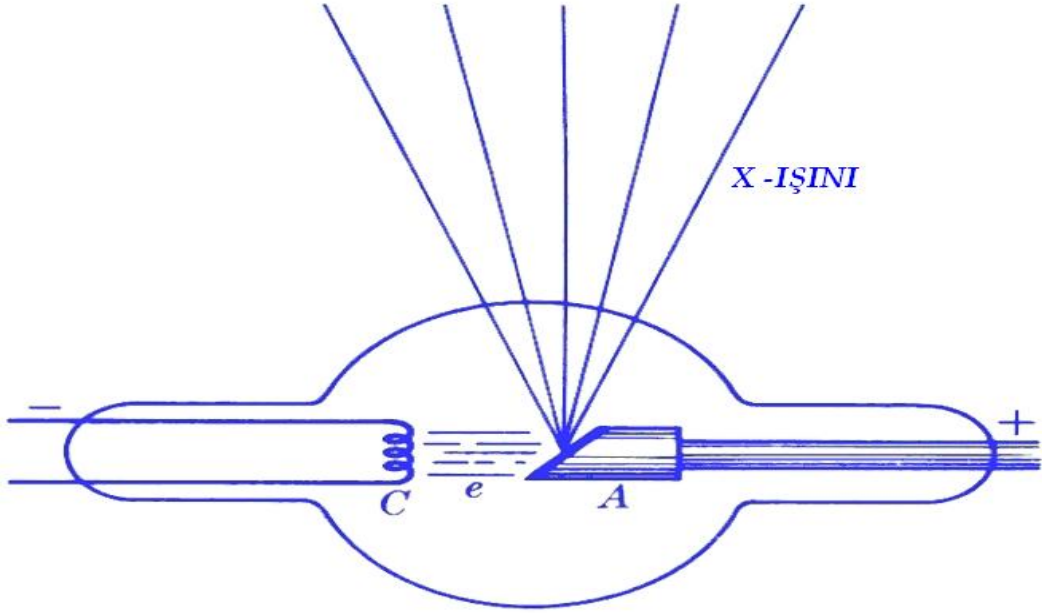
denklemine eşdeğer olduğu görülür.

Genel olarak bir elektron bütün enerjisini bu yolla kaybetmez. Hedef materyalin atomlarının titreşimlerini artırır ve böylece hedefte ısı üreterek bir çok çarpışmaya girer. Böylece 2.2 eşitliğinde verilen artan bir voltaj için dalga boyunun minimum değerini verir. Daha uzun dalga boylarının oluşması daha olasıdır ancak çok uzun dalga boylarının oluşumu daha düşük olasılıktır ve daha üst limit belirsizdir. Şekil 2.1 x-ışını tüpünü göstermektedir. Şekil 2.2 ise x-ışınlarının dalga boyu eğrilerine karşı karakteristik yoğunluğunu göstermektedir. X-ışını tüpünden sürekli spektrumun oluşması nedeniyle buna beyaz radyasyon adı verilir. Elektron enerjisinin büyük bir kısmı dikkatli bir şekilde soğutulması gereken hedefteki ısı olarak görülür. Enerjinin

yaklaşık % 0,1'i kristalografik çalışmalar için faydalı bir şekle dönüştürülür (Ladd and Palmer, 1985).

2.2. Karakteristik X-ışınları

Eğer bir x-ışını tüpüne uygulanan artan voltaj yeterli bir şekilde fazlaysa hedef atomlara çarpan elektronlar daha içteki elektronları uyarırlar. Sonra, daha yüksek enerji seviyelerindeki diğer elektronlar daha alçak seviyelere x-ışınlarının yayılmasıyla düşerler.

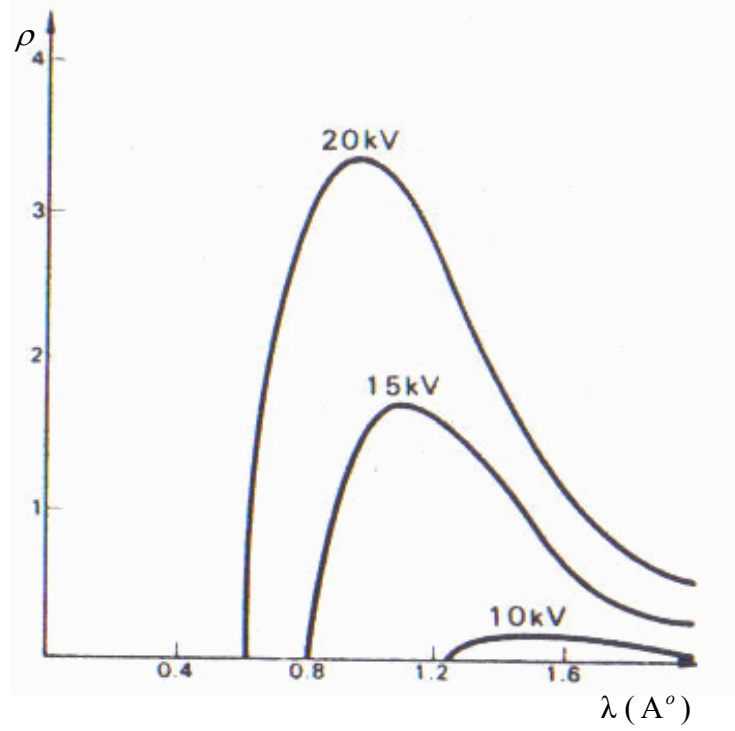


Şekil 2.1. X-ışını tüpü

Bu durumda x-ışınları bu iki seviyenin enerjilerine bağlı olan dalga boyuna sahiptir. Eğer iki seviye arasındaki enerji farkı ΔE ise;

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (2.3)$$

eşitliği yazılabilir. Bu dalga boyu hedef maddenin karakteristiğidir. Bu beyaz radyasyon dağılımının hedef maddeye etki edilen çok yüksek yoğunluğa bağlı olan keskin çizgileri vardır. X-ışını kristalografisinde bizim çalışmalarımızda kullandığımız Molibden hedefinden oluşan karakteristik spektrum M_oK_{α} , dalga boyuda 0,71073 Å'dur. Şekil 2.3 te Molibden x-ışınları tüpü için şiddetin enerji dağılımı görülmektedir (Ladd and Palmer, 1985).



Şekil 2.2. X-ışınları şiddetinin dalga boylarına bağlı değişimi

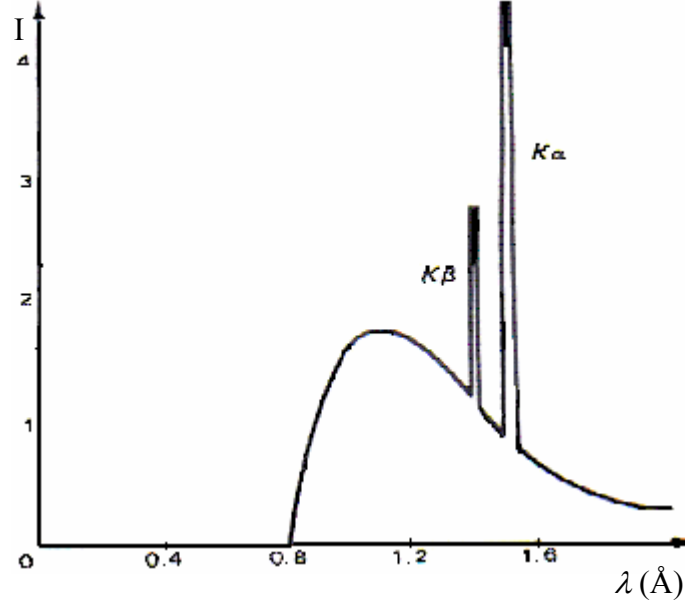
2.3. X-ışınlarının Soğurulması

X-ışını bütün materyallerden eşitlik (2.4) te görüldüğü gibi üstel olarak soğurulur.

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.4)$$

Burada I_0 başlangıçtaki x-ışınının şiddeti, I emilimden sonraki x-ışını şiddeti, μ materyalin soğurma katsayısı ve t tabakanın kalınlığıdır. X-ışınlarının emilimi,

materyaldeki elementlerin atomik sayılarındaki artışla artar. μ 'nün x-ışınının dalga boyu ile değişimi Şekil 2.4 teki eğriyle belirtilir, μ yaklaşık olarak λ^3 'e düşer.



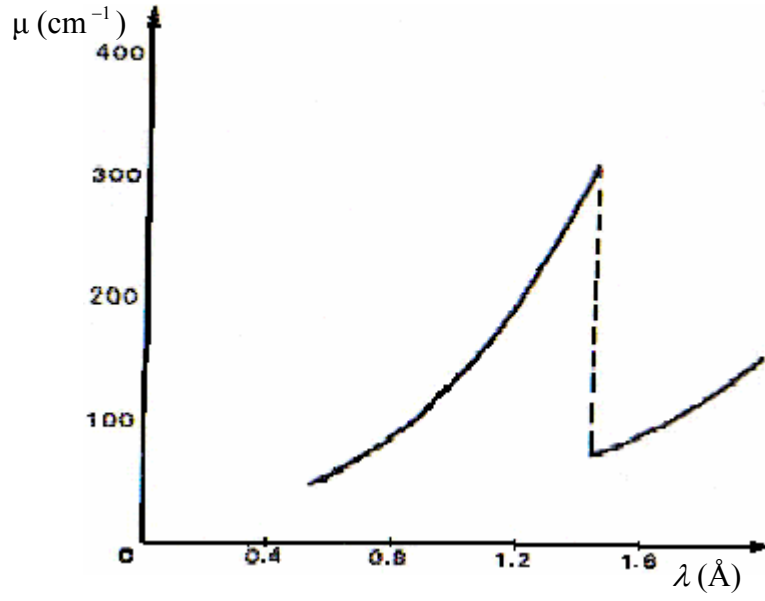
Şekil 2.3. Sürekli x-ışınlarında karakteristik K spektrumunun üst üste binmesi.

Materyaldeki belirli bir atoma özgü olan bir değerden emilim keskin bir şekilde artar. Bu dalga boyu atomdaki bir rezonans seviyesine karşılık gelir.

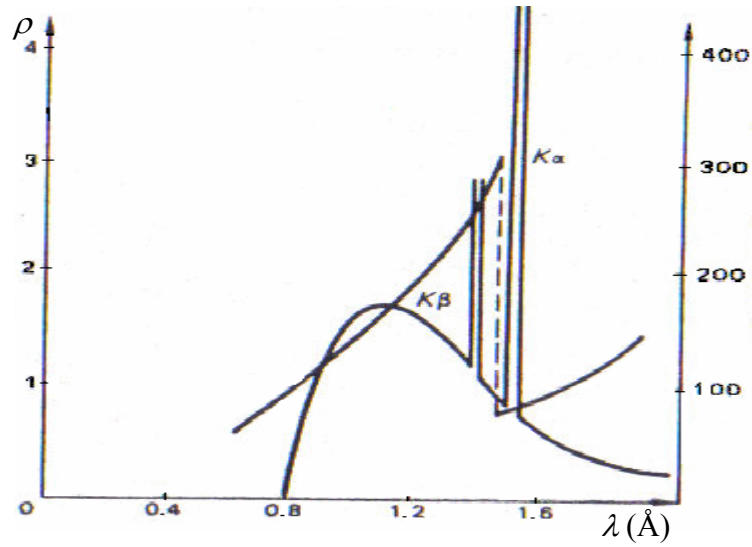
2.4. Filtrelenmiş Radyasyon

Şekil 2.3 ve 2.4'e bakıldığında, Nikelin emilim noktasının Bakırın K_{α} ve K_{β} karakteristik çizgileri arasında olduğu görülür (Şekil 2.5).

Böylece Bakır bir hedeften 0,018 mm'lik ince bir Nikel yaprağa geçen x-ışınlarının etkisi seçici bir şekilde neredeyse tamamen emilen K_{β} radyasyonudur K_{α} ve beyaz radyasyonun şiddetleri de azaltılır ancak bütün etki en şiddetli kısmın K_{α} çizgisi olduğu bir spektrumdur. Bu işlemle filtrelenmiş radyasyondan etkin bir şekilde tek renkli radyasyon üretilebildiği söylenebilir.



Şekil 2.4. X-ışınının $\mu(\text{Ni})$ 'nün λ dalga boyu ile titreşimi



Şekil 2.5. Şekil 2.3 ve 2.4 süperpozisyon şekilleri filtre edilmiş radyasyonun nasıl üretildiğini göstermektedir.

Soğurmanın etkisi radyasyonun farklı materyaller için kullanılabilmesini belirlemede de önemlidir. $\text{Cu}K_{\alpha}$ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ancak bu dalga boyunun radyasyonu demir atomları tarafından fazlaca soğurulduğundan karakteristik Fe K spektrumu olarak yeniden yayınlandığından yüksek demir yüzdesi içeren

materyallerde kullanışlı değildir. Bu durumda alternatif olarak M_oK_α kullanımı daha uygundur (Ladd and Palmer, 1985).

2.5. UZAY GRUPLARININ SINIFLANDIRILMASI

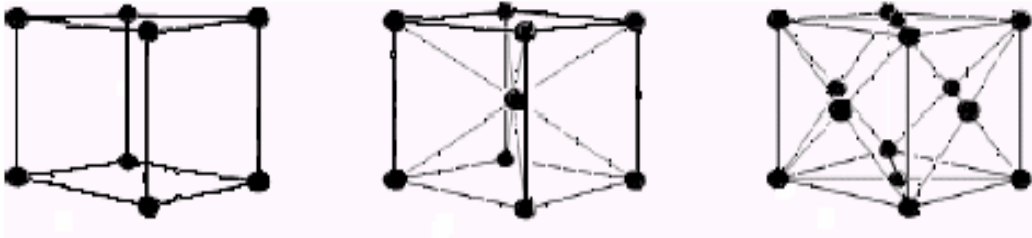
Düzlem ve uzay grupları aşağıdaki 3 kritere göre sınıflandırılır;

- Geometrik kristal yapılarına göre; 2 boyutta 10, 3 boyutta 32 kristal sınıfı vardır.
- Kristalin ailesine göre; 17 düzlem grubu 4 kategoride, 230 uzay grubu 6 kategoride sınıflandırılmıştır.
- Kristal sistemlerine göre; düzlem grupları 4, uzay grupları 7 kategoridedir.

2.5.1. Ondört Bravais Örgüsü ve Yedi Kristal Sistem

Genel olarak, tüm kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravais örgüleri adı verilir. Buna göre iki boyutta beş, üç boyutta ondört bravais örgüsü vardır. Bunların kristal sistemlerine göre dağılımı aşağıdaki gibidir. Kristal sistemin isminden hemen sonraki parantezin içindeki sayı bize sistemin sahip olduğu bravais örgü sayısını vermektedir. Kübik (3), Tetragonal (2), Ortorombik (4), Monoklinik (2), Triklinik (1), Trigonal (1), Altıgen (1)

KÜBİK

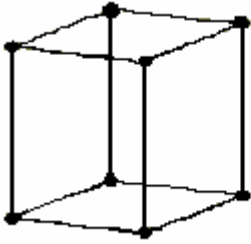


Basit kübik (P)

Hacim Merkezli Küp (I)

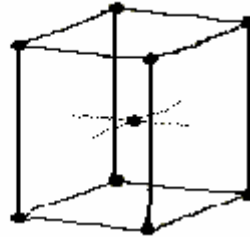
Yüz Merkezli Küp (F)

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

TETRAGONAL

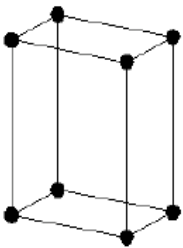
Tetragonal (P)

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



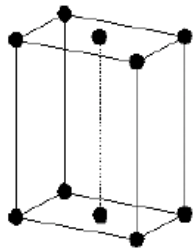
Tetragonal (BC)

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ORTOROMBİK

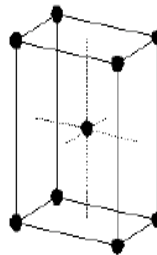
Ortorombik (P)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



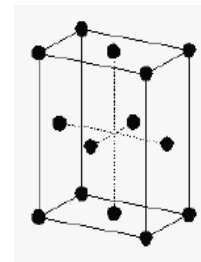
Ortorombik (C)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Ortorombik (I)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



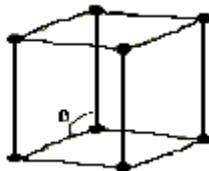
Ortorombik (FC)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

TRIKLINİK, MONOKLINİK

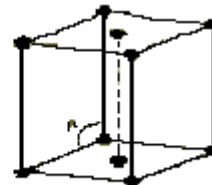
Triklinik (P)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



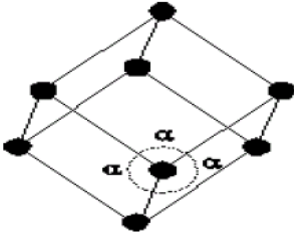
Monoklinik (P)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$



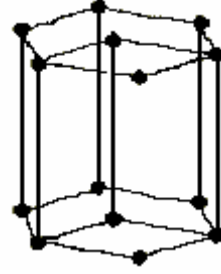
Monoklinik (C)

$$a \neq b \neq c, \\ \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

ROMBOHEDRAL yada TRİGONAL

Rombohedral (R)

$$a = b = c , \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

HEGZAGONAL yada ALTIGEN

Hegzagonal (P)

$$a = b \neq c , \alpha = \beta = 90^\circ , \gamma = 120^\circ$$

P,R: Primitif, bir örgü noktasına sahipler F: Yüz merkezli hücre

I: Hacim merkezli hücre

C: Taban merkezli hücre

Şekil 2.6. Üç boyutta 14 bravais örgü ve 7 kristal sistem

2.5.2. Kristallografik Nokta Grupları ve Uzay Grupları

Bir kristalin dış yüzeyinin simetrisi iç simetrisi ile ilgilidir. Kristaldeki örgü noktaları, dönme, yansıma, terslenme merkezi simetrileri ile kendini tekrarlayabilir. Örgünün herhangi bir noktası bir veya daha fazla simetri işlemiyle elde edilebiliyorsa bu noktalara, bir kristal sınıfının noktaları denir. Uygulanan simetri işlemleri de kristal sınıfını yada nokta grubunu tanımlar.

Uzayda, bir atomu veya bir molekülü simetri işlemleri ile özdeş noktalara götüren simetri öğelerinin topluluğuna uzay grubu denir. Nokta gruplarındaki simetri öğeleri topluluklarının öteleme simetri işlemi ile bileşimi sonucunda uzay grupları elde edilir. 32 nokta grubunun, t ötelemeler bileşimi ile 230 çeşit simetri topluluğu veya uzay grubu elde edilir.

Tablo 2.1. 230 Uzak Grubu ve 32 Nokta Grubunun Kristal Sistemlerdeki Dağılımı

Uzak Grubu	Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı
1-2	Triklinik	1 ve $\bar{1}$
3-15	Monoklinik	2, m ve $\frac{2}{m}$
16-24	Ortorombik	222
25-46	Ortorombik	mm2
47-74	Ortorombik	mmm
75-82	Tetragonal	4 ve $\bar{4}$
83-88	Tetragonal	$\frac{4}{m}$
89-98	Tetragonal	422
99-110	Tetragonal	4mm
111-122	Tetragonal	$\bar{4} 2m$
123-142	Tetragonal	$\frac{4}{m} mm$
143-148	Trigonal	3 ve $\bar{3}$
149-155	Trigonal	32
156-161	Trigonal	3m
162-167	Trigonal	$\bar{3} m$
168-176	Hekzagonal	6, $\bar{6}$ ve $\frac{6}{m}$
177-186	Hekzagonal	622 ve 6mm
187-194	Hekzagonal	$\bar{6} m2$ ve $\frac{6}{m} mm$
195-206	Kübik	23 ve $m\bar{3}$
206-230	Kübik	432, $\bar{4} 3m$ ve $m\bar{3} m$

2.5.3. Laue Sınıfı

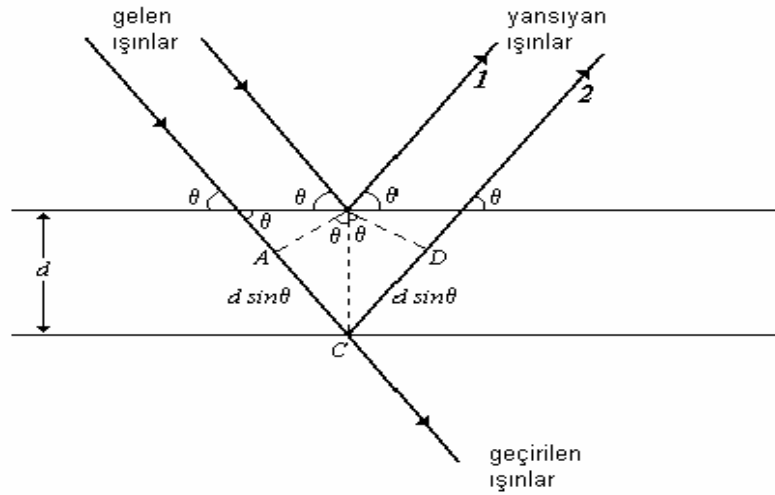
Kristallografide 11 Laue sınıfı merkezi simetrik nokta gruplarıdır. Burada h, k ve l tamsayıları bir düzlemler ailesini tanımlayan, (hkl) olarak gösterilen Miller indisleri ve I yansıma şiddetidir. I_{hkl} ve $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ 'nin (hkl) ve ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) örgü düzlemleri bir x-ışını kırınımı verilerinde farklı yoğunluk vermez. Bu Friedel kanunu olarak bilinir. Bu iki sonuca uygun P1 ve $P\bar{1}$ uzay grupları aynı Laue sınıfı olan $\bar{1}$ olarak adlandırılır. Benzer şekilde aynı simetri işlemiyle birbirine bağlı diğer gruplar da Laue sınıfları altında toplanabilir. Böylelikle veri toplamadan önce, tüm simetri yansımalarının ölçülmesi kaydıyla Laue kontrolü yapılarak şiddetler ile hataların düzenlenmesi üzerine karar verilebilir. 11 Laue sınıfı 7 kristal sisteme,

Triklinik ($\bar{1}$), Monoklinik (2/m), Ortorombik (mmm), Tetragonal (4/m, 4/m2/m2/m), Trigonal ($\bar{3}$, $\bar{3}m$) Hekzagonal (6/m, 6/m2/m2/m), Kübik ($m\bar{3}$, $m\bar{3}m$) olacak şekilde dağılmıştır.

