

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİM GRUBU İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN KRİSTAL YAPI TAYİNİ

MUSTAFA SERKAN SOYLU

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

SAMSUN 2005

TEZ
DOK
57310
2005

T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 28/01/2005 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR

Üye : Prof. Dr. Mustafa DİKİCİ

Üye : Prof. Dr. Muharrem DİNÇER

Üye : Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Üye : Doç. Dr. Hümeysra BATI

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28.01/2005

Prof. Dr. Nur ONAR

Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

OKSİM GRUBU İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN KRİSTAL YAPI TAYİNİ

ÖZET

Bu çalışmada oksim grubu içeren bazı organik molekülerin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve XRD spektroskopik yöntemleri kullanılarak molekül ve kristal yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Kapalı formülleri $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ (I), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (III), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (IV), $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_9$ (V) şeklinde olan kristallerin IR sonuçlarından bazı karakteristik piklerin (N–H: $3282\text{--}3478\text{ cm}^{-1}$, O–H: $3260\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, C=O: $1664\text{--}1683\text{ cm}^{-1}$, C=N: $1628\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$, C–N: $1350\text{--}1376\text{ cm}^{-1}$, N–O: $995\text{--}1002\text{ cm}^{-1}$) literatürde belirtilen aralıklarda oluştuğu gözlenmiştir.

Örneklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da öngörülen O–H, N–H, aromatik halka ve yapıdaki yan gruplara ait protonların rezonans değerleri belirlenmiş (Şekil 3.7, 8, 9, 10, 11, 12) ve bu değerlerin literatürdeki benzer fonksiyon grubuna sahip [75, 77–80] moleküller için bulunan değerlerle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan 5 farklı bileşiğin tek kristallerinin STOE IPDS–II difraktometresi ile toplanan kırınım verilerinden kristal yapıları aydınlatılmıştır. Yapı analizi sonucunda özellikle C=N–OH oksim grubunun ve kısmen yapıdaki bazı yan grupların yaptıkları hidrojen bağlarının kristalin kararlı düzenlenişini oluşturduğu gözlemlendi. Yapı analizi sonucu, I, II ve V nolu kristallerin monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda, III nolu kristalin monoklinik $C2/c$ uzay grubunda, IV nolu kristalin ise triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda olduğu belirlendi. Moleküllerin kristal yapı içindeki istiflenmeleri hidrojen bağ analizi (Graph set analizi) yapılarak aydınlatılmaya çalışıldı. Kristallerin oksim grubu için $R_2^2(6)$ ve yan gruplar için $R_2^2(24)$, $R_2^2(8)$, $R_4^4(24)$, $R_4^4(10)$ şeklinde düzenlenişe sahip oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksim, X-ışınları kırınımı, yapı analizi, hidrojen bağı.

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSE OF SOME MOLECULES CONTAINING OXIME GROUP

ABSTRACT

In this study, spectroscopic IR ^1H -NMR and the crystal structure determination by XRD of some organic molecules containing oxime group are investigated. The characteristic IR vibration modes of $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ (I), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (III), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (IV), $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_9$ (V) molecules are well agree with the related literature values (N–H: $3282\text{--}3478\text{ cm}^{-1}$, O–H: $3260\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, C=O: $1664\text{--}1683\text{ cm}^{-1}$, C=N: $1628\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$, C–N: $1350\text{--}1376\text{ cm}^{-1}$, N–O: $995\text{--}1002\text{ cm}^{-1}$).

In the molecules, the resonance values appeared for the ^1H -NMR spectra (Fig.3.7, 8, 9, 10, 11, 12) proposed O–H, N–H, aromatic rings and side group protons have also similar results with the values observed for similar molecules [75, 77–80].

The data from which the crystal structure determinations have been carried out were collected by STOE IPDS-II diffractometer for five different synthesis. At the end of structure analyses, one can draw a conclusion that the stabilization of crystals was formed especially from the hydrogen bonding the C=N–OH oxime groups and partly from the hydrogen bonding of side groups. The crystal analyses have given that the crystal indicated I, II and V monoclinic system with $\text{P}2_1/\text{n}$ space group, III monoclinic system with $\text{C}2/\text{c}$ space group while the crystal indicated with IV is in the triclinic system with $\text{P}\bar{1}$ space group. The molecular packing was made by the hydrogen bond analyses (Graph Set Analyses). The crystals have the order of $R_2^2(6)$ for oxime group and $R_2^2(24)$, $R_2^2(8)$, $R_4^4(24)$, $R_4^4(10)$ for the side groups.

Keywords: Oximes, X–ray diffraction, structural analyses, hydrogen bonding.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarımın bütün aşamalarını her türlü yardım ve destekleri ile takip eden, yenilikler konusunda beni her zaman destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve tezimin bu aşamaya gelmesinde büyük emekleri olan sayın hocam Doç. Dr. Hümeysra BATI'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

X-ışınları tek kristal verilerinin toplanmasındaki emeklerinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve kristal yapı analizi konusunda ufkumu açan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Ömer ANDAÇ'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Kristallerin sentezlenmesinde, NMR sonuçlarının elde edilmesinde, IR sonuçlarının yorumlanmasında bilgi, tecrübe ve mesaisini harcayan değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Murat TAŞ'a teşekkür ederim.

Destegini hiçbir zaman esirgemeyen, sonsuz sabır ve özveri gösteren hayat arkadaşım, sevgili eşim Elif Neyran'a ve maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen anne ve babama ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

1	GİRİŞ	1
1.1	OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	2
1.2	KİMYASAL BAĞLAR	6
1.3	MOLEKÜL İÇİ BAĞLAR	6
1.3.1	İyonik Bağ	6
1.3.2	Kovalent Bağ	6
1.4	MOLEKÜLLER ARASI BAĞLAR	8
1.4.1	Hidrojen Bağı	9
1.4.2	Dipol–dipol Etkileşmeleri	13
2	MATERYAL VE METODLAR	14
2.1	SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	14
2.1.1	IR Kırmızı Ötesi Soğurma Spektroskopisi	14
2.1.2	NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	15
2.2	X–IŞINI KIRINIMI METODU	16
2.2.1	X–Işınlının Madde İle Etkileşmesi Ve Kırınım	17
2.2.2	Yapı Çarpanı ve Faz	21
2.2.3	Yapı Çarpanının Fourier Açılımı	23
2.2.4	Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	24
2.3	KIRINIM ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	26
2.3.1	Lorentz Çarpanı Düzeltmesi	26
2.3.2	Polarizasyon Düzeltmesi	28
2.3.3	Soğurma Çarpanı Düzeltmesi	29
2.3.4	Sıcaklık Çarpanı Düzeltmesi	31
2.3.5	Sönüm Çarpanı Düzeltmesi	32
2.4	ŞİDDET ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE ALAN DEDEKTÖRLERİ	32
2.5	KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜLMESİ	34
2.5.1	Faz Problemi	34
2.5.2	Patterson Yöntemi	35
2.6	DİREKT YÖNTEMLER	39
2.6.1	Normalize ve Birimsel Yapı Çarpanı	40
2.6.2	Eşitsizlik İlişkileri	43

2.6.3	Orijin seçimi.....	45
2.6.4	Olasılık Yöntemleri.....	45
2.7	KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	47
2.7.1	Arıtım Yöntemleri.....	47
2.7.2	Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	49
3	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
3.1	TEK KRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ	51
3.1.1	N-(3-Kloro-4-Metoksifenil)-N'-Hidroksi-2-Oxo-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi (C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl).....	51
3.1.2	N-(2,6-Dimetil-Fenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenil-Asetamidin Tek Kristalinin Sentezi (C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂).....	51
3.1.3	2-[Benzoil (Hidroksiimino) Metil-Amino] Benzoik Asit Tek Kristalinin Sentezi (C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄).....	52
3.1.4	N-(4-Tert-Bütilfenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi (C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂).....	52
3.1.5	N2-Hidroksi-N1-(4-Nitrofenil)-α-Okso-α-Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi (C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₉).....	53
3.2	KRİSTALLERİN IR SPEKTRUMLARI	54
3.3	KRİSTALLERİN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI	55
3.3.1	N-(3-Kloro-4-Metoksifenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin ¹ H-NMR Çalışması (C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl)	55
3.3.2	N-(2,6-Dimetil-Fenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenil-Asetamidin Kristalinin ¹ H-NMR Çalışması (C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂)	56
3.3.3	2-[Benzoil (Hidroksiimino) Metil-Amino] Benzoik Asit ¹ H-NMR Çalışması (C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄).....	57
3.3.4	N-(4-Tert-Bütilfenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin ¹ H NMR Çalışması (C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂).....	59
3.3.5	N2-Hidroksi-N1-(4-Nitrofenil)-α-Okso-α-Fenilasetamidin ¹ H-NMR Çalışması (C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₉).....	59
3.4	KRİSTALLERİN YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI	60
3.4.1	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	61
3.4.2	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl Tek Kristali İçin Sonuçlar:.....	63

3.4.3	$C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	66
3.4.4	$C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Sonuçlar:	68
3.4.5	$C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	72
3.4.6	$C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Sonuçlar:	74
3.4.7	$C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	77
3.4.8	$C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Sonuçlar:	80
3.4.9	$C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	83
3.4.10	$C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Sonuçlar.....	87
4	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
5	KAYNAKLAR	94
6	EKLER.....	101
7	ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Oksim eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması.....	2
Şekil 1.2 Hidroksiimino eki kullanılarak oksimlerin adlandırılmaları	2
Şekil 1.3 İzonitrozo eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması.....	3
Şekil 1.4 Oksimlerin geometrik izomerleri.....	4
Şekil 1.5 Oksimlerin E ve Z izomerleri	4
Şekil 1.6 Oksimlerin monoksim, dioksim ... v.b. şeklinde isimlendirilmesi	5
Şekil 1.7 Polar Kovalent Bağ.....	8
Şekil 1.8 Apolar kovalent bağ.....	8
Şekil 1.9 Su molekülleri arasında hidrojen bağı	9
Şekil 1.10 Hidrojen bağının temsili gösterimi	9
Şekil 1.11 Çatallanmış (bifurcated) hidrojen bağları.....	10
Şekil 1.12 $X-H \cdots \pi$ etkileşimi için geometrik parametreler	11
Şekil 1.13 a) Molekül içi hidrojen bağı, b) Moleküller arası hidrojen bağı.....	12
Şekil 1.14 Dipol-dipol etkileşimler	13
Şekil 2.1 X-Işınları Tüpü.....	16
Şekil 2.2 Uygulanan tüp voltajının fonksiyonu olarak molibdenin X-ışınları spektrumu. (Çizgi genişlikleri ölçekli değildir).....	17
Şekil 2.3 Bir kristal ile etkileşen X-ışınları.	18
Şekil 2.4 Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması.	18
Şekil 2.5 Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi.	19
Şekil 2.6 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.....	20
Şekil 2.7 Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili.....	22
Şekil 2.8 Lorentz çarpanı etkisinin Ewald küresinde gösterimi.	27
Şekil 2.9 X-ışınının polarizasyonu.	28
Şekil 2.10 Verilen bir 2θ açısı için gelen ve saçılan ışın demetlerinin kristal içerisindeki saçılma noktalarına bağlılığı	30
Şekil 2.11 $\sin\theta/\lambda$ nın fonksiyonu olarak sıcaklık çarpanının değişimi.	31
Şekil 2.12 Difraktometrelerde Kullanılan Farklı Tarama Türleri. a) w taraması. b) $w-2\theta$ taraması.	33

Şekil 2.13 a) Beş nokta atomdan oluşmuş bir molekülün temsili gösterimi, b) Mümkün tüm atomlar arası vektörlerin uygun temsili, c) b’de gösterilen vektörlerin ortak bir orijine ötelenmesi ile elde edilen Patterson pikleri.	36
Şekil 2.14 a) İki atom için tek boyutta elektron yoğunluk fonksiyonu dağılımı, b) a’da temsil edilen elektron yoğunluklarına ait Patterson piki.....	37
Şekil 2.15 Normal ve keskinleştirme işlemi uygulanmış Patterson haritaları.	38
Şekil 2.16 Tek boyutlu bir yapı için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ arasındaki karşılaştırma.	39
Şekil 3.1 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ tek kristalinin sentezi.	51
Şekil 3.2 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ tek kristalinin sentezi.	52
Şekil 3.3 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ tek kristalinin sentezi.	52
Şekil 3.4 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ tek kristalinin sentezi.	53
Şekil 3.5 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ tek kristalinin sentezi.	53
Şekil 3.6 Maddelerin IR spektrumları;.....	54
Şekil 3.7 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Kristalinin a) 1H -NMR Spektrumu b) d_2O değiş-tokuş spektrumu.	55
Şekil 3.8 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Kristalinin a) 1H NMR Spektrumu b) d_2O Değişim Spektrumu. .	56
Şekil 3.9 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Kristalinin a) 1HNMR Spektrumu b) İntegral alan değerleri.	57
Şekil 3.10 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ kristalinin d_2O değiş-tokuş spektrumu.	58
Şekil 3.11 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ 1H -NMR Spektrumu.	59
Şekil 3.12 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ kristalinin 1H -NMR spektrumu.	60
Şekil 3.13 Molekülün ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	64
Şekil 3.14 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: $1-x, 1-y, 1-z$; ii: $1-x, -y, 1-z$).	65
Şekil 3.15 Molekülün ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	70
Şekil 3.16 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: $1-x, 1-y, 1-z$; ii: $1-x, -y, 1-z$).	71
Şekil 3.17 Molekülün ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	75
Şekil 3.18 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: $-x, -y, 1-z$; ii: $-x, 1-y, 1-z$).	76

Şekil 3.19 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ kristali için ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %40 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	81
Şekil 3.20 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü. Hidrojen bağına katılmayan H atomları gösterilmemiştir. [(i): $-x, 1-y, 1-z$; (ii): $1-x, -y, 1-z$].	82
Şekil 3.21 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ kristali için ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.	88
Şekil 3.22 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü. Hidrojen bağına katılmayan H atomları gösterilmemiştir. [Simetri kodları: (i): $1-x, 1-y, -z$; (ii): $3/2+x, 3/2-y, 1/2+z$; (iii): $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iv): $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$].	88
Şekil 4.1 İncelenen kristallerde oksim gruplarının yaptığı hidrojen bağları için, bağ açılarının bağ uzunluklarına göre değişimi.	93

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1-1 Bazı Elementlerin Elektronegatiflikleri [24].....	7
Tablo 1-2 Hidrojen bağlarının sınıflandırılması [57].	10
Tablo 3-1 Bileşiklerin IR spektrum değerleri.	55
Tablo 3-2 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ bileşiğinin NMR spektrum kayma değerleri ve proton sayıları. 57	
Tablo 3-3 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ bileşiğinin Döteryum değişim NMR spektrum kayma değerleri ve proton sayıları.....	58
Tablo 3-4 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler.....	62
Tablo 3-5 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri.....	63
Tablo 3-6 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	65
Tablo 3-7 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları.....	66
Tablo 3-8 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler.....	67
Tablo 3-9 . $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri.	68
Tablo 3-10 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	71
Tablo 3-11 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları	72
Tablo 3-12 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler.....	73
Tablo 3-13. $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri	74
Tablo 3-14 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	76
Tablo 3-15 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları	77
Tablo 3-16 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler.....	79
Tablo 3-17 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri.	80
Tablo 3-18 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları—.....	82
Tablo 3-19 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Mümkün hidrojen bağları	83
Tablo 3-20 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler.....	85
Tablo 3-21 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri.	86
Tablo 3-22 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	89
Tablo 3-23 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Mümkün hidrojen bağları	90
Ek Tablo 1 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri	101
Ek Tablo 2 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri	102
Ek Tablo 3 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri	103
Ek Tablo 4 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri	104
Ek Tablo 5 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri	105

1 GİRİŞ

Bir metal atomu ve buna bağlı ligantlardan oluşan bileşikler koordinasyon bileşikleri olarak bilinirler. Koordinasyon bileşiklerinin biyokimya, ilaç kimyası, boya sanayi gibi alanlarda kullanılabilmesi yanında metallerin kalitatif veya kantitatif tayinlerinde çeşitli ligantlarla oluşturdukları komplekslerden yararlanılması bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe artırmıştır. Bu nedenle ligant olarak kullanılabilecek yeni maddelerin ve bunların komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması günümüzde büyük önem taşımaktadır.

Koordinasyon kimyasında, yapılarında $-C=N-OH$ fonksiyonel grubunu bulunduran ve “oksim” olarak adlandırılan organik ligantlar ayrı bir öneme sahiptir [1]. 1905 yılında Tschugaef'in nikelin gravimetrik tayini için dimetilglioksimi kullanması, sonraki yıllarda oksim ligantlarına yönelik çalışmaların hızla artmasına neden olmuş ve günümüze kadar çok çeşitli oksim ligantları sentezlenmiştir [1,2,3]. Literatür incelendiğinde dioksim ve monoksim türevlerinin çokluğu dikkati çeker. Dioksimlerden *vic*-dioksimler, monoksimlerden ise *imin*-oksimler şelat oluşturma özellikleri nedeni ile çokça çalışılmıştır.

Oksim ligantları, metallerin ayırımı ve tayininde [4], böcek ilacı ve tarım ilacı yapımında [5], yarı iletken üretiminde, B_{12} vitamini için model bileşik olarak biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında [6,7,8,9] ve anti-tümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında kullanılabilmektedir [10].

Analitik ve diğer amaçlar için ihtiyaç duyulan daha kullanışlı reaktiflerin hazırlanması, çok sayıda bileşiğin sentezlenip fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesi ile mümkün olabilir. Bu nedenle değişik oksim ligant ve komplekslerinin incelenmesi son derece önemli bir çalışma alanıdır [3].

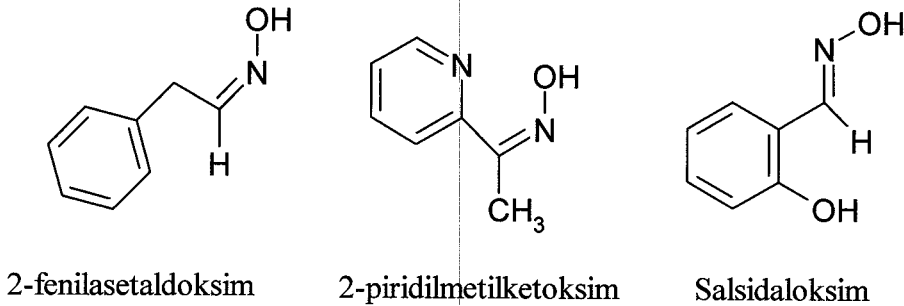
Bu çalışmada içerisinde oksim ve oksim grubu bulunduran bazı organik moleküllerin X-ışını kırınım çalışması yapılarak, oksim grubunun hidrojen bağ yeteneği incelenmiş, geometrik ve fiziksel özelliklerinin literatürde daha önce sentezlenen benzer bileşiklerle karşılaştırılması yapılmıştır. Aynı zamanda yapıların diğer spektroskopik sonuçlarıyla karşılaştırılmaları yapılarak, X-ışını yapı analizi sonuçlarının desteklenmesi sağlanmıştır. X-ışını verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan X-ışınları laboratuvarında, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan

sonra, SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametrelerde SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III (Farrigua, 1997) PARST (Nardelli, 1995) ve PLATON (Spek, 1990) paket programları kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar ise ISIS-DRAW programları ile oluşturulmuştur.

1.1 OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

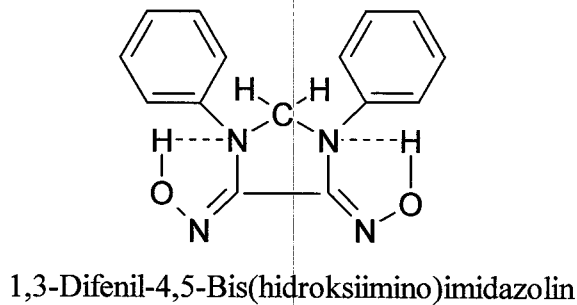
Oksimler yapılarında $-C=N-OH$ fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklerdir. Oksim adı oksi-imin kelimelerinin birleştirilmesi ile oluşan genel bir adlandırmadır[1,11,12].

Oksimler aldehit ve ketonlardan sentezlenebildikleri için aldehit ve keton isimlerinin sonuna oksim kelimesi getirilerek adlandırılabilirler (Şekil 1.1) [13,14,15].



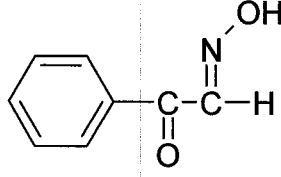
Şekil 1.1 Oksim eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması.

Oksimler hidroksiimino eki kullanılarak da adlandırılmaktadır (Şekil 1.2) [16].



Şekil 1.2 Hidroksiimino eki kullanılarak oksimlerin adlandırılmaları.

Oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduklarından bunlara izonitrozo bileşikleri de denilmektedir. Adlandırmada izonitrozo eki de kullanılmaktadır (Şekil 1.3) [17].



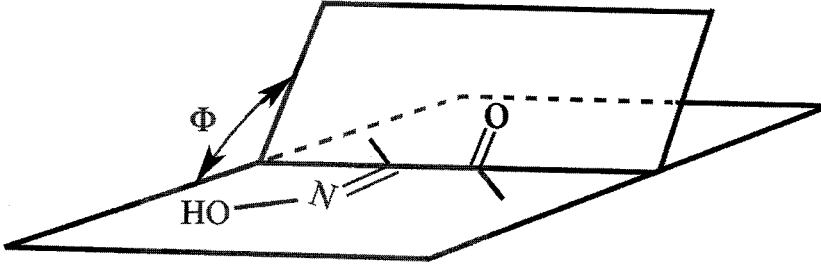
Izonitrozoasetofenon

Şekil 1.3 İzonitrozo eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması.

Şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahip olan oksimler, genellikle erime sıcaklıklarında bozulan renksiz ve suda az çözünen maddelerdir [11,12]. Yapılarındaki –OH grubunda bulunan hareketli protondan dolayı zayıf asidik, azometin (C=N) grubundaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf bazik özellik gösteren oksimler, amfoter maddelerdir. Bazlıkları iminlerden daha az olup derişik mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözüdürler [1,12,13].

Karbonil–oksim türevleri Ni, Pd, Co ve Fe gibi metallerin spektro kimyasal olarak belirlenmesinde ve ayrıştırılmasında önemli bir yere sahiptir [18]. Moleküller arasındaki hidrojen bağları elektrostatik etkileşimler içerisinde önemli bir role sahiptir. Bilindiği gibi H bağları sayesinde kristal yapı içerisinde moleküler düzenleniş oluşturularak kristal daha kararlı bir hale gelir. Oksimler ise alkoller, fenoller ve karboksilik asitlerden daha güçlü hidrojen bağı yapma yeteneğine sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde ise kimya mühendisliği alanında moleküler düzenlemede ve H bağları sayesindeki moleküler düzenleniş ile makro moleküler yapıda bileşikler oluşturmada kullanılmaktadırlar [19,20,21].

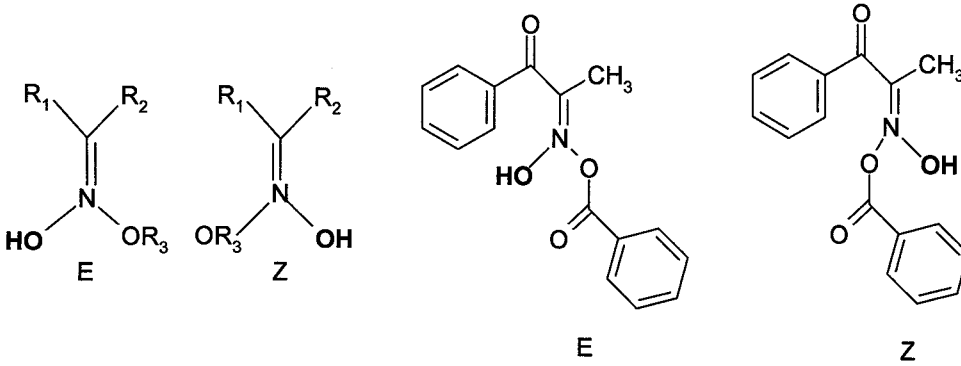
R^1 ve R^2 oksim grubuna bağılı grupları temsil etmek üzere bir oksim grubu $R^1 R^2 C=N-OH$ veya $RHC=N-OH$ olarak gösterilebilir. Yakın zamana kadar yapılan çalışmalarda oksimler; karbon atomuna bağlanan grupların atom veya moleköl ağırlığı büyük olan gruba göre belirlenen öncelikliğine göre iki geometrik yapıda bulunabilecekleri belirtilmiştir. Geometrik izomeri olarak tanımlanan bu yerleşimler E ve Z şekillenimi olarak isimlendirilirler.



Şekil 1.4 Oksimlerin geometrik izomerleri.

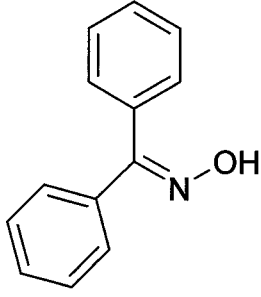
Şekilden de görüldüğü gibi $-C=N-OH$ oksim grubunun bulunduğu düzlem ile diğer karbona bağlı grubun düzlemi arasındaki açı Φ eğer $0 < \Phi < 90$ ise *Z* izomeri, $90 < \Phi < 180$ ise *E* izomeri olarak tanımlanır [22,23].

Şekil 1.5’de birinci yapıda $-C=N-$ çift bağlı oksim karbonuna bağlı öncelikli grup R_1 ile oksim azotuna bağlı öncelikli grup OR_3 birbirlerine göre karşıt tarafta yani trans olduğu için *E* izomer olarak belirtilir. İkinci yapıda ise oksim karbonuna ve oksim azotuna bağlı OR_3 öncelikli grupları $-C=N-$ bağının aynı tarafında (*cis*) yer aldığı için *Z* izomer olarak belirtilir. Literatürdeki bazı çalışmalarda bu adlandırma *cis* ve *trans* olarak verilmektedir [24,25,26]. Bu açıklamalara uygun bir örnek şekil 1.5’de görülmektedir.

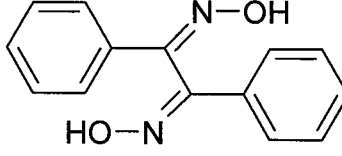


Şekil 1.5 Oksimlerin E ve Z izomerleri.

Bileşiklerde yalnız bir oksim grubu bulunabileceği gibi birden fazla oksim grubu da bulunabilir. Buna göre bileşik genel anlamda monoksim, dioksim,... şeklinde isimlendirilmektedir. Aşağıda bu isimlendirmeye uygun bazı oksim grubu içeren bileşikler gösterilmiştir (Şekil 1.6).



Benzophenone oxime



Benzil dioksime

Şekil 1.6 Oksimlerin monoksim, dioksim ... v.b. şeklinde isimlendirilmesi.

Oksim grubu ihtiva eden bileşiklerin sahip olduğu geniş kullanım alanı bir çok araştırmacıyı bu konuda araştırma yapmaya yönlendirmiş ve bu amaçla bir çok deneysel çalışma yapılmıştır. Oksimlerin bazı kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir.

- Metallerin sulu çözeltiden ekstrakte edilerek uzaklaştırılmasında [27,28],
- Metallerin ayrılması ve tayininde [3, 10, 29–34],
- Bazı organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak [35,36–42],
- Deniz suyundan uranyum elde edilmesinde [31,43,44],
- Polimer ve reçine yapımında [32,44–49],
- Geçiş metal komplekslerinin anti tümör etkilerinden dolayı kanser araştırmalarında [11,12],
- Farmakolojik olarak; oksim ligant ve kompleksleri; tripanosoidlerin oluşturduğu protozal hastalıkların ve verem hastalığının tedavisinde, tansiyon düşürücü, bakteri ve mantar öldürücü, bölgesel anestetik, kan pıhtılaşmasını önlemede, merkezi sinir sistemini orta derecede etkileme özelliklerinden dolayı eczacılıkta [37,50,51],
- Katalizör olarak [52],
- Sıvı kristal yapımında kullanılmaktadırlar [53].

Ayrıca oksimlerin kobalt kompleksleri (kobaltoksimler olarak adlandırılırlar) B₁₂ vitamin sistemi için model bileşikler olarak kullanılırlar [1,53,54]. Karboniloksimlerin demir kompleksleri ise ferroverdin için model bileşiklerdir [55,56].

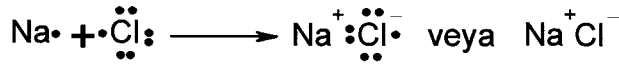
1.2 KİMYASAL BAĞLAR

Moleküler yapıda bulunan bütün atomlar birbirlerine farklı kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Bu sebeple bağları tanımlayarak başlamak önemli olacaktır. Atom veya atom gruplarını bir arada tutan çekim kimyasal bağ olarak tanımlanır ve bağ oluşumu dışarıya enerji veren bir olaydır [24]. Atomlar arasında bir etkileşme söz konusu olduğunda, bağlanmanın ne şekilde olacağı değerlik tabakalarındaki elektron sayıları tarafından belirlenir. Çünkü dolu olan iç tabakalardaki elektronlar, değerlik tabakasındaki elektronlara göre çok daha fazla çekildikleri için, kimyasal bağlanmaya pek bir katkıda bulunmazlar. Bir molekülde yer alan atomların, uzaydaki yerleşim şekilleri (yani molekül şekilleri) ve bileşiklerin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, kimyasal bağ kavramı ile açıklanır. Kimyasal bağlar en genel olarak molekül içi ve moleküller arası bağlar olarak iki grupta toplanabilirler. Bunlarda kendi içlerinde aşağıda kısaca tanıtıldığı gibi sınıflandırılabilir.

1.3 MOLEKÜL İÇİ BAĞLAR

1.3.1 İyonik Bağ

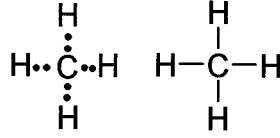
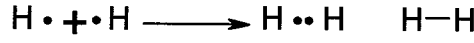
Metaller ve ametaller arasında elektron transferi sonucunda oluşan bağa iyonik bağ adı verilir. Bu tür bağlar kuvvetli elektron verici özelliği olan metaller ile elektron alma isteği yüksek olan ametaller arasında meydana gelir.



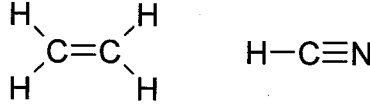
Oluşan zıt yüklü iyonlar birbirlerini elektrostatik olarak çekerler. Böylece oluşan bağlar iyonik bağ olarak adlandırılır. Bu tür bağlar kuvvetli bağlardır ve iyonik bağlı bileşiklerin erime noktaları yüksektir.

1.3.2 Kovalent Bağ

Bir veya daha fazla sayıda elektron çiftinin ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan bağlara kovalent bağ denilir. Kovalent bağlar iki ametal atomu arasında oluşur. G. N. Lewis kendi adıyla anılan özel bir gösterim şekli geliştirmiştir. Bu gösterim şekline göre değerlik elektronları atomlar etrafında noktalarla temsil edilmektedir.



Bazı durumlarda iki atom birden fazla elektron çifti de paylaşırlar. Bu durum ise çift ve üçlü bağlarla gösterilir.



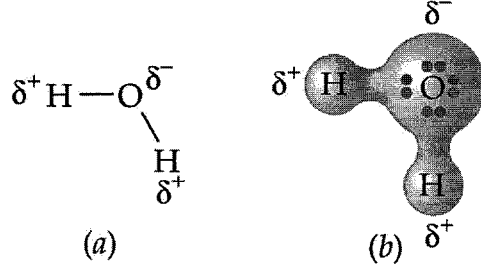
etilen molekülü cyanid molekülü

Kovalent bağın polarlığını molekülü oluşturan atomların elektronegatiflikleri belirlemektedir. Bu nedenle kovalent bağ polar, apolar şeklinde de tanımlanabilir. Bir atomun elektronegatifliği, molekül içindeki atomun bağ elektronlarını çekme yeteneğinin ölçüsüdür. Ortak kullanılan elektronları daha çok çeken atomun elektronegatifliği fazladır. Aşağıdaki tabloda bazı elementlerin elektronegatiflikleri gösterilmektedir.

Tablo 1-1 Bazı Elementlerin Elektronegatiflikleri [24].

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.0	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
						Br 2.8
						I 2.5

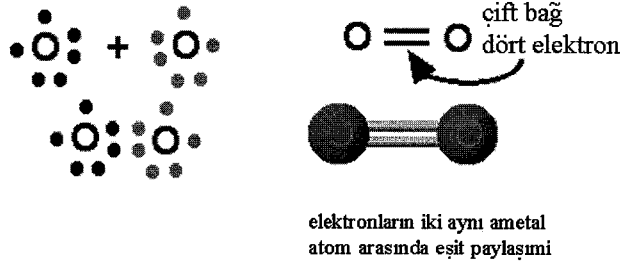
Kimyasal bağı oluşturan atomların elektronegatifliği farklı ise elektron çiftinin iki atom arasındaki dağılımı eşit olmaz. Bu şekilde oluşan bağ “*polar kovalent bağ*” olarak isimlendirilir. Elektronlar çekim kuvveti fazla olan atoma doğru kayarlar ve yük dengesi açısından molekülün bir tarafı kısmi pozitif iken diğer tarafı kısmi negatif olur. Böylece molekülün toplam dipol momenti sıfırdan farklı duruma gelir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Polar Kovalent Bağ.

Polar kovalent bağ elektronegatiflikleri farklı atomlar arasında gerçekleşir (HF, H₂O, OF₂, NH₃).

Aynı tür veya elektronegatiflikleri yakın atomlar arasında oluşan kovalent bağda elektron çiftlerinin eşit biçimde paylaşılması nedeniyle oluşan bağ *apolar kovalent* bağdır. Artı ve eksi yük uçları olmayan bu tür moleküller apolar moleküllerdir (H₂, O₂, F₂ gibi) (Şekil 1.8). Molekülün toplam dipol momentı sıfırdır.



Şekil 1.8 Apolar kovalent bağ.

Kovalent bağın oluşumu ve molekülün geometrisi melezleşme kuramı ile daha kolay açıklanabilir. Bir atomun birbirine yakın farklı enerji düzeylerindeki orbitallerinin karışarak aynı enerji düzeyindeki orbitallere dönüşmesine melezleşme adı verilir. Melezleşme atomların son orbitallerindeki elektron dağılımı ile ilgili olup en çok sp , sp^2 ve sp^3 melezleşmesinden bahsedilebilir. Oluşan bu orbitallerdeki s ve p orbitali sayısına bağlı olarak orbitallerin ne oranda s ve p karakterde olduğu belirlenebilir.

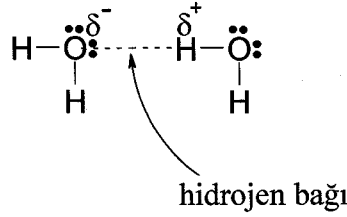
1.4 MOLEKÜLLER ARASI BAĞLAR

Katı fazda moleküllerin istiflenmesinde moleküller arası bağlar önemli rol oynamaktadır. Molekülün geometrik yapısı önemli olmakla birlikte istiflenme kristal yapının yoğunluğunu belirleyen önemli bir etkidir. Moleküller arası etkileşimler üç temel grupta toplanabilir.

1.4.1 Hidrojen Bağı

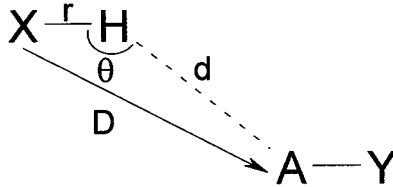
Bir molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu, aynı veya diğer molekülün elektronegatif atomunun ortaklanmamış elektron çifti tarafından elektrostatik olarak çekilir. Bu çekime hidrojen bağı denilir. Hidrojen bağı daha çok moleküller arasında yapıştırıcı bir etki gösterir. Hidrojen bağının ayrışma enerjisi (5–10 kcal/mol), bir kovalent bağın ayrışma enerjisinden (80–100 kcal/mol) çok küçük olduğundan zayıf olmasına rağmen aşağıda tanımlanacak olan dipol–dipol etkileşmelerinden daha kuvvetlidir. Bu farkın nedeni hidrojen atomunun küçüklüğüdür. Bir hidrojen bağı tek başına zayıf olmasına karşın, bir kristalin moleküler istiflenmesinde etkin rol oynamaktadırlar.

Büyük biyomoleküllerin istiflenme biçimlerini de esas olarak hidrojen bağı oluşumu belirler. Örneğin proteinler molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı oluşturmak suretiyle, kendilerine özgü düzenli biçimde kararlı yapıda kalabilirler.



Şekil 1.9 Su molekülleri arasında hidrojen bağı.

Genel bir tanımlama ile hidrojen bağı, X–H ile temsil edilen verici (donör) ve A ile temsil edilen alıcı (akseptör) atomları içerir ve X–H...A şeklinde temsil edilir. Her hidrojen bağı aynı ölçüde kuvvetli değildir. Genel olarak bu bağ tanımları aşağıda verilen d, D, θ ve r terimleriyle karakterize edilir [57].



Şekil 1.10 Hidrojen bağının temsili gösterimi.

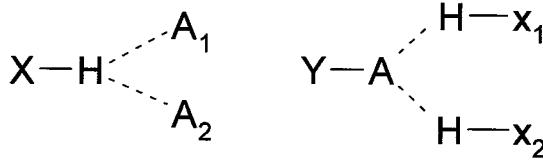
r: Verici ve hidrojen atomu arasındaki uzaklık,

d: Hidrojen ve alıcı atomlar arası uzaklık,

D: Verici–alıcı atomlar arası uzaklık,

θ : Verici, hidrojen ve alıcı atomları arasındaki açı.

Hidrojen bağı uzun mesafeli bir etkileşim olduğu için, bir X-H grubu bazen birden fazla A'ya (akseptör) bağlanabilir. Eğer A_1 ve A_2 gibi iki alıcı varsa çatallanmış (*bifurcated*) hidrojen bağı olarak isimlendirilir (Şekil 1.11) $X-H...(A_1 A_2)$. Bazen de bir alıcı farklı hidrojenlerle bağ yapabilir. Bu bağlar, hidrojenin biri kovalent diğer ikisi hidrojen bağı olmak üzere üç atoma bağlı olmasından dolayı, *üç merkezli bağlar* olarak tanımlanır [24].



Şekil 1.11 Çatallanmış (*bifurcated*) hidrojen bağları.

Bu doğrultuda hidrojen bağları; bağ enerjilerine, geometrilerine, termodinamik özelliklerine göre çok kuvvetli, kuvvetli ve zayıf bağlar olmak üzere sınıflandırılabilir. Tablo 1-2'de bu sınıflandırma ve tanımlayıcı parametre değerleri verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi çok kuvvetli hidrojen bağlarında kovalent ve hidrojen bağ uzunluğu yaklaşık eşit iken ($X-H \approx H...A$) kuvvetli bağlarda bu eşitliğin $H...A > X-H$ şeklinde bozulduğu, zayıf bağlarda ise eşitsizlik daha da artarak $H...A \gg X-H$ olarak değiştiği gözlenmektedir.

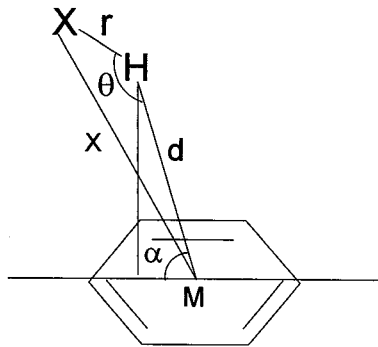
Tablo 1-2 Hidrojen bağlarının sınıflandırılması [57].

	Kuvvetli	Orta	Zayıf
Bağ Enerjisi (kcal/mol)	15–40	4–15	<4
Bağ Uzunlukları	$X-H \approx H...A$	$X-H < H...A$	$X-H \ll H...A$
$X(X...A)$ uzunluğu (Å)	2.2–2.5	2.5–3.2	3.0–4.0
$d(H...A)$ uzunluğu (Å)	1.2–1.5	1.5–2.2	2.0–3.0
$\theta(X-H...A)$ (°)	175–180	130–180	90–180
Kristal Paketlenmesine Etkisi	Oldukça fazla	Katkısı var	Değişken
$X-H...A$ etkileşmesi	Çoğunlukla Kovalent	Çoğunlukla Elektrostatik	Elektrostatik
Örnekler	• Kuvvetli asitler veya bazların gaz fazı dimerleri • HF kompleksleri	• Asitler • Fenoller • Alkoller • Bütün biyolojik moleküller	• Zayıf asit veya bazların gaz fazı dimerleri • $C-H...O/N$ ve • $C-H... \pi$ bağları

Ayrıca bağın kuvvetliliği bağ açısının 180° veya bu değerden sapması ile belirlenebileceği tablodan görülmektedir. Çok kuvvetli hidrojen bağları elektron yoğunluğu düşük verici grupları ile elektron yoğunluğu yüksek alıcı grupları arasında oluşur. Bu tür hidrojen bağları, hidrojen üzerindeki elektron yoğunluğu oldukça azaltılmış X ile elektron yoğunluğu fazla olan elektronegatif A arasında meydana geldiğinden iyonik bağlı hidrojen bağı olarak ta adlandırılır.

Kuvvetli hidrojen bağları genellikle nötral verici (örneğin: O–H, N–H,...) ve alıcı (örneğin: O, O=C, N,...) grupları arasında meydana gelen hidrojen bağları olup normal hidrojen bağları olarak da bilinirler. Bu tür bağların ortak özelliği, hidrojenden daha elektronegatif X atomu ile serbest elektron çifti (ortaklanmamış elektron çifti) taşıyan A atomu arasında meydana gelmesidir.

Tablo 1.2’den de görüldüğü gibi zayıf hidrojen bağları elektronegatiflik farkı az olan atomlara bağlı hidrojen ile (C–H) ortaklanmamış p–elektronları olan atomlarla ya da aromatik halkanın p–elektronları arasında meydana gelen bağlardır. X–H verici atomu ile aromatik halkanın p–elektronları arasında oluşan zayıf hidrojen bağı X–H... π etkileşimi olarak ta ifade edilir. Bu etkileşim organik ve metal–organik kristal yapılarda kristalin kararlılığına katkıda bulunur. Geometrik parametreleri ve X–H... π etkileşimi şekil 1.12’de gösterilmektedir [57].



Şekil 1.12 X–H... π etkileşimi için geometrik parametreler,

r: Donör ile hidrojen atomu arasındaki uzaklık,

d: Hidrojen atomu ile ring merkezi arasındaki uzaklık,

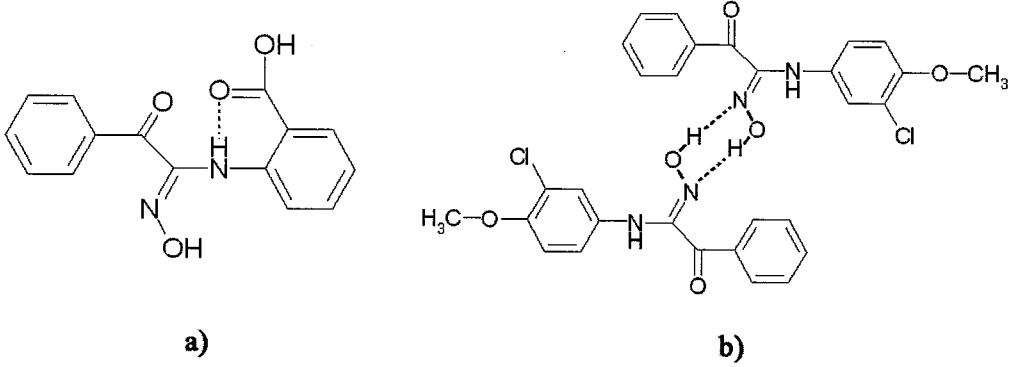
X: Donör atomu ile ring merkezi arasındaki uzaklık,

θ : Donör atomu–hidrojen atomu ve ring merkezi arasındaki açı,

α : Donör atomu ile ring merkezi arasındaki doğrunun ring düzlemi ile yaptığı açı.

Bu parametrelerin değerleri dikkate alınarak kristal istiflenmesine katkıları yapı analizinde kullanılmaktadır.

Kristal içerisinde hidrojen bağları moleküller arasında olabileceği gibi, molekülde hidrojen bağlarını oluşturacak atomlar uygun geometride bulunuyorlar ise molekül içi hidrojen bağları da meydana gelebilir (şekil 1.13 a ve b).



şekil 1.13 a) Molekül içi hidrojen bağı, b) Moleküller arası hidrojen bağı.

Bu tür moleküller, moleküller arası hidrojen bağı yapan izomerlerine göre daha düşük kaynama ve erime noktası gösterirler [24].

Bir kristal yapı içerisinde; moleküller çiftler halinde hidrojen bağı ile birbirlerine bağlanıyorlar ise yapı dimeriktir denilir. Eğer hidrojen bağları ikiden fazla molekülü birbirine bağlıyor ise oluşan yapı polimeriktir.

Bir kristal yapıyı oluşturan moleküller arasındaki en önemli etkileşim moleküller arasındaki ve molekül içerisindeki hidrojen bağlarıdır. Bu nedenle hidrojen bağının daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi son zamanlarda ayrı bir önem kazanmıştır. Bernstein ve arkadaşları 1995 yılında yaptıkları bir çalışma ile kristal yapı içerisinde görülebilecek tüm hidrojen bağlarını sınıflandırmışlar ve sistematik bir biçimde ifade etmişlerdir [58]. Bu çalışmaya göre kristal içerisinde görülebilecek tüm hidrojen bağları aşağıdaki biçimde sınıflandırılabilir. “Graph Set Analizi” olarak isimlendirilen yönteme göre bir hidrojen bağı $G_d^a(n)$ şeklinde gösterilebilir. Burada

n: Hidrojen bağının oluşturduğu desen içerisindeki atom sayısı,

d: Bu desen içerisindeki verici atomların sayısı,

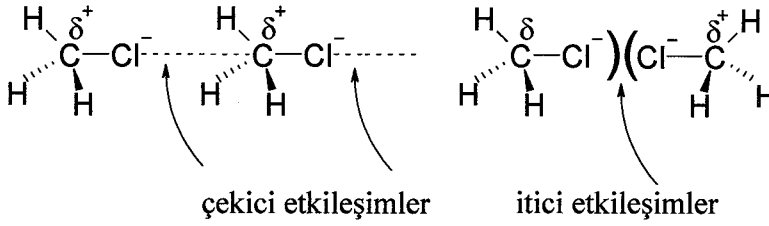
a: Oluşan desen içerisindeki alıcı atomların sayısı,

G: Bağlanma şekli;

G	Hidrojen Bağının Türü
<i>R</i> :	Moleküller arasında oluşan kapalı halka (Ring)
<i>C</i> :	Moleküllerin oluşturduğu sürekli zincir (Chain)
<i>D</i> :	Ayrılmış zincir (Discrete)
<i>S</i> :	Molekül içi hidrojen bağı (Self)

1.4.2 Dipol–dipol Etkileşmeleri

Hidrojen bağlarına ek olarak, kristal yapının kararlılığını sağlayan moleküller arasında değişik etkileşimler de bulunmaktadır. Bu etkileşimler başlıca dipol–dipol etkileşmelerinden kaynaklanır (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 Dipol–dipol etkileşimler.

Moleküllerin yük dağılımları bazı durumlarda molekülün bir dipol gibi davranmasını sağlayacak şekilde düzenlenebilir. Bu durumda moleküller arası dipol–dipol etkileşmesi veya anlık dipol–dipol etkileşmesi olan van der Waals etkileşmesinden söz edilebilir. Çekici karakterdeki van der Waals etkileşmesinin maksimum olduğu durumda, moleküller arası uzaklığın yarısına van der Waals yarıçapı denilmektedir. Eğer moleküller birbirlerine bu R yarıçapından daha yakın durumda bulunurlarsa aralarında itici etkileşme etkili olmaya başlar [59].

2 MATERYAL VE METODLAR

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında bir çok spektroskopik yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları UV, ^1H NMR, IR, kütle spektroskopisi ve X-ışını kırınımı tekniğidir. Bunlardan ^1H NMR ve IR yöntemleri kısaca fakat alanımız olması ve kristal yapıların aydınlatılmasında en kuvvetli metot olarak kabul edilen X-ışınları kırınımı tekniği daha ayrıntılı biçimde aşağıda verilecektir.

2.1 SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Elektromagnetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir ve ışımının (madde veya moleküller tarafından) soğurulması veya yayınması incelenirse, sırasıyla, soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromagnetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne v.b. bağlı olduğundan organik kimyada spektroskopik yöntemler; organik maddelerin yapılarının ve sterokimyasal özelliklerinin bulunması, tanınması, saflık kontrolü, v.b. gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır.

Çalışılan alana göre spektroskopik yöntemler farklılıklar göstermektedir. Bizim çalışmalarımızda kullandığımız yöntemler aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

- IR; Kırmızı Ötesi Soğurma Spektroskopisi,
- NMR; Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi,
- X-ışınları Spektroskopisi.

2.1.1 IR Kırmızı Ötesi Soğurma Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0.8–500 μm olan ışımalardır. Kırmızı ötesi spektrumları iki tür bilgi verir: (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Bunun için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar verilir. (ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bilinmeyen bir maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek için her iki maddenin de kırmızı ötesi spektrumlarının üst üste çakışabilir olup olmadıklarının denetlenmesi gerekir. Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde kullanılan önemli yöntemlerden birisidir [60,61].

2.1.2 NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

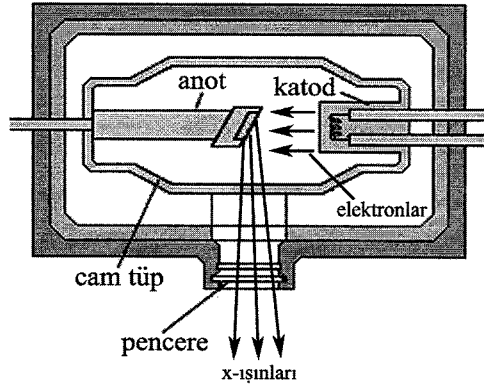
Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1946'dan bu yana ve özellikle 1970'lerde Fourier dönüşümü (FT) NMR spektroskopisinin gelişmesiyle ayrı bir bilim dalı olarak görülecek kadar önemli olmuştur. Bütün organik bileşiklerin analizinde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopisi ile beraber organik yapı analizinde kullanılan önemli yöntemlerdir.

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromagnetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin, sırasıyla mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımlarını soğurarak elektronik ve titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi, NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımanın radyo dalgaları (radyo frekansı, kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları ve hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç yani spin kuantum sayısı sıfır'dan farklı olan bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar, yani manyetik momentleri vardır. Magnetik alan yokluğunda çekirdekler yani manyetik momentleri her yönde yönlenirler. Güçlü bir manyetik alanda ise çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönlenirler; bu yönlenmeler, sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı, yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır.

Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışıması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan ışıma yaparak tekrar düşük enerjili duruma dönerler, bu olaylar, sırasıyla soğurma ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan rf ışımalarının frekansı, uygulanan magnetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta, dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin magnetik rezonansı (nükleer magnetik rezonans, kısaca NMR) denir; karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak –kısaca NMR piki– kaydedilir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir: (i) Piklerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir. (ii) Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun magnetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir. (iii) Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir. (iv) Piklerin yarılma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir [61].

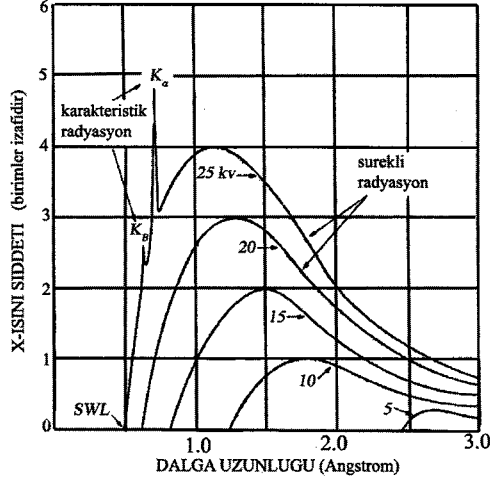
2.2 X-IŞINI KIRINIMI METODU

Kristal yapı çözümünde kullanılan en önemli ışın türleri; X-ışınları, nötron ve elektronlardır. İncelenecek kristalin boyutuna ve magnetik özelliklerine bağlı olarak bu elektromagnetik dalgalardan biri kullanılır. 1895’de keşfedilen X-ışınları elektromagnetik spektrumda kısa ve uzun dalga boylarını kapsayan iki bölgede ele alınırken X-ışınları kristaloğrafisinde en çok dalga boyu 0.5–2.5 Å aralığında olan X-ışınları kullanılmaktadır. X-ışınlarının nasıl elde edildiği aşağıda kısaca anlatılmaktadır.



Şekil 2.1 X-Işınları Tüpü.

X-ışınları elde etmekte kullanılan düzeneğin çalışma esası şekil 2.1’de gösterilmektedir. Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katod arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevrilir. Hızlı elektronlar hedef metale çarptıklarında yavaşlatılırlar ve bu sırada sürekli spektruma sahip X-ışınları yayılır. Bu sürekli spektruma ilave olarak; X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına dönerken keskin çizgili X-ışını salarlar. Sürekli spektrum üzerindeki bu keskin pikler karakteristik spektrum olarak adlandırılırlar ve hedef metalin cinsine göre dalga boyları değişir. Bu ışınlar K, L, M v.s. serileri olarak adlandırılırlar. Genellikle şiddetli K çizgileri, X-ışını kırınımında kullanılırlar. Molibden bir hedeften salınan K_{α} çizgileri ortalama $\lambda=0.71073$ Å dalga boyundadır [59,62].



Şekil 2.2 Uygulanan tüp voltajının fonksiyonu olarak molibdenin X-ışınları spektrumu. (Çizgi genişlikleri ölçekli değildir).

Sürekli spektrumun en yüksek frekansı ν_0 ivmelendirme potansiyeline $eV=h\nu_0$ eşitliği ile bağlıdır. Bir X-ışını fotonunun enerjisi, gelen elektronun kinetik enerjisini geçemez.

$$eV=hc/\lambda_{\min}$$

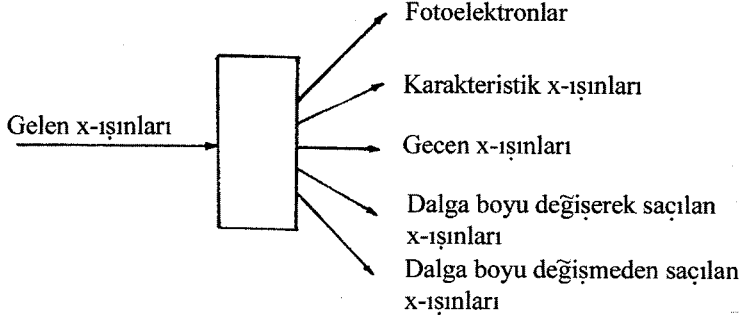
X-ışını demeti, bir maddeden geçerken kısmen soğurulur. Demetin şiddeti

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

bağıntısına göre azalır. Burada I_0 yüzeydeki şiddeti, t ise madde içinde alınan yolu gösterir. μ sabiti, ortamın çizgisel soğurma katsayısı olarak bilinmektedir. Şiddetin azalmasının sebebi, ışın demetinin ortamdaki atomlar tarafından saçılması veya soğurulmasıdır [63].

2.2.1 X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi Ve Kırınım

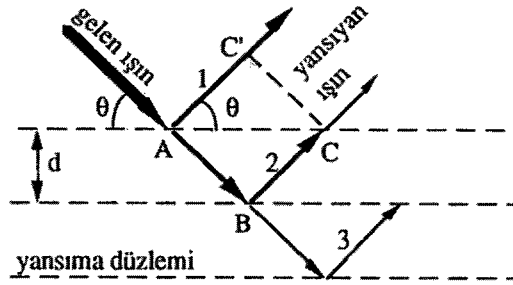
Herhangi bir madde üzerine düşürülen X-ışınları çeşitli etkileşmelere uğrar. Bunlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Şekil 2.3 Bir kristal ile etkileşen X-ışınları.

Bu etkileşmelerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (koherent saçılma) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkan verir (Şekil 2.3) [60]. Kristal yapıların aydınlatılmasında madde üzerine karakteristik (tek dalga boyulu) X-ışını düşürülür, bu X-ışınlarının dalga boyu kristal örgü parametreleri ile kıyaslanabilir aralıktadır (tipik olarak $1\text{\AA}$).

Bir kristalden kırınım olayının basit açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Bragg teorisi basit olmakla beraber deneysel sonuçlara doğru olarak uygulanabilmektedir.



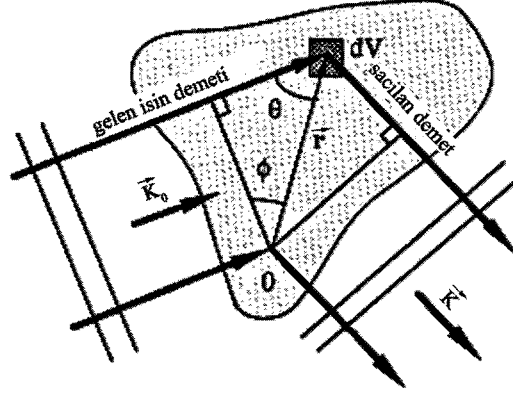
Şekil 2.4 Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması.

Şekil 2.4'deki gibi d aralıkları ile sıralanan paralel örgü düzlemleri üzerine θ açısıyla düşürülen dalga demeti esnek yansıma yapar ve ardışık iki düzlemden yansıyan ışınlar arasında $2d\sin\theta$ kadarlık yol farkı yapıcı girişim olması için kullanılan ışının dalga boyunun tam katlarına

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

şeklinde eşit olmalıdır [59,62,63,64]. (2.1) ile ifade edilen Bragg yasası $\lambda \leq 2d$ şartında gerçekleşebilir. Bragg yasası ile verilen kırınım olayı, gelen dalganın kristalin atomları tarafından saçılması ve saçılan dalgaların girişimi olarak bağımsız iki olay halinde

incelenabilir. Gelen dalganın kristalden saçılması; önce bir elektrondan, sonra atomun bütün elektronlarından ve belirli geometriye sahip atomlardan saçılma şeklinde sıralanabilir. Biz burada bu adımların çok ayrıntısına girmeden kristal üzerine düşürülen ışın demetinin kristal atomları etrafındaki elektron bulutundan saçılmalarını ve yapıcı girişim için farklı bölgelerden saçılan ışınlar arasındaki faz farklarını dikkate almak gerektiğini belirtmek istiyoruz.



Şekil 2.5 Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi.

Şekil 2.5’de $\vec{K}_0$ gelen ve $\vec{K}$ saçılan dalganın dalga vektörü olmak üzere O orijini ve orijine göre $\vec{r}$ konumundaki dV hacim elemanından saçılan dalga arasındaki faz farkı

$$e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r}}$$

faz çarpanı ile verilir. Kristal içinde saçılan dalganın genliği birim hücredeki elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Bu durumda kristalin periyodik fonksiyonlarından olan $V(\vec{r})$ kristal potansiyelinden sonra, ikincisi olan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ hesaba katılarak kristalin birim hücresinden saçılan toplam saçılma genliği

$$A(\vec{k}) = \int dV \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r}} \text{ veya}$$

$$A(\vec{k}) = \int dV \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\vec{k} = \vec{K} - \vec{K}_0$ olarak tanımlanan saçılma vektörüdür. İntegral birim hücrenin hacmi üzerinden alınmaktadır. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kristalin tanımı gereği periyodiktir ve periyodik fonksiyonların Fourier uzayında seriye açılımları işlem kolaylığı sağlamaktadır. Bu seriye açılım

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.3)$$

şeklinde kristalin $\vec{G}$ ters örgü vektörleri üzerinden yapılabilir. $\vec{G}$ ters örgü vektörü; çok kısa olarak; kristaldeki her bir hkl indisli düzlem Fourier uzayında (Ters uzay) büyüklüğü $\left| \frac{2\pi}{d_{hkl}} \right|$ olan, doğrultusu ilgili düzlem normali boyunca çizilen vektörler olarak tanımlanabilir ve

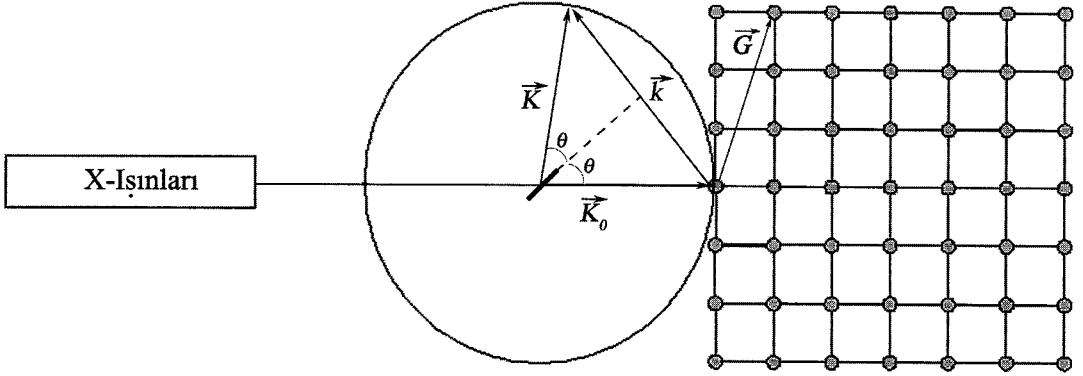
$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eşitlikteki $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ ve $\vec{c}^*$ ters örgünün birim hücre parametreleridir.

(2.3) eşitliği (2.2) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$A(\vec{k}) = \sum_G \int dV \rho_G(\vec{r}) e^{i(\vec{G}-\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2.5)$$

eşitliği elde edilir. Yapıcı girişim (2.5) eşitliğinde üstel terimin katkısının 1 olduğu $\vec{G} = \vec{k}$ durumlarında gözlenir ki bu da kristale ait örgü aralıklarının tersine karşı gelen $\vec{G}$ ters örgü vektörü ve kristalden saçılan ışınlar ait saçılma vektörünü birbirine bağlayan temel eşitliktir [63]. Bu kırınım şartının geometrisi yansıma (Ewald) küresi yardımı ile aşağıdaki gibi de gösterilebilir.



Şekil 2.6 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.

Şekilde $\vec{K}_0$ ve $\vec{K}$ Ewald küresi merkezindeki kristale gelen ve saçılan ışınları $\vec{k}$ ise saçılma vektörünü göstermektedir. Şekilde çizilen temsili ters örgü herhangi bir doğrultu etrafında döndürüldüğünde $\vec{G}$ ters örgü vektörlerinden bazıları $\vec{k}$ saçılma vektörü ile çakışacaktır. Bu $\vec{G} = \vec{k}$ yapıcı girişimin sağlandığı 2θ açılara karşılık

gelmektedir. (2.5) eşitliği, kristaldeki N birim hücre üzerinden yazılırsa toplam saçılma genliği;

$$A(\vec{k}) = N \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = NF_{hkl} \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Burada F_{hkl} niceliğine yapı çarpanı denilir. (2.6) eşitliği ile verilen A toplam saçılma genliğinin karesi bize kristalden saçılan kırınım şiddetini verir ve şiddet ifadesi;

$$I(\vec{k}) = A(\vec{k})A^*(\vec{k}) \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir. Burada $A(\vec{k})$ ve $A^*(\vec{k})$ yerine yazılırsa;

$$I(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \int \rho(\vec{r}') \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.8.a)$$

$$I(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp(-i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.8.b)$$

elde edilir. Burada $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r}')$ keyfi bir orijine göre $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ konumlarındaki elektron yoğunluğudur. (2.8.a,b) eşitlikleri ile tanımlanan şiddet ifadelerinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Şiddet yalnızca atomlar arası bağıl konum vektörüne bağlıdır. Gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

2.2.2 Yapı Çarpanı ve Faz

(2.7) eşitliği ile ifade edilen F_{hkl} yapı çarpanı birim hücredeki atomlar üzerinden toplam alınarak birkaç işlem sonrası

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.9)$$

şeklinde veya (2.4) eşitliği ile verilen ters örgü vektörü ve birim hücredeki atomların konum vektörü

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad (2.10)$$

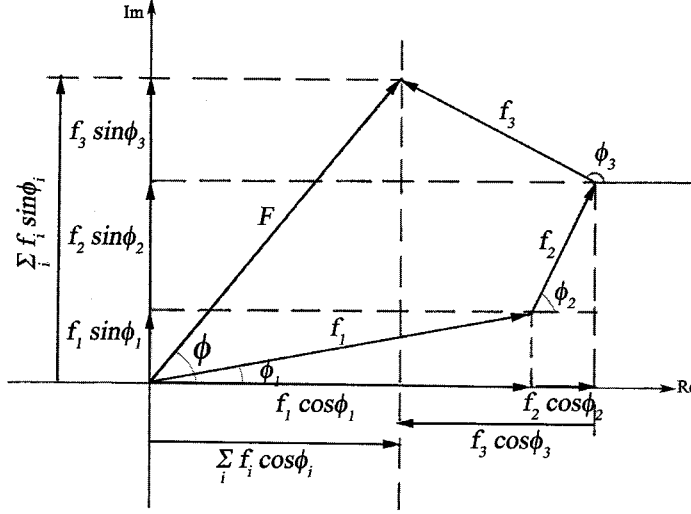
ifadeleri yerlerine yazılırsa

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.11)$$

olarak yazılabilir. Burada f_j birim hücrede r_j konumundaki j'yinci atoma ait atomik yapı çarpanı olarak tanımlanmaktadır. Atomların cinsine bağlı olarak f_j atomik yapı çarpanının değeri de değişmektedir. Ayrıca Bragg şartı sağlansa bile F_{hkl} yapı çarpanı

kristalin uzay grubunun izin verdiği yansımalarla sınırlıdır. Bu nedenle kristal yapı çözümüne başlarken uzay grubunun belirlenmesi yapının aydınlatılmasında kolaylık getirecektir.

F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili 1, 2, 3,... atom için şekil 2.7'deki gibi çizilebilir.



Şekil 2.7 Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili.

Şekil 2.7'de ϕ_i ve f_i ler seçilen keyfi orijine göre her bir atoma ait faz değerleri ve atomik yapı çarpanlarıdır. Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı çarpanı bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimde

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.12)$$

olarak yazılabilir. Burada

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.13.a)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.13.b)$$

dir. F_{hkl} yapı çarpanına karşı gelen faz açısı, ϕ_{hkl} ;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilir (Şekil 2.7) [65]. ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa F_{hkl} yapı çarpanının ters fourier açılımından $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron

yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinde kullanılır.

Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti saçılma genliğinin karesi ile orantılı olduğundan

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. (2.13) eşitlikleri dikkate alındığında şiddet ifadesi için;

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s f_i f_j \cos^2(\vec{G}_j \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \quad (2.16)$$

sonucu elde edilir. Bu şiddet ifadesinden de görülmektedir ki, şiddet yalnızca atomlar arası bağıl konum vektörüne bağlıdır. Gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

2.2.3 Yapı Çarpanının Fourier Açılımı

Kristal yapı çözümündeki problemlerden en önemlisi yapı çarpanında ortaya çıkan faz farkının doğru değerlendirilmesidir. Bu nedenle bu kesimde (2.11) eşitliği ile verilen yapı çarpanının biraz daha ayrıntılı açıklanması önemlidir. Birim hücreden saçılan dalgaların toplam saçılma genliği (2.11) eşitliği ile

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

şeklinde yazılmıştı. Bu eşitlikten bir hkl yansımasına ait yapı çarpanının büyüklüğü birim hücredeki atomların atomik saçılma çarpanına ve bağıl konumlarının kesirsel koordinatlarına bağlı olduğu açıkça görülmektedir. (2.11) eşitliği açık yazılırsa anlamı daha kolay anlaşılabilir.

$$F_{hkl} = f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_s e^{i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)} \quad (2.17)$$

(2.17) eşitliğindeki terimlerden her biri genliği f_j , fazı $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ olan bir dalgayı temsil eder ki bu trigonometrik gösterimde bileşenleri

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_s \cos \phi_s + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_s \sin \phi_s) \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. (2.18) ifadesi şekil 2.7’de verilmiştir.

Dolayısı ile yapı çarpanı birim hücredeki atomlardan (s) saçılan dalgaların bileşkesidir. Argand diagramı da denilen bu çizimden; yapı çarpanının büyüklüğünün

bileşenlerinin izdüşümlerinin toplamalarının karesinin saçılma şiddetini verdiği görülmektedir.

$$F^2 = \left[\left(\sum_{j=1}^s f_j \cos \phi_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^s f_j \sin \phi_j \right)^2 \right] \quad (2.19)$$

birim hücrenin orijinine göre ϕ toplam faz açısı bileşenler cinsinden (Şekil 2.7)

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \phi_j}{\sum_j f_j \cos \phi_j} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Deneysel olarak yapı çarpanının büyüklüğü yani saçılma şiddeti ölçülebilmekte fakat faz değerini bulmak zor olmaktadır. Bu sonuç kristal yapı çözümünde faz problemi denen güçlüğü özetler. Atomların birim hücre içindeki yerleri (2.17) ve (2.18) eşitliklerindeki faz çarpanına bağlı olduğundan kristal yapı yani atomların koordinatları fazlar hesaplanmadıkça bulunamaz [65].

2.2.4 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Kristal yapı içerisindeki atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$ (2.11) eşitliğinden F_{hkl} 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu Fourier serisi ile;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte V birim hücrenin hacmi x , y ve z kesirsel koordinatlardır. (2.19) eşitliğinden F_{hkl} yapı çarpanı,

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlik basitçe;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.23)$$

şeklinde olup, burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.24)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.25)$$

dir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı çarpanının faz açısı ϕ_{hkl} ise ve (2.14) eşitliği tekrar yazılırsa;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.26)$$

olur. hkl ve $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ düzlem takımlarından saçılma şiddeti aynı olacağı için (Friedel Yasası),

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (2.27)$$

dir. Bu durumda (2.20) ve (2.26) eşitlikleri ile verilen faz değeri için,

$$|\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (2.28)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca şekil 2.7 incelendiğinde,

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (2.29.a)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (2.29.b)$$

olduğundan bu değerler (2.23) eşitliğinde yerine yazıldığında,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.30)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (2.21) ifadesinde yerine yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (2.31)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp (2.27) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}) \quad (2.32)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı çarpanı ve ilgili kristal yapı çarpanına ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki $|F_{hkl}|$ yapı çarpanının değeri difraktometre ile doğrudan elde edilmesine rağmen, ϕ_{hkl} faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olamamaktadır.

Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazanma açısından genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksene dik düzlem dikkate alınır. c-eksenine dik düzlem için elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos(2\pi(hx + ky) - \phi_{hk}) \quad (2.33)$$

şeklinde olur. Burada A birim hücredeki x - y düzleminin alanıdır.

2.3 KIRINIM ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti esasta (2.15) eşitliğinde verildiği gibi yapı çarpanının karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \propto F_{hkl}^2 \quad (2.34)$$

Ancak saçılma şiddetini veren eşitlik

$$I(hkl) = k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot E \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.35)$$

olarak yazılabilir. Burada F_{hkl} dışındaki parametreler, geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanlarıdır [66].

I_0 : Gelen X-ışını demetinin şiddeti.

k_1 : $e^2/(m^2 c^4)$ (Evrensel Sbt.).

k_2 : $\lambda \Omega / V$ (λ : Dalga Boyu, Ω : Kristalin hacmi, V : Birim hücrenin hacmi).

P : Polarizasyon Çarpanı.

L : Lorentz Çarpanı.

T : Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı.

A : Soğurma çarpanı.

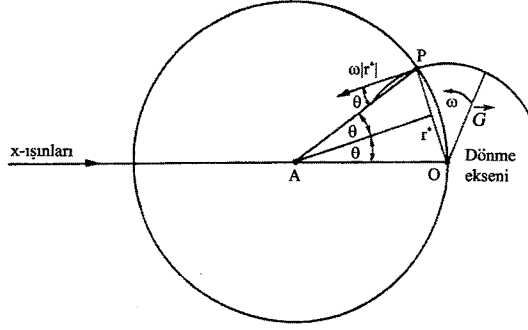
E : Sönüm Katsayısı.

Bir kristale ait saçılma şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için bu düzeltme çarpanlarının uygulanması ve daha sonra F_{hkl} değerinin belirlenmesi gerekir. Bu terimler aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

2.3.1 Lorentz Çarpanı Düzeltmesi

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma (Ewald) küresi üzerinde bulunması gerekir. Yukarıda yapıcı girişim şartı $\vec{G} = \vec{k}$ olarak belirlenmişti. Bir hkl düzleminin yansıma konumu Bragg açısı (2θ) ile değişir. Bu konumdaki hkl düzlemine ait Bragg yansımasının şiddeti bu düzlemin Bragg açısında kalma süresi ile ilgilidir. Lorentz çarpanı olarak da bilinen bu düzeltme katsayısı, kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlı olarak değişir. Gelen ve saçılan

ışınların bulunduğu düzlemin normalinin kristalin dönme eksenini olarak alınması, şeklinde tanımlanan bir kırınım şiddeti ölçümü şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Lorentz çarpanı etkisinin Ewald küresinde gösterimi.

Şekilden de görüleceği gibi kristal ve bununla birlikte ters örgüsü sabit w hızıyla dönüyor olsun. Bu dönme süresinde $\vec{G}$ ters örgü vektörünün $\vec{k}$ saçılma vektörüne eşit olduğu durumlarda Bragg şartı sağlanmış olacaktır. Yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgü noktasının çizgisel hız bileşeni v_n ise, Lorentz çarpanı;

$$L = \frac{w}{v_n \lambda} \quad (2.36)$$

olarak tanımlanabilir. P noktasının lineer hızı ise

$$v = |r^*| w \quad (2.37)$$

dır. Ewald küresinin yarıçapı doğrultusundaki hız bileşeni ise,

$$v_n = |r^*| w \cos \theta \quad (2.38)$$

olarak yazılabilir. (2.1) eşitliğine göre tanımlanan Bragg yasasına göre $|r^*|$

$$|r^*| = 1/d = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2.39)$$

(2.38) eşitliğinde yerine yazılır ise,

$$v_n = (w/\lambda) 2 \sin \theta \cdot \cos \theta \quad (2.40)$$

ve

$$L = (2 \sin \theta \cos \theta)^{-1} = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.41)$$

olarak ifade edilebilir. Bu ise Lorentz çarpanıdır. Bu şekilde tasarlanan Lorentz çarpanı düzeltmesi; sıfır düzey dönü, Weissenberg fotoğraf veya ekvatoriyal yansımaların ölçüldüğü difraktometreler için kullanılır [65].

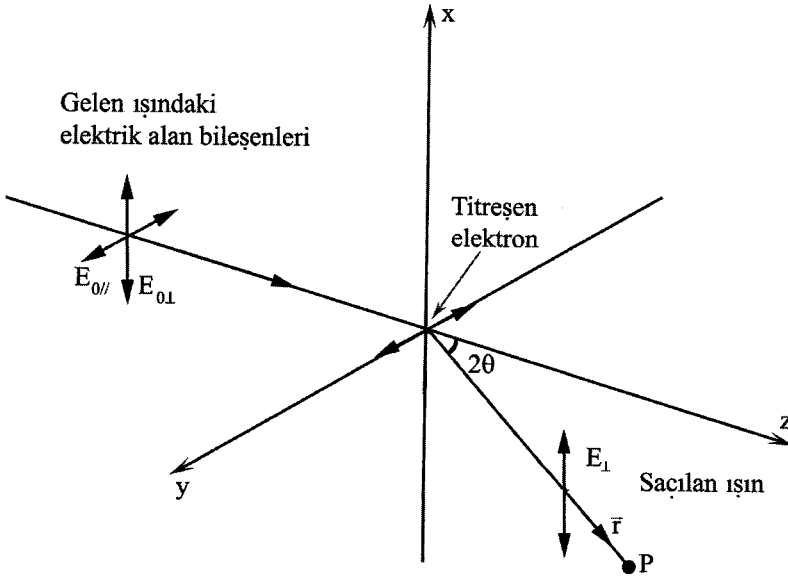
2.3.2 Polarizasyon Düzeltmesi

Kristal üzerine kutuplanmamış halde gelen X-ışını kristalden yansırken kısmen kutuplanır. Işığın kutuplanması şekil 2.9'da görüldüğü gibi şiddetinde kısmen bir azalmaya yol açacaktır.

Yükü e , kütlesi m olan bir elektrondan saçılan X-ışınlarının, r kadar uzaktaki I şiddeti, ilk defa J. J. Thompson tarafından

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \theta \quad (2.42)$$

olarak bulunmuştur. Bu eşitlikte c ışık hızı, θ saçılma açısıdır.



Şekil 2.9 X-ışınının polarizasyonu.

Polarize olmamış bir X-ışını demetinin elektronlar tarafından saçıldıktan sonra elektrondan r kadar uzaktaki şiddetini araştırmak için; kristal üzerine gelen X-ışınlarının $\vec{E}_0$ elektriksel alan vektörü, gelen ve saçılan ışınların oluşturduğu düzleme paralel $\vec{E}_{0//}$ ve dik $\vec{E}_{0\perp}$ olmak üzere iki bileşene ayrılabilir. Bu alan bileşenlerinin titreşim frekansları ve şiddetlerinin ortalaması birbirine eşit olacaktır. Bu durumda ortalama şiddet;

$$I_{0//} = I_{0\perp} = \frac{1}{2} I_0 \quad (2.43.a)$$

$$I_{0//} + I_{0\perp} = I_0 \quad (2.43.b)$$

yazılabilir. Her bir şiddet bileşeninin elektronlar tarafından saçıldıktan sonraki değeri ise (2.42) eşitliğinden,

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \sin^2 \theta_{\perp} \quad (2.44.a)$$

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \sin^2 \theta_{\parallel} \quad (2.44.b)$$

olacaktır. $\theta_{\perp} = 90^\circ$ ve $\sin^2 \theta_{\perp} = 1$ ayrıca $\theta_{\parallel} = 90^\circ - 2\theta$ ve $\sin \theta_{\parallel} = \sin(90^\circ - 2\theta) = \cos 2\theta$ olduğundan,

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \quad (2.45.a)$$

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \cos^2 2\theta \quad (2.45.b)$$

ve

$$I_{saç} = I_{\perp} + I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.46)$$

sonucu elde edilir. O halde,

$$I = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{e^2}{mrc^2} \right]^2 P \quad (2.47)$$

şeklinde yazıldığında bu eşitlikteki,

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.48)$$

değerine polarizasyon çarpanı denir. Polarizasyon çarpanı sadece θ açısına bağlı olup şiddet ölçme yönteminden bağımsızdır. Lorentz çarpanı ile polarizasyon çarpanı düzeltmeleri, şiddet üzerinde Lorentz–polarizasyon (Lp) çarpanı adı altında bir arada yapılır.

2.3.3 Soğurma Çarpanı Düzeltmesi

Kristalden geçen X–ışınlarının bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulan miktar ışının kristal içerisinde aldığı yola (t) ve kristalin çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlıdır [67]. X–ışınlarının şiddetindeki azalma miktarı Lambert–Beer yasasına göre;

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.49)$$

biçiminde ifade edilir (Şekil 2.10) [66].

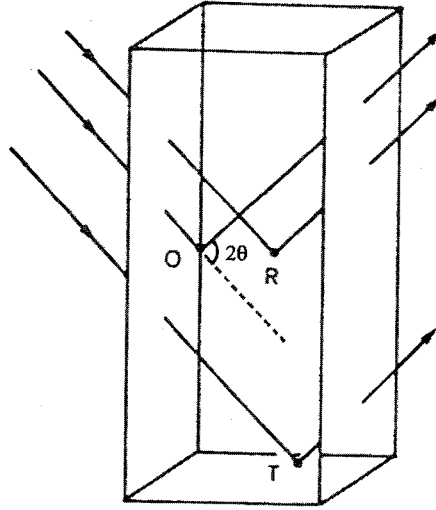
(2.49) eşitliği çizgisel soğurma katsayısı μ bilinen bir bileşik için en uygun kristal büyüklüğünü tahmin etmek içinde kullanılabilir. (2.35) eşitliğinde k_2 sabitinin, kristal hacmi olan Ω ile doğru orantılı olduğu gösterilmişti. Ω büyüklüğünün ise x^3 ile orantılı olduğu göz önüne alınırsa,

$$I_0 \propto x^3 \text{ ve } I \propto x^3$$

olacaktır. Absorbsiyon sonrasında yansıma şiddetinin maksimum olması için

$$\frac{dI}{dx} = 3x^2 e^{-\mu x} - x^3 \mu e^{-\mu x} = x^2 e^{-\mu x} (3 - \mu x) = 0 \quad (2.50)$$

olacaktır. Dolayısı ile maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için gerekli optimum kristal kalınlığı, kristalin bir bütün halinde X-ışınları demetinin içinde kalması halinde $x_{opt} = 3/\mu$ olmalıdır.



Şekil 2.10 Verilen bir 2θ açısı için gelen ve saçılan ışın demetlerinin kristal içerisindeki saçılma noktalarına bağlılığı.

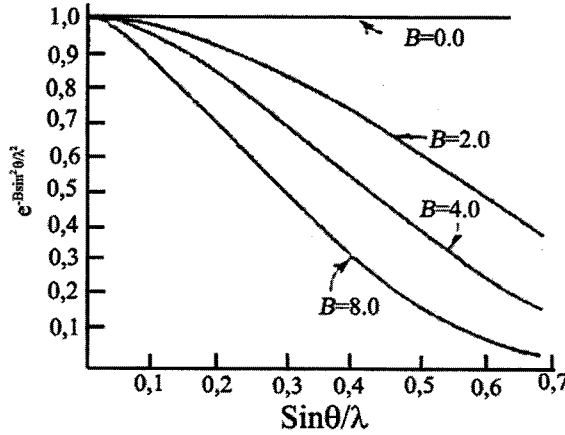
Çizgisel soğurma katsayısı μ ; moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları (μ/ρ) , kristalin yoğunluğu (d) ve atomların moleküldeki ağırlık yüzdeleri P olmak üzere,

$$\mu = d \sum_n P_n (\mu/\rho)_n \quad (2.51)$$

ile verilir. Çizgisel soğurma katsayısına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağına karar verilebilir. Ağır atom bulundurmeyen yapılarda çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} den küçükse soğurma düzeltmesi uygulanmayabilir.

2.3.4 Sıcaklık Çarpanı Düzeltmesi

Kristal yapı çarpanı ifadesi türetilirken atomların birim hücre içerisinde durgun oldukları kabul edilmiştir. Oysa gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, atomlar sahip oldukları termal enerji nedeniyle denge konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Titreşim hareketinin genliği sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki diğer atomlarla arasındaki etkileşime bağlı olarak değişir.



Şekil 2.11 $\sin \theta / \lambda$ nın fonksiyonu olarak sıcaklık çarpanının değişimi.

Artan sıcaklık titreşim genliğini artıracığından atomların çevresindeki elektron bulutu daha büyük hacme yayılacağından saçılma gücü daha hızlı bir şekilde

$$e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

ile üstel olarak azalacaktır. Burada B atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması ile ilgili olup, izotropik saçılma çarpanı olarak tanımlanır [65]. Burada;

$$B = 8\pi^2 \overline{U}^2$$

böylece gerçek atom için atomik saçılma çarpanı;

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.52)$$

burada f_0 mutlak sıfır'daki saçılma genliği, f ise ölçümün toplandığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir (Şekil 2.11).

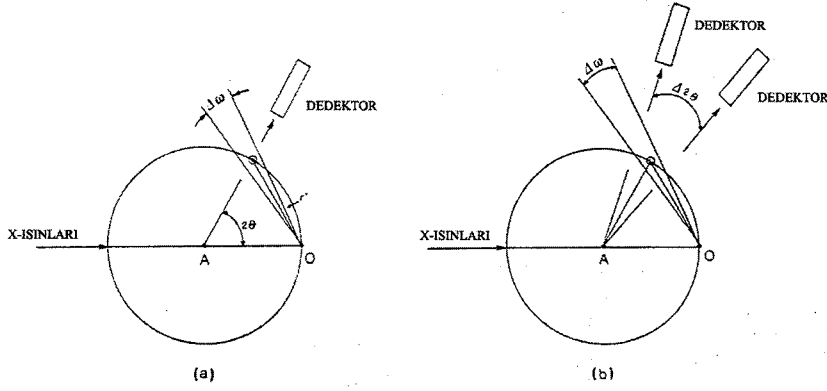
2.3.5 Sönüm Çarpanı Düzeltmesi

Soğurmanın etkisi ile, kristal ile etkileşen X-ışınlarının şiddeti kısmen zayıflamaktadır. X-ışını kırınımının keşfinden daha sonra, kristal yansıma için Bragg açısına ayarlandığında kristalin mozaik yapısına bağlı olarak ilave zayıflamaların olabileceği anlaşıldı. Sönüm etkisi birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene sahiptir. Daha önemli olanı ikincil sönüm olarak adlandırılır. İkincil sönüm, mozaik yapının birbirine paralel olmasından kaynaklanır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere, gelen ışınların daha azı düşer. İkincil sönüm katsayısı, bu şiddet azalmasını düzelden katsayıdır. Kırınıma uğrayan ışınların şiddetindeki bu azalma, daha çok mükemmel kristallerde ve $\sin\theta/\lambda$ 'nın küçük değerlerinde yüksek şiddetli yansımalar için gözlenir. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına eşdeğer olmasından dolayı, yeterince küçük kristaller için ihmal edilir. Eğer yansımalarda ikincil sönüm etkisi bazı yüksek şiddetli yansımalar için $|F_{göz}| < |F_{hes}|$ olursa, kristal yapı artırımının son aşamasında dikkate alınabilir.

2.4 ŞİDDET ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE ALAN DEDEKTÖRLERİ

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma (Ewald) küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Bu nedenle kristalin ve yansıma şartını sağlayan noktaları kaydeden dedektörün belirli eksenlerde hareket ettirilmesi gerekmektedir. Difraktometrelerde kristalin ve sayacın hareketine göre tanımlanan, şiddet ölçme yöntemleri üçe ayrılabilir;

1. “Sabit kristal–Sabit Sayaç” yöntemi: Kristal sabit bir yansıma konumunda tutulurken, sayaçta 2θ konumunda sabit tutularak şiddet ölçülür.
2. “Dönen kristal–Sabit sayaç” yöntemi (w taraması): Kristal difraktometrenin w eksenini etrafında döndürülürken, sayaç 2θ konumunda sabit tutularak, kırınım şiddetlerinin verileri toplanır.
3. “Dönen kristal–Dönen sayaç” yöntemi (2θ veya $w-2\theta$ taraması): Bu ölçme yönteminde kristal w eksenini etrafında belli bir açısal hızla dönerken, sayaç kristalin hareketine eşlenmiş olarak ve kristalin açısal hızının iki katı kadar bir hızla dönerek şiddet verileri toplanır.



Şekil 2.12 Difraktometrelerde Kullanılan Farklı Tarama Türleri. a) w taraması. b) $w-2\theta$ taraması.

Genelde ters örgü noktalarının Ewald küresinin yüzeyine getirilmesi ve yansıma koşulunun sağlanması için kristalin w ve ϕ olarak adlandırılan iki eksen etrafında döndürülmesi yeterlidir [66]. Bu işlemi gerçekleştirebilmek için difraktometrelerde gonyometreler kullanılır ve iki eksenli gonyometre olarak adlandırılır. İki eksenli gonyometre, diğerlerine göre daha basit bir geometriye sahiptir. Gonyometre başlığı ϕ eksenli üzerindedir. ϕ -ekseni $0^\circ-180^\circ$ lik açı yapabilir. w -ekseni ise $0^\circ-180^\circ$ lik açı yapar.

Son yıllarda protein ve diğer makromolekül kristallerinin verilerinin toplanmasında difraktometrelerde en yaygın olarak alan dedektörleri kullanılmaktadır. Alan dedektörü geniş bir yüzeye sahiptir. Kristal küçük açılarda dönerken, farklı pozisyonlarda dedektöre gelen kırınımına uğramış foton sayısını ve şiddetini ölçebilir.

STOE IPDS II cihazındaki X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, belli bir doğrultuda kristale ulaşır ve Bragg kanununa uygun olarak yansıyanlar görüntü tabakasında görüntü oluşturur. Oluşan bu yansımaların görüntü plakasında görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. $\text{BaBrF}:\text{Eu}^{+2}$ parçacıklarından oluşan fosfor, X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar. Böylece, görüntü tabakasında görüntü oluşmuş olur. Sıra bu görüntülerin okunmasına gelir. Görüntü tabakası, iyi odaklanmış He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Lazer tarama başındaki optik sistem yayılan fuloresansın analizini yapmak için foto çoğaltıcı ile toplar. Toplanan bu veriler sayısallaştırılarak bilgisayar sistemine aktarılır. Tarama sistemi basamaklı motor ile çalışır. Bu motor, sistemle eşzamanlı çalışarak okuma işlemi boyunca her bir pikselin konumunu kontrol

eder. Sayısallaştırılmış görüntü yaklaşık 200 saniyede okunur. Bu okunan değerler çok kısa bir sürede kartezyen koordinatlara çevrilir. Okuma döngüsü sonunda, görüntü tabakasındaki izler beyaz ışık ile silinerek, görüntü tabakası yeni pozu kaydetmek için hazır duruma gelir.

Çalışmalarımızda kullanılan Stoe IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II), katı örneklerin hızla tanımlanması için otomatikleştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm lik görüntü tabakası ve iki-eksenli gonyometreye sahiptir. IPDS II çoğu durumda tek kristal analizi için kullanılır.

2.5 KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜLMESİ

2.5.1 Faz Problemi

Yapı analizinin amacı, kırınım verilerini kullanarak kristalin atomik elektron yoğunluğu dağılımını yani birim hücredeki atomların kesirsel koordinatlarını elde etmektir. X-ışını kırınımı şiddetleri, kristalden saçılan toplam genliğin karesini yani yapı çarpanı büyüklüğünün karesini vermekle birlikte yukarıda sözü edilen faz değerinin doğrudan hesaplanması mümkün değildir. Çünkü deneysel olarak saçılan X-ışınları arasındaki faz farkları ölçülememektedir. (2.32) eşitliği ile verilen elektron yoğunluğunu hesaplamak için, “Faz Problemi” de denilen bu eksik bilginin türetilmesi gerekmektedir [66].

Eğer yapı çarpanları ve fazlar biliniyorsa birim hücredeki elektron yoğunluk dağılımı hesaplanabilir veya eğer elektron yoğunluğu biliniyorsa yapı çarpanları elde edilebilir. Birbirinden bağımsız gibi görünen fazlar ve genlikler arasında bir ilişki kurabilmek için aşağıda belirtilen elektron yoğunluğunun iki önemli özelliği kullanılır.

- Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir [$\rho(\vec{r}) \geq 0$]. Çünkü gerçek bir nesne olan kristal için elektron yoğunluğunun her yerde gerçek, pozitif ve sürekli olması beklenmektedir.
- Elektron yoğunluğu, temsil ettiği atomların şekline benzer bir şekilde yaklaşık küresel simetrik bir dağılıma sahiptir.

Tarihsel gelişimi içinde faz bilgisi içeren ilk bilgiler simetri merkezli yapılar için, Harker ve Kasper tarafından 1948’de eşitsizlikler formunda elde edilmiştir. Daha sonraları 1950’de Karle ve Hauptman determinantsal eşitsizlik formunu oluşturarak

simetri ile ilgili sınırlamaları ortadan kaldırmışlardır. Birbirleri ile etkileşmeyen özdeş atomlar için, elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı düşüncesiyle 1952 yılında Sayre, kendi adıyla anılan, yapı çarpanları arasındaki ilişkiyi ortaya koyan “Sayre Eşitliğini” oluşturdu. 1955’li yıllarda Cochran tarafından “üçlü faz bağıntısı” için olası dağılımın elde edilmesinin ardından 1956 yılında Karle ve Hauptman tarafından simetri merkezi olmayan yapılar için “Tanjant formülü” elde edilmiştir. Karle ve Karle pratik bir yöntem olan “sembolik toplama” yöntemiyle simetri merkezi olan ve olmayan yapılar için yeni bir faz belirleme yöntemi geliştirerek direkt metotların günümüz bilgisayarlarında kullanılan paket programlar için başlangıç noktasını oluşturmuştur.

Bu bölümde faz problemini çözmek için genel olarak kullanılan önemli yöntemler verilecektir.

2.5.2 Patterson Yöntemi

A.L. Patterson, 1935 yılında; bir kristalden saçılma şiddeti yapı çarpanının karesi ile doğru orantılıdır gerçeğinden yola çıkarak bir makale yayınladı [68]. Kristalden saçılan ışının şiddeti (2,8.a, b) eşitliklerinde verildiği gibi genliğin karesi ile orantılı olduğu için seçilen keyfi bir orijine göre $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r}')$ sırasıyla $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ konumlarındaki elektron yoğunlukları olmak üzere

$$I(\vec{k}) = \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp(-\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})) d\vec{r}_r d\vec{r}_{r'} \quad (2.53)$$

veya

$$I(\vec{k}) = \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) \exp(-\vec{k} \cdot \vec{u}) d\vec{r}_r d\vec{u}_u \quad (2.54)$$

şeklinde integral formunda yazılabilir. Burada herhangi bir $\vec{r}$ değeri için

$$P(\vec{u}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r}_r \quad (2.55)$$

değeri Patterson fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda $\vec{k} = \vec{G}$ şartını sağlayan hkl düzlemlerine karşı gelen şiddet ters uzayda

$$I_{hkl}(\vec{k}) = \int P(\vec{u}) \exp(-\vec{k} \cdot \vec{u}) d\vec{u}_u \quad (2.56)$$

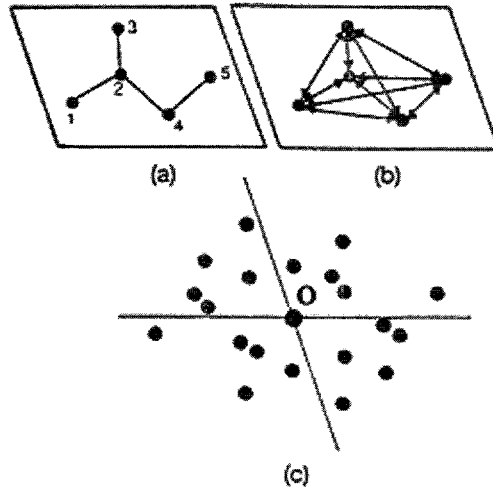
şeklinde tanımlanmış olur. Patterson fonksiyonunun değeri $\vec{r}$ ve $\vec{r}'(\vec{r} + \vec{u})$ konumundaki yoğunlukların küçük olması durumunda küçük, yoğunlukların her ikisinin büyük olması durumunda $P(\vec{u})$ ’nun değeri büyüktür. $P(\vec{u})$ ’nun maksimum değeri

orijin ($\vec{u} = 0$) ve birim hücre içinde iki atom arasındaki bağıl uzaklığa bağlıdır. (2.56) eşitliğinden ters fourier dönüşümü ile $P(\vec{u})$ Patterson fonksiyonu elde edilebilir. Bu seriye açılımın fourier katsayıları I_{hkl} şiddetleri (yani F_{hkl}^2) değerleridir. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı ϕ 'nin değerinin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduğundan sonra, ardışık fark fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir [65]. Üç boyutlu uzayda $\rho(x,y,z)$ ve $\rho(x+u,y+v,z+w)$ sırası ile (x,y,z) ve $(x+u,y+v,z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir. Bu durumda eşitlik (2.55)'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu,

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.57)$$

şeklinde elde edilir. Burada u,v,w birim hücredeki atomlar arası bağıl koordinatlara karşı gelmektedir.

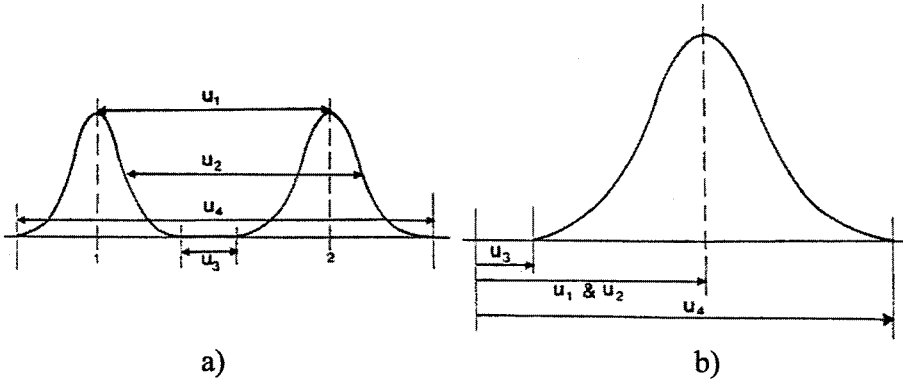
Birim hücresinde N tane atom bulunduran bir kristal için, Patterson sentezinden N^2 tane pik bulunacaktır. Ancak bu konumlardan her birinin de orijin olabileceği düşünülürse bu piklerden N tanesi dejenere pik olacağı için toplam pik sayısı $N^2 - N$ tane olacaktır. Örneğin $N=5$ atomlu bir yapı için piklere karşı gelen bağıl vektörler şekil 2.13'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.13 a) Beş nokta atomdan oluşmuş bir molekülün temsili gösterimi, b) Mümkün tüm atomlar arası vektörlerin uygun temsili, c) b'de gösterilen vektörlerin ortak bir orijine ötelenmesi ile elde edilen Patterson pikleri.

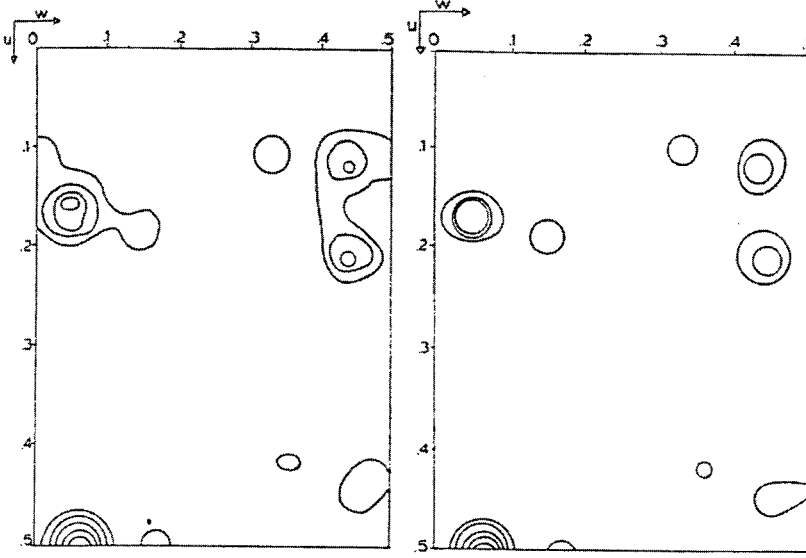
Şekilden de görüldüğü gibi O orijini atomlardan herhangi biri seçilirse çizilen yirmibeş vektörden beşi ortadan kalkmış olur. Bu bağıl vektörler seçilen orijine taşınırsa şekil 2.13.c’de gösterildiği gibi Patterson pikleri elde edilir. Dejenerelik sonucu oluşan pik yoğunluğundaki bu fazlalık ise noktasal olmayan atomlar bulunduran gerçek yapılar için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Gerçektende Patterson pikleri; elektron yoğunluğu haritalarındaki maksimumlardan daha geniştir [66].

Tek boyutlu bir örnek olarak Şekil 2.14’de görülen $\rho(x)$ elektron yoğunluğu dağılımları için sıfırdan farklı olan genişlikler, Patterson fonksiyonunda iki kat daha geniş bir pik verecektir [66].



Şekil 2.14 a) İki atom için tek boyutta elektron yoğunluk fonksiyonu dağılımı, **b)** a’da temsil edilen elektron yoğunluklarına ait Patterson piki.

Bu sorunun giderilebilmesi için Patterson fonksiyonuna keskinleştirme işlemi uygulanır. Şekil 2.15’de bu işlem uygulanmadan önce ve sonraki elektron yoğunluk dağılımları görülmektedir. Aynı zamanda orijin pikini çıkarma işlemi uygulanarak Patterson fonksiyonu yardımı ile atomların koordinatları bulunabilir.



Şekil 2.15 Normal ve keskinleştirme işlemi uygulanmış Patterson haritaları.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijinine olan uzaklığa karşılık gelir [66].

Eğer molekül içerisinde sınırlı sayıda ağır atom veya atomlar varsa Patterson fonksiyonunun kullanılması ile ilgili işlemler oldukça basitleşir. Bu atomlar arasındaki vektörlere bağlı olarak pikler haritada baskın olacaktır. Böylece ağır atomların koordinatlarını bulmak oldukça kolaylaşacaktır. Eğer atomlar yeterince büyük atom numaralarına sahip iseler bunların koordinatları hakkındaki bilgi iyi bir başlangıç modeli oluşturacaktır. Elde edilen haritada yalnızca ağır atomlar değil yapıdaki diğer atomlar da bulunmaktadır. İstenen durum ilk elektron yoğunluğu haritasında yapının tamamlanmasıdır. Ancak birçok durumda tüm atomların koordinatlarının bulunabilmesi için Fourier çevrim yöntemi adı verilen işlem yardımı ile birden fazla çevrimin yapılması gerekmektedir. Her bir çevrimde konumları bilinen atomların yardımı ile yapı çarpanları hesaplanır ve fazlar yeni elektron yoğunluk haritalarının oluşturulmasında kullanılır. Eğer başlangıç modeli doğru ise her bir çevrimde yeni atomların koordinatları bulunur. Bu işleme yapı tamamlanıp tüm atomların koordinatları bulunana kadar devam edilir [66].

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum; ağır ve hafif atomların şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu ise ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasındaki orantının

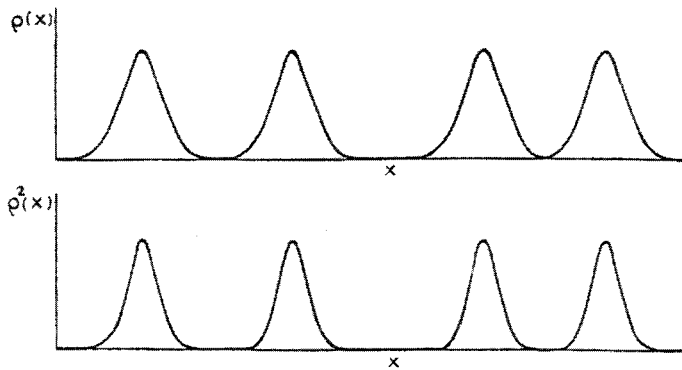
$$\sum Z_{ağ}^2 / Z_{haf}^2 = 1$$

şeklinde olması ile sağlanır [65, 66, 69].

2.6 DİREKT YÖNTEMLER

Elektron yoğunluğu haritalarındaki piklerin yerleri atomların konumlarını saptamak için kullanılır. Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetleri, kristal yapı çarpanlarının sadece genliklerini verdiğinden, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritasının çıkarılabilmesi için, fazların da bulunması gerekmektedir. Kristallografide faz sorunu olarak ta bilinen bu problemi çözmek için, bazı indirekt yöntemler uygulanabileceği gibi, yapı çarpanı genliklerinden fazların direkt olarak türetilmesi de mümkündür. Faz probleminin çözümünde, matematiksel bağıntılar yardımı ile gözlenen genliklerden, yapı çarpanı fazlarının doğrudan türetilmesi işlemine direkt yöntemler denilmektedir.

Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirlerinden bağımsız niceliklerdir. X-ışını kırınımında bu iki niceliği ilişkilendirmek mümkündür. Bunun için elektron yoğunluğu fonksiyonunun iki önemli özelliği göz önüne alınmalıdır. Daha önceden de belirtildiği gibi elektron yoğunluğu fonksiyonu her yerde pozitifdir ve atomların çevresinde yaklaşık küresel simetriye sahiptir. 1953'te Hauptman ve Karle, direkt yöntemlerin olasılık esaslarını ve temel kavramlarını oluşturmuş ve karmaşık kristal yapıları çözmede bu yöntemleri kullanması; matematikçi Hauptman ve Karle'ya 1985 yılında Nobel kimya ödülü kazandırmıştır.



Şekil 2.16 Tek boyutlu bir yapı için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ arasındaki karşılaştırma.

1953 yılında Sayre'de, atomların birbirinden ayrık olma şartını kullanarak çok önemli bir bağıntı türetmiştir. Sayre hemen hemen eşit atomlara sahip çok iyi çözülmüş bir yapıyı göz önüne alarak, elektron yoğunluk fonksiyonu $\rho(\vec{r})$ ve $\rho^2(\vec{r})$ fonksiyonlarının oldukça benzer olduğunu ve aynı konumlarda maksimumlara sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.16) [66].

2.6.1 Normalize ve Birimsel Yapı Çarpanı

Faz hesaplarında ölçülen yapı çarpanları yerine, Karle ve Hauptman tarafından 1956'da tanımlanan normalize yapı çarpanlarının kullanılması daha uygundur. Bilindiği gibi (2.11) eşitliği ile tanımlanan kristal yapı çarpanı birim hücresinde tek cins atom bulunduran yapı için ($\vec{h} = \vec{G}$ alınarak)

$$F = f \sum_j^N e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r}_j)}$$

$$F = f \cdot E \quad (2.58)$$

şeklinde yazılabilir. (2.58) eşitliğinde E üstel terimlerin toplamıdır. Atomlar sabit konumları etrafında termal titreşim hareketi yaparlar. Bu termal titreşim hareketinin genliği veri toplanma sıcaklığına bağlıdır. Bilindiği gibi gerçekte atomlar denge konumları etrafında termal titreşim hareketi yaparlar ve bu hareketin saçılmaya katkısı (2.52) eşitliğinde

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.59)$$

şeklinde ifade edilir. Oysa denge konumları etrafında hareket etmeyen yani durgun ve nokta şeklinde düşünülen atomlar için

$$f = Z \quad (2.60)$$

dir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi saçılma açısı θ büyüdükçe $|F|$ değerleri küçülmektedir. Normalize yapı çarpanının tanımlanması bu sorunu kısmen ortadan kaldırır. (2.59) ve (2.60) eşitliklerinde tanımlanan atomik saçılma çarpanlarının kullanılması ile;

$$\frac{F_{nokta}}{F_{gerçek}} = \frac{Z \cdot E}{E f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}} \quad (2.61)$$

ve

$$F_{nokta} = \frac{Z}{f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}} \cdot F_{gerçek} \quad (2.62)$$

olacaktır. Bununla birlikte birçok kristal birden fazla çeşit atom bulunduracağı için sorun çok basit değildir. Ancak tam olarak F_{nokta} yapı çarpanını elde etmek yerine ortalama olarak bir Z/f değeri kullanılmalıdır. Genel olarak,

$$F_{nokta} = \frac{\sum_j^N Z_j}{(e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}) \sum_j^N f_{0j}} \cdot F_{gerçek} \quad (2.63)$$

olarak tanımlanan değer birçok sorunu çözecektir. Pratik kullanım açısından (2.63) eşitliği F_{000} değerine bölünerek önemli bir tanım olan birim yapı çarpanı U değeri tanımlanmış olur.

$$U_{hkl} = F_{hkl, nokta} / F_{000} \quad (2.64)$$

dir. $\sum_j^N Z_j = F_{000}$ alınarak (2.63) eşitliğinin sağ tarafı;

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{(e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}) \sum_j^N f_{0j}} \quad (2.65)$$

olarak yazılabilir. Sıcaklık etkisini de içeren ve daha genel bir saçılma çarpanı ifadesi olan (2.59) eşitliğinin kullanılması ile (2.65) eşitliği

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_j^N f_j} \quad (2.66)$$

elde edilir. U_{hkl} nin fazı F_{hkl} ile aynıdır ve simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı çarpanlarının faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı çarpanlarının faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur. (2.66) eşitliğinde $\sum_j^N f_j$ 'nin olası maksimum değeri F_{hkl} olduğundan U birim yapı çarpanının değeri 0 ile 1 arasındadır ve maksimum değeri fazdaki tüm atomların saçıcı olduğu anlamına gelir.

U_{hkl} birim yapı çarpanı, F_h ifadesine benzer olarak; birim yapı çarpanı

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.67)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte n_j genel saçılma çarpanı olarak ta tanımlanır ve

$$n_j = f_j / \sum_j f_j \quad (2.68)$$

olarak ifade edilir (j'inci atomun kesirsel saçma gücü). Eğer birim yapıdaki tüm atomlar aynı ise,

$$n_j = 1/N \quad (2.69)$$

ve

$$\langle F^2 \rangle = \sum_j^N f_j^2 \quad (2.70)$$

olacağından U^2 nin beklenen değeri;

$$\langle U^2 \rangle = \sum_j^N n_j^2 \quad (2.71)$$

olacaktır. U nun kare ortalama karekök değeri

$$U_{rms} = \left(\sum_j^N n_j^2 \right)^{1/2} = (\overline{U^2})^{1/2} \quad (2.72)$$

dir. Ağır atom bulundurmayan ve tüm atomları aynı olan organik moleküller için yaklaşım yapılarak

$$U_{rms} = 1/\sqrt{N} \quad (2.73)$$

yazılabilir.

Birim yapı çarpanına ek olarak Karle ve Hauptman E_{hkl} “normalize yapı çarpanı” niceliğini

$$E_{hkl}^2 = U_{hkl}^2 / \langle U^2 \rangle \quad (2.74)$$

olarak tanımladılar. E değerleri matematiksel hesaplamalarda ihtimal değerleri ile uyum içindedir ve tüm yansıma sınıflarının normalize edilmesine izin verir. (2.71) eşitliği (2.74) eşitliğinde yerine yazılırsa normalize yapı çarpanı için

$$E_{hkl}^2 = \frac{U_{hkl}^2}{\varepsilon \sum_j^N n_j^2} \quad (2.75)$$

ve hesaplamalarda daha sık kullanılan

$$E_{hkl}^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \sum_j^N f_j^2} \quad (2.76)$$

elde edilir.

2.6.2 Eşitsizlik İlişkileri

1948 yılında Harker ve Kasper yapı çarpanları arasında eşitsizlik ilişkileri olduğunu ve bu ilişkilerden yapı çarpanlarının faz bilgilerinin türetilbileceğini göstermişlerdir. Bunun için

$$\left| \int f \cdot g dv \right|^2 \leq \left(\int |f|^2 dv \right) \cdot \left(\int |g|^2 dv \right) \quad (2.77)$$

şeklinde tanımlanan Cauchy eşitsizliğinden yararlanmışlardır. Burada $f = [V\rho(x, y, z)]^{1/2}$ ve $g = [V\rho(x, y, z)]^{1/2} e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$ olarak tanımlanıp, (2.77) eşitsizliğinin sol tarafı yeniden düzenlenirse;

$$\left| \int f \cdot g dv \right|^2 = \left| V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv \right|^2 \quad (2.78)$$

yazılabilir. Bu eşitlik ise;

$$\left| \int f \cdot g dv \right|^2 = |F_{hkl}|^2 \quad (2.79)$$

dir. Eşitsizliğin sağ tarafında $|e^{2\pi i(hx+ky+lz)}|^2 = 1$ şartı kullanılarak (2.77) eşitsizliği

$$|F_{hkl}|^2 \leq \left| V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) dv \right|^2 \quad (2.80)$$

ve

$$|F_{hkl}|^2 \leq \eta^2 \quad (2.81)$$

olarak yazılabilir. Burada η birim hücredeki toplam elektron sayısıdır. Eğer kristal bir simetri merkezine sahipse $\rho(x, y, z) = \rho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ olacağından yapı çarpanı ve (2.77) eşitsizliğinin sol tarafının yeniden düzenlenmesi ile

$$F_{hkl} = V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \cos 2\pi(hx + ky + lz) dv \quad (2.82)$$

ve

$$|F_{hkl}|^2 \leq \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) dv \right] \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \cos^2 2\pi(hx + ky + lz) dv \right] \quad (2.83)$$

yazılabilir. (2.83) eşitsizliğinde birinci integralin η ve $\cos^2 \alpha = \left(\frac{1 + \cos 2\alpha}{2} \right)$ olduğu göz önüne alınarak

$$|F_{hkl}|^2 \leq \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) dv \right] \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \left(\frac{1 + \cos 2\pi(2hx + 2ky + 2lz)}{2} \right) dv \right] \quad (2.84)$$

yazılabilir. Buradan

$$|F_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2 \eta}{2} (\eta + F_{2h, 2k, 2l}) \quad (2.85)$$

olacaktır. $\left(U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\eta} \right)$ birim yapı çarpanı olarak tanımlanırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h, 2k, 2l} \right) \quad (2.86)$$

elde edilir. Bu eşitsizliğin önemi hkl ve $2h2k2l$ yansıma çiftleri ve onların fazlarının karşılaştırılmasını mümkün kılmasıdır. Simetri merkezli yapılar için türetilen bu ifadede, U_h in işareti bilinmezse bile U_{2h} birim kristal yapı çarpanının işaretinin pozitif olması gerektiği (2.86) eşitliğinden görülebilir.

Harker ve Kasper'dan sonra, 1950 yılında Karle ve Hauptman, determinantsal eşitsizlikler üzerinde önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Karle ve Hauptman, elektron yoğunluğu fonksiyonunun her yerde pozitif olması gerçeğinden yola çıkarak, kristal yapı çarpanlarının hermityen bir matris şeklinde gösterilebileceğini bulmuşlardır. Simetri merkezi olsun veya olmasın, her yapıyı temsil edebilecek olan $n+1$ 'inci dereceden bu matrisin determinanı

$$\begin{vmatrix} F_0 & F_{-h_1} & F_{-h_2} & \dots & F_{-h_n} \\ F_{h_1} & F_0 & F_{h_1-h_2} & \dots & F_{h_1-h_n} \\ F_{h_2} & F_{h_2-h_1} & F_0 & \dots & F_{h_2-h_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & F_{h_n-h_2} & \dots & F_0 \end{vmatrix} \geq 0$$

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

2.6.3 Orijin seçimi

Bir kristal yapının tümüyle aydınlatılabilmesi için, atom konumlarını bazı referans noktalarına göre belirtmek gerekir. Bu nedenle direkt metotların kullanılmasında kristalin uzay grubunun simetrisine bağlı olarak birim hücre için en uygun orijinin seçimi önemlidir. Kristal simetrisi genellikle eksenlerin mutlak konumlarını değil, doğrultularını belirler.

Orijin seçimi uzay grubunun sahip olduğu simetri elemanlarına göre yapılabilir. Orijinin keyfi seçimi yapı çarpanlarının genliklerini değiştirmez fakat faz değerlerini değiştirir. Yani fazların seçimi orijinin seçimi ile direkt olarak ilgilidir. Öyle ki; birim hücrede seçilebilecek her orijin için fazların toplamı veya aynı karakteristik simetriye sahip orijinlere göre bağlı kaymaları değişmeyecektir [70]. Bunlara sırası ile yapı değişmezleri ve yapı yarı değişmezleri denilmektedir. Birim hücre için orijin seçiminde kullanılan kriterler International Table of Crystallography kitabında verilmektedir. Bu kriterler arasında en önemli iki tanesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

- i) Simetri merkezine sahip bütün uzay grupları için simetri merkezi orijin olarak alınır.
- ii) Simetri merkezine sahip olmayan uzay gruplarında ise orijin, o uzay grubunun en yüksek simetriye sahip elemanları tarafından belirlenir.

2.6.4 Olasılık Yöntemleri

Eşitsizliklerden yararlanılarak kristal yapı çarpanlarının işaretlerinin belirlenmesi için kristal yapı çarpanlarının belirli değerlerden büyük olması gibi sınırlamalar vardı. Fazların kristal yapı çarpanlarından direkt olarak belirlenmesi

yolunda Sayre, Cochran ve Zachariasen birbirlerinden 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 $\rho(\vec{r})$ ile elektron yoğunluğunun karesi $\rho^2(\vec{r})$ arasındaki benzerlikten yola çıkarak; hem merkezi simetrik olan hem de merkezi simetrik olmayan yapılar için geçerli olan ve

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (2.87)$$

şeklinde ifade edilen Sayre denklemini önerdi. Bu eşitlikten açıkça görüleceği gibi bir saçılma kendinden başka saçılma terimlerine de bağlıdır. Bu denklemin her iki tarafı F_{-h} ile çarpılırsa;

$$|F_h|^2 = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp(i(\varphi_{-h} \varphi_k \varphi_{h-k})) \quad (2.88)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlikte; $|F_h|$ 'ın büyük değerleri için eşitliğin sol tarafı da büyük, gerçek ve pozitif olacaktır. Bu nedenle eşitliğin sağ tarafındaki en büyük terimde gerçek ve pozitif olacaktır. Eğer $|F_h|$ ve $|F_{h-k}|$ da büyük değerlere sahipse üstel terimden gelen katkının "1" olabilmesi için

$$\varphi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k} \cong 0 \quad (2.89)$$

olması gerekmektedir. Bu eşitlik merkezi simetrik yapılar için

$$S(-h)S(k)S(h-k) \cong + \quad (2.90)$$

biçimine dönüştür. Bu eşitlikte $S(h)$, h yansımasının işaretini göstermektedir.

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 (2.87) de verilen Sayre bağıntısı normalize yapı çarpanları cinsinden sanal ve gerçek kısımlara ayrılırsa;

$$|E_h| \sin \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} |E_{h'} E_{h-h'}| \sin[\phi_{h'} + \phi_{h-h'}] \quad (2.91a)$$

$$|E_h| \cos \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} |E_{h'} E_{h-h'}| \cos[\phi_{h'} + \phi_{h-h'}] \quad (2.91.b)$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_{h'} |E_{h'} E_{h-h'}| \sin[\phi_{h'} + \phi_{h-h'}]}{\sum_{h'} |E_{h'} E_{h-h'}| \cos[\phi_{h'} + \phi_{h-h'}]} \quad (2.92)$$

elde edilir.

Bu bağıntı, simetri merkezi olmayan yapılar için faz hesaplamada çok önemli olan “tanjant bağıntısıdır”. (2.92) eşitliği I.L. Karle ve J. Karle tarafından geliştirilmiştir. Daha sonraları türetilen ağırlıklı tanjant formülü ile çoklu çözüm yöntemleri için fazın olası değerinin daha hızlı şekilde hesaplanması sağlanmıştır.

Bilinmeyen fazların değerlerini bulmak için gerekli başlangıç işlemini tanımlamada iki yöntem kullanılır. Sembolik ekleme yöntemi ile başlangıç fazlarına sembolik değerler verilir ve diğer tüm fazlar, bu sembolik değerlerin kombinezonları olarak tanımlanır. Bu yöntem merkezi simetrik yapılar için daha kullanışlıdır. Çoklu çözüm yöntemlerinde ise, bilinmeyen başlangıç fazları direkt olarak nümerik değerlerle değiştirilerek alınır. Bu yöntem programlamada ve direkt yöntemlerin son yıllardaki gelişmelerine uyum sağlamak için uygulanması daha kolaydır. Bu nedenle ikinci yöntem daha çok kullanılır.

2.7 KRİSTAL YAPI ARITIMI

2.7.1 Arıtım Yöntemleri

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 çarpanlarına karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyuşumu 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 çözümünü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir.

Yapı arıtımı işleminde yaygın olarak en küçük kareler yöntemi ve Fourier sentezi kullanılmaktadır. En küçük kareler yönteminde; örnek yapının F_{hes} değerleri ile gerçek yapının $F_{ölç}$ değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu

yöntemde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.93)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerlerde kullanılarak (2.93) deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (2.94)$$

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için (2.21) eşitliği kullanılarak; ($\vec{h} = \vec{G}$)

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.95)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.96)$$

yazılabilir. Oluşturulan moleküler modele ne denli yaklaşıldığını saptamak için, bu iki değer arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (2.97)$$

olacaktır. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom, $\Delta\rho(\vec{r})$ fark-fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Ayrıca H atomları da fark-fourier haritasından kolayca bulunabilir. $\rho_{ölç}(\vec{r}) \approx \rho_{hes}(\vec{r})$ olduğu durumda fark-fourier haritasında şiddetli herhangi bir pik gözlenmez. Fark-fourier yöntemi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de artırılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

2.7.2 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

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 kristallografide “R indisi” olarak bilinen, güvenilirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)\|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.98)$$

bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R çarpanının, arıtımın sonunda 0.06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

2. Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise “Ağırlıklı Güvenirlik Çarpanı”dır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı;

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 \right)}} \quad (2.99)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. (2.99) eşitliğinde w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı R_w , güvenirlik çarpanı R ’den biraz daha büyük değerler alabilir.

3. Yapının doğruluğu için üçüncü kriter, “Yerleştirme Çarpanı” olarak bilinen

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - p)}} \quad (2.100)$$

S çarpanıdır. Bu eşitlikte n arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı, p –toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin, 1 civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark–Fourier haritasında, deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ den küçük olması istenir.

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda (0.001), bağ uzunluklarında (0.01) ve bağ açılarında 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Yapıda herhangi bir kusurlu durum varsa, bu gruba ait atomik parametreler diğer gruplara göre daha az bir duyarlılıkta hesaplanabilir.

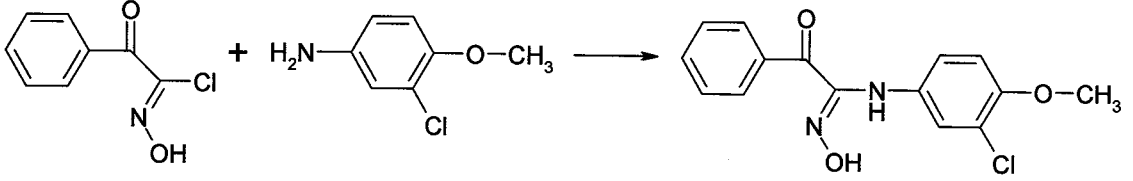
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde oksim grubu içeren beş farklı kristalin elde edilmesi ve bunların UV, ^1H -NMR ve XRD kırınımı sonuçlarına bağlı yapı çözümleri aşağıda sırası ile verilmektedir. Bu yapıların hepsine ait karşılaştırmalı sonuçlar bölüm sonunda açıklanmaya çalışılmaktadır.

3.1 TEK KRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1.1 N-(3-Kloro-4-Metoksifenil)-N'-Hidroksi-2-Oxo-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$)

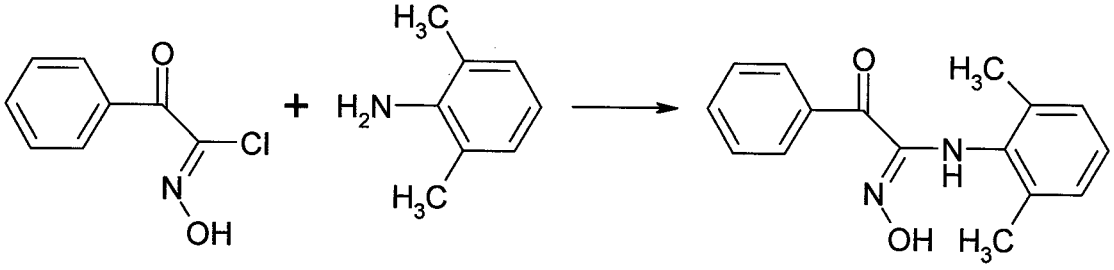
Bileşik; 0.015 mol (2.75 gr.) *w*-klorisonitrosoasetofenonun, 40 ml. diklormetanda çözülüp üzerine 0.03 mol 2.36 gr. 3-kloro-4-metoksianilin 20 ml. diklorometandaki çözeltisinin damla damla eklenmesi ile oluşturuldu. Çöken ürün süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında üç gün bekletildi ve şekil 3.1'de oluşum şeması verilen kristaller süzüldü. Etilalkol ile yıkanıp kurutuldu.



Şekil 3.1 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ tek kristalinin sentezi.

3.1.2 N-(2,6-Dimetil-Fenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenil-Asetamidin Tek Kristalinin Sentezi ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$)

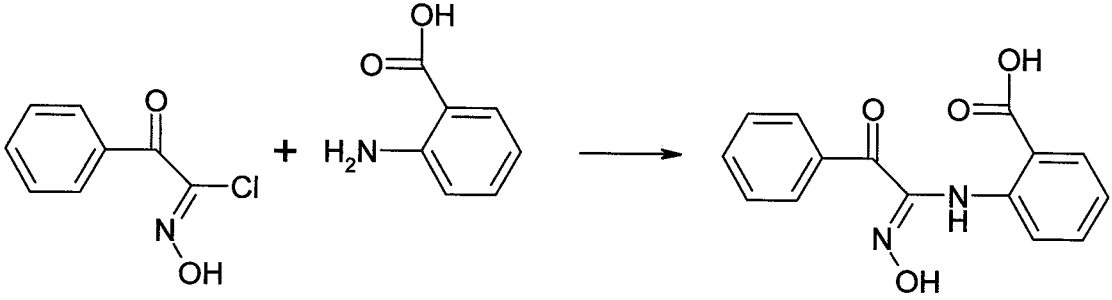
Bileşik; 0.015 mol (2.75 gr.) *w*-klorisonitrosoasetofenonun, 40 ml. diklormetanda çözülüp üzerine 0.03 mol (1.80 gr.) 2,6-dimetilanilin 20 ml. etanoldeki çözeltisinin damla damla eklenmesi ile oluşturuldu. Çöken ürün süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında üç gün bekletildi ve şekil 3.2'de oluşum şeması verilen kristaller etilalkol ile yıkanıp kurutuldu.



Şekil 3.2 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ tek kristalinin sentezi.

3.1.3 2-[Benzoyl (Hidroksiimino) Metil-Amino] Benzoik Asit Tek Kristalinin Sentezi ($C_{15}H_{12}N_2O_4$)

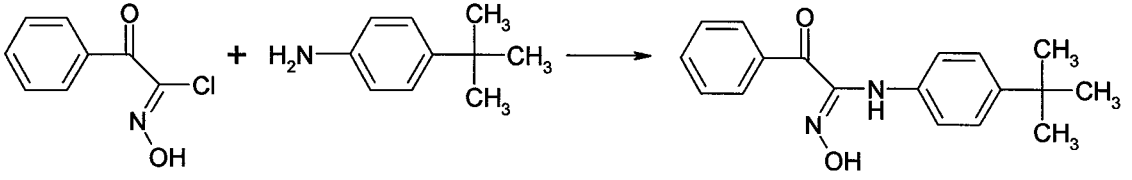
Bileşik; 0.015 mol (2.75 gr.) w-klorisonitrosoasetofenonun, 15 ml. etanolde çözülüp üzerine 0.015 mol (2.06 gr.) antranilik asit 20 ml. etanoldeki çözeltisinin damla damla eklenmesi ile oluşturuldu. Çöken ürün süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında üç gün bekletildi ve oluşum şeması şekil 3.3’de verilen kristaller etilalkol ile yıkanıp kurutuldu.



Şekil 3.3 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ tek kristalinin sentezi.

3.1.4 N-(4-Tert-Bütilfenil)-N’-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{18}H_{20}N_2O_2$)

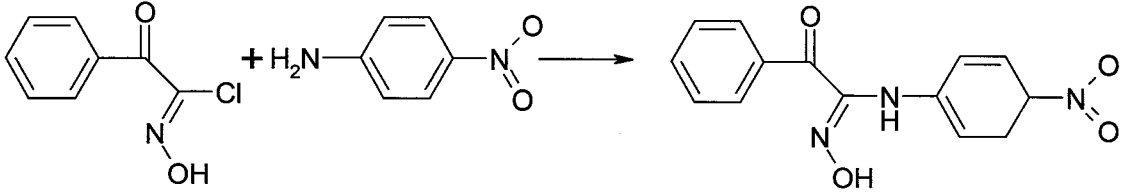
0.015 mol (2.75 gr.) w-klorisonitrosoasetofenonun 20 ml etilalkoldeki çözeltisine oda sıcaklığında 0.015 mol (2.24 gr.) 4-ter.bütilanilin’in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra 1.10 gr. $NaHCO_3$ katıldı. 2 saat süre ile karıştırıldı. Yavaş yavaş 10 ml su eklendi. Çöken ürün süzüldü, su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkolden tekrar kristallendirildi ve oluşum şeması şekil 3.4’de verilen kristaller süzülüp etanol ile yıkanıp havada kurutuldu.



Şekil 3.4 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ tek kristalinin sentezi

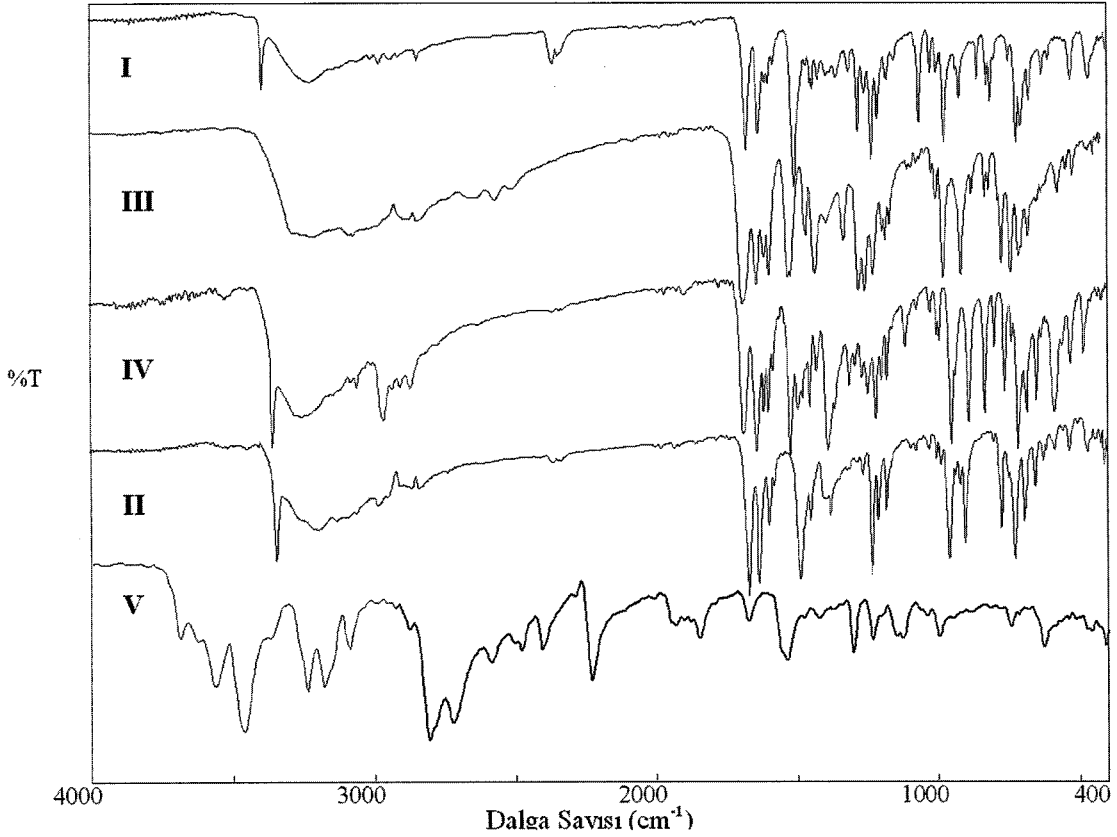
3.1.5 N2-Hidroksi-N1-(4-Nitrofenil)- α -Okso- α -Fenilasetamidin Tek Kristalinin Sentezi ($C_{28}H_{24}N_6O_9$).

0.015 mol (2.75 gr.) ω -klorisonitrosoasetofenonun 20 ml etilalkoldeki çözeltisine oda sıcaklığında 0.015 mol (1.38 gr.) p-nitroanilin'in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra 0.015 mol (1.10 gr.) $NaHCO_3$ katıldı. 4 saat süre ile karıştırıldı. Yavaş yavaş 10 ml su eklendi. Çöken ürün süzüldü, su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülüp etanol ile yıkanıp havada kurutuldu (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ tek kristalinin sentezi.

3.2 KRİSTALLERİN IR SPEKTRUMLARI



Şekil 3.6 Maddelerin IR spektrumları;

- I) N-(3-Kloro-4-Metoksifenil)-N'-Hidroksi-2-Oxo-2-Fenilasetamidin,
- II) N-(2,6-Dimetil-Fenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenil-Asetamidin,
- III) 2-[Benzoil (Hidroksiimino) Metil-Amino] Benzoik Asit,
- IV) N-(4-Tert-Bütilfenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin,
- V) N2-Hidroksi-N1-(4-Nitrofenil)- α -Okso- α -Fenilasetamidin .

Bileşiklerin KBr ile hazırlanan disklerinin IR spektrumlarından belirlenen karakteristik pikler şekil 3.6'da ve özet bilgileri ise tablo 3.1'de verilmiştir. Bileşiklerin N-H gerilme titreşimleri $3478-3282\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H gerilme titreşimleri $3440-3140\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir band olarak görülmektedir. C=O titreşimleri $1678-1664\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=N titreşimleri $1653-1624\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin ve şiddetli pikler olarak belirlenmiştir. C-N titreşimleri $1376-1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve N-O titreşimleri $995-1002\text{ cm}^{-1}$ aralığında orta şiddetli pikler olarak belirlenmiştir. Üçüncü ligandın C=O grubuna ait pik beklendiği gibi 1975 cm^{-1} deki karboksil grubuna ait pikin yanında omuz şeklinde görülmektedir. V nolu ligandın X-ışınları tek kristal yapı analizi ile belirlenen yapısında bulunan 1 mol hidrat suyu bileşiğinin IR spektrumunda $3590-3520\text{ cm}^{-1}$ aralığında orta şiddetli bir pik olarak kendini göstermektedir. Bu

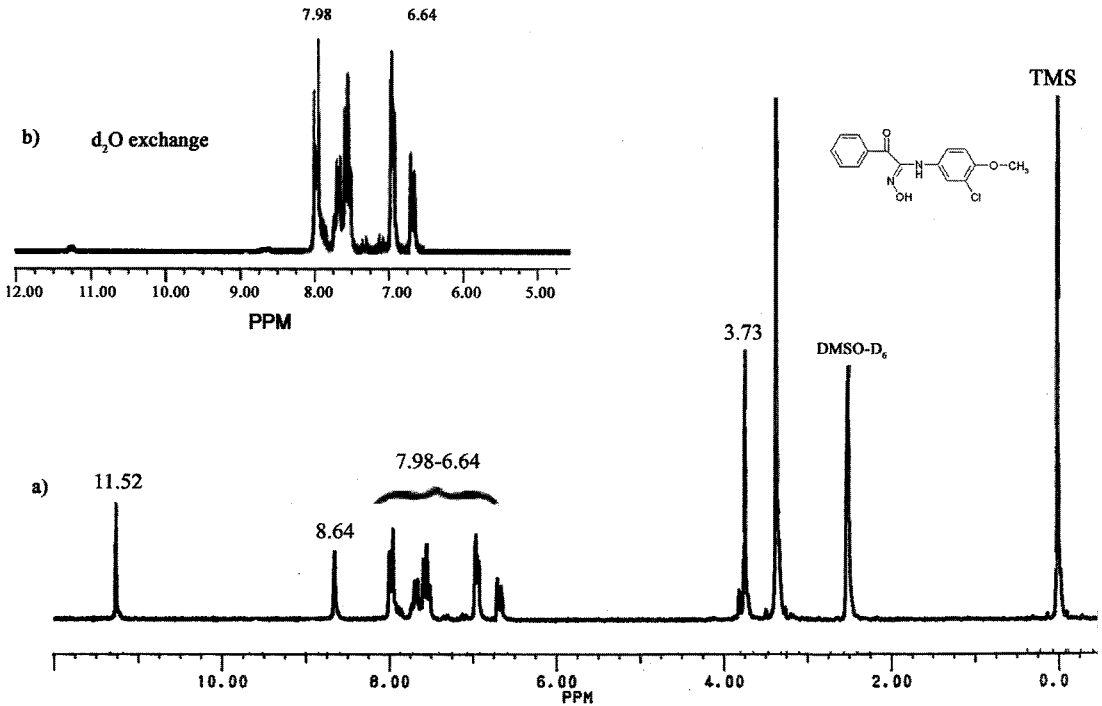
bilgiler literatürde bulunan benzer bileşiklerin IR spektrum değerleri ile uyumludur [50, 74–76].

Tablo 3-1 Bileşiklerin IR spektrum değerleri.

Bileşik	N–H	O–H	C=O	C=N	C–N–	N–O
I	3385	3340-3150	1670	1630	1350	1002
III	3282	3270-3150	1675-1664	1624	1375	1000
IV	3350	3328-3160	1683	1635	1359	1000
II	3340	3260-3140	1664	1628	1376	1000
V	3478	3440-3300	1678	1653	1362	995

3.3 KRİSTALLERİN ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

3.3.1 N-(3-Kloro-4-Metoksifenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin Tek Kristalinin ^1H -NMR Çalışması ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$)

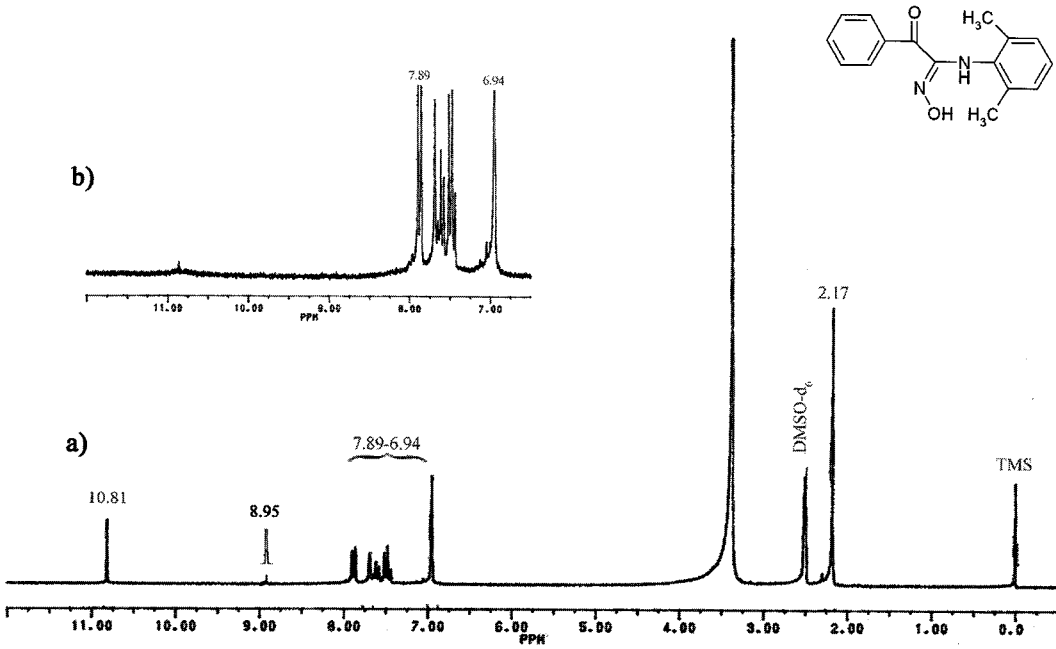


Şekil 3.7 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ Kristalinin a) ^1H -NMR Spektrumu b) $d_2\text{O}$ değiş-tokuş spektrumu.

X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapısı belirlenen bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ da alınan

^1H -NMR spektrumunda; oksim grubuna ait O-H protonu 11.52 ppm'de; N-H protonu 8.64 ppm'de; aromatik protonları ise 7.98–6.64 ppm aralığında rezonansa gelmektedir. 3.73 ppm'de ise benzen halkasına bağlı OCH_3 protonları rezonansa gelmektedir (Şekil 3.7.a). O-H ve N-H protonları çözeltiye d_2O ilavesi ile kaybolmaktadır (Şekil 3.7.b). Bu durum ise protonların oynak olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ise literatürdeki oksim türevi bileşikler ile uyum içerisindedir [75, 77–80].

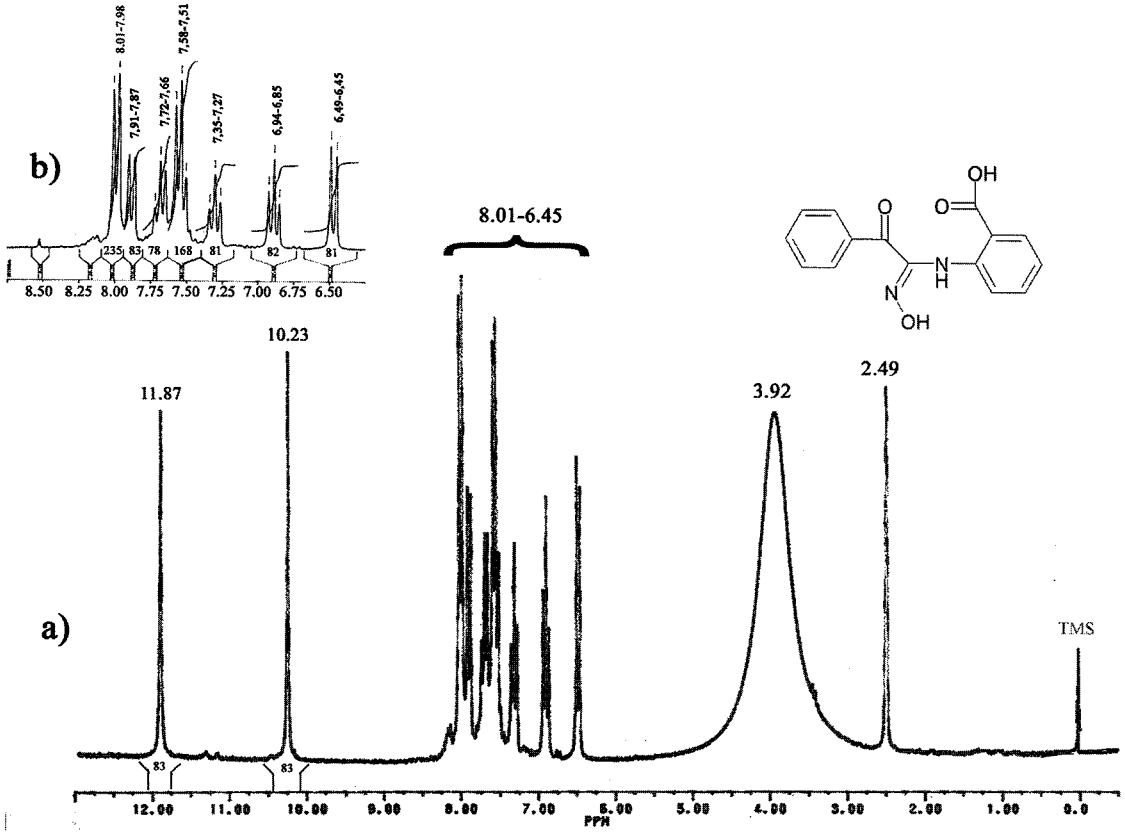
3.3.2 N-(2,6-Dimetil-Fenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenil-Asetamidin Kristalinin ^1H -NMR Çalışması ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$)



Şekil 3.8 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ Kristalinin a) ^1H NMR Spektrumu b) d_2O Değişim Spektrumu.

Kristal yapısı şekil 3.2'de verilen bileşiğin $\text{DMSO}-\text{d}_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda O-H protonu 10.81 ppm'de rezonansa gelmektedir (Şekil 3.8.a). N-H protonu ise 8.95 ppm'de rezonans olmaktadır. Bileşikte O-H ve N-H protonları çözeltiye d_2O ilave edilerek spektrumu alındığında kaybolmaktadır (Şekil 3.8.b). Bileşikteki aromatik C-H protonları 7.89–6.94 ppm aralığında rezonansa gelirken benzen halkasına bağlı CH_3 protonları ise 2.17 ppm'de rezonansa gelmektedir. Bu sonuçlar ise literatürde bulunan benzer bileşiklere ait sonuçlar ile uyum içerisindedir [75, 77–80].

3.3.3 2-[Benzoil (Hidroksiimino) Metil-Amino] Benzoik Asit ^1H -NMR Çalışması ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$)



Şekil 3.9 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ Kristalinin a) ^1H NMR Spektrumu b) İntegral alan değerleri.

Yapısı şekil 3.3’de görülen bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.9.a) benzene bağlı karboksil grubunun O–H protonu 11.87 ppm’de, oksim grubunun O–H protonu 10.23 ppm’de rezonansa gelmektedir. Oksim grubuna komşu N–H protonu ise görülmemektedir (Şekil 3.9.b). Piklerin integral alan değerleri 8.01–7.98 ppm deki ikili pik hariç bileşikte beklenen proton sayılarına uymaktadır. Tablo 3.2’de piklerin rezonans frekansları ve integral alan değerlerine göre kaç protona karşılık geldiği görülmektedir .

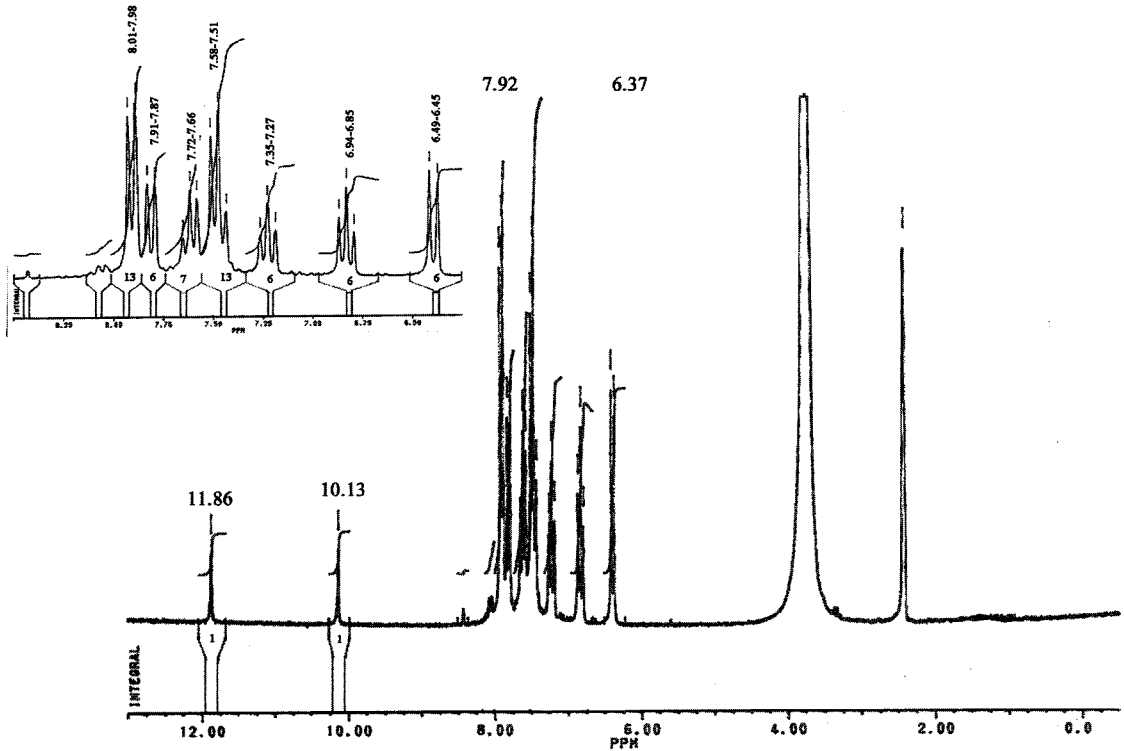
Tablo 3-2 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ bileşiğinin NMR spektrum kayma değerleri ve proton sayıları

Yarılma	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	Üçlü	Üçlü	İkili
Rezonans	11.87	10,23	8.01–	7.91–	7.72–	7.58–	7.35–	6.94–	6.49–
Frekans (ppm)			7.98	7.87	7.66	7.51	7.27	6.85	6.45
Proton Şiddeti	1	1	3	1	1	2	1	1	1

8.01–7.98 ppm aralığında görülen ikili pik 2 protona karşılık gelmesi beklenirken integral alan değerlerine bakıldığında 3 protona denk gelmektedir. Bu ise bileşiğin N–H protonunun, bu bölgede rezonansa gelen ve aromatik C–H protonları ile birlikte rezonans olduğunu düşündürmektedir. Bunu doğrulamak için çözeltiye d_2O ilave edilip spektrumu alındığında 11.87 ve 10.23 ppm'deki O–H protonları kaybolmaktadır (Tablo 3.3).

Tablo 3-3 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ bileşiğinin Döteryum değişim NMR spektrum kayma değerleri ve proton sayıları

Yarılma	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	Üçlü	Üçlü	İkili
Rezonans	11.87	10.23	8.01–	7.91–	7.72–	7.58–	7.35–	6.94–	6.49–
Frekans (ppm)			7.98	7.87	7.66	7.51	7.27	6.85	6.45
Proton Şiddeti	–	–	2	1	1	2	1	1	1

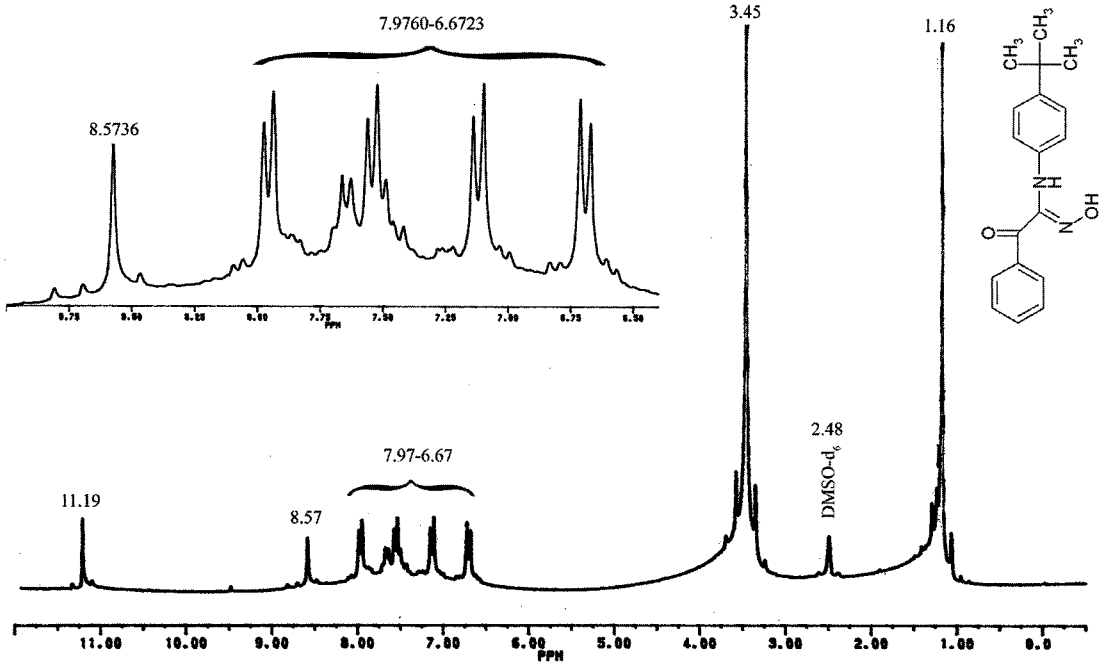


Şekil 3.10 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ kristalinin d_2O değiş-tokuş spektrumu.

Döteryum değişim spektrumundaki piklerin integral alan değerleri incelendiğinde 8.01–7.98 ppm'de görülen ikili pikin integral alan değerinin normal spektrumda 3 protona denk gelirken döteryum değişim spektrumunda 2 protona karşılık geldiği görülmektedir. Bu sonuç bileşiğin N–H protonunun 8.01–7.98 ppm'de ikili pike

neden olan aromatik C–H protonları ile aynı frekansta rezonans olduğunu göstermektedir.

3.3.4 N-(4-Tert-Bütilfenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin ^1H NMR Çalışması ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$)



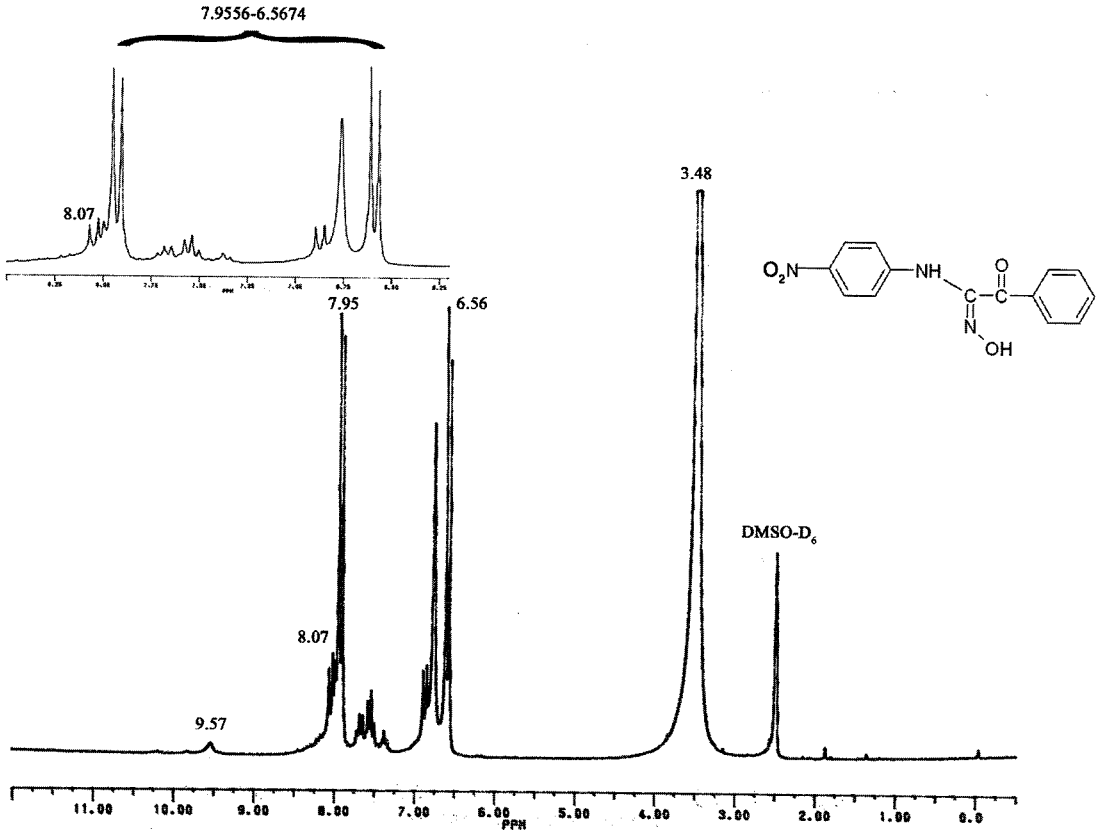
Şekil 3.11 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ ^1H -NMR Spektrumu.

Yapısı belirlenen N-(4-Tert-Bütilfenil)-N'-Hidroksi-2-Okso-2-Fenilasetamidin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.11) O–H ve N–H protonları sırasıyla 11.19 ve 8.57 ppm'de rezonansa gelmekte ve beklendiği gibi d_2O ilavesi ile kaybolmaktadır. Aromatik C–H protonları 7.97–6.67 ppm aralığında ve t-bütil grubuna ait CH₃ protonları 1.16 ppm'de rezonansa gelmektedir. Bu sonuçlar literatür bilgileri ile uyumludur [75, 77–80].

3.3.5 N2-Hidroksi-N1-(4-Nitrofenil)- α -Okso- α -Fenilasetamidin ^1H -NMR Çalışması ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_9$)

Kristal yapısı şekil 3.5'de görülen bileşiğin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.12) oksim grubunun O–H protonu 9.57 ppm'de, aromatik C–H protonları 8.01–6.57 ppm'de rezonansa gelmektedir. Oksim grubuna komşu N–H protonu ise net olarak

görülmemektedir. N–H protonuna ait piki belirlemek için çözeltiye d_2O ilave edildiğinde aromatik C–H protonlarının yanında bulunan 8.07 ppm'deki piki kaybolduğu görülmektedir. Bu ise 8.07 ppm'de ki piki aromatik C–H protonuna değil N–H protonuna ait olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar elde edilen diğer bileşiklerin NMR spektrum bilgileri ve literatür değerleri ile uyumludur [75, 77–80].



Şekil 3.12 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ kristalinin 1H -NMR spektrumu.

3.4 KRİSTALLERİN YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

Bütün kristallere ait veriler STOE X–AREA tek kristal difraktometresi yardımı ile MoK_{α} ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) karakteristik X–ışını kullanılarak 293 °K de toplandı. Bu veriler yardımı ile her bir kristalin uzay grubu, birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı bulundu. Bütün yapılar direkt metotlar (SHELXS–86) yardımı ile çözüldü [71,72,73]. Fourier haritasında çıkan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek hidrojen dışındaki tüm atomların konumları bulunmuştur. Başlangıç

fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [71, 72, 73].

3.4.1 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Kristalin $P2_1/n$ monoklinik uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise $a=5.0135(7)$ Å, $b=12.7483(11)$ Å, $c=22.495(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=91.553(11)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ olacak şekildedir.

Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [71, 72, 73]. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. Daha sonraki arıtım işlemlerinde çözüm esnasında bulunmayan H atomları N ve O atomları için fark fourier haritasından ve diğer atomlara ait hidrojenler ise geometrik konumlarından bulunmuştur. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, bulunan H atomları ise izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ kristaline ait teknik bilgiler tablo 3.4, konum tablo 3.5, termal titreşim parametreleri ek tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 3-4 C₁₅H₁₃N₂O₃Cl Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	'C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl'
Moleküler Ağırlık	304.73
Sıcaklık	293 °K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
Birim Hücre Boyutları	a=5.0135(7) Å b=12.7483(11) Å c=22.495(3) Å α=90° β=91.553(11)° γ=90°
Birim Hücresinin Hacmi	1437.2(3) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk	1.41 mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.28 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	632
Kristal boyutları	0.450x0.30x0.200 mm ³
Kırınım Toplama Metodu	w-taraması
θ aralığı	1.81–25.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	–5≤ <i>h</i> ≤5; –0≤ <i>k</i> ≤15; –0≤ <i>l</i> ≤26
Toplanan Yansıma Sayısı	13425
Bağımsız Yansıma sayısı	2581
Gözlenen yansıma (>2σ)	1620
Soğurma düzeltmesi T _{min} , T _{max}	–
Aritim yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi <i>F</i> ²
Data/restraints/parametre	2518/0/243
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	0.832
Sonuç <i>R</i> indisi [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1=0.0319, wR2=0.0733
<i>R</i> indisi (Tüm datalar)	R1=0.0506, wR2=0.0706
Son Kayma Standart Sapma	0.00
Δρ _{mak.} , Δρ _{min.} (e/Å ³)	0.185, –0.252

Tablo 3-5 C₁₅H₁₃N₂O₃Cl Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

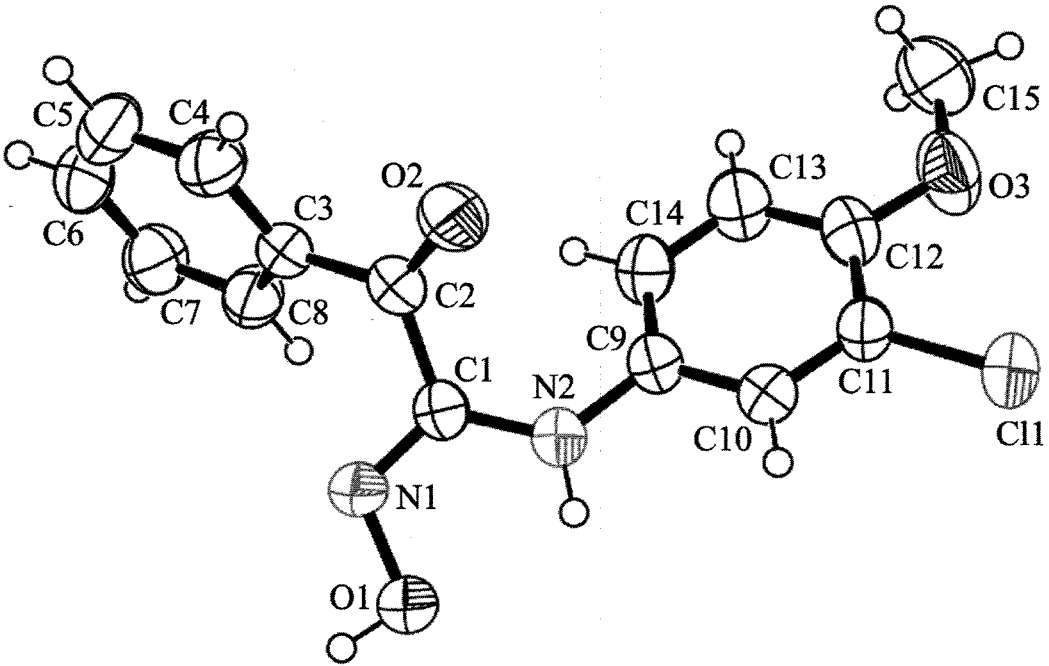
Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Cl1	0.30583(13)	0.65628(4)	0.06099(2)	0.0781(2)
O1	0.0445(3)	0.12126(11)	-0.02101(6)	0.0773(6)
O2	0.1069(3)	0.20322(10)	0.17068(5)	0.0679(5)
O3	0.7196(3)	0.61180(11)	0.14678(7)	0.0809(6)
N1	0.0900(3)	0.08784(11)	0.03798(6)	0.0578(5)
N2	0.2175(4)	0.26139(12)	0.04967(7)	0.0680(6)
C1	0.1785(4)	0.16326(13)	0.07062(7)	0.0509(6)
C2	0.1866(3)	0.13854(13)	0.13593(7)	0.0493(6)
C3	0.2774(3)	0.03311(12)	0.15505(7)	0.0457(5)
C4	0.1732(4)	-0.00902(16)	0.20630(8)	0.0610(7)
C5	0.2555(5)	-0.10606(17)	0.22612(10)	0.0696(8)
C6	0.4410(5)	-0.16102(17)	0.19644(9)	0.0678(8)
C7	0.5479(4)	-0.11998(16)	0.14588(9)	0.0661(8)
C8	0.4662(4)	-0.02326(14)	0.12469(8)	0.0562(6)
C9	0.3541(4)	0.34613(13)	0.07705(7)	0.0534(6)
C10	0.2761(4)	0.44601(14)	0.06023(8)	0.0600(7)
C11	0.4055(4)	0.53199(13)	0.08328(8)	0.0544(6)
C12	0.6092(4)	0.52134(13)	0.12501(8)	0.0566(6)
C13	0.6881(4)	0.42101(15)	0.14110(9)	0.0620(7)
C14	0.5612(4)	0.33459(16)	0.11645(9)	0.0580(7)
C15	0.9209(5)	0.6040(2)	0.19168(13)	0.0834(10)

3.4.2 C₁₅H₁₃N₂O₃Cl Tek Kristali İçin Sonuçlar:

