

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE

$C_{21}H_{12}ClN_3O$, $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, $C_{14}H_9ClF_3NO_2$

KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ

MARİFE TÜFEKÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE

$C_{21}H_{12}ClN_3O$, $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, $C_{14}H_9ClF_3NO_2$

KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ

MARİFE TÜFEKÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET ERDÖNMEZ

SAMSUN-2010

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 28/01/2010 tarihinde yapılan sınav ile Fizik
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Şehriman ATALAY

Üye: Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE $C_{21}H_{12}ClN_3O$, $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, (E)-4-{2-[(4-klorofenol)iminmetil]-fenoksi}ftalonitril ($C_{21}H_{12}ClN_3O$), 2- [(E)-2- (4-metilbenzensulfonamid) etiliminmetil]- 4- nitrofenol ($C_{16}H_{17}N_3O_5S$), (E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-4-(triflormetoksi)fenol ($C_{14}H_9ClF_3NO_2$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak artırılmıştır.

$C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülü için kristalografik veriler: Triklirik, P -1, $a=8.8342$ (9) Å, $b=10.2301$ (8) Å, $c=11.2401$ (9) Å, $\alpha=76.473$ (6)°, $\beta=84.912$ (7)°, $\gamma=64.419$ (6)° $V=890.74$ (13)Å³, $Z=2$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.045$, $wR=0.130$, $S=1.04$, $F_{000} = 368$. (E)-4-{2- [(4-klorofenol) iminmetil]-fenoksi} ftalonitril, bileşiği fenoksi halkası, sırasıyla, klorofenil ve ftalonitril halkaları ile 51.42 (5)° ve 65.01 (6)° şeklinde dihedral açıları yapar. Bağ uzunlukları ve açılar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisinde. Ftalonitril halkalarının merkezleri arasındaki uzaklık 3.9104 (11)Å° dir.

$C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik, $P2_1/c$, $a=17.915$ (5)Å, $b=7.342$ (5)Å, $c=13.055$ (5)Å, $\beta=103.928$ (5)°, $V=1666.7$ (14)Å³, $Z=4$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.032$, $wR=0.094$, $S=1.07$, $F_{000}=368$. 2-[(E)-2-(4-metilbenzensulfonamid) etiliminmetil]-4-nitrofenol) bileşiği güçlü moleküller arası N-H..O hidrojen bağıyla çift kutuplu formda kristalleşir. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı 7.06 (9)° dir. Bağ uzunlukları ve açılar literatürdeki benzer yapılarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Kristalde moleküller, moleküler arası N-H..O hidrojen bağıyla c eksenı boyunca zincirlere bağlıdır.

$C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik, $P2_1/c$, $a=29.612$ (5) Å, $b= 7.195$ (5)Å, $c= 6.375$ (5)Å, $\beta= 96.012$ (5)°, $V= 1350.8$ (14) Å³, $Z=4$, $\mu=0.32$ mm⁻¹, $R=0.062$, $wR=0.201$, $S=1.04$, $F_{000}=640$. (E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-

4-(triflormetoksi)fenol bileşiği moleküler arası O-H..N hidrojen bağıyla fenol-imin tautomerik formda kristalleşir.Yapıdaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürdeki benzer yapılarla uyumlu olduğu görölmüştür. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı 47.62 (9)° dir. Kristalde moleküller, C-H..O hidrojen bağıyla c eksenini boyunca zincirlerle bağlıdır. İki benzen halkası içeren zayıf C-H.. π etkileşimi gözlemlenmektedir.

Anahtar kelimeler : Direkt yöntemler, fenol-imin tautomerik form, alifatik zincir.

.

**ANALYSIS OF CRYSTAL $C_{21}H_{12}ClN_3O$, $C_{16}H_{17}N_3O_5S$, $C_{14}H_9ClF_3NO_2$
STRUCTURE WITH SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION METHOD**

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of (E)-4-{2-[(4Chlorophenyl)iminomethyl]phenoxy}phthalonitrile ($C_{21}H_{12}ClN_3$), 2-[(E)-2(4Methylbenzenesulfonamido)ethyliminomethyl]-4-Nitrophenolate ($C_{16}H_{17}N_3O_5S$), (E)-2-[(4Chlorophenyl)iminomethyl]-4-(trifluoromethoxy)phenol ($C_{14}H_9ClF_3NO_2$) were elucidated by single crystal X-ray diffraction method. The structure were solved by direct methods and the atomic paramaters were refined by least-squares method.

Crystallographic data for ($C_{21}H_{12}ClN_3$) : Triclinic, P -1, $a=8.8342$ (9) Å, $b=10.2301$ (8) Å, $c=11.2401$ (9) Å, $\alpha=76.473$ (6)°, $\beta=84.912$ (7)°, $\gamma=64.419$ (6)° $V=890.74$ (13)Å³, $Z=2$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.045$, $wR=0.130$, $S=1.04$, $F_{000} = 368$. (E)-4-{2-[(4-Chlorophenyl)iminomethyl]- phenoxy}phthalonitrile compound the phenoxy ring makes dihedral angles of 51.42 (5) and 65.01 (6)° , respectively, with the chlorophenyl and phthalonitrile rings. In the crystal structure, the molecules are interlinked through weak C-H..N and C-H.. π contacts, and π - π stacking interactions via crystallographic inversion centres form a three-dimensional network. The distance between the centroids of the phthalonitrile rings is 3.9104 (11)Å°, with a slippage between the rings of 1.626 Å° and a perpendicular distance between the rings of 3.556 Å°.

Crystallographic data for ($C_{16}H_{17}N_3O_5S$) : Monoclinic, $P2_1/c$, $a=17.915$ (5)Å, $b=7.342$ (5)Å, $c=13.055$ (5)Å, $\beta=103.928$ (5)°, $V=1666.7$ (14)Å³, $Z=4$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.032$, $wR=0.094$, $S=1.07$, $F_{000}=368$. 2-[(E)-2-(4-Methylbenzenesulfonamido)-ethyliminomethyl]-4-nitrophenolate compound crystallizes in a zwitterionic form, with a strong intramolecular N-H..O hydrogen bond. The dihedral angle between the two benzene rings is 7.06 (9) °. In the crystal, molecules are linked into chains along the c axis by intermolecular N-H..O hydrogen bonds.

Crystallographic data for (C₁₄H₉ClF₃NO₂) : Monoclinic, P2₁/c, a= 29.612 (5) Å, b= 7.195 (5)Å, c= 6.375 (5)Å, β= 96.012 (5)°, V= 1350.8 (14) Å³, Z=4, μ=0.32 mm⁻¹, R=0.062, wR=0.201, S=1.04, F₀₀₀=640. (E)-2-[(4-Chlorophenyl)iminomethyl]-4-(trifluoromethoxy)phenol compound crystallizes in a phenol– imine tautomeric form, with a strong intramolecular O-H..N hydrogen bond. The dihedral angle between the two benzene rings is 47.62 (9) °. In the crystal, molecules are linked into chains along the c axis by C-H..O hydrogen bonds, and weak C-H..π interactions involving both benzene rings are also observed.

Key words: Direct methods, phenol-imine tautomeric form, zwitterionic form, aliphatic chain.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyerek bana yol gösteren, öğretici eleştiri ve desteğiyle bana katkıda bulunan tez danışmanım, saygıdeğer hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ' e,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, sağlamış olduğu olanaklarla her zaman yanımda olduklarını hissettiren, saygıdeğer hocalarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR' a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşen AĞAR' a,

Çalışmalarım boyunca bana her konuda yardımcı olan, ilgilerini ve bilgilerini esirgemeyen Arş. Gör. Yelda BİNGÖL ALPASLAN' a, Arş. Gör. Gökhan ALPASLAN' a, Arş. Gör. Işın KILIÇ' a ve Arş. Gör. Gökhan KAŞTAŞ'a,

Hiçbir zaman hiçbir şeyi benden esirgemeyen, bana her zaman güvendiklerini bildiğim biricik anneme, babama, kardeşime, anneanneme ve dedeme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI	3
2.1. X-Işınları Kristalografisi	3
2.2. Sürekli X-ışınları	4
2.3. Karakteristik X- ışınları	4
2.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	7
3. BRAGG KANUNU	7
3.1. Bragg Kanunu	7
3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetleri	8
3.2.1. Soğurma Faktörü	9
3.2.2. Kutuplanma Faktörü	10
3.2.3. Skala Faktörü	10
3.2.4. Lorentz Faktörü	10
3.2.5. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü	11
4. YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI	12
4.1. Yapı Faktörü	12
4.2. Faz Sorunu	14

4.3. Patterson Yöntemi	14
4.4. Direkt Yöntemler	16
4.5. Birimsel (U) ve Normalize(E) Yapı Faktörü	16
4.6. Karle – Hauptman Eşitsizlikleri	18
4.7. Sayre Denklemi	19
4.8. Fourier Sentezi ve Elektron Yoğunluğu	21
4.9. Fark Fourier Sentezleri ve Arıtım	22
4.10. En Küçük Kareler Yöntemi	23
4.11. Yapı Çözümünde Kriterler	24
5. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ	26
5.1. İki Eksenli Gonyometre	27
5.2. X-ışını Dedektörü	28
5.3. Image Plate (Görüntü Tabakası)	28
5.4. Kolimatör	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
6.1. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristali	29
6.1.1. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristalinin Elde Edilmesi	29
6.1.2. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	30
6.2. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristali	40
6.2.1. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristalinin Elde Edilmesi	40
6.2.2. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	41
6.3. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristali	52
6.3.1. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristalinin Elde Edilmesi	52
6.3.2. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	52
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-Işını Tüpü.....	3
Şekil 2.2. Karakteristik x-ışınları.....	5
Şekil 3.1. Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması.....	7
Şekil 5.1. İki eksenli gonyometre.....	27
Şekil 6.1.1. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün kimyasal şekli.....	29
Şekil 6.1.2. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün ORTEP-III çizimi.....	38
Şekil 6.1.3. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi.....	39
Şekil 6.2.1. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün kimyasal şekli.....	40
Şekil 6.2.2. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün ORTEP-III çizimi.....	50
Şekil 6.2.3. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi.....	51
Şekil 6.3.1. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünün kimyasal şekli.....	52
Şekil 6.3.2. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünün ORTEP-III çizimi.....	60
Şekil 6.3.3. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüler.....	6
Çizelge 6.1.1. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ kristalinin x-ışını kırınım verileri.....	31
Çizelge 6.1.2. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	32
Çizelge 6.1.3. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri.....	33
Çizelge 6.1.4. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri.....	33
Çizelge 6.1.5. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün bağ uzunlukları (Å).....	34
Çizelge 6.1.6. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün bağ açıları (°).....	35
Çizelge 6.1.7. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün torsiyon açıları (°).....	36
Çizelge 6.1.8. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).....	37
Çizelge 6.2.1. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ kristalinin x-ışını kırınım verileri.....	42
Çizelge 6.2.2. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	43
Çizelge 6.2.3. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri.....	44
Çizelge 6.2.4. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri.....	44
Çizelge 6.2.5. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün bağ uzunlukları (Å).....	45
Çizelge 6.2.6. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün bağ açıları (°).....	46
Çizelge 6.2.7. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün torsiyon açıları (°).....	48
Çizelge 6.2.8. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları	

ve açıları ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	49
Çizelge 6.3.1. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ kristalinin x-ışını kırınım.....	54
Çizelge 6.3.2. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	55
Çizelge 6.3.3. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri.....	56
Çizelge 6.3.4. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri.....	56
Çizelge 6.3.5. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ molekülünün bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).....	57
Çizelge 6.3.6. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ molekülünün bağ açıları ($^\circ$).....	58
Çizelge 6.3.7. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ molekülünün torsiyon açıları ($^\circ$).....	59
Çizelge 6.3.8. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları ($\text{\AA}$, $^\circ$).....	60

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

hkl	: Miller İndisleri
a, b, c, α, β, γ	: Birim Hücre Parametreleri
I	: Şiddet
F	: Yapı Faktörü
ρ	: Elektron Yoğunluğu
IPDS II	: Görüntü Plakalı Difraksiyon Sistemi, Model II
e.n.	: Erime Noktası

1. GİRİŞ

Katıhal Fiziği, maddenin iç yapısına ilişkin tüm karakteristik özellikleri x-ışınları, nötronlar (radyoaktif parçacıklar), ESR (Elektron Spin Rezonans) gibi teknikler kullanılarak maddeyi inceleyen bir bilim dalıdır. Katıhal Fiziğinde genellikle maddenin kristal özellikleri göz önüne alınır. Bu çalışma da x-ışınları kırınım yöntemiyle, tek kristal yapılar incelenmiştir.

Katıhal Fiziğinin amacı, yeryüzünde bulunan katı haldeki maddeleri incelemektir. Katıların en önemli özelliği onların amorf (cam) ve kristal yapıda bulunmalarıdır. Bazı maddelerin (amorf katılar) yapıları düzensiz olup gelişi güzel yayılmışlardır. Katıların kristal yapısı ise maddeyi oluşturan atom yapıları o katıya özgü belli bir sıraya dizilerek oluşur. Gerçekte kristal yapıya sahip bir katı tümüyle tek tip bir sıralamadan ibaret değildir. Bu katıdaki atomik sıralamalardan oluşan küçük bölgecikler vardır. Bu tür kristallere poli-kristaller denir. Eğer bir katı cisim tümü ile aynı düzende ise veya tek bölgecikten oluşuyorsa mono-kristal denir. Bu çalışmada x-ışınları kırınım yöntemiyle, tek kristal yapıları incelenmiştir.