3. BRAGG YASASI ve X-IŞINI ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.1. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

X-ışının kristallerden kırınımı 1912 yılında Max von Laue tarafından bulunmuştur. X-ışınları 1895 yılında Roentgen tarafından keşfedilmesine rağmen doğası bilinmiyordu. Aynı yıllarda Bragg belirli θ açılardan gelen x-ışınlarının kristaldeki düzlemlerden yansımaya uğradığını ve bunun basit bir formül ile tanımlanabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.1. Bragg Yansıması

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

Burada d ve λ sırasıyla düzlemler arasındaki mesafe ve kullanılan x-ışını dalga boyudur. Kristal yapıların atom ve atom gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak sıralanmasından oluşup, foton, elektron ve nötron kırınım yoluyla incelenebileceği görülmüştür. Bir kristaldeki atomların oluşturmuş olduğu paralel düzlemler arasındaki mesafe d olduğunu düşünürsek komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir ve bunun matematiksel ifadesi eşitlik (3.1) deki Bragg yasasıdır. Bu yasa atomların periyodik olarak dizilmesinin bir sonucu olup atomların cinsine bağlı değildir. Ayrıca bu yasaya göre, x-ışınları kırınımı her

açıda oluşmayıp sadece Bragg yasasını sağlayan Şekil 3.1. de görüldüğü gibi θ açılarında gerçekleşmektedir.

3.2. X-Işınları Şiddetini Etkileyen Faktörler

Bir kristalin yapı analizini yapmak için birim hücre parametreleri ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) belirlenmelidir. Bunun için difraktometre yardımı ile toplanan ve incelenen kristale ait birçok Bragg yansıması şiddet verileri değerlendirilir. Kırınım şiddetleri kristal yapının çözümünde gerekli olan bilgileri içerdiğinden yansıyan x-ışını şiddetinin bağlı olduğu parametreler yapı analizi için önemlidir.

Deneysel olarak elde edilen Bragg yansıma şiddetleri, bazı geometrik ve fiziksel faktörlerden etkilenebilirler. Birim hücresinde N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemden yansıyan x-ışını şiddeti ile yapı faktörü arasındaki bağıntı

$$I(hkl)_{ölç} = K.L.p.A.T.|F(hkl)|^2 \quad (3.2)$$

ile verilir. Burada,

$I(hkl)_{ölç}$: ölçülen düzeltilmemiş şiddeti

K : ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı (skala faktörü)

L : Lorenz faktörü

P : kutuplanma faktörü

T : Debye-Waller sıcaklık faktörü

A : soğurma faktörü

$|F(hkl)|$: titreşim yapmayan atomların yapı faktörünün mutlak değeri şeklindedir.

3.2.1. Skala Faktörü

Skala faktörü, (K), hesaplanan ve ölçülen yapı faktörlerinden elde edilir. Bu faktör kullanılarak hesaplanan ve ölçülen şiddetler aynı skalaya getirilir

$$|F_{hes}|^2 = K |F_{ölç}|^2 \quad (3.3)$$

3.2.2. Lorenz Faktörü

Lorenz faktörü kısaca, ters örgü noktalarının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Ters örgü noktalarının her birinin yansıma konumundan farklı kalış sürelerinden meydana gelecek şiddet farklılıklarının düzeltilmesi gerekmektedir. Bu düzeltme katsayısı “Lorenz Faktörü”dür ve L ile gösterilir. L faktörü kullanılan deneysel yöntemlere bağlıdır. Dört eksenli difraktometre tekniği için

$$L = 1/\sin(2\theta \ hkl) \quad (3.4)$$

olur. Lorenz ve kutuplanma faktörleri θ 'ya bağlıdır. Bunlar birlikte (L_p) faktörü olarak isimlendirilirler. X-ışını demeti ve saçılan demet aynı düzlemde ise L_p faktörü

$$L_p = \frac{(1 + \cos^2 \theta_m \cos^2 2\theta)}{(1 + \cos^2 2\theta_m) \sin 2\theta} \quad (3.5)$$

olarak verilir.

3.2.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X-ışını elektromanyetik bir dalga olması nedeniyle kutuplanmamıştır. İvmelenmiş bir elektron sürekli bir elektromanyetik dalga yayar. X-ışını demetinin salınan elektrik alanı çarptığı elektrona bir salınım hareketi yaptırır. Dolayısıyla elektronlar x-ışını saçarlar. Gelen ve saçılan demet aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir. Ayrıca saçılan dalga koharenttir, çünkü saçılan demetle gelen demetin fazları arasında belirli bir bağıntı vardır.

X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılırsa da saçılan demetin şiddeti saçılma açısına bağlı olarak ilk defa Thomson tarafından bulunmuştur. Thomson'a göre bir elektron tarafından saçılan x-ışınları demetini I şiddetinin elektronlardan r kadar uzaklıktaki değeri ,

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

ifadesiyle verilir. Burada I; kristalden saçılan x-ışınlarının şiddeti, I₀; kristale gelen x-ışınlarının şiddetidir. Eşitlik (3.6) da sabitlerin değeri yerine yazılacak olursa, saçılan demetin şiddeti ile gelen demet şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu söylenebilir.

$$(1 + \cos^2 2\theta_{hkl} / 2) \quad (3.7)$$

Yukarıdaki eşitlik (3.7) kutuplanma faktörüdür. Kutuplanma faktörü sadece θ_{hkl} yansıma açısına bağlıdır.

3.2.4. Termal Titreşim ve Sıcaklık Faktörü

Bir atomda saçılma şiddetini etkileyen bu faktör verilen bir kristaldeki belli bir atomdaki termal titreşimdir. Bir yapıdaki her atom genel olarak anizotropik bir durumda titreşir ve bu hareketin tam tanımı yöne bağlı olan birçok parametreyi içerir. j. atom için sıcaklık faktörü düzeltilmesi durumunda izotropik titreşimi j. atom için

$$T_{j,\theta} = \exp \left[- B_j (\sin^2 \theta) / \lambda^2 \right] \quad (3.8)$$

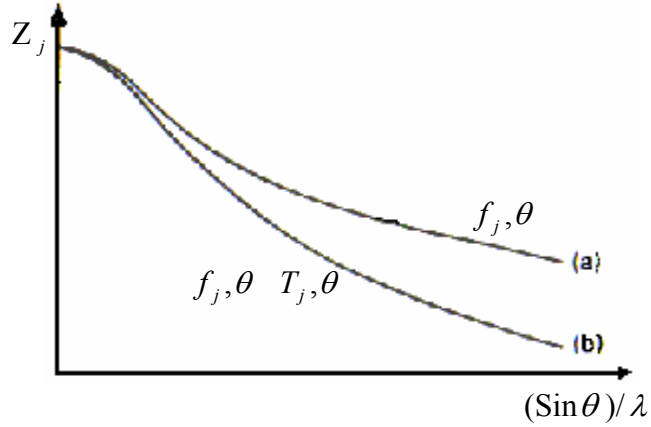
B_j , j. atomun sıcaklık faktörü olmak üzere;

$$B_j = 8 \Pi^2 \overline{U_j^2} \quad (3.9)$$

ile verilir. $\overline{U_j^2}$, yansıyan düzleme normal doğrultusundaki j. atomun titreşiminin karesinin ortalamasıdır ve sıcaklık fonksiyonudur. T faktörü de atomik saçılma faktörü olan f gibi $(\sin \theta) / \lambda$ nın ve dolayısıyla hkl nin bir fonksiyonudur. Sıcaklığı düzeltilmiş atomik saçılma faktörü

$$g_j = f_{j,\theta} T_{j,\theta} \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir. Termal titreşimler atomun etkin hacmini artırır. Sonuç olarak, sıcaklık arttıkça, artan $\sin \theta$ ile birlikte f daha hızlı düşer.



Şekil 3.2. Atomik saçılma faktörü (a). Durgun atom ($f_{j,\theta}$), (b). Termal titreşim için düzeltilmiş atom ($f_{j,\theta} T_{j,\theta}$).

3.2.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Kristalden geçen x-ışınları eşitlik (2.4) e göre soğurulur. Eşitlik 2.4 aynı zamanda

$$I = I_o \exp[\rho(-\frac{\mu}{\rho})t] \quad (3.11)$$

şeklinde de yazılabilir. Eşitlik 3.11 deki $(-\mu/\rho)$ oranı sabit olup kütle soğurma katsayısı olarak tanımlanır, ρ ise kristalin yoğunluğunu vermektedir. Kütle soğurma katsayısı moleküldeki bütün atomların soğurma katsayısının ortalamasına, kristalin yoğunluğuna ve atomların molekül içerisindeki ağırlık yüzdelerine bağlıdır.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12 deki ρ_k kristalin yoğunluğu, P_i i. atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi, $(\mu/\rho)_i$ i. atomun kütle soğurma katsayısıdır. Maksimum soğurma şiddeti elde edebilmek için kristalin alınabilecek optimum kalınlığı çizgisel soğurma katsayısının bir fonksiyonudur ve

$$X_{opt} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.13)$$

ile verilir.

X-ışınları bir kristalden geçerken soğurulması yansıma şiddetini azaltır. Bu azalma kristalin bağ uzunlukları, açılar ve termal titreşimlerin artması nedeniyle elipsoitlerinde şekil bozukluklarına neden olur. Buda yapı çözümünü güçleştirmektedir.

3.2.6. Yapı Faktörü

Yapı faktörü $F(hkl)$, birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. X-ışınlarının N atomlu bir yapıda kırınıma uğradığında saçılan dalgaların toplamı,

$$F = f_1 \cdot e^{i\phi_1} + f_2 \cdot e^{i\phi_2} + \dots + f_N \cdot e^{i\phi_N} \quad (3.14)$$

$$F = \sum_N f_N \cdot e^{i\phi_N} \quad (3.15)$$

olur. Eğer $\Phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ ifadesi (3.15) denkleminde yerine yazılırsa yapı faktörü için şu ifadeyi buluruz.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.16)$$

yukarıdaki ifadeden de görüleceği gibi, F_{hkl} değerini elde edebilmemiz için, atomik saçılma faktörü olarak isimlendirilen f_j değerini bilmemiz gerekir. Atomik saçılma faktörünün hesaplanması oldukça karmaşıktır. Atomik saçılma faktörünün $\sin \theta / \lambda'$ ya göre değişim grafiği Şekil 3.2. de verilmiştir. Atomik saçılma faktörü atomun doğasına bağlıdır (Ladd & Palmer, 1988).

3.2.7. Merkezi Simetrik Bir Kristalin Yapı Faktörü

Kristal yapı analizinin başlangıcında karşılaşılan sorunlardan biri de uzay grubunun merkezi simetrik olup olmadığıdır. Koordinatlarının orijini birim hücrede simetri merkezinde olan N atomlu merkezi simetrik bir yapıyı göz önüne alalım, simetri merkezinde herhangi bir atomun olmadığını farz ettiğimizde, birim hücre içerisinde simetri merkezinden bağımsız konumlara sahip $N/2$ tane atom olur. Bu nedenle (x_j, y_j, z_j) 'deki herhangi bir atom için $(\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j)$ 'de aynı tipte merkezi simetrik olarak bir atom daha bulunur ve yapı faktörünün gerçek ve sanal bileşenleri olan

$$\mathbf{A}'(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \cos 2\Pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.17)$$

ve

$$\mathbf{B}'(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \sin 2\Pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.18)$$

eşitlikleri aşağıdaki

$$\begin{aligned} \mathbf{A}'(hkl) &= \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} g_j [\cos 2\Pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ &\quad + \cos 2\Pi(-hx_j - ky_j - lz_j)] \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}'(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} g_j [\sin 2\Pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ &\quad + \sin 2\Pi(-hx_j - ky_j - lz_j)] \end{aligned} \quad (3.20)$$

gibi olur. Herhangi Φ açısı için $\cos(-\Phi) = \cos \Phi$ ve $\sin(-\Phi) = -\sin \Phi$ olduğundan,

$$\mathbf{A}'(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.21)$$

$$\mathbf{B}'(hkl) = 0 \quad (3.22)$$

yazılabilir. Eşitlik 3.21 deki toplam $N/2$ tane merkezi simetrik olmadan birbirine bağlı olan atomlar üzerinden alınmaktadır, ve $A'(hkl) = F(hkl)$ 'ye eşit olur.

Diğer bir önemli sonuç ise faz açısının sadece iki tane mümkün değerinin olmasıdır.

$A'(hkl)$ pozitif ise

$$\tan_{\phi}(hkl) = B'(hkl) / A'(hkl) \quad (3.23)$$

eşitliğinden

$$\Phi(hkl) = 0 \quad (3.24)$$

elde edilir. Ancak $A'(hkl)$ negatif olduğunda

$$\Phi(hkl) = \pi \quad (3.25)$$

olur. Bu durumda

$$\mathbf{A}'(hkl) = |F(hkl)| \cos \Phi(hkl) \quad (3.26)$$

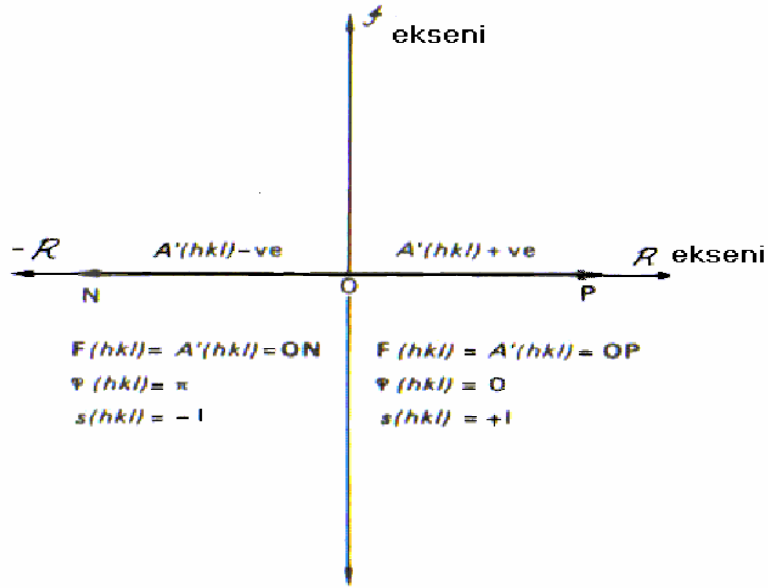
ve

$$\mathbf{B}'(hkl) = |F(hkl)| \sin \Phi(hkl) \quad (3.27)$$

eşitliklerine göre faz açısı pozitif ve negatif işaretli olarak geçer. Bu nedenle merkezi simetrik kristallerde fazların yerine yansımaların işaretinden bahsetmek daha uygun olur. Merkezi simetrik bir yansımanın bir işareti olarak $s(hkl)$ kullanırsak

$$F(hkl) = s(hkl)|F(hkl)| \quad (3.28)$$

yazılabilir. Orijini simetri merkezinde alırsak faz açısının değeri 0 yada π olur. Böylece faz problemi daha da basitleşir ve merkezi simetrik kristaller, $0-2\pi$ 'ye değişen faz açılarında sahip merkezi simetrik olmayan kristallerden daha az güçlük çıkarır (Ladd and Palmer, 1985).



Şekil 3.3. Merkezi simetrik bir kristal için yapı faktörü (orijini $\bar{1}$ de) $F(hkl) = A'(hkl)$ ve iki mümkün faz değerinden (0 yada 1)'den birini alır.

3.2.8. Friedel Kanunu

Normal şartlarda kristalin sınıfı ne olursa olsun bir kristalden alınan x-ışını kırınım örneği merkezi simetrikdir. Bir kırınım örneğinin, $I(hkl)$ 'ya karşılık olan değer ile ölçülen her noktaysıyla bir ters örgü olduğu düşünülebilir. Friedel kanunu bir kırınım örneğinin merkezi simetrik özelliğini aşağıdan da çıkarılacağı gibi

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.29)$$

ile belirtilir.

Atomik saçılma faktörü $\sin \theta / \lambda$ 'nin bir fonksiyonu olduğu için g_j hem hkl hem de $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ yansımaları için aynı olacaktır. Böylece herhangi bir düzlemin kenarlarından yansıma, Bragg açısındaki θ ile aynı olacağından

$$g_{j,\theta} = g_{j,-\theta} \quad (3.30)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik

$$d^*(hkl) \cdot d^*(hkl) = d^{*2}(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lhc^*a^* \cos\beta^* + 2hka^*b^* \cos\gamma^* \quad (3.31)$$

ve

$$d^*(hkl) = 2 \sin \theta(hkl) \quad (3.32)$$

eşitlikleriyle de gösterilebilir. Bununla birlikte, bir atomun küresel simetrik modeli ile de yazılabilir ve genellikle hesaplamada kullanılanların f değerleridir [Genel olarak f değerlerinin hesaplanmasında kullanılan bir atomun küresel simetrisine bağlıdır].

$$\mathbf{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \exp(i\Phi_j) = \sum_{j=1}^N g_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.33)$$

Eşitliğinden ;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N g_{j,\theta} \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.34)$$

ve

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^N g_{j,-\theta} \exp[-i2\pi(\bar{h}x_j + \bar{k}y_j + \bar{l}z_j)] \quad (3.35)$$

yazılır. Ayrıca

$$\mathbf{F}(hkl) = A'(hkl) + iB'(hkl)$$

eşitliğinden ise;

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = A'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + iB'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.36)$$

yazılabilir.

Burada $A'(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ve $B'(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sırasıyla (3.17) ve (3.18) de tanımlanan ifadelerdir.

$$e^{\pm i\Phi} = \cos \Phi \pm i \sin \Phi \quad (3.37)$$

ve (3.30), (3.36) eşitliklerinden de ayrıca

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = A'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) - iB'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.38)$$

elde edilebilir.

$F(hkl)$ ve $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 'nin vektörel tanımları Şekil 3.4 teki gibi bir Argand diyagramında gösterilebilir. Buradan

$$\Phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\Phi(hkl) \quad (3.39)$$

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = \left[A^2(hkl) + B^2(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \right]^{1/2} \quad (3.40)$$

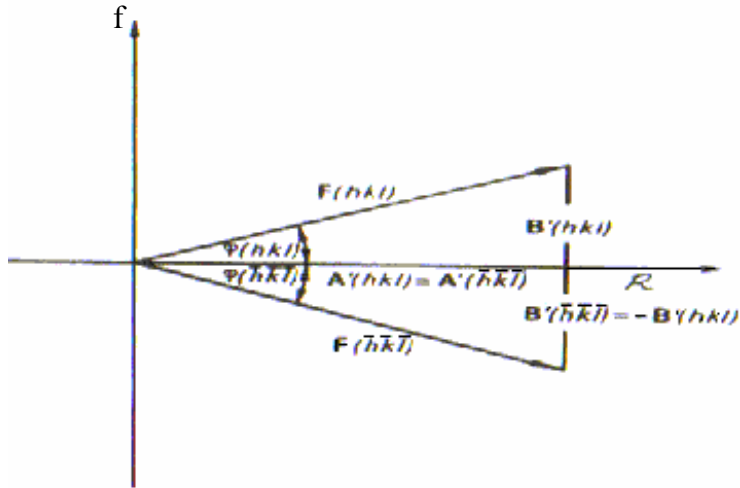
olmak üzere $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$ eşitliğinden,

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.41)$$

bağıntısı yazılabilir ki buna Friedel yasası denilir. Ve

$$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.42)$$

şeklinde de gösterilebilir (Ladd and Palmer, 1985).



