

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

**BAZI *o*-SÜBSTİTÜE ANİLİN TÜREVİ SCHIFF BAZLARININ**  
**X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**ERSİN TEMEL**

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

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. ORHAN BÜYÜKGÜNGÖR**

**SAMSUN - 2007**

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

Bu çalışma jürimiz tarafından 29/08/2007 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan** : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

**Üye** : Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

**Üye** : Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU

**ONAY** :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../2007

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**  
**Prof. Dr. A. Nur ONAR**

## BAZI *o*-SÜBSTİTÜE ANİLİN TÜREVİ SCHIFF BAZLARININ X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada Schiff bazı olan Zwitteriyonik (E)-2-hidroksi-6-[(*o*-tolilimino)-metil]fenolat 0.07-hidrat ( $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ ), (E)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol ( $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ), (E)-3-[(2-Bromofenil)iminometil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}BrNO_2$ ), (E)-3-[(2-Florofenilimino)metil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}FNO_2$ ) ve (E)-3-[(2-klorofenilimino)metil]benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ) kristallerinin yapı analizleri tek kristal x-ışınları yöntemiyle yapıldı. Atomik parametrelerin arıtımı tam-matris en küçük kareler ve Fark-Fourier yöntemleri kullanılarak yapıldı.

$C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ , (I) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=23.9334(14)$  Å,  $b=7.2265(5)$  Å,  $c=13.9798(10)$  Å ve  $\beta=107.135(5)^\circ$ ’dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $C2/c$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü  $R$ , 0.052 olarak elde edildi. Molekülde bulunan C-O tek bağı, C=N çift bağı ve N-H...O molekül içi hidrojen bağı, yapının zwitteriyonik formda olduğunu doğrulamaktadır. O-H...O moleküller arası hidrojen bağları molekülün üç boyutta paketlenmesini sağlamaktadır. Molekül içi N-H...O hidrojen bağı  $S(6)$  halka motifini oluştururken moleküller arası O-H...O hidrojen bağları  $R_2^2(10)$  dimerlerini meydana getirmektedir. Molekül,  $29.23(4)^\circ$ ’lik dihedral açıyla düzlemden sapmaktadır.

$C_{14}H_{10}NO_2F_3$ , (II) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=7.5806(5)$  Å,  $b=10.5128(7)$  Å,  $c=16.2370(11)$  Å,  $\alpha=83.162(6)^\circ$ ,  $\beta=89.612(6)^\circ$  ve  $\gamma=81.938(6)^\circ$ ’dir. Bu kristalin birim hücresi triklinik  $P\bar{1}$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü  $R$ , 0.060 olarak elde edilmiştir. Yapı, ikiz kristal olduğu için  $R_{int}$  değeri beklenen değerden yüksektir. Molekülün, enol-imin tautomerik formda kristallendiği görüldü. Asimetrik birimde iki bağımsız molekül vardır. Her bir bağımsız molekül  $38.97(9)^\circ$  ve  $37.68(9)^\circ$ ’lik dihedral açıyla düzlemden sapmaktadır. Molekülde O-H...N molekül içi ve O-H...O moleküller arası hidrojen bağları gözlemlendi.

$C_{13}H_{10}BrNO_2$  (III), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=7.2118(6)$  Å,  $b=7.8271(8)$  Å,  $c=20.9993(15)$  Å ve  $\beta=107.283(6)^\circ$ ’dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü  $R$ , 0.031 olarak elde edildi. Molekül, enol-imin tautomerik formda olduğunu doğrulayan O-

H...N molekül içi hidrojen bağına sahiptir. Bunun yanı sıra molekülde 3 boyutta paketlenmeyi sağlayan O-H...O moleküller arası hidrojen bağları vardır.

$C_{13}H_{10}FNO_2$  (IV), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=13.6262(14)$  Å,  $b=6.1497(4)$  Å,  $c=14.5103(14)$  Å ve  $\beta=117.307(7)^\circ$ 'dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü R, 0.031 olarak elde edildi. Yapı enol-imin tautomerik formdadır. Moleküller arası O-H...O hidrojen bağları molekülleri  $R_2^2(10)$  dimerlerinde bağlarken molekül içi O-H...O ve O-H...N hidrojen bağları sırasıyla S(5) ve S(6) halka motiflerini oluşturur. Moleküller arası hidrojen bağlarının yanı sıra C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri de, paketlenmeye katkıda bulunmaktadır.

$(C_{13}H_{10}ClNO_2)$  (V), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=7.2144(5)$  Å,  $b=7.6809(6)$  Å,  $c=20.8898(12)$  Å ve  $\beta=107.239(5)^\circ$ 'dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü R, 0.047 olarak elde edildi. Yapı hem enol-imin hem de zwitteriyonik karakterdedir. Molekül içi O-H...N, O-H...O, N-H...O ve N-H...Cl molekül içi hidrojen bağları S(6) ve S(5) halka motiflerini oluştururken O-H...O moleküller arası hidrojen bağları da  $R_2^2(10)$  dimerlerini oluşturmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazları, keto-enol tautomerisi, ikiz kristal, zwitteriyonik form.

## X-RAY SINGLE CRYSTAL ANALYSIS OF SOME *o*-SUBSTITUE ANILIN DERIVATIVE SCHIFF'S BASES

### ABSTRACT

In this study, the Schiff base crystals of “Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(*o*-tolyliminio)-methyl]phenolate 0.07-hydrate” ( $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ ), “(E)-3-[2-(Trifluoromethyl)phenyliminomethyl]-benzene-1,2-diol” ( $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ), “(E)-3-[2-Bromophenyl]iminomethyl]-benzene-1,2-diol” ( $C_{13}H_{10}BrNO_2$ ), “(E)-3-[2-Fluorophenylimino)methyl]-benzene-1,2-diol” ( $C_{13}H_{10}FNO_2$ ) and “(E)-3-[2-klorofenilimino)metil]benzen-1,2-diol” ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ) have been determined by x-ray diffraction method. Atomic parameters were refined by least squares and Fourier techniques.

The unit cell parameters of molecule  $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ , (I) are  $a=23.9334(14)$  Å,  $b=7.2265(5)$  Å,  $c=13.9798(10)$  Å and  $\beta=107.135(5)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (I) have been obtained as 0.052. The molecule has C-O single bond, C=N double bond and intra-molecular N-H...O hydrogen bond which confirm the molecule adopts the zwitterionic form. The molecule has a intra-molecular O-H...O hydrogen bond. The inter-molecular O-H...O hydrogen bonds generate  $R_2^2(10)$  dimers while the intra-molecular N-H...O hydrogen bond generates S(6) ring motif. The molecule nonplanar, with a dihedral angle of  $29.23(4)^\circ$  between the aromatic rings.

The unit cell parameters of molecule  $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ , (II) are  $a=7.5806(5)$  Å,  $b=10.5128(7)$  Å,  $c=16.2370(11)$  Å,  $\alpha=83.162(6)^\circ$ ,  $\beta=89.612(6)^\circ$  and  $\gamma=81.938(6)$ . The unit cell of this crystal is in the triclinic  $P\bar{1}$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (II) have been obtained as 0.060. The  $R_{int}$  value is higher then expected value because crystal is twinned. The molecule adopts enol-imine tautomeric form. There are two independent molecules in the asymmetric unit, with the two aromatic rings inclined at  $38.97(9)^\circ$  and  $37.68(9)^\circ$ . In the structure, intra-molecular O-H...N and inter-molecular O-H...O hydrogen bonding observed.

The unit cell parameters of molecule  $C_{13}H_{10}BrNO_2$ , (III) are  $a=7.2118(6)$  Å,  $b=7.8271(8)$  Å,  $c=20.9993(15)$  Å ve  $\beta=107.283(6)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of

molecule (III) have been obtained as 0.031. The molecule has a intra-molecular O-H...O hydrogen bond which confirm the molecule adopts the enol-imine tautomerism. The molecule has also inter-molecular O-H...O hydrogen bonds.

The unit cell parameters of molecule  $C_{13}H_{10}FNO_2$ , (IV) are  $a=13.6262(14)$  Å,  $b=6.1497(4)$  Å,  $c=14.5103(14)$  Å ve  $\beta=117.307(7)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (III) have been obtained as 0.031. The molecule adopts the enol-imine tautomeric form. Intramolecular O-H...O and O-H...N hydrogen bonds generate S(5) and S(6) ring motifs, respectively, whereas intermolecular O-H...O hydrogen bonding links the molecules into centrosymmetric  $R_2^2(10)$  dimers. Intermolecular C-H... $\pi$  and  $\pi$ ... $\pi$  interactions link the molecules into a three-dimensional network.

The unit cell parameters of molecule ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ), (V) are  $a=7.2144(5)$  Å,  $b=7.6809(6)$  Å,  $c=20.8898(12)$  Å ve  $\beta=107.239(5)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (III) have been obtained as 0.047. Structure shows both enol-imine and zwitterionic character. While intra-molecular O-H...N, O-H...O, N-H...O and N-H...Cl hydrogen bonds generate S(5) and S(6) ring motifs, inter-molecular O-H...O hydrogen bonds generate  $R_2^2(10)$  dimers.

**Key Words:** Shiff's bases, keto-enol tautomerism, twin crystal, zwitterionic form.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca çok değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteğini ve değerli zamanını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, yine değerli tecrübelerinden faydalandığım hocam Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan çok değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. Onur ŞAHİN'e, bu tezi yazarken destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan Abdullah AKKAYA, Dilek ŞAHİN ve Hüseyin CÜCE'ye teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca manevi ve maddi desteğini hiç esirgemeyen, benim için her zaman daha fazlasını isteyen aileme candan teşekkürü borç bilirim.

## **İÇİNDEKİLER**

### **ÖZET**

### **ABSTRACT**

### **TEŞEKKÜR**

## **İÇİNDEKİLER**

### **ŞEKİLLER DİZİNİ**

### **TABLOLAR DİZİNİ**

### **SİMGELER DİZİNİ**

|                                             |          |
|---------------------------------------------|----------|
| <b>1. GİRİŞ</b>                             | <b>1</b> |
| <b>2. KRİSTAL YAPI</b>                      | <b>3</b> |
| 2.1. Kristaller                             | 3        |
| 2.2. Simetri                                | 5        |
| 2.2.1. Özdeşlik Simetri Elemanı             | 5        |
| 2.2.2. Dönü Simetri Elemanı                 | 5        |
| 2.2.3. Ayna Simetri Elemanı                 | 5        |
| 2.2.4. Terslenme Simetri Elemanı            | 5        |
| 2.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri | 6        |
| <b>3. X-IŞINLARI VE KIRINIMI</b>            | <b>7</b> |
| 3.1. X-Işınlari ve Elde Edilmesi            | 7        |
| 3.2. Tek Renkli X- Işını Eldesi             | 9        |
| 3.2.1. Filtreler                            | 10       |
| 3.2.2. Monokromatör                         | 10       |
| 3.3. Bragg Yansıması                        | 10       |

|           |                                                                         |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.1.    | Bragg Yansımalarından Elde Edilecek Kristal Bilgileri                   | 12        |
| 3.3.2.    | Bragg Yansımalarının Şiddeti                                            | 13        |
| 3.4.      | Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler                             | 15        |
| 3.4.1.    | Skala Faktörü (K)                                                       | 16        |
| 3.4.2.    | Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)                                          | 16        |
| 3.4.3.    | Soğurma Düzeltmesi (A)                                                  | 17        |
| 3.4.4.    | Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)                                       | 18        |
| 3.4.5.    | Debye- Waller Sıcaklık Faktörü (T)                                      | 18        |
| 3.4.6.    | Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)                                            | 19        |
| 3.5.      | Anormal Saçılma Etkisi                                                  | 20        |
| <b>4.</b> | <b>KIRINIM VERİLERİNİN ÖLÇÜMÜ VE KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ</b>                | <b>21</b> |
| 4.1.      | Bazı Deneysel Kırınım Yöntemleri                                        | 21        |
| 4.1.1.    | Döner Kristal Metodu                                                    | 21        |
| 4.1.2.    | Laue Metodu                                                             | 21        |
| 4.1.3.    | Toz Kırınımı Yöntemi                                                    | 22        |
| 4.2.      | STOE IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) Difraktometresi | 23        |
| 4.2.1.    | Gonyometre                                                              | 23        |
| 4.2.2.    | X-Işını Dedektörleri                                                    | 24        |
| 4.2.3.    | Kristalin Seçilmesi ve Gonyometre Başlığına Yerleştirilmesi             | 24        |
| 4.2.4.    | Birim Hücrenin Belirlenmesi                                             | 25        |
| 4.3.      | Kristal Yapı Çözümü                                                     | 26        |
| 4.3.1.    | Faz Problemi                                                            | 26        |
| 4.3.2.    | Direkt Yöntemler                                                        | 28        |
| 4.3.2.1.  | Harker- Kasper Eşitsizliği                                              | 29        |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.2.2. Sayre Eşitsizliği                                                  | 30 |
| 4.3.2.3. Olasılık Yöntemleri                                                | 30 |
| 4.3.2.4. Normalize ve Birim Kristal Yapı Faktörü                            | 31 |
| 4.4. Kristal Yapı Arıtımı                                                   | 33 |
| 4.4.1. Fark-Fourier Sentezi                                                 | 33 |
| 4.4.2. En Küçük Kareler Metodu                                              | 34 |
| 4.4.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi                                  | 35 |
| <b>5. KİMYASAL TANIMLAR</b>                                                 | 37 |
| 5.1. Schiff Bazları                                                         | 37 |
| 5.2. Hidrojen Bağları                                                       | 38 |
| <b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                               | 39 |
| 6.1. $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ (I) Schiff Bazı Kristali             | 40 |
| 6.1.1. $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristalinin Elde Edilişi           | 40 |
| 6.1.2. $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı | 40 |
| 6.2. $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ (II) Schiff Bazı Kristali                        | 44 |
| 6.2.1. $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristalinin Elde Edilişi                       | 44 |
| 6.2.2. $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı             | 44 |
| 6.3. $C_{13}H_{10}BrNO_2$ (III) Schiff Bazı Kristali                        | 48 |
| 6.3.1. $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristalinin Elde Edilişi                        | 48 |
| 6.3.2. $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı              | 48 |
| 6.4. $C_{13}H_{10}FNO_2$ (IV) Schiff Bazı Kristali                          | 51 |
| 6.4.1. $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristalinin Elde Edilişi                         | 51 |
| 6.4.2. $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı               | 51 |
| 6.5. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ (V) Schiff Bazı Kristali                          | 54 |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 6.5.1. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ Kristalinin Elde Edilişi               | 54 |
| 6.5.2. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ (V) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı | 54 |
| <b>7. TARTIşMA</b>                                                 | 57 |
| 7.1. $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristali                    | 57 |
| 7.2. $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristali                                | 61 |
| 7.3. $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristali                                 | 64 |
| 7.4. $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristali                                  | 66 |
| 7.5. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ Kristali                                 | 69 |
| <b>8. SONUÇ</b>                                                    | 72 |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                                   | 74 |
| <b>ÖZGEÇMİş</b>                                                    | 76 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |                                                                                          |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. | Hücre parametreleriyle bir birim hücre                                                   | 3  |
| Şekil 2.2. | Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri             | 6  |
| Şekil 3.1. | X-ışını tüpünün şematik gösterimi                                                        | 7  |
| Şekil 3.2. | Bir X-ışını jeneratöründen beyaz ışınma                                                  | 8  |
| Şekil 3.3. | Molibden ve Bakırın X-ışını spektrumları                                                 | 9  |
| Şekil 3.4. | Paralel düzlemlerden Bragg yansıması                                                     | 11 |
| Şekil 3.5. | X-ışını spektrometresinin şematik gösterimi                                              | 12 |
| Şekil 3.6. | Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi                           | 13 |
| Şekil 3.7. | Birbirine paralel düzlemlerdeki yansımalar                                               | 20 |
| Şekil 4.1. | Döner kristal yöntemi için deney düzeneği                                                | 21 |
| Şekil 4.2. | Geriye yansıma ve geçirme Laue yöntemi için deney düzenekleri                            | 22 |
| Şekil 4.3. | Toz kırınımı yöntemi için deney düzeneği                                                 | 22 |
| Şekil 4.4. | STOE IPDS II Difraktometresinin görünümü                                                 | 23 |
| Şekil 4.5. | Kristalin video programındaki görüntüsü                                                  | 25 |
| Şekil 4.6. | STOE IPDS II difraktometresinde birim hücre belirleme işlemi esnasındaki ekran görüntüsü | 25 |
| Şekil 4.7. | a) Gerçek elektron yoğunluğu, b) Hesaplanan elektron yoğunluğu                           | 34 |
| Şekil 5.1. | Schiff bazı tautomerleri                                                                 | 37 |
| Şekil 6.1. | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ kristalinin şematik gösterimi                          | 40 |
| Şekil 6.2. | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ kristalinin şematik gösterimi                                      | 44 |
| Şekil 6.3. | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ kristalinin şematik gösterimi                                       | 48 |
| Şekil 6.4. | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristalinin şematik gösterimi                                        | 51 |
| Şekil 6.5. | $C_{13}H_{10}ClNO_2$ Kristalinin şematik gösterimi                                       | 54 |

|             |                                                                                                |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 7.1.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Molekülünün diyagramı                                        | 57 |
| Şekil 7.2.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Molekülünde $R_2^2(10)$ dimeri                               | 58 |
| Şekil 7.3.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Molekülünün birim hücre istiflenmesi                         | 58 |
| Şekil 7.4.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ İkiz kristaline ait kırınım deseni ve her iki bölgeye ait birim hücreler | 61 |
| Şekil 7.5.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Molekülünün diyagramı                                                    | 62 |
| Şekil 7.6.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Molekülünün birim hücre istiflenmesi                                     | 62 |
| Şekil 7.7.  | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Molekülünün diyagramı                                                     | 64 |
| Şekil 7.8.  | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Molekülünün diyagramı                                                      | 67 |
| Şekil 7.9.  | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Molekülünün birim hücre istiflenmesi                                       | 67 |
| Şekil 7.10. | $C_{13}H_{10}ClNO_2$ molekülünün diyagramı                                                     | 69 |
| Şekil 7.11. | $C_{13}H_{10}ClNO_2$ molekülünün birim hücre istiflenmesi.                                     | 70 |

## TABLOLAR DİZİNİ

|             |                                                                                                                      |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1.  | 7 Kristal sistemi ve 14 Bravais örgüye ait şekiller ve özellikleri                                                   | 4  |
| Tablo 6.1.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları                                         | 40 |
| Tablo 6.2.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristalindeki atomların kesirsel Koordinatları ve $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ değerleri | 42 |
| Tablo 6.3.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları                                                     | 44 |
| Tablo 6.4.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ değerleri             | 46 |
| Tablo 6.5.  | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları                                                      | 48 |
| Tablo 6.6.  | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ değerleri              | 50 |
| Tablo 6.7.  | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları                                                       | 51 |
| Tablo 6.8.  | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ değerleri               | 53 |
| Tablo 6.9.  | $C_{13}H_{10}ClNO_2$ Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları                                                      | 54 |
| Tablo 6.10. | $C_{13}H_{10}ClNO_2$ Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ değerleri              | 56 |
| Tablo 7.1.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi ( $\text{\AA}$ , °)                   | 58 |
| Tablo 7.2.  | $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) ve açılar (°)             | 59 |
| Tablo 7.3.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi ( $\text{\AA}$ , °)                               | 62 |
| Tablo 7.4.  | $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) ve açılar (°)                         | 63 |
| Tablo 7.5.  | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi ( $\text{\AA}$ , °)                                | 65 |
| Tablo 7.6.  | $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) ve açılar (°)                          | 65 |
| Tablo 7.7.  | $C_{13}H_{10}FNO_2$ Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) ve açılar (°)                           | 66 |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 7.8. $C_{13}H_{10}BrNO_2$ Molekülüne ait moleküller arası etkileşimlerin geometrisi (Å, °) | 68 |
| Tablo 7.9. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)              | 70 |
| Tablo 7.10. $C_{13}H_{10}ClNO_2$ kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)       | 71 |

## SİMGELER DİZİNİ

|                                  |                                         |
|----------------------------------|-----------------------------------------|
| $hkl$                            | : Miller İndisleri                      |
| $\lambda$                        | : X-Işını Dalgaboyu                     |
| $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ | : Birim Hücre Parametreleri             |
| $M$                              | : Molekül Ağırlığı                      |
| $D_x$                            | : Kütlesele Yoğunluk                    |
| $I$                              | : X-Işını Şiddeti                       |
| $F$                              | : Yapı Faktörü                          |
| $F$                              | : Atomik Saçılma Faktörü                |
| $U$                              | : Birimsel Yapı Faktörü                 |
| $\mu$                            | : Çizgisel Soğurma Katsayısı            |
| $B$                              | : Sıcaklık Katsayısı                    |
| $L$                              | : Lorentz Faktörü                       |
| $P$                              | : Kutuplanma Faktörü                    |
| $\rho$                           | : Elektron Yoğunluğu Dağılım Fonksiyonu |
| $R$                              | : Güvenilirlik Katsayısı                |
| $R_w$                            | : Ağırlıklı Güvenilirlik Katsayısı      |
| $W$                              | : Ağırlık Fonksiyonu                    |

## 1. GİRİŞ

Kristalografi, katılardaki atomların düzenlenişini belirleyen bir bilim dalıdır. X-ışını kırınım kristalografisinin gelişiminden önce, bu alanda yapılan çalışmalar kristallerin geometrilerine bağlıydı ve bu işlem, teorik olarak referans eksenleriyle (kristalografik eksenler) ilişkili kristalografik yüzeylere ait açılarının ölçümü ve incelenen kristalin simetrisini belirlemeyi kapsamaktaydı.