X-ışınlarının teması, kristalin sahip olduğu birim hücrede, yansıma datalarının toplanarak elektron yoğunluğu haritasının oluşturulması üzerine kuruludur. Tam bir doğruluğa ulaşmak için mümkün olan tüm yansımalar birçok kez ölçülerek sistematik ve istatistiksel hatalar minimuma indirgenir. Bunu yapmanın en iyi yolu geniş açı değerlerinde yansıma datalarının toplandığı alan dedektörlerini kullanmaktır. X-ışınları kristalografisi yapı analizinde karşılaşılan temel zorluk, yansıma datalarının sadece genliğe bağlı olmasından kaynaklanan faz problemidir. Süreç içerisinde bu problemi çözmek amaçlı olarak direkt yöntemler, izomorfik yerdeğiştirme ve çoklu dalgaların anormal yansıma (MAD) metotları geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında (E)- 4-{2-[(4-klorofenol) iminmetil]-fenoksi}phthalonitril ($C_{21}H_{12}ClN_3O$), 2-[(E)-2-(4-metilbenzen sulfonamid) etiliminmetil]-4-nitrofenol ($C_{16}H_{17}N_3O_5S$), (E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-4-(triflormetoksi)fenol ($C_{14}H_9ClF_3NO_2$) bileşiklerinin kristal ve molekül yapıları x-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri en küçük kareler

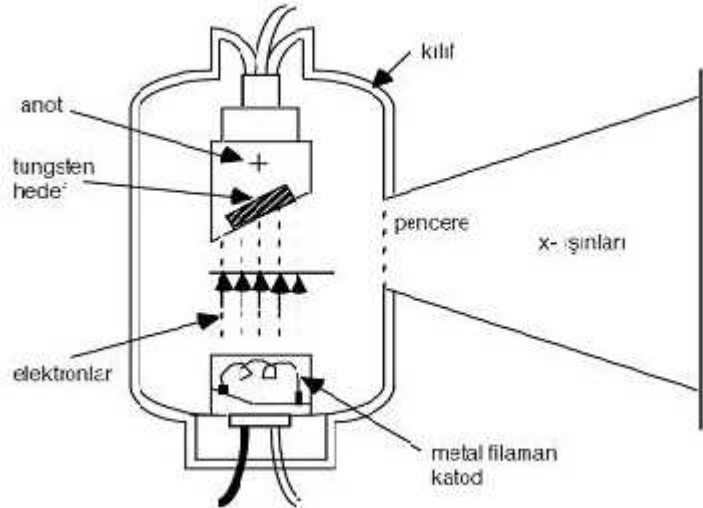
yöntemi ile arıtılmıştır. Bu kristal yapıları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır. Bu yapıların x-ışınları kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler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

2. X – IŞINLARI

2.1. X-Işınları Kristalografisi

Kristal, atom gruplarının üç boyutlu uzayda aynı biçimde düzgün aralıklarla tekrarlanmasıyla oluşan yapılardır. Kristal maddede atom ve moleküller düzgün dizildikleri için belli atomlar belli düzlemleri oluştururlar. Üç boyutlu uzayda düzlemlerin kesişme noktaları birleştirildiğinde meydana gelen ağ kristal örgüdür.

Hızlı elektronların bir noktaya çarptırılarak frenlemesi sonucu yüksek frekanslı bir elektromanyetik dalga elde edilir. Bu dalgaya X-ışını denir. X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Röntgen tarafından bulunmuş ve isimlendirilmiştir. Dalgaboyları $0.1-100\text{\AA}$ arasındadır. X-ışınlarının yayılma hızı $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ' dir. Enerjileri frekansları ile doğru, dalgaboyları ile ters orantılıdır. Çok kısa dalgaboylu elektromanyetik dalgadan oluştuklarından yüklü tanecik değildirler. Yine çok kısa dalgaboylu olduklarından her maddede kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazları iyonlaştırırlar. Ayrıca yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanma özelliği gösterirler.



Şekil 2.1. X-ışını tüpü

X-ışını, x-ışını tüpü içerisinde vakum ortamında elde edilir. Burada Tungstenden yapılmış bir flaman ısıtılıp elektron emisyonu sağlanır. Çıkan elektronlar katot yardımıyla toplanır. Katot-anot arasındaki yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanının etkisiyle anoda doğru yönlendirilerek ve hızlandırılarak anoda (hedef) çarptırılır. Tungsten flamana çarpan elektronlar atom çekirdeklerince frenlenerek yavaşlatılırlar. Enerjilerinin bir kısmını frenlenme enerjisi olarak kaybederler ve yön değiştirirler. Frenlenme enerjisi dışarıya fotonlar şeklinde yani x-ışını olarak çıkar. X-ışınları, uygun enerjili elektronların atomun çekirdeği ile veya yörüngesindeki elektronlarla etkileşimleri sonucunda oluşur.

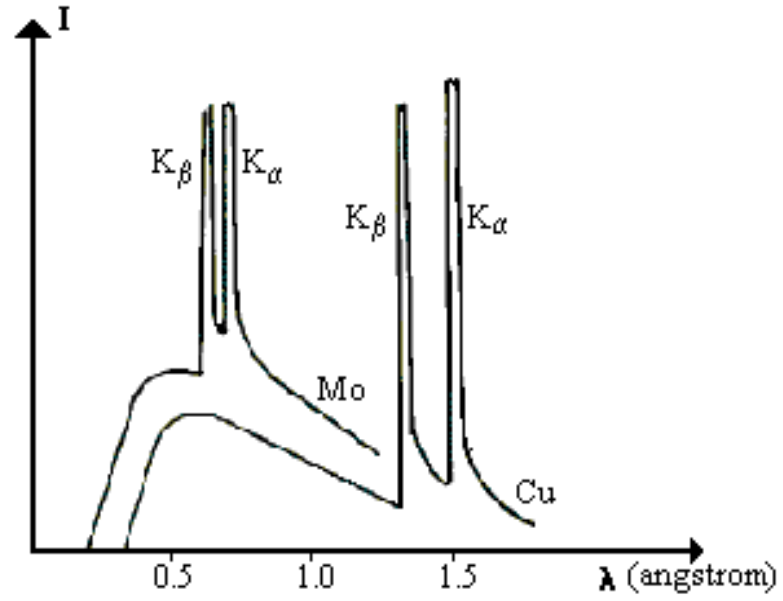
Etkileşme şekline göre iki tür x-ışını elde edilir:

2.2. Sürekli x-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara ‘ Sürekli x-ışınları’ denir. Bu olaya ise frenleme radyasyonu denilmektedir.

2.3. Karakteristik x-ışınları

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar. Kararsız durumdaki bu enerji seviyeleri geri bozunduğunda dışarıya foton yayınlanır. Enerjileri, seviyeler arasındaki farka eşit olan bu fotonlara ‘ Karakteristik x-ışınları’ adı verilir. Pikler L kabuğundan K’ ya geçişler için $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$, M kabuğundan K’ ya geçişler için ise $K_{\beta 1}$ ve $K_{\beta 2}$ ’dir.



Şekil 2.2. Karakteristik X-ışınları

Bir kristal yapıyı daha iyi inceleyebilmek için gerçekte atomların kendi dizilişleri değil de onların yerine kristallerin simetri özelliğini taşıyan noktalar dizisi göz önüne alınır. Yani her bir atom veya atom kümesi uzayda bir nokta ile temsil edilir. Bu şekilde meydana gelen noktalar kümesine “uzay örgüsü ” veya “Bravais Örgüsü” denir. Hücre parametrelerinin farklı kombinasyonu ile yedi tane kristal sistemi (kristal sınıfı) meydana gelir. Her bir kristal sınıfında atomların farklı düzenlenmesi ile 14 farklı kristal örgüsü oluşur. 14 farklı kristal örgüsüne Bravais Örgüsü adı verilir. Bu 14 çeşit Bravais örgüsüne temel nokta simetri işlemleri özdeşlik, dönme, inversiyon ve yansımanın uygulanması ile 32 nokta grubu (kristal sınıfı) elde edilir. Bu 32 nokta grubunun ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 uzay grubu elde edilir. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler.

Çizelge 1.Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c \quad \alpha = \beta = \theta = 90^0$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (I)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \theta = 90^0$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \theta = 90^0$	Basit (P) Taban merkezli (C) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (I)
Rombohedral	Aralarındaki açılar birbirine eşit üç eksen $a = b = c \quad \alpha = \beta \neq \theta = 90^0$	Basit (P)
Hekzagonal	Aralarındaki açı 120^0 olan iki eşit eksen ve üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^0, \theta = 120^0$	Basit (P)
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen, eksenlerden ikisi birbirine dik değil $a \neq b \neq c \quad \alpha = \theta = 90^0 \neq \beta$	Basit (P) Tabanmerkezli (C)
Triklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen aralarındaki açılar farklı ve hiç biri diğerine dik değil $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \theta \neq 90^0$	Basit (P)

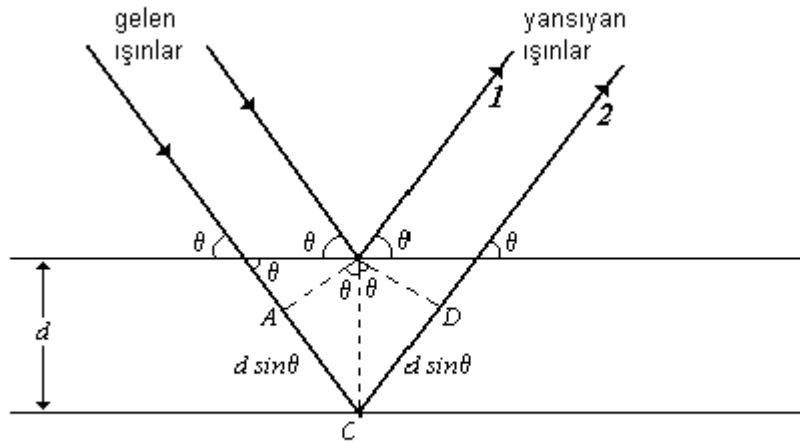
2.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilirler. Ama bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keser. Bu durumda işlem yapılamaması, yeni bir gösterime ihtiyaç olduğunu gösterir. Bunun için, düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzaklıkların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller indisleri tanımlanır. Herhangi bir düzlemin Miller indislerini tayin etmek için aşağıdaki adımlar kullanılır.

Önce verilen düzlemlerin eksenleri a, b ve c örgü vektörleri cinsinden kaç birim değerinde kestikleri bulunur. Sonra bunların tersi alınarak paydaları eşitlenir. Paya gelen tamsayı değerleri Miller indisleri olarak alınır. Bu tamsayılar düzlemin Miller indisleridir ve düzlem (hkl) şeklinde gösterilir. (hkl) tek bir düzlemi gösterir.

3. BRAGG KANUNU

3.1. Bragg Kanunu



Şekil 3.1. Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile açıklanır. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boyulu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

şeklinde olur.

n: tamsayı

d: kristal düzlemler arasındaki uzaklık

θ :gelen ışınla düzlem arasındaki açı

λ :dalga boyu

Yapıcı girişim için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalga boyunun tam katları olması gerekir. Öteki açılardan yansıyan ışınlar, birbirleriyle yıkıcı girişim verecek şekilde üst üste gelirler ve sonuçta yansımış ışın görülmez. Dalga boyu bağımsız olarak tayin edilebildiğinden ve θ açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arasındaki d uzaklığını hesaplamak için $2d\sin\theta = n\lambda$ eşitliği kullanılır. Eğer kristal döndürülürse, elde edilen yeni açılar için yeni düzlemler arası d uzaklıkları elde edilir. n=1 için,

$$\sin\theta = \lambda / 2d \quad (3.2)$$

olur. $\sin\theta$, 1' den büyük olmayacağından, kırınım deneyinde kullanabilen X-ışınlarının dalga boyları, $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır.

3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddeti

Atomların birim hücre içerisindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerini etkiler, fakat doğrultularını etkilemez. Kristal sistem ve birim hücrenin büyüklüğü; kırınım demetlerinin doğrultularından elde edilir. Atomların konumları ise kırınım demetleri şiddetlerinden bulunmaktadır.

Yapının çözümü için şiddetin değerleri hkl yansımalarından bulunabilir. Birim hücrenin bütün atomlarının Bragg şartına göre kırınıma uğrattığı demetin şiddeti genliğin karesiyle doğru orantılıdır. $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$. N atomlu bir birim hücrenin hkl düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti

$$I(hkl) = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2 \quad (3.3)$$

ile verilir.

K: Skala faktörü

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon faktörü

A: Soğurma düzeltme faktörü

T: Sıcaklık düzeltme faktörü

F(hkl): Yapı faktörü

3.2.1. Soğurma Faktörü

X-ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristalden geçerken şiddetinde bir azalma oluşur. I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddetidir. Bu şiddetlerin arasında

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (3.4)$$

bağıntısı vardır.

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n (\mu / \rho)_n \quad (3.5)$$

Burada

ρ_x : Kristal yoğunluğu

P : Atomların molekül içindeki ağırlık yüzdeleri

(μ/ρ) : Kütle soğurma katsayısı

3.2.2. Kutuplanma Faktörü

Kristale gelen X-ışınları başlangıçta polarize olmadığı halde kristalden saçıldıktan sonra kısmen kutuplanır. Şiddetin azalmasına neden olur. Şiddetteki azalmayı kutuplanma faktörü ile düzeltebiliriz.

$$P = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (3.6)$$

Burada; P kutuplanma faktörüdür ve Bragg yansıma açısına bağlıdır.

3.2.3. Skala Faktörü

Hesaplanan mutlak şiddet ölçüm değerleriyle, kristalin hkl düzlemlerinden elde edilen deneysel şiddet ölçüm değerlerini aynı skalaya getirmek amacıyla kullanılır.

$$I_{\text{hes}} = K \cdot I_{\text{ölç}} \quad (3.7)$$

veya

$$|F_{\text{hes}}|^2 = K \cdot |F_{\text{ölç}}|^2 \quad (3.8)$$

3.2.4. Lorentz Faktörü

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma kürelerinden geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme faktörüdür. Bragg yasasına göre, kırınım deneylerinde kullanılan bir x-ışını için her bir düzlemin yansıma açısı farklı olacaktır. Bu deneylerde kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemlerden saçılan x-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Kristal, gelen ve yansıyan ışınların oluşturduğu düzleme dik bir eksen etrafında dönerken açısız hızı sabit olduğundan, farklı düzlemlerin (ters örgü noktalarının) yansıma koşullarını sağladığı, yani, yansıma kürelerinde oldukları süre farklıdır. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürede kalması, saçılan x-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden

farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu sebeple ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak, Lorentz düzeltmesi uygulanmalıdır. Difraktometre ile yapılan x-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.9)$$

olarak tanımlanır (Azaroff, 1968).

3.2.5. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

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

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (3.10)$$

şeklinde olup B sıcaklık faktörü;

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (3.11)$$

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

4. YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

4.1. Yapı Faktörü

Kristalin birim hücresinden saçılan dalganın genlik ve fazlarının toplamaları yapı faktörü ifadesini verir. Yapı faktörünün büyüklüğü $|F|$ ya da $|F(hkl)|$ ile gösterilir ve bir tek elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın genliğini verir. Yapı faktörü,

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\varphi(hkl)} = A(hkl) - iB(hkl) \quad (4.1)$$

şeklinde bir Fourier serisi ile tanımlanabilir. Burada;

$\varphi(hkl)$: birim hücrenin orijinine göre net dalganın fazıdır ve

$$\tan \phi = \frac{B}{A} \quad (4.2)$$

bağıntısı vardır. A ve B, j. atom için atomik saçılma faktörlerine göre

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \phi_j \quad (4.3)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \phi_j \quad (4.4)$$

yazılabilir.