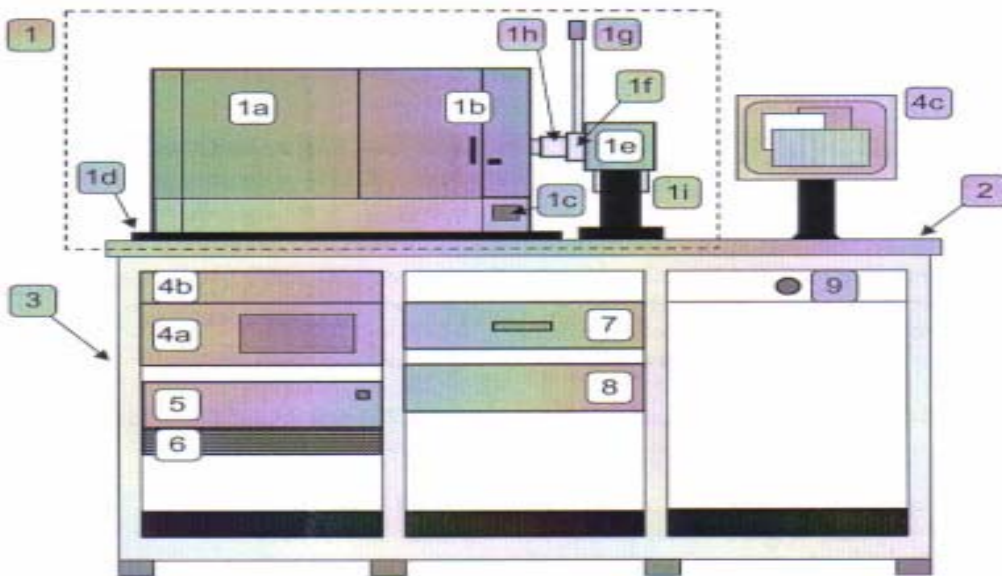
Şekil 3.4. Friedel kanunu için $F(hkl)$ ve $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ arasındaki en önemli bağıntı

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \text{ dir.}$$

Düzensiz dağılımla ilişkili olan ufak değişikliklerin dışında bu eşitlik, deneysel hata sınırları içerisinde gözlemlenebilir. Ancak anormal saçılmanın olduğu durumlarda Friedel kanunu geçersiz kalmaktadır.

3.3. Stoe IPDS II Difraktometresi ve Geometrisi

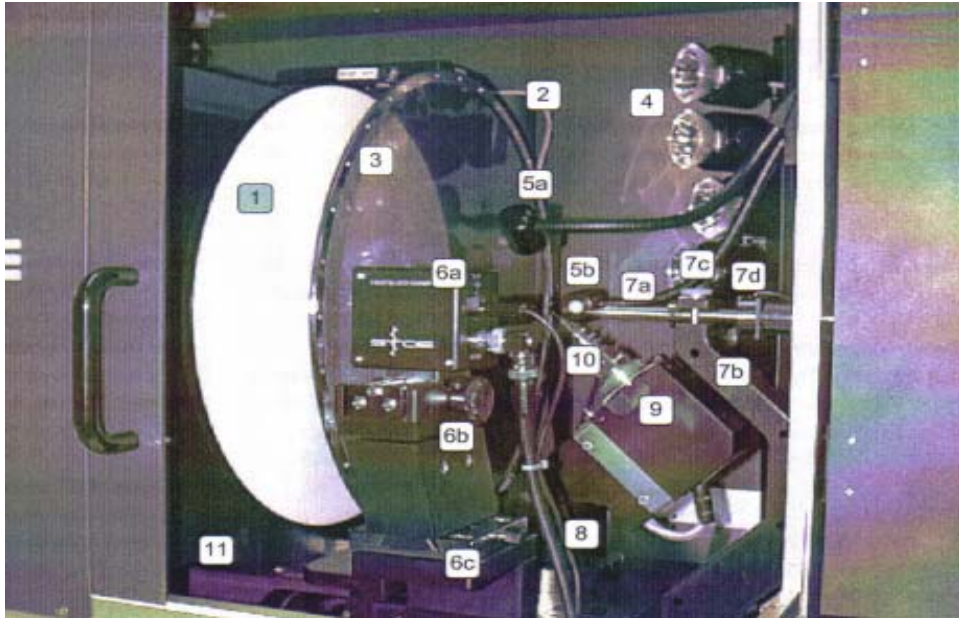
Stoe IPDS II, x-ışını kırınımı yöntemi ile kristallerden güvenilir bir şekilde veri toplanması için kullanılan difraktometredir.



Şekil 3.5. STOE IPDS II Görüntü Tabakalı Difraktometresinin Dış Kısımları

Şekil 3.5. teki numaralandırılmış parçalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1a. Gonyometreli ve tarayıcı radyasyondan koruma kamarası
- 1b. Kilitli kapak
- 1c. Örnek ışıklandırması için kadran
- 1d. Düzenleme için ana plaka
- 1e. X-ışını tüpü kısmı
- 1f. X-ışını panjuru
- 1g. Panjur ışığı
- 1h. Monokromatör
- 1i. Güvenlik halkası
2. Çalışma düzlemi
3. Sistem rafları
4. PC
5. Düğmeli ara yüzey
6. Toz filtreli fan
7. Çekmece
8. Jeneratör
9. Acil kapama düğmesi (Stoe & Cie, 2002).



Şekil 3.6. STOE IPDS II nin detayları

3.3.1. STOE IPDS II Difraktometresinin Bazı Parçaları

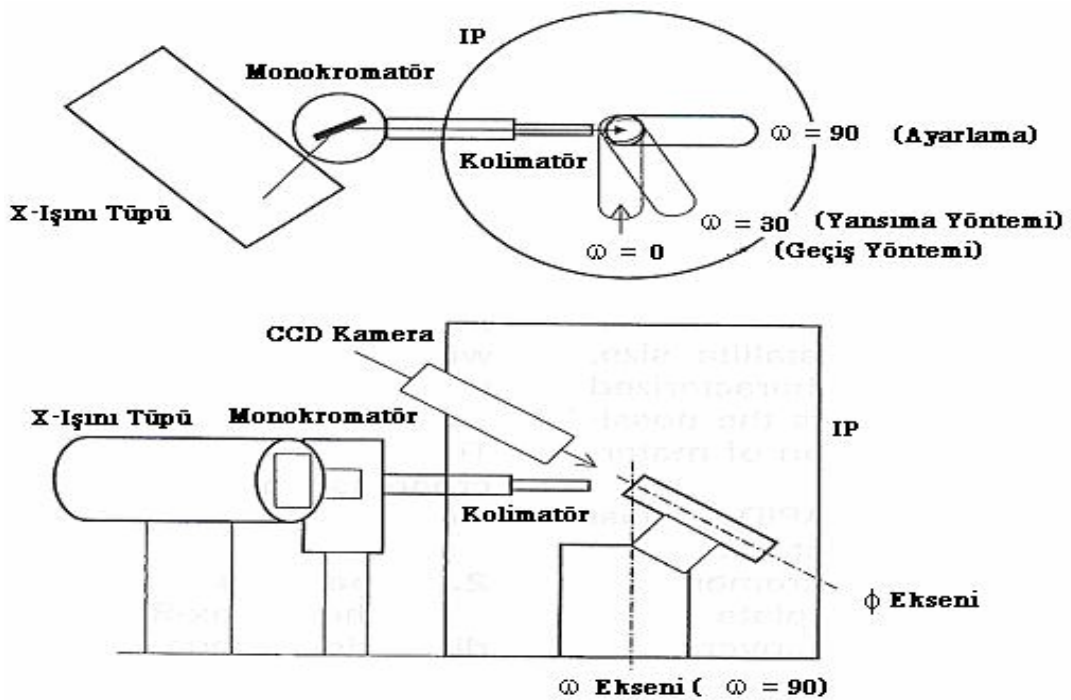
Tek kristal x-ışını difraktometresi 3 temel kısımdan oluşur. Bunlar x-ışını kaynağı , gonyometre ve x-ışını detektördür.

a. X-ışını Kaynağı

2. bölümde anlatılan prensiple aynı şekilde x-ışını tüpünden üretilir. Burada kullanılan hedef metal Molibden olup üretilen x-ışını $MoK\alpha$ karakteristik radyasyondur.

b. Gonyometre

Stoe IPDS II difraktometresinde gonyometre iki eksenlidir. Bunlar Φ ve ω eksenleridir ve Φ ve ω çemberlerine aittirler.



Şekil 3.7. da tek kristalin konumlanması görülmektedir.(iki eksenli gonyometre)

Gonyometre başlığı Φ ekseni üzerinde bulunur. Φ ekseni -360° dan $+360^\circ$ ye kadar dönebilir. Φ çemberi ω çemberine vidalıdır ve eksenleri arasındaki açı 45° dir. Kristal ω ekseni üzerinde olup bu eksenle birlikte 0° - 180° ye kadar dönebilir.

c. X-ışını Dedektörü

En fazla kullanılan dedektörler alan ve sintilasyon dedektörleridir. Ancak numuneden veri toplama süresi açısından en uygun olanı alan dedektörüdür. Alan dedektörleri, x-ışını filmi, CCD dedektörü, çoksesli orantılı sayaçlar ve görüntü tabakaları olmak üzere beş başlık altında toplayabiliriz.

Alan dedektörü difraktometrede tek kristale ait verileri toplarken, Φ sabit tutulur ve w açısı değiştirilerek kırınımaya uğrayan ışınların alan dedektörü üzerinde kırınım deseni oluşturulur. Alan dedektörü üzerinde oluşan kırınım şiddeti deseni lazer ile taranarak okunur ve görünür ışıkla görüntü tabakası silinir. Aynı şekilde w 'nın 0° - 180° aralığında olan bütün değerleri için bu işlem yapılır ve kırınım şiddetleri daha sonra işlenmek üzere kaydedilir.

3.4. Veri Toplama Süreci

Veri toplama süreci, kısmi süreçlerin art arda uygulanması ile gerçekleşir. Bunları kısaca şu şekilde açıklayabiliriz :

- 1- Konumlandırma I : Gonyometre incelenecek kristali olması gereken konuma getirir. Aynı zaman diliminde, görüntü tabakası taşıyıcı da doğru pozun alınacağı konuma doğru hareket eder.
- 2- Poz : Objektif kapağı olarak daha önce bölüm 3.3. te gösterilen kısmın kapağı, poz alma süresince açık kalır, incelenen kristal bu aşamada dönebilir.
- 3- Konumlandırma II : Tarayıcı okuma konumuna doğru getirilir.
- 4- Tarama : Tarama süresince okuyucu başlık, tabakanın merkezi civarına sürüldüğü sırada görüntü tabakası hızla dönme hareketi yapar ve tabaka üzerindeki bilgiler okunur.
- 5- Silme : Birden parlayan ışık veren ışık kaynağı ile görüntü tabakası üzerine geçmiş olan veri silinir.
- 6- Dönüştürme : Taramadan sonra tüm veri tek boyutlu uzun bir dizide depolanır ve silme aşamasında da bu veri diğer taraftan kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

4. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMÜ

4.1. Elektron Yoğunluğu

Kristaller üç boyutlu periyodik yapıya sahiptirler ve periyodik bir fonksiyon olan fourier serileri ile ifade edilebilirler. Dolayısıyla kristal içerisinde bulunan elektron yoğunluğu da bir periyoda sahip olur ve fourier serileri ile gösterilebilir.

Birim hücrenin hacmi V ve (x,y,z) kesirsel koordinatlar olmak üzere elektron yoğunluğu fonksiyonu üç boyutta

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c})] \quad (4.1)$$

olarak yazılabilir. Bu ifade bize birim içerisinde (x,y,z) noktasındaki elektron yoğunluğunun, yapı faktörünün fourier dönüşümü olduğunu göstermektedir. Görüldüğü gibi gerçek uzaydaki elektron yoğunluğu, ters örgü uzayındaki yapı faktörlerine karşılık gelir. Bu denklemde bulunan $F(hkl)$ kompleks bir nicelik olduğu için hem genliğe hem de faza sahiptir. Elektron yoğunluğunun hesaplanması için hem fazın hem de genliğin bilinmesi gerekir. Elektron yoğunluğu, bu nedenle hesap yapmaya uygun değildir. Yapı faktörü genlik ve fazı cinsinden;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \Phi)] \quad (4.2)$$

yazılabilir. (4.2) eşitliğinden de görülebileceği gibi, yapı faktörünün genlikleri ve fazları bilinirse kristal yapı çözümlenebilir. Yapı faktörünün genliği, şiddet verilerinden elde edilebilir fakat $\phi(hkl)$ fazı deneysel olarak ölçülemediğinden karşımıza faz problemi olarak çıkar. Faz sorununu çözümlenmede birkaç yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi; çalışmalarımızda fazların bulunması için kullandığımız Direkt Yöntemlerdir diğerleri ise Patterson Yöntemi, Ağır Atom Yöntemi olarak tanımlanabilir.

Sonuç olarak elde edilen elektron yoğunluğu haritalarından bulunan piklerin yerleri atom konumlarını belirlemede kullanılır.

4.2. Faz Sorunu

Bir x-ışını kırınımı deneyinde, yapı analizi yapı faktörünün tamamen tanımlanmıyor olmasından güçtür. Data yoğunluğundan $|F(hkl)|$ elde edilebilir, fakat buna karşılık olan faz $\Phi(hkl)$ direkt olarak ölçülemez. Fazın pratik tanımı 2π lik kırınımına denk olan zamanın ölçümünü içerir. Bir yapıyı tanımlamak için hem şiddet hem de faz göz önünde bulundurulmalıdır. Bir mikroskoptaki görüntü oluşumu mekanik olarak lenz (mercek) sistemine odaklanarak elde edilir. Saçılmış x-ışınlarına hiçbir deneysel prosedürle odaklanılamaz. Bir kristalde eğer hem şiddet hem de faz uygun değerlerde ise elektron yoğunluğu dağılımına matematiksel olarak ulaşılabilir.

Tek başına şiddet değerleri direkt olarak atomik durumları (pozisyonları) belirlemek için yeterli değildir. Doğru olmayan fazlar hesaplanmış elektron yoğunluğundaki pik durumlarını etkileyecek ve yanlış bir yapının tanımlanmasına yol açacaktır. Bu nedenle faz açılarının değerleri elde edilmelidir ve bu işlem, x-ışını yapı analizindeki ana problem olan faz sorununa bir çözüm getirmektedir.

Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddeti yapı faktörünün karesi ile orantılıdır. Yapı faktörü kompleks bir nicelik olduğundan hem genliğe hem de faza sahiptir ve fourier katsayısı olarak tanımlanabilir. Böylelikle birim hücrede atomların konumları ve cinsleri verilirse, gözlenen şiddetlerin beklenen değerleri hesaplanabilir. Bu durumun tersini de düşünebiliriz.

Kristal içerisindeki atomlar üç boyutta periyodik olarak düzenlendikleri için elektron yoğunluğu da aynı şekilde periyodiktir ve bir fourier serisi ile ifade edilebilir. Birim hücre içerisinde bir r noktasındaki elektron yoğunluğu ;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) \exp(2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.3)$$

veya;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}} |F(\vec{G})| \cos(2\pi \vec{G} \cdot \vec{r} - \phi(\vec{G})) \quad (4.4)$$

olarak yazılabilir. Burada \vec{G} öteleme vektörüdür. Eşitlik 4.1 deki toplam, gözlenen tüm yansımalar üzerindedir. Yapılan deneyler $|F(\vec{G})|$ yapı faktörü genliklerini doğrudan vermesine rağmen $\varphi(\vec{G})$ fazlarını vermez. Bu durum kristallografide faz sorunu olarak bilinmektedir.

4.3. Direkt Yöntemler

Yapı faktörlerinin faz açılarını bilmeden bir kristal yapının çözümlenebilmesi oldukça güçtür. Direkt yöntemler ile doğrudan ölçülen şiddetlerden yararlanılarak yapı faktörlerinin fazları matematiksel olarak türetilmiştir. Direkt yöntemlerin gelişimi ilk olarak Harker-Kasper eşitsizliklerinden (Harker and Kasper, 1948) yola çıkılarak H.A.Hauptman- j.Karle determinantsal eşitsizliklerinin (Hauptman and Karle,1953;1956) oluşturulmasına dayanmaktadır.

Bu yöntemlerin temeli, fazın doğrudan, deneysel verilerden tahmin edilebilmesine dayanmaktadır. Direkt yöntemlerin dayandığı iki temel ilke üzerine kuruludur;

- Elektron yoğunluğu fonksiyonu uzayda herhangi bir x,y,z noktasında bulunma olasılığı sonlu olup, negatif olamaz ama sıfır olabilir.
- Elektron yoğunluğu, atomik konumlara yakın bölgelerde yüksek değerlere sahip olup, birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklindedir, atomlara uzak diğer bölgelerde ise sıfıra yakın değerler alır.

Kısaca, elektron yoğunluğunun kristal içinde hiçbir yerde negatif olmayacağı

$$\rho(x, y, z) \geq 0 \quad (4.5)$$

eşitsizliğinde görülür ve bu eşitsizlik direkt yöntemlerin temelini oluşturur.

4.4. Patterson Fonksiyonu ve Ağır Atom Yöntemi

Patterson fonksiyonu kullanılarak atomlar arasındaki mesafe doğrudan bulunabilir. Patterson fonksiyonunun hesaplanabilmesi için faz açılarının bilinmesine gerek yoktur. Elektron yoğunluğu fonksiyonunda atom sayısı kadar pik (tepe) vardır. Birim hücre içerisinde N tane atom varsa patterson fonksiyonunda N^2 pik vardır. Patterson fonksiyonundaki her tepe bir atom çiftine karşılık gelir. Her atomun kendisi dışında bulunan diğer atomlar ile N-1 tane konum vektörü bulunacaktır. Böylece Patterson Fonksiyonunda orijindeki pik dışında N(N-1) tane pik bulunacaktır.

Tek boyutta Patterson fonksiyonu P(u),

$$P(u) = \int_0^1 \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})dx \quad (4.6)$$

şeklindedir ve \vec{r} ve $(\vec{r} + \vec{u})$ konum vektörlerinin uçları arasındaki $\rho(r)$ ve $\rho(r + u)$ elektron yoğunluklarının çarpımının ortalama değeri olarak tanımlanır. Patterson fonksiyonu genellikle ağır atom bulunduran kristallerin yapı analizinde kullanılır. Yapıda diğer atomlara kıyasla daha ağır atomlar bulunuyorsa, hafif atomların koordinatlarındaki belirsizlik artar, bağ uzunluğu ölçümlerinin güvenilirliği azalır. Ağır atomdan saçılan dalganın fazı hafif atomlardan saçılan dalganın fazına göre daha baskın olacağından ağır atomun konumu belirlenip fazı hesaplanırsa bu faz tüm yapının fazı gibi alınabilir. Fazın bu şekilde belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Ağır atom bulunduran bir yapının fazını belirleyebilmek için

$$\frac{\sum Z_{agir}^2}{\sum Z_{hafif}^2} \approx 1 \quad (4.7)$$

koşulu sağlanmalıdır.

5. KRİSTAL YAPININ ARITILMASI

Kristal içerisinde bulunan atomların konumu elektron yoğunluğundan yaklaşık olarak belirlendikten sonra belirlenen yapının doğruluk derecesi artırılması için arıtım işlemi yapılır. Arıtım işlemi için genellikle Fark Fourier yöntemi veya en küçük kareler yöntemi kullanılır.

5.1. Fark Fourier Metodu

Fark Fourier sentezi ağır atom yöntemiyle kristal yapıların çözümünde geniş olarak kullanıldığı gibi kristal yapıların arıtımında da kullanılabilir. Fark Fourier yöntemiyle bir $r(x,y,z)$ noktasındaki gözlenen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F_{ölç}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+Lz)} \quad (5.1)$$

ve hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F_{hes}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+Lz)} \quad (5.2)$$

eşitlikleriyle verilir. Yukarıdaki iki elektron yoğunluğu ifadelerinin farkı

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+Lz)} \quad (5.3)$$

şeklinde ifade edilir. $F_{ölç}(hkl)$ 'nin fazı $F_{hes}(hkl)$ 'nin fazı olarak alınır. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluklarının fazları birbirine eşit ise $\Delta\rho$ 'nun değeri sıfır olacaktır. Eğer elektron yoğunluğu hesabına katılmamış atom varsa $(\rho_{ölç} - \rho_{hes})$ farkında $\Delta\rho$ 'nun sıfırdan farklı olmasıyla ortaya çıkacaktır. Kısaca; bu metotla, atom konumlarındaki hatalar, sıcaklık parametrelerindeki hatalar ve elektron yoğunluğu hesabına katılmayan atomların koordinatları doğrudan fark-elektron yoğunluğu haritalarından belirlenebilir. (Stout and Jensen, 1968.)

5.2. En Küçük Kareler Metodu

Kristal yapıların arıtımı için kullanılan diğer bir yöntem de en küçük kareler yöntemidir. Bu yöntemin esası, ölçüm değişimine en uygun fonksiyonun bilinmeyen parametrelerinin bulunmasına dayanmaktadır.

Kristal yapı çözümünde öncelikle elektron yoğunluğu haritasından atomların konumları belirlenir. Elektron yoğunluğu haritasında konumları belirlenemeyen atomların konumları Fark Fourier metodu ile belirlenir. Yapı çözümünde son aşama olan arıtım esnasında ulaşılmak istenilen, atom koordinatlarının en iyi değerleridir. Ulaşılabilecek en iyi değerler ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörü genliklerinin arasındaki standart sapmalarının karelerinin en aza indirgenmesi ile elde edilebilir. w_{hkl} , ölçülen yapı faktörünün ağırlık faktörü olmak üzere

$$\Phi = \sum_{hkl} w_{hkl} \left[|F_{hes}(hkl)| - |F_{ölç}(hkl)| \right]^2 \quad (5.4)$$

fonksiyonunun minimum değerine ulaşılarak atom koordinatlarının en iyi değeri bulunabilir.

5.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü sürecinden sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım yapılır. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları arıtım aşamasının ilk Fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri belirlenmese bile arıtım işlemine başlanıp başlanamayacağına karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılmalıdır. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farka bağlı olup aralarındaki uyumu gösteren güvenilirlik faktörü

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| F_{den}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right)^2}{\sum_{hkl} \left| F_{den}(hkl) \right|} \quad (5.5)$$

ifadesi ile verilir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümünde mutlak yapıya o kadar yaklaşmıştır. R değerinin 0.07'den küçük olması istenilen bir durumdur. Çözülen yapının doğruluğunu gösteren diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör ile hatalı yansımaların artımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması amaçlanır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left\{ \left| F_{den}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right\}^2}{\sum_{hkl} w \left\{ F_{den}^2(hkl) \right\}^2}} \quad (5.6)$$

ifadesi ile verilir. Burada w, ağırlık fonksiyonu olarak tanımlanır. Artım sonunda atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekmektedir.

Yapıların doğruluk derecesini gösteren diğer bir kriter, yerleştirme faktörü

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left\{ \left| F_{den}(hkl) \right|^2 - \left| F_{hes}(hkl) \right|^2 \right\}}{(n - m)}} \quad (5.7)$$

ifadesi ile verilir. Burada; n, artımdaki toplam yansıma sayısı, m, toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin 1 olması beklenir. 1'den sapmalar ise yapının uyumsuzluğunun bir göstergesidir.

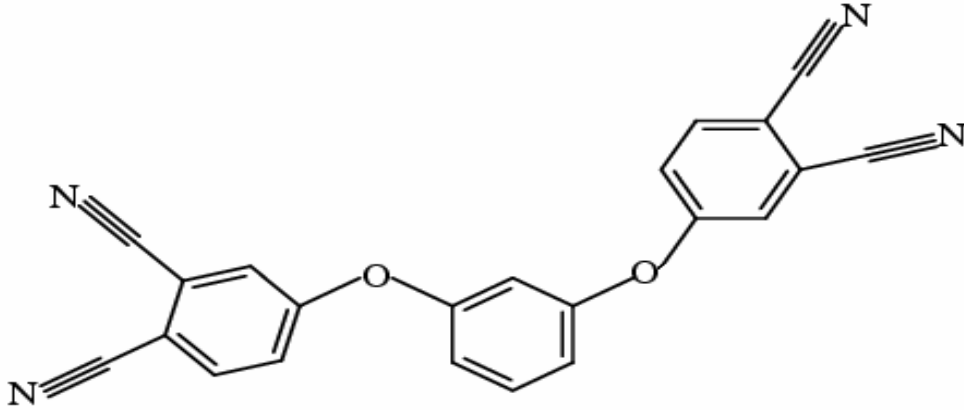
Ayrıca yapıyı hassas olarak belirlemek için, standart sapma, koordinatlar için 0.001'den, bağ uzunluğu için 0.01 Å'dan ve açılar için 1°'den küçük olmalıdır. Termal titreşim parametrelerinin ise ağır atomlar için 0.03 - 0.15 aralığında olması gerekmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. C₂₂H₁₀N₄O₂ Kristali

6.1.1. C₂₂H₁₀N₄O₂ Kristalinin Sentezi

Kimyasal şeması Şekil 6.1 de verilen 1,3-Bis(3,4-disiyanofenoksi)benzen molekülünün kristali Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 6.1. C₂₂H₁₀N₄O₂ molekülünün kimyasal şekli

1,3-Benzendiol (0.32g, 2.91 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1.00g 5.78 mmol) 40ml kuru DMF (Dimetilformamid) içinde, azot atmosferi altında çözüldü. Bu karışım üzerine kuru toz haline getirilmiş K₂CO₃ (1.14g, 8.26 mmol) her 10 dakikada bir porsiyonlar halinde eklendi. Tepkime karışımı oda sıcaklığında azot atmosferinde 48 saat karıştırıldı ve buzlu suya (150g) döküldü. Oluşan ürün süzüldü. Önce NaOH çözeltisi (%10) ve sonra su ile nötr olana kadar yıkandı. Ürün etanol içinde kristallendirildi kahverenkli ürün elde edildi (verim: 0.55g, %52.43). Ürün etanolde çözüldü ve oda sıcaklığında kendi halinde bırakılarak tek kristali elde edildi. (m.p. 458 K); Elementel analiz C₂₂H₁₀N₄O₂ hesaplanan : C 72.93, H 2.78, N % 15.46; bulunan: C 72.83, H 2.80, N % 15.56. IR: 3090-3038 (Ar-CH₂), 2227 (CN) şeklindedir.

6.1.2. C₂₂H₁₀N₄O₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₂H₁₀N₄O₂ kristali için STOE IPDS-II alan dedektörlü difraktometresinde M_oK_α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) x-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin triklinik $P \bar{1}$ uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Toplam 16274 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 4496 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2856 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alındı ve SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

Direkt yöntemler ile yapılan çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Daha sonra atomların konumlarının daha hassas bir şekilde bulunması, hidrojen atomlarının ve varsa eksik olan atomların konumlarının belirlenmesi için arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. Yapı çözümünde bütün hidrojen atomları geometrik olarak konumlandırılmış (yerleştirildi) ve riding metodu ile arıtılarak, aromatik bağ uzunlukları, C-H=0.93 Å ve izotropik sıcaklık parametreleri $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ olarak sabitlenmiştir. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı yapı arıtımında kullanılıp, 254 parametre tam-matris, en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemiyle 4496 yansıma kullanılarak arıtılmıştır. Arıtım sonunda bulunması istenilen gerçek yapı modeline ne kadar yaklaşıldığını veren güvenilirlik faktörü R=0.065 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.1 de C₂₂H₁₀N₄O₂ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.2 de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.3 te atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.4 te seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 6.2. de yapıya ait ortep çizimi ve Şekil 6.3 te molekülünün PLUTON paket çizimi verilmiştir.

Tablo 6.1. C₂₂H₁₀N₄O₂ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₂₂ H ₁₀ N ₄ O ₂
Formül Ağırlığı (a.k.b)	362.34
Renk/Şekil	Kahverengi/prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$
a(Å), b(Å), c(Å)	8.2296(6) 8.6309(7) 13.4708(10)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	75.085(6) 88.710(6) 77.777(6)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	903.10(12)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.333
F_{ooo}	372
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Kristal boyutları (mm)	0.80x0.42x0.10
Kullanılan radyasyon	M_oK_{α}
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	293(2) K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	16274
Bağımsız Yansıma Sayısı	3092
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2 σ (I) 2856
Rint	0.155
h, k, l aralığı	-11→10, -11→11, -17→17
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	1.6, 28.4
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.065
ωR	0.186
S(F ²)	0.96
$\Delta_{\rho_{max}}$, $\Delta_{\rho_{min}}$ (e/Å ³)	0.30, -0.27
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T_{min} , T_{max}	0.946, 0.991
Parametre Sayısı	254
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.1113P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.2. C₂₂H₁₀N₄O₂ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada $U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	1.0196(2)	0.7338(2)	0.69444(12)	0.0595(4)
C2	1.04736(19)	0.6241(2)	0.79210(13)	0.0609(4)
C3	0.9936(2)	0.4781(2)	0.81070(14)	0.0697(5)
C4	0.9120(2)	0.4401(2)	0.73489(14)	0.0712(5)
C5	0.8829(2)	0.5498(2)	0.64005(13)	0.0656(4)
C6	0.9368(2)	0.6963(2)	0.61844(13)	0.0665(4)
C7	1.0778(2)	0.8844(3)	0.67021(14)	0.0711(5)
C8	1.1285(2)	0.6598(2)	0.87427(14)	0.0703(5)
C9	0.6730(2)	0.6141(2)	0.50923(12)	0.0619(4)
C10	0.6483(2)	0.5951(2)	0.41230(12)	0.0606(4)
C11	0.5113(2)	0.6918(2)	0.35432(11)	0.0596(4)
C12	0.4001(2)	0.8069(2)	0.38959(14)	0.0703(5)
C13	0.4282(2)	0.8232(3)	0.48623(15)	0.0728(5)
C14	0.5636(2)	0.7265(2)	0.54735(13)	0.0681(5)
C15	0.56361(19)	0.74240(19)	0.17691(11)	0.0551(4)
C16	0.6614(2)	0.8518(2)	0.18353(12)	0.0606(4)
C17	0.7378(2)	0.9240(2)	0.09715(13)	0.0634(4)
C18	0.71817(19)	0.8878(2)	0.00416(12)	0.0596(4)
C19	0.6190(2)	0.7764(2)	-0.00122(12)	0.0592(4)
C20	0.5422(2)	0.7037(2)	0.08510(12)	0.0590(4)
C21	0.7953(2)	0.9671(2)	-0.08570(14)	0.0700(5)
C22	0.5979(3)	0.7393(3)	-0.09780(14)	0.0744(5)
N1	1.1239(3)	1.0035(3)	0.64677(15)	0.1005(7)
N2	1.1905(3)	0.6820(3)	0.94301(15)	0.0963(6)
N3	0.8571(2)	1.0315(3)	-0.15627(13)	0.0928(6)
N4	0.5830(3)	0.7126(3)	-0.17513(15)	0.1074(7)
O1	0.80662(19)	0.50450(17)	0.56578(11)	0.0839(4)

Tablo 6.2. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

O2	0.48152(16)	0.66744(17)	0.25788(8)	0.0711(4)
H3	0.4768	0.6294	0.0817	0.071
H5	0.6753	0.8763	0.2457	0.073
H6	0.8032	0.9979	0.1012	0.076
H10	0.7229	0.5184	0.3869	0.073
H12	0.5802	0.7375	0.6130	0.082
H13	0.3543	0.9011	0.5110	0.087
H14	0.3083	0.8722	0.3492	0.084
H16	0.8772	0.3412	0.7479	0.085
H17	1.0129	0.4046	0.8753	0.084
H20	0.9175	0.7687	0.5534	0.080

Tablo 6.3. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

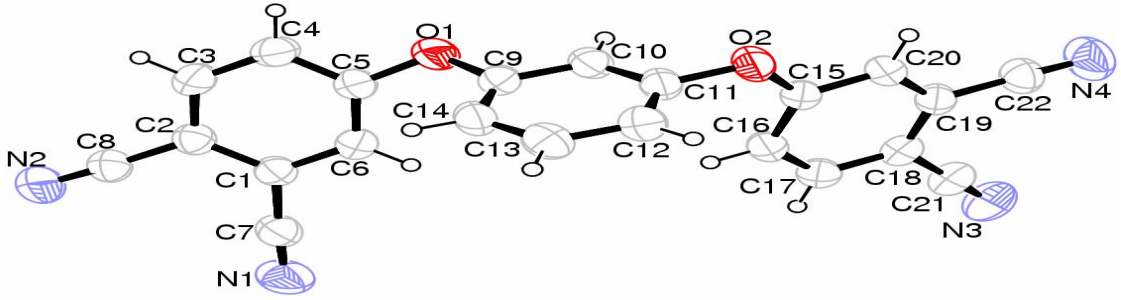
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0646(9)	0.0611(9)	0.0563(8)	-0.0162(7)	0.0030(7)	-0.0199(7)
C2	0.0576(8)	0.0643(9)	0.0598(9)	-0.0157(7)	-0.0057(7)	-0.0107(7)
C3	0.0790(11)	0.0644(10)	0.0592(9)	-0.0039(8)	-0.0102(8)	-0.0151(8)
C4	0.0783(11)	0.0593(9)	0.0741(11)	-0.0070(8)	-0.0113(8)	-0.0218(8)
C5	0.0739(10)	0.0612(9)	0.0628(9)	-0.0126(7)	-0.0139(7)	-0.0194(8)
C6	0.0819(11)	0.0639(10)	0.0541(8)	-0.0093(7)	-0.0044(8)	-0.0227(9)
C7	0.0828(11)	0.0764(11)	0.0630(10)	-0.0220(8)	0.0113(8)	-0.0324(9)
C8	0.0765(10)	0.0687(11)	0.0643(10)	-0.0176(8)	-0.0106(8)	-0.0104(9)
C9	0.0735(10)	0.0596(9)	0.0544(8)	-0.0084(7)	-0.0079(7)	-0.0247(8)
C10	0.0664(9)	0.0645(9)	0.0567(8)	-0.0188(7)	0.0034(7)	-0.0229(8)
C11	0.0696(9)	0.0679(10)	0.0475(7)	-0.0137(7)	0.0022(6)	-0.0298(8)
C12	0.0704(10)	0.0727(11)	0.0676(10)	-0.0164(9)	-0.0056(8)	-0.0163(9)
C13	0.0737(10)	0.0792(12)	0.0720(11)	-0.0305(9)	0.0074(9)	-0.0175(9)
C14	0.0844(11)	0.0762(11)	0.0518(8)	-0.0202(8)	0.0027(8)	-0.0300(9)
C15	0.0602(8)	0.0565(8)	0.0489(7)	-0.0108(6)	-0.0023(6)	-0.0161(7)
C16	0.0705(9)	0.0633(9)	0.0524(8)	-0.0161(7)	-0.0025(7)	-0.0221(8)

Tablo 6.3. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

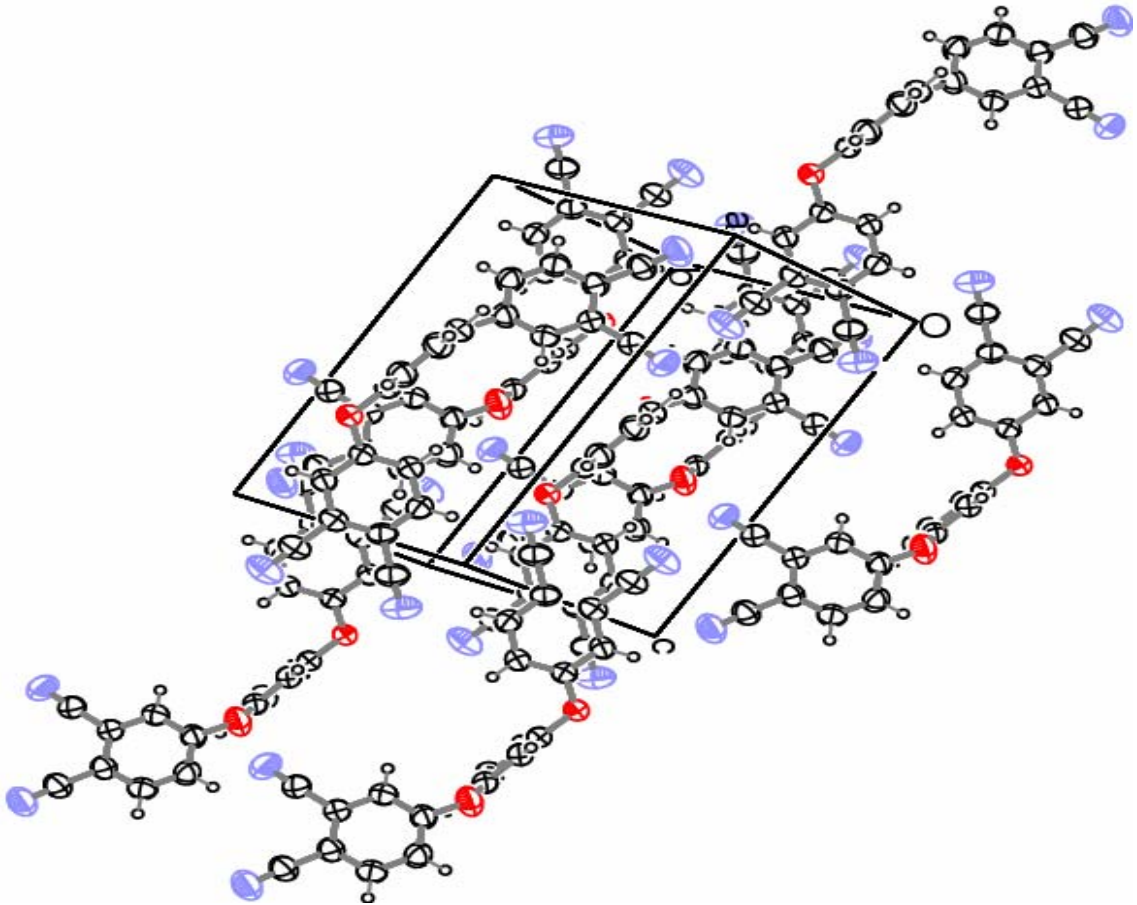
C17	0.0679(9)	0.0610(9)	0.0630(9)	-0.0121(7)	-0.0004(7)	-0.0221(8)
C18	0.0584(8)	0.0574(9)	0.0552(8)	-0.0065(7)	0.0016(6)	-0.0055(7)
C19	0.0623(8)	0.0599(9)	0.0522(8)	-0.0156(7)	-0.0030(6)	-0.0041(7)
C20	0.0648(9)	0.0613(9)	0.0547(8)	-0.0175(7)	-0.0038(7)	-0.0180(7)
C21	0.0658(9)	0.0703(11)	0.0637(10)	-0.0070(8)	0.0057(8)	-0.0056(8)
C22	0.0847(11)	0.0825(12)	0.0572(9)	-0.0239(9)	0.0015(8)	-0.0129(10)
N1	0.1350(16)	0.0949(13)	0.0934(13)	-0.0328(11)	0.0312(12)	-0.0647(13)
N2	0.1179(14)	0.0920(13)	0.0817(11)	-0.0239(10)	-0.0298(10)	-0.0230(11)
N3	0.0873(11)	0.1012(13)	0.0744(11)	0.0008(10)	0.0187(9)	-0.0167(10)
N4	0.1328(17)	0.1321(18)	0.0683(11)	-0.0472(12)	0.0029(11)	-0.0261(14)
O1	0.1023(10)	0.0641(8)	0.0863(9)	-0.0206(7)	-0.0371(8)	-0.0144(7)
O2	0.0881(8)	0.0887(9)	0.0491(6)	-0.0174(6)	0.0027(5)	-0.0465(7)

Tablo 6.4. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).

O2-C15	1.3617 (18)	C21-N3	1.140 (2)
O2-C11	1.4033 (18)	C8-N2	1.144 (2)
C18-C21	1.435 (2)	C8-C2	1.437 (2)
C19-C22	1.440 (2)	C22-N4	1.138 (2)
O1-C5	1.372 (2)	C1-C7	1.436 (2)
O1-C9	1.382 (2)	C7-N1	1.137 (2)
C16-C15-C20	121.10 (14)	C11-C12-C13	118.26 (18)
C12-C11-C10	121.88 (15)	C4-C5-C6	121.33 (16)
C14-C9-C10	121.17 (17)	C9-C14-C13	118.67 (16)
C4-C3-C2	120.98 (16)	C12-C13-C14	121.50 (18)
C11-C10-C9	118.51 (16)		
C11-O2-C15-C16	6.1 (2)	C9-O1-C5-C6	51.8 (3)



Şekil 6.2. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar % 50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

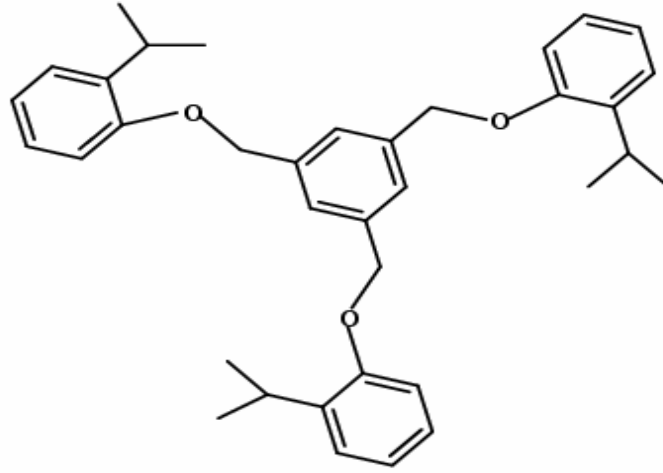


Şekil 6.3. $C_{22}H_{10}N_4O_2$ molekülünün PLUTON paket çizimi

6.2. C₃₆H₄₂O₃ Kristali

6.2.1. C₃₆H₄₂O₃ Kristalinin Sentezi

Kimyasal şeması Şekil 6.4 te verilen 1,3,5-Tris(2-isopropilfenoksimetil)benzen molekülünün kristali Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 6.4. C₃₆H₄₂O₃ molekülünün kimyasal şekli

2-Isopropilfenol (1.20 g, 8.81 mmol) ve potasyum karbonat (K₂CO₃) (1.50 g, 10.87 mmol) 40 ml kuru DMF içinde, 313 K de, azot atmosferi altında çözüldü. Bu karışıma, 1,3,5-tris(bromometil)benzenin (1.00 g, 2.80 mmol) 40 ml kuru DMF içindeki çözeltisi 2-3 saatte damla damla ilave edildi. Tepkime karışımı 313 K de 48 saat karıştırıldı ve buz-su (150 g) karışımı üzerine döküldü. Ürün süzüldü ve (% 10 w) NaOH çözeltisi ve sonra suyla yıkandı. Ürün etanol içinde kristallendirildi ve beyaz renkli ürün elde edildi (verim: 0.38 g, % 26, m.p. 333 K). Ürün absöü etanolde çözüldü ve oda sıcaklığında kendi halinde bırakılarak tek kristali elde edildi. Elementel analiz hesaplanan ; C 82.72, H %8.10; bulunan: C 82.62, H % 8.14.

6.2.2. C₃₆H₄₂O₃ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₃₆H₄₂O₃ kristali için STOE IPDS-II alan dedektörlü difraktometresinde M_oK_α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) x-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Toplam 21653 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 6830 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2985 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alındı ve SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

Direkt yöntemler ile yapılan çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Daha sonra atomların konumlarının daha hassas bir şekilde bulunması, hidrojen atomlarının ve varsa eksik olan atomların konumlarının belirlenmesi için arıtım yapıldı. Hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. C17 dışındaki bütün metil gruplarına bağlı H atomları geometrik olarak konumlandırıldı, arıtım sırasında riding model kullanılarak bağ uzunlukları 0.96 \AA ve izotropik sıcaklık parametresi $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ olarak sabitlendi. Diğer H atomları ise fark Fourier ile konumlandırılıp izotropik olarak arıtıldı. Sırasıyla bağ uzunlukları ve izotropik titreşim parametreleri C–H=0.93(2)–1.04(2)Å, CH₂ C–H=0.97(2)–1.03(2)Å ve $U_{iso}(H) = 0.065(5) - 0.159(11) \text{ \AA}^2$ aralığındadır.

SHELXL-97 (Sheldrick,1997) programı yapı arıtımında kullanılıp, 461 parametre tam-matris, en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemiyle 6830 yansıma kullanılarak arıtılmıştır. Arıtım sonunda bulunması istenilen gerçek yapı modeline ne kadar yaklaşıldığını veren güvenilirlik faktörü R=0.046 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.5 de C₃₆H₄₂O₃ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.6 da atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.7 de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.8 de seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 6.5 te yapıya ait ortep çizimi ve Şekil 6.6 da molekülünün PLUTON paket çizimi verilmiştir.

Tablo 6.5. C₃₆H₄₂O₃ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₃₆ H ₄₂ O ₃
Formül Ağırlığı (a.k.b)	522.70
Renk/Şekil	renksiz/prizma
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P $\bar{1}$
a(Å), b(Å), c(Å)	9.3172(7) 11.5055(9) 16.3424(13)
α (°), β (°), γ (°)	104.677(6) 105.307(6) 103.098(6)
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1551.6(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.119
F_{ooo}	564
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.07
Kristal boyutları (mm)	0.71x0.34x0.14
Kullanılan radyasyon	M_oK_α
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Düzlem Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	298(2) K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	21653
Bağımsız Yansıma Sayısı	6830
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2 σ (I) 2985
Rint	0.050
h, k, l aralığı	-10→11, -14→14, -20→20
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	1.4, 27.1
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.046
ωR	0.141
S(F ²)	0.85
$\Delta_{\rho_{max}}$, $\Delta_{\rho_{min}}$ (e/Å ³)	0.35, -0.15
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T_{min} , T_{max}	0.970, 0.992
Parametre Sayısı	461
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.076P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.6. C₃₆H₄₂O₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada $U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	0.8503(2)	0.14738(16)	0.12785(11)	0.0629(5)
C2	0.7323(2)	0.04886(17)	0.12689(12)	0.0639(5)
C3	0.6513(2)	-0.05593(16)	0.04974(10)	0.0593(4)
C4	0.6908(2)	-0.06000(17)	-0.02668(11)	0.0609(5)
C5	0.8079(2)	0.03686(16)	-0.02767(11)	0.0597(4)
C6	0.8871(2)	0.14096(18)	0.05046(12)	0.0642(5)
C7	0.9372(3)	0.25842(18)	0.21294(13)	0.0714(5)
C8	0.5212(3)	-0.16488(19)	0.04454(12)	0.0663(5)
C9	0.8516(3)	0.03352(19)	-0.11030(12)	0.0665(5)
C10	0.9403(2)	0.47067(17)	0.27775(11)	0.0659(5)
C11	1.0338(3)	0.4788(2)	0.36142(13)	0.0827(6)
C12	1.0870(3)	0.5943(3)	0.43145(16)	0.1045(8)
C13	1.0497(3)	0.6968(3)	0.41715(19)	0.1113(9)
C14	0.9578(3)	0.6867(2)	0.33357(19)	0.0998(8)
C15	0.9003(2)	0.57443(18)	0.26146(13)	0.0746(5)
C16	0.7996(3)	0.5620(2)	0.16871(15)	0.0879(7)
C17	0.6270(4)	0.5066(4)	0.1534(2)	0.1165(9)
C18	0.8331(4)	0.6846(2)	0.14677(19)	0.1309(10)
C19	0.3998(2)	-0.24510(19)	0.13888(12)	0.0698(5)
C20	0.3032(3)	-0.3511(2)	0.06754(15)	0.0839(6)
C21	0.2073(3)	-0.4487(3)	0.0820(2)	0.1071(8)
C22	0.2054(4)	-0.4390(3)	0.1664(2)	0.1145(9)
C23	0.2979(4)	-0.3310(3)	0.2366(2)	0.1020(8)
C24	0.3971(3)	-0.2307(2)	0.22584(13)	0.0781(6)
C25	0.4965(4)	-0.1099(3)	0.30162(15)	0.1016(8)
C26	0.4353(4)	-0.0784(3)	0.37942(19)	0.1487(12)
C27	0.6588(4)	-0.1065(4)	0.3332(2)	0.1625(14)

Tablo 6.6. C₃₆H₄₂O₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²) (devamı).

C28	0.7833(2)	-0.11112(18)	-0.25990(12)	0.0677(5)
C29	0.8972(3)	-0.0335(2)	-0.27834(15)	0.0822(6)
C30	0.9105(4)	-0.0682(3)	-0.36294(17)	0.1025(8)
C31	0.8127(4)	-0.1782(3)	-0.42676(18)	0.1121(9)
C32	0.6993(3)	-0.2555(3)	-0.40804(15)	0.0970(7)
C33	0.6806(2)	-0.22584(19)	-0.32476(12)	0.0738(5)
C34	0.5563(3)	-0.3091(2)	-0.30311(16)	0.0888(7)
C35	0.4206(3)	-0.2567(3)	-0.3041(2)	0.1298(10)
C36	0.4934(4)	-0.4469(2)	-0.3645(2)	0.1393(12)
O1	0.88017(15)	0.36085(11)	0.20461(7)	0.0700(4)
O2	0.50156(17)	-0.14682(12)	0.12942(8)	0.0805(4)
O3	0.76306(16)	-0.08589(12)	-0.17808(8)	0.0791(4)
H2	0.703(2)	0.0498(16)	0.1771(13)	0.073(5)
H4	0.638(2)	-0.1301(17)	-0.0799(12)	0.071(5)
H6	0.971(2)	0.2097(16)	0.0546(11)	0.066(5)
H7A	1.055(3)	0.2897(17)	0.2242(12)	0.080(6)
H7B	0.917(2)	0.2365(17)	0.2630(13)	0.078(6)
H8A	0.547(2)	-0.2462(17)	0.0246(11)	0.065(5)
H8B	0.421(2)	-0.1703(16)	0.0013(12)	0.068(5)
H9A	0.828(2)	0.1009(19)	-0.1317(12)	0.087(6)
H9B	0.965(2)	0.0431(16)	-0.0952(11)	0.070(5)
H11	1.065(2)	0.408(2)	0.3716(13)	0.089(7)
H12	1.151(3)	0.588(2)	0.4877(17)	0.118(8)
H13	1.088(3)	0.779(2)	0.4655(17)	0.126(8)
H14	0.927(3)	0.759(3)	0.3245(17)	0.125(9)
H16	0.832(2)	0.5040(19)	0.1251(13)	0.083(6)
H17A	0.599(3)	0.570(3)	0.200(2)	0.144(10)
H17B	0.564(4)	0.498(3)	0.091(2)	0.155(12)
H17C	0.603(4)	0.421(3)	0.1638(19)	0.148(12)
H18A	0.7653	0.6704	0.0872	0.196

Tablo 6.6. C₃₆H₄₂O₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²) (devamı).

H18B	0.9404	0.7116	0.1500	0.196
H18C	0.8145	0.7489	0.1893	0.196
H20	0.305(3)	-0.3590(19)	0.0040(15)	0.105(7)
H21	0.138(3)	-0.523(3)	0.0327(19)	0.137(10)
H22	0.140(4)	-0.513(3)	0.175(2)	0.159(11)
H23	0.304(3)	-0.315(2)	0.2963(17)	0.116(8)
H25	0.501(3)	-0.023(2)	0.2938(16)	0.118(9)
H26A	0.3279	-0.0814	0.3566	0.223
H26B	0.4971	0.0050	0.4205	0.223
H26C	0.4422	-0.1388	0.4102	0.223
H27A	0.7192	-0.0286	0.3815	0.244
H27B	0.6997	-0.1120	0.2847	0.244
H27C	0.6649	-0.1765	0.3542	0.244
H29	0.969(3)	0.046(2)	-0.2311(16)	0.110(8)
H30	0.995(3)	-0.009(2)	-0.3778(16)	0.118(8)
H31	0.818(3)	-0.206(2)	-0.4860(17)	0.117(8)
H32	0.630(3)	-0.332(2)	-0.4533(17)	0.115(8)
H34	0.603(2)	-0.3132(18)	-0.2441(14)	0.086(6)
H35A	0.3433	-0.3111	-0.2899	0.195
H35B	0.3745	-0.2525	-0.3628	0.195
H35C	0.4582	-0.1735	-0.2603	0.195
H36A	0.4151	-0.4938	-0.3467	0.209
H36B	0.5778	-0.4825	-0.3600	0.209
H36C	0.4478	-0.4510	-0.4256	0.209

Tablo 6.7. C₃₆H₄₂O₃ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0741(12)	0.0556(10)	0.0520(10)	0.0117(8)	0.0099(8)	0.0279(9)
C2	0.0816(13)	0.0632(11)	0.0488(10)	0.0159(9)	0.0190(9)	0.0329(10)
C3	0.0712(12)	0.0567(10)	0.0489(9)	0.0167(8)	0.0143(8)	0.0263(9)
C4	0.0719(12)	0.0575(11)	0.0472(9)	0.0108(8)	0.0134(9)	0.0250(10)
C5	0.0656(11)	0.0564(10)	0.0552(10)	0.0153(8)	0.0158(8)	0.0248(9)
C6	0.0686(12)	0.0557(11)	0.0602(11)	0.0144(9)	0.0134(9)	0.0202(10)
C7	0.0886(16)	0.0584(11)	0.0559(11)	0.0105(9)	0.0105(10)	0.0282(11)
C8	0.0826(14)	0.0649(12)	0.0492(10)	0.0170(9)	0.0196(10)	0.0248(11)
C9	0.0761(15)	0.0608(12)	0.0575(10)	0.0126(9)	0.0203(10)	0.0230(11)
C10	0.0699(12)	0.0610(11)	0.0527(10)	0.0017(8)	0.0194(9)	0.0155(9)
C11	0.0910(16)	0.0782(14)	0.0594(12)	0.0062(10)	0.0150(11)	0.0216(12)
C12	0.108(2)	0.104(2)	0.0627(14)	-0.0066(13)	0.0107(13)	0.0214(16)
C13	0.118(2)	0.0869(18)	0.0890(18)	-0.0217(15)	0.0262(16)	0.0252(16)
C14	0.110(2)	0.0724(15)	0.0951(18)	-0.0048(13)	0.0309(15)	0.0308(14)
C15	0.0814(14)	0.0609(11)	0.0703(12)	0.0035(9)	0.0244(10)	0.0237(10)
C16	0.1076(19)	0.0711(13)	0.0821(14)	0.0150(11)	0.0253(13)	0.0431(13)
C17	0.102(2)	0.119(3)	0.107(2)	0.0168(19)	0.0137(17)	0.0457(19)
C18	0.185(3)	0.0916(18)	0.125(2)	0.0408(16)	0.044(2)	0.0668(19)
C19	0.0779(13)	0.0764(13)	0.0642(11)	0.0293(10)	0.0263(10)	0.0317(11)
C20	0.0832(15)	0.0860(15)	0.0708(13)	0.0198(12)	0.0245(11)	0.0140(12)
C21	0.0966(18)	0.104(2)	0.110(2)	0.0244(17)	0.0459(16)	0.0110(16)
C22	0.123(2)	0.107(2)	0.128(2)	0.0415(19)	0.072(2)	0.0261(18)
C23	0.128(2)	0.117(2)	0.0955(18)	0.0528(17)	0.0656(17)	0.0502(18)
C24	0.0932(15)	0.0873(14)	0.0681(12)	0.0319(11)	0.0342(11)	0.0401(12)
C25	0.125(2)	0.119(2)	0.0645(13)	0.0291(14)	0.0391(14)	0.0385(17)
C26	0.188(3)	0.184(3)	0.0922(18)	0.0265(19)	0.064(2)	0.095(3)
C27	0.115(3)	0.198(4)	0.116(2)	-0.018(2)	0.023(2)	0.040(2)
C28	0.0758(13)	0.0746(12)	0.0568(10)	0.0176(9)	0.0266(10)	0.0312(10)
C29	0.0897(16)	0.0850(15)	0.0747(13)	0.0239(12)	0.0348(12)	0.0276(13)
C30	0.116(2)	0.117(2)	0.0911(17)	0.0349(16)	0.0590(16)	0.0377(17)

Tablo 6.7. $C_{36}H_{42}O_3$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

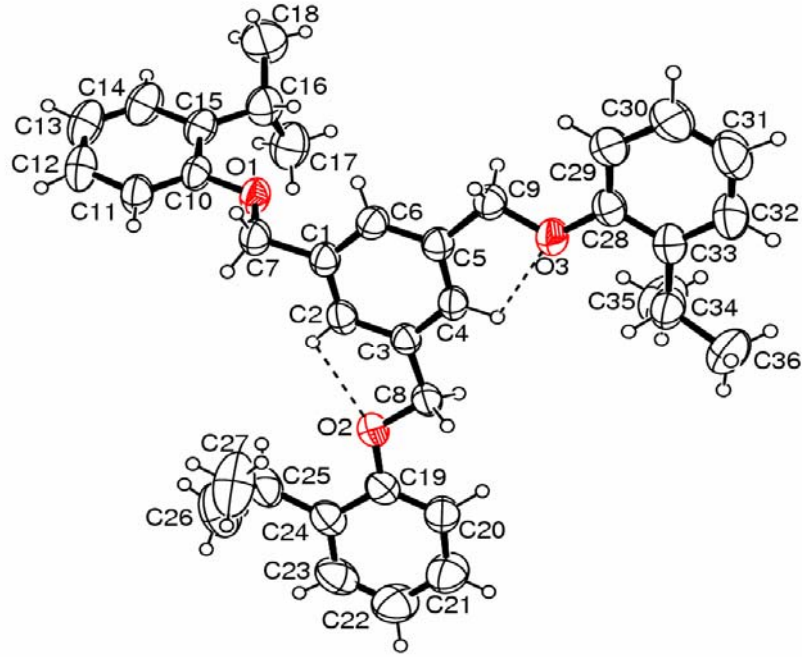
C31	0.138(2)	0.132(2)	0.0722(16)	0.0210(16)	0.0547(17)	0.045(2)
C32	0.110(2)	0.1035(18)	0.0654(14)	0.0069(13)	0.0317(14)	0.0325(16)
C33	0.0781(13)	0.0795(13)	0.0581(11)	0.0115(10)	0.0219(10)	0.0289(11)
C34	0.0962(17)	0.0799(14)	0.0694(14)	0.0021(11)	0.0262(12)	0.0168(13)
C35	0.0973(19)	0.118(2)	0.150(3)	0.0107(18)	0.0533(18)	0.0136(17)
C36	0.182(3)	0.0810(17)	0.120(2)	-0.0015(15)	0.055(2)	0.0114(18)
O1	0.0836(9)	0.0553(7)	0.0561(7)	0.0051(5)	0.0103(6)	0.0252(6)
O2	0.1072(10)	0.0741(8)	0.0523(7)	0.0168(6)	0.0291(7)	0.0165(8)
O3	0.0921(10)	0.0735(8)	0.0558(7)	0.0062(6)	0.0289(7)	0.0096(7)

Tablo 6.8. $C_{36}H_{42}O_3$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).

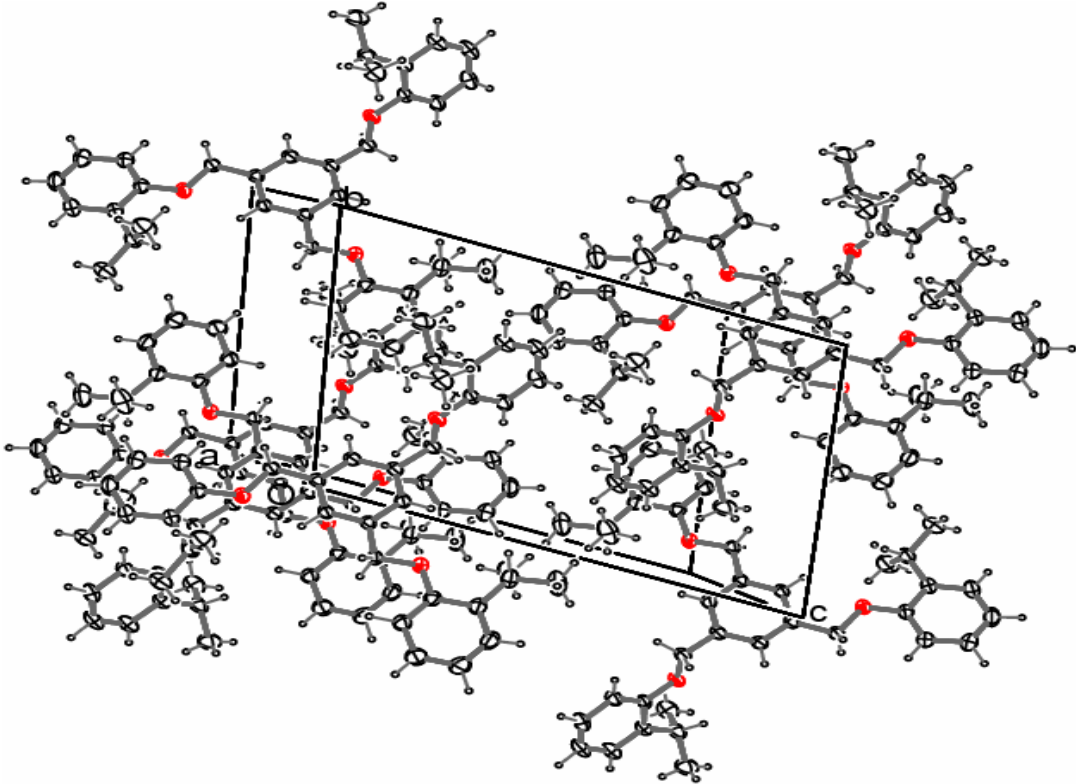
C7-O1	1.420(2)	C10-O1	1.3783(19)
C8-O2	1.416(2)	C19-O2	1.372(2)
C9-O3	1.424(2)	C28-O3	1.367(2)
C10-O1-C7	117.57(14)	C28-O3-C9	119.07(15)
C19-O2-C8	117.42(14)		
C1-C7-O1-C10	177.07(16)	C5-C9-O3-C28	-179.86(15)
C3-C8-O2-C19	-172.44(16)		

Tablo 6.9. $C_{36}H_{42}O_3$ kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (\AA , $^\circ$).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2-H2...O2	0.929(18)	2.379(17)	2.756(2)	104.1(13)
C4-H4...O3	0.942(18)	2.305(17)	2.695(2)	104.2(12)



Şekil 6.5. $C_{36}H_{42}O_3$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar % 50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

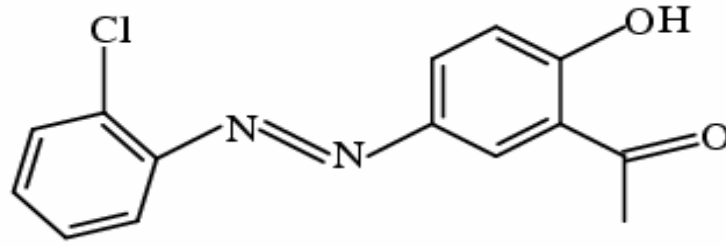


Şekil 6.6. $C_{36}H_{42}O_3$ molekülünün PLUTON paket çizimi

6.3. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl Kristali

6.3.1. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl Kristalinin Sentezi

Kimyasal şeması Şekil 6.7 da verilen 2-Asetil-4-(2-klorfenildiazenil)fenol molekülünün kristali Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 6.7. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl molekülünün kimyasal şekli

2-kloranalin (1.97 ml, 23.4 mmol) hidroklorik asit içeren 20 ml suda çözüldü. Bu çözelti 273-278 K ne soğutuldu. Çözeltiye bu sıcaklıkta sodyum nitrit (075 g, 7.8 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi ve 2-klorbenzendiazonium klorür elde edildi. Elde edilen karışım bir buz banyosunda yarım saat karıştırıldı. Çözeltiye 2-Hidroksi-asetofenon (1.067 g, 7.8 mmol) çözeltisi (pH 9) damla damla ilave edildi. Karışım buz banyosunda bir saat, 273-278 K de karıştırıldı. Elde edilen 2-asetil-4-(2-klorfenildiazenil)fenol etil alkolden saflaştırıldı. X-ışını için uygun tek kristaller metil alkolün yavaş bir şekilde buharlaştırılmasıyla 24 saat sonra elde edildi (verim: %80 m.p. 424-426 K).

6.3.2. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₄H₁₁N₂O₂Cl kristali için STOE IPDS-II alan dedektörlü difraktometresinde M_oK_α ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$) x-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik C2/c uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Toplam 10193 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 3074 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1746 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alındı ve SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

Direkt yöntemler ile yapılan çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Daha sonra atomların konumlarının daha hassas bir şekilde bulunması, hidrojen atomlarının ve varsa eksik olan atomların konumlarının belirlenmesi için arıtım yapıldı. Hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. H2, H4, H5, H8 ve H9 atomları hariç diğer bütün H atomları geometrik olarak konumlandırıldı. Riding metodu kullanılarak arıtılıp sırasıyla bağ uzunlukları C–H=0.93–0.96Å, O–H=0.82Å ve izotropik sıcaklık parametreleri $1.2U_{eq}(C)$ yada $1.5U_{eq}(O \text{ yada } C_{metil})$ olarak sabitlendi. Diğer H atomları ise izotropik olarak arıtıldı [C–H=0.82(2)–0.96(2)Å ve $U_{iso}(H) = 0.058(5) - 0.126(9) \text{\AA}^2$]. SHELXL-97 (Sheldrick,1997) programı yapı arıtımında kullanılıp, 193 parametre tam-matris, en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemiyle 3074 yansıma kullanılarak arıtılmıştır. Arıtım sonunda bulunması istenilen gerçek yapı modeline ne kadar yaklaşıldığını veren güvenilirlik faktörü R=0.038 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.10 da C₁₄H₁₁N₂O₂Cl kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.11 de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.12 de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.13 te seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 6.8 de yapıya ait ortep çizimi ve Şekil 6.9 da molekülünün PLUTON paket çizimi verilmiştir.

Tablo 6.10. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl
Formül Ağırlığı (a.k.b)	274.70
Renk/Şekil	Kahverengi/plaka
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a(Å), b(Å), c(Å)	10.8170(9) 9.3912(6) 25.3745(18)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	90 95.576(6) 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	2565.5(3)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.422
F_{000}	1136
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.30
Kristal boyutları (mm)	0.40x0.29x0.11
Kullanılan radyasyon	M_oK_{α}
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	10193
Bağımsız Yansıma Sayısı	3074
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2 σ (I) 1746
Rint	0.049
h, k, l aralığı	-14→14, -12→12, -33→33
θ_{\min} , θ_{\max} aralığı (°)	1.6, -28
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik, İzotropik
R	0.038
ωR	0.111
S(F ²)	0.92
$\Delta_{\rho_{\max}}$, $\Delta_{\rho_{\min}}$ (e/Å ³)	0.17, -0.28
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
T _{min} , T _{max}	0.888, 0.972
Parametre Sayısı	193
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.0615P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.11. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U _{es}
C1	0.46673(14)	0.22707(18)	0.57493(6)	0.0537(4)
C2	0.52533(16)	0.34948(19)	0.55978(7)	0.0627(4)
C3	0.59144(18)	0.4342(2)	0.59657(8)	0.0722(5)
C4	0.59918(18)	0.3980(2)	0.64964(8)	0.0730(5)
C5	0.54172(17)	0.2787(3)	0.66546(7)	0.0714(5)
C6	0.47552(15)	0.1927(2)	0.62861(6)	0.0623(4)
C7	0.32897(14)	0.07282(17)	0.45617(6)	0.0526(4)
C8	0.26315(16)	-0.04580(18)	0.47133(7)	0.0604(4)
C9	0.19491(17)	-0.1257(2)	0.43421(7)	0.0636(4)
C10	0.19019(15)	-0.09083(18)	0.38082(6)	0.0566(4)
C11	0.25683(15)	0.02657(16)	0.36469(6)	0.0534(4)
C12	0.32639(15)	0.10669(17)	0.40338(6)	0.0553(4)
C13	0.25318(19)	0.06168(19)	0.30795(7)	0.0665(5)
C14	0.3257(2)	0.1834(2)	0.28979(8)	0.0935(7)
Cl1	0.40438(5)	0.04053(7)	0.64961(2)	0.0948(2)
N1	0.39525(12)	0.13467(15)	0.53939(5)	0.0575(3)
N2	0.40115(12)	0.16376(15)	0.49173(5)	0.0581(3)
O1	0.11948(12)	-0.17174(13)	0.34646(5)	0.0764(4)
O2	0.18929(15)	-0.00969(16)	0.27527(5)	0.0900(4)
H2	0.5201(17)	0.371(2)	0.5239(8)	0.077(5)
H3	0.6309	0.5157	0.5858	0.087
H4	0.637(2)	0.459(2)	0.6726(10)	0.101(7)
H5	0.5465(18)	0.253(2)	0.7024(9)	0.092(6)
H8	0.2654(16)	-0.0689(19)	0.5086(8)	0.075(5)
H9	0.1511(17)	-0.208(2)	0.4445(7)	0.075(5)
H10	0.1239	-0.1421	0.3163	0.115
H12	0.3718	0.1844	0.3932	0.066

Tablo 6.11. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²) (devamı).

H14A	0.3133	0.1900	0.2519	0.140
H14B	0.4123	0.1691	0.3006	0.140
H14C	0.2984	0.2700	0.3051	0.140

Tablo 6.12. C₁₄H₁₁N₂O₂Cl kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

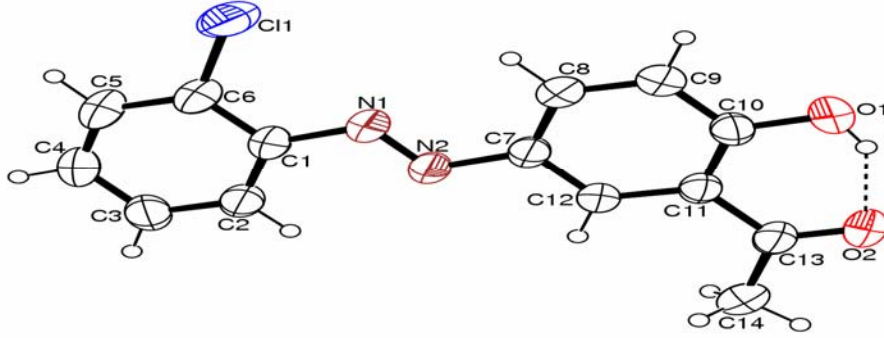
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.0492(8)	0.0658(10)	0.0453(8)	-0.0060(7)	0.0003(6)	0.0045(8)
C2	0.0705(10)	0.0674(11)	0.0493(9)	-0.0039(8)	0.0013(8)	0.0012(9)
C3	0.0791(12)	0.0680(11)	0.0684(12)	-0.0124(9)	0.0014(9)	-0.0041(10)
C4	0.0697(11)	0.0872(14)	0.0598(11)	-0.0222(11)	-0.0049(9)	-0.0011(11)
C5	0.0611(10)	0.1065(16)	0.0454(9)	-0.0086(10)	-0.0012(8)	0.0016(10)
C6	0.0528(9)	0.0872(12)	0.0465(9)	0.0003(8)	0.0022(7)	0.0017(9)
C7	0.0571(9)	0.0559(9)	0.0440(8)	-0.0032(7)	0.0005(7)	0.0032(7)
C8	0.0669(10)	0.0651(10)	0.0488(9)	0.0040(8)	0.0036(8)	-0.0010(8)
C9	0.0723(11)	0.0598(10)	0.0586(10)	0.0010(8)	0.0055(8)	-0.0095(9)
C10	0.0614(9)	0.0538(9)	0.0537(9)	-0.0079(7)	0.0003(7)	-0.0001(8)
C11	0.0640(9)	0.0505(8)	0.0447(8)	-0.0038(7)	0.0004(7)	0.0039(7)
C12	0.0667(10)	0.0509(8)	0.0474(8)	-0.0015(7)	0.0009(7)	-0.0021(8)
C13	0.0898(12)	0.0620(10)	0.0459(8)	-0.0042(8)	-0.0031(8)	0.0015(9)
C14	0.139(2)	0.0876(14)	0.0517(10)	0.0149(10)	-0.0014(11)	-0.0249(14)
Cl1	0.0905(4)	0.1294(5)	0.0630(3)	0.0236(3)	-0.0004(2)	-0.0321(3)
N1	0.0599(8)	0.0682(9)	0.0433(7)	-0.0023(6)	-0.0006(6)	0.0024(7)
N2	0.0638(8)	0.0653(8)	0.0441(7)	-0.0038(6)	-0.0004(6)	-0.0016(7)
O1	0.0934(9)	0.0686(8)	0.0648(8)	-0.0130(6)	-0.0046(7)	-0.0185(7)
O2	0.1300(12)	0.0894(9)	0.0472(7)	-0.0091(7)	-0.0089(7)	-0.0201(9)

Tablo 6.13. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

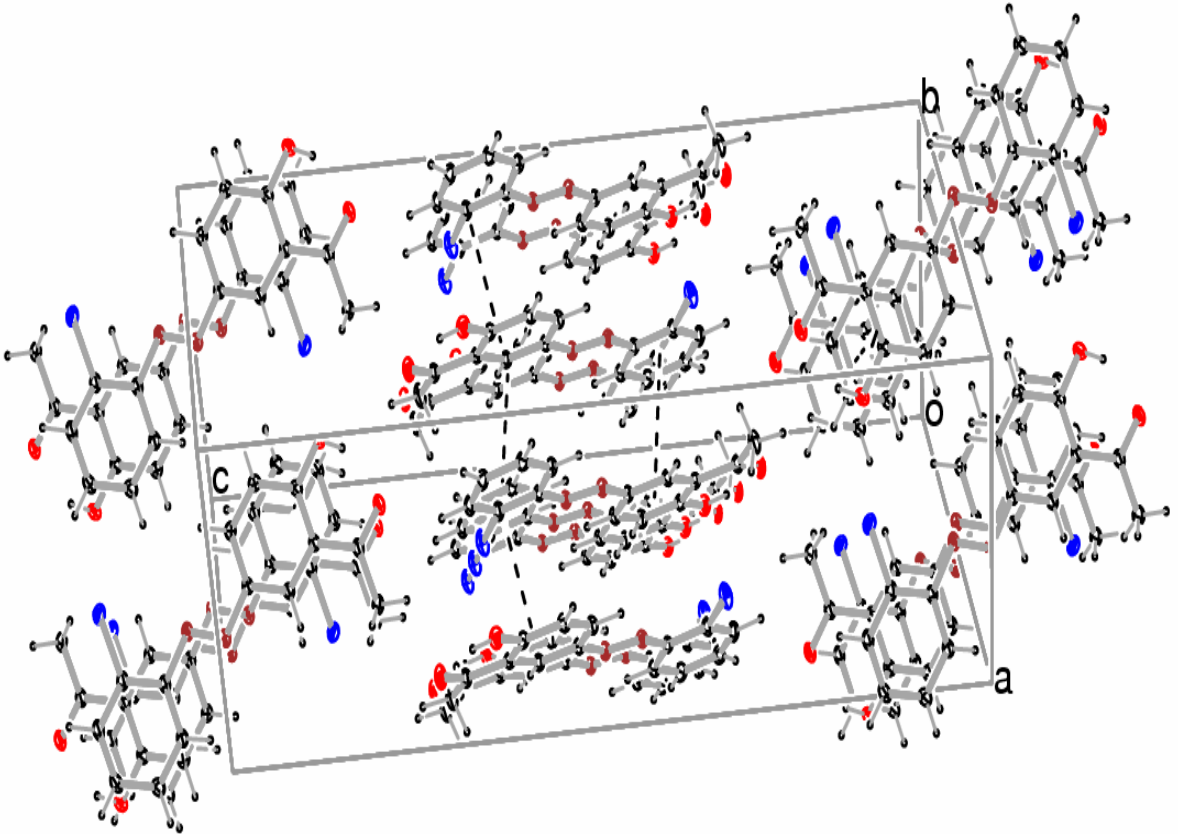
C1-C2	1.385 (2)	C10-C11	1.400 (2)
C1-C6	1.394 (2)	C11-C12	1.397 (2)
C4-C5	1.361 (3)	C13-O2	1.226 (2)
C7-C8	1.396 (2)	N1-N2	1.2475 (18)
C10-O1	1.3391 (19)		
C2-C1-N1	124.39 (14)	C12-C11-C13	121.83 (15)
C1-C6-Cl1	120.10 (14)	O2-C13-C11	119.89 (16)
C8-C7-N2	124.65 (14)	C11-C13-C14	120.70 (16)
O1-C10-C11	122.29 (14)	N2-N1-C1	113.87 (13)
C1-N1-N2-C7	-179.37 (12)		

Tablo 6.14. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å,°).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H10...O2	0.82	1.81	2.5327(19)	146



Şekil 6.8. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar % 50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir. Kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir.

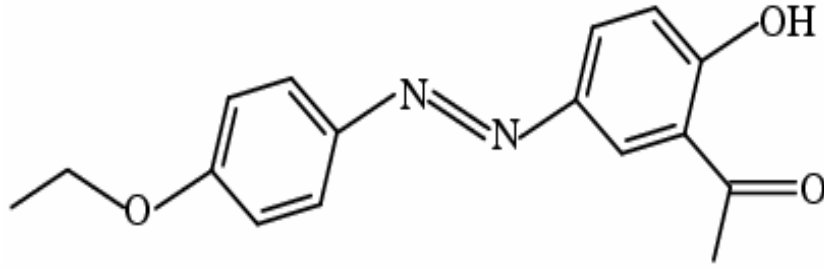


Şekil 6.9. $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ molekülünün PLUTON paket çizimi.

6.4. C₁₆H₁₆N₂O₃ Kristali

6.4.1. C₁₆H₁₆N₂O₃ Kristalinin Sentezi

Kimyasal şeması Şekil 6.10 da verilen 2-Asetil-4-(4-etoksifenildiazenil)fenol molekülünün kristali Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 6.10. C₁₆H₁₆N₂O₃ molekülünün kimyasal şekli

(IV) molekülünün kristali 4-etoksianalin ve 2-hidroksi-asetofenon kullanılarak bu tez çalışmasındaki (III) yapının sentezlenmesi ile aynı hazırlanmıştır. 2-Asetil-4-(4-etoksifenildiazenil)fenol kristalleri 24 saat sonra asetonitril çözeltisinin yavaşça buharlaşmasıyla elde edilmiştir (verim: % 56, m.p. 408-410 K).

6.4.2. C₁₆H₁₆N₂O₃ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₆H₁₆N₂O₃ kristali için STOE IPDS-II alan dedektörlü difraktometresinde M_oK_α ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$) x-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin ortorombik Pbcu uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Toplam 19031 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 2864 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1211 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alındı ve SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

Direkt yöntemler ile yapılan çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Daha sonra atomların konumlarının daha hassas bir şekilde bulunması, hidrojen atomlarının ve varsa eksik olan atomların konumlarının belirlenmesi için arıtım yapıldı. Hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. Yapı çözümünde bütün H atomları geometrik olarak konumlandırıldı ve riding metodu ile arıtılarak sırasıyla, bağ uzunlukları ve izotropik sıcaklık parametreleri C–H=0.93–0.97Å, O–H=0.82Å, $U_{iso}(H)$ değerleri ise $1.2U_{eq}(C)$ veya $1.5U_{eq}$ (o veya C_{metil}) olarak sabitlendi. SHELXL-97 (Sheldrick,1997) programı yapı arıtımında kullanılıp, 190 parametre tam-matris, en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemiyle 2864 yansıma kullanılarak arıtılmıştır. Arıtım sonunda bulunması istenilen gerçek yapı modeline ne kadar yaklaşıldığını veren güvenilirlik faktörü R=0.053 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.15 te C₁₆H₁₆N₂O₃ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.16 da atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.17 de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.18 de seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 6.11 de yapıya ait ortep çizimi ve Şekil 6.12 de molekülünün PLUTON paket çizimi verilmiştir.

Tablo 6.15. C₁₆H₁₆N₂O₃ Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃
Formül Ağırlığı (a.k.b)	284.31
Renk/Şekil	Kahverengi/plaka
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pbca
a(Å), b(Å), c(Å)	7.2099(5) 13.6448(9) 29.631(3)
α(°), β(°), γ(°)	90 90 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	2915.0(4)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.296
F_{000}	1200
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Kristal boyutları (mm)	0.80x0.39x0.06
Kullanılan radyasyon	M_oK_{α}
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	ω taraması
Toplam Yansıma Sayısı	19031
Bağımsız Yansıma Sayısı	2864
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2σ(I) 1211
Rint	0.111
h, k, l aralığı	-8→8, -16→16, -36→36
θ_{\min} , θ_{\max} aralığı (°)	2.8, -27.9
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik
R	0.053
wR	0.173
S(F ²)	0.89
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.12, -0.20
Soğurma Düzeltmesi	integrasyon
T _{min} , T _{max}	0.951, 0.994
Parametre Sayısı	190
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.0811P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.16. C₁₆H₁₆N₂O₃ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada $U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	0.8272(4)	-0.0347(2)	0.59115(10)	0.0524(8)
C2	0.8452(5)	-0.1316(2)	0.60473(10)	0.0577(8)
C3	0.8417(5)	-0.2051(2)	0.57334(10)	0.0600(8)
C4	0.8206(4)	-0.1839(2)	0.52728(10)	0.0555(8)
C5	0.8014(5)	-0.0876(2)	0.51366(10)	0.0622(9)
C6	0.8061(4)	-0.0137(2)	0.54582(11)	0.0602(9)
C7	0.8510(4)	0.1033(2)	0.69271(10)	0.0547(8)
C8	0.8666(5)	0.2011(2)	0.67913(12)	0.0650(9)
C9	0.8724(5)	0.2737(2)	0.71116(12)	0.0709(10)
C10	0.8660(5)	0.2509(2)	0.75649(12)	0.0641(9)
C11	0.8538(5)	0.1538(2)	0.77104(10)	0.0566(8)
C12	0.8463(5)	0.0806(2)	0.73799(10)	0.0552(8)
C13	0.8508(5)	0.1304(3)	0.81956(12)	0.0659(9)
C14	0.8396(6)	0.0269(3)	0.83615(11)	0.0765(11)
C15	0.8229(5)	-0.2471(2)	0.45200(11)	0.0672(9)
C16	0.8310(5)	-0.3467(2)	0.42971(12)	0.0752(10)
N1	0.8336(4)	0.04659(17)	0.62121(8)	0.0566(7)
N2	0.8395(4)	0.02273(18)	0.66180(8)	0.0571(7)
O1	0.8716(4)	0.32704(17)	0.78556(9)	0.0918(9)
O2	0.8579(4)	0.1976(2)	0.84779(8)	0.0922(9)
O3	0.8226(4)	-0.26316(15)	0.49955(7)	0.0669(7)
H1	0.8674	0.3064	0.8115	0.138
H2	0.8596	-0.1465	0.6352	0.069
H3	0.8535	-0.2699	0.5826	0.072
H5	0.7854	-0.0725	0.4833	0.075
H6	0.7949	0.0512	0.5367	0.072

Tablo 6.16. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

H8	0.8730	0.2168	0.6486	0.078
H9	0.8807	0.3389	0.7022	0.085
H12	0.8380	0.0153	0.7468	0.066
H14A	0.8393	0.0265	0.8685	0.115
H14B	0.9448	-0.0094	0.8253	0.115
H14C	0.7277	-0.0029	0.8252	0.115
H15A	0.9296	-0.2081	0.4433	0.081
H15B	0.7113	-0.2126	0.4429	0.081
H16A	0.8313	-0.3389	0.3975	0.113
H16B	0.7248	-0.3846	0.4386	0.113
H16C	0.9420	-0.3800	0.4389	0.113

Tablo 6.17. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.061(2)	0.0463(16)	0.0501(18)	-0.0036(13)	0.0047(15)	-0.0014(15)
C2	0.070(2)	0.0555(18)	0.0473(17)	0.0023(15)	0.0020(16)	0.0024(17)
C3	0.077(2)	0.0472(16)	0.0562(19)	0.0006(15)	0.0025(17)	0.0018(16)
C4	0.061(2)	0.0509(16)	0.0544(18)	-0.0078(15)	0.0033(16)	-0.0035(16)
C5	0.084(3)	0.056(2)	0.0470(17)	0.0002(15)	0.0004(17)	-0.0047(18)
C6	0.077(2)	0.0474(17)	0.0566(19)	0.0035(15)	0.0048(16)	-0.0048(16)
C7	0.0570(19)	0.0488(17)	0.0584(19)	-0.0074(15)	-0.0031(16)	0.0000(16)
C8	0.079(3)	0.0532(18)	0.063(2)	0.0007(16)	-0.0065(18)	-0.0004(17)
C9	0.092(3)	0.0392(16)	0.082(3)	-0.0015(17)	-0.009(2)	-0.0043(18)
C10	0.074(2)	0.0523(18)	0.066(2)	-0.0158(17)	-0.0095(18)	0.0022(18)
C11	0.061(2)	0.0546(17)	0.0545(18)	-0.0129(14)	-0.0070(16)	0.0035(16)
C12	0.062(2)	0.0496(16)	0.0536(19)	-0.0031(14)	-0.0031(15)	0.0020(16)
C13	0.064(2)	0.070(2)	0.064(2)	-0.0177(18)	-0.0098(17)	0.0036(18)
C14	0.092(3)	0.076(2)	0.061(2)	-0.0026(18)	-0.002(2)	0.004(2)
C15	0.082(3)	0.066(2)	0.0532(19)	-0.0079(16)	0.0007(18)	-0.0043(19)

Tablo 6.17. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (Devamı).