Artık kristalografik metodlar, incelenecek olan numunenin bazı tip ışınlar tarafından hedeflendikten sonra oluşan kırınım deseninin analizine bağlıdır. Bu ışınlar her zaman elektromanyetik dalga olmak zorunda değildir. Kırınım için yaygın olarak X-ışınları kullanılır fakat bazı özel uygulamalar için nötronlar veya elektronlar kullanılabilir.

Bazı durumlarda mikroskobik bir nesnenin görüntüsü, ışık mikroskobunda bir mercek yardımıyla görünür bölgedeki ışınların odaklanmasıyla oluşturulabilir. Fakat görünür ışığın dalga boyu, atomik bağ uzunlukları ve atomların kendileriyle kıyaslandığında oldukça büyüktür. Bu nedenle atomik boyutlarda inceleme yapmak için X-ışınları gibi kısa dalga boylu ışınları kullanmak gerekir. Kısa dalga boylu ışınları kullanmak mikroskobik yöntemleri ve gerçek görüntüyü bırakmak anlamına gelebilir. Çünkü bu tip radyasyonu odaklayabilecek yetenekte bir mercek materyali yoktur. Kristalografi aslında X-ışınlarının kristaller tarafından kırılmasını kullanan deneysel bir yöntemdir, bir görüntüleme tekniği değildir.

Düzenli ve tekrarlayan yapıları nedeniyle kristaller, katının, yapı analizi için ideal materyallerdir. Kristalografide incelenen maddelerin çoğu doğal olarak kristal halinde meydana gelmez. Bu maddeler kimyasal yöntemlerle kristalleştirilir. Bir kristal elde edildiği zaman bir ışınım kullanılarak veriler toplanabilir. Bu işlem için genellikle X-ışını kullanılır. Birçok üniversite kendi X-ışını kaynaklarıyla kristalografik çalışmalar yapmaktadır. Bunun yanı sıra siklotronlar da çok sık kullanılan X-ışını kaynaklarıdır.

Kırınım deseninden bir görüntü oluşturmak, karmaşık matematik işlemleri ve sıklıkla iteratif modelleme ve arıtım işlemi gerektirmektedir.

Bu tezde incelenen 5 yapı, Zwitteriyonik (E)-2-hidroksi-6-[(o-tolilimino)-metil] fenolat 0.07-hidrat ( $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ ), (E)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-

benzen-1,2-diol ( $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ), (*E*)-3-[(2-Bromofenil)iminometil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}BrNO_2$ ), (*E*)-3-[(2-Florofenilimino)metil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}FNO_2$ ) ve (*E*)-3-[(2-klorofenilimino)metil]benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ), Schiff bazı türevleri olup ilk 4 yapı Acta Crystallography Section E’de yayınlanmıştır.

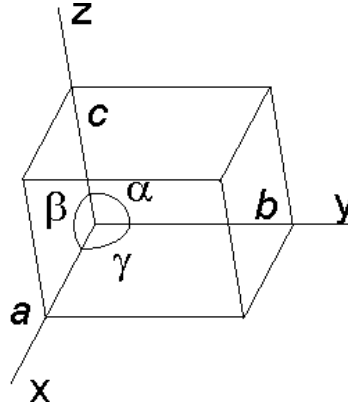
Schiff bazları, önemli biyolojik aktiviteye sahiptir. Schiff bazlarının birçoğu anti-bakteriyel, anti-kanser, anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle tıpta sıklıkla kullanılırlar (Williams, 1972). Buna ilave olarak, koordinasyon kimyasında ligand olarak geniş bir kullanım alanı bulur (Calligaris, 1972). Fotokromizm ve termokromizm olmak üzere iki karakteristik özellikleri vardır (Cohen, 1964; Moustakali-Mavridis, 1978). Bu özellikler hidroksil O atomundan imin N atomuna proton transferinden kaynaklanır (Hadjoudis, 1987; Xu, 1994).

Bu tezde ele alınan tüm kristal yapılar tek kristal X-ışını yöntemiyle incelendi ve yapıları aydınlatıldı. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II difraktometresiyle toplandı. Yapı çözümü sırasında WinGX (Farrugia, 1999) paketi içindeki SHELXS-97 yazılımı, çözülen yapıların arıtımı sırasında SHELXL-97 yazılımı ve bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP-III yazılımı kullanıldı.

## 2. KRİSTAL YAPI

### 2.1. Kristaller

Kristaller sıklıkla pürüzsüz yüzeyleri ve düzgün kenarlarıyla tanımlanan katılardır. Kristalize bir maddenin farklı örneklerinin benzer yüzeyleri arasındaki açılar daima sabittir. Eğer bu özelliklere göre bir tanımlama yaparsak; kristaller, çok küçük parçaların basit ötelemelerle ilişkili olarak 3 boyutlu düzende istiflenmesidir. 3 boyutlu düzenlemenin her bir parçası, bir birim hücre olarak adlandırılır.



Şekil 2.1. Hücre parametreleriyle bir birim hücre

Birim hücrenin şekli, 6 parametre ile tanımlanır. Bu 6 parametre; a, b, c ile gösterilen 3 eksen uzunluğu ve  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ile gösterilen eksenler arasındaki açılardır. Birim hücre parametrelerine göre yedi kristal sistemi tanımlanır. Bu birim hücrelerin üç boyutta düzenlenmesi örgüyü oluşturur. Her bir örgü noktası bir bazı temsil etmektedir. Baz ise kristali meydana getiren atom, atom grubu, molekül ya da molekül grupları olarak tanımlanır. Örgü, bir noktadan başlayarak, örgüyü karakterize eden temel öteleme grubunun sonsuz tekrarı ile elde edilen noktalar takımıdır.

Örgü şartını sağlayan 14 tane Bravais örgü sistemi vardır. Bu Bravais örgülerine, temel nokta simetri işlemleri (özdeşlik, dönü, terslenme ve yansıma) uygulanmasıyla 32 nokta grubu elde edilir. Bu 32 nokta grubu, ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilirse 230 farklı kristalografik uzay grubu elde edilir. Tablo 2.1’de 7 kristal sistemi ve 14 Bravais örgü gösterilmektedir.

**Tablo 2.1.** 7 Kristal sistemi ve 14 Bravais örgüye ait şekiller ve özellikleri

| Kristal Sistemi ve Özellikleri                                                                                                | Bravais Örgüler |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <p>Kübik</p> <p><math>a=b=c</math>, <math>\alpha=\beta=\gamma=90^\circ</math></p>                                             |                 |
| <p>Tetragonal</p> <p><math>a=b \neq c</math>, <math>\alpha=\beta=\gamma=90^\circ</math></p>                                   |                 |
| <p>Ortorombik</p> <p><math>a \neq b \neq c</math>, <math>\alpha=\beta=\gamma=90^\circ</math></p>                              |                 |
| <p>Hekzagonal</p> <p><math>a=b \neq c</math>, <math>\alpha=\beta=90^\circ</math>, <math>\gamma=120^\circ</math></p>           |                 |
| <p>Monoklinik</p> <p><math>a \neq b \neq c</math>, <math>\alpha=\gamma=90^\circ</math>, <math>\beta \neq 120^\circ</math></p> |                 |
| <p>Triklinik</p> <p><math>a \neq b \neq c</math>, <math>\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ</math></p>                |                 |
| <p>Trigonal</p> <p><math>a=b=c</math>, <math>\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ</math></p>                                     |                 |

Not: P, ilkel birim hücre, I, cisim merkezli birim hücre, F, yüz merkezli birim hücre, C, taban merkezli birim hücreyi ifade etmektedir

## 2.2. Simetri

Simetri; kristalografide, kristalleri karakterize etmek, moleküllerin tekrar eden kısımlarını tanımlamak ve hem veri toplamayı hem de neredeyse tüm hesaplamayı basitleştirmek için kullanılır. Simetri genel olarak; bir nesnenin belli bir işlem sonucunda aynı kalması olarak tanımlanabilir. Bu durumda nesnenin uygulanan işlem altında simetrik olduğu söylenir. Bir kristal örgü noktası, öteleme, dönü, yansıma ve terslenme gibi simetri işlemleriyle kendini tekrarlayabilir. Bu simetri işlemleri seti, nokta grubu olarak tanımlanır.

### 2.2.1. Özdeşlik Simetri Elemanı

Bu simetri işlemi örgü noktasında hiçbir değişiklik yapmaz. Kristalografide 1 sembolü ile gösterilir.

### 2.2.2. Dönü Simetri Elemanı

Bir örgü noktası, bir eksen etrafında  $2\pi/n$  kadar döndürüldüğünde değişmiyorsa, örgünün söz konusu eksene göre n-katlı dönü simetrisi vardır. Örneğin; örgü, bir eksen etrafında döndürüldüğü zaman her  $90^\circ$ 'de kendisini tekrarlıyorsa 4 katlı dönü simetrisine sahip olduğu söylenir. Bu eksen boyunca uygulanan bu simetri elemanı, dönü eksenleri olarak adlandırılır. 1-, 2-, 3-, 4- ve 6-katlı dönü eksenleri vardır.

### 2.2.3. Ayna Simetri Elemanı

Yapı bir düzlemden yansıdığı anda tekrar kendisi elde ediliyorsa bu düzleme ayna düzlemi denir ve m ile gösterilir. Örneğin; insan vücudunu dikey olarak ortadan bölen bir düzlem, ayna düzlemi olarak düşünülebilir.

### 2.2.4. Terslenme Simetri Elemanı

Bu işlemci, bir merkeze göre terslenme olarak ele alınır. Terslenme işlemcisi, (x, y, z) noktasını (-x, -y, -z) noktasına taşır. Bu işlemci, i ile sembolize edilir.

Saf simetri işlemlerinin haricinde, bu simetri işlemlerinin ötelemeler ile bileşimi ile karışık dönme eksenleri elde edilir. Bu işlemler, dönme ile ötelemenin bileşimi olan vida eksenleri ve yansıma ile ötelemenin bileşimi olan kayma düzlemi simetri işlemleridir.

Vida ekseninde, öncelikle  $360/n^\circ$ ’lik bir dönü yapılır ve ardından dönme eksenine paralel bir öteleme yapılır. Kayma düzleminde ise, önce yansıma işlemi yapılır daha sonra da bu ayna düzlemine paralel öteleme yapılır.

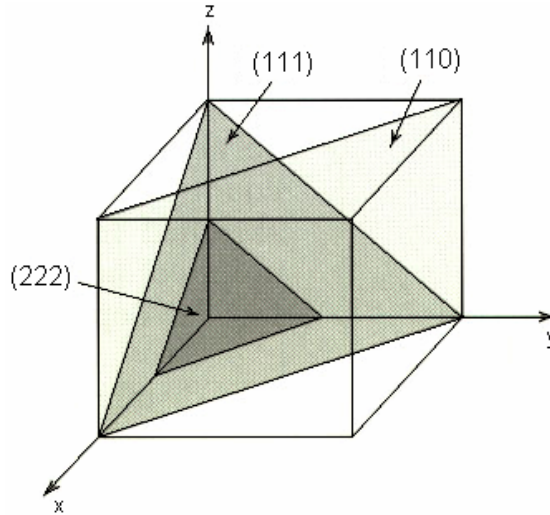
### 2.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Miller indisleri, bir kristalde örgü düzlemlerini ve doğrultuları tanımlamaya yarayan özel bir notasyondur. Özellikle bir örgü düzlemi ailesi, Miller indisleri olarak adlandırılan  $h, k, l$  tam sayılarıyla belirlenir.

Bir düzlemin Miller indislerini belirlemek için;

- Düzlemin  $a, b$  ve  $c$  örgü parametrelerine göre hücreyi kesme noktalarının bilinmesi gerekir.
- $a, b$  ve  $c$  örgü parametrelerinin önünde yer alan sayıların tersleri alınarak paydanın en küçük tamsayı olması sağlanır ve paydaki sayılar parantez içinde yazılır.

Eğer bir düzlem koordinat eksenlerinden birine paralelse, düzlem bu eksen sonsuzda kesecektir. Koordinatların tersini alarak bu sorunu aşmış oluruz.



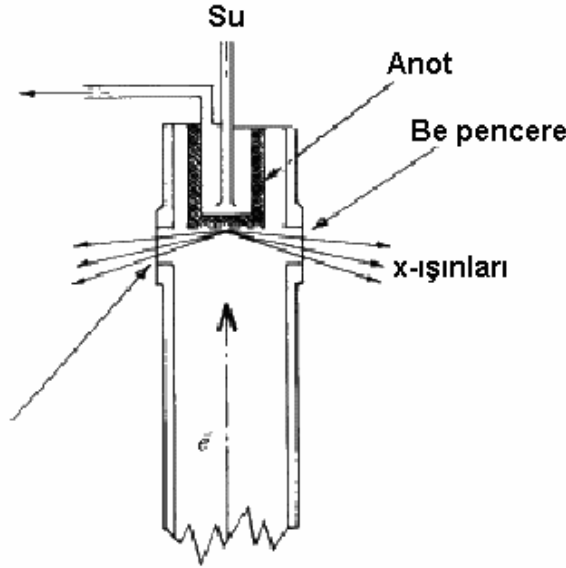
**Şekil 2.2.** Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri

### 3. X-IŞINLARI VE KIRINIMI

#### 3.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi

X-ışını fotonları, 0,1–100 Å aralığında dalgalılarına sahip elektromanyetik ışınlardır. Kırınım deneylerinde kullanılan X-ışınları, dalgalı 0,5-1,8 Å aralığında olan X-ışınlarıdır. X-ışınları, geleneksel jeneratörler, siklotronlar ve plazma kaynaklarıyla üretilebilirler.

X-ışınları, yeterli enerjiye sahip radyasyon ya da parçacık demetinin bir hedef materyale gönderilmesiyle laboratuarlarda elde edilebilir. Kristalografik çalışmalar için X-ışınları genellikle bir hedef metalin bir elektron demetiyle bombardıman edilmesinden elde edilir. Bu elektronlar, metal bir flamanın akkor haline gelene kadar ısıtılmasıyla oluşur. Elektronların hızlı bir şekilde yavaşlamasının sonucunda, X-ışını radyasyonu, fotoelektronlar, Auger elektronları ve büyük miktarda ısı oluşur. X-ışınları hem beyaz ışıının sürekli bir bandı hem de hedef materyalin karakteristiği olan ayırık çizgilerin bir serisi olarak yayınlanırlar.



Şekil 3.1. X-ışını tüpünün şematik gösterimi

Elektron ve hedef arasındaki çarpışmaların bazıları, beyaz ışıma olarak adlandırılan sürekli bir X-ışını spektrumu yayınlanmasıyla sonuçlanır. Bir elektron tarafından

taşıyan kinetik enerjinin tamamı ışımaya dönüştürülürse, X-ışını fotonunun enerjisi Denklem 3.1 ile verilebilir.

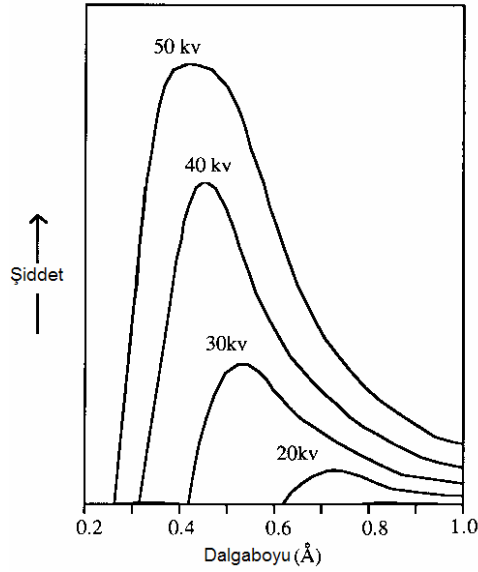
$$E_{\max}=h\nu_{\max}=eV \quad (3.1)$$

Burada;  $h$ , Planck sabiti,  $\nu_{\max}$ , fotonun frekansı,  $e$ , elektronun yükü ve  $V$ , hızlandırma potansiyelidir. Eğer frekans yerine dalgaboyu kullanırsak formül aşağıdaki şekilde değiştirilebilir.

$$h\nu_{\max}=hc/\lambda_{\min}=eV \quad (3.2)$$

ve

$$\lambda_{\min}=hc/eV=12.398/V \quad (3.3)$$



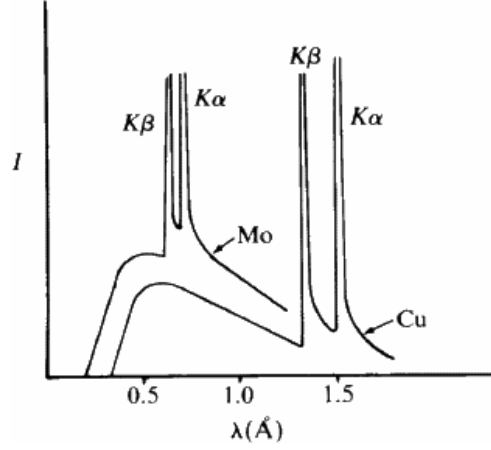
**Şekil 3.2.** Bir X-Işını jeneratöründen beyaz ışıma. Işının şiddeti, ışıma dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak çizilmiştir.

Tek bir çarpışmada elektronların kinetik enerjilerinin tamamı kaybolmaz. Elektron kinetik enerjisini ancak birçok çarpışma sonrasında tamamen kaybedebilir. Bu da spektrumun sürekliliğine neden olur. Beyaz ışımanın şiddet eğrisi aşağıdaki denklemden elde edilebilir.

$$I_w=AiZV^n, \quad n \approx 2 \quad (3.4)$$

Burada  $i$ , uygulanan akım,  $Z$ , hedefin atom numarası,  $V$ , uygulanan potansiyel ve  $A$ , bir orantı sabitidir. Beyaz radyasyonun kullanıldığı tek kırınım deneyi tipi Laue deneyidir.

Elektron demetinin enerjisi belli bir eşik değerinin üzerindeyse (uyarma potansiyeli), ilave ayrık pik seti, beyaz ışınım eğrisiyle üst üste biner. Bu piklerin enerjileri hedef materyal için karakteristiktir.



**Şekil 3.3.** Molibden ve Bakırın X-Işını spektrumları

Bu pikler, iki kademeli bir işlemle oluşturulur. Birinci aşamada; flamanndan gelen bir elektron, hedef atomdan bir elektronu koparır. İkinci aşamada, daha yüksek enerji seviyesindeki bir elektron düşük enerji seviyesindeki boşluğu doldurur ve bir X-ışını fotonu yayınlanır. Yayınlanan bu X-ışını fotonunun sahip olduğu enerji, elektronun alt ve üst enerji seviyesindeki enerji farkına eşittir.

### 3.2. Tek Renkli X-Işını Eldesi

Veri toplama deneyleri, mümkün olduğu kadar tek dalgaboylu X-ışını demeti gerektirir. Tek dalgaboylu X-ışınlarını kullanmak, örnek tarafından yayılan floresan radyasyonunu önemli ölçüde azaltır ve soğurma düzeltmesinin daha kolay olmasını sağlar. Bunun yanı sıra; tipik veri toplama metotları paralel foton demetleri gerektirir. Bu paralel düzenlenme kolimatörlerle yapılabilir.

### 3.2.1. Filtreler

Bir foton demetinin enerjisi, uyarma potansiyeli ya da materyalin soğurma kenarının üstünde olduğu zaman, materyal, foton demetini güçlü bir şekilde soğurur. Eğer soğurma kenarı, gelen foton demetinin  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  çizgileri arasında olan bir madde bulunursa, bu madde  $K_\beta$  çizgisini önemli ölçüde azaltmak için kullanılabilir. Elementin soğurma kenarı  $Z_{\text{filtre}}=Z_{\text{hedef}}-1$  (ya da 2) durumunda bu gereksinimi karşılar. Filtreleme  $K_\alpha$  çizgilerini fazla etkilemezken  $K_\beta$  çizgilerini ihmal edilecek kadar azaltabilir. X-ışınlarının soğurulması Denklem 3.5 ile ifade edilir.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu.t) \quad (3.5)$$

Burada  $I$ , materyalden geçen ışının şiddeti,  $I_0$ , gelen ışının şiddeti,  $t$ , materyalin kalınlığı ve  $\mu$ , materyalin çizgisel soğurma katsayısıdır. Çizgisel soğurma katsayısı, maddeye, yoğunluğuna ve radyasyonun dalgaboyuna bağlıdır.  $\mu_m$ , soğurucu materyalin yoğunluğuna bağlı olduğu için genellikle kütle soğurma katsayısı olarak tablolandır  $\mu_m=\mu/\rho$ .