Birim hücrede x_j , y_j , z_j kesirsel koordinatlar olmak üzere, hkl düzleminden saçılan bir dalganın toplam dalgaya göre yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.5)$$

şeklindedir ve

$$\phi_j = \delta_j \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.6)$$

Yol farkı radyan cinsinden yazılabilir. Böylece A ve B,

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.7)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.8)$$

şeklinde, açık olarak ifade edilebilir.

f_j , j. Atomun saçılma faktörü değeri, bir atomun saçtığı dalganın genliğinin, bir elektronun saçtığı dalganın genliğine oranıdır; atomun cinsine, termal titreşim parametresine, gelen ışığın dalga boyuna ve saçılma doğrultusuna ($\sin\theta/\lambda$) bağlıdır. Yapı faktörü bağıntısı genel olarak,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir ve $hkl = 000$ durumunda,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N z_j \quad (4.10)$$

şeklindedir ve değeri birim hücredeki elektron sayısı kadardır.

X-ışını kırınımı yöntemiyle deneysel olarak elde edilen veriler, $|F|^2$ şiddet değerleridir. Elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için gerekli olan $\varphi(hkl)$ faz bilgisi eksik kalmaktadır. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin bulunması “faz problemi” olarak bilinir ve bunun çözümü için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

4.2. Faz Sorunu

X-ışını kırınımı deneylerinde, hkl yansımalarından şiddet değerleri, dolayısıyla yapı faktörünün genliği doğrudan elde edilebilir, ancak deneysel yolla faz açılarını elde etmek imkânsızdır. Kristalografide faz problemi olarak adlandırılan bu problem giderilemediği sürece yapı belirlenemez. Yapının aydınlatılabilmesi için kristal içindeki elektron yoğunluğunun hesaplanması gerekir, ancak elektron yoğunluğu da faz açısı biliniyorsa hesaplanabilir. Fazların bulunması için

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.11)$$

denklemini kullanılır.

Fazları elde etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar direkt yöntemler, moleküler yer değiştirme yöntemi, ağır atom yöntemi ve Patterson yöntemidir. Patterson yöntemi ağır atom içeren yapılar için geliştirilmiştir. Direkt yöntemler ise bir kristaldeki 200 atoma kadar atom içeren yapıların fazlarının bulunması için geliştirilmiştir.

4.3. Patterson Yöntemi

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

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ sırasıyla (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki ρ değerinin de küçük olması durumunda

$P(u)$ ' nun değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olabilmesi her iki ρ değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

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

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.13)$$

$u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$ olmak üzere, Patterson uzayında (u, v, w) noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, n tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede $N^2 - N$ tane Patterson tepesi mevcuttur (Stout & Jensen, 1989).

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

$$\frac{\sum Z_a^2}{\sum Z_h^2} \approx 1 \quad (4.14)$$

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

4.4. Direkt Yöntemler

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

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

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

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

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

4.5. Birimsel (U) ve Normalize(E) Yapı Faktörü

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

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (4.15)$$

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

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (4.16)$$

şeklindedir. Denk. 4.8 denkleminde faydalanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (4.17)$$

şartını sağladığı görülür. Eğer n_j (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (4.18)$$

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

$$U_h = \sum n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad (4.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Birimsel saçılma faktörü n_j ;

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (4.20)$$

şartını sağlar.

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

$$|E_h| = \frac{|F_h|^2}{\epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (4.21)$$

E_h yapı faktörü tüm θ değerleri için;

$$\langle |E_h|^2 \rangle = 1 \quad (4.22)$$

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

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

Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_1(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right) \quad (4.23)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise;

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (4.24)$$

şeklindedir.

4.6. Karle – Hauptman Eşitsizlikleri

Harker ve Kasper 1948 yılında yapı çarpanları arasında eşitsizlik ilişkileri olduğunu ve bu ilişkilerden yapı çarpanlarının faz bilgilerinin türetilbileceğini göstermişlerdir. Harker ve Kasper' dan sonra, 1950 yılında Karle ve Hauptman, determinantal eşitsizlikler üzerine önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Karle ve Hauptman, elektron yoğunluğu fonksiyonun her yerde pozitif olması gerçeğinden yola çıkarak, kristal yapı faktörlerinin hermityen bir matris şeklinde gösterilebileceğini

bulmuşlardır. Simetri merkezi olsun veya olmasın, her yapıyı temsil edebilecek olan $n+1$ 'inci dereceden bu matrisin determinanı

$$\begin{vmatrix} F_0 & F_{-h_1} & F_{-h_2} & \dots & F_{-h_n} \\ F_{h_1} & F_0 & F_{h_1-h_2} & \dots & F_{h_1-h_n} \\ F_{h_2} & F_{h_2-h_1} & F_0 & \dots & F_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & \dots & \dots & F_0 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (4.25)$$

olacaktır. Bu eşitsizlikte, kolonlardaki yapı faktörleri birbirinden farklı olmalıdır. Bu determinantın değeri gerçektir. Kristal yapı faktörleri yerine, birimsel veya normalize yapı faktörleri de kullanılabilir. Karle ve Hauptman eşitsizliklerinin Harker ve Kasper eşitsizliklerini de içinde barındıran genel bir ifade olduğu söylenir.

4.7. Sayre Denklemi

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

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (4.26)$$

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

$$|F_h|^2 = \left(\frac{\theta_h}{V} \right) \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp[i(\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k})] \quad (4.27)$$

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

$$\Phi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k} \cong 0 \quad (4.28)$$

olur. Merkezi simetrik yapılar için

$$S(-\mathbf{h})S(\mathbf{k})S(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \cong + \quad (4.29)$$

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

Fazların genel tanımı $2\pi(hx + ky + lz)$ olduğuna göre, x, y, z hücredeki bir atomun orijin olarak seçilen bir noktaya göre koordinatlardır. Fazlarda bu noktaya göre belirlenir. Faz probleminde karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orjinini tam olarak belirlemektir. Orjinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orjinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Bununla birlikte hücre orjinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar. Ayrıca aynı simetri karakterlerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Stout & Jensen, 1989).

Sayre bağıntısı, Karle ve Hauptman tarafından determinantsal eşitsizliklerin hem simetri merkezi olan hem de simetri merkezi olmayan yapılara uygulanması ile geliştirilmiştir. Simetri merkezi olmayan yapıların fazları için Denk. 4.26'de verilen Sayre bağıntısı normalize yapı faktörleri cinsinden sanal ve gerçel kısımlara ayrılırsa;

$$|E_h| \sin \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (4.30)$$

$$|E_h| \cos \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (4.31)$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}]}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}]} \quad (4.32)$$

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

4.8. Fourier Sentezi ve Elektron Yoğunluğu

Kristaller periyodik sistemlerdir, Fourier serileri de periyodik özelliğe sahip olduğundan kristallerin elektron yoğunluğu Fourier serileri ile ifade edilebilir. Fourier serilerinin en genel şekli,

$$Y(\phi) = \sum_{n=-1}^n C_n e^{i\phi} \quad (4.33)$$

ile verilir.

C_n : Fourier katsayısıdır ve bu katsayı yapı faktörüne,

$$C_n = \frac{1}{V} F(hkl) \quad (4.34)$$

şeklinde bağlıdır. Burada V birim hücre hacmidir.

Kristal yapının bir görüntüsü elde edilmek istenirse, üç boyutta elektron yoğunluğunun Fourier sentezinin yapılması gerekmektedir. Elektron yoğunluğu haritası gözlenen yapı genliklerinden hesaplanabilir. Elektron yoğunluğu bir kristalin birim hücresindeki atomların dağılımını temsil eder.

Beklenen yapı içindeki atomların yerleri, gerçek yapıdaki yerlerine yakın olarak bulunuyorsa, elektron yoğunluğu haritası sadece beklenen yapının olduğu yeri değil, diğer atomların yerlerini de gösterir.

Fourier sentezinde x , y , z noktasındaki elektron yoğunluğunun değeri hkl yansımalarının yapı faktörü cinsinden,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.35)$$

eşitliğinden hareketle hesaplanır.

$$F(hkl) = F(hkl) e^{i\varphi(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (4.36)$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.37)$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\varphi_{hkl}]} \quad (4.38)$$

Tüm hkl yansımaları için $|F|$ ve F_{hkl} değerleri biliniyorsa tüm x , y , z noktalarındaki elektron yoğunluğu değeri hesaplanabilir ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası elde edilebilir. Bu haritalar yorumlanarak atom konumları ve dolayısıyla moleküler yapı belirlenir.

4.9. Fark Fourier Sentezleri ve Artım

Çoğunlukla hafif olan atom koordinatlarının bulunmasında fark Fourier sentezi, katsayıları ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark olan bir hata sentezidir. $F_{ölç}$ ve F_{hsp} değerlerini Fourier katsayıları kabul ederek iki ayrı Fourier sentezi hesaplanırsa, bunlardan $F_{ölç}$ ile elde edilen atomların gerçekte bulunduğu yerlerde, F_{hsp} ile elde edilen ise öngörülen modeldeki atomların bulunduğu yerlerde büyük değerlere sahiptir. Eğer önerilen yapı modelindeki atom gerçek yapıdaki ile çakışıyorsa, Fourier haritasındaki bu atoma ait pik kaybolur; işleme konulmamış atom varsa, buna ait pik belirgin olarak ortaya çıkar. Elektron yoğunluğu şu şekilde verilir:

$$\Delta\rho(xyz) = (\rho_0) - (\rho_c) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_0(hkl) - F_c(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.39)$$

Burada; xyz konumunda ölçülen elektron yoğunluğu ρ_0 ve hesaplanan elektron yoğunluğu ρ_c dir.

Daha sonraki aşamada atomların tamamının ya da çoğunluğunun, yaklaşık konumları bulunarak elde edilen model yapının arıtılması gerekir. $|F|$ 'nin gözlenen değerleri ile model yapının hesaplanan değerleri arasındaki farkın karelerinin toplamının minimizasyonu ile kabul edilen model için en iyi parametreler bulunur.

En küçük kareler yöntemiyle arıtım işleminde, $\Delta|F| = |F_{ölç}| - |F_{hsp}|$ ve deneysel $|F_{ölç}(hkl)|$ değerlerinin standart sapması $[W(hkl)]^{-1/2}$ alınırsa;

$$Q = \sum_1^m W(hkl) [\Delta|F(hkl)|]^2 \quad (4.40)$$

fonksiyonunu minimum yapan atom parametreleri, önerilen model için en iyi değeri ifade eder. Eşitlikteki $W(hkl)$, ağırlık faktörü olarak bilinir ve tüm bağımsız yansımalar üzerinden alınır. Q ' nun minimizasyonunda kullanılan değişken parametreler skala faktörü (K), atom konumu parametreleri (her atom için x, y, z) ve titreşim parametreleri (anizotropik titreşim yapan her atom için altı tane) dir.

4.10. En Küçük Kareler Yöntemi

Bir kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözüldükten sonra, yani atomik koordinatları kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra; atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyumu sağlaması amacı ile, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi işlemine arıtım işlemi denilmektedir. Arıtım işlemi ile; yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye

çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir. Yapı arıtımı işleminde “En Küçük Kareler Yöntemi” kullanılmaktadır.

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

$$D = \sum_{hkl} \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (4.41)$$

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

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[\left| F_{ölç}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right]^2 \quad (4.42)$$

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

4.11. Yapı Çözümünde Kriterler

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

1. Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografi de R indisi olarak bilinen, “güvenirlilik faktörü” dür.

Deneyisel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin, arıtım sonucunda 0.06’ dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk (disorder gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (4.43)$$

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

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (4.44)$$

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

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

$$GooF = S = \left[\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{N - N_p} \right]^{1/2} \approx 1 \quad (4.45)$$

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

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

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

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

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

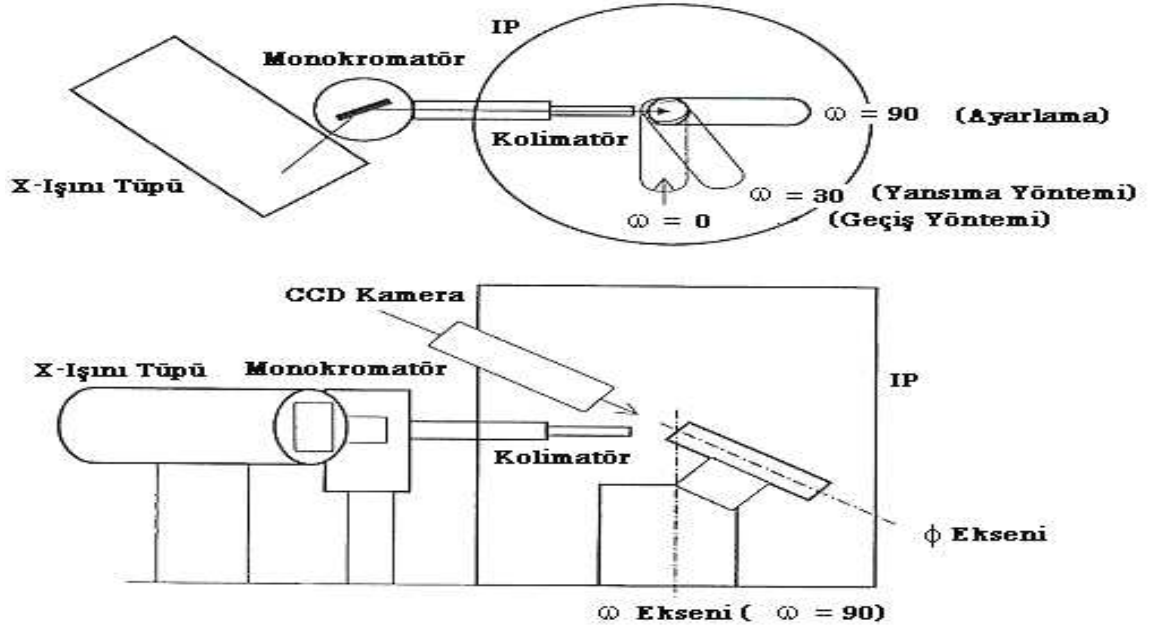
şartlarının sağlanıp sağlanmadığına bakılır.

5. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ

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

5.1. İki Eksenli Gonyometre

X-ışını kırınımı verilerinin toplanabilmesi için, seçilen tek kristalin cam çubuğa yapıştırılarak gonyometre başlığına takılır. STOE IPDS II difraktometresinde iki eksenli gonyometreyi kullanırız. Gonyometre başlığı difraktometreye yerleştirilir ve kristal dönme eksenlerinin merkezine odaklanır. Odaklama işlemi için, cep terminali ile ϕ açısı 0° , 180° ile 90° , 270° değerlerine değiştirilerek kristalin optik ayarı yapılır. Daha sonra X-ışını tüpüne sırasıyla, hızlandırma gerilimi ve akım uygulanır. Cihaz bilgisayar ile veri toplamaya hazır hale getirilir. Gerekli komutlar sayesinde veri toplama işlemi başlatılır. Difraktometre veri toplama işlemini kullanıcının öngördüğü hızda bir ön tarama ile başlatılır. Bu tarama ile yansımaların gözlenip gözlenmeyeceği hakkında bilgi edinilir. Kısaca ön tarama işlemi son tarama hızını ve verilerin kalitesini belirlemede kullanılır.



Şekil 5.1. İki eksenli gonyometre

5.2. X-ışını Dedektörü

X-ışını kırınım deneyleri için geliştirilmiş çok sayıda dedektör mevcuttur. Bunlardan bazıları; nokta dedektörler, optik dedektörler, elektronik algılayıcı dedektörler vs... Alan dedektörleri, protein ve diğer makro molekülü kristallerden veri toplamak için kullanılan, görüntü plakalı çok telli orantılı sayıcılar, TV kameralı ve CCD dedektörleri içerir.

5.3. Image Plate (Görüntü Tabakası)

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

Bu çalışmada kullanılan STOE IPDS II difraktometresinin sahip olduğu alan dedektörü için, görüntü plakası 0.5mm kalınlığında esnek polyester bir film olup çapı 340mm'dir. 2θ açısı maksimum 77° ye kadar ayarlanabilirken kristal ile dedektör arasındaki mesafe 40mm ile 200mm arasında değişebilen değerlere sahiptir.

5.4. Kolimatör

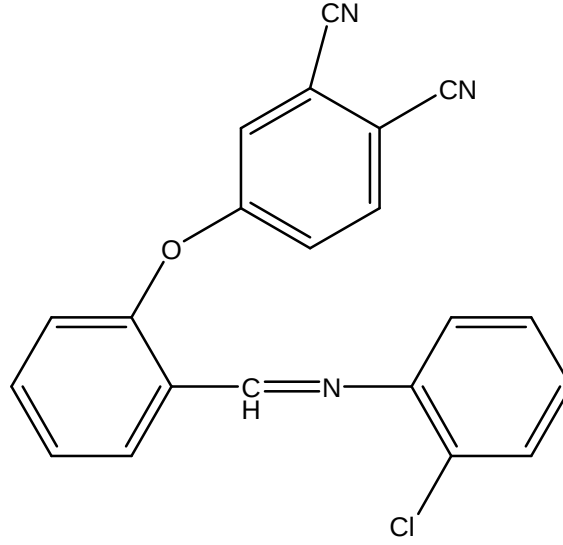
X-ışını difraktometresiyle kristal yapı belirlemede ilk adım tek kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına takılmasıdır. Stoe IPDS II difraktometresiyle, tek kristal x-ışını kırınımında kullanılan kolimatör kesiti 0.5 mm ve 0.8 mm' lik kolimatörlerdir. Genelde kullanılan kolimatör ise 0.5 mm' lik kolimatördür.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

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristali

6.1.1. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “ (E)- 4-{2-(2-klorofenil) iminmetil}-fenoksi}ftalonitril ”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.1.1. C₂₁H₁₂ClN₃O molekülünün kimyasal şekli.

DMF içindeki 0.5 g, 4.09 mmol salisaldehit çözeltisine, 1.12 g, 8.18 mmol potasyum karbonat eklendi. Karışım 30 dakika boyunca N₂ altında karıştırıldı. DMF’ deki 0.71 g, 4.09 mmol 4- Nitroftalonitrile çözeltisi eklendi. Karışım yine N₂ altında 323 K’ de 48 saat boyunca karıştırıldı. Ve 150 g buzlu suyun içine döküldü. Bol suyla yıkandı.

4-[2-(2-klorofeniliminometil)]fenoksiftalonitril bileşiği ise, 20 ml etanolde 0.257 g 2.016 mmol 2-kloroanilin içeren çözelti ve 0.5 g 2.016 mmol 2-(3,4-disanofenoksi) benzaldehit bileşiği etüvde kurutuldu. Reflüks altında 1 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığında etil alkolün yavaş yavaş buharlaştırılması ile katı iyi şekillenmiş kristallerimiz elde edildi. Verim= %51, e.n = 409-411 °K.

6.1.2. C₂₁H₁₂ClN₃O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₂₁H₁₂ClN₃O kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK α ışınları kullanılarak 8944 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3503 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltilmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2825 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

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

Sonuç olarak 3503 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2825 yansıma ve 239 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.040$ olarak elde edildi.

C₂₁H₁₂ClN₃O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.1.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.1.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.1.5, Tablo 6.1.6 ve Tablo 6.1.7' de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.1.1. C₂₁H₁₂ClN₃O kristalinin x-ışını kırınım verileri

Kimyasal formül

C₂₁H₁₂ClN₃O

Molekül ağırlığı	357.73
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P -1
Kristal boyutları	0.78x0.66x0.51 mm
a	8.8342(9)Å
b	10.2301(8)Å
c	11.2401(9)Å
α	76.473(6)°
β	84.912(7)°
γ	64.419(6)°
Birim hücre hacmi	890.74(13)Å ³
Z (birim hücredeki molekül sayısı)	2
Yoğunluk (hesaplanan)	1.334 (Mg m ⁻³)
F ₀₀₀	368
Çizgisel soğurma katsayısı	0.23 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Renksiz, çubuk
Sıcaklık, T	296 K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0.044
h, k, l aralığı	-10→10, -12→12, -13→13
Mak. ve min. geçirgenlik	0.870 ve 0.904
Kullanılan programlar	SHELXS-97 , SHELXL-97
Yapı çözümleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)' ye göre
Parametre sayısı	239
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	8944 ve 2825, I>2σ(I)
R, R _w [I>2σ(I)]	0.036 , 0.099
S(F ²)	1.04
(Δ/σ) _{mak}	0.001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0.17 ve -0.40 e Å ⁻³

Çizelge 6.1.2. C₂₁H₁₂ClN₃O kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
C1	0.51280(17)	0.26143(17)	0.40778(14)	0.0464(3)
C2	0.66702(18)	0.26554(19)	0.40930(14)	0.0505(4)
C3	0.71421(18)	0.29367(19)	0.51070(13)	0.0475(4)
C4	0.6080(2)	0.31856(18)	0.61105(14)	0.0497(4)
C5	0.4538(2)	0.3153(2)	0.60666(16)	0.0602(4)
C6	0.4063(2)	0.2869(2)	0.50597(16)	0.0560(4)
C7	0.8749(2)	0.2967(2)	0.51519(16)	0.0661(5)
C8	0.6607(3)	0.3483(2)	0.71432(17)	0.0696(5)
C9	0.55995(19)	0.14409(18)	0.23769(15)	0.0497(4)
C10	0.6889(2)	0.0109(2)	0.28960(17)	0.0606(4)
C11	0.7829(2)	-0.0855(2)	0.21644(19)	0.0678(5)
C12	0.7476 (2)	-0.0504 (2)	0.09301 (19)	0.0678 (5)
C13	0.6185 (2)	0.0823 (2)	0.04203 (16)	0.0583 (4)
C14	0.52227 (18)	0.18339(18)	0.11312(15)	0.0490 (4)
C15	0.38617(18)	0.32668(19)	0.05899(15)	0.0486 (4)
C16	0.20883 (18)	0.49755 (18)	-0.09784(13)	0.0474 (4)
C17	0.0858 (2)	0.5086 (2)	-0.17321 (15)	0.0550 (4)
C18	-0.0379 (2)	0.6449 (2)	-0.22445 (15)	0.0590 (4)
C19	-0.0371 (2)	0.7704 (2)	-0.20116(16)	0.0576 (4)
C20	0.0837 (2)	0.7630 (2)	-0.12803 (16)	0.0584 (4)
C21	0.2069 (2)	0.62566 (19)	-0.07630 (14)	0.0529 (4)
Cl1	-0.19019(7)	0.94362(6)	-0.26930(6)	0.0948(2)
N1	1.0006(2)	0.2993(3)	0.52178(18)	0.1025(8)
N2	0.7057(3)	0.3728(3)	0.79419(19)	0.1125(8)
N3	0.33454(16)	0.35400(16)	-0.04982(12)	0.0533(3)
O1	0.45285(13)	0.24132(14)	0.30878(11)	0.0594(3)

Çizelge 6.1.3. C₂₁H₁₂ClN₃O kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H2	0.7379	0.2495	0.3427	0.061
H5	0.3817	0.3324	0.6725	0.072
H6	0.3024	0.2847	0.5039	0.067
H1O	0.7120	-0.0135	0.3731	0.073
H11	0.8710	-0.1751	0.2505	0.081
H12	0.8110	-0.1166	0.0442	0.081
H13	0.5952	0.1051	-0.0413	0.070
H17	0.0871	0.4229	-0.1892	0.066
H18	-0.1210	0.6519	-0.2742	0.071
H20	0.0827	0.8492	-0.1134	0.070
H21	0.2895	0.6194	-0.0265	0.063
H15	0.346(2)	0.3985(19)	0.1112(15)	0.048(4)

Çizelge 6.1.4. C₂₁H₁₂ClN₃O molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C1	0.0430(7)	0.0486(8)	0.0424(8)	-0.0151(6)	-0.0058(6)	-0.0067(6)
C2	0.0435(7)	0.0656(10)	0.0384(8)	-0.0198(7)	-0.0002(6)	-0.0099(7)
C3	0.0451(7)	0.0522(9)	0.0407(8)	-0.0187(6)	-0.0062(6)	-0.0033(6)
C4	0.0576(8)	0.0479(8)	0.0400(8)	-0.0190(7)	-0.0022(6)	-0.0088(6)
C5	0.0592(9)	0.0692(11)	0.0505(10)	-0.0254(8)	0.0144(7)	-0.0188(8)
C6	0.0461(8)	0.0651(10)	0.0565(10)	-0.0247(7)	0.0036(7)	-0.0116(8)
C7	0.0583(10)	0.0966(15)	0.0460(9)	-0.0378(10)	-0.0084(7)	-0.0072(9)
C8	0.0874(13)	0.0719(12)	0.0501(10)	-0.0316(10)	0.0007(9)	-0.0187(9)
C9	0.0487 (8)	0.0539 (9)	0.0496(9)	-0.0237(7)	-0.0056(6)	-0.0109(7)
ClO	0.0683 (10)	0.0553(10)	0.0557(10)	-0.0246(8)	-0.0160(8)	-0.0046(8)
C11	0.0736(11)	0.0454 (9)	0.0765(13)	-0.0160(8)	-0.0191(9)	-0.0097(9)
C12	0.0722(11)	0.0550(10)	0.0739(12)	-0.0190(9)	-0.0057(9)	-0.0229(9)

C13	0.0639(10)	0.0570(10)	0.0555(10)	-0.0246 (8)	-0.0062(7)	-0.0143(8)
C14	0.0488(8)	0.0511(8)	0.0500(9)	-0.0244(7)	-0.0059(6)	-0.0077(7)
C15	0.0470(7)	0.0531(9)	0.0474(8)	-0.0224(7)	-0.0034(6)	-0.0102(7)
C16	0.0469(7)	0.0539(9)	0.0399(8)	-0.0203(7)	0.0010(6)	-0.0099(6)
C17	0.0555(9)	0.0580(10)	0.0520(9)	-0.0216(7)	-0.0064(7)	-0.0152(7)
C18	0.0483(8)	0.0714(11)	0.0515(9)	-0.0208(8)	-0.0065(7)	-0.0094(8)
C19	0.0483 (8)	0.0565(10)	0.0532(10)	-0.0138(7)	0.0053(7)	-0.0035(7)
C20	0.0651(10)	0.0535(10)	0.0574(10)	-0.0268(8)	0.0075(8)	-0.0131(8)
C21	0.0557(8)	0.0621(10)	0.0438(8)	-0.0277(7)	-0.0014(6)	-0.0109(7)
N1	0.0731(11)	0.175(2)	0.0727(12)	-0.0723(14)	-0.0127(9)	-0.0072(13)
N2	0.160(2)	0.130(2)	0.0671(13)	-0.0674(17)	-0.012(13)	-0.0413(13)
N3	0.0529 (7)	0.0549 (8)	0.0489 (7)	-0.0187(6)	-0.0087(6)	-0.0104(6)
O1	0.0454 (6)	0.0776 (8)	0.0522 (6)	-0.0184(5)	-0.0088(5)	-0.0207(6)
C1	0.0776 (4)	0.0632 (3)	0.1105(5)	-0.0075 (3)	-0.0174(3)	0.0041(3)

Çizelge 6.1.5. C₂₁H₁₂ClN₃O molekülünün bağ uzunlukları (Å)

C1—O1	1.3663(19)	C11—H11	0.9300
C1—C6	1.382(2)	C12—C13	1.374(2)
C1—C2	1.383(2)	C12—H12	0.9300
C2—C3	1.377(2)	C13—C14	1.392(2)
C2—H2	0.9300	C13—H1 3	0.9300
C3—C4	1.399(2)	C14—C15	1.468(2)
C3—C7	1.439(2)	C15—N3	1.269(2)
C4—C5	1.383(2)	C15—H15	0.975(17)
C4—C8	1.428(2)	C16—C21	1.380(2)
C5—C6	1.373(2)	C16—C17	1.387(2)
C5—H5	0.9300	C16—N3	1.417(2)
C6—H6	0.9300	C17—C18	1.375(2)
C7—N1	1.132(2)	C17—H17	0.9300
C8—N2	1.132(3)	C18—C19	1.373(3)

C9—C10	1.379(2)	C18—H18	0.9300
C9—C14	1.392(2)	C19—C20	1.370(3)
C9—O1	1.3958(19)	C19—Cl1	1.7420(17)
C10—C11	1.375(3)	C20—C21	1.381(2)
C10—H10	0.9300	C20—H20	0.9300
C11—C12	1.378(3)	C21—H21	0.9300

Çizelge 6.1.6. C₂₁H₁₃ClN₂O₃ molekülünün bağ açıları (°).

