

**FETELAZİN LİGANDLI METAL KOMPLEKSLER İLE BAZI
DİTİYOFOSFONATO KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL VE MOLEKÜL
YAPI ARAŞTIRMALARI**

**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE ANALYSIS OF METAL
COMPLEXES WITH PHTHALAZINE LIGAND AND SOME
DITHIOPHOSPHONATO COMPLEXES**

ÖMER ÇELİK

Hacettepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmenliğinin

Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2005

FETELAZİN LİGANDLI METAL KOMPLEKSLER İLE BAZI DİTİYOFOSFONATO KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL VE MOLEKÜL YAPI ARAŞTIRMALARI

Ömer ÇELİK

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı.

ÖZ

Bu tez kapsamında yapılan temel çalışma, X-ışınları kristalografi çalışmasıdır. İçerik olarak, kimyasal formülleri aşağıda sıralanmış, iki adet fetelazin ve sekiz adet de ditiyofosfonato metal kompleksinin molekül ve kristal yapıları aydınlatılmıştır.

- | | |
|--|---|
| I. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$, | II. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$, |
| III. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$, | IV. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$, |
| V. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, | VI. $(\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{S}_4)_2$, |
| VII. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, | VIII. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, |
| IX. $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$, | X. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$, |

Bilimsel ve endüstriyel alanda oldukça önemli olan bu komplekslerin yapıları, WINGX paket programı kapsamında yer alan SHELXS97, SHELXL97, PARST97, PLATON2000 programları ve CHEMWIN ile ORTEPIII çizim programları kullanılarak analiz edilmiştir. Gerekli deneysel veriler, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, X-ışınları laboratuvarında bulunan Enraf-Nonius CAD4 tipi kırınım metre ile elde edilmiştir.

Bu tez ile ilk kez bu kadar çok sayıda ve sistematik olarak sentezlenmiş ditiyofosfonato kompleksleri ile çalışılmıştır. Sonuçta elde edilen yapısal bilgiler genelleştirilerek, yapı ile manyetik özellikler arasında bir ilişki kurulmuştur. Bir diğer önemli sonuç olarak, IX ve X nolu ditiyofosfonato kompleksleri, elektrik ve optik özellikleri yüksek olması beklenen kompleksler olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: X-ışınları, Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metal kompleksler, Fetelazin, Ditiyofosfonato, Piridin, Ligand.

Danışman: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Genel Fizik Anabilim Dalı.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE ANALYSIS OF METAL COMPLEXES WITH PHTHALAZINE LIGAND AND SOME DITHIOPHOSPHONATO COMPLEXES

Ömer ÇELİK

Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section.

ABSTRACT

The fundamental study reported in this thesis is X-ray crystallography work. In the scope, crystal and molecular structures of two phthalazine and eight dithiophosphonato metal complexes (which their chemical formula have been given as follows) were revealed.

- | | |
|--|---|
| I. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$, | II. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$, |
| III. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$, | IV. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$, |
| V. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, | VI. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$, |
| VII. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, | VIII. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, |
| IX. $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$, | X. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$, |

The structures of these complexes (having big importance in scientific and industrial area) were analyzed by using SHELXS97, SHELXL97, PARST97, PLATON2000 programmes located in WINGX package program and CHEMWIN with ORTEPIII molecular drawing programmes. Required experimental data were collected by Enraf-Nonius CAD4 type diffractometer in X-ray Laboratory of Hacettepe University, Department of Physics Engineering.

Systematical synthesized and high numbered dithiophosphonato complexes were first case studied in this thesis. When the structural information (obtained in the investigation) was generalized, the relation between structure and magnetic properties of the dithiophosphonato complexes was defined. On the other hand, at the end of the study, it was determined that, IX and X numbered dithiophosphonato complexes will big probably have electrical and optical properties.

Keyword: X-ray, Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metal complexes, Phthalazine, Dithiophosphonato, Piridin, Ligand.

Adviser: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, General Physics Section.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde yapıcı eleştirilerini, olumlu katkılarını, bilgi ve deneyimlerini paylaştığım hocam Prof. Dr. Sayın Semra İDE'ye (Tez Danışmanı) sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım X-ışınları kristalografi laboratuvarımızın değerli hocaları: Prof. Dr. Sayın Dinçer ÜLKÜ'ye, Prof. Dr. Sayın Engin KENDİ'ye, Prof. Dr. Sayın Süheyla ÖZBEY'e, Prof. Dr. Sayın Tuncer HÖKELEK'e, Doç.Dr. Sayın Leyla YILDIRIM'a

Doktora tezimdaki komplekslerin sentezini gerçekleştiren Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Sayın Hazma YILMAZ'a ve çalışma grubu üyelerinden Yar. Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ'a, Dr. E. Gazi SAĞLAM'a ve Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Sayın Şenay YURDAKUL'a ve çalışma grubu üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT'a,

Tez İzleme Komitesi toplantılarında öneri ve bilgilerinden yararlandığım Prof. Dr. Sayın Nazan TUNOĞLU'na,

Doktora süresince bir çok konuda yardımlarını esirgemeyen Dr. Sayın F. Betül KAYNAK'a ve Sayın Yusuf ÖZCAN'a,

Oda arkadaşlarım Dr. Sayın Cengiz ARICI'ya, Sayın Nagihan ÇAYLAK'a, Sayın Meltem B. ATEŞ'e, Sayın Serap SAFRAN'a, Dr. Sayın Ertan ŞAHİN'e, Sayın Mehmet ASLANTAŞ'a

Fizik Mühendisliği bölümünün tüm akademik ve idari personeline,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama ve eşimin değerli ailesine,

Doktora süresince tüm dertlerime ortak olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan cefakar eşim sevgili Aygül hanıma ve tez döneminde çoğu zaman babalarından uzak kalan en büyük servetim çocuklarıma,

içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xix
1 GİRİŞ	1
2 BRAGG YANSIMASI	4
2.1 Bragg Yasası	4
2.2 Laue Denklemi:	5
2.3 Argand Diyagramı.....	7
2.4 Yapı Faktörü	9
2.4.1 Simetri Merkezli Kristaller için Yapı Faktörü.....	11
2.4.2 Birimsel ve Normalize Yapı Faktörleri	12
2.5 Bir Elektron Tarafından Saçılma.....	12
2.6 Bir Atom Tarafından Saçılma	14
2.7 Birim Hücre Tarafından Saçılma	15
3 ŞİDDETİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	18
3.1 Soğurma Faktörü.....	18
3.1.1 İntegrasyon Yöntemi	19
3.1.2 Yarı-Deneysel (Semi-empirical) Yöntem	20
3.1.2.1 Wilson İstatistiği ve Soğurma Düzeltmesi	20
3.2 Lorentz Faktörü	23
3.3 Kutuplanma Faktörü	23
3.4 Skala Faktörü	24
3.5 Faz Problemi	24
3.5.1 Patterson Yöntemi	25
3.5.1.1 Patterson Fonksiyonu	25

3.5.2	E haritalarının Kullanımı.....	26
3.5.2.1	Yapı Değişmezleri.....	26
3.5.2.2	Yapı Yarı Değişmezi	27
3.5.3	Direkt Yöntem	27
3.5.3.1	Simetri Merkezi olmayan yapılarda faz belirleme.....	29
3.5.3.2	Olasılık Yöntemi.....	29
3.5.4	Friedel Yasası	30
3.5.5	Fark Fourier Sentezi	31
3.5.6	En küçük Kareler Yöntemi	35
3.5.6.1	Ağırlık Fonksiyonu	36
3.5.6.2	R, wR, R(int) ve GOF parametreleri.....	37
3.6	Kristallerde Atomik Titreşimler	38
3.6.1	Debye-Waller Eşitliği.....	38
3.6.2	Kristal Atomlarında Düzensizlik (Disorder).....	39
3.7	Koordinasyon Bileşikleri İle İlgili Kavramlar	41
3.7.1	Merkez Atomu.....	41
3.7.2	Ligand	41
3.7.3	Koordinasyon Bileşiklerinde Geometri	42
3.7.3.1	Tetrahedral Kompleksler	42
3.7.3.2	Kare Düzlem Kompleksler.....	43
3.7.3.3	Oktahedral Kompleksler.....	43
3.7.4	Hibritleşme	44
4	ENRAF-NONIUS CAD4 KIRINIMMETRESİ.....	46
4.1	İlk Yansımaların Belirlenmesi	46
4.2	Yansımaların Merkezlenmesi	50
4.3	Yönelim Matrisi	50
4.4	Yansımaların İndislenmesi	51
5	KOMPLEKSLERİN ÖNEMİ VE KULLANIM ALANLARI	54
5.1	Çinko ve Nikel'in yararları ve kullanım alanları	54
5.2	Ditiyofosfinik asitlerin kullanıldığı yerler	55
5.2.1	Analitik Uygulamalarda Kullanılması.....	55

5.2.2	Makine veya Motor Yağı Yapımında Katkı Maddesi Olarak Kullanılması	55
5.2.3	Hidrolik Sıvılarında Katkı Maddesi Olarak Kullanılması	57
5.2.4	Kauçuk Sanayisinde Kullanım Alanları	58
5.2.5	Tarımsal Alanda Kullanımı	59
5.2.6	Tıpta Kullanımı	59
5.2.7	Fotoğrafçılıkta Kullanımı	59
5.2.8	Metallerin Özütlenerek Ayrılmasında	59
5.3	Fetelazin Kullanılan Yerler ve Yararları	59
6	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
6.1	Kompleks I: Diklorobis(fetelazin)çinko(II) [$ZnCl_2(C_8H_6N_2)_2$]	61
6.2	Kompleks II: Dibromobis(fetelazin- κN^2)çinko(II)[$ZnBr_2(C_8H_6N_2)_2$]	72
6.3	Kompleks III:Trans-bis[izo-bütil(p-metoksifenil)ditiyofosfinato]nikel(II) [$Ni(C_{11}H_{16}OPS_2)_2$]	84
6.4	Kompleks IV: Bis[izo-pentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) [$Ni(C_{12}H_{18}OPS_2)_2$]	100
6.5	Kompleks V:{Bispiridin-bis[izo-pentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) [$Ni(C_{12}H_{18}OPS_2)_2(C_5H_5N)_2$]	114
6.6	Kompleks VI: Bis[4-metosifenil(3-metilbütil)ditiyofosfonato]]ko- balt(II) [$C_{24}H_{36}CoO_2P_2S_4$]	125
6.7	Kompleks VII: Trans-bis[sec-bütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato] nikel(II) [$Ni(C_{11}H_{16}OPS_2)_2(C_6H_6)$]	140
6.8	Kompleks VIII: {Bispiridin-bis[sec-bütil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II) [$Ni(C_{11}H_{16}OPS_2)_2(C_5H_5N)_2$]	151
6.9	Kompleks IX: Trans-bis [O-(2-bütoksietenil(p-metoksifenil) ditiyofos- fonato)] nikel(II) [$Ni(C_{13}H_{20}O_3PS_2)_2$]	162
6.10	Kristal Adı X: Bis [O-siklopentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]](1,1'- fenantrolin)nikel(II) [$Ni(C_{12}H_{16}O_2PS_2)_2(C_6H_4N)_2$]	172
7	GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA	188
7.1	Fetelazin ligandlı kompleksler	188
7.2	Ditiyofosfonato Kompleksleri	192

7.2.1	Dörtlü Koordinasyona Sahip Nikelli Ditiyofosfonato Kompleksleri.....	192
7.2.2	Altılı Koordinasyona Sahip Ditiyofosfonato Ligandlı Nikel Kompleksler	195
7.2.3	Ditiyofosfonato ligandlı kompleksler için Genel Karşılaştırma.....	198
8	KAYNAKLAR DİZİNİ	203
	EKLER	207
	EK 1: WINGX PAKET PROGRAMI	207
	EK 2: ENRAF NONIU CAD4 SİSTEMİNİN SOĞUTMA BİRİMİ	222
	ÖZGEÇMİŞ	226

Şekil 2.1: Bragg Yansıması gösterimi.....	5
Şekil 2.2: Belirli merkezlerden saçılan ışınlar için Bragg koşulunun gerçekleştiği (a) tek koni yüzeyi ve (b) çoklu mertebeler için birden fazla koni yüzeyleri.....	6
Şekil 2.3: Ters örgü uzayında Ewald Küresi gösterimi.	7
Şekil 2.4: Argand diyagramı.	8
Şekil 2.5: Bir Argand diagramında $F(hkl)$ yapı faktörü	10
Şekil 2.6 : X-ışınlarının bir elektron tarafından koherent olarak saçılması.....	13
Şekil 2.7: Bazı atomlar için $f \cdot \sin\theta/\lambda$ değişimi	15
Şekil 2.8: Atom yakınlığında kırınım ışınlarının faz farkına etkisi.	16
Şekil 3.1: Maddeye gelen ve maddeden geçen ışınların gösterimi.....	18
Şekil 3.2 : $[Ni(C_{12}H_{18}OPS_2)]$ kompleksi için Geçirgenlik- Ψ (kappa) grafiği.....	21
Şekil 3.3 : $[Ni(C_{12}H_{18}OPS_2)_2]$ kompleksi için Şiddet- Ψ (kappa) grafiği.....	22
Şekil 3.4 : $[Ni(C_{12}H_{18}OPS_2)_2]$ kompleksi için Şiddet- Ψ (kırınım metre) grafiği.....	22
Şekil 3.5: Simetri merkezi ve simetri merkezi olmayan yapılar için E' nin olasılık dağılımı.	30
Şekil 3.6: Friedel yasası için vektörel gösterim.....	31
Şekil 3.7: X-ışını yapı analizinde $F_g(H)^2$ yapı faktörlerinin elde edilmesinde izlenen diyagram.	34
Şekil 3.8 : (a) Dinamik düzensizlik (b) Dinamik ve statik düzensizliğin ortak etkisi ile oluşan düzensizlik	41
Şekil 3.9: İdeal bir (a) tetrahedral (b) oktahedral gösterim.....	43
Şekil 3.10: (a) sp , (b) sp^2 , (c) sp^3 orbital hibritleşmesi ve (d) iki atomun π ve σ orbital hibritleşme gösterimi.....	45
Şekil 4.1: Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde x, y, z koordinat sistemi ve dönü eksenleri.	47
Şekil 6.1.1: $ZnCl_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı	61
Şekil 6.1.2: $ZnCl_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.....	64
Şekil 6.1.3: $ZnCl_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi ve molekül içi-moleküller arası etkileşimlerin gösterimi.....	67
Şekil 6.2.1: $ZnBr_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı	72

Şekil 6.2.2: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.....	74
Şekil 6.2.3: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin birim hücre içeriğini gösteren ORTEP III çizimi.	78
Şekil 6.3.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait kimyasal diyagram.	84
Şekil 6.3.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III çizimi.....	87
Şekil 6.3.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin metal atomu etrafındaki koor- dinasyonu.	90
Şekil 6.3.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi.	91
Şekil 6.4.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)$ kompleksinin kimyasal diyagramı.	100
Şekil 6.4.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)$ kompleksinin ORTEP III çizimi.....	103
Şekil 6.4.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin metal atomu etrafındaki koor- dinasyonu.	104
Şekil 6.4.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin moleküler paketlenmesini gösteren birim hücre içeriği.....	106
Şekil 6.5.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksin kimyasal diyagramı.....	114
Şekil 6.5.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksi için ORTEP III çizimi.	117
Şekil 6.5.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin oluşturduğu okta- hedral koordinasyonun görünümü.	117
Şekil 6.5.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ komplekste oluşan bükülmüş sandalye şekillenimi.....	118
Şekil 6.5.5: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin birim hücre içeriği (ORTEP III çizimi).	120
Şekil 6.6.1: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.	125
Şekil 6.6.2: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.....	129
Şekil 6.6.3: Kobaltlı kompleksin merkezi yapısında oluşan bazı düzlemlerin gösterimi.	132
Şekil 6.6.4: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ molekülün birim hücre paketlenmesinin ORTEP III çizimi.	133
Şekil 6.7.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksinin kimyasal diyagramı.....	140
Şekil 6.7.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksinin ORTEP III çizimi.	143
Şekil 6.7.3: Metal atomu etrafındaki koordinasyonun ORTEP III çizimi.	144
Şekil 6.7.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait birim hücre paketle- mesinin ORTEP III çizimi.	146

Şekil 6.8.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.	151
Şekil 6.8.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.	154
Şekil 6.8.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinde metal atomu etrafında oluşan oktahedral koordinasyon.	154
Şekil 6.8.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinde oluşan bükülmüş san- dalye şekillenimi.	155
Şekil 6.8.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ molekülün birim hücre paketlen- mesinin ORTEP III çizimi.	157
Şekil 6.9.1: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.	162
Şekil 6.9.2: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinin molekül yapısının ORTEP III çizimi.	165
Şekil 6.9.3: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinde metal atomu etrafında olu- şan koordinasyonun ORTEP III çizimi.	166
Şekil 6.9.4: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi.	167
Şekil 6.10.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin sentez reaksiyonu.	172
Şekil 6.10.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.	175
Şekil 6.10.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin oluşturduğu oktahed- ral koordinasyon görünümü	175
Şekil 6.10.4: a) 1,1'-fenantrolin düzleminin sayfa düzlemine dik gösterimi. (b) 1,1'-fenantrolin düzleminin ve NiS_1PS_2 atomlarının tanım- ladığı düzlemin sayfa düzlemini dik kestiği gösterim.	177
Şekil 6.10.5: Bazı metal(ditiyofosfonato) yapıları için genel kimyasal diyagram.	179
Şekil 6.10.6: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin birim hücre paket- lenmesi	182
Şekil 7.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin (a) kimyasal diyagramı (b) mole- küler yapısı.	188
Şekil 7.1.2: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin (a) kimyasal diyagramı (b) mole- küler yapısı.	189
Şekil 7.2.1.1: Kompleks III'ün (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.	192
Şekil 7.2.1.2: Kompleks IV'ün (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.	193
Şekil 7.2.1.3: Kompleks VII'nin (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.	193
Şekil 7.2.1.4: Kompleks IX'un (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.	194
Şekil 7.2.2.1: Kompleks V'in (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.	196

Şekil 7.2.2.2: Kompleks VIII'in (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.....	196
Şekil 7.2.2.3: Kompleks X'un (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.....	197
Şekil 7.2.3.1: (M) Nikel kompleksli yapılar için kimyasal diyagram.	199

EKLER

EK 1:

Şekil 1: WINGX paket programının görev çubuğu.....	207
Şekil 2: AUTO_START işlemi aşamasında birim hücre ve kristal bilgilerinin girildiği pencere.....	208
Şekil 3: AUTO_START işleminin son aşamasında cad4 için yapılan bilgi lerin girildiği pencere.	208
Şekil 4: SHELX Grafik Editör Penceresi.	210
Şekil 5: ORTEP-3 program penceresi.	214

EK 2:

Şekil 1: Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinin şematik gösterimi.	218
Şekil 2: Soğutma sisteminin şematik gösterimi.....	220
Şekil 3: Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinin fotoğraflık gösterimi.....	221

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 6.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.....	63
Çizelge 6.1.2: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller hidrojen bağları.	66
Çizelge 6.1.3: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	68
Çizelge 6.1.4: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	69
Çizelge 6.1.5: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å).....	69
Çizelge 6.1.6 : $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları($^\circ$)	70
Çizelge 6.1.7: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	70
Çizelge 6.2.1: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.....	75
Çizelge 6.2.2: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.	77
Çizelge 6.2.3: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.....	79
Çizelge 6.2.4: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	80
Çizelge 6.2.5: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları.	80
Çizelge 6.2.6: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	81
Çizelge 6.2.7: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	82
Çizelge 6.3.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.....	86
Çizelge 6.3.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ komplekslerinde “tanımlanmış düzlemler” arası dihedral açıları.....	89
Çizelge 6.3.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.	89
Çizelge 6.3.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinat-	

ları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	92
Çizelge 6.3.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme	93
parametreleri	94
Çizelge 6.3.6: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ	
uzunlukları(Å)	94
Çizelge 6.3.7: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	95
Çizelge 6.3.8 : $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bükölme	
açıları	97
Çizelge 6.4.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar. .	102
Çizelge 6.4.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinat-	
ları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	107
Çizelge 6.4.3 : $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme	
parametreleri	108
Çizelge 6.4.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzun-	
lukları.....	109
Çizelge 6.4.5: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	110
Çizelge 6.4.6 : $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bükölme	
açıları	111
Çizelge 6.5.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait yapısal ve deney-	
sel sonuçlar.	116
Çizelge 6.5.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait kesirsel atom	
koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme paramet-	
releri	121
Çizelge 6.5.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait anizotropik yer-	
değiştirme parametreleri	122
Çizelge 6.5.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ	
uzunlukları	122
Çizelge 6.5.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ	
açıları	123
Çizelge 6.5.6: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bü-	
kölme açıları	124
Çizelge 6.6.1: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksinin yapısal ve deneysel sonuçlar..	127
Çizelge 6.6.2: Sekizli şelat halkasında ve etrafında oluşan koordinasyonu	

tanımlayan bazı düzlemlere ait dihedral açılar ve toplam buruşma genlikleri.	128
Çizelge 6.6.3: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksi için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.	130
Çizelge 6.6.4: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	134
Çizelge 6.6.5: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	135
Çizelge 6.6.6: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları.	136
Çizelge 6.6.7: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	137
Çizelge 6.6.8: $[\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{S}_4]_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	138
Çizelge 6.7.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar.	142
Çizelge 6.7.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	147
Çizelge 6.7.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	148
Çizelge 6.7.4 : $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları.	148
Çizelge 6.7.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	149
Çizelge 6.7.6: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları.	149
Çizelge 6.8.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.	153
Çizelge 6.8.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksi için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.	156
Çizelge 6.8.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	158
Çizelge 6.8.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	159

Çizelge 6.8.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları	160
Çizelge 6.8.6: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	160
Çizelge 6.8.7: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	160
Çizelge 6.9.1: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar	164
Çizelge 6.9.2: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksi için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler	167
Çizelge 6.9.3: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	168
Çizelge 6.9.4: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	169
Çizelge 6.9.5: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları	170
Çizelge 6.9.6: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	170
Çizelge 6.9.7: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	170
Çizelge 6.10.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar	174
Çizelge 6.10.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin oktahedral koordinasyonunda simetriden gelen atomlar ile yapılan bağ uzunlukları ve bağ açıları	176
Çizelge 6.10.3: Benzer kompleksler ve bu çalışmadaki kompleksle ilgili karşılaştırmalar	180
Çizelge 6.10.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası oluşan hidrojen bağları	181
Çizelge 6.10.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	183
Çizelge 6.10.6: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri	184
Çizelge 6.10.7: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları	185

Çizelge 6.10.8: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları	185
Çizelge 6.10.9: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları	186
Çizelge 7.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ve $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ komplekslerinin ait karşılaştırılabilir bağ uzunlukları.	189
Çizelge 7.1.2: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ve $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ komplekslerinin karşılaştırılabilir bağ açıları.	190
Çizelge 7.2.2.1: Komplekslere ait Ni koordinatları, Ni-S, P-S ve P-C bağ uzunluk aralıkları.	195
Çizelge 7.2.3.1: Metali nikel atomu olan komplekslere ait seçilmiş bazı moleküler parametreler.	200
Çizelge 7.2.3.2: Bazı komplekslerin alınan NMR sonuçlarına göre manyetik özelliklerinin gösterimi.	201

SİMGELER DİZİMİ

A	Soğurma katsayısı
a, b, c, α , β , γ	Birim hücre parametreleri
B	Sıcaklık faktörü
E_H	Normalize yapı faktörü
f	Atomik saçılma faktörü
$F(hkl)$	Yapı faktörü
hkl	Miller indisleri
I	X-ışınları şiddeti
K	Skala faktörü
L	Lorentz düzeltme faktörü
P	Kutuplanma düzeltme faktörü
R	Güvenirlilik faktörü
wR	Ağırlıklı güvenirlik faktörü
$T_{min, max}$	Geçirgenlik
V	Birim hücre hacmi
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
$\rho(xyz)$	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
μ_m	Kütle soğurma katsayısı
DTFA	Ditiyofosfonato asitler

1 GİRİŞ

X-ışınları , Wilhelm Conrad Röntgen tarafından başka bir konu araştırılırken, raslantı sonucu bulunmuştur. Bu büyük buluşu, laboratuvarında Crookes tüpünde katot ışınları üzerinde çalışırken gerçekleştirmiştir. Katot ışınları ya da elektronların, havası alınmış bir cam tüpün içine yerleştirilen iki elektrod arasında yüksek elektrik gerilimi uygulandığında, negatif elektroddan çıktığı, 1858 yılından itibaren bilinmekteydi.

W. C. Röntgen, 8 Kasım 1895 günü, laboratuvarını karartmış ve Crookes tüpünü de, katot ışınlarının etkilerini daha iyi görebilmek için bir fotoğraf plağıyla örtmüştü. Tüpten yüksek gerilim altında elektrik akımı geçirdiğinde, uzakta durmakta olan baryum platinosiyanyür kristallerinde parlama (floresans) olduğunu gördü. Kristali tüpe yaklaştırdığında parlamanın arttığını izledi. Tüple kristal arasına değişik maddeleri koydu ve her farklı maddede parlamanın şiddetinin değiştiğini belirledi. Bir kurşun yaprakla aynı deneyi yapınca parlamanın kaybolduğunu gördü. Elini tüple fotografik filim arasına koyduğunda parmak kemiklerinin gölgesini filimde gördü. Bulduğu ışının özelliklerini araştıran deneylerini aralıksız olarak haftalarca sürdürdü. Çalışmalarında görüntüyü tespit etmek için fotoğraf plağı kullanıyordu. X-ışınlarını daha önce, benzer şekilde deneysel olarak gözlemleyen araştırmacılar olduğu bilinmektedir. O günkü gözlemlerin önemi anlaşılamamış ve daha ileri araştırmalar yapılmamıştır. W. C. Röntgen, bu çalışmaları nedeni ile 1901 yılında Nobel Fizik ödülünü almıştır.

X-ışını kristalografisi geniş kapsamlı ve disiplinlerarası bir bilim dalıdır. Kristalografi, kimya, eczacılık, mineroloji, madde bilimi, tıp ve moleküler biyoloji gibi pek çok önemli bilimsel alanlar ile sıkı bir ilişki içerisinde. X-ışını kristalografisi, bu alanlar için gereksinim duyulan maddenin kristal ve molekül yapısı bilgilerini kesin, eksiksiz ve doğru olarak sunar. X-ışınlarının kristallerden kırınımı belirlendikten sonra, kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden yararlanarak elektron yoğunluğunun elde edilmesi ve hem kristal hem de moleküler yapının kesin bir şekilde belirlenmesi amacı ile pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınım yöntemi ile kristal ve moleküler yapının belirlenmesinde izlenen yol, kırınım deseninde bulunan Bragg yansımalarının açısal dağılımına ve bu yansımaların

bağıl şiddetlerinin ölçülmesine dayanır. Bragg yansımaları, kristali oluşturan birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi verir. Bu yansımaların açı ve şiddet değerleri, kristalin uzay grubu bilgilerini atomların birim hücredeki konumlarını ve ısı titreşimlerinin genliklerini içerir.

Bu tez kapsamında, fetelazin ligangı ile elde edilen iki çinko kompleksi ile tiyofosfonik asitlerle elde edilen yedi nikel ve bir kobalt kompleksleri ile çalışılmıştır. Fetelazin ligandlar, tedavi ajanları olarak tıp alanında, boyaların istenilen kıvama getirilmeleri amacı ile endüstriyel alanda, vücutta oluşan mantarlaşmaya karşı ilaç olarak eczacılık alanlarında oldukça yaygın kullanılırlar (Silva, et al., 1995, Tsoungas et al., 2001, Sivakumar, et al., 2002). Çinko elementi insan vücudu için çok önemli bir elementtir. Vücutta bulunan bir çok enzimi aktif hale getirebilmektedir. Bu nedenle çinko ve biyoaktif ligandlı kompleksleri hem tedavi amaçlı hem de tanı amaçlı olarak kullanılmaktadır. Fetelazin türevli ilaçlar ise vücutta çinko iyonu ile birleşerek tedavi veya tanıyı daha kolay hale getirebilmektedir.

Çinko elementi çiftlenmemiş elektron çifti bulunmadığı için diamanyetik özellik göstermektedir. Ayrıca küçük bir magnetik momente sahip olduğundan bu element, Elektron Spin Rezonan (ESR) ve Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) gibi spektroskopik yöntemlerle incelenemez veya incelenmesi çok güç olur. Tek kristal olarak iyi sentezlenmiş olan bir çinko kompleksinin kristal ve moleküler bilgilerini elde etmenin en iyi yolu x-ışınları kırınımı yöntemi kullanmaktır.

Genel olarak ditiyofosfonik asitler atmosferik oksijenden ve nemden çabuk etkilenmeyen, yağ kıvamında, alkil grubunun büyüklüğüne göre katı veya sıvı maddelerdir. Kötü kokuları ve çevreyi tahriş edici özelliklerinden dolayı 1950'li yıllara kadar bu bileşiklerle ayrıntılı bir çalışma yapılamamıştır. Ditiyofosfonik asitlerin kendileri veya tuzları, analitik uygulamalarda, makine veya motor yağı yapımında, katkı maddesi olarak hidrolik sıvılarda, kavuçok sanayisinde, böcek çoğalmasının kontrolü için yeni tür zehirli bileşiklerin yapımında tarımsal alanlarda (Scahafer, et al., 1981), antitümör ve bazı kanser tedavileri için tıp alanında, radikal içermeyen ve gümüşsüz ışığa karşı duyarlı filmlerde katkı maddesi olarak fotoğrafçılıkta ve metallerin özütlenerek ayrışması alanlarında kullanılan çok önemli bileşiklerdir.

Bu tez kapsamında, ditiyofosfonato kompleksleri ile ilgili çalışmalar sentezleme sırasına göre verilmiştir. Ortak koordinasyona sahip benzer kompleksler tartışma ve genel sonuç bölümünde daha anlaşılır bir şekilde gruplandırılmışlardır. Bu gruplandırma, dörtlü ve altılı koordinasyona sahip kompleksler şeklinde yapılmıştır. Kobaltlı ditiyofosfonato kompleksi, nikel komplekslerinden farklı olarak, merkezi-sekizli bir şelat yapı oluşumu göstermiştir. Bu kompleks ile fetelazin ligandlı kompleksler de kendi içlerinde tartışılmışlardır.

Tezde yapılan çalışmalar kristalografi temelli çalışmalar olduğu için genel akışta, öncelikle kristalografi ile ilgili temel kuram verilmiş ardından çalışılan kristallerin özellikleri ve önemi vurgulanarak, yapılan çalışmalar sıralanmıştır. Her bir komplekse ait deneysel çalışmalar ve yapısal bilgiler ayrı ayrı verilmiş ve bağımsız tartışmalar yapılarak, literatür bilgisi ile tartışma yapılabilmesi sağlanmıştır. Genel sonuç ve tartışma bölümünde ise elde edilen yapısal bilgilerin ne tür özelliklere yol açacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Tezin “Ekler” bölümünde ise kristal yapı analizi için yaygın olarak kullanılan WinGX paket programı hakkında temel bilgiler zet halinde verilmiştir. Ayrıca kırınımmetrenin önemli alt birimlerinden olan soğutma sistemi hakkında genel bilgiler, oluşturulan şemalar yardımı ile verilmiştir.

2 BRAGG YANSIMASI

2.1 Bragg Yasası

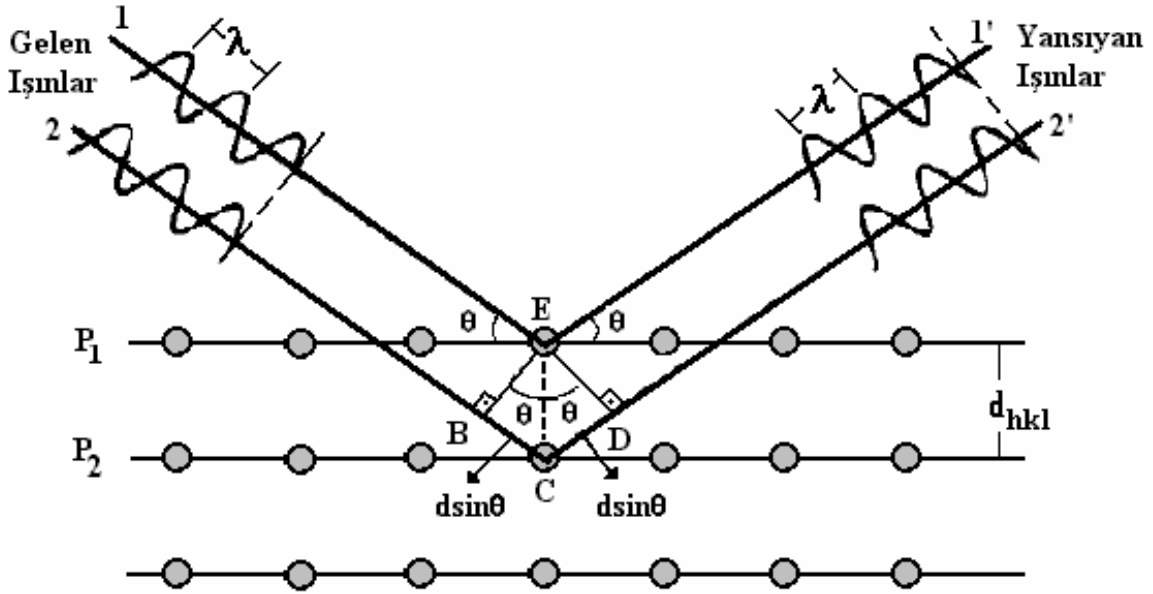
X-ışınlarının kristallerde kırınımına uğrayabileceği fikrini ilk kez, 1912 yılında, von Laue ortaya atmıştır. 1913 yılında da Bragg x-ışını kırınım noktalarını matematiksel olarak ifade etmiştir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi tek dalgaboylu bir x-ışını demeti içeriğindeki 1 ve 2 nolu ışınlar kristal üzerinde E ve C noktalarına düşmektedirler. Bu ışınlar P1 ve P2 paralel düzlemleri ile θ açısı yapıp 1’ ve 2’ paralel ışınları olarak yansır. Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandığı varsayılırsa komşu iki düzlemden yansıyan 11’ ve 22’ ışınları arasındaki yol farkı,

$$BC+CD=2d\sin \theta \quad (2.1)$$

olur. Yansıyan ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde aralarındaki yol farkı, x-ışınının dalga boyunun tam katı olursa, yapıcı girişim meydana gelir. Bu yol farkı ile eşitlik 2.1 aynı uzunluğu tanımladıklarında birbirine eşit yazılabilir ve bu durumda

$$2d\sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

bağıntısı elde edilir. Burada n , $n\lambda/2d \leq 1$ koşulunu sağlayan bir tam sayıdır ve yansıma mertebesini göstermektedir. Bu eşitliğe Bragg eşitliği ve tanımladığı kırınım koşuluna da Bragg yasası denir. Yasa, kristal örgünün periyodik olmasının bir sonucudur. Örgüde her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı, sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat, her düzlem gelen ışını sadece 10^{-3} - 10^{-5} oranlarında yansır. Oysa belirli θ açılarında çok sayıda paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim oluşturarak kuvvetli bir yansıma gözlenmesine yol açar. Bu nedenle ideal bir kristalde kaydedilebilir Bragg yansımasının oluşması için 10^3 - 10^5 sayıda düzleme gereksinim duyulur. Eşitlik 2.2’de $n=1$ için $\sin \theta = \lambda/2d$ olur ve $\sin \theta$ ’nın sınır değerinden Bragg yansımasının gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d$ olması gerektiği sonucuna ulaşılır. Bu koşul, bir kristalde görünen ışığın kırınımına uğramamasının nedenini açıklar.



Şekil 2.1: Bragg Yansıması gösterimi

2.2 Laue Denklemi:

Şekil 2.2'de ki gibi düzgün b aralıklı merkezlerden saçılan x-ışını demetini düşünelim. X-ışını demeti bir Φ açısı ile gelsin ve ψ açısı ile de saçılsın. Bu durumda ışınlar arasındaki yol farkı

$$\delta = AQ - BP \quad (2.3)$$

$$\delta = b(\cos \psi - \cos \Phi) \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Burada $\cos \psi = |\vec{s}|$ ve $\cos \Phi = |\vec{s}_0|$ şeklinde tanımlanan $\vec{s}$ ve $\vec{s}_0$ birim vektörleri, sırasıyla gelen ve kırınıma uğrayan x-ışınlarının yönünü belirtmektedir. Saçılan ışınların birbirini güçlendirmesi için, yol farkı x-ışınının dalga boyunun tam katı olmalıdır. Şekil 2.2a' ya göre, y doğrultusunda tek boyutlu kristal

$$b(\cos \psi - \cos \Phi) = k\lambda \quad (2.5)$$

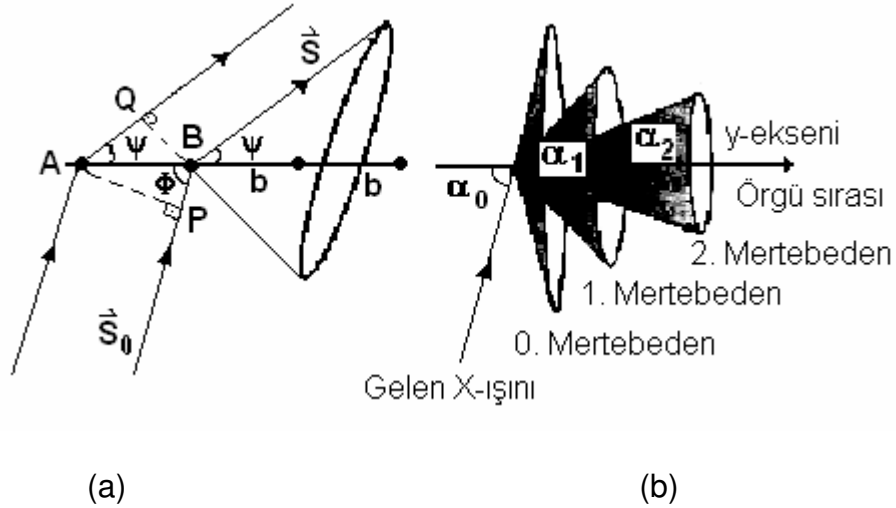
olarak yazılabilir. Buna Laue eşitliği denir ve üç boyutta genelleştirilirse Laue eşitlikleri;

$$a(\cos \psi_1 - \cos \Phi_1) = h\lambda \quad (2.6a)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \Phi_2) = k\lambda \quad (2.6b)$$

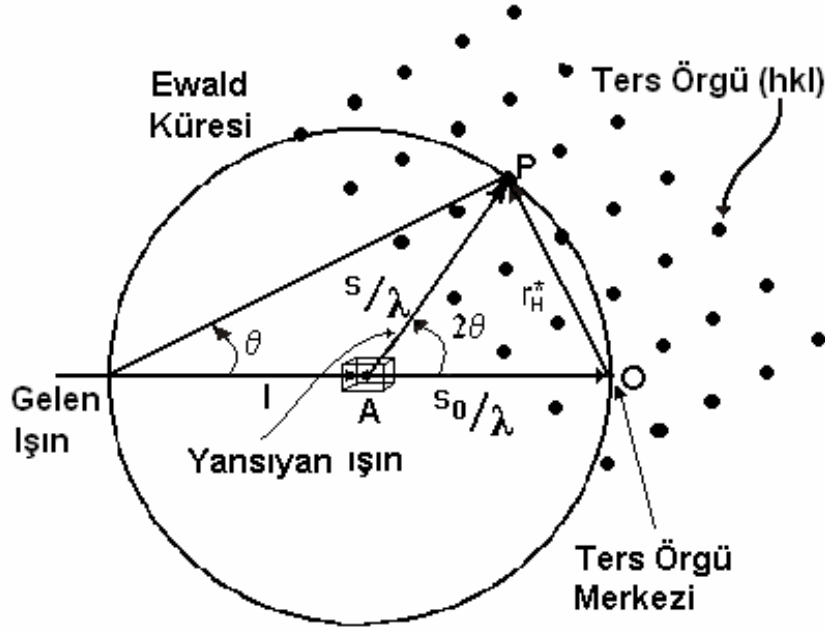
$$c(\cos \psi_3 - \cos \Phi_3) = l\lambda \quad (2.6c)$$

şeklinde olur. Bu bize $\Delta \mathbf{s} = \vec{s} - \vec{s}_0$ vektörünün sırası ile a, b ve c eksenli birer koni yüzeyi üzerinde bulunacağını söyler. Ayrıca eşitlik 2.6 (a, b, c)'den h, k ve l mertebeleri değiştikçe çok sayıda koni yüzeyinin Bragg koşulunu sağladığı açıkça görülmektedir. Böylece kristal yönelimi veya dalga sayısı değiştirilerek geometrik olarak Bragg koşulunun sağlandığı koni yüzeylerine ulaşılmaya çalışılır. Bu katı bir koşuldur ve kristal yönü veya dalga sayısının sistematik taranmasıyla bulunabilir.



Şekil 2.2: Belirli merkezlerden saçılan ışınlar için Bragg koşulunun gerçekleştiği (a) tek koni yüzeyi ve (b) çoklu mertebeler için birden fazla koni yüzeyleri.

Üç boyutlu kırınımında dalga sayısının sistematik olarak taranmasına gerek yoktur. İki boyutlu atomik düzenlenim söz konusu olduğunda bir düzlemden yansıma, iki koninin arakesiti yönünde olacaktır. Üç boyutlu saçıcı ortamlarında ise kırınım koşulu Ewald küresi ile ifade edilir.



Şekil 2.3:Ters örgü uzayında Ewald Küresi gösterimi.

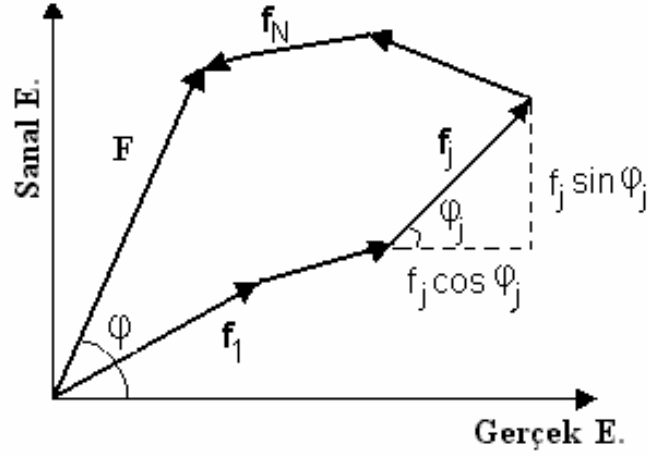
Şekil 2.3'te verilen Ewald küresinin yüzeyi ile kesişen her bir ters örgü noktası Bragg kırınım koşulunu sağlar. Böylece, otomatik kırınım metrelerin geometrik tasarımı kolayca yapılabilir.

2.3 Argand Diyagramı

Kırınımına uğrayan dalgaların birleşimi Argand diyagramı yardımı ile kolayca belirlenebilir. Dalgalar gerçek ve sanal bileşenler ile vektörel olarak gösterilirler. Bunlar Şekil 2.4'den görüldüğü üzere,

$$\mathbf{f}_1 = f_1 \cos \varphi_1 + i f_1 \sin \varphi_1 \quad (2.7)$$

$$\mathbf{f}_2 = f_2 \cos \varphi_2 + i f_2 \sin \varphi_2 \quad (2.8)$$



Şekil 2.4: Argand diyagramı.

şeklinde yazılabilir. De Moivre teoremine göre $[\exp(\pm i\varphi) = \cos\varphi \pm i\sin\varphi]$ eşitlikleri üstel olarak,

$$\mathbf{f}_1 = f_1 e^{i\varphi_1} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{f}_2 = f_2 e^{i\varphi_2} \quad (2.10)$$

yazılabilir. Şekil 2.4'te **F** bileşke vektörü

$$\mathbf{F} = f_1 e^{i\varphi_1} + f_2 e^{i\varphi_2} \quad (2.11)$$

toplamı ile ifade edilir. Bu eşitlik iki dalga için yazılmıştır. N tane dalga için yazılırsa, eşitlik,

$$\mathbf{F} = f_1 e^{i\varphi_1} + f_2 e^{i\varphi_2} + \dots + f_N e^{i\varphi_N} \quad (2.12)$$

veya

$$\mathbf{F} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.13)$$

şeklinde olur. Bir Argand diyagramında bu eşitlik bir vektörler çokgenini ifade eder.

Bileşke $\mathbf{F}$,

$$\mathbf{F} = |\mathbf{F}| \exp(i\phi) \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu durumda

$$|\mathbf{F}|^2 = \mathbf{F} \mathbf{F}^* \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. Eşitlikte $\mathbf{F}^*$, $\mathbf{F}$ 'in karmaşık konjügesidir. Her bir dalga için kullanılan gösterim, bileşik $\mathbf{F}$ için de kullanılabilir. Bu durumda, Şekil 2.5'te görüldüğü üzere, $\mathbf{F}$ 'in büyüklüğü

$$|\mathbf{F}| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.16)$$

şeklinde verilir. A ve B bileşke dalganın yatay ve düşey bileşenlerine karşılık gelir.

Her bir dalganın yatay ve düşey bileşenleri ayrı ayrı toplanarak bu değerler aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir.

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (2.17)$$

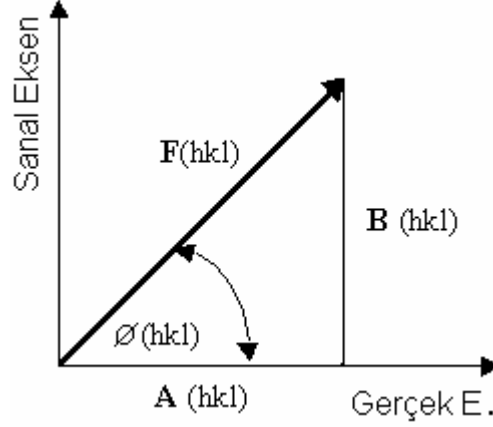
$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (2.18)$$

2.4 Yapı Faktörü

Yapı faktörü, $\mathbf{F}(hkl)$ olarak bilinir ve büyüklüğü birim hücredeki bütün atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin, bir tek elektronun saçtığı dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. $\mathbf{F}(hkl)$ karmaşık bir sayıdır ve bileşke dalganın hem fazını hem de genliğini içerir. Buna göre;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i \phi_j) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[i 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.19)$$

eşitliği ile, j. atom için genliği f_j ve fazı ϕ_j olan toplam saçılmalar ifade edilir. Genellikle üstel şekilden çok kosinüs ve sinüs bileşenler şeklinde gösterim kullanılmaktadır. Şekil 2.5'e göre,



Şekil 2.5: Bir Argand diagramında $F(hkl)$ yapı faktörü

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılır. A ve B ifadeleri, aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.21)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.22)$$

Bileşke vektör $F(hkl)$ 'nin büyüklüğü

$$|F(hkl)| = [A^2(hkl) + B^2(hkl)]^{1/2} \quad (2.23)$$

olup ve faz değeri $\phi(hkl)$,

$$\tan \phi(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (2.24)$$

ve

$$\phi(hkl) = \arctan \left[\frac{B(hkl)}{A(hkl)} \right] \quad (2.25)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

2.4.1 Simetri Merkezli Kristaller için Yapı Faktörü

Koordinat orijini, birim hücrede simetri merkezinde olan ve birim hücrede N atom içeren (simetri merkezli) bir yapı düşünelim. Bu yapıda simetri merkezinden bağımsız durumlardan dolayı, N/2 atom olsun ve simetri merkezinde hiçbir atom bulunmasın. Buna karşın x_j, y_j, z_j de bulunan herhangi bir $\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j$ atom için 'de bir simetri eşdeğeri bulunacaktır. Eşitlik 2.20'de ki yapı faktörünün gerçek ve sanal bileşenleri,

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi (-hx_j - ky_j - lz_j)] \quad (2.26)$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi (-hx_j - ky_j - lz_j)] \quad (2.27)$$

şeklinde olur. Herhangi bir ϕ açısı için $\cos(-\phi) = \cos \phi$ ve $\sin(-\phi) = -\sin \phi$ 'dir. Buna göre son eşitlikler,

$$A(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.28)$$

$$B(hkl) = 0 \quad (2.29)$$

halini alır. $A(hkl)$ artık $F(hkl)$ 'ye denktir. Bu önemli sonuç bize, faz açısının iki olası değerinin varlığını ifade ediyor. Yani, $A(hkl)$ pozitif ise, $\phi(hkl)=0$, $A(hkl)$ negatif ise, $\phi(hkl)=\pi$ değerlerini alacaktır. Böylece faz yerine, simetri merkezli yansımaların işaretleri daha sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Yansıma işaretleri olarak $s(hkl)$ sembolü kullanılırsa,

$$F(hkl) = s(hkl) |F_{hkl}| \quad (2.30)$$

şeklindeki eşitlikle yapı faktörü ifadesini simetri merkezli yapılar için yeniden tanımlamış oluruz.

2.4.2 Birimsel ve Normalize Yapı Faktörleri

Direkt faz belirlemede kullanılan Fourier eşitliğinin basitleştirilmiş bir şekli $U(hkl)$ birimsel veya $|E(hkl)|$ normalize yapı faktörleri kullanılarak daha basit bir forma dönüştürülebilir. Burada karşımıza çıkan yeni yapı faktörleri, sırasıyla,

$$|U(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (2.31)$$

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{[\epsilon \sum_j f_j^2(hkl)]^{1/2}} \quad (2.32)$$

olarak verilir (Ladd, et al., 1988). Eşitlik 2.32'deki ϵ , ağırlıklı olarak ters örgünün özel simetri faktörüdür. $E(hkl)$ 'nin değerleri nokta atom yaklaşımı için büyük $F(hkl)$ değerleri ile benzer özelliklere sahiptir. Yani küçük $|F(hkl)|$ değerli yüksek mertebeli yansımalar, büyük $|E(hkl)|$ değerlerine sahip olabilirler. Bu sonuç direkt yöntemlerin uygulamasında oldukça önemlidir (Giacovazzo, et al., 2002).

2.5 Bir Elektron Tarafından Saçılma

Elektromanyetik dalga hem elektrik, hem de manyetik dalga bileşenlerini içerir. Buna göre, bir x-ışını, demet içindeki her hangi bir noktada zamanla sinüsoidal olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilebilen elektromanyetik bir dalgadır. Bir elektrik alan, elektron gibi yüklü bir parçacığa kuvvet uygulayarak, ona salınım hareketi yaptırır. X-ışını yardımı ile salınıma geçen bir elektron, hareketi sırasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Elektron yavaşladığında x-ışınlarını saçar. Saçılan demet gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahip olup saçılma koherenttir. Çünkü saçılan demetle, onu oluşturan (gelen) demetin fazları arasında belirli bir eşitlik vardır. Elektronun yükü e , kütlesi m , gelen demetin şiddeti I_0 olarak alındığında, elektronlardan r kadar uzaklıktaki şiddeti veren ifade,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada c ışık hızı, α ise saçılma doğrultusu ile elektronun ivme doğrultusu arasındaki açıdır. Şekil 2.6'da $\mathbf{E}$ elektrik alan vektörünün yönü tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak E_y bileşeni E_z bileşenine eşit alınabilir. Bu durumda,

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (2.34)$$

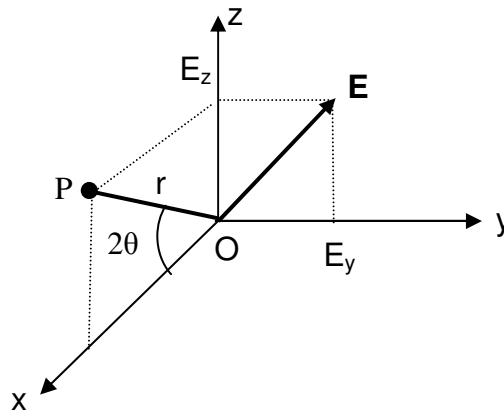
olur. E dalganın genliğidir ve klasik kurama göre bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır. Bu nedenle,

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_o \quad (2.35)$$

yazılabilir. P noktasında şiddet y ve z bileşenleri ile ifade edilen şiddetlerin toplamı olmalıdır. Buna göre şiddet değeri

$$I_p = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.36)$$

olarak bulunur.



Şekil 2.6 :X-ışınlarının bir elektron tarafından koherent olarak saçılması.

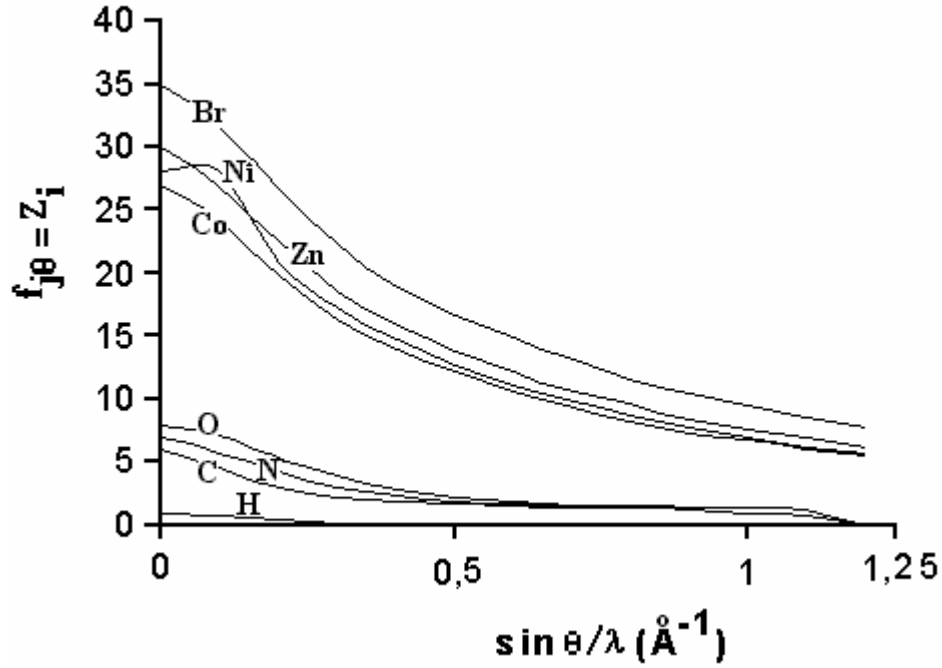
2.6 Bir Atom Tarafından Saçılma

X-ışını demeti bir atom üzerine gönderildiğinde hem atomun sahip olduğu elektronları hem de çekirdeği salınımına uğratacağı düşünülebilir. Oysa çekirdek elektrona göre çok büyük bir kütleye sahip olduğu için, elektrona oranla önemli bir titreşim hareketi yapmaz. Buna göre, bir atomun ışını koherent saçması, sadece onun elektronları tarafından gerçekleştirilen bir olaydır denilebilir. Özetle, bir atom tarafından saçılmada her bir elektronun saçıcı etkisi dikkate alınmalıdır. Bu durumda saçılan dalga ifadesi $|Ae^{i\Phi}|$ bir atomun saçıcılığının ölçüsü olan atomik saçılma faktörü (f) ile tanımlanabilir.

$$f = \frac{\text{bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (2.37)$$

Şekil 2.7’de görüldüğü üzere, $2\theta=0^\circ$ olduğu ileri yönde saçılma gösteren bir atom için $f=Z'$ dir. Yani f atomik saçılma faktörü doğrudan atom numarası, yani atomdaki elektron sayısı ile ifade edilebilecektir. Bir atomun tüm elektronlarının saçtığı dalgalar aynı fazda olup, saçılan dalgaların genlikleri doğrudan toplanabilir. Fakat θ arttıkça, elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı da artar ve sonuçta f azalır. Atomik saçılma faktörü gelen demetin dalga boyuna ve $\sin\theta'$ ya bağlıdır. θ' ’nın sabit değerinde dalga boyu ne kadar kısa ise f' de o kadar küçük olur. Şekil 2.7’ de çalıştığımız yapılarda yaygın olarak rastlanan bazı atomlara ait atomik saçılma faktörlerinin $\sin \theta/\lambda'$ ’ya bağlı değişimleri verilmiştir.

Monokromatik bir x-ışını demeti bir atoma çarpınca iki tür saçılma meydana gelir. İlkinde, sıkı bağlı elektronlar salınımına koyulur ve gelen demetle aynı dalga boylu x-ışını yayar. Buna koherent (değişmemiş) saçılma denir. Daha zayıf bağlı elektronlar ise gelen demetin bir kısmını saçar ve saçarken dalga boyunu bir miktar artırır. İkinci tür saçılmaya da koherent olmayan (değişmiş) saçılma denir. Her iki durum da aynı zamanda ve bütün doğrultularda olur. Tek kristal örnekte atomlardan koherent olarak saçılan ışınlar bazı doğrultularda birbirlerini kuvvetlendirir ve diğer doğrultularda birbirini yok eder. Eğer uygun bir algıç olarak fotoğrafik film kullanılırsa, bu film üzerinde gözlenen noktalar kırınım deseni olarak tanımlanır.



Şekil 2.7:Bazı atomlar için $f \cdot \sin \theta / \lambda$ değişimi (Cullity, 1966)

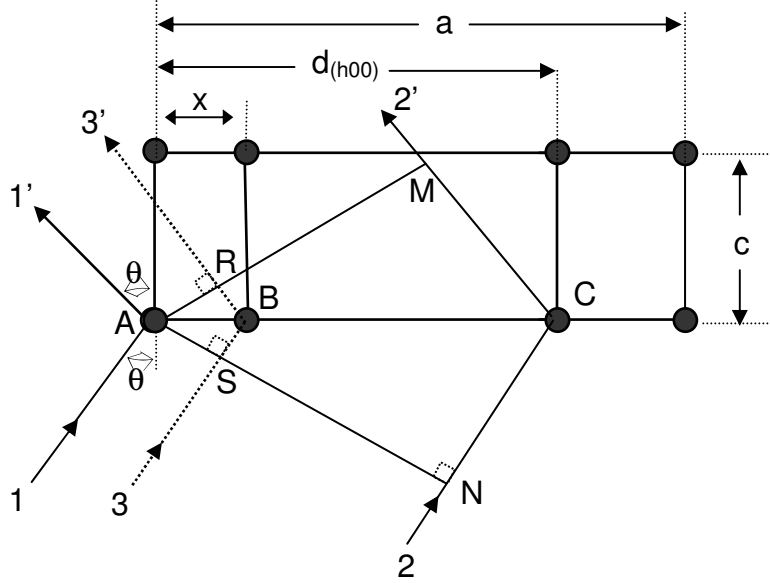
2.7 Birim Hücre Tarafından Saçılma

Bir kristal bilindiği üzere, temel birim hücrenin üç boyutta tekrarlanması ile oluşan bir yapıdır. Bu durumda kristal yapı analizi için, birim hücre içeriğindeki atomik düzenlenmenin, kırınım şiddetini nasıl etkilediğinin bilinmesi gerekir. Bir birim hücre içeriğindeki atomların her birinin saçtığı dalgalar, $2\theta=0^\circ$ (ileri yön) hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmak zorunda değildir ve faz farkının atomların düzenlenmesine bağlı olup olmadığı incelenmelidir. Şekil 2.8'de A atomunu geometrik merkezde düşünüp, $h00$ düzlemlerinden kırınım meydana geldiğini kabul edelim. Bu durumda yol farkı,

$$\delta_{3'1'} = (RB + BS) = \frac{AB}{AC} = \frac{x}{d_{h00}}(\lambda) \quad (2.38)$$

olarak verilir. $3'$ ile $1'$ ışınları arasındaki $\delta_{3'1'}$ yol farkının λ 'dan küçük olacağı açıktır. Eğer yol farkı δ ve $d_{h00}=a/h$ ise faz farkı radyan cinsinden

$$\Phi_{3'1'} = \frac{\delta_{3'1'}}{\lambda} (2\pi) = \frac{2\pi h x}{a} \quad (2.39)$$



Şekil 2.8: Atom yakınlarda kırınım ışınlarının faz farkına etkisi.

olacaktır. B atomunun konumu, kesirsel koordinat ($u=x/a$) ile belirtilirse faz değeri,

$$\phi_{3'1'} = 2\pi h u \quad (2.40)$$

olur. Bu sonucu üç boyutlu uzayda yazarsak faz,

$$\Phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (2.41)$$

şeklinde olacaktır. Bir dalgayı temsil eden bir vektör için analitik ifade bulmak amacıyla dalga vektörünün genliği (A) ile fazını (Φ) bir kompleks düzlemde düşünelim. Buna göre dalganın analitik ifadesi, $A\cos\Phi + iA\sin\Phi$ şeklinde olacaktır.

De Moivre teoremine göre şiddet,

$$|Ae^{i\Phi}|^2 = Ae^{i\Phi} Ae^{-i\Phi} = A^2 \quad (2.42)$$

ile ifade edilebilir. Eşitlik 2.42'den yararlanarak saçılan her dalgayı

$$Ae^{i\Phi} = f \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Birim hücre içinde farklı cins atomların olduğu da dikkate alınırsa, N atomun saçıcı etkisini içeren ve hkl yansımalarına ait yapı faktörü, olarak tanımlanan F_{hkl} değerleri, eşitlik 2.44 ile verilir.

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (2.44)$$

F_{hkl} büyüklük olarak, bir tek elektronun saçtığı dalganın genliğine oranla birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların toplam genliğini verir ve f atomik saçılma faktörü gibi, genliklerin oranı olarak tanımlanır. Böylece, F_{hkl} yardımı ile herhangi bir hkl yansımasının şiddetini atomların konumlarına ait bilgiden hareket ederek hesaplama olanağı bulunabilir.

3 ŞİDDETİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.1 Soğurma Faktörü

Bir x-ışını demeti bir maddeden geçirildiğinde geçen ışın demetinin şiddetinde, gelen demetin şiddetine oranla azalma olur. Bunun nedeni, madde de var olan elektronların x-ışınlarını her yönde saçmasıdır. Şekil 3.1’de dx kalınlığında bir kesit seçildiği zaman bu kesitteki şiddet değişimi,

$$dI = -I \sigma_e n p dx \quad (3.1)$$

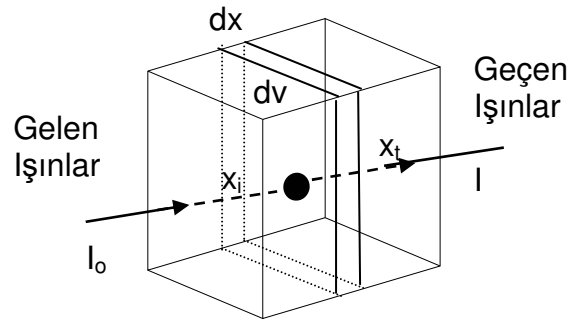
şeklinde olur. Burada $\sigma_m = n \sigma_e$ kütle saçılma katsayısı, σ_e bir elektron için klasik saçılma katsayısı, n elektron sayısı ve p maddenin elektron yoğunluğudur (Azaroff, 1968) . Tüm hacimde kesitlerin toplamı üzerinde şiddet değerine,

$$I = I_0 \exp(-\sigma_m p x) \quad (3.2)$$

İfadesi ile ulaşılır. Burada I_0 , gelen demetin şiddeti, I geçen demetin şiddetidir. Eşitlik çizgisel soğurma katsayısı cinsinden,

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (3.3)$$

olarak yeniden yazabilir. Burada $\mu = \sigma_m p$ ve $\exp(-\mu x)$ çizgisel zayıflatma faktörü olarak bilinir ve A ile gösterilir. Geçen demet şiddetinin gelen demet şiddetine oranına, bir doğrultu boyunca kristalin geçirgenliği denir ve



Şekil 3.1: Maddeye gelen ve maddeden geçen ışınların gösterimi.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu(x_i + x_t)} \quad (3.4)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada x_i ve x_t sırasıyla gelen ve kırınımına uğrayan demetlerin örnek içinde aldıkları yollardır. Geçirgenlik katsayısı $0 \leq T \leq 1$ sınırları arasında değer alabilir. $T=0$ olduğunda x-ışınları demetinin tümü madde tarafından soğurulur ve $T=1$ sınır değerinde ise demetin tümü geçirilmiş yani soğurma olayı hiç olmamış demektir (Azaroff, 1968).

θ yansıma açısı küçük ise sabit kesitli bir demetin gördüğü örnek alanının hacmi büyüktür. Bununla birlikte x-ışınının ulaşabildiği derinlik küçüktür. θ değeri büyük olursa, demetin gördüğü alan küçük fakat ışınların giriciliği daha büyüktür. Soğurma her zaman vardır ve örneğin soğurma katsayısı ne kadar büyük olursa kırınım demetlerinin şiddetleri de o kadar zayıf olur. Soğurmanın etkinliğini azaltabilmek için, metal komplekslerinde daha küçük dalga boylu x-ışınları (MoK_α , $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) tercih edilir. Aynı yaklaşımla canlılar için kullanılan radyografi tekniklerinde büyük dalga boylu x-ışını demeti kullanılır. Böylece canlının soğuracağı x-ışını miktarı en aza indirgenmiş olur.

Soğurma düzeltilmesi iki farklı yöntem ile yapılır. Bunlar İntegrasyon (bütünleştirme) ve yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemlerdir.

3.1.1 İntegrasyon Yöntemi

Bu yöntemde, çalışılan örneğin μ çizgisel soğurma faktörü ve geometrisi kullanılarak her yansıma için soğurma düzeltilmesi hesaplanır. Şekil 3.1’de, gelen x-ışınının örnek içinde aldığı yol x_g ve yansıyan x-ışınının örnek içinde aldığı yol da x_y , ise kristalin V hacmi üzerinden T geçirgenlik faktörünün hesabı,

$$T = \frac{1}{V} \int_V \exp\{-\mu(x_g(\vec{r}) + x_y(\vec{r}))\} d\vec{r} \quad (3.5)$$

eşitliği ile yapılır. Örnek küresel değilse, her yansıma için x_g ve x_y özel değerler alır. Bu nedenle soğurma düzeltilmesi her yansıma için ayrı ayrı hesaplanmalıdır. X-ışını demetinin örnek içinde kat ettiği yol kristal yönelimine ve kırınım açısına bağlıdır. Yansıtılan her hangi bir x-ışını demeti için geçirgenlik dört kutup açısının bir fonksiyonudur. Bunlardan ikisi gelen demetin, diğer ikisi de yansıyan demetin

yönünü tanımlar. Uygun bir dönüşüm ile geçirgenlik, dört eksenli kırınım metrenin dört Euler açısının bir fonksiyonu olarak temsil edilebilir. Eşitlik 3.5'deki integral hem sayısal hem de analitik hesaplanabilir. Analitik hesap için kristalin şekli ve boyutları kesin bilinmelidir. Bu hesaplama için yöntemler 1965'te Meulenaer ve Tompa tarafından geliştirilmiştir (Alcock, 1970). İntegralin sayısal hesabı için de başta Monte Carlo ve Quadrature gibi yöntemlere başvurulur. Fakat bu yöntemlerin hesaplamaları, şekli karmaşık olan örnekler için oldukça zordur ve fazla zaman alır (Aslanov, et al., 1998).

3.1.2 Yarı-Deneysel (Semi-empirical) Yöntem

Yarı deneysel yöntemlerde, kristalden gelen yansıma şiddetinin ölçümü soğurma düzeltmesinin değerlendirilmesi için kullanılır. Bu düzeltmenin yapılabilmesi için yansıma şiddetlerinin ölçümü süresince kırınım metrenin azimutal açısı belirli aralıklarla değiştirilir. “ Ψ taraması” olarak adlandırılan bu işlemde, kristalden gelen ve kırınıma uğrayan ışının aldığı yol değişirken Bragg yansıması değişmeden kalır. Bu durumda meydana gelen şiddet değişimi doğrudan geçirgenlik faktörü (T) ile ilişkilidir. Böylece, bu faktörün minimum ve maksimum değerleri bulunur. Yansıma şiddetleri soğurma dışında başka nedenlerden dolayı da değişebilir. Bu nedenle, yöntemi kullanırken sönme, eş zamanlı yansımalar ve ısı saçılmalar gibi sistematik hatalar dikkate alınmalıdır (Aslanov, et al., 1998).

3.1.2.1 Wilson İstatistiği ve Soğurma Düzeltmesi

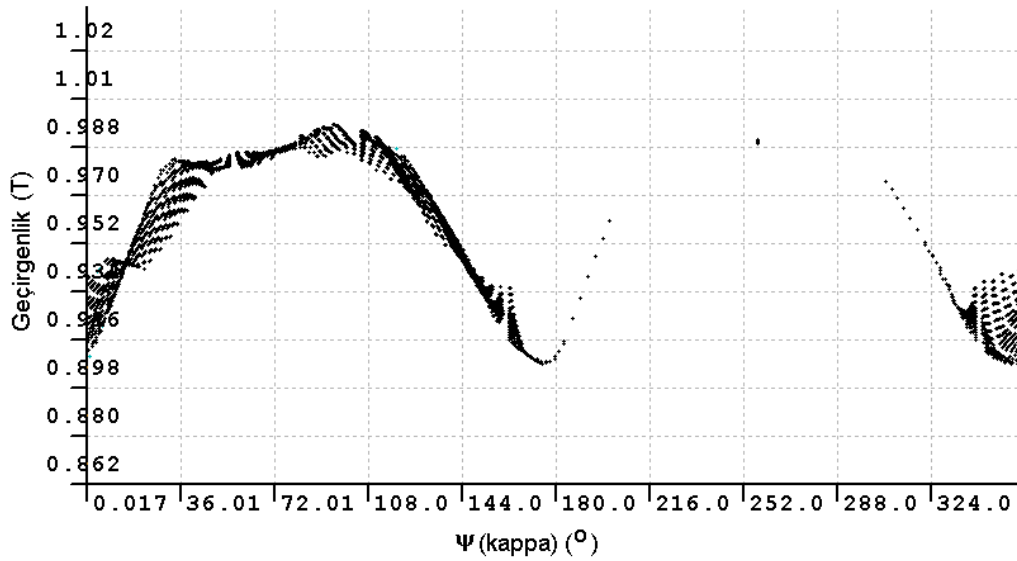
$F(hkl)_h$ kuramsal yapı faktörü genlikleri mutlak skalada iken, şiddet ölçümlerinden elde edilen $|F(hkl)|^2_o$ değerleri bağıl skaladadır (h hesaplanan, o ölçülen). Sıcaklık davranışının izotropik olduğu ve yapıda aynı tür atomlar olduğu varsayımı ile

$$|F(hkl)|^2_o = \kappa |^o F(hkl)|^2 e^{-2Bs^2} \quad (3.6)$$

olarak yazılabilir. Burada κ skala faktörü, $|^o F(hkl)|^2$, mutlak sıfırdaki yapı faktörü genliği, B tüm atomlar üzerinden ortalama izotropik sıcaklık faktörü ve s, $\sin\theta/\lambda$ olarak tanımlanır. Wilson, şiddetlerin analiz sonuçlarını kullanarak bu eşitliğin κ ve B parametrelerinin belirlenmesi için bir yöntem geliştirmiştir. Buna göre eşitliğin her iki tarafının ln'i alınırsa eşitlik 3.6'dan $\ln \frac{|F_o|^2}{\sum |^o F|^2}$ 'ye karşılık grafiği çizilerek doğrunun eksenini kestiği noktadan $\ln \kappa$ ve eğiminden de B değerleri bulunabilir.

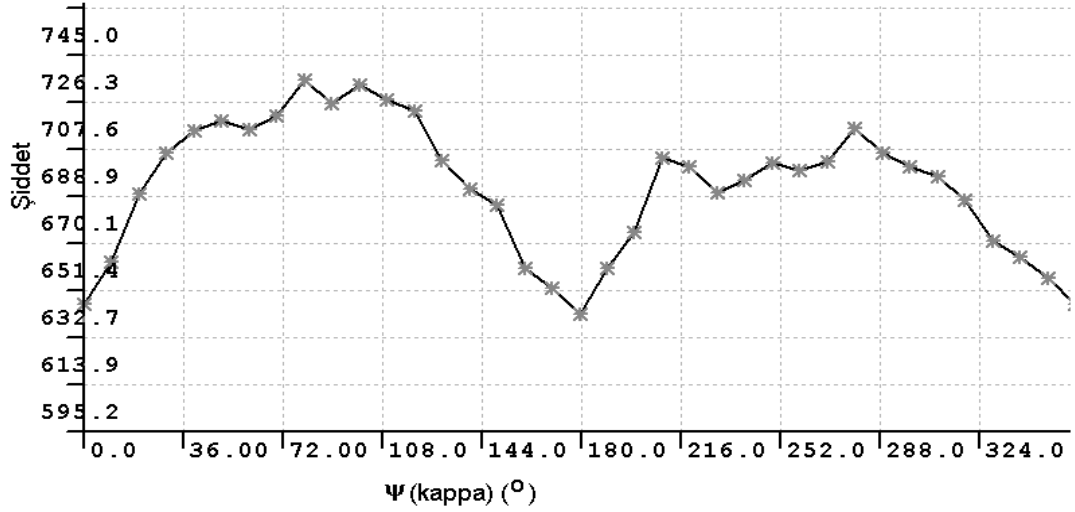
X-ışınlarının bir kristalden geçerken belli bir miktarda soğurmaya uğradığı ve ölçülen şiddet değerlerinin de zayıfladığı artık biliniyor. Bu olumsuzluğu minimum değere getirmek için sistem SEARCH aşamasında iken χ açısı 70° ile 90° arasında 7-9 adet şiddetli kırınım piki veren, hkl yansıma düzlemlerini belirler. Veri toplama işlemi bittikten sonra, saçılma vektörü Ψ etrafında ϕ , 0° den 360° ye kadar 10° aralıklarla her bir hkl yansıma düzlemi için 37 ölçüm alınır. Bu ölçümlerin sonuçlarını sistem PSI.DAT adındaki dosyaya kaydeder. Kristal yapıyı belirleme aşamasında soğurma düzeltmesi uygulanır. Yapılan işlemlere örnek vermek gerekirse, Şekil 3.2 ve 3.3' de $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksi için geçirgenlik ve şiddet değişimleri (020 yansıması için) incelenebilir. Şekil 3.4'te ise Ψ 'ye göre düzeltme öncesi ve sonrası şiddet dağılımları gösterilmiştir. WINGX paket programında izlenen yol aşağıda verilen sıra ile özetlenebilir.

1. Wingx görev çubuğunda Absorb→ Semi-empirical →Psi-Scan seçeneklerine girildiği zaman Şekil 3.3'de verilen grafik için bir pencere açılır.



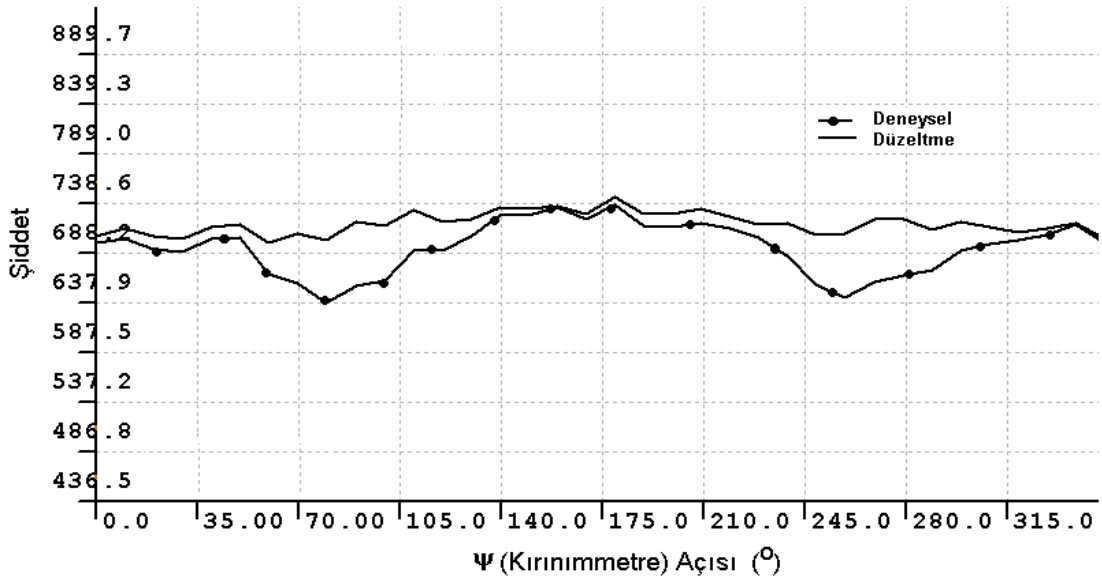
Şekil 3.2 : $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)]$ kompleksi için Geçirgenlik- $\Psi(\text{kappa})$ grafiği.

2. Pencere altındaki Process Reflection File iconu seçildiği zaman da Şekil 3.2 grafiği görüntüye getirilecektir. Bununla ilgili veriler psi-scan.cif dosyasına kaydedilir.



Şekil 3.3 :[Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂] kompleksi için Şiddet-Ψ(kappa) grafiği.

3. Aynı pencerenin görev çubuğunda Graphs→Corrected PsiScan seçeneğine girildiği zaman da pencerenin içeriği Şekil 3.4' deki grafiğe dönüşür.



Şekil 3.4 :[Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂] kompleksi için Şiddet-Ψ(kırınım metre) grafiği.

4. Wingx görev çubuğunda Refine→Set HKL File'den gelen pencerede PSI_SCAN.HKL seçeneği işaretlendikten sonra SHELXL-97 ile molekül yapı yeniden arıtıldığında yapı için soğurma düzeltmesi ve arıtım aşaması gerçekleşmiş olur.

3.2 Lorentz Faktörü

Kristalin üzerine bir x-ışını demeti düşürüldüğünü ve kristal merkezinden geçen dik bir eksen etrafında kristalin sabit açısal hızla döndürüldüğünü düşünelim. Gelen x-ışını demetinin kutuplanmış olmadığı, buna karşın yansıyan x-ışını demetinin kutuplanmış olduğu da biliniyor. Işın demeti madde içerisinden geçerken, Bragg koşulunun sağlanması için, her hangi bir ters örgü noktasının Ewald yansıma küresi üzerinde bulunması gereklidir. Farklı ters örgü noktaları merkezden farklı uzaklıklarda bulunmaları nedeni ile Ewald yansıma küresini farklı zamanlarda geçerler. Bu nedenle veri toplamada bu farklılık farklı şiddetler gibi algılanmaktadır. Bu farklılığı gidermek için Lorentz faktörü (L) kullanılır ve bu faktör,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.8)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada θ_{hkl} Bragg saçılma açısıdır. Lorentz faktörü, kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır.

3.3 Kutuplanma Faktörü

Laboratuvar tipi bir kaynaktan üretilen x-ışınları demeti kutuplanmamıştır. Fakat bir kristalden yansıyan demet kutuplanmıştır. Kristalde kutuplanmamış bir x-ışını demeti kırınıma uğrarsa, kırınımın şiddeti

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.9)$$

şeklindeki kutuplanma faktörü kadar değişir. Bu faktör bütün şiddet hesaplarında vardır. Bu eşitliğe bakılırsa P sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Kırınım metrede monokromotörün kullanılması, yansıyan kırınım demetlerinin göreceli şiddetinde değişiklik meydana getirir. Örneğin $2\theta=90^\circ$ ise kutuplanma faktörü $P=1/2$ olacaktır. Bu durumda şiddette de yarı yarıya bir azalma gözlenecektir. $2\theta=0^\circ$ veya 180° değerlerinde (yani doğrudan geçme ve geri yansıma durumlarında) ise $P=1$ olacağından şiddet üzerinde bir düzeltme gerekmeyecektir.

3.4 Skala Faktörü

Birim hücredeki tüm atomların kırınım katkısı dikkate alınarak ölçülen ve hesaplanan şiddet değerleri aynı skalaya getirilmeye çalışılır. Çözümün doğruluğunu sınamak için ölçülen ve hesaplanan şiddet ya da yapı faktörleri ancak bu durumda sağlıklı bir şekilde karşılaştırılabilir. Skala faktörü κ ,

$$\kappa = \frac{\sum_{hkl} |F_h(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{\bar{o}}(hkl)|} = \frac{|F_h(hkl)|^2}{|F_{\bar{o}}(hkl)|^2}, \quad I_{\text{hes}} = \kappa I_{\text{ölç}} \quad (3.10)$$

şeklinde verilir. Burada $|F_h|$ hesaplanan ve $|F_{\bar{o}}|$ ölçülen yapı faktörlerinin genliklerine karşılık gelir. F_h açık olarak yazılırsa ve logaritmik işlem yapılırsa

$$\ln \kappa = \ln \frac{|F_{\bar{o}}|^2}{\sum_j f_{j,\theta_r}^2} + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.11)$$

sonucuna ulaşılır. Burada B tüm atomlar üzerinden ifade edilen ortalama izotropik sıcaklık faktörüdür. $\sin^2 \theta / \lambda^2$ 'nin $\ln \frac{|F_{\bar{o}}|^2}{\sum_j f_{j,\theta_r}^2}$ 'ye karşılık grafiği çizilerek κ ve B değerleri bulunabilir. Bu grafiğe daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere Wilson grafiği denir.

3.5 Faz Problemi

Kristalografi ve x-ışını saçılmasının temeli, yapıyı atomik ve moleküler düzeyde açıklamaktır. Küçük yapıları gözlemlemek için kullanılan mikroskop sistemine benzeterek, bu yöntemlerin çalışma sistemi de açıklanabilir. İster bir cismi gözümüzle, ister mikroskop sistemi ile görmeye çalışalım, her iki durumda da saçılan ışın önce mercek sistemine gelir ve ardından algılanır. "Gönderilen ışık-Saçıcı nesne-Saçılan ışık-Mercek sistemi-Algıç zincirinde **mercek sistemi** aradan çıkarılacak olursa, kristalografide yapıyı açıklayan görsellik Fourier dönüşümü ile oluşturulur. Kısaca kristalografide, deneysel olarak elde edilen kırınım şiddet verileri ters örgü uzayına aittir. Gerçek uzayda örgüyü elde edebilmek için Fourier dönüşümü, mikroskop sistemindeki merceklerin görevini görür.

Genel olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu üç boyutlu Fourier serileri şeklinde ifade edilebilir. Çünkü kristaller periyodik dağılım gösterirler ve düzenli periyodik

fonksiyonlar olan Fourier serileri yardımı ile ifade edilebilirler. V_c hacimli birim hücrede x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.12)$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{i\Phi(hkl)} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.13)$$

ifadeleri ile verilir.

Fazları belirlemek için, ağır atom ve çok sayıda atom içeren kristal yapılarda “Patterson Yöntemi” kullanılırken yaklaşık iki yüz atoma kadar ağır olmayan atomları barındıran kristal yapılar için de “Direkt Yöntem” kullanılır.

3.5.1 Patterson Yöntemi

Görelî faz belirleme yöntemidir. Yapı çözümünü için gerekli ilk modeli oluşturmada oldukça etkilidir. Özellikle, hem küçük hem de büyük moleküler yapılarda ağır atomların yerlerini belirlemek için sıklıkla bu yöntemle başvurulur. Atomik düzlemleri bulmak, tüm Bragg yansımalarının faz açılarını hesaplamak, elektron yoğunluk haritasını elde etmek ve model yapı doğrudan oluşturulmuş ise onu kontrol etmek için bir Patterson haritası oluşturulur. Bunun için de yine Fourier sentezi olan bir Patterson fonksiyonu tanımlanır.

3.5.1.1 Patterson fonksiyonu

Kırınımaya uğrayan bir ışının şiddeti birim hücredeki tüm atomların göreceli konumlarına bağlıdır. Kırınım deseninde şiddet dağılımının en güçlü analiz yöntemi Patterson’ın incelemesine veya $|F|^2$ haritasına dayanır. Bu inceleme tüm indisleri kapsayacak şekilde tanımlanır ve

$$P(uvw) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{Tüm } hkl} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (3.14)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada $P(uvw)$ ’ya Patterson fonksiyonu, u , v ve w sembolleri ise üç boyutlu atomların birbirine göre konumlarını ifade eden kesirsel koordinat-lardır. Bu fonksiyon ile bir kristal yapıda atomlar arasındaki tüm olası vektörel ilişkileri ifade eden bir harita oluşturulabilir.

Patterson fonksiyonu ve simetrisi aşağıdaki özellikleri içerir.

1. Tüm Patterson fonksiyonları simetri merkezlidir.
2. P, C, F, gibi örgü tipleri orijinal uzay grubunun örgü tipleri olarak yine geçerlidir.
3. Uzay grupları, orijinal uzay grupları olarak yeniden türetilir. Bunun için dönüşümü gerçekleştirilebilen simetri elemanları (vida v.b.) ve dönüşümü yapılamayan (ayna, dönme eksenini gibi) simetri elemanları kullanılır. Simetri elemanları olmadığı durumda yeni bir kristalografik merkez tanımlanarak uzay grubu dönüşümüne geçilir.

3.5.2 E haritalarının Kullanımı

Elektron yoğunluğu haritalarında $F(hkl)$ 'ler yerine $E(hkl)$ normalize yapı faktörünü tercih etmek ve Fourier serilerinin katsayıları olarak bunları kullanmak çok daha kullanışlı olup avantaj sağlar. Sonuçlanan E haritasındaki pikler daha keskin ve kalitelidir.

Büyük $E(hkl)$ değerli yansımalar temelde iki tiptir. Bazıları çok büyük $|F(hkl)|$ değerlerine sahip küçük indisli ve düşük açılı yansımalar. Diğerleri ise göreceli olarak daha küçük $|F(hkl)|$ değerli, büyük indisli ve yüksek açılı yansımalar karşılık gelir (Giacovazzo, et al., 1998). Patterson değerlerinden gelen bir başka sonuç da, atomların, Bragg yansımasına karşılık gelen elektron yoğunluk piklerinin pozitif olduğu bölgelerde yüksek olasılıkla bulunduklarıdır (Glusker, et al, 1995).

3.5.2.1 Yapı Değişmezleri

3.5.3 bölümünde daha ayrıntılı bahsedilecek olan, "Direkt Yöntem"nin amacı, gözlenebilir genliklerden fazları elde edebilmektir. Bu işlem için yapı değişmezleri ve yapı yarı değişmezlerinden yararlanılır. Yapı değişmezleri yalnızca yapıya bağlı oldukları için bu adı alırlar. Bu, yapı değişmezleri aşağıda sıralanmıştır (Giacovazzo, et al., 2002).

1. Birim hücrede elektron sayısını veren faz daima sıfırdır ve

$$F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (3.15)$$

eşitliği geçerlidir.

2. $F_h F_{-h} = |F_h|^2$ herhangi bir faz bilgisini içermez.
3. $F_{-h} F_k F_{h-k}$ ile $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ fazı üçlü (triplet) değişmez olarak adlandırılır.

4. $F_h F_k F_l F_{h-k-l}$ ile $\varphi_h + \varphi_k + \varphi_l + \varphi_{h-k-l}$ fazı dörtlü (quarter) değişmez olarak adlandırılır.

1953 yılında Karle ve Hauptman , $E(hkl)$ ifadelerinin işaretleri arasında ilişkiler kurarak yeni yapı değişmezleri tanımlamışlardır. Yeni tanımlanan ve iki boyutlu olan bu bağıntılar üç boyutlu yapı çözümünde de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

3.5.2.2 Yapı Yarı Değişmezleri

Yapı yarı değişmezleri, bir fazın veya fazların doğrusal kombinasyonlarının kaydırılması sonucunda değişmez kalması ile oluşturulur. Başlangıç noktasının konumu birim hücre içerisinde aynı nokta simetrisini içeren noktalar ile sınırlı olmalıdır. Yapı yarı değişmezleri uzay grubu simetrisine bağlıdır. Tüm uzay grupları için ayrı ayrı türetilmek zorundadırlar.

3.5.3 Direkt Yöntem

Direkt yöntem özellikle ağır atom içermeyen yapılarda faz bilgisini etkin bir şekilde oluşturabilen önemli bir yöntemdir. Yöntemde, çeşitli faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden bilinmeyen fazlar, matematiksel olarak hesaplanmaya çalışılır. Elektron yoğunluk fonksiyonunda, $(\rho(\mathbf{r}) \geq 0)$ elektron yoğunluğunun her yerde pozitif olması ve elektron yoğunluk haritalarının birbirinden farklı, fakat küresel şekle sahip atomlardan gelen etki ile oluştukları dikkate alınır.

1953 yılında matematikçi bilim adamı Hauptman ve fizik bilimci Karle, direkt yöntemin olası temellerini ve kavramlarını geliştirmişlerdir. Bu çalışma sonunda 1985 yılında Nobel kimya ödülü bu değerli bilim adamlarına verilmiştir.

1953 yılında ise Sayre tarafından atomik koşullar kullanılarak çok önemli bir bağıntı türetilmiştir. Kararlı ve hemen hemen özdeş atomlardan oluşan bir yapı için $\rho(\mathbf{r})$ ve $\rho^2(\mathbf{r})$ fonksiyonlarının, aynı konumlarda maksimum oldukları ve birbirine çok benzediklerini fark edildi. $\rho(\mathbf{r})$, yapı faktörünün Fourier dönüşümü olup, yapı faktörü,

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilmekteydi. $\rho^2(\mathbf{r})$ fonksiyonunda ise F_h yapı faktörünün karşılığı

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.17)$$

ifadesindeki G_h gösterimi olacaktır. Burada g_h atomik yapı faktörlerinin karesidir. İki denklemi birleştirirsek,

$$F_h = \left(\frac{f_h}{g_h} \right) G_h = \theta_h G_h \quad (3.18)$$

eşitliğine ulaşılır. Burada θ_h genliklerin oranı olduğu için birimsizdir. G_h ,

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}^* \quad (3.19)$$

şeklinde yeniden tanımlanırsa F eşitliği

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}^* \quad (3.20)$$

olarak yeniden yazılabilir. Buna yapı faktörü cinsinden Sayre eşitliği denir ve hem simetri merkezli hem de simetri merkezli olmayan yapılar için geçerlidir. Eşitliğin iki tarafı da F_{-h} ile çarpılırsa,

$$|F_h|^2 = \frac{\theta_h}{V} \sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \exp[i(\varphi_{-h} + \varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})] \quad (3.21)$$

elde edilir. Büyük $|F_h|$ değerleri için eşitliğin sol tarafı büyük, gerçekte ve pozitif olacaktır. Eğer $|F_h|$ ve $|F_{h-k}|$ büyük değerlere sahip iseler,

$$\Phi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_{\mathbf{k}} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \approx 0 \quad (3.22)$$

olacaktır. Simetri merkezli yapılarda faz, 0 ile π değerlerini, simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise 0 ile 2π değerlerini aldığı için,

$$S(-\bar{h})S(\bar{k})S(\bar{h}-\bar{k}) \cong + \quad (3.23)$$

olarak yazılabilir. Eşitliğin en genel hali

$$S(hkl)S(h'k'l')S(h-h',k-k',l-l') \cong +1 \quad (3.24)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.23 ve 3.24'deki $S(hkl)$, hkl yansımasının işaretini ifade eder.

3.5.3.1 Simetri merkezi olmayan yapılarda faz belirleme

Simetri merkezi olmayan yapılar için faz açısının 0 ve 2π arasında herhangi bir değer alabilmesinden dolayı, fazları belirlemek uygulamada ve teoride oldukça zordur. Asimetrik birimde yüz atoma kadar atom barındıran, simetri merkezi olmayan yapılarda direkt yöntem düzenli olarak kullanılabilir. Eşitlik 3.22'de simetri merkezi olmayan yapılar için üçlü faz bağıntısı

$$\varphi_h \approx \varphi_k + \varphi_{h-k} \quad (3.25)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Eşitliğin sağ tarafı biliniyorsa φ_h yeni faz seti elde edilebilir. Karle ve Hauptman tarafından tanımlanan Σ_2 eşitliğinin simetri merkezi olmayan yapılardaki karşılığı aşağıdaki tanjant eşitliğidir.

$$\tan \Phi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k})}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k})} \quad (3.26)$$

Bu eşitlik başlangıçta verilen fazlara uygulanarak yeni faz setleri oluşturulur. Bunlar başlangıç kümesine eklenir ve yeniden tanjant eşitliği oluşturulur. Bu işlem tüm yansımaların fazları bulunana kadar devam eder. Elde edilen faz değerleri eşitliğin sağ tarafında yerlerine yerleştirildiklerinde $\tan \Phi_h$ 'nin beklenen değeri bulunur. Bu eşitlik kristal yapı çözümünde ve direkt yöntemin gelişiminde çok büyük bir rol oynamıştır (Wolfsoon, 1997).

3.5.3.2 Olasılık yöntemleri

Bir kristal içeriğindeki molekülün tüm atomlarının özdeş olduğu düşünüldüğünde eşitliğin (+) olma olasılığı P^+ ,

$$P^+(hkl) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(\sigma_3 \sigma_2^{-\frac{3}{2}} |E_h E_k E_{h-k}|) \quad (3.27)$$

ile verilir. Burada σ_n ,

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_{nj} \quad (3.28)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Z_j , j. atomun atom numarasıdır. Atomların özdeş olmadığı durumda aynı olasılığın değeri,

$$P^+(hkl) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(\sigma_3 \sigma_2^{-\frac{3}{2}}) |E_h| \sum_{j=1}^r E_{k_j} E_{h-k_j} \quad (3.29)$$

ile verilir (Giacovazzo, et al., 1998). Yukarıdaki eşitliğin (E)'ye bağlı değişimi Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi simetri merkezi olmayan bir yapı için en olası $|E|$ değeri 0.7-0.8 aralığına düşmektedir.



Şekil 3.5: Simetri merkezi ve simetri merkezi olmayan yapılar için $|E|$ 'nin olasılık dağılımı.

3.5.4 Friedel Yasası

Bir kırınım deseni, $I(hkl)$ şiddet değerine karşılık gelen her noktanın varlığı ile bir ters vektör örgüsü gibi düşünülebilir. Normal bir çevrimde bir kristalden elde edilen x-ışını kırınım deseni, kristalin sınıfı ne olursa olsun simetri merkezlidir. $(\sin\theta)/\lambda$ 'nın bir fonksiyonu olan atomik saçılma faktörü $(g_{j,\theta}=g_{j,-\theta})$ hem $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ hem de yansımaları için aynıdır. Yapı faktörü ifadesi Şekil 3.6'ya göre,

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (3.30)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = A'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) - iB'(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.31)$$

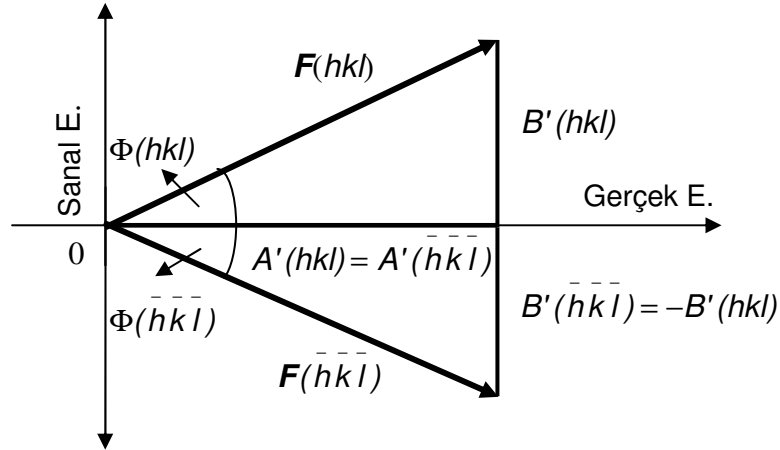
$$\Phi(hkl) = -\Phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.32)$$

$$|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \quad (3.33)$$

eşitlikleri de geçerli olacaktır. Şiddet ve yapı faktörünün karesi arasında $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$ şeklinde bir ilişki olduğu biliniyor. Buna göre,

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (3.34)$$

eşitliği yazılabilir. Bu sonuca Friedel yasası denir. X-ışını kırınım metresinde hem pozitif hkl hem de negatif hkl değerleri için veri kaydedilir. Bu yansımaların şiddetlerinin birbirine eşit olması beklenir. Bunlara Friedel yansıma çiftleri denir.



Şekil 3.6: Friedel yasası için vektörel gösterim.

3.5.5 Fark Fourier Sentezi

Fourier sentezi ile yapı belirlenirken, bazı olumsuz durumlarla karşılaşılabilir. Bu olumsuz durumlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir.

1. Tamamen hatalı konumdaki pikler, yapıya ait atomların konumları olarak algılanabilirler.
2. Atom numarası birbirine yakın olan atomlar (C ve N gibi) karıştırılabilir ve bu durumda sıcaklık parametreleri hatalı hesaplanabilir.
3. Kesirli koordinatlarda küçük değişimler Fourier haritasında açıkça görülmeyebilir.

Bu olumsuzlukları gidermek için Fark Fourier sentezi kullanılır (Ladd, et al., 1988).

Bir yapıda, birim hücre içinde bir (x,y,z) noktasında gözlenen elektron yoğunluğu,

$$\rho_g(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_g(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.35)$$

eşitliği ile verilir. Buna karşın kristal yapı modelinden hesaplanan elektron yoğunluğu ise,

$$\rho_h(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_h(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.36)$$

eşitliği ile verilmektedir. Fark Fourier sentezi bu iki eşitlik arasındaki farka bakar ve

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_g - \rho_h \quad (3.37)$$

eşitliğinden yola çıkarak,

$$\rho_h(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left(\left| F_g(hkl) \right| - \left| F_h(hkl) \right| \right) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.38)$$

eşitliğine ulaşır. Burada F_g ve F_h Fourier serilerinin katsayıları ve V birim hücrenin hesaplanan hacmidir. Fourier serilerinin sinüs ve cosinüs fonksiyonları şeklinde gösterildikleri bilinmektedir. Eşitlik 3.38 bu fonksiyonlar ile ifade edilirse, fark elektron yoğunluğu,

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l \left(\left| F_g(hkl) \right| - \left| F_h(hkl) \right| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_g] \right) \quad (3.39)$$

olarak yeniden yazılabilir. Burada ϕ_g gerçek fazdır ve $\phi_g(hkl) \approx \phi_h$ yaklaşımını kabul etme zorunluluğu doğar. Fark Fourier sentezinde özetle,

- Hatalı yerleşen atomlar yüksek elektron yoğunluklu $\rho_h(hkl)$ ve düşük elektron yoğunluklu $\rho_g(hkl)$ konumlarında bulunurlar. Bundan dolayı $\Delta\rho(x,y,z)$ bu bölgelerde negatiftir.
- Hem çok küçük bir atomik sayı hem de çok yüksek sıcaklık parametresi ile doğru yerleşen bir atom $\Delta\rho(x,y,z)$ 'da küçük pozitif bir alan olarak gösterilir. Aksi durumda negatif pik gösterir.
- Küçük bir konum düzeltmesine gereksinim duyan bir atom, bir küçük pozitif pikin kenarında, negatif alanda bulunma eğilimi gösterir.
- İyi bir $\Delta\rho(x,y,z)$ sentezi ile hidrojen gibi çok hafif atomların konumları dahi belirlenebilir. Bu atomların konumları yardımı ile eksik faz bilgileri giderilerek en küçük kareler yöntemi ile arıtıma geçilebilir (Ladd, et al., 1985).

X-ışını kırınımı tek kristal yapı analizinde temel olarak Şekil 3.7' de görülen şema takip edilir. Böylece yapı analizinde kullanılacak $|F_g(H)|^2$ değerlerine ulaşılabilir.



Şekil 3.7:X-ışını yapı analizinde $|F_g(H)|^2$ yapı faktörlerinin elde edilmesinde izlenen diyagram (Aslanov et al., 1998).

3.5.6 En küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi kullanılarak kristalografide, birim hücre parametrelerinin arıtımı, moleküler düzlemlerin hesaplanması, ısıt titreşim analizi, Wilson çizimi ve toz kırınım yönteminde profil analizi yapılabilir (Giacovazzo et al., 2002). Bu yöntem ile deneysel verilerin, en olası ve en güvenilir sonucu vermesi sağlanır. Yöntemin temelinde, eşitlik 3,40'dan da anlaşılacağı üzere, ölçülen niceliklerin hesaplanan (ya da en olası) değerlerden farkı belirlenerek, bunların kare toplamaları minimum yapılmaya çalışılır.

$$D = \sum_{hkl}^n w_{hkl} [|F_g(hkl)| - |F_h(hkl)|]^2 + \sum_l w_l (d_s^2 - d_h^2)^2 + \sum_{\varphi} w_{\varphi} (\varphi_s^2 - \varphi_h^2)^2 + \text{diger terimler} \quad (3.40)$$

Burada w_{hkl} , $F_g(hkl)$ için ağırlık fonksiyonu, n toplam gözlenen hkl yansıma seti sayısıdır. d_s , φ_s ve d_h , φ_h ler de sırasıyla bağ uzunlukları ve açılarının ideal ve hesaplanan değerleridir. Bağ uzunlukları ve açılarına sınır konulduğunda bunlara ait terimler eşitlikte yer alamayacak ve eşitlik sadece ağırlık fonksiyonu ve genliklere bağlı olacaktır. Matematiksel olarak bir fonksiyonu minimize etmek, o fonksiyunun değişkenlere göre iki kez türevinin alınıp sıfıra eşitlenmesi ile mümkün olur. Buna göre D 'de N tane parametre ve n tane ölçülen yansıma varsa minimum olma koşulundan m tane denklem bulunur. D 'nin minimum olma koşulunda, atom başına üç atomik konum (x_j , y_j , z_j), altı sıcaklık parametresi ve bir skala faktörü belirlenebilir. Buna göre N tane atom için $9N+1$ tane değişken parametre hesaplanacaktır (Stout et al., 1989).

Yapılan ölçümlerde sistematik hataların da olabileceği dikkate alınmalıdır. Bunlardan bazıları,

- kristaldeki bazı moleküllerin hareketinin karmaşık oluşu,
- saçılma faktörü eğrilerinin, bağlı atomlar için küresel simetriye sahip olmamaları,
- deney sisteminden gelen etkiler ve x-ışınlarının soğurulması

olarak ifade edilebilir. Bu hataları en aza indirmek için özellikle çok sayıda ölçüm almak ve değişik yöntemler denemek gerekir (Giacovazzo et al., 2002).

En küçük kareler yönteminde aşağıda verilen bazı sınırlamalar kullanılabilir. Bunlar,

1. Bir yapı arıtımında, ortalama olarak, her parametre başına ortalama “on yansıma” karşılık gelmelidir. Fakat, arıtılan parametre sayısı ile gözlenen parametre sayısı arasında daha düşük oranda bir katsayı gözlenebilir.
2. Birim hücrede hem ağır hem de hafif atomlar bulunabilir. Ağır atom parametrelerinden gelebilecek hatalar, hafif atomların parametreleri üzerinde çok daha büyük hatalara neden olabilir.
3. Çok büyük ısı titreşim, yapı içeriğinde atomik düzensizliklere neden olabilir. Bu da yapının güvenilirlik parametrelerini olumsuz yönde etkileyebilir.

şeklinde kısaca sıralandırılabilir.

3.5.6.1 Ağırlık Fonksiyonu

Arıtımın başlangıç aşamalarında, ağırlıklar birim olarak ayarlanabilir veya işlemi hızlandıracak biçimde seçilebilir. Son aşamalarda ise ağırlıklar F_g 'nin doğruluğu ile ilişkilendirilmelidir ki bu aşağıda iki temel bağıntı kullanılarak yapılabilir.

$$w(hkl) = \frac{1}{\sigma^2[F_g(hkl)]}, \quad w(hkl) = \frac{1}{\sigma^2[F_g(hkl)] + kF_g(hkl)^2} \quad (3.41)$$

Burada k küçük bir skala parametresidir. Eşitlikte hesaplanan standart sapma, $\sigma F_g(hkl)$ kırınım metre verilerindeki sayım istatistiklerinden $\sigma = (N)^{1/2}$ ilişkisi ile elde edilir. Burada N , verilen yansıma için toplam sayım, pik şekli ve arka fon (background) ile ilişkilidir. Bu şekli ile ağırlık fonksiyonu da hem sistematik hem de deneysel sistem kaynaklı hatalar içermektedir [Ladd, 1988 ve Glusker, 1968].

Yapı arıtımında kullanılan SHELX programında ağırlık fonksiyonu,

$$w(hkl) = \frac{1}{\sigma^2[F_g(hkl)]^2 + (aP)^2 + bP} \quad (3.42)$$

şeklinde verilmektedir (Sheldrick, 1998). Burada a ve b arıtımın sonuna kadar sırasıyla 0.1 ve 0 olarak alınır. P değeri ise,

$$P = \frac{2F_h^2 + \text{maksimum}(F_0^2)}{3} \quad (3.43)$$

ile verilir. Bu çalışma kapsamında SHELX programı ile yapılan çözümlerde bu ağırlık fonksiyonu kullanılmıştır.

3.5.6.2 R, wR, R(int) ve GOF parametreleri,

Kristal yapıların çözümü ve arıtılması sırasında SHELX programı kapsamındaki tam matris en küçük kareler yöntemi kullanıldı. Yapı analizi sonucunda, yapının doğruluk derecesinin bir ölçüsü olan R, wR, R(int) ve GOF(goodness of fit veya S) parametreleri belirlenmektedir (Glusker et al., 1995). Bu değerlerin tam güvenilirlikleri için pek çok kez peş peşe arıtım işlemi yapılır. Yapı doğruluğunun en önemli göstergeleri olan, R ve wR güvenilirlik değerleri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|F_g(hkl) - F_h(hkl)\|}{\sum_{hkl} |F_g(hkl)|} \quad (3.44)$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \|F_g(hkl) - F_h(hkl)\|^2}{\sum_{hkl} w(hkl) |F_g(hkl)|^2}} \quad (3.45)$$

şeklinde hesaplanır. Burada, R, güvenilirlik değerinin ağırlıksız ve wR'de aynı değerin ağırlıklı gösterimidir. Bir diğer güvenilirlik parametresi,

$$GOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \|F_g(hkl)\|^2 - |F_h(hkl)|^2}{ys-ps}} \quad (3.46)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada y_s yansıma sayısı, p_s parametre sayısı ve ikisinin farkı da serbestlik derecesine eşittir. S'nin beklenen değeri doğru yapılar için 1.000'dir.

X-ışını kırınım şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığının bir diğer göstergesi de $R(int)$ değeri ile

$$R(int) = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_g(hkl)|^2 - |F_{g,ort}(hkl)|^2 \right|}{\sum_{hkl} |F_g(hkl)|^2} \quad (3.47)$$

şeklinde ifade edilir. Bu parametrenin düşük değerde olması hkl düzlemlerine ait yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunun göstergesidir. Aynı zamanda kristalin optik kalitesi de bu değer yardımı ile anlaşılır. İdeal değeri 0.300'e yakın değerlerdir.

3.6 Kristallerde Atomik Titreşimler

Atomik titreşimler ve düzensizlik(disorder), elektron yoğunluğu profillerinde belirgin genişlemelere neden olur. Bu da, atomların yer değiştirme parametreleri ve saçılma faktörlerinin bir kombinasyonu olan, olasılık yoğunluk fonksiyonu ile tanımlanır. Bu fonksiyon, atomun durgun konumundan uzaklaşmasının göstergesi olan bir hacim ile tanımlanır. Atomik yer değiştirmelerin miktarı artarken, elektron yoğunluk haritasındaki her bir atomun profili daha belirgin hale gelir ve her bir atom için $\sin\theta/\lambda$ değerlerinde x-ışını saçılma gücü azalır. Disorderli bir yapıda yıkıcı girişimin sonucu olarak 2θ açılarında ölçülebilen Bragg yansıma sayısında da azalma görülür. Bu, düşük sıcaklıklarda çözünürlüğünün artırılması gerektiği anlamına gelir. Böylece, kristal yapı belirlemede yüksek hassasiyete ulaşılabilir (Glusker et, all., 1994).

3.6.1 Debye-Waller Eşitliği

Kristal içindeki atomlar ortalama konumları etrafında ve farklı yönelimlerde birbirlerine göre ısı titreşime uğrarlar. Bu titreşimler, örgü düzlemlerini pürüzlü hale getirdikleri için kırınım demetinin şiddetini azaltmaktadır. Kristaldeki her atom anizotropik eşdeğer olmayan bir hacim içerisinde titreştiği için sıcaklık titreşimleri ile ilgili düzeltmeyi yapmak oldukça zordur. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Bragg yansıma şiddetindeki azalma, aşağıdaki üstel bağıntı ile verilir.

$$I_T = I_0 e^{-2M} \quad (3.48)$$

Bu eşitliğe Debye-Waller eşitliği denir. Eğer atom durgun ise I_0 , titreşiyorsa I_T 'yi şiddet olarak elde ederiz. Burada M , $\langle u^2 \rangle$ ile ilişkili olup her bir atomun ortalama konumundan yer değiştirme miktarının kare ortalamasıdır ve

$$M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \langle \sin^2 \theta / \lambda^2 \rangle \quad (3.49)$$

şeklinde verilir. Klasik kurama göre, şiddetin genliğin karesi ile orantılı olduğu bilgisinden yola çıkarak (eşitlik 3.48'den) f saçılma faktörü tekrar yazılırsa,

$$f_T = f_0 e^{-M} = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (3.50)$$

olur. Burada,

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle = 8\pi^2 U \quad (3.51)$$

eşitliği ile tanımlanır. B ve U yer değiştirme parametresi olarak bilinir ve en küçük kareler yöntemi ile arıtılırlar. Aynı cins atomlardan oluşan bir kristal için B eşitliği,

$$B = B_{iso} \approx 79 \langle u^2 \rangle \quad (3.52)$$

şeklinde verilir. U (Å²), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak atomların yansıma düzlemine dik doğrultudaki titreşim genliğine karşılık gelir.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yer değiştirme parametreleri,

$$B = \frac{4}{3} \{ a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab B_{12} \cos \gamma + ac B_{13} \cos \beta + bc B_{23} \cos \alpha \} \quad (3.53)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada, a, b, c ve α, β, γ birim hücre boyutlarına ve açılarına karşılık gelir. Atomlar için eşdeğer yer değiştirme parametresi $U_{eş}$, ortogonal u tensör izinin 1/3'ne eşittir ve

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_{ij} \hat{a}_i \hat{a}_j u_{ij} \quad (3.54)$$

eşitliği ile tanımlanır. Şiddetteki sıcaklık düzeltmesi yapıldığında yapı faktörü ifadesinin kısmen değiştiği görülür.

3.6.2 Kristal Atomlarında Düzensizlik (Disorder)

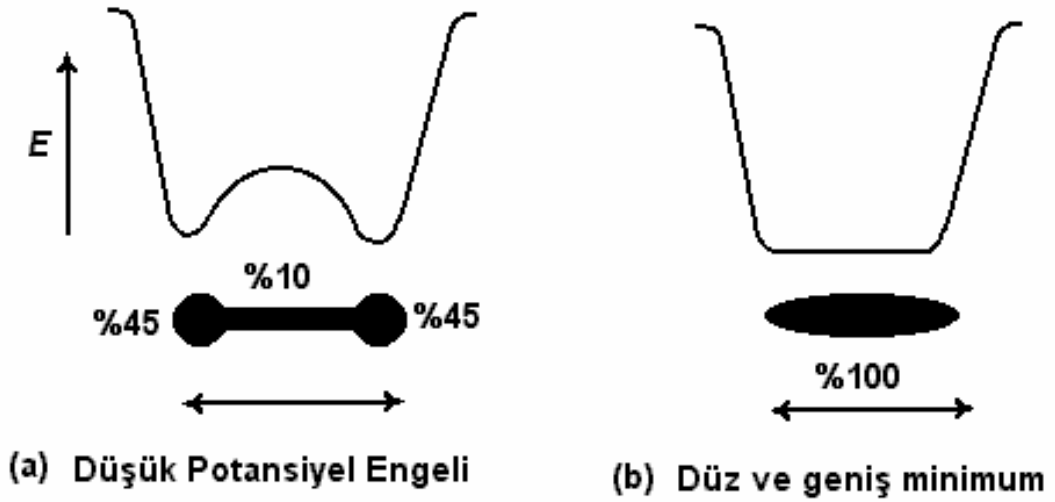
İdeal kristaller, bir birim hücrenin üç boyutlu mükemmel tekrarı ile oluşur. Bir kristale ait verilerin arıtımı sırasında bu mükemmeliyeti ikiz kristallik ve disorder

gibi olumsuz yapısal özellikler bozabilir. Isıl hareket nedeniyle atomlar bir denge konumu etrafında salınım yaparlar (Giacovazzo, et al., 2002).

Atomik disorder denildiğinde, iki tür disorder tanımlanır. İlki, katı halde, büyük titreşimlerden ileri gelen dinamik disorder, ikincisi ise eşdeğer konumlarda oturan atomların birbirinden az da olsa farklı konumlarından kaynaklanan statik disorderdır (Ladd, et al., 1985). Bunlara ek olarak özellikle mineral ve alaşımlarda eşdeğer konumlarda, çok az sayıda olsa da farklı atom cinsleri yapıya girmiş ise “yer değiştirme (substitutional) disorderı” denilen farklı bir disorder türü ile de karşılaşılabılır.

Atomik disorder, atomik titreşimlerden çok bir yer değiştirmeyi de içinde barındıran bir olaydır. Kristallerdeki atomik disorder, çok az farklılık da olsa iki veya daha fazla moleküler yapının varlığına işaret eder. Yani bazı birim hücre molekülleri belirgin bir yapıda iken, diğer birim hücre molekülleri alternatif bir yapı oluştururlar. Disorder, kristal paketinde düzenli periyodikliğin kırılmasına neden olmakta ve bu durumda kristallerden iyi kırınım verileri elde edilememektedir. Bu da Debye-Waller yer değiştirme parametresi B artarken, küçük saçılma açılarında saçılma faktörünün sıfıra gitmesi anlamı ile eşdeğerdir. Atomik yer değiştirmeler ve disorder arasındaki farkı anlamak için, yer değiştirme parametreleri üzerine sıcaklık etkisini bilmek gerekir. Eğer yer değiştirmeler atomik titreşimlere neden olursa, sıcaklık azalırken atomik titreşimler de azalacaktır. Eğer yapıda düzensizlik varsa, birim hücrede enerji engelleri ayrılır ve fazladan bir konum daha ortaya çıkar (Şekil 3.8a). Atomik yer değiştirme parametreleri belli bir sıcaklığın üzerinde fazla değişmez. Geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan bu değer altında yer değiştirmeler sıcaklıktan oldukça etkilenir.

Disorderin kristalde ölçülebilen bütün atomik konumlar üzerine etkisi vardır ve disorderi hesaplayacak bir modelin elde edilebilmesi çoğu zaman zordur. Disorderdan ortaya çıkan kırınımın etkileri düzenli atomları içeren diğer parametrelerdeki sapmalarla giderilebilir. Eğer asimetrik birim hacmin küçük bir kesrinde disorder ortaya çıkarsa, kalan kısmın şeklinin korunması ile yapının kristal paketlenmesine gideceği tahmin edilir. Ya da bağ uzunlukları alışılmışın dışında büyük veya küçük olabilir. Bu sonuç bağ açısı için de geçerlidir (Glusker, et al., 1995).



Şekil 3.8 : (a) Dinamik düzensizlik (b) Dinamik ve statik düzensizliğin ortak etkisi ile oluşan düzensizlik

3.7 Koordinasyon Bileşikleri İle İlgili Kavramlar

3.7.1 Merkez Atomu

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon **merkez atomu** veya **merkez iyonu** denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde negatif yüklü iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre negatif yükler cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyon bulunur.

3.7.2 Ligand

Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligand adı verilir. Ligandlara örnek olarak NH_3 , H_2O ve CO gibi nötr moleküller ve Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma **donör** (verici) atom denir. Donör denmesinin nedeni ligandların Lewis bazları

olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir. Lewis, asitleri elektron çifti alan maddeler, bazıları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Proton içermeyen bileşikler arasındaki tepkimeler de bu tanıma göre asit-baz tepkimeleridir. Koordinasyon bileşiklerinin oluşmasında merkez atomu veya iyonu elektron aldığından **Lewis asitidir**. Merkez atomuna bağlı ligandlar ise elektron verdikleri için **Lewis bazını** oluştururlar.

3.7.3 Koordinasyon Bileşiklerinde Geometri

VSEPR(Elektron çiftinin kabuğu İtmesi) kuramına göre d orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunan merkez atomlarının oluşturdukları komplekslerin geometrileri de farklı olabilmektedir. Fakat bazı iyonların (merkez atomlarının) d orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunmasına rağmen bu merkez atomlarının oluşturdukları kompleksler de benzer geometriler gösterebilirler.

Büyük metal komplekslerinin geometrilerini doğrudan etkileyen faktörler, şu şekilde sıralanabilir.

1. Metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,
2. Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olması,
3. Ligandların özellikleri,
4. Ligandların büyüklükleri ve sterik etkileri.

3.7.3.1 Tetrahedral Kompleksler

Tetrahedral komplekslerin koordinasyon sayısı dördür ve bu tür komplekslere literatürde oldukça sık rastlanır. Bu yapılarda izomeri görülmez, ama bazıları optikçe aktiftir. Tetrahedral bir kompleksin optikçe aktif olabilmesi için ligandının asimetrik olması gerekmektedir.

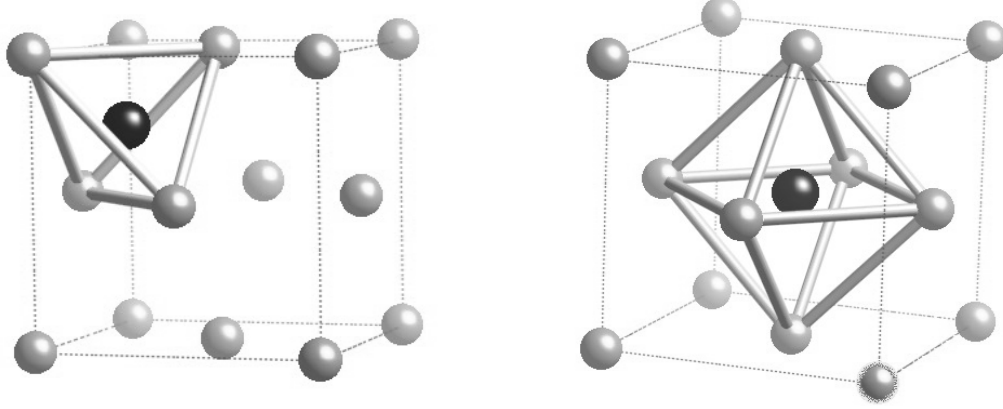
Tetrahedral kompleksler , valans bağ kuramına göre sp^3 hibritleşmesinden meydana gelmektedir. Böyle bileşiklerde merkez atomu genellikle küçük çaplı bir iyon, ligandlar ise I^- , Br^- , Cl^- gibi büyük çaplı iyonlardır. Bir merkez atomun veya metal katyonun koordinasyon sayısı liganda göre değişebilir.

3.7.3.2 Kare Düzlem Kompleksler

Kare düzlem komplekslerin koordinasyon sayısı dördtür ve Karenin ortasında metal atomu bulunan ve köşegenlerine de aynı tür atomların yerleştiği geometrik yapı kare düzlem koordinasyon adını alır. Bunlar tetrahedral kompleksler kadar olmasa bile yine de çok sayıda karşılaşılan komplekslerdir. Genelde d^3 sisteminde olan Au^{+3} , Pt^{+2} , Ni^{+2} , Pd^{+2} gibi katyonlardan meydana gelirler. Kare düzlemin meydana gelmesinde sadece merkez atomu değil ligand'da etkili olabilir. Öyle ki ligandın π bağı verip vermemesi kare düzlem yapı oluşumunda etkilidir.

3.7.3.3 Oktahedral Kompleksler

Oktahedral komplekslerin koordinasyon sayısı 6'dır. Üç yüklü katyonlar genellikle oktahedral kompleksler verir. Ancak bunlardan çoğu Jahn-Teller olayı nedeniyle oktahedrallikten az çok saparlar. Katyonun elektron düzenine göre bunlardan bazıları basık bazıları da uzamış oktahedral yapı gösterir. Şekil 3.9b'de ideal oktahedral geometri gösterilmiştir.



Şekil 3.9: İdeal bir (a) tetrahedral (b) oktahedral gösterim.

Oktahedral komplekslerin en önemli özelliklerinden biri, kare düzlem kompleksler de olduğu gibi *cis-trans* izomerisi göstermeleridir. Bu izomeriyi gösteren oktahedral kompleksler genel olarak MX_4Y_2 şeklindedir. Oktahedral kompleksler MX_3Y_3 şeklinde de olabilirler. Bunlar *cis-trans* izomerisine ek olarak yüzeyel ve

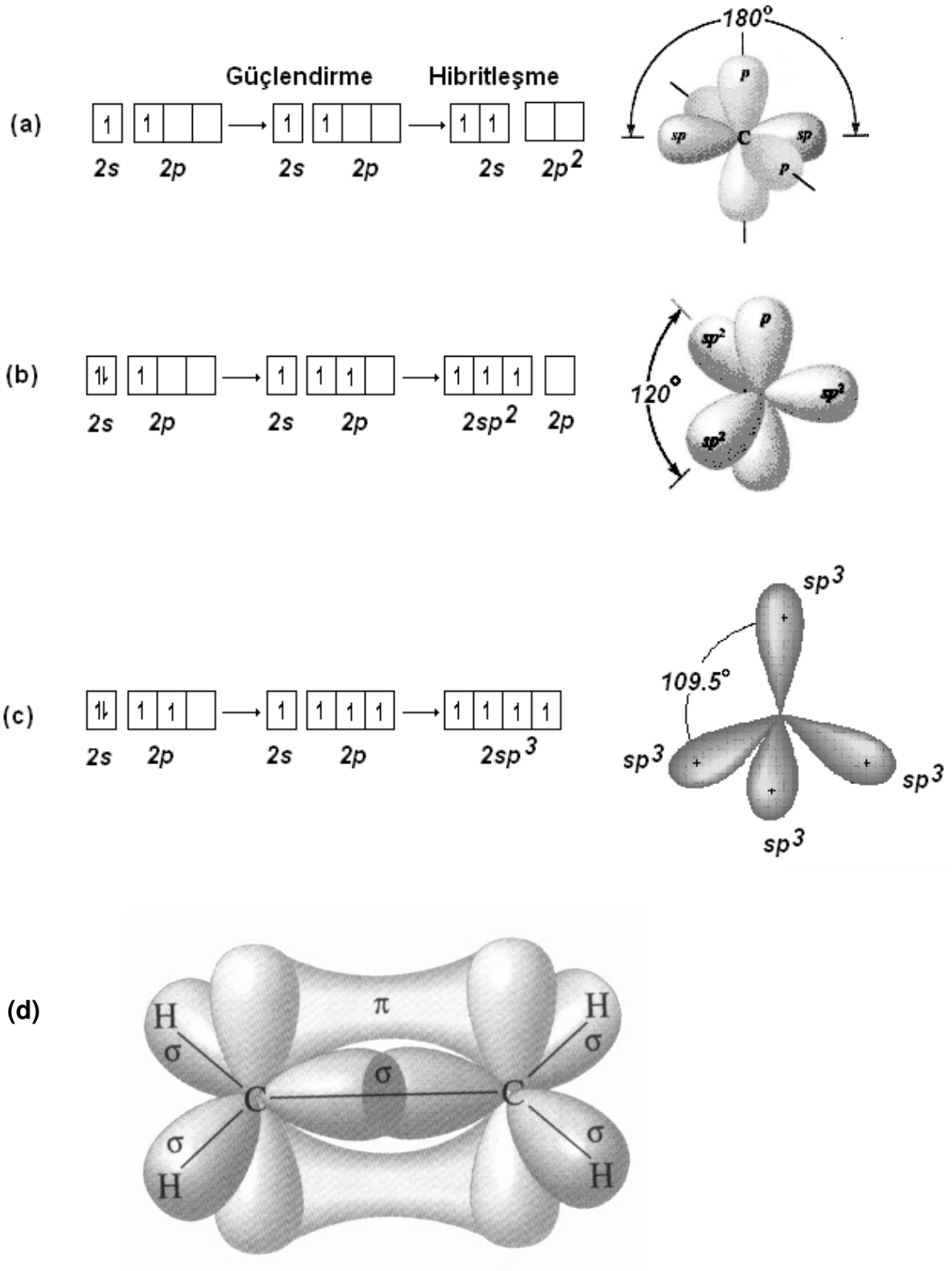
meridyensel izomeri de gösterirler. Oktahedral bir komplekste üç X'de aynı üçgende bulunursa buna "yüzeysel", üç X'ten ikisi trans durumunda ise buna "meridyensel" izomeri denir. Oktahedral komplekslerde görülen bir başka izomeri de "optik izomeri"dir. Simetri düzlemi olmayan kompleksler optik izomeri gösterir. Optik izomeri olan iki yapı birbirinin aynadaki resmidir. Bu iki yapı üst üste konulduklarında hiçbir zaman çakışmazlar. Optik izomerilere, optikçe aktif maddeler denir ve bunlar polarize ışık düzlemini sağa veya sola çevirirler.

3.7.4 Hibritleşme

Kovalent bağa sahip bileşiklerde görülen bir olay olan hibritleşme (Şekil 3.10a ve b) orbitallerin örtüşmesi sonucunda gerçekleşir. Orbitallerin örtüşebilmesi için, örtüşmeye katılan orbitallerin birer elektron içermesi gerekmektedir. Her atom çiftlenmemiş elektron sayısı kadar bağ yapabilir. İki veya daha fazla atom, orbitallerini birbirleri ile hibritleşmeye uygun simetriye getirirler. Böylelikle oluşan yeni orbitallere "hibrit orbitalleri" denir. Bunlar s-s, p-p, s-p ve d-s-p şeklinde örtüşürler.

Hibritleşme genel olarak, eşdeğer (sp , sp^2 , sp^3 , dsp^2 , ve d^2sp^3) ve eşdeğer olmayan (dsp^3) hibritleşme olarak ikiye ayrılır. Bir 2s orbitali ile bir 2p orbitalinin örtüşmesi ile **iki tane sp** , bir 2s ile iki 2p orbitalinin örtüşmesi ile **üç tane sp^2** ve bir tane 2s orbitali ile üç tane 2p orbitalinin örtüşmesi ile de **dört tane sp^3** hibrit orbitali oluşur. Şekil 2.10d'de verildiği gibi atomlar arasındaki bağlar birbirine yaklaşan atomların hibrit orbitallerinin birbirinin içine geçmesi ile oluşur. Geçme sayısı arttıkça bağ kuvveti de artar.

Hibrit orbitallerinin örtüşme derecesi en güçlü hibrit bağı, iki sp^3 hibrit orbitalinden başlayıp en zayıf iki s orbitalinden oluşmuş bağlardır. Hibritleşmenin gerçekleşebilmesi için orbital enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Birbiri ile hibritleşmeye giren atomlar Şekil 3.10'da gösterildiği gibi sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri için sırasıyla 180, 120 ve 109.5°'lik bağ açısı oluşumuna neden olur. Bu hibritleşmelerden gelen geometrik şekillenimler de çoğunlukla çizgisel, tetrahedral ve oktahedral'dir.



Şekil 3.10:(a) sp , (b) sp^2 , (c) sp^3 orbital hibritleşmesi ve (d) iki atomun π ve σ orbital hibritleşme gösterimi.

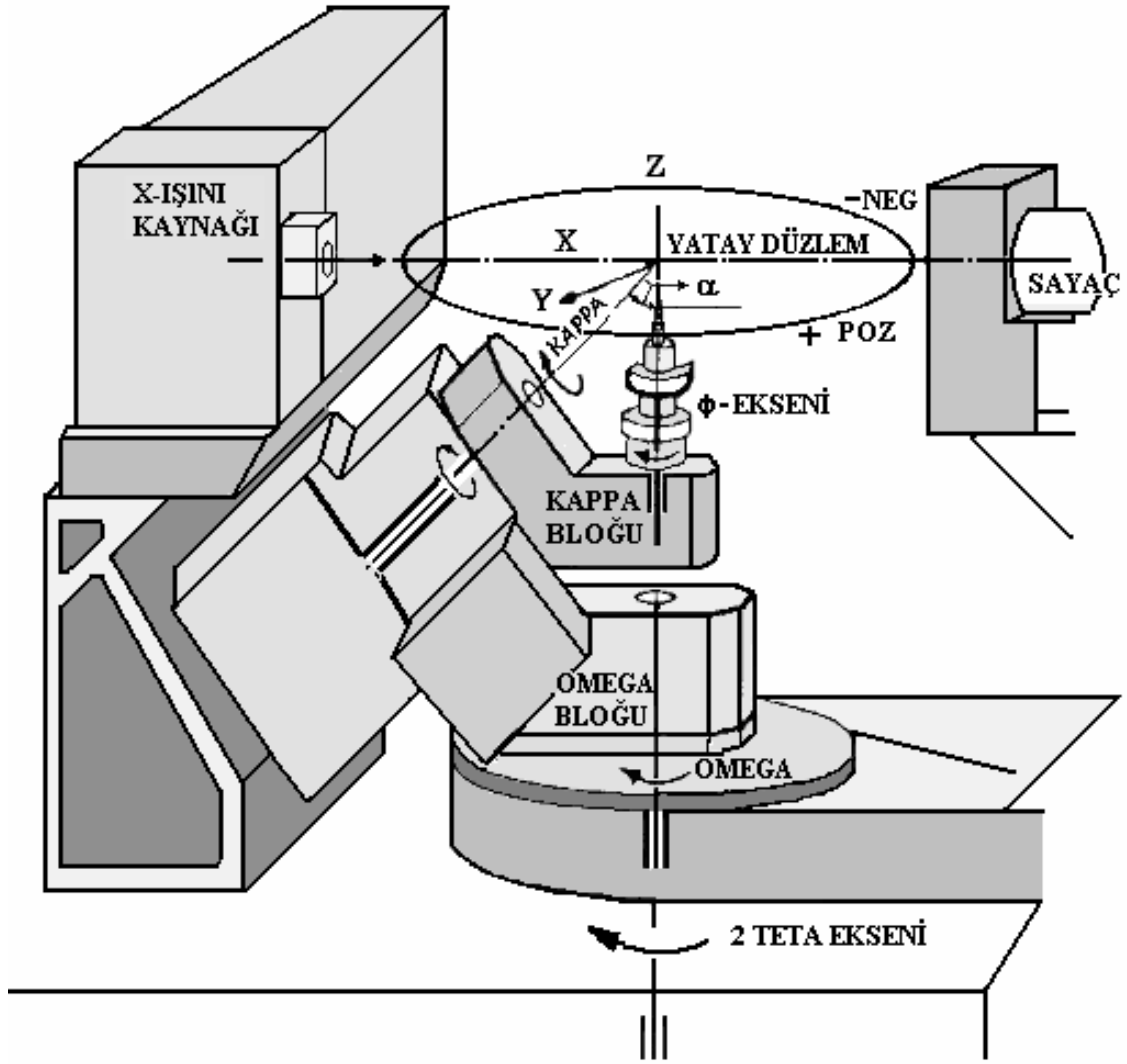
4 ENRAF-NONIUS CAD4 KIRINIMMETRESİ

4.1 İlk Yansımaların Belirlenmesi

Enraf-Nonius CAD4 kırınım metre sistemi, x-ışın kaynağı, kappa eksenli gonyometre, bilgisayar sistemi, kırınım metreyi kontrol eden ve verileri bir yerde toplamaya yarayan yazılımdan oluşur. Bilgisayar sistemi Micro VAX adı verilen ve Fortran dilinde yazılmış bir programla kontrol edilir. Bu program yardımıyla hassas bir şekilde kırınım verileri kaydedilmekte ve bu verileri kullanarak kristal yapı çözümü yapılabilmektedir. Dört açılı (ϕ , ω , θ ve κ) kırınım metrenin geometrik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

κ bloğu eksen ω -ekseni ile 50° açı yapmaktadır. Bunun nedeni gonyometrenin mekanik kısımlarından ileri gelebilecek ölü bölgeleri azaltmaktır. X-ışını doğrultusu, ekvatorial düzlem (yatay) ile kırınım metrenin merkezinden geçen ve omega eksenine dik olan düzlemde yer almaktadır. Kırınım şiddetleri ve konumları bu yatay düzlemde kaydedilir.

X-ışını kırınım verilerinin toplanabilmesi için seçilen tek kristal, cam çubuğa yapıştırılarak, gonyometre başlığına takılır. Sistem VIEW konumuna getirilir. Bu konumda açılar, $\kappa = -59.9^\circ$, $\theta = 70^\circ$, $\omega = 122.95^\circ$ ve $\phi = 11.36^\circ$ olmaktadır. Cep terminali yardımı ile ϕ açısı 0° - 180° ve 90° - 270° değerlerinde kristal dönme eksenlerinin merkezine optiksel olarak odaklanır. Odaklama işlemi sonrasında hızlandırma gerilimi, akımı uygulanır ve kırınım metre REMOTE konumuna alınır. Program sistemindeki ana menüden COMPOUND seçilerek kristalle ilgili gerekli bilgiler girilir. Veri toplamaya başlamadan önce Bragg açısı sınırları belirlenmelidir. Eğer veri setinin tamamı toplanacaksa kullanılan x-ışınının dalga boyuna uygun maksimum 2θ açısı seçilmelidir. Bu değer $\text{CuK}\alpha$ ışını için en az 74° iken $\text{MoK}\alpha$ ışını için 50° olabilmektedir. θ açısının minimum değeri kırınım metreye yerleştirilmiş birincil ışın tutucuya ve örnek-sayaç mesafesine bağlıdır. Genelde bu değer 2° 'dir. GO komutu ile veri toplama işlemi başlatılır.



Şekil 4.1:Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde x, y, z koordinat sistemi ve dönü eksenleri.

Sistem, kristal verileri ve veri toplama parametrelerini CRYST, şiddet verilerini DAT ve indisleme listesini HKL adı verilen üç dosyada toplar. Daha sonra SEARCH, SETANG, INDEX, TRANS, OTCLOT, DATCIN, DATCON, DATCOL, ve DATAR programları otomatik olarak çalıştırılır. Bu programlar aşağıda açıklanan işlemleri gerçekleştirir.

SEARCH: Birim hücrenin belirlenmesinde kullanılacak 25 yansımayı saptar.

SETANG: Bulunan yansımalar merkezlenerek bu yansımaların kapp, teta, omega ve fi açıları artırılır. Bu dört açı ne kadar iyi artırılırsa, birim hücre parametreleri de o kadar hassas belirlenir.

INDEX: 25 yansımayı belirleyen açı değerleri, birim hücre parametreleri ve hacmi standart sapmaları ile birlikte listelenerek, yansımalar indislenir. Bu işlemler sonunda kristal sistemi belirlenmiş olur.

TRANS: Seçilen eksen için birim hücre dönüşümü yapılır ve 25 yansıma yeniden indislenir.

OTPLLOT: Yansımalar için omega taraması yapılarak Bragg yansıma şiddetlerinin yansıma profilleri çıkarılır. Profillere göre yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir.

DATCIN: Programın SCAN dosyası doldurulur.

DATCOL: Şiddet verileri toplanmaya başlanır.

DATCON: Veri toplama işlemine ara verilip tekrar başlandığında bu komut kullanılır.

Verileri toplanmaya başlamadan önce yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri belirlenmelidir. Bu bilgiler ışığında bir yansımanın konumu, kırınım metrenin açısal koordinatları cinsinden hesaplanıp, o yansıma ait şiddet ölçülebilir. Ölçüm süresince tarama zamanı, kısmen de olsa önceden hesaplanan bu konumun doğruluğuna bağlıdır. Hesaplamayla yansıma konumu ne kadar doğru belirlenirse şiddet de o kadar hızlı ölçülecektir. Bu nedenle, veri toplama süresinin kısa olması için birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi yüksek doğrulukla tanımlanmalıdır. Genellikle veri toplama işlemine geçmeden önce, ters örgü uzayında aynı düzlem takımında olmayan, (Ewald küresinin farklı bölgelerinden) iyi merkezlenmiş 20-25 yansıma seti kullanılarak, birim hücre ve yönelim matrisi en küçük kareler yöntemiyle artırılarak belirlenir. Ölçülen yansımaların indisleri, tanımlanan birim hücre kullanılarak kolayca belirlenir. Kırınım verileri farklı yollarla toplanabilir. Veri toplama sırasında yansımalarındaki sistematik sönümler dikkate alınmalıdır. Yansımanın toplam şiddetini kesintiye uğramadan ölçmek için sayacın

tarama aralığı önceden belirlenmelidir. Şiddetin ve yönelimin kararlılığı veri toplama işlemi süresince düzenli olarak kontrol edilmelidir.

Şiddet kontrolünde, standart yansımaların şiddetli olan birkaçı (genellikle 3 yansıma), seçilir. Ölçüm değişmeyen koşullarda ve veri toplama işine başlamadan önce yapılır. Ayrıca veri toplama işlemi süresince periyodik olarak ve veri toplama işlemi tamamlandıktan sonra ölçümler tekrarlanır. Standart yansımaların şiddet kontrolü, sapma miktarını tahmin etmemizi ve sayma istatistiğinin izin verdiği sınırlar içinde kalınıp kalınmadığını anlamamızı sağlamaktadır. Sapma büyüklükleri şiddet değişimleri dikkate alınarak yapılır. Sayma şiddetinin değişimi genellikle,

$$S^2(I) = S_p^2(I) + p^2 I^2 \quad (4.1)$$

bağıntısıyla tanımlanır. $S^2(I)$, Poisson sayma istatistiğinden tahmin edilen dağınıklık (variance), I , saf şiddet, p , ölçüm cihazının özelliği olup kararsızlık sabiti olarak isimlendirilir. p 'nin değeri genellikle 0.01 ile 0.5 aralığındadır ve standart yansımaların tekrarlanan ölçümlerinden belirlenebilir.

Eğer N standart yansıma, M kez ölçülürse bu durumda p 'nin değeri en küçük kareler yöntemiyle hesaplanır. Sonra gelen şiddet kontrolü süresince, standart yansımaların ölçülen şiddeti ilk ölçülen şiddet ile karşılaştırılır. Eğer şiddet tanımlanan standart sapmadan daha düşükse, veri toplama işlemi sonlandırılmalı ve şiddetteki azalmanın nedeni belirlenmelidir. Neden sisteme dayalı kararsızlıklar veya kristalin bozulması olabilir.

Yönelim kontrolünde herhangi bir doğruluktaki saçılma vektörünün izin verilebilir maksimum açısal sapması, veri toplanmaya başlanmadan önce tanımlanır ve sonraki yönelim kontrolü için kullanılır. Yeterli şiddete sahip standart yansıma setinden birkaç yansıma (~3 adet) veri toplama işlemi süresince yönelim kontrolü için seçilir. Bu yansımaların her biri düzgün merkezlenme için, kırınımmetrenin ω -ekseni etrafında döndürülerek ve saçılma vektörünün yönelim hesaplanan yönelimi ile karşılaştırılarak periyodik olarak kontrol edilir. Ölçülen sapma izin verilebilir maksimum açısal sapmayı aşarsa yönelim matrisinin tekrar belirlenmesi gereklidir.

Herhangi bir yansımanın tarama hızı yansımanın şiddetine bağlıdır. Zayıf yansımalar ölçülürken bu hız azalır. Tarama hızı genellikle $S_p(I_n) / I_n$ oranı ile, şiddet doğruluğu kontrol edilerek belirlenir.

4.2 Yansımaların Merkezlenmesi

Herhangi bir yansımanın κ , ϕ , ω ve 2θ açı değerleri, kırınım metrenin her ekseninde başka tarama işlemi yaparak doğru bir şekilde belirlenebilir. Yansımanın merkezlenmesi, yansıma konumu için, ayar açılarının doğru belirlenmesi anlamındadır. Bu, hem kristalin hem de konumun doğru belirlenmesini sağlar. Yansıma konumunun ölçümü, algıcın yansımanın gerçek konumunu belirlemesiyle olur. CAD4-kırınım metresinde bu konumu ölçmek için özel bir yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde kırınım metrenin yatay düzlemiyle $+45^\circ$ ve -45° açı yapan iki eğilimli yarıklı kullanılır. Sayacın önüne yerleştirilmiş olan bu yarıklar otomatik olarak kontrol edilmektedir. Yöntem, yansımanın 2θ taramasını her bir yarıklı ile yapmak ve ölçülen maksimum şiddetin konumlarını karşılaştırma fikrine dayanır. Buna eğri yarıklı yöntemi denilmektedir.

4.3 Yönelim Matrisi

Yeterli sayıda yansıma bulunduğunda ve yansımaların açısal koordinatları κ , ϕ , ω ve 2θ tanımlandığında, kristal birim hücre parametreleri ile yansımaların Miller indisleri belirlenir. Bu işlem için yönelim matrisi gereklidir. İlk aşamada ayar-açısı koordinatları ve ardından indisleme işlemi tanımlanır. Ayar açılarının hesaplanması için, kırınım metrenin koordinat sistemi ve ters örgü koordinat sistemi kullanılır. Her iki sistem için ters örgü noktalarının koordinatları arasındaki ilişki, veri toplama işlemi sırasında kullanılan dönüşüm matrisi ile açıklanabilmektedir.

Ters örgü koordinat sistemi $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ ve $\mathbf{c}^*$ ters örgü vektörleri ile tanımlanır, ve bu sistem örnekle doğrudan ilişkilidir. Ancak, gonyometre ayarları XYZ Kartezyen koordinat sistemi ile yapılır. Bu iki koordinat sistemini ilişkilendirmek için Busing ve Levy, örnekte sağ el kuralına uygun ilave dik $x'y'z'$ koordinat sistemini tanımlamışlardır. x' , $\mathbf{a}^*$ ile çakışmakta, y' $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ düzleminde ve z' de bu eksenlere diktir ve sağ el kuralına uygun bir koordinat sistemini tanımlarlar. Herhangi bir ters örgü vektörünün, $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ koordinatları arasındaki bağlantı, matris dönüşümlerinin yardımı ile açıklanabilir.

Kırınım metre için daima dik koordinat sistemi seçilir. Yansımaları Ewald küresine yerleştirmek için, ayar açılarının hesaplanmasını sağlayan formül, kesin olarak kırınım metre referans sistemi eksenlerinin yönüne bağlı olacaktır. Böyle bir sistemin matrisi,

$$H_{y\ddot{o}n} = BH \quad (4.2)$$

olsun. B, kristalin eğik koordinat sisteminden (XYZ) ilave dik sisteme (x'y'z') dönüşüm matrisidir. Bu matris,

$$\begin{bmatrix} a^* & b^* \cos \gamma^* & c^* \cos \beta^* \\ 0 & b^* \sin \gamma^* & c^* \sin \beta^* \cos \alpha^* \\ 0 & 0 & 1/c \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada ters örgü noktalarının indisleri x'y'z' koordinat sisteminde tamsayıya karşılık gelmez. x'y'z' koordinat sistemi XYZ koordinat sistemine paralel ise ω, ϕ ve $\kappa=0$ olacaktır. Bu sistemde her türlü örgü vektörü H_ϕ ile gösterilirse

$$H_\phi = UH_{y\ddot{o}n} \quad (4.4)$$

olacaktır. Yönelim matrisi olarak adlandırılan U ve B matrisleri aşağıdaki gibi ortak çarpım matrisi ile verilebilir.

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Bu matrisin bütün elemanları, x'y'z' ilave dik koordinat sistemi eksenlerinde, ters örgünün kenarlarının izdüşümüne karşılık gelmektedir.

4.4 Yansımaların İndislenmesi

Yansımaların indislenmesi, otomatik olarak, standart algoritmalarla bilgisayar yardımı ile yapılır. Başlangıçta, bu amaç için belirlenen 15-25 adet Bragg yansımasının toplanması yeterli olabilmektedir. Otomatik indisleme işlemi ile a^*, b^* ve c^* ters birim hücre boyutları belirlenir. Ters örgü vektörlerini belirlemenin en basit yolu, deneysel olarak bulunan H_j vektörlerini daha kısa yeni bir vektör elde edilemeyinceye kadar küçültmektedir. Böyle bir işlemle genellikle ardışık 7-8 vektörel çıkartma işleminden sonra birim hücre belirlenebilir. Sonuçta kaydedilen bütün yansımalar indislenebilir.

$$X_J = \left| \vec{H}_J \right| \cos \kappa \cos \phi \quad (4.6a)$$

$$Y_J = \left| \vec{H}_J \right| \cos \kappa \sin \phi \quad (4.6b)$$

$$Z_J = \left| \vec{H}_J \right| \sin \kappa \quad (4.6c)$$

eşitlikleri ile XYZ dik koordinat sistemindeki herhangi bir yansımanın koordinatları ifade edilebilir. Diğer yandan bu koordinatlar, söz konusu UB matrisi ve H_J vektörünün çarpımı şeklinde yazılabilir. Ters örgü uzayında matris gösterimi,

$$\begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 & X_3 \\ Y_1 & Y_2 & Y_3 \\ Z_1 & Z_2 & Z_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{bmatrix}^{-1} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Matris, kaydedilen bütün yansımalar içinde küçük indisli ve küçük 2θ değerli, aynı düzlem takımından olmayan üç vektör içerir. Üçü de aynı düzlem takımına ait olmadığından matrisin tersi alınabilir. Böylece elde edilen UB matrisi kalan yansımaların dönüşümünde de kullanılabilir. Bütün yansımalar için indis değerleri,

$$h_i = h_1 XX_i + h_2 YY_i + h_3 ZZ_i \quad (4.8a)$$

$$h_i = k_1 XX_i + k_2 YY_i + k_3 ZZ_i \quad (4.8b)$$

$$h_i = l_1 XX_i + l_2 YY_i + l_3 ZZ_i \quad (4.8c)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir. Deneysel veriler sadece XX_i , YY_i , ZZ_i katsayılarını belirlemeye yarar. Ayrıca h, k, l'nin sadece tam sayı değerleri alabileceği çözümde ilave koşul getirir.

Bütün dört-eksenli kırınım metreler, yönelim matrisinin bulunması ve indisleme işlemini otomatik olarak, bilgisayar programları ile yapar. Bunun için daha önce de

belirtildiği gibi ilk yansımaların belirlenmesi sırasında bulunan iyi merkezlenmiş yansıma setleri kullanılır. Özellikle büyük birim hücreye sahip kristaller için, sistematik sönümler ve diğer simetriyle ilişkili sonuçlar incelenerek, olabilecek yanlış indisleme sonuçlarının önüne geçilebilir. Kristal simetrisinin yanlış belirlenmesi, verinin toplanacağı ters örgü uzayının hacminin de yanlış belirlenmesine neden olur. Sonuçta yansımaların çoğu toplanamaz veya gereksiz yere veri toplama süresi uzar. Ters örgü uzayının bir kesimine ait yansımaların eksik olması ise kristal yapının yanlış belirlenmesine neden olur.

Deneyisel çalışmanın SEARCH aşamasında, birim hücredeki molekül sayısı,

$$Z = \frac{V \rho}{1.66 M} \quad (4.9)$$

ifadesi ile belirlenir. Burada V, kristalin birim hücresinin hacmi ($\text{\AA}^3$), ρ , kristal yoğunluğu (g/cm^3) ve M, molekül kütlesidir (akb). Eğer kristal önemli sayıda örgü kusuru içermiyorsa Z tamsayı olur.

5 KOMPLEKSLERİN ÖNEMİ VE KULLANIM ALANLARI

5.1 Çinko ve Nikel'in yararları ve kullanım alanları

Çinko, atom numarası 30, atom ağırlığı 65.39 akb, erime noktası 419.58 °C, kaynama noktası 907.0 °C olan geçiş metalidir. Oda sıcaklığında yoğunluğu 7.133 g/cm³ olup mavimsi bir rengi vardır. 1746 yılında Andreas Marggraf tarafından keşfedilmiştir. Elementin elektron konfigürasyonu 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ ile verilir. Yetişkin bir insan vücudunda toplam olarak 2 – 2.5 mg arasındaki miktarlarda bulunur. Vücutta demirden sonra yoğunluğu en fazla olan ikinci maddedir. Toprakta bulunur ve suda kolayca eriyebilme özelliğinden dolayı, kolay olarak da topraktan kaybolabilir. Diğer bir çok element ve vitamin gibi pişirme esnasında suya geçer. Emilimi demire benzer. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif olma özelliğinden dolayı, diğer metallerin, özellikle, demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır.

Çinko, boya endüstrisinde, lastik üretiminde malzemelerin koruyucu kaplamalarında eczacılık gibi bir çok alanda, oldukça geniş kullanıma sahip bir malzemedir. Çinko oksit en çok lastik endüstrisinde, boya, seramik, elektronik endüstrileri, tekstil, ilaç, yer döşemeleri, koruyucu ve dekoratif kaplamalarda kullanılır. Çinko oksitin, metal oksitleri içinde kullanım alanının bol olmasına rağmen, çevreye ve insan sağlığına yan etkileri çok azdır.

Nikel, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.69 akb, ergime noktası 1453.0 °C, kaynama noktası 2732.0 °C olan geçiş metali oda sıcaklığında yoğunluğu 8.902 g/cm³ olup parlak beyaz renktedir. 1751 yılında Alex Cronstedt tarafından bulunmuştur. Elementin elektron konfigürasyonu 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁸ olup dört enerji seviyesine sahiptir. Ni²⁺ iyonu d orbitallerinde sekiz elektron bulundurduğundan kare düzlem yapıda koordinasyon bileşikler vermeye daha yatkındır. Buna karşın tetrahedral ve oktahedral yapıda da koordinasyon verebilmektedir. Nitekim bu tez çalışmasında da bu üç farklı koordinasyon gözlenmiştir.

5.2 Ditiyofosfinik Asitlerin Kullanıldığı Yerler

5.2.1 Analitik Uygulamalarda Kullanılması

Ditiyofosfonik asit (DTFA)'in tuzu veya kendisi değişik katyonlarla, farklı çözünme özelliklerine veya farklı fotometrik özelliklere sahip kompleksler oluşturabilir. Değişik katyonları içeren bir çözeltide, önce DTFA ile kompleks oluşturulup çözücü özütlemesiyle katyonlar ayrılabilir veya fotometrik bir yolla, bir katyon diğer katyonlar yanında tayin edilebilir. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ve diğer katyonlar sulu fazdan çok az özütlenir. Metallerin bu tür farklı davranışları, Bi^{3+}/Mg^{2+} , Bi^{3+}/Ni^{2+} , Pb^{3+}/Zn^{2+} , Bi^{3+}/Zn^{2+} gibi sistemlerin bileşenlerinin belirlenmesinde ve ayrılmasında yarar sağlar. Pratik analitik çalışmalarda alkali metalditiyofosfinatlar, güçlü asidik çözeltilerde ve oksitleme vasıtalarında kararlı olan ditiyofosfat ve karbamatlardan daha avantajlıdır (Kuchen ve Hertel 1969).

5.2.2 Makine veya Motor Yağı Yapımında Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Ditiyofosfinik asitin kendisi (Miller 1957) veya türevleri (Suer 1963) makine yağlarının yapımında katkı maddesi olarak son 60 yıldan beri kullanılmaktadır. Motor yağlarında oldukça düşük oranlarda DTFA ilâve edildiğinde yağ, aşırı basınç altında sürtünmeyi azaltmakta ve korozyonu önlemektedir.

Özellikle yağlama maddelerinde yükseltgenmeyi durdurucu ve metal yüzeylerinde aşınmayı önleyici olarak DTFA kullanılır. Yaygın olarak kullanılan makine yağları, uzun süre kullanılır ve yüksek sıcaklığa mâruz kalırsa, yükseltgenerek bozunur. Bu durumda içinde peroksitler ve organik asitlerin bulunduğu ürünlere dönüşür. Bu maddeler ise, aşındırma özelliğine veya başka istenmeyen özelliklere sahiptir. Bunlar nötralize edilemez veya önlem alınmazsa motorun metalik parçalarını korozyona uğratırlar. Bunun ötesinde bu asitler moleküllerin birleşmesi veya polimerleşme yoluyla, motorun hareket eden parçaları üzerinde yapışkan birikintiler meydana getirirler. Bu oluşum, çalışan parçaların aşınmasına, hatta sıkışıp hareket edemez hale gelmesine neden olur. Büyük miktarlardaki polimerleşme ürünleri, kısmen yükseltgenmiş yağ içerisinde dağılmış halde kalır ve motor soğuduğu zaman veya yeni yağ ilâve edildiği zaman çamur halindeki parçalar şeklinde çöklerler. Bu çökelti ısıtılmış metal yüzeyleri üzerinde kalıp haline gelir ve motorun silindirlerinin pislikle dolarak hareketin engellenmesine sebep olur. Ayrıca küçük parçaların hareketini durdurabilir ve motorun ömrünü kısaltır.

Bu saydığımız etkileri en aza indirmek ve motorların yağlama problemlerini aşmak için antioksidanlar veya sentetik ester yağlardan yararlanılır. Önceden bu problemi çözmek için ise, otomotiv endüstrisinde küçültülmüş yağ tankı, soğutulan yağın uzaklaştırılması, metal dişlilerin, plastik dişlilerle değiştirilmesi gibi çözümlere başvurulmuştur.

Benzer şekilde jet-türbin yataklarının yağlanmasında daha güçlü türbinlerin dizaynı yağlama tankının sıcaklığının artmasına, ağır şartlar altında yağlayıcının kararlılığını zora sokmasına sebep olmaktadır. Yağlayıcı madde, yeterli çalışma sıcaklığında (100 °C) tank sıcaklığında kaldığında çamurlaşma olabilir, akışkanlığı azalır, yüksek asitlik oluşur ve tank sıcaklığının yükselmesi (250 °C) metali aşındırır, çürütür. Söz konusu zorluklar bu yağların içerisine katkı maddesi olarak DTFA 'in amin türevleri katılarak, yeni antioksidan bileşimleri ve yağlama bileşenleri hazırlanır (Bacon, 1968).

DTFA 'lerin kinolin türevleri krank yatağı yağlarında mineral yağı ve aşınmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Butler ve Wies 1968). Yağ bileşenleri hava ile sıcaklık yükselmesinden ve uzun süreli oksidasyondan kolaylıkla etkilenebilir. Bu tür oksitlenmeler yine organik asitler, alkoller, ketonlar, aldehitler gibi oluşumlarla sonuçlanır. Bu ürünler metali yukarda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı aşındırır. Yağ ile metal parçaları arasındaki bu aşındırıcı etki, temel olarak aşırı ısınmanın sebebidir. Bundan dolayı yaygın olarak motor yağlarında oksitlenmeyi önleyici kimyasal katkı maddeleri kullanılır. Güç aktarım parçalarında ve içten yanmalı motorlarda artan karmaşıklıkla daha gelişmiş yağlara ihtiyaç duyulur. Otomatik vitesler, içten yanmalı motorlarda ve otomotiv sistemlerinde günümüzde kullanılmaktadır. **Transaxle** (transmission and axle) olarak adlandırılan bu yağların bileşenleri sadece yüksek viskoziteye sahip, aşınmayı önleyici, aşırı basınç şartlarında köpüklenmeyi önleyen, ısı ve oksidasyona karşı direnç gösteren, sürtünme etkilerini en aza indirgeyen özelliklere sahip katkı maddeleri olmalıdır. Transaxle yağlarında bu özellikte katkı maddesi olarak DTFA 'nin süksinik asid türevleri kullanılır (Suer, 1969).

DTFA tuzları yağlarda kolaylıkla çözünebildiğinden oldukça kullanışlıdır ve kullanım alanları geniştir. Özellikle motor yağlarında, metal çalışma yağlarında, transformatör yağlarında, güç aktarımında kullanılan hidrolik sıvılarında DTFA metal tuzları, aşırı basınca karşı ve korozyon maddelerin etkilerini azaltmaya karşı

katkı maddesi olarak kullanılırlar. Genellikle ditiyofosfonato/ditiyofosfat kompleksler oksitlenmeye ve eskimeye karşı etkili katkı malzemesi olarak kullanılır (McCleverty, 2004)

DTFA 'ler ayrıca epoksitlerle β -hidroksialkil ditiyofosfino tiyoik esterleri oluştururlar. Bu tür maddeler özellikle aşırı basınca karşı koruyucu olarak dişli yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bazı DTFA'ler veya tuzları hem yağlar için hem de plastikler için antioksidan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca DTFA 'in Cr^{3+} tuzu, gres yağlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Peschko, 1970).

5.2.3 Hidrolik Sıvılarında Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Fenil-dialkil ditiyofosfinik asit esterleri, uçakların çeşitli mekanik işlemlerini gerçekleştirmede kullanılan hidrolik güç sistemlerindeki hidrolik sıvıların katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel alanda hızlı makineleşme tutuşma dirençliliği olan hidrolik akışkanların önemini artırmıştır. Buna paralel olarak taşıma sektöründe hava taşıma endüstrisi de hızlı bir şekilde gelişmektedir . Hava taşıtlarının hızı ve büyüklüğünün artması, uçak hareket motorlarının gücünün artmasıyla beraber, hidrolik kontrol sistemlerinin gelişmesini gerekli kılar. Böylece çalışma sıcaklık aralığı ve işlem basıncı artar. Süpersonik uçaklarda sürtünmeyle yüksek sıcaklıklara maruz kalması, tasarımcıların uçaklarda ısı dağıtma tekniklerinden yararlanmasını gerektirir. Uçakların çeşitli mekanizmalarını işletmek için, hidrolik akışkan kullanımını gerektiren, hidrolik güç sistemleri vardır. Akışkan sadece bu güç sistemlerinin etkisini karşılamakla kalmamalı aynı zamanda mümkün olduğu kadar tutuşmayan özellikte, hava taşıtının çalışma şartlarına yetecek nitelikte olmalıdır. Kullanılan ortamda geniş sıcaklık aralığında viskozitenin kararlı olması gerekir. Akışkanın sıcaklıkla değişme hızının yavaş olması gerekir. Bu sıcaklık aralığı genellikle $-40^{\circ}C$ 'den $250^{\circ}C$ 'ye kadar olabilmektedir. Akışkanın buharlaşabilirliği kullanım sırasında yükselen sıcaklıkta düşük ve dengeli olmalıdır. Yağ bileşenlerinin seçici buharlaşması veya kimyasal değişim sonucu uçucu hale geçmesi problemi olmamalı ve yüksek sıcaklıkta herhangi bir bileşen uçup gitmemelidir. Ayrıca kullanılan akışkan üzerinde etkin şartların bulunduğu hava taşıtı hidrolik sistemlerinde, vanalar ve kendinden yağlı pompalar yeterli kayganlığa ve mekanik kararlılığa sahip olmalıdır. Bu tür sıvılar kullanılan

şartlarda değişmeden kalmalı ve basınç ile sıcaklıkta ani ve yüksek değişime bağlı olan karakteristik özellikler kalıcı olmalıdır. Çeşitli metallerle (alüminyum, bronz, bakır ve çelik gibi) karşılaştığında özelliğini kaybetmemelidir. Hidrolik sistemdeki conta gibi parçaları bozmamalı ve zehirli olmamalıdır.

Aril-dialkil fosfinat esterleri uçak hidrolik yağlarında kullanılarak yukarıda bahsedilen olumsuz etkileri ortadan kaldırır. Özellikle çinkoditiyofosfinat tipi antioksidan katkı maddesi kullanıldığında akışkan arayüzeylerin viskozitesinin kararlı kılınması ve ısı direnç özelliklerinin artırılması mümkündür (Tomizawa, 1994).

5.2.4 Kauçuk Sanayisinde Kullanım Alanları

Alkoksifenil ditiyofosfinik asitlerin amonyum veya anilinyum tuzları kauçuk sanayisinde nötral veya sentetik kauçukların yapımında, vulkanizasyon işlevinde ve kauçuğun oluşumunu hızlandırmada, belirli oranlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Hook, 1960).

DTFA'nın metal tuzları poliolefinlere katkı maddesi olarak ilave edilip, polimer madde kararlı hale getirilebilir. Poliolefinik reçineler ısı ve ışığa maruz bırakıldıklarında dayanırlılıklarını ve elastikiyetlerini kaybeder. Başlangıçta açık renkli iken bozularak istenmeyen bir görünüm alırlar. Bu bozulma hali, poliolefinin içerisine tercihen UV ışınlarını absorblayan UV absorblayıcıları ilave edilerek giderilir. Böylece reçine UV radyasyonuna karşı korunmuş olur. Isı etkilerine karşı korumada da poliolefinin içerisine ısı stabilizörleri katılır. Bu uygulamalarda kullanılan stabilizörler yeterli değildir ve iki stabilizörün birlikte kullanılması gerekir. İki stabilizörün yerine bir katkı maddesi olarak poliolefinik (polietilen, polipropilen) reçineye metal-ditiyofosfinatlar katılarak bu zorluklar giderilmiştir.

Metil metakrilat türü monomer ve polimerlerini ısı ve ışığın zararlı etkilerine karşı korumak için yine DTFA 'in metal tuzları veya disiklohegzil ditiyofosfinik asit kullanılır .

Poliolefinler (polietilen, polipropilen, polibütilen) için ısı ve ışığa koruyucu katkı maddesi olarak ayrıca DTFA'nın organokalay bileşikleri de kullanılabilir (Walsh, 1967). Arilditiyofosfinatların II B Grup elementleriyle oluşturmuş oldukları metal tuzları ayrıca polibütadien reçineleri için ısı stabilizörleri olarak kullanılırlar (Lohr,

1975). Plastikleştirme hızlandırıcıları olarak metalditiyofosfinatlar kullanılır (Apotheker, 1972).

Yüksek voltaj yalıtımında kullanılan anti-tracking türü ilave maddeler içeren polimerik bileşenlere ditiyofosfinatlar ilave edildiğinde, bileşenlerin aşınmaya karşı direncini artırır, anti-tracking ilave maddelerin kullanım miktarını azaltır (Lyons, 1980).

5.2.5 Tarımsal Alanda Kullanımı

Böcek çoğalmasının kontrolü için yeni tür toksik bileşiklerin yapımında siklodialkil ditiyofosfinatlar böcek öldürücü olarak kullanılırlar. Bu tür böcek öldürücüler böceklerle uygulandığında memeli hayvanlara karşı hiç veya çok az zehirli, bitkilerin yaprak veya köklerine uygulandığında, bitki toprağına uygulandığında non-fitotoksik olması gerekir. DTFA esterleri tarımda bitki koruyucu böcek ilacı olarak kullanılırlar. Bazı DTFA 'in amin türevleri de istenmeyen yabancı otları kontrol altına almak için kullanılır. Bu durumda DTFA esterleri çözelti olarak, toz granül veya aerosol şeklinde kullanılabilir. Böcek öldürücü ve kemirgen öldürücü olarak disiklohegzilikalay türevlerinin ditiyofosfinat türevleri kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca DTFA değişik yapıdaki nitrillerle oluşturdukları bileşikler de böcek öldürücü olarak kullanıldığı bilinmektedir (Sanborn 1985).

5.2.6 Tıpta Kullanımı

DTFA 'nin organokalay(IV) ve organoantimon(III) türevleri tıpta antitümör tedavisinde kullanılmaktadır. Fareler üzerinde yapılan deneylerde (Ehrlich astices tümör hücrelerinde) DTFA'nın bazı metal bileşikleri tümör büyümesini engellemiştir. Bu bileşikler, bu tümörü taşıyan farelerin yaşam sürelerini %83 artırmış ve %30 oranında tedavi sağlanmıştır (Bara, 1991).

5.2.7 Fotoğrafçılıkta Kullanımı

Radikal içermeyen ve gümüşsüz ışığa karşı duyarlı filmlerde katkı maddesi olarak ditiyofosfinik asitin metal tuzları kullanılmaktadır. Metal disubstitüe DTFA 'ler bilinen ışığa duyarlı türlerin nem oluşumunu önler ve dayanıklılık sağlar. Bu tür malzemelerle dışı kaplanmış kalın filmlerin de ışığa duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu kalın filmler, raf ömrünü ve ışığa hassas bileşenlerin ışığa duyarlılık özelliklerini artırır (Bachman, 1977).

5.2.8 Metallerin Özütlenerek Ayrılmasında

Teknikte Cyanex-301 olarak bilinen bis-2,4,4-trimetil ditiyofosfinik asit metallerin özütlenerek birbirinden ayrılmasında kullanılır (Tait, 1993).

5.3 Fetelazin Kullanılan Yerler ve Yararları

Fetelazin 2,3-benzodiazin olarak bilinen, iki azot atomunun birbirine çok yakın olduğu bir diazanafetelin molekülüdür. Fetelazin, tedavi ajanları olarak tıp alanında kullanılmaktadır. Özellikle maymun ve fareler üzerinde yapılan deneylerde, fetelazin oksidasyonunun karaciğer fonksiyonları üzerinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir (Georgios, et al., 2004). Hem fetelazin hem de diğer diazanafetelin moleküllerle yapılan çalışmalarda kanserli tümörlerin tedavisinde de büyük oranda başarı sağlanmıştır (Nakaya, 2003). Çinko elementinin insan vücudu için çok önemli bir element olduğu ve vücutta bulunan bir çok enzimi aktif hale getirebildiği ifade edilmektedir. Fetelazinin vücutta çinko gibi bir elementle reaksiyona girdiği zaman daha aktif hale geldiği ve tedavi için gereken tanı gibi bilgilerine daha kolay ulaşılabilirdiği ifade edilmektedir. Yine fetelazinin vücutta çıkan mantarlara karşı aktif olduğu rapor edilmiştir (Sivakumar et al., 2002). DNA ve proteinlerdeki hasarları belirlemede fetelazin türevlerinden yararlandığı da bilinmektedir. Fetelazin ve türevleri olan hidralazin ile dihidralazin molekülleri ise zehir etkisi göstermektedir (Burcham, 2002). Sonuç olarak, fetelazinin tedavide kullanılmasından dolayı eczacılık alanında, hem tanı hem de tedavi amaçlı kullanılmasıyla da tıp alanında önemli bir molekül olduğu açıktır.

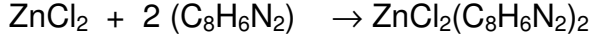
Endüstriyel alanda, bazı boyaların inceltirilerek kıvama getirilmesinde de fetelazin kullanılmaktadır (Yoshida, 1999).

6 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Kompleks I: Diklorobis(fetelazin)çinko(II) [$\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$]

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Şenay Yurdakul'un çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir.

$\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiği (Şekil 6.1.1),

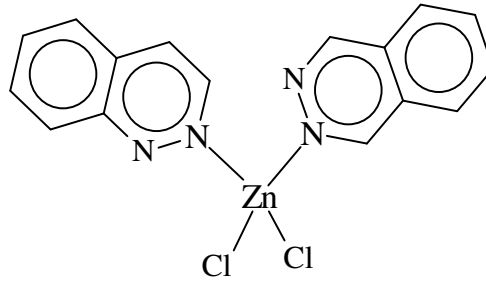


kimyasal reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bunun için 2 mmol (0.261 g) fetelazin molekülünün sıcak etil alkoldeki çözeltisi 1 mmol (0.136 g) ZnCl_2 tuzu üzerine ilave edildi. Karışım saydam sıvı haline geldi. Bu saydam sıvı karışımı birkaç ay bekletildikten sonra kabın dip kısmında beyaz kristaller oluştu. Oluşan bu ürün için öncelikle, kompleksteki C, H, N, ve Cl atomlarının belirlenmesi amaçlı, elementel analiz (LECO, CHN-600) çalışması yapıldı. Bu analiz sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı.

Deneysel sonuçlar (%); C:48.30, H:3.05, N:14.85

Hesaplanan (%); C:48.48, H:3.03, N:14.14

Deneysel ve hesaplanan değerlerden anlaşılabacağı üzere beklenen yapının oluştuğuna karar verildi. Ardından tek kristal yapı analizi çalışmalarına geçildi.



Şekil 6.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı

0.40x0.30x0.20 boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek, Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplanmıştır. Kristalografik birim hücre parametreleri 25 yansıma kullanılarak elde edilmiştir. Toplam 3384 yansıma toplanmış ve 3258

bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1895 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla, WinGX paket programı altındaki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapılmıştır. Yapı analizinde Direkt Yöntem kullanılmıştır. Elde edilen genel bilgiler ve sonuçlar Çizelge 6.1.1’de verilmiştir.

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak için arıtım işlemi gerçekleştirilir. Bu kompleksle ilgili olarak 3384 yansıma için tam matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.100 ve 0.040 olarak bulunmuştur.

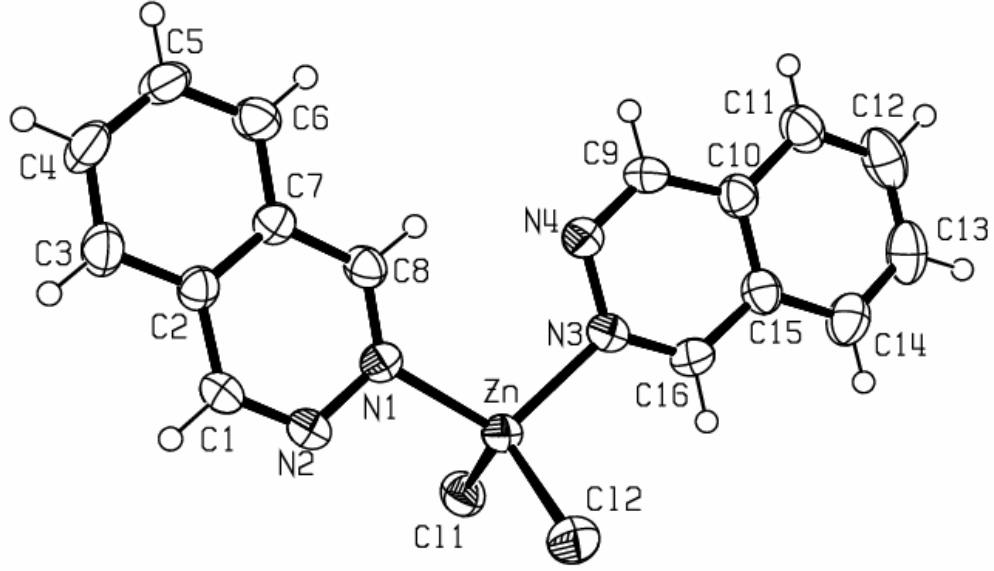
Diklorobis(fetelazin)çinko(II) molekülünün numaralandırılmış ORTEP III görünümü Şekil 6.1.2’ de verilmiştir. Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplanıp (C-H=0.95 Å) hepsi bağlı oldukları karbon atomlarına ride edildi ($U_{\text{izo}}=1.2U_{\text{izo}}(\text{C})$). Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldılar. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{\text{max}}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{\text{min}}$) elektron yoğunlukları sırasıyla 0.415 ve -0.413 eÅ⁻³ olarak ölçüldü. Ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım işleminin doğru olduğunu belirtmektedir. Yapı analizi sonucunda ulaşılan bilgiler (atomik kesirsel koordinatlar, ısıl titreşim parametreleri, bağ uzunlukları, açıları, bükülme açıları ve kristal yapıya ait atomik etkileşimler) Çizelge 6.1.2-6.1.7’de verilmiştir.

Çinko atomu, iki klor atomu ve fetelazin ligandlarının birer azot atomları ile **çarpık tetrahedral** bir koordinasyona sahiptir. Koordinasyon açıları 103.8(1) ile 114.96(5)° arasında değişmektedir (Çizelge 6.1.6). Fetelazin ligandları birbirlerine göre ters geometriye sahiptirler. Ligand düzlemleri arasındaki dihedral açı 4.34(7)°’dir. C8, N1, N3 ve N4 atomları kendi aralarında bir düzlem oluşturmuşlardır. Bu düzlemin, Şekil 6.1.2’de molekülün sağındaki fetalazin ligand düzlemi ile solundaki fetelazin ligand düzlemi arasındaki dihedral açıları sırasıyla 4.31(9) ve 1.1(2)°’dir. N1 ve N3 atomlarının dahil oldukları fetelazin ligandlarının toplam puckering (büzüşme) genlikleri sırasıyla 0.064(4) ve 0.041(5) Å’dur. Burada sözü edilen puckering genlikleri, ideal düzlemsel yapıdan sapmanın bir ölçüsü olarak verilmiştir. Yani sağdaki ligand soldaki liganda göre daha düzlemseldir. Bu halkalar için mutlak bükülme açısı ağırlıklı ortalamaları sırasıyla 1.54 ve 0.54°’dir.

Bu sonuçlar bir araya getirildiği zaman on atomlu fetelazin halkalarının kaydedilebilir dönme göstermedikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 6.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		ZnCl ₂ (C ₈ H ₆ N ₂) ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		396.6	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P2 ₁ /c	
	Birim hücre parametreleri	a=7.499(1)Å	b=14.525(2)Å	c=15.049(1)Å
			β=101.15(4)°	
	Birim hücre hacmi(Å ³) /molekül sayısı(Z)		1608.1(4) / 4	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.638	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		1.862	
	Renk, Biçim, Boyut (mm)		Renksiz, Prizmatik, 0.40x0.30x0.20	
	Birim hücre parametreleri 25 yansımadan bulunmuştur.			
Veri toplama bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.76– 26.29	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 Å	
	Ölçülen yansıma sayısı		3384	
	Bağımsız yansıma sayısı		3258	
	h, k , l aralıkları		-9≤h≤9, 0≤k≤18, 0≤l≤18	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.5025, 0.6879	
	R _{int}		0.04	
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.			
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı (I≥2σ(I))		1895	
	Parametre sayısı		212	
	(000) yansıması için F yapı faktörü		800	
	R, wR, S		0.0402, 0.10005, 0.992	
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)		0.415, -0.413	
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² +(0.0725P) ² +2.0204P] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3		



Şekil 6.1.2: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.

Şekil 6.1.3'te moleküler paketlenme ve atomik etkileşimler gösterilmektedir. Birim hücrede moleküller çift çift ve antisimetrik şekilde yerleşmişlerdir. Bu yerleşimde iki fetelazin ligand merkezleri arasında en yakın mesafe $3.597(2) \text{ \AA}$ 'dır. Bu oluşum benzer fetelazin ligandı çalışmasında da görülmekte ve fetelazin çiftleri arasında ölçülen bu mesafe $3.53 \text{ \AA}$ olarak ifade edilmektedir (Huiszoon, et, al., 1972). Bu iki sonucun uyum içinde olması, fetelazin ligandlarının paketlemede büyük etkileri olduğunun bir göstergesidir.

Zn-N1 ve Zn-N3 bağ uzunlukları sırasıyla $2.038(3)$ ve $2.068(3) \text{ \AA}$ 'dır. Bu değerler $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4)_2$ için $2.020(2)$ ve $2.058(2) \text{ \AA}$ olarak (Salas, et, al., 1994) ve $[\text{Zn}(1)\text{Cl}_2].\text{CH}_3\text{OH}$ için ise $2.008(2)$ ve $2.045(2) \text{ \AA}$ (Matthews, et, al., 1998), olarak belirlenmiştir. N-Zn-N bağ açısı da $108.6(1)^\circ$ bulunmuştur. Zn-Cl1 ve Zn-Cl2 bağ uzunlukları ise $2.229(1)$ ve $2.223(1) \text{ \AA}$ 'dır. Bu iki değer birbirine çok yakındır. Cl-Zn-Cl bağ açısı da $114.96(5)^\circ$ 'dir. Bütün bu değerler kaynak olarak adı geçen çalışma sonuçları ile benzerlikler göstermektedir.

Fetelazin ligandların N2 ve N4 atomlarının dışında geri kalan tüm atomları sp^2 hibritleşmesine uğramışlardır. C2, C3, C4, C5, C6 ve C7 halkasının atomları arasındaki bağ açıları $118.6(4)$ ile $121.5(4)^\circ$ arasında değişim gösterirken N1, C1, C2, C7, C8 ve N2 atomlarının oluşturduğu halkada da bağ açıları $116.2(4)$ ile $125.3(4)^\circ$ olarak değişmektedir. Bu değişimin nedeni, N2 atomunun hibritleşmeye girmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu halkalar için ağırlıklı ortalama mutlak bükülme açıları da $1.14(3)$ ve $1.52(3)^\circ$ 'dir. Bu tartışmayı Şekil 6.1.2'de verilen molekülün sağındaki fetelazin ligandı için de yapabiliriz. Burada N4 atomu herhangi bir hibritleşmeye uğramamaktadır. C10, C11, C12, C13, C14 ve C15 atomları arasındaki bağ açıları $118.3(4) - 121.4(4)^\circ$ aralığında değişim gösterirken N3, N4, C9, C10, C15 ve C16 halkasının atomları arasındaki bağ açıları da $116.0(4) - 125.7(4)^\circ$ aralığında değişim göstermektedirler. Bu halkalar için ağırlıklı ortalama mutlak bükülme açıları da sırasıyla $0.71(3)$ ve $0.54(3)^\circ$ 'dir. Belirlenen açı değerleri sp^2 hibritleşmesi için beklenen 120° 'lik açığa yakın değerlerdir. Şekil 6.1.2'de molekülün solundaki ve sağındaki fetelazin ligandların hesaplanan Q_T toplam puckering genlikleri sırasıyla $0.064(4)$ ve $0.04(5)$ Å'dur. Çizelge 6.1.7'de verilen bükülme açılarına ve hesaplanan buruşma genlik değerlerine bakıldığında fetelazin ligandların bir düzlemsellik gösterdikleri sonucuna varılabilir. Bu sonuçların ışığı altında iki fetelazin ligand karşılaştırıldığı zaman, N3 atomunun üyesi olduğu ligand diğerine göre daha düzlemselliğe yakındır.

Şekil 6.1.3'te verilen paketleme geometrisinde görüldüğü üzere hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. Bunlarla ilgili sayısal sonuçlar Çizelge 6.1.2'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, molekülün solundaki ligandan üç etkileşmenin olduğu diğer ligandın ise sadece bir moleküller arası etkileşme gösterdiği, belirlenir. Soldaki fetelazin ligandı düzlemsellikten bir miktar da olsa sapmasında ve diğer ligandın daha düzlemsel olmasında, bu farklı etkileşimler de rol almıştır. Ayrıca N1, C8, N3, N4 atomlarının daha önce bahsedilen düzlemi oluşturmaları C8-H8...N4 molekül içi hidrojen bağının varlığı ile de desteklenmektedir.

Çizelge 6.1.2: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlar.

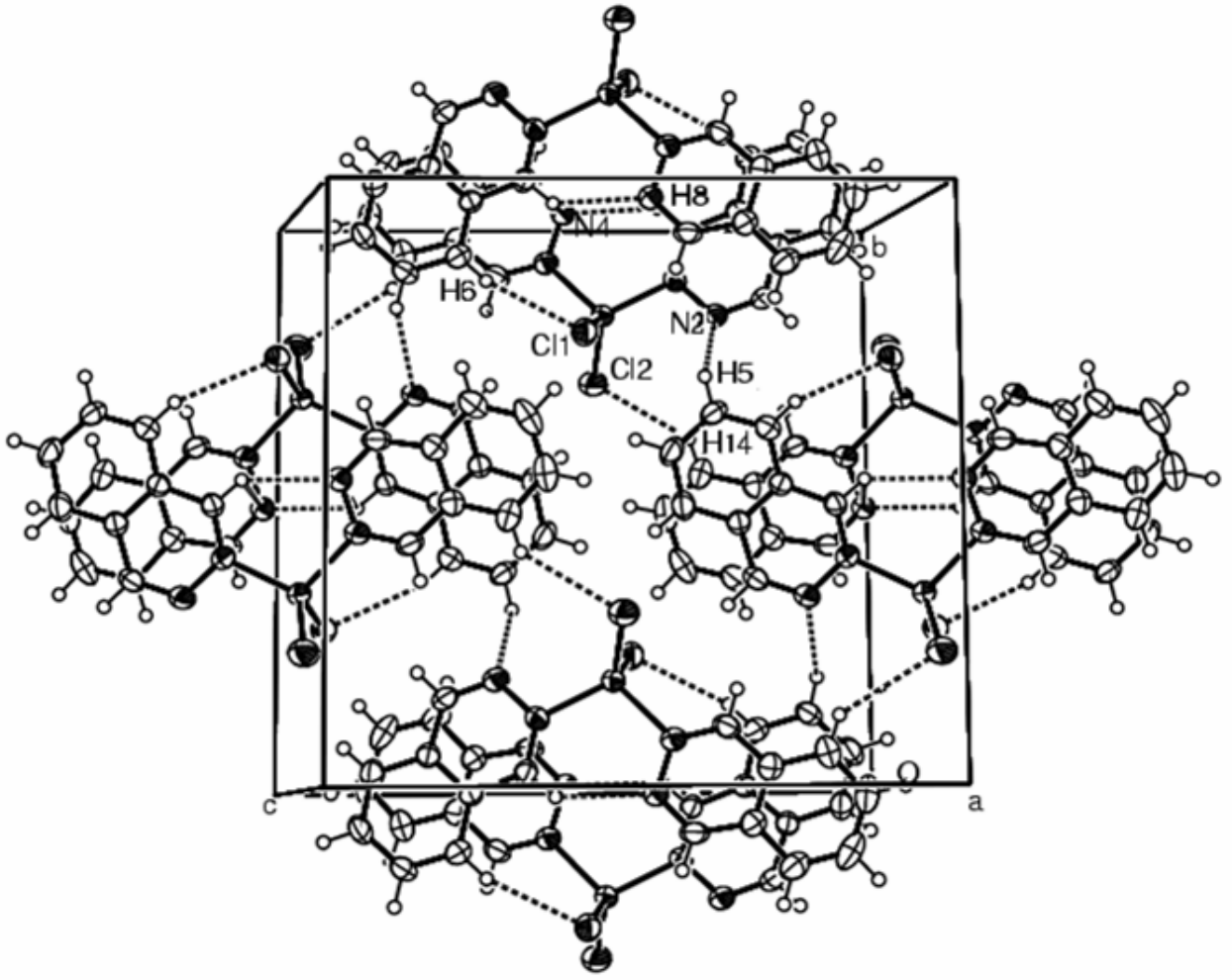
D – H ... A	D.....A(Å)	HA(Å)	D – HA (°)
C8-H8...N4 ⁱ	3.184(5)	2.428	138.5
C6-H6...Cl1 ⁱⁱ	3.636(4)	2.781	153.4
C14-H14...Cl1 ⁱⁱⁱ	3.614(5)	2.865	138.5
C5-H5...N2 ^{iv}	3.547(5)	2.934	124.7

Simetri kodları: (i) x, y, z,

(ii) -x+1, -y+2, -z+1,

(iii) x, -y+1/2+1, z+1/4,

(iv) -x+1, -y+1/2, -z+1/2



Şekil 6.1.3: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi ve molekül içi-moleküller arası etkileşimlerin gösterimi.

Çizelge 6.1.3 : $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve

eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$) ($U_{\text{izo}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{izo}
Zn	0.30597(7)	0.82282(3)	0.48396(3)	0.0375(2)
Cl1	0.5834(2)	0.77309(7)	0.54595(7)	0.0457(3)
Cl2	0.0872(2)	0.71804(7)	0.47488(8)	0.0529(3)
N1	0.3229(4)	0.8843(2)	0.3641(2)	0.0356(8)
N2	0.3495(5)	0.8194(2)	0.3015(2)	0.0437(9)
N3	0.2358(5)	0.9214(2)	0.5702(2)	0.0386(8)
N4	0.2329(5)	0.0109(2)	0.5412(2)	0.0443(9)
C1	0.3696(6)	0.8495(3)	0.2222(3)	0.042(1)
C2	0.3627(5)	0.9435(3)	0.1951(3)	0.0336(9)
C3	0.3760(6)	0.9733(3)	0.1077(3)	0.047(1)
C4	0.3682(6)	0.0649(3)	0.0888(3)	0.048(1)
C5	0.3497(6)	0.1291(3)	0.1551(3)	0.044(1)
C6	0.3351(6)	0.1028(3)	0.2401(3)	0.041(1)
C7	0.3396(5)	0.0076(3)	0.2607(2)	0.0320(9)
C8	0.3209(5)	0.9724(3)	0.3458(2)	0.035(1)
C9	0.1975(6)	0.0747(3)	0.5966(3)	0.042(1)
C10	0.1625(5)	0.0596(3)	0.6844(3)	0.037(1)
C11	0.1276(6)	0.1294(3)	0.7432(3)	0.048(1)
C12	0.1025(6)	0.1060(4)	0.8275(3)	0.057(1)
C13	0.1072(6)	0.0145(4)	0.8556(3)	0.056(1)
C14	0.1396(6)	0.9453(3)	0.8006(3)	0.050(1)
C15	0.1676(5)	0.9679(3)	0.7133(3)	0.038(1)
C16	0.2048(5)	0.9015(3)	0.6505(3)	0.041(1)
H1	0.3901	0.8059	0.1800	0.050
H3	0.3899	0.9309	0.0633	0.056
H4	0.3752	0.0849	0.0309	0.058
H5	0.3474	0.1915	0.1409	0.053
H6	0.3224	0.1464	0.2838	0.049
H8	0.3066	0.0138	0.3911	0.042
H9	0.1951	0.1353	0.5765	0.050
H11	0.1218	0.1907	0.7249	0.058
H12	0.0816	0.1521	0.8672	0.069
H13	0.0877	0.0007	0.9134	0.067
H14	0.1433	0.8844	0.8199	0.060
H16	0.2073	0.8399	0.6675	0.049

Çizelge 6.1.4 :ZnCl₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn	0.0522(3)	0.0284(2)	0.0342(3)	0.0020(2)	0.0144(2)	0.0040(2)
Cl1	0.0549(7)	0.0445(6)	0.0377(6)	0.0013(5)	0.0093(5)	0.0097(5)
Cl2	0.0628(8)	0.0409(6)	0.0581(7)	-0.0029(6)	0.0194(6)	-0.0092(6)
N1	0.042(2)	0.032(2)	0.034(2)	0.004(2)	0.009(2)	0.004(2)
N2	0.059(2)	0.031(2)	0.046(2)	-0.002(2)	0.021(2)	0.007(2)
N3	0.047(2)	0.030(2)	0.040(2)	-0.0002(2)	0.014(2)	0.005(2)
N4	0.065(3)	0.032(2)	0.040(2)	0.0002(2)	0.022(2)	0.002(2)
C1	0.056(3)	0.031(2)	0.043(3)	-0.008(2)	0.019(2)	0.000(2)
C2	0.034(2)	0.035(2)	0.032(2)	-0.002(2)	0.008(2)	-0.006(2)
C3	0.059(3)	0.050(3)	0.035(2)	-0.004(2)	0.017(2)	-0.009(2)
C4	0.063(3)	0.048(3)	0.035(2)	0.011(2)	0.014(2)	-0.011(2)
C5	0.059(3)	0.033(2)	0.040(2)	0.009(2)	0.007(2)	-0.003(2)
C6	0.050(3)	0.034(2)	0.039(2)	-0.005(2)	0.006(2)	-0.001(2)
C7	0.032(2)	0.032(2)	0.032(2)	-0.002(2)	0.004(1)	-0.004(2)
C8	0.041(3)	0.035(2)	0.028(2)	-0.003(2)	0.004(2)	0.005(2)
C9	0.050(3)	0.026(2)	0.053(3)	0.001(2)	0.018(2)	0.002(2)
C10	0.033(2)	0.040(2)	0.041(2)	-0.003(2)	0.011(2)	-0.001(2)
C11	0.048(3)	0.044(3)	0.055(3)	-0.014(2)	0.018(2)	-0.004(2)
C12	0.050(3)	0.076(4)	0.047(3)	-0.031(3)	0.011(2)	-0.006(3)
C13	0.051(3)	0.085(4)	0.035(3)	-0.008(3)	0.014(2)	-0.006(3)
C14	0.056(3)	0.060(3)	0.036(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.000(3)
C15	0.033(2)	0.043(2)	0.038(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.003(2)
C16	0.049(3)	0.031(2)	0.046(3)	0.009(2)	0.015(2)	0.005(2)

Çizelge 6.1.5 :ZnCl₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Zn	-	N1	2.038(3)	N1	-	C8	1.309(4)
Zn	-	N3	2.068(3)	C9	-	C10	1.413(5)
Zn	-	Cl2	2.223(1)	C2	-	C7	1.392(5)
Zn	-	Cl1	2.229(1)	C2	-	C3	1.407(5)
N2	-	C1	1.307(5)	C2	-	C1	1.424(5)
N2	-	N1	1.374(4)	C10	-	C15	1.399(5)
N3	-	C16	1.307(5)	C10	-	C11	1.404(5)
N3	-	N4	1.370(4)	C16	-	C15	1.414(5)
N4	-	C9	1.308(5)	C6	-	C5	1.361(5)
C6	-	C7	1.417(5)	C14	-	C15	1.409(5)
C11	-	C12	1.361(6)	C3	-	C4	1.359(5)
C8	-	C7	1.411(5)	C12	-	C13	1.393(6)
C14	-	C13	1.355(6)	C5	-	C4	1.391(5)

Çizelge 6.1.6 :ZnCl₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

N1	-	Zn	-	N3	108.6(1)	C15	-	C10	-	C9	116.0(4)
N1	-	Zn	-	Cl2	114.7(1)	C11	-	C10	-	C9	124.6(4)
N3	-	Zn	-	Cl2	103.8(1)	N3	-	C16	-	C15	124.1(4)
N1	-	Zn	-	Cl1	107.4(1)	C5	-	C6	-	C7	118.5(4)
N3	-	Zn	-	Cl1	106.10(1)	C12	-	C11	-	C10	118.9(4)
Cl2	-	Zn	-	Cl1	114.96(5)	N1	-	C8	-	C7	123.1(4)
C1	-	N2	-	N1	117.0(3)	C13	-	C14	-	C15	118.3(4)
C16	-	N3	-	N4	120.7(3)	C4	-	C3	-	C2	119.2(4)
C16	-	N3	-	Zn	122.7(3)	C2	-	C7	-	C8	116.7(3)
N4	-	N3	-	Zn	116.6(2)	C2	-	C7	-	C6	119.9(3)
C9	-	N4	-	N3	117.5(3)	C8	-	C7	-	C6	123.3(4)
C8	-	N1	-	N2	121.6(3)	N2	-	C1	-	C2	125.3(4)
C8	-	N1	-	Zn	127.9(3)	C10	-	C15	-	C14	120.7(4)
N2	-	N1	-	Zn	110.4(2)	C10	-	C15	-	C16	116.0(4)
N4	-	C9	-	C10	125.8(4)	C14	-	C15	-	C16	123.2(4)
C7	-	C2	-	C3	119.9(4)	C11	-	C12	-	C13	121.5(4)
C7	-	C2	-	C1	116.2(3)	C6	-	C5	-	C4	121.5(4)
C3	-	C2	-	C1	123.9(4)	C14	-	C13	-	C12	121.3(4)
C15	-	C10	-	C11	119.3(4)	C3	-	C4	-	C5	120.9(4)

Çizelge 6.1.7 :ZnCl₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Zn	-	N1	-	C8	-	C7	177.8(3)
Zn	-	N3	-	N4	-	C9	-176.8(3)
Zn	-	N3	-	C16	-	C15	175.9(3)
N1	-	Zn	-	N3	-	C16	176.0(3)
Cl1	-	Zn	-	N3	-	C16	-68.3(3)
Cl1	-	Zn	-	N3	-	N4	108.1(3)
Cl1	-	Zn	-	N1	-	C8	-104.8(3)
Cl2	-	Zn	-	N3	-	N4	-129.9(3)
Cl2	-	Zn	-	N1	-	N2	-57.8(3)
Cl2	-	Zn	-	N3	-	C16	53.6(3)
Cl2	-	Zn	-	N1	-	C8	126.1(3)
N1	-	Zn	-	N3	-	N4	-7.5(3)
N1	-	N2	-	C1	-	C2	-1.3(7)
N1	-	C8	-	C7	-	C2	-0.7(6)
N1	-	C8	-	C7	-	C6	179.1(4)
N2	-	N1	-	C8	-	C7	2.2(6)
N3	-	Zn	-	N1	-	C8	10.6(4)
N3	-	C16	-	C15	-	C10	0.9(6)
N3	-	C16	-	C15	-	C14	-178.1(4)
N3	-	N4	-	C9	-	C10	0.3(6)

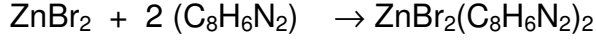
Çizelge 6.1.7 :ZnCl₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)
(devam).

N3	-	N4	-	C9	-	C10	0.3(6)
N3	-	Zn	-	N1	-	N2	-173.4(2)
N4	-	C9	-	C10	-	C15	0.3(6)
N4	-	C9	-	C10	-	C11	179.0(4)
N4	-	N3	-	C16	-	C15	-0.4(6)
C1	-	N2	-	N1	-	C8	-1.2(6)
C1		N2	-	N1	-	Zn	-177.5(3)
C1	-	C2	-	C7	-	C6	178.7(4)
C1	-	C2	-	C7	-	C8	-1.5(5)
C9	-	C10	-	C11	-	C12	-177.6(4)
C7	-	C2	-	C3	-	C4	0.8(6)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	-179.9(4)
C3	-	C2	-	C7	-	C8	177.8(4)
C3	-	C2	-	C7	-	C6	-2.0(6)
C5	-	C6	-	C7	-	C2	1.4(6)
C5	-	C6	-	C7	-	C8	-178.3(4)
C7	-	C2	-	C1	-	N2	2.6(7)
C9	-	C10	-	C15	-	C14	178.3(4)
C11	-	C10	-	C15	-	C16	-179.6(4)
C9	-	C10	-	C15	-	C16	-0.8(6)
C11	-	C10	-	C15	-	C14	-0.5(6)
C13	-	C14	-	C15	-	C10	0.2(7)
C13	-	C14	-	C15	-	C16	179.2(4)
C10	-	C11	-	C12	-	C13	-1.2(7)
C7	-	C6	-	C5	-	C4	0.2(7)
C15	-	C14	-	C13	-	C12	-0.4(7)
C11	-	C12	-	C13	-	C14	0.9(8)
C2	-	C3	-	C4	-	C5	0.9(7)
C15	-	C10	-	C11	-	C12	1.0(7)
C16	-	N3	-	N4	-	C9	-0.2(6)
C6	-	C5	-	C4	-	C3	-1.4(7)

6.2 Kompleks II: Dibromobis(fetelazin-κN²)çinko(II)[ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂]

Daha önce yapısı açıklanan I nolu kompleksde olduğu gibi, bu kristal de, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Şenay Yurdakul'un çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Şekil 6.2.1'de kimyasal yapısı görülen

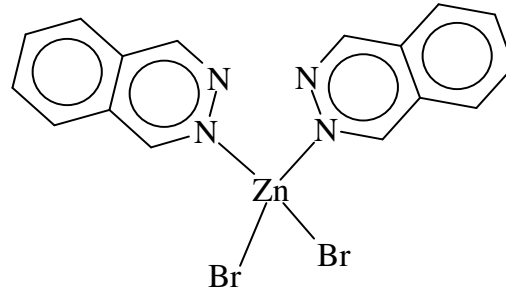
ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksi,



reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bunun için 2 mmol (0.261 g) fetelazin molekülünün sıcak etil alkoldeki çözeltisi 1 mmol (0.225 g) ZnBr₂ tuzu üzerine ilave edildi. Karışım saydam sıvı haline geldi. Bu saydam sıvı karışımı birkaç ay bekletildikten sonra kapta beyaz kristal parçacıkları oluştu. Oluşan ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksindeki C, H, N, ve Br atomları için elementel analiz (LECO, CHN-600) çalışması yapıldı. Elde edilen

Deneysel sonuçlar (%); C:48.30, H:3.05, N:14.85 ve

Hesaplanan (%); C:48.48, H:3.03, N:14.14 değerler kompleksin beklenen formüle sahip olduğunu gösterdi. Ardından kristal yapı analizi çalışmaları başlatıldı.



Şekil 6.2.1: ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksinin kimyasal diyagramı

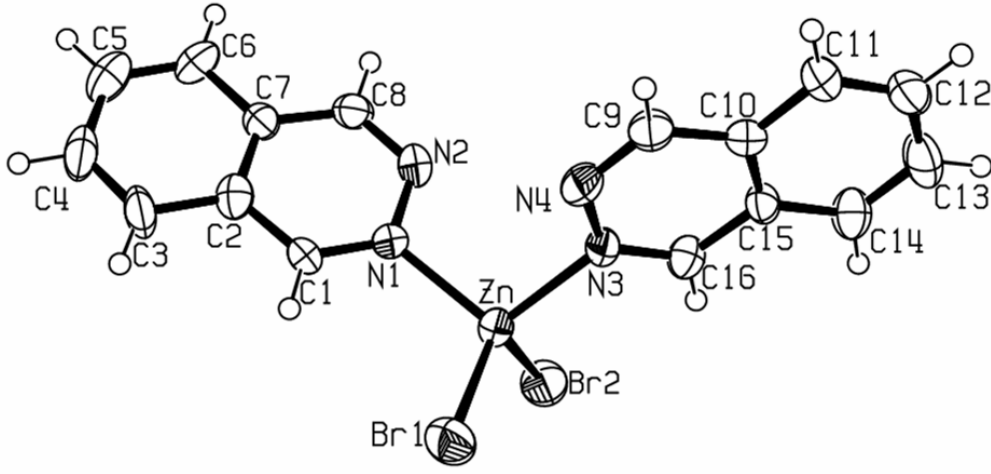
Uygun boyut ve kalitede tek kristal seçilerek, Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı (λ=0.71073 Å) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplandı. Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için her 120 dakikada bir yapılmıştır. Kristalografik birim hücre parametreleri 25 yansımadan elde edilmiştir. 3431 bağımsız yansıma toplanmış ve bu yansımalar I≥2σ(I) koşulunu sağlayan 1730 yansıma arıtmada kullanılmıştır. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla

WinGX paket programı altındaki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapılmıştır. Direkt yöntemlerin kullanıldığı yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler ve sonuçlar Çizelge 6.2.1'de verilmiştir.

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak için arıtım işlemi gerçekleştirilir. İlgili kompleks için arıtım sonunda ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri, sırasıyla 0.1618 ve 0.0537 olarak bulunmuştur.

Dibromobis(fetelazin- κN^2)çinko(II) kompleksinin numaralandırılmış atomlu ORTEP III görünümü Şekil 6.2.2'de verilmiştir. Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplanıp ($C-H=0.95$ Å) hepsi bağlı oldukları karbon atomlarına ride edildi ($U_{izo}=1.2U_{izo}(C)$). Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldılar. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{max}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{min}$) fark elektron yoğunlukları sırasıyla 0.735 ve -1.096 eÅ⁻³ olarak ölçülmüştür. Benzer artık elektron yoğunlukları $ZnBr_2(C_7H_6N_2)_2$ kompleksinin yapısında da gözlemlenmiştir [$1.38, -1.46$ eÅ⁻³] ((b) Şahin, et, al., 2002). Bu artık pikler Zn ve Br atomları yakınlarında bulunmaktadır. Özellikle Br atomlarının disorderli olabileceği düşünülerek yapılan incelemeler sonucunda, kayda değer bir bulguya rastlanmamıştır.

Yapıda Br atomları arasında güçlü sterik etki beklenmektedir. Bu sterik etki özellikle Br-Zn-Br bağ açısında kendini belirgin bir şekilde göstermektedir. Klorlu yapıda, Cl-Zn-Cl bağ açısı $114.96(5)^\circ$ iken Br-Zn-Br bağ açısı $115.59(5)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Brom atomu bulunduran yapılar aynı zamanda X-ışınlarının fazlası ile soğurulduğu yapılardır. Bu nedenle pik şiddetlerinde düşüş ve sapmalarda artış genelde beklenmektedir. Bu durumda yapı analizleri için çizilen Fourier haritalarında veri kaybından ($I \geq 2\sigma(I)$) dolayı istenmeyen artık pikler yaygın olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 6.2.2: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.

Çinko atomu iki brom atomu ve iki fetelazin ligandının birer azot atomları ile çarpık tetrahedral koordinasyona sahiptir. Koordinasyon açıları $105.6(2)$ - $115.59(5)^\circ$ aralığında değişmektedir. Br1-Zn ve Br2-Zn bağ uzunlukları $2.359(1)$ Å olarak aynı değerlerdedir. Bu değerlere bakıldığında Br-Br atomları arasında eşit bir yük dağılımı olduğu ve etkileştikleri söylenebilir. Zn-N bağ uzunlukları sırasıyla $2.035(6)$ ve $2.048(6)$ Å ve N1-Zn-N3 bağ açısı da $105.6(2)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler, $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ ((a) Şahin, et. al., 2002) ve $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ((b)Şahin, et. al., 2002) kompleksleri ile benzer çalışmalarda belirlenen değerlerle uyum içindedir. Kristal yapı analizi sonucunda elde edilen geometrik bilgiler Çizelge 6.2.2-6.2.7' de verilmiştir.

Çizelge 6.2.1: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül			ZnBr ₂ (C ₈ H ₆ N ₂) ₂
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)			485.49
	Kristal sistemi / Uzay grubu			Triklinik / P ₁ ⁻
	Birim hücre parametreleri	a=7.366(1)Å	b= 8.297(1)Å	c=14.414(2)Å
		α=85.66(1)°	β= 75.23(1)°	γ=88.39(1)°
	Birim hücre hacmi(Å ³)/molekül sayısı(Z)			849.4 (2) / 2
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)			1.898
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)			6.153
	Renk, Biçim, Boyut (mm)			Renksiz, Prizma, 0.40x0.30x0.20
	Birim hücre parametreleri 25 yansımadan bulunmuştur.			
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre			ω/2 θ
	θ _{min} - θ _{max} (°)			2.49 – 26.29
	X-ışını kaynağı ve dalga boyu			MoK _α , 0.71073 (Å)
	Ölçülen yansımaya sayısı			3675
	Bağımsız yansımaya sayısı			3431
	h, k , l aralığı			-9≤h≤9, -10 ≤k≤0, -17≤l≤17
	Soğurma düzeltmesi			Psi-Scan
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)			0.1216, 0.2898
	R _{int}			0.0828
	Şiddet kontrolü 3 standart yansımaya için 120 dakikada bir yapıldı.			
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansımaya sayısı (I≥2σ(I))			1730
	Parametre sayısı			208
	(000) yansıması için F yapı faktörü			472
	R, wR, S			0.0537, 0.1618, 0.957
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)			0.735, -1.096
	Ağırlık şeması		w=1/[σ ² F _o ² +(0.0862P) ²] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3	

İki fetelazin ligandı arasındaki dihedral açısı $73.9(2)^\circ$ 'dır. C14-H14 ...Br1 moleküller arası etkileşme C14 atomunun üyesi olduğu fetelazin ligandının belirgin bir şekilde

diğer fetelazin ligandına göre dönmesini sağlamıştır. Çizelge 6.2.5 ve 6.2.6 incelendiğinde, iki fetelazin ligandına ait geometrik sonuçların ya aynı kaldığı ya da çok küçük değişimler gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu değişim moleküller arası etkileşime bağlanabilir. Bu değerler sadece fetelazine ait yapı analizinde (Huiszoon, et al., 1972) belirlenen değerlerle karşılaştırıldığında da sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir.

Şekil 6.2.3'deki birim hücre içeriği yakından incelendiğinde b eksenini boyunca fetelazin düzlemlerinin paralel gruplar halinde yerleştiği görülmektedir. Bu paralel grupların merkezleri arasında en yakın mesafe 3.696(5) Å bulunmuştur. Huiszoon ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada aynı mesafe 3.53 Å olarak belirlenmiştir (Huiszoon, et al., 1972). Bu çok küçük fark gerçekten de fetelazin ligandlarının paketlenme üzerine etkilerinin büyük olduğu, moleküler yapıda etkin olan Br atomlarının paketlenme üzerinde fazla etkilerinin olmadığını gösteriyor. Bu açıklamaları destekleyen bir ikinci gözlem de moleküller arası oluşan “şelat (chelate)” yapısıdır. Ligandların birim hücre içinde birbirine paralel düzenlenimlerini etkileyici şelat yapısı, N2ⁱ, C8ⁱ, H8ⁱ, N2, C8, H8 (i= -x+2, -y, -z+1) atomlarının oluşturduğu altılı halka şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar Br atomlarının, ligandlar kadar paketleme üzerinde etkilerinin bulunmadığı açıklansa da, C14 atomunun üyesi olduğu ligandlardaki dönmenin diğer ligandlara göre biraz daha fazla oluşu, C14-H14...Br1ⁱⁱ hidrojen bağının oluşumuna yol açmıştır. Moleküller arası oluşan iki hidrojen bağına ait ayrıntılı bilgiler Çizelge 6.2.2'de verilmiştir.

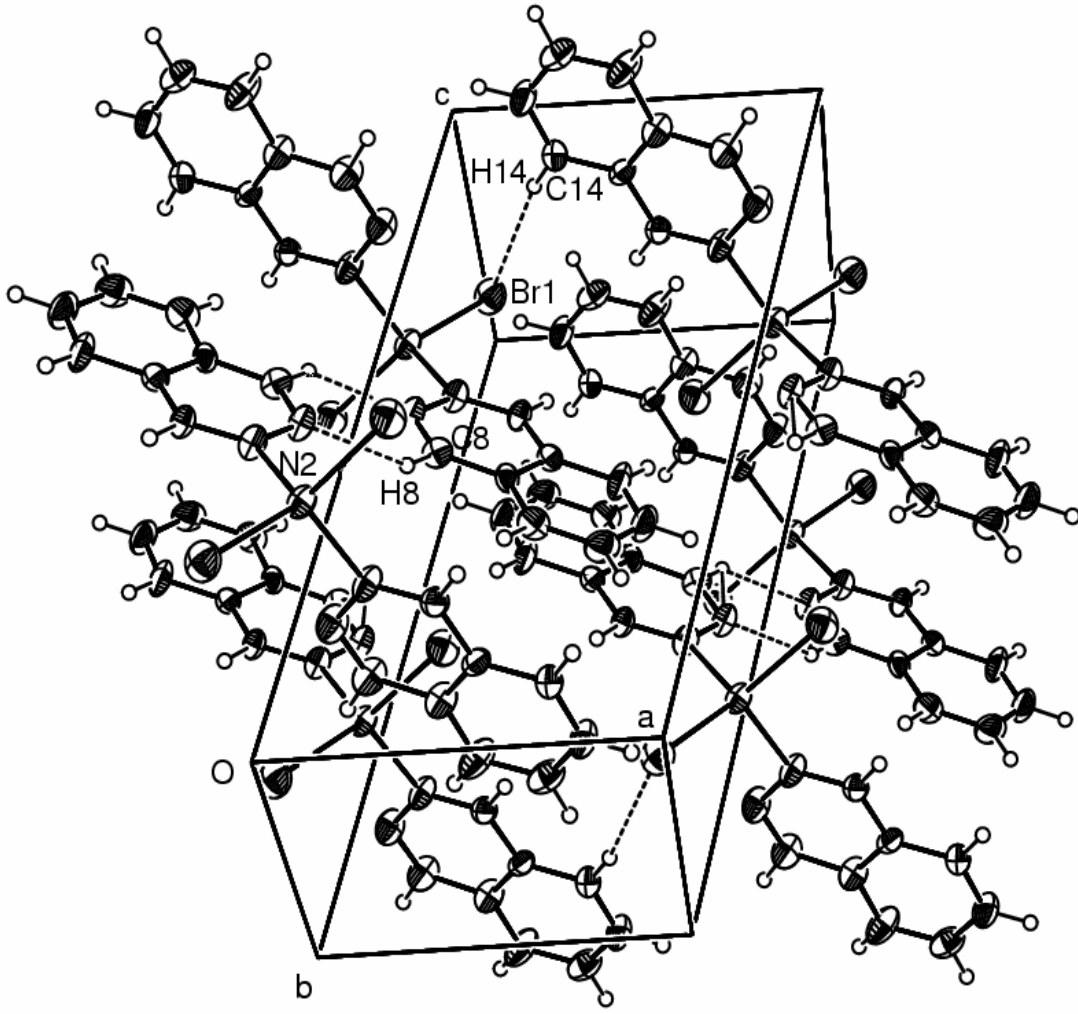
İki fetelazin ligandında tüm karbon atomları ve N1 ile N3 atomları sp² hibritleşmesine uğramışlardır. C2, C3, C4, C5, C6 ve C7 atomları arasındaki bağ açıları 119.2(8) -122.1(8)° arasında değişim gösterirken N1, C1, C2, C7, C8, N2 ve N1 atomlarının oluşturduğu halkadaki bağ açıları 116.5(7)'den 125.7(7)°'ye kadar değişmektedir. Bu değişimin nedeni N2 atomunun hibritleşmeye uğramasıdır. Bu tartışmayı molekülün diğer fetelazin ligandı için de yapabiliriz. Burada da N4 atomu herhangi bir hibritleşmeye uğramamaktadır. C10, C11, C12, C13, C14 ve C15 atomları arasındaki bağ açıları 117.6(8) -122.2(8)° aralığında değişim gösterirken N3, N4, C9, C10, C15 ve C16 halkasının atomları arasındaki bağ açıları da 116.6(7) - 124.7(8)° aralığında değişim göstermektedirler. Bu değerler sp² hibritleşmesi için beklenen 120°'lik değer etrafında değişmektedir. Şekil 6.2.2' de

molekülün solundaki ve sağındaki fetelazin ligandların hesaplanan Q_T buruşma genlikleri (Cremer, et, al., 1975) sırasıyla 0.046 (1) ve 0.035(8) Å'dur. Bu değerler halkaların düzlemsel olduklarını açıkça ifade etmektedir. Çizelge 6.2.7' de verilen burulma açılara ve buruşma genlik değerlerine bakıldığında her bir fetelazin ligandının kendi içinde düzlemsel olduğu sonucu kesinleşir.

Çizelge 6.2.2: $ZnBr_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.

D – H ... A	D.....A(Å)	HA(Å)	D – HA (°)
C8-H8...N2 ⁱ	3.50(1)	2.675	148.2
C14-H14...Br1 ⁱⁱ	3.898(9)	2.90	167

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



Şekil 6.2.3: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin birim hücre içeriğini gösteren ORTEP III çizimi.

Çizelge 6.2.3: ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve

eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Br1	0.1235(1)	0.4186(1)	0.84975(7)	0.0557(3)
Br2	0.7481(1)	0.5174(1)	0.69622(7)	0.0525(3)
Zn	0.962(1)	0.3297(1)	0.74155(7)	0.0364(3)
N1	0.1570(8)	0.2594(7)	0.6239(5)	0.036(2)
N2	0.0822(8)	0.1709(8)	0.5659(5)	0.042(2)
N3	0.8045(8)	0.1288(7)	0.7968(5)	0.039(2)
N4	0.9074(8)	-0.0094(8)	0.8057(5)	0.046(2)
C1	0.336(1)	0.2966(9)	0.6003(6)	0.033(2)
C2	0.461(1)	0.2542(9)	0.5136(6)	0.036(2)
C3	0.654(1)	0.297(1)	0.4849(7)	0.051(2)
C4	0.759(1)	0.254(1)	0.4008(7)	0.053(3)
C5	0.685(1)	0.166(1)	0.3387(7)	0.053(2)
C6	0.501(1)	0.123(1)	0.3656(6)	0.044(2)
C7	0.387(1)	0.1667(9)	0.4539(6)	0.032(2)
C8	0.194(1)	0.1288(9)	0.4865(6)	0.037(2)
C9	0.82(1)	-0.141(1)	0.8438(7)	0.047(2)
C10	0.618(1)	-0.1482(9)	0.8815(6)	0.041(2)
C11	0.525(1)	-0.293(1)	0.9249(7)	0.055(3)
C12	0.334(1)	-0.286(1)	0.9590(6)	0.050(2)
C13	0.230(1)	-0.145(1)	0.9513(7)	0.054(3)
C14	0.320(1)	-0.007(1)	0.9096(6)	0.044(2)
C15	0.517(1)	-0.0082(9)	0.8741(6)	0.034(2)
C16	0.622(1)	0.1317(9)	0.8300(6)	0.036(2)
H1	0.3816	0.3535	0.6424	0.040
H3	0.7059	0.3549	0.5244	0.061
H4	0.8846	0.2826	0.3822	0.063
H5	0.7614	0.1378	0.2801	0.063
H6	0.4515	0.0641	0.3255	0.053
H8	0.1431	0.0685	0.4475	0.045
H9	0.8837	-0.2361	0.8463	0.056
H11	0.5910	-0.3888	0.9299	0.066
H12	0.2706	-0.3794	0.9885	0.060
H13	0.1004	-0.1450	0.9745	0.065
H14	0.2524	0.0879	0.9045	0.053
H16	0.5576	0.2289	0.8247	0.043

Çizelge 6.2.4 :ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br1	0.0565(6)	0.0584(6)	0.0550(7)	-0.0123(5)	-0.0160(5)	-0.0111(5)
Br2	0.0487(5)	0.0418(5)	0.0660(7)	0.0063(4)	-0.0140(5)	-0.0016(5)
Zn	0.0311(5)	0.0351(5)	0.0386(6)	-0.0022(4)	0.0000(4)	-0.006(1)
N1	0.031(3)	0.035(4)	0.039(4)	-0.003(3)	-0.002(3)	-0.011(3)
N2	0.029(3)	0.045(4)	0.048(5)	-0.008(3)	-0.002(3)	-0.005(4)
N3	0.029(4)	0.031(4)	0.050(5)	-0.002(3)	0.004(3)	-0.007(3)
N4	0.036(4)	0.037(4)	0.059(5)	0.009(3)	0.000(4)	-0.010(4)
C1	0.029(4)	0.031(4)	0.039(5)	-0.007(3)	-0.006(4)	-0.007(4)
C2	0.030(4)	0.038(5)	0.039(5)	0.003(3)	-0.010(4)	0.006(4)
C3	0.025(4)	0.054(6)	0.070(7)	-0.012(4)	-0.004(4)	0.002(5)
C4	0.026(4)	0.063(6)	0.060(7)	0.001(4)	0.006(5)	0.003(5)
C5	0.049(5)	0.064(6)	0.035(6)	0.013(5)	0.004(4)	-0.003(5)
C6	0.045(5)	0.053(5)	0.032(5)	0.013(4)	-0.006(4)	-0.012(4)
C7	0.027(4)	0.027(4)	0.042(5)	0.003(3)	-0.012(4)	-0.001(4)
C8	0.044(5)	0.033(5)	0.035(5)	-0.005(4)	-0.007(4)	-0.007(4)
C9	0.041(5)	0.026(4)	0.066(7)	0.007(4)	0.001(5)	-0.005(4)
C10	0.041(5)	0.031(4)	0.048(6)	-0.002(4)	-0.004(4)	-0.010(4)
C11	0.049(5)	0.037(5)	0.067(7)	-0.012(4)	0.009(5)	-0.006(5)
C12	0.059(6)	0.043(5)	0.043(6)	-0.018(5)	-0.002(5)	-0.003(4)
C13	0.035(5)	0.066(7)	0.061(7)	-0.020(5)	-0.011(5)	0.001(5)
C14	0.030(4)	0.055(6)	0.046(6)	0.002(4)	-0.010(4)	0.004(5)
C15	0.033(4)	0.037(5)	0.029(5)	-0.007(3)	-0.002(3)	0.001(4)
C16	0.031(4)	0.039(5)	0.035(5)	0.003(3)	-0.006(4)	0.002(4)

Çizelge 6.2.5:ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å).

Br2 - Zn	2.359(1)	C15 - C14	1.40(1)
Zn - N1	2.035(6)	C15 - C16	1.43(1)
Zn - N3	2.048(6)	C2 - C1	1.41(1)
Zn - Br1	2.359(1)	C2 - C3	1.42(1)
N1 - C1	1.312(9)	C14 - C13	1.36(1)
N1 - N2	1.375(9)	C6 - C5	1.36(1)
N3 - C16	1.310(9)	C12 - C11	1.37(1)
N3 - N4	1.373(8)	C12 - C13	1.39(1)
N4 - C9	1.31(1)	C10 - C9	1.42(1)
N2 - C8	1.29(1)	C10 - C11	1.42(1)
C7 - C2	1.39(1)	C3 - C4	1.33(1)
C7 - C6	1.40(1)	C4 - C5	1.41(1)
C7 - C8	1.41(1)	C15 - C10	1.38(1)

Çizelge 6.2.6 :ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

N1	-	Zn	-	N3	105.6(2)
N1	-	Zn	-	Br1	107.7(2)
N3	-	Zn	-	Br1	112.1(2)
N1	-	Zn	-	Br2	110.8(2)
N3	-	Zn	-	Br2	104.6(2)
Br1	-	Zn	-	Br2	115.59(5)
C1	-	N1	-	N2	121.1(6)
C1	-	N1	-	Zn	125.8(5)
N2	-	N1	-	Zn	113.1(4)
C16	-	N3	-	N4	121.4(6)
C16	-	N3	-	Zn	123.8(5)
N4	-	N3	-	Zn	114.5(4)
C9	-	N4	-	N3	117.4(6)
C8	-	N2	-	N1	117.4(6)
C2	-	C7	-	C61	19.9(7)
C2	-	C7	-	C81	16.6(7)
C6	-	C7	-	C8	123.5(7)
C10	-	C15	-	C14	120.3(7)
C10	-	C15	-	C16	116.5(7)
C14	-	C15	-	C16	123.2(7)
C7	-	C2	-	C1	116.3(7)
C7	-	C2	-	C3	119.5(8)
C1	-	C2	-	C3	124.2(8)
N3	-	C16	-	C15	122.6(7)
N2	-	C8	-	C7	125.5(7)
C13	-	C14	-	C15	119.8(8)
C5	-	C6	-	C7	119.9(8)
N1	-	C1	-	C2	123.0(7)
C11	-	C12	-	C13	122.4(8)
C15	-	C10	-	C9	117.3(7)
C15	-	C10	-	C11	120.2(8)
C9	-	C10	-	C11	122.5(8)
C4	-	C3	-	C2	119.2(9)
C12	-	C11	-	C10	117.6(9)
C3	-	C4	-	C5	122.1(8)
C6	-	C5	-	C4	119.3(8)
C14	-	C13	-	C12	119.6(8)
N4	-	C9	-	C10	124.7(7)

Çizelge 6.2.7 :ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

N3	-	Zn	-	N1	-	C1	-136.8(6)
Br1	-	Zn	-	N1	-	C1	-16.8(7)
Br2	-	Zn	-	N1	-	C1	110.5(6)
N3	-	Zn	-	N1	-	N2	45.8(6)
Br1	-	Zn	-	N1	-	N2	165.8(5)
Br2	-	Zn	-	N1	-	N2	-66.9(5)
N1	-	Zn	-	N3	-	C16	-138.9(6)
Br1	-	Zn	-	N3	-	C16	104.1(6)
Br2	-	Zn	-	N3	-	C16	-21.9(7)
N1	-	Zn	-	N3	-	N4	47.5(6)
Br1	-	Zn	-	N3	-	N4	-69.5(6)
Br2	-	Zn	-	N3	-	N4	164.5(5)
C16	-	N3	-	N4	-	C9	3.8(12)
Zn	-	N3	-	N4	-	C9	177.6(6)
C1	-	N1	-	N2	-	C8	-1.0(1)
Zn	-	N1	-	N2	-	C8	176.2(6)
C6	-	C7	-	C2	-	C1	178.7(7)
C8	-	C7	-	C2	-	C1	-0.4(10)
C6	-	C7	-	C2	-	C3	-0.5(12)
C8	-	C7	-	C2	-	C3	-179.6(7)
N4	-	N3	-	C16	-	C15	-2.4(12)
Zn	-	N3	-	C16	-	C15	-175.6(6)
C10	-	C15	-	C16	-	N3	1.0(1)
C14	-	C15	-	C16	-	N3	-179.6(8)
N1	-	N2	-	C8	-	C7	-0.3(12)
C2	-	C7	-	C8	-	N2	1.0(1)
C6	-	C7	-	C8	-	N2	-177.9(8)
C10	-	C15	-	C14	-	C13	-0.1(13)
C16	-	C15	-	C14	-	C13	-179.5(8)
C2	-	C7	-	C6	-	C5	0.0(1)
C8	-	C7	-	C6	-	C5	179.0(8)
N2	-	N1	-	C1	-	C2	2.0(1)
Zn	-	N1	-	C1	-	C2	-175.1(6)
C7	-	C2	-	C1	-	N1	-1.2(11)
C3	-	C2	-	C1	-	N1	178.0(8)
C14	-	C15	-	C10	-	C9	179.7(8)
C16	-	C15	-	C10	-	C9	-0.8(12)
C14	-	C15	-	C10	-	C11	0.2(13)
C16	-	C15	-	C10	-	C11	179.6(8)
C7	-	C2	-	C3	-	C4	0.6(12)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	-178.5(8)
C13	-	C12	-	C11	-	C10	1.0(14)
C15	-	C10	-	C11	-	C12	-0.6(13)
C9	-	C10	-	C11	-	C12	179.9(9)

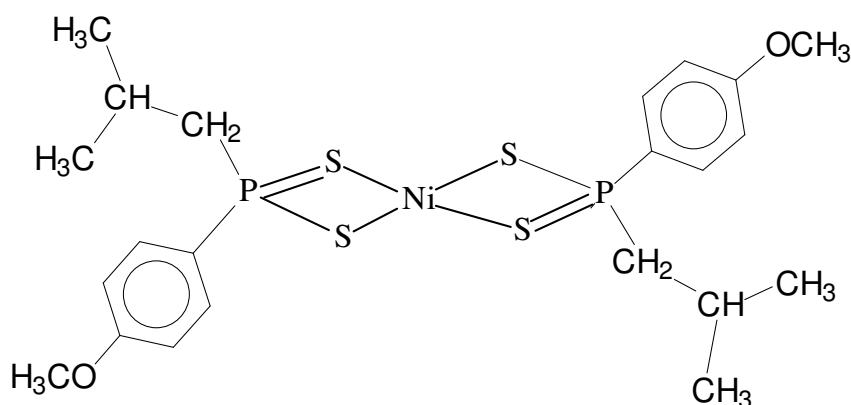
Çizelge 6.2.7 :ZnBr₂(C₈H₆N₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam).

C2	-	C3	-	C4	-	C5	-0.1(14)
C7	-	C6	-	C5	-	C4	0.5(13)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	-0.4(14)
C15	-	C14	-	C13	-	C12	0.4(14)
C11	-	C12	-	C13	-	C14	-0.9(15)
N3	-	N4	-	C9	-	C10	-4.0(1)
C15	-	C10	-	C9	-	N4	2.4(14)
C11	-	C10	-	C9	-	N4	-178.0(9)

6.3 Kompleks III: *Trans*-bis[izo-bütil(*p*-metoksifenil)ditiyofosfonato] nikel(II) [Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂]

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, öğretim üyesi Prof. Dr. Hamza Yılmaz'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi için izlenen yol şu şekilde özetlenmektedir.

100 mL'lik bir beher içerisinde 0.2 g (0.7 mmol) amonyum izo-bütil(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0.086 g (0.35 mmol) NiCl₂.6H₂O ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Ürün koyu mavi renkli kristaller halindedir. Desikatörde kurutulur. Etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Verim 0.18 g (%86) olup erime noktası 138-140°C aralığındadır. Kompleksle ilgili kimyasal diyagram Şekil 6.3.1'de verilmiştir.



Şekil 6.3.1: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait kimyasal diyagram.

Kompleks sentezlenme işleminin ardından, kristal yapı analizi çalışmaları başlatılmıştır. Bu analizler için öncelikle, 0,40x0,30x0,20 (mm) boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek, Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı (λ=0.71073 Å) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplanmıştır. Kristalografik birim hücre parametreleri 15 yansımadan elde edilmiştir. Toplam 4438 yansıma toplanmış ve 4299 bağımsız yansımadan I≥2σ(I) koşulunu sağlayan 1840 yansıma arıtmada kullanılmıştır. Kristallerin çok iyi kalitede olmayışı çok fazla veri kaybına neden olmuştur. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla WinGX paket programı içeriğindeki SHELXS-97 ve SHELXL-

97 programları ile yapılmıştır. Direkt yöntem ile aydınlatılan yapı ile ilgili bilgiler ve sonuçlar Çizelge 6.3.1’de verildi.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.127 ve 0.051 olarak bulundu.

Trans-bis[izo-bütil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin asimetrik birimdeki numaralandırılmış kısmı ile (ORTEP III görünümü) Şekil 6.3.2’de verildi. Yapıdaki hidrojen atomlarına ait konumlar geometrik olarak hesaplandı ve daha önceki iki analizde izlenen yol burada da izlendi. Yapının arıtımı sırasında bağ uzunlukları ve sıcaklık titreşim parametreleri üzerine bazı sınırlamalar getirildi. Sınırlama getirilen sıcaklık titreşim parametrelerinin bazıları çizelge 6.3.5’ te verilen standart sapması olmayan parametrelerdir. Sınırlama getirmenin gerekçesi olarak şunlar sıralanabilir.

- Metal atomunun dörtlü koordinasyon yaptığı ditiyofosfinato komplekslerinde kristal kalitesi çok düşük olmakta ve arıtıma katılan yansıma sayısı çok az olmaktadır.
- Ligand yapıda metil gruplarının fazla oluşu ısı titreşimlerin fazla olduğu durumları yaratmaktadır. Yani uç metil yapılarında yüksek olasılıkla disorder gözlenmektedir.
- Alışıla gelmiş disorder uygulamalarında, yansıma sayısı az olduğu durumlarda ısı elipsoidlerde tanımsızlık olmaktadır.

Bu tür yapılarda anizotropik arıtım adım adım ilerletilmiş ve her bir ısı parametre (metil gruplar için) dikkatle arıtılmıştır. Sınırlama getirilirken bağlı bulunduğu atoma ait ısı parametreler incelenmiş ve bu ısı parametrelerin fiziksel olarak izin verdiği değerlerde sınırlama yapılmıştır. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{\max}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{\min}$) “fark elektron yoğunlukları” 0.361 ve -0.427 eÅ⁻³ olarak bulunmuştur. Bu değerler gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyuştüğünü ve yapıda eksik bir atomun kalmadığını göstermektedir.

Yapıdaki C10, C11, C21 ve C22 karbon atomlarında beklendiği üzere düzensizlikler (disorder) gözlemlendi. Bu atomlar ile ilgili arıtım işlemi için The SHELX-97 Manual’de sayfa 5-7’deki bilgilerden yararlanıldı. Özetle, komplekse ait isim.INS dosyasının içeriğinde bulunan FVAR (free variations) satırına 1 eklendi. Aynı bulunabilirlik değerine sahip olan düzensiz atomlardan

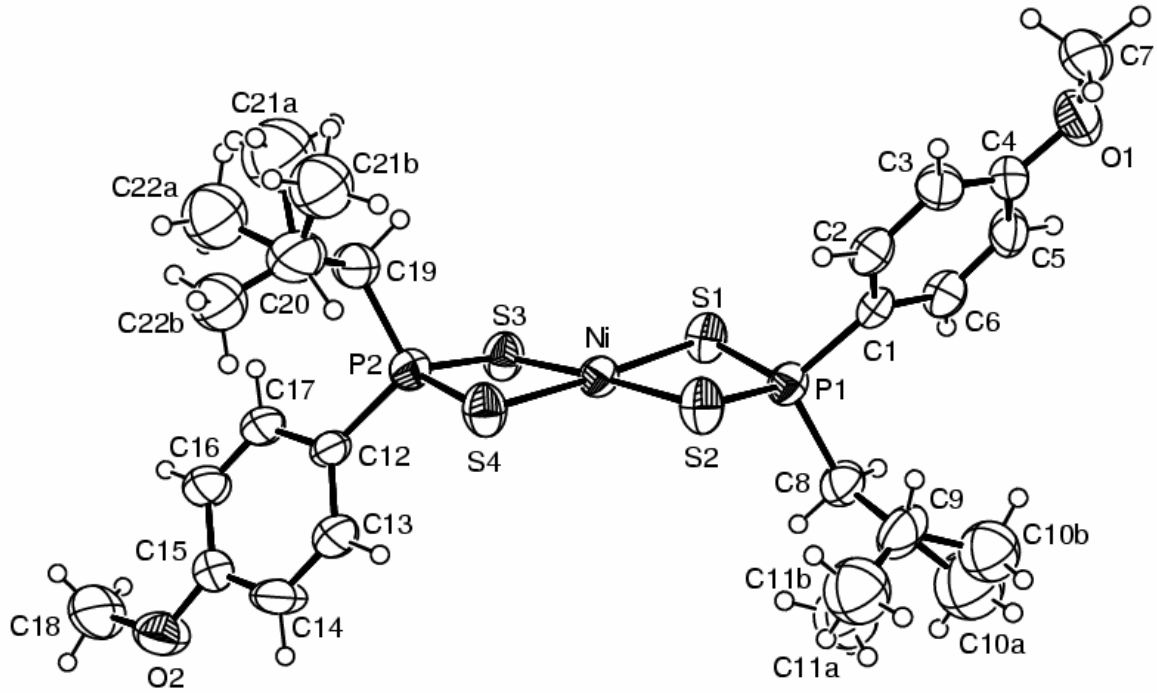
iki grup oluşturuldu. Birinci grup PART 2, ikinci grup da PART 1 başlığı altında yazıldı. Atomların koordinat değerlerinden sonra gelen değerlerin yerine birinci grup için 21.00000 ve ikinci grup için de -21.00000 rakamı yazıldı. Dosya kaydedildi ve arıtım işlemi gerçekleştirildi. Bu atomlara ait bulunabilirlik değerleri Çizelge 6.3.4' te verilmiştir. Atomların bulunabilirlik değerleri onlara bağlı hidrojen atomlarının toplam bulunabilirlik değerlerini de aynı şekilde vermektedir.

Çizelge 6.3.1: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₁ H ₁₆ OPS ₂) ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		423	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P2 ₁ /c	
	Birim hücre parametreleri	a=16.040(3)Å	b=8.6980(9)Å	c=20.0299(3)Å
			β=93.144(13)°	
	Birim hücre hacmi(Å ³) /molekül sayısı(Z)		2790.3(3) / 8	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		2.03	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		1.161	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Mor / Prizma / 0.40x0.30x0.20	
Birim hücre parametreleri 15 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.3-24.3	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 Å	
	Ölçülen yansıma sayısı		4438	
	Bağımsız yansıma sayısı		4299	
	h, k , l aralığı		-18≤h≤18, -10 ≤k≤0, 0≤l≤23	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.7062, 0.8436	
	R _{int}		0.056	
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.			

Çizelge 6.3.1: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar (devam).

Verilerin Artırımı	Kullanılan yansıma sayısı ($I \geq 2\sigma(I)$)	1840
	Parametre sayısı	309
	(000) yansıması için F yapı faktörü	1866
	R, wR, S	0.051, 0.127, 0.970
	$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.361, -0.427
	Ağırlık şeması	$w=1/[\sigma^2 F_o^2+(0.0735P)^2+0.3356P]$ ve $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$



Şekil 6.3.2: Ni(C₂₂H₃₀O₂P₂S₄)₂ kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III çizimi.

Moleküler yapının ORTEP III çiziminde görüldüğü gibi fosfor atomlarına bağlı ligandlar birbirine göre *trans* geometrisine sahiptirler. Nikel atomu dört kükürt atomu ile birlikte hafif çarpık bir kare düzlem geometri oluşturmaktadırlar. Bununla ilgili geometri Şekil 6.3.3' te verilmiştir. Bağ uzunluk ve açılarındaki idealden küçük sapmalar olsa da geometrik şekillenim, bir kare düzlem olarak yorumlanabilir.

Merkezi yapıdan biraz uzaklaştıkça fosfor atomlarının konumları dikkat çekmektedir. Moleküler yapıda, kükürt ve nikel atomları ile birlikte, fosfor atomlarının da düzlemde yerleştikleri sanısı oluşmaktadır. Oysa fosfor atomlarının biri aşağı diğeri yukarı konuma kayarak tanımlanan kare düzlemden sapma göstermektedir. Bu sapmanın bir göstergesi olarak S1, Ni ve S2 atomlarının tanımladığı düzlem ile S1, P1 ve S2 atomlarının tanımladığı düzlem arasındaki açı ($167.3(2)^\circ$), kompleksin diğer yarısına karşılık ise, S3NiS4 düzlemi ile S3P2S4 düzlemi arasındaki açı ($167.3(2)^\circ$) verilebilir. Bu durumda P1 atomu aşağı doğru, P2 atomu ise yukarı doğru, kare düzlemden sapmışlardır. Özetle, merkezi moleküler yapı (P1, S1, S2, Ni, S3, S4, P2 atomlarını içerecek şekilde) bükülü sandalye formuna uymaktadır (Cremer, et al., 1975).

Moleküle ait atomlar arası bağ uzunlukları çizelge 6.3.6'da verilmiştir. Ni ve S atomlarının oluşturduğu bağ uzunlukları ortalama olarak $2.225(3) \text{ Å}$ 'dur. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ [$2.2211(5) \text{ Å}$] (Arca et al., 1997) ve $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NiN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ [2.224 Å] (Aragoni, et al., 2000) ile ilgili yapı analizi çalışmaları ile uyum içindedir. P-S bağ uzunlukları $2.018(3)$, $2.008(3)$, $2.018(3)$ ve $2.019(3) \text{ Å}$ 'dur. Bu değerler P-S bağları üzerinde π elektron yük dağılımlarının eşit bir şekilde paylaşıldığını göstermektedir.

Fenil halkasının tüm karbon atomları sp^2 hibritleşmesine uğramışlardır. Fenil halkalarının atomları arasındaki bağ açıları $117.0(8) - 122.9(9)^\circ$ aralığında değerler almaktadır. Bu değerler sp^2 hibritleşmesi için gerekli olan 120° açı değeri yakınlarındadır.

Moleküler yapıda toplam beş adet düzlem geometrisi belirlenmiştir. Bunlar, S atomlarının (**D1**), metoksifenil halkalarının (**D2** ve **D3**), C10a, C10b, C11a ve C12 atomlarının oluşturdukları düzlem (**D4**) ile C21a, C21b, C22a ve C22b

(D5) atomlarının oluşturdıkları düzlemler olarak tanımlanmışlardır. Bunlar arasındaki dihedral açılar ise Çizelge 6.3.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.3.2 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksinde “tanımlanmış düzlemler” arası dihedral açılar(°).

Düzlemler	Dihedral Açısı	Düzlemler	Dihedral Açısı
D1 - D2	56.8(2)	D2 - D4	5.1(1.2)
D1 - D3	62.8(2)	D2 - D5	88.2(7)
D1 - D4	53.2(1.2)	D3 - D4	86.8(9)
D1 - D5	60.5(6)	D3 - D5	4.3(7)
D2 - D3	87.5(2)	D4 - D5	89.0(1)

Kristal yapıda iki adet molekül içi bir adet de moleküller arası hidrojen bağı oluşumu belirlenmiştir. Bu bağlara ait bilgiler Çizelge 6.3.3’ te verilmiştir. Molekül içi oluşan hidrojen bağlarının (C2-H2...S2 ve C13-H13...S4) etkisi moleküler geometride bükülme açıları üzerinde olmuştur. S2-P1-C1-C2 [14.3(8)^o] ve S4-P2-C12-C13 [18.1(9)^o] bükülme açıları birbirine yakın değerlerdedir. Moleküller arası oluşan C19-H19...O1ⁱⁱ hidrojen bağının molekülün diğer özdeş kısmında görülmemesi bu iki bükülme açısı arasındaki farkı açıklayabilmektedir.

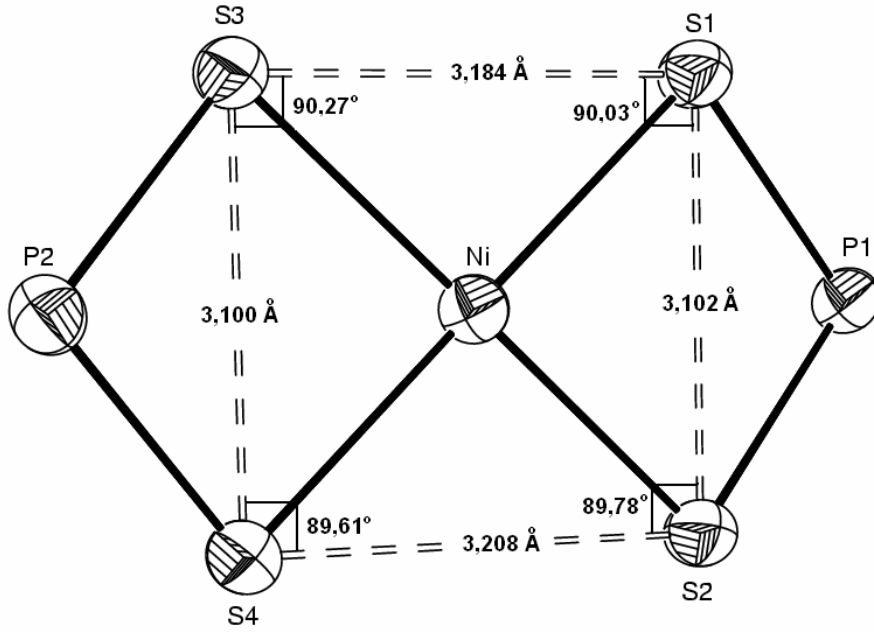
Çizelge 6.3.3: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.

D – H ... A	D.....A (Å)	HA (Å)	D – HA (°)
C2-H2...S2 ⁱ	3.366(9)	2.894	115.4
C13-H13...S4 ⁱ	3.398(1)	2.858	115.4
C19-H19...O1 ⁱⁱ	3.36(1)	2.662	145.1

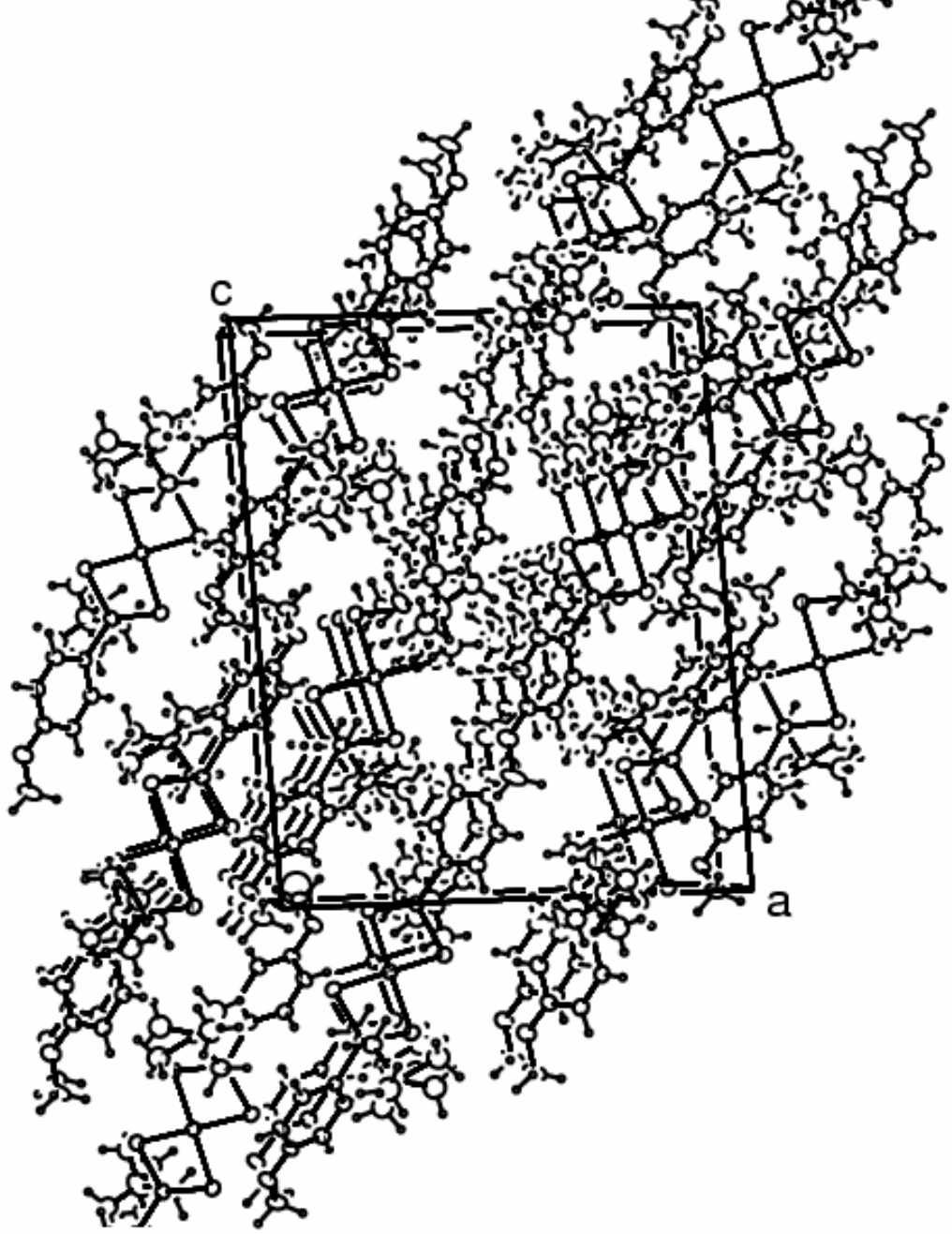
Simetri kodları: (i) x, y, z, (ii) x, -y+1/2+1, z-1/2

Disorderli metil gruplarına ait hidrojen atomları ile S2 ve S4 atomlarının konumları arasında da yaklaşmalar belirlenmiş ama atomların küçük “bulunabilirlik” değerleri düşünülerek dikkate alınmamıştır. Şekil 6.3.4’te verilen

birim hücre incelendiğinde nikel atomu etrafında oluşan kare düzlemlerin b eksenini boyunca birbirine paralel düzenlendiği açıkça görülmektedir.



Şekil 6.3.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin metal atomu etrafındaki koordinasyonu.



Şekil 6.3.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi.

Çizelge 6.3.5 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve

eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}	Bulunabilirlik
Ni	0.21835(7)	0.3927(1)	0.38369(5)	0.0497(4)	1
S1	0.0927(1)	0.4931(3)	0.3597(1)	0.0607(9)	1
S2	0.2511(2)	0.4483(3)	0.2797(1)	0.066(1)	1
S3	0.1878(1)	0.3499(3)	0.4887(1)	0.0629(9)	1
S4	0.3416(1)	0.2801(3)	0.4065(1)	0.066(1)	1
P1	0.1417(2)	0.5609(3)	0.2738(1)	0.0518(9)	1
P2	0.2942(2)	0.2256(3)	0.4948(1)	0.0567(1)	1
O1	-0.0794(4)	0.3878(8)	0.0392(3)	0.081(3)	1
O2	0.5116(4)	0.4349(9)	0.7261(4)	0.093(3)	1
C1	0.0781(5)	0.511(1)	0.2005(4)	0.045(3)	1
C2	0.0964(5)	0.382(1)	0.1630(4)	0.054(3)	1
C3	0.0453(6)	0.339(1)	0.1086(4)	0.063(4)	1
C4	-0.0263(6)	0.419(1)	0.0918(4)	0.057(4)	1
C5	-0.0454(6)	0.547(1)	0.1298(4)	0.062(4)	1
C6	0.0040(6)	0.5810(1)	0.1830(4)	0.057(3)	1
C7	-0.0616(6)	0.262(1)	-0.0035(4)	0.088(5)	1
C8	0.1549(6)	0.7610(1)	0.2705(4)	0.068(4)	1
C9	0.1977(7)	0.828(1)	0.2103(5)	0.084(9)	1
C10A	0.174(2)	0.003(3)	0.201(1)	0.1400	0.34
C10B	0.159(2)	0.943(3)	0.1710(1)	0.1101	0.66
C11A	0.286(2)	0.869(3)	0.247(1)	0.1229	0.34
C11B	0.276(2)	0.796(3)	0.195(1)	0.1265	0.66
C12	0.3613(5)	0.282(1)	0.5650(4)	0.050(3)	1
C13	0.4236(6)	0.389(1)	0.5595(5)	0.073(4)	1
C14	0.4721(6)	0.438(1)	0.6127(5)	0.080(4)	1
C15	0.4609(6)	0.378(1)	0.6751(5)	0.065(4)	1
C16	0.3998(6)	0.272(1)	0.6830(5)	0.071(4)	1
C17	0.3522(5)	0.220(1)	0.6277(5)	0.065(4)	1
C18	0.5038(8)	0.381(1)	0.7911(5)	0.127(7)	1
C19	0.2711(6)	0.024(1)	0.5023(5)	0.074(4)	1
C20	0.3418(9)	-0.084(1)	0.4922(8)	0.120(7)	1
C21A	0.309(1)	-0.235(2)	0.466(1)	0.112(8)	0.34
C21B	0.358(2)	-0.120(3)	0.4210(1)	0.1129	0.66
C22A	0.334(2)	-0.206(3)	0.543(1)	0.1237	0.34
C22B	0.413(1)	-0.101(2)	0.528(1)	0.0931	0.66
H2	0.14375	0.32408	0.17467	0.0652	1
H3	0.05949	0.25461	0.08300	0.0752	1
H5	-0.09320	0.60335	0.11830	0.0747	1
H6	-0.01127	0.67365	0.20849	0.0686	1
H7A	-0.10508	0.25340	-0.03818	0.1320	1
H7B	-0.00918	0.27935	-0.02309	0.1320	1
H7C	-0.05870	0.16872	0.02214	0.1320	1
H8A	0.18702	0.80230	0.31051	0.0820	1

Çizelge 6.3.6 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}	Bulunabilirlik
H11A	0.28599	0.83804	0.15184	0.1897	0.34
H11B	0.31434	0.84113	0.22798	0.1897	0.34
H11C	0.28383	0.68689	0.19432	0.1897	0.34
H11D	0.30470	0.78542	0.27485	0.1843	0.66
H11E	0.32633	0.88717	0.21357	0.1843	0.66
H11F	0.28097	0.96027	0.27325	0.1843	0.66
H13	0.43278	0.43004	0.51754	0.0877	1
H14	0.51312	0.51154	0.60702	0.0956	1
H16	0.39023	0.23359	0.72523	0.0854	1
H17	0.31322	0.14265	0.63284	0.0777	1
H18A	0.54370	0.43199	0.82093	0.1896	1
H18B	0.44841	0.40158	0.80471	0.1896	1
H18C	0.51385	0.27215	0.79243	0.1896	1
H19A	0.22589	-0.00065	0.46997	0.0891	1
H19B	0.25104	0.00649	0.54643	0.0891	1
H20	0.36835	0.00328	0.46258	0.30(1)	1
H21A	0.25779	-0.21729	0.43905	0.1679	0.34
H21B	0.34907	-0.28151	0.43840	0.1679	0.34
H21C	0.29768	-0.30159	0.50218	0.1679	0.34
H21D	0.35865	-0.02891	0.40320	0.1694	0.66
H21E	0.41215	-0.16912	0.42981	0.1694	0.66
H21F	0.31647	-0.18975	0.41176	0.1694	0.66
H22A	0.43373	-0.00228	0.54216	0.1397	0.34
H22B	0.40297	-0.16221	0.56719	0.1397	0.34
H22C	0.45280	-0.15201	0.50216	0.1397	0.34
H22D	0.32239	-0.15981	0.58537	0.1855	0.66
H22E	0.28831	-0.27333	0.52952	0.1855	0.66
H22F	0.38445	-0.26403	0.54788	0.1855	0.66

Çizelge 6.3.7 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni	0.0535(7)	0.0432(7)	0.0526(7)	0.008(6)	0.0042(5)	0.0026(6)
S1	0.060(2)	0.067(2)	0.0556(1)	0.006(1)	0.0010(1)	0.015(1)
S2	0.062(2)	0.080(2)	0.056(2)	0.006(1)	0.009(1)	0.019(1)
S3	0.057(2)	0.074(2)	0.0589(1)	0.014(1)	0.008(1)	0.007(1)
S4	0.057(2)	0.079(2)	0.061(2)	0.007(1)	0.005(1)	0.013(1)
P1	0.059(2)	0.047(2)	0.0502(1)	0.002(1)	0.007(1)	0.006(1)
P2	0.053(2)	0.054(2)	0.0629(1)	0.009(1)	0.006(1)	0.003(1)
O1	0.078(5)	0.101(6)	0.063(4)	-0.001(4)	-0.016(4)	-0.001(4)

Çizelge 6.3.7 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O2	0.095(6)	0.106(6)	0.076(5)	-0.001(5)	-0.010(4)	-0.036(5)
C1	0.047(5)	0.036(5)	0.051(5)	0.009(5)	0.005(4)	0.004(4)
C2	0.063(6)	0.042(6)	0.058(6)	0.002(5)	0.009(5)	0.012(5)
C3	0.070(7)	0.053(6)	0.065(6)	-0.003(5)	0.001(6)	0.003(6)
C4	0.060(7)	0.057(7)	0.053(6)	0.005(5)	-0.006(5)	-0.010(6)
C5	0.062(7)	0.063(7)	0.060(6)	0.010(6)	-0.011(5)	0.009(6)
C6	0.069(6)	0.046(6)	0.057(6)	-0.003(5)	0.007(5)	0.012(5)
C7	0.12(1)	0.091(9)	0.055(6)	-0.002(6)	-0.010(6)	-0.025(8)
C8	0.092(8)	0.045(6)	0.068(6)	-0.001(5)	0.003(5)	0.002(6)
C9	0.113(9)	0.0786	0.0632	0.023(6)	0.040(6)	0.005(7)
C10A	0.1330	0.1107	0.70(2)	0.16(6)	0.24(5)	0.05(3)
C10B	0.09(1)	0.21(2)	0.13(1)	0.12(1)	0.008(1)	0.001(1)
C11A	0.08(1)	0.19(2)	0.22(2)	0.08(1)	0.004(1)	-0.04(1)
C11B	0.132(5)	0.1199	0.109(1)	-0.01(5)	0.07(6)	0.00(3)
C12	0.051(6)	0.039(6)	0.061(6)	0.006(5)	0.001(5)	-0.004(5)
C13	0.080(8)	0.073(7)	0.065(7)	0.018(6)	-0.003(6)	-0.023(6)
C14	0.085(8)	0.077(8)	0.076(7)	-0.006(6)	-0.005(6)	-0.046(6)
C15	0.066(7)	0.061(7)	0.067(7)	0.012(6)	-0.006(6)	-0.009(6)
C16	0.067(7)	0.078(8)	0.069(7)	0.009(6)	0.006(6)	-0.022(6)
C17	0.061(6)	0.060(7)	0.073(7)	0.015(6)	0.004(5)	-0.021(5)
C18	0.15(1)	0.16(1)	0.068(8)	0.018(8)	-0.041(8)	-0.05(1)
C19	0.073(7)	0.051(7)	0.095(8)	0.006(6)	-0.026(6)	-0.001(6)
C20	0.14(1)	0.050(8)	0.17(1)	0.012(8)	-0.04(1)	-0.012(8)
C21A	0.1204	0.1194	0.15(3)	-0.02(3)	-0.03(3)	0.05(2)
C21B	0.12(1)	0.12(2)	0.30(3)	-0.13(2)	-0.08(2)	0.05(1)
C22A	0.1601	0.1208	0.33(3)	-0.12(2)	-0.09(2)	0.05(2)

Çizelge 6.3.8 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	S1	2.225(3)	C2	-	C3	1.38(1)
Ni	-	S2	2.229(2)	C3	-	C4	1.37(1)
Ni	-	S3	2.219(2)	C4	-	C5	1.39(1)
Ni	-	S4	2.230(3)	C5	-	C6	1.35(1)
Ni	-	P1	2.864(3)	C8	-	C9	1.51(1)
Ni	-	P2	2.872(3)	C9	-	C10A	1.58(3)
S1	-	P1	2.018(3)	C9	-	C11B	1.34(3)
S2	-	P1	2.008(3)	C9	-	C10B	1.40(3)
S3	-	P2	2.018(3)	C9	-	C11A	1.60(3)
S4	-	P2	2.019(3)	C12	-	C13	1.37(1)
P1	-	C1	1.795(8)	C12	-	C17	1.38(1)

Çizelge 6.3.8 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) (devam).

P1	-	C8	1.830(9)	C13	-	C14	1.35(1)
P2	-	C12	1.793(8)	C14	-	C15	1.37(1)
P2	-	C19	1.710(1)	C15	-	C16	1.37(1)
O1	-	C4	1.35(1)	C16	-	C17	1.38(1)
O1	-	C7	1.43(1)	C19	-	C20	1.410(2)
O2	-	C15	1.36(1)	C20	-	C21A	1.50(2)
O2	-	C18	1.310(1)	C20	-	C22B	1.32(3)
C1	-	C2	1.39(1)	C20	-	C21B	1.33(3)
C1	-	C6	1.40(1)	C20	-	C22A	1.48(3)

Çizelge 6.3.9 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

S1	-	Ni	-	S2	88.28(9)
S1	-	Ni	-	S3	91.50(9)
S1	-	Ni	-	S4	177.0(1)
S1	-	Ni	-	P1	44.57(8)
S1	-	Ni	-	P2	134.94(9)
S2	-	Ni	-	S3	176.10(1)
S2	-	Ni	-	S4	92.03(9)
S2	-	Ni	-	P1	44.29(8)
S2	-	Ni	-	P2	136.25(9)
S3	-	Ni	-	S4	88.35(9)
S3	-	Ni	-	P1	134.99(9)
S3	-	Ni	-	P2	44.45(8)
S4	-	Ni	-	P1	136.08(9)
S4	-	Ni	-	P2	44.43(8)
P1	-	Ni	-	P2	179.43(8)
Ni	-	S1	-	P1	84.7(1)
Ni	-	S2	-	P1	84.9(1)
Ni	-	S3	-	P2	85.2(1)
Ni	-	P1	-	S1	50.70(9)
Ni	-	P1	-	S2	50.82(9)
Ni	-	P1	-	C1	134.8(3)
Ni	-	P1	-	C8	119.3(3)
S1	-	P1	-	C1	113.3(3)
S1	-	P1	-	C8	111.8(3)
S2	-	P1	-	C1	112.6(3)

Çizelge 6.3.9 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)
(devam).

S2	-	P1	-	C8	112.6(3)
C1	-	P1	-	C8	105.9(4)
Ni	-	P2	-	S3	50.34(9)
Ni	-	P2	-	S4	50.67(9)
Ni	-	P2	-	C12	132.8(3)
Ni	-	P2	-	C19	118.5(3)
S3	-	P2	-	S4	100.3(1)
S3	-	P2	-	C12	111.6(3)
S3	-	P2	-	C19	110.4(3)
S4	-	P2	-	C12	112.6(3)
S4	-	P2	-	C19	113.0(3)
C12	-	P2	-	C19	108.7(4)
C4	-	O1	-	C71	19.1(7)
C15	-	O2	-	C18	119.8(8)
P1	-	C1	-	C2	120.8(6)
P1	-	C1	-	C6	121.3(6)
C2	-	C1	-	C6	117.6(7)
C1	-	C2	-	C3	120.8(8)
C2	-	C3	-	C4	120.6(8)
O1	-	C4	-	C3	125.0(8)
O1	-	C4	-	C5	116.3(8)
C3	-	C4	-	C5	118.7(8)
C4	-	C5	-	C6	121.3(9)
C1	-	C6	-	C5	121.0(8)
P1	-	C8	-	C9	115.0(7)
C8	-	C9	-	C11B	126.0(1)
C8	-	C9	-	C10B	119.0(1)
C8	-	C9	-	C11A	98.2(11)
C10A	-	C9	-	C11B	114.0(2)
C10B	-	C9	-	C11A	117.0(2)
P2	-	C12	-	C13	122.1(7)
P2	-	C12	-	C17	121.1(7)
C13	-	C12	-	C17	116.8(8)
C13	-	C14	-	C15	120.1(9)
O2	-	C15	-	C14	116.4(9)
O2	-	C15	-	C16	124.1(9)
C14	-	C15	-	C16	119.5(9)
C12	-	C17	-	C16	121.4(8)
P2	-	C19	-	C20	116.2(8)

Çizelge 6.3.9 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)
(devam).

C19	-	C20	-	C21A	110.0(1)
C19	-	C20	-	C22B	129.0(1)
C19	-	C20	-	C21B	118.0(2)
C19	-	C20	-	C22A	105.0(1)
C21A	-	C20	-	C22B	112.0(1)

Çizelge 6.3.10 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Ni	-	S1	-	P1	-	C8	-110.7(3)
Ni	-	S2	-	P1	-	S1	-9.2(1)
Ni	-	S2	-	P1	-	C1	-130.2(3)
Ni	-	S2	-	P1	-	C8	110.2(3)
Ni	-	S3	-	P2	-	C19	-110.6(4)
Ni	-	S3	-	P2	-	S4	8.84(13)
Ni	-	S3	-	P2	-	C12	128.3(3)
Ni	-	S4	-	P2	-	C12	-127.6(3)
Ni	-	S4	-	P2	-	S3	-8.8(1)
Ni	-	S4	-	P2	-	C19	108.8(4)
Ni	-	P1	-	C1	-	C2	-42.3(9)
Ni	-	P1	-	C1	-	C6	131.3(6)
Ni	-	P2	-	C12	-	C13	-38.5(9)
Ni	-	S1	-	P1	-	S2	9.16(13)
Ni	-	S1	-	P1	-	C1	129.7(3)
Ni	-	P2	-	C12	-	C17	141.2(6)
Ni	-	P2	-	C19	-	C20	112.0(9)
Ni	-	P1	-	C8	-	C9	119.2(6)
S2	-	Ni	-	S1	-	P1	-8.1(1)
S3	-	Ni	-	S1	-	P1	168.9(1)
P2	-	Ni	-	S1	-	P1	179.6(1)
S1	-	Ni	-	S2	-	P1	8.2(1)
S4	-	Ni	-	S2	-	P1	-174.8(1)
P2	-	Ni	-	S2	-	P1	-179.7(1)
S1	-	Ni	-	S3	-	P2	169.2(1)
S4	-	Ni	-	S3	-	P2	-7.9(1)
S2	-	Ni	-	S4	-	P2	-175.1(1)
S3	-	Ni	-	S4	-	P2	7.9(1)
P1	-	Ni	-	S4	-	P2	179.6(1)
S1	-	Ni	-	P1	-	S2	-168.4(1)
S1	-	Ni	-	P1	-	C1	-84.7(4)
S1	-	Ni	-	P1	-	C8	95.3(4)
S2	-	Ni	-	P1	-	S1	168.4(1)
S2	-	Ni	-	P1	-	C1	83.7(4)

Çizelge 6.3.10: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)
(devam)

S2	-	Ni	-	P1	-	C8	-96.3(4)
S3	-	Ni	-	P1	-	S1	-15.8(2)
S3	-	Ni	-	P1	-	S2	175.8(2)
S3	-	Ni	-	P1	-	C1	-100.5(4)
S3	-	Ni	-	P1	-	C8	79.5(4)
S2	-	Ni	-	P2	-	S4	7.0(2)
S2	-	Ni	-	P2	-	C12	92.3(4)
S2	-	Ni	-	P2	-	C19	-90.5(4)
S3	-	Ni	-	P2	-	S4	-168.7(2)
S3	-	Ni	-	P2	-	C12	-83.4(4)
S3	-	Ni	-	P2	-	C19	93.8(4)
S4	-	Ni	-	P2	-	S3	168.7(2)
S4	-	Ni	-	P2	-	C12	85.3(4)
S4	-	Ni	-	P2	-	C19	-97.5(4)
S1	-	P1	-	C1	-	C6	74.3(8)
S2	-	P1	-	C1	-	C2	14.3(8)
S1	-	P1	-	C1	-	C2	-99.3(7)
S1	-	P1	-	C8	-	C9	175.3(6)
S2	-	P1	-	C8	-	C9	62.6(7)
S2	-	P1	-	C1	-	C6	-172.2(6)
S3	-	P2	-	C12	-	C13	-93.8(8)
S3	-	P2	-	C12	-	C17	85.8(7)
S3	-	P2	-	C19	-	C20	167.0(8)
S4	-	P2	-	C19	-	C20	56.0(1)
S4	-	P2	-	C12	-	C13	18.1(9)
S4	-	P2	-	C12	-	C17	-162.2(6)
P1	-	C8	-	C9	-	C11B	-63.0(2)
P1	-	C8	-	C9	-	C10A	159.0(1)
P1	-	C1	-	C6	-	C5	-176.8(7)
P1	-	C1	-	C2	-	C3	176.8(7)
P2	-	C12	-	C17	-	C16	-175.3(7)
P2	-	C12	-	C13	-	C14	177.0(8)
P2	-	C19	-	C20	-	C21A	-151.0(1)
P2	-	C19	-	C20	-	C22B	65.0(2)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	-2.3(13)
C2	-	C3	-	C4	-	O1	179.0(8)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	-1.3(14)
O1	-	C4	-	C5	-	C6	-179.1(8)
C4	-	C5	-	C6	-	C1	2.0(1)
C17	-	C12	-	C13	-	C14	-3.0(1)
C1	-	P1	-	C8	-	C9	-60.9(8)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	-3.0(1)
C18	-	O2	-	C15	-	C16	1.4(15)

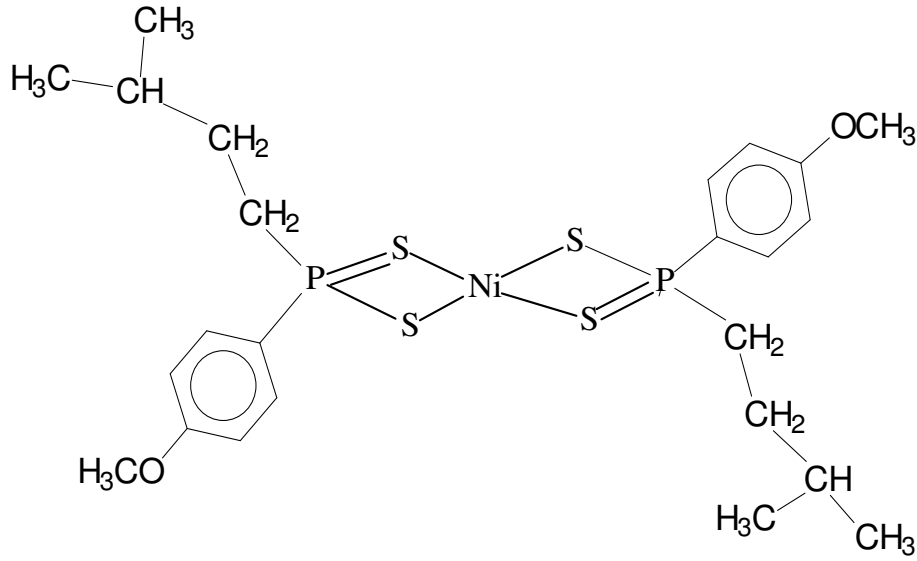
Çizelge 6.3.10 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)
(devam)

C6	-	C1	-	C2	-	C3	3.0(1)
C12	-	C13	-	C14	-	C15	0.9(1)
C13	-	C14	-	C15	-	C16	-0.9(1)
C13	-	C14	-	C15	-	O2	-179.2(9)
O2	-	C15	-	C16	-	C17	-179.3(9)
C14	-	C15	-	C16	-	C17	3.0(1)
C15	-	C16	-	C17	-	C12	-4.0(1)

6.4 Kompleks IV: Bis[izo-pentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$

Bu bölümde yapısı incelenen kristal, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Hamza Yılmaz'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi için izlenen yol şu şekilde özetlenmektedir.

Bileşiğin sentezi: Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 1 g (3.43 mmol) amonyum izo-metilbütil(p-metoksifenil) ditiyofosfonatonun 25 mL alkoldeki çözeltisi konur. Karıştırılan çözeltinin üzerine damla damla 20 mL alkolde çözünmüş 0.407 g (1.72 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir. Kompleks ürün hemen oluşmaya başlar. Karışım 5 dakika karıştırılır. Mor renkli ürün süzülür. Etanolde kristallendirilir. Verim 0.89 g (%85) olup erime noktası 133-134 °C aralığındadır. Beklenen kimyasal diyagram Şekil 6.4.1' de verilmiştir.



Şekil 6.4.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.

X-ışınları kırınımı tek kristal yapı analizi sonucunda, beklenen yapının varlığı doğrulanmıştır. Bu çalışmalar için, 0.25x0.20x0.15 (mm) boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek, Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α X-ışını

kaynağı ($\lambda=0.71073$ Å) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplanmıştır. Kristalografik birim hücre parametreleri 18 yansımadan elde edilmiştir. Toplam 4003 veri toplanmış ve 3838 bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1767 yansıma arıtmada kullanılmıştır. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla WinGX paket programı içeriğindeki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapılmıştır. Yapı Direkt yöntem kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen bilgiler ve sonuçlar Çizelge 6.4.1' de verilmiştir.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.1092 ve 0.0508 olarak bulundu.

Bis[izo-pentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin moleküler yapısı asimetrik birimde çıkan numaralandırılmış hali ile (ORTEP III) Şekil 6.4.2' de verilmiştir. Yapıdaki hidrojen atomlarına ait konumlar geometrik olarak hesaplanmıştır. $C-H=0.95$ Å ve $U_{izo}=1.2U_{izo}(C)$ parametreleri kullanılarak hidrojenlerin bağlı oldukları C atomu ile birlikte hareket etmeleri sağlanmıştır. Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldılar. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{max}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{min}$) fark elektron yoğunlukları 0.392 ve -0.320 eÅ⁻³ olarak bulunmuştur. Yapı ile ilgili ayrıntılı geometrik bilgiler Çizelge 6.4.2-6.4.6' da verilmiştir.

Bis[izo-pentil (p-metoksifenil) ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksin moleküler yapısında nikel atomu dört kükürt atomu ile hafif çarpık kare düzlemsel geometri oluşturmuştur. Bu düzlemle ilgili bilgiler Şekil 6.4.3'te verilmiştir. Fosfor atomuna bağlı ligandlar *trans*-izomerisine sahiptirler. Fosfor atomları da bu kare düzlem ile aynı düzlemde bulunmaktadır. $P2-S4-Ni-S1$ ve $P1-S2-Ni-S3$ bükülme açıları (sırasıyla $179.9(1)$ ve $179.4(1)^\circ$) bu düzlemselliği ifade eden açılardır. İzopentil ve p-metoksifenil ligandlarının ditiyofosfonato düzlemine bağlandığı konumlardaki bükülme açıları ise $[S1-P1-C1-C2=50.8(8)^\circ$, $S2-P1-C8-C9=-57.3(8)^\circ$, $C2-C1-P1-C8=-71.3(8)^\circ$, $S3-P2-C18-C19=-108.8(8)^\circ$, $S4-P2-C13-C14=52.1(7)^\circ$, $C19-C18-P2-C13=14.4(9)^\circ]$ özdeş ligandlı sağ ve sol moleküler gruplar için farklıdır. Bu açıdan özdeş ligandlar için birbirine yakın değerlerde olmaması moleküller arası etkileşimin, molekül yapı üzerinde fazla etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 6.4.2 incelendiğinde izopentil ligandlarının uçlarında bulunan metil gruplarının ısı titreşimleri dikkat çekmektedir. Özellikle C11 atomunun ısı titreşimini gösteren elipsoid diğer izo-pentil grubundaki metil yapılarındakilere göre daha büyüktür. Bu

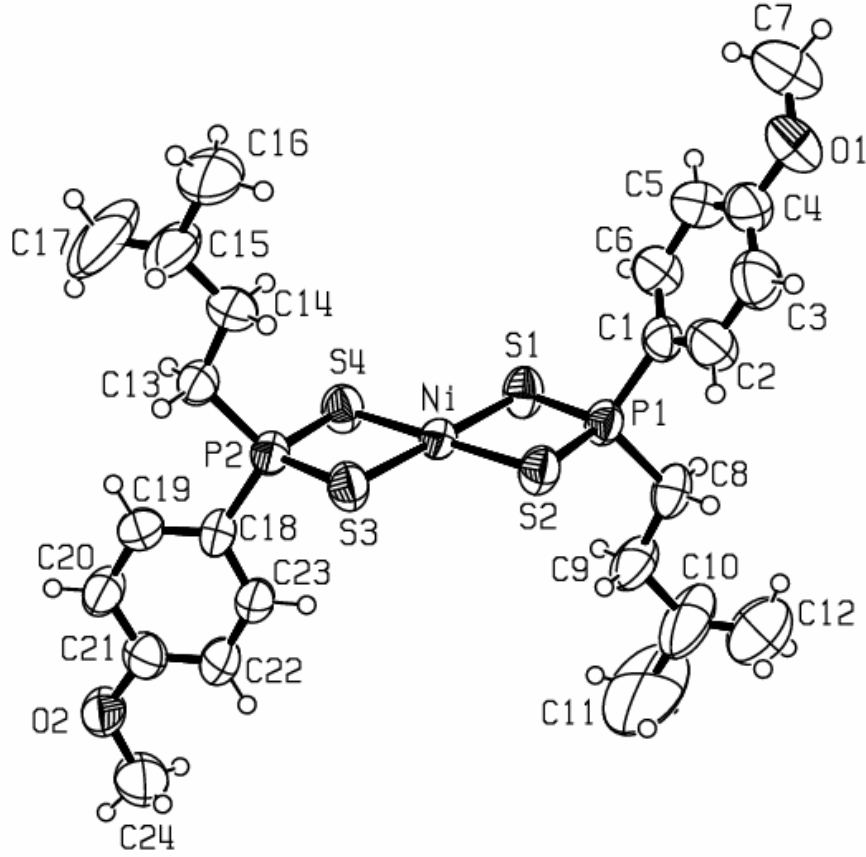
atomla ilgili disorder araştırmaları yapılmasına rağmen **bulunabilirliği** birbirini tamamlayan ayırt edilebilir konumlar belirlenememiştir. Metil gruplar için moleküler yapının sağında ve solunda gözlenen farklılıklar da yine moleküller arası etkileşimlere dikkat çekmektedir. Oysa molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ve yakın etkileşimler incelendiğinde sadece tek yönlü bir molekül içi hidrojen bağı [C23-H23...S4; D-A=3.36(1), H-A= 2.859 Å ve D-H...A=115.3°] belirlenmiş, ama hiç (D-A≤3.6 Å olan) moleküller arası hidrojen bağına rastlanmamıştır.

Çizelge 6.4.1: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar.

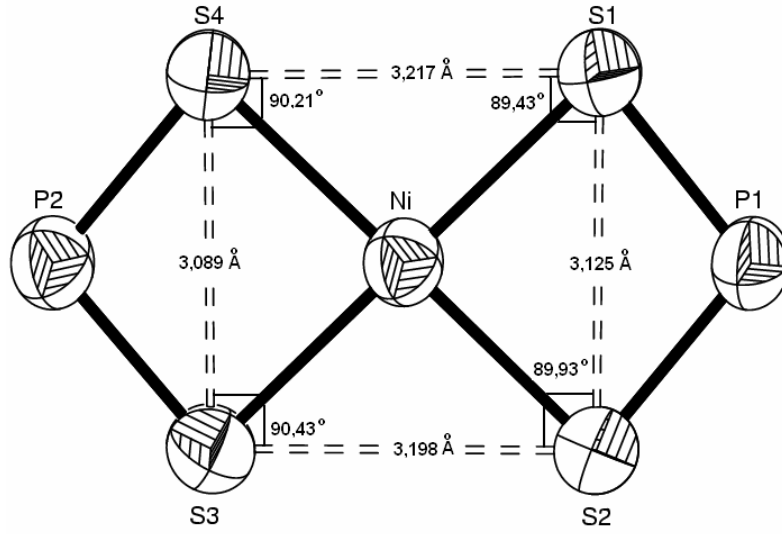
Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₂ H ₁₈ OPS ₂) ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		605.42	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P2 ₁ /a	
	Birim hücre parametreleri	a=15.862(1) Å	b=11.570(2) Å	c=17.110(2) Å
			β=107.70(1)°	
	Birim hücre hacmi (Å ³)/molekül sayısı(Z)		2991.5(7) / 4	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.344	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		1.054	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Mor, Prizma, 0.25x0.20x0.15	
Birim hücre parametreleri 18 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.16– 22.76	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 Å	
	Ölçülen yansıma sayısı		4003	
	Bağımsız yansıma sayısı		3838	
	h, k , l aralığı		-17≤h≤0, 0≤k≤12, -17≤l ≤18	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.7745, 0.8510	
	R _{int}		0.0505	
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.			

Çizelge 6.4.1: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar (devam).

Veri Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı ($I \geq 2\sigma(I)$)	1767
	Parametre sayısı	298
	(000) yansıması için F yapı faktörü	1272
	R, wR, S	0.0508, 0.1092, 0.966
	$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.392, -0.320
	Ağırlık şeması	$w=1/[\sigma^2 F_o^2 + (0.0612P)^2 + 0.0000P]$ ve $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$



Şekil 6.4.2: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksinin ORTEP III çizimi



Şekil 6.4.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin metal atomu etrafındaki koordinasyonu.

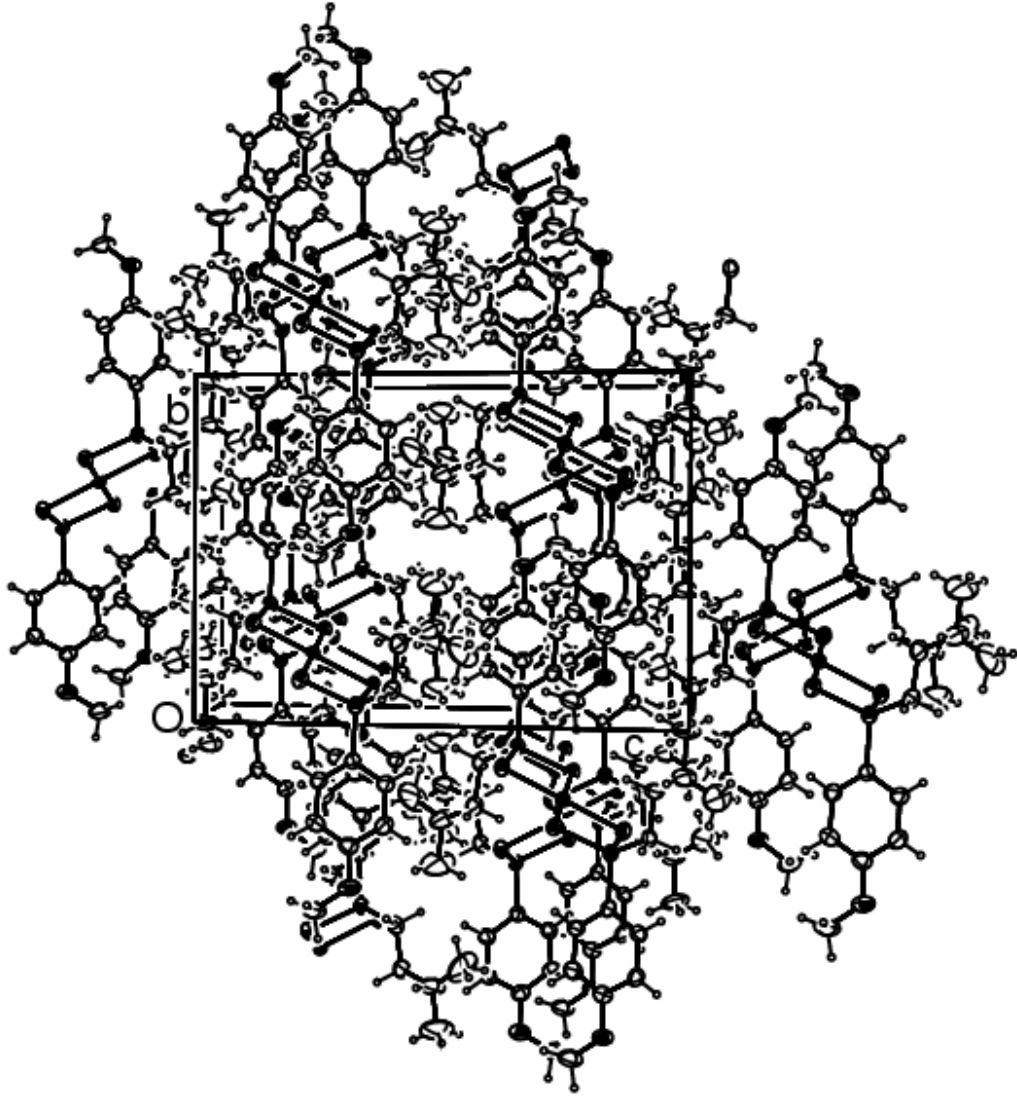
İki baklava dilimi şeklinde oluşan merkezi düzlemsel yapılar Şekil 6.4.4'de verilen birim hücre içeriğinde görüldüğü üzere a ekseni boyunca çapraz düzenlenimde yerleşmişlerdir. Özellikle birim hücrenin merkezine ve c ekseninin geometrik merkezine dikkat edildiğinde paketlemedeki boşluklar kolaylıkla görülebilir. Konumlar bu boşluklara yakın olan metil grupları burada daha serbest ısıt titreşim hareketi yapmaktadırlar. Diğer metil grupları, moleküller arası hidrojen bağı gözlenmesi bile daha sıkı bir paketlenme içinde olduklarından ısıt elipsoidleri daha küçük hacimleri işaret etmektedir.

Moleküler yapıya tekrar geri dönecek olursak, Ni-S bağı uzunluklarının ortalama değeri 2.234(3) Å ve P-S bağı uzunluklarının ortalama değerinin de 2.013(3) Å olduğunu görürüz. Bu değerler $\text{Ni}(\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{PS}_2)_2$ [2.234(1) ve 1.996(2) Å; (a) Özcan, et al.,2002], $\text{Ni}(\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{PS}_2)_2$ [2.2267(9) ve 2.006(1)Å; (b)Özcan, et al., 2002], $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6\text{PS}_3)_2$ [2.236 ve 2.014 Å; Wunderlich, 1979], ve $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [[2.23(1) ve 2.01(1) Å; Shetty, 1969], kompleksleri gibi benzer kompleksler için

belirlenen değerlerle uyum içindedir. Genellikle P-S bağı tek bağ olduğunda bağ uzunluğu 2.04 Å'dan büyük, çift bağ olduğunda ise 1.95 Å'dan küçük değerlerde olur. Bu çalışmada çift bağ olarak beklenen değerler tek bağ değerine kaymıştır. Bunun nedeni M. Arca'nın benzer bir çalışmasında olduğu gibi "PS₂ ve PS₄ grubunun p- π bağlarındaki elektron hareketliliği (delokalizasyon)" ile açıklanabilir (Arca, et al., 1997).

S-P-S atomları arasındaki bağ açıları 100.1(1) ve 102.0(1)^o olarak, kare düzlemdeki S-Ni-S açıları ise 87.95(9)-92.09(9) Å aralığında değerler almaktadır. Bu değerler ilgili S-Ni-S ve S-P-S açıları için Ni(C₂₁H₂₈O₂PS₂)₂ [88.70(5), 102.98(7)^o; (a) Özcan, et al., 2002], Ni(C₅H₆PS₃)₂ [88.29 ve 101.14^o ; Wunderlich, et al., 1979] ve Ni[S₂P(C₂H₅)₂]₂ [87.6(2) ve 100.2(3)^o ; Shetty, et al., 1969] kompleksleri için yapılan benzer çalışmalarda da benzer sonuçlar kaydedilmiştir.

O1 atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki bütün karbon atomları sp² hibritleşmesine uğramışlardır. Burada ölçülen en küçük ve en büyük bağ açıları sırasıyla 119.0(9) ile 121.6(10)^o'dir. O2 atomunun bağlı olduğu fenil halkasındaki atomlar da sp² hibritleşmesine uğramışlardır. Burada da ölçülen en küçük ve en büyük bağ açıları sırasıyla 117.3(9) ile 122.8(9)^o'dir. İkinci halkadaki değerler bir miktar farklılık gösterse de genel olarak iki halka içindeki değerler sp² hibritleşmesini işaret eden 120^o'lik değerle uyum içindedir.



Şekil 6.4.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2$ kompleksinin moleküler paketlenmesini gösteren birim hücre içeriği.

Çizelge 6.4.2 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Ni	0.97536(7)	0.2009(1)	0.24684(6)	0.0510(4)
O1	0.8710(5)	-0.4522(7)	0.3269(5)	0.105(3)
O2	0.0902(4)	0.8503(6)	0.1677(4)	0.084(2)
P1	0.8882(2)	0.0607(2)	0.3375(1)	0.0571(7)
P2	0.0628(2)	0.3399(2)	0.15310(1)	0.0577(7)
S1	0.0156(1)	0.1114(2)	0.36810(1)	0.0607(7)
S2	0.8378(2)	0.1349(2)	0.2270(1)	0.0654(8)
S3	0.9354(2)	0.2892(2)	0.1257(1)	0.0668(7)
S4	0.1119(2)	0.2663(2)	0.2652(1)	0.0636(7)
C1	0.8764(6)	-0.0952(8)	0.3324(6)	0.057(3)
C2	0.9250(7)	-0.162(1)	0.3980(6)	0.084(3)
C3	0.9198(7)	-0.279(1)	0.3950(7)	0.093(4)
C4	0.8683(7)	-0.334(1)	0.3246(8)	0.077(3)
C5	0.8200(7)	-0.268(1)	0.2595(7)	0.085(3)
C6	0.8246(6)	-0.148(1)	0.2653(6)	0.072(3)
C7	0.8198(8)	-0.513(1)	0.2559(7)	0.132(5)
C8	0.8352(6)	0.1079(8)	0.4112(5)	0.071(3)
C9	0.8385(7)	0.2380(9)	0.4247(6)	0.090(3)
C10	0.800(14)	0.280(1)	0.4892(9)	0.208(9)
C11	0.809(2)	0.408(1)	0.499(1)	0.34(2)
C12	0.794(1)	0.2110(2)	0.552(1)	0.26(1)
C13	0.1154(5)	0.2913(8)	0.0802(5)	0.063(3)
C14	0.1188(7)	0.1607(8)	0.0718(6)	0.086(3)
C15	0.166(1)	0.1178(11)	0.0156(9)	0.158(7)
C16	0.171(1)	-0.012(1)	0.0126(8)	0.191(7)
C17	0.174(1)	0.171(1)	-0.0471(9)	0.24(1)
C18	0.0722(6)	0.4938(8)	0.1577(5)	0.062(3)
C19	0.0955(5)	0.5578(9)	0.0994(5)	0.065(3)
C20	0.1004(6)	0.6788(9)	0.1039(5)	0.074(3)
C21	0.0815(6)	0.733(1)	0.1679(6)	0.069(3)
C22	0.0583(7)	0.672(1)	0.2261(6)	0.085(3)
C23	0.0560(7)	0.5529(9)	0.2209(6)	0.083(3)
C24	0.0693(7)	0.9160(9)	0.2306(7)	0.116(4)
H1	0.7910	-0.1041	0.2215	0.087
H2	0.7844	-0.3036	0.2121	0.102
H5	0.9615	-0.1254	0.4446	0.101
H4	0.9509	-0.3230	0.4402	0.111
H7A	0.8274	-0.5944	0.2651	0.198
H7B	0.8390	-0.4914	0.2098	0.198
H7C	0.7584	-0.4932	0.2448	0.198
H8A	0.7738	0.0835	0.3928	0.086

Çizelge 6.4.2 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
H8B	0.8635	0.0701	0.4631	0.086
H9A	0.8998	0.2626	0.4393	0.108
H9B	0.8073	0.2750	0.3732	0.108
H10	0.7375	0.2780	0.4565	0.250
H11A	0.8156	0.4419	0.4502	0.513
H11B	0.8605	0.4258	0.5448	0.513
H11C	0.7574	0.4391	0.5097	0.513
H12A	0.7903	0.1390	0.5380	0.390
H12B	0.7421	0.2423	0.5655	0.390
H12C	0.8455	0.2329	0.5981	0.390
H13A	0.0840	0.3238	0.0271	0.075
H13B	0.1754	0.3211	0.0959	0.075
H14A	0.1466	0.1282	0.1257	0.103
H14B	0.0586	0.1318	0.0529	0.103
H15	0.2268	0.1313	0.0516	0.190
H16A	0.1672	-0.0439	0.0633	0.287
H16B	0.2259	-0.0351	0.0046	0.287
H16C	0.1226	-0.0406	-0.0319	0.287
H17A	0.2115	0.1275	-0.0707	0.354
H17B	0.1987	0.2459	-0.0312	0.354
H17C	0.1162	0.1788	-0.0867	0.354
H19	0.1082	0.5200	0.0563	0.079
H20	0.1160	0.7215	0.0644	0.089
H22	0.0443	0.7096	0.2685	0.102
H23	0.0429	0.5110	0.2621	0.099
H24A	0.0785	0.9967	0.2230	0.174
H24B	0.1069	0.8920	0.2834	0.174
H24C	0.0086	0.9033	0.2275	0.174

Çizelge 6.4.3 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₂₃	U ₁₃
Ni	0.0537(7)	0.0548(8)	0.0474(6)	-0.0020(6)	0.0198(5)	-0.0045(6)
O1	0.131(7)	0.062(6)	0.126(7)	0.004(5)	0.043(6)	-0.018(5)
O2	0.117(6)	0.056(5)	0.104(5)	-0.004(4)	0.069(4)	0.002(4)
P1	0.056(2)	0.067(2)	0.054(2)	0.002(1)	0.026(1)	-0.004(2)
P2	0.062(2)	0.064(2)	0.050(2)	-0.0001(1)	0.022(1)	-0.008(2)
S1	0.054(2)	0.079(2)	0.051(2)	0.004(1)	0.017(1)	-0.007(1)
S2	0.053(2)	0.081(2)	0.062(2)	0.014(1)	0.018(1)	-0.002(2)
S3	0.063(2)	0.080(2)	0.053(1)	0.008(1)	0.010(1)	-0.011(2)

Çizelge 6.4.3 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₂₃	U ₁₃
S4	0.061(2)	0.073(2)	0.055(2)	0.007(1)	0.015(1)	-0.014(2)
C1	0.055(6)	0.063(7)	0.057(6)	0.000(6)	0.022(5)	-0.009(5)
C2	0.097(9)	0.069(9)	0.075(8)	0.005(7)	0.008(6)	-0.017(7)
C3	0.11(1)	0.08(1)	0.081(9)	0.018(8)	0.022(7)	-0.007(8)
C4	0.080(8)	0.07(1)	0.089(9)	-0.008(8)	0.038(7)	-0.013(7)
C5	0.097(9)	0.07(1)	0.085(9)	-0.016(7)	0.024(7)	-0.011(7)
C6	0.072(7)	0.068(8)	0.069(7)	0.005(6)	0.007(6)	0.001(6)
C7	0.16(1)	0.07(1)	0.16(1)	-0.014(9)	0.04(1)	-0.018(9)
C8	0.067(6)	0.089(9)	0.071(6)	0.012(6)	0.040(5)	0.007(6)
C9	0.118(9)	0.093(9)	0.077(7)	0.007(7)	0.056(7)	0.027(7)
C10	0.45(3)	0.09(1)	0.18(2)	0.03(1)	0.23(2)	0.09 (2)
C11	0.71(5)	0.13(2)	0.31(2)	0.013(2)	0.35(3)	0.16(2)
C12	0.43(3)	0.23(2)	0.23(2)	-0.09(2)	0.26(2)	-0.10(2)
C13	0.066(6)	0.073(7)	0.050(5)	-0.002(5)	0.020(5)	-0.010(6)
C14	0.125(9)	0.055(8)	0.088(8)	-0.010(6)	0.048(7)	-0.011(6)
C15	0.31(2)	0.07(1)	0.16(1)	-0.01(1)	0.17(1)	0.01(1)
C16	0.38(2)	0.063(1)	0.21(1)	-0.02(1)	0.20(2)	0.002(1)
C17	0.44(3)	0.16(2)	0.21(2)	0.01(1)	0.26(2)	0.07(2)
C18	0.075(7)	0.069(7)	0.052(6)	0.007(6)	0.032(5)	-0.005(6)
C19	0.074(7)	0.062(8)	0.064(6)	-0.008(6)	0.027(5)	0.002(6)
C20	0.095(8)	0.074(9)	0.064(7)	0.009(6)	0.042(6)	0.011(7)
C21	0.057(6)	0.070(9)	0.088(8)	-0.009(7)	0.034(6)	-0.003(6)
C22	0.114(9)	0.08 (1)	0.087(8)	-0.014(7)	0.067(7)	-0.016(7)
C23	0.138(1)	0.059(8)	0.072(7)	-0.005(6)	0.062(7)	-0.017(7)
C24	0.16(1)	0.070(8)	0.15(1)	-0.023(8)	0.092(9)	-0.009(8)

Çizelge 6.4.4: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	S3	2.224(2)	P2	-	S4	2.013(3)
Ni	-	S4	2.225(3)	P2	-	S3	2.016(3)
Ni	-	S2	2.238(3)	C1	-	C6	1.34(1)
Ni	-	S1	2.244(2)	C1	-	C2	1.39(1)
O1	-	C4	1.37(1)	C2	-	C3	1.37(1)
O1	-	C7	1.42(1)	C4	-	C5	1.37(1)
O2	-	C21	1.37(1)	C4	-	C3	1.39(1)
O2	-	C24	1.44(1)	C5	-	C6	1.39(1)
P1	-	S1	2.014(3)	C8	-	C9	1.52(1)
P1	-	S2	2.007(3)	C9	-	C10	1.410(1)
P1	-	C8	1.800(8)	C10	-	C12	1.31(1)
P1	-	C1	1.812(9)	C10	-	C11	1.49(2)
P2	-	C18	1.787(9)	C14	-	C15	1.48(1)
P2	-	C13	1.802(8)	C14	-	C13	1.52(1)

Çizelge 6.4.4: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)
(devam)

C15	-	C17	1.27(2)	C20	-	C21	1.37(1)
C15	-	C16	1.51(2)	C20	-	C19	1.40(1)
C18	-	C23	1.37(1)	C21	-	C22	1.36(1)
C19	-	C18	1.38(1)	C23	-	C22	1.38(1)

Çizelge 6.4.5 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

S3	-	Ni	-	S4	87.95(9)
S3	-	Ni	-	S2	91.56(9)
S4	-	Ni	-	S2	179.4(1)
S3	-	Ni	-	S1	179.9(1)
S4	-	Ni	-	S1	92.09(9)
S2	-	Ni	-	S1	88.40(9)
P1	-	S1	-	Ni	84.6(1)
P1	-	S2	-	Ni	85.0(1)
C8	-	P1	-	C1	105.8(4)
C8	-	P1	-	S2	113.1(3)
C1	-	P1	-	S2	112.0(3)
C8	-	P1	-	S1	111.6(3)
C1	-	P1	-	S1	112.6(3)
S2	-	P1	-	S1	102.0(1)
C18	-	P2	-	C13	106.5(4)
C18	-	P2	-	S4	112.6(3)
C13	-	P2	-	S4	113.7(3)
C18	-	P2	-	S3	111.5(3)
C13	-	P2	-	S3	112.6(3)
S4	-	P2	-	S3	100.1(1)
P2	-	S4	-	Ni	86.0(1)
P2	-	S3	-	Ni	85.9(1)
C21	-	O2	-	C24	118.6(8)
C4	-	O1	-	C7	117.5(9)
C9	-	C8	-	P1	113.9(6)
C6	-	C1	-	C2	119.0(10)
C6	-	C1	-	P1	121.7(8)
C2	-	C1	-	P1	119.2(8)
C21	-	C20	-	C19	118.3(9)
C22	-	C21	-	C20	122.0(1)
C22	-	C21	-	O2	125.0(1)
C20	-	C21	-	O2	114.0(1)

Çizelge 6.4.5 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)
(devam)

C15	-	C14	-	C13	115.8(9)
C18	-	C19	-	C20	121.2(8)
C23	-	C18	-	C19	117.3(9)
C23	-	C18	-	P2	119.5(7)
C19	-	C18	-	P2	123.2(7)
C18	-	C23	-	C22	122.9(9)
O1	-	C4	-	C5	126.0(1)
O1	-	C4	-	C3	115.0(1)
C5	-	C4	-	C3	119.0(1)
C14	-	C13	-	P2	114.5(6)
C10	-	C9	-	C8	115.7(9)
C3	-	C2	-	C1	121.0(1)
C21	-	C22	-	C23	118.0(1)
C4	-	C5	-	C6	119.0(1)
C1	-	C6	-	C5	122.0(1)
C2	-	C3	-	C4	120.0(1)
C17	-	C15	-	C14	126.0(1)
C17	-	C15	-	C16	116.0(1)
C14	-	C15	-	C16	113.0(1)
C12	-	C10	-	C11	118.0(1)
C12	-	C10	-	C9	125.0(1)
C11	-	C10	-	C9	111.0(1)

Çizelge 6.4.6 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Ni	-	S1	-	P1	-	S2	-0.6(1)
Ni	-	S2	-	P1	-	S1	0.6(1)
Ni	-	S1	-	P1	-	C1	119.6(3)
Ni	-	S1	-	P1	-	C8	-121.6(3)
Ni	-	S2	-	P1	-	C1	-120.0(3)
Ni	-	S2	-	P1	-	C8	120.6(4)
O1	-	C4	-	C3	-	C2	177.3(9)
O1	-	C4	-	C5	-	C6	-179.1(9)
O2	-	C21	-	C22	-	C23	-177.0(9)
P1	-	C1	-	C2	-	C3	-177.8(8)
P1	-	C1	-	C6	-	C5	175.9(7)
P1	-	C8	-	C9	-	C10	-177.0(1)
P2	-	C18	-	C23	-	C22	-177.2(8)
S1	-	Ni	-	S2	-	P1	-0.5(1)

Çizelge 6.4.6 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam)

S1	-	Ni	-	S4	-	P2	179.9(1)
S1	-	P1	-	C1	-	C2	50.8(8)
S1	-	P1	-	C1	-	C6	-126.3(7)
S1	-	P1	-	C8	-	C9	57.0(8)
S2	-	Ni	-	S3	-	P2	-179.7(1)
S2	-	Ni	-	S4	-	P2	32(11)
S2	-	Ni	-	S1	-	P1	0.5(1)
S2	-	P1	-	C1	-	C2	165.1(7)
S2	-	P1	-	C8	-	C9	-57.3(8)
S2	-	P1	-	C1	-	C6	-12.1(8)
S3	-	Ni	-	S1	-	P1	-70(1)
S3	-	Ni	-	S2	-	P1	179.4(1)
S3	-	Ni	-	S4	-	P2	0.03(13)
S3	-	P2	-	S4	-	Ni	-0.04(14)
S3	-	P2	-	C18	-	C23	71.3(8)
S3	-	P2	-	C18	-	C19	-108.8(8)
S3	-	P2	-	C13	-	C14	-60.8(7)
S4	-	Ni	-	S1	-	P1	-179.2(1)
S4	-	Ni	-	S2	-	P1	147(11)
S4	-	Ni	-	S3	-	P2	-0.03(13)
S4	-	P2	-	S3	-	Ni	0.04(14)
S4	-	P2	-	C13	-	C14	52.1(7)
S4	-	P2	-	C18	-	C19	139.6(7)
S4	-	P2	-	C18	-	C23	-40.2(9)
C1	-	P1	-	C8	-	C9	179.7(7)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	2.5(17)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	-1.3(14)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	0.9(15)
C4	-	C5	-	C6	-	C1	1.1(16)
C5	-	C4	-	C3	-	C2	-3.0(2)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	-0.5(15)
C7	-	O1	-	C4	-	C3	-179.5(9)
C7	-	O1	-	C4	-	C5	0.4(15)
C8	-	P1	-	C1	-	C6	111.6(8)
C8	-	P1	-	C1	-	C2	-71.3(8)
C8	-	C9	-	C10	-	C12	26(3)
C8	-	C9	-	C10	-	C11	178.0(2)
C13	-	P2	-	S3	-	Ni	121.1(3)
C13	-	P2	-	S4	-	Ni	-120.3(3)
C13	-	P2	-	C18	-	C19	14.4(9)
C13	-	P2	-	C18	-	C23	-165.5(8)
C13	-	C14	-	C15	-	C17	-29(3)
C13	-	C14	-	C15	-	C16	178.0(1)
C15	-	C14	-	C13	-	P2	-176.0(1)
C18	-	P2	-	S3	-	Ni	-119.3(3)

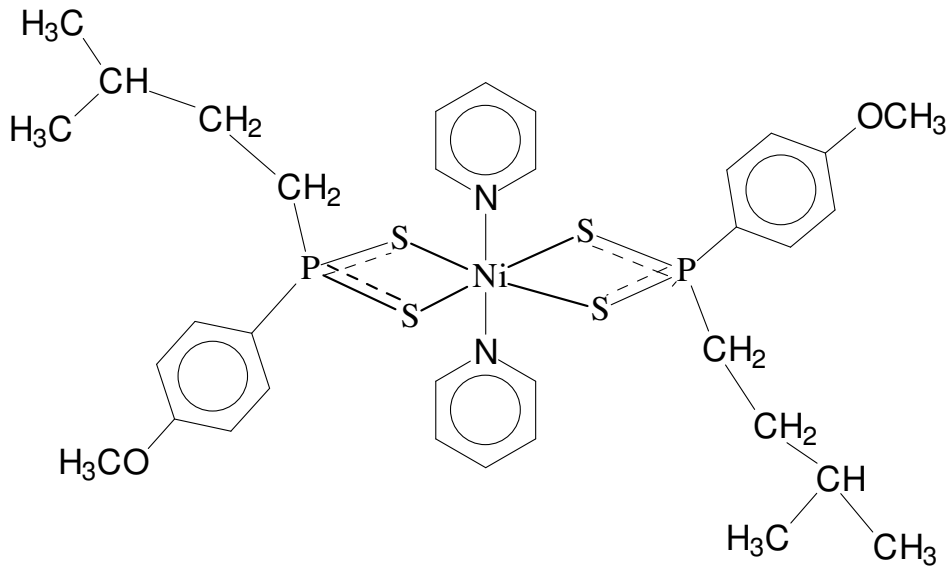
Çizelge 6.4.6 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam)

C18	-	P2	-	S4	-	Ni	118.4(3)
C18	-	P2	-	C13	-	C14	176.7(7)
C18	-	C23	-	C22	-	C21	-3.0(16)
C19	-	C18	-	C23	-	C22	3.0(2)
C19	-	C20	-	C21	-	O2	178.5(9)
C19	-	C20	-	C21	-	C22	-0.1(15)
C20	-	C19	-	C18	-	P2	178.7(7)
C20	-	C19	-	C18	-	C23	-1.4(14)
C20	-	C21	-	C22	-	C23	1.5(16)
C21	-	C20	-	C19	-	C18	0.1(14)
C24	-	O2	-	C21	-	C20	178.0(8)
C24	-	O2	-	C21	-	C22	-3.4(15)

6.5 Kompleks V: {Bispiridin-bis[izo-pentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]}Ni(II) [Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂]

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, yine Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Hamza Yılmaz'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi için izlenen yol şu şekilde özetlenmektedir.

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0.20 g (0.33 mmol) kompleks IV 25 mL CH₂Cl₂, CHCl₃ ve C₂H₅OH' deki çözeltisine konur. Kaynamakta olan çözeltinin üzerine damla damla piridin'in aşırısı ilave edildi. Karışım tamamen yeşil olduğunda işleme son verildi. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü, etanolde kristallendirildi. Kompleks yeşil kristaller halinde ayrıldı ve desikatorde kurutuldu. Verim 0.22 g (%88.) olup erime noktası >134°C dir. Kompleksin beklenen olası kimyasal diyagramı Şekil 6.5.1'de verilmiştir.



Şekil 6.5.1: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksin kimyasal diyagramı.

X-ışınları kırınım tek kristal yapı analizi için öncelikle 0.25x0.20x0.15 (mm) boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek gonyometre başlığına takıldı. Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK α X-ışını kaynağı ($\lambda=0.71073$ Å) kullanılarak üç boyutlu kırınım

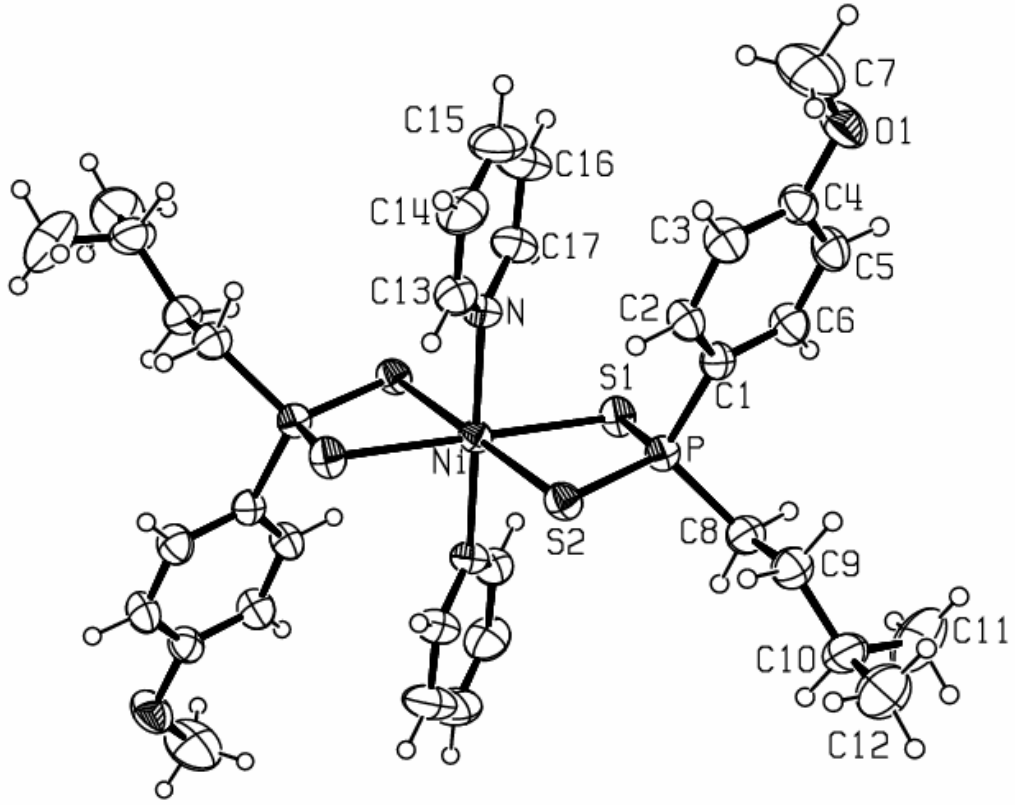
verisi toplandı. Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı. Kristalografik birim hücre parametreleri 18 yansıma kullanılarak elde edildi. Toplam 3738 yansıma toplanmış ve 3570 bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2363 yansıma arıtmada kullanılmıştır. Yapının çözümü ve arıtmı işlemlerinde daha önce bahsi geçen paket programlar kullanıldı. Kristal bilgisi, veri toplama ve yapı arıtmı ile ilgili bilgiler Çizelge 6.5.1’de alışlagelmiş formda özetlenmiştir.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra yapı analizini sonuçlandıran ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.1205 ve 0.0441 olarak bulundu. H atomları dışındaki atomlar anizotropik arıtıldı, H atomları ilgili karbon atomlarına geometrik bağlanıp ısı titreşimleri $U_{120}=1.2 U_{120}(C)$ olacak şekilde belirlendi. Asimetrik birimde molekülün yarısının olduğu görüldü. Simetri bilgisi kullanılarak molekülün tamamına ait yapı (ORTEP III) Şekil 6.5.2’de verildi. Molekülde Nikel atomu (0.5, 0.5, 0.5) kesirsel koordinatlarına sahip olan simetri merkezinde oturmaktadır. Nikel atomu dört kükürt ve iki azot atomu tarafından hafif çarpık oktahedral koordinasyon oluşturmaktadır (Şekil 6.5.3). Ni, S ve P atomlarından oluşan düzlem etrafındaki ligandlar ile piridin halkası *trans* konfigürasyona sahiptir.

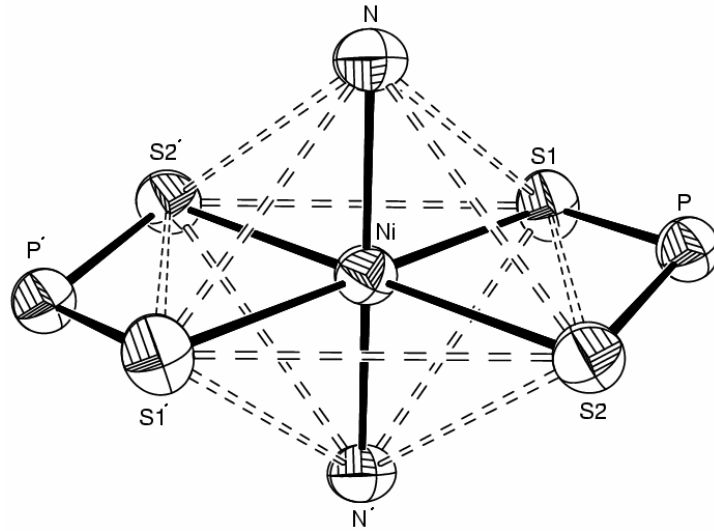
Merkezinde nikel atomu ve köşelerinde kükürt atomları olan geometride, S1-S2 ve S1-S2’ mesafeleri 3.287 ve 3.753 Å ile S1-S2-S1’ ve S2-S1’-S2’ bağ açıları 89.53 ve 90.47° önemli yapısal parametrelerdir (Şekil 6.5.3). S1, S2, S1’, S2’ ve Ni atomları aynı düzlem içinde bulunmaktadır. S atomları arasındaki mesafelerde farklılık gözlenmiştir. S atomları arasındaki açılar dik açı değerine oldukça yakındır. Bu durumda Ni ve S atomları dikdörtgen düzlem oluşturmaktadır. N-Ni-S1 ve N-Ni-S2 açıları sırasıyla 89.16 ve 90.24°’dir. Bu durum piridin halkasının kükürt atomlarının oluşturduğu düzleme (yaklaşık) dik açılarla bağlandığını göstermektedir.

Çizelge 6.5.1: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₂ H ₁₈ OPS ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		763.62	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P2 ₁ /n	
	Birim hücre parametreleri	a=12.497(1) Å	b=9.705(1) Å	c=16.098(2) Å
			β=101.734(8) ^o	
	Birim hücre hacmi(Å ³)/molekül sayısı (Z)		1911.5(3) / 2	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.327	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		0.841	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Açık Yeşil/ Prizma/ 0.40x0.30x0.15	
Birim hücre parametreleri 18 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.58– 26.29	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 (Å)	
	Ölçülen yansıma sayısı		3738	
	Bağımsız yansıma sayısı		3570	
	h, k , l aralığı		-15≤h≤0, -12≤k≤0, -19≤ l ≤20	
	Soğurma düzeltmesi		Yapılmadı	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.7295, 0.8498	
	R _{int}		0.0292	
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.			
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı (I≥2σ(I))		2363	
	Parametre sayısı		205	
	(000) yansıması için F yapı faktörü		803.9	
	R, wR, S		0.0441, 0.1205, 1.002	
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)		0.527 , -0.349	
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² +(0.0616P) ² +0.4585P] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3		



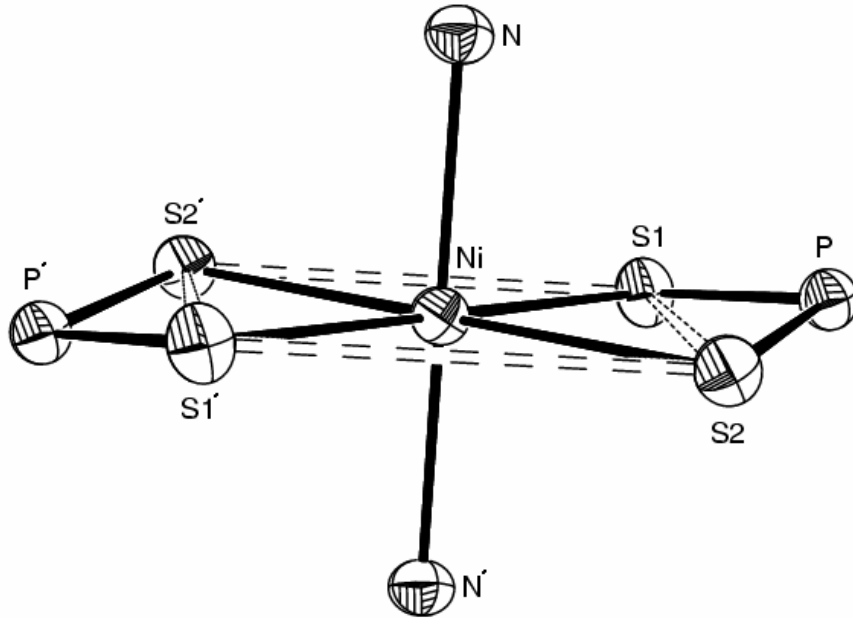
Şekil 6.5.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksi için ORTEP III çizimi.



Şekil 6.5.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin oluşturduğu oktahedral koordinasyonun görünümü.

Şekil 6.5.4'e göre Ni, S1 ve S2 atomlarının oluşturduğu düzlem ile S1, P ve S2 atomlarının bulunduğu düzlem arasındaki açı değeri $165.47(7)^\circ$ olarak ölçülmüştür. Fosfor atomları NiS4 düzlemine göre 14.53° 'lik açılarla biri yukarı diğeri de aşağı konumlarda yerleşmişlerdir. Bu geometri bükülü sandalye olarak isimlendirilir (Cremer, et al., 1975). Ni, S1, P ve S2 atomlarının oluşturduğu dörtlü yapının toplam buruşma genliği $-0.1802(9) \text{ \AA}$ dur. Bu değer düzlemsellikten sapmanın olduğunu açıkça göstermektedir.

Moleküler yapıda, kükürt ve nikel atomlarının oluşturduğu düzlem, piridin halkası düzlemi ve metoksifenil halkasının oluşturduğu düzlem olmak üzere toplam üç düzlem belirlenmiştir. Kükürt ve nikel atomlarının oluşturduğu düzlem ile piridin ve aromatik halka arasındaki dihedral açılar sırasıyla $95.12(9)$ ve $105.92(7)^\circ$ dir. Ayrıca piridin düzlemi ile fenil halka düzlemi arasındaki dihedral açı da $148.4(1)^\circ$ dir. Moleküler yapıda en yakın halkalar arası mesafe Ni, S1, P ve S2 halkası ile piridin halkası arasında $3.8233 \text{ \AA}$ olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ komplekste oluşan bükülmüş sandalye şekillenimi.

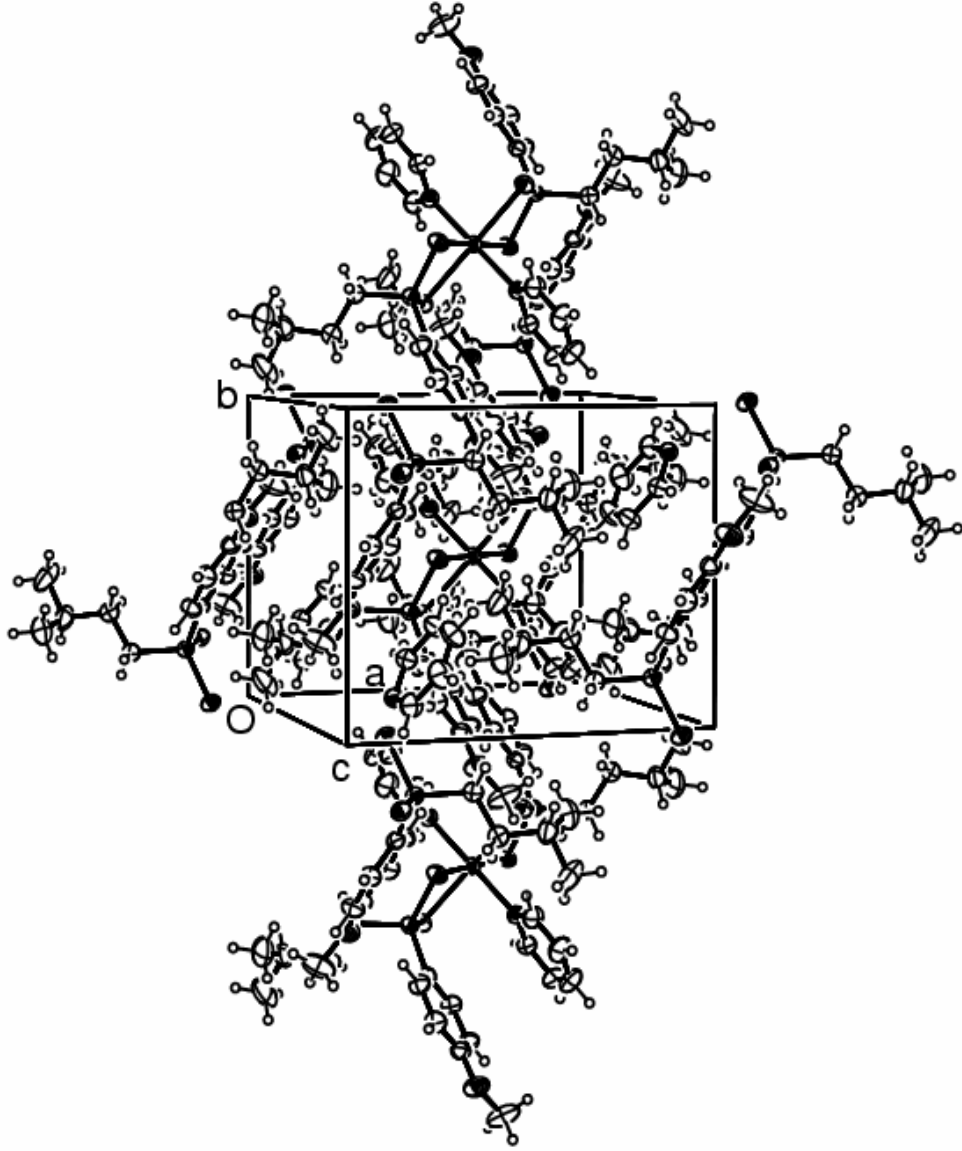
Ni-S bağ uzunlukları 2.4845(1) ve 2.5049(9) Å olarak, P-S bağ uzunlukları ise 2.005(1) ve 2.006(1) Å olarak ölçülmüştür. S1-Ni-S2 ve S1-P-S2 açıları da sırasıyla 82.43(3) ve 110.08(5)°'dir. (Ni-S)_{ort} bağ uzunlukları ile S-Ni-S ve S-P-S açısı değerleri aşağıdaki benzer yapı analizi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu değerler oktahedral koordinasyonun göstergeleri olup. Ni(C₆H₁₄O₂PS₂)₂(C₅H₅N₂)₂ [2.4928(4)Å ve 80.940(14), 109.44(3)° ((b) Hao, Q., et al., 2001)], Ni(C₆H₁₄O₂PS₂)₂(C₁₂H₈N₂) [2.486(1) Å ve 81.13(3), 110.37(6)°; ((a) Hao, et al., 2001)], Ni[S₂P(C₆H₅)₂]₂ [2.502(4) Å ve 81.6(2), 109.5(3)°; (Porta, et al., 1971)]. Diğer taraftan tetrahedral koordinasyon gösteren, Ni(C₂₁H₂₈O₂PS₂)₂ [2.2343(13) Å ve 88.70(5), 102.98(7)°; ((a)Özcan, et al., 2002)], Ni(C₂₁H₂₈O₂PS₂)₂ [2.2267(9) Å ve 88.34(3)°; ((b)Özcan, et al., 2002)], Ni(C₅H₆PS₃)₂ [2.236 Å ve 88.29°; Wunderlich, et al., 1979] ve Ni[S₂P(C₂H₅)₂]₂ [2.23(1) Å ve 87.6(2)°; Shetty, et al., 1969] gibi komplekslerde bu değerler daha farklıdır. Bu sonuçları kompleks IV'ün yapı sonuçları ile karşılaştırdığımızda benzer yaklaşım ortaya çıkmaktadır. İki değerlikli nikel atomu dörtlü koordinasyona karşılık altılı koordinasyon yaparken çevresinde yeni elektronik düzenlenim gerçekleşmektedir. Piridin halkasının S ve P atomlarına göre daha büyük bir yük dağılımına sahip olmasından dolayı S atomları nikel atomundan bir miktar uzaklaşmaktadırlar. Biraz daha uzağa itilen kükürt atomları ile fosfor atomu arasında yeni bir düzenlenme gerçekleşmektedir. Bu düzenlemede P-S bağları üzerinde π elektron yükleri eşit olarak dağılmakta (Haiduc, 1984) ve birbirlerine daha yakın P-S bağ uzunluğu değerleri kaydedilmektedir. Bu da S-Ni-S açısının küçülmesine ve diğer taraftan S-P-S açısının da büyümesine neden olmaktadır (Porta, et al., 1971, (a)Hao, et al., 2001). Tek merkezli nikel kompleksine ait moleküler paketlenme Şekil 6.5.5'te görülmektedir.

S1 ve S1' atomları çevrelerindeki atomlarla sp³ hibritleşmesine girişmişlerdir. Halkaların bağ açısı 110.09(6)° olup bu açı değeri 109.5°'lik sp³ hibritleşmesi göstergesine çok yakındır.

Kristal yapıda, ayrıca C6-H6...O1 moleküller arası (simetri kodu -x+1/2+1,+y-1/2,-z+1/2) hidrojen bağı da gözlenmiştir. Bu bağa ait verici-alıcı atom mesafesi ve açısı sırasıyla 3.466(5) Å ve 163.6(3)°'dir.

Molekül içi yapıda belirlenen C2-H2...S2 hidrojen bağı (C2...S2=3.349(4) Å) S2, P, C1, C2, H2 atomlarını içeren yeni bir beşli halka oluşumuna neden olmuştur. Bu oluşan beşli halka, izopentil ligandının da sterik etkisi ile p-metoksifenil grubunu piridin halkasına itmeye çalışmıştır. Bu durumda yani piridin ve metoksifenil grupları

yakınlaştığında, piridin yapıda istenmeyen gerilmeler oluşmuştur. Bu gerilmelerin yapıyı bozmasına izin vermemek için arıtımda DFIX komutu işleme alınmıştır.



Şekil 6.5.5: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin birim hücre içeriği (ORTEP III çizimi).

Çizelge 6.5.2: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Ni	0.5000	0.5000	0.5000	0.0336(2)
N	0.4006(2)	0.6476(3)	0.4211(2)	0.0395(7)
O	0.5810(2)	0.1248(3)	0.2178(2)	0.0659(8)
P	0.68841(7)	0.66852(9)	0.46684(6)	0.0362(2)
S1	0.62137(7)	0.69049(9)	0.56920(5)	0.0430(2)
S2	0.63181(8)	0.49610(1)	0.40342(6)	0.0404(2)
C1	0.6600(3)	0.8155(3)	0.3968(2)	0.0371(8)
C2	0.5885(3)	0.9172(4)	0.4092(2)	0.0436(9)
C3	0.5600(3)	0.0233(4)	0.3509(2)	0.0510(1)
C4	0.6046(3)	0.0274(4)	0.2803(2)	0.0448(9)
C5	0.6792(3)	0.9277(4)	0.2681(2)	0.0520(1)
C6	0.7051(3)	0.8215(4)	0.3252(2)	0.0482(9)
C7	0.5030(5)	0.2262(5)	0.2267(3)	0.100(2)
C8	0.8357(3)	0.6596(4)	0.4978(2)	0.0461(9)
C9	0.8878(3)	0.7887(4)	0.5427(2)	0.0510(1)
C10	0.0056(3)	0.7693(5)	0.5883(3)	0.073(1)
C11	0.0796(4)	0.7373(6)	0.5297(4)	0.108(2)
C12	0.0457(4)	0.8995(6)	0.6408(3)	0.099(2)
C13	0.3581(3)	0.7561(4)	0.4535(2)	0.0485(9)
C14	0.2978(3)	0.8563(4)	0.4046(3)	0.066(1)
C15	0.2798(4)	0.8443(5)	0.3185(3)	0.077(1)
C16	0.3224(4)	0.7335(5)	0.2843(3)	0.076(1)
C17	0.3816(3)	0.6374(4)	0.3366(2)	0.056(1)
H1	0.5586	0.9150	0.4576	0.052
H2	0.5109	0.9100	0.3600	0.060
H3	0.5281	0.2769	0.2782	0.150
H4	0.4346	0.1825	0.2288	0.150
H5	0.4932	0.2881	0.1793	0.150
H6	0.7119	0.9326	0.2211	0.062
H7	0.7534	0.7531	0.3156	0.058
H8	0.8553	0.5811	0.5351	0.055
H9	0.8657	0.6441	0.4475	0.055
H10	0.8848	0.8618	0.5012	0.061
H11	0.8451	0.8180	0.5836	0.061
H12	0.0082	0.6919	0.6277	0.087
H13	0.0563	0.6535	0.4997	0.161
H14	0.0775	0.8113	0.4898	0.161
H15	0.1528	0.7263	0.5615	0.161
H16	0.9982	0.9181	0.6794	0.149
H17	0.0451	0.9766	0.6034	0.149
H18	0.1187	0.8846	0.6723	0.149
H19	0.3699	0.7645	0.5122	0.058
H20	0.2698	0.9307	0.4298	0.080

Çizelge 6.5.2: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
H21	0.2393	0.9103	0.2837	0.092
H22	0.3111	0.7233	0.2257	0.091
H23	0.4097	0.5621	0.3124	0.067

Çizelge 6.5.3: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni	0.0377(4)	0.0319(3)	0.0305(3)	-0.0020(3)	0.0056(3)	-0.0013(3)
N	0.045(2)	0.036(2)	0.035(2)	0.0001(1)	0.002(1)	0.002(1)
O	0.083(2)	0.054(2)	0.065(2)	0.024(2)	0.025(2)	0.007(2)
P	0.0383(5)	0.0341(5)	0.0364(5)	-0.0025(4)	0.0078(4)	-0.0016(4)
S1	0.0475(6)	0.0402(5)	0.0338(5)	-0.0054(4)	0.0089(4)	-0.0040(4)
S2	0.0505(6)	0.0397(5)	0.0411(5)	-0.0090(4)	0.0151(4)	-0.0070(5)
C1	0.039(2)	0.033(2)	0.0310(2)	-0.003(2)	0.008(2)	-0.004(2)
C2	0.051(2)	0.041(2)	0.042(2)	0.002(2)	0.018(2)	0.002(2)
C3	0.058(2)	0.040(2)	0.056(2)	0.0001(2)	0.020(2)	0.0010(2)
C4	0.051(2)	0.038(2)	0.046(2)	0.005(2)	0.011(2)	-0.004(2)
C5	0.056(2)	0.057(3)	0.047(2)	0.002(2)	0.023(2)	0.001(2)
C6	0.051(2)	0.046(2)	0.051(2)	0.001(2)	0.019(2)	0.007(2)
C7	0.138(5)	0.063(4)	0.102(4)	0.032(3)	0.032(4)	0.037(3)
C8	0.046(2)	0.042(2)	0.049(2)	0.0001(2)	0.007(2)	0.002(2)
C9	0.050(2)	0.049(2)	0.054(2)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.0001(2)
C10	0.056(3)	0.075(3)	0.075(3)	0.023(3)	-0.013(2)	-0.017(2)
C11	0.053(3)	0.107(5)	0.162(6)	-0.012(4)	0.019(4)	0.009(3)
C12	0.094(4)	0.106(5)	0.086(4)	-0.009(3)	-0.010(3)	-0.051(4)
C13	0.049(2)	0.043(2)	0.052(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.002(2)
C14	0.059(3)	0.046(3)	0.092(4)	0.007(2)	0.010(3)	0.014(2)
C15	0.076(3)	0.069(3)	0.077(3)	0.023(3)	-0.006(3)	0.020(3)
C16	0.088(4)	0.081(4)	0.049(3)	0.017(3)	-0.009(2)	0.006(3)
C17	0.064(3)	0.059(3)	0.039(2)	0.003(2)	0.001(2)	0.001(2)

Çizelge 6.5.4: Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	N	2.136(3)	C1	-	C2	1.372(5)
Ni	-	S2	2.4845(9)	C13	-	C14	1.375(5)
Ni	-	S1	2.5049(9)	C4	-	O	1.368(4)
P	-	C1	1.808(3)	C4	-	C5	1.385(5)
P	-	C8	1.809(3)	C17	-	C16	1.368(6)
P	-	S2	2.005(1)	O	-	C7	1.413(5)

Çizelge 6.5.4: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)(devam)

P	-	S1	2.006(1)	C8	-	C9	1.525(5)
N	-	C13	1.333(4)	C8	-	C9	1.525(5)
N	-	C17	1.336(4)	C9	-	C10	1.517(5)
C3	-	C4	1.364(5)	C14	-	C15	1.364(6)
C3	-	C2	1.390(5)	C15	-	C16	1.364(7)
C6	-	C5	1.375(5)	C10	-	C11	1.482(7)
C6	-	C1	1.384(5)	C10	-	C12	1.546(6)

Çizelge 6.5.5: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

S2	-	Ni	-	S1	82.43(3)
N	-	Ni	-	S2	90.84(8)
N	-	Ni	-	S1	89.76(8)
P	-	S1	-	Ni	82.68(4)
P	-	S2	-	Ni	83.23(4)
C13	-	N	-	Ni	121.8(2)
C17	-	N	-	Ni	121.2(3)
N	-	C13	-	C14	123.4(4)
N	-	C17	-	C16	122.6(4)
O	-	C4	-	C5	115.4(3)
S2	-	P	-	S1	110.08(5)
C1	-	P	-	S1	111.5(1)
C1	-	P	-	C8	105.6(2)
C1	-	P	-	S2	109.5(1)
C1	-	C2	-	C3	121.3(3)
C2	-	C1	-	C6	118.6(3)
C9	-	C8	-	P	113.8(3)
C2	-	C1	-	P	121.8(3)
C3	-	C4	-	O1	124.7(3)
C3	-	C4	-	C5	119.9(3)
C4	-	O	-	C7	117.1(3)
C4	-	C3	-	C2	119.5(3)
C5	-	C6	-	C1	120.5(3)
C6	-	C1	-	P	119.4(3)
C6	-	C5	-	C4	120.2(3)
C8	-	P	-	S2	109.6(1)
C8	-	P	-	S1	110.5(1)
C9	-	C10	-	C12	109.8(4)
C10	-	C9	-	C8	114.0(3)
C11	-	C10	-	C9	112.8(4)
C11	-	C10	-	C12	110.2(4)
C13	-	N	-	C17	117.0(3)
C14	-	C15	-	C16	118.7(4)
C15	-	C14	-	C13	118.6(4)
C15	-	C16	-	C17	119.7(4)

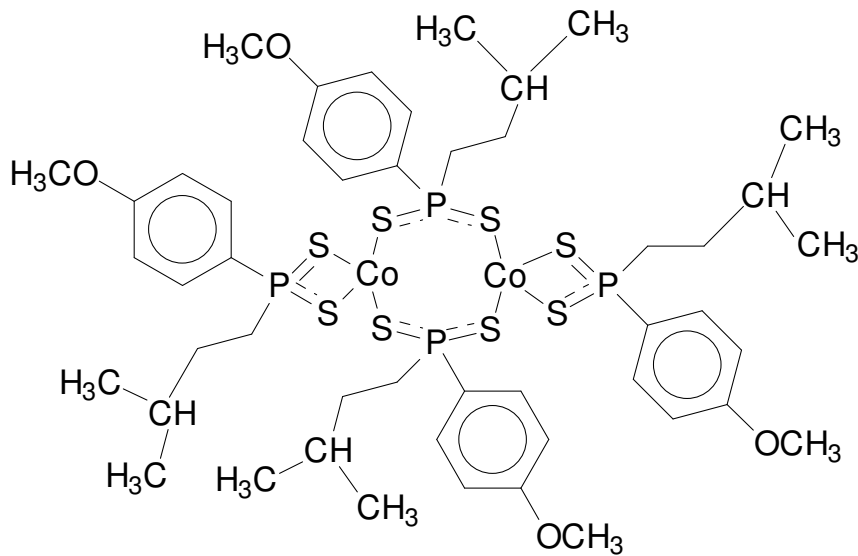
Çizelge 6.5.6 : Ni(C₁₂H₁₈OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Ni	-	N	-	C13	-	C14	177.1(3)
Ni	-	N	-	C17	-	C16	-177.1(3)
S1	-	Ni	-	S2	-	P	-8.33(4)
S1	-	Ni	-	N	-	C13	-53.8(3)
S1	-	Ni	-	N	-	C17	123.8(3)
S2	-	Ni	-	N	-	C13	-136.2(3)
S2	-	Ni	-	N	-	C17	41.4(3)
S2	-	Ni	-	S1	-	P	8.33(4)
N	-	Ni	-	S2	-	P	81.32(8)
N	-	Ni	-	S1	-	P	-82.55(8)
S1	-	P	-	S2	-	Ni	11.00(5)
S2	-	P	-	S1	-	Ni	-10.92(5)
C1	-	P	-	S1	-	Ni	110.8(1)
C1	-	P	-	S2	-	Ni	-111.92(1)
C8	-	P	-	S2	-	Ni	132.7(1)
C8	-	P	-	S1	-	Ni	-132.1(1)
P	-	C1	-	C2	-	C3	-174.3(3)
P	-	C8	-	C9	-	C10	165.2(3)
C8	-	P	-	C1	-	C2	-128.4(3)
S2	-	P	-	C1	-	C2	113.8(3)
S2	-	P	-	C8	-	C9	177.1(2)
C8	-	P	-	C1	-	C6	56.3(3)
S2	-	P	-	C1	-	C6	-61.5(3)
S1	-	P	-	C1	-	C6	176.4(3)
N	-	C13	-	C14	-	C15	0.3(7)
N	-	C17	-	C16	-	C15	-0.4(7)
O1	-	C4	-	C5	-	C6	-177.2(3)
C1	-	P	-	C8	-	C9	59.3(3)
C1	-	C6	-	C5	-	C4	-2.2(6)
C2	-	C3	-	C4	-	C5	-1.3(6)
C2	-	C3	-	C4	-	O	178.6(4)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	2.7(6)
C3	-	C4	-	O	-	C7	-1.6(6)
C4	-	C3	-	C2	-	C1	-0.6(6)
C5	-	C4	-	O	-	C7	178.3(4)
C5	-	C6	-	C1	-	C2	0.4(5)
C5	-	C6	-	C1	-	P	175.8(3)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	1.0(6)
C8	-	C9	-	C10	-	C11	63.9(5)
C8	-	C9	-	C10	-	C12	-172.8(4)
C13	-	N	-	C17	-	C16	0.7(6)
C13	-	C14	-	C15	-	C16	0.0(7)
C14	-	C15	-	C16	-	C17	0.0(8)
C17	-	N	-	C13	-	C14	-0.6(6)

6.6 Kompleks VI: Bis[4-metosifenil(3-metilbütil)ditiyofosfonato]]kobalt(II) [C₂₄H₃₆CoO₂P₂S₄]₂

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, bu aşamaya kadar bahsi geçen ve ileride bahsedilecek olan diğer ditiyofosfonato kompleksleri gibi, yine Ankara Üniv. Kimya Bölümünde Prof. Dr. Hamza Yılmaz'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir.

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 1 g (3.43 mmol) amonyum 3-metilbütil(4-metoksifenil) ditiyofosfinatın 25 mL alkoldeki çözeltisi konur. Karıştırılan çözeltinin üzerine damla damla 20 mL alkolde çözünmüş 0.407 g (1.72 mmol) CoCl₂.6H₂O ilave edilir. Çözelti 5 dk (ısıtıcı kullanılarak) karıştırılır ve beklemeğe bırakılır. Yeşil renkli ürün süzülür. Etanolde yeniden kristallendirilir. Verim 0.88 g (%85) olup e.n: 188-190 °C'dir. Sentez sonucunda beklenen yapı diğer komplekslerdekine benzer düşünülmüştür. Oysa kristal kalitesi daha iyi olan bu kompleks diğer nikelli ditiyofosfonato komplekslerinden farklı olarak iki çekirdekli yapıya sahiptir. (Şekil 6.6.1).



Şekil 6.6.1: [Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksinin kimyasal diyagramı.

0,40x0,20x0,20 (mm) boyutlu bir kristal seçilerek x-ışınları kırınımı tek kristal yapı analizi çalışmalarına başlanmıştır. laboratuvarımız donanımlarında yer alan kırınımometremiz, kaynağında herhangi bir değişim olmadan yine aynı şartlarda

çalıştırılmıştır. Toplam 6010 kırınım verisi toplanmış ve 5723 bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3634 yansıma arıtımda kullanılmıştır. İyi kalite kristal veren bu kompleks için toplanan veri sayısı oldukça tatminkardır. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla WinGX paket programı altındaki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde yine direkt yöntem kullanılmıştır. Alışlagelmiş bilgiler çizelge 6.6.1’ de verilmiştir.

Yapı çözümü ve arıtımı işlemi sonucunda wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.1205 ve 0.0441 olarak belirlenmiştir.

Asimetrik birimde yarısı bulunan komplekse ait ORTEP III çizimi numaralandırılmış durumda, geri kalan simetri eşdeğeri ise P1’, S3’, S4’ ve Co’ olarak adlandırılan atomlarla birlikte numaralandırılmamış bir halde Şekil 6.6.2 verilmiştir. Şekilde yer alan C8, C9, C20 ve C21 atomlarına bağlı hidrojen atomları fark Fourier haritasından belirlenmiş böylece C-C arası bağların “tek mi” yoksa “çift mi” olduğuna karar verilmiştir. Arıtım parametrelerini daha iyi değerlere götürdüğü için bütün hidrojen atomları yine ride yöntemi ile arıtıma katılmışlardır. Aslında fark Fourier haritalarından bulunan hidrojen konumları doğrudan izotropik arıtıldığında daha düşük R değerlerine ulaşılabilmekte ancak bu durumda C-C bağ değerleri anlamsızlaşmaktadır. Elektron delokalizasyonu olabileceği ihtimaline karşı molekül içi hidrojen bağları araştırılmış ve gerçekten de C21-H21A...S4 hidrojen bağı ile oluşan beşli halkada bu hareketliliğin olabileceği belirlenmiştir. Benzer durumun P1’ e bağlı izopentil grubunda görülmemesi ve CH₂ grubundan bir hidrojen paylaşımının mantıklı olmaması nedeni ile C21-C22 ve C22-C23 bağında aşırı oynamalara izin verilmemiş ve bu aşamadan sonra bu bağ uzunluklarına DFIX işlemi uygulanmıştır. Ayrıca bu tür yapılarda sıklıkla rastlanan metil gruplarında yüksek ısı parametrelerle işlem yapılırken, yapıda disorder olmadığına emin olduktan sonra , bu parametrelere kısmi sınırlamalar getirilmiştir.

Bu atomlar, moleküldeki diğer atomlara göre molekül içi ve moleküller arası bağ kurma olasılıkları olan atomlar olduklarından ve paketlemede daha serbest bölgelerde bulunduklarından yüksek titreşimlere sahip olabilmektedirler.

Bu kompleksin NMR çalışmasında karbonun etkileşme sıralamasında bu atomlar büyük çaplı atomlar gibi algılanıp C9 ve C21 atomlarından önce sınırlandırılmışlardır (Sağlam, 2004). Bunun nedeninin bu atomların fazla titreşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bilgiler ışığında C21, C22, C23 ve C24 atomlarının disorderli

olabileceği düşünölmüş ama bulunabilirlik parametreleri serbest bırakıldığında kayda değeri bir sonuca ulaşılammıştır. Kobalt atomları dört kükürt atomu tarafından bozulmuş bir tetrahedral geometri ile koordine edilmiştir. Bu koordinasyon düzlemden uzak bir yapıdadır. Simetrik birimde kobalt atomları etrafında 8 kenarlı çarpık bir halka ortaya çıkmıştır. Bu halkayı oluşturan molekülün iki yarısı birbirine göre *trans* şekillenime sahiptir. Bu tip sekiz atomlu şelat yapılar sandalye biçimli metal-kükürt halkalar olarak isimlendirilirler (Cremer et al., 1975). Bu halkanın üyesi olan atomlar kendi aralarında farklı düzlemler oluşturmaktadırlar. Bu düzlemler Şekil 6.6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.6.1:[Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar.

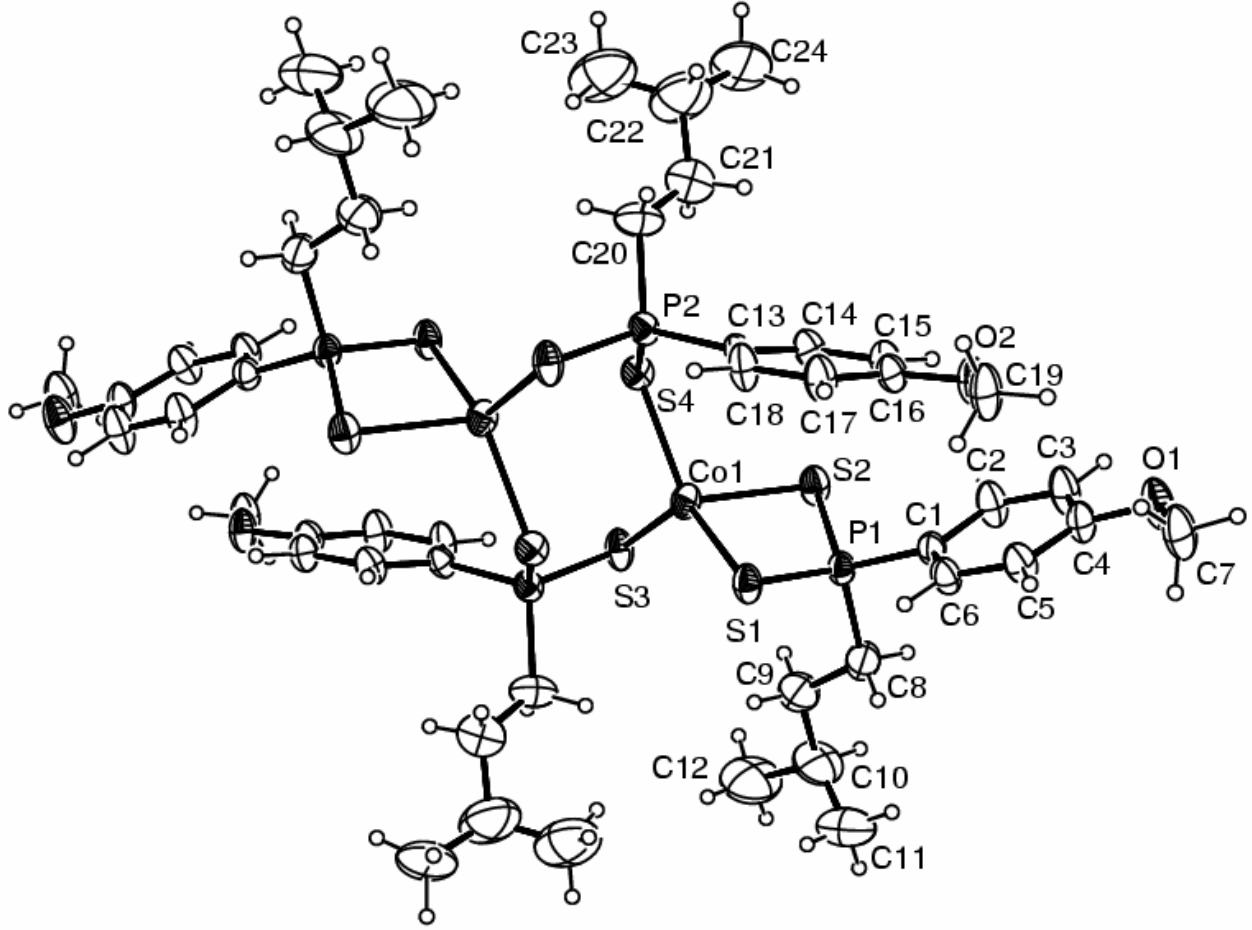
Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		[Co(C ₁₂ H ₁₈ OPS ₂) ₂] ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		605.64	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Triklinik / P ₁ ⁻	
	Birim hücre parametreleri	a=11.357(1)Å	b=12.487(3)Å	c=12.978(1)Å
		α=74.349(9)°	β= 68.082(8)°	γ=63.55(1)°
	Birim hücre hacmi(Å ³)/molekül sayısı(Z)		1516.7(4) / 2	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.326	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		0.965	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Yeşil /Prizma /0.40x0.20x0.20	
Birim hücre parametreleri 25 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.28– 26.29	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 (Å)	
	Ölçülen yansıma sayısı		6010	
	Bağımsız yansıma sayısı		5723	
	h, k , l aralığı		-14≤h≤0, -15≤k≤13, -16≤l≤15	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	

Çizelge 6.6.1:[Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksinin yapısal ve deneysel sonuçlar (devam)

	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)	0.6987, 0.8303
	R _{int}	0.0203
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.	
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı	3634
	Parametre sayısı	298
	(000) yansıması için F yapı	634
	R, wR, S	0.0508, 0.1110, 1.000
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.870, -0.527
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² +(0.0896P) ²] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3

Çizelge 6.6.2: Sekizli şelat halkasında ve etrafında oluşan koordinasyonu tanımlayan bazı düzlemlere ait dihedral açılar ve toplam buruşma genlikleri.

Düzlem(I)	Düzlem (II)	Dihedral Açısı(°)	Toplam Buruşma Genliği(Å)
Co-S1-S2	S1-P1-S2	167.6(1)	0.152(1)
Co-S1-P1	Co-P1-S2	169.37(9)	
Co-S3-S4'	S3-P2-S4'	169.6(1)	0.131(1)
Co-S3-P2	Co-P2-S4'	170.84(8)	
Co-S4-S4'	S4-Co'-S4'	180.00(7)	Yok
Co-S4-Co'	Co-Co'-S4'	180.00(7)	
S4-Co'-P2'	Co'-S3'-P2'	170.84(8)	0.131(1)
S4-Co'-S3'	S4-S3'-P2'	169.6(1)	



Şekil 6.6.2: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.

Yine bu şelat halkanın metal merkezlerini oluşturan, kobalt atomları arasındaki uzaklık 3.952 Å kadar ölçülmüştür. Co-S bağ uzunlukları göstermektedir ki, kobalt ve kükürt atomları arasındaki etkileşim zayıf bir etkileşim olan van der Waals (van der Waals etkileşim yarıçapı 3.40 Å) etkileşimine yakın değerler göstermektedir. Bu bağ uzunluğu bir miktar küçüldüğü zaman tek çekirdekli kompleks yapı ortaya çıkmaktadır. Bu, metaller üzerindeki Lewis asitleri gibi neden-sonuç ilişkisini doğurmaktadır. Yani, bu durum, **sekizli halka oluşmuşsa uzunluk bu değerlerde olmalı** veya **bu değerler**

ölçülmüşse yapı sekizli halka oluşturmali şeklinde özetlenebilir. Çift çekirdekli kompleks oluşumu durumunda bu tür yapılar daha güçlü paketlenme göstermekte ve dielektrik sabitleri ile çözünürlükleri daha farklı olmaktadır. Bu durumda yüksek elektriksel özellikler gösterebildiklerinden yapı analizi sonucunda, yapıların organik çözeltilerde elektriksel iletkenliklerine bakılır. NMR çalışmasından elde edilen sonuçlar ile kuramsal hesaplamalardan çıkan sonucun karşılaştırılması ile kompleksin üç elektronlu paramanyetik özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır (Sağlam, 2004).

Moleküler yapıda, P1-S1 [2.018 Å] ve Co-S2 [2.450 Å] bağlarının tek bağ karakterinde oldukları, P1-S2 [1.997 Å] ve Co-S1 [2.321 Å] bağlarının ise çift bağ formunda oldukları belirlenmiştir. Bu atomların kendi aralarında oluşturdukları koordinasyonda Co-S2-P1-S1 bükülme açısı (-8.93(6)°) düzlemsellikten sapmayı göstermektedir. P1-C8-C9-C10 ve P2-C20-C21-C22 atomları arasındaki torsiyon açıları sırasıyla 178.3 ve 178.2° dir ki bu da bize bu atom gruplarının kendi içlerinde düzlemsel olduklarını göstermektedir.

Moleküler yapıda, C1 atomunun ve C13 atomunun üyesi olduğu fenil halkalarındaki tüm karbon atomları sp^2 hibritleşmesine uğramışlardır. Halkalardaki bağ açıları 117.7(5) – 121.1(4)° aralığında ve 118.8(5) – 121.1(4)° bölgesinde yer almaktadır. Bu değerler sp^2 hibritleşmesi için gerekli olan 120° lik açıya çok yakın değerlerdir.

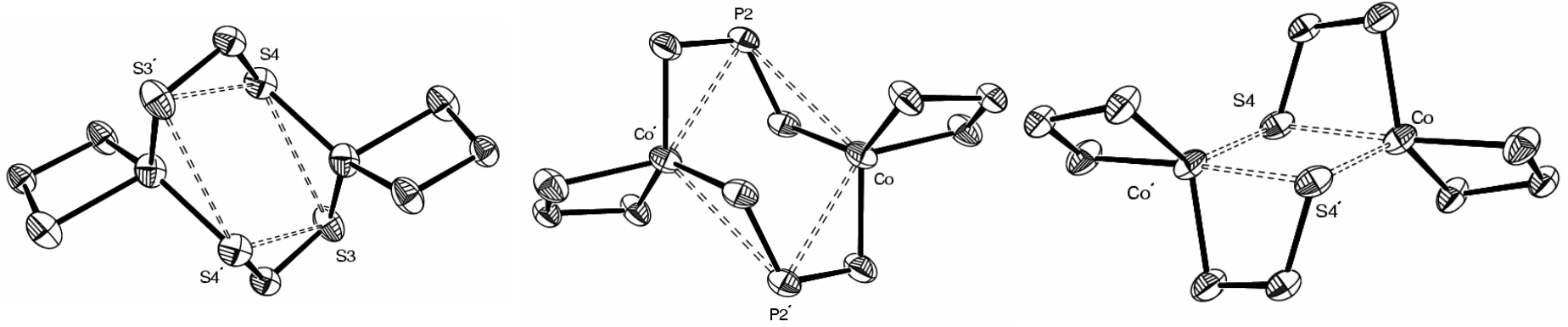
Moleküler geometride, hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşim olduğu belirlenmiştir. Kaydadeğer etkileşimlere ait sonuçlar Çizelge 6.6.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.6.3: [Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksi için olası molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları.

D – H ... A	D.....A(Å)	HA(Å)	D – HA (°)
C6-H6...S1 ⁱ	3.417(6)	2.954(2)	112.3(3)
C2-H2...S2 ⁱ	3.426(7)	2.982(2)	110.9(4)
C21-H21A...S4 ⁱ	3.451(9)	2.893(1)	117.6(4)
C7-H7A...O2 ⁱⁱⁱ	3.428(8)	2.651(3)	138.3(4)
C19-H19A...O1 ⁱⁱⁱ	3.409(8)	2.707(4)	130.4(3)
C18-H18...S3 ^{iv}	3.329(6)	2.819(2)	115.6(3)

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

Çizelgede verilen C2...S2 ve C6...S1 atomik etkileşimler sonucu oluşan molekül içi hidrojen bağları p- metoksifenil düzlemi ile yeni oluşan beşli halkaları [S2, P1, C1, C2, H2=**halka I**, S1, P1, C1, C6, H6=**halka II**] düzlemsel hale getirmeye çalışmaktadır. Böylece P2'ye bağlı p-metoksifenil düzlemi ile P1'e bağlı ikinci p-metoksifenil düzlemi de paralelleşme eğilimi gösterebilmektedir.

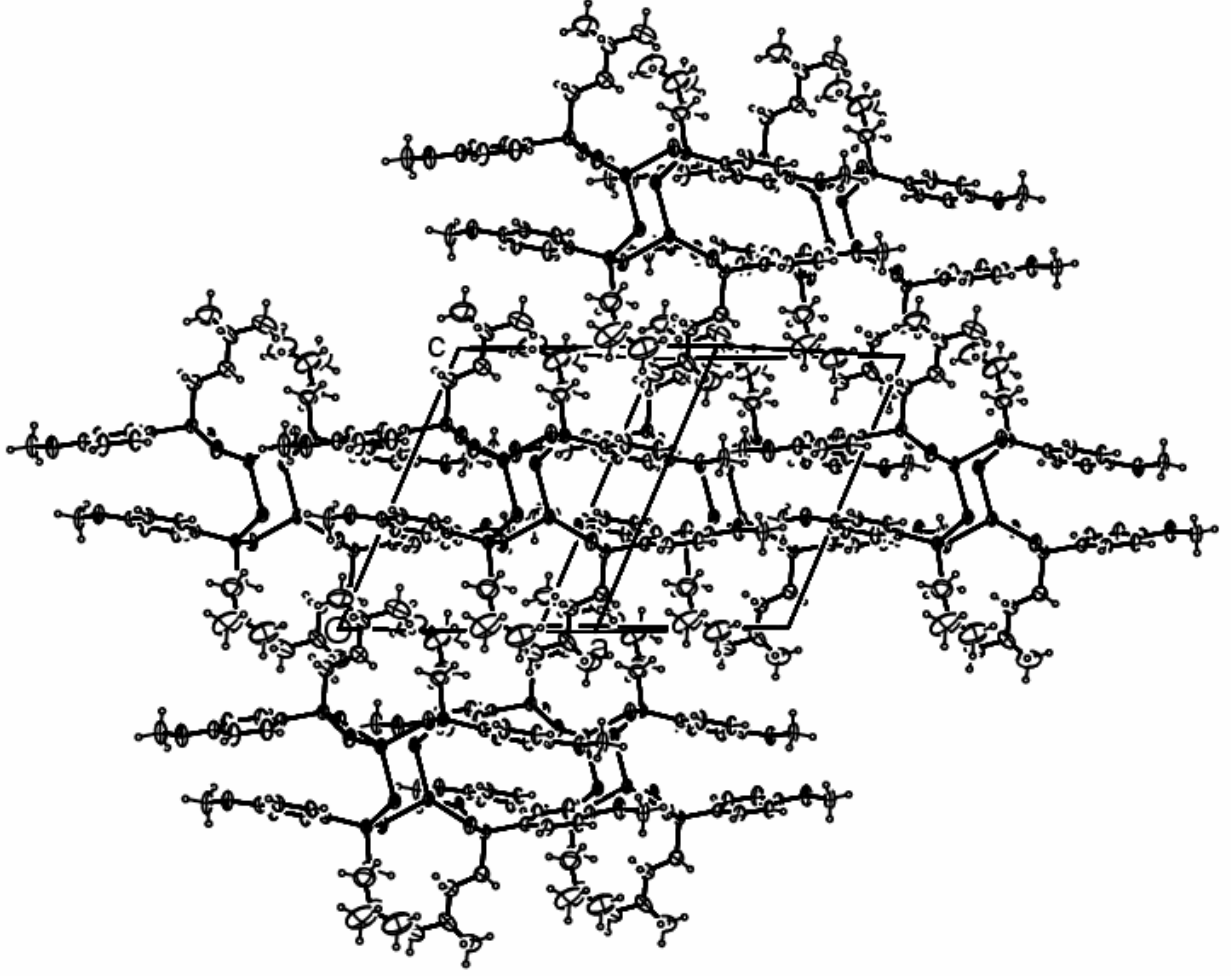


Şekil 6.6.3: Kobaltlı kompleksin merkezi yapısında oluşan bazı düzlemlerin gösterimi.

Düzlemlere ait geometrik parametreler;

Bağ uzunlukları (Å): S3-S4=3.675, S3-S4'=3.343, Co-P2=2.620, Co-P2'=3.172, Co-S4=2.357, Co-S4'=2.969

Bağ Açıları (°): S4-S3-S4'=61.95, S3-S4-S3'=118.05, P2-Co-P2'=109.19, Co-P2-Co'=70.81, S4-Co-S4'=84.89, Co-S4-Co'=95.11



Şekil 6.6.4: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ molekülün birim hücre paketlenmesinin ORTEP III çizimi.

Birim hücre paketlenmesi incelendiğinde, merkezi şelat yapıdaki Co, S, Co', S' düzlemlerinin ve p-metoksifenil gruplarının birbirine paralel ve düzlemsel yerleşme eğilimleri kolayca görülebilmektedir.

Çizelge 6.6.4: [Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve

eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Co	0.51901(6)	0.14645(5)	0.40177(5)	0.0518(2)
O1	0.9908(3)	0.5223(3)	0.3592(4)	0.0793(11)
O2	0.9236(3)	0.2664(3)	0.5937(3)	0.0637(8)
P1	0.6754(1)	0.29643(9)	0.27965(9)	0.0464(3)
P2	0.5283(1)	0.0391(1)	0.68821(9)	0.0467(3)
S1	0.7492(1)	0.11508(9)	0.3143(1)	0.0561(3)
S2	0.4762(1)	0.3616(1)	0.3655(1)	0.0588(3)
S3	0.3811(1)	0.1413(1)	0.3096(1)	0.0593(3)
S4	0.3995(1)	0.11510(1)	0.59245(9)	0.0506(3)
C1	0.7737(4)	0.3589(3)	0.3073(3)	0.0466(9)
C2	0.7113(5)	0.4773(4)	0.3358(5)	0.069(1)
C3	0.7882(5)	0.5276(4)	0.3522(5)	0.075(2)
C4	0.9281(5)	0.4623(4)	0.3401(4)	0.057(1)
C5	0.9867(4)	0.3463(4)	0.3169(4)	0.051(1)
C6	0.9099(4)	0.2956(4)	0.3012(4)	0.055(1)
C7	0.1347(5)	0.4569(5)	0.3531(6)	0.086(2)
C8	0.7017(6)	0.3381(5)	0.1284(4)	0.075(1)
C9	0.6340(8)	0.2944(6)	0.0790(5)	0.093(2)
C10	0.653(1)	0.3320(9)	-0.0435(6)	0.130
C11	0.792(1)	0.303(1)	-0.1134(7)	0.170
C12	0.560(1)	0.293(1)	-0.0783(7)	0.167(2)
C13	0.6536(4)	0.1035(3)	0.6511(3)	0.044(1)
C14	0.6174(4)	0.2274(4)	0.6195(4)	0.053(1)
C15	0.7123(4)	0.2781(4)	0.5995(4)	0.053(1)
C16	0.8418(4)	0.2061(4)	0.6107(4)	0.050(1)
C17	0.8806(4)	0.0833(4)	0.6369(4)	0.063(1)
C18	0.7864(5)	0.0325(4)	0.6573(4)	0.062(1)
C19	0.0580(5)	0.1979(5)	0.6073(6)	0.080(2)
C20	0.4209(6)	0.0709(6)	0.8304(4)	0.083(2)
C21	0.3317(9)	0.1888(7)	0.8526(6)	0.121(3)
C22	0.232(1)	0.215(1)	0.9629(8)	0.165(3)
C23	0.1710(1)	0.1267(9)	0.0126(8)	0.176(3)
C24	0.155(1)	0.3413(9)	0.9760(9)	0.196
H2	0.6181	0.5216	0.3435	0.082
H3	0.7465	0.6055	0.3714	0.090
H5	0.0791	0.3011	0.3116	0.072
H6	0.9518	0.2161	0.2861	0.066
H7A	0.1684	0.5080	0.3675	0.128
H7B	0.1863	0.4326	0.2798	0.128
H7C	0.1451	0.3869	0.4080	0.128
H8A	0.6680	0.4253	0.1127	0.090
H8B	0.7998	0.3068	0.0908	0.090
H9A	0.6698	0.2071	0.0925	0.112

Çizelge 6.6.4: $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$) (devam)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{izo}
H9B	0.5362	0.3237	0.1178	0.112
H10	0.6115	0.4203	-0.0518	0.156
H11A	0.7932	0.3342	-0.1897	0.255
H11B	0.8404	0.2166	-0.1077	0.255
H11C	0.8370	0.3372	-0.0898	0.255
H12A	0.4688	0.3197	-0.0279	0.250
H12B	0.5979	0.2072	-0.0752	0.250
H12C	0.5579	0.3296	-0.1532	0.250
H14	0.5301	0.2760	0.6119	0.064
H15	0.6884	0.3606	0.5785	0.064
H17	0.9695	0.0347	0.6408	0.076
H18	0.8126	-0.0506	0.6755	0.074
H19A	0.1049	0.2508	0.5919	0.121
H19B	0.1091	0.1384	0.5563	0.121
H19C	0.0500	0.1587	0.6827	0.121
H20A	0.3655	0.0227	0.8566	0.099
H20B	0.4820	0.0409	0.8767	0.099
H21A	0.2801	0.2226	0.7985	0.145
H21B	0.3887	0.2341	0.8360	0.145
H22	0.2947	0.1945	0.0065	0.198
H23A	0.2510	0.0494	0.9956	0.264
H23B	0.1058	0.1414	0.9847	0.264
H23C	0.1457	0.1277	0.0922	0.264
H24A	0.2156	0.3839	0.9395	0.294
H24B	0.1182	0.3506	0.0542	0.294
H24C	0.0817	0.3733	0.9429	0.294

Çizelge 6.6.5 : $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0.0410(3)	0.0623(4)	0.0634(4)	-0.0058(3)	-0.0166(3)	-0.0297(3)
O1	0.057(2)	0.061(2)	0.139(3)	-0.030(2)	-0.037(2)	-0.022(2)
O2	0.055(2)	0.051(2)	0.102(2)	-0.003(2)	-0.035(2)	-0.029(2)
P1	0.0410(5)	0.0440(6)	0.0587(7)	-0.0082(5)	-0.0131(5)	-0.0205(5)
P2	0.0364(5)	0.0520(6)	0.0578(7)	-0.0142(5)	-0.0124(5)	-0.0194(5)
S1	0.0402(6)	0.0442(6)	0.0864(8)	-0.0135(5)	-0.0149(5)	-0.0183(5)
S2	0.0373(5)	0.0493(6)	0.0909(9)	-0.0157(6)	-0.0167(5)	-0.0156(5)
S3	0.0528(6)	0.0482(6)	0.0919(9)	-0.0045(6)	-0.0360(6)	-0.0228(5)
S4	0.0327(5)	0.0606(6)	0.0633(7)	-0.0140(5)	-0.0132(5)	-0.0193(5)

Çizelge 6.6.5 : [Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0.042(2)	0.044(2)	0.058(2)	-0.0010(2)	-0.011(2)	-0.021(2)
C2	0.049(3)	0.046(2)	0.118(4)	-0.022(3)	-0.030(3)	-0.013(2)
C3	0.051(3)	0.044(2)	0.136(5)	-0.028(3)	-0.030(3)	-0.012(2)
C4	0.051(3)	0.049(2)	0.083(3)	-0.012(2)	-0.024(2)	-0.025(2)
C5	0.034(2)	0.058(3)	0.093(3)	-0.029(2)	-0.017(2)	-0.013(2)
C6	0.043(2)	0.045(2)	0.079(3)	-0.024(2)	-0.010(2)	-0.015(2)
C7	0.060(3)	0.072(3)	0.148(5)	-0.028(3)	-0.040(3)	-0.030(3)
C8	0.092(4)	0.081(3)	0.067(3)	0.001(3)	-0.024(3)	-0.051(3)
C9	0.112(5)	0.116(5)	0.075(4)	-0.015(3)	-0.029(3)	-0.060(4)
C10	0.153	0.202	0.095	-0.045	-0.044	-0.100
C11	0.193	0.216	0.097	-0.065	0.013	-0.096
C12	0.202	0.231	0.096	-0.025(6)	-0.060(5)	-0.093(6)
C13	0.040(2)	0.043(2)	0.057(2)	-0.014(2)	-0.016(2)	-0.016(2)
C14	0.043(2)	0.051(2)	0.077(3)	-0.013(2)	-0.031(2)	-0.015(2)
C15	0.053(2)	0.045(2)	0.070(3)	-0.005(2)	-0.027(2)	-0.020(2)
C16	0.046(2)	0.052(2)	0.066(3)	-0.011(2)	-0.023(2)	-0.023(2)
C17	0.040(2)	0.052(3)	0.107(4)	-0.014(2)	-0.029(2)	-0.017(2)
C18	0.046(2)	0.040(2)	0.109(4)	-0.012(2)	-0.030(2)	-0.016(2)
C19	0.053(3)	0.063(3)	0.145(5)	-0.014(3)	-0.039(3)	-0.031(2)
C20	0.063(3)	0.109(5)	0.063(3)	-0.029(3)	-0.007(3)	-0.021(3)
C21	0.137(7)	0.124(6)	0.102(5)	-0.030(4)	-0.017(5)	-0.055(5)
C22	0.120	0.165	0.138	-0.034(6)	0.028(6)	-0.038(6)
C23	0.132	0.155	0.144	-0.023(6)	0.012(7)	-0.013(7)
C24	0.173	0.154	0.165	-0.099	0.081	-0.043

Çizelge 6.6.6:[Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Co	-	S1	2.321(1)	C1	-	C6	1.371(6)
Co	-	S3	2.328(1)	C1	-	C2	1.411(6)
Co	-	S4	2.357(1)	C16	-	C17	1.374(6)
Co	-	S2	2.441(1)	C6	-	C5	1.376(6)
S2	-	P1	1.998(2)	C4	-	C5	1.363(6)
S4	-	P2	2.018(2)	C4	-	C3	1.393(6)
P1	-	C1	1.791(4)	C17	-	C18	1.386(6)
P1	-	C8	1.834(5)	C3	-	C2	1.379(6)
P1	-	S1	2.018(2)	C14	-	C13	1.396(6)
O2	-	C16	1.363(5)	C18	-	C13	1.389(6)
O2	-	C19	1.431(6)	C8	-	C9	1.493(8)
O1	-	C4	1.355(5)	C9	-	C10	1.492(9)
O1	-	C7	1.447(6)	C10	-	C11	1.43(1)
P2	-	C13	1.789(4)	C10	-	C12	1.57(1)
P2	-	C20	1.826(5)	C20	-	C21	1.400(9)
C15	-	C16	1.380(6)	C21	-	C22	1.468(9)
C15	-	C14	1.393(6)	C23	-	C22	1.38(1)
				C24	-	C22	1.44(1)

Çizelge 6.6.7 : [Co(C₁₂H₁₈OPS₂)₂]₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

S1	-	Co	-	S3	122.09(5)
S1	-	Co	-	S4	130.73(5)
S3	-	Co	-	S4	103.34(4)
S1	-	Co	-	S2	85.99(4)
S3	-	Co	-	S2	100.86(4)
S4	-	Co	-	S2	104.43(5)
P1	-	S2	-	Co	80.86(5)
P2	-	S4	-	Co	111.46(5)
C1	-	P1	-	C8	103.1(2)
C1	-	P1	-	S2	113.0(1)
C8	-	P1	-	S2	111.6(2)
C1	-	P1	-	S1	111.6(4)
C8	-	P1	-	S1	109.2(2)
S2	-	P1	-	S1	108.28(7)
P1	-	S1	-	Co	83.72(5)
C16	-	O2	-	C19	117.9(3)
C4	-	O1	-	C7	116.7(4)
C13	-	P2	-	C20	106.8(3)
C13	-	P2	-	S4	113.1(1)
C20	-	P2	-	S4	105.8(2)
C16	-	C15	-	C14	120.2(4)
C6	-	C1	-	C2	117.7(4)
C6	-	C1	-	P1	122.2(3)
C2	-	C1	-	P1	120.0(3)
O2	-	C16	-	C17	124.7(4)
O2	-	C16	-	C15	114.8(4)
C17	-	C16	-	C15	120.5(4)
C1	-	C6	-	C5	121.9(4)
O1	-	C4	-	C5	126.5(4)
O1	-	C4	-	C3	114.2(4)
C5	-	C4	-	C3	119.2(4)
C16	-	C17	-	C18	119.5(4)
C2	-	C3	-	C4	120.4(4)
C3	-	C2	-	C1	120.2(4)
C4	-	C5	-	C6	120.5(4)
C15	-	C14	-	C13	119.8(4)
C17	-	C18	-	C13	121.1(4)
C9	-	C8	-	P1	115.7(4)
C10	-	C9	-	C8	115.0(6)
C11	-	C10	-	C9	116.1(8)
C11	-	C10	-	C12	116.1(7)
C9	-	C10	-	C12	108.3(7)
C18	-	C13	-	C14	118.8(4)
C18	-	C13	-	P2	120.9(3)
C14	-	C13	-	P2	120.2(3)
C21	-	C20	-	P2	120.8(5)
C20	-	C21	-	C22	121.8(7)
C24	-	C22	-	C21	115.4(8)

Çizelge 6.6.7 : $[C_{24}H_{36}CoO_2P_2S_4]_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları($^{\circ}$)

(devam).

C23	-	C22	-	C24	124.7(9)
C23	-	C22	-	C21	111.7(9)

Çizelge 6.6.8 : $[Co(C_{12}H_{18}OPS_2)_2]_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları($^{\circ}$)

S1	-	Co	-	S2	-	P1	7.38(5)
S3	-	Co	-	S2	-	P1	-114.54(6)
S4	-	Co	-	S2	-	P1	138.48(5)
S1	-	Co	-	S4	-	P2	-4.75(9)
S3	-	Co	-	S4	-	P2	152.87(6)
S2	-	Co	-	S4	-	P2	-102.00(6)
Co	-	S2	-	P1	-	C1	-133.1(2)
Co	-	S2	-	P1	-	C8	111.3(2)
Co	-	S2	-	P1	-	S1	-8.93(6)
C1	-	P1	-	S1	-	Co	134.3(2)
C8	-	P1	-	S1	-	Co	-112.3(2)
S2	-	P1	-	S1	-	Co	9.36(7)
S3	-	Co	-	S1	-	P1	93.06(6)
S4	-	Co	-	S1	-	P1	-112.88(6)
S2	-	Co	-	S1	-	P1	-7.25(5)
Co	-	S4	-	P2	-	C13	43.5(2)
Co	-	S4	-	P2	-	C20	160.0(2)
C8	-	P1	-	C1	-	C6	-89.2(4)
S2	-	P1	-	C1	-	C6	150.2(3)
S1	-	P1	-	C1	-	C6	27.9(4)
C8	-	P1	-	C1	-	C2	90.3(4)
S2	-	P1	-	C1	-	C2	-30.3(4)
S1	-	P1	-	C1	-	C2	-152.6(4)
C19	-	O2	-	C16	-	C17	-2.0(7)
C19	-	O2	-	C16	-	C15	178.1(5)
C14	-	C15	-	C16	-	O2	-177.3(4)
C14	-	C15	-	C16	-	C17	2.8(7)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	-3.0(7)
P1	-	C1	-	C6	-	C5	176.6(4)
C7	-	O1	-	C4	-	C5	0.6(8)
C7	-	O1	-	C4	-	C3	177.1(5)
O2	-	C16	-	C17	-	C18	177.1(5)
C15	-	C16	-	C17	-	C18	-3.1(7)
O1	-	C4	-	C3	-	C2	-179.7(5)

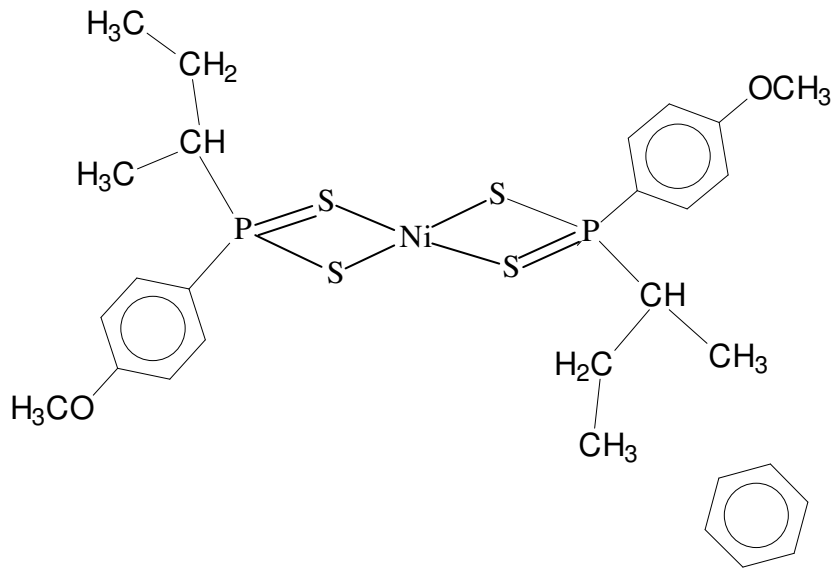
Çizelge 6.6.8 : $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OPS}_2)_2]_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları($^\circ$) (devam).

C5	-	C4	-	C3	-	C2	-2.9(8)
C4	-	C3	-	C2	-	C1	0.4(9)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	2.5(8)
P1	-	C1	-	C2	-	C3	-177.1(4)
O1	-	C4	-	C5	-	C6	178.8(5)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	2.5(8)
C1	-	C6	-	C5	-	C4	0.5(8)
C16	-	C15	-	C14	-	C13	0.1(7)
C16	-	C17	-	C18	-	C13	0.4(8)
C1	-	P1	-	C8	-	C9	178.3(5)
S2	-	P1	-	C8	-	C9	-60.1(5)
S1	-	P1	-	C8	-	C9	59.5(5)
P1	-	C8	-	C9	-	C10	178.3(6)
C8	-	C9	-	C10	-	C11	54.1(1)
C8	-	C9	-	C10	-	C12	-172.7(7)
C17	-	C18	-	C13	-	C14	2.4(7)
C17	-	C18	-	C13	-	P2	-175.0(4)
C15	-	C14	-	C13	-	C18	-2.6(6)
C15	-	C14	-	C13	-	P2	174.8(3)
C20	-	P2	-	C13	-	C18	99.6(4)
S4	-	P2	-	C13	-	C18	-144.4(3)
C20	-	P2	-	C13	-	C14	-77.8(4)
S4	-	P2	-	C13	-	C14	38.3(4)
C13	-	P2	-	C20	-	C21	68.6(6)
S4	-	P2	-	C20	-	C21	-52.2(6)
P2	-	C20	-	C21	-	C22	171.9(8)
C20	-	C21	-	C22	-	C23	-35.0(2)
C20	-	C21	-	C22	-	C24	174.1(1)

6.7 Kompleks VII: *Trans*-bis[sec-bütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$

Adı geçen kompleks, sentez aşamasında gerçekleştirilen aşağıdaki işlemler sonucunda elde edilmiştir.

100 mL'lik bir beher içerisinde 0.2 g (0.7 mmol) amonyum sec-bütil(4-metoksifenil)ditiyofosfinat 25 mL etil alkolde çözülür. Üzerine 10 mL metil alkolde çözülmüş 0.086 g (0.35 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilir. Karışım hafif ısıtılır. Soğutulduktan sonra oluşan kristaller süzülür. Oluşan koyu mavi renkli kristaller etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Desikatörde kurutulur. Verim 0.18 g (%86) olup erime noktası: 109-111 °C'dır. C_6H_6 bağımsız molekülünün varlığı dışında beklenen kompleks yapı, Şekil 6.7.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 6.7.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksinin kimyasal diyagramı.

Uygun boyut ve kalitede tek kristal seçilerek, Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak üç boyutlu

kırınım verisi toplanmıştır. 2075 bağımsız yansıma toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 889 yansıma arıtmada kullanılmıştır. Kristalografik birim hücre parametreleri 19 yansımadan elde edilmiştir. Yapının çözümü ve arıtımında aynı paket programlar ve yöntemler kullanılmıştır. Genel sonuçlar Çizelge 6.7.1-6.7.6'da verilmiştir.

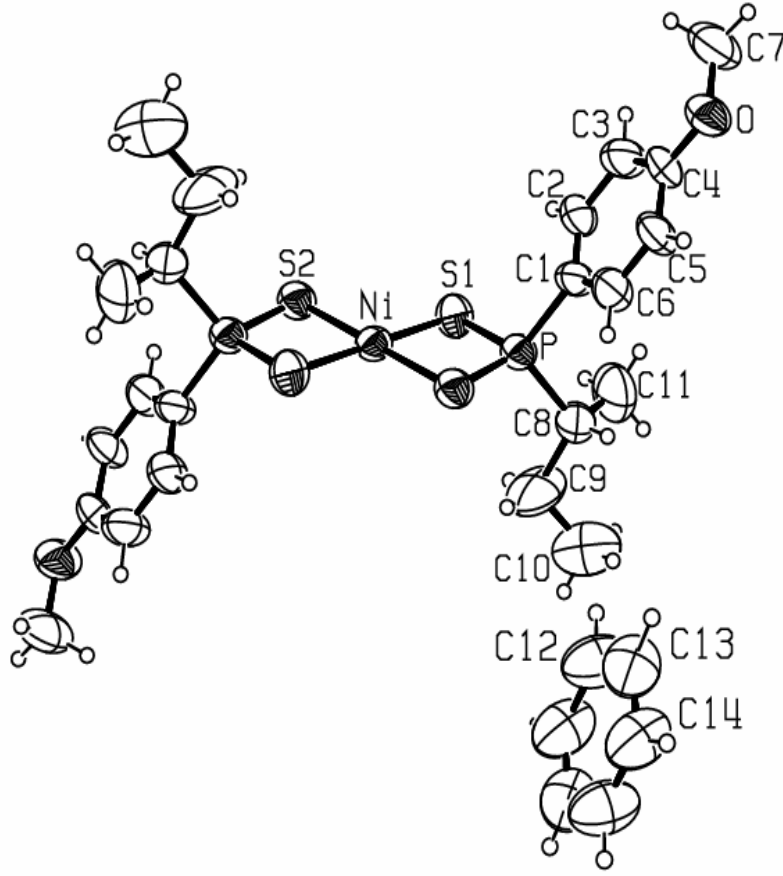
Moleküler yapı parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.1697 ve 0.0691 olarak bulunmuştur.

Kompleks yapının tamamını ve asimetric birimde çıkan numaralandırılmış kısmını gösteren ORTEP III görünümü Şekil 6.7.2'de verilmiştir. Yapıdaki tüm hidrojen atomları geometrik olarak hesaplanmış ve daha önceki yapılarda uygulanan işlemler yinelenmiştir. Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldılar. Yine bir metil grubu atomu olan C10 atomuna ait sıcaklık titreşim parametrelerinin bazıları arıtım sırasında sınırlandırılmıştır. Bunlar Çizelge 6.7.3' te görülen ve parantez içinde standart sapması olmayan parametrelerdir. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ve en küçük artık elektron yoğunlukları $\Delta\rho_{\max}=0,451 \text{ eÅ}^{-3}$ ve $\Delta\rho_{\min}=-0,426 \text{ eÅ}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyduğuna ve konumu belirlenmemiş bir atomun yapıda kalmadığını göstermektedir.

Bileşiğin [*Trans*-bis[sec-bütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II)] molekül yapısında, Ni merkez atomu, kesirsel koordinatları 0.0000, 0.5000 ve 0.5000 olan konumda oturmaktadır. Ni atomu dört kükürt atomu tarafından koordine edilmiş ve kare düzlem geometri, çevresindeki ligandlarla *trans* şekillenime sahiptir. NiS₄ etrafında *trans* izomerili düzgün tetrahedral koordinasyon görülmektedir. Burada, S atomları kare düzlem oluşturmaktadır. Bu geometriye ait bazı bağ uzunlukları ve açıları Şekil 6.7.3' te verilmiştir. S1-Ni-S2' açısı 179.97° olarak ölçüldü. Ni atomu kare merkezine yerleşirken düzlemden ihmal edilebilir bir sapma göstermiştir.

Çizelge 6.7.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar.

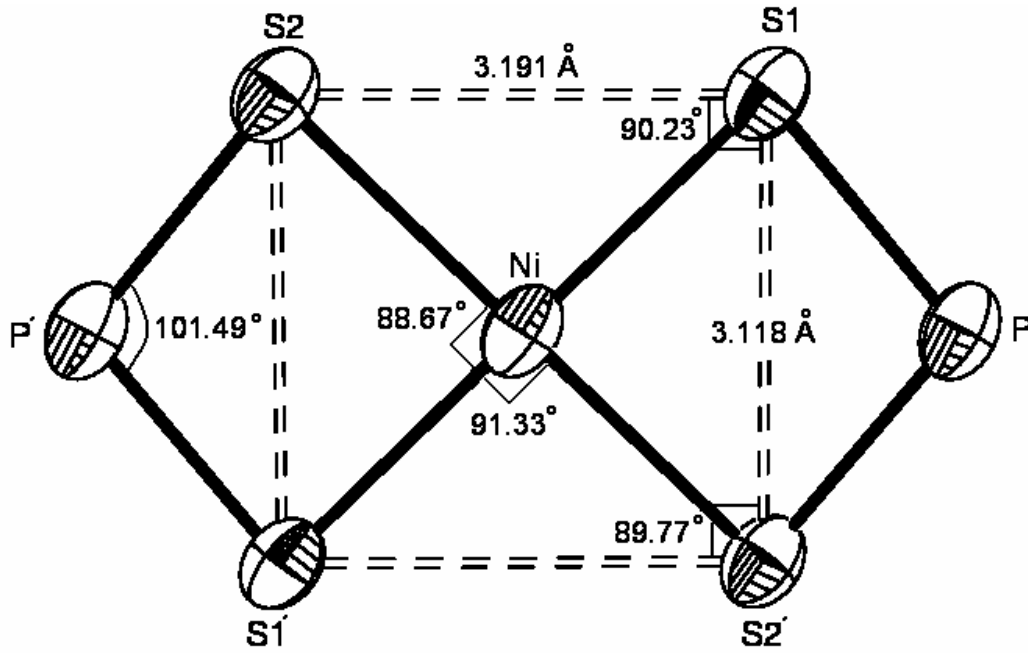
Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₁ H ₁₆ OPS ₂) ₂ (C ₆ H ₆)	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		327.74	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P 2 ₁ /n	
	Birim hücre parametreleri	a=8.226(1) Å	b=19.131(4) Å	c=10.702(1)Å
			β=104.45(9) ^o	
	Birim hücre hacmi (Å ³)/ molekül sayısı(Z)		1630.9(4) / 4	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.335	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		0.972	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Mor, Prizma, 0.40x0.30x0.20	
Birim hücre parametreleri 19 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.77– 22.08	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 (Å)	
	Ölçülen yansıma sayısı		2075	
	Bağımsız yansıma sayısı		1957	
	h, k , l aralığı		-8≤h≤8, -20≤k≤0, 0≤ l ≤11	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.6971, 0.8293	
	R _{int}		0.0570	
Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı				
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı (I≥2σ(I))		889	
	Parametre sayısı		166	
	(000) yansıması için F yapı faktörü		688	
	R, wR, S		0.0691, 0.1697, 1.007	
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)		0.451, -0.426	
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² +(0.1043P) ² + 1.0138P] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3		



Şekil 6.7.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksinin ORTEP III çizimi.

Asimetrik birimde çıkan molekül, Ni atomundan (sayfa düzlemine dik) geçen ikili dönme simetrisi ile kompleksin tamamına ulaşmamızı sağlamaktadır.

NiS_1PS_2 atomları bir düzlem oluşturmakta ve bu düzlem ile metoksifenil ve serbest halde bulunan benzen halkası arasındaki dihedral açılar sırasıyla $59.1(2)$ ve $89.49(2)^\circ$ ve metoksifenil ile benzen halkası arasındaki dihedral açı ise 21.37° olarak ölçülmektedir.



Şekil 6.7.3: Metal atomu etrafındaki koordinasyonun ORTEP III çizimi.

Ni-S1 ve Ni-S2 bağ uzunlukları sırasıyla 2.235(3) ve 2.226(3) Å' dur. Bu uzunluklar, aşağıda sıralanmış kompleksler için elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. **C₁₈H₂₄NiO₄P₂S₄** [2.21987(8) ve 2.2225(8) Å] (Arca, et al., 1997), **Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ (C₆H₆)** [2.22(1) ve 2.23(1) Å] (Shetty, et al., 1969) ve **C₂₀H₃₀N₂NiO₂P₂S₄** [2.225(2) ve 2.228(2) Å] (Aragoni, et al., 2000). P-S2 ile P-S1' atomlarının bağ uzunluğu da 2.011(4) Å ve 2.016(5) Å olarak ölçülmüştür. Değerler, bilinen P-S bağ uzunlukları için ne çift [1.95 Å] ne de tek [2.04 Å] bağa karşılık gelen değerlerdir (Arca, et al., 1997). Dolayısı ile, elektron delokalizasyonu yine varlığını göstermektedir.

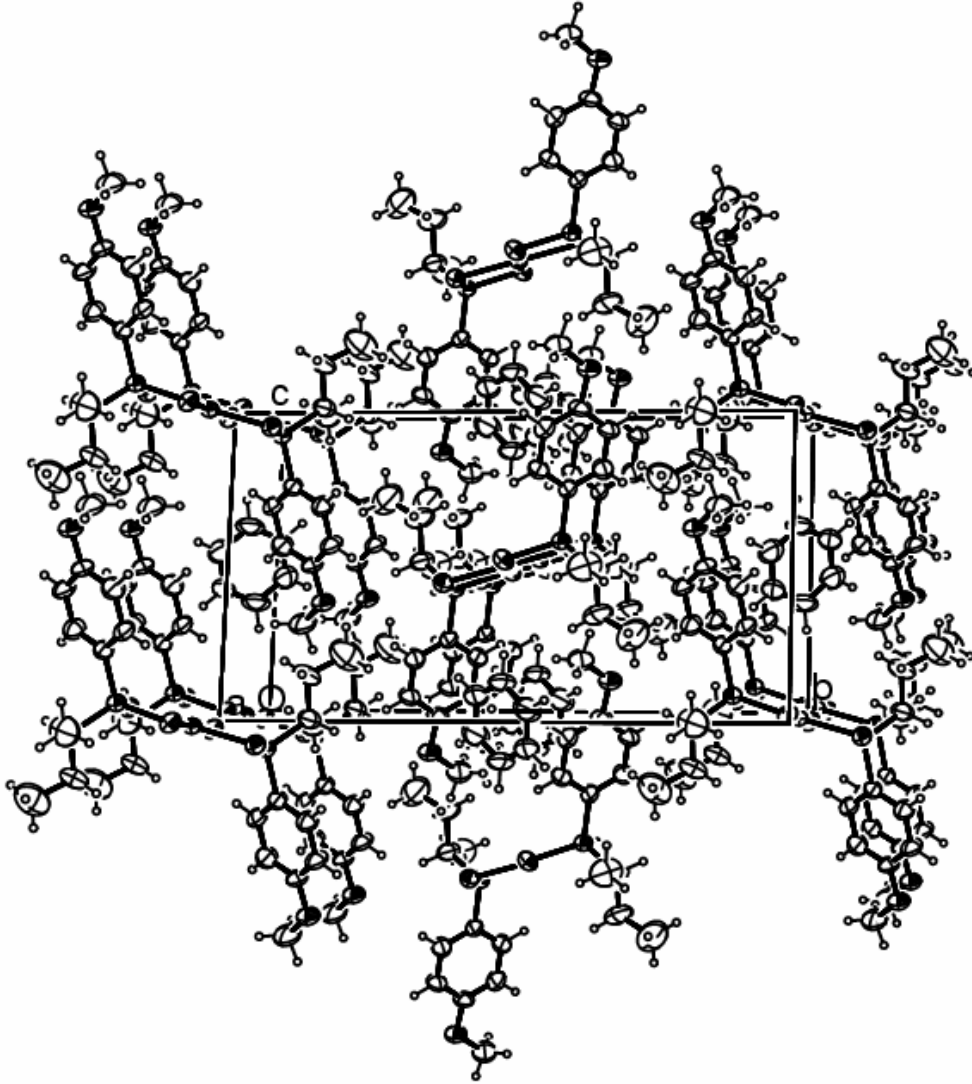
Kimyasal sentez sırasında yapıya giren benzen ile, fenil halkası sp² hibritleşmesine uğramışlardır. Hibritleşme iyon yapılı değil, kovalent yapılı bileşikler için geçerli bir açıklamadır (Gündüz, et al., 1994). Bu nedenle bu yapıların sağlam bağlara sahip olduğu söylenebilir. Çizelge 6.7.5' te hibritleşmeye uğrayan

bu düzlemlere ait açılar incelendiğinde sp^2 hibritleşmesi için gereken 120° açı değeri civarında değerlere sahip oldukları görülecektir.

Moleküler geometride C6-H6...S2 şeklinde molekül içi hidrojen bağı oluşmuştur. Bu hidrojen bağı için alıcı-verici atomları arası uzaklık ile alıcı-hidrojen arasındaki uzaklıklar sırası ile 3.35(1) ve 2.842(4) Å olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.7.4'deki kristal yapı incelendiğinde NiS₄ düzlemlerinin tıpkı III nolu kompleksteki gibi birim hücrede birbirine paralel yönlendiği görülmüştür. Buna ek olarak moleküller arası metoksifenil düzlemleri de birbirine göre mükemmel paralellikler göstermektedir.

Birim hücreye sayfa düzleminde içeri doğru, yani a eksenini boyunca bakıldığında, bağımsız benzen halkasına ait düzlemlerin (010) ve (001) düzlemlerini geometrik merkezlerinden dik olarak kestiği kolayca görülebilir. Asimetrik birimde bu benzen halkalarının sadece üç atomunun bulunması, kristalografik birim hücre yerleşiminde halkaların tamamlandığının göstergesidir.



Şekil 6.7.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ kompleksine ait birim hücre paketlenmesinin ORTEP III çizimi.

Çizelge 6.7.2: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait kesirsel atom koordinatları

ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Ni	0.0000	0.5000	0.5000	0.0696(8)
O	-0.599(1)	0.3331(5)	-0.1210(8)	0.111(3)
P	-0.2444(4)	0.3915(2)	0.4209(3)	0.074(1)
S1	-0.0061(4)	0.6122(2)	0.5566(3)	0.079(1)
S2	-0.2748(4)	0.4893(2)	0.4799(3)	0.083(1)
C1	-0.359(2)	0.3763(6)	0.255(1)	0.076(3)
C2	-0.318(2)	0.3190(6)	0.193(1)	0.084(4)
C3	-0.404(2)	0.3067(6)	0.067(1)	0.085(4)
C4	-0.531(2)	0.3501(7)	0.002(1)	0.079(4)
C5	-0.562(2)	0.4081(7)	0.064(1)	0.100(4)
C6	-0.475(2)	0.4215(6)	0.194(1)	0.095(4)
C7	-0.731(2)	0.3795(8)	-0.192(1)	0.143(6)
C8	-0.326(2)	0.3246(7)	0.512(1)	0.098(4)
C9	-0.224(3)	0.3246(9)	0.654(2)	0.179(9)
C10	-0.278(2)	0.2605(9)	0.717(2)	0.192(2)
C11	-0.509(2)	0.335(1)	0.499(2)	0.156(7)
C12	0.387(2)	0.0516(9)	0.456(3)	0.142(7)
C13	0.433(3)	0.003(1)	0.373(1)	0.137(7)
C14	0.538(3)	-0.048(1)	0.418(2)	0.133(7)
H2	-0.2332	0.2889	0.2343	0.100
H3	-0.3760	0.2678	0.0251	0.102
H5	-0.6414	0.4400	0.0203	0.120
H6	-0.4988	0.4613	0.2363	0.114
H7A	-0.7722	0.3627	-0.2781	0.214
H7B	-0.6865	0.4258	-0.1933	0.214
H7C	-0.8213	0.3806	-0.1493	0.214
H8	-0.3103	0.2789	0.4752	0.117
H9A	-0.1051	0.3228	0.6595	0.215
H9B	-0.2477	0.3666	0.6973	0.215
H10A	-0.2193	0.2591	0.8061	0.288
H10B	-0.2523	0.2193	0.6741	0.288
H10C	-0.3968	0.2625	0.7090	0.288
H11A	-0.5677	0.3321	0.4094	0.234
H11B	-0.5277	0.3796	0.5327	0.234
H11C	-0.5496	0.2988	0.5460	0.234
H12	0.3056	0.0854	0.4242	0.170
H13	0.3894	0.0071	0.2842	0.165
H14	0.5602	-0.0824	0.3620	0.160

Çizelge 6.7.3: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₂₃	U ₁₃
Ni	0.100(2)	0.059(1)	0.045(1)	-0.0007(1)	0.008(1)	-0.005(1)
P	0.099(3)	0.064(2)	0.051(1)	0.0001(2)	0.002(2)	-0.006(2)
O	0.154(9)	0.100(6)	0.058(6)	-0.003(5)	-0.012(6)	-0.004(6)
S2	0.101(3)	0.073(2)	0.072(2)	-0.015(2)	0.015(2)	-0.005(2)
S1	0.097(3)	0.067(2)	0.064(2)	-0.003(2)	0.004(2)	0.002(2)
C1	0.09(1)	0.061(7)	0.061(8)	0.003(7)	-0.008(7)	0.014(7)
C2	0.08(1)	0.082(9)	0.08(1)	-0.007(7)	0.003(8)	0.008(7)
C3	0.09(1)	0.089(9)	0.061(9)	-0.017(7)	-0.012(7)	0.008(8)
C4	0.08(1)	0.09(1)	0.049(8)	-0.011(8)	-0.008(7)	-0.012(8)
C5	0.12(1)	0.081(9)	0.08(1)	0.009(8)	-0.006(8)	0.023(8)
C6	0.13(1)	0.072(9)	0.067(9)	-0.012(7)	-0.015(8)	-0.010(8)
C7	0.18(2)	0.13(1)	0.08(1)	-0.01(1)	-0.04(1)	0.02(1)
C8	0.12(1)	0.11(1)	0.064(9)	0.013(7)	0.008(8)	-0.026(9)
C9	0.32(3)	0.15(2)	0.07(1)	0.03(1)	0.06(1)	-0.04(2)
C10	0.203	0.193	0.182	0.06(2)	0.05(1)	0.05(2)
C11	0.12(2)	0.19(2)	0.15(2)	0.01(1)	0.02(1)	-0.06(1)
C12	0.20(2)	0.13(2)	0.11(2)	0.025(1)	0.06(1)	0.04(1)
C13	0.21(2)	0.15(2)	0.057(1)	-0.006(1)	0.05(1)	-0.04(2)
C14	0.23(2)	0.105(1)	0.08(2)	-0.003(1)	0.08(1)	0.01(1)

Çizelge 6.7.4 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	S2	2.226(3)	C3	-	C4	1.38(2)
Ni	-	S1	2.235(3)	C4	-	O	1.34(1)
O	-	C7	1.46(2)	C4	-	C5	1.35(2)
P	-	S2	2.011(4)	C6	-	C5	1.42(2)
P	-	C1	1.81(1)	C8	-	C11	1.49(2)
P	-	C8	1.84(1)	C8	-	C9	1.54(2)
C1	-	C6	1.33(1)	C9	-	C10	1.51(2)
C1	-	C2	1.37(1)	C13	-	C14	1.32(2)
C2	-	C3	1.37(1)	C13	-	C12	1.41(2)

Çizelge 6.7.5 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

Ni	-	S2	-	P	84.10(2)
O	-	C4	-	C3	115.1(1)
O	-	C4	-	C5	126.1(1)
P	-	C1	-	C6	120.6(9)
P	-	C1	-	C2	118.3(9)
P	-	C8	-	C11	110.1(1)
P	-	C8	-	C9	110.2(1)
S2	-	Ni	-	S1	91.3(1)
C1	-	P	-	C8	103.8(6)
C1	-	P	-	S2	112.4(4)
C1	-	C6	-	C5	119.1(1)
C2	-	C3	-	C4	122.2(1)
C3	-	C2	-	C1	119.1(1)
C4	-	C5	-	C6	121.2(1)
C4	-	O	-	C7	116.0(1)
C5	-	C4	-	C3	117.4(1)
C6	-	C1	-	C2	120.9(1)
C8	-	P	-	S2	113.1(5)
C10	-	C9	-	C8	106.1(1)
C11	-	C8	-	C9	112.2(1)
C14	-	C13	-	C12	121.3(2)

Çizelge 6.7.6 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

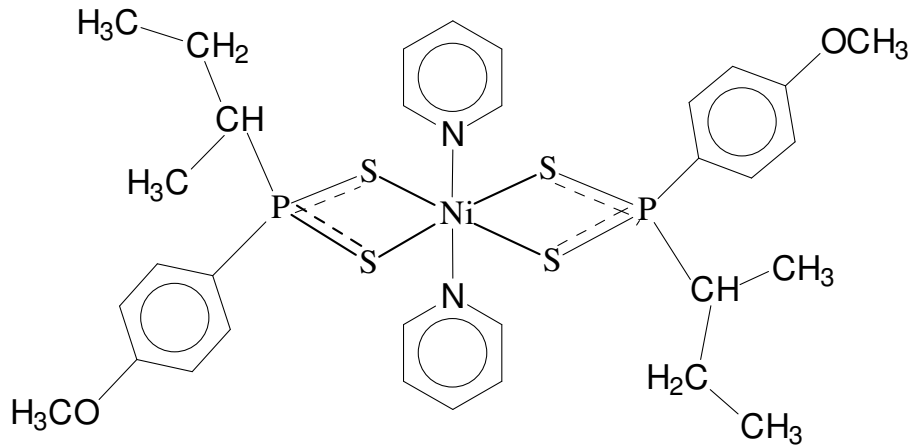
Ni	-	S2	-	P	-	C1	-116.5(5)
Ni	-	S2	-	P	-	C8	126.3(5)
O	-	C4	-	C5	-	C6	-177.4(1)
P	-	C1	-	C2	-	C3	179.8(9)
P	-	C1	-	C6	-	C5	179.5(9)
P	-	C8	-	C9	-	C10	-170.3(1)
S1	-	Ni	-	S2	-	P	176.8(1)
S2	-	P	-	C8	-	C11	59.9(11)
S2	-	P	-	C1	-	C2	164.0(9)
S2	-	P	-	C1	-	C6	-12.1(1)
S2	-	P	-	C8	-	C9	-64.1(1)
C8	-	P	-	C1	-	C2	-73.4(1)
C1	-	P	-	C8	-	C11	-62.1(1)
C1	-	P	-	C8	-	C9	173.1(1)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	0.0(2)

Çizelge 6.7.6 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₆H₆) kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam).

C1	-	C6	-	C5	-	C4	1(2)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	3(2)
C2	-	C3	-	C4	-	O	177.6(1)
C2	-	C3	-	C4	-	C5	4(2)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	-4(2)
C3	-	C4	-	O	-	C7	-178.1(1)
C5	-	C4	-	O	-	C7	-6(2)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	-3(2)
C8	-	P	-	C1	-	C6	109.1(1)
C11	-	C8	-	C9	-	C10	65.1(12)

6.8 Kompleks VIII: *Trans*-bis[(O-(2-bütoksietenil)-(p-metoksifenil) ditiyofosfonato] nikel(II) [$\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$]

Kimyasal sentez işleminde, geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0.20 g (0.35 mmol) kompleks VII'nin 25 mL CH_2Cl_2 , CHCl_3 ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'deki çözeltisi konur. Kaynamakta olan çözeltinin üzerine damla damla piridin aşırısı ilave edilir. Karışım kahve renklidir, bekletildiğinde yeşil renge döner. Oluşan ürün süzülür, etanolde kristallendirilir. Kompleks yeşil kristaller halinde ayrılır. Desikatorde kurutulur. Verim 0.24 g(%96.) olup erime noktası $>109^\circ\text{C}$ dir. Bu sentez işlemi ile, daha önce sentezlenen dört atom koordinasyonlu ditiyofosfonato komplekslerinden farklı olarak, V'nolu komplekste olduğu gibi, merkezi atoma piridin halkası eklemeye çalışılmıştır. Beklenen kimyasal gösterim Şekil 6.8.1'de verilmiştir.



Şekil 6.8.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.

Sentez aşamasından sonra, kristal bilgisi, veri toplama bilgisi ve arıtım aşamasına ait bilgilerin Çizelge 6.8.1'de verildiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Daha önceki kristal yapı analizi çalışmalarında izlenen yol aynen bu kompleks için de izlenmiştir.

Direkt yöntemler kullanılarak yapı analiz edilmiş ve arıtmada en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Sonuçta ulaşılan güvenilirlik değerleri (wR ve R değerleri) 0.1128 ve 0.0571 olarak belirlendi.

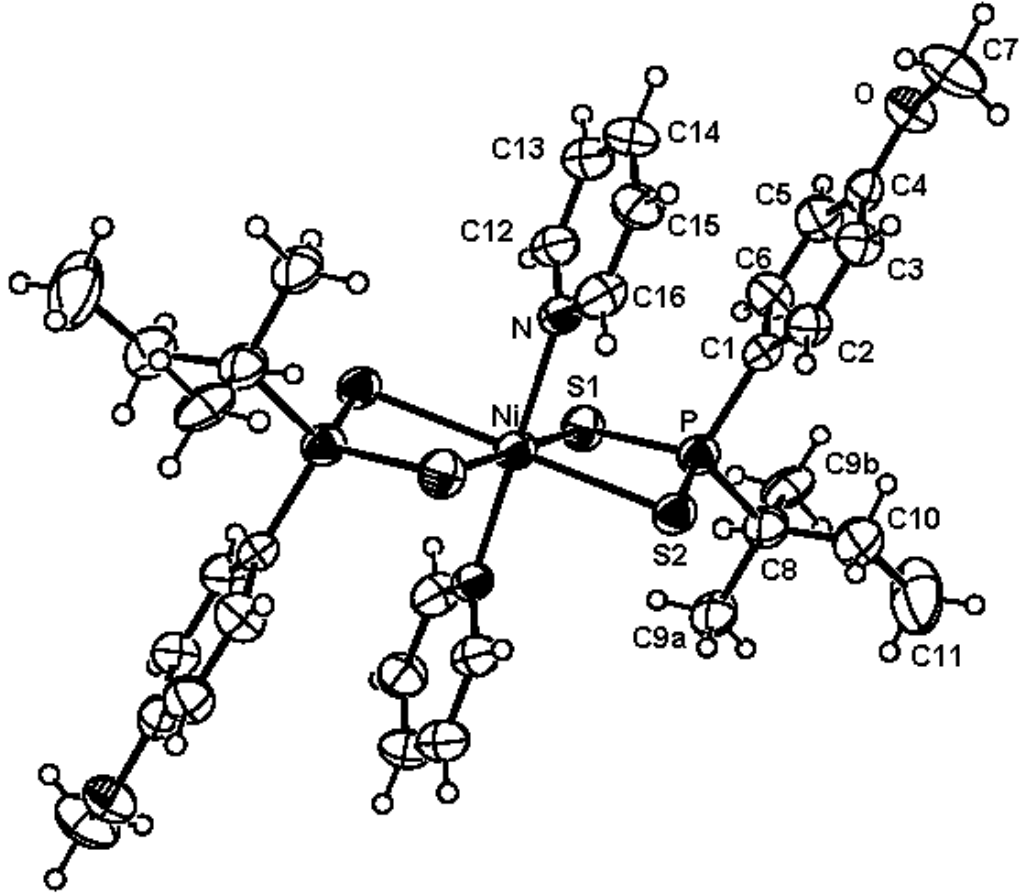
Trans-bis[(O-(2-bütoksietenil)-(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin moleküler yapısı ORTEP III programı ile çizilmiştir (Şekil 6.8.2). Yapıdaki tüm hidrojen atomları geometrik olarak hesaplandı ve bağlı oldukları karbon atomlarının ısıl titreşimleri esas alınarak titreşime bırakıldı. Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldılar. C10 atomuna ait sıcaklık titreşim parametrelerinin bazıları arıtım sırasında sabit tutuldu. Bunlar Çizelge 6.8.4’ te parantez içinde standart sapması olmayan parametrelerdir. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho=0,451\text{e}\text{\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

C9 atomu büyük ısıl titreşim parametrelerine sahip olduğundan bu atomun bulunabilirlik değeri arıtmada serbest bırakıldı. Yani kristalografide düzensizlik (disorder) olarak bilinen ve atomların iki farklı koordinatta birden belli olasılıklarla bulunabilirliğini ifade eden bu durum C9 atomu için araştırıldı. “C9a” ve “C9b” olarak adlandırılan bu iki olası atomun bulunabilirlik değerleri sırasıyla 0.35 ve 0.65 olarak belirlenmiştir.

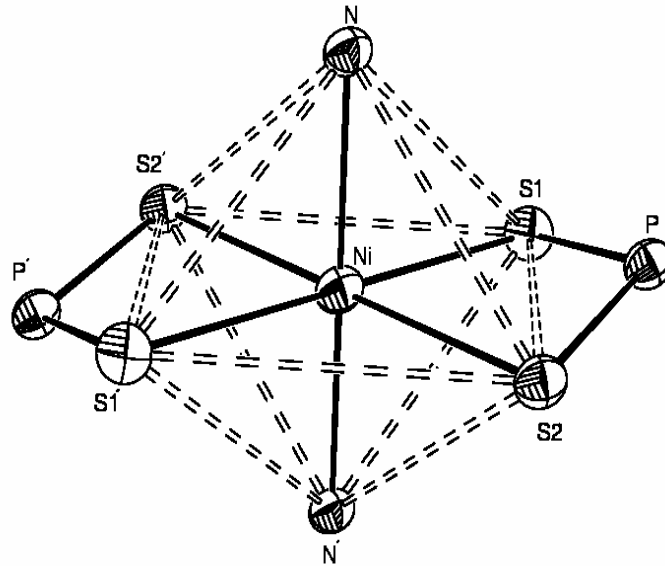
Nikel atomu hem kompleks yapının merkezinde, hem de (0.5, 0.5, 0.5) simetri merkezinde oturmaktadır. Şekil 6.8.3’ te Ni atomu dört kükürt ve iki azot atomları ile altılı koordinasyon oluşturmuş ve yapı hafif çarpık oktahedral geometride şekillenmiştir. Şekil 6.8.2’ de verilen moleküler yapıda, Ni, S ve P atomlarından oluşan geometrik yapı etrafındaki **ligandlar** ile **piridin halkası** bir *trans* konfigürasyona sahiptir. Merkezi yapıda, ortada nikel atomu ve köşelerinde kükürt atomları olan hafif çarpık bir kare düzlem oluşmuştur. Şekil 6.8.4 verilen Ni, S ve P atomlarının oluşturduğu geometri, burulmuş sandalye şekillenimine sahiptir. Burada S1-P-S2 düzlemi ile Ni-S1-S2 düzlemi arasındaki dihedral açı değeri $158.4(1)^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre S1-P-S2 düzlemi, S1’S2’S1S2 kare düzleminden 21.62° ’lik bir sapma göstermektedir. Yapıda var olan metoksifenil düzlemi ile piridin halkası arasındaki dihedral açı da $15.2(2)^\circ$ ’dir. Bu iki halka arasındaki dik mesafe de $3.454\text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 6.8.1: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₁ H ₁₆ OPS ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂		
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		733.55		
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / P2 ₁ /n		
	Birim hücre parametreleri	a=11.073(2)Å	b=9.653(2)Å	c=17.437(2)Å	
			β=103.67(1)°		
	Birim hücre hacmi (Å ³)/molekül sayısı (Z)		1810.9(5) / 2		
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.345		
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		4.004		
	Renk , Biçim, Boyut (mm)		Yeşil, Prizma, 0.40x0.20x0.15		
Birim hücre parametreleri 15 yansımadan bulunmuştur.					
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ		
	θ _{min} - θ _{max} (°)		4.32 – 75.35		
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		CuK _α , 1.54184 (Å)		
	Ölçülen yansıma sayısı		3769		
	Bağımsız yansıma sayısı		3582		
	h, k , l aralığı		-13≤h≤0, -12≤k≤0, -21≤l≤21		
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan		
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.2973, 0.5849		
	R _{int}		0.0587		
	Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.				
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı (I≥2σ(I))		1617		
	Parametre sayısı		205		
	(000) yansıması için F yapı faktörü		768		
	R, wR, S		0.0571, 0.1128, 1.002		
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)		0.288, -0.423		
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² + (0.0515P) ² +] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3			

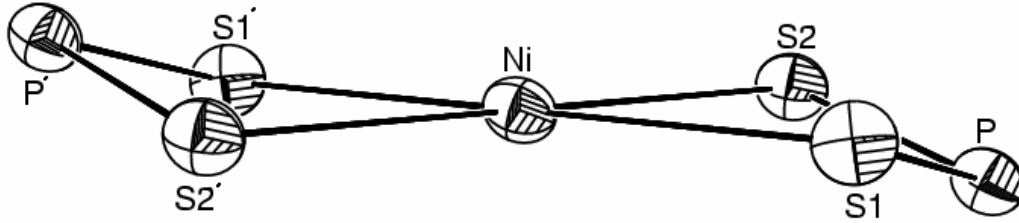


Şekil 6.8.2: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.



Şekil 6.8.3: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksinde metal atomu etrafında oluşan oktahedral koordinasyon.

NiS₂P geometrisi tam bir düzlemselliğe sahip değildir ve hesaplanan Q_T buruşma genliği 0.268 (1) Å' dur (Cremer, 1975).



Şekil 6.8.4: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksinde oluşan bükülmüş sandalye şekillenimi.

Ni-S1 ve Ni-S2 bağ uzunlukları sırasıyla 2.515(1) ve 2.508(1) Å' dur. Ni-S1 bağında diğer bağa göre 0,007 Å'luk bir uzama görülmektedir. S1 ve S2' atomları arasındaki mesafe de 3.801 Å olarak ölçülmüştür. S1-Ni-S2 bağ açısı da 81.66(4)^o olarak belirlenmiştir. Bu değerler NiS₄ koordinasyonuna sahip benzer komplekslerde kare düzlem değerlerine yakındır. Bu sapmanın nedeni, piridin halkasının Ni atomu ile koordinasyona girmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle, S1-S2' ve S2-S1' arasındaki mesafe artmıştır. İki piridin halkası nikel atomunu ortada bırakacak şekilde NiS₄ düzleminin üzerine yerleşmektedir. Burada P ve S atomları aynı yük sistemine sahip olup denge durumundadırlar. Bu koşulda piridin halkaları S atomları ile etkileşerek onları bir miktar itmektedirler. Bu itme özellikle S1-S2' ve S2-S1' mesafeleri üzerinde daha etkili olmakta ve bu nedenle ilgili bağlarda bir miktar uzama gerçekleşmektedir.

N-Ni-S1 ve N-Ni-S2 bağ açıları sırasıyla 90.79(1) ve 90.20(1)^o olarak ölçülmüştür. Bu, piridin halkasının S ve Ni atomlarının oluşturduğu geometriye dik açı ile bağlandığını göstermektedir.

P-S1 ve P-S2 bağ uzunlukları birbirine eşit ve 2.005(2) Å değerindedir. Bunun nedeni π elektron yük yoğunluğunun P ve S atomları arasına dengeli yayılmasıdır. Bu geometrik yapıya da izobidentat denilmektedir (Haiduc, et al., 1984). Bu

nedenle molekülün kimyasal diyagramında P-S bağları bir kesikli bir de uzun çizgi ile gösterilmektedir.

Moleküldeki NiS₂P geometrisindeki atomlar sp³ hibritleşmesine uğramışlardır. Bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 6.8.5 ve 6.8.6’ da verilmiştir. Piridin halkasındaki C12, C13, C14, C15 ve C16 atomları da sp² hibritleşmesine uğramışlardır. Beklenen ortalama bağ uzunluğu değerleri 1.354(3) Å ve ortalama bükülme açısı 0.6(4)^o’dir. sp² hibritleşmesine uğrayan diğer bir halka da fenil halkasıdır. Burada beklenen ortalama bağ uzunluğu ve bükülme açısı da 1.380(3) Å ve 0.6(3)^o’dir. Çizelge 6.8.6 ve 6.8.7 verilen değerler ile beklenen ortalama değerler birbirine oldukça yakındır.

Moleküler geometride molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gözlenmiştir. Oluşan hidrojen bağları ile ilgili bilgiler Çizelge 6.8.2’ de verilmiştir. Verici ve alıcı atomlar arasındaki mesafe 3.357(6) Å dan 3.459(7) Å’a kadar, hidrojen ve alıcı atomları arasındaki mesafe ise 2.522(4) Å’dan 2.985(4) Å’a kadar değişmektedir.

Çizelge 6.8.2:Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksi için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.

D – H ... A	D.....A (Å)	HA (Å)	D – HA (°)
C2-H2...S2 ⁱ	3.357(6)	2.583(1)	115.2(3)
C9A-H9A...S1 ⁱ	3.459(7)	2.939(1)	115.2(5)
C12-H12...S1 ⁱ	3.358(5)	2.894(1)	112.2(4)
C16-H16...S1 ⁱⁱ	3.372(6)	2.894(1)	113.3(4)
C6-H6...O ⁱⁱⁱ	3.340(7)	2.522(4)	146.9(4)
C9A-H9A...O ^{iv}	3.448(8)	2.985(4)	111.0(5)

Simetri Kodları:(i)x, y, z,

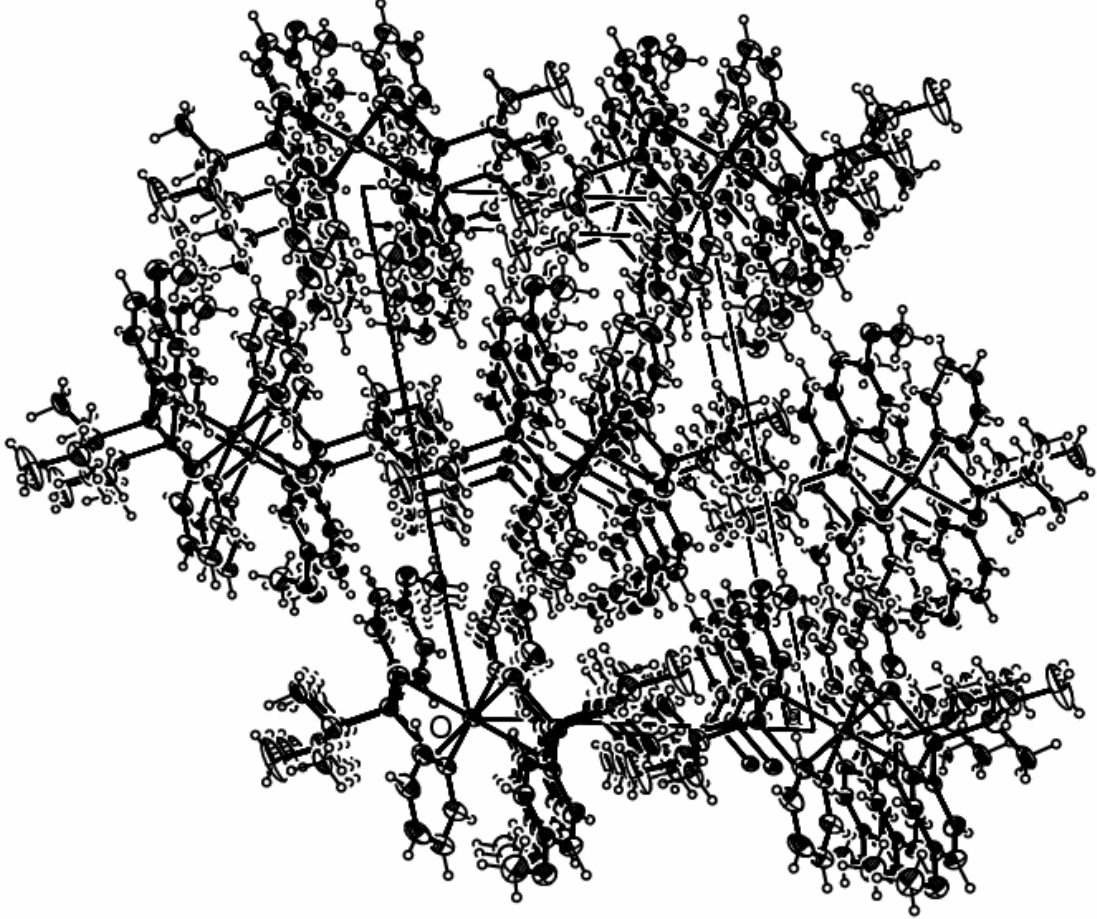
(ii) -x+1, -y+1, -z+1

(iii) -x+3/2, +y-1/2, -z+1/2,

(iv) x+1/2, -y+3/2, +z+1/2.

Çizelge 6.8.2 den de açıkça görüldüğü üzere, molekül içi oluşan üç hidrojen bağı piridin halkası düzlemi ile p-metoksifenil düzlemini birbirine paralel hale getirmeye çalışmaktadır. Burada görülmesi gereken bir başka ilginç nokta ise, bu üç molekül içi hidrojen bağının üç ayrı ligand ile NiSPS merkezi yapı arasında oluşumudur. Böylece kompleks en kararlı durumda üç boyutlu yapısını oluşturmaktadır. Aslında disorderlı atom olan C9 atomu için belirlenmiş iki olası konum incelendiğinde

C9b'nin bulunabilirlik parametresinin C9a'ya kıyasla daha az oluşu da moleküler kararlılıkta bu hidrojen bağlarının etkisini göstermektedir.



Şekil 6.8.5: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ molekülün birim hücre paketlenmesinin ORTEP III çizimi.

Çizelge 6.8.3 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ (C₅H₅N)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordi-

natları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}	Bulu.
Ni	0.5000	0.5000	0.5000	0.0455(4)	1
N	0.4035(4)	0.6420(4)	0.4144(2)	0.0466(1)	1
O	0.6000(4)	0.1191(4)	0.2448(2)	0.065(1)	1
P	0.7197(1)	0.6719(2)	0.48639(8)	0.0466(4)	1
S1	0.6765(1)	0.4892(1)	0.43210(8)	0.0547(4)	1
S2	0.6288(1)	0.6942(1)	0.57238(7)	0.0495(4)	1
C1	0.6812(4)	0.8102(5)	0.4153(3)	0.042(1)	1
C2	0.7143(5)	0.8008(6)	0.3433(3)	0.056(2)	1
C3	0.6875(5)	0.9051(6)	0.2884(3)	0.059(2)	1
C4	0.6247(5)	0.0222(6)	0.3036(3)	0.048(1)	1
C5	0.5896(5)	0.0335(5)	0.3738(3)	0.052(1)	1
C6	0.6192(5)	0.9280(6)	0.4286(3)	0.051(1)	1
C7	0.5253(6)	0.2329(6)	0.2544(4)	0.090(2)	1
C8	0.8880(5)	0.6829(6)	0.5253(3)	0.061(2)	1
C9A	0.9289(7)	0.5632(8)	0.5858(4)	0.065(2)	0.65
C9B	0.960(1)	0.676(2)	0.4655(1)	0.068(6)	0.35
C10	0.9270(5)	0.8232(7)	0.5587(4)	0.084(2)	1
C11	0.0679(6)	0.8402(8)	0.5878(5)	0.171(4)	1
C12	0.4034(5)	0.6273(6)	0.3380(3)	0.063(2)	1
C13	0.3493(6)	0.7204(7)	0.2810(4)	0.073(2)	1
C14	0.2941(6)	0.8355(7)	0.3022(4)	0.081(2)	1
C15	0.2922(5)	0.8529(6)	0.3798(4)	0.071(2)	1
C16	0.3477(5)	0.7545(6)	0.4338(3)	0.061(2)	1
H2	0.7555	0.7221	0.3321	0.067	1
H4	0.5465	0.1111	0.3844	0.062	1
H5	0.5963	0.9369	0.4763	0.061	1
H7A	0.5150	0.2928	0.2094	0.134	1
H7B	0.5646	0.2830	0.3012	0.134	1
H7C	0.4455	0.2003	0.2591	0.134	1
H8	0.8831	0.7211	0.5505	0.0732	1
H9a	0.9018	0.4762	0.5610	0.098	0.65
H9b	0.8923	0.5766	0.6300	0.098	0.65
H9c	0.0178	0.5630	0.6038	0.098	0.65
H9d	0.9452	0.5894	0.4381	0.101	0.35
H9e	0.0472	0.6841	0.4904	0.101	0.35
H9f	0.9363	0.7508	0.4286	0.101	0.35
H10A	0.8887	0.8406	0.6024	0.100	1
H10B	0.8961	0.8925	0.5186	0.100	1
H11A	0.0863	0.9311	0.6098	0.257	1
H11B	0.1064	0.8283	0.5443	0.257	1
H11C	0.0995	0.7719	0.6275	0.257	1
H12	0.4420	0.5498	0.3228	0.076	1

Çizelge 6.8.3 : $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$) (devam).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{izo}	Bulu.
H13	0.3504	0.7053	0.2285	0.087	1
H14	0.2583	0.9011	0.2646	0.097	1
H15	0.2541	0.9300	0.3958	0.086	1
H16	0.3463	0.7672	0.4864	0.073	1

Çizelge 6.8.4: $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OPS}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni	0.0476(7)	0.0444(8)	0.0407(7)	-0.0038(6)	0.0029(6)	0.0030(7)
N	0.048(3)	0.048(3)	0.039(3)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O	0.077(3)	0.056(3)	0.064(3)	0.016(2)	0.018(2)	0.012(2)
P	0.0458(8)	0.0448(9)	0.0462(8)	-0.0028(7)	0.0049(6)	0.0048(7)
S1	0.0635(9)	0.0469(9)	0.0544(8)	-0.0086(8)	0.0153(7)	0.0027(8)
S2	0.0552(9)	0.0492(9)	0.0420(8)	-0.0065(7)	0.0070(6)	0.0006(7)
C1	0.037(3)	0.047(3)	0.038(3)	-0.004(3)	0.004(2)	-0.001(3)
C2	0.066(4)	0.051(4)	0.056(4)	0.000(3)	0.024(3)	0.008(3)
C3	0.070(4)	0.061(4)	0.049(3)	-0.004(3)	0.022(3)	0.001(4)
C4	0.041(3)	0.047(4)	0.054(3)	-0.002(3)	0.008(3)	-0.009(3)
C5	0.057(4)	0.050(4)	0.050(3)	-0.001(3)	0.015(3)	0.011(3)
C6	0.058(4)	0.049(4)	0.045(3)	-0.005(3)	0.010(3)	0.009(3)
C7	0.094(5)	0.077(5)	0.102(5)	0.041(4)	0.030(4)	0.037(4)
C8	0.051(4)	0.055(4)	0.068(4)	0.003(3)	-0.004(3)	0.004(3)
C9A	0.042(5)	0.063(6)	0.081(6)	0.003(5)	-0.007(4)	0.007(4)
C9B	0.04(1)	0.0890(2)	0.07(1)	-0.09(1)	-0.011(1)	0.013(1)
C10	0.067(4)	0.084(5)	0.088(5)	0.008(4)	-0.007(4)	-0.011(4)
C11	0.071(6)	0.107(7)	0.290(1)	0.054(7)	-0.054(6)	-0.026(5)
C12	0.070(4)	0.061(4)	0.050(4)	0.001(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C13	0.082(5)	0.071(5)	0.055(4)	0.007(4)	-0.005(3)	-0.002(4)
C14	0.081(5)	0.073(5)	0.071(5)	0.029(4)	-0.017(4)	0.004(4)
C15	0.073(4)	0.044(4)	0.083(5)	0.010(4)	-0.009(4)	0.017(3)
C16	0.057(4)	0.065(4)	0.057(4)	-0.009(3)	0.002(3)	0.006(3)

Çizelge 6.8.5 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂ (C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	N	2.120(4)	C4	-	O	1.367(5)
Ni	-	S2	2.508(1)	C4	-	C3	1.386(7)
Ni	-	S1	2.515(1)	C4	-	C5	1.374(6)
O	-	C7	1.407(6)	C6	-	C5	1.382(6)
P	-	C1	1.803(5)	C8	-	C9A	1.558(8)
P	-	C8	1.830(5)	C8	-	C9B	1.460(1)
P	-	S2	2.005(2)	C8	-	C10	1.497(7)
P	-	S1	2.005(2)	C10	-	C11	1.532(8)
N	-	C16	1.332(6)	C12	-	C13	1.368(7)
N	-	C12	1.340(6)	C14	-	C13	1.360(7)
C1	-	C6	1.375(6)	C15	-	C14	1.369(8)
C1	-	C2	1.393(6)	C16	-	C15	1.376(7)
C2	-	C3	1.371(7)				

Çizelge 6.8.6 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

Ni	-	S2	-	P	82.50(6)	S2	-	P	-	C1	110.8(2)
Ni	-	S1	-	P	82.31(6)	S2	-	P	-	C8	111.3(2)
Ni	-	N	-	C12	120.9(4)	C1		P		C8	105.4(2)
Ni	-	N	-	C16	122.3(4)	C1	-	C6	-	C5	122.7(5)
N	-	Ni	-	S2	90.20(1)	C2	-	C3	-	C4	120.1(5)
N	-	Ni	-	S1	90.79(1)	C3	-	C2	-	C1	121.4(5)
N	-	C16	-	C15	123.3(5)	C4	-	O	-	C7	117.7(4)
N	-	C12	-	C13	123.4(6)	C4	-	C5	-	C6	119.1(5)
O	-	C4	-	C5	124.4(5)	C5	-	C4	-	C3	119.7(5)
O	-	C4	-	C3	115.9(5)	C6	-	C1	-	C2	117.0(5)
P	-	C1	-	C6	122.9(4)	C8	-	C10	-	C11	113.8(6)
P	-	C8	-	C9A	108.4(4)	C9B	-	C8	-	C10	99.3(9)
P	-	C8	-	C9B	114.5(7)	C9B	-	C8	-	C9A	109.3(9)
P	-	C8	-	C10	111.8(4)	C10	-	C8		C9A	113.4(5)
S1	-	P	-	C8	109.5(2)	C13	-	C14	-	C15	118.8(6)
S1	-	P	-	C1	109.6(2)	C14	-	C15	-	C16	118.9(6)
S2	-	Ni	-	S1	81.66(4)	C14	-	C13	-	C12	119.1(6)
S2	-	P	-	S1	110.00(9)	C16	-	N	-	C12	116.6(5)

Çizelge 6.8.7 : Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Ni	-	S2	-	P	-	C1	105.03(1)
Ni	-	S2	-	P	-	C8	-138.0(2)
Ni	-	S2	-	P	-	S1	-16.36(7)
Ni	-	P	-	S1	-	C1	-105.8(2)
Ni	-	P	-	S1	-	C8	139.0(2)

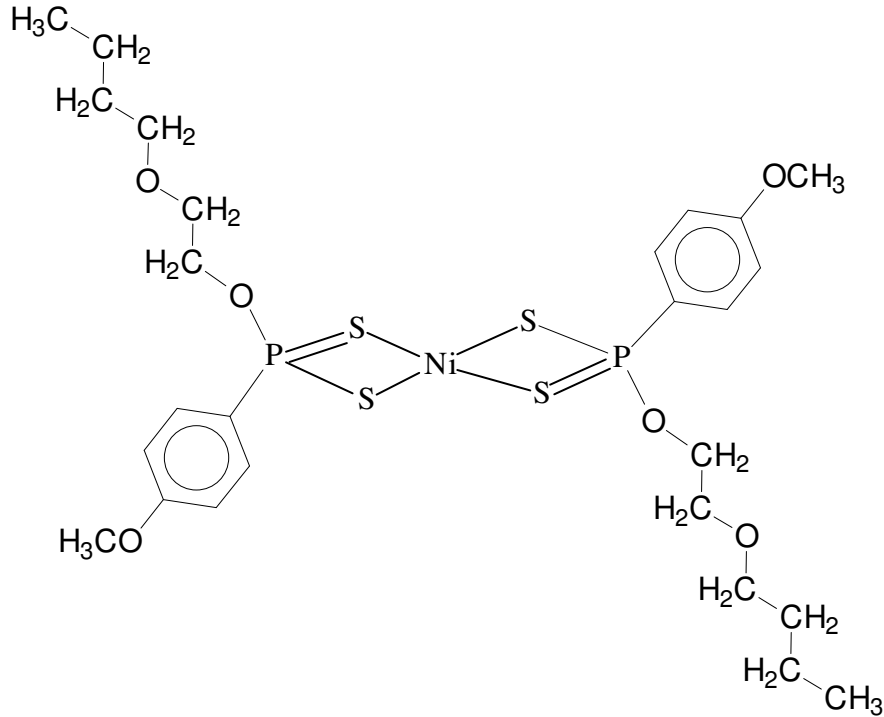
Çizelge 6.8.7: Ni(C₁₁H₁₆OPS₂)₂(C₅H₅N)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam).

Ni	-	P	-	S1	-	S2	16.31(7)
Ni	-	N	-	C16	-	C15	175.3(4)
Ni	-	N	-	C12	-	C13	-175.8(4)
N	-	C12	-	C13	-	C14	1.0(9)
N	-	C16	-	C15	-	C14	-0.2(9)
O	-	C4	-	C5	-	C6	179.5(5)
O	-	C4	-	C3	-	C2	-178.7(5)
P	-	S1	-	Ni	-	N	77.8(1)
P	-	S1	-	Ni	-	S2	-12.31(6)
P	-	S2	-	Ni	-	N	-78.5(1)
P	-	S2	-	Ni	-	S1	12.31(6)
P	-	C1	-	C2	-	C3	-179.3(4)
P	-	C8	-	C10	-	C11	-176.7(5)
P	-	C1	-	C6	-	C5	-179.8(4)
S1	-	P	-	C8	-	C10	173.7(4)
S1	-	Ni	-	N	-	C16	-135.7(4)
S1	-	Ni	-	N	-	C12	39.5(4)
S1	-	P	-	C1	-	C6	134.2(4)
S1	-	P	-	C8	-	C9B	62.0(1)
S1	-	P	-	C1	-	C2	-45.8(4)
S1	-	P	-	C8	-	C9A	-60.6(5)
S2	-	Ni	-	N	-	C12	121.2(4)
S2	-	Ni	-	N	-	C16	-54.0(4)
S2	-	P	-	C1	-	C6	12.6(5)
S2	-	P	-	C1	-	C2	-167.4(4)
S2	-	P	-	C8	-	C9B	-176.4(9)
S2	-	P	-	C8	-	C9A	61.3(5)
S2	-	P	-	C8	-	C10	-64.4(5)
C1	-	P	-	C8	-	C9B	-56.0(1)
C1	-	P	-	C8	-	C10	55.9(5)
C1	-	P	-	C8	-	C9A	-178.4(4)
C1	-	C6	-	C5	-	C4	-1.0(8)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	-0.9(8)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	0.2(8)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	0.8(8)
C3	-	C4	-	O	-	C7	173.6(5)
C5	-	C4	-	O	-	C7	-5.1(8)
C5	-	C4	-	C3	-	C2	0.1(8)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	0.7(7)
C8	-	P	-	C1	-	C6	-108.0(5)
C8	-	P	-	C1	-	C2	72.0(5)
C9A	-	C8	-	C10	-	C11	60.4(8)
C9B	-	C8	-	C10	-	C11	-55.4(9)
C12	-	N	-	C16	-	C15	-0.1(8)
C15	-	C14	-	C13	-	C12	-1.0(1)
C16	-	N	-	C12	-	C13	-0.3(8)

6.9 Kompleks IX: Trans-bis [O-(2-bütoksi)etenil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato)]nikel(II) [$\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$]

Bu kristal sentezi için, 250 mL'lik bir behere 0.2 g (0.592 mmol) amonyum O-(2-bütoksi)etenil(p-metoksifenil)ditiyofosfonat'ın 50 mL glasiyel asetik asitteki çözeltisi konur. Üzerine damla damla 0.073 g (0.296 mmol) $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın 20 mL glasiyel asetik asitteki çözeltisi ilave edilir. Karışım açık havada kristallenmeye bırakılır. Çözücü tamamen buharlaşmadan süzülür. Ürün mor renkli kristaller halinde ayrılır. Verim 0.2505 g (%60.54).

Bu sentez ile ditiyofosfonato grubuna ilk kez O-(2-bütoksi)etenil gibi uzun bir ligand eklenmeye çalışılmıştır. Bu durumda üç boyutlu kristal yapıda kayda değer değişiklikler beklenmektedir. Çünkü bu tür uzun zincirler katlanarak kristal yapıda büyük şelat boşlukların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu ise optik ve elektriksel özellikler için istenen bir durumdur.



Şekil 6.9.1: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinin kimyasal diyagramı.

X-ışınları kırınımı tek kristal yapı analizi çalışmasında yine X-ışını kaynağı olarak MoK_α kullanılmış, kırınım verileri ise laboratuvarımız donanımı olan CAD4 kırınımometresi ile toplanmıştır. Yapının çözümü WinGX paket programı kapsamındaki SHELXS-97 ve arıtımı da SHELXL-97 programları ile yapılmıştır.

Bilinmeyen fazların belirlenmesinde ve yapının açıklanmasında Direkt yöntem kullanılmıştır. Ayrıntılı bilgi Çizelge 6.9.1’de verilmiştir. H atomları geometrik olarak yerleştirilmiştir. Bağlandıkları atomlar üzerine bindirilerek konumları izotropik olarak artılmıştır. H atomu dışındaki atomlar ise anizotropik olarak arıtılmışlardır. C10, C12 ve C13 atomlarının titreşim parametrelerindeki diagonal terimler sabit tutulmuşlardır. Ayrıca, C12 ve C13 atomları arasındaki bağ uzunluğuna da sınırlama getirilmiştir. Kompleks molekülün tamamı ve asimetrik birimde çıkan numaralandırılmış kısmını gösteren ORTEP III çizimi Şekil 6.9.2’de verilmiştir.

Kompleks *trans*-bis [O-(2-butoksiethenil(p-metoksifenil) ditiyofosfonato)] nikel(II)’in molekül yapısında Ni merkez atomu 0.7500, 0.7500 ve 0.500 kesirsel koordinat konumlarında oturmaktadır. Ni atomu dört kükürt atomu tarafından koordine edilen ve kare düzlem çevresindeki ligandlarla bir *trans* şekillenime sahiptir. Bu geometriye ait bazı bağ uzunlukları ve açıları Şekil 6.9.3’te verilmiştir. Ni-S1-S2 ile S1-P-S2 ve Ni-S1-P ile Ni-P-S2 düzlemleri arasındaki dihedral açılar sırasıyla 178.3(2) ve 178.4(2)° olarak ölçülmüştür. Yani NiS1PS2 grubu yaklaşık bir düzlem (**D1**) tanımlanmaktadır. Bu düzlem ile Ni, S1’, P’ ve S2’ düzlemi arasındaki dihedral açı da 179.2(2)° olarak ölçülmüştür. Kükürt atomlarının kendi aralarında oluşturdukları düzlemin bükülme açısı 0.0° olarak ölçülmüştür. Yani merkezi kompleks yapı (metal, kükürt ve fosfor atomlarını kapsayacak şekilde) yaklaşık düzlemseldir. Fenil halkası ve O1 atomu (**D2**) ve C10, C11, C12 ve C13 atomları da (**D3**) birer düzlem oluşturmaktadır. Bu düzlemler arasındaki dihedral açılar sırasıyla D1-D2 :72.7°, D1-D3: 41.73° ve D2-D3: 87.27° olarak ölçülmüştür.

Şekil 6.9.3 ve Çizelge 6.9.5’te verilen Ni-S mesafeleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Bu değerler, daha önceden çalışılmış benzer kompleksler için hesaplanan ortalama değerlerle uyum içindedir (Özcan, et al., 2001, Arca, et al., 1997 ve Shetty, et al., 1969). P-S1 ve P-S2 atomları arasındaki bağ uzunlukları ise 2.004(3) ve 1.997(3) Å olarak ölçülmüştür. P-S1 bağ uzunluğu tek bağ değerine

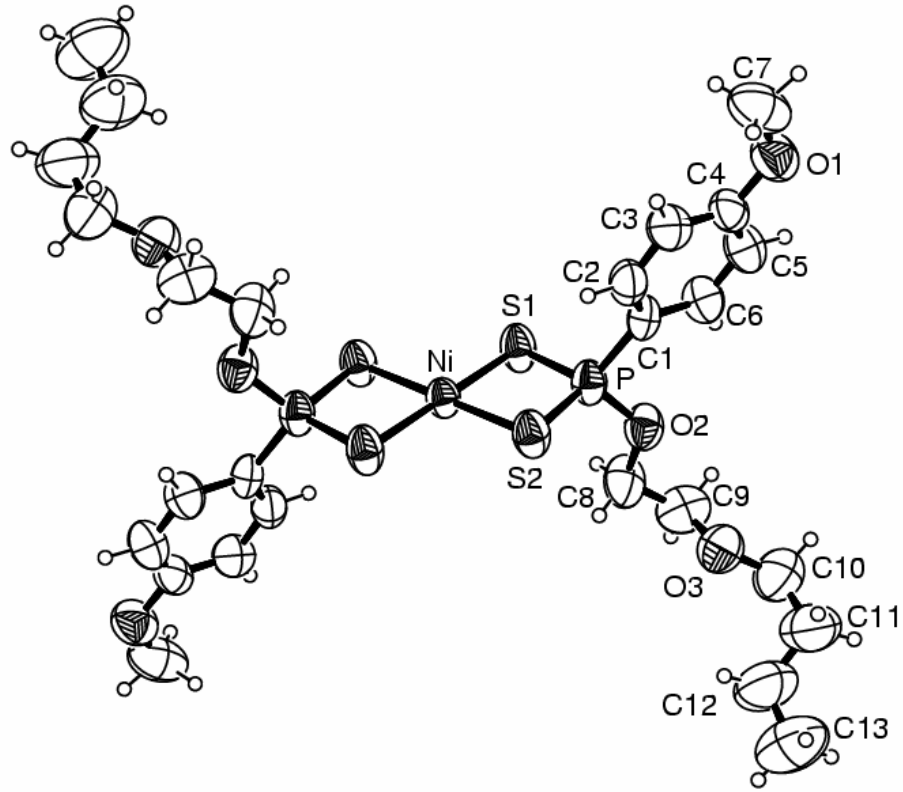
yakın iken P-S2 bağ uzunluğu da çift bağ değerine yaklaşmıştır. Aromatik halkadaki karbon atomları sp^2 hibritleşmesine uğramıştır. Karbon atomları arasındaki açı 117.5 ile 122.5(9) $^\circ$ değerleri arsında değişim göstermektedir ki 120 $^\circ$ 'lik beklenen değer deneysel olarak da sağlanmış olur. Yapı analizi sonucunda ulaşılan moleküler yapı Şekil 6.9.2'de görülmektedir.

Çizelge 6.9.1: $Ni(C_{13}H_{20}O_3PS_2)_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.

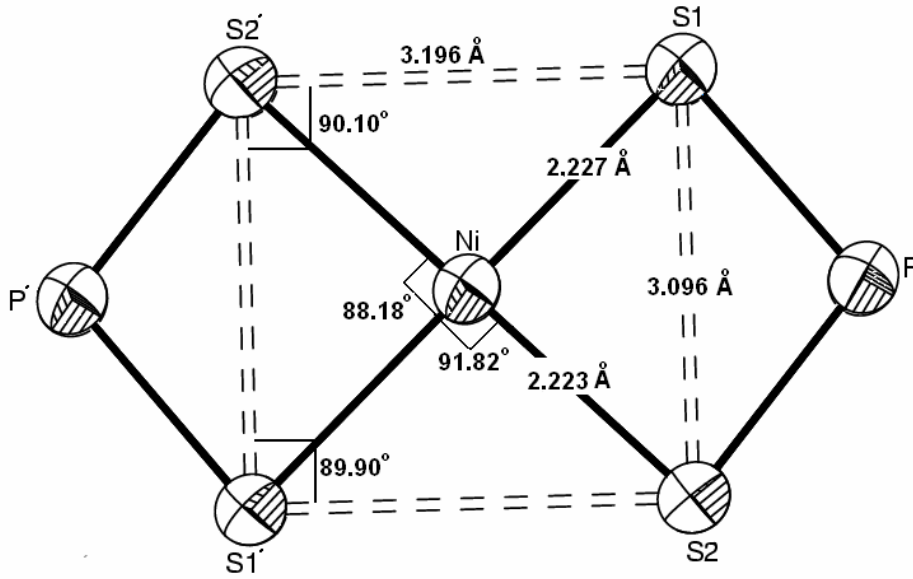
Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₃ H ₂₀ O ₃ PS ₂) ₂	
	Moleküler ağırlığı (a.k.b.)		348.73	
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / C2/c	
	Birim hücre parametreleri	a=22.376(3)Å	b=18.466(3)Å	c= 8.688(1)Å
			β=111.638(1)°	
	Birim hücre hacmi(Å ³)/molekül sayısı(Z)		3336.7(8) / 8	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.388	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		0.963	
	Renk, Biçim, Boyut (mm)		Mat Mor, Blok, 0.40x0.25x0.20	
Birim hücre parametreleri 25 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.6– 24.9	
	X-ışını kaynağı ve dalga boyu		MoK _α , 0.71073 (Å)	
	Ölçülen yansıma sayısı		2924	
	Bağımsız yansıma sayısı		2739	
	h, k , l aralığı		-26≤h≤24, -21≤k≤0, 0≤l≤10	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.6992, 0.8307	
	R _{int}		0.0359	
Şiddet kontrolü 3 standart yansıma için 120 dakikada bir yapıldı.				

Çizelge 6.9.1: Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait yapısal ve deneysel sonuçlar (devam).

Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı ($I \geq 2\sigma(I)$)	1315
	Parametre sayısı	169
	(000) yansıması için F yapı faktörü	1464
	R, wR, S	0.1796, 0.640, 1.003
	$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.384, -0.654
	Ağırlık şeması	$w=1/[\sigma^2 F_o^2 + (0.1226P)^2]$ ve $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$



Şekil 6.9.2: Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksinin molekül yapısının ORTEP III çizimi.



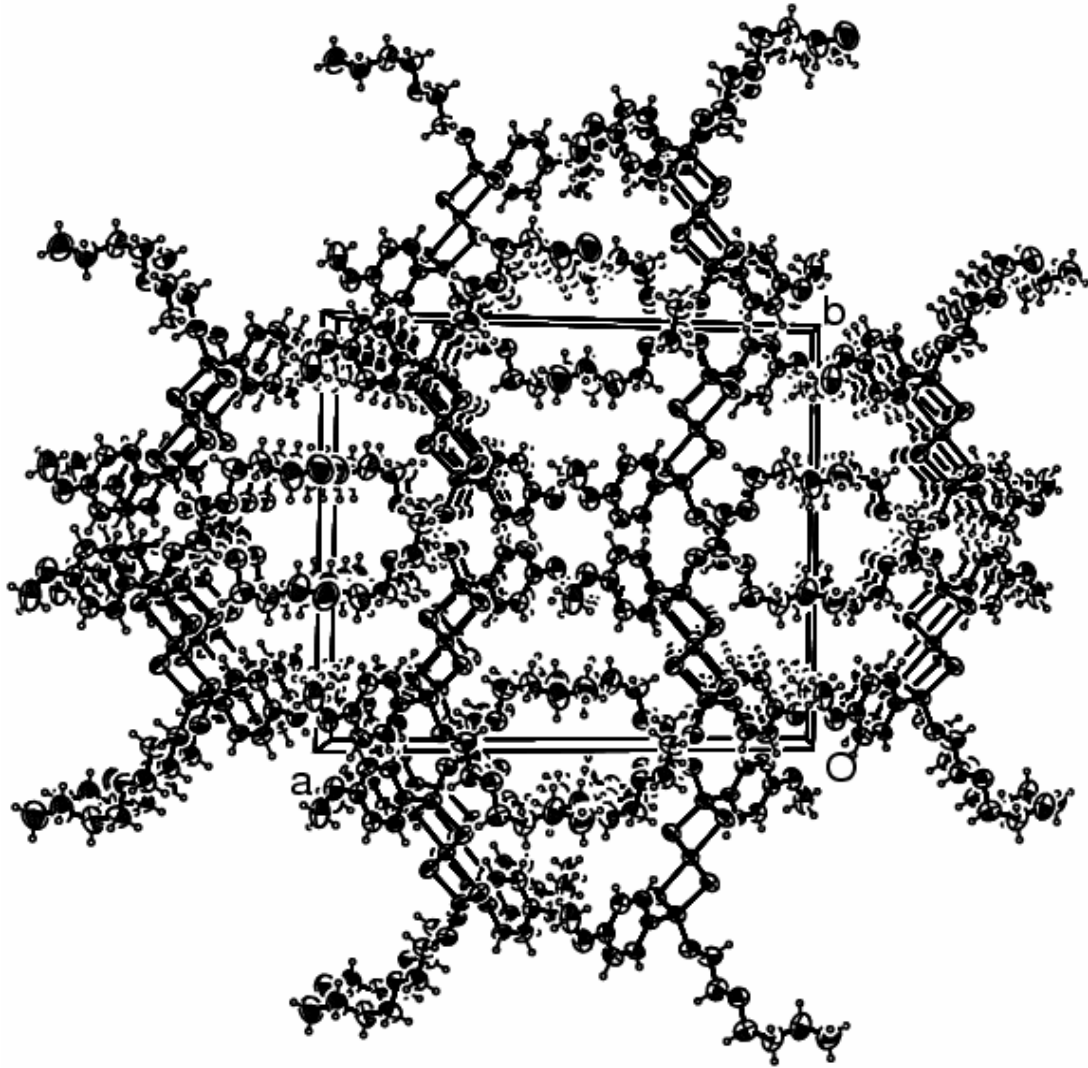
Şekil 6.9.3: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinde metal atomu etrafında oluşan koordinasyonun ORTEP III çizimi.

Merkezi düzlemselliği ifade eden Ni-S1-P-S2 bükülme açısı (Çizelge 6.9.7'den takip edilebildiği üzere) $-1.2(1)^\circ$ olarak belirlenmiştir. ligandların kompleks yapıdaki yerleşimleri incelenecek olursa, L1(p-metoksifenil)-P-S1 açısı $114.8(3)^\circ$, L2(O-(2-buthoksietenil))-P-S2 açısı, $114.7(3)^\circ$ ve L1-P-L2 açısı ise $99.6(4)^\circ$ olarak bulunmuştur. Özellikle, $114.8(3)^\circ$ ve $114.7(3)^\circ$ lik iki açı, L1 ve L2 ligandlarının birbirini yük olarak ve sterik olarak çok iyi dengelediklerini göstermektedir. Ayrıca $99.6(4)^\circ$ lik açının oluşumunda Çizelge 6.9.2'de de görülebileceği üzere C6-H6...O2 molekül içi hidrojen bağının varlığı önemli rol oynamıştır. O2 ve O3 atomlarının elektron ilgileri ise moleküller arası iki hidrojen bağının oluşumuna yol açmıştır. Yine bir molekül içi hidrojen bağı ile C12 ve O3 atomları birbirine yaklaşıp beşli aromatik halka oluşturmuş ve iki ligandın moleküler olarak birbirine benzer yük dağılımı oluşturması yapısal kararlılığı artırmıştır.

Çizelge 6.9.2: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ komplekse ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.

D – H ... A	D.....A (Å)	HA(Å)	D – HA (°)
C6-H6...O2 ⁱ	2.86(1)	2.483(7)	104.0(7)
C12-H12A...O3 ⁱ	2.86(2)	2.570(7)	96.15(1)
C8-H8B...O3 ⁱⁱ	3.42(2)	2.886(7)	115.9(7)
C8-H8B...O2 ⁱⁱ	3.58(1)	2.790(6)	139.2(6)

Simetri Kodları : (i) x, y, z, (ii) x, -y+2, z+1/2



Şekil 6.9.4: $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi.

Bu tez çalışması kapsamında karşılaşılan en etkin birim hücre bu kompleks için belirlenmiştir. Etkinlikten kasıt, fiziksel (optik ve elektrik) özellikler açısından önemli şekillenimin oluşmasıdır. Birim hücre içeriği ve kristal yapı incelendiğinde, yapıda moleküler kanalların olduğu açıkça görülmektedir. Bu kanalları çevreleyen moleküler yük dağılımı birbirini dengelediğinden, istenildiğinde foton ve yüklü parçacıkların bu boşluklardan c eksenine boyunca iletimi sağlanabilir. Karbon tüplerin ya da nano tüplerin, moleküler düzeyde davranışları bu kompleks yapı ile de incelenebilir.

Çizelge 6.9.3 : $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PS}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$) ($U_{\text{izo}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{izo}
Ni	0.7500	0.7500	0.5000	0.0687(5)
S1	0.1814(1)	0.1576(1)	0.4214(3)	0.0912(9)
S2	0.2892(1)	0.2012(1)	0.7514(3)	0.0885(9)
P	0.2227(1)	0.1246(1)	0.6569(3)	0.0793(9)
O1	0.0370(3)	0.0838(4)	0.9862(9)	0.118(3)
O2	0.2500(3)	0.0451(3)	0.6716(7)	0.093(3)
O3	0.3511(3)	-0.0633(4)	0.7835(9)	0.115(3)
C1	0.1689(4)	0.1134(4)	0.7633(9)	0.073(3)
C2	0.1545(4)	0.1695(5)	0.848(1)	0.089(3)
C3	0.1104(4)	0.1629(6)	0.923(1)	0.093(4)
C4	0.0815(4)	0.0969(6)	0.917(1)	0.088(4)
C5	0.0968(5)	0.0404(5)	0.839(1)	0.102(4)
C6	0.1398(4)	0.0482(4)	0.763(1)	0.089(4)
C7	0.0119(6)	0.1378(7)	0.046(1)	0.149(7)
C8	0.2919(6)	0.0224(5)	0.585(1)	0.115(5)
C9	0.3078(6)	-0.0522(6)	0.620(1)	0.122(5)
C10	0.3652(7)	-0.1371(7)	0.817(2)	0.157(7)
C11	0.4195(7)	-0.1486(8)	0.968(2)	0.1714
C12	0.4764(7)	-0.1241(9)	0.940(2)	0.1957
C13	0.5322(8)	-0.1403(8)	0.060(2)	0.2190
H2	0.17533	0.21364	0.85425	0.1068
H3	0.10051	0.20208	0.97652	0.1112
H5	0.07763	-0.00442	0.83738	0.1223
H6	0.14939	0.00880	0.70920	0.1068
H7A	-0.01818	0.11828	0.09030	0.2232
H7B	0.04572	0.16242	0.13220	0.2232
H7C	-0.00972	0.17121	0.95872	0.2232
H8A	0.33072	0.05151	0.62073	0.1390
H8B	0.26999	0.02915	0.46618	0.1390
H9A	0.32670	-0.07060	0.54390	0.1470

Çizelge 6.9.3 : Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
H9B	0.26876	-0.07936	0.60278	0.1470
H10A	0.32799	-0.16124	0.82532	0.1878
H10B	0.37399	-0.15875	0.72613	0.1878
H11A	0.41425	-0.12151	0.05787	0.2057
H11B	0.42334	-0.19959	0.99701	0.2057
H12A	0.47389	-0.07193	0.92611	0.2347
H12B	0.47603	-0.14511	0.83757	0.2347
H13A	0.56685	-0.12077	0.03315	0.3286
H13B	0.53323	-0.11996	0.16273	0.3286
H13C	0.53660	-0.19199	0.07076	0.3286

Çizelge 6.9.4 : Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ni	0.078(1)	0.0702(9)	0.0567(8)	0.0037(7)	0.0233(7)	-0.009(8)
S1	0.106(2)	0.091(2)	0.063(1)	0.008(1)	0.016(1)	-0.029(1)
S2	0.098(2)	0.094(2)	0.063(1)	0.008(1)	0.016(1)	-0.024(1)
P	0.096(2)	0.074(1)	0.062(1)	0.005(1)	0.023(1)	-0.013(1)
O1	0.112(5)	0.149(6)	0.102(5)	0.014(5)	0.049(4)	-0.007(5)
O2	0.119(5)	0.087(4)	0.081(4)	0.007(3)	0.048(4)	0.005(3)
O3	0.125(6)	0.106(5)	0.113(6)	-0.001(4)	0.042(5)	0.005(4)
C1	0.096(6)	0.052(5)	0.067(5)	0.004(4)	0.025(4)	-0.005(4)
C2	0.091(6)	0.077(6)	0.090(6)	0.012(5)	0.024(5)	-0.013(5)
C3	0.100(7)	0.109(8)	0.072(6)	0.000(5)	0.035(5)	0.003(6)
C4	0.082(6)	0.112(7)	0.071(6)	0.018(5)	0.031(5)	-0.006(6)
C5	0.115(8)	0.092(7)	0.103(7)	-0.008(6)	0.045(6)	-0.029(6)
C6	0.107(7)	0.074(6)	0.088(6)	-0.017(5)	0.038(6)	-0.018(5)
C7	0.105(9)	0.24(2)	0.101(9)	-0.001(1)	0.041(7)	-0.01(1)
C8	0.17(1)	0.103(8)	0.106(8)	0.010(6)	0.094(8)	0.019(7)
C9	0.130(9)	0.14(1)	0.100(8)	-0.025(7)	0.042(7)	0.018(8)
C10	0.15(1)	0.13(1)	0.18(1)	0.02(1)	0.05(1)	0.016(9)
C11	0.1252	0.2012	0.1820	0.02(1)	0.050(8)	0.03(1)
C12	0.1249	0.2120	0.2013	0.03(1)	0.003(1)	0.02(1)
C13	0.1645	0.2201	0.2108	-0.01(1)	-0.003(1)	0.03(1)

Çizelge 6.9.5 : Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları(Å)

Ni	-	S1	2.227(2)	O3	-	C10	1.41(2)
Ni	-	S2	2.223(2)	C1	-	C2	1.38(1)
Ni	-	P	2.865(2)	C1	-	C6	1.37(1)
S1	-	P	2.004(3)	C2	-	C3	1.37(1)
S2	-	P	1.997(3)	C3	-	C4	1.37(2)
P	-	O2	1.577(6)	C4	-	C5	1.35(1)
P	-	C1	1.780(9)	C5	-	C6	1.36(2)
O1	-	C4	1.36(1)	C8	-	C9	1.43(2)
O1	-	C7	1.34(2)	C10	-	C11	1.44(2)
O2	-	C8	1.47(2)	C12	-	C13	1.33(2)
O3	-	C9	1.41(1)				

Çizelge 6.9.6 : Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

Ni	-	P	-	S1	50.74(9)	S1	-	P	-	S2	101.4(1)
Ni	-	P	-	S2	50.64(8)	S1	-	P	-	O2	112.6(3)
Ni	-	P	-	O2	130.3(3)	S1	-	P	-	C1	114.8(3)
Ni	-	S1	-	P	85.1(1)	S2	-	P	-	O2	114.7(3)
Ni	-	S2	-	P	85.4(1)	S2	-	P	-	C1	114.4(3)
Ni	-	P	-	C1	130.1(3)	O2	-	P	-	C1	99.6(4)
S1	-	Ni	-	S2	88.18(9)	C4	-	O1	-	C7	121.3(9)
S1	-	Ni	-	P	44.19(8)	O2	-	C8	-	C9	108.6(9)
P	-	C1	-	C2	121.8(6)	O3	-	C9	-	C8	112.5(9)
P	-	O2	-	C8	121.8(5)	O3	-	C10	-	C11	113.0(1)
C9	-	O3	-	C10	111.7(9)	C10	-	C11	-	C12	108.0(1)
S2	-	Ni	-	P	44.01(8)	C11	-	C12	-	C13	115.0(2)
P	-	C1	-	C6	120.8(6)	O1	-	C4	-	C5	116.4(1)
C2	-	C1	-	C6	117.5(8)	C3	-	C4	-	C5	120.2(9)
C1	-	C2	-	C3	122.5(9)	C4	-	C5	-	C6	121.0(9)
C2	-	C3	-	C4	118.0(9)	C1	-	C6	-	C5	120.7(8)
O1	-	C4	-	C3	123.4(9)						

Çizelge 6.9.7: Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)

Ni	-	S1	-	P	-	S2	-1.24(13)
Ni	-	S1	-	P	-	O2	-124.4(3)
Ni	-	S1	-	P	-	C1	122.6(3)
Ni	-	S2	-	P	-	S1	1.24(13)
Ni	-	S2	-	P	-	O2	122.9(3)
Ni	-	S2	-	P	-	C1	-122.9(3)

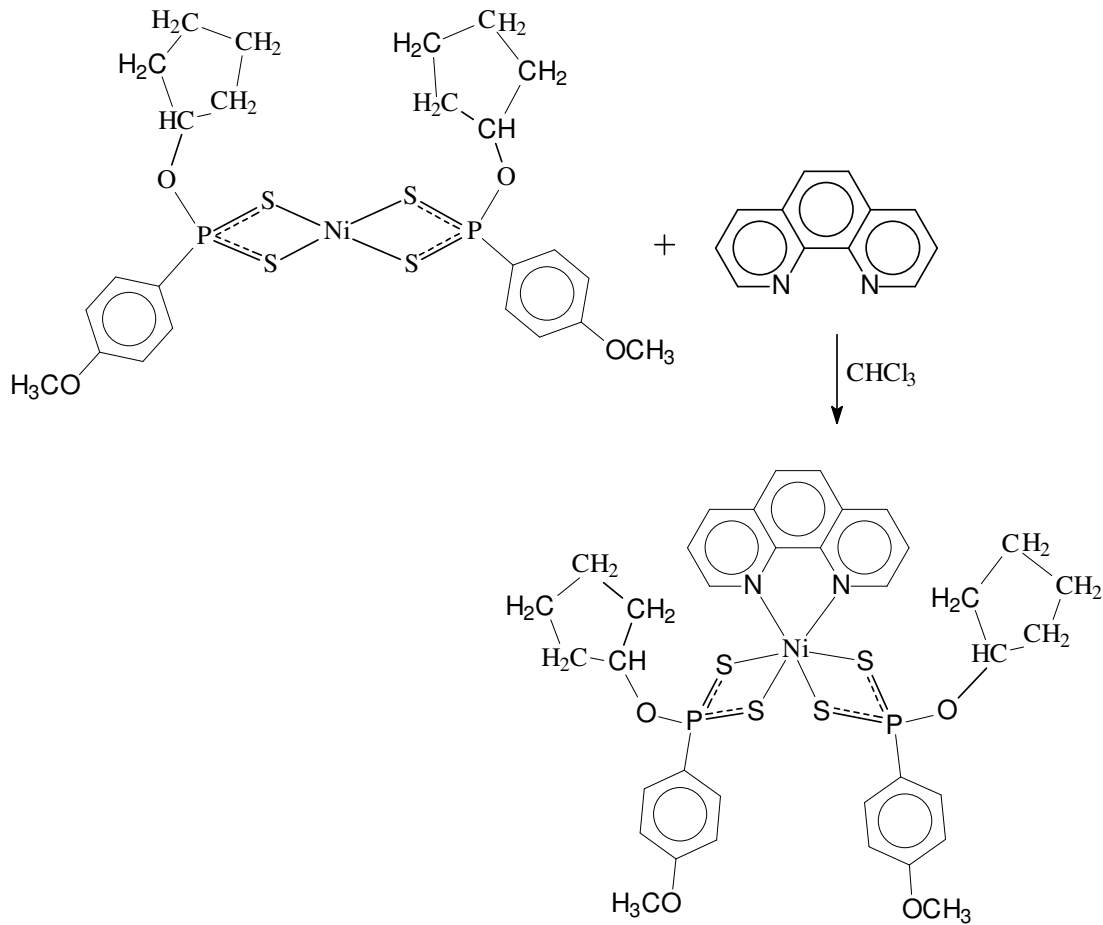
Çizelge 6.9.7: Ni(C₁₃H₂₀O₃PS₂)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°)
(devam)

Ni	-	S1	-	P	-	S2	-1.24(13)
Ni	-	S1	-	P	-	O2	-124.4(3)
Ni	-	S1	-	P	-	C1	122.6(3)
Ni	-	S2	-	P	-	S1	1.24(13)
Ni	-	S2	-	P	-	O2	122.9(3)
Ni	-	S2	-	P	-	C1	-122.9(3)
Ni	-	P	-	O2	-	C8	-6.6(8)
Ni	-	P	-	C1	-	C2	-30.3(9)
Ni	-	P	-	C1	-	C6	149.2(6)
S2	-	Ni	-	S1	-	P	1.1(1)
S1	-	Ni	-	S2	-	P	-1.1(1)
S1	-	Ni	-	P	-	S2	178.4(2)
S1	-	Ni	-	P	-	O2	87.6(3)
S1	-	Ni	-	P	-	C1	-91.2(4)
S2	-	Ni	-	P	-	S1	-178.4(2)
S2	-	Ni	-	P	-	O2	-90.8(3)
S2	-	Ni	-	P	-	C1	90.4(4)
S1	-	P	-	O2	-	C8	50.4(8)
S2	-	P	-	O2	-	C8	-64.9(7)
S1	-	P	-	C1	-	C2	-88.8(7)
S1	-	P	-	C1	-	C6	90.6(7)
S2	-	P	-	C1	-	C2	27.8(8)
S2	-	P	-	C1	-	C6	-152.7(6)
O2	-	P	-	C1	-	C2	150.7(7)
O2	-	P	-	C1	-	C6	-29.9(8)
C7	-	O1	-	C4	-	C3	10.0(1)
C7	-	O1	-	C4	-	C5	-171.0(1)
C1	-	P	-	O2	-	C8	172.5(7)
P	-	O2	-	C8	-	C9	-179.2(7)
C10	-	O3	-	C9	-	C8	179.0(1)
C9	-	O3	-	C10	-	C11	167.0(1)
P	-	C1	-	C2	-	C3	176.3(7)
C6	-	C1	-	C2	-	C3	-3.1(13)
C2	-	C1	-	C6	-	C5	1.9(13)
P	-	C1	-	C6	-	C5	-177.6(7)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	2.0(13)
C2	-	C3	-	C4	-	C5	0.4(14)
C2	-	C3	-	C4	-	O1	-179.9(8)
C3	-	C4	-	C5	-	C6	-1.5(15)
O1	-	C4	-	C5	-	C6	178.7(9)
C4	-	C5	-	C6	-	C1	0.3(2)
O2	-	C8	-	C9	-	O3	-72.0(1)
O3	-	C10	-	C11	-	C12	-69.0(2)
C10	-	C1	-	C12	-	C13	-171.0(1)

6.10 Kompleks X: Bis [O-siklopentil(p-metoksifenil)ditiyofosfonato]](1,1'-fenantrolin)nikel(II) [$\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$]

Kristal sentezi, Prof. Dr. Hamza Yılmaz'ın çalışma grubu tarafından, Ankara Üniversitesinde Kimya Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

100mL'lik bir behere 0.12 g (0.189 mmol) bis[O-siklopentil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksinin 20 mL CHCl_3 çözeltisi konur. Üzerine damla damla 0.037g (0.189 mmol) fenantrolün 10 mL CHCl_3 'daki çözeltisi ilave edilir. Çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılır ve yeşil renkli çözelti elde edilir. Karışım bir miktar(10 mL) etanol ilave edilir ve açık havada kristallenmeye bırakılır. Çözücü tamamen buharlaşmadan süzülür. sonuçta verimi 0.1244 g (% 77.9) olan yeşil renkli ürün izole edilerek orijinal kristaller elde edilmiştir. Kompleksin sentez aşaması aşağıdaki kimyasal reaksiyon ile gösterilebilir.



Şekil 6.10.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin sentez reaksiyonu.

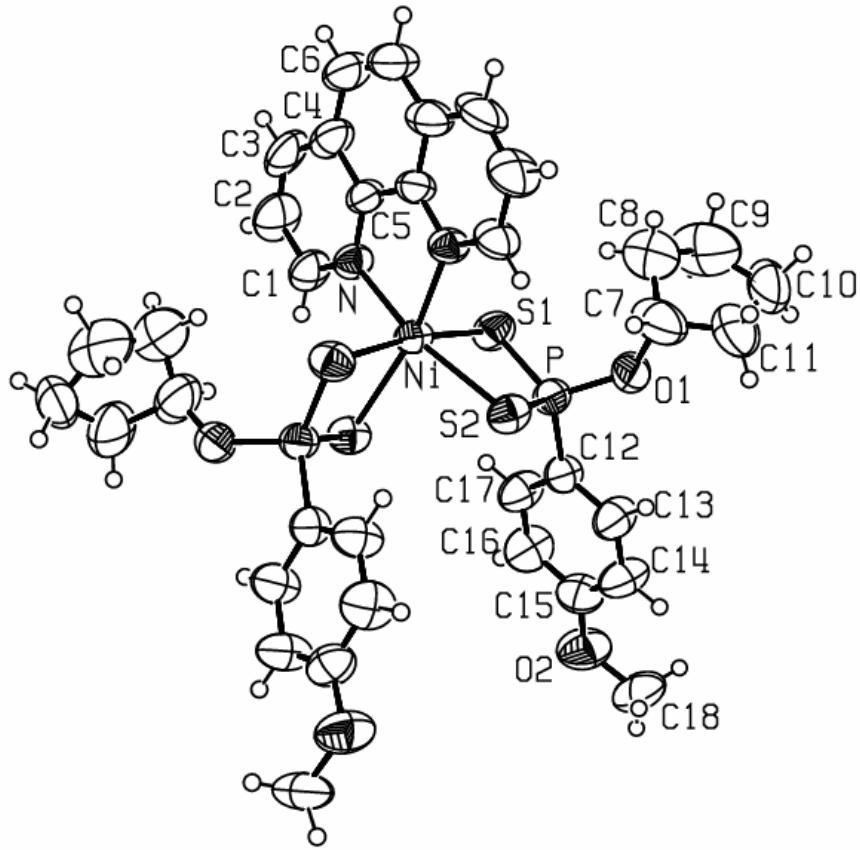
Kristal yapı analizi ile ilgili çalışmalar alışıla gelmiş formda çizelge 6.10.1'de verilmiştir. Bu tip nikel komplekslerde olduğu üzere yine ölçülen veri sayısı (3119) yeterli olsa da veri kalitesinin göstergesi olan $\sigma(I)$ değerleri büyük olduğundan arıtmada kullanılan yansıma sayısı otomatik olarak düşmektedir. σ değeri büyük olan yansımalar da arıtmaya katıldığında bu sefer de yapı çözümü anlamsız sonuçlar vermektedir. Yine de yapı aydınlatıldığında ulaşılan R, wR ve S değerleri ile fark elektron yoğunluğu değerleri yapının doğru aydınlatıldığının göstergeleri olmaktadır (Çizelge 6.10.1). Ayrıca kararlı aromatik halkalara ve metil gruplarına bağlanan hidrojen atomlarının kuramsal olarak yer değiştirmeleri ve ride edilerek arıtmaya katılmalarında da bir sakınca görülmemiştir. Çizelge 6.10.6'dan da görüldüğü üzere C8, C9, C10 ve C11 atomlarına ait bazı titreşim parametreleri sınırlandırılmıştır.

Bis[o-(siklopentan)-(p-metoksifenil)](1,1'-fenantrolin)nikel(II) kompleksi nikel atomuna bağlı iki [o-(siklopentan)-(p-metoksifenil)tiyofosfonato] ve bir fenantrolin ligandlarından meydana gelmiştir. Nikel atomu 0.5000, 0.1994(1) ve 0.2500 kesirli koordinat noktalarına yerleşmiştir. Nikel atomu etrafında koordinasyon sayısı altı olup NiS₄N₂ geometrisi *cis* izomerili çarpık oktahedral koordinasyon göstermektedir. İlgili moleküler yapı ve merkezi koordinasyon Şekil 6.10.2 ve 6.10.3'te görülmektedir. Moleküler yapıya ait geometrik parametreler Çizelge 6.10.2 ile Çizelge 6.10.5-6.10.9'da verilmiştir. Şekil 6.10.2 incelendiğinde ve bükülme açısı değerleri dikkate alındığında NiS₁PS₂, NiS₁P'S₂' ve NiNC₅C₅'N' atom gruplarının birer merkezi düzlem oluşturdukları görülmektedir. Bu düzlemsel koordinasyon Şekil 6.10.4'te farklı bakış doğrultuları ile gösterilmeye çalışılmıştır. NiS₁PS₂ düzlemi ile fenantrolin düzlemi arasındaki açı 96.94°, NiS₁PS₂ ile NiS₁P'S₂' düzlemi arasındaki açı ise 93.63° dir.

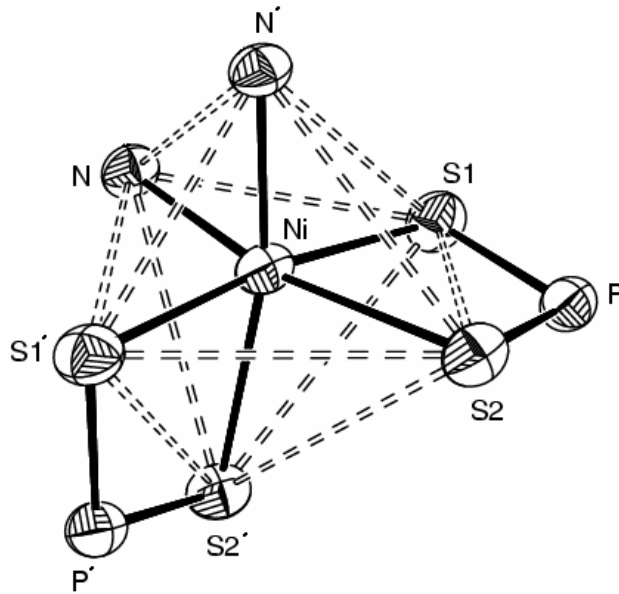
İdeal oktahedral geometride, metal atomu etrafında oluşmuş bir kare düzlem ve düzleme dik gelecek şekilde iki ligandın bağlanması söz konusudur. Bu koordinasyon tüm açılar 90° olmalıdır. Bu çalışmadaki kompleks yapıda, geometrideki küçük sapmalardan dolayı Ni atomu etrafındaki koordinasyon çarpık oktahedral koordinasyon olarak adlandırılmaktadır. Bununla ilgili gösterim Şekil 6.10.3'de ve bazı özel bağ uzunlukları ile açılar ise Çizelge 6.10.7'de verilmektedir.

Çizelge 6.10.1: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		Ni(C ₁₂ H ₁₆ O ₂ PS ₂) ₂ (C ₆ H ₄ N) ₂	
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		406.80	
	Kristal sistemi / Uzay grubu		Monoklinik / C2/c	
	Birim hücre parametreleri	a=25.178(3)Å,	b=10.694(2)Å,	c=15.512(2)Å
			β=113.855(9) ^o	
	Birim hücre hacmi (Å ³)/molekül sayısı(Z)		3819.7(9) / 8	
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)		1.415	
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		0.851	
	Renk / Biçim / Boyut (mm)		Yeşil, Prizma, 0.40x0.30x0.20	
Birim hücre parametreleri 18 yansımadan bulunmuştur.				
Veri Toplama Bilgisi	Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre		ω/2 θ	
	θ _{min} - θ _{max} (°)		2.3– 24.9	
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK _α , 0.71073 (Å)	
	Ölçülen yansımaya sayısı		3119	
	Bağımsız yansımaya sayısı		3001	
	h, k , l aralığı		-29≤h≤27, 0≤k≤12, 0≤l≤18	
	Soğurma düzeltmesi		Psi-Scan	
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)		0.7415, 0.8431	
	R _{int}		0.0508	
	Şiddet kontrolü 3 standart yansımaya için 120 dakikada bir yapıldı.			
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansımaya sayısı (I≥2σ(I))		1582	
	Parametre sayısı		214	
	(000) yansıması için F yapı faktörü		1696	
	R, wR, S		0.147, 0.061, 1.010	
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)		0.700, -0.604	
	Ağırlık şeması	w=1/[σ ² F _o ² + (0.0854P) ² + 3.9107P] ve P=(F _o ² +2F _c ²)/3		



Şekil 6.10.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin ORTEP III çizimi.

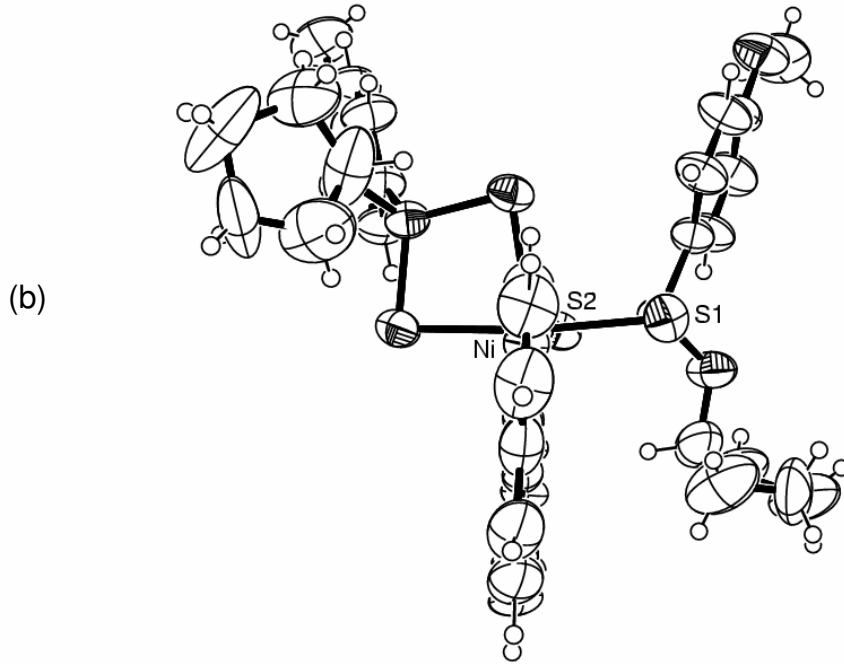
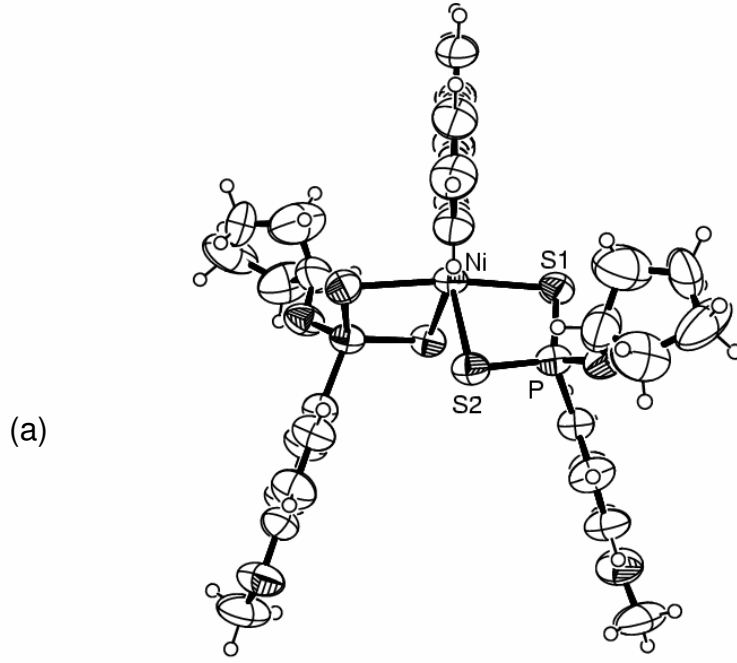


Şekil 6.10.3: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin oluşturduğu oktahedral koordinasyon görünümü

Çizelge 6.10.2: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin oktahedral koordinasyonunda simetriden gelen atomlar ile yapılan bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Atomlar arası bağ uzunluklar (Å)				Atomlar arası bağ açıları (°)					
N	-	S2	4.575	N	-	Ni	-	S1	89.25
N	-	S1'	3.207	N	-	Ni	-	S1'	86.94
S1	-	S1'	4.896	N	-	Ni	-	S2	167.91
S1'	-	S2	3.603	S1'	-	Ni	-	S1	171.99
S2	-	S1	3.229	S2'	-	Ni	-	S2	93.22
S1	-	N	3.207	S2	-	Ni	-	S1	81.27
S2'	-	N	3.387	N'	-	Ni	-	S2'	167.91
S2'	-	S1'	3.229	S1	-	N	-	S1'	95.30
S2'	-	S2	3.351	N	-	S1'	-	S2	81.33
S2'	-	S1	3.603	S2	-	S1	-	N	90.63
S2'	-	N'	4.575	S1'	-	S2	-	S1	91.38
N'	-	N	2.674	90° olması beklenen açılar, 81.27-95.30° arasında değişmektedir.					
N'	-	S1	3.415						
N'	-	S2	3.387						
N'	-	S1'	3.207						

Ni, S1, P ve S2 atomlarının oluşturduğu geometrik yapı tam bir düzlem değildir. Burada söz konusu atomların en olası düzlemden sapma miktarları sırasıyla, 0.0353(1), 0.035(2), -0.035(2) ve 0.035(2) Å olarak ölçülmüştür. Bu atomların belirlediği bükülme açıları ise -4.3(1) - 4.2(1)° aralığında değişmektedir. Düzlemsellikten sapmanın diğer bir ölçüsü de, bu grup içinde tanımlanabilen Ni, S1, S2 ile S1, P, S2 [174.4(2)°] ve Ni, S1, P ile Ni, P, S2 [174.0(1)°] düzlemleri arasındaki dihedral açılarıdır. Çizelge 6.10.2 incelendiğinde S1'NiS1 açısının 171.99° olduğu, buna karşın S2'NiS2 açısının ise 93.22° olduğu görülmektedir. İdeal geometride bu açıların sırasıyla 180 ve 90° olmaları gerekmektedir. Ni, S1, P ve S2 düzlemi ile Ni, S1', P' ve S2' düzlemi birbirlerine göre bir miktar bükülme göstermektedir. Bu iki düzlem arasındaki dihedral açı ise 116.82° olarak hesaplanmıştır.



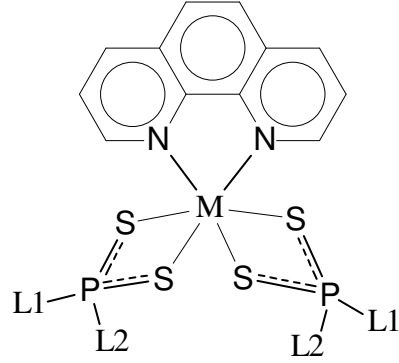
Şekil 6.10.4: a) 1,1'-fenantrolin düzleminin sayfa düzlemine dik gösterimi. (b) 1,1'-fenantrolin düzleminin ve NiS_1PS_2 atomlarının tanımladığı düzlemin sayfa düzlemini dik kestiği gösterim.

Ni-N bağ uzunluğu 2.097(5) Å olarak ölçülmüştür. Bu değer, daha önce çalışılmış benzer $C_{28}H_{44}N_2NiP_2S_4$ (Klevtsova, et, al., 2003,) kompleksinde ortalama 2.10 Å olan değere çok yakın ve $Ni(C_{14}H_{14}O_2PS_2)_2 (C_{12}H_8N_2)$ ((a)Hao, et, al., 2001), kompleksi için belirlenen ortalama 2.084 Å olan değerden ise çok az büyüktür.

Ni-S1 ve Ni-S2 bağ uzunlukları sırasıyla 2.454(2) ve 2.504(2) Å olarak ölçülmüştür. P-S1 ve P-S2 bağ uzunlukları ise, yine sırasıyla 1.988(3) ve 1.993(3) Å'dur. P-S bağ uzunlukları 2.04 Å'dan büyük değerlerde tek bağ, 1.95 Å'dan küçük değerlerde ise çift bağ olarak kabul edilir. PS_2 grubunda π elektron yoğunluğu eşit dağılım gösterdiği zaman P-S bağ uzunlukları eşit veya çok yakın değerlerde olur (Haiduc, et, al., 1984). Bu sonuçlara göre komplekste P-S bağ uzunlukları birbirine yakın olup çift bağ karakteri göstermektedir denilebilir.

Şekil 6.10.5'de verilen genel gösterime göre daha önce yapılmış benzer çalışmalarda M-N, M-S ve P-S bağ uzunlukları, koordinasyon şekilleri ve P atomuna bağlı ligandlar ile ilgili bazı özellikler Çizelge 6.10.3'de karşılaştırmak üzere verilmiştir. Çizelge incelendiğinde metal atomu nikel olan komplekslerin birbirine yakın değerler verdikleri söylenebilir. Nikel atomu yerine fiziksel özellikleri birbirine benzer diğer geçiş metalleri kullanıldığında, yapının genel geometrisi fark edilir şekilde bozulmamakta, sadece bu atomların farklı elektron dağılımlarından dolayı bağ uzunlukları ve açılarındaki çok az değişimler gözlenebilmektedir.

Şekil 6.10.1'de verilen reaksiyon denkleminde dörtlü koordinasyona sahip Ni atomu P ve S atomları ile düzlemsel bir geometri göstermektedir. Metal atomları iyi bir elektron vericidirler. Fenantrolin ligandı yapı olarak iki azottan metallerle bağ kurduğu için çift dişli ligand olarak ifade edilir ve iyi bir elektron alıcısıdır. Bunların etkileşmesi sonucu metal düzlemden saparak fenantrolin ligandına yaklaşma eğilimine girer ve yapıdaki diğer unsurlar, buna karşı bir miktar kendi aralarında kurdukları H ve van-Der Waals bağları, sterik etkileşmeler ve hibritleşme gibi etkileşmelerle yapıya son halini verir. Bunun sonucunda tek-çift bağlar ve açıları, atom konumları, atomların titreşim parametreleri gibi özelliklerde değişim gözlenebilmektedir.



Şekil 6.10.5: Bazı metal(ditiyofosfonato) yapıları için genel kimyasal diyagram.

Çizelge 6.10.3: Benzer kompleksler ve bu çalışmadaki kompleksle ilgili karşılaştırmalar (Bağ uzunlukları Å biriminde verilmiştir. M metal atomu, L1 ve L2 ise ligandları simgelemektedir).

	Ni (C₁₆H₃₆ P₂S₄) (Phen)	Ni(C₁₄H₁₄O₂PS₂)₂ (Phen)	Cd(C₆H₁₄O₂PS₂)₂ (Phen)	Fe(C₆H₁₄O₂PS₂)₂ (Phen)	Ni(C₁₂H₁₆O₂PS₂)₂ (Phen)
M	Ni	Ni	Cd	Fe	Ni
L1	C ₄ H ₁₂ (Bu)	C ₇ H ₇ O	C ₇ H ₇ O	C ₇ H ₇ O	C ₅ H ₁₀ O
L2	L1=L2	L1=L2	L1=L2	L1=L2	C ₇ H ₇ O
Krs. Sistemi	Triklinik	Triklinik	Ortorombik	Ortorombik	Monoklinik
M-N	2.1025(5)	2.084(3)	2.368(3)	2.209(4)	2.097(5)
M-S	2.485(2)	2.502(1)	2.68(1)	2.547(2)	2.478(2)
P-S	1.999(2)	1.971(1)	1.970(2)	1.967(2)	1.990(3)
Koordinasyon	Çarpık oktahedral	Çarpık oktahedral	Çarpık oktahedral	Çarpık oktahedral	Çarpık oktahedral
Kaynak	Klevtsova, et al., 2003	(a)Hao, et al., 2001	(b)Hao, et al., 2001	(b)Hao, et al., 2001	Kompleks X

Siklopentana bağı karbon atomları ve Ni, S1, S2 ve P atomları sp^3 hibritleşmesine uğramıştır. Moleküldeki diğer karbon ve azot atomları ise sp^2 hibritleşmesine uğramışlardır. Siklopentana bağı karbon atomlarının H-C-H bağı açıları 108.18° ile 109.48° aralığında ölçülmüştür. Bu sonuç sp^3 hibritleşmesinde gerekli olan 109° açı değeri ile bir uyum içindedir. Bu da siklopentanın düzlemsellikten zarf formuna kaydığını göstermektedir. Buna benzer kayma Ni, S1, S2 ve P atomlarının oluşturduğu geometride de gözlenmiştir. sp^2 hibritleşmesi için gerekli olan 120° ’lik açı değeri Çizelge 6.10.9’da verilen açı değerlerine bakıldığında bulunan değerler ile uygunluğu sağlamaktadır.

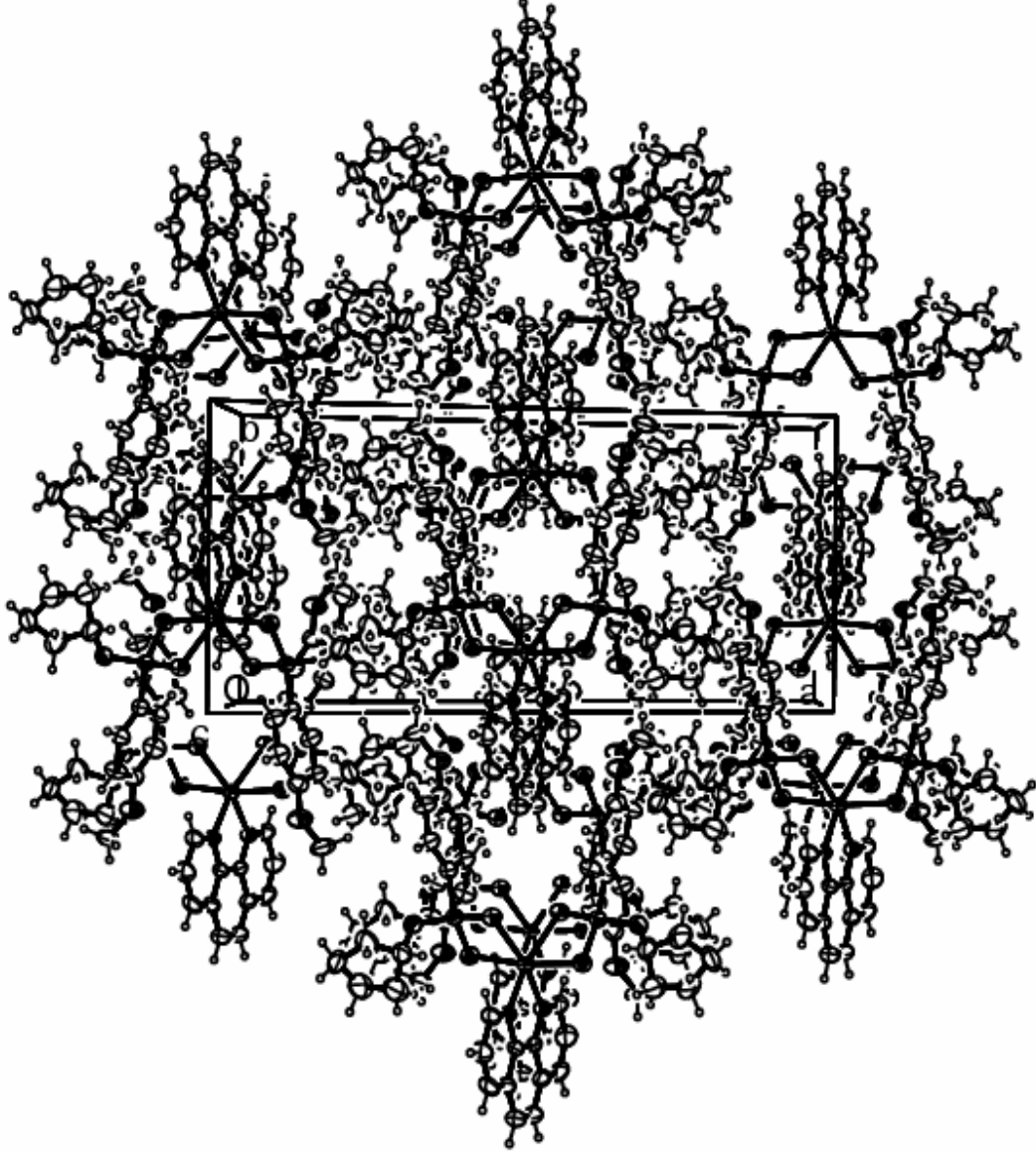
Kristal yapıda molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 6.10.4’te verildiği şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 6.10.4: $Ni(C_{12}H_{16}O_2PS_2)_2(C_6H_4N)_2$ kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası oluşan hidrojen bağları.

D – H ... A	D.....A (Å)	HA (Å)	D – HA ($^\circ$)
C7-H7...S2 ⁱ	3.45(1)	2.905(2)	115.8(7)
C9-H9B...O1 ⁱ	2.82(1)	2.678(5)	88.4(7)
C13-H13...O1 ⁱ	2.95(1)	2.634(5)	100.5(5)
C17-H17...S1 ⁱ	3.373(8)	2.891(2)	113.6(5)
C1-H1...S2 ⁱⁱ	3.453(8)	2.852(2)	123.4(5)
C2-H2...O2 ⁱⁱⁱ	3.55(1)	2.901(7)	127.6(6)

Simetri kodları: (i):x, y, z, (ii): -x+1, y, -z+1/2 ve (iii): -x+1, -y+1, -z+1

Molekül içi hidrojen bağları incelendiğinde, tıpkı nikele bağı fenantrolinin beşli halkasında olduğu gibi, P atomuna bağı ligandların da beşli halka oluşturma eğilimi gösterdikleri belirlenir. Bu beşli halka **fenantrolin** için Ni, N, C5, C5', N', **L1** için P, O1, C7, H7, S2 ve **L2** için ise P, C12, C17, H17, S1 atom grupları tarafından tanımlanmaktadır.



Şekil 6.10.6: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi

Çizelge 6.10.5 : Ni(C₁₂H₁₆O₂PS₂)₂(C₆H₄N)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları

ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) ($U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
Ni	0.5000	0.1994(1)	0.2500	0.0499(4)
N	0.4735(2)	0.0484(5)	0.3093(4)	0.054(2)
O1	0.6766(2)	0.3271(5)	0.3316(4)	0.074(2)
O2	0.6437(3)	0.8408(5)	0.5186(4)	0.099(2)
P	0.61249(8)	0.3484(2)	0.3277(1)	0.0555(5)
S1	0.58898(8)	0.2155(2)	0.3947(1)	0.0655(6)
S2	0.55242(8)	0.3597(1)	0.1961(1)	0.0595(5)
C1	0.4486(3)	0.0512(7)	0.3704(5)	0.069(2)
C2	0.4356(4)	-0.057(1)	0.4064(6)	0.089(3)
C3	0.4468(4)	-0.1691(9)	0.3803(7)	0.094(3)
C4	0.4734(3)	-0.1789(8)	0.3152(7)	0.078(3)
C5	0.4861(3)	-0.0642(6)	0.2821(5)	0.056(2)
C6	0.4872(4)	-0.2908(8)	0.2795(7)	0.096(3)
C7	0.6914(4)	0.242(1)	0.2712(8)	0.125(4)
C8	0.7016(5)	0.122(1)	0.3010(1)	0.152(5)
C9	0.7572(5)	0.129(1)	0.3741(8)	0.144(2)
C10	0.7927(4)	0.212(1)	0.338(1)	0.166(6)
C11	0.7444(5)	0.279(1)	0.2586(9)	0.124(3)
C12	0.6237(3)	0.4958(7)	0.3864(5)	0.057(2)
C13	0.6537(3)	0.5884(7)	0.3670(6)	0.076(2)
C14	0.6618(4)	0.7046(8)	0.4086(6)	0.084(3)
C15	0.6387(4)	0.7304(8)	0.4738(6)	0.074(2)
C16	0.6082(4)	0.6346(8)	0.4950(6)	0.084(3).
C17	0.6009(3)	0.5213(7)	0.4527(5)	0.073(2)
C18	0.6786(4)	0.9338(8)	0.5011(8)	0.118(4)
H1	0.4397	0.1281	0.3893	0.082
H2	0.4188	-0.0512	0.4497	0.107
H3	0.4372	-0.2409	0.4046	0.113
H6	0.4777	-0.3670	0.2985	0.116
H7	0.6588	0.2388	0.2093	0.150
H8A	0.6753	0.1024	0.3391	0.182
H8B	0.6974	0.0602	0.2616	0.182
H9A	0.7740	0.0455	0.3864	0.173
H9B	0.7581	0.1622	0.4328	0.173
H10A	0.8168	0.2703	0.3856	0.199
H10B	0.8168	0.1638	0.3147	0.199
H11A	0.7499	0.3687	0.2638	0.149
H11B	0.7425	0.2517	0.1977	0.149.
H13	0.6697	0.5729	0.3234	0.091
H14	0.6827	0.7655	0.3929	0.100
H16	0.5926	0.6489	0.5391	0.100

Çizelge 6.10.5 : Ni(C₁₂H₁₆O₂PS₂)₂(C₆H₄N)₂ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²) (devam).

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
H17	0.5803	0.4595	0.4682	0.087
H18A	0.6790	0.0078	0.5364	0.176
H18B	0.6627	0.9533	0.4350	0.176
H18C	0.7175	0.9030	0.5201	0.176

Çizelge 6.10.6 : Ni(C₁₂H₁₆O₂PS₂)₂(C₆H₄N)₂ kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni	0.0644(8)	0.0400(7)	0.0522(8)	0.000	0.0306(7)	0.000
N	0.066(4)	0.047(4)	0.055(4)	0.008(3)	0.029(3)	-0.001(3)
O1	0.071(3)	0.063(3)	0.103(4)	-0.021(3)	0.051(3)	-0.008(3)
O2	0.134(5)	0.067(4)	0.101(5)	-0.024(4)	0.054(4)	-0.006(4)
P	0.064(1)	0.048(1)	0.063(1)	-0.0023(9)	0.034(1)	-0.003(1)
S1	0.074(1)	0.059(1)	0.062(1)	0.012 (1)	0.027(1)	-0.004(1)
S2	0.078(1)	0.055(1)	0.054(1)	0.0009(9)	0.035(1)	-0.004(1)
C1	0.077(5)	0.063(5)	0.071(6)	0.017(4)	0.037(5)	-0.008(4)
C2	0.103(7)	0.090(7)	0.087(7)	0.030(6)	0.050(5)	-0.008(6)
C3	0.087(6)	0.072(7)	0.122(9)	0.032(6)	0.039(6)	-0.026(5)
C4	0.066(5)	0.054(6)	0.090(7)	0.018(5)	0.005(5)	-0.008(4)
C5	0.055(5)	0.041(4)	0.064(5)	-0.001(4)	0.016(4)	-0.007(3)
C6	0.088(8)	0.052(5)	0.13(1)	0.013(5)	0.027(6)	-0.006(5)
C7	0.075(7)	0.089(8)	0.17(1)	-0.048(8)	0.007(7)	0.012(6)
C8	0.140	0.101	0.24(2)	0.02(1)	0.097(9)	0.019(8)
C9	0.121	0.117	0.109	0.008(7)	-0.042(7)	0.024(8)
C10	0.077(7)	0.113	0.32(2)	-0.094(1)	0.09(1)	-0.030(7)
C11	0.121	0.113	0.18(1)	0.015(8)	0.107(7)	0.024(7)
C12	0.067(4)	0.056(4)	0.056(5)	-0.002(4)	0.035(4)	-0.001(4)
C13	0.099(6)	0.066(6)	0.085(6)	-0.017(5)	0.061(5)	-0.019(5)
C14	0.117(7)	0.055(5)	0.087(6)	-0.010(5)	0.050(6)	-0.019(5)
C15	0.088(6)	0.065(6)	0.067(6)	-0.016(5)	0.029(5)	0.002(5)
C16	0.117(7)	0.086(7)	0.064(6)	-0.014(5)	0.054(5)	-0.010(6)
C17	0.101(6)	0.063(5)	0.070(6)	-0.008(4)	0.050(5)	-0.015(4)
C18	0.138(8)	0.054(6)	0.173(1)	-0.023(6)	0.075(8)	-0.027(6)

Çizelge 6.10.7: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Ni	-	N	2.097(5)	C4	-	C6	1.42(1)
Ni	-	S1	2.454(2)	C4	-	C3	1.42(1)
Ni	-	S2	2.504(2)	C5	-	C4	1.42(1)
N	-	C1	1.331(8)	C7	-	C8	1.39(1)
N	-	C5	1.356(8)	C9	-	C8	1.36(1)
O1	-	C7	1.46(1)	C9	-	C10	1.53(2)
O2	-	C15	1.350(9)	C11	-	C7	1.48(1)
O2	-	C18	1.423(9)	C11	-	C10	1.51(2)
P	-	O1	1.608(5)	C12	-	C13	1.352(9)
P	-	C12	1.784(7)	C12	-	C17	1.392(9)
P	-	S1	1.988(3)	C13	-	C14	1.38(1)
P	-	S2	1.993(3)	C15	-	C14	1.38(1)
C1	-	C2	1.38(1)	C15	-	C16	1.310(1)
C2	-	C3	1.33(1)	C17	-	C16	1.35(1)

Çizelge 6.10.8 : $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bağ açıları(°)

Ni	-	N	-	C1	128.3(5)	C5	-	C4	-	C3	115.7(8)
Ni	-	N	-	C5	113.0(4)	C6	-	C4	-	C3	126.8(8)
Ni	-	S1	-	P	85.77(9)	C7	-	C11	-	C10	103.9(9)
Ni	-	S2	-	P	84.31(8)	C7	-	O1	-	P	125.3(5)
N	-	Ni	-	S1	89.3(2)	C8	-	C7	-	O1	110.1(1)
N	-	Ni	-	S2	167.9(2)	C8	-	C7	-	C11	106.2(9)
N	-	C1	-	C2	121.7(8)	C8	-	C9	-	C10	109.1(1)
N	-	C5	-	C4	122.7(7)	C9	-	C8	-	C7	103.0(1)
O1	-	P	-	C12	99.1(3)	C11	-	C10	-	C9	100.3(7)
O1	-	P	-	S1	112.7(2)	C12	-	C13	-	C14	123.1(7)
O1	-	P	-	S2	112.4(2)	C12	-	P	-	S2	111.5(2)
O1	-	C7	-	C11	113.4(8)	C12	-	P	-	S1	112.6(2)
O2	-	C15	-	C14	124.9(8)	C13	-	C12	-	C17	117.1(7)
O2	-	C15	-	C16	117.8(8)	C13	-	C14	-	C15	119.8(8)
S1	-	Ni	-	S2	81.26(6)	C13	-	C12	-	P	121.4(5)
S1	-	P	-	S2	108.4(1)	C14	-	C15	-	C16	117.4(7)
C1	-	N	-	C5	118.6(6)	C15	-	O2	-	C18	116.7(7)
C2	-	C3	-	C4	119.9(8)	C16	-	C17	-	C12	121.2(7)
C3	-	C2	-	C1	121.2(9)	C17	-	C12	-	P	121.5(6)
C5	-	C4	-	C6	117.5(9)	C17	-	C16	-	C15	121.4(8)

Çizelge 6.10.9: $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları($^\circ$)

Ni	-	S1	-	P	-	O1	-129.4(2)
Ni	-	S1	-	P	-	S2	-4.3(1)
Ni	-	S1	-	P	-	C12	119.6(3)
Ni	-	S2	-	P	-	O1	129.5(2)
Ni	-	S2	-	P	-	S1	4.3(11)
Ni	-	S2	-	P	-	C12	-120.3(2)
Ni	-	N	-	C1	-	C2	-177.3(6)
Ni	-	N	-	C5	-	C4	178.5(5)
N	-	Ni	-	S1	-	P	175.8(2)
N	-	Ni	-	S2	-	P	-42.0(8)
N	-	C5	-	C4	-	C3	-1.0(1)
N	-	C5	-	C4	-	C6	178.3(7)
N	-	C1	-	C2	-	C3	-1.0(13)
O1	-	P	-	C12	-	C13	43.3(7)
O1	-	P	-	C12	-	C17	-138.0(6)
O1	-	C7	-	C8	-	C9	-82.0(1)
O2	-	C15	-	C14	-	C13	-179.7(8)
O2	-	C15	-	C16	-	C17	179.5(8)
P	-	O1	-	C7	-	C8	-86.5(10)
P	-	O1	-	C7	-	C11	154.3(7)
P	-	C12	-	C13	-	C14	178.0(7)
P	-	C12	-	C17	-	C16	-178.2(7)
S1	-	Ni	-	N	-	C1	80.8(6)
S1	-	Ni	-	N	-	C5	-96.9(5)
S1	-	Ni	-	S2	-	P	-3.30(8)
S1	-	P	-	O1	-	C7	80.4(8)
S1	-	P	-	C12	-	C13	162.6(6)
S1	-	P	-	C12	-	C17	-18.7(7)
S2	-	P	-	O1	-	C7	-42.5(8)
S2	-	Ni	-	N	-	C1	118.9(8)
S2	-	Ni	-	N	-	C5	-59.0(1)
S2	-	P	-	C12	-	C13	-75.3(7)
S2	-	P	-	C12	-	C17	103.5(6)
S2	-	Ni	-	S1	-	P	3.30(8)
C1	-	N	-	C5	-	C4	1.0(1)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	1.0(14)
C5	-	N	-	C1	-	C2	0.2(11)
C5	-	C4	-	C3	-	C2	-0.2(12)
C6	-	C4	-	C3	-	C2	-179.0(9)
C7	-	C11	-	C10	-	C9	9.2(11)
C8	-	C9	-	C10	-	C11	16.0(13)
C10	-	C11	-	C7	-	O1	90.3(10)
C10	-	C9	-	C8	-	C7	-36.0(15)
C10	-	C11	-	C7	-	C8	-31.3(14)

Çizelge 6.10.9: Ni(C₁₂H₁₆O₂PS₂)₂(C₆H₄N)₂ kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları(°) (devam)

C11	-	C7	-	C8	-	C9	42.0(2)
C12	-	P	-	O1	-	C7	-160.4(8)
C12	-	C13	-	C14	-	C15	0.2(14)
C12	-	C17	-	C16	-	C15	0.1(13)
C13	-	C12	-	C17	-	C16	0.6(12)
C14	-	C15	-	C16	-	C17	-0.7(13)
C16	-	C15	-	C14	-	C13	0.6(13)
C17	-	C12	-	C13	-	C14	-0.8(12)
C18	-	O2	-	C15	-	C14	-4.0(1)
C18	-	O2	-	C15	-	C16	175.5(8)

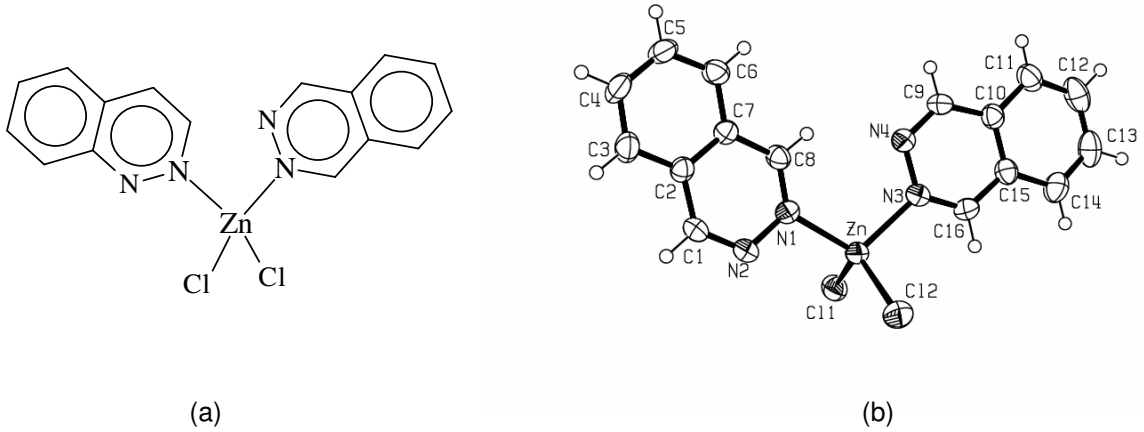
7 GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA

Tezin akışında, yapılan çalışmalar sentez sırasına göre sunulmuştur. Genel sonuç ve tartışma kısmında ise yapılardaki benzerliklere göre iki temel sınıflandırma yapılarak, fetelazin ligandlı kompleksler ile ditiyofosfonato kompleksleri birer başlıkta toplandı.

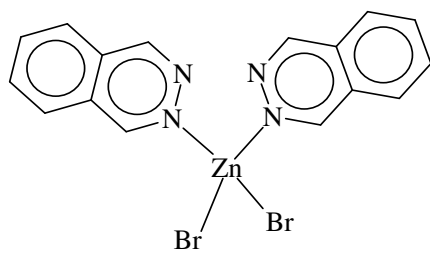
7.1 Fetelazin ligandlı kompleksler

Bu GRUPTA iki kompleks ile çalışılmıştır. Her iki kompleks de fetelazin ligandına sahip olup yapılarında merkezi atom olarak çinko bulunduran komplekslerdir(Şekil 7.1.1).

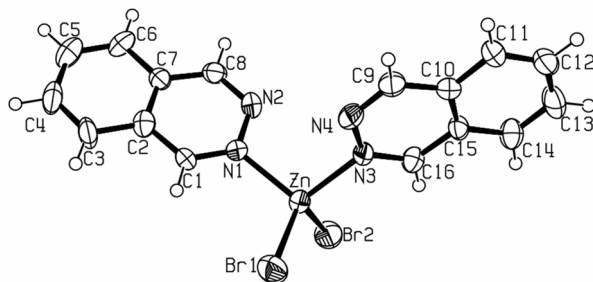
Dörtlü metal koordinasyonunda, sadece Cl atomu ile Br atomları farkı yapıda yer almaktadır. Bilindiği üzere Br atomları Cl atomları ile karşılaştırıldığında, hem çekirdek büyüklüğü hem de elektron sayısı açısından, Cl atomlarının sahip olduklarının iki katından fazla değerler taşımaktadır. Bu durumda Br atomlu bağ uzunluklarının artması, sterik etkileşmelerden dolayı açılarda değişimler ve ideal kristalografik düzlemlerden uzaklaşan saçıcı elektronlardan dolayı da soğurmadaki artış beklenen farklılıklardır.



Şekil 7.1.1: $ZnCl_2(C_8H_6N_2)_2$ kompleksinin (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı.



(a)



(b)

Şekil 7.1.2: $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı.

Bu iki kompleksle ilgili birebir yapısal karşılaştırma yapmak için Çizelge 7.1.1 ve 7.1.2 hazırlanmıştır.

Çizelge 7.1.1: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ve $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ komplekslerinin karşılaştırılabilir bağ uzunlukları(Å).

$\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$				$\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$			
Zn	-	Cl1	2.229(1)	Zn	-	Br1	2.359(1)
Zn	-	Cl2	2.223(1)	Zn	-	Br2	2.359(1)
Zn	-	N1	2.038(3)	Zn	-	N1	2.035(6)
Zn	-	N3	2.068(3)	Zn	-	N3	2.048(6)
N1	-	N2	1.374(4)	N1	-	N2	1.375(9)
N3	-	N4	1.370(4)	N3	-	N4	1.373(8)

Çizelge 7.1.2: $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ve $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_2$ komplekslerinin karşılaştırılabilir bağ açıları($^\circ$).

ZnCl ₂ (C ₈ H ₆ N ₂) ₂					ZnBr ₂ (C ₈ H ₆ N ₂) ₂						
Cl1	-	Zn	-	Cl2	114.96(5)	Br1	-	Zn	-	Br2	115.59(5)
Cl1	-	Zn	-	N1	107.4(1)	Br1	-	Zn	-	N1	107.7(2)
Cl1	-	Zn	-	N3	106.10(1)	Br1	-	Zn	-	N3	112.1(2)
Cl2	-	Zn	-	N1	114.7(1)	Br2	-	Zn	-	N1	110.8(2)
Cl2	-	N1	-	N3	103.8(2)	Br2	-	N1	-	N3	104.6(2)
Zn	-	N1	-	N2	110.4(2)	Zn	-	N1	-	N2	113.1(4)
Zn	-	N3	-	N4	116.6(2)	Zn	-	N3	-	N4	114.5(4)

Çizelge 7.1.1’de verilen komplekslere ait seçilmiş bazı bağ uzunlukları incelendiğinde Zn-Cl ve Zn-Br bağ uzunlukları kendi içlerinde tutarlı çıkmıştır. Atomik çap farkından dolayı Zn-Br bağ uzunlukları Zn-Cl bağ uzunluklarından daha büyüktür. N-N bağ uzunluğu her iki kompleks için kayda değer bir sapma göstermemiştir. Kompleks I ve II için Zn-N1 ve Zn-N3 bağ uzunluklarındaki farklılık ise çoğunlukla *trans-cis* izomeri farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7.1.2’deki bağ açıları incelendiğinde Br1-Zn-N3 bağ açısında Cl1-Zn-N3 bağ açısına göre 6° ’lik bir büyümeye gözlenmektedir. Buna karşın Zn-N3-N4 bağ açısında ise 2.1° değerinde bir küçülme saptanmıştır. Brom atomunun girdiği etkileşimlerden dolayı bu farklılıklar ortaya çıkmıştır.

Çizelge 6.1.1 ve 6.2.1’de görüldüğü üzere, fark elektron yoğunluğu haritalarında gözlenen artık pikler kompleks I ve II için sırasıyla 0.415, -0.415 ve 0.735, -1.096 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ’dür. Brom atomunun sahip olduğu 35 elektron klor atomunun sahip olduğu 17 elektrona göre daha yayımlı elektron yoğunluğu piklerine neden olmaktadır. Bu nedenle brom atomları civarında artık pik değerleri daha büyüktür. Benzer çalışmalarda da yakın sonuçlar rapor edilmiştir ((b) Şahin, et al., 2002, Ülkü, et al., 2003).

Bu komplekslere ait μ soğurma katsayıları da 1.862 ve 6.153 (mm^{-1}) değerleri ile verilmiştir. Yine brom atomlarından dolayı kompleks II’de soğurma daha fazla olmuştur.

Şekil 6.1.3'te görüldüğü üzere kompleks I'nin birim hücre paketlenmesinde moleküller çiftler halinde gruplar oluşturmuşlardır. Bu çift moleküler grupların merkezi (100), (010) ve (001) düzlemlerinin geometrik merkezlerinde bulunmaktadır. Birim hücre toplam dört molekül içerecek şekilde paketlenmiştir. Kompleks II'nin birim hücre paketlenmesinde (Şekil 6.2.3) birim hücrede iki molekül yer almaktadır. Çiftler halindeki moleküler gruplar (100) ve (011) düzlemlerin geometrik merkezlerinde bulunmaktadır.

Kompleks I ve II'de iki fetelazin ligand arasındaki dihedral açı değerleri sırasıyla 4.34(7) ve 73.9(2)°'dir. Çizelge 6.2.2'de verildiği üzere C14-H14...Br1 hidrojen bağı ile, molekülün sağındaki fetelazin ligandı Br1 atomu tarafından çekilmiş ve soldaki fetelazin ligandına göre gözle görülür miktarda dönmüştür. Oysa kompleks I'de fetelazin ligandları arasındaki dihedral açı değeri iki ligandın hemen hemen aynı düzlemde kaldığını göstermektedir. Bu da Br-Br atomları arasındaki güçlü elektrostatik itmeden kaynaklanmaktadır.

Şekil 7.1.1 ve 7.1.2'de görüldüğü üzere iki fetelazin ligandı birbirine göre sırasıyla *trans* ve *cis* izomerilerini göstermektedirler. *Cis* izomerisine sahip yapılarda ligand bağlarının *trans* izomerisine sahip yapılardakilere göre daha güçlü oldukları bilinmektedir (Gündüz, 1994, Bekaroğlu, 1972). Her iki komplekste de fetelazin ligandların yapıya olan etkilerinden çok Cl ve Br atomlarının etkileri daha baskın olmuştur.

Her iki komplekste de fetelazin ligandlarının N2 ve N4 atomlarının dışında kalan diğer karbon ve azot atomları sp^2 hibritleşmesine girmişlerdir.

Bu iki kompleksle ilgili çalışmalar iki bilimsel yayın olarak basılmıştır. Bu yayınların açık adları aşağıda verilmiştir.

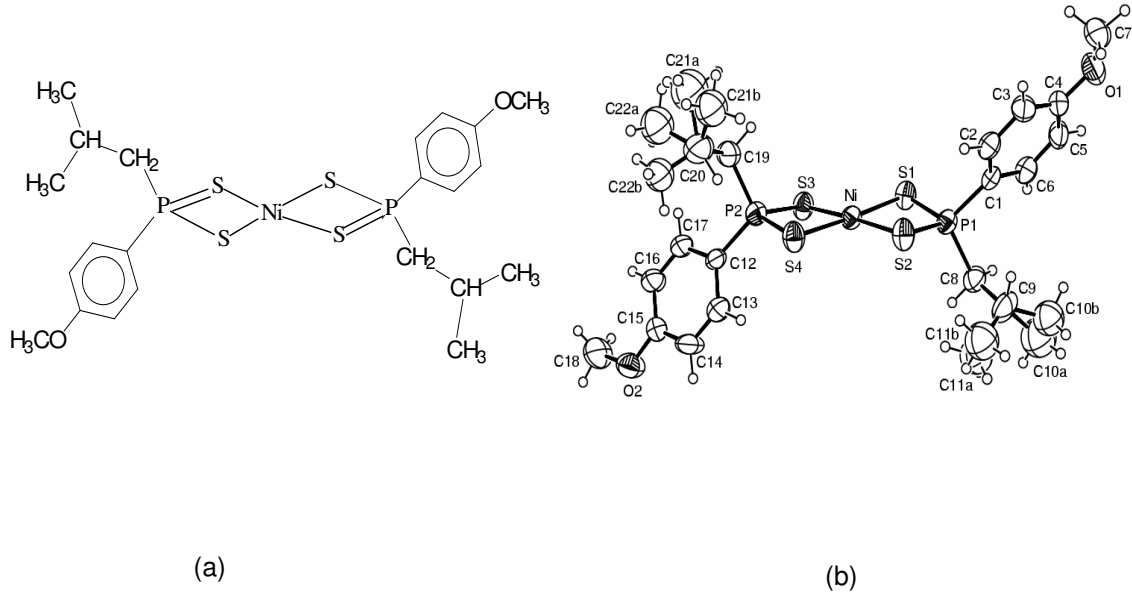
1. "Dibromobis(phthalazin- κN^2)zinc(II)", Ömer Çelik, Semra İde, Mustafa Kurt, Şenay Yurdakul, Acta Crystallographica (2004), E60, m424-m425
2. "Dichlorobis(phthalazine)zinc(II)" Ömer Çelik, Semra İde, Mustafa Kurt, Şenay Yurdakul, Acta Crystallographica (2004), E60, m1134-m1136.

7.2 Ditiyofosfonato Kompleksleri

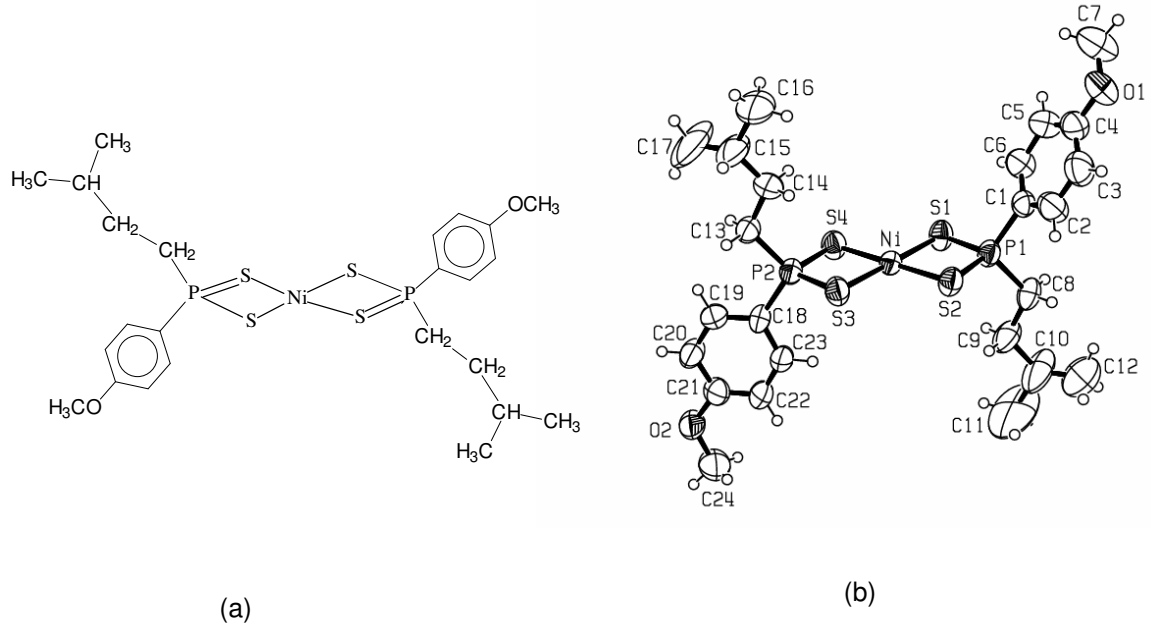
Endüstriyel alanda önemli uygulamaları olan bu kompleksler merkezi atom etrafında oluşturdukları koordinasyon sayısına göre dördlü ve altılı koordinasyona sahip kompleksler olarak iki ana grupta toplanabilir. Ancak bu durumda sağlıklı bir karşılaştırma yapılarak genel sonuçlar verilebilir. İki çekirdekli Co atomlu ditiyofosfonato kompleksi ise özel bir yapı oluşturmuştur.

7.2.1 Dördlü Koordinasyona Sahip Nikelli Ditiyofosfonato Kompleksleri

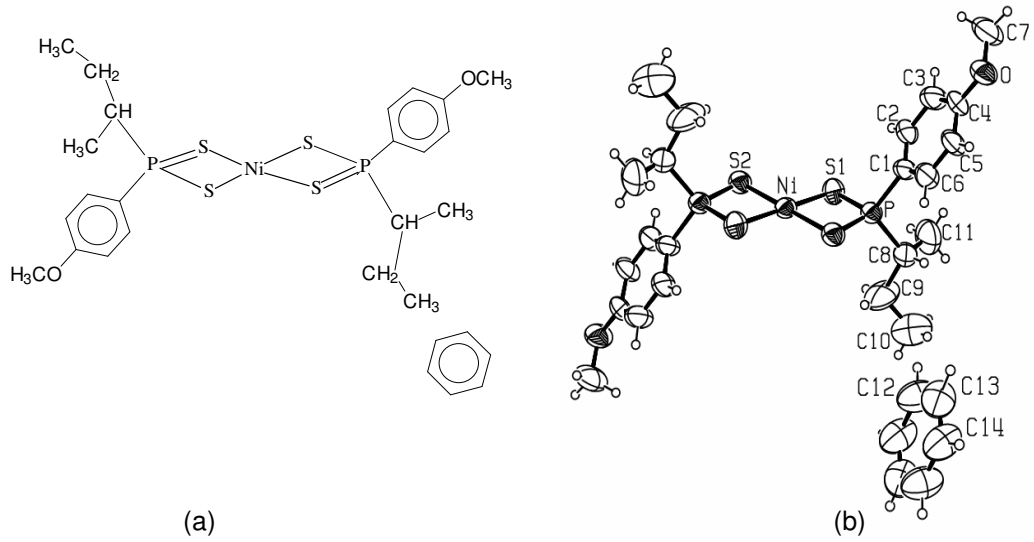
Bu tez kapsamında çalışılan sekiz ditiyofosfonato kompleksinden dördü, dördlü koordinasyon oluşturan nikelli komplekslerdir (Şekil 7.2.1.1-7.2.1.4)



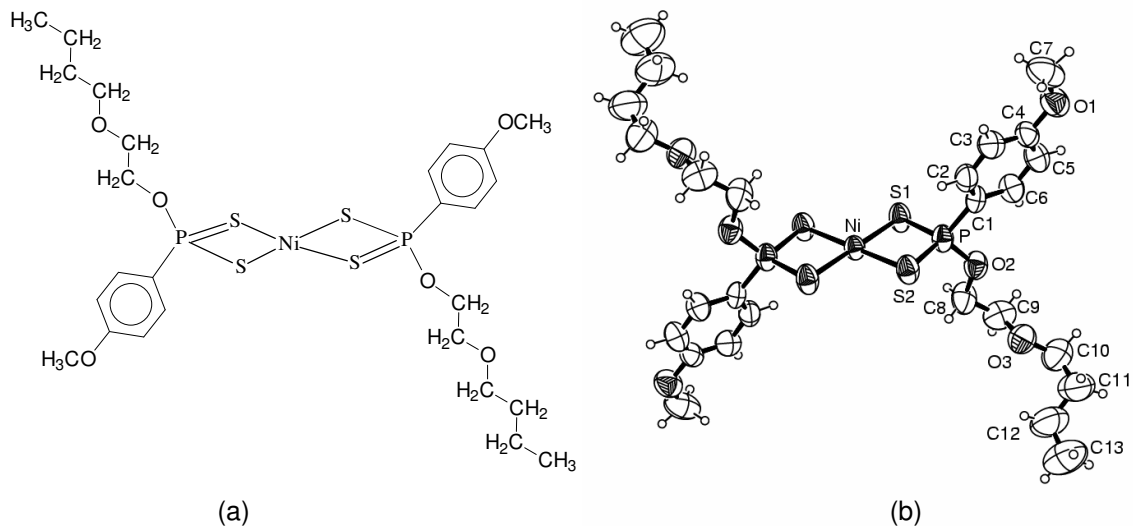
Şekil 7.2.1.1: Kompleks III'ün (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.



Şekil 7.2.1.2: Kompleks IV'ün (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.



Şekil 7.2.1.3: Kompleks VII'nin (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.



Şekil 7.2.1.4:Kompleks IX'un (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.

Şekillerden görüldüğü üzere p-metoksifenil grubu aynı kalmak koşulu ile beş farklı ligand kullanılarak kompleksler oluşturulmuştur. Özellikle Şekil 7.2.1.4'te verilen yapı, mükemmel birim hücre düzenine sahip, fiziksel özellikleri olan kristaller vermiştir.

Yapı çözümünde kompleks III ve IV için asimetrik birimde molekülün tamamı çıkarken kompleks VII ve IX ile ilgili yapı analizlerinde asimetrik birimde molekülün yarısı çıkmıştır. Çizelge 7.2.2.1'de görüldüğü üzere dörtlü koordinasyona sahip komplekslerin uzay grupları monokliniktir. Nikel atomu kompleks VII ve IX'da özel konumlara yerleşirken, diğer iki komplekste özel konumlara sahip değildir. Fosfor atomuna bağlı ligandlar tüm komplekslerde *trans* izomerisine sahiptirler. Ni-S mesafelerinde kayda değer bir sapma gözlenmemekle beraber tam olarak da birbirlerine eşit değildir. Bu çok küçük sapmaların nedeni ligandların farklılığı ve molekül içi ve moleküller arası kurdukları hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. NiS₄ geometrisi kompleks IX dışındaki diğer komplekslerde (Ni-S'deki bağ uzunluklarındaki az farklılıktan dolayı) kare düzlemsellikten çok az sapma göstermektedir. Kompleks IX'da standart sapmalar hesaba katıldığında Ni-S

bağlarının birbirine eşit oldukları açıkça görülmektedir. Bu durumda NiS₄ geometrisi tam bir kare düzlem geometri gösterir.

Çizelge 7.2.2.1:Komplekslere ait Ni koordinatları, Ni-S, P-S ve P-C bağ uzunluk aralıkları.

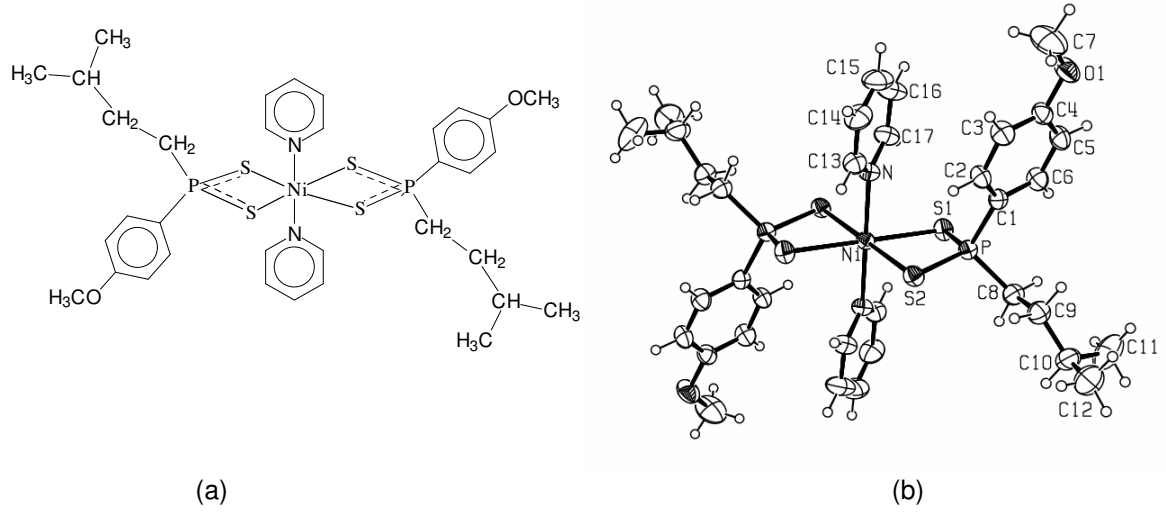
NO	Krist. Sis. Uzay Grubu	Ni Özel Konumları	Ni-S bağ uzunluğu (Å)	P-S bağ uzunluğu(Å)	P-C bağ uzunluğu(Å)
(III)	Monoklinik P2 ₁ /c	-	2.219(3) 2.230(3)	2.008(4) 2.018(4)	1.710(1) 1.830(9)
(IV)	Monoklinik P2 ₁ /a	-	2.224(2) 2.244(2)	2.016(3) 2.007(3)	1.787(9) 1.812(9)
(VII)	Monoklinik P2 ₁ /n	(0,1/2,1/2)	2.230(4) 2.238(3)	2.011(4)	1.812(9) 1.840(9)
(IX)	Monoklinik C2/c	(3/4,3/4,1/2)	2.223(2) 2.227(2)	2.004(3) 1.997(3)	1.780(8)

[NiPS₂]₂ geometrisi kompleks IV, VII ve IX'da bir düzlem oluştururken kompleks III'te bükülmüş sandalye formuna sahiptir. III nolu komplekste (Şekil 6.3.2'ye göre) P1 atomu NiS₄ düzlemine göre 12.7°'lik bir sapma ile aşağı yönelirken P2 atomu 12.3°'lik bir sapma ile yukarıya doğru yönelmiştir.

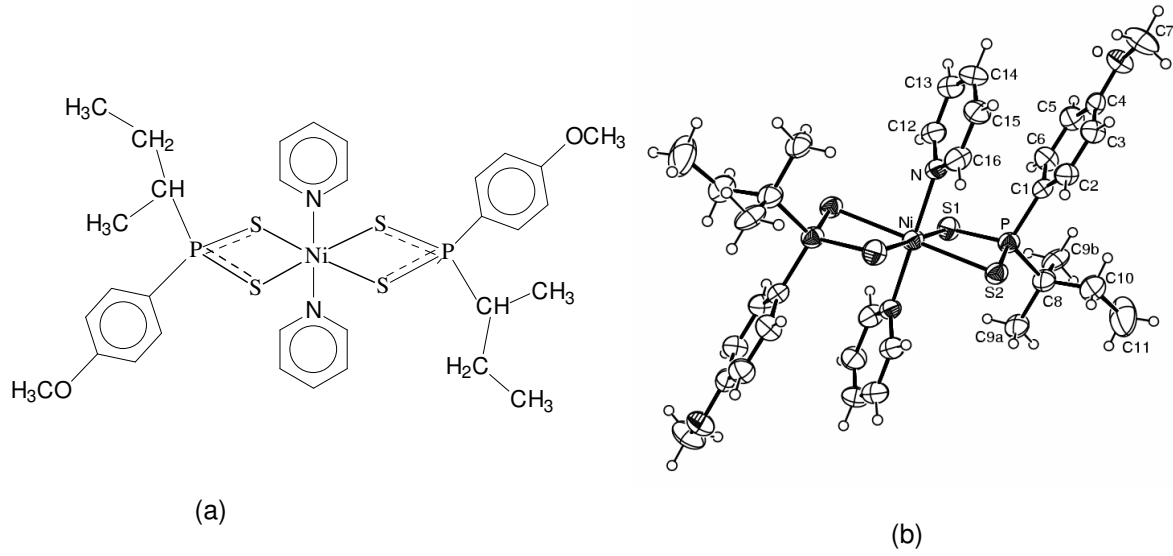
Dörtlü koordinasyona sahip kompleks IV, VII ve IX'da kayda değer bir disorderlik görülmezken, kompleks III'ün yapısında metil grubunda bulunan C10, C11, C21 ve C22 atomlarında disorder gözlemlenmiştir. Disorder gösteren atomlar kendi grupları arasında düzlemsel bir geometri oluşturmuşlar.

7.2.2 Altılı Koordinasyona Sahip Ditiyofosfonato ligandlı Nikel Kompleksler

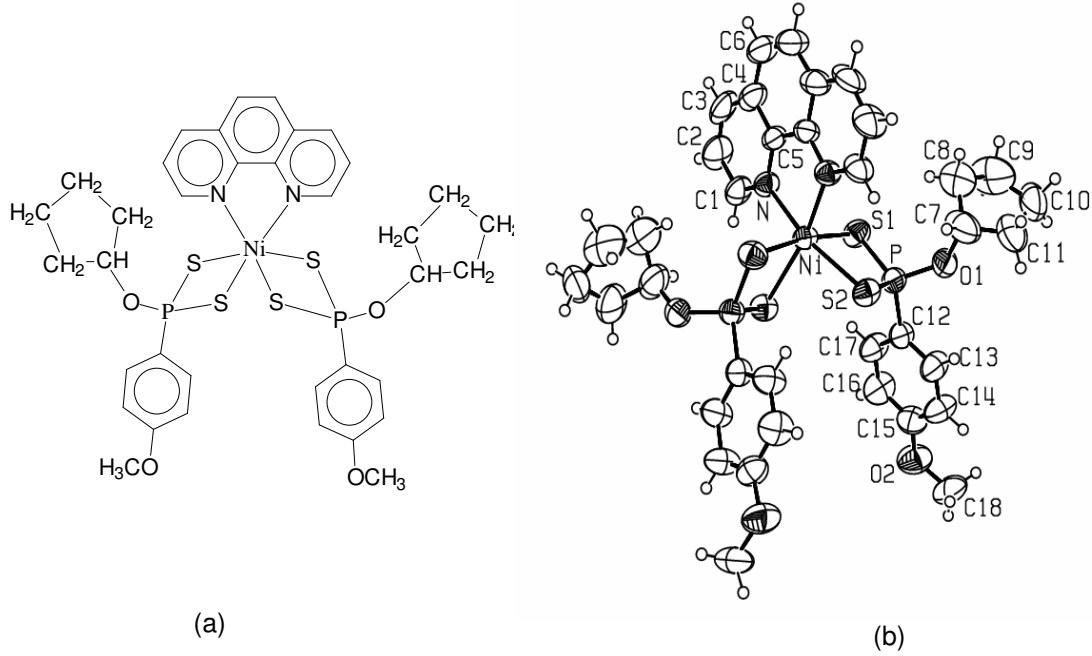
Kompleks V, VIII ve X bu grupta yer almaktadır ve IV ve VII'nolu komplekslere piridin ligandı eklenerek sırası ile V ve VIII' nolu kompleksler elde edilmiştir. Kompleks X'a ise çift dişli fenantrolin ligandı bağlanarak farklı bir oktahedral koordinasyona sahip moleküler yapı elde edilmiştir. Şekil 7.2.2.1-7.2.2.3'de altılı koordinasyona sahip olan bu ditiyofosfonato kompleksleri görülmektedir.



Şekil 7.2.2.1: Kompleks V'in (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.



Şekil 7.2.2.2: Kompleks VIII'in (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.



Şekil 7.2.2.3: Kompleks X'un (a) kimyasal diyagramı (b) molekül yapısı.

Piridin ligandlarına sahip kompleks V ve VIII'deki (Şekil 7.2.2.1 ve 7.2.2.2) nikel atomu (0.5, 0.5, 0.5) özel simetri merkezinde bulunmaktadır. Kompleks X'da (Şekil 7.2.2.3) nikel atomu (0.50, 0.20, 0.25) konumlarına yerleşerek simetri merkezinden bir miktar kaymıştır.

Oktahedral koordinasyona sahip kompleks V ve VIII'deki piridin halkaları, NiS_4 düzlem geometrisine yaklaşık 90° 'lik dik bir açı ile bağlanmışlardır. Piridin ligandı NiS_4 ve NiS_4P_2 geometrilerinde bağ uzunluğu ve bağ açıları üzerinde çok az etkili olurken, ana yapıda bir değişikliğe neden olmamaktadır. Kompleks X'da fenantrolin ligandı çift dişli bir ligand olduğu için tek dişli piridin ligandlı komplekslerin gösterdiği NiS_4 (MX_4 formu) formundaki oktahedral koordinasyon yerine NiS_3N formundaki oktahedral koordinasyona kaymıştır. Burada N'-Ni-S2'nün bağ açısı, beklenen 180° 'lik bağ açısından 12.09° 'lik bir sapma göstermektedir. Bu nedenle bu kompleksteki nikel atomu, piridin ligandına sahip diğer komplekslerdekine göre daha çarpık bir oktahedral koordinasyona sahiptir.

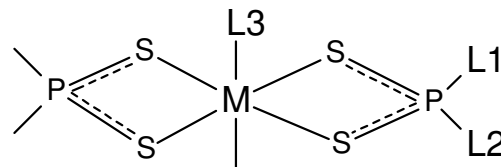
7.2.3 Ditiyofosfonato ligandlı Kompleksler için Genel Karşılaştırma

Bu tez çalışmasında, ditiyofosfonato ligandlı komplekslerin sentezi yapılırken tüm komplekslerde Şekil 7.2.3.1’de verilen geometrik yapı temel alınmıştır. Tüm komplekslerde ligandlardan biri (p-metoksifenil) hep aynı kaldığı için komplekslerdeki ortak yapıya [p-(metoksifenil)ditiyofosfonato] adı verilmiştir. Bu ana yapıya farklı metal atomları ve ligandlar yerleştirilmeye çalışılmıştır. Burada amaçlanan, oluşan komplekslerin yapısal benzerlik veya farklılıklarını koyarak özellikleri hakkında bilgi edinmektir. Bu kompleksler şu şekilde gruplandırılabilir.

1. Metal atomu nikel olan, L3 ligandının olmadığı ve değişik L2 ligandları ile elde edilen kompleksler (Kompleks III, IV, VII ve IX).
2. Birinci gruptaki dört yapının metal atomu değiştirilerek yeni oluşturulan kompleksler (Kompleks VI ile teze dahil edilmeyen Co ve Cd merkez atomlu kompleksler).
3. Birinci grupta bulunan kompleks IV ve VII’ye tek dişli piridin (L3) ligandı bağlanarak elde edilen kompleksler (Kompleks V ve VIII).
4. Metal atomu nikel olan, L2 ligandı farklı ve iki dişli fenantrolin (L3) ligandının bağlanmasıyla oluşan kompleks (Kompleks X).

Tüm kompleksler ile ilgili sonuç ve tartışma bölüm 6’da ayrı ayrı verilirken benzer yapıdaki komplekslerin genel tartışmaları da bu bölümde verildi. İkinci gruptan sadece tek bir kompleks ile çalışılmasına karşın, sonuçları kompleks VI’ya benzeyen bir diğer kompleksde aynı kimyacı grup tarafından sentezlenmiştir. Bu kompleksler ise, kompleks VII’deki nikel atomunun yerine sadece kobalt atomunun geçtiği bir yapıya sahiptir. Ayrıca sentezi yapan grup tarafından yayına dönüştürülmüş ve kadmiyum atomunun kullanıldığı çalışma da bulunmaktadır. Sonuç olarak çalışan komplekslerde nikel atomu yerine kobalt, altın (Werner, et al., 1998) , çinko (Wunderlich, 1982), civa (Haiduc, 2001) ve kadmiyum (Karakuş, et al., 2004) atomlarının kullanıldığı ve sekiz halkalı şelat yapının olduğu yeni komplekslere ulaşılabilinmektedir. Sentezlenmede beklenen moleküler yapı tek çekirdekli iken, X-ışınları kırınım yöntemi ile yapının aydınlatılması sonrası, kompleksin çift çekirdekli olduğu görülmüştür. Bu beklenilmeyen bir sonuçtu. Bu oluşumun nedeni, metal atomu ile kükürt atomu arasındaki bağ uzunluk değerleri ile açıklanabilir. İki atom arasındaki etkileşim zayıf van der Waals etkileşimine oldukça yakındır. M-S bu bağ uzunluğu yeterince kısa olduğunda tek çekirdekli kompleks yapı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca ligandlar etkileri ile (CoS₂P

geometrisinde) P atomları üzerinde oldukça etkilidir. Bu etki daha önce 6.6 kesiminde tartışılmıştır. ligandlar birbirine yakın etkilerle P atomunu düzlemsellikten saptırarak Co-P ve S-S mesafeleri üzerinde etkili olmaktadır. Sonuçta bu etkilerin tamamı bir araya gelerek iki çekirdekli ve sekiz atom içeren bir şelat yapı oluşumuna neden olmuştur.



Şekil 7.2.3.1: (M) Nikel kompleksli yapılar için kimyasal diyagram.

Bu çalışmada Ni atomunun oluşturduğu tüm komplekslerin kristal sistemleri monoklinik'tir. Bu komplekslerden kompleks IV, **P2₁/a**, kompleks III ile V, **P2₁/c**, kompleks VII ile VIII, **P2₁/n** ve kompleks IX ile X, **C2/c** uzay gruplarına sahiptirler.

Daha önce nikel atomuna sahip kompleksler için, (NiS₂P)₂ geometrisinde P atomlarının davranışı hakkında bilgi verilmişti. Bu komplekslerin moleküler yapısı Şekil 7.2.3.1'te verilen kimyasal diyagrama uymaktadırlar. Bunlara ait bazı seçilmiş parametreler ve ligand bilgileri Çizelge 7.2.3.1'de incelenebilir. (NiS₂P)₂ geometrisi, kompleks IV ve IX'da düzlemsellik gösterirken, diğer nikelli metal komplekslerde bükülü sandalye şekillenimi kaydedilmektedir. Bu şekillenim tetrahedral ve oktahedral koordinasyon tipine bağlı değildir. ligand etkileri bu şekillerin farkına neden olmaktadır. Çizelge 7.2.3.1'de de kompleks IV ile IX'un NiS₂P geometrisinin merkezi düzlemsellik gösterdiği ve Ni-P ile S-S atomları arasındaki mesafelerde kısalma olduğu açıkça görülmektedir. Alıcı iyon durumundaki P atomu, ona bağlı ligandların etkisi ile verici durumundaki nikel atomuna bir miktar yaklaşmıştır. Oysa bükülü sandalye şekillenimine sahip komplekslerde bu durumun tersi söz konusudur. Yani ligandlar, P atomunu kendilerine bir miktar çekme eğilimine girerek, Ni-P ile S-S bağlarında uzama yönünde etki göstermekte ve merkezi düzlemselliği bozmaktadır. Tüm nikel kompleksli yapılarda, aynı ligandlar birbirine göre *trans* şekillenime sahip oldukları için P atomlarının çekilme yönelimlerini de bu *trans* şekillenim belirlemektedir.

Çizelge 7.2.3.1:Nikel atomlu komplekslere ait, seçilmiş bazı moleküler parametreler.

No	Merkezi Düzlemsellik (a)Ni-S1-P1-S2(°) (b)Ni-S3-P2-S4(°)	Ligand. Yerleşimi (a) L3-Ni-S1(°) (b) S1-P-L1 (°) (c) S2-P-L2 (°) (d) L1-P-L2 (°)	Ligandların Merkezi Yapıyı Germe Etkisi (a) Ni...P(Å) (b) S1...S2 (Å)	Ligand Tanımları
III	(a) 9.2(1) (b) 8.84(13)	(b) 113.3(3) (c) 112.6(3) (d) 105.9(4)	(a) 2.867, 2.870 (b) 3.101, 3.099	L1:Metoksifenil L2:izo-bütil
IV	(a) 0.6(1) (b) 0.0	(b) 112.6(3) (c) 113.1(3) (d) 105.8(4)	(a) 2.872, 2.894 (b) 3.125, 3.089	L1:Metoksifenil L2: İzo-pentil
V	(a) 10.92(5)	(a) 89.76(8) (b) 111.5(1) (c) 109.6(1) (d) 105.6(2)	(a) 3.003 (b) 3.287	L1:Metoksifenil L2:İzo-pentil L3:Piridin
VII	S1-Ni-S2-P 176.8	S2-P-C1:112.4(4) S2-P-C8:113.1(5) (d) 103.8(6)	(a) 2.867 (b) 3.191	L1:Metoksifenil L2:Sec-bütil
VIII	(a) 16.31(7)	(a) 90.79(1) (b) 109.6(2) (c) 111.3(2) (d) 105.4(2)	(a) 2.999 (b) 3.284	L1:Metoksifenil L2:Sec-bütil L3:Piridin
IX	(a) 1.1(1)	(b) 114.8(3) S2-P-2:114.7(3) C1-P-O2: 99.6(4)	(a) 2.865 (b) 3.096	L1:Metoksifenil L2:O-2- bütoksietenil
X	(a) 4.3(1)	(a) 89.3(2), 167.9(2) (S2) (b) 112.6(2) (c) 112.4(2) (d) 99.1(3)	(a) 3.042 (b) 3.229	L1:Metoksifenil L2:O-siklopentil L3:Fenetrolin

Yapılarla ilgili genel sonuç ve tartışma bizleri kristallerin gösterecekleri hangi fiziksel özelliklere götürecektir? Bu sorunun yanıtını aramak için literatürde yaygın olarak açıklanan manyetik özelliklere bir göz atmak gerekir. Literatürden benzer komplekslerin diamanyetik ya da paramanyetik özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Diamanyetik özellik, maddenin elektronca dolmuş tabakalarının bir özelliğidir. Bunların net bir magnetik momentleri yoktur. Paramagnetik özellik, bir maddenin içinde bulunan çiftlenmemiş elektronlardan ileri gelir. Madde bir dış magnetik alana konulunca paramanyetik taneciklerin bir kısmı alanla aynı yönde, geri kalan kısmı da alana zıt yönde yönelim gösterirler. Bir maddenin mutlaka elektronca dolmuş bir

tabakası vardır. Bu nedenle, bir madde paramanyetik olsa dahi dolmuş tabakaları nedeniyle, bir miktar da diamanyetik özellik gösterir. Kompleks III, IV, V, VI, VII ve VIII için yapılan NMR (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) çalışmaları sonucunda manyetik özelliklere ait bilgiler Çizelge 7.2.3.2' de verilmiştir (Sağlam, 2003). Bu çizelge incelendiğinde tetrahedral koordinasyona sahip kompleksler diamagnetik özellik göstermiştir. İki çekirdekli kobalt kompleksi (VI) ile altılı koordinasyona sahip kompleksler (V, VI ve VIII) paramagnetik özellik göstermektedirler. Burada elde edilen sonuçlar yapı-özellik arasında güçlü bir bağ olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.2.3.2: Bazı komplekslerin alınan NMR sonuçlarına göre belirlenen manyetik özellikleri.

No	Magnetik Özellik
III	Diamanyetik
IV	Diamanyetik
V	İki tek elektronlu paramanyetik
VI	Üç elektronlu paramanyetik
VII	Diamanyetik
VIII	İki elektronlu paramanyetik

Kompleks II ve VIII'in soğurma katsayıları sırasıyla 6.153 ve 4.004 (mm^{-1}) olarak belirlenmiş ve çalışılan kompleksler için en yüksek değerlerdir. X-ışınları soğurması en fazla olan bu komplekslerin $T_{\min}$ ve $T_{\max}$ geçirgenlik katsayıları da sırasıyla 0.1216, 0.2898 ve 0.2973, 0.5849'dur. Soğurmanın fazla oluşu, başka bir deyişle geçirgenliğin çok az oluşunu arıtmada kullanılan veri sayısını ve kalitesini doğrudan etkiler. Bu etkiyi en aza indirmek için veri toplamadan önce örneklerin yarı-deneysel soğurma düzeltmesinin yapılması gerekmektedir. Çalışmalarımızı yaptığımız X-ışınları laboratuvarında bu ölçümler için gereken donanım bulunamadığından yarı-deneysel soğurma düzeltmeleri yapılamamıştır. Ayrıca kristal kalitesinin düşük olması ve yüzeylerin düzgün olmaması da bu tür düzeltmelerde gereken yüzey indisleme işleminde de sorun çıkaracaktır.

Özetle, tez kapsamında yapılan analizler, olanaklarımız ölçüsünde sonuçlandırılmış ve literatürdeki benzer analizlerle uyumlu bilgiler elde edilmiştir.

Özellikle, literatürde daha önce karşılaşılmayan, en kapsamlı ditiyofosfonato kompleksleri bu tez kapsamında çalışılmıştır. Çok sayıda örnek ile yapılan analizler, kristallerin fiziksel özellikleri hakkında da bir genelleme yapabilme olanağı sağlamıştır. Sadece manyetik özelliklerle sınırlı kalmayıp, özellikle optik ve elektriksel özelliklerin incelenebilmesi ileriki aşamalarda planlanmaktadır. Genel olarak komplekslere bakıldığında, kompleks IX ve X'un oldukça değerli örnekler olduğu düşünülmektedir. Bu komplekslerin birim hücre yapıları incelendiğinde belirli kristal yönelimlerine göre optik olarak fotonların, elektriksel olarak da elektronların kolayca moleküler kanalların olduğu görülebilir. Çok daha hızlı sinyal iletiminde, fotonların kullanıldığı günümüzde bu tür moleküler yapılar oldukça dikkat çekicidir. Bu iki kompleks çalışılan son kompleksler olduğundan henüz bunlarla ilgili yayın yapılamamıştır. Kısa süre sonra bu çalışmalar literatüre kazandırılacaktır. Bu durumda bunların çok dikkat çekici yayınlar olacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamındaki ditiyofosfonato kompleksler ile ilgili bilimsel yayınlarımız aşağıda sunulmuştur.

1. Ömer Çelik, Semra İde, E. Gazi Sağlam, Hamza Yılmaz “Crystal and molecular structure of organometallic nickel(II) and cobalt(II) complexes with dithiophosphinato” 35th Course: A Multidisciplinary Approach to Polymorphs, Solvates and Phase Relationships” 9-20 June 2004, Erice-Sicilya, İtalya

2. Ömer Çelik, Yusuf Özcan, Semra İde, M. Karakuş, E.G. Sağlam, H.Yılmaz “Crystallographic studies on dithiophosphonato complexes of different coordinated Ni(II):experimental difficulties and SR advantages on small molecule crystallography”, SESAME 3rd User Meeting, 11-13 Ekim 2004, Sabanci Üniv., Kemer/Antalya

3. Ömer Çelik, Yusuf ÖZCAN, E. Gazi SAĞLAM, Hamza YILMAZ “Bis[3-metilbütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]Ni(II)(C₂₄H₃₆NiO₂P₂S₄) ve {Bispiridin-bis[3-metilbütil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]}Ni(II) bileşiklerinin sentezi ve X-ışını kırınımı yöntemi ile molekül ve kristal yapıların belirlenmesi” 1. Ulusal Kristalografi Toplantısı, 2004, 19 Mayıs Üniv., Samsun

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. J. Appl. Crystallogr. 1993, 26, 343-35
- Apotheker, D., 1972, U.S. 3 635 920
- Aragoni, M. C., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F. A., Graiff, C., Isaia, F., Lippolis, V., Tiripicchio, Verani, G., 2000, Eur. J. Inorg. Chem., 2239-2244
- Arca, M., Cornia, A., Devillanova, F. A., Fabretti, A., C., Isaia, F., Lippolis, V., Verani, G., 1997, Inorgan. Chem. Acta, 262, 81-84
- Aslanov, L. A., Fetisov, G. V., Howard, J. A. K., 1998, Crystallographic Instrumentation, Published in the United State by Oxford Univ. Pres, Inc., New York
- Azaroff, L. V., 1968, Elements of X-ray Crystallog., Mc-Graw-Hill Book Com., London
- Bachman, P. L., 1977, U.S. 4 078 604, 1977
- Bara, A. C., Silvestru, C. Haiduc, I., 1991, "Antitumor Organometallics. I: Activity Ehrlich ascites tumor", Anticancer Research, 11, 1651-1656
- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları
- Beurskens, P. T.; Beurskens, G.; Bosman, W. P.; de Gelder, R.; Garcia-Granda, S.; Gould, R. O.; Israel, R.; Smits, J. M. M., 1996, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.
- Burcham, P. C., Kaminskas, L. M., Fontaine, F. R., Petersen, D. R., Pyke, F. R., 2002, Toxicology, 181-182, 229-236.
- Butler, R. J., Wies, H. F., 1968, U. S. 3 396 109
- Cremer, D., Pople, J. A., 1975, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1354-1358
- Cullity, B. D., 1972, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Pub. Com., USA
- Georgios, I. P., Christine, B., 2004, Acta Biochim. Polinica, 51(4), 943-951

- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Univ. Press
- Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M., 1995, *Crys. Struc. Analys. Chemist and Biolog.* Wiley-VCH, New York
- Glusker, J. P., Trueblood, K. N., 1972, *Crystal Structure Analysis: A Primer*, Oxford Univ. Press, New York
- Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara
- Haiduc, I., 2001, *J. Organomet. Chem.*, 623, 29-42
- Haiduc, I., Dumitrescu, S. I., Grecu, R., Constantinescu, R., Dumitrescu, L. S., 1984, *J. Mol. Struct.*, 114, 467-470
- (a) Hao, Q., Fun, H-K., Chantrapromma, S., Razak, I. A., Jian, F., Yang, X., Lu, L., Wang, X., *Acta Cryst.*, (2001), C57, 717-718
- (b) Hao, Q., Yang, X., Jian, F., Lu, L., Wang, X., Razak, I. A., Chantrapromma, S., Fun, H-K., *Acta Cryst.*, (2001), C57, 42-44
- Hook, E. O., Loughram, G. A., 1973, *U. S.* 3 769 374,
- Huiszoon, C., van de Waal, B. W., van Egmond, A.B., Harkema, S., 1972, *Acta Cryst.*, B28, 3415-3419
- Jon McCleverty, Thomas, 2004, J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Pergamon, 6, 332
- Karakuş, M., Yılmaz, H., Özcan, Y., İde, S., 2004, *Appl. Organometal. Chem.*, 18, 141-142
- Kaynak, F. B., Ülkü, D., Atakol, O., Durmuş, S., 1999, *Acta Cryst.*, C55, 1784-1785
- Klevtsova, R.F., Glinskaya, L. A., Kokina, T. E., Larionov, S. V., 2003, *J. of Structural Chem.*, 44, 2, 256-267
- Kuchen, W., Hertel, H., 1969, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8(2), 89-97
- Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., 1988, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York
- Lyons, B. J., Nyberg, D. D., 1980, *U. S.* 4 198 310

- Matthews, C. J., Clegg, W., Heath, S. L., Martin, N. C., Hill, M. N. S., Lockhart, 1998, J. C., Inorg. Chem., 37, 199-207
- Miller, C. O., Dorer, C. J., 1957, U. S. 2 797 238
- Nakaya, K., Miyasaka, T., 2003, Anti-Canser Drugs, 14(9), 683-693
- Nardelli, M. Comput. Chem. 1983, 7, 95-97. (b) Nardelli, M. J. Appl. Crystallogr. 1995, 28, 659
- (a) Özcan, Y., İde, S., Karakus, M., Yılmaz, H., 2002, Acta Cryst., C58, m388-389.
- (b) Özcan, Y., İde, S., Karakus, M., Yılmaz, H., 2002, Jap. Soc. Analytical Chem., 18, 1285-1286
- Peschko, N. D., Block, B. P., Ocone, L. R., 1970, U. S. 3 376 221
- Porta, P., Sgamellotti, A., Vinciguerra, N., 1971, Inorg. Chemistry, 10, 3, 541-547
- Sağlam, E. G., 2004, Doktora Tezi, Tiyo ve selenofosfonik Asitlerin ve Komplekslerinin Araştırılması, Ankara Üniv., Fen Bil. Ens., Ankara
- Salas, J. M., Romero, M. A., Rahmani, A., 1994, Acta Cryst., C50, 510-512
- Sanborn, J. R., 1985, Eur. Pat. Appl. EP, 133, 717
- Scahafer, D.E., Czafkowski, A. Z., 1981, J. Eur. Pat. Appl., 22, 141
- Sheldrick, G. M., 1997, SHELXL97 and SHELXS97, University of Göttingen, Germany
- Sheldrick, G. M., 1998, SHELX97. Release 97-2. University of Göttingen, Germany
- Shetty, P. S., Fernando, Q., (1969), Acta Cryst., B25, 1294
- Silva, M, A, V, R., Matos, M, A, R., Morais, V, M, F., 1995, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 1907-1910
- Sivakumar, R., Gnanasam, S, K., Ramachandran, S., Leonard, J, T., 2002, Euro. J. Of Medi. Chem., 37, 793-801
- Stout, G, H., Jensen, L, H., 1989, X-Ray Struc. Determ., John Wiley & Sons Pres, New York
- (a) Şahin, E., İde, S., Ataç, A., Yurdakul, Ş., 2002, J. Mol. Struc., 616, 253-258
- (b) Şahin, E., İde, S., Kurt, M., Yurdakul, Ş., 2002, J. Mol. Struc., 616, 259-264

- Tait, B. K., 1993, *Hydrometallurgy*, 32(3), 365-372
- Tomizawa, H., Umemoto, N., Ohenoki, H., 1994, *U. S.* 5 332 515
- Tsoungas, P, G., Searcey, M., 2001, *Tetrahedron Let.*, 42, 6589-6592
- Ülkü, D., Kaynak, F, B., Atakol, O., Aksu, M., 2003, *Analy. Sciences*, 19, 799-800
- Watkin, D. M.; Pearce, L.; Prout, C. K., *Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford*, 1993.
- Werner, E, van Z., Richard, J, S., John, P, F., 1998, *Inorg. Chem. Commun.*, 1, 51-54
- Wolfsoon, M, M., 1997, *An Introduction X-Ray Crystallography*, Cambridge Univer. Press.
- Wunderlich, H., 1982, *Acta Cryst.*, B38, 614-617,
- Wunderlich, H., Wussow, H. G., 1979 *Acta Cryst.*, B35, 750-752
- Yoshida, H., Ureshino, K., Ishida, J., Nohta, H., Yamaguchi, M., 1999, *Dyes and Pigments*, 41, 177-182

EKLER

EK 1: WinGX PAKET PROGRAMI

WinGX, küçük moleküler içeren kristallerle çalışan araştırmacılar için X-ışınları ve nötron kırınım metreleri ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi amacıyla yazılmış bir paket programdır. Bu program yapı çözümü için gerekli tüm yan programları içerir. WinGX kapsamında ki bazı programlar, SHELXS, SHELXA, SHELXL ile CIF_TABLES (Sheldrick, 1993), PLATON, PLUTON ve LEPAGE (Spek, 1990), CAMERON (Watkin, 1993), SIR92 (Giacovazzo, et al., 1993), DIRDIF sistem (Beurskens, 1996), GX programlar GEOM ve WTANAL (Muir et al., 1985), PARST ve CALC-OH (Nardelli, 1983) ve THMA11 (Trueblood, 1968) olarak sıralandırılabilir. WinGX paket programında yapının çözümü sonucunda çizimler ORTEP III programından çıktı olarak alınır. Bu program ayrıca WinGX klasörünün altına veya başka bir yere yüklenerek WinGX sistem uygulamalarının içine orte3.exe yolu tanımlanabilir. Hem WinGX hem de ORTEP III programları ücretsiz olarak <http://www.chem.gla.ac.uk> internet adresinden elde edilebilir. Elde edilen programlar bilgisayara yüklendikten sonra bilgisayar ayarlarında da değişiklik yapmak gerekir. Bunlarla ilgili bilgiler yükleme sonunda açılan Readme dosyasında verilmektedir. Yukarıdaki internet adresinden her iki program için de lisans alındıktan sonra bu programlar ilgili kalsörlere dosya olarak kopyalanır ve WinGX programı çalıştırılır. Microsoft Windows(95, 98, 2000 ve XP) işletim sistemi altında WinGX paket programı altındaki programlar arası veri transferi istenen şekilde yapılabilir. WinGX görev çubuğunda bulunan menüler aşağıda verilmiştir.

1. File Menü

- Basic Text Editor
- Job Paths
- Create New Folder: Bu komutla yeni bir klasör oluşturulur.
- Move Work Folder: Bu komutla belli bir adresten istenen dosya çağrılır.
- New JobName: Bu komutla yeni isimlendirme yapılır.
- List Folder: Bu komut ilgilenilen klasör altında yer alan tüm dosyaları listeler.
- Delete: Bu komut istenilen dosyayı siler.
- Tidy: İstenilen dosyayı siler.
- System: Sistem hakkında bilgi verir.
- History: Daha önce kullanılan bütün dosyaları gösterir.

2. Model Menü

Bu menü WinGX tarafından kullanılan model dosyaları hakkında bilgi sağlayan programlarla ilgilenir. Ana model dosyası birim hücre parametrelerini ve atom koordinatlarını içeren isim.ins dosyası, kristal yapı analizinin sonuçlarını içeren dosya ise cif dosyasıdır. Model menüsü altında şu başlıklar kullanılmaktadır.

2.1. Prelim

- Import Kappa CCD: Bu program Nonious/Collect programı tarafından yazılan import.cif dosyasını okur ve dreduc.cif dosyası ile SHELX yansıma dosyasını import.hkl yazar.
- E-Statistics: Bu program Wilson eğrisini ekrana getirip, normalize yapı faktörleri (E) ve bu E değerlerinin dağılımının istatistiğini hesaplar.
- Assign Spacegroup: Bu program öncelikle bütün olası Laue simetrileri altında .hkl dosyalarındaki eş yansımaları karşılaştırır. Daha sonra yapının uzay grubunu belirler.
- Initialise Files: Bu komut SHELX programının çalışması için isim.ins başlangıç model dosyasını hazırlayarak aynı zamanda struct.cif dosyasını yazar.
- Auto-Start: Bu komut E-Statistics, Assign Spacegroup ve Initialise Files programlarını otomatik olarak sırası ile oluşturur.

2.2. Summary

Bu program isim.ins dosyası, struct.cif dosyası ve ACTA komutu kullanılarak SHELXL tarafından oluşturulan isim.cif dosyasından oluşur. En son yapılan arıtımın sonuçlarını verir.

2.3. Transform

Bu program ile birim hücre, yansıma indisleri, atomik koordinatlar ve anizotropik termal parametreler, seçilen bir dönüşüm matrisine bağlı olarak dönüşüm yapılabilir. Bu dönüşüm sonucunda yeni bir model dosyası new.ins ve yansıma dosyası new.hkl oluşturulur.

2.4. Sxgraph-SHELX Grafik Editörü

Bu program isim.res dosyasını okur ve bu dosyadaki bilgilere göre molekülün şeklini ekrana çizer. Bu program isim.res dosyasını bulamazsa, menudeki başlıkların çoğu, uygun bir input dosyası yükleninceye kadar işlemez durumda olacaktır. SHELX grafik editörü aşağıdaki arıtım menülerini içerir.

- File

- Edit
- View
- Select
- Delete
- Model
- Refinement
- Help

2.5. Spgr-Info

Bu program, uygun bir uzay grubu bilgisi girildiğinde, eşdeğer konumları içeren diğer uzay grubu hakkında bilgi verir.

3. Data Menü

Bu menü kırınım metre veri dosyalarını işleyen programlarla ilgilenir ve isim.hkl yansıma dosyasını kullanır.

- CAD4: CAD4 kırınım metre işlemi
- Kappa CCD: Kappa CCD kırınım metre işlemi
- Twinning Tools: İkiz kristaller için data işlemi
- HKL Edit: hkl dosyası kullanımı
- HKL Plot: ters örgü çizimi
- HKL Stats: Yansıma istatistiğinin toplamı
- HKL Ranges: Ewald küresindeki yansımaların beklenen sayısı

4. Absorb Menü

Bu konu ile ilgili detaylı bilgi Wilson İstatistiği ve Soğurma Düzeltmesi başlığı ile bölüm 3'te verilmiştir.

Numerical: Bu yöntem, matematiksel olarak kesin soğurma düzeltmesi sağlar.

Semi-empirical: Bu yöntem, yaklaşık bir düzeltme sağlar ve ekstra şiddet ölçümleri yapılması gerekir.

RefDelF

5. Solve Menü

WinGX'te kristal yapılarını çözmek için, paket program içinde olan,

- SHELXS-97
- SHELXS-86
- SHELXD
- PATSEE

- SIR-92

programların kullanımı için komutlar..

6. Refine Menü

- SHELXL97
- Set HKL file: Arıtım yapılırken CAD4.dat veya PSI.dat setleri üzerinden arıtım yapmak için bir tercih penceresi açılır.
- Open SHELXL LIST File: Bu, isim.lst dosyasını açar.
- Open INS File : Bu, isim.ins dosyasını açar.
- Open RES File : Bu, isim.res dosyasını açar.

geriye kalan menüler sırasıyla,

7. Maps Menü

8. Graphics Menü

9. Analyse Menü

10. Publish Menü

11. Help Menü

şeklinde adlandırılmaktadır. Bu menülerin bazı komutları (PARST gibi) daha sonra açıklanacaktır.

WinGX'e Başlangıç

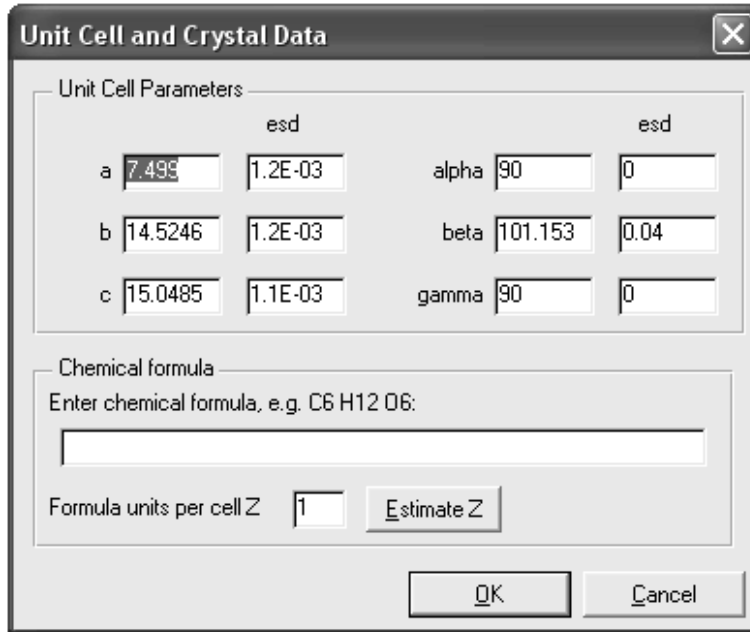
Burada hedeflenen, bu programa yeni başlayacak kullanıcılara yararlı olacak genel bir bilgi kazandırmaktır. İleri düzeyde bir bilgi iddiası ile bu kesim hazırlanmamıştır. Bu bölümde hem tez kapsamındaki yapılar için, hem de tez dışı çalışmalarında programdan yararlanırken sıkça kullanılan menüler ve komutlar hakkında bilgi verilmektedir.

WinGX paket programındaki programlardan yararlanmak için kırımimmetreden elde edilen hkl düzlemlerine ait şiddet değerlerinin kaydedildiği isim.DAT (CAD4.DAT)'ın ham veri dosyası olması gerekmektedir. Programı çalıştırmak için Şekil 1'de verilen WinGX görev çubuğunda ki File→JOB PATHS→Seleck Work Folder...(Browsers'dan ilgili dosya bulunur) komutlar seçilir. Bu işlem bilgisayarda herhangi bir program için dosyayı açma işleminden başka bir şey değildir. Burada seçilmesi gereken dosya CAD4.DAT dosyasıdır. Bu yolun tanımlanmasından sonra CAD4.DAT ham verilerinin işlenmesi için aynı görev çubuğunda bulunan Model→Prelim→AUTO-START komutlar seçilir. Burada yapı arıtımında ve çözümünde kullanılacak ve $I \geq 2\theta$ koşuluna uyan hkl yansımaları seçilir. Başlangıç dosyası oluşturmak için Şekil 2'te verilen

pencere çıkar ve istenilen bilgiler girilir. OK komutu ile AUTO-START işlemine devam edilir. İşlem gerçekleştikten sonra Şekil 3'te verilen pencere açılır. Bu pencerede kırınım metre'den elde edilen yapıya ait kristal sistemi, uzay grubu, gibi bilgileri ile sentezden veya seçili kristalden gelen hücre boyutları, kristal rengi, kimyasal formülü gibi bilgiler yazıldıktan sonra "Estimate Z" komutu ile birim hacme yerleşen molekül sayısı hesaplatılır ve pencere OK komutuyla kapatılır. Kapatılan pencereden hemen sonra SHELX Grafik Editörünün yönettiği Şekil 4'te verilen pencere açılır. AUTO-START işleminin devam ettiği süreçte çalışılan yapıya ait klasörün içine wingx.log, Cad4.hkl, Cad4.omx, Cad4.res, Cad4.st, Orginal.hkl, Assignsg.lst, Shelxs.lst, Xcad4.lst, gibi dosyalar otomatik olarak cad4.dat dosyasının bulunduğu klasörde oluşturulur.



Şekil 1:WinGX paket programının görev çubuğu.



Şekil 2: AUTO-START işlemi aşamasında birim hücre ve kristal bilgilerinin girildi pencere.

Structure Data for CAD4					
Unit Cell Data		Crystal Data		Computer Programs	
Cell lengths(A)		su (esd)		Cell angles(deg)	
a :	7.499	1.2E-03	alpha :	90	0
b :	14.5246	1.2E-03	beta :	101.153	0.04
c :	15.0485	1.1E-03	gamma :	90	0
Cell refinement			Probe radiation		
Reflns used :	0	Wavelength (Å) :	0.71073		
Min. theta :	0	☒ X-ray ☐ neutron			
Max. theta :	0	Reflection file format			
Temp. (K) :	293	☐ HKLF 3 - data as F ☒ HKLF 4 - data as F-squared			
		OK		Cancel	

Şekil 3: AUTO-START işleminin son aşamasında cad4 için yapısal bilgilerin girildiği pencere.

Bazı yapılar için AUTO-START komutu programı çalıştırırken hata verip işlemi yarıda bırakabilir. Bu durumda izlenecek yol şu sıralama ile verilebilir.

1. Başlangıç dosyasını oluşturmak (isim.INS) için Model→Prelim→Initialise Files yolu takip edilir. Şekil 3 penceresi açılır ve daha önce bu pencere ile ilgili ifade edilen gerekli bilgiler girilir ve OK komutu ile pencere kapatılır. Bu işlem sonunda herhangi bir pencere otomatik olarak açılmaz.
2. Yapıya ait uzay grubunu belirlemek için Model→Prelim→Assign SpaceGroup yolu izlenir. Kırınım metrenin verdiği olası uzay gruplarından on olası olanı seçilir ve OK komutu ile pencere kapatılır.
3. Yapının çözümü için WinGX görev çubuğunda bulunan Solve→SHELXS-97 (veya diğer komutlardan biri) yolu seçilir. Çözüm sonuçlarının gösterildiği bir pencere açılır ve sonuçlarda eş zamanda Cad4.res dosyasına kaydedilir.
4. WinGX görev çubuğundaki pergel resminden Şekil 4'teki pencere getirilir. SHELX Grafik Editöründen Q pikleri yardımı ile molekül yapısı oluşturulur.

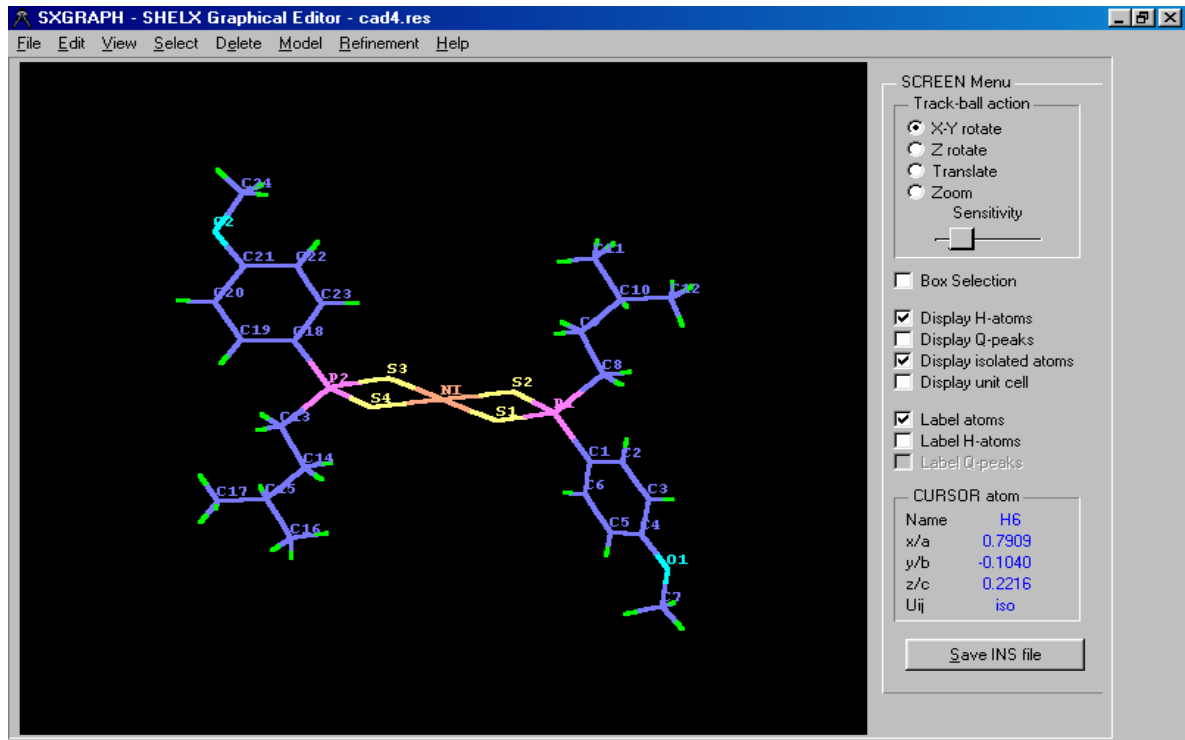
Yapı Çözümü ve Arıtımı Yapı çözümü için yukarıda verilen AUTO-START veya ikinci seçeneğin 1. ve 2. maddelerinde anlatılan işlemleri gerçekleştirmek

gerekmektedir. Daha sonra Solve→SHELXS-97 yolu seçilebilir. Molekülün olası yapısında çok sayıda atom bulunduğu düşünülüyorsa yolun seçilmesinden sonra çıkan pencerede PATTERSON iconu seçilir ve OK tuşu ile yapı çözümü başlatılır. Bu işlemin sonunda Şekil 4'te verilen pencere açılır. Aksi durumda program DIRECT yönteme ile yapı çözümünü gerçekleştirir.

Yapı arıtımı içinde yapı çözümünde istenilen işlemlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Daha sonra Refine→ SHELXL-97 yolu seçilir. Oluşturulan yeni isim.INS dosyası sonrası SHELX-Grafik Editör penceresi seçilir. Çıkan pencerede atomlar isimlendirilerek yapının tamamına ulaşılmaya çalışılır.

SHELX GRAPHICAL EDITOR'Ü

Bu, Şekil 4'te verilen penceredir. Bu programın arıtımı yapabilmesi için bir isim.ins dosyasının oluşturulmuş olması gerekmektedir. Bu programın görev çubuğunda ki menu'ler aşağıda verilirken sıkça kullanılan komutlar dikkate alınmıştır. Ayrıntısını öğrenmek isteyenler WinGX görev çubuğundaki HELP→Reference Manuals seçeneğinden açılacak pencerede programın (tüm programların listesi için) PDF uzantılı Manual kitapçığından yararlanılabilir.



Şekil 4:SHELX Grafik Editör Penceresi.

File: Genel olarak dosyaları açma veya kopyalama işlemleri v.b. ve pencereyi kapama gibi seçenekleri içerir.

Edit: Edit Stored Commands seçeneği molekül yapıda getirilen DFIX gibi sınırlamaların listesini içerir. Bu komutun getirdiği pencereden istenirse bu sınırlandırmalar kaldırılabilir. Bunun için verilen satırın üzerine gidip Delete kutucuğunu fare ile tıklamak gerekir. Yapılan değişiklikleri kaydettikten sonra bu pencere kapatılır. İşlemin isim.INS ve isim.RES dosyalarına kaydedilebilmesi için daha sonra bahsedilecek olan Run komutu ile yapı arıtılmalıdır. Bu menü'de bulunan diğer komutlar yapısal bilgileri içeren INS, RES, CIF uzantılı dosyalar ile SHELXL.LST dosyaları açmak için komutlar vardır.

View: Pencerenin görünümü ile ilgili ayar komutları vardır. Menüsünden ilgili komut seçilebilir.

Select: Ekranda bulunan atomları veya Q piklerini seçme, seçilenin yapıya dahil etme veya yapıdan çıkarma, istenilen aynı tip atomları seçme gibi komutlar içermektedir. Yapılan işlemin yapıya dahil edilmesi için mutlaka arıtım gerçekleştirilmelidir.

Delete: Tüm pikleri, aynı tip atomları veya seçili atomları/pikleri silmek için kullanılır. Bu menünün son komutu en son silinen atomları veya pikleri geri çağırma komutu da yer almaktadır. Yapılan işlemin yapıya dahil edilmesi için mutlaka arıtım gerçekleştirilmelidir.

Model: İlk üç komut kristal ve hücre parametrelerini ile ilgilidir. Bunlar seçildiklerinde pencerenin sağında bulunan ekran menüsü yerine kendi bilgilerinin olduğu yeni menüler gelir. Bu menülerin kapatılması için ya yapıya Run komutu ile arıtım yaptırmak yada View →Screen Menu komutunu çalıştırmak gereklidir.

CHECK SPACEGROUP ile uzay grubunu kontrolü yapılır,

Add Hydrogen ile değişik şekillerde hidrojen atomunu seçilen atoma bağlama işlemi yapar.

ATOM PROPERTIES ile seçilen atomun özelliklerini gösteren pencere açılır. Bu komut fare ile de yapılabilir. Bunun için fare ile atom seçilir (sarı nokta oluşur) ve farenin sağ tuşuna dokunulduğu zaman yerine seçilen atomun özelliklerini gösteren pencere açılır.

GROUP PROPERTIES ile birden fazla seçilen atomların özelliklerini gösteren pencere verir. Son iki komutu yerine ekranda seçilecek atom veya pikin üzerine fare ile gidip sağ tuşa dokunulduğuzaman bu özelliklere ait pencereler gelir.

CHANGE Q>>C ile tüm Q piklerini otomatik olarak karbon atomuna dönüştürülür.

GROW PRAGMENT ile Asimetrik birimde molekülün yarısı çıktığı zaman simetri alınarak molekülün tamamını verir.

DISPLAY ASU ONLY ile GROW PRAGMENT işlemini tersine çevirerek molekülün asimetrik birimdeki görüntüsü getirilir.

Refinement : Bu menüde yer alan ilk yedi komut, ekran menüsünü kaldırarak aynı yere kendi menülerini oluştururlar. Bunlar şu tanımlar ile verilebilir.

REFLECTION DATA: Yansıma verilerine ulaşmak için kullanılır. Bu menüde ki Ommit Reflection kutucuğu, yapı arıtımına katkısı olmadığını düşündüğümüz yansımaları çıkan pencereden ihmal etme olanağı vermektedir. Yine bu menüde Extinction ve SWAT düzeltmeleri seçimi yapılabilir. MERG instruction değeri de bu menüden girilebilir. **TWINNING**: Yapıda İkiz molekül olduğunda, menüdeki seçenekler tercih edilir. İkiz matrisi de bu menüdeki Twin matrix kutucuğundan görülebilir.

LEAST SQUARES: Arıtımın kaç turda olması isteniyorsa bu menüdeki ncycle kutucuğuna istenilen rakam girilir.

GEOMETRI: Menüde özellikle, hidrojen atomlarının bağ uzunluk ve açıları ile Torsion açı değerlerinin cad4.cif dosyasında bulunmaları veya bulunmaları konusunda tercihleri verilmektedir.

FOURIER: Fourier haritalarının hangi koşullara göre yapılmasını gerektiğine dair tercihler verilmektedir. Tüm çalışmalarımızda $\text{diff}(F_o - F_c)$ seçeneğine göre arıtım yapıldı. Menüde Q piklerin istenilen sayıda belirleme tercihi vardır.

LISTFILES: ACTA için CIF dosyasını oluşturmak için olan bir menüdür. Bu menüde LIST instruction'da 6.kutu, WPDB instruction'da Write no PDB file ve ACTA instruction'da da Write ACTA CIF file seçenekleri seçilebilir. Bu işlemler gerçekleştirilmedi zaman cifdoc.cif gibi dosyalar eksik oluşturulur.

RUNSHELXL: SHELXL programını çalıştıran komuttur. Bu komutla yapı arıtımı gerçekleşir ve sonuçları bir pencere ile verir. Molekülün yapısı tamamlanmış ve parametreler de uygun değerlerde ise arıtım sonlandırılır.

SET HKL FILE: Arıtım CAD4.HKL standart yansıma dosyası ile PSI_SCAN. HKL soğurma düzeltmesi dosyalarının biri üzerinden yapılır. Bunlardan biri seçilerek arıtım gerçekleştirilir.

SHELXL Results: Yapı arıtım sonuçlarını verir.

Arıtım programında Şekil 4'te verilen pencerede Screen Menü'yü değiştiren komutlar için değişiklikleri kaydeden "Apply changes" kutusu vardır. Bu kutu yardımıyla değişiklikler kaydedilmelidir. Run komutu başlatılırken değişikliklerin kaydedilip kaydedilmemesi konusunda da bir tercih kutusu gelir, burada da evet tercihi seçilmelidir. Aksi halde yapılan hiçbir değişiklik kaydedilmeden eski bilgiler ile arıtım yapılır.

Molekül İçi ve Moleküller Arası Etkileşimleri Belirleme

Kristal yapıda hem molekül içi hem de birim hücreden gelen moleküller arası etkileşimler olabilir. WinGX görev çubuğunda bulunan Analyse menüsündeki PARST ve PLATON programlarının çalıştırılması ile bu olası etkileşimler belirlenebilir. PARST programının sonuçları parst.lst dosyasına kaydedilir. Bu dosya notpad/wordpad dosya biçimlerinden biri ile doğru bir şekilde açılabilir. Bu dosyanın sonunda kristal yapı ile ilgili olası hidrojen bağları verilmektedir. PLATON programında seçilen Hbonds, inter ve intra (veya Cal(full)) komutlarının sonuçları açılan PLATON Graphics penceresinde gösterilir. Ayrıca bu işlemle ilgili sonuçlar platon.input

dosyasında kaydedilir. Hem PARST hem de PLATON'da verilen olası etkileşimler kesin etkileşimler değildir. Bunun için Verici-Alıcı, H...Alıcı mesafeleri ile Verici-Hidrojen...Alıcı açılarına bakmak gerekmektedir.

Düzlemlerin Belirlenmesi (PARST)

Yapıda bir veya birden fazla düzlem olabilir. Bunların gerçekten tam bir düzlem olduğuna karar vermek için PARST programından yararlanılır. Bu program, birden fazla tanımlanan düzlemlerin düzlemler arası dihedral açılarını da verebilmektedir. Bu işlem için PARST menüsünün seçilmesinden sonra PARST Control Panel'inin penceresi açılır. Penceredeki Min. Distance ve Max. Distance kutularına istenilen etkileşim mesafe aralığı verilir(önerilen 0.8-4 Å). Optional Calculations'daki Least Square Planes seçeneği işaretlenir ve OK tıklandıktan sonra Least Square Planes penceresi açılır. Burada ilk kutuya düzlemi oluşturan atomların isimleri bir boşluk bırakıldıktan sonra ikinci atom ismi ve sonrakilerin ismi ile en fazla 20 atom olacak şekilde yazılır. İstenirse bu düzlemden bir atomun sapma durumunu öğrenmek için de ikinci kutuya atom ismi yazılabilir. Başka düzlemler de tanımlanmak istendiği zaman penceredeki Add Instruction to List seçeneği ile diğer düzlem için aynı işlemler tekrarlanabilir. Finish seçeneği ile PARST programı çalıştırılır. PARST'in tüm bilgileri parst.lst dosyasına kaydedilir.

Soğurma Düzeltmesi

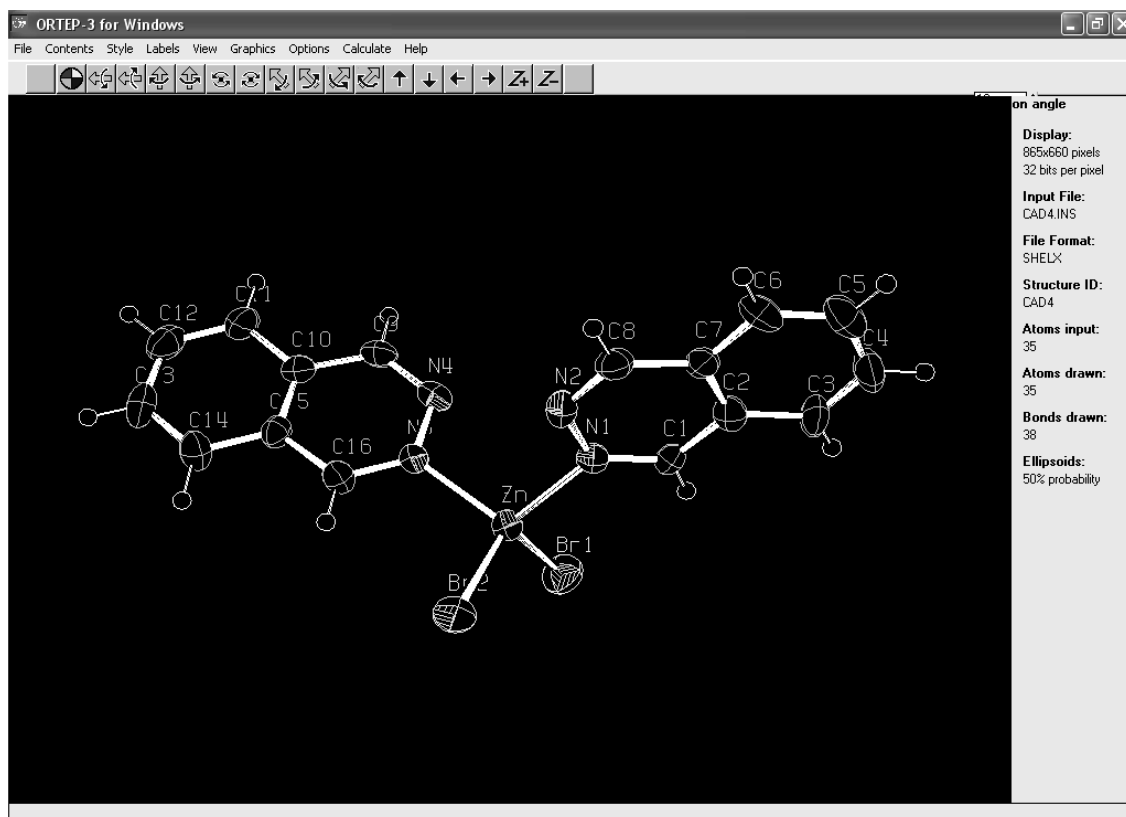
Bu konu ile ilgili detaylı bilgi Wilson İstatistiği ve Soğurma Düzeltmesi başlığı ile bölüm 3'te verilmiştir.

ORTEP-3 Çizim Programı

Bu program ile hiçbir şekilde yapı çözümü veya arıtımı yapılamaz. Bu program molekülün tamamı belirlenmiş yapıya ait INS uzantılı dosyayı kullanır. Buradan aldığı veriler ışığı altında çizim yapar. Şekil 5'te verilen pencerede görev çubuğunda,

- File,
- Contents,
- Style Labels,
- View,
- Graphics,
- Options,
- Calculate,
- Help

menüleri yer almaktadır. Ayrıca molekülü döndürmek için değişik şekillerle kısa tuşlar konulmuştur. Buradaki komutların tümünü tanımlamak yerine sıkça kullanılan komutlar üzerinde durulacaktır.



Şekil 5: ORTEP-3 programı penceresi.

ORTEP-3 parametrelerini değiştirme :ORTEP-3 penceresi açıldığında molekül-de bazı **bağlar kopuk** olabilmektedir. Bunun nedeni ORTEP parametrelerinden Bağ tolerans faktöründen kaynaklanmaktadır. Bunun için Style→Change ORTEP Parameters penceresindeki BondToleranceFactor seçeneğinin üzerine gidip farenin sol tuşuna iki kez basıldığı zaman bu değeri değiştirme olanağı oluşmaktadır. 0.2 değerinin yerine 0.5 değer yazıp pencere kapatıldığında kopuk bağlar kendilerini tamamlarlar. Bu penceredeki diğer parametreleri aynı şekilde değiştirme olanağı vardır.

İsmlendirme:Molekülün ilk şeklinde **isimler** ile geometrik yapı karışık olabilir. İsimlerin istenilen uygun yere yerleştirilmesi için Labels→Set Mouse Labs seçeneği ile pencerenin altında ok ve cancel tercihlerinin olduğu küçük bir kutu gelir. Fare ile

atom belirlenir ve isim uygun yere yerleştirilir. Sol küşedeki OK ve Cansel tuşları ile işlem sonlandırılır.

Molekülün tamamını oluşturma:Asimetrik birimde molekülün yarısı çıkmışsa tamamını oluşturmak için Contents→Grow Fragment → Auto Mode(veya User define, burada bilgiler elle girilir.) komutları seçilir.

Birim hücre paketlenmesi için Contents→Unit cell contents→ Auto Mode(User define, burada bilgiler elle girilir.) komutları seçilir.

Çizimlerin yazıcı çıktısı için File→WritePostscriptFile→Colour(Monochrome) komutları seçilir. Kaydı kristale ait klasörün altına ORTEP001 adı ve Postscript uzantısı ile kaydeder. Colour seçilmiş ise molekülün renkli şekli kaydedilmiş olur. Diğer seçenekte ise molekülün siyah beyaz şekli kaydedilir. ORTEP001 dosyası Postscript programında açıldığı zaman Ctrl + C kısa yolu ile word dosyasına ctrl + V ile yapıştırılabilir.

Yeni bağ eklemek (silme) veya şeklini değiştirmek için Style→Set bond Style(tüm bağları bir arada alır) seçeneği ile tüm bağların tipini değiştirme olanağı ortaya çıkar. Çıkan pencerede istenilen bağ tipi, bağ kalınlığı ve bağ rengi gibi seçenekler girilerek bu değişim gerçekleştirilebilir. Etkileşimlerden gelen bir bağ oluşturmak istenirse aynı menüdeki Select bond Style komutu seçilir. Burada hangi atomlar arası bağ istenirse o atomların üzerine fare ile tıklamak gereklidir. En sonda farenin sağ tuşunu dokunulduğunda Set bond Style komutundaki işlemler gerçekleştirilir. Etkileşim bağları genel olarak kesikli çizgiler şeklinde gösterilir.

İstenilmeyen bir atomu veya atom gruplarını molekül yapıdan çıkarmak için Contnets→Exclude→Element Type(Atom gruplarını seçilir), Name Atoms(Atom listesinden istenilen atom/atomlar seçilir), Selected Atoms (molekül üzerinde seçilecek atomu) şeklindeki komutlardan yararlanılır. Bunlardan birinde geri dönüş için Contents→Restore Options menüsündeki aynı isimli komutlardan yararlanılabilir. Bunlar için ayrıca klavye üzerindeki F kısa yol tuşları verilmiştir.

Elipsoidal parametresinin değiştirilmesi için ORTEP Grafik penceresinde zemin üzerine sağa tıklandığı zaman ORTEP-3 Quick Menu çubuğu gelir. Parameters→Elipsoidal Probablity den istenilen sayı seçilir. Buna başvurulmadığı zaman ORTEP %50 olasılık ile molekülü gösterir.

Atomlar arası ilişkiyi (bağ açısı ve uzunluğu gibi) öğrenmek için görev çubuğundaki Calculate→Interactive Geometry komutları seçilmelidir. Pencerenin sol

alt köşesinde OK ve CANCEL kutuları yerleşir. Fare yardımı ile istenilen atomlar arası ilişkiye bakılabilir. Sonuçlar pencerenin sol alt bölgesinde mesaj bölgesinde verilir.

WinGX paket programı çalışırken oluşturulan dosyalar

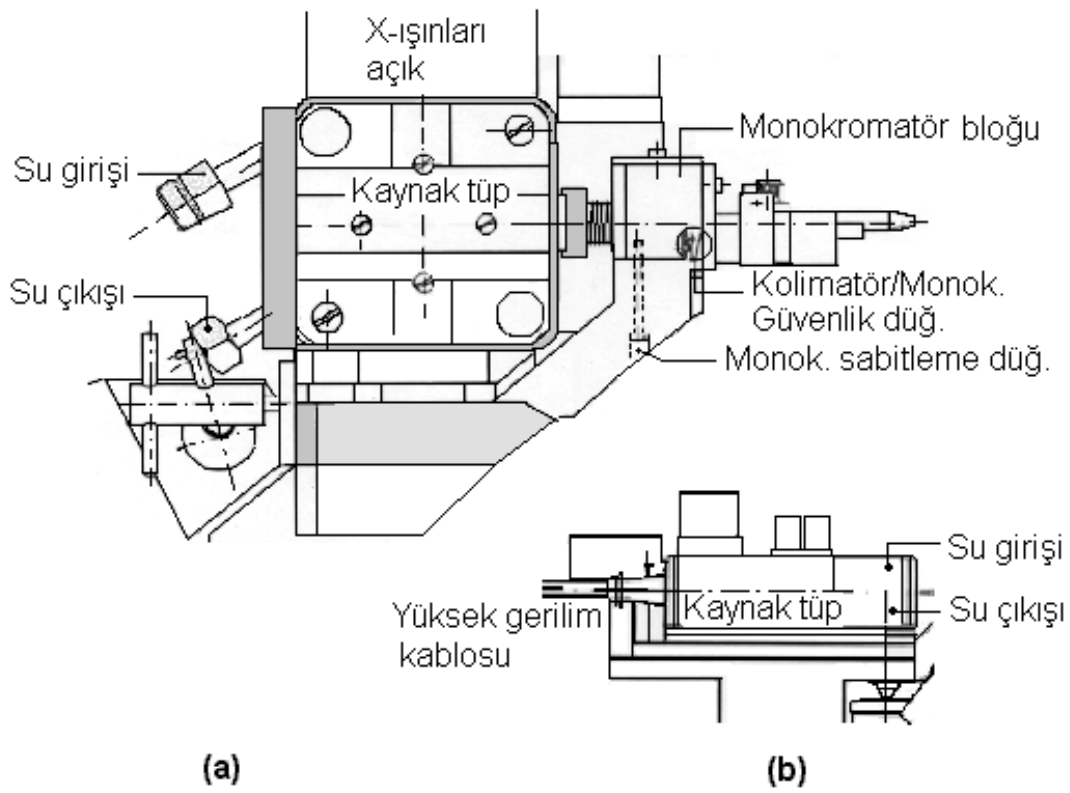
WinGX paket programı çalışırken oluşturulan dosya tipleri ve tanımları aşağıda listelenmiştir. Bu dosyalar çalıştırılacak programa göre oluşturulur. Yapılan her işlem uygun dosyada kaydedilir.

1. isim.bak : isim.INS'nin yedekleme biçimi.
2. isim.bin : SIR92 veya PLATON tarafından binary (ikili) veri dosyaları
3. isim.cif : SHELXL'den gelen kristal bilgi dosyası.
4. isim.dat : CAD4 kırınımnetresinden gelen ham veri dosyası.
5. isim.eld : PLATON/PLUTON tipi koordinat hataları ile ilgili giriş dosyası
6. isim.fcf : SHELXL'den F_o vs F_c (or F_o^2 vs F_c^2)'in listelendiği CIF dosyası
 - absorb.cif : PLATON'da soğurma düzeltmesinin sonuçlarını içerir.
 - archive.cif : Yapısal analizin arşiv dosyasını oluşturur (ARCHIVE CIF).
 - cifdep.cif : CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) CIF seçeneği için oluşturulan CIF dosyası. Bu dosyayı oluşturmak için WinGX görev çubuğundaki Publish→Create Cif→CCDC komutları seçilir.
 - cifdoc.cif : Acta Cryst. C(E). süreli dergiler için oluşturulan CIF dosyası ACTA-C CIF. Bu dosyayı oluşturmak için WinGX görev çubuğundaki Publish→Create Cif→ACTA-C komutları seçilir.
 - difabs.cif : DIFABS, CAD4 sürümü için soğurma düzeltmesinden gelen sonuçları kaydeden CIF dosyası
 - difrac.cif : DIFRAC programından gelen kırınım verilerinin kaydedildiği CIF dosyası
 - dreduc.cif : XCAD4, PROFIT veya IMPORT_KAPPACCD verilerinin kaydedildiği özet CIF dosyası.
 - psi_scan.cif : soğurma düzeltmesinden gelen sonuçların kaydedildiği CIF dosyası.
 - sortav.cif : SORTAV ile oluşturma dosyası.
 - stdanal.cif : STDANAL'dan dağılganlığı düzeltme işlemiden sonra oluşturulan özet CIF dosyası.

- struct.cif : INITIALISE FILES tarafından temel kristal bilgilerin yazıldığı CIF dosyası.
 - xabs2.cif : XABS2 soğurma düzeltme sonuçlarının kaydedildiği CIF dosyası.
7. isim.hkl : SHELX yansıma dosyası ana kaynak dosyası.
 8. isim.lpr : PLATON'dan PostScript liste dosyası.
 9. isim.ins : SHELX programlarının sonuçları için ana model dosya.
 10. isim.omx : XCAD4'dan yönelim matris dosyası.
 11. isim.out : CAMERON tarafından yazılan SHELX modelindeki model dosya.
 12. isim.p4p : Siemens (kırınım metre) veri toplama özet dosyası.
 13. isim.p4t : Siemens kırınım metresi için ham veri dosyası.
 14. isim.par : PLATON'dan uzay grubunun belirlenmesi sonrası oluşturulan dosya.
 15. isim.plt : SIR92'den çizim dosyası.
 16. isim.psi : CAD4 kırınım metresinin soğurma düzeltmesi için oluşturduğu dosya.
 17. isim.prs : PARST program verilerinin kaydedildiği dosya.
 18. isim.ras : RasMol programına veri girişi için takma ad ile PDB dosyası.
 19. isim.res : Yapının SHELXL arıtım ve çözümü için sonuçların kaydedildiği dosya.
 20. isim.sir : SIR92 veya SIR97 için giriş dosyası.
 21. isim.spf : PLATON/PLUTON tipi, koordinat hataları ile giriş dosyası.
 22. isim.st : STDANAL için XCAD4 standart yansımaların olduğu dosya.
 23. isim.sup : GEOM veya PLATON için ilave madde çizelgeleri.
 24. isim.tb : GEOM için çizelgeler.
 25. isim.tex : CIF_TABLES için kristal veri özeti ve yayın çizelgeleri.
 26. isim.thm : THMA11 için giriş dosyası.
 27. isim.unc : STDANAL için XCAD4'dan düzeltme yapılmamış yansımaların dosyası.
 28. isim.xpr : CAD4 Express veri toplama özet dosyası.
 29. isim.xr : CSSR koordinat dosyası.

EK 2: ENRAF-NONIUS CAD4 SİSTEMİNİN SOĞUTMA BİRİMİ

X-ışının elde edilebilmesi için flemana veya katoda yüksek miktarda gerilim uygulanır. Bu gerilim yardımı ile elektron salınmaktadır. Salınan bu elektron yüksek hızlarda hedef plakaya (anot) doğru ilerler. Anoda çarpan elektron x-ışını salarak enerji kaybına uğrar. Bu olay defalarca tekrarlanınca anotta yüksek derecelerde ısınmalar ortaya çıkmaktadır. Bu sebepten dolayı bu bölgenin sürekli soğutulması gerekmektedir. Bu birim, yüksek ısınmadan kaynaklanan sorunlara karşı X-ışını kırınımmetrelerin hayatı parçalarındandır.



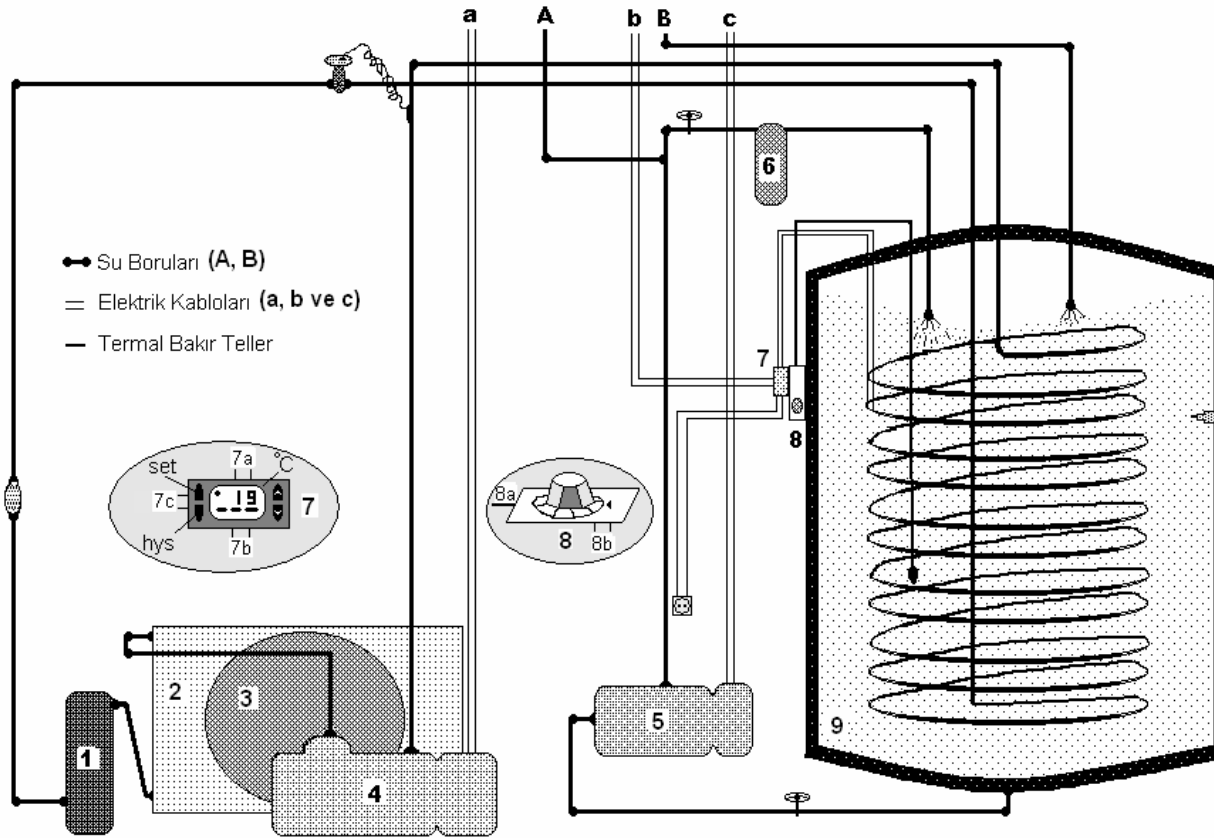
Şekil 1: Enraf-Nonius CAD4 kırınımmetresinin şematik gösterimi.

Soğutma sistemi, açık devre ve kapalı devre soğutma sistemi diye iki sınıfta tanımlanabilir. Açık devrede Şekil 1a da verilen kırınımmetre şemasında su girişi ortalama akışa sahip bir musluğa bağlanırken su çıkışı da bir lavaboya bağlanır. Suyun sürekli akmasından ileri gelen su israfı, suyun mevsimlere göre daha sıcak

veya soğuk akması ile gelen suyun kirli veya kireçli akma olasılığı gibi olumsuzluklardan dolayı bu yöntem sürekli çalıştırılan kırınım metreler için sağlıklı bir yöntem değildir. Kapalı devre sisteminde bu olumsuzlukların hiç biri görülmez. X-ışınları laboratuvarında kırınım metre için kullanılan soğutma sistemi kapalı soğutma sistemidir. Burada musluk suyu yerine arıtılmış su kullanılmaktadır. Sistemin tümü tamamen kullanıcının istediği ölçülerde çalışmaktadır.

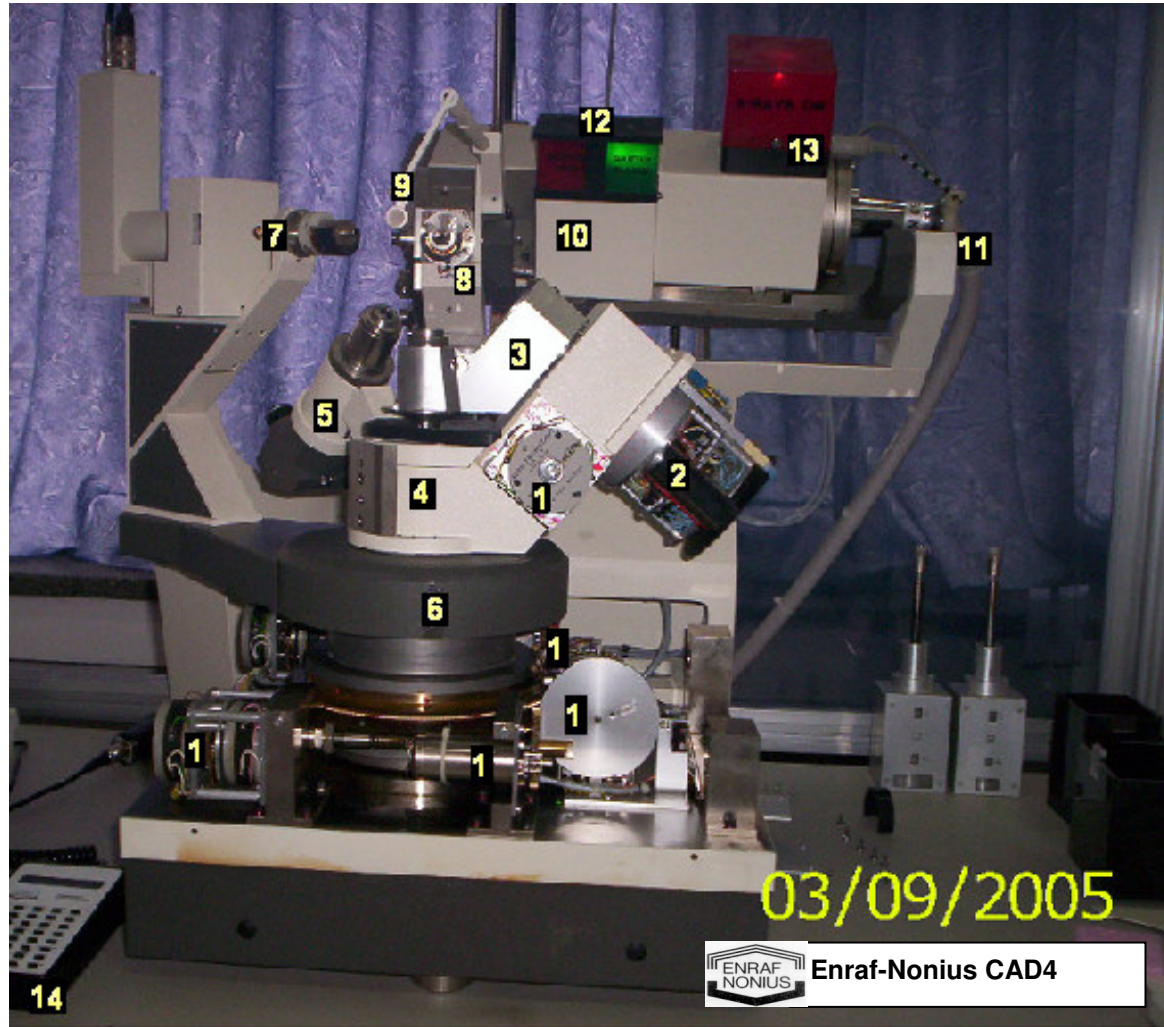
Soğutma Sisteminin Çalışma Prensibi

Soğutma sistemini özetleyen diyagram Şekil 2'de verilmiştir. Sistemin tasarlanması buzdolaplarının çalışma prensibine dayalıdır. Şekil 1a'da verilen suyun giriş ve çıkışları Şekil 2'de verilen A ve B uçlarına bağlıdır. Kullanılan su tamamen destile su ve akış hızı da (debisi) 2 L/dak.'dır. Şekil 2'de verilen şemada, suyun soğutulması için helezonlardan Freon gazı geçmektedir. Bu gazın ortama göre daha soğuk olması suyun soğumasına neden olmaktadır. İçi freon gazı dolu helezonlar 4, 2 ve 1 kapalı devre elemanlarına bağlıdır. Bu kapalı devre şemadaki 7 nolu devre elemanı tarafından kontrol edilmektedir. Suyun sıcaklığı 19°C'ta çıktığı zaman pompayı devreye sokarak hızlı bir şekilde gazın dolaşmasını sağlamaktadır. Suyun sıcaklığı 16°C'te ulaştığı zaman da devre çalışmasını kesmektedir. Aynı devre tarafından Suyun tüp içinde dolandıktan sonra geri dönüşünde su sıcaklığı 24-28°C aralığındadır. 28°C'tın üzeri sistem için tehlikeli durum olarak yorumlanmakta ve sistem kapatılmaktadır.



1. Freon gazı filtre sistemi
 2. Gazın soğutulduğu radyatör
 3. Radyatörü soğutan fan
 4. Gazın dolaşımını sağlayan pompa
 5. Suyun dolaşımını sağlayan pompa
 6. Su arıtım cihazı
 7. Elektronik su sıcaklığı kontrol cihazı
 8. Termostat
 9. Su deposu
 10. Su kontrol vanaları
- A. CAD4 kırınımmetresine giden soğuk su borusu
 B. CAD4 kırınımmetresinden gelen sıcak su borusu
 a. Gaz pompasını ana panoya bağlayan elektrik kablosu
 b. Sıcaklık kontrol cihazını ana panoya bağlayan elektrik kablosu
 c. Su pompasını ana panoya bağlayan elektrik kablosu

Şekil 2: Soğutma sisteminin şematik gösterimi.



1. Döndürme motorları
2. Motor kontrol devreleri
3. Kappa bloğu ve gonyometre tabanı
4. Omega bloğu
5. Dürbün
6. 2Teta ekseni (bloğu)
7. Algıç
8. X-ışınının çıkış yeri.
9. Demet tutucu
10. X-ışını tüpü
11. Yüksek gerilim kablosu
12. X-ışını örtücü gösterge lambası
13. X-ışını açık uyarı lambası
14. Cep terminali

Şekil 3: Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinin fotoğraflık gösterimi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ömer ÇELİK

Doğum Yeri : 13.09.1969

Doğum Yılı : Diyarbakır

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1983-1986 Diyarbakır Cumhuriyet Lisesi

Lisans :1989-1993 Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü.

Yüksek Lisans: 1996-1998 Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

1994-1999 Harran Üniv. Fen Edebiyat Fak. Araştırma Görevlisi

1999- Hacettepe Üniv. Fizik Müh. Araştırma Görevlisi