### 3.2.2. Monokromatör

Tek dalgaboylu X-ışını demeti elde etmenin alternatif yolu, örgü boyutları bilinen bir tek kristalden X-ışınlarının kırınımına uğratılmasıdır. Farklı dalgaboylu X-ışını fotonları Bragg kanununa göre farklı saçılma açılarında kırılacaklardır. Böylece tek dalgaboylu X-ışını demeti, monokromatör kristal için özel bir saçılma kullanılmasıyla seçilmiş olabilir.

### 3.3. Bragg Yansıması

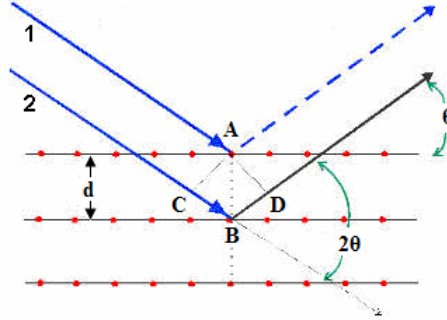
X-ışınları 1895 yılında W. C. Roentgen tarafından keşfedildi. X-ışınlarının kristalden kırınımı ise 1912 yılında Max von Laue tarafından bulundu. Laue'nun bu çalışması, uzun yıllar parçacık olduğu düşünülen X-ışınlarının dalga özelliği olduğunu gösterdi. Deneysel çalışmalar devam ederken W. L. Bragg, kırınımın sıradan yansımayla olan benzerliğini fark etti ve kırınımı örgü düzlemlerinden yansıma olarak ele alan basit bir denklem türetti.

Kırınım, çok sayıda atomun meydana getirdiği bir olaydır. Kristal örgüsünde atomlar periyodik olarak düzenlendikleri için bu atomlardan saçılan ışınlar arasında bazı faz bağıntıları vardır. Bu faz bağıntılarıyla ilişkili olarak atomlardan bazı doğrultularda saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirirken bazı doğrultularda saçılanlar birbirini söndürür. Bunun sonucu olarak kırınım deseni oluşur. Bragg'ın türettiği denklemle, saçılan ışınların doğrultusu belirlenebilir. Bu denklem Bragg kanunu olarak adlandırılır. Bu kanun; farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı, kullanılan ışığın dalgaboyunun tam katları olduğu zaman, saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturmasıydı.

Bragg Kanunu,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.6)$$

formülüyle ifade edilir. Burada; gelen ışının dalga boyu  $\lambda$ , atomik düzlemler arası mesafe  $d$  ve yansıma açısı  $\theta$ ' dir. Şekil 3.4'ü yorumlayarak bu formülü türetebiliriz.



Şekil 3.4. Paralel düzlemlerden Bragg yansıması

Şekildeki düzlemden saçılan ışınları incelediğimiz zaman 2. ışının daha fazla yol aldığını görüyoruz. Bu yol farkını hesaplayacak olursak;

$$Yol\ Farkı = |CB| + |BD| = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (3.7)$$

formülü elde edilir. Yol farkının, dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerektiğini söylemiştik. Bu durumda;

$$Yol\ Farkı = n\lambda = 2d \sin \theta$$

olacaktır. Burada;  $\lambda$ , dalgaboyu,  $d$ , düzlemler arası mesafe ve  $n$ , yansıma derecesidir.

$\sin\theta'$  'nın değeri, 1' den büyük olamayacağından;

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta \leq 1 \quad (3.8)$$

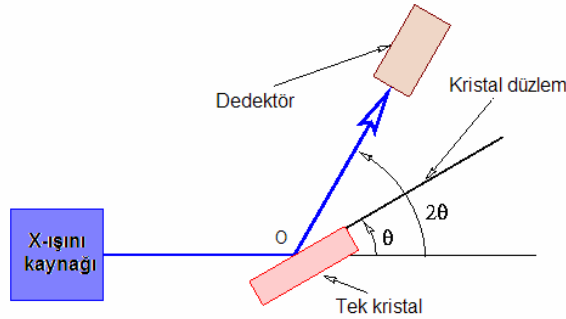
yazabiliriz. Buradan anlaşılacağı gibi dalgaboyu,  $\lambda$ 'nın değeri  $2d$  mesafesinden küçük olmalıdır.

X-ışınlarının kristalden kırınımıyla görünür ışığın aynadan yansıması çok benzer görünür fakat aralarında bazı farklar vardır.

- Tek renkli X-ışını kırınımı yalnızca Bragg Kanununu sağlayan geliş açılarında mümkündür.
- X-ışını kırınımında, kırınım demeti kristalin kat ettiği yol üzerinde bulunan tüm atomlardan saçılan ışınlar tarafından oluşturulur. Görünür ışığın aynadan yansıması olayı ise sadece ince bir yüzey tabakasında gerçekleşir.
- Kırınıma uğrayan ışının şiddeti gelen ışının şiddetine oranla çok küçüktür.

### 3.3.1. Bragg Yansımalarından Elde Edilecek Kristal Bilgileri

Deneyisel olarak Bragg Kanunu iki şekilde kullanılabilir. Birinci olarak; dalgaboyunu bildiğimiz X-ışını demetini kullanarak  $\theta$  açısı ölçülür ve böylece kristal düzlemleri arasındaki mesafe ( $d$ ), hesaplanabilir. Bu, yapı tayini olarak adlandırılır. Diğeri ise; düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılarak  $\theta$  açısı ölçülür ve kullanılan ışının dalgaboyu,  $\lambda$ , hesaplanabilir. Bu işlem de X-ışını spektroskopisi olarak adlandırılır.



**Şekil 3.5.** X-ışını spektrometresinin şematik gösterimi

Kaynaktan çıkan X-ışını demeti tek kristal üzerine düşer. Bu tek kristal,  $O$  merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülebilmektedir. Bu sayede demete göre kristalin açısı ayarlanabilir. Kırınımına uğrayan ışınların şiddeti dedektörle ölçülür. Dedektör de  $O$  noktası etrafında döndürülebilmektedir. Tek kristalin konumu Bragg Yasasını sağlayacak şekilde ayarlanır. Sonra kırınım demetinin şiddeti ölçülür ve Bragg kanunundan dalgaboyu ya da düzlemler arası mesafe hesaplanabilir.

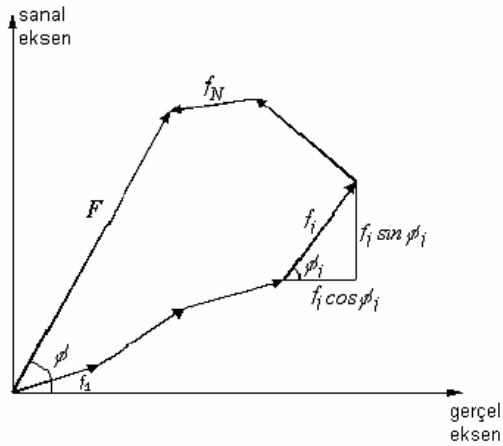
### 3.3.2. Bragg Yansımalarının Şiddeti

Bir kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan her bir atomun saçtığı dalgaların toplamından oluşur. X-ışınları, birim hücresinde  $N$  tane atom bulunan bir kristalle Bragg şartını sağlayacak şekilde etkileştiği zaman, kesirsel koordinatları  $x_j$ ,  $y_j$  ve  $z_j$  ( $j=1,2,3,...N$ ) olan  $N$  atomdan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu elde edilen toplam dalga, kristal yapı faktörü olarak adlandırılır ve;

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_N e^{i\phi_N} \quad (3.9)$$

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenleri bir faz vektörü diyagramında kolayca gösterebiliriz.



Şekil 3.6. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Vektörel faz diyagramında toplam dalga;

$$F = |F|e^{i\phi} \quad (3.11)$$

olur. Burada;  $|F|$ , dalgaının genliğidir. A ve B, gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere genlik,

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (3.13)$$

ve

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (3.14)$$

şeklindedir.  $\phi$ , faz açısı olup,  $\tan \phi = B/A$  'dır.

1985' de Ladd ve Palmer tarafından belirlendiği gibi, kesirsel koordinatları  $x_j, y_j, z_j$  ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) olan genel bir yapıda, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı ve bu yol farkından kaynaklanan faz farkı sırasıyla aşağıdaki gibidir.

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.15)$$

$$\phi_j = (2\pi / \lambda)\delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.16)$$

$\phi$  ' nin değeri  $F_{hkl}$  eşitliğinde yerine yazıldığı zaman bulunan ifade, kristalografide temel olan ve Bragg yansıması şiddetlerini ifade eden kristal yapı faktörüdür.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.17)$$

Burada;  $F_{hkl}$ , yapı faktörü, birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Bu ifadedeki  $f_j$  ise atomik saçma faktörüdür ve birim hücredeki  $j$ . atomun saçma gücüdür. Bu faktör, atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve X-ışının dalga boyuna bağlıdır.

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

$$\rho(x,y,z)dV \quad (3.18)$$

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

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (3.19)$$

olarak yazılabilir. Birim hücre içindeki bütün  $dV$  hacim elemanları üzerinden toplam alındığında, yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden,

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (3.20)$$

olarak elde edilir (Stout ve Jensen, 1989).

### 3.4. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalde Bragg yansımasına uğrayan demetin şiddeti, aynı düzlemlerden kırınımına uğrayan birim hücredeki tüm yansımaların toplamı olarak düşünülebilir. Birim hücredeki bütün atomların, Bragg şartını sağlayacak şekilde kırınımına uğrattığı demetin şiddeti, kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır;

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (3.21)$$

Bu orantıyı bir eşitlik olarak yazabilmek için bazı düzeltme terimlerini de hesaba katmak gerekir.  $N$  atomlu bir birim hücrenin  $(hkl)$  düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl)=K.L.P.A.T.E. |F(hkl)|^2 \quad (3.22)$$

şeklindedir. Burada;

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

L : Lorentz Faktörü Düzeltmesi

P : Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü

A : Soğurma Faktörü

T : Debye- Waller Sıcaklık Faktörü

E : Sönüm Katsayısı'dır.

Bu düzeltme faktörleri, fiziksel ve geometrik olarak ikiye ayrılabilir. Sıcaklık (T), soğurma (A), sönüm (E) ve kutuplanma (P) düzeltmeleri, fiziksel düzeltme faktörleriyken, Lorentz (L) düzeltmesi ise geometrik düzeltme faktörüdür.

#### 3.4.1. Skala Faktörü (K)

Kristalin hkl düzlemlerinden deneysel olarak toplanan şiddet değerleriyle, hesap yoluyla bulunan şiddet değerlerinin karşılaştırılabilmesi için aynı skalada olması gerekir. Bu değerleri aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılmaktadır. Deneysel olarak elde edilen şiddet  $I_{den}$ , hesaplanan şiddet  $I_{hes}$  ve skala faktörü K ile gösterilirse,

$$I_{den} = KI_{hes} \quad (3.23)$$

veya

$$|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2 \quad (3.24)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout & Jensen, 1989).

#### 3.4.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi (L)

Lorentz faktörü, kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır. Deneysel çalışmalarda, kristalin, hkl düzlemlerine ait şiddet değerleri ölçülürken, sabit bir açısal hızla döndüğü düşünülürse, farklı hkl düzlemlerinden yansıyan ışınların sayacı

tarafından kaydedilme süreleri  $\theta(hkl)$  açısına bağlı olarak değişir. Bu nedenle veri toplama süresince, açısal hız sabit olmasına rağmen düzlemlerin yansıma konumlarında kalma sürelerinin farklı olması, şiddet değerlerinin de farklı algılanmasını sağlar. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan şiddet farklılıkları Lorentz faktörü (L) ile düzeltilir. Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde bu faktör;

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_{hkl})} \quad (3.25)$$

olarak tanımlanır.

### 3.4.3. Soğurma Düzeltmesi (A)

Bir kristalden geçen X- ışını demetinin bir kısmı kristal tarafından soğurulur ve bu nedenle gelen ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Buna X-ışınlarının kristal tarafından soğurulması denir. Soğurulan ışının miktarı, demetin kristal içinde aldığı yol,  $\tau$ 'ya ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı,  $\mu$ 'ye bağlıdır. Kristale gelen ışın şiddeti ( $I_0$ ) ile geçen ışın şiddeti (I) arasındaki bağıntı,

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (3.26)$$

ifadesi ile verilir.

Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ , moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısı ( $\mu/\rho$ ), kristal yoğunluğu  $d$  ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi  $P$  parametrelerine bağlıdır.

$$\mu = d \sum_i P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.27)$$

Soğurma, kristalin kalınlığıyla doğru orantılıdır. Fakat kristalin kalınlığının artması sonucu yansıtıcı düzlem sayısı da artacağı için yansıyan ışın şiddeti artar. X-ışınlarıyla kristal yapısı belirlenirken hem soğurulma etkisinin az olması hem de yansıyan ışın şiddetinin fazla olması istenir. Bu çelişkiyi ortadan kaldırmak ve maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için uygun kristal kalınlığı,  $\tau=2/\mu$  formülü ile hesaplanır.

Soğurma düzeltmesi uygulamanın iki yolu;

- Sayısal düzeltme
- Yarı deneysel düzeltmedir.

Bu yollardan en iyisi, sayısal düzeltmedir. Bu yöntemde gerekli olan tek şey kristalin boyutlarının bilinmesidir. Yarı deneysel düzeltmede ise farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalarla ihtiyaç vardır.

#### 3.4.4. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (P)

Kristale gelen X-ışınları kutuplu olmadığı halde kristal düzlemi tarafından yansıtıldıktan sonra kısmen kutuplanır. Elektromanyetik dalga olan X-ışınları, kristal içerisinde, kütlesi  $m$ , yükü  $e$  olan serbest elektronlarla etkileşir ve bu elektromanyetik dalga elektronları salınım hareketine zorlar. Salınım hareketi yapan bu elektronlar elektromanyetik dalga yayınlarlar.

$E_0$  büyüklüğünde bir alan içinde kalan elektron,

$$a = \frac{E_0 e}{m} \quad (3.28)$$

ivmesinden dolayı bir elektromanyetik dalga yayınlayarak üzerine gelen elektromanyetik dalgayı saçmış olur. Bu nedenle, saçılma açısına bağlı olarak, yansıyan X-ışını şiddetinde bir azalma olacaktır. Bu azalma Bragg yansıma şiddetini etkileyecektir. Bu etkiyi azaltmak için Bragg yansıma şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Kutuplanma faktörü sadece Bragg yansıma açısına bağlı olarak,

$$p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir (Buerger, 1960).

#### 3.4.5. Debye- Waller Sıcaklık Faktörü (T)

X-ışınları kırınımında şiddet hesabı yapılırken kristal içindeki atomlar durgun olarak ele alınır. Oysa gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığının üzerindeki bütün sıcaklık

değerlerinde, atomlar sahip oldukları termal enerji nedeniyle denge konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile doğru orantılı olarak artar. Bu titreşimler atomların bağlı koordinatlarını, dolayısıyla kırınım desenini etkiler.

Titreşim hareketinin büyüklüğü, sıcaklığa, atomun kütlesine ve atomu tutan bağlara bağlıdır. Atomun x, y, z doğrultularının her birinde titreşim genliği aynı büyüklükte ise titreşim izotropik, x, y, z doğrultularında farklı titreşim genliğine sahip olduğunda ise titreşim anizotropik olarak tanımlanır.

İzotropik titreşim için atomik saçma faktörü,

$$f = f_0 e^{(-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (3.30)$$

şeklinde ifade edilir (Waller, 1927). Burada B, izotropik sıcaklık faktörü olup,

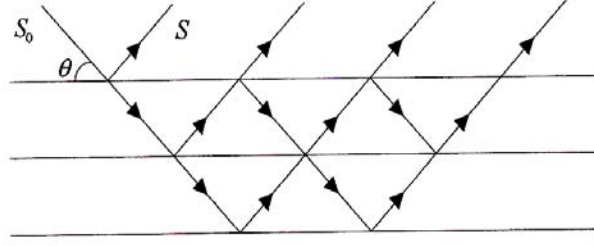
$$B = 8\pi^2 \overline{U^2} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. U, atomların yansıma düzlemine dik titreşim genliği,  $f_0$ , mutlak sıfır sıcaklığında saçma faktörü ve  $e^{-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2}$ , Debye- Waller sıcaklık faktörüdür.

#### 3.4.6. Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel yerleşmesinden dolayı, kristale gelen demet ilk düzlemle karşılaşınca şiddetin küçük bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Bu nedenle sönüm faktörü düzeltmesi gereklidir. Ters örgü noktalarına (örgü düzlemlerine) gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha çok kusursuz kristallerde ve düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde görülür.

Sönüm faktörü düzeltmesi çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına sebep olacağı için yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.



Şekil 3.7. Birbirine paralel düzlemlerdeki yansımalar

### 3.5. Anormal Saçılma Etkisi

Friedel kanununa göre, kristal yapı simetri merkezli olmasa bile bütün kırınım desenleri simetri merkezlidir.  $F(hkl)$  ve  $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  yapı faktörleri, birbirinin kompleks eşleniği olup özdeş genliğe ve zıt faza sahiptirler  $\{|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$  ve  $\phi[F(hkl)] = -\phi[F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]\}$ . Zıt işaretli bu yansıma çifti, Friedel çifti olarak bilinir. Friedel çiftlerinin bu bağıntısı simetri merkezli yapılar için daima doğrudur. Simetri merkezli yapılar ise sadece anormal saçılma olmadığı durumlarda doğrudur. Bir kristal üzerine düşen X-ışını dalgaboyu, kristal içinde bulunan atomların herhangi birinin soğurma kenarı değerinden çok az miktar kısa olursa saçılan ışınların genliği ve fazı normal durumdan farklı olacaktır.

Anormal saçılma durumunda atomik saçılma faktörü,

$$f = f_a + \Delta f' + i f'' = f' + f'' \quad (3.32)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Burada;  $f_a$ , normal saçılma için atomik saçılma faktörü,  $f'$  ve  $f''$  ise sırası ile anormal saçılma nedeniyle atomik saçılma faktöründe oluşan değişimin gerçel ve sanal kısmıdır.

Anormal saçılma etkisini ortadan kaldırmak için, gönderilen ışının frekansı elektronların doğal titreşim frekansından farklı seçilmelidir.

#### 4. KIRINIM VERİLERİNİN ÖLÇÜMÜ VE KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

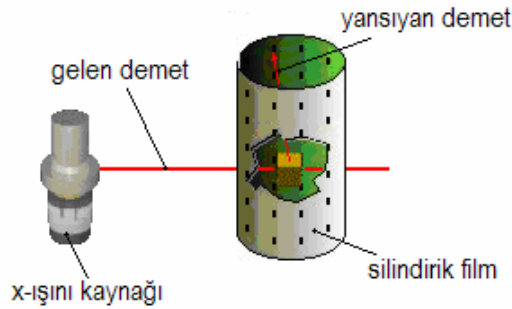
##### 4.1. Bazı Deneysel Kırınım Yöntemleri

X-ışını verilerini toplamada ve değerlendirmede kullanılan basit yöntemler vardır. Bu yöntemler, Döner Kristal, Laue, ve Toz Kristal yöntemleridir. Bu yöntemlerle, gelen demet ve kırınımına uğramış demet arasındaki  $2\theta$  açısı ve kullanılan ışının dalgaboyu biliniyorsa düzlemler arası  $d$  mesafesi ve kırınımına uğrayan demetin şiddeti ( $I$ ), dolayısıyla kristal hücresi için yapı faktörü  $F_{hkl}$ , tayin edilebilir.

##### 4.1.1. Döner Kristal Metodu

Bu yöntem, tek kristallerin yapısını incelemek için kullanılır. Tek kristal, X-ışını demetinin yolu üzerinde, gelen demetin doğrultusuna dik, dönebilen bir ekseninde takılıdır. Bu yöntemde tek renkli ışın kullanılır. Kristalin etrafı silindirik bir filmle çevrilidir ve kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür.

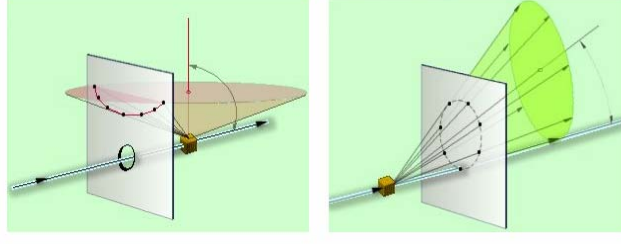
Kristal dönerken bazı noktalarda değişik örgü düzlemleri, Bragg Kanunu için uygun konumlara gelecektir ve bu noktalarda kırınım meydana gelecektir.



Şekil 4.1. Döner kristal yöntemi için deney düzeneği

##### 4.1.2. Laue Metodu

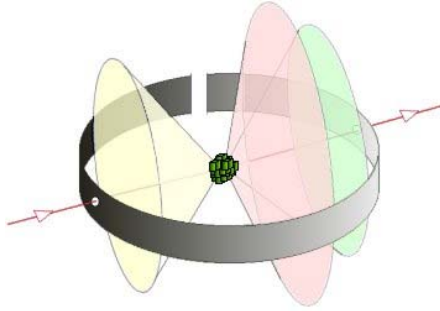
Bu metot tek kristalin yönelimini belirlemek için kullanılır. Beyaz ışınım, sabitlenmiş bir kristal tarafından yansıtılır ya da kristal içinden geçer. Beyaz ışınımın içinde tüm dalgalı boylarında X-ışınları bulunacağı için Bragg Kanununu sağlayan X-ışınları kırınımına uğrayacaktır.



**Şekil 4.2.** Geriye yansıma ve geçirme Laue yöntemi için deney düzenekleri

#### 4.1.3. Toz Kırınımı Yöntemi

Bu yöntemde incelenecek materyal, ince toz halindedir. Numune, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir tüp içine konulur. Bu yöntemde tek renkli ışın kullanılır. Silindirik tüp, tek renkli ışın demeti merkezinden geçecek şekilde yerleştirilir. Tüp içinde çok sayıda küçük kristal olduğu için bu kristallerden bazıları Bragg kanununu gerçekleyecek doğrultuda olacaktır. Bu doğrultudaki kristaller kırınımına neden olacaktır.



**Şekil 4.3.** Toz kırınımı yöntemi için deney düzeneği

Biz çalışmalarımızda döner kristal yöntemini kullanıyoruz. Kristal yapıların belirlenmesi amacıyla çeşitli difraktometre araçları geliştirilmiştir. Stoe IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II)'de bu amaçla geliştirilen bir difraktometredir.

#### 4.2. STOE IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) Difraktometresi

STOE IPDS II, tek kristal numunelerin yapı tayini için kullanılan otomatikleştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm'lik bir görüntü tabakası ve 2 eksenli bir gonyometreye sahiptir.  $\text{MoK}_\alpha$  karakteristik X-ışınları kullanılır ve döner kristal sabit dedektör yöntemi ile çalışır (Stoe & Cie , 2002).



Şekil 4.4. STOE IPDS II Difraktometresinin görünümü

Difraktometreler, X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörü olmak üzere üç ana parçadan meydana gelir.

Tek kristal X-ışını difraktometrelerinde ışın elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem X-ışını tüpleridir. Bu tüplerde oluşan X-ışınları tek renkli hale getirilir ve kristal üzerine gönderilir. Tek renkli X-ışınlarının sapmalarını azaltmak için kristal boyutlarına bağlı olarak iç yarıçapı 0.5 mm ya da 0.8 mm olan kolimatörlerden geçirilir. Kullanılacak kristal, tamamen gelen X-ışını demetinin içinde kalacak boyutlarda olmalıdır.

##### 4.2.1. Gonyometre

2, 3 ve 4 eksenli çeşitleri vardır ve kristalin uzayda yönlendirilmesine olanak verir. STOE IPDS II difraktometresinin sahip olduğu gonyometre 2 eksenli gonyometredir. Bu eksenler  $\Phi$  ve  $\omega$  eksenleridir. Bu iki eksen birbirine göre  $45^\circ$ lik açıyla yerleşmişlerdir.  $\omega$  eksen,  $0-180^\circ$  aralığında dönerken  $\Phi$  eksen,  $0-360^\circ$  aralığında döner.

#### 4.2.2. X-Işını Dedektörleri

X-ışını kırınımı deneylerinde nokta dedektörleri ve alan dedektörleri olmak üzere iki tip dedektör kullanılmaktadır. Nokta dedektörlerde ölçme işlemi, kırınıma uğrayan fotonları dedektörle tek tek sayarak yapılmaktadır.

Alan dedektörleri, protein ve diğer makro molekül kristallerden veri toplamak için kullanılan dedektörlerdir. Geniş yüzeye sahiptir ve verileri çok yüksek hızda toplar. Kristal küçük açılarda dönerken, değişik konumlarda dedektöre gelen foton sayısını ölçebilir. X-ışını filmleri, görüntü plakaları, televizyon dedektörleri, CCD ve çok telli orantılı sayaçlar olmak üzere 5 çeşit alan dedektörü vardır. STOE IPDS II'nin sahip olduğu görüntü plakası, 340 mm çapında 0.5 mm kalınlığında esnek polyester bir filmidir. Kristal ile dedektör arası mesafe 40-200 mm arasında değişebilirken maksimum  $2\theta$  açısı  $77^\circ$  olabilmektedir. Bu dedektörde veri toplama işleminde  $\Phi$  sabit tutulurken  $w$  açısı, belirli aralıklarla  $\Delta w$  kadar değiştirilerek kırınıma uğrayan ışınların dedektörde kırınım deseni oluşturması sağlanır. Bu işlem  $w$  açısı için daha önceden belirlenen aralıkta tekrarlanır. Her bir açı değeri için dedektördeki kırınım desenleri okunur ve daha sonra kullanmak üzere kaydedilir.

#### 4.2.3. Kristalin Seçilmesi ve Gonyometre Başlığına Yerleştirilmesi

İncelenecek olan kristal gönderilen X-ışını demetinin içinde kalmalıdır. X-ışını demetinin çapı kolimatörlerle sınırlandırılır ve bizim kullandığımız en büyük kesitli gonyometrenin çapı 0.8 mm'dir. Bu nedenle kristalin boyutları 0.8 mm'den küçük olmalıdır. İdeal tek kristal boyutları 0.2-0.3 mm'dir.

Ölçüm için uygun olan kristal ince bir cam çubuğun ucuna yapıştırılır ve bu cam çubuk gonyometre başına takılan metal iğneye (pin) sabitlenir. Metal iğne gonyometre başlığına takılır daha sonra gonyometre başlığı difraktometre içine yerleştirilir. Kristalin merkeze yerleştirilip yerleştirilmediğinden emin olmak gerekir. Emin olmak için video programı yardımıyla kristal  $\Phi$  eksenine etrafında döndürülerek kontrol edilir. Eğer merkezden kayma varsa gonyometre başlığının yan ayarlayıcılarıyla kristal merkeze kaydırılır.



### 4.3. Kristal Yapı Çözümü

X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir. Atomların konumlarının bilinmesi ile atomlar arası mesafe, bağ açıları ve moleküler yapının diğer özellikleri hesaplanabilir.

Bilinmeyen bir yapının tayini üç adımda gerçekleştirilir:

- Birim hücre boyutlarının deneysel ölçümü ve kristalde kırınımına uğrayan demetlerin büyük bir kısmının şiddetlerinin ölçümü yapılır.
- Bir atomik düzenleniş belirlenir. Kırınım maksimumlarının şiddetleri bu düzenlenişe göre hesap edilir.
- Ölçülen şiddetler ile belirlenen düzenlenişe ait şiddetler arasındaki uyum değerlendirilip, yapılan gözlemler hata limitleri arasında kalana kadar işlemlere devam edilir.

#### 4.3.1. Faz Problemi

Kristal yapıyı çözmek demek, kristal yapı içindeki atomların birim hücre içindeki konumlarını ve ısısal titreşim parametrelerini bulmak demektir. X-ışınları kırınım şiddetleri toplanıp yapı çözümlemesine geçmeden önce, şiddet verilerine geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapılır. Düzeltme faktörlerinin şiddetlere uygulanması sonucunda elde edilen yapı faktörlerinden elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonları bulunur.

Elektron yoğunluğu, atomik konumların bir göstergesidir. Dolayısıyla atomların yerlerine, Fourier sentezi ile verilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonundan yararlanarak ulaşabiliriz. Fourier sentezi ile verilen elektron yoğunluğu fonksiyonu aşağıdaki gibidir,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (4.1)$$

Burada;  $\rho$ , elektron yoğunluğu,  $V$ , birim hücre hacmi,  $F_{hkl}$ ,  $(hkl)$  düzlemine ait yapı faktörüdür (Harker & Kasper, 1948).

Bilindiği gibi yapı faktörü, Fourier katsayıları olup karmaşıktır. Ayrıca genlik ve faz ile tanımlanır.

$$F_{hkl} = \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{i\phi(hkl)} \quad (4.2)$$

Formüldeki faz ifadesi, atomların farklı konumlarda olmasından kaynaklanmaktadır. Şiddete geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktöründeki genlikler bulunur.

$$I_{hkl} = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2 \quad (4.3)$$

Burada;  $I_{hkl}$ , deneysel olarak bulunacak şiddet,  $F_{hkl}$  ise gözlenen yapı faktörüdür. Yapı faktöründeki  $\Phi$ , faz farkı deneysel olarak bulunamaz. Faz verilerinin eksikliğinden kaynaklanan yapı çözümlenmesindeki sorun, faz problemi olarak adlandırılır. Kristal yapının elde edilmesi için ortaya çıkan faz problemi çözülmelidir. Fazların bulunmasında en iyi sonucu veren Direkt Yöntemler kullanılır. Bu yöntem, şiddet verilerini kullanır ve matematiksel hesaplamalarla  $\Phi_{hkl}$  fazlarını bulmaya çalışır. Bu yöntemde;

- Uzay grubunun özelliklerinden, güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında eşitsizlikler oluşturulur.
- Bu eşitsizliklerden fazlar arası bağıntılar bulunur (bu bağıntıların çokluğu sonuca yaklaşmayı sağlar).
- Seçilen yansımaların faz ve başlangıç noktaları sabit tutulur (bu yansıma ve fazlar başlangıç noktasını belirlerler).
- Bunlardan yeni fazlar hesaplanabilir (hesaplanan fazlar başlangıç faz kümesi olurlar).
- Yapıdaki bilinmeyen fazlar, başlangıç kümesindeki fazların olasılık yöntemleri kullanarak hesaplanabilir.

#### 4.3.2. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemde elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için faz bilgisi ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direkt olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların matematiksel olarak hesaplanmasına dayanan yöntemlere direkt yöntemler denir. Bu nedenle, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak faz farkları arasında bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların çok olması çözümü kolaylaştırır. Uygun yansımalar seçilerek orijin tanımlanır ve sabit tutulan orijine göre fazlar belirlenir.

Direkt yöntemler, elektron yoğunluğu haritalarının birbirinden farklı, fakat küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman negatif olamayacağı gerçeğine dayanır. Şiddetli yansımalarından elde edilen faz bağıntıları ile bilinmeyen fazlar hesaplanır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü  $F_h = |F_h| \cos \phi$  ile verildiğinden,  $F_h$  değeri, ya  $|F_h|$  ya da  $-|F_h|$  değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı  $2^N$  tane olacaktır.

Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır çünkü simetri merkezi olmayan kristallerin kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi, orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Hücre orijinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar, yapı değişmezleri olarak adlandırılır. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine

sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da, yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Stout& Jensen, 1989). Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği, bir ya da daha çok eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo, 1992).

Faz sorununun küçük moleküller için aşılmasına bir çözüm olarak bulunan direkt yöntemler 3 başlık altında incelenebilir.

#### 4.3.2.1.Harker-Kasper Eşitsizliği

Kristalin simetriye sahip olması, bazı yansıma şiddetlerinin büyüklüklerine dair bilgi sahibi olmamızı sağlar ve bu yansıma şiddeti büyüklükleri, faz açısını belirlemek için gerekli bilgileri içerir. Burada en önemli sorun, bu bilgilerin nasıl çıkarılacağıdır. Bunu çözmek için Harker ve J. S. Kasper, Cauchy eşitsizliği olarak bilinen matematiksel teoremi kullanarak farklı bir yaklaşım geliştirdiler.

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left( \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (4.4)$$

Geliştirilen bu eşitsizlik,

$$|F_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2k,2l} \quad (4.5)$$

ifadesidir. Burada;  $U_{hkl}$ , birimi yapı faktörüdür ve  $U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\mathfrak{Z}}$  olarak tanımlanır.  $\mathfrak{Z}$  ise birim hücredeki toplam elektron sayısıdır. Harker-Kasper eşitsizliğinin önemi, h, k, l ve 2h, 2k, 2l düzlemleri arasında karşılaştırma yapmaya ve bu düzlemlerin fazlarını anlamaya olanak vermesidir.

Buna rağmen Harker-Kasper eşitsizliklerinin pratik olarak kullanımı, bazı şartları gerektirdiğinden sınırlıdır. Uygun büyüklüğe sahip yansıma sayısının az oluşu, yeterli sayıda eşitlik bağıntılarının türetilmesine engel olacaktır (Woolfson,1987).

#### 4.3.2.2.Sayre Eşitsizliği

Direkt yöntemlerdeki faz açısı belirleme sorununu aşmak için Harker-Kasper eşitsizliğinden sonra Sayre de bir eşitsizlik geliştirdi. Bu çözümde; Sayre, atomların tamamı özdeş ve birbiriyle etkileşmediği durumlar için elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun karesi arasında bir bağıntı türetti. Bu yöntem bilinen iki fazdan bilinmeyen üçüncü fazın türetilmesi olarak özetlenebilir (Sayre, 1952).

#### 4.3.2.3.Olasılık Yöntemleri

Sayre eşitliği, bilinen iki fazdan bilinmeyen üçüncü fazın bulunmasına olanak verirken, bu fazlara ait genlikler küçük olduğunda etkisiz kalmaktadır. Bunun üzerine Sayre-tanjant eşitliği olarak bilinen bu yöntem geliştirilmiştir. Bilinen iki fazdan üçüncü fazın bulunması;

$$\phi_H = \phi_{H'} + \phi_{H'-H} \quad (4.6)$$

eşitliğiyle verilen ifadenin doğruluğu, simetri merkezi olmayan yapılar için fazların genliğe bağıllığı aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$P(\phi_{HH'}) = \frac{1}{L} e^{G_{HH'} \cos \phi_{HH'}} \quad (4.7)$$

Burada;

$$G_{HH'} = 2\sigma_3\sigma_2^{-3/2} |E_H E_{H'} E_{H-H'}| \quad (4.8)$$

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n \quad (4.9)$$

dir. Burada  $E_H$ , fazdan bağımsız normalize yapı faktörüdür.

$$\phi_H = \phi_{H'} + \phi_{H'-H} \quad (4.10)$$

eşitliğinde ifade edildiği gibi; eğer  $\phi_H$ , n tane  $\phi_{H'}$  ve  $\phi_{H-H'}$  faz çiftinden bulunabiliyorsa,  $\phi_H$  için olasılık dağılımı her faz çiftinden elde edilen n tane olasılık dağılımının çarpımından bulunur.

$$P(\phi_{HH'}) = \prod_{j=1}^r P(\phi_j) = Ae^{\sum_{j=1}^r G_{HH'} \cos(\phi_H - \phi_{H'} - \phi_{H-H'})} \quad (4.11)$$

Burada; A, normalizasyon sabitidir. Gerekli dönüşümler uygulandıktan sonra Sayre-tanjant denklemi elde edilir.

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_{H'} |E_{H'} E_{H-H'}| \sin[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]}{\sum_{H'} |E_{H'} E_{H-H'}| \cos[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]} \quad (4.12)$$

Bu eşitlik, simetri merkezi olmayan yapılarda faz hesaplamada çok önemli bir bağlantıdır.

#### 4.3.2.4. Normalize ve Birim Kristal Yapı Faktörü

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

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (4.13)$$

şeklindedir (Stout & Jensen, 1989). Saçılma açısı  $\theta$ , büyüdükçe  $|F|$  değerleri küçülmektedir. Bu nedenle yapı faktörü yerine normalize yapı faktörlerini kullanmak daha uygundur. Tanımlanan birimsel yapı faktörü,  $U(hkl)$ ,

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (4.14)$$

şeklindedir. Denklem 4.13'den yararlanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (4.15)$$

şartını sağladığı görülebilir.

Direkt yöntemlerde kullanılan bir diğer ifade ise normalize yapı faktörüdür. Normalize yapı faktörü, yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek  $\theta$ 'ya olan bağımlılığı ortadan kaldırır. Normalize yapı faktörü,

$$|E_{\vec{h}}|^2 = \frac{|F_{\vec{h}}|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (4.16)$$

olarak tanımlanır.

Tüm hkl'ler üzerinden bu eşitlikte görülen klasik ve normalize yapı faktörlerinin ortalamasını almak için,

$$\begin{aligned} |F(\vec{h})|^2 &= F(\vec{h})F^*(\vec{h}) = \left( \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \left( \sum_{j=1}^N f_j \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \\ &= \sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n f_m \exp(2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \end{aligned} \quad (4.17)$$

bulunur. Burada, denklemin sağ tarafındaki çift toplamın tüm hkl'ler için ortalaması alınırken, pozitif ve negatif terimlerin getireceği katkılar birbirini yok edecekler ve böylece ortalamaya ikinci toplamdan bir katkı gelmeyecektir. O halde;

$$\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (4.18)$$

olarak bulunur. Bunu yukarıdaki denklemde yerine yazarsak;

$$\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle = \frac{\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = 1 \quad (4.19)$$

bulunur.

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

#### 4.4. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı analizi çalışmalarının ilk aşamasında atomların birçoğunun yeri belirlenerek model yapı oluşturulur. Önemli olan model yapının gerçek yapıya uygun olmasıdır. Bu uyumun sağlanması için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilip yorumlanması gerekmektedir. Yapı analizinin bu bölümü, yapı arıtımı olarak adlandırılır. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılarak yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır.

##### 4.4.1. Fark-Fourier Sentezi

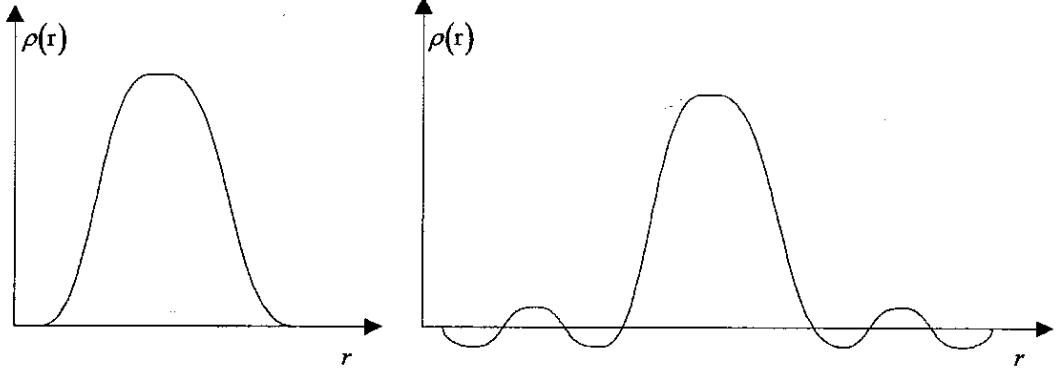
Fourier sentezi ile konumları belirlenemeyen atomlar varsa bu atomların konumlarını belirlemek için Fark-Fourier sentezi kullanılır. Eksik atom olup olmadığı, hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları arasındaki farktan anlaşılır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluklarının farkı alınarak bir fark sentezi oluşturulur. Dolayısıyla, x, y, z konumunda ölçülen elektron yoğunluğu ( $\rho_{ölç}$ ) ile hesaplanan elektron yoğunluğu ( $\rho_{hes}$ ) arasındaki fark aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (4.20)$$

Eksik atomlar için  $\Delta\rho$  değeri sıfırdan farklı olacaktır. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom ve hidrojen atomları ise  $\Delta\rho(r)$  Fark-Fourier haritasında gözlenebilir (Stout & Jensen, 1989). Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de arıtılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

Eğer yapıda bir atom eksik ise, o konumda  $\rho_{hes}(xyz)$  sıfır,  $\rho_{ölç}(xyz)$  en büyük olur ve Fark-Fourier sentezi aynı konumda yüksek bir değer verir.

Fourier serisindeki katsayılar sonlu olduğu için Şekil 4.7.a'da görülen gerçek elektron yoğunluğu dağılımı, Fourier sentezi ile Şekil 4.7.b'deki gibi bir tepe değeri etrafındaki dalgalarla beraber elde edilir.



**Şekil 4.7. a)** Gerçek elektron yoğunluğu, **b)** Hesaplanan elektron yoğunluğu

Bu nedenle ağır atomlara yakın olan hafif atomlar, ağır atomların çevresinde oluşan hatalı tepeler tarafından örtülebilir. Fark-Fourier arıtımının en önemli özelliklerinden biri Şekil 4.7.b'de olan dalgalanmaları ortadan kaldırmasıdır. Böylece yapıda ne kadar ağır atom olursa olsun yanındaki hafif atomlar gözden kaçmayacaktır.

Fark-Fourier sentezi hem koordinat düzeltmeleri hem de ısısal titreşimden dolayı oluşan hataları düzeltmede kullanılır.

#### 4.4.2. En Küçük Kareler Metodu

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır. Bu yöntemin amacı, hesaplanan yapı faktörü değerleri ile gözlenen yapı faktörü değerleri arasındaki farkı tanımlayan bir fonksiyon seçerek bu fonksiyonu minimum yapan değeri bulmaktır. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde ve sıcaklık faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan yapı faktörlerinin değerleri ölçülen yapı faktörünün değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır. Arıtımın sona ermesi,

hesaplanan ve gerçek yapı faktörleri arasındaki farka bağlı güvenilirlik sabiti olarak bilinen;

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç.}| - |F_{hes.}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}|} \quad (4.21)$$

eşitliğiyle verilen ifadenin değerinin uygun değer aralığına ulaşmasıyla olur. En küçük kareler yönteminde R'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak  $R_w$  türetilir.

$$R_w = \left[ \frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç.}|^2 - |F_{hes.}|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç.}|^2 \right)^2} \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

#### 4.4.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Bir kristal yapı uygun bir modelle çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulurlar. Arıtımı sonlandırmak için, her bir arıtım sürecinden sonra gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğunu ve duyarlılığını ortaya koyan bazı ölçütler vardır.

En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0,4-0,5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin arıtımın sonunda 0.07'den daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıdaki herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olabilir.

Yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter ise ağırlıklı güvenilirlik faktörü  $R_w$ 'dir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır. w, ağırlık fonksiyonudur. w=1 için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır.

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü  $R_w$ , güvenilirlik faktörü  $R$ 'den biraz yüksek değerler alabilir.

SHELXL-97 programında ağırlık ifadesi olarak;

$$w = \frac{q}{\sigma^2(F_{den})^2 + (aP)^2 + bD + d + e \sin \theta} \quad (4.23)$$

kullanılmıştır. Burada,  $P = \frac{(F_{den})^2 + 2(F_{hes})^2}{3}$  şeklinde olup, a, b, d ve e yapının durumuna göre değişen katsayılardır.

Uyum faktörü olarak bilinen GooF (Goodness of Fit) faktörü de yapının doğruluk derecesi hakkında bilgi veren önemli bir kriterdir.

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4.24)$$

Burada; n, arıtmadaki yansıma sayısı, m, toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin yaklaşık 1 olması istenir.

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

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

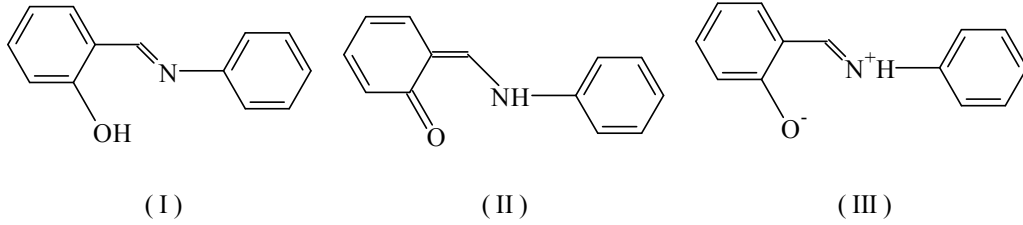
## 5. KİMYASAL TANIMLAR

### 5.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, ilk olarak 1869 yılında Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenmiştir. Genellikle Primer Amin ve Aldehitlerin bileşimiyle oluşurlar. Bu tezde incelenen yapılar *o*-hidroksi Schiff bazlarıdır. Yapılan çalışmalar *o*-hidroksi Schiff bazlarının OH ve NH olmak üzere iki tautomerik formda olabileceğini göstermektedir.

Enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomlar arası uygun hareketlerle birbirine dönüşebilen izomer bileşiklere tautomer bileşikler ve bu değişime de tautomeri denir. Tautomeri kimyasal bir değişimdir. İncelediğimiz yapılarda tautomeri, bir proton transferiyle meydana gelmektedir. Bir proton molekülden ayrılır ve aynı molekülün başka bir atomuna bağlanırsa bu tür tautomeri proton tautomerisi olarak adlandırılır.

OH formu enol-imin olarak adlandırılırken NH formu hem keto-amin hem de zwitteriyonik formda bulunabilir.



**Şekil 5.1.** Schiff bazı tautomerleri

(I) yapısı OH (enol-imin), (II) yapısı NH (keto-amin), (III) yapısı NH (zwitteriyonik) formdadır. Her bir tautomer için karakteristik bir hidrojen bağı vardır. OH tautomerde O-H...N molekül içi hidrojen bağı gözlenirken NH tautomerde N-H...O molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir. (III) yapısındaki gözlenen hidrojen bağı diğerlerinden farklı olarak iyonik yapıdadır (N<sup>+</sup>-H...O<sup>-</sup>).

*o*-Hidroksi Schiff bazları, proton transferinin bir sonucu olarak fotokromik ve termokromik özellik gösterirler. Işık ya da ısı etkisiyle, tek bir kimyasal türün farklı soğurma spektrumlarına sahip iki durumu arasında tersine çevrilebilir renk değişimi olması mümkündür. Eğer bu değişim ışık etkisiyle oluyorsa fotokromizm, ısı etkisiyle

oluyorsa termokromizm olarak adlandırılır. Termokromik kristallerde moleküller, düzlemseldir. Fakat fotokromik kristallerde moleküller düzlemde sapmaktadır.

Schiff bazları biyolojik aktiviteye sahiptirler. Bu nedenle kimya ve biyokimya alanında anti-bakteriyel, anti-oksidan ve anti-kanser özellikleri nedeniyle kullanılırlar.

## 5.2. Hidrojen Bağları

Hidrojen içeren bazı bileşiklerde, moleküller arası çekim kuvveti oldukça yüksektir. Bu çekim kuvveti, hidrojenin elektronegatif elementlere kovalent bağlı olduğu bileşiklerde görülür. Bu bileşiklerde elektronegatif element, bağ elektronlarını kuvvetli bir şekilde çeker. Bu nedenle hidrojen atomu kısmi pozitif yüklü hale gelir. Bir molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu, diğer molekülün elektronegatif atomundaki ortaklanmamış elektronla kuvvetli dipol-dipol etkileşmesi meydana getirir. Bu etkileşme, hidrojen bağı olarak adlandırılır. Hidrojen bağlarından başka paketlenmeye yardımcı olan  $X-H\cdots\pi$  ve  $\pi\cdots\pi$  etkileşmeleri de vardır.  $X-H\cdots\pi$  etkileşmesi, elektronegatif olmayan bir atoma bağlı kısmi pozitif yüklü H atomu ile başka bir molekülün  $\pi$  sistemi arasında meydana gelirken,  $\pi\cdots\pi$  etkileşmesi birbirine yakın moleküllerin  $\pi$  sistemleri arasında meydana gelir.

Hidrojen bağlarının oluşturduğu bazı özel yapılar vardır. Bu özel yapılar Graf setle tanımlanır. Graf set,  $G_d^a(r)$  ile ifade edilir. Burada; G, hidrojen bağlarının oluşturduğu özel yapıyı ifade eder. S ve R ile tanımlanabilir. S, molekül içi hidrojen bağlarının oluşturduğu halkayı, R, moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu hidrojen bağı motifleri ifade etmek için kullanılır. d donör sayısına, a akseptör sayısına ve r halkayı oluşturan atomların sayısına karşılık gelir.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezde  $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0,07H_2O$ ,  $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ,  $C_{13}H_{10}BrNO_2$ ,  $C_{13}H_{10}FNO_2$  ve  $C_{13}H_{10}ClNO_2$  kristalleri incelendi. Bu kristaller, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında büyütüldü. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında bulunan STOE IPDS II difraktometresinde  $0,71073\text{\AA}$  dalgaboylu  $MoK_{\alpha}$  X-ışınları kullanılarak elde edildi. Yapı çözümünde SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt metodlar uygulandı. Çözülen yapının arıtımında ise SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı kullanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP-III (Farrugia, 1997) yazılımı kullanıldı.

Gözlenen yansılardan  $I > 2\sigma(I)$  şartını sağlayan yansılar kullanılarak yapı çözümüne başlandı. Çözüm ilk aşamasında hidrojen atomları haricinde diğer tüm atomların konumları bulunarak yapı arıtımına başlandı. Bu aşamada atomların konumlarının daha doğru belirlenmesi ve eksik atomların yerleştirilmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomu haricinde diğer tüm atomların konumu belirlendikten sonra ise anizotropik arıtım yapıldı. Son olarak yapıda bulunması gereken hidrojen atomları geometrik olarak, belirlenen atomlara bağlandı.

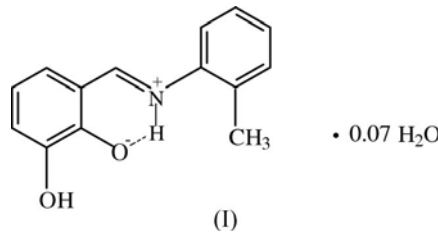
Yapılarda karşılaşılan özel durumlar, her kristal için yapı çözümü ve arıtımı bölümünde ayrı olarak açıklandı.

### 6.1.C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> 0.07H<sub>2</sub>O (I) Schiff Bazı Kristali

Zwitteriyonik (E)-2-hidroksi-6-[(o-tolilimino)-metil]fenolat 0,07-hidrat

#### 6.1.1. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> 0.07H<sub>2</sub>O Kristalinin Elde Edilişi

Bileşik, o-toludin ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılarak (Odabaşoğlu, 2005)'de tanımlandığı gibi hazırlandı (verim %84, erime noktası 384-385 K). X-ışını analizi için uygun (I) kristali, oda sıcaklığında etanol çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 6.1. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalinin şematik gösterimi

#### 6.1.2. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O kristalinin yapı çözümü ve arıtımı Bölüm 6'da anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Tablo 6.1 'de verildi.

Tablo 6.1. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

| <b><u>Kristal Özellikleri</u></b>                                      |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                        | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> .0.07H <sub>2</sub> O |
| Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )                                     | 228.52                                                                |
| Kristal Sistemi                                                        | Monoklinik                                                            |
| Uzay Grubu                                                             | C2/c                                                                  |
| Birim Hücre Parametreleri (Å, °)<br>(17777 yansımadan elde edilmiştir) | a=23.9334(14), b=7.2265(5), c=13.9798(10),<br>β=107.135(5)            |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z                                | 2310.6(3) / 8                                                         |
| Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )                           | 1.314                                                                 |
| Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )                                | 0.09                                                                  |
| Boyut(mm) / Biçim / Renk                                               | 0.74x0.55x0.31 / Prizma / Renksiz                                     |

Tablo 6.1. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0,07H<sub>2</sub>O kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları (devamı)

| <b><u>Veri Toplama</u></b>                                                     |                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| (Veriler Stoe IPDS-2 difraktometre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.) |                                                  |
| Dalgaboyu (Å)                                                                  | 0,71073 (MoK <sub>α</sub> )                      |
| Θ <sub>max</sub> (°)                                                           | 27.3                                             |
| Ölçülen Yansıma Sayısı                                                         | 17777                                            |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                                        | 2571, 1917 (I>2σ(I) için)                        |
| Soğurma Düzeltmesi                                                             | İntegrasyon                                      |
| Geçirgenlik Faktörü                                                            | T <sub>min</sub> =0.945, T <sub>max</sub> =0.975 |
| R <sub>int</sub>                                                               | 0.091                                            |
| <b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>                                             |                                                  |
| Arıtılan Yansıma Sayısı                                                        | 2571                                             |
| Parametre Sayısı                                                               | 168                                              |
| R                                                                              | 0.052                                            |
| wR                                                                             | 0.147                                            |
| S                                                                              | 1.03                                             |
| Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )                      | -0.17 / 0.17                                     |
| Ağırlık Şeması                                                                 | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.12P)^2 + 0.2796P]$  |

Azot atomuna bağlı H1 atomu geometrik olarak yerleştirildi ve DFIX komutu kullanılarak 0.90(1)Å N-H uzunluk sınırlamasıyla arıtıldı. Moleküller arası hidrojen bağı yapan H2 atomu serbest olarak arıtıldı ve hidroksil bağ uzunluğu 0.89(3)Å olarak bulundu. H1 ve H2 haricindeki hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu, 0.93Å, metil C-H bağ uzunluğu, 0.96Å olarak sabitlendi.

Yapının zwitteriyonik formda olduğu görüldü. Yapıda 0.92 şiddetinde artık pike rastlandı. Yapı incelendiğinde bu pikin çözücü su molekülüne ait olduğuna karar verildi.

Yapıda bulunan her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve U<sub>es</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri Tablo 6.2'de verildi.

**Tablo 6.2.** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

| Atom | x          | y           | z           | U <sub>eş</sub> |
|------|------------|-------------|-------------|-----------------|
| C1   | 0.49961(6) | 0.4542(2)   | 0.12132(9)  | 0.0564(4)       |
| C2   | 0.51704(6) | 0.2776(2)   | 0.09788(10) | 0.0584(4)       |
| C3   | 0.57502(7) | 0.2563(3)   | 0.09266(11) | 0.0700(5)       |
| C4   | 0.61333(7) | 0.4015(3)   | 0.11587(12) | 0.0775(5)       |
| C5   | 0.59593(8) | 0.5740(3)   | 0.13977(12) | 0.0772(5)       |
| C6   | 0.53988(7) | 0.6022(3)   | 0.14133(11) | 0.0673(4)       |
| C7   | 0.44178(6) | 0.4820(2)   | 0.12575(9)  | 0.0549(4)       |
| C8   | 0.34574(6) | 0.3702(2)   | 0.11492(9)  | 0.0512(3)       |
| C9   | 0.31695(7) | 0.5377(2)   | 0.09384(11) | 0.0618(4)       |
| C10  | 0.26080(8) | 0.5555(3)   | 0.09968(13) | 0.0737(5)       |
| C11  | 0.23302(8) | 0.4056(3)   | 0.12511(14) | 0.0767(5)       |
| C12  | 0.26123(8) | 0.2389(3)   | 0.14413(13) | 0.0723(5)       |
| C13  | 0.31800(7) | 0.2156(2)   | 0.13976(10) | 0.0584(4)       |
| C14  | 0.34870(9) | 0.0330(2)   | 0.16143(15) | 0.0791(5)       |
| N1   | 0.40398(5) | 0.34905(17) | 0.11179(8)  | 0.0538(3)       |
| O1   | 0.48180(5) | 0.13363(16) | 0.07991(9)  | 0.0681(3)       |
| O2   | 0.59204(6) | 0.0894(3)   | 0.06620(12) | 0.0950(5)       |
| O3   | 0.5000     | 0.9181(18)  | 0.2500      | 0.083(4)        |
| H1   | 0.4212(11) | 0.243(2)    | 0.0977(19)  | 0.142(10)       |
| H2   | 0.5634(14) | 0.016(5)    | 0.032(2)    | 0.148(12)       |
| H4   | 0.6518     | 0.3841      | 0.1156      | 0.093           |
| H5   | 0.6226     | 0.6710      | 0.1548      | 0.093           |
| H6   | 0.5282     | 0.7191      | 0.1556      | 0.081           |
| H7   | 0.4306     | 0.6001      | 0.1392      | 0.066           |
| H9   | 0.3356     | 0.6389      | 0.0756      | 0.074           |
| H10  | 0.2417     | 0.6689      | 0.0864      | 0.088           |
| H11  | 0.1951     | 0.4172      | 0.1294      | 0.092           |
| H12  | 0.2417     | 0.1379      | 0.1605      | 0.087           |

**Tablo 6.2.** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri (devam)

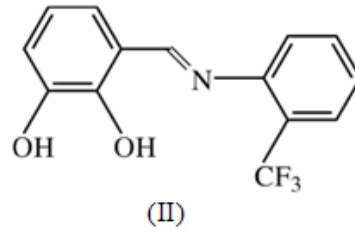
|      |        |         |        |       |
|------|--------|---------|--------|-------|
| H14A | 0.3234 | -0.0560 | 0.1785 | 0.119 |
| H14B | 0.3837 | 0.0465  | 0.2164 | 0.119 |
| H14C | 0.3587 | -0.0084 | 0.1033 | 0.119 |

## 6.2. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (II) Schiff Bazı Kristali

(*E*)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol

### 6.2.1. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalinin Elde Edilişi

Bileşik, 2-(triflorometil)anilin ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılarak (Odabaşoğlu, 2005)'de tanımlandığı gibi hazırlandı (verim %73, erime noktası 375-376 K). X-ışını analizi için uygun (I) kristali, oda sıcaklığında etanol çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 6.2. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalinin şematik gösterimi

### 6.2.2. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Tablo 6.3'de verildi.

Tablo 6.3. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

| <u>Kristal Özellikleri</u>                                              |                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                         | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )                                      | 281.23                                                         |
| Kristal Sistemi                                                         | Triklinik                                                      |
| Uzay Grubu                                                              | $P\bar{1}$                                                     |
| Birim Hücre Parametreleri (Å, °)<br>(24664 yansımadan elde edilmiştir.) | a=7.5806(5), b=10.5128(7), c=16.2370 (11)                      |
|                                                                         | α=83.162(6), β=107.135(5), γ=81.938(6)                         |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z                                 | 81.938(6) / 4                                                  |
| Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )                            | 1.469                                                          |

**Tablo 6.3.** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları (devam)

|                                                                                                                  |                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                                                      | 0.13                                             |
| Boyut(mm) / Biçim / Renk                                                                                         | 0.62x0.41x0.12 / Prizmatik iğne / Kırmızı        |
| <b><u>Veri Toplama</u></b><br>(Veriler Stoe IPDS-2 difraktometre sisteminde w taraması metodu ile toplanmıştır.) |                                                  |
| Dalgaboyu (Å)                                                                                                    | 0,71073 (MoK $\alpha$ )                          |
| $\Theta_{\max}$ (°)                                                                                              | 27.9                                             |
| Ölçülen Yansıma Sayısı                                                                                           | 24664                                            |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                                                                          | 5534, 2951 (I>2 $\sigma$ (I) için)               |
| Soğurma Düzeltmesi                                                                                               | İntegrasyon                                      |
| Geçirgenlik Faktörü                                                                                              | T <sub>min</sub> =0.930, T <sub>max</sub> =0.985 |
| R <sub>int</sub>                                                                                                 | 0.112                                            |
| <b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>                                                                               |                                                  |
| Arıtılan Yansıma Sayısı                                                                                          | 5534                                             |
| Parametre Sayısı                                                                                                 | 378                                              |
| R                                                                                                                | 0.060                                            |
| wR                                                                                                               | 0.169                                            |
| S                                                                                                                | 1.02                                             |
| $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )                                                      | -0.17 / 0.20                                     |
| Ağırlık Şeması                                                                                                   | $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0768P)^2]$          |

Karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomları riding model kullanılarak aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi. Hidroksil hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve serbest olarak arıtıldı [O1-H1=0.81(5)Å ve O2-H2=0.93Å].

Kristal ikiz kristal olduğu için yapı arıtımında yansımaların ancak %91'i kullanılabilirdi. Her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve U<sub>es</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri Tablo 6.4'de verildi.

**Tablo 6.4.** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

| Atom | x         | y          | z           | U <sub>eş</sub> |
|------|-----------|------------|-------------|-----------------|
| C1A  | 0.2290(3) | 1.1743(3)  | 0.66421(16) | 0.0511(6)       |
| C1B  | 0.8005(3) | -0.1689(3) | 0.83156(16) | 0.0504(6)       |
| C2A  | 0.2942(3) | 1.1334(3)  | 0.58920(16) | 0.0494(6)       |
| C2B  | 0.8513(3) | -0.1321(2) | 0.90732(16) | 0.0486(6)       |
| C3A  | 0.2807(3) | 1.2198(3)  | 0.51696(17) | 0.0560(6)       |
| C3B  | 0.8743(3) | -0.2212(3) | 0.97762(16) | 0.0542(6)       |
| C4A  | 0.2055(4) | 1.3462(3)  | 0.5194(2)   | 0.0670(8)       |
| C4B  | 0.8517(4) | -0.3479(3) | 0.9727(2)   | 0.0663(7)       |
| C5A  | 0.1429(4) | 1.3886(3)  | 0.5935(2)   | 0.0719(8)       |
| C5B  | 0.8043(4) | -0.3865(3) | 0.8979(2)   | 0.0720(8)       |
| C6A  | 0.1543(4) | 1.3039(3)  | 0.6650(2)   | 0.0651(8)       |
| C6B  | 0.7787(4) | -0.2994(3) | 0.8287(2)   | 0.0639(7)       |
| C7A  | 0.2363(3) | 1.0841(3)  | 0.73871(16) | 0.0520(6)       |
| C7B  | 0.7676(3) | -0.0757(3) | 0.75861(15) | 0.0511(6)       |
| C8A  | 0.3093(3) | 0.8767(3)  | 0.81217(15) | 0.0521(6)       |
| C8B  | 0.7534(3) | 0.1337(3)  | 0.68776(15) | 0.0525(6)       |
| C9A  | 0.3555(4) | 0.9120(3)  | 0.88862(17) | 0.0643(7)       |
| C9B  | 0.8054(4) | 0.1006(3)  | 0.61010(17) | 0.0642(7)       |
| C10A | 0.3703(4) | 0.8208(4)  | 0.95830(18) | 0.0772(9)       |
| C10B | 0.7724(5) | 0.1922(4)  | 0.54060(18) | 0.0752(9)       |
| C11A | 0.3405(4) | 0.6969(4)  | 0.9531(2)   | 0.0826(10)      |
| C11B | 0.6885(5) | 0.3146(4)  | 0.5479(2)   | 0.0793(10)      |
| C12A | 0.2962(4) | 0.6600(3)  | 0.87792(19) | 0.0699(8)       |
| C12B | 0.6409(4) | 0.3496(3)  | 0.62479(19) | 0.0677(8)       |
| C13A | 0.2818(3) | 0.7488(3)  | 0.80738(16) | 0.0545(6)       |
| C13B | 0.6745(3) | 0.2600(3)  | 0.69532(16) | 0.0543(6)       |
| H1A  | 0.360(5)  | 0.962(4)   | 0.635(3)    | 0.107(13)       |
| H1B  | 0.846(4)  | 0.042(4)   | 0.867(2)    | 0.088(11)       |
| H2A  | 0.406(7)  | 1.112(5)   | 0.451(3)    | 0.125(18)       |

**Tablo 6.4.** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri  
(devam)

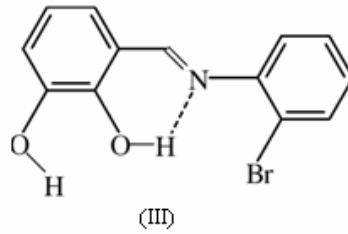
|      |           |              |             |           |
|------|-----------|--------------|-------------|-----------|
| H2B  | 0.962(5)  | -0.117(4)    | 1.045(3)    | 0.104(14) |
| H4A  | 0.1966    | 1.4039       | 0.4710      | 0.080     |
| H4B  | 0.8682    | -0.4080      | 1.0199      | 0.080     |
| H5A  | 0.0931    | 1.4744       | 0.5946      | 0.086     |
| H5B  | 0.7901    | -0.4724      | 0.8952      | 0.086     |
| H6A  | 0.1122    | 1.3328       | 0.7144      | 0.078     |
| H6B  | 0.7465    | -0.3260      | 0.7791      | 0.077     |
| H7A  | 0.1930    | 1.1131       | 0.7879      | 0.062     |
| H7B  | 0.7330    | -0.1028      | 0.7095      | 0.061     |
| H9A  | 0.3761    | 0.9961       | 0.8928      | 0.077     |
| H9B  | 0.8619    | 0.0178       | 0.6045      | 0.077     |
| H10A | 0.4009    | 0.8445       | 1.0092      | 0.093     |
| H10B | 0.8077    | 0.1701       | 0.4886      | 0.090     |
| H11A | 0.3500    | 0.6370       | 1.0005      | 0.099     |
| H11B | 0.6638    | 0.3740       | 0.5009      | 0.095     |
| H12A | 0.2761    | 0.5755       | 0.8747      | 0.084     |
| H12B | 0.5862    | 0.4332       | 0.6297      | 0.081     |
| F1A  | 0.1044(2) | 0.78176(19)  | 0.68457(11) | 0.0776(5) |
| F1B  | 0.5118(3) | 0.2316(2)    | 0.81938(12) | 0.0882(6) |
| F2A  | 0.3785(3) | 0.7057(2)    | 0.67434(11) | 0.0881(6) |
| F2B  | 0.7692(2) | 0.2876(2)    | 0.82889(11) | 0.0833(6) |
| F3A  | 0.1964(3) | 0.5869(2)    | 0.73428(13) | 0.0994(7) |
| F3B  | 0.5557(3) | 0.4243(2)    | 0.77483(14) | 0.1074(8) |
| NA   | 0.3013(3) | 0.9643(2)    | 0.73865(13) | 0.0522(5) |
| NB   | 0.7851(3) | 0.0440(2)    | 0.76004(12) | 0.0516(5) |
| O1A  | 0.3689(3) | 1.0095(2)    | 0.58357(12) | 0.0605(5) |
| O1B  | 0.8754(3) | -0.00821(19) | 0.91480(12) | 0.0593(5) |
| O2A  | 0.3399(3) | 1.1810(3)    | 0.44327(13) | 0.0731(6) |
| O2B  | 0.9179(3) | -0.1857(3)   | 1.05239(12) | 0.0709(6) |

### 6.3. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> (III) Schiff Bazı Kristali

(*E*)-3-[(2-Bromofenil)iminometil]-benzen-1,2-diol

#### 6.3.1. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalinin Elde Edilişi

Bileşik, 2-bromoanilin ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılarak (Odabaşoğlu, 2005)'de tanımlandığı gibi hazırlandı (verim %85, erime noktası 397-398 K). X-ışını analizi için uygun (I) kristali, oda sıcaklığında etanol çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 6.3. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalinin şematik gösterimi

#### 6.3.2. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Tablo 6.5'de verildi.

Tablo 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

| <b><u>Kristal Özellikleri</u></b>                                      |                                                   |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                        | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )                                     | 292.13                                            |
| Kristal Sistemi                                                        | Monoklinik                                        |
| Uzay Grubu                                                             | P2 <sub>1</sub> /c                                |
| Birim Hücre Parametreleri (Å, °)<br>(9250 yansımadan elde edilmiştir.) | a=7.2118(6), b=7.8271(8), c=20.9993(15)           |
|                                                                        | β=107.283(6)                                      |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z                                | 1131.84(17) / 4                                   |
| Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )                           | 1.714                                             |

**Tablo 6.5** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları (devam)

|                                                                                                              |                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                                                  | 3.62                                             |
| Boyut(mm) / Biçim / Renk                                                                                     | 0.57x0.31x0.09 / Prizma / Kırmızı                |
| <b><u>Veri Toplama</u></b><br>(Veriler Stoe IPDS-2 difraktometre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.) |                                                  |
| Dalgaboyu (Å)                                                                                                | 0,71073 (MoK $\alpha$ )                          |
| $\Theta_{\max}$ (°)                                                                                          | 26.0                                             |
| Ölçülen Yansıma Sayısı                                                                                       | 9250                                             |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                                                                      | 2218, 1661 (I>2 $\sigma$ (I) için)               |
| Soğurma Düzeltmesi                                                                                           | İntegrasyon                                      |
| Geçirgenlik Faktörü                                                                                          | T <sub>min</sub> =0.290, T <sub>max</sub> =0.730 |
| R <sub>int</sub>                                                                                             | 0.038                                            |
| <b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>                                                                           |                                                  |
| Arıtılan Yansıma Sayısı                                                                                      | 2218                                             |
| Parametre Sayısı                                                                                             | 157                                              |
| R                                                                                                            | 0.031                                            |
| wR                                                                                                           | 0.074                                            |
| S                                                                                                            | 1.03                                             |
| $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )                                                  | -0.38 / 0.26                                     |
| Ağırlık Şeması                                                                                               | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.351P)^2 + 0.351P]$  |

Tüm hidrojen atomları riding model kullanılarak aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å, ve hidroksil O-H bağ uzunluğu, 0.82Å olarak sabitlendi. Her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve U<sub>es</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri Tablo 6.6’da verildi.

**Tablo 6.6.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>es</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

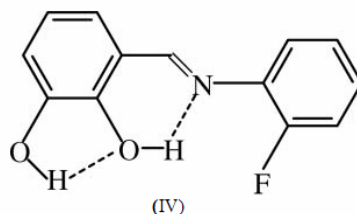
| Atom | x          | Y          | z            | U <sub>es</sub> |
|------|------------|------------|--------------|-----------------|
| C1   | 0.0835(4)  | 0.8966(3)  | 0.40361(12)  | 0.0374(6)       |
| C2   | 0.0654(4)  | 0.7303(3)  | 0.42620(12)  | 0.0371(6)       |
| C3   | -0.0213(4) | 0.6033(3)  | 0.37895(13)  | 0.0413(6)       |
| C4   | -0.0890(4) | 0.6446(4)  | 0.31252(13)  | 0.0464(6)       |
| C5   | -0.0728(4) | 0.8095(4)  | 0.29059(14)  | 0.0501(7)       |
| C6   | 0.0115(4)  | 0.9349(4)  | 0.33492(13)  | 0.0464(7)       |
| C7   | 0.1799(4)  | 1.0274(3)  | 0.44869(13)  | 0.0415(6)       |
| C8   | 0.3588(4)  | 1.1247(3)  | 0.55723(13)  | 0.0389(6)       |
| C9   | 0.3766(4)  | 1.2938(4)  | 0.54018(15)  | 0.0489(7)       |
| C10  | 0.4731(4)  | 1.4110(4)  | 0.58766(17)  | 0.0565(8)       |
| C11  | 0.5534(4)  | 1.3614(4)  | 0.65265(17)  | 0.0576(8)       |
| C12  | 0.5390(4)  | 1.1950(4)  | 0.67090(15)  | 0.0532(8)       |
| C13  | 0.4433(4)  | 1.0774(3)  | 0.62320(13)  | 0.0424(6)       |
| H1   | 0.1739     | 0.7713     | 0.5124       | 0.074           |
| H2   | -0.0506    | 0.4376     | 0.4351       | 0.086           |
| H4   | -0.1467    | 0.5605     | 0.2817       | 0.056           |
| H5   | -0.1197    | 0.8348     | 0.2454       | 0.060           |
| H6   | 0.0216     | 1.0454     | 0.3199       | 0.056           |
| H7   | 0.1866     | 1.1368     | 0.4323       | 0.050           |
| H9   | 0.3227     | 1.3287     | 0.4962       | 0.059           |
| H10  | 0.4836     | 1.5240     | 0.5755       | 0.068           |
| H11  | 0.6179     | 1.4409     | 0.6844       | 0.069           |
| H12  | 0.5932     | 1.1614     | 0.7150       | 0.064           |
| Br   | 0.43102(6) | 0.84786(4) | 0.649487(15) | 0.06559(16)     |
| N    | 0.2582(3)  | 0.9987(3)  | 0.51163(10)  | 0.0387(5)       |
| O1   | 0.1281(3)  | 0.6871(2)  | 0.48997(9)   | 0.0493(5)       |
| O2   | -0.0338(3) | 0.4389(3)  | 0.39812(10)  | 0.0570(5)       |

#### 6.4. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> (IV) Schiff Bazı Kristali

(*E*)-3-[(2-Florofenilimino)metil]-benzen-1,2-diol

##### 6.4.1. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalinin Elde Edilişi

Bileşik, 2-floranilin ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılarak (Odabaşoğlu, 2005)'de tanımlandığı gibi hazırlandı (verim %75, erime noktası 410-411 K). X-ışını analizi için uygun (I) kristali, oda sıcaklığında etanol çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 6.4. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalinin şematik gösterimi

##### 6.4.2. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Tablo 6.7'de verildi.

Tablo 6.7. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

| <b><u>Kristal Özellikleri</u></b>                                       |                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                         | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> FNO <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )                                      | 292.13                                           |
| Kristal Sistemi                                                         | Monoklinik                                       |
| Uzay Grubu                                                              | P2 <sub>1</sub> /c                               |
| Birim Hücre Parametreleri (Å, °)<br>(10732 yansımadan elde edilmiştir.) | a=13.6262(14), b=6.1497(4), c=14.5103(14)        |
|                                                                         | β=117.307(7)                                     |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z                                 | 1080.42(17) / 4                                  |
| Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )                            | 1080.42(17)                                      |

**Tablo 6.7.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları (devam)

|                                                                                    |                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                        | 3.62                                             |
| Boyut(mm) / Biçim / Renk                                                           | 0.72x0.46x0.03 / İnce düzlem / Kahverenk         |
| <b><u>Veri Toplama</u></b>                                                         |                                                  |
| (Veriler Stoe IPDS-2 difraktometre sisteminde w taraması metodu ile toplanmıştır.) |                                                  |
| Dalgaboyu (Å)                                                                      | 0,71073 (MoK $\alpha$ )                          |
| $\Theta_{\max}$ (°)                                                                | 27.7                                             |
| Ölçülen Yansıma Sayısı                                                             | 15801                                            |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                                            | 2525, 1208 (I>2 $\sigma$ (I) için)               |
| Soğurma Düzeltmesi                                                                 | İntegrasyon                                      |
| Geçirgenlik Faktörü                                                                | T <sub>min</sub> =0.940, T <sub>max</sub> =0.997 |
| R <sub>int</sub>                                                                   | 0.088                                            |
| <b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>                                                 |                                                  |
| Arıtılan Yansıma Sayısı                                                            | 2525                                             |
| Parametre Sayısı                                                                   | 157                                              |
| R                                                                                  | 0.031                                            |
| wR                                                                                 | 0.072                                            |
| S                                                                                  | 0.80                                             |
| $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )                        | -0.14 / 0.15                                     |
| Ağırlık Şeması                                                                     | $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0274P)^2]$          |

Karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomları riding model kullanılarak aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlendi. Hidroksil hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve serbest olarak arıtıldı [O1-H1=0.91(2)Å ve O2-H2=0.90(2)Å].

**Tablo 6.8.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eq</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

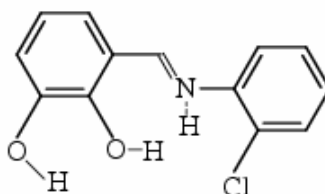
| Atom | x            | Y           | z           | U <sub>eq</sub> |
|------|--------------|-------------|-------------|-----------------|
| C1   | 0.05535(13)  | 0.5384(3)   | 0.39129(13) | 0.0344(4)       |
| C2   | 0.00883(13)  | 0.3482(3)   | 0.40674(12) | 0.0360(4)       |
| C3   | -0.10529(13) | 0.3215(3)   | 0.35703(13) | 0.0400(4)       |
| C4   | -0.17155(14) | 0.4784(3)   | 0.28977(14) | 0.0474(5)       |
| C5   | -0.12565(14) | 0.6651(3)   | 0.27237(14) | 0.0492(5)       |
| C6   | -0.01373(13) | 0.6974(3)   | 0.32318(13) | 0.0427(5)       |
| C7   | 0.17369(14)  | 0.5714(3)   | 0.44446(13) | 0.0393(4)       |
| C8   | 0.35361(13)  | 0.4560(3)   | 0.55637(13) | 0.0383(4)       |
| C9   | 0.40096(14)  | 0.6385(3)   | 0.61539(13) | 0.0458(5)       |
| C10  | 0.51479(15)  | 0.6550(4)   | 0.67105(15) | 0.0577(6)       |
| C11  | 0.58167(15)  | 0.4898(4)   | 0.66797(16) | 0.0588(6)       |
| C12  | 0.53557(15)  | 0.3066(3)   | 0.60896(16) | 0.0569(6)       |
| C13  | 0.42310(15)  | 0.2932(3)   | 0.55597(14) | 0.0463(5)       |
| H1   | 0.1419(18)   | 0.227(3)    | 0.4930(16)  | 0.081(7)        |
| H2   | -0.0978(16)  | 0.057(3)    | 0.4186(15)  | 0.069(7)        |
| H4   | -0.2477      | 0.4591      | 0.2557      | 0.057           |
| H5   | -0.1711      | 0.7692      | 0.2259      | 0.059           |
| H6   | 0.0164       | 0.8247      | 0.3125      | 0.051           |
| H7   | 0.2031       | 0.7031      | 0.4374      | 0.047           |
| H9   | 0.3564       | 0.7506      | 0.6178      | 0.055           |
| H10  | 0.5463       | 0.7784      | 0.7108      | 0.069           |
| H11  | 0.6580       | 0.5020      | 0.7057      | 0.071           |
| H12  | 0.5799       | 0.1953      | 0.6054      | 0.068           |
| F    | 0.37648(10)  | 0.11443(17) | 0.49716(9)  | 0.0728(4)       |
| N    | 0.23852(11)  | 0.4208(2)   | 0.50137(10) | 0.0384(4)       |
| O1   | 0.07060(10)  | 0.18509(19) | 0.46908(9)  | 0.0447(3)       |
| O2   | -0.15320(10) | 0.1404(2)   | 0.37397(11) | 0.0552(4)       |

### 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (V) Schiff Bazı Kristali

(E)-3-[(2-klorofenilimino)metil]benzen-1,2-diol

#### 6.5.1. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalinin Elde Edilişi

Bileşik, 2-kloranilin ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılarak (Odabaşoğlu, 2005)'de tanımlandığı gibi hazırlandı (verim %79, erime noktası 400-401 K). X-ışını analizi için uygun (I) kristali, oda sıcaklığında etanol çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edildi.



(V)

Şekil 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalinin şematik gösterimi

#### 6.5.2. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Tablo 6.9'da verildi.

Tablo 6.9. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

| <b><u>Kristal Özellikleri</u></b>                                      |                                                   |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                                        | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> |
| Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )                                     | 247.68                                            |
| Kristal Sistemi                                                        | Monoklinik                                        |
| Uzay Grubu                                                             | P2 <sub>1</sub> /c                                |
| Birim Hücre Parametreleri (Å, °)<br>(17777 yansımadan elde edilmiştir) | a=7.2144(5), b=7.6809(6), c=20.8898(12),          |
|                                                                        | β=107.239(5)                                      |
| Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z                                | 1105.57(14) / 4                                   |

**Tablo 6.9.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları (devam)

|                                                                                |                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )                                   | 1.488                                             |
| Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                                    | 0.09                                              |
| Boyut(mm) / Biçim / Renk                                                       | 0.68×0.39×0.12 / tabaka / kırmızı                 |
| <b><u>Veri Toplama</u></b>                                                     |                                                   |
| (Veriler Stoe IPDS-2 difraktometre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.) |                                                   |
| Dalgaboyu (Å)                                                                  | 0,71073 (MoK $\alpha$ )                           |
| $\Theta_{\max}$ (°)                                                            | 27.9                                              |
| Ölçülen Yansıma Sayısı                                                         | 13786                                             |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                                        | 2624, 2010 (I>2 $\sigma$ (I) için)                |
| Soğurma Düzeltmesi                                                             | İntegrasyon                                       |
| Geçirgenlik Faktörü                                                            | T <sub>min</sub> =0.659, T <sub>max</sub> =0.922  |
| R <sub>int</sub>                                                               | 0.076                                             |
| <b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>                                             |                                                   |
| Arıtılan Yansıma Sayısı                                                        | 2624                                              |
| Parametre Sayısı                                                               | 167                                               |
| R                                                                              | 0.047                                             |
| wR                                                                             | 0.134                                             |
| S                                                                              | 1.03                                              |
| $\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )                    | -0.42 / 0.31                                      |
| Ağırlık Şeması                                                                 | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0886P)^2 + 0.0139P]$ |

H1A ve H1B atomları sırasıyla O1 ve N1 atomlarına geometrik olarak bağlandı ve yer işgal etme faktörleri serbest olarak arıtıldı. Toplam yer işgal etme faktörünü bire eşitlemek için SUMP komutu kullanıldı. Moleküller arası hidrojen bağı yapan H2 atomu serbest olarak arıtıldı. Diğer tüm hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanıldı. Yapının %56 oranında enol-imin, %44 oranında zwitteriyonik formda olduğu görüldü.

Yapıda bulunan her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve U<sub>es</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri Tablo 6.10'da verildi.

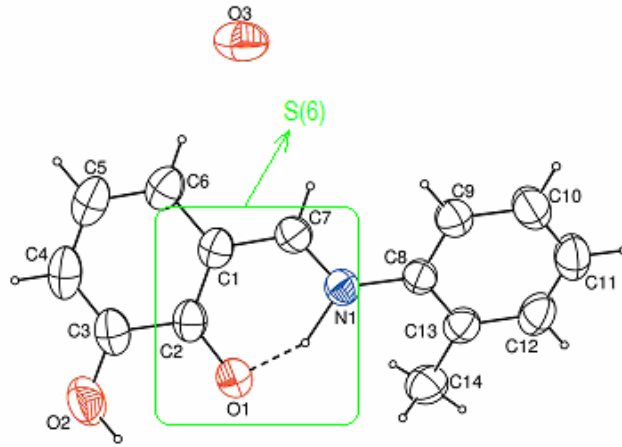
**Tablo 6.10.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

| Atom | x           | Y           | z           | U <sub>eş</sub> |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| C1   | 0.0869(2)   | 0.9008(2)   | 0.40472(7)  | 0.0383(3)       |
| C2   | 0.0682(2)   | 0.72992(19) | 0.42717(7)  | 0.0384(3)       |
| C3   | -0.0199(2)  | 0.6019(2)   | 0.37895(8)  | 0.0421(3)       |
| C4   | -0.0877(2)  | 0.6455(2)   | 0.31255(8)  | 0.0460(4)       |
| C5   | -0.0710(3)  | 0.8151(2)   | 0.29053(8)  | 0.0487(4)       |
| C6   | 0.0137(2)   | 0.9412(2)   | 0.33572(8)  | 0.0459(4)       |
| C7   | 0.1844(2)   | 1.0319(2)   | 0.45038(8)  | 0.0414(3)       |
| C8   | 0.3623(2)   | 1.12602(19) | 0.56062(8)  | 0.0397(3)       |
| C9   | 0.3818(3)   | 1.3002(2)   | 0.54500(9)  | 0.0505(4)       |
| C10  | 0.4794(3)   | 1.4157(3)   | 0.59384(11) | 0.0588(5)       |
| C11  | 0.5564(3)   | 1.3621(3)   | 0.65925(11) | 0.0599(5)       |
| C12  | 0.5389(3)   | 1.1908(3)   | 0.67611(10) | 0.0562(4)       |
| C13  | 0.4444(2)   | 1.0744(2)   | 0.62686(8)  | 0.0452(4)       |
| H1A  | 0.169(8)    | 0.780(8)    | 0.514(3)    | 0.086           |
| H1B  | 0.246(8)    | 0.901(9)    | 0.525(3)    | 0.069           |
| H2   | -0.038(4)   | 0.432(4)    | 0.4357(15)  | 0.081(8)        |
| H4   | -0.1460     | 0.5605      | 0.2814      | 0.055           |
| H5   | -0.1177     | 0.8418      | 0.2452      | 0.058           |
| H6   | 0.0234      | 1.0542      | 0.3211      | 0.055           |
| H7   | 0.1926      | 1.1435      | 0.4342      | 0.050           |
| H9   | 0.3284      | 1.3388      | 0.5012      | 0.061           |
| H10  | 0.4934      | 1.5310      | 0.5825      | 0.071           |
| H11  | 0.6201      | 1.4415      | 0.6920      | 0.072           |
| H12  | 0.5902      | 1.1539      | 0.7202      | 0.067           |
| Cl   | 0.42758(9)  | 0.85834(6)  | 0.67611(10) | 0.0701(2)       |
| N    | 0.26200(19) | 1.00172(17) | 0.51356(6)  | 0.0400(3)       |
| O1   | 0.13092(19) | 0.68612(16) | 0.49094(6)  | 0.0496(3)       |
| O2   | -0.0336(2)  | 0.43438(16) | 0.39781(7)  | 0.0574(3)       |

## 7. TARTIŞMA

### 7.1. $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ Kristali

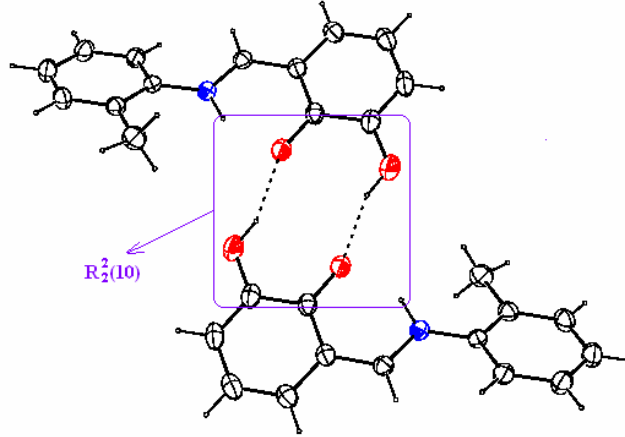
$C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$  kristalinin moleküler yapısı Şekil 7.1’de gösterildiği gibidir. Daha önceki bölümde anlatıldığı gibi Schiff bazları iki tautomerik formda bulunmaktadır. (I) yapısı ilk arıtıldığında  $C7=N1$  uzunluğu  $1.2946(19)\text{\AA}$  ile çift bağ uzunluğuna,  $C2-O1$  uzunluğu da  $1.3160(19)\text{\AA}$  ile tek bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir. Bu uzunluk değerleri ele alınarak yapının enol-imin formda olduğu düşünüldü ve hidrojen atomu O1 atomuna bağlanmaya çalışıldı. Fakat hidrojen atomu azot atomu üzerine göçtü. Bu durumda azot 4 bağ yapmaktadır. Biliyoruz ki azot atomik durumda 3 bağ yapar. Oksijen atomu da atomik halde 2 bağ yapması gerekirken 1 bağ yaptı. Bu ancak azotun  $N^+$ , oksijenin  $O^-$  iyonik durumları için mümkündür. Bu da bize yapının NH (zwitterionic) formda olduğunu göstermektedir. (Yüce, 2006)’da rapor edilen bağ uzunlukları da yapının zwitteriyonik olduğunu desteklemektedir [ $C=N$ ;  $1.2954(19)\text{\AA}$  ve  $C-O$ ;  $1.2946(17)\text{\AA}$ ].



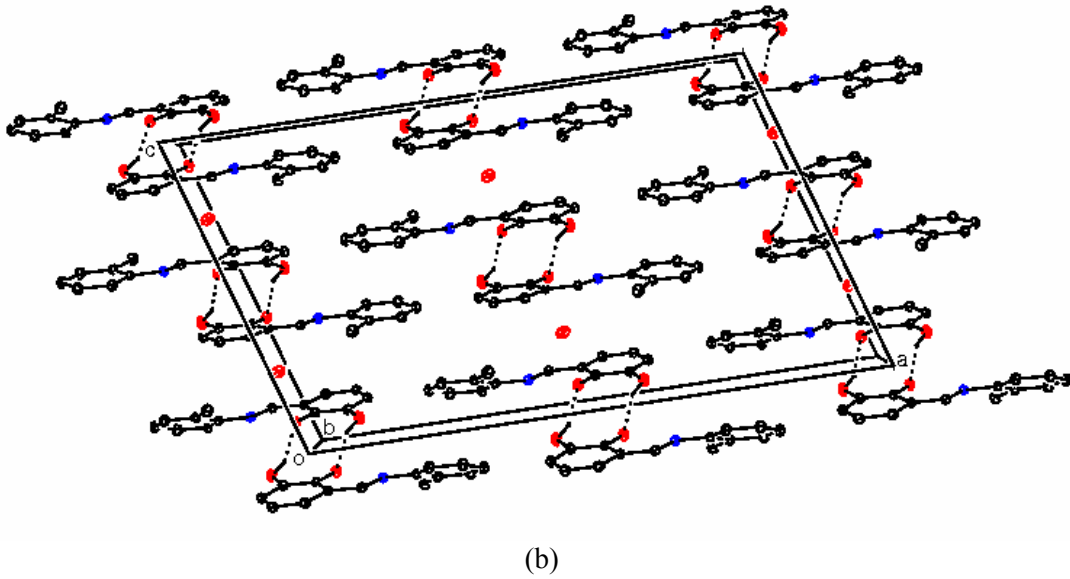
**Şekil 7.1.**  $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$  Molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Yeşil çerçeve, S(6) halka motifini, kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağını göstermektedir.

Yapıda Schiff bazları için karakteristik olan  $N-H \dots O$  molekül içi hidrojen bağı gözlemlendi. Bunun yanı sıra  $O-H \dots O$  moleküller arası hidrojen bağları da paketlenmeye katkıda bulunmaktadır. Molekül içi hidrojen bağları S(6) halka motifini oluştururken moleküller arası hidrojen bağları  $R_2^2(10)$  dimerlerini meydana getirmektedir. (Şekil 7.1

ve Şekil 7.2) (Bernstein et al., 1995). Hidrojen bağlarına ait detaylar Tablo 7.1’de verildi.



**Şekil 7.2.** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Molekülünde moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu R<sub>2</sub><sup>2</sup>(10) motifi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.



**Şekil 7.3.** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Molekülünün birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

**Tablo 7.1.** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.0.07H<sub>2</sub>O Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

| D-H...A                 | D-H       | H...A     | D...A      | D-H...A |
|-------------------------|-----------|-----------|------------|---------|
| O2-H2...O1 <sup>i</sup> | 0.89(3)   | 1.95(3)   | 2.787(2)   | 157(3)  |
| N1-H1...O1              | 0.918(10) | 1.733(17) | 2.5651(16) | 149(3)  |

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

Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki dihedral açı  $29.23(4)^\circ$  olarak gözlemlendi. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 7.2’ de verildi.

**Tablo 7.2.**  $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$  Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ )

| Bağ Uzunlukları  |             |
|------------------|-------------|
| C1-C7            | 1.418(2)    |
| C2-O1            | 1.3160(19)  |
| C7-N1            | 1.2946(19)  |
| C8-N1            | 1.4157(19)  |
| Bağ Açıları      |             |
| C2-C1-N7         | 119.87(13)  |
| O1-C2-C1         | 122.86(13)  |
| N1-C7-C1         | 122.39(14)  |
| C7-N1-C8         | 124.48(13)  |
| C7-N1-H1         | 108.2(18)   |
| C8-N1-H1         | 127.3(18)   |
| Torsiyon Açıları |             |
| C2-C1-C7-N1      | 2.0(2)      |
| C1-C7-N1-C8      | -179.65(12) |

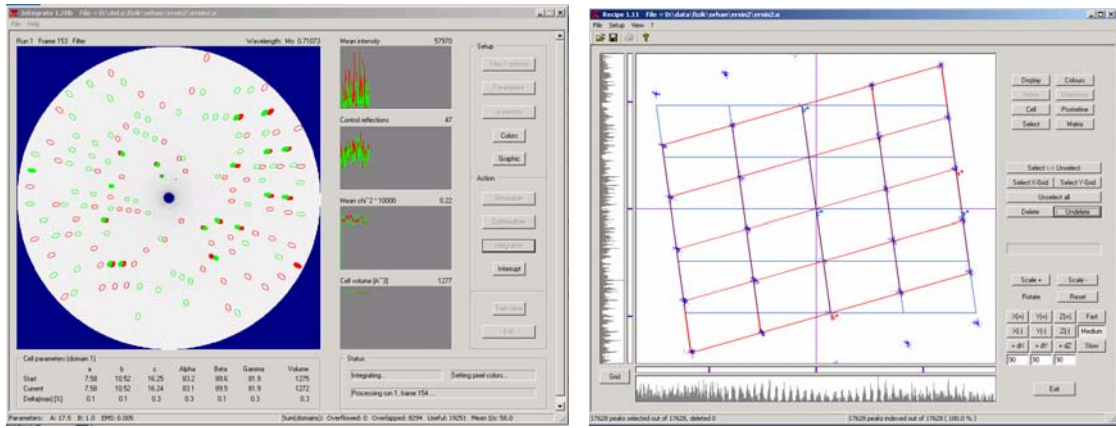
Arıtım sonucunda 0.92 şiddetinde bir pike rastlandı. Bu değer, beklenen şiddet değerinden daha yüksektir. Kalan elektron yoğunluğu şiddetinin beklenen değerden fazla olmasının nedenleri; i) soğurma düzeltmesinin yetersiz olması, ii) veri kalitesinin yetersiz olması ve bu nedenle sahte piklerin ortaya çıkması, iii) kristal ikizlenmesi nedeniyle farklı bölgelerden gelen yansımalar üst üste binmesi, iv) model yapının yanlış olması veya gözden kaçan atom ya da çözücü atomların varlığı olabilir.

Yapı incelendiğinde ortaya çıkan şiddetli pikin, çözücü su molekülünden kaynaklandığı düşünüldü. Çözücü su molekülüne ait oksijen atomu O3, kristalografik 2-katlı dönü eksenine kısmi yer işgal etme faktörüyle yerleştirildi. Yer işgal etme faktörü serbest olarak arıtıldı ve 0.068(3) değeri elde edildi. Daha sonra yer işgal etme faktörü,

0.07 değerine sabitlenerek artırıldı. O3 atomu, O1 (x, 1+y, z) ve O1 (1-x, 1+y, 1/2-z) atomlarından 2.768(7)Å uzaklıkta yerleştirildi.

## 7.2. $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ Kristali

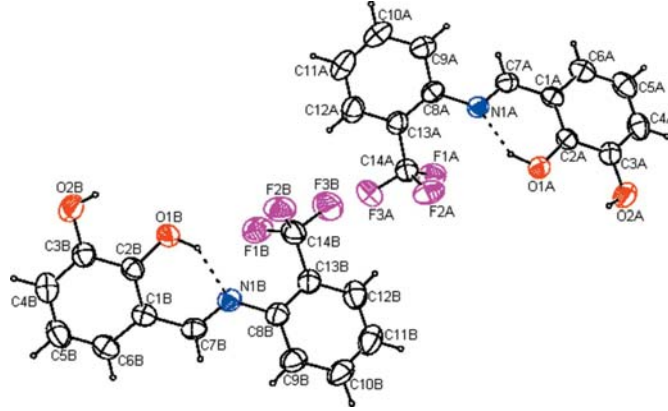
Data toplanması sırasında kristalin ikiz kristal olduğu fark edildi. İkizler, belirli yönelimde birbirine katılan aynı tür kristal bireylerinden meydana gelen düzenli kümeler olarak tanımlanabilir (Giaccovazzo, 1992). İkizlenme durumunda farklı bölgelerden kırınım desenleri kısmen ya da tamamen örtüşebilir. Kısmen örtüştüğü durum non-merohedral ikizlenme olarak adlandırılırken tamamen örtüştüğü durum merohedral ikizlenme olarak adlandırılır. Bizim incelediğimiz kristalde yansımalar kısmen örtüşmekteydi. Örtüşen bu yansımalar elimine edilerek yapı çözümüne başlandı. Şekil 7.3'de  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  kristaline ait kırınım deseni ve her iki bölgeye ait birim hücreler görülmektedir.



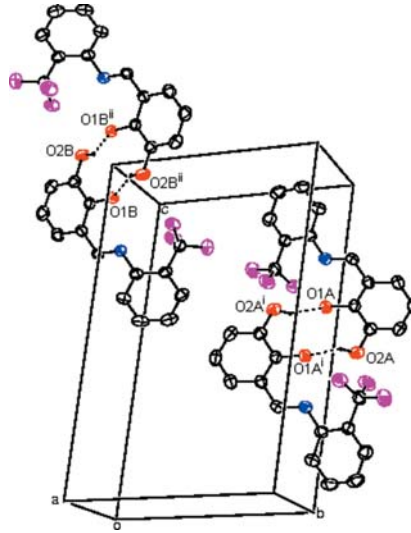
Şekil 7.4.  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  İkiz kristaline ait kırınım deseni ve her iki bölgeye ait birim hücreler

(II) yapısının asimetrik birimi iki bağımsız molekülden oluşmaktadır (Şekil 7.4). Her iki molekülden bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında iyi bir uyum vardır. Moleküller sırasıyla A ve B harfleriyle tanımlandı. Moleküllerde C2A-O1A, C7A=N1A, C2B-O1B ve C7B=N1B bağ uzunlukları (II) yapısının enol-imin tautomerik formda olduğunu teyit etmektedir. Bu mesafeler enol-imin yapıda olan (E)-2-metoksi-6-[(2-triflorometilfenilimino)metil]fenol yapısındaki bağ uzunluklarıyla uyumludur [1.346(4) Å ve 1.270(5) Å Şahin, 2005]. Her iki molekülden OH tautomerik form için karakteristik olan O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağları gözlemlendi. Bu hidrojen bağları S(6) halka motifi oluşturmaktadır (Şekil 7.5). Molekül içi etkileşimin yanı sıra moleküller arası O-H...O hidrojen bağları da gözlemlendi. Moleküller arası hidrojen

bağları,  $R_2^2(10)$  dimerlerini oluşturmaktadır (Şekil 7.5). Hidrojen bağlarıyla ilgili detaylar Tablo 7.3’ de verilmiştir.



**Şekil 7.5.**  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  Molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.



**Şekil 7.6.**  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  Molekülünün birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

**Tablo 7.3.**  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

| D-H...A                     | D-H     | H...A   | D...A    | D-H...A |
|-----------------------------|---------|---------|----------|---------|
| O2A-H2A...O1A <sup>i</sup>  | 0.81(5) | 2.10(5) | 2.834(3) | 149(5)  |
| O2B-H2B...O1B <sup>ii</sup> | 0.84(5) | 2.08(4) | 2.839(3) | 150(4)  |
| O1A-H1A...N1A               | 0.93(5) | 1.74(4) | 2.568(3) | 147(4)  |
| O1B-H1B...N1B               | 0.90(4) | 1.79(4) | 2.583(3) | 146(3)  |

Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z+2$

A ile ifade edilen molekülün iki benzen halkası arasındaki dihedral açı,  $38.97(9)^\circ$  iken B molekülündeki benzen halkaları arasındaki dihedral açı,  $37.68(9)^\circ$ 'dir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 7.4' de verilmiştir.

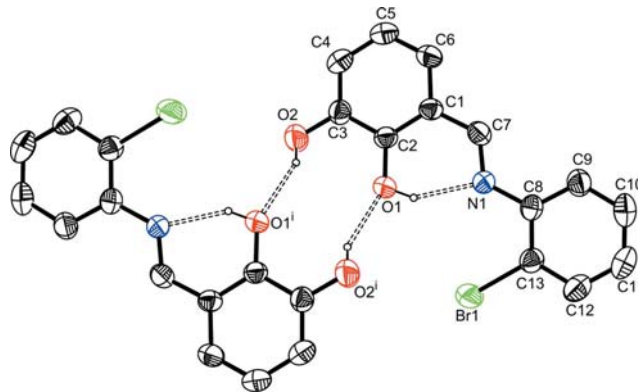
**Tablo 7.4.**  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$  Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ )

| Bağ Uzunlukları  |          |
|------------------|----------|
| C2A-O1A          | 1.359(3) |
| C2B-O1B          | 1.360(3) |
| C7A-N1A          | 1.286(3) |
| C7B-N1B          | 1.286(3) |
| C8A-N1A          | 1.414(4) |
| C8B-N1B          | 1.415(4) |
| Bağ Açıları      |          |
| O1A-C2A-C1A      | 122.2(2) |
| O1B-C2B-C1B      | 121.7(2) |
| C2A-C1A-C7A      | 120.5(2) |
| C2B-C1B-C7B      | 121.2(2) |
| C1A-C7A-N1A      | 121.5(2) |
| C1B-C7B-N1B      | 121.5(2) |
| C7A-N1A-C8A      | 121.1(2) |
| C7B-N1B-C8B      | 120.7(2) |
| Torsiyon Açıları |          |
| O1A-C2A-C1A-C7A  | -1.2(3)  |
| O1B-C2B-C1B-C7B  | -1.4(3)  |
| C2A-C1A-C7A-N1A  | -0.3(3)  |
| C2B-C1B-C7B-N1B  | 0.6(4)   |
| C1A-C7A-N1A-C8A  | 179.4(2) |
| C1B-C7B-N1B-C8B  | 179.6(2) |

### 7.3. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristali

C2-O1 ve C7=N1 bağ uzunlukları (III) yapısının enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Bu bağ uzunlukları sırasıyla 1.324(3) Å, 1.293(3) Å'luk değerleriyle 4-{[(1E)-(3,5-dibromo-2-hidroksifenil)metilen]-amino}-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-3H-pirazol-3-one [1.344(3) Å ve 1.292 (4) Å; Huang, 2005] yapısıyla uyumludur. Molekül C7=N1 çift bağına göre E izomer olarak kristallenmiştir. E-Z ifadeleri, IUPAC tarafından bazı alkenleri adlandırmak için önerilmiştir. Akenlerin geometrik izomerlerini adlandırırken geleneksel olarak –cis ya da –trans ifadeleri kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda bu adlandırma yetersiz kalmaktadır. Bu durumda E-Z sistemi kullanılmaktadır. E-Z sisteminin genel işleyişi, çift bağın her iki ucuna bağlı grupların analizidir. Bura da önemli olan çift bağa bağlı grupların öncelik sırasıdır. Eğer yüksek öncelikli gruplar çift bağın aynı tarafındaysa Z izomer, zıt tarafındaysa E izomer olarak adlandırılır. Şekil 7.7' de görüldüğü gibi öncelikli gruplar zıt taraftadır.

Yapıda OH tautomer için karakteristik olan O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı gözlemlendi. Ayrıca O-H...N tipi moleküller arası hidrojen bağları paketlenmeyi sağlamaktadır. Molekül içi O1-H1...N1 hidrojen bağı S(6) halka motifi yaparken, moleküller arası O2-H2...O1 hidrojen bağları R<sub>2</sub><sup>2</sup>(10) dimerlerini oluşturur Şekil (7.6). Hidrojen bağlarına ait detaylar Tablo 7.5' de verilmiştir.



**Şekil 7.7.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

**Tablo 7.5.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

| D-H...A                 | D-H  | H...A | D...A    | D-H...A |
|-------------------------|------|-------|----------|---------|
| O2-H2...O1 <sup>i</sup> | 0.82 | 2.07  | 2.812(3) | 151     |
| O1-H1...N1              | 0.82 | 1.88  | 2.604(3) | 146     |

Simetri kodu: -x, -y+1, -z+1

Molekül, benzen halkaları arasındaki 5.13(10)°'lik açıyla yaklaşık düzlemseldir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 7.6' da verilmiştir.

**Tablo 7.6.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub> Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

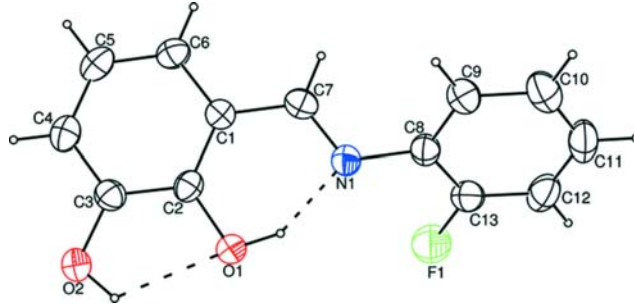
| Bağ Uzunlukları  |          |
|------------------|----------|
| C1-C7            | 1.427(4) |
| C2-O1            | 1.324(3) |
| C7-N1            | 1.293(3) |
| C8-N1            | 1.415(3) |
| Bağ Açıları      |          |
| C2-C1-C7         | 121.1(2) |
| O1-C2-C1         | 122.7(2) |
| N1-C7-C1         | 122.2(2) |
| C7-N1-C8         | 123.4(2) |
| C2-O1-H1         | 109.5    |
| Torsiyon Açıları |          |
| C2-C1-C7-N1      | 1.5(4)   |
| C1-C7-N1-C8      | 178.4(2) |

#### 7.4. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristali

C2-O1 ve C7=N1 bağ uzunlukları, yapının enol-imine formda olduğu göstermektedir. Bu uzunluklar, sırasıyla 1.3545(19) Å ve 1.285(2) Å'dur. Bu bağ uzunlukları 4-(2-hidroksifeniliminometilen)fenol [1.350(2) Å ve 1.285 (2) Å; Ersanlı, 2004] yapısındaki bağ uzunlukları ile uyumludur. Molekül düzlemden sapmaktadır. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı, 52.12(6)°'dir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 7.7' de verilmiştir.

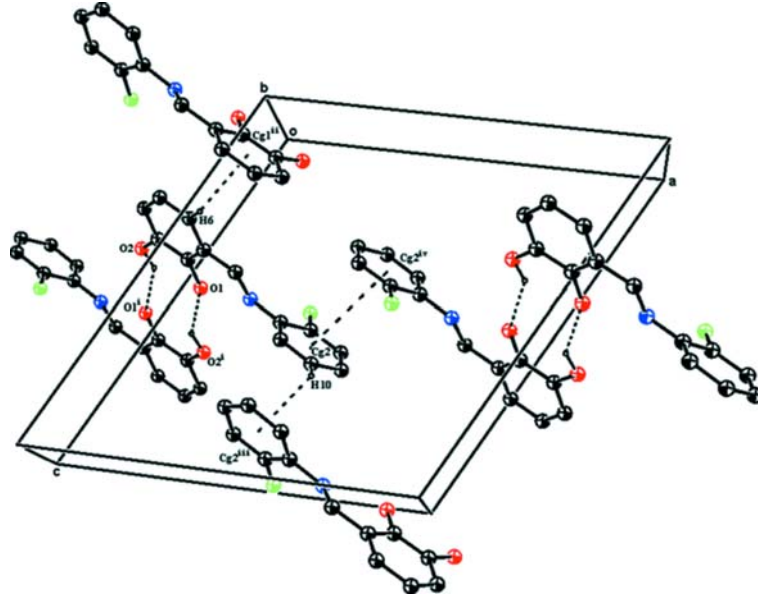
**Tablo 7.7.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub> Kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

| Bağ Uzunlukları  |             |
|------------------|-------------|
| C1-C7            | 1.447(2)    |
| C2-O1            | 1.3545(19)  |
| C7-N1            | 1.285(2)    |
| C8-N1            | 1.412(2)    |
| Bağ Açıları      |             |
| C2-C1-C7         | 120.57(15)  |
| O1-C2-C1         | 122.60(14)  |
| N1-C7-C1         | 120.72(16)  |
| C7-N1-C8         | 120.70(15)  |
| C2-O1-H1         | 105.9(14)   |
| Torsiyon Açıları |             |
| C2-C1-C7-N1      | 4.6(2)      |
| C1-C7-N1-C8      | -177.58(16) |



**Şekil 7.8.**  $C_{13}H_{10}FNO_2$  Molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Yapıda O-H...O ve O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu hidrojen bağları S(5) ve S(6) halka motiflerini oluşturmaktadır (Şekil 7.8). Moleküller, O-H...O moleküller arası hidrojen bağları ile birbirine bağlanmıştır. Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmaktadır. O-H...O moleküller arası hidrojen bağları  $R_2^2(10)$  dimerlerini oluşturmaktadır. C8-C13 halkaları arasında meydana gelen  $\pi$ ... $\pi$  etkileşiminde  $\pi$  merkezleri arasındaki uzaklık 3.7590(12)Å iken düzlemler arası uzaklık, 3.467Å'dur. Şekil 7.8'de görülen moleküller arası etkileşimlerin detayları Tablo 7.8'de verildi.



**Şekil 7.9.**  $C_{13}H_{10}FNO_2$  Molekülünün birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

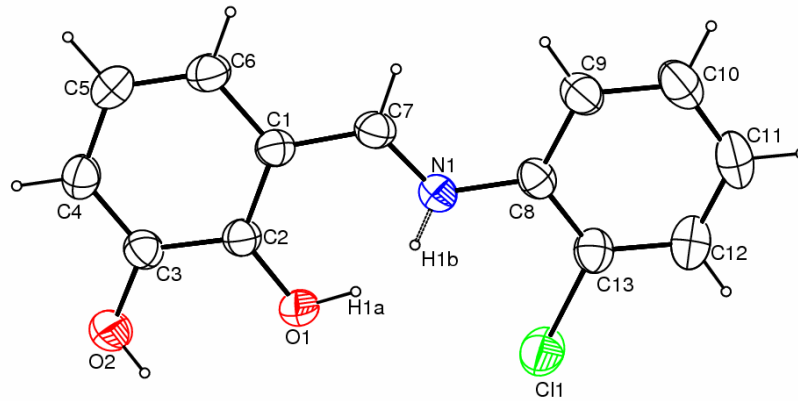
**Tablo 7.8.** Moleküller arası etkileşimlerin geometrisi (Å, °)

| D-H...A                      | D-H     | H...A     | D...A      | D-H...A   |
|------------------------------|---------|-----------|------------|-----------|
| O2-H2...O1 <sup>i</sup>      | 0.90(2) | 2.11(2)   | 2.8474(18) | 138.8(17) |
| O2-H2...O1                   | 0.90(2) | 2.209(19) | 2.7237(17) | 116.0(16) |
| O1-H1...N1                   | 0.91(2) | 1.74(2)   | 2.5637(18) | 150.1(19) |
| C6-H6...Cg1 <sup>ii</sup>    | 0.93    | 2.77      | 3.519(2)   | 138       |
| C10-H10...Cg2 <sup>iii</sup> | 0.93    | 2.92      | 3.615(2)   | 133       |

Simetri kodları: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$   
Cg1: C1-C6; Cg2: C8-C13

### 7.5. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> Kristali

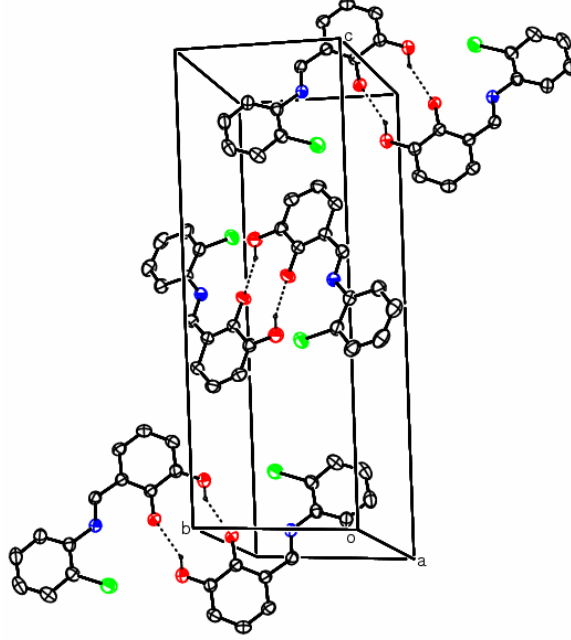
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> kristalinin moleküler yapısı Şekil 7.9’da gösterildiği gibidir. Schiff bazlarının iki tautomerik formda bulunduğu Bölüm 5.1’de anlatıldı. (V) yapısında C7=N1 bağ uzunluğu 1.293(2) Å’la çift bağ uzunluğuna, C2-O1 bağ uzunluğu 1.3171(19) Å ile tek bağ uzunluğuna yakın değerler gösterdi. Bu bağ uzunlukları değerlendirildiğinde yapının enol-imin formda olduğu söylenebilir. Fakat hidrojeni O1’e bağladığımızda O-H uzunluğu 1.21(5) Å olup, beklenen değerden çok yüksek olduğu tespit edildi. Bu uzunluk değeri yüksek olduğu için yapının zwitteriyonik olabileceği düşünüldü ve bu sefer hidrojen atomu N1’e bağlandı. N-H uzunluğunun da beklenen değerden uzun olduğu gözlemlendi [1.24(4) Å]. Bu durumda hidrojen atomu, O1 atomuna yakın (0.169, 0.780, 0.514) ve N1 atomuna yakın (0.246, 0.901, 0.525) koordinatlarına yerleştirildi ve yer işgal etme faktörleri serbest olarak arıtıldı. Bu durumda H1A [0.79(9)] ve H1B [0.36(6)] atomlarının yer işgal etme faktörlerinin toplamının birden yüksek olduğu görüldü. Toplam yer işgal etme faktörünü bire eşitlemek için SUMP komutu kullanıldı. Arıtım sonunda H1A ve H1B atomlarının yer işgal etme faktörlerinin, sırasıyla 0.56, 0.44 olduğu tespit edildi. O1-H1A ve N1-H1B uzunlukları sırasıyla, 0.87(6)Å ve 0.83(7)Å’dur. Bu durumda yapının %56 enol-imin %44 zwitteriyonik formda olduğu söylenebilir.



Şekil 7.10. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı çizilmiş bir diyagramı

Yapıda Schiff bazlar için karakteristik olan N-H...O ve O-H...N molekül içi hidrojen bağları vardır. Bunların yanı sıra molekül içi O-H...O hidrojen bağı da gözlemlendi. Molekül içi bağlar S(5) ve S(6) halka motiflerini oluştururken moleküller

arası O-H...O hidrojen bağları  $R_2^2(10)$  dimerlerini oluşturmaktadır (Şekil 7.10). Hidrojen bağlarına ait detaylar Tablo 7.9’da verilmiştir.



**Şekil 7.11.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> molekülünün birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

**Tablo 7.9.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

| D-H...A                 | D-H     | H...A   | D...A      | D-H...A |
|-------------------------|---------|---------|------------|---------|
| O2-H2...O1 <sup>1</sup> | 0.80(3) | 2.06(3) | 2.7780(19) | 149(3)  |
| O2-H2...O1              | 0.80(3) | 2.40(3) | 2.7501(18) | 107(2)  |
| O1-H1A...N1             | 0.87(6) | 1.83(6) | 2.5940(17) | 146(5)  |
| N1-H1B...O1             | 0.83(7) | 1.89(7) | 2.5940(17) | 142(5)  |

Simetri kodu: -x, -y+1, -z+1

Molekülde iki benzen halkası arasındaki dihedral açı 4.35(6)°'dir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Tablo 7.10’da verilmiştir.

**Tablo 7.10.** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>CINO<sub>2</sub> kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

| Bağ Uzunlukları  |            |
|------------------|------------|
| C1-C7            | 1.421(2)   |
| C2-O1            | 1.3171(19) |
| C7-N1            | 1.293(2)   |
| C8-N1            | 1.407(2)   |
| O1-H1A           | 0.87(6)    |
| N1-H1B           | 0.83(7)    |
| Bağ Açıları      |            |
| C2-C1-C7         | 120.78(13) |
| O1-C2-C1         | 122.33(14) |
| C2-O1-H1A        | 108(3)     |
| N1-C7-C1         | 122.47(14) |
| C7-N1-C8         | 124.70(14) |
| C7-N1-H1B        | 114(4)     |
| C8-N1-H1B        | 121(4)     |
| Torsiyon Açıları |            |
| C2-C1-C7-N1      | 0.9(2)     |
| C1-C7-N1-C8      | 179.07(13) |

## 8. SONUÇ

Bu çalışmada monoklinik C2/c uzay grubunda olan Zwitteriyonik (E)-2-hidroksi-6-[(o-tolilimino)-metil]fenolat 0.07-hidrathydrate ( $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ ), triklinik  $P\bar{1}$  uzay grubunda olan (E)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol ( $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ), monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubunda olan (E)-3-[(2-Bromofenil)iminometil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}BrNO_2$ ), monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubunda olan (E)-3-[(2-Florofenilimino)metil]-benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}FNO_2$ ) ve yine monoklinik  $P2_1/c$  uzay grubunda olan (E)-3-[(2-klorofenilimino)metil]benzen-1,2-diol ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ) kristallerinin yapıları çözülmüştür. Bu yapıların hepsi Schiff bazı türevleridir.

Kristallere ait bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, anizotropik ve izotropik yer değiştirme parametreleri tez ile sunulan cd de verilmektedir.

( $C_{14}H_{13}NO_2 \cdot 0.07H_2O$ ), (I) molekülünde C=N ve C-O bağ uzunlukları incelendiği zaman yapının enol-imin forma işaret etmektedir fakat hidrojenin N üzerine çökmesi azotun 4 bağ, oksijenin de 1 bağ yapmasına neden olmaktadır. Bu ancak iyonik formda mümkündür ve yapının zwitteriyonik formda olduğunu gösterir. Yapı için seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 7.2’de verildi. Molekülün iki aromatik halkası arasındaki dihedral açı  $29.23(4)^\circ$ ’dir. yapıda Schiff bazlar için karakteristik olan N-H...O molekül içi hidrojen bağı ve paketlenmeye yardımcı olan O-H...O moleküller arası hidrojen bağları vardır. Tablo 7.1’de hidrojen bağları ile ilgili bilgiler verilmiştir. Molekülle ilgili şekiller Şekil 6.1, Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de verildi. Yapıda kristalografik ikili dönü ekseninde yer işgal etme faktörü 0.07 olan çözücü su molekülü bulunmaktadır.

( $C_{14}H_{10}NO_2F_3$ ), (II) molekülünün asimetrik biriminde iki bağımsız molekül bulunmaktadır. Her iki molekülde de bağ uzunlukları ve bağ açıları uyum göstermektedir. Her iki molekülde de C=N ve C-O bağ uzunlukları yapının enol-imin formda olduğunu göstermektedir. Yapıda O-H...N molekül içi hidrojen bağının yanı sıra O-H...O moleküller arası hidrojen bağlarına da rastlandı. Hidrojen bağlarıyla ilgili detaylar Tablo 7.3’de verildi. Her iki bağımsız molekülde benzen halkaları arasındaki

dihedral açılar sırasıyla, 38.97(9)° ve 37.68(9)°'dir. seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 7.4'de verildi.

(II) kristalinin datası toplanırken yapının ikizlendiği fark edildi. Çakışan datalar elimine edildi. Bu nedenle yapı çözümü ve arıtımında datanın %91'i kullanıldı.

(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO<sub>2</sub>), (III) molekülü enol-imin tautomerik formdadır. Molekül C=N çift bağına göre E izomer olarak kristallenmiştir. Yapıda enol-imin yapılar için karakteristik olan O-H...N molekül içi hidrojen bağı ve paketlenmeye yardımcı olan O-H...O moleküller arası hidrojen bağları vardır. Hidrojen bağlarıyla ilgili detaylar Tablo 7.5'de verildi. Molekül aromatik halkalar arasındaki 5.13(10)°'lik dihedral açıyla neredeyse düzlemseldir. Yapı için seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 7.6'da verildi.

(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FNO<sub>2</sub>), (IV) molekülünde C=N ve C-O bağ uzunlukları yapının enol-imin formda kristallendiğini gösterir. Molekülün iki benzen halkası arasındaki açı 52.12(6)°'dir. yapı için seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 7.7'de verildi. Yapıda O-H...N ve O-H...O molekül içi hidrojen bağları S(5) ve S(6) halka motiflerini meydana getirmektedir. Yapıda moleküller arası O-H...O hidrojen bağlarının yanın sıra C-H...π ve π...π etkileşimleri de vardır. Hidrojen bağları ve C-H...π etkileşimleriyle ilgili detaylar Tablo 7.8'de verildi. C8-C13 halkaları arasında meydana gelen π...π etkileşiminde π merkezleri arasındaki uzaklık 3.7590(12)Å iken düzlemler arası uzaklık, 3.467Å'dur. Moleküller arası etkileşimler Şekil 7.8'de görülebilir.

(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub>), (V) molekülünün bağ uzunlukları enol-imin formu desteklemektedir fakat hidrojenin %56 oranında oksijene %44 oranında da azota bağlı olması yapının enol-imin formla zwitteriyonik form arasında değiştiğini gösterir. Bu durumda yapının %56 enol-imin, %44 oranında zwitteriyonik formda olduğu söylenebilir. Hidrojen atomlarının toplam yer işgal etme faktörlerini bire eşitlemek için SUMP komutu kullanıldı. Yapıda N-H...Cl, O-H...O molekül içi ve O-H...O moleküller arası hidrojen bağları vardır. Hidrojen bağlarına ait detaylar Tablo 7.9'da görülebilir. Molekülde iki aromatik halka arasındaki dihedral açı, 4.35(6)°'dir. önemli bağ uzunlukları ve açılar Tablo 7.10'da verildi.

# KAYNAKLAR

- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L.** (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555–1573.
- Buerger, M. J.** (1960). *Crystal Structure Analysis*, John Willey & Sons, Inc. New York, London.
- Calligaris, M., Nardin, G. M. J. & Randaccio, C.** (1972). *Coord. Chem.* 7, 385-389.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. & Flavian, J.** (1964). *J. Chem. Soc.* Pp. 2041-2051.
- Ersanlı, C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Erdönmez, A.** (2004). *Acta Cryst.* E60, o389–391.
- Farrugia, L. J.** (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- Farrugia, L. J.** (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- Giacovazzo, G., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M.,** (1992). *Fundamentals of Crystallography*, IUCr. Oxford University Press, New York.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M. & Mavridis, I. M.** (1987). *Tetrahedron*, 43, 1345-1360.
- Harker, D. & Kasper, J. S.** (1948). *Phases of Fourier Coefficient Directly From Crystal Diffraction Data.* *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Huang, L. & Chen, D.-B.** (2005). *Acta Cryst.* E61, o4169–o4170.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A.** (1978). *Acta Cryst.* B34, 3709-3715.
- Odabaşoğlulu, M., Albayrak, Ç. & Büyükgüngör, O.** (2005). *Acta Cryst.* E61, o425-o426.
- Sayre, D.** (1952). *The squaring method: a new method for phase determination.* *Acta Cryst.*, 5, 60-65.
- Sheldrick, G. M.** (1997), *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie.** (2002). *X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04)*. Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Şahin, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O.** (2005). *Acta Cryst.* E61, o1288–o1290.
- Stout, G. H. & Jensen, L. H.** (1989). *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons.

- Yüce, S., Albayrak, Ç ., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O.** (2006). Acta Cryst. C62, o389–o393.
- Waller, I.** (1927). Ann Phys. 83, 153-183.
- Williams, D. R.** (1972). Chem. Rev. 72, 203-213.
- Woolfson, M. M.** (1987). Direct Methods, Acta Cryst. A43, 593-612.
- Xu, X. -X., You, X. -Z., Sun, Z. -F., Wang, X. & Liu, H. -X.** (1994). Acta Cryst. C50, 1169-1171.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1981 yılında Ordu ilinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ordu ilinde tamamladı. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2003 yılında lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde tezsiz yüksek lisans programına başladı. Tezsiz yüksek lisans programını 2005 yılında tamamladıktan sonra yine aynı yıl aynı enstitüde yüksek lisans programına başladı. Halen aynı enstitünün kayıtlı öğrencisidir.