O1—C1—C6	116.38(14)	Cl1—C12—H12	120.0
O1—C1—C2	122.92 (14)	C12—C13—C14	121.04(17)
C6—C1—C2	120.58(15)	C12—C13—H13	119.5
C3—C2—C1	119.13(14)	C14—C13—H13	119.5
C3—C2—H2	120.4	C9—C14—C13	117.61(14)
Cl1—C2—H2	120.4	C9—C14—C15	120.99(15)
C2—C3—C4	120.84 (14)	C13—C14—C15	121.40(15)
C2—C3—C7	120.21 (14)	N3—C15—C14	121.16(15)
C4—C3—C7	118.95(15)	N3—C15—H15	124.2 (10)
C5—C4—C3	118.85(15)	C14—C15—H15	114.5(10)
C5—C4—C8	121.86(15)	C21—C16—C17	119.08(15)
C3—C4—C8	119.28(15)	C21—C16—N3	123.10(14)
C6—C5—C4	120.58(14)	C17—C16—N3	117.79(15)
C6—C5—H5	119.7	C18—C17—C16	120.61(17)
C4—C5—H5	119.7	C18—C17—H17	119.7
C5—C6—Cl1	120.02(15)	C16—C17—H17	119.7

C5—C6—H6	120.0	C19—C18—C17	119.06(16)
Cl—C6—H6	120.0	C19—C18—H18	120.5
N1—C7—C3	178.2(2)	C17—C18—H18	120.5
N2—C8—C4	178.1(2)	C20—C19—C18	121.59(16)
C10—C9—C14	121.69(15)	C20—C19—C11	119.19(15)
C10—C9—O1	121.60(15)	C18—C19—C11	119.20(14)
C14—C9—O1	116.54(13)	C19—C20—C21	119.01(17)
C11—C10—C9	119.18(16)	C19—C20—H20	120.5
C11—C10—H10	120.4	C21—C20—H20	120.5
C9—C10—H10	120.4	C16—C21—C20	120.64(15)
C10—C11—C12	120.48 (17)	C16—C21—H21	119.7
C10—C11—H11	119.8	C20—C21—H21	119.7
C12—C11—H11	119.8	C15—N3—C16	117.86(14)
C13—C12—Cl	119.99(17)	C1—O1—C9	120.84(11)
C13—C12—H12	120.0		

Çizelge 6.1.7. C₂₁H₁₂ClN₃O molekülünün torsiyon açıları (°).

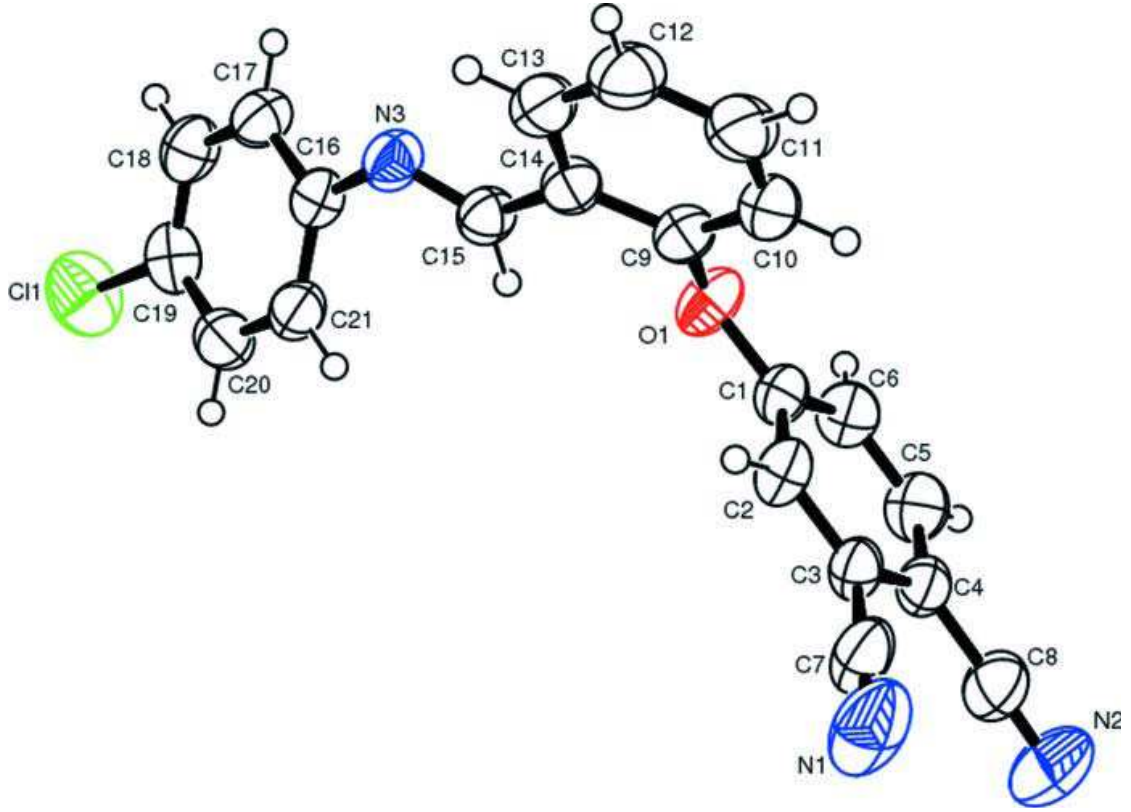
Ol—Cl—C2—C3	176.80(14)	C12—C13—C14—C9	-0.9 (3)
C6—Cl—C2—C3	0.7 (2)	C12—C13—C14—C15	178.86(17)
Cl—C2—C3—C4	-0.3 (2)	C9—C14—C15—N3	-169.24(1)
Cl—C2—C3—C7	179.22(16)	C13—C14—C15—N3	11.0(2)
C2—C3—C4—C5	-0.3 (2)	C21—C16—C17—C18	-1.0(2)
C7—C3—C4—C5	-179.85 (16)	N3—C16—C17—C18	-178.84(1)

C2—C3—C4—C8	-179.60(16)	C16—C17—C18—C19	0.8 (3)
C7—C3—C4—C8	0.9(3)	C17—C18—C19—C20	-0.2(3)
C3—C4—C5—C6	0.5(3)	C17—C18—C19—C11	178.23(13)
C8—C4—C5—C6	179.76(17)	C18—C19—C20—C21	-0.2 (3)
C4—C5—C6—C1	-0.1(3)	C11—C19—C20—C21	-178.63(12)
Ol—C1—C6—C5	-176.87(15)	C17—C16—C21—C20	0.6(2)
C2—C1—C6—C5	-0.6(3)	N3—C16—C21—C20	178.31(14)
C14—C9—C10—C11	0.1(3)	C19—C20—C21—C16	0.0(2)
Ol—C9—C10—C11	175.30(17)	C14—C15—N3—C16	-176.75(14)
C9—C10—C11—C12	-0.8(3)	C21—C16—N3—C15	39.8 (2)
C10—C11—C12—C13	0.6(3)	C17—C16—N3—C15	-142.39(16)
C11—C12—C13—C14	0.3(3)	C6—C1—Ol—C9	-145.81(16)
C10—C9—C14—C13	0.7(3)	C2—C1—Ol—C9	38.0(2)
Ol—C9—C14—C13	-174.69(14)	C10—C9—Ol—C1	38.3(2)
C10—C9—C14—C15	-179.06(15)	C14—C9—Ol—C1	-146.30(15)
Ol—C9—C14—C15	5.6 (2)		

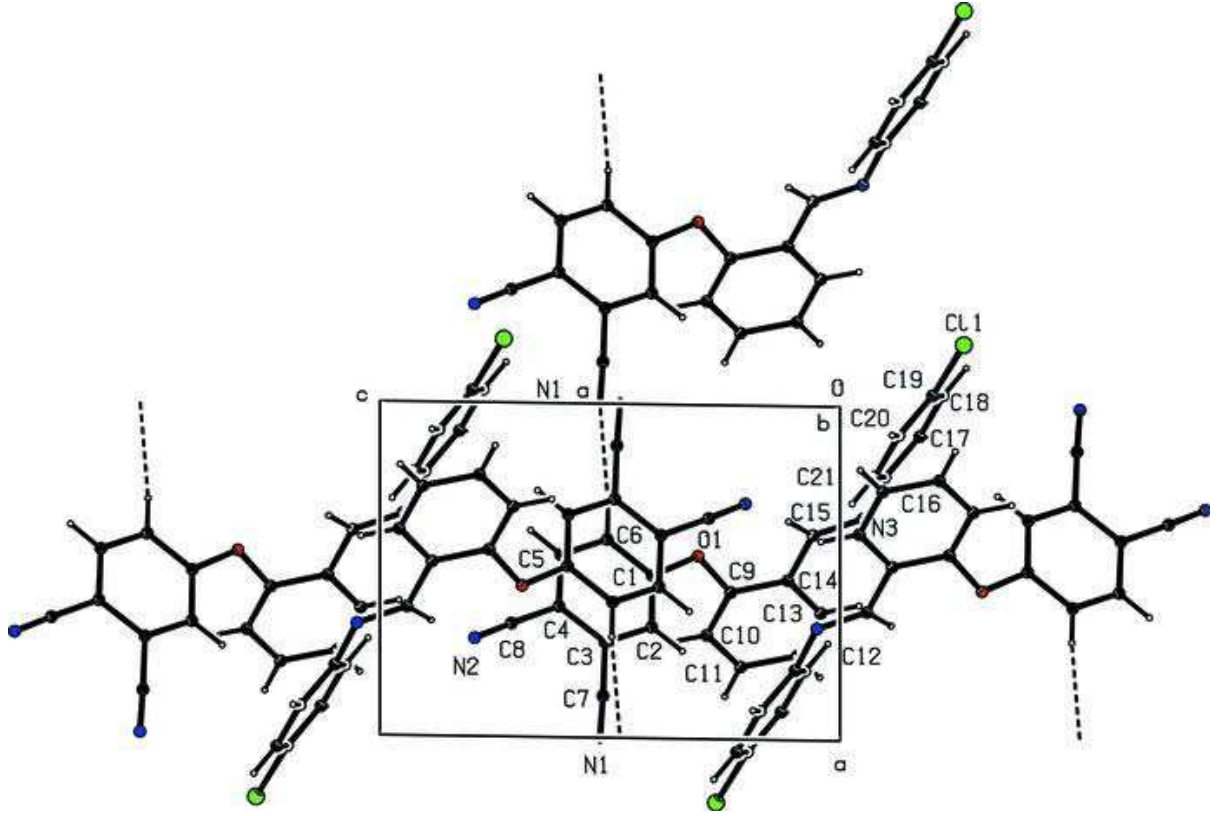
Çizelge 6.1.8. C₂₁H₁₂ClN₃O bileşiğinde hidrojen bağları ve π halka etkileşimi (Å, °).

D—H—A	D—H	H—A	D—A	D—H—A
C6—H—N1 ⁱ	0.93	2.60	3.521(3)	152
C2—H2—Cg3 ⁱⁱ	0.93	2.89	3.7044(18)	148

Simetri kodu: (i)x-l,y,z; (ii) -x+l, —y+1, —z.



Şekil 6.1.2. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

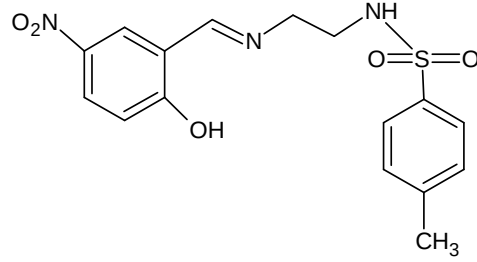


Şekil 6.1.3. $C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

6.2. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristali

6.2.1. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, 2-[(E)-2-(4-metilbenzen sulfanomido)etiliminmetil]-4-nitrofenol), molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.2.1. C₁₆H₁₇N₃O₅S molekülünün kimyasal şekli.

20 ml etanoldeki 10 mg, 5.98×10^{-2} mmol 2-hidroksi-5 nitrobenzaldehit yine 20 ml etanoldeki 12.7 mg, 5.98×10^{-2} mmol N-p-tolil-sulfoniletilendiamin çözeltisine eklendi. Reaksiyondaki karışım reflüks altında 1 saat karıştırıldı. Bileşikteki tek kristaller etilasetat çözeltisinin yavaş buharlaştırılma yöntemiyle elde edildi. Verim= %55, e.n = 446-447 °K.

6.2.2. C₁₆H₁₇N₃O₅S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₆H₁₇N₃O₅S kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK α ışınları kullanılarak, 22908 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3272 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2845 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick -1997) programıyla çözülmüştür.

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

Sonuç olarak 3272 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2845 yansıma ve 236 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.024$ olarak elde edildi.

$C_{16}H_{17}N_3O_5S$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.2.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.2.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.3’de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.2.5, Tablo 6.2.6 ve Tablo 6.2.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.2.2 ve Şekil 6.2.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.2.1. C₁₆H₁₇N₃O₅S kristalinin x-ışını kırınımı verileri

Kimyasal formül	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₅ S
Molekül ağırlığı	363.39
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /c
Kristal boyutları	0.68x0.50x0.46 mm
a	17.915(5) Å
b	7.342(5) Å
c	13.055(5) Å
β	103.928(5) °
Birim hücre hacmi	1666.7(14) Å ³
Z (birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.448 (Mg m ⁻³)
F ₀₀₀	760
Çizgisel soğurma katsayısı	0.23 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Sarı, çubuk
Sıcaklık, T	296 K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0.024
h, k, l aralığı	-22→22, -9→9, -16→15
Mak. ve min. geçirgenlik	0.887 ve 0.956
Kullanılan programlar	SHELXS-97 , SHELXL-97
Yapı çözümleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)' ye göre
Parametre sayısı	236
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	3272 ve 2845, I>2σ(I)
R, R _w [I>2σ(I)]	0.032 , 0.094
S(F ²)	1.07
(Δ/σ) _{mak}	0.004
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0.26 ve -0.27 e Å ⁻³

Çizelge 6.2.2. C₁₆H₁₇N₃O₅S kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl	0.73857 (9)	0.1439 (2)	0.58535 (12)	0.0464 (3)
C2	0.81399(10)	0.1345 (2)	0.64584 (14)	0.0559 (4)
C3	0.87338 (10)	0.1163(3)	0.59823 (15)	0.0604 (4)
C4	0.86008 (11)	0.1075 (3)	0.48830 (16)	0.0648 (5)
C5	0.78743 (11)	0.1160(3)	0.42812 (15)	0.0642 (5)
C6	0.72214 (10)	0.1346(2)	0.47198 (13)	0.0523 (4)
C7	0.67882 (9)	0.1617(2)	0.63841 (13)	0.0463 (3)
C8	0.54749 (9)	0.1973 (2)	0.65034 (13)	0.0466 (4)
C9	0.52559 (8)	0.3947 (2)	0.65549 (12)	0.0438 (3)
C10	0.69671 (8)	0.65737(19)	0.62312(11)	0.0400 (3)
C11	0.69016 (9)	0.6244 (2)	0.51721 (12)	0.0495 (4)
C12	0.75608 (10)	0.6008 (3)	0.48147(13)	0.0571 (4)
C13	0.82838 (10)	0.6100 (2)	0.54833 (15)	0.0553 (4)
C14	0.83365 (10)	0.6421 (3)	0.65479(15)	0.0601 (4)
C15	0.76879 (9)	0.6661 (2)	0.69225 (13)	0.0522 (4)
C16	0.89969 (12)	0.5917(3)	0.50703 (19)	0.0795 (6)
N1	0.95110(10)	0.1062 (3)	0.66326(18)	0.0917 (6)
N2	0.60663 (7)	0.17413(18)	0.59235(11)	0.0456 (3)
N3	0.58876 (7)	0.50612 (18)	0.71366(10)	0.0448 (3)
Ol	0.96069 (10)	0.1084 (5)	0.75840(16)	0.1571 (12)
O2	1.00420(9)	0.0954 (4)	0.62016(16)	0.1183 (7)
O3	0.65360 (7)	0.1427 (2)	0.41569(9)	0.0669 (4)
O4	0.55334 (6)	0.75149(15)	0.58460 (9)	0.0479 (3)
O5	0.63776 (6)	0.81294 (15)	0.76080 (9)	0.0522 (3)
S1	0.614192(19)	0.69488 (5)	0.67146 (3)	0.03887(13)

Çizelge 6.2.3. C₁₆H₁₇N₃O₅S kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H2	0.8238	0.1405	0.7190	0.067
H4	0.9012	0.0958	0.4567	0.078
H5	0.7796	0.1093	0.3552	0.077
H7	0.6925	0.1648	0.7118	0.056
H8A	0.5661	0.1505	0.7214	0.056
H8B	0.5024	0.1275	0.6162	0.056
H9A	0.5085	0.4419	0.5843	0.053
H9B	0.4829	0.4035	0.6889	0.053
H11	0.6420	0.6182	0.4705	0.059
H12	0.7515	0.5781	0.4102	0.068
H14	0.8818	0.6474	0.7015	0.072
H15	0.7733	0.6882	0.7636	0.063
H16A	0.8863	0.5403	0.4374	0.119
H16B	0.9359	0.5136	0.5529	0.119
H16C	0.9223	0.7097	0.5045	0.119
H1	0.6088 (10)	0.478 (2)	0.7710(14)	0.048 (5)
H1A	0.5970 (12)	0.176(3)	0.5235 (17)	0.067 (6)

Çizelge 6.2.4. C₁₆H₁₇N₃O₅S molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C1	0.0470(8)	0.0456(8)	0.0471(8)	-0.0002(6)	0.0121(7)	-0.0028(7)
C2	0.0522(9)	0.0660(10)	0.0494(9)	-0.0005(8)	0.0124(7)	0.0003(8)
C3	0.0452(9)	0.0709(11)	0.0658(11)	0.0025(8)	0.0148(8)	0.0017(9)
C4	0.0601(11)	0.0720(12)	0.0701(12)	0.0056(9)	0.0307(9)	-0.0012(10)

C5	0.0709(12)	0.0753(12)	0.0507(9)	0.0086(10)	0.0232(9)	-0.0062(9)
C6	0.0568(10)	0.0516(9)	0.0487(9)	0.0038(7)	0.0130(7)	-0.0072(7)
C7	0.0505(9)	0.0449(8)	0.0432(8)	-0.0021(6)	0.0107(7)	-0.0007(6)
C8	0.0438(8)	0.0475(8)	0.0502(9)	-0.0058(6)	0.0147(7)	0.0030(7)
C9	0.0348(7)	0.0498(8)	0.0472(8)	-0.0037(6)	0.0109 (6)	0.0008 (7)
C10	0.0389(7)	0.0409(7)	0.0399(7)	-0.0016(6)	0.0089 (6)	0.0033 (6)
C11	0.0425(8)	0.0643(10)	0.0407(8)	-0.0008(7)	0.0079 (6)	0.0049 (7)
C12	0.0556(10)	0.0750(12)	0.0440(9)	0.0037(8)	0.0185 (7)	0.0086 (8)
C13	0.0469(9)	0.0583(10)	0.0651(11)	0.0003(7)	0.0222 (8)	0.0094 (8)
C14	0.0378(8)	0.0749(12)	0.0637(11)	-0.0013(8)	0.0044 (7)	0.0005 (9)
C15	0.0444(8)	0.0643(10)	0.0450(8)	0.0001(7)	0.0054 (7)	-0.0027(7)
C16	0.0553(11)	0.0987(16)	0.0943(15)	0.0034(11)	0.0372(11)	0.0117(13)
N1	0.0490 (9)	0.1412(19)	0.0847(13)	0.0029(11)	0.0154 (9)	0.0064(13)
N2	0.0471 (7)	0.0463 (7)	0.0444 (7)	-0.0015 (5)	0.0131 (6)	-0.0026(6)
N3	0.0466 (7)	0.0521 (8)	0.0328 (7)	-0.0071 (6)	0.0041 (5)	0.0045 (6)
O1	0.0575 (10)	0.327 (4)	0.0791(12)	0.0105(15)	0.0021 (9)	0.0096(18)
O2	0.0494 (8)	0.195 (2)	0.1165(14)	0.0089(11)	0.0310 (9)	-0.0005(14)
O3	0.0600 (8)	0.0888 (9)	0.0472 (7)	0.0093 (7)	0.0038 (6)	-0.0159(6)
O4	0.0417 (5)	0.0488 (6)	0.0494 (6)	0.0043 (4)	0.0034 (5)	0.0055 (5)
O5	0.0512 (6)	0.0543 (6)	0.0504 (6)	-0.0036 (5)	0.0108 (5)	-0.0159(5)
S1	0.03696(19)	0.0403 (2)	0.0382 (2)	0.00009 (14)	0.00693(14)	-0.0024(14)

Çizelge 6.2.5. C₁₆H₁₇N₃O₅S molekülünün bağ uzunlukları (Å)

C1—C2	1.393(2)	C10—C15	1.387(2)
C1—C7	1.414(2)	C10—SI	1.7631(15)
C1—C6	1.440(2)	CII—C12	1.381(2)
C2—C3	1.362(2)	CII—HII	0.93
C2—H2	0.93	C12—C13	1.378(3)
C3—C4	1.399(3)	C12—H12	0.93

C3—N1	1.448(3)	C13—C14	1.390(3)
C4—C5	1.350(3)	C13—C16	1.507(2)
C4—H4	0.93	C14—C15	1.376(2)
C5—C6	1.427(2)	C14—H14	0.93
C5—H5	0.93	C15—H15	0.93
C6—O3	1.272(2)	C16—H16A	0.96
C7—N2	1.292(2)	C16—H16B	0.96
C7—H7	0.93	C16—H16C	0.96
C8—N2	1.4529(19)	N1—O1	1.212(3)
C8—C9	1.507(2)	N1—O2	1.219(2)
C8—H8A	0.97	N2—H1 A	0.87 (2)
C8—H8B	0.97	N3—S1	1.5976(16)
C9—N3	1.4537(19)	N3—H1	0.777(18)
C9—H9A	0.97	O4—S1	1.4325(11)
C9—H9B	0.97	O5—S1	1.4329(12)
C10—C11	1.381(2)	C10—C11—H11	119.13(15)

Çizelge 6.2.6. C₁₆H₁₇N₃O₅S molekülünün bağ açıları (°).

C2—C1—C6	120.72(15)	C12—C11—H11	120.4
C7—C1—C6	121.10(15)	C13—C12—C11	120.4
C3—C2—C1	120.26(16)	C13—C12—H12	121.97(16)
C3—C2—H2	119.9	C11—C12—H12	119.0

C1—C2—H2	119.9	C12—C13—C14	119.0
C2—C3—C4	120.93(17)	C12—C13—C16	117.95(15)
C2—C3—N1	118.96(18)	C14—C13—C16	121.15(18)
C4—C3—N1	120.11(17)	C15—C14—C13	120.87 (17)
C5—C4—C3	119.81(16)	C15—C14—H14	121.12(16)
C5—C4—H4	120.1	C13—C14—H14	119.4
C3—C4—H4	120.1	C14—C15—C10	119.4
C4—C5—C6	122.64(17)	C14—C15—H15	119.75(16)
C4—C5—H5	118.7	C10—C15—H15	120.1
C6—C5—H5	118.7	C13—C16—H16A	120.1
O3—C6—C5	122.91 (16)	C13—C16—H16B	109.5
O3—C6—C1	121.46(15)	H16A—C16—H16B	109.5
C5—C6—C1	115.63(16)	C13—C16—H16C	109.5
N2—C7—C1	124.73(15)	H16A—C16—H16C	109.5
N2—C7—H7	117.6	H16B—C16—H16C	109.5
C1—C7—H7	117.6	Ol—N1—O2	109.5
N2—C8—C9	111.47(12)	Ol—N1—C3	122.7 (2)
N2—C8—H8A	109.3	O2—N1—C3	118.65 (18)
C9—C8—H8A	109.3	C10—C11—H11	118.7(2)
N2—C8—H8B	109.3	C7—N2—C8	122.67 (14)
C9—C8—H8B	109.3	C7—N2—H1A	114.1 (14)
H8A—C8—H8B	108.0	C8—N2—H1A	123.0(14)
N3—C9—C8	112.72(13)	C9—N3—S1	123.98(11)

N3—C9—H9A	109.0	C9—N3—H1	118.3(13)
C8—C9—H9A	109.0	S1—N3—H1	117.4(13)
N3—C9—H9B	109.0	O4—S1—O5	119.20(8)
C8—C9—H9B	109.0	O4—S1—N3	107.39 (7)
H9A—C9—H9B	107.8	O5—S1—N3	107.26 (8)
Cl1—C10—C15	120.07 (14)	O4—S1—C10	107.82 (7)
Cl1—C10—S1	120.62(11)	O5—S1—C10	106.12 (7)
C15—C10—S1	119.29(12)	N3—S1—C10	108.74 (7)

Çizelge 6.2.7. C₁₆H₁₇N₃O₅S molekülünün torsiyon açıları (°).

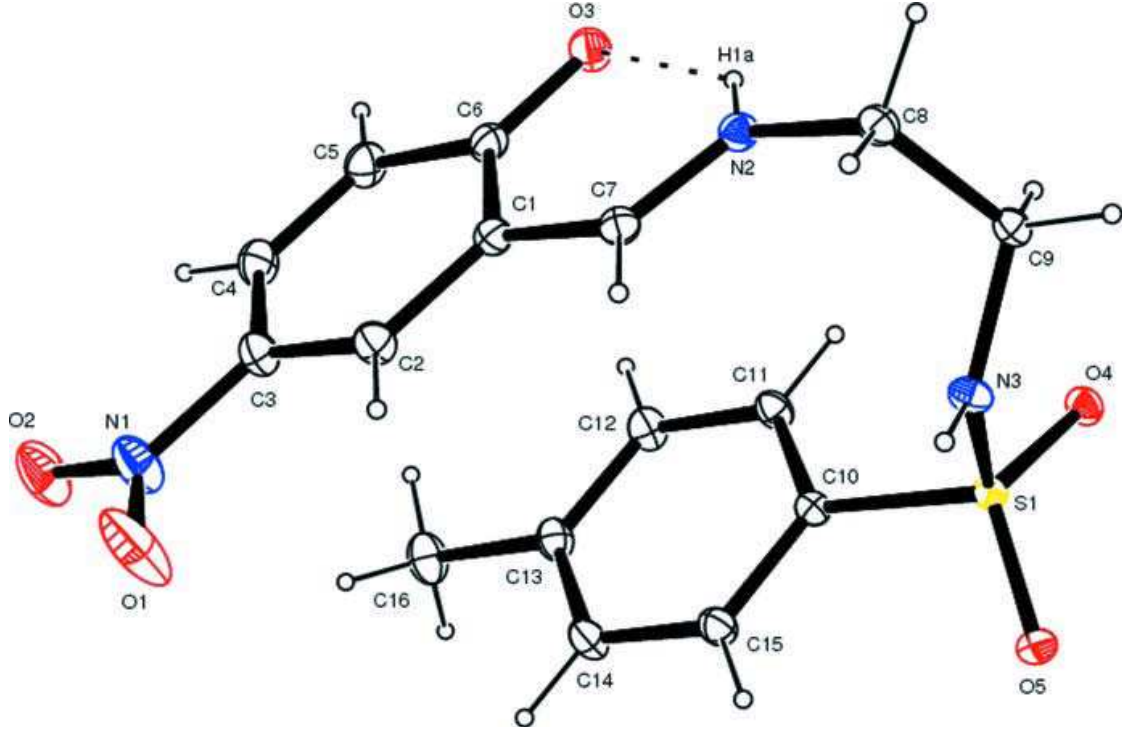
C7—C1—C2—C3	179.67(16)	C12—C13—C14—C15	-0.7 (3)
C6—C1—C2—C3	0.0 (3)	C16—C13—C14—C15	177.35 (18)
C1—C2—C3—C4	0.2 (3)	C13—C14—C15—C10	0.3 (3)
C1—C2—C3—N1	-179.76(18)	C11—C10—C15—C14	0.1 (3)
C2—C3—C4—C5	-0.4 (3)	S1—C10—C15—C14	-178.20(13)
N1—C3—C4—C5	179.6 (2)	C2—C3—N1—O1	2.3 (4)
C3—C4—C5—C6	0.3 (3)	C4—C3—N1—O1	-177.7 (3)
C4—C5—C6—O3	180.00(19)	C2—C3—N1—O2	-177.8 (2)
C4—C5—C6—Cl	0.0 (3)	C4—C3—N1—O2	2.2 (4)
C2—Cl—C6—O3	179.83 (16)	C1—C7—N2—C8	-178.27 (14)
C7—Cl—C6—O3	0.2 (3)	C9—C8—N2—C7	96.71 (17)
C2—C1—C6—C5	-0.1 (2)	C8—C9—N3—S1	131.22(13)
C7—C1—C6—C5	-179.75 (16)	C9—N3—S1—O4	14.65 (14)

C2—Cl—C7—N2	179.17(15)	C9—N3—S1—O5	143.88(12)
C6—C1—C7—N2	-1.2(3)	C9—N3—S1—C10	-101.76(13)
N2—C8—C9—N3	-63.94 (17)	C11—C10—S1—O4	-21.41 (15)
C15—C10—C11—C12	-0.1 (2)	C15—C10—S1—O4	156.87(13)
S1—C10—C11—C12	178.14(13)	C11—C10—S1—O5	-150.18(13)
C10—C11—C12—C13	-0.3 (3)	C15—C10—S1—O5	28.09 (15)
C11—C12—C13—C14	0.7 (3)	C11—C10—S1—N3	94.72 (14)
C11—C12—C13—C16	-177.38(18)	C15—C10—S1—N3	-87.00 (14)

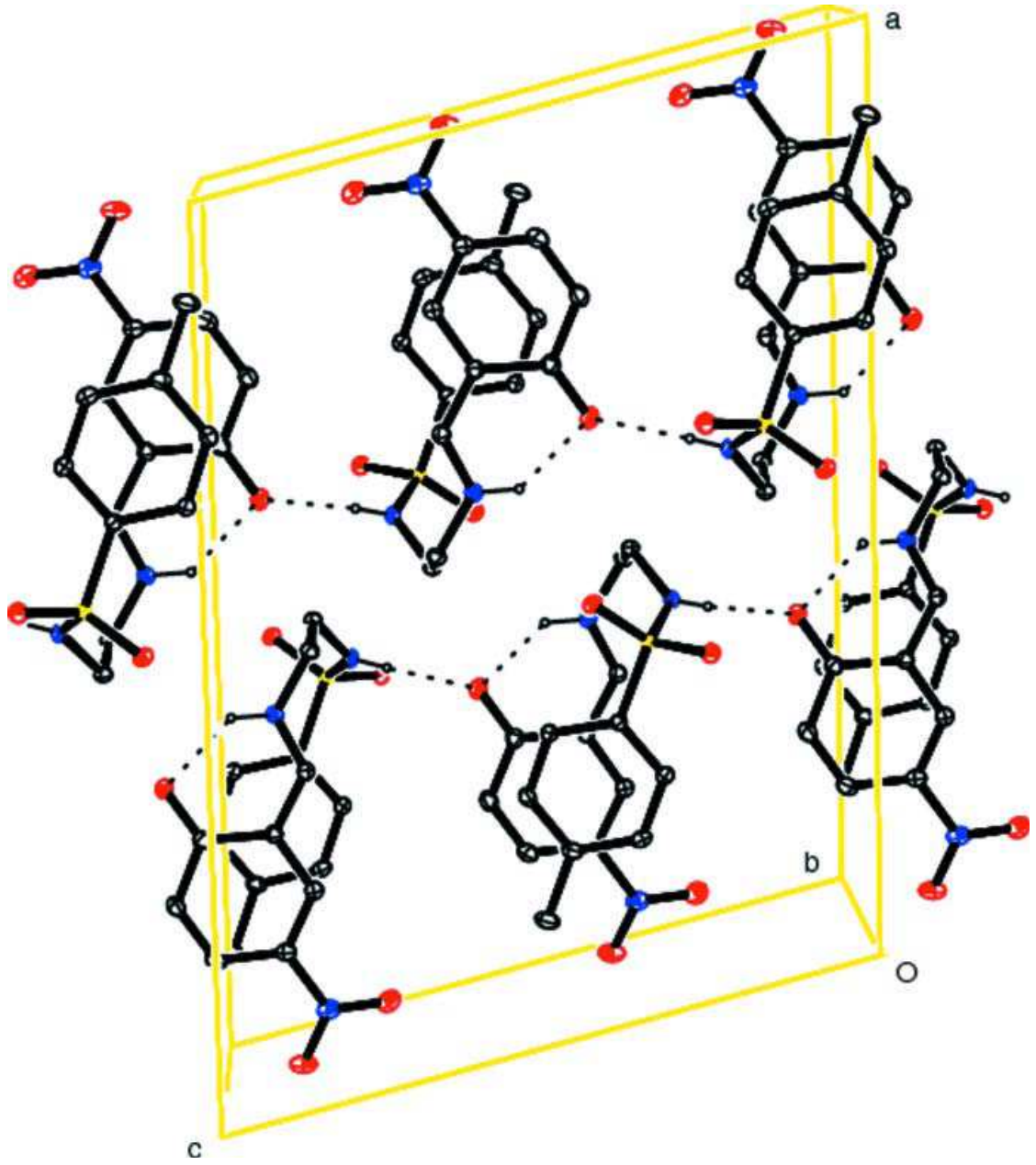
Çizelge 6.2.8. C₁₆H₁₇N₃O₅S bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

D—H-A	D—H	H-A	D-A	D-H-A
N3—H1-O3'	0.78(2)	2. 06(2)	2. 833(2)	170(2)
N2—H1A-O3	0.87(2)	1. 94(2)	2. 64(2)	137(2)

Simetri kodu: (i) x, -y+1/2, z+1/2.



Şekil 6.2.2. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

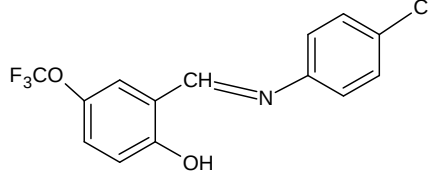


Şekil 6.2.3. $C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

6.3. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristali

6.3.1. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, '(E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-4-(trifluorometoksi)fenol', molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.3.1. C₁₄H₉ClF₃NO₂ molekülünün kimyasal şekli.

20 ml etanoldeki 10 mg, 4.85×10^{-2} mmol 2-hydroxy-5-(trifluoromethoxy)benzalhit yine 20 ml etanoldeki 10 mg, 4.85×10^{-2} mmol 4-kloranilin çözeltisine eklendi. Reaksiyondaki karışım reflüks altında 1 saat karıştırıldı. Bileşikteki tek kristaller etilasetat çözeltisinin yavaş buharlaştırılma yöntemiyle elde edildi. Verim= %44, e.n = 376-377 °K.

6.3.2. C₁₄H₉ClF₃NO₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₁₄H₉ClF₃NO₂ kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS II difraktometresinde MoK α ışınları kullanılarak 11226 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 2579 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1539 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick-1997) programıyla çözülmüştür.

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

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

Sonuç olarak 2579 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1539 yansıma ve 190 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.059$ olarak elde edildi.

$C_{14}H_9ClF_3NO_2$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.3.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.2.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.3'de, hidrojen dışındaki atomların anizotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.3.5, Tablo 6.3.6 ve Tablo 6.3.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.3.2 ve Şekil 6.3.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3.1. C₁₄H₉ClF₃NO₂ kristalinin x-ışını kırınım verileri

Kimyasal formül	C ₁₄ H ₉ ClF ₃ NO ₂
Molekül ağırlığı	298.72
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /c
Kristal boyutları	0.72x0.44x0.10 mm
a	29.612(5) Å
b	7.195(5) Å
c	6.375(5) Å
β	96.012(5) °
Birim hücre hacmi	1350.8(14) Å ³
Z (birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.552 (Mg m ⁻³)
F ₀₀₀	640
Çizgisel soğurma katsayısı	0.32 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Açık kahverengi, düzlemsel
Sıcaklık, T	296 K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	STOE IPDS II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0.059
h, k, l aralığı	-36→32, -8→8, -7→7
Mak. ve min. geçirgenlik	0.966 ve 0.844
Kullanılan programlar	SHELXS-97 , SHELXL-97
Yapı çözümleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)' ye göre
Parametre sayısı	190
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	11226 ve 1539, I>2σ(I)
R, R _w [I>2σ(I)]	0.040 , 0.117
S(F ²)	1.04
(Δ/σ) _{mak}	0.001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0.32 ve -0.33 e Å ⁻³

Çizelge 6.3.2. C₁₄H₉ClF₃NO₂ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Cl	0.79069 (11)	0.5332 (4)	0.8304 (4)	0.0561 (7)
C2	0.83127(11)	0.5846 (4)	0.7543 (5)	0.0595 (8)
C3	0.87134(11)	0.5624 (4)	0.8759 (5)	0.0612 (8)
C4	0.87339 (12)	0.4841 (4)	1.0761 (5)	0.0651 (8)
C5	0.83396 (12)	0.4317(4)	1.1521 (5)	0.0662 (9)
C6	0.79214(11)	0.4581 (4)	1.0363(5)	0.0607 (8)
C8	0.74786 (12)	0.5520 (4)	0.6986 (5)	0.0616(8)
C9	0.66929 (11)	0.5123 (4)	0.6311 (5)	0.0598 (7)
C10	0.62906 (12)	0.5708 (4)	0.7062 (5)	0.0674 (8)
ClI	0.58855 (13)	0.5576 (5)	0.5832 (6)	0.0778 (10)
C12	0.58717 (12)	0.4860 (5)	0.3835 (6)	0.0716(9)
C13	0.62616(13)	0.4247 (5)	0.3058 (5)	0.0707 (9)
C14	0.66709 (12)	0.4392 (4)	0.4268 (5)	0.0637 (8)
C15	0.94016 (13)	0.5208 (5)	0.7263 (6)	0.0748 (9)
Nl	0.70971 (9)	0.5168(3)	0.7683 (4)	0.0618(7)
Ol	0.75423 (9)	0.4102 (3)	1.1218(4)	0.0773 (7)
O2	0.91140(8)	0.6360 (3)	0.8050 (4)	0.0756 (7)
Fl	0.91975 (12)	0.4373 (4)	0.5572 (5)	0.1403 (12)
F2	0.97374 (9)	0.6120 (4)	0.6655 (5)	0.1174 (9)
F3	0.95437 (12)	0.3876 (5)	0.8491 (6)	0.1558(15)
ClI	0.53598 (4)	0.46496 (19)	0.22578(19)	0.1103 (5)

Çizelge 6.3.3. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	$U_{izo}(Å^2)$
H2	0.8309	0.6345	0.6196	0.071
H4	0.9012	0.4679	1.1566	0.078
H5	0.8351	0.3769	1.2847	0.079
H8	0.7481	0.5908	0.5596	0.074
H10	0.6298	0.6195	0.8417	0.081
H11	0.5619	0.5972	0.6350	0.093
H13	0.6248	0.3734	0.1713	0.085
H14	0.6935	0.4003	0.3729	0.076
H1	0.7320	0.4327	1.0380	0.116

Çizelge 6.3.4. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C1	0.0635(19)	0.0520(15)	0.0530(16)	-0.0008(13)	0.0076(13)	-0.0016(12)
C2	0.068 (2)	0.0537(15)	0.0575(16)	-0.0002(13)	0.0091 (15)	0.0024 (13)
C3	0.0584(19)	0.0548(16)	0.0713(19)	-0.0048(13)	0.0118(15)	-0.0032(13)
C4	0.067(2)	0.0586(17)	0.0674(18)	0.0012(14)	-0.0043(15)	-0.0038(14)
C5	0.081(3)	0.0627(18)	0.0551(17)	0.0009(15)	0.0063(16)	-0.0006(13)
C6	0.067(2)	0.0583(17)	0.0576(17)	-0.0009(14)	0.0121(15)	-0.0030(13)
C8	0.069(2)	0.0602(17)	0.0557(16)	-0.0005(14)	0.0073(15)	0.0022(13)
C9	0.063(2)	0.0565(15)	0.0609(17)	-0.0012(13)	0.0101 (15)	0.0027(13)
C10	0.067 (2)	0.076 (2)	0.0608(18)	0.0042 (16)	0.0156(16)	-0.0032(15)
C11	0.059 (2)	0.089 (2)	0.087(2)	0.0072 (17)	0.0131 (18)	0.0024(19)
C12	0.066 (2)	0.0692(19)	0.077(2)	-0.0015 (16)	-0.0024(17)	0.0100 (17)
C13	0.076 (3)	0.074 (2)	0.0614(18)	0.0006(16)	0.0042(17)	0.0013(15)
C14	0.062 (2)	0.0690(19)	0.0614(18)	0.0028 (14)	0.0144(15)	0.0015(14)

C15	0.070 (2)	0.079 (2)	0.075 (2)	-0.0030(19)	0.0089 (18)	0.0058 (19)
N1	0.0598 (17)	0.0655 (15)	0.0608(15)	0.0022(12)	0.0094(13)	0.0018(11)
O1	0.0702 (16)	0.1015(17)	0.0622(13)	-0.0015(12)	0.0164(11)	0.0150(12)
O2	0.0702 (16)	0.0633 (13)	0.0952(16)	-0.0058(11)	0.0180(13)	-0.0014(11)
F1	0.137(3)	0.158(3)	0.130(2)	-0.025(2)	0.032(2)	-0.063(2)
F2	0.0774 (17)	0.126 (2)	0.154(2)	-0.0122(14)	0.0383(16)	0.0144(17)
F3	0.129(3)	0.169(3)	0.181(3)	0.081(2)	0.066(2)	0.091(2)
Cl1	0.0737 (8)	0.1402(10)	0.1111(9)	-0.0048(6)	-0.0188(6)	0.0037(7)

Çizelge 6.3.5. C₁₄H₉ClF₃NO₂ molekülünün bağ uzunlukları (Å)

C1—C2	1.392(4)	C9—N1	1.407(4)
C1—C6	1.416(4)	C10—C11	1.366(5)
C1—C8	1.453(4)	C10—H10	0.93
C2—C3	1.357(5)	C11—C12	1.370(5)
C2—H2	0.93	C11—H11	0.93
C3—C4	1.391 (5)	C12—C13	1.376(5)
C3—O2	1.416(4)	C12—C11	1.736(4)
C4—C5	1.363(5)	C13—C14	1.371 (5)
C4—H4	0.93	C13—H13	0.93
C5—C6	1.387(5)	C14—H14	0.93
C5—H5	0.93	C15—F3	1.280(4)
C6—O1	1.343(4)	C15—F2	1.285 (4)
C8—N1	1.282(4)	C15—F1	1.323 (5)
C8—H8	0.93	C15—O2	1.324(4)
C9—C10	1.394(5)	O1—H1	0.82
C9—C14	1.400(4)		

Çizelge 6.3.6. C₁₄H₉ClF₃NO₂ molekülünün bağ açıları (°).

C2—C1—C6	118.7(3)	C11—C10—C9	120.8 (3)
C2—Cl—C8	120.4 (3)	C11—C10—H10	119.6
C6—C1—C8	120.8 (3)	C9—C10—H10	119.6
C3—C2—Cl	120.3 (3)	C10—C11—C12	119.9(3)
C3—C2—H2	119.8	C10—C11—H11	120.1
C1—C2—H2	119.8	C12—C1—H11	120.1
C2—C3—C4	121.6(3)	C1—C12—C13	120.7 (3)
C2—C3—O2	119.1 (3)	C1—C12—C11	120.7 (3)
C4—C3—O2	119.1 (3)	C13—C12—C11	118.6(3)
C5—C4—C3	118.8(3)	C14—C13—C12	119.9(3)
C5—C4—H4	120.6	C14—C13—H13	120.0
C3—C4—H4	120.6	C12—C13—H13	120.0
C4—C5—C6	121.5(3)	C13—C14—C9	120.3 (3)
C4—C5—H5	119.2	C13—C14—H14	119.8
C6—C5—H5	119.2	C9—C14—H14	119.8
Ol—C6—C5	119.1 (3)	F3—C15—F2	110.6(4)
Ol—C6—Cl	121.9(3)	F3—C15—F1	104.5 (4)
C5—C6—Cl	119.0(3)	F2—C15—F1	106.8 (3)
Nl—C8—Cl	121.9(3)	F3—C15—O2	114.8(3)
Nl—C8—H8	119.0	F2—C15—O2	110.1 (3)
Cl—C8—H8	119.0	F1—C15—O2	109.6 (3)
C10—C9—C14	118.3(3)	C8—N1—C9	120.8 (3)
C10—C9—Nl	118.8(3)	C6—Ol—HI	109.5
C14—C9—Nl	122.7 (3)	C15—O2—C3	118.7(3)

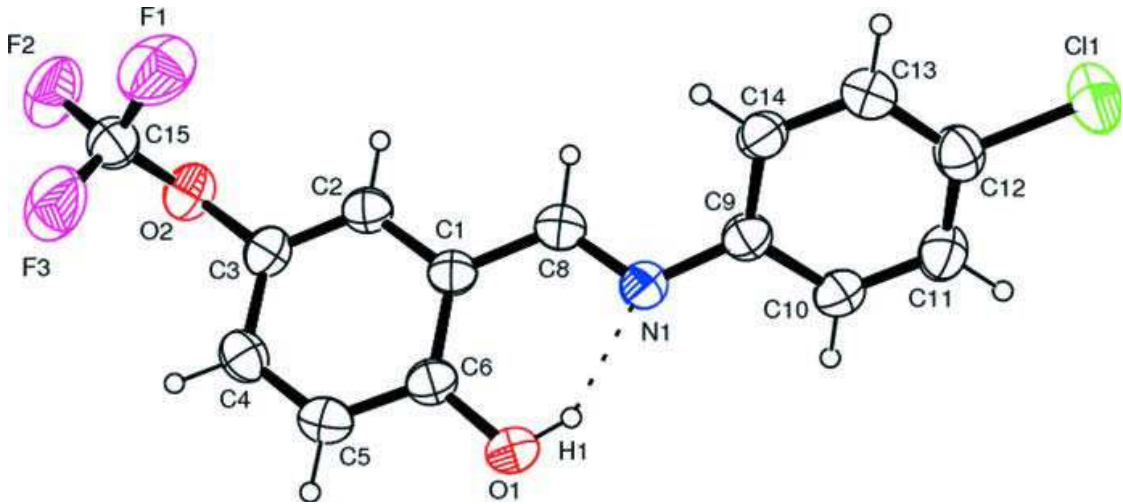
Çizelge 6.3.7. C₁₄H₉ClF₃NO₂ molekülünün torsiyon açıları (°).

C6—C1—C2—C3	0.1 (4)	C9—C10—C11—C12	0.0 (5)
C8—Cl—C2—C3	-178.3 (3)	C10—C11—C12—C13	0.8 (5)
C1—C2—C3—C4	1.7(4)	C10—C11—C12—C11	179.1 (3)
Cl—C2—C3—O2	-172.5 (2)	C11—C12—C13—C14	-1.6(5)
C2—C3—C4—C5	-1.1 (5)	C11—C12—C13—C14	-179.9 (2)
O2—C3—C4—C5	173.1 (3)	C12—C13—C14—C9	1.5 (5)
C3—C4—C5—C6	-1.3(5)	C10—C9—C14—C13	-0.6 (4)
C4—C5—C6—O1	-177.5 (3)	N1—C9—C14—C13	174.8 (3)
C4—C5—C6—Cl	3.0 (4)	Cl—C8—N1—C9	-171.6(3)
C2—Cl—C6—O1	178.2(3)	C10—C9—N1—C8	-146.5(3)
C8—C1—C6—O1	-3.4(4)	C14—C9—N1—C8	38.1(4)
C2—C1—C6—C5	-2.4(4)	F3—C15—O2—C3	-56.1(5)
C8—C1—C6—C5	176.0(3)	F2—C15—O2—C3	178.3 (3)
C2—Cl—C8—N1	-175.6(3)	Fl—C15—O2—C3	61.2(4)
C6—Cl—C8—N1	6.0(4)	C2—C3—O2—C15	-103.8(4)
C14—C9—C10—C11	-0.2(5)	C4—C3—O2—C15	81.9(4)
N1—C9—C10—C11	-175.7(3)		

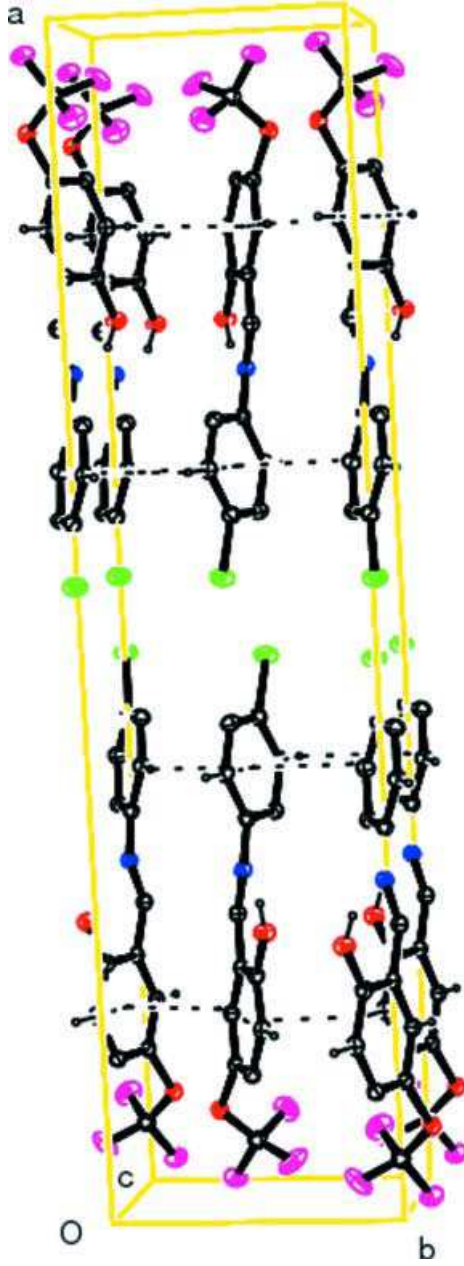
Çizelge 6.3.8. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları ($\text{\AA}$, $^\circ$).

D—H—A	D—H	H—A	D—A	D—H—A
Ol—H1-N1	0.82	1.88	2.604 (4).	147
C14—H14-O1'	0.93	2.53	3.396 (5)	155
C2—H2-Cg1''	0.93	2.77	3.496 (4)	135
C5—H5-Cg1ffi	0.93	2.98	3.713 (4)	136
C10—H10-Cg2iv	0.93	2.94	3.644 (4)	133
C13—H13-Ca2v	0.93	2.88	3.597 (4)	135

Simetri kodu: (i) x, y, z ; (ii) $x, -y-1/2, z-1/2$; (iii) $x, -y+1/2, z-3/2$; (iv) $x, -y-1/2, z-3/2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$.



Şekil 6.3.2. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.



Şekil 6.3.3. $C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, (E)-4-{2-[(4-klorofenol)iminmetil]-fenoksi}ftalonitril ($C_{21}H_{12}ClN_3O$), 2-[(E)-2-(4-metilbenzensulfonamid)etiliminmetil]-4-nitrofenol ($C_{16}H_{17}N_3O_5S$), (E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-4-(triflormetoksi)fenol ($C_{14}H_9ClF_3NO_2$) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak artırılmıştır.

$C_{21}H_{12}ClN_3O$ molekülü için kristalografik veriler: Triklirik, $P\bar{1}$, $a=8.8342$ (9) Å, $b=10.2301$ (8) Å, $c=11.2401$ (9) Å, $\alpha=76.473$ (6)°, $\beta=84.912$ (7)°, $\gamma=64.419$ (6)° $V=890.74$ (13) Å³, $Z=2$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.045$, $wR=0.130$, $S=1.04$, $F_{000}=368$.

‘(E)-4-{2-[(4-klorofenol)iminmetil]-fenoksi}ftalonitril’, bileşiği fenoksi halkası, sırasıyla, klorofenil ve ftalonitrile halkaları ile 51.42 (5)° ve 65.01 (6)° şeklinde dihedral açıları yapar. Bağ uzunlukları ve açılar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir (Janczak & Kubiak, 1995; Kartal, 2006).

$C_{21}H_{12}ClN_3O$ kristal yapısının molekül ve moleküler arası etkileşimleri de incelenmiştir. Ftalonitrile halkası ile komşu molekül halkaları arasında π - π etkileşimi gözlemlendi. İki halka merkezi arasındaki uzaklık 3.9104(11) Å olarak gözlemlendi. Ayrıca molekülümüzde moleküller arası zayıf C-H... π etkileşimi bulundu. Tablo 6.1.8 ve Şekil 6.1.3’ de bu bağlarla ilgili değerler verilmiştir.

$C_{16}H_{17}N_3O_5S$ molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik, $P2_1/c$, $a=17.915$ (5) Å, $b=7.342$ (5) Å, $c=13.055$ (5) Å, $\beta=103.928$ (5)°, $V=1666.7$ (14) Å³, $Z=4$, $\mu=0.23$ mm⁻¹, $R=0.032$, $wR=0.094$, $S=1.07$, $F_{000}=368$.

Schiff bazı olan ‘2-[(E)-2-(4-metilbenzensulfonamid)etiliminmetil]-4-nitrofenol’ bileşiği zwitterionik formda güçlü moleküller arası N-H...O hidrojen bağıyla kristalleşir.

Schiff bazlarının hakkında yapılan çalışmalar sonucunda özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılara sahip olabilen o-hidroksi Schiff

bazıları ilgi çekmektedir. *o*-Hidroksi Schiff bazları genellikle iki mümkün tautomerik formda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. Enol-imin yani OH tautomerinde O-H...N, keto-amin yani NH tautomerinde ise N-H...O tipi molekül içi hidrojen bağları gözlenmektedir (Hadjoudis, 1987). Bu iki yapının birbirlerine göre farkı yalnızca çift bağın ve hidrojeninin yeridir. Fakat başka bir form daha vardır ve bu durum nadiren görülür. Bu forma zwitterion form denir. Zwitterion form NH formun yani keto-amin formun değişik bir çeşitidir (Karabıyık, 2008).

Bağ uzunlukları ve açılara baktığımızda literatürdeki benzer yapılarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Ali, 2008). İki benzen halkası arasındaki dihedral açı 7.06 (9)° dir. Kristalde molekül içi N-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır ve bu bağ c eksenı boyunca devam etmektedir (Bernstein, 1995). Bu bağlarla ilgili bilgiler Tablo 6.2.8’ de verilmiştir.

$C_{14}H_9ClF_3NO_2$ molekülü için kristalografik veriler: Monoklinik, $P2_1/c$, $a = 29.612 (5)$ Å, $b = 7.195 (5)$ Å, $c = 6.375 (5)$ Å, $\beta = 96.012 (5)^\circ$, $V = 1350.8 (14)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 0.32$ mm⁻¹, $R = 0.062$, $wR = 0.201$, $S = 1.04$, $F_{000} = 640$

Schiff bazı olan ‘(E)-2-[(4-klorofenil)iminmetil]-4-(triflormetoksi)fenol’ bileşiği moleküler arası O-H...N hidrojen bağıyla fenol-imin tautometrik formda kristalleşir (Dey, 2001; Karadayı 2003). Yapıdaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürdeki benzer yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür (Gül, 2007). İki benzen halkası arasındaki dihedral açı 47.62 (9)° dir.

$C_{14}H_9ClF_3NO_2$ kristal yapısı bileşiğinin, molekül içi O-H...N ve moleküller arası C-H...O hidrojen bağı bulunmaktadır. Ayrıca molekülün kristal yapısında dört tane C-H... π etkileşimleri bulunmaktadır (Bernstein, 1995). Tablo 6.3.8’ de bu bağlarla ilgili bilgi verilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ali, H. M., Mohamed Mustafa, M. I., Rizal, M.R. & Ng, S.W., 2008.** Acta Cryst. **E64**, o913.
- Azaroff, L. V., 1968.** Elements of X-Ray Crystallography, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. & Chang, N.L., 1995.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**. 1555-1573.
- Dey, D. K., Dey, S. P., Elmaly, A. & Elerman, Y., 2001.** J. Mol. Struct. **562**, 177-184.
- Farrugia, L. J., 1997.** J. Appl. Cryst. **30**, 565.
- Farrugia, L. J., 1999.** J. Appl. Cryst. **32**, 837-838.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Gul, Z. S., Ersahin, F., Agar, E. & Isik, S., 2007.** Acta Cryst. **E63**, o2902.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Moustakali, I. & Mavridis, I., 1987.** Tetrahedron, **43**, 1345–1360.
- Iwosaki, H. & Ito, T. 1997.** Values of ϵ for Obtaining Normalized Structure Factors, Acta Cryst., **A33**, 227-229.
- Janczak, J. & Kubiak, R., 1995.** Acta Cryst. **C51**, 1399-1401.
- Karabiyik, H., Ocak Iskeleli, N., Petek, H., Albayrak, C. . & Ağar, E., 2008.** J.Mol. Struct. **873**, 130–136.
- Karadayı, N., Gözüyesil, S., Güzel, B. & Büyükgüngör, O., 2003.** Acta Cryst. **E59**, o161–o163.
- Kartal, A., Ocak İskeleli, N., Albayrak, C., Ağar, E. & Erdönmez, A., 2006.** Acta Cryst. **E62**, o548-o549.
- Sheldrick, G.M., 2008.** Acta Cryst. **A64**, 112-122.
- Spek, A. L., 2009.** Acta Cryst. **D65**, 148-155.
- Sheldrick, G. M. (1997).** SHELXL-97, A Program for The Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997).** SHELXS-97, A Program for The Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany

Spek, A. L. (1997). PLATON/PLUTON. Molecular Graphics Program. Version of May 1997. University of Utrecht, The netherlands.

Stout, G. H. and Jensen, L. H. (1989). X-Ray Structure Determination, John Wiley and Sons, 453 p., New York, Brisbane, Toronto, Singapore.

Tüfekçi, M., Alpaslan, G., Ersahin, F., Ağar, E. & Erdönmez, A., 2009. Acta Cryst. E65, o1032.

Tüfekçi, M., Alpaslan, G., Macit, M. & Erdönmez, A., 2009. Acta Cryst. E65, o2143.

Tüfekçi, M., Alpaslan, G., Macit, M. & Erdönmez, A., 2009. Acta Cryst. E65, o2704.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Marife Tüfekçi
Doğum Yeri	Samsun
Doğum Tarihi	12.12.1982
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
Eğitim Durumu	
Lise	Samsun Anadolu Lisesi (1992-1999)
Önlisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Havza MYO İnşaat (1999-2001)
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik (2002-2006)
Yüksek Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik (2006-2009)