C16	0.086(3)	0.070(2)	0.070(2)	-0.0185(18)	-0.009(2)	0.004(2)
N1	0.0703(18)	0.0530(14)	0.0465(15)	-0.0005(12)	-0.0006(14)	-0.0014(13)
N2	0.0680(18)	0.0501(14)	0.0532(16)	-0.0046(12)	0.0000(13)	0.0002(13)
O1	0.124(2)	0.0582(14)	0.0935(19)	-0.0299(14)	-0.0151(17)	0.0027(16)
O2	0.127(2)	0.0839(17)	0.0655(16)	-0.0253(14)	-0.0070(16)	-0.0004(17)
O3	0.0962(18)	0.0553(13)	0.0492(12)	-0.0071(10)	0.0008(12)	-0.0015(13)

Tablo 6.18. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).

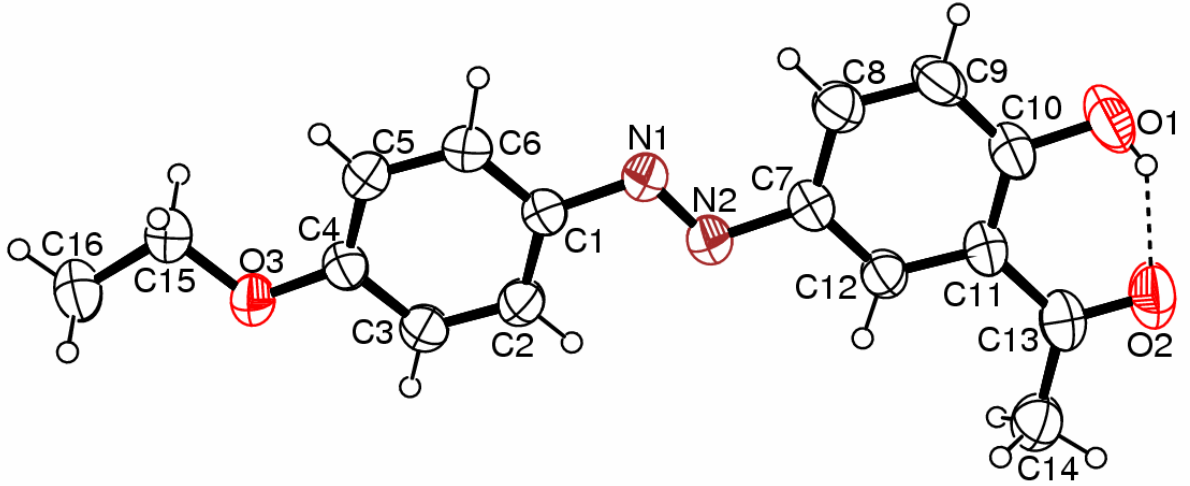
C1-C6	1.382 (4)	C8-C9	1.373 (4)
C3-C4	1.403 (4)	C10-O1	1.350 (4)
C4-O3	1.359 (3)	C10-C11	1.397 (4)
C7-C12	1.377 (4)	C13-O2	1.242 (4)
C7-C8	1.398 (4)		
C9-C10-C11	121.1 (3)	O3-C15-C16	107.1 (3)
C12-C11-C13	121.9 (3)	C4-O3-C15	118.4 (2)
C11-C13-C14	121.7 (3)		
C1-N1-N2-C7	178.4(3)	C3-C4-O3-C15	-173.1 (3)

Tablo 6.19. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ kristaline ait hidrojen bağları geometrisi ($\text{\AA},^\circ$).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2	0.82	1.83	2.555(4)	146
C14-H14C...O1 ⁱ	0.96	2.70	3.464(4)	137
C16-H16C...Cg1 ⁱⁱ	0.96	2.75	3.617(4)	149

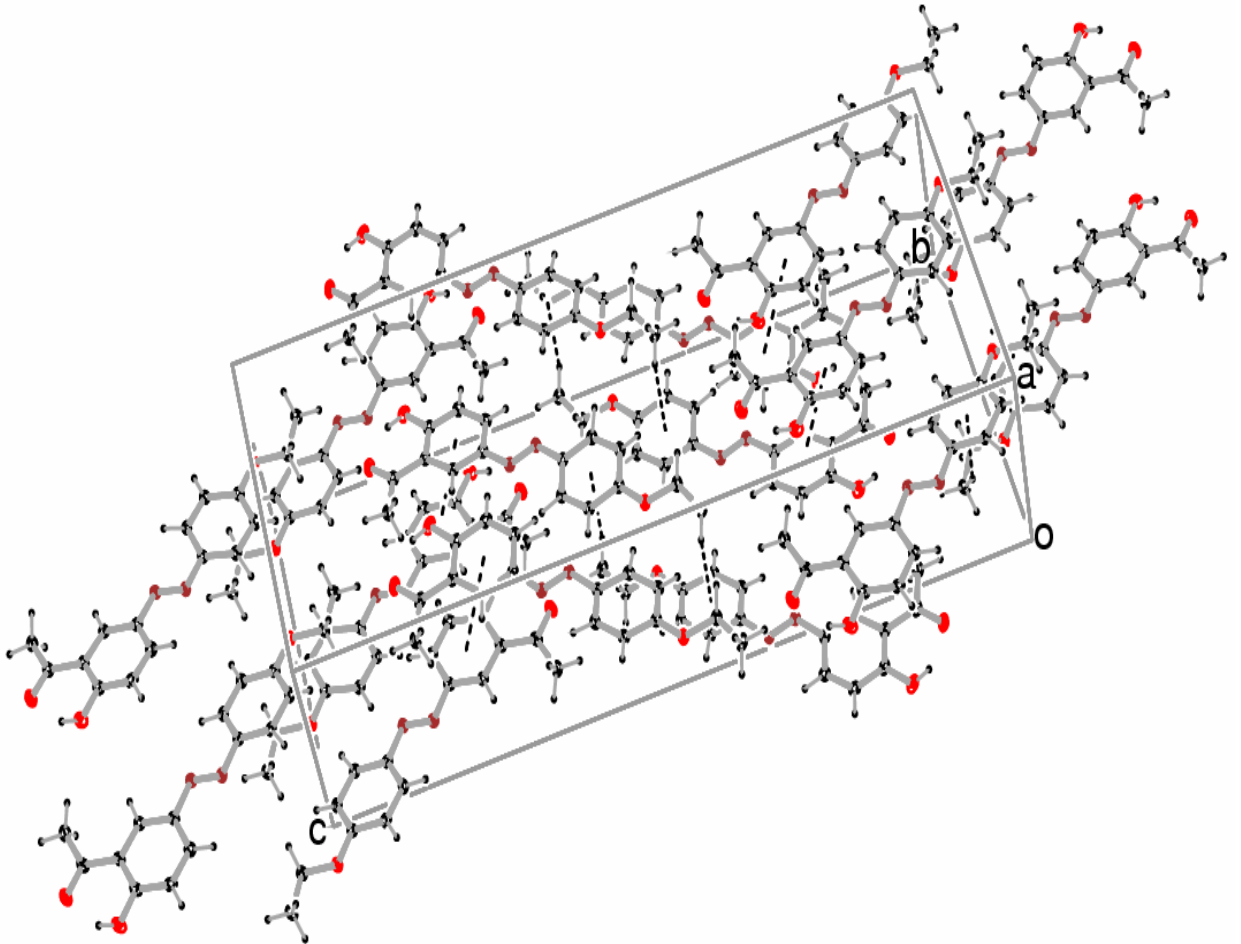
Cg1, C1-C6 halkasının merkezidir.

Simetri kodları (i) $-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z$



Şekil 6.11. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar % 50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

Kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir.

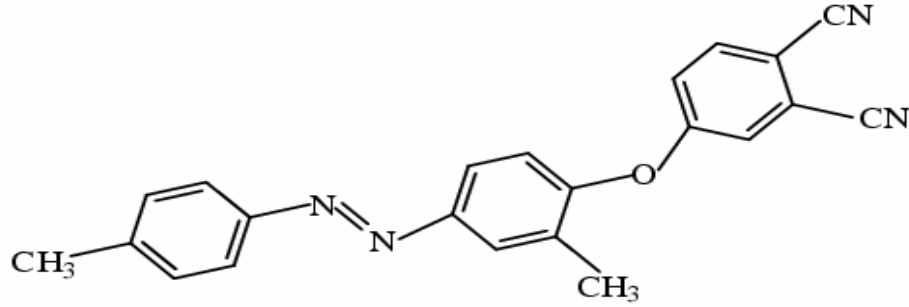


Şekil 6.12. $C_{16}H_{16}N_2O_3$ molekülünün PLUTON paket çizimi.

6.5. C₂₂H₁₆N₄O Kristali

6.5.1. C₂₂H₁₆N₄O Kristalinin Sentezi

Kimyasal şeması Şekil 6.13 te verilen 4-[2-Metilfenildiazenil)fenoksi]ftalonitril molekülünün kristali Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir.



Şekil 6.13. C₂₂H₁₆N₄O molekülünün kimyasal şekli

4-metilanalın (2.84g, 26 mmol), hidroklorik asit (6.6 ml, 79 mmol) içeren 50 ml suda çözüldü. Bu çözelti 273-278 K ne kadar soğutuldu. Çözeltiye bu sıcaklıkta sodyum nitrit çözeltisi (2.5g, 36.4 mmol), damla damla ilave edildi ve 4-metilbenzendiazonium klorür elde edildi. Karışım yarım saat buz banyosunda karıştırıldı. O-krezol (3.9 g, 36.4 mmol) çözelti (pH 9) elde edilen çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışım bir saat buz banyosunda 273-278 K de karıştırıldı. 2-metil-4-(4-metilfenilazo)fenol (verim: %84, m.p. 441-443 K) elde edildi ve etanolden saflaştırıldı. Elde edilen 2-metil-4-(4-metilfenilazo)fenol (3.43 g, 33 mmol) DMF’de çözüldü ve üzerine potasyum karbonat eklendi. Karışım azot atmosferinde yarım saat karıştırıldı. Karışım üzerine DMF’de çözülmüş 4-Nitroftalonitril çözeltisi ilave edildi. Karışım 48 saat 323 K da azot atmosferinde altında karıştırıldı ve buzlu su içine döküldü (150g). Ürün filtre edildi ve suyla yıkandı. 4-[2-Metilfenildiazenil)fenoksi]ftalonitril (V), elde etmek için etanolden saflaştırıldı. (V) kristalleri oda sıcaklığında etanol/CCl₄ (1:2) karışımından yavaşça buharlaşmasıyla elde edilmiştir (verim: %68, m.p. 424-426 K).

6.5.2. C₂₂H₁₆N₄O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₂H₁₆N₄O kristali için STOE IPDS-II alan dedektörlü difrakometresinde M_oK_α ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$) x-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P1/c uzay grubunda olduğu bulunmuştur. Toplam 17432 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 4285 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1998 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alındı ve SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

Direkt yöntemler ile yapılan çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları belirlenmiştir. Daha sonra atomların konumlarının daha hassas bir şekilde bulunması, hidrojen atomlarının ve varsa eksik olan atomların konumlarının belirlenmesi için arıtım yapıldı. Hidrojen atomu dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. C22 ye bağlı H atomları geometrik olarak konumlandırıldı ve riding model ile arıtılıp bağ uzunlukları 0.96\AA ve izotropik sıcaklık parametresi $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ olarak sabitlendi. Diğer H atomları ise fark Fourier (haritası) ile konumlandırıldı ve izotropik olarak arıtıldı [CH C-H= $0.88(3)-1.07(3)\text{\AA}$, CH₃ C-H= $0.94(4)-0.97(3)\text{\AA}$ ve $U_{iso}(H) = 0.062(6) - 0.114(12)\text{\AA}^2$]. SHELXL-97 (Sheldrick,1997) programı yapı arıtımında kullanılıp, 256 parametre tam-matris, en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemiyle 4285 yansıma kullanılarak arıtılmıştır. Arıtım sonunda bulunması istenilen gerçek yapı modeline ne kadar yaklaşıldığını veren güvenilirlik faktörü R=0.053 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.19 da C₂₂H₁₆N₄O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 6.20 de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 6.21 te atomların anizotropik sıcaklık parametreleri Tablo 6.22 te seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Şekil 6.14 de yapıya ait ortep çizimi ve Şekil 6.15 te molekülünün PLUTON paket çizimi verilmiştir.

Tablo 6.20. C₂₂H₁₆N₄O Kristaline ait x-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal formül	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O
Formül Ağırlığı (a.k.b)	352.39
Renk/Şekil	Kahverengi/Pirizma
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a(Å), b(Å), c(Å)	12.7084(10) 8.0446(9) 20.2971(16)
$\alpha(^{\circ})$, $\beta(^{\circ})$, $\gamma(^{\circ})$	90 119.050 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1814.0 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (gcm ⁻³)	1.290
F_{ooo}	736
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.08
Kristal boyutları (mm)	0.43x0.30x0.14
Kullanılan radyasyon	M_oK_{α}
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Veri Toplama Sıcaklığı	296 K
Kırınım Toplanan Cihaz	STOE IPDS II
Kırınım Toplama Metodu	Dönme taraması
Toplam Yansıma Sayısı	17432
Bağımsız Yansıma Sayısı	4285
Gözlenen Yansıma Sayısı	I>2 σ (I) 1998
Rint	0.059
h, k, l aralığı	-16→16, -10→10, -24→26
θ_{min} , θ_{max} aralığı (°)	1.8, -27.9
Kullanılan Programlar	SHELXS 97, SHELXL 97
Yapı Çözüm Yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam Matris (F ²)'ye göre
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve İzotropik
R	0.053
wR	0.157
S(F ²)	0.91
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0.40, -0.21
Soğurma Düzeltmesi	integrasyon
T _{min} , T _{max}	0.964, 0.990
Parametre Sayısı	256
Ağırlık Fonksiyonu	$W = \frac{1}{[\sigma^2(f_0^2) + (0.0805P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 6.21. C₂₂H₁₆N₄O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å²). Burada $U_{eş} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	0.3345(2)	0.3867(3)	0.23129(13)	0.0569(6)
C2	0.22959(19)	0.4437(3)	0.22799(12)	0.0507(5)
C3	0.1716(2)	0.5822(3)	0.18615(13)	0.0553(6)
C4	0.2187(2)	0.6653(3)	0.14674(13)	0.0567(6)
C5	0.32372(19)	0.6113(3)	0.14962(12)	0.0545(4)
C6	0.38272(19)	0.4719(3)	0.19314(11)	0.0521(5)
C7	0.4958(2)	0.4225(3)	0.19989(14)	0.0678(7)
C8	0.3745(2)	0.6987(3)	0.11033(12)	0.0545(4)
C9	0.1391(2)	0.6045(3)	0.39910(15)	0.0614(3)
C10	0.0191(2)	0.5799(3)	0.37385(13)	0.0614(3)
C11	-0.0488(2)	0.4847(3)	0.31002(13)	0.0614(3)
C12	0.0079(2)	0.4130(3)	0.27338(15)	0.0608(6)
C13	0.1288(2)	0.4377(3)	0.30063(12)	0.0524(5)
C14	0.1985(2)	0.5340(3)	0.36421(12)	0.0541(5)
C15	0.3310(2)	0.5592(5)	0.39446(18)	0.0699(7)
C16	-0.3294(2)	0.7384(4)	0.47598(15)	0.0701(7)
C17	-0.2813(2)	0.6619(3)	0.43649(15)	0.0660(3)
C18	-0.1680(2)	0.7045(3)	0.45024(14)	0.0660(3)
C19	-0.1054(2)	0.8267(3)	0.50270(14)	0.0660(3)
H19	-0.0292	0.8583	0.5117	0.079
C20	-0.1564(2)	0.9020(4)	0.54192(16)	0.0716(7)
C21	-0.2688(2)	0.8579(3)	0.52950(14)	0.0608(6)
C22	-0.3226(3)	0.9391(4)	0.57321(17)	0.0913(9)
H22A	-0.2717	0.9188	0.6261	0.137
H22B	-0.4010	0.8934	0.5575	0.137
H22C	-0.3292	1.0566	0.5639	0.137

Tablo 6.21. $C_{22}H_{16}N_4O$ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

N1	0.5869(2)	0.3875(4)	0.20607(14)	0.0996(9)
N2	0.4172(2)	0.7694(3)	0.08035(13)	0.0838(7)
N3	-0.02561(18)	0.6637(2)	0.41914(11)	0.0614(3)
N4	-0.12549(18)	0.6172(3)	0.40522(11)	0.0660(3)
O1	0.18625(14)	0.35213(18)	0.26680(9)	0.0622(4)
H1	0.374(2)	0.291(3)	0.2605(14)	0.077(8)
H3	0.101(2)	0.615(3)	0.1860(13)	0.066(7)
H4	0.1753(19)	0.762(3)	0.1166(12)	0.062(6)
H9	0.183(2)	0.675(3)	0.4420(15)	0.087(8)
H11	-0.140(2)	0.467(3)	0.2877(13)	0.077(7)
H12	-0.034(2)	0.355(3)	0.2301(14)	0.068(7)
H15A	0.367(2)	0.606(3)	0.4437(16)	0.083(8)
H15B	0.367(3)	0.462(4)	0.3897(18)	0.114(12)
H15C	0.348(2)	0.640(4)	0.3650(15)	0.083(8)
H16	-0.410(3)	0.707(3)	0.4649(15)	0.092(9)
H17	-0.327(3)	0.567(4)	0.3954(17)	0.109(10)
H20	-0.120(3)	0.980(4)	0.5761(16)	0.089(10)

Tablo 6.22. $C_{22}H_{16}N_4O$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0664(15)	0.0519(13)	0.0550(13)	0.0057(11)	0.0315(12)	0.0111(11)
C2	0.0605(13)	0.0474(12)	0.0490(12)	-0.0055(10)	0.0304(10)	-0.0029(10)
C3	0.0551(14)	0.0561(14)	0.0582(13)	-0.0010(11)	0.0303(11)	0.0045(11)
C4	0.0565(13)	0.0579(14)	0.0553(13)	0.0083(12)	0.0269(11)	0.0100(11)
C5	0.0544(9)	0.0572(9)	0.0499(9)	-0.0003(7)	0.0236(7)	0.0023(7)
C6	0.0536(12)	0.0576(13)	0.0455(11)	-0.0045(10)	0.0244(10)	0.0041(10)
C7	0.0661(16)	0.0763(17)	0.0651(15)	0.0157(13)	0.0352(13)	0.0178(13)
C8	0.0544(9)	0.0572(9)	0.0499(9)	-0.0003(7)	0.0236(7)	0.0023(7)
C9	0.0650(7)	0.0612(7)	0.0631(7)	0.0072(5)	0.0352(6)	0.0025(5)

Tablo 6.22. $C_{22}H_{16}N_4O$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2) (devamı).

C10	0.0650(7)	0.0612(7)	0.0631(7)	0.0072(5)	0.0352(6)	0.0025(5)
C11	0.0650(7)	0.0612(7)	0.0631(7)	0.0072(5)	0.0352(6)	0.0025(5)
C12	0.0673(16)	0.0566(14)	0.0576(14)	-0.0030(12)	0.0296(13)	-0.0113(12)
C13	0.0658(14)	0.0450(12)	0.0565(13)	0.0019(10)	0.0376(11)	0.0001(10)
C14	0.0610(13)	0.0521(13)	0.0534(12)	0.0041(11)	0.0311(11)	0.0024(10)
C15	0.0652(17)	0.081(2)	0.0655(17)	-0.0101(16)	0.0337(14)	-0.0109(15)
C16	0.0609(16)	0.0806(18)	0.0762(17)	0.0121(15)	0.0391(14)	-0.0056(14)
C17	0.0628(7)	0.0707(8)	0.0676(7)	0.0070(6)	0.0340(6)	0.0009(6)
C18	0.0628(7)	0.0707(8)	0.0676(7)	0.0070(6)	0.0340(6)	0.0009(6)
C19	0.0628(7)	0.0707(8)	0.0676(7)	0.0070(6)	0.0340(6)	0.0009(6)
C20	0.0653(16)	0.0819(19)	0.0678(16)	-0.0090(15)	0.0325(14)	0.0001(14)
C21	0.0603(14)	0.0690(15)	0.0625(14)	0.0143(13)	0.0371(12)	0.0119(12)
C22	0.094(2)	0.103(2)	0.100(2)	0.0107(18)	0.0651(18)	0.0238(17)
N1	0.0790(16)	0.131(2)	0.1020(19)	0.0358(17)	0.0541(15)	0.0390(15)
N2	0.0827(15)	0.0904(17)	0.0904(16)	0.0230(14)	0.0515(14)	0.0066(13)
N3	0.0650(7)	0.0612(7)	0.0631(7)	0.0072(5)	0.0352(6)	0.0025(5)
N4	0.0628(7)	0.0707(8)	0.0676(7)	0.0070(6)	0.0340(6)	0.0009(6)
O1	0.0824(11)	0.0494(9)	0.0731(11)	-0.0036(8)	0.0522(10)	-0.0022(8)

Tablo 6.23. $C_{22}H_{16}N_4O$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları ($^\circ$).

C7-N1	1.138 (3)	C5-C8	1.431 (3)
C8-N2	1.143 (3)	C6-C7	1.432 (3)
C1-C6	1.380 (3)	C9-C14	1.383 (3)
C1-C2	1.380 (3)	C10-C11	1.387 (3)
C3-C4	1.382 (3)	C11-C12	1.388 (3)
C5-C6	1.399 (3)	C13-C14	1.393 (3)
		C18-C19	1.382 (4)
		C19-C20	1.386 (4)

Tablo 6.23. C₂₂H₁₆N₄O kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°) (Devamı).

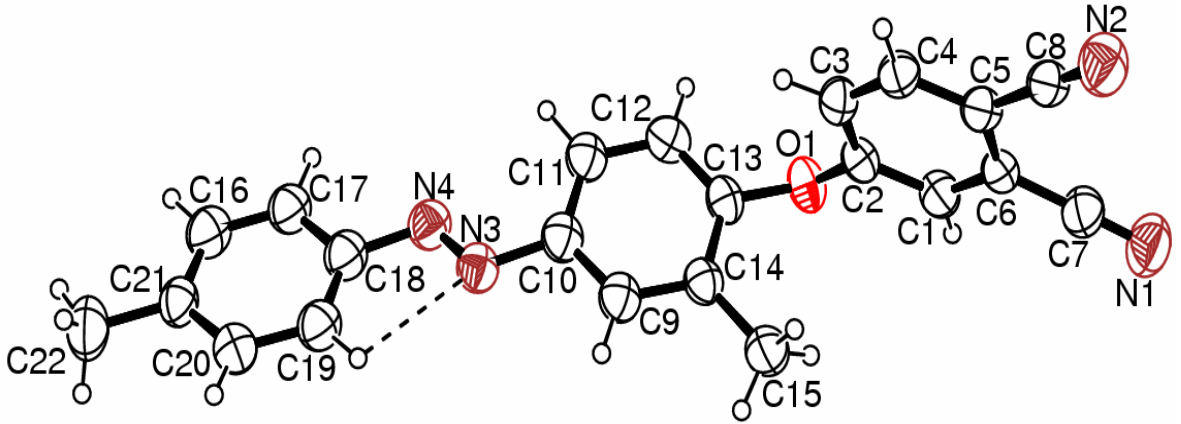
C6-C1-C2	119.3 (2)	C17-C18-C19	119.3 (2)
C3-C2-C1	120.9 (2)	C21-C20-C19	121.1 (3)
C4-C5-C6	119.4 (2)	C20-C21-C16	117.4 (2)
C10-C9-C14	122.4 (2)	N4-N3-C10	113.1 (2)
C10-C11-C12	118.7 (2)	N3-N4-C18	111.7 (2)
C12-C13-C14	122.6 (2)	C2-O1-C13	117.82 (17)

Tablo 6.24. C₂₂H₁₆N₄O kristaline ait hidrojen bağları geometrisi (Å,°).

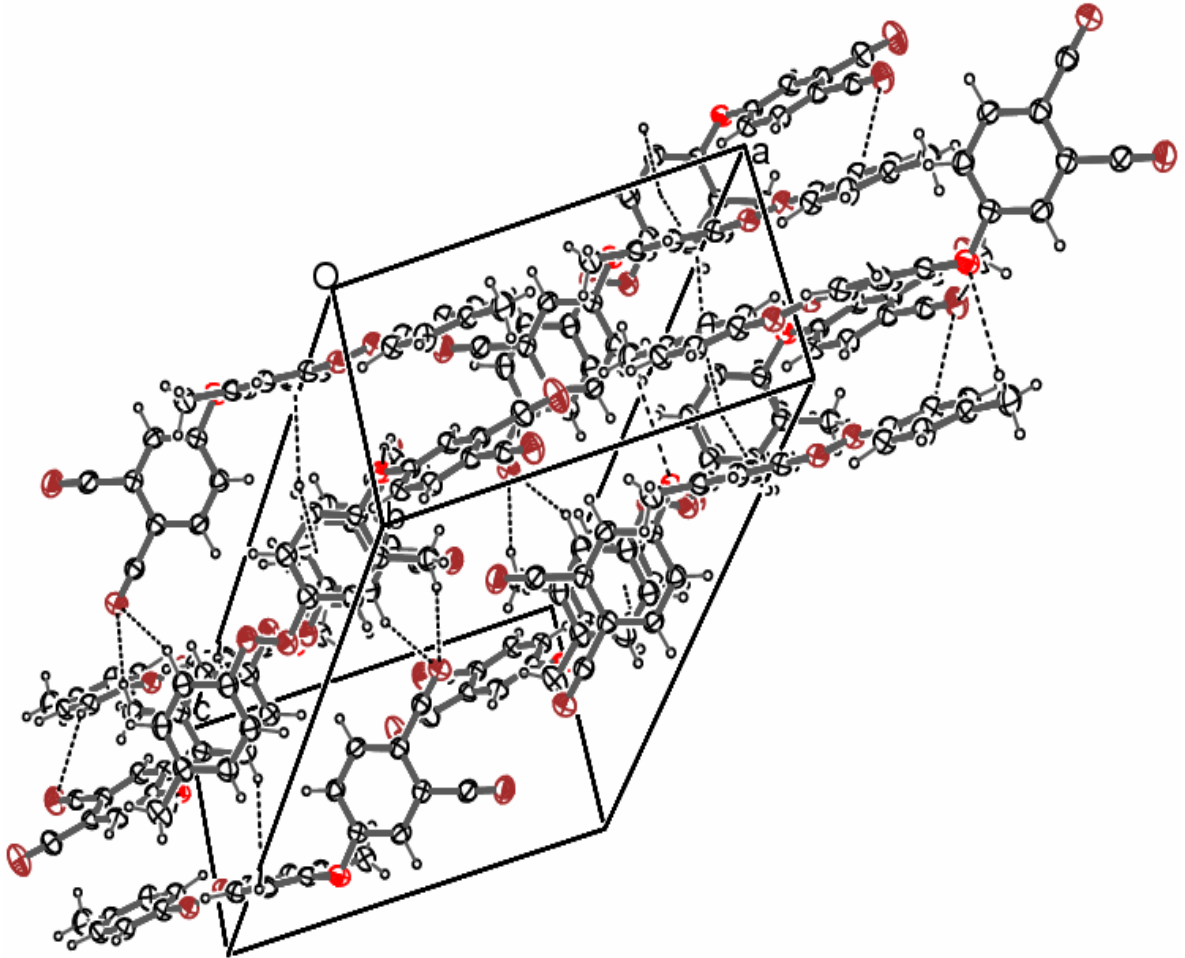
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C19-H19...N3	0.93	2.46	2.701 (3)	95
C15-H15A...N2 ⁱ	0.96 (3)	2.71 (3)	3.649 (4)	166 (2)
C17-H17...N2 ⁱⁱ	1.07 (3)	2.79 (3)	3.534 (4)	127 (2)
C22-H22A...O1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.90	3.684 (3)	140
C12-H12...Cg2 ⁱⁱ	0.90 (2)	3.03 (2)	3.796 (3)	144 (2)

Cg2, B(C9-C14) halkasının merkezidir.

Simetri kodları (i) $x, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x, -y + 1, -z + 1$



Şekil 6.14. $C_{22}H_{16}N_4O$ molekülünün OrtepIII şekli. Burada H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilmiş ve diğer atomlar % 50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir. Kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağımlı göstermektedir.



Şekil 6.15. $C_{22}H_{16}N_4O$ molekülünün PLUTON paket çizimi.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ; 1,3-Bis(3,4-disyanofenoksi)benzen ($C_{22}H_{10}N_4O_2$), 1,3,5-Tris(2-isopropilfenoksimetil)benzen ($C_{36}H_{42}O_3$), 2-Asetil-4-(2-klorofenildiazenil)fenol ($C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$), 2-Asetil-4-(4-etoksifenildiazenil)fenol ($C_{16}H_{16}N_2O_3$) ve 4-[2-Metilfenildiazenil)fenoksi]ftalonitril ($C_{22}H_{16}N_4O$) organik bileşiklerinin, yapıları x-ışını kırınımı yöntemiyle molekül ve kristal yapıları aydınlatılmıştır.

$C_{22}H_{10}N_4O_2$, (I) bileşiği triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmektedir. Bileşiğin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 te gösterilmiştir. Bu bileşik aromatik halkalara bağlı dört siyano grubu içermektedir. $C7\equiv N3$, $C8\equiv N2$, $C21\equiv N3$ ve $C22\equiv N4$ bağ uzunlukları sırasıyla 1.137(2), 1.44(2), 1.140(2) ve 1.138(2) Å olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürle uyum içindedir. (Ocak et al., 2004). Ftalonitriller, boyar madde özelliği olan ftalosiyanınların başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Yapıda moleküller arası etkileşme ve hidrojen bağı olmadığı saptanmıştır.

$C_{36}H_{42}O_3$, (II) bileşiği triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmektedir. Bileşiğin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 da gösterilmiştir. Bu bileşik oral emilimi artıran üç fenoksimetil grubu içermektedir. Fenoksimetil grubu oral tedavide penisilin emilimini artırmak için kullanılır (Ito et al., 2000; Miko et al., 2004). Şekil 6.5 te gösterildiği ve Tablo 6.9 da değerleri verilen $C2-H2...O2$ ve $C4-H4...O3$ olmak üzere molekül konformasyonunda etkili olan iki tane molekül içi hidrojen bağı olduğu belirlenmiştir. $A(C1-C6)$, $B(C10-C15)$, $C(C19-C24)$ ve $D(C28-C33)$ benzen halkalarının düzlemleri arasındaki dihedral açıların değerleri A/B $10.7(7)^\circ$, A/C $66.6(7)^\circ$ ve A/D $2.8(6)^\circ$ olarak bulunmuştur.

$C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$, (III) bileşiği monoklinik $C2/c$ uzay grubunda kristallenmektedir. Bileşiğin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 da gösterilmiştir. Bu kristal sp^2 hibritleşmesi yapmış iki C atomunu birbirine bağlayan azo grubu, $-N=N-$ içermekte olup azo çift bağı etrafındaki yerleşim trans formundadır.

Azo grubu ile bağlanan C atomları benzen halkalarına ait C atomlarıdır. Azo bileşik sınıfları güçlü renk vericidirler ve tekstil, eczacılık, matbaacılık ve biyolojik medikal çalışma alanlarında kullanımları oldukça yaygındır. C1–N1=N2–C7 azo köprüsü ile C1–C6 ve C7–C12 benzen halkaları arasındaki açı sırasıyla 7.34(19) ve 4.3(2)° olup molekül hemen hemen düzlemseldir. İki benzen düzlemleri arasındaki dihedral açı 3.73(9)°'dir. Bu kristal yapıda Şekil 6.8 görüldüğü ve Tablo 6.14 te değerleri verilen bir tane O1–H10...O2 molekül içi hidrojen bağı içermektedir. Ayrıca bu yapıda Şekil 6.9'da gösterildiği gibi moleküller arası zayıf C–H... π etkileşimi gözlenmiştir.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$, (IV) bileşiği ortorombik Pbcu uzay grubunda kristallenmektedir. Bileşiğin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de gösterilmiştir. Bu bileşikte azo grubu içermekte olup -N=N- çift bağı etrafındaki yerleşim trans formunda olup (III) nolu yapı ile aynı kimyasal özelliklere sahiptir. C1–N1=N2–C7 azo köprüsü ile (C1–C6) ve (C7–C12) benzen halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla 6.19(6)° ve 4.12(4)° olup molekül hemen hemen düzlemseldir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de görüldüğü ve Tablo 6.19'da değerleri verilen bir tane O1–H1...O2 molekül içi hidrojen bağı, C14–H14C...O1ⁱ ve C16–H16C...Cgⁱⁱ moleküller arası etkileşimler gözlenmiştir.

$C_{22}H_{16}N_4O$, (V) bileşiği monoklinik P2₁/c uzay grubunda kristallenmektedir. Bileşiğin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 te gösterilmiştir. Bu kristal yapı iki tane siyano grubuna sahip olduğundan (I) ve bir tane azo grubuna sahip olduğundan (III) ve (IV) nolu yapıların taşıdığı kimyasal özelliklere sahiptir. C9–C14 ve C16–C21 benzen halkaları diğer azo bileşiklerinde olduğu gibi azo fonksiyonel grubu etrafında trans konfigürasyona sahiptir. N3–C10 ve N4–C18 bağ uzunlukları sırasıyla 1.459(3)Å ve 1.449(3)Å olup tek bağ özelliği göstermektedirler. -N=N- bağ uzunluğu 1.218(3)Å ile çift bağ özelliğine sahiptir. Buna benzer bağ uzunluğu değerleri trans-azo bileşiklerinde gözlenmiştir (Alder et al., 1999, 2001; Dimmock et al., 1997; Ersanlı et al., 2004; Koşar et al., 2004). C7 \equiv N1, C8 \equiv N2 sırasıyla 1.138(3)Å ve 1.143(3)Å bağları literatürdeki değerler ile uyum içerisinde olup üçlü bağ özelliği göstermektedirler (Deveci et al., 2004; Işık et al., 2003).

C18–N4=N3–C10 azo köprüsü ile C9–C14 ve C16–C21 ana düzlemleri arasındaki dihedral açı sırasıyla $13.59(9)^\circ$ ve $33.3(5)^\circ$ dir. C1–C2–O1–C13 ve C10–N3–N4–C18 torsiyon açıları sırasıyla $145.4(2)^\circ$ ve $-179.15(18)^\circ$ 'dir. A(C1–C6), B(C9–C14) ve C(C16–C21) benzen halkaları arasındaki dihedral açılar A/B $88.39(6)^\circ$, A/C $88.39(6)^\circ$ ve B/C $13.09(14)^\circ$ 'dir. Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 te gösterilen ve Tablo 6.24 te değerleri verilen C–H...N tipinde molekül içi hidrojen bağı molekül konformasyonun da ve moleküler bağlanmada C–H...N, C–H...O moleküller arası hidrojen bağları ve C–H... π etkileşimi etkili olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

Alder, M. J., Bates, V. M., Cross, W. I., Flower, K. R. & Pritchard, R. G. (2001), J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2669-2675.

Alder, M. J., Cross, W. I., Flower, K. R. & Pritchard, R. G. (1999), Journal of Organometallic Chemistry. 590, 123-128.

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

Catino, S. C. & Farris R. E. (1985). Azo Dyes, in Kirk-Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology, edited by M. Grayson. New York: John Wiley and Sons.

Deveci, Ö., Işık, Ş., Yavuz, M., Akdemir, N., Açar, E., and Kantar, C., (2004), Acta Cryst.E60 ,o2309-o2310

Dimmock, J. R., Erciyas, E., Kumar, P., Hetherington, M., Quail, j. W., Pugazhenthii, U., Arpin, S. A., Hayes, S. J., Allen, T. M., Halleran, S., Clercq, E. De., Balzarini, J. & Stables, j. P. (1997). Eur. J. Med. Chem. 32, 583-594.

Dürr, H. & Bouas-Laurent, H. (1990). Photochromism: Molecules and Systems. Amsterdam: Elsevier.

Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaoğlu, M., Thöne, C. & Erdönmez, A. (2004), Acta Cryst. C60, o133-135.

Farrugia, L. J. (1997). ORTEP3 for Windows, J. Appl. Cryst. 30, 565.

Farrugia, L. J. (1999). WinGX - A Windows Program for Crystal Structure Analysis. University of Glasgow, Scotland.

Gregory, P. (1991). Colorants for High Technology, Colour Chemistry: The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments, edited by A.T. Peters & H. S. Freeman. London/New York: Elsevier.

Harker, D., Kasper, J.S, 1948, Acta Cryst., 6,45

Hauptman, H., Karle, J., 1953, 1. The Centrosymmetric Crystal. Am. Crystallogr. Assoc. Monogr., The Solution of the Phase Problem, No.3. Wilmington: The Letter Shop

Hauptman, H., Karle, J., 1956, Acta Cryst., 9, 45

International Table for X-Ray Crystallography Vol. III, 1962. Kynoch Press, Birmingham, England.

Işık, Ş., Köysal, Y., Akdemir, N., Kantar, C., Ağar, E., (2003), Acta Cryst.E59, o1481-o1482

Ito, Y., Ikai, Y., Oka, H., Matsumoto, H., Kagami, T., Takeba, K. (2000). J. Chromatogr. A, 880, 85-91.

Kuriyama, A., Otsu, T. (1984). Polym. J., 16, 511-514.

Kwon, T. S., Takagi, K., Kunisada, H., Yuki, Y. (2003). Eur. Polym. J., 39, 1437-1441.

Koşar, B., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O. (2004), Acta Cryst. E60, o246-o247.

Ladd, M.F.C, Palmer, R.A., (1985). Structure Determination by X-Ray Crystallography, Plenum Press, New York.

Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. (1988). Structure determination by X-ray Crystallography. (2nd ed.). New York, London: Plenum Press.

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

Martin, P.J., Petty, M. C., Bryce, M.R.& Bloor, D.(1995). In An Introduction to Molecular Electronics, ch. 6. New York: Oxford University Press.

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

Miko, T., Ligneau, X., Pertz H. H., Arrang, J. -M., Ganellin, C. R., Schwartz, J. - C., Schunack, W., Stark, H. (2004). Bioorg. & Med. Chem. 12, 2727-2736.

Moser, F.H. & Thomas, A. L. (1983). The Phthalocyanines, Vols.1 and 2. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Newkome, G. R., Moorefield, C. N. & Vörtle, F. (1996). Dendritic Molecules. Concepts. Synthesis. Perspectives. New York: VCH Publishers Inc.

Ocak, N., Çoruh U., Akdemir, N., Kantar, C., Açar, E. and Erdönmez A., (2004), Acta Cryst.E60 ,33-34.

Stoe & Cie (2002). X-Area and X-RED. Stoe & Cie, Darmstadt, German.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Univ. of Goettingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Goettingen, Germany.

Stout, G.H., Jensen, L.H., (1968). X-Ray Structure Determination, The McMillan Copt. Collier- McMillan Ltd., London

ÖZGEÇMİŞ

1979 Yılında Hatay ilinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Hatay ilinde tamamladı. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2001 yılında lisans öğrenimini tamamladı. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans programına başladı. Halen aynı enstitüde kayıtlı yüksek lisans öğrencisidir.