

**X-IŞINLARI KIRINIMI İLE  $C_{23}H_{13}N_2O$ ,  
 $C_{21}H_{14}N_2O$ ,  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  VE  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$   
ORGANİK MOLEKÜLLERİNİN YAPI  
ANALİZLERİ**

**HANDE PETEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

155056

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

X-IŞINLARI KIRINIMI İLE

$C_{23}H_{13}N_2O$ ,  $C_{21}H_{14}N_2O$ ,  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  VE  
 $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  ORGANİK MOLEKÜLLERİNİN  
YAPI ANALİZLERİ

HANDE PETEK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN  
PROF. DR. İSMET ŞENEL

SAMSUN-2004

SAMSUN - 2004

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

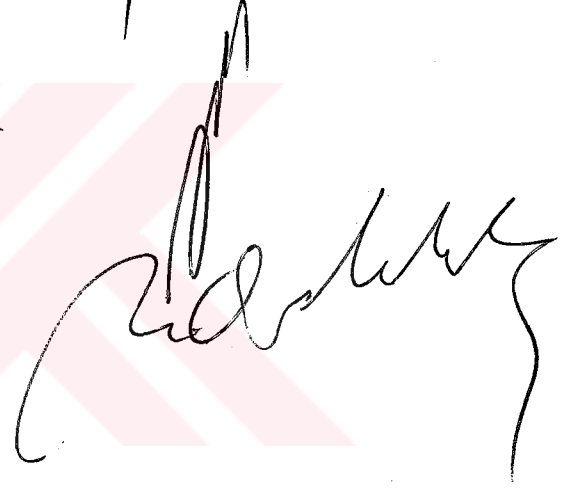
Bu çalışma jürimiz tarafından 07 /09 / 2004 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İsmet ŞENEL



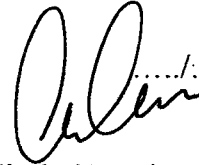
Üye : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU



ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



...../...../2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, [4-(Antrasen-9-ilmetoksi)ftalonitril] ( $C_{23}H_{13}N_2O$ ), (4-Difenilmetoksi ftalonitril) ( $C_{21}H_{14}N_2O$ ), [4, 4'-(4,4'-Tiyodifenoksi)diftalonitril] ( $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ ), [4-(2,4-Diklorobenzilamino)-3-fenil-5-p-tolil-4H-1,2,4-triazol] ( $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ ) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Yapılar, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır.

$C_{23}H_{13}N_2O$  molekülünde benzen halkası iki siyano grubu taşır. Siyanobenzen C1-C8 ve metilantrasen C9-C23 kısımları arasındaki dihedral açı  $66.34(4)^\circ$  dir. Monoklinik P  $2_1/n$  uzay grubuna ait  $C_{23}H_{13}N_2O$  kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=6.1396(4) \text{ \AA}$ ,  $b=13.6929(12) \text{ \AA}$ ,  $c=20.4225(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=97.510(5)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1702.2(2) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1.301 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.081 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}=692$ ,  $R=0.052$ ,  $wR=0.147$ ,  $S=0.96$ 'dir.

$C_{21}H_{14}N_2O$  molekülü üç aromatik halka içerir. Bunlardan bir tanesi iki siyano grubu taşımaktadır. Kristal yapı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ile kararlı haldedir. Monoklinik P  $2_1/n$  uzay grubuna ait  $C_{21}H_{14}N_2O$  kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=8.9005(13) \text{ \AA}$ ,  $b=15.1033(19) \text{ \AA}$ ,  $c=12.1253(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=92.632(11)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1628.2(4) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1.266 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.079 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}=648$ ,  $R=0.043$ ,  $wR=0.095$ ,  $S=0.83$ 'dür.

$C_{28}H_{14}N_4O_2S$  molekülü dört aromatik halka içerir, halkalardan iki tanesi ikişer siyano grubu taşır. Siyano gruplarındaki  $N \equiv C$  bağ uzunlukları üçlü bağ karakteri için yeterince kısadır. Kristal yapı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ile kararlı haldedir. Triklirik P -1 uzay grubuna ait  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=7.1028(7) \text{ \AA}$ ,  $b=9.5705(10) \text{ \AA}$ ,  $c=17.7700(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=78.002(2)^\circ$ ,  $\beta=82.925(8)^\circ$ ,  $\gamma=78.016(8)^\circ$ ,  $V=1151.8(2) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z=2$ ,  $D_x=1.357 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.175 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}=484$ ,  $R=0.034$ ,  $wR=0.068$ ,  $S=0.78$ 'dir.

$C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  molekülü 1,2,4-triazol türevi özelliği göstermektedir. 1,2,4 triazol halkası yaklaşık olarak düzlemseldir. Kristal yapı N-H...N tipi bir moleküller arası hidrojen bağı ve  $\pi$ - $\pi$  istif etkileşimleri ile kararlı haldedir. Triklirik P -1 uzay grubuna ait  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  kristalinin birim hücre parametreleri ve arıtım sonunda ulaşılan bazı değerler:  $a=6.2604(12)\text{Å}$ ,  $b=11.952(3)\text{Å}$ ,  $c=14.775(3)\text{Å}$ ,  $\alpha=113.152(16)^\circ$ ,  $\beta=91.984(15)^\circ$ ,  $\gamma=95.864(17)^\circ$ ,  $V=1007.8(4)(\text{Å}^3)$ ,  $Z= 2$ ,  $D_x= 1.349\text{gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.337\text{mm}^{-1}$ ,  $F_{000}= 424$ ,  $R=0.074$ ,  $wR=0.133$ ,  $S=0.93$ 'dür.

**Anahtar Kelimeler:** ftalonitril, triazol, kristal yapı



## ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of [4-(Anthracen-9-ylmethoxy) phthalonitrile] ( $C_{23}H_{13}N_2O$ ), [4-Diphenylmethoxyphthalonitrile] ( $C_{21}H_{14}N_2O$ ), [4,4'-(4,4'-Thiodiphenoxy)diphthalonitrile] ( $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ ), [4-(2,4-Dichlorobenzylamino)-3-phenyl-5-p-tolyl-4H-1,2,4-triazole] ( $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ ) were elucidated by single crystal X-ray diffraction method. The structures have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).

Benzene ring has two cyano groups in molecule of  $C_{23}H_{13}N_2O$ . The dihedral angle between the dicyanobenzene C1–C8 and the methylantracene C9–C23 fragments is  $66.34(4)^\circ$ . Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of  $C_{23}H_{13}N_2O$  adopted monoclinic  $P 2_1/n$  space group are given as follows:  $a=6.1396(4) \text{ \AA}$ ,  $b=13.6929(12) \text{ \AA}$ ,  $c=20.4225(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=97.510(5)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1702.2(2) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=1.301 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.081 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}= 692$ ,  $R=0.052$ ,  $wR=0.147$ ,  $S=0.96$ .

The molecule  $C_{21}H_{14}N_2O$  contains three aromatic rings. One of these has two cyano groups. The crystal structure is stabilized by  $\pi$ - $\pi$  interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of  $C_{21}H_{14}N_2O$  adopted monoclinic  $P 2_1/n$  space group are given as follows:  $a=8.9005(13) \text{ \AA}$ ,  $b=15.1033(19) \text{ \AA}$ ,  $c=12.1253(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=92.632(11)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1628.2(4) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z=4$ ,  $D_x= 1.266 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.079 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}= 648$ ,  $R=0.043$ ,  $wR=0.095$ ,  $S=0.83$ .

The molecule  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  contains four aromatic rings. Two of these rings have two cyano groups.  $N\equiv C$  bond distances in cyano groups are short enough to indicate their triple-bond character. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  adopted triclinic  $P -1$  space group are given as follows:  $a=7.1028(7) \text{ \AA}$ ,  $b=9.5705(10) \text{ \AA}$ ,  $c=17.7700(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=78.002(2)^\circ$ ,  $\beta=82.925(8)^\circ$ ,  $\gamma=78.016(8)^\circ$ ,  $V=1151.8(2) (\text{ \AA}^3)$ ,  $Z= 2$ ,  $D_x= 1.357 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.175 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F_{000}= 484$ ,  $R=0.034$ ,  $wR=0.068$ ,  $S=0.78$ .

The molecule  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  display the characteristic features of 1,2,4-triazole derivatives. The 1,2,4-triazole ring is approximately planar. The crystal structure is stabilized by N-H...N type intermolecular hydrogen bond and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Parameters related to unit cell and crystallographic refinement process of crystal structure of  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  adopted triclinic P -1 space group are given as follows:  $a=6.2604(12)\text{\AA}$ ,  $b=11.952(3)\text{\AA}$ ,  $c=14.775(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha=113.152(16)^\circ$ ,  $\beta=91.984(15)^\circ$ ,  $\gamma=95.864(17)^\circ$ ,  $V=1007.8(4)(\text{\AA}^3)$ ,  $Z=2$ ,  $D_x=1.349\text{gcm}^{-3}$ ,  $\mu=0.337\text{mm}^{-1}$ ,  $F_{000}= 424$ ,  $R=0.074$ ,  $wR=0.133$ ,  $S=0.93$ .

**Key Words:** phthalonitrile, triazole, crystal structure.



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca gösterdiği destek ve hoşgörü için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmet ŞENEL'e, yüksek lisans öğrenimim süresince sağladığı olanaklar ve bizlerle kristalografi bilgisini paylaştığı için Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e, yardımlarından dolayı Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Şamil IŞIK'a, bu çalışmada incelenen kristalleri sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR'a ve Dr. Nesuhi AKDEMİR'e içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca tez yazım sürecinde benden yardımlarını ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Arş. Gör. Nazan OCAK, Arş Gör. Başak KOŞAR ve Arş. Gör. Hasan KARABIYIK'a çok teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>TEŞEKKÜR</b>	v
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vi
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	x
<b>GİRİŞ</b>	1
<b>1. KRİSTAL YAPI</b>	3
1.1. Temel Örgüler ve Birim Hücre	3
1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	4
1.3. Nokta Grupları	5
1.3.1. Özdeşlik Simetri Elemanı	5
1.3.2. Dönme Simetri Elemanı	6
1.3.3. Yansıma Simetri Elemanı	6
1.3.4. Terslenme Simetri Elemanı	6
1.4. Uzay Grupları	6
1.5. Bravais Örgüleri	7
<b>2. BRAGG YANSIMA ŞİDDETİ VE BU ŞİDDETİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER</b>	8
2.1. X-Işınları	8
2.2. Bragg Yansıması	10
2.3. Kristal Yapı Faktörü	11
2.4. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	13
2.4.1. Skala Faktörü	14
2.4.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi	14
2.4.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi	15
2.4.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi	15
2.4.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi	18
2.5. STOE IPDS II Difraktometresi	19
2.5.1. STOE IPDS II Difraktometresinin Bazı Parçaları	20

2.5.1.1. Görüntüleme Tabakası (IP)	20
2.5.1.2. Kolimatör	22
2.5.1.3. Gonyometre	22
<b>3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ</b>	<b>24</b>
3.1. Faz Sorunu	24
3.2. Patterson Yöntemi	25
3.3. Direkt Yöntemler	26
3.4. Normalize Yapı Faktörleri ve Şiddet İstatistikleri	27
3.5. Sayre Denklemi	31
<b>4. KRİSTAL YAPI ARITIMI VE YÖNTEMLERİ</b>	<b>36</b>
4.1. Fark Fourier Yöntemi	36
4.2. En Küçük Kareler Yöntemi	37
4.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	38
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>40</b>
5.1. $C_{23}H_{13}N_2O$ Kristali	40
5.1.1. $C_{23}H_{13}N_2O$ Kristalinin Elde Edilişi	40
5.1.2. $C_{23}H_{13}N_2O$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	41
5.2. $C_{21}H_{14}N_2O$ Kristali	48
5.2.1. $C_{21}H_{14}N_2O$ Kristalinin Elde Edilişi	48
5.2.2. $C_{21}H_{14}N_2O$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	48
5.3. $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ Kristali	55
5.3.1. $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ Kristalinin Elde Edilişi	55
5.3.2. $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	55
5.4. $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ Kristali	63
5.4.1. $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ Kristalinin Elde Edilişi	63
5.4.2. $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	64
<b>6. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>73</b>

## TABLOLAR DİZİNİ

<b>Tablo</b>		<b>Sayfa</b>
Tablo 1.1.	Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri	7
Tablo 2.1.	Görüntüleme tabakasının özellikleri	22
Tablo 3.1.	Normalize yapı faktörlerinin bazı istatistik özellikleri	31
Tablo 3.2.	Birim hücrede içerdikleri atom sayısı ve çeşitli normalize yapı faktörü genliklerine göre faz işaretlerinin olasılıkları	34
Tablo 5.1.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O kristali için X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	42
Tablo 5.2.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	43
Tablo 5.3.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	44
Tablo 5.4.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).	46
Tablo 5.5.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O kristali için X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	49
Tablo 5.6.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	51
Tablo 5.7.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	52
Tablo 5.8.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	53
Tablo 5.9.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S kristali için X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	56
Tablo 5.10.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	57
Tablo 5.11.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å <sup>2</sup> )	59
Tablo 5.12.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	61
Tablo 5.13.	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> kristali için X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri	65

Tablo.5.14.	$C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $\text{\AA}^2$ )	66
Tablo 5.15.	$C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri ( $\text{\AA}^2$ )	68
Tablo 5.16.	$C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ kristaline ait seçilen bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ) ve bağ açıları ( $^\circ$ )	69
Tablo 5.17.	$C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ kristalinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntılar ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	69



**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<b>Şekil</b>		<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1.	Birim Hücre	3
Şekil 1.2.	(3 2 6) düzlemi	5
Şekil 2.1.	35 kV da Molibden spektrumu	9
Şekil 2.2.	Bragg Yansıması	11
Şekil 2.3.	Wilson grafiği	18
Şekil 2.4.	STOE IPDS II'nin dıştan görünümü	20
Şekil 2.5.	Optik uyarımlı ışıldama mekanizması	21
Şekil 2.6.	İki eksenli Gonyometre sisteminin geometrisi	23
Şekil 5.1.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün kimyasal çizimi	40
Şekil 5.2.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün ORTEP3 çizimi	47
Şekil 5.3.	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün PLUTON paket çizimi	47
Şekil 5.4.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün kimyasal çizimi	48
Şekil 5.5.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün ORTEP3 çizimi	54
Şekil 5.6.	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O molekülünün ORTEP3 paket çizimi	54
Şekil 5.7.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S molekülünün kimyasal çizimi	55
Şekil 5.8.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S molekülünün ORTEP3 çizimi	62
Şekil 5.9.	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S molekülünün PLUTON paket çizimi	62
Şekil 5.10.	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> molekülünün kimyasal çizimi	63
Şekil 5.11.	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> molekülünün ORTEP3 çizimi	70
Şekil 5.12.	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> molekülünün PLUTON paket çizimi	70

## GİRİŞ

Tez çalışmasına konu olan ilk üç bileşik, ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilen bileşiklerdir.

Ftalosiyaninler ilk defa 1907 yılında İngiltere’de tesadüfen elde edilmiş ve 1927 yılında yapısı aydınlatılmıştır. XX. Yüzyılın ilk mavi renkli boyar maddesidir. 1934 yılında boyar madde olarak endüstriyel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyaninler’den elde edilen boyar maddelerin diğerlerinden üstünlüğü daha yüksek UV korumasına sahip oluşudur (Leznoff & Lever,1996; Moser & Thomas, 1983).

Çevresel tetrasübstitüye ftalosiyaninler genel olarak monosübstitüye ftalonitrillerden elde edilir (McKeown, 1998). Yıllardır, ftalosiyaninler kimyasal sensörler, kataliz, fotodinamik terapi, yarı iletken malzemeler, sıvı kristaller ve doğrusal olmayan optik malzemeler (Leznoff & Lever, 1989-1996) gibi çeşitli araştırma alanlarında devam edegelen bir ilgi çekiciliğe sahiplerdir. Ftalosiyaninlerin yukarıda kısaca özetlenen önemleri gözönüne alınarak,  $C_{23}H_{13}N_2O$  [4-(Antrasen-9-ilmetoksi)ftalonitril] bileşiğinin, tek kristal X-ışını kırınım çalışması gerçekleştirilmiştir.

Ele alınan ikinci bileşik  $C_{21}H_{14}N_2O$  (4-Difenilmetoksiftalonitril) molekülüdür. 4-Difenilmetoksiftalonitril, 2,9,16,23- tetrahidroksiftalosiyaninlerin sentezinin başlangıç malzemelerinden biridir (Leznoff *et al.*, 1994). Ftalosiyaninlerin geleceğe yönelik umut vaat eden kullanım alanlarından birisi sedef hastalığı, kanser, retinal yırtılma (dysplasia), çeşitli bulaşıcı hastalıkların tedavisinde ve HIV-1 bulaşmasını önlemek gibi çok çeşitli tıbbi amaçlarla yeni bir tür iki kanallı tedavi stratejisi olan fotodinamik terapi için ışığaduyarlı malzeme (fotosensitizer) olarak kullanımındır (Leznoff & Lever, 1989-1996; Vzorov *et al.*, 2003).

Ftalosiyanin sentezinde kullanılabilen üçüncü bileşik  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  [4, 4’-(4, 4’-Tiyodifenoksi)diftalonitril], ftalosiyaninlerin polimerik ağ yapısı ve yüksek performanslı aromatik polimerlerin sentezinde başlangıç maddesidir (McKeown,1998; Takekoshi, 1987). Boya ve pigment şeklindeki geniş kullanım alanlarına ek olarak

ftalosiyeninler kataliz, optik kayıt, fotoiletken malzemeler, fotodinamik terapi ve kimyasal sensör olarak da büyük oranda kullanılmaktadırlar (Leznoff & Lever, 1989-1996). Polimerik ftalosiyeninler endüstriyel ileri teknoloji malzemeleri ve boya olarak kullanılmak üzere tasarlanmışlardır. Ftalosiyeninler yüksek ısıl kararlılıkları (termostabilite) nedeniyle de (Leznoff & Lever, 1989-1996) özel bir ilgi çekiciliğe sahiptirler.

Son olarak ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılmayan,  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  [4-(2,4-Diklorobenzilamino)-3-fenil-5-p-tolil-4H-1,2,4-triazol] bileşiğinin kristal ve moleküler yapısı aydınlatılmaya çalışıldı. 1,2,4 triazol ve onun türevleri pek çok heterosiklik halkanın sentezi için başlangıç malzemesini teşkil etmektedir (Desenko, 1995). Sahip olduğu kimyasal önemin dışında 1,2,4 triazol çekirdeği ağrı kesici, anti-astimik, diüretik ve mantar önleyici, bakteri yokedici (Bennur & Ligajinni, 1976) etkinlikler gibi çeşitli tıbbi özellikler taşımaktadır (Mohamed *et al.*, 1993).

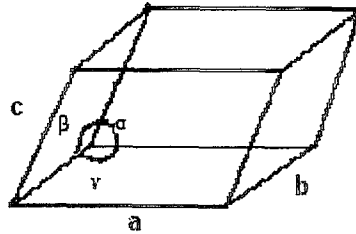
Bu tezde ele alınan tüm kristal yapılar tek kristal X-ışını yöntemiyle incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu tezin deneysel kısmında (Bkz. 5. Bölüm) belirtilen sentez aşamalarının sonunda elde edilen kristaller arasından en uygun olanları veri toplama sürecine dahil edildi. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Yapı çözümü sırasında WinGX paketi içindeki SHELXS-97 yazılımı kullanılmıştır. Çözülen yapıların arıtımı sırasında ise SHELXL-97 yazılımından yararlanılmıştır. Bulunan sonuçları görsel hale getirmekte ORTEP-III ve PLATON yazılımları kullanılmıştır.

## 1. KRİSTAL YAPI

### 1.1. Temel Örgüler ve Birim Hücre

İdeal olarak kendisini üç boyutta periyodik olarak tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine kristal denir. Bu atom grubuna ise yapı birimi yada baz denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez yineleyemez. Sınırlı sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerden dolayı kristalin büyümesi durur. Çok küçük deformasyonlar göz önüne alınmazsa bu tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale tek kristal denir. Bütün bir tek kristal içinde bazların diziliş düzeni yani iç simetri bozulmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılımı ile oluşan katıya ise poli kristal denir.

Kristal, bazların  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleri yardımıyla büyük sayılarda tekrarlanması ile oluşur. Bir noktadan başlayan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleri bir paralelyüz oluşturur. Bu paralelyüze birim hücre denir. Bir birim hücrenin kenar uzunlukları  $a, b, c$  ve aralarındaki açılar  $\alpha, \beta, \gamma$  ile gösterilir. Kristali gerçekte var olan bazlarından soyutlarsak, bazların üzerinde bulunduğu noktalar kümesi kristal örgü olarak tanımlanır.



Şekil 1.1. Birim hücre

Eğer herhangi bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1.1)$$

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

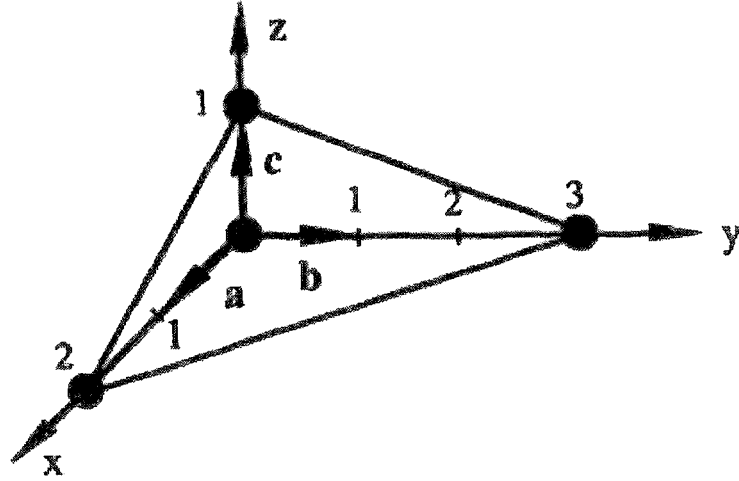
Kristal örgü dışında bir kristale eşlik eden diğer bir örgü ise ters örgüdür. Bir kristaldeki düzlem takımları göz önüne alındığında iki boyutlu düzlemler yerine bunların tek boyutlu normallerini düşünmek daha kolaydır. Ters örgüde normal doğrultuları ile birlikte düzlemler arası  $d_{hkl}$  uzaklıklarını da belirlemek gerekir. Bir  $(hkl)$  düzleminin normali üzerinde  $d_{hkl}$ 'nin tersi ile orantılı uzunlukta bir nokta elde edilirse bu nokta düz örgüdeki  $(hkl)$  düzleminin ters örgüdeki temsilcisi olur yani her yansıma düzlemi bir ters örgü noktası olarak belirtilir.

## 1.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keserler. Sonsuzluklarla işlem yapılamaması nedeniyle, düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzunlukların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller İndisleri tanımlanır.

Miller İndisleri üç adımda bulunur;

- 1) Düzlemin eksenleri kestiği koordinatlar saptanır.
- 2) Bunların tersleri alınır.
- 3) Bu üç kesrin paydalarının en küçük ortak katı ile hepsi çarpılır.



Şekil 1.2. (3 2 6) düzlemi

Şekildeki düzlemin Miller indislerini bulmak için bu işlemler tekrarlanırsa;

- 1) Düzlemin eksenleri kestiği noktalarda  $x = 2a$ ,  $y = b$ ,  $z = c$   
 $(x / a, y / b, z / c) = (2, 3, 1)$
- 2)  $(1 / 2, 1 / 3, 1 / 1)$
- 3)  $6 (1 / 2, 1 / 3, 1 / 1) = (3, 2, 6)$  veya  $(hkl) = (3\ 2\ 6)$  bulunur.

### 1.3. Nokta Grupları

İki şekil herhangi bir yolla birbiri üzerine çakışıyorsa bu şekillere simetriktir deriz. En az bir noktayı kendisi ile çakıştıran simetri işlemleri grubuna “nokta grubu” denir. Bazın simetrisi nokta grubu simetrisiyle ifade edilir. Özdeşlik, dönme, yansıma ve terslenme olmak üzere dört temel simetri nokta grubu simetrisini oluşturur. 32 tane kristalografik nokta grubu vardır.

#### 1.3.1. Özdeşlik Simetri Elemanı

Bir noktaya uygulandığında o noktanın durumunda hiçbir değişiklik yapmayan simetri elemanıdır.

### 1.3.2. Dönme Simetri Elemanı

Bir noktayı bir eksen etrafında  $\alpha$  açısı kadar döndürme işlemi yapan simetri elemanıdır.  $\alpha$  açısı  $n$  her zaman bir tamsayı olmak üzere  $n\alpha = 360^\circ$  bağıntısına uymak zorundadır. Ancak bu koşulla aynı nokta  $\alpha$  dönmesi  $n$  kere uygulanınca ilk konumuna gelir. Kristallerde beş çeşit dönme eksen bulunabilir. Bunlar  $n$ 'in 1, 2, 3, 4 ve 6 değerlerine karşılık gelir.

### 1.3.3. Yansıma Simetri Elemanı

Ayna yansıması yaptığında bir noktayı özdeş bir noktaya taşıyan simetri elemanıdır,  $m$  harfi ile gösterilir.

### 1.3.4. Terslenme Simetri Elemanı

Bir merkeze göre  $\vec{r}$  konumundaki bir noktayı,  $-\vec{r}$  konumundaki özdeş noktaya taşıyan simetri elemanıdır,  $i$  harfi ile gösterilir.

## 1.4. Uzay Grupları

Kristal uzayında bir atom yada molekülü simetri işlemleri ile eşlenik noktalara götüren simetri elemanlarının oluşturduğu gruba “uzay grubu” denir. Öteleme dışındaki simetri elemanlarının bileşimlerinin nokta gruplarını verdiğini biliyoruz. Bu durumda nokta grupları ile ötelemelerin bileşimleri uzay gruplarını verecektir. Nokta grupları ve öteleme işlemlerinin birleşimiyle elde edilemeyen uzay grupları da vardır. Böyle gruplar; vida eksenleri (dönme ve öteleme), kayma düzlemleri gibi simetri elemanlarını bulundurlar. Bütün bu işlemlerle toplam 230 farklı uzay grubu elde edilir.

### 1.5.Bravais Örgüleri

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

**Tablo 1.1.** Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

Sistem	Eksen uzunlukları ve açıları	Bravais örgüsü	Örgü sembolü
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim merkezli Yüz merkezli	P I F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim merkezli	P I
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit Cisim merkezli Taban merkezli Yüz merkezli	P I C F
Rombohedral (Trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hekzagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit Taban merkezli	P C
Triklirik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

## 2. BRAGG YANSIMA ŞİDDETİ VE BU ŞİDDETİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

### 2.1. X-Işınları

X-ışınları , ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngedeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalgaboylu elektromagnetik ışınlardır. X-ışınlarının dalgaboyu  $0.1\text{Å}-100\text{Å}$  aralığındadır ve elektromagnetik spektrumda  $\gamma$ -ışınları ile ultraviyole bölge arasında kalırlar.

X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem X-ışını tüpleridir. Bunlar, içinde bir tungsten tel katot ve kalın bir anodun bulunduğu havası boşaltılmış tüplerdir. Bu tüplerde elektronlar yüksek potansiyel altında hızlandırılır ve yüksek hızlarla anot hedefe çarparlar. Çarpışma sırasında elektronların hızı aniden düşer ve X-ışınları oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, yüzde biri kadarı da X-ışınlarına dönüşür.

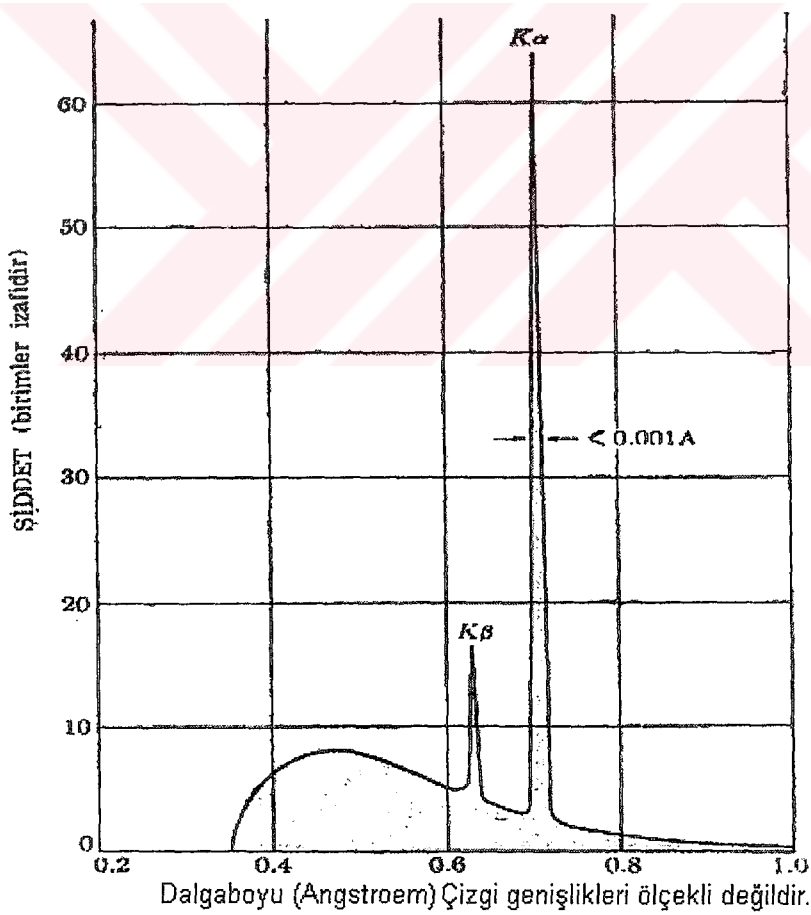
Eğer bir X-ışını tüpünde voltaj; kullanılan hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üstüne yükseltirse, belirli bazı dalgaboylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet çizgileri görülür. Buna karakteristik spektrum adı verilir.

Karakteristik spektrum; yeterli derecede kinetik enerjiye sahip elektronların, hedef atomun iç yörünge elektronlarını uyarılmasıyla oluşur. Hedef, elektronlarla bombardıman edildiğinde K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlatılır ve atomu uyarılmış hale getirir. Daha dıştaki elektronlardan biri hemen K kabuğundaki boşluğa düşer. Bu durumda enerji yayınlanır. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulmasıyla  $K_{\alpha}$ , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla  $K_{\beta}$  çizgisi oluşur. Karakteristik radyasyonu elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyaracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur.  $K_{\alpha}$  çizgisi  $K_{\beta}$  çizgisine göre daha şiddetlidir ve  $K_{\alpha}$ 'nın dalgaboyunun maksimum şiddetinin yarısındaki genişliği  $0.001 \text{ Å}$  dan daha azdır.

X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani  $K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler için bir filtre yada monokromatör kullanılır.

Örneğin Bakır hedefle birlikte, tüpten çıkan  $K_{\beta}$  radyasyonunu seyreltmek için Nikel filtre, Molibden hedef için Zirkonyum filtre kullanılır. Ama filtreler  $K_{\beta}$  radyasyonunu tamamen yok edemez, sadece çok büyük oranda seyreltirler.

Monokromatör'de ise bir tek kristal bulunur.  $K_{\beta}$  çizgisindeki radyasyonun hemen hemen hepsi monokromatör kristali tarafından absorbe edilir. Monokromatör kristallerinden bazıları Grafit ve Silisyum'dur.



Şekil 2.1. 35 kV da Molibden spektrumu

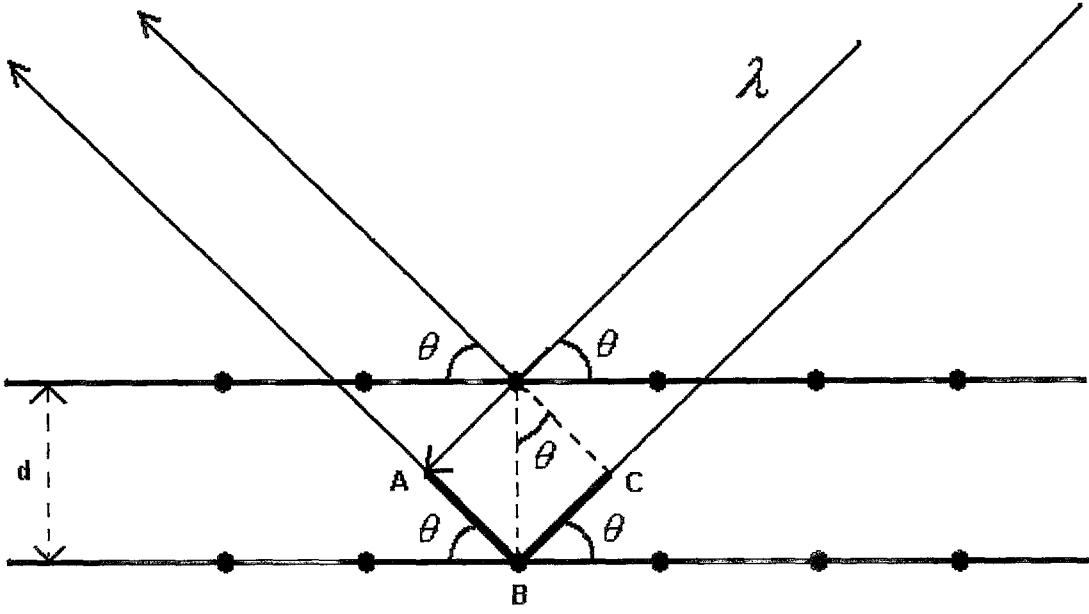
## 2.2. Bragg Yansıması

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedilmiştir. Bu keşifle birlikte maddenin yapısını belirlemek için yeni bir yöntem bulunmuş oldu.

Kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş olan atomlar, X-ışınları için birer saçıcı merkez olarak davranmaktadırlar. Atomlar arası mesafeyle aynı mertebede dalgaboyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılırlar. Kırınım olayı esas itibariyle iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntularından ileri gelir. Kırınıma uğramış bir demet, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan oluşan bir demet olarak tanımlanabilir. İki İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından kırınım için gerekli şartlar matematiksel olarak basit bir formda ifade edilmiştir. Bragg yasası;

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;  $\lambda$ , gelen ışının dalgaboyu,  $d$  ise düzlemler arası uzaklığı,  $\theta$  ise gönderilen demetin kristal yüzeyine gelme açısını göstermektedir. Gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve kırınım demeti daima aynı düzlemedirler ve kırınım demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daima  $2\theta$  dır. Bu açı kırınım açısı olarak bilinir ve deneysel olarak ölçülen açı  $\theta$  ' dan çok bu  $2\theta$  açısıdır (B.D. Cullity, 1966).



Şekil 2.2 Bragg Yansıması

### 2.3. Kristal Yapı Faktörü

Bir kristal üzerine gelen X-ışınları, kristaldeki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir. Atomik saçılma faktörü,  $f'$ 'nin değeri; atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır.

Bir atomdan saçılma, atomun elektronlarının dağılımına bağlı olduğu gibi, birim hücreden saçılma da atomların konumlarına yani birim hücre içindeki dağılımlarına bağlıdır. Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg yansıma koşulunu sağladığı doğrultuda kırınıma uğrattığı demetin şiddeti, birim hücre içindeki atomlardan saçılan dalgaların toplamının karesi ile orantılıdır (Omar, M.A. ,1975).

$$I \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

Birim hücreden saçılan dalgaların genlik ve fazları toplamı yapı faktörünü verir. Yapı faktörü kompleks bir niceliktir

ve,

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi_{hkl}} = |F(hkl)| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) \quad (2.3)$$

ile ifade edilebilir. Burada  $|F(hkl)|$ , tek bir elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın genliğini verir ve,

$$|F(hkl)| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir. Burada,  $A_{hkl}$  ve  $B_{hkl}$  sırasıyla  $F(hkl)$ ' nin gerçel ve sanal kısımları olup,

$$A_{hkl} = |F(hkl)| \cos \phi_{hkl} \quad (2.5)$$

$$B_{hkl} = |F(hkl)| \sin \phi_{hkl} \quad (2.6)$$

ile verilir,  $\phi_{hkl}$  ise toplam dalganın fazıdır.

N tane atomdan oluşmuş bir birim hücreyi göz önüne alırsak, yapı faktörü

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j) \quad (2.7)$$

ile verilir ve j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı

$$\delta_j = \lambda (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.8)$$

olur ve bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.9)$$

şeklinde verilir.  $|F(hkl)|$  ifadesi yeniden düzenlenerek,

$$|F(hkl)| = \left\{ \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Toplam dalganın fazı

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.11)$$

olur. Bu durumda yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir,  $hkl \rightarrow 000$ ' da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.13)$$

olmak üzere birim hücredeki elektron sayısına eşit olacaktır (Ladd & Palmer, 1985; Stout & Jensen, 1989).

#### 2.4. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetlerinde, kristal yapı çözümü için gerekli olan bilgiler dolaylı olarak bulunur. Bundan dolayı, yansıma şiddetinin içerdiği parametreler önem kazanır.

Bir  $hkl$  düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A |F(hkl)|^2 \quad (2.14)$$

ile ifade edilir. Burada;

K: Skala Faktörü

L: Lorentz Faktörü

P: Kutuplanma Faktörü

T: Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

A: Soğurma Faktörü

şeklindedir.

#### 2.4.1. Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen şiddet;  $I(\text{den})$ , hesaplanan şiddet;  $I(\text{hes})$  ve skala faktörü;  $K$  ile gösterilirse,

$$I(\text{den.}) = K I(\text{hes.}) \quad (2.15)$$

veya

$$|F(\text{den.})|^2 = K |F(\text{hes.})|^2 \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout & Jensen, 1989).

#### 2.4.2. Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde olması gerekir. Bir  $(hkl)$  düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı  $2\theta_{hkl}$  nin bir fonksiyonudur. Bunun nedeni, ters örgüdeki yansıma koşulunu sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresinin farklı

olmasıdır (Giocovazzo, 1995). Söz konusu bu düzeltme  $2\theta_{hkl}$  açısı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_{hkl})} \quad (2.17)$$

### 2.4.3. Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları tüpünden çıkan demet kutuplanmamış olduğu halde, kristalden yansıyan X-ışınları yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar ve bu durum şiddette bir azalmaya neden olur. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan X-ışınları şiddetinin elektrondan r-uzaklığında bir noktada değeri,

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (2.18)$$

ifadesiyle verilmiştir. Burada, I; kristalden yansıyan ışınların şiddeti,  $I_0$ ; kristale gelen ışınların şiddetidir.

$$\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (2.19)$$

ise kutuplanma faktörüdür. Kutuplanma faktörü, kullanılan kırınım yönteminden bağımsız olup sadece  $\theta_{hkl}$  yansıma açısına bağlıdır (B.D. Cullity, 1966).

### 2.4.4. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Kristali oluşturan atomlar sıcaklık nedeniyle ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Isısal titreşim hareketleri x, y, z koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşmektedir. Üç doğrultuda farklı miktarlarda titreşim hareketi olduğunda, atom elipsoid şeklinde gözlenir. Atom, titreşim genliği her doğrultuda aynı büyüklükte ise izotropik, farklı genliklerde olduğunda ise anizotropik olarak tanımlanır. Isısal hareket,

elektron bulutunun daha geniş bir hacme yayılmasına neden olur. Bundan dolayı da gerçek atomun saçılma gücü hızlı bir şekilde azalır. Saçılma gücünün değişimi,

$$e^{-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2} \quad (2.20)$$

ifadesiyle verilir. Burada B, atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması  $\overline{u^2}$  ile orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir ve,

$$B = 8 \pi^2 \overline{u^2} \quad (2.21)$$

ile verilir.

Böylece gerçek bir atom için saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2} \quad (2.22)$$

olur. Burada  $f_0$ , mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise deneyin yapıldığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir.

Lorentz-Kutuplanma (LP) düzeltmesi yapıldıktan sonra, gözlenen ortalama şiddet

$$\bar{I}_{\text{den}} = \langle |F_{\text{den}}|^2 \rangle_{\text{ort}} \quad (2.23)$$

ile tanımlanır. Birim hücrede N atom bulunan bir yapı için teorik ortalama şiddet,

$$\bar{I}_{\text{hes}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.24)$$

ile verilir. Denklem 2.22 ve 2.24' ün birleştirilmesiyle,

$$\bar{I}_{den} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 e^{-2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2} \quad (2.25)$$

elde edilir. Burada B, hesaplanabilen bir sabittir ve eğer bütün atomlar için aynı olduğu varsayılırsa, üstel terim bütün  $f_{0i}$  değerleri için aynı olacak ve,

$$\bar{I}_{den} = \exp \left[ -2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2 \right] \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.26)$$

elde edilecektir. Ayrıca,

$$\bar{I}_{hes} = C \bar{I}_{den} \quad (2.27)$$

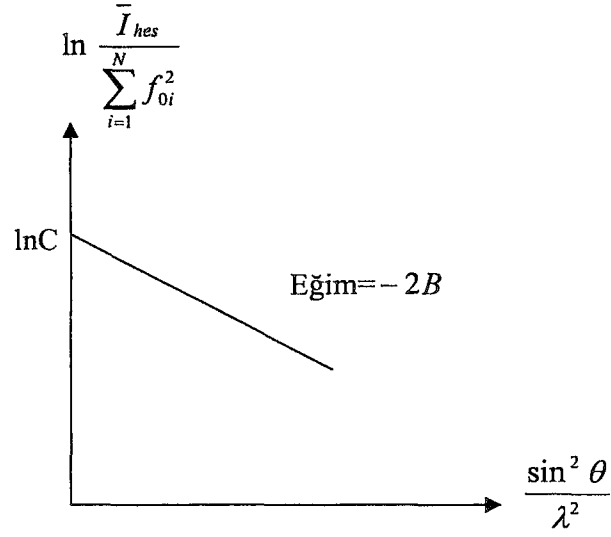
$$\bar{I}_{hes} = C \left[ -2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2 \right] \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.28)$$

$$\frac{\bar{I}_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = C \exp \left[ -2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2 \right] \quad (2.29)$$

elde edilir. Her iki tarafın logaritması alınırsa,

$$\ln \frac{\bar{I}_{hes}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = \ln C - \left[ 2B(\sin^2 \theta)/\lambda^2 \right] \quad (2.30)$$

olur. Bu denklemin sol tarafındaki f sabiti kabukların her biri için değerlendirilerek,  $\sin^2 \theta/\lambda^2$ 'ye karşı grafiği çizilirse ;  $\sin^2 \theta/\lambda^2 = 0$  da düşey ekseni  $\ln C$ ' de kesen ve eğimi -2B olan bir doğru elde edilir (Şekil 2.3). Bu grafiğe Wilson grafiği denir. Bu şekilde izotropik sıcaklık faktörü B, doğrudan elde edilebilir (Ladd & Palmer, 1985).



Şekil 2.3. Wilson grafiği

C ise  $|F_{den}|$ ' i,  $|F_{hes}|$ 'a çevirmek için K skala sabitine bağlı olup,

$$K = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (2.31)$$

ve

$$|F_{den}| = K |F_{hes}| \quad (2.32)$$

olur (Stout & Jensen, 1989).

#### 2.4.5. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Kristalden geçen X-ışınlarının bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulma miktarı ise, X-ışınlarının kristal içinde aldığı yol  $t$ 'ye ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ ' ye bağlı olup, Beer yasası ile verilir,

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.33)$$

Burada;  $I_0$ , kristale gelen ışın,  $I$  ise geçen ışın şiddetleridir. Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ , kristalin kimyasal bileşiminden aşağıdaki bağıntı ile elde edilebilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.34)$$

Bu bağıntıda; moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları  $(\mu/\rho)_i$ , kristal yoğunluğu ( $\rho_k$ ), ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri ( $P_i$ ) ile verilmiştir. Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayısı oldukça küçük olur. Fakat ağır atom içeren yada plaka, iğne şeklindeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapılması gerekebilir.

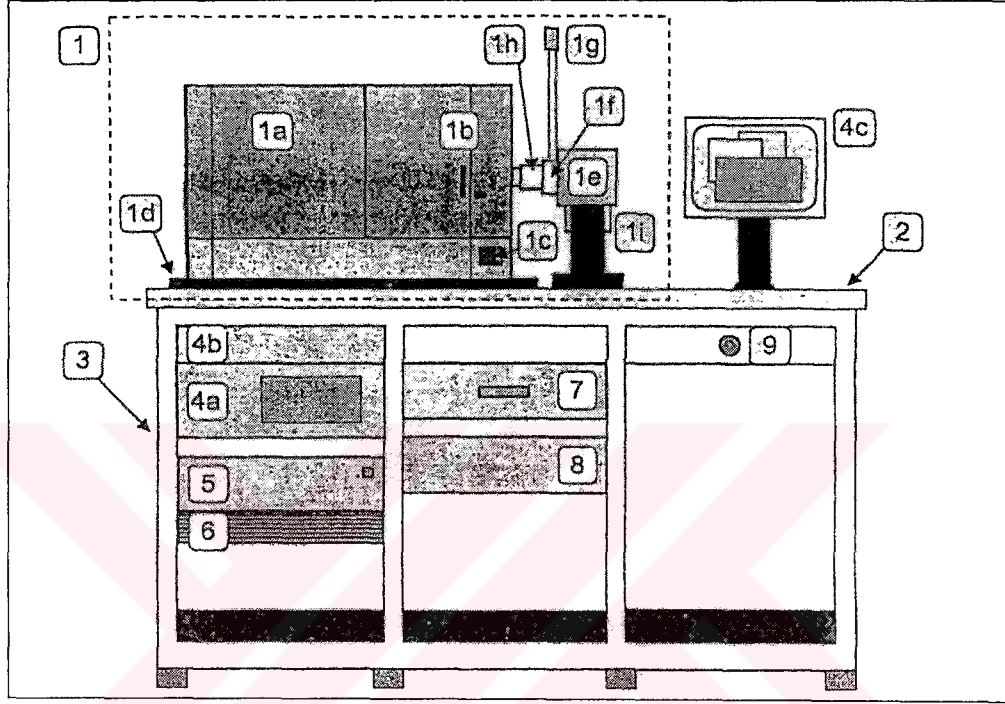
## 2.5. STOE IPDS II Difraktometresi

Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II) kristal yapıların verilerini elde etmek için tasarlanmış otomatik bir difraktometredir. Kullanılan karakteristik X-ışını  $MoK_\alpha$ 'dır. Bu difraktometrede kullanılan alan dedektörü görüntüleme tabakası (Imaging Plate) dir.

Şekil 2.4 'de numaralandırılmış durumdaki parçalar şu şekilde sıralanabilir:

- 1a. Gonyometreli ve tarayıcı radyasyondan koruma kamarası
- 1b. Kilitli kapak
- 1c. Örnek ışıklandırması için kadran
- 1d. Düzenleme için ana plaka
- 1e. X-ışını tüpü kısmı
- 1f. X-ışını panjuru
- 1g. Panjur ışığı
- 1h. Monokromatör
- 1i. Güvenlik halkası
2. Çalışma düzlemi
3. Sistem rafları
4. PC
5. Düğmeli ara yüzey

6. Toz filtreli fan
7. Çekmece
8. Jeneratör
9. Acil kapama düğmesi



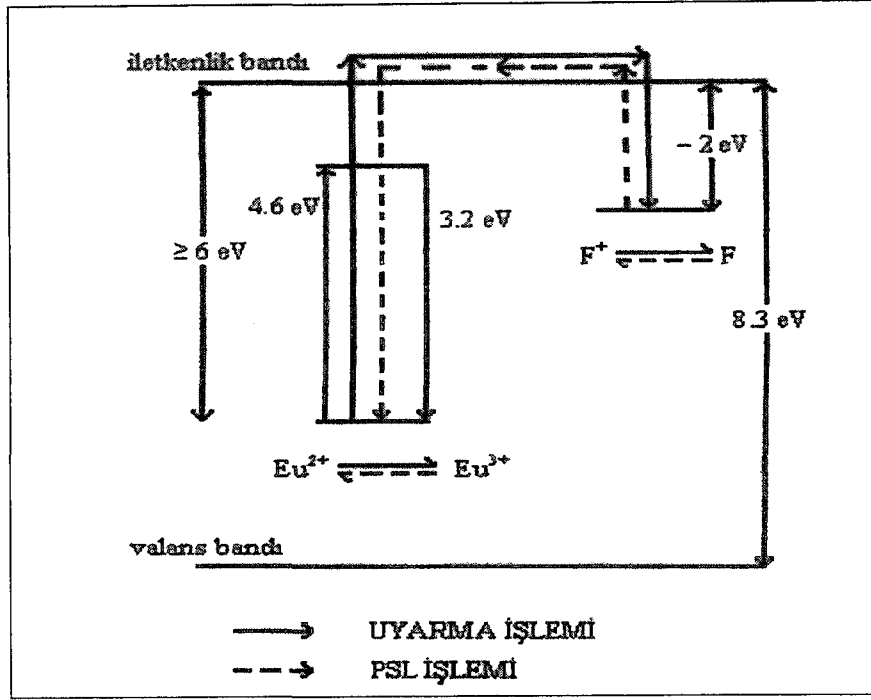
Şekil 2.4 STOE IPDS II'nin dıştan görünümü.

(Stoe & Cie , 2002).

## 2.5.1. STOE IPDS II Difraktometresinin Bazı Parçaları

### 2.5.1.1. Görüntüleme Tabakası (IP)

X-ışını kristale gönderildiğinde oluşan yansımaların tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Kullanılan fosfor,  $\text{Eu}^{+2}$  iyonu katkılandırılmış  $\text{BaFBr}$  dür. Görüntünün oluşmasını sağlayan fiziksel olay “optik uyarımlı ışıltama”dır.



Şekil 2.5. Optik uyarımlı ışıldama mekanizması

“Optik uyarımlı ışıldama” mekanizması Şekil 2.5’ de görüldüğü gibidir. X-ışınına maruz kalan fosfor, soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar. X-ışını ile aydınlatılmasıyla, fosfordaki  $\text{Eu}^{+2}$  iyonları iletkenlik bandına elektron salar ve  $\text{Eu}^{+3}$  iyonlarına dönüşür. İletkenlik bandında kısa süre kalabilen elektronlar F merkezlerinin yarı kararsız (quasi-stable) seviyelerinde tutulur. F merkezleri (renk merkezleri); elektronların halojen iyonunun boş örgüsüne sıkışmasıyla oluşur. Bu işlemler sonucunda görüntü tabakasında görüntü oluşur.

Tabakadaki görüntüler He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Görüntü tabakası kendi eksenini etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağı doğru tabakadaki tüm görüntüleri okur ve bunları fotoçoğaltıcı tüpe gönderir. Fotoçoğaltıcı tüpte bu veriler belli bir zamanda integre ve dijitalize edilir. İntegre edilmiş piksel şiddetler bilgisayar sistemine aktarılır ve burada kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. F merkezlerinde tutulan elektronlar, görünür ışık uyarılmasıyla tekrar iletkenlik bandına

geçerler,  $\text{Eu}^{+3}$  iyonlarına dönüşürler ve bu durumda fazla kalamayıp, tekrar  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarına dönüşürler.  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde ışıldama meydana gelir. Bu olaya “optik uyarımlı ışıldama” denir.

**Tablo 2.1** Görüntüleme tabakasının özellikleri

Kristal – IP uzaklığı	40mm – 200mm
Max $2\theta$	77°
Görüntü Okuma Zamanı	200s
Çapı	340mm
Piksel sayısı	1.1 milyon
Görüntü Verisi Büyüklüğü	2.2Mb
Görüntünün Ömrü	10 saat
Doğrusal Dinamik Aralık	1:10 <sup>5</sup>

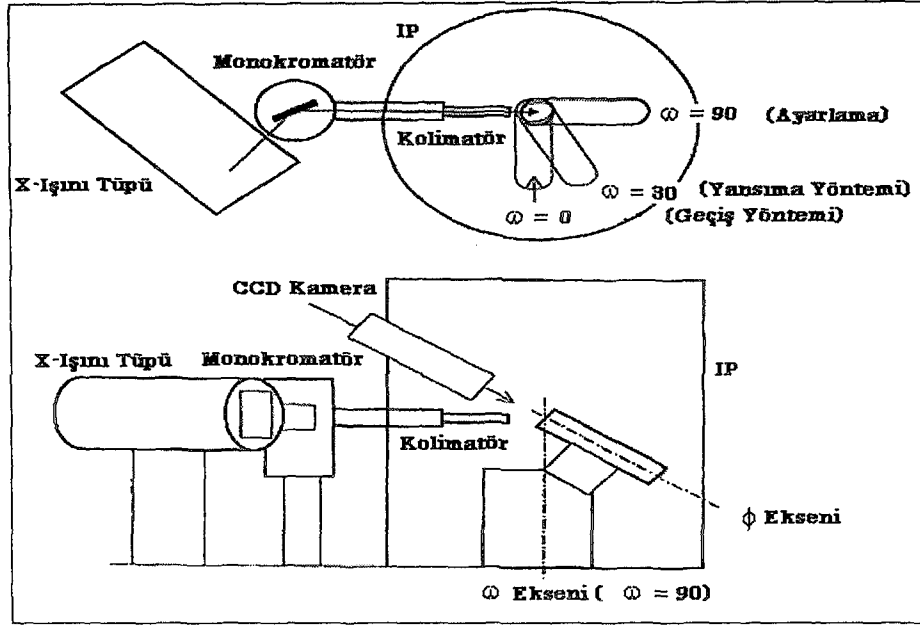
“Doğrusal dinamik aralık” ; Dedektörlerin X-ışınlarına olan duyarlılığın bir ölçüsüdür. Üzerine düşürülen X-ışını şiddetinin ne kadarını yansıtılabildiğini gösterir. Dedektörlerden doğru verileri alabilmemiz için üzerine düşürülen ışığın şiddetiyle orantılı olarak kararmalıdır. Bu değer fotoğraf filminde 10<sup>2</sup> iken, görüntü tabakasında 10<sup>5</sup> civarındadır (Jones C., Mulloy B., Sanderson M.R., 1996).

### 2.5.1.2. Kolimatör

0.5 mm. veya 0.8 mm. iç çaplı metal tüptür. Monokromatize edilmiş X-ışınlarının sapmalarını azaltır. Genelde tek kristal X-ışını kırınımında 0.5mm iç çaplı kolimatör kullanılır. Kristalin seçimi sırasında, kristal boyutlarının kullanılan kolimatörün iç çapından daha büyük olmamasına dikkat edilmelidir. İdeal kristal boyutları 0.2-0.3mm arasındadır.

### 2.5.1.3. Gonyometre

Kristalin farklı açılarda dönebilmesini sağlayan sistemdir. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometre kullanılır.



Şekil 2.6. İki eksenli Gonyometre sisteminin geometrisi

Gonyometre başlığına pin ve kristal yerleştirildikten sonra, gonyometre başlığı alet içindeki yerine takılır. Bundan sonraki işlem, kristalin kolimatör,  $\phi$  ve  $w$  eksenlerinin çakışma noktasında olması için yapılan ayarlamalardır. Şekil 2.6 kristal konumlandırılmasını göstermektedir. Şekildeki  $w$  eksenini,  $w$  çemberinin eksenini göstermektedir ve kristal bu düşey eksen etrafında  $0^\circ$  den  $180^\circ$  ye kadar dönebilir.  $\phi$  çemberi,  $w$  çemberi üzerine vidalıdır ve  $w$  çemberine göre  $45^\circ$  eğimlidir. Gonyometre başlığı  $\phi$  çemberine takılır.  $\phi$  çemberi  $-360^\circ$  den  $+360^\circ$  ye kadar dönebilir.

Alan dedektörlü STOE IPDS II difraktometresinde  $\phi$  sabit tutulur ve  $w$  açısı değiştirilerek kırınımaya uğrayan ışınların görüntü tabakasında kırınım deseni oluşturulması sağlanır ve bu işlem  $w$  açısının  $0-180^\circ$  arasındaki her değeri için tekrarlanır. Görüntü tabakasındaki kırınım deseni lazer ile taranarak okunur ve daha sonra görünür ışıkla görüntü tabakası silinir. Bu şekilde  $w$ 'nın tüm açıları için kırınım şiddetleri daha sonra işlenmek üzere kayıt edilir.

### 3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

#### 3.1. Faz Sorunu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizi için, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptir, dolayısıyla kristaldeki bu üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması beklenir. Periyodik bir fonksiyon, Fourier serileri ile ifade edilebilir. Bu nedenle, kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanması için Fourier serilerinden yararlanılabilir. Fourier serilerinin en genel şekli,

$$Y(\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_n e^{in\phi} \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir. Burada  $K_n$ , Fourier katsayıları genelde kompleks sayılardır ve  $K_n$  ile yapı faktörü  $F_{hkl}$  arasında,

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (3.2)$$

ilişkisi vardır. Burada  $V$ , birim hücrenin hacmidir. Kristal içindeki bir  $x$ ,  $y$ ,  $z$  noktasındaki elektron yoğunluğu

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.3)$$

eşitliğinden hareketle hesaplanabilir (Harker & Kasper, 1948).

X-ışınları kırınımı deneyleri, yapı faktörünün genliğini dolaylı olarak vermesine rağmen, fazların deneysel olarak doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Bu durum faz sorunu olarak bilinir. Faz sorununun çözümü için ilgilenilen bileşiğin atomik kompozisyonuna bağlı olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki; 1960'ların başlarına kadar kullanılmış olan "Patterson Ağır Atom yöntemi", diğeri ise

genellikle hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan “Direkt yöntemlerdir”.

### 3.2. Patterson Yöntemi

Bu yöntem, bir kristal yapıda atomik koordinatları doğrudan vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan vermektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu fonksiyonun büyük bir değer alabilmesi için,  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$ ' nun ikisinin de büyük olması gerekir.  $P(u)$  fonksiyonunun maksimum değerinin orijinden uzaklığı ( $u=0$ ) uzaklığı, birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir (Kleber, 1958).

Eğer birim hücrede  $N$  atom varsa Patterson fonksiyonunda  $N(N-1)$  pik vardır. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. İçerisinde ‘ağır atom’ bulunan kristallerin yapı çözümünde ağırlıklı olarak Patterson fonksiyonu kullanılır, çünkü Patterson uzayında ağır atom pikleri açık bir şekilde görülür.

Patterson yöntemiyle organik bileşiklerin moleküler ve kristal yapılarının tam olarak belirlenmesi çoğu kez zor olduğundan, ilgilenilen bileşiklerin yapıları dehidrasyon sonrasında ağır halojenlerle halojenizasyona uğratarak aydınlatılmaya çalışılırdı.

### 3.3. Direkt Yöntemler

Kristalografinin temelinde bir kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgisi bilinirse birim hücreye ait elektronik yoğunluğunun bir Fourier dönüşümü yardımıyla kolayca elde edilebileceği düşüncesi yatmaktadır. Deneyler, bize faz bilgilerini içermeksizin, kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddet verilerini ya da başka bir deyişle kırınan X-ışınlarının genlikleri hakkında bilgi verir. Dolayısıyla bu sorunun aşılması bir takım kuramsal çalışmalar aracılığıyla başarılabilmiştir. Faz sorununun aşılmasına yönelik ilk çalışmalar 1940'ların sonlarında ortaya kondu (Gillis, 1948; Goedkoop, 1950; Harker & Kasper, 1948). Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetri merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasında yardımcı olmalarına karşın sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle faz sorununa doyurucu yanıtlar sunmaktan uzaktılar. 1950'de Hauptmann ve Karle bu eşitsizlikleri determinantal denklemler şeklinde formüle ederek, şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden fazların nasıl elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmanın önemi elde edilen algoritmik düzenlenmeye uygun, determinantal eşitliklerin bilgisayar programlarıyla kolayca işlenebilir olmasında yatmaktadır.

Karle & Hauptmann'ın çalışmalarında sundukları eşitsizliklerin temelinde bilinen eski bir matematiksel postülat yatmaktadır. Buna göre bir Fourier serisi için önerilen toplam, tanımlandığı uzay içinde hiçbir yerde negatif olmayan bir fonksiyon üretir (Toeplitz, 1911). Bu ifade direkt yöntemler açısından elektronik yoğunluğun birim hücre içersinde hiçbir yerde negatif olamayacağı şeklinde yorumlanır ve direkt yöntemlerin temelinde yeralan varsayımlardan birini ifade eder. Bu söyleneni daha formel olarak;

$$\rho(r) \geq 0 \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu varsayımdan hareketle Karle & Hauptmann yapı faktörlerinin sağlanması gereken genel eşitsizlikleri determinantlar aracılığıyla ifade

etmişlerdir (Karle & Hauptmann, 1950). Buna göre (n+1). mertebeden böyle bir eşitsizlik,

$$\begin{vmatrix} F(\vec{0}) & F(-\vec{h}_1) & \dots & F(-\vec{h}_n) \\ F(\vec{h}_1) & F(\vec{0}) & \dots & F(\vec{h}_1 - \vec{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F(\vec{h}_n) & F(\vec{h}_n - \vec{h}_1) & \dots & F(\vec{0}) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bunun hermitiyen bir matrise ait bir determinant olduğunu,  $F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$  eşitliğinden yararlanarak kolayca görebiliriz. Görüldüğü gibi yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan ve keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerin nasıl elde edilebileceğini görmüş olduk. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için “birimsel yapı faktörü” veya “normalize yapı faktörü” gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direkt yöntemlerin temelinde yer alan diğer bir varsayım da 1952’de Sayre tarafından ortaya atılan “eşit atom modelidir”. Bu kavramları önümüzdeki iki alt bölüm boyunca ele almaya çalışacağız.

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı niceliklerdir. X-ışını kırınımı yöntemiyle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.

### 3.4. Normalize Yapı Faktörleri ve Şiddet İstatistikleri

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

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.7)$$

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

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.8)$$

şeklindedir. (3.7) denkleminde faydalanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (3.9)$$

şartını sağladığı görülür.

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

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{|F(\vec{h})|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (3.10)$$

olarak tanımlanmaktadır.

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

$$\begin{aligned} |F(\vec{h})|^2 &= F(\vec{h})F^*(\vec{h}) = \left( \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \left( \sum_{j=1}^N f_j \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \right) \\ &= \sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n f_m \exp(2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \end{aligned} \quad (3.11)$$

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;

$$\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (3.12)$$

olarak bulunur. Bunu 3.10 denkleminde yerine koyarsak;

$$\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle = \frac{\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = 1 \quad (3.13)$$

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.

Merkezi limit teoremi  $n$  tane rastgele bağımsız değişkenin toplamının dağılımının  $n$  sonsuza giderken Gaussian bir dağılıma yaklaştığını ifade eder. Böylesi bir Gaussian dağılımı;

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.14)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada;  $m$  rasgele bağımsız değişkenlerin ortalama değerini,  $\sigma$  ise standart sapmalarını göstermektedir. Eğer bir kristaldeki atomların rasgele dağıldıkları ve kristal içerisindeki sayılarının çok olduğu düşünülürse merkezi limit teoremi kristal tarafından kırınımına uğratılan X-ışını şiddet verileri üzerine uygulanabilir.

Çünkü bu şiddet verileri  $F_{hkl}^2$  ve  $F_{hkl}$  lere bağlıdır ve bunlar da çok sayıdaki rasgele dağılmış atomun saçılma faktörlerinin toplamı olarak tanımlanmaktadır. Bu noktada hesaplamaların  $|E_{hkl}|$  lerin Gaussian bir dağılıma sahip olmaları nedeniyle  $|F_{hkl}|$  yapı faktörleri üzerinden değil de  $|E_{hkl}|$  normalize yapı faktörleri üzerinden tartışılmasına devam etmek yerinde olacaktır.

Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_i(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right) \quad (3.15)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise;

$$P_i(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (3.16)$$

şeklinde verilmektedir.

Aşağıda verilen tabloda (Tablo 3.1) normalize yapı faktörlerinin çeşitli simetrilere sahip kristal yapılar için tüm hkl doğrultuları üzerinden alınan ortalamaları gösterilmektedir. Bu istatistiki verilere bakılarak ilgilenilen yapının hangi simetri grubuna dahil olduğu belirlenebilir. Görüleceği gibi tüm simetri gruplarında  $\langle E^2 \rangle = 1$  koşulu sağlanmaktadır. Dolayısıyla normalize yapı faktörlerinin karelerinin dağılımına bakılarak yapının simetri grubunun belirlenemeyeceği söylenebilir (Luger, 1980; Newton, 2001). Tablo 3.1 de görülen  $\langle \rangle$  simgesi tüm hkl'ler üzerinden alınan ortalamayı göstermektedir.

**Tablo 3.1** Normalize yapı faktörlerinin bazı istatistik özellikleri.

	Simetri merkezli olmayan	Simetri merkezli	Hiper simetri merkezli
$\langle  E  \rangle$	0.886	0.798	0.718
$\langle  E ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0.736	0.968	1.145

### 3.5. Sayre Denklemi

1952'de Sayre kendi adıyla anılan eşitliği ortaya koyarak, özellikle genliklerin faz işaretlerinin ya +1 ya da -1 olabildiği simetri merkezli yapılarda faz bilgisinin elde edilmesinde nasıl kullanılabileceğini göstermiştir (Sayre, 1952). Sayre eşitliğinin türetiminde kullanılan temel varsayım "eşit atom modeli" olarak bilinen modeldir. Bu modelde, eşit atomlardan oluşmuş bir kristal yapı özdeş ve yüksek çözünürlüklü piklerden oluşan bir  $\rho(r)$  elektronik yoğunluğa sahiptir. Böyle bir yapı için,  $\rho(r)$  ve karesi  $\rho^2(r)$ , farklı türlerdeki pikler hariç, birbirine çok benzer olup aynı konumlarda maksimumlara sahiptirler. Bu kristal içinde atomların belirli simetri ve periyodiklik şartlarını sağlayacak biçimde özel konumlarda yerleşmiş olmalarından kaynaklanmaktadır. Atomik şekil biliniyorsa, yoğunluğun karesiyle elde edilen yapı faktörleri  $F^{\text{kare}}(\vec{h})$  leri, gerçek yapının (yoğunluğun karesi alınmamış) yapı faktörleri  $F(\vec{h})$  ler cinsinden,

$$F^{\text{kare}}(\vec{h}) = S(\vec{h})F(\vec{h}) \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $S(\vec{h})$  atomik şeklin değişimini hesaba katmakta kullanılan pozitif değerli uygun bir fonksiyon ve  $\vec{h}$  herhangi bir (hkl) doğrultusunu göstermektedir. Fourier kuramına göre, reel uzaydaki çarpma işlemi Fourier uzayında harmanlamaya (konvolüsyon) eşdeğerdir. Daha formel olarak,

$$F^{\text{kare}}(\vec{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{h})F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (3.18)$$

yazılabilir. Burada; V, kristalin birim hücrenin  $\text{\AA}^3$  cinsinden hacmidir.

Bu yapı faktörlerinin aşağıdaki ilişkiyi sağladığı görülür (Sayre, 1952) ;

$$V S(\vec{h})F(\vec{h}) = \sum_{\vec{k}} F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (3.19)$$

Tüm  $\vec{h}$  doğrultuları için bu eşitlik doğrudur ve Sayre eşitliği olarak bilinir. Organik kristaller için, küçük olmaları nedeniyle elektronik yoğunluğa ihmal edilebilir katkıları olan H dışındaki diğer tüm atomlar birbirine benzer olarak ele alınır. Bir faz setinin doğruluğu için göz önüne alınan tek kıstas, tüm  $\vec{h}$  doğrultuları için bu faz setinin tüm Sayre eşitliklerini sağlayıp sağlamamasıdır. Doğru faz setinin elde edilmesi adına Sayre eşitliği için minimize edilmesi gereken bir artık fonksiyonu

$$R = \sum_{\vec{h}} |V S(\vec{h})F(\vec{h}) - \sum_{\vec{k}} F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k})|^2 \quad (3.20)$$

olarak bulunur.

(3.19) denklemi  $F(-\vec{h})$  ile çarpılırsa,  $F(-\vec{h}) = F^*(\vec{h})$  ve  $|F(\vec{h})| = |F(-\vec{h})|$  olduğundan yararlanarak,

$$V S(\vec{h}) |F(\vec{h})|^2 = \sum_{\vec{k}} |F(\vec{k})F(\vec{h})F(\vec{h} - \vec{k})| \exp[i(\varphi_{\vec{k}} + \varphi_{-\vec{h}} + \varphi_{\vec{h}-\vec{k}})] \quad (3.21)$$

$S(\vec{h})$  pozitif değerli bir fonksiyon olduğundan, bu eşitliğin sol tarafının pozitif büyüklüklerden oluştuğu söylenebilir.  $|F(\vec{h})|$  ve  $|F(\vec{h} - \vec{k})|$ 'nin yeterince büyük olması durumunda toplamın bu büyük değeri karşılayabilmesi için faz çarpanının üssü sıfır olmalı. Başka deyişle,

$$\varphi_{h-k} + \varphi_{-h} + \varphi_k \approx 0 \quad (3.22)$$

ya da simetri merkezli yapılar için faz açıları yalnızca 0 veya 180° olabileceğinden

$$s(\mathbf{h}) s(\mathbf{k}) s(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \cong + \quad (3.23)$$

yazılabilir. Burada  $s(\mathbf{h})$ ,  $\mathbf{h}$  doğrultusundaki yansımalarının işaretini temsil eder (Giacovazzo, 1995).

Bu eşitlikte mutlak eşit yerine yaklaşık eşit işaretinin kullanılması bu denklem yardımıyla bulunan faz işaretinin belli bir olasılıkla doğru olduğunu göstermek içindir. Bu olasılıklar ilk olarak Cochran ve Woolfson tarafından tanımlanmıştır (Woolfson, 1954; Cochran & Woolfson, 1955; Cochran 1952; Cochran 1953; Cochran 1954, Cochran 1955; Zachariasen 1952). Bazı yaklaşımlar altında söz konusu bu olasılıklar N birim hücredeki toplam atom sayısını belirtmek üzere aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{1}{\sqrt{N}} |E(\vec{h}_1)E(\vec{h}_2)E(\vec{h}_3)|\right) \quad (3.24)$$

Bu olasılıklar normalize yapı faktörlerinin büyüklükleri arttıkça artma eğiliminde olup birim hücredeki atom sayısı arttıkça azalma eğilimi sergilemektedir. Bu noktada bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Bunlardan ilki; tüm fazları içerecek şekilde yukarıdaki eşitliğin nasıl kullanılacağıdır. Bu sorunu aşmak için başlangıçta şiddetli yansımalarından oluşan ve fazları kolaylıkla elde edilen bir set oluşturulur ki; bu başlangıç seti olarak bilinir. Ardından bu set daha az şiddetli yansımaların fazlarını üretecek şekilde genişletilir. Diğer bir sorun ise bulunan bu fazların olasılıklarının söz konusu eşitliğin (Sayre eşitliği) geçerli olduğu sınırlar dahilinde olup olmadığıdır. Bu konuda bir fikir vermesi açısından Tablo 3.2 yararlı olacaktır. Burada çeşitli normalize yapı faktörü genlikleri ( $|E(\vec{h}_1)| = |E(\vec{h}_2)| = |E(\vec{h}_3)| = E$  olduğu göz önüne alınmıştır) ve birim hücredeki çeşitli atom sayıları için faz işaretlerinin olasılıkları görülmektedir. (Luger, 1980; Newton, 2001).

**Tablo 3.2** Birim hücrede içerdikleri atom sayısı ve çeşitli normalize yapı faktörü genliklerine göre faz işaretlerinin olasılıkları.

E	N=40	80	120	160	200
3.0	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98
2.0	0.93	0.86	0.81	0.78	0.76
1.0	0.58	0.55	0.54	0.54	0.53

Tablo 3.2' de, birim hücre içindeki atom sayısı N ile normalize yapı faktörlerinin bazı değerleri için herhangi bir sentrosimetrik yapıdaki herhangi bir yansımanın işaretinin doğru olarak belirlenme olasılığı görülmektedir. Tablodaki verilerden görüleceği gibi aynı bir E değeri için birim hücredeki atom sayısı arttıkça işaretlerinin doğru olarak belirlenme olasılığı azalmaktadır. Yine beklendiği gibi, birim hücrelerinde aynı sayıda atom bulunduran yapılarda, normalize yapı faktörlerinin değeri, başka bir deyişle yansımaların şiddetleri azaldıkça, bu yansımalara ait fazların işaretlerinin doğru olarak belirlenme olasılığı azalmaktadır.

Faz belirleme işleminin ileriki aşamalarında yani yeterince çok sayıdaki yansımanın faz bilgisi elde edildiğinde fazı bilinmeyen yansımaların fazları

$$s(\vec{h}) = \sum_{\vec{k}} s(\vec{k})s(\vec{h} - \vec{k}) \quad (3.25)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanabilir. Bu kuşkusuz ki Sayre eşitliğinden daha kullanışlıdır çünkü çok sayıda fazı bilinen yansımanın harmanlanması yardımıyla bilinmeyen fazların bulunabileceğine işaret eder. Bu durumda faz işaretinin pozitif olma olasılığı

$$p_+(\vec{h}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{1}{\sqrt{N}} |E(\vec{h})| \sum_{\vec{h}'} E(\vec{h}')E(\vec{h} - \vec{h}')\right) \quad (3.26)$$

ile verilir. Faz işaretinin negatif olma olasılığı  $p_-(\vec{h})$  ise

$$p_-(\vec{h}) = 1 - p_+(\vec{h}) \quad (3.27)$$

ile verilebilir. Simetri merkezli olmayan durumlarda faz belirleme işlemi için Sayre eşitliği gerçel ve sanal kısımlara ayrılır. Bu kısımlar sırasıyla

$$|E(\vec{h})| \sin \varphi(\vec{h}) = \sum_{\vec{h}'} |E(\vec{h}')E(\vec{h} - \vec{h}')| \sin(\varphi(\vec{h}') + \varphi(\vec{h} - \vec{h}')) \quad (3.28)$$

$$|E(\vec{h})| \cos \varphi(\vec{h}) = \sum_{\vec{h}} |E(\vec{h}')E(\vec{h} - \vec{h}')| \cos(\varphi(\vec{h}') + \varphi(\vec{h} - \vec{h}')) \quad (3.29)$$

olarak yazılır. Bu kısımlar birbirlerine oranlanacak olursa,

$$\tan \varphi(\vec{h}) = \frac{\sum_{\vec{h}'} |E(\vec{h}')E(\vec{h} - \vec{h}')| \sin(\varphi(\vec{h}') + \varphi(\vec{h} - \vec{h}'))}{\sum_{\vec{h}'} |E(\vec{h}')E(\vec{h} - \vec{h}')| \cos(\varphi(\vec{h}') + \varphi(\vec{h} - \vec{h}'))} \quad (3.30)$$

bulunur ki bu “Tanjant formülü” adıyla bilinen eşitliktir. Bu eşitlik simetri merkezli olmayan yapılarda faz belirleme işlemi için kilit rol oynamaktadır (Karle & Hauptman, 1950; Karle & Hauptman, 1956; Karle & Hauptman\*,1956; Karle & Hauptman, 1961).

#### 4. KRİSTAL YAPI ARITIMI VE YÖNTEMLERİ

Kristal yapı analizinde, örnek yapı için belirlenen atomların yaklaşık konumları ile gerçek yapının uyuşumu, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşumuna bağlıdır. Bu uyuşumu sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler sistematik olarak değiştirilerek, gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Bu sürece “arıtım” denir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir; Yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde en yaygın kullanılan iki yöntem “Fark Fourier Yöntemi” ve “En Küçük Kareler Yöntemi” dir.

##### 4.1. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.1)$$

Deneysel elektron yoğunluğu ise

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.2)$$

eşitliğiyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)] \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise  $\Delta\rho$ 'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. 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 artırılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

#### 4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Kristal yapıların artırılmasında kullanılan bir diğer yöntem de En Küçük Kareler Yöntemidir.

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır.

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{\text{hes}}(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.4)$$

şeklinde yazabiliriz. j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \quad (4.5)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{\text{den}}(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left[-(B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cos \left[2\pi \{h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)\}\right] \quad (4.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F(\text{hkl}) = F_{\text{den}}(\text{hkl}) - F_{\text{hes}}(\text{hkl}) \quad (4.7)$$

ve

$$\Delta F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\partial (F_{hes})_{hkl}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial (F_{hes})_{hkl}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial (F_{hes})_{hkl}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial (F_{hes})_{hkl}}{\partial z_j} \Delta z_j \quad (4.8)$$

yazılabilir. Pratikte hatasız olarak varsayılan gözlenen yapı faktörlerine en iyi yaklaşımın sağlanması için,

$$R_s = \sum_h [(F_{den})_h - (F_{hes})_h]^2 \approx 0 \quad (4.9)$$

ifadesinin minimum olması gerekir .

### 4. 3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belli kriterlere bağlıdır. En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü, R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (4.10)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o kadar doğrudur, ve R değerinin 0.07'den küçük olması istenir.

Yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter de ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır.

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{den}(hkl)|)^2}} \quad (4.11)$$

şeklinde tanımlanır. Burada W, ağırlık fonksiyonudur.

Yapının doğruluğu için diğer bir kriter, yerleştirme faktörü olarak bilinen,

$$\text{Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_{\text{den}}^2(hkl) - F_{\text{hes}}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4. 12)$$

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

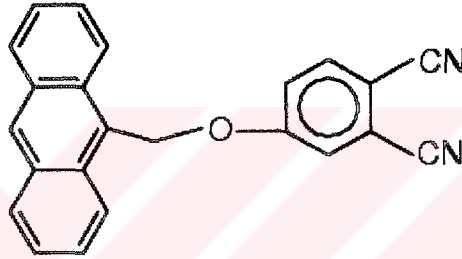
Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0.001 Å, bağ uzunluklarında 0.01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O Kristali

#### 5.1.1. C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O Kristalinin Elde Edilişi

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O [4-(Antrasen-9-iletoksi)ftalonitril] molekülünün elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 5.1. C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O molekülünün kimyasal çizimi.

1.20 g. (5.76 mmol) Antrasen-9-iletanol ve 0.95 g. (5.49 mmol) 4-nitroftalonitril, 40 ml. kuru DMF (dimetilformamid) içinde çözüldü. Oda sıcaklığında 30 dak. karıştırıldıktan sonra, 1.60 g. kuru toz halindeki potasyum karbonat parçalar halinde 2 saat karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve karışım 150 g. su-buz üzerine döküldü. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün süzüldü, NaOH (% 10) çözeltisi ile yıkandı ve nötral olana kadar su ile yıkandı. Etanolden yeniden kristallendirilmesiyle sarı bir ürün elde edildi (verim: 0.50 g. ; % 23.7). Tek kristaller etanolün oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi. Erime noktası: 438 K. Elemental analiz, C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O için:% C 82.62,% H 4.22, % N 8.38 hesaplandı; % C 82.40, % H 4.10, % N 8.48 bulundu.

### 5.1.2. C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.7107\text{\AA}$ ) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P2<sub>1</sub>/n uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 22331 yansıma gözlenmiş ve bunların 3092 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I>2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2028 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97(Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlenmiştir.

Arıtımda kullanılan 3092 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 236 dır. Arıtım sonucunda R=0.052 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.1.' de, C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 5.2.' de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.3.' de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.4.' de seçilen bağ uzunlukları,bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir.

**Tablo 5.1.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristali için ait X-ışını kırınım ve yapı arıtım verileri

Kimyasal Formül	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	333.35
Renk / Şekil	renksiz / prizma
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> /n
a(Å), b(Å), c(Å)	6.1396(4) 13.6929(12) 20.4225(13)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	90 97.510(5) 90
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	1702.2(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (gcm <sup>-3</sup> )	1.301
F <sub>000</sub>	692
Çizgisel soğurma katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.081
Kristal boyutları (mm)	0.60 x 0.42 x 0.07
Kullanılan radyasyon	MoK $\alpha$
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Sıcaklık (K)	293.2 (2)
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	$\omega$ taraması
Toplam yansıma sayısı	22331
Bağımsız yansıma sayısı	3092
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 $\sigma$ (I))	2028
R <sub>int</sub>	0.146
h, k, l aralığı	-7→7, -16→16, -24→24
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ aralığı (°)	1.8, 29.3
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözüm yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0862P)^2]}, P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$

**Tablo 5.1.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristali için X-ışını kırınım ve yapı artım verileri (devamı).

Parametre sayısı	236
R	0.052
wR	0.147
S(F <sup>2</sup> )	0.96
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.51, -0.30

**Tablo 5.2.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	$U_{es}$
O1	0.2621(2)	0.26967(10)	0.29970(7)	0.0522(5)
N1	-0.5046(4)	0.14099(16)	0.42444(12)	0.0771(8)
N2	-0.3760(4)	0.38802(17)	0.52967(11)	0.0786(8)
C1	-0.3622(4)	0.18969(16)	0.41437(10)	0.0524(7)
C2	-0.2703(4)	0.36237(15)	0.49102(11)	0.0546(7)
C3	-0.1817(3)	0.25153(13)	0.40311(9)	0.0433(6)
C4	-0.1355(3)	0.33461(14)	0.44194(9)	0.0473(6)
C5	0.0433(4)	0.39194(16)	0.43190(11)	0.0578(7)
C6	0.1714(3)	0.36781(16)	0.38410(10)	0.0563(8)
C7	0.1238(3)	0.28593(14)	0.34499(9)	0.0442(6)
C8	-0.0527(3)	0.22696(14)	0.35453(9)	0.0455(6)
C9	0.2139(3)	0.18887(15)	0.25469(10)	0.0505(7)
C10	0.3844(3)	0.18723(14)	0.20823(9)	0.0432(6)
C11	0.5434(3)	0.11240(13)	0.21196(9)	0.0419(6)
C12	0.5640(4)	0.03706(15)	0.26035(11)	0.0539(7)
C13	0.7219(4)	-0.03238(16)	0.26219(12)	0.0624(8)
C14	0.8697(4)	-0.03362(17)	0.21473(12)	0.0628(8)
C15	0.8573(4)	0.03551(16)	0.16784(11)	0.0556(7)

**Tablo 5.2.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>) (devamı).

C16	0.6980(3)	0.11125(14)	0.16499(9)	0.0440(6)
C17	0.6940(4)	0.18573(15)	0.11859(10)	0.0510(7)
C18	0.5427(3)	0.26077(15)	0.11547(10)	0.0499(7)
C19	0.5421(5)	0.33814(18)	0.06832(11)	0.0684(9)
C20	0.3854(5)	0.4080(2)	0.06436(14)	0.0844(10)
C21	0.2239(5)	0.40677(19)	0.10682(13)	0.0807(10)
C22	0.2231(4)	0.33713(17)	0.15304(11)	0.0654(8)
C23	0.3814(3)	0.26073(14)	0.16021(9)	0.0475(6)
H5	0.07662	0.44718	0.45777	0.0693
H6	0.29116	0.40672	0.37789	0.0676
H8	-0.08452	0.17156	0.32871	0.0546
H9	0.09741	0.14539	0.25450	0.0606
H12	0.46644	0.03543	0.29155	0.0646
H13	0.73300	-0.07977	0.29508	0.0749
H14	0.97572	-0.08235	0.21598	0.0753
H15	0.95481	0.03385	0.13662	0.0666
H17	0.79620	0.18500	0.08876	0.0612
H19	0.64987	0.34036	0.04032	0.0821
H20	0.38488	0.45739	0.03309	0.1014
H21	0.11589	0.45479	0.10295	0.0970
H22	0.11585	0.33889	0.18123	0.0785

**Tablo 5.3.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O1	0.0565(9)	0.0615(9)	0.0434(8)	-0.0175(6)	0.0249(6)	-0.0128(7)
N1	0.0723(14)	0.0825(14)	0.0810(15)	-0.0046(12)	0.0274(12)	-0.0264(12)
N2	0.0841(15)	0.0928(15)	0.0676(14)	-0.0124(12)	0.0430(12)	-0.0034(12)
C1	0.0553(13)	0.0562(12)	0.0485(11)	-0.0044(10)	0.0170(10)	-0.0063(10)
C2	0.0581(13)	0.0608(13)	0.0495(12)	-0.0057(10)	0.0246(10)	-0.0055(10)

**Tablo 5.3.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>) (devamı).

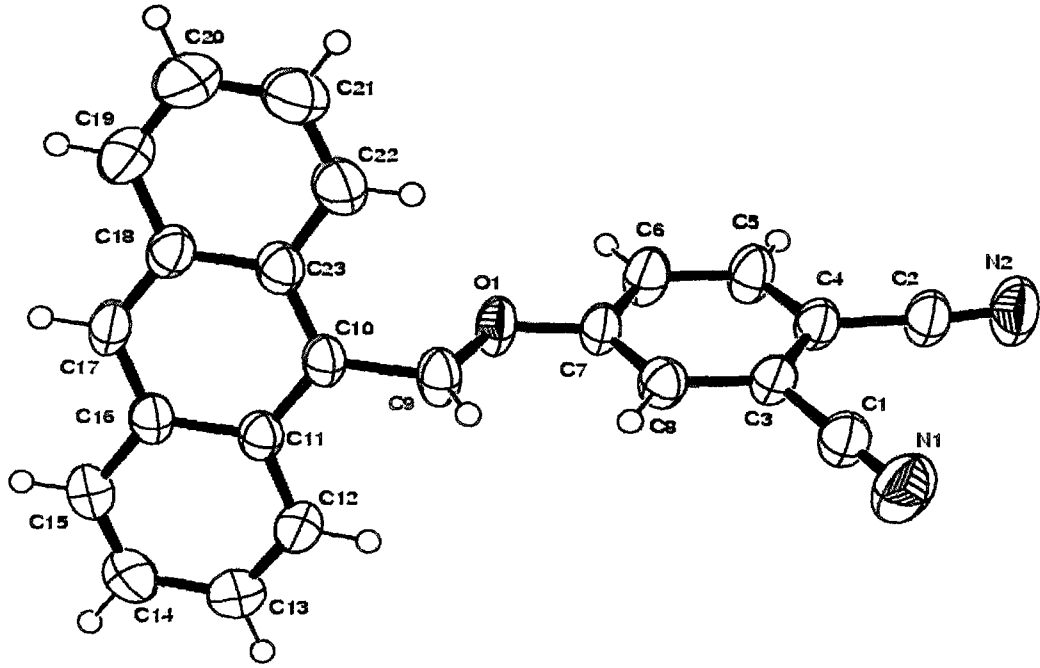
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C3	0.0441(11)	0.0488(10)	0.0391(10)	-0.0005(8)	0.0130(8)	-0.0042(9)
C4	0.0535(12)	0.0523(11)	0.0395(10)	-0.0038(9)	0.0190(9)	-0.0041(9)
C5	0.0687(14)	0.0580(12)	0.0521(12)	-0.0204(10)	0.0282(11)	-0.0183(11)
C6	0.0592(13)	0.0600(13)	0.0548(13)	-0.0174(10)	0.0266(10)	-0.0215(10)
C7	0.0464(11)	0.0519(11)	0.0375(10)	-0.0050(8)	0.0174(8)	-0.0038(9)
C8	0.0522(12)	0.0461(11)	0.0399(10)	-0.0092(8)	0.0124(9)	-0.0058(9)
C9	0.0523(12)	0.0536(12)	0.0495(11)	-0.0217(9)	0.0214(9)	-0.0141(9)
C10	0.0467(11)	0.0478(10)	0.0371(10)	-0.0107(8)	0.0130(8)	-0.0035(9)
C11	0.0459(11)	0.0448(10)	0.0360(10)	-0.0087(8)	0.0094(8)	-0.0052(8)
C1	0.0629(14)	0.0557(12)	0.0467(12)	0.0016(10)	0.0212(10)	-0.0023(11)
C13	0.0737(16)	0.0535(13)	0.0615(14)	0.0088(10)	0.0143(12)	0.0049(11)
C14	0.0607(14)	0.0580(13)	0.0721(16)	-0.0025(11)	0.0179(12)	0.0110(11)
C15	0.0563(13)	0.0589(12)	0.0544(12)	-0.0061(10)	0.0183(10)	0.0067(10)
C16	0.0455(11)	0.0487(11)	0.0396(10)	-0.0092(8)	0.0121(8)	-0.0030(9)
C17	0.0558(12)	0.0618(12)	0.0395(10)	-0.0041(9)	0.0213(9)	-0.0018(10)
C18	0.0606(12)	0.0556(12)	0.0353(10)	-0.0033(9)	0.0127(9)	-0.0035(10)
C19	0.0908(18)	0.0701(15)	0.0477(13)	0.0069(11)	0.0217(12)	0.0006(14)
C20	0.122(2)	0.0720(16)	0.0615(16)	0.0162(13)	0.0203(16)	0.0147(17)
C21	0.107(2)	0.0716(16)	0.0639(16)	0.0069(13)	0.0128(15)	0.0314(15)
C22	0.0795(16)	0.0663(14)	0.0523(13)	-0.0030(11)	0.0155(12)	0.0198(12)
C23	0.0556(12)	0.0510(11)	0.0367(10)	-0.0095(9)	0.0093(9)	0.0022(9)

**Tablo 5.4.** C<sub>23</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°)

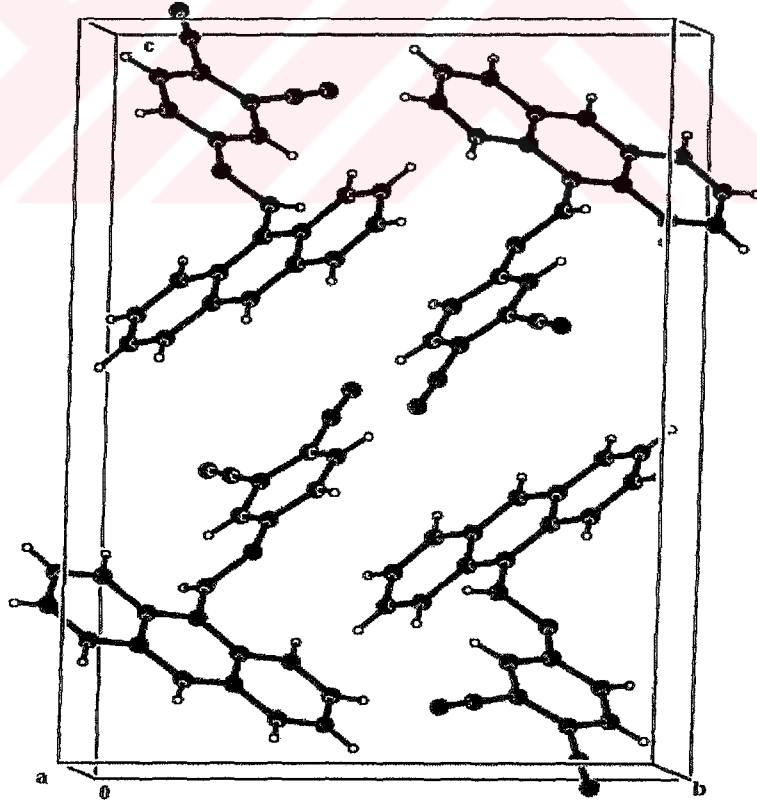
ve torsiyon açıları (°).

C9-C10	1.502(3)	O1-C9-C10	108.15(15)
C23-C10	1.404(3)	C23-C10-C11	120.29(17)
C10-C11	1.410(3)	C23-C10-C9	118.95(17)
C22-C23-C10-C9	-0.3(3)	O1-C9-C10-C23	-70.9(2)
O1-C9-C10-C11	110(19)	C9-C10-C11-C12	-3.3(3)





Şekil 5.2.  $C_{23}H_{13}N_2O$  molekülünün ORTEP3 çizimi.

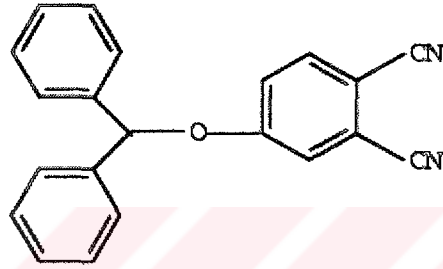


Şekil 5.3.  $C_{23}H_{13}N_2O$  molekülünün PLUTON paket çizimi.

## 5.2. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O Kristali

### 5.2.1. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O Kristalinin Elde Edilişi

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (4-Difenilmetoksiftalonitril) molekülünün elde edilmesi ve kristallendirilmesi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 5.4. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O molekülünün kimyasal çizimi.

4-Difenilmetoksiftalonitril bildirilen (Leznoff v.d. ,1994) prosedüre göre sentezlendi. Tek kristaller, etanol çözeltisinden oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılarak elde edildi.

### 5.2.2. C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.7107\text{\AA}$ ) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin monoklinik P2<sub>1</sub>/n uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 15368 yansıma gözlenmiş ve bunların 3187 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1458 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97(Sheldrick, 1997) yapı çözümleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å ve diğer C-H bağ uzunluğu 0.98Å olarak sabitlendi.

Arıtımda kullanılan 3187 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 218 dir. Arıtım sonucunda R=0.043 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.5.' de, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 5.6.' da atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.7.' de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.8.' de seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir.

**Tablo 5.5.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri.

Kimyasal Formül	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	310.34
Renk / Şekil	yeşil / prizma
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> /n
a(Å), b(Å), c(Å)	8.9005(13), 15.1033(19), 12.1253(15)
α (°), β (°), γ (°)	90, 92.632(11), 90
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	1628.2(4)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk (gcm <sup>-3</sup> )	1.266
F <sub>000</sub>	648

**Tablo 5.5.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri (devamı).

Çizgisel soğurma katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.079
Kristal boyutları (mm)	0.28 x 0.21 x 0.15
Kullanılan radyasyon	MoK <sub>α</sub>
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Sıcaklık (K)	293.2 (2)
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	$\omega$ taraması
Toplam yansıma sayısı	15368
Bağımsız yansıma sayısı	3187
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 $\sigma$ (I))	1458
R <sub>int</sub>	0.084
h, k, l aralığı	-10→10, -18→18, -14→14
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ aralığı (°)	2.2, 26.7
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözüm yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0414P)^2]}$ , $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$
Parametre sayısı	218
R	0.043
wR	0.095
S(F <sup>2</sup> )	0.83
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.18, -0.17

**Tablo 5.6.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	$U_{es}$
O1	0.36269(15)	0.44356(8)	0.40746(11)	0.0698(5)
N1	0.8736(3)	0.30995(15)	0.16236(19)	0.1121(10)
N2	0.7030(3)	0.07676(14)	0.23180(18)	0.1060(10)
C1	0.7659(3)	0.30674(14)	0.20988(19)	0.0789(9)
C2	0.6438(3)	0.13924(16)	0.25919(19)	0.0798(9)
C3	0.5727(2)	0.21881(13)	0.29606(17)	0.0662(8)
C4	0.4469(3)	0.21445(14)	0.35854(19)	0.0778(9)
C5	0.3800(2)	0.29089(14)	0.39433(17)	0.0733(8)
C6	0.4377(2)	0.37257(13)	0.36654(16)	0.0615(8)
C7	0.5638(2)	0.37856(13)	0.30498(16)	0.0651(8)
C8	0.6308(2)	0.30144(13)	0.27049(15)	0.0626(8)
C9	0.3775(2)	0.52902(12)	0.35503(15)	0.0620(8)
C10	0.2780(2)	0.59261(13)	0.41564(16)	0.0612(7)
C11	0.1730(3)	0.56522(14)	0.48698(18)	0.0789(9)
C12	0.0795(3)	0.62522(16)	0.5363(2)	0.0926(10)
C13	0.0905(3)	0.71282(17)	0.5150(2)	0.0908(10)
C14	0.1949(3)	0.74174(16)	0.4454(2)	0.0955(11)
C15	0.2904(3)	0.68218(14)	0.39588(18)	0.0841(10)
C16	0.3304(2)	0.52359(12)	0.23443(15)	0.0566(7)
C17	0.2051(2)	0.47557(12)	0.19985(17)	0.0656(8)
C18	0.1616(3)	0.47042(13)	0.0901(2)	0.0759(9)
C19	0.2414(3)	0.51490(15)	0.01335(19)	0.0782(9)
C20	0.3645(3)	0.56451(15)	0.04626(19)	0.0779(9)
C21	0.4092(2)	0.56796(13)	0.15633(17)	0.0681(8)
H4	0.40719	0.15964	0.37653	0.0933
H5	0.29610	0.28757	0.43714	0.0880

**Tablo 5.6.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanmaktadır (devamı).

H7	0.60300	0.43350	0.28700	0.0782
H9	0.48229	0.54877	0.36298	0.0744
H11	0.16419	0.50522	0.50269	0.0947
H12	0.00853	0.60512	0.58439	0.1111
H13	0.02696	0.75289	0.54782	0.1090
H14	0.20288	0.80194	0.43062	0.1145
H15	0.36270	0.70287	0.34930	0.1010
H17	0.14934	0.44630	0.25167	0.0788
H18	0.07807	0.43683	0.06775	0.0911
H19	0.21200	0.51139	-0.06112	0.0939
H20	0.41747	0.59566	-0.00553	0.0935
H21	0.49383	0.60072	0.17833	0.0817

**Tablo 5.7** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O1	0.0739(10)	0.0659(9)	0.0706(9)	0.0138(7)	0.0152(7)	0.0034(7)
N1	0.1089(18)	0.1097(17)	0.1218(19)	0.0122(13)	0.0504(15)	0.0153(14)
N2	0.1135(18)	0.0823(14)	0.1217(18)	-0.0045(13)	-0.0014(14)	0.0224(13)
C1	0.0822(17)	0.0762(15)	0.0791(16)	0.0113(12)	0.0139(14)	0.0113(12)
C2	0.0788(16)	0.0705(15)	0.0890(17)	0.0073(13)	-0.0072(12)	0.0072(13)
C3	0.0606(13)	0.0630(13)	0.0743(14)	0.0064(11)	-0.0038(11)	0.0057(11)
C4	0.0697(15)	0.0606(13)	0.1028(17)	0.0164(12)	0.0021(13)	0.0031(11)
C5	0.0599(14)	0.0745(14)	0.0863(16)	0.0161(12)	0.0112(11)	-0.0022(11)
C6	0.0589(13)	0.0609(13)	0.0647(13)	0.0082(10)	0.0026(10)	0.0038(10)
C7	0.0616(13)	0.0630(13)	0.0711(13)	0.0143(10)	0.0062(10)	-0.0012(10)
C8	0.0569(13)	0.0662(13)	0.0647(13)	0.0110(10)	0.0041(10)	0.0035(10)

**Tablo 5.7.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>)(devamı).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C9	0.0613(13)	0.0599(12)	0.0650(14)	0.0085(10)	0.0050(10)	-0.0048(10)
C10	0.0615(13)	0.0608(12)	0.0610(12)	-0.0013(9)	-0.0008(10)	-0.0082(10)
C11	0.0872(16)	0.0609(12)	0.0901(16)	-0.0103(12)	0.0212(14)	-0.0108(12)
C12	0.0917(18)	0.0831(17)	0.1054(19)	-0.0224(14)	0.0297(14)	-0.0139(14)
C13	0.0978(19)	0.0791(17)	0.0955(18)	-0.0240(14)	0.0041(15)	0.0024(14)
C14	0.126(2)	0.0593(14)	0.101(2)	-0.0074(14)	0.0033(17)	-0.0017(15)
C15	0.1034(19)	0.0647(14)	0.0851(16)	0.0009(12)	0.0142(14)	-0.0111(13)
C16	0.0530(12)	0.0553(10)	0.0619(13)	0.0031(9)	0.0067(10)	0.0014(9)
C17	0.0616(13)	0.0615(12)	0.0739(15)	0.0027(10)	0.0047(11)	-0.0051(10)
C18	0.0728(15)	0.0654(13)	0.0882(18)	-0.0084(12)	-0.0103(13)	0.0037(11)
C19	0.0908(17)	0.0777(15)	0.0658(14)	-0.0070(12)	-0.0012(13)	0.0179(13)
C20	0.0815(17)	0.0836(15)	0.0698(16)	0.0101(12)	0.0172(12)	0.0069(13)
C21	0.0605(13)	0.0727(14)	0.0714(15)	0.0055(11)	0.0074(11)	-0.0036(10)

**Tablo 5.8.** C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

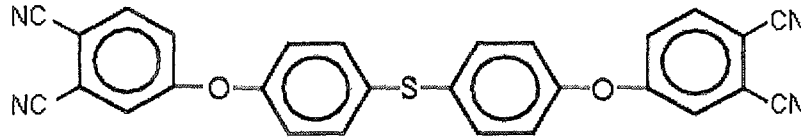
O1-C6	1.368(2)	C3-C2	1.439(3)
O1-C9	1.447(2)	C2-N2	1.138(3)
C8-C1	1.440(3)	C1-N1	1.142(3)
C6-O1-C9	118.94(14)	C11-C10-C9	123.08(18)
O1-C9-C16	110.57(15)	N2-C2-C3	178.3(3)
O1-C9-C10	106.54(15)	N1-C1-C8	179.1(3)



### 5.3. C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S Kristali

#### 5.3.1. C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S Kristalinin Elde Edilişi

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S [4,4'-(4,4'-Tiyodifenoksi)diftalonitril] molekülünün elde edilmesi ve kristallendirilmesi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 5.7. C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S molekülünün kimyasal çizimi

[4,4'-(4,4'-Tiyodifenoksi)diftalonitril], bildirilen (Takekoshi, 1987) prosedüre göre sentezlendi. Tek kristaller etanol içindeki çözeltinin oda sıcaklığında yavaşça buharlaştırılmasıyla elde edildi.

#### 5.3.2. C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.7107\text{\AA}$ ) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin triklinik P $\bar{1}$  uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 15492 yansıma gözlenmiş ve bunların 4187 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I>2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2287 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97(Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı

görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å olarak sabitlenmiştir.

Arıtımda kullanılan 4187 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 332 dir. Arıtım sonucunda R=0.034 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.9.' da,  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 5.10.' da atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.11.' de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.12.' de seçilen bağ uzunlukları ve açıları verilmiştir.

**Tablo 5.9.**  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri.

Kimyasal Formül	$C_{28}H_{14}N_4O_2S$
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	470.50
Renk / Şekil	renksiz / plaka
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a(Å), b(Å), c(Å)	7.1028(7), 9.5705(10), 17.7700(19)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	78.002(2) 82.925(8) 78.016(8)
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	1151.8(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm <sup>-3</sup> )	1.357
$F_{000}$	484
Çizgisel soğurma katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.175
Kristal boyutları (mm)	0.50x 0.25 x 0.05
Kullanılan radyasyon	MoK $\alpha$
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit

**Tablo 5.9.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri (devamı).

Sıcaklık (K)	293.2 (2)
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	$\omega$ taraması
Toplam yansıma sayısı	15492
Bağımsız yansıma sayısı	4187
Gözlenen yansıma sayısı ( $I > 2\sigma(I)$ )	2287
R <sub>int</sub>	0.067
h, k, l aralığı	-7→8, -11→11, -21→21
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ aralığı (°)	1.2, 26.9
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözüm yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı arıtılması	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_0^2) + (0.0346P)^2]}$ , $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$
Parametre sayısı	332
R	0.034
wR	0.068
S(F <sup>2</sup> )	0.78
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.18, -0.19

**Tablo 5.10.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak

tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	$U_{es}$
S1	0.90627(7)	0.28920(5)	0.13464(3)	0.0666(2)
O1	1.14716(17)	0.41354(14)	0.41801(7)	0.0773(5)
O2	0.21802(17)	0.73629(14)	0.04807(7)	0.0720(5)

**Tablo 5.10.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer

izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak

tanımlanmaktadır (devamı).

N1	-0.5775(3)	1.03031(19)	0.09501(11)	0.0936(8)
N2	-0.4336(3)	1.0356(2)	0.30308(12)	0.1166(9)
N3	1.5247(3)	0.3148(2)	0.69801(11)	0.1008(8)
N4	1.9875(3)	0.1377(3)	0.57561(12)	0.1205(10)
C1	-0.4233(3)	0.9814(2)	0.11054(11)	0.0704(8)
C2	-0.3234(3)	0.9852(2)	0.25977(12)	0.0804(8)
C3	1.5163(3)	0.3087(2)	0.63512(12)	0.0740(8)
C4	1.8475(3)	0.1863(3)	0.54697(12)	0.0857(9)
C5	1.5050(3)	0.30417(19)	0.55538(10)	0.0621(7)
C6	1.6697(3)	0.2464(2)	0.51184(11)	0.0670(7)
C7	1.6576(3)	0.2484(2)	0.43447(11)	0.0758(8)
C8	1.4867(3)	0.3042(2)	0.40095(10)	0.0699(7)
C9	1.3242(3)	0.35565(19)	0.44529(10)	0.0618(7)
C10	1.3337(3)	0.3576(2)	0.52206(10)	0.0639(7)
C11	1.0959(2)	0.3795(2)	0.35133(9)	0.0571(6)
C12	1.1484(3)	0.2437(2)	0.33252(10)	0.0640(7)
C13	1.0849(2)	0.21984(19)	0.26701(10)	0.0611(7)
C14	0.9648(2)	0.32792(18)	0.22121(9)	0.0515(6)
C15	0.9074(2)	0.46215(18)	0.24328(9)	0.0568(6)
C16	0.9747(2)	0.48767(19)	0.30782(9)	0.0595(6)
C17	0.6995(2)	0.42559(18)	0.11190(9)	0.0530(6)
C18	0.5190(3)	0.4050(2)	0.14564(10)	0.0625(7)
C19	0.3581(3)	0.5088(2)	0.12601(11)	0.0666(7)
C20	0.3794(3)	0.6328(2)	0.07313(10)	0.0556(6)
C21	0.5561(3)	0.65441(19)	0.03872(9)	0.0587(6)
C22	0.7166(2)	0.54963(19)	0.05848(10)	0.0576(7)
C23	0.0895(2)	0.79551(18)	0.10248(10)	0.0568(6)

**Tablo 5.10.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>). Burada  $U_{es} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanmaktadır (devamı).

C24	-0.0931(3)	0.85757(19)	0.07967(11)	0.0590(7)
C25	-0.2302(2)	0.91961(17)	0.13162(10)	0.0580(6)
C26	-0.1830(3)	0.92013(18)	0.20570(10)	0.0621(7)
C27	0.0017(3)	0.86014(19)	0.22591(11)	0.0635(7)
C28	0.1392(3)	0.7971(2)	0.17507(10)	0.0612(7)
H1	0.037(2)	0.8595(17)	0.2749(10)	0.070(5)
H2	-0.125(2)	0.8595(17)	0.0301(10)	0.065(5)
H3	0.272(2)	0.7559(18)	0.1898(9)	0.070(5)
H4	1.221(3)	0.3939(19)	0.5525(10)	0.077(6)
H7	1.76654	0.21164	0.40476	0.0911
H8	1.48079	0.30708	0.34864	0.0838
H12	1.22578	0.16909	0.36360	0.0768
H13	1.12351	0.12896	0.25321	0.0733
H15	0.82304	0.53538	0.21441	0.0682
H16	0.93764	0.57850	0.32176	0.0715
H18	0.50611	0.32112	0.18162	0.0749
H19	0.23624	0.49517	0.14833	0.0799
H21	0.56828	0.73826	0.00258	0.0704
H22	0.83790	0.56318	0.03535	0.0692

**Tablo 5.11.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
S1	0.0657(3)	0.0663(3)	0.0674(3)	-0.0271(2)	-0.0135(2)	0.0077(2)
O1	0.0667(8)	0.1007(10)	0.0629(8)	-0.0380(7)	-0.0179(7)	0.0181(7)
O2	0.0582(8)	0.0933(9)	0.0581(7)	-0.0236(7)	-0.0111(6)	0.0133(7)

**Tablo 5.11.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>) (devamı).

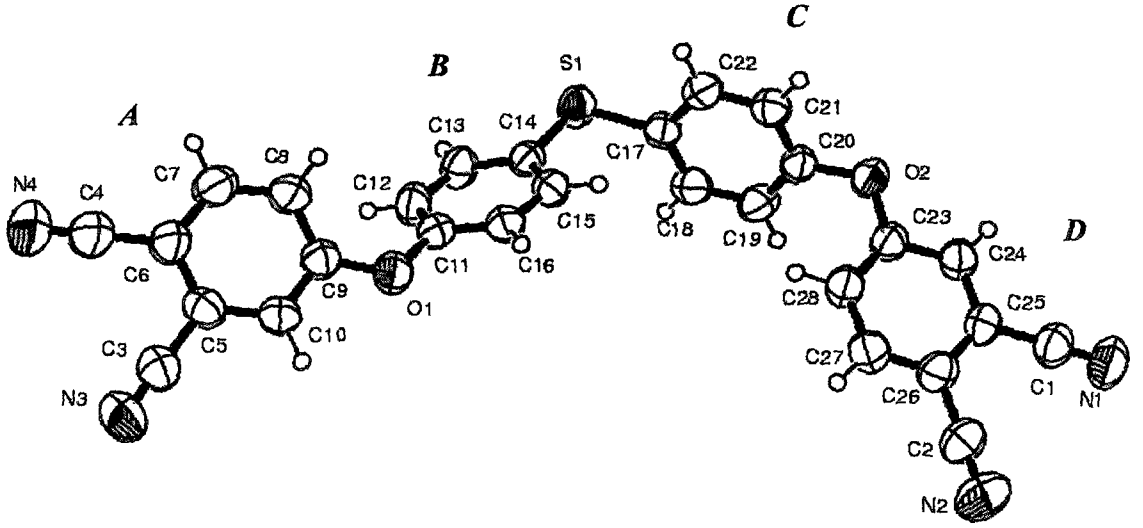
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N1	0.0631(11)	0.0852(13)	0.1165(15)	0.0033(11)	-0.0111(11)	0.0019(10)
N2	0.1116(16)	0.1150(16)	0.1112(15)	-0.0514(13)	0.0059(13)	0.0268(13)
N3	0.1025(14)	0.1301(16)	0.0689(12)	-0.0322(11)	-0.0255(10)	0.0047(12)
N4	0.0749(14)	0.179(2)	0.1050(15)	-0.0331(14)	-0.0283(12)	0.0006(14)
C1	0.0613(13)	0.0584(12)	0.0837(14)	-0.0068(10)	-0.0048(11)	-0.0010(11)
C2	0.0848(15)	0.0653(13)	0.0837(14)	-0.0230(11)	-0.0024(12)	0.0087(11)
C3	0.0702(13)	0.0859(15)	0.0655(13)	-0.0192(11)	-0.0142(11)	-0.0040(11)
C4	0.0680(15)	0.1142(18)	0.0764(14)	-0.0286(13)	-0.0099(12)	-0.0076(14)
C5	0.0664(12)	0.0676(12)	0.0539(11)	-0.0147(9)	-0.0097(10)	-0.0101(10)
C6	0.0553(12)	0.0815(14)	0.0673(12)	-0.0204(10)	-0.0110(10)	-0.0099(10)
C7	0.0549(12)	0.1054(16)	0.0721(13)	-0.0352(12)	-0.0004(10)	-0.0104(11)
C8	0.0622(12)	0.0959(15)	0.0553(11)	-0.0298(10)	-0.0048(10)	-0.0077(11)
C9	0.0563(11)	0.0704(12)	0.0588(11)	-0.0220(9)	-0.0085(9)	-0.0003(10)
C10	0.0625(12)	0.0741(13)	0.0540(11)	-0.0223(10)	-0.0036(10)	-0.0006(10)
C11	0.0483(10)	0.0706(12)	0.0501(10)	-0.0178(9)	-0.0031(8)	0.0000(9)
C12	0.0573(11)	0.0622(12)	0.0677(12)	-0.0119(10)	-0.0156(9)	0.0053(9)
C13	0.0557(11)	0.0530(11)	0.0740(12)	-0.0187(9)	-0.0119(10)	0.0014(9)
C14	0.0449(9)	0.0539(10)	0.0542(10)	-0.0136(8)	-0.0027(8)	-0.0036(8)
C15	0.0590(11)	0.0544(11)	0.0514(10)	-0.0107(8)	-0.0043(9)	0.0029(9)
C16	0.0609(11)	0.0612(11)	0.0525(10)	-0.0178(9)	-0.0020(9)	0.0030(10)
C17	0.0522(11)	0.0579(11)	0.0495(10)	-0.0173(9)	-0.0068(8)	-0.0030(9)
C18	0.0626(12)	0.0641(12)	0.0579(11)	-0.0097(9)	0.0006(10)	-0.0107(10)
C19	0.0505(11)	0.0800(14)	0.0678(12)	-0.0162(11)	0.0031(9)	-0.0114(11)
C20	0.0490(11)	0.0655(12)	0.0518(10)	-0.0183(9)	-0.0102(9)	0.0015(9)
C21	0.0615(12)	0.0586(11)	0.0536(10)	-0.0107(8)	-0.0036(9)	-0.0066(10)
C22	0.0501(11)	0.0630(12)	0.0602(11)	-0.0170(10)	0.0008(9)	-0.0092(9)
C23	0.0524(11)	0.0573(11)	0.0591(11)	-0.0150(9)	-0.0073(9)	-0.0012(9)
C24	0.0570(12)	0.0583(12)	0.0611(12)	-0.0128(10)	-0.0121(10)	-0.0040(9)

**Tablo 5.11.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>) (devamı).

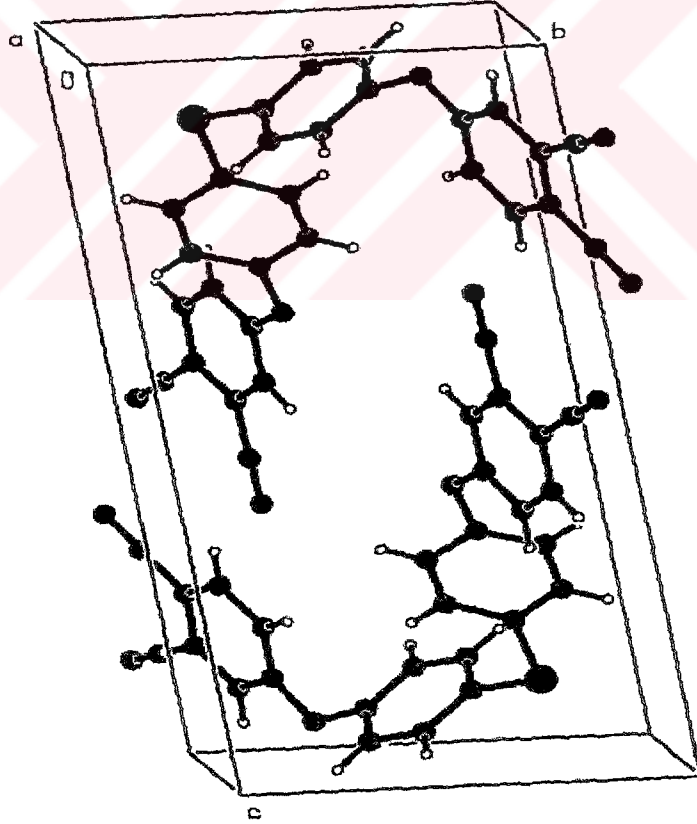
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C25	0.0535(11)	0.0463(10)	0.0709(12)	-0.0087(9)	-0.0099(9)	-0.0017(8)
C26	0.0681(13)	0.0465(10)	0.0680(12)	-0.0159(9)	-0.0010(10)	-0.0003(10)
C27	0.0769(14)	0.0558(12)	0.0593(12)	-0.0177(10)	-0.0128(11)	-0.0046(10)
C28	0.0564(12)	0.0626(12)	0.0652(12)	-0.0182(9)	-0.0128(10)	-0.0016(10)

**Tablo 5.12.** C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

S1-C14	1.7704(16)	O2-C20	1.4018(19)
S1-C17	1.7763(16)	C3-N3	1.140(2)
O1-C9	1.368(2)	C1-N1	1.141(2)
O1-C11	1.3998(19)	C2-N2	1.134(2)
O2-C23	1.3729(18)	C4-N4	1.139(2)
C9-O1-C11	121.34(13)	C13-C14-S1	117.60(12)
C23-O2-C20	118.40(13)	C15-C14-S1	124.01(13)



Şekil 5.8.  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  molekülünün ORTEP3 çizimi.

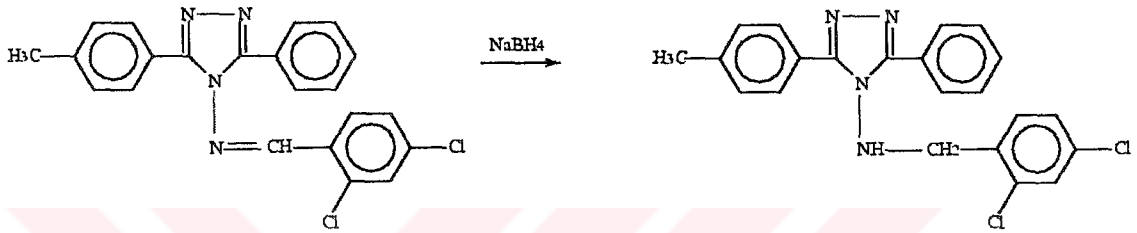


Şekil 5.9.  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  molekülünün PLUTON paket çizimi.

## 5.4. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Kristali

### 5.4.1 C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Kristalinin Elde Edilişi

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [4-(2,4-Diklorobenzilamino)-3-fenil-5-p-tolil-4H-1,2,4-triazol] molekülünün elde edilmesi ve kristallendirilmesi Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



Şekil 5.10. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> molekülünün kimyasal çizimi

3-Fenil-5-p-tolil-4-(2,4-diklorobenzilidenamino)-4H-1,2,4-triazol (0.005 mol), 50 ml. kurutulmuş metanol içinde çözüldü ve NaBH<sub>4</sub> (0.005 mol) küçük parçalar halinde bu çözeltiye ilave edildi. Karışım 20 dak. geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğutulmaya bırakıldı. 298-303 K' de azaltılan basınç altında buharlaştıktan sonra oluşan katı çökelti soğuk suyla yıkandı. Vakumda kurutulduktan sonra, katı ürün, etilasetat'ta yeniden kristallendirildi. Verim % 92, erime noktası 465-466 K. IR (KBr): 3242, 1598, 867, 818, 805, 765, 686; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), 3.82 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.85 (t, 1H, NH), Ar-H; 6.55 (m, 1H), 6.95 (m, 2H), 7.30 (d, 2H), 4.75 (m, 3H), 7.75 (m, 4H), <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>). Δ 155.38 (2C), 140.35, 135.01, 131.92, 130.61, 129.98, 129.48 (2C), 129.45, 129.30, 128.68 (2C), 127.07, 126.37, 123.48, 53.15, 21.46, UV [ $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ): 260 (22.6), 213 (24.6). Analiz: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> için hesaplanan; C: 64.56, H: 4.43, N: 13.69; Bulunan: C:64.75, H: 4.41, N: 13.58.

#### 5.4.2. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtım

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristali için STOE IPDS-II difraktometresinde MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.7107\text{\AA}$ ) X-ışınları kullanılarak şiddet verileri ölçülen kristalin triklinik P $\bar{1}$  uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Toplam 13341 yansıma gözlenmiş ve bunların 3654 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1272 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS 97(Sheldrick, 1997) yapı çözümüleme programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür.

SHELXS 97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL 97 (Sheldrick, 1997) programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Arıtım sonucunda hidrojen atomları dışında eksik atom olmadığı görülmüştür ve anizotropik arıtım yapılmıştır. Yapı çözümünde gözlenemeyen hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å, N-H bağ uzunluğu 0.86Å, metilen C-H bağ uzunluğu 0.97Å, metil C-H bağ uzunluğu 0.96Å olarak sabitlemiştir.

Arıtımda kullanılan 3654 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 253 dir. Arıtım sonucunda R=0.074 olarak bulunmuştur.

Bu yapıda R<sub>int</sub> değeri 0.149 olup normal değerinden daha yüksektir. Bu durum veri toplamak için kullanılan kristalin düşük kalitesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.13.' de, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım bilgileri, Tablo 5.14.' de atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.15.' de atomların anizotropik sıcaklık parametreleri, Tablo 5.16.' de seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları, 5.17.' de hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntılar verilmiştir.

**Tablo 5.13.** C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı artım verileri.

Kimyasal Formül	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	409.30
Renk / Şekil	renksiz / plaka
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a(Å), b(Å), c(Å)	6.2604(12), 11.952(3), 14.775(3)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	113.152(16), 91.984(15), 95.864(17)
Birim hücrenin hacmi (Å <sup>3</sup> )	1007.8(4)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk (gcm <sup>-3</sup> )	1.349
F <sub>000</sub>	424
Çizgisel soğurma katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.337
Kristal boyutları (mm)	0.18 x 0.14 x 0.07
Kullanılan radyasyon	MoK <sub><math>\alpha</math></sub>
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Monokromatör	Grafit
Sıcaklık (K)	293.2 (2)
Difraktometre	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	$\omega$ taraması
Toplam yansıma sayısı	13341
Bağımsız yansıma sayısı	3654
Gözlenen yansıma sayısı (I>2 $\sigma$ (I))	1272
R <sub>int</sub>	0.149
h, k, l aralığı	-7→7, -14→14, -17→17
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ aralığı (°)	1.9,26.7
Kullanılan programlar	Shelxs-97, Shelxl-97, WinGx
Yapı çözüm yöntemi	Direkt Yöntemler
Yapı artılması	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Ağırlık fonksiyonu	$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_0^2) + (0.0303P)^2]}$ , $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$
Parametre sayısı	253

**Tablo 5.13.**  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  kristali için x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri (devamı).

R	0.074
wR	0.133
S( $F^2$ )	0.93
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.25, 0.15

**Tablo 5.14.**  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ). Burada  $U_{\text{es}} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^*$  olarak tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	$U_{\text{es}}$
Cl1	1.0896(3)	0.80949(18)	0.26157(13)	0.0874(8)
Cl2	1.3895(3)	1.2159(2)	0.57631(13)	0.1063(9)
N1	1.1846(7)	0.8936(6)	0.0447(4)	0.067(2)
N2	1.2715(8)	1.0141(6)	0.1069(4)	0.071(2)
N3	0.9299(7)	0.9927(5)	0.1264(3)	0.0562(19)
N4	0.7355(6)	1.0131(4)	0.1741(3)	0.0618(19)
C1	0.4555(12)	0.4257(7)	-0.1646(5)	0.117(4)
C2	0.5848(11)	0.5427(7)	-0.1061(5)	0.075(3)
C3	0.7983(11)	0.5475(7)	-0.0736(5)	0.086(3)
C4	0.9168(9)	0.6571(6)	-0.0191(4)	0.0562(4)
C5	0.8363(8)	0.7687(6)	0.0057(4)	0.0562(19)
C6	0.6202(9)	0.7627(7)	-0.0261(4)	0.065(3)
C7	0.5003(10)	0.6525(7)	-0.0805(5)	0.067(3)
C8	0.9769(9)	0.8842(6)	0.0589(4)	0.0562(19)
C9	1.1192(7)	1.0779(7)	0.1589(4)	0.0616(13)
C10	1.1440(10)	1.2021(7)	0.2291(4)	0.069(3)
C11	1.3387(10)	1.2479(8)	0.2843(5)	0.084(3)
C12	1.3714(14)	1.3685(9)	0.3497(6)	0.114(4)
C13	1.2178(15)	1.4518(10)	0.3661(7)	0.127(5)

**Tablo 5.14.**  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  kristaline ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ) (devamı).

C14	1.0271(16)	1.3988(9)	0.3067(7)	0.111(4)
C15	0.9837(10)	1.2777(8)	0.2396(6)	0.083(3)
C16	0.7067(8)	0.9500(6)	0.2402(4)	0.066(3)
C17	0.8715(8)	1.0098(6)	0.3286(4)	0.057(3)
C18	1.0516(9)	0.9571(6)	0.3418(4)	0.059(3)
C19	1.2098(9)	1.0187(7)	0.4173(5)	0.068(3)
C20	1.1902(10)	1.1356(7)	0.4828(4)	0.072(3)
C21	1.0085(12)	1.1908(7)	0.4740(5)	0.080(3)
C22	0.8539(10)	1.1247(7)	0.3969(5)	0.075(3)
H1A	0.30931	0.43908	-0.17405	0.1757
H1B	0.45952	0.37194	-0.13061	0.1757
H1C	0.51264	0.38908	-0.22764	0.1757
H3	0.86013	0.47528	-0.08919	0.1032
H4	0.64491	1.05785	0.16489	0.0743
H4A	1.05823	0.65756	0.00261	0.0674
H6	0.55754	0.83470	-0.00988	0.0777
H7	0.35760	0.65131	-0.10099	0.0813
H11	1.44658	1.19782	0.27744	0.1013
H12	1.50450	1.39756	0.38592	0.1369
H13	1.24154	1.53294	0.41155	0.1529
H14	0.91943	1.44874	0.31254	0.1328
H15	0.85144	1.24798	0.20272	0.1004
H16A	0.72493	0.86420	0.20563	0.0792
H16B	0.56239	0.95445	0.26217	0.0792
H19	1.32919	0.98131	0.42385	0.0811
H21	0.99203	1.26945	0.51858	0.0956
H22	0.73170	1.16039	0.39128	0.0904

**Tablo 5.15.** C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristaline ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>).

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C11	0.0878(13)	0.0996(16)	0.0742(13)	0.0296(11)	0.0022(10)	0.0312(11)
C12	0.0873(14)	0.146(2)	0.0697(13)	0.0319(12)	-0.0113(10)	-0.0035(13)
N1	0.034(3)	0.115(5)	0.077(4)	0.056(4)	0.023(3)	0.034(3)
N2	0.041(3)	0.111(5)	0.078(4)	0.056(4)	0.007(3)	0.010(3)
N3	0.039(3)	0.097(4)	0.054(3)	0.047(3)	0.012(2)	0.030(3)
N4	0.034(3)	0.106(4)	0.066(3)	0.050(3)	0.017(2)	0.030(3)
C1	0.124(7)	0.121(8)	0.088(6)	0.025(5)	0.006(5)	0.007(6)
C2	0.075(5)	0.086(6)	0.060(5)	0.029(4)	0.008(4)	-0.002(5)
C3	0.084(6)	0.093(6)	0.085(5)	0.033(5)	0.019(4)	0.035(5)
C4	0.0432(7)	0.0911(7)	0.0576(5)	0.0497(16)	0.013(2)	0.025(3)
C5	0.043(3)	0.091(4)	0.058(3)	0.050(3)	0.013(2)	0.025(2)
C6	0.047(4)	0.097(6)	0.067(4)	0.047(4)	0.010(3)	0.018(4)
C7	0.048(4)	0.095(6)	0.062(5)	0.031(4)	0.013(3)	0.020(4)
C8	0.043(3)	0.091(4)	0.058(3)	0.050(3)	0.013(2)	0.025(2)
C9	0.0000(15)	0.145(2)	0.067(3)	0.073(3)	0.000(3)	0.003(3)
C10	0.069(5)	0.097(6)	0.039(4)	0.026(4)	0.007(3)	0.000(4)
C11	0.041(4)	0.133(7)	0.083(5)	0.053(5)	-0.013(4)	-0.007(4)
C12	0.081(6)	0.131(8)	0.106(7)	0.035(6)	-0.021(5)	-0.031(6)
C13	0.076(6)	0.193(11)	0.136(8)	0.090(7)	0.000(6)	0.021(7)
C14	0.127(8)	0.097(7)	0.120(7)	0.047(6)	0.042(6)	0.043(6)
C15	0.051(4)	0.118(7)	0.105(6)	0.068(6)	0.001(4)	0.022(5)
C16	0.043(4)	0.113(6)	0.064(4)	0.056(4)	0.019(3)	0.016(4)
C17	0.044(4)	0.094(5)	0.046(4)	0.041(4)	0.010(3)	0.009(3)
C18	0.056(4)	0.083(5)	0.050(4)	0.035(4)	0.012(3)	0.018(4)
C19	0.052(4)	0.111(6)	0.053(4)	0.045(4)	0.009(3)	0.016(4)
C20	0.070(5)	0.108(6)	0.047(4)	0.039(4)	0.005(3)	0.011(4)
C21	0.097(6)	0.083(5)	0.057(5)	0.022(4)	0.014(4)	0.024(5)
C22	0.074(5)	0.101(6)	0.058(5)	0.034(4)	0.022(4)	0.027(4)

**Tablo 5.16.** C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristaline ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

C11-C18	1.745(6)	N1-C8	1.320(6)
C11-C20	1.725(6)	N1-N2	1.399(6)
N3-C8	1.352(6)	N2-C9	1.336(6)
N3-C9	1.385(6)	N3-N4-C16	112.7(4)

**Tablo 5.17.** C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> kristalinin hidrojen bağı geometrisine ait ayrıntılar (Å, °).

<b>D-H...A</b>	<b>D-H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D-H...A</b>
N4-H4...N2 <sup>i</sup>	0.86	2.39	3.031(6)	132

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





## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

P  $2_1/n$  uzay grubunda monoklinik kristal sisteminde paketlenmiş olan,  $C_{23}H_{13}N_2O$  [4-(Antrasen-9-iletoksi)ftalonitril] bileşiğinin Ortep çizimi ve birim hücre içindeki istiflenmesi Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' de gösterilmiştir. Bileşiğin antrasen kısmındaki C-C bağ uzunluğu ve C-C-C bağ açıları değerlerinin daha önce benzer bileşikler için yapılmış çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Ramos Silva *et al.*, 2002). Benzen halkası iki siyano grubu taşır.  $C1 \equiv N1$  ve  $C2 \equiv N2$  bağ uzunlukları tipik bir üçlü  $C \equiv N$  bağında olduğu gibi sırasıyla  $1.140(3)\text{Å}$  ve  $1.141(3)\text{Å}$  olarak bulunmuştur. Bu değerler daha önce literatürde bildirilmiş olan  $1.147(2)\text{Å}$  ve  $1.144(2)\text{Å}$  değerleriyle iyi bir uyum sergilemektedir (Öztürk *et al.*, 1999). Siyanobenzen C1-C8 ve metilantrasen C9-C23 kısımları arasındaki dihedral açı  $66.34(4)^\circ$  dir.

P  $2_1/n$  uzay grubunda monoklinik kristal sisteminde paketlenmiş olan,  $C_{21}H_{14}N_2O$  (4-Difenilmetoksiftalonitril) bileşiğinin Ortep çizimi ve birim hücre içindeki istiflenmesi Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' da gösterilmiştir. Bu bileşik burada *A* (C3-C8), *B* (C10-C15) ve *C* (C16-C21) olarak adlandırılan üç tane aromatik halkaya sahiptir ve bu halkalar beklendiği gibi düzlemseldirler. *A* halkası iki siyano grubu taşımaktadır. *B* ile *C* halkaları bir karbon atomuyla birbirlerine bağlanmışlardır ve aralarındaki dihedral açı  $77.66(7)^\circ$  dir. Tüm  $C \equiv N$  ve C-O bağ uzunlukları ile bağ açıları literatürdeki  $C \equiv N$  için;  $1.144(3)\text{Å}$  ve  $1.134(2)\text{Å}$ , C-O için;  $1.363(2)\text{Å}$  ve  $1.413(2)\text{Å}$  değerleriyle iyi bir uyum sergilemektedir (Atalay *et al.*, 2003). *A* ve *B* halkaları ile *A* ve *C* halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla  $8.79(11)^\circ$  ve  $75.90(7)^\circ$  olarak bulunmuştur. Ayrıca kristal yapıda; (x, y, z) deki *A* ve (1-x, 1-y, 1-z) deki *B* halkalarını içeren  $\pi - \pi$  istif etkileşimi altında bu iki halkanın merkezleri arasındaki uzaklık  $3.6887(14)\text{Å}$  olarak bulunmuştur.

P -1 uzay grubunda triklinik kristal sisteminde paketlenmiş olan,  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  [4,4'-(4,4'-Tiyodifenoksi)diftalonitril] bileşiğinin Ortep çizimi ve birim hücre içindeki istiflenmesi Şekil 5.8 ve Şekil 5.9' da gösterilmiştir. Bileşikteki tüm karbon-azot bağları üçlü bağ karakterinde olup bu tezin deneysel kısmında Tablo 5.12' de yer alan değerleri itibarıyla da literatürle uyum içindedir (Ocak *et al.*, 2004).  $C_{28}H_{14}N_4O_2S$  [4,4'-(4,4'-Tiyodifenoksi)diftalonitril] bileşiğindeki *A* halkası (C5-C10) ile *B* halkası (C11-C16)

arasındaki dihedral açının  $50.14(6)^\circ$  ve de C halkası (C17-C22) ile D halkası (C23-C28) arasındaki dihedral açının  $67.12(6)^\circ$  olması nedeniyle ideal  $C_{2v}$  nokta grup simetrisinden sapma göstermektedir. S1-C14, S1-C17 bağ uzunlukları (Bkz. Deneysel Kısım Tablo 5.12) literatürdeki  $1.756(2)\text{Å}$  ve  $1.774(3)\text{Å}$  değerlerine yakın değerlerde bulunmuştur (Ocak et al., 2004). Bileşiğin kristal yapısındaki, (x, y, z) deki C ve (1-x, 1-y, 2-z) deki C halkalarını içeren  $\pi - \pi$  istif etkileşimi altında bu iki halkanın merkezleri arasındaki uzaklık  $3.5642(11)\text{Å}$  olarak bulunmuştur.

P -1 uzay grubunda triklinik kristal sisteminde paketlenmiş olan,  $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$  [4-(2,4-Diklorobenzilamino)-3-fenil-5-p-tolil-4H-1,2,4-triazol] bileşiğinin Ortep çizimi ve birim hücre içindeki istiflenmesi Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' de gösterilmiştir. N1, N2, C9, N3 ve C8 atomlarından oluşmuş, 1,2,4 triazol halkası (ki burada A halkası olarak adlandırılmaktadır) yaklaşık olarak düzlemseldir ve bu düzlemsellikten en büyük sapmayı gösteren halka üyesi  $0.003(7)\text{Å}$  luk sapmayla C8 atomudur. Bu triazol halkasının kendisine bağlı bulunan metilfenil ve fenil halkalarıyla yapmış olduğu dihedral açılar sırasıyla  $33.68(17)^\circ$  ve  $32.86(21)^\circ$  olarak bulunmuştur. B (C2-C7) ve C (C10-C15) halkaları arasındaki dihedral açı  $12.1(3)^\circ$  dir. N1=C8 ve N2=C9 bağları çift bağ karakterinde olup sırasıyla  $1.320(6)\text{Å}$  ve  $1.336(6)\text{Å}$  değerindeki bağ uzunluklarına sahiptirler. Triazol halkasına ait bağ açıları ve uzunlukları literatürde daha önce bildirilen değerlerle karşılaştırılabilir sınırlar dahilinde elde edilmiştir (Fun et al., 1999; Zhu et al., 2000). C11-C18 ve C12-C20 bağ uzunlukları literatürde daha önce bildirilen  $1.744(4)\text{Å}$  ve  $1.734(2)\text{Å}$  değerleriyle uyumlu biçimde  $1.745(6)\text{Å}$  ve  $1.725(6)\text{Å}$  olarak elde edildi (Ocak et al., 2003; Puvirasan et al., 1999). Bileşiğin kristal yapısında beş  $\pi - \pi$  istifleme etkileşimi bulunmuştur. Bu etkileşimler (x, y, z) konumundaki A halkasıyla (-x, 2-y, -z) konumundaki A halkası, (x, y, z) konumundaki B halkasıyla (-x, 2-y, -z) konumundaki C halkası, (x, y, z) konumundaki C halkasıyla (-x, 2-y, -z) konumundaki B halkası, (x, y, z) konumundaki C halkasıyla (x, y, z) konumundaki D halkası ve de (x, y, z) konumundaki D halkasıyla (-x, 2-y, -z) konumundaki D halkası arasında ortaya çıkmaktadır ve bu etkileşimleri doğuran söz konusu halkaların merkezleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $3.449(4)$ ,  $3.816(4)$ ,  $3.816(4)$ ,  $3.998(5)$  ve  $3.797(4)\text{Å}$  olarak bulunmuştur. Bileşiğin kristal yapısında bulunan moleküller arası hidrojen bağının geometrisiyle ilgili ayrıntılar Tablo 5.17' de sunulmuştur.

**KAYNAKLAR**

- Atalay, Ş., Açar, A., Akdemir, N. & Açar, E., 2003**, Acta Cryst. E59, 1111-1112.
- Bennur, S. C., Jigajinni, V. B. & Badiger, V. V., 1976**, Chem. Abs. 85, 94306.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K., 1996**, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Cochran, W., 1952**, A relation between the signs of structures factors. Acta Cryst., 5, 65-67.
- Cochran, W., 1953**, Sayre's equation and Zachariasen's method. Acta Cryst., 6, 810-811.
- Cochran, W., 1954**, The determination of signs of structure factors from the intensities. Acta Cryst., 7, 581-583.
- Cochran, W., 1955**, Relations between the phase of structure factors. Acta Cryst., 8, 473-478.
- Cochran, W. & Woolfson, M. M., 1955**, The theory of sign relations between structure factors. Acta Cryst., 8, 1-12.
- Cullity, B. D., 1966**, X-Işınlarının Difraksiyonu, Çeviren : Prof.Dr.Ali SÜMER, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu.
- Desenko, S. M., 1995**, Khim. Geterotskil. Soed. pp. 2-24.
- Farrugia, L. J., 1997**, J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- Farrugia, L. J., 1997**, J. Appl. Cryst. 30, 565.
- Fun, H.-K., Chinnakali, K., Shao, S., Zhu, D.-R. & You, X. Z., 1999**, Acta Cryst. C55, 770-772.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordani, F. G., Zanotti, G., Catti, M., 1995**, Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography Oxford University Press.
- Gillis, J., 1948**, Structure factor relations and phase determination. Acta Cryst., 1, 76-80.
- Glusker, J. P. & Trueblood, K. N., 1985**, Crystal Structure Analysis, A Primer, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Goedkoop, J. A., 1950**, Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities. Acta Cryst., 3, 374-378.

- Harker, D. & Kasper, J. S., 1948**, Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Jones C., Mulloy B., Sanderson M. R., 1996**, *Crystallographic Methods And Protocols*, Humana Press.
- Karle, J. & Hauptman, H., 1950**, The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Cryst.*, 3, 258-261.
- Karle, J. & Hauptman, H., 1956**, A theory of phase determination for the four types non-centrosymmetric space groups  $1P222$ ,  $2P22$ ,  $3P_12$ ,  $3P_22$ . *Acta Cryst.*, 9, 635-651.
- Karle, J. & Hauptman\*, H., 1956**, Structure invariants and seminvariants four non-centrosymmetric Space Groups. *Acta Cryst.*, 9, 45-55.
- Karle, J. & Hauptman, H., 1961**, Seminvariants four non-centrosymmetric space groups with conventional centered cells. *Acta Cryst.*, 14, 217-223.
- Kleber, W., 1958**, *Einführung in die Kristallographie*, Veb Verlag Technik, Berlin.
- Ladd, M. F. & Palmer, R. A., 1985**, *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- Leznoff, C. C., Hu, M., McArthur, C. R. & Qin, Y., 1994**, *Can. J. Chem.* 72, 1990-1998.
- Leznoff, C. C. & Lever, A. B. P., 1989-1996**, *Phthalocyanines: Properties & Applications*, Vols. 1, 2, 3 & 4. Weinheim, New York:VHC Publishers Inc.
- Luger, P., 1980. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystal*. Berlin: Walter de Gruyter.
- McKeown, N. B., 1998**, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press.
- Mohammed, E. A., El-Deen, I. M., Ismail, M. M. & Mohammed, S. M., 1993**, *Ind. J. Chem. Sect. B*, 32, 933-937.
- Moser, F. H. & Thomas, A. L., 1983**, *The Phthalocyanines: Properties* Vol.1. 1983, CRC Press. Boca Raton, Florida, 227p.
- Newton, G., 2001**, Lecture Notes for the tenth summer school "Course in Crystallography", American Crystallography Association: University of Georgia, USA.
- Ocak, N., Çoruh, U., Akdemir, N., Kantar, C., Açar, E. & Erdönmez, A., 2004**, *Acta Cryst. E60*, 33-34.
- Ocak, N., Çoruh, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Açar, E., Vazquez-Lopez, Ezequel, M. & Erdönmez, A., 2003**, *Acta Cryst. E59*, 750-752.

- Omar, M. A., 1975**, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Pres, Massachusetts.
- Öztürk, S., Işık, Ş., Fun, H.-K., Kendi, E., Açar, E., Şaşmaz, S. & İbrahim, A. R., 1999**, Acta Cryst. C55, 395-397.
- Puviarasan, K., Govindasamy, L., Shanmuga Sundara Raj, S., Velmurugan, D., Jayanthi, G. & Fun, H. F., 1999**, Acta Cryst. C55, 951-953.
- Ramos Silva, M., Matos Beja, A., Paixao, J. A., Alte da Veigea, L., Sobral, A. J. F. N., Rebanda, N.G. C. L. & d'A. Rocha Gonsalves, A. M., 2002**, Acta Cryst. C56, 1136-1138.
- 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.
- Spek, A. L. 1997**. PLATON, University of Utrecht, The Netherlands
- Stoe & Cie, 2002**, X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G. H. & Jensen, L. H., 1989**, X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons.
- Takekoshi, T., 1987**, Polym. J. 19, 191-202.
- Toeplitz, O., 1911**, Rend. Circ. Mat. Palermo, 32, 191-192.
- Vzorov, A. N., Marzilli, L. G., Compans, R. W. & Dixon, D. W., 2003**, Antiviral Res. 59, 99-109.
- Wolfson, M. M., 1954**, The statistical theory of sign relationships. Acta Cryst., 7, 61-64.
- Zachariasen, W. H., 1952**, A new analytical method for solving complex crystal structures. Acta Cryst., 5, 68-73.
- Zhu, D. R., Xu, Y., Liu, Y. J., Song, Y., Zhang, Y. & You X. Z., 2000**, Acta Cryst. C56, 242-243.

## ÖZGEÇMİŞ

13.05.1977' de Adana ilinde doğdu. İlk ve Ortaöğrenimini Adana ilinde tamamladı. 1995 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü' ne girdi ve 2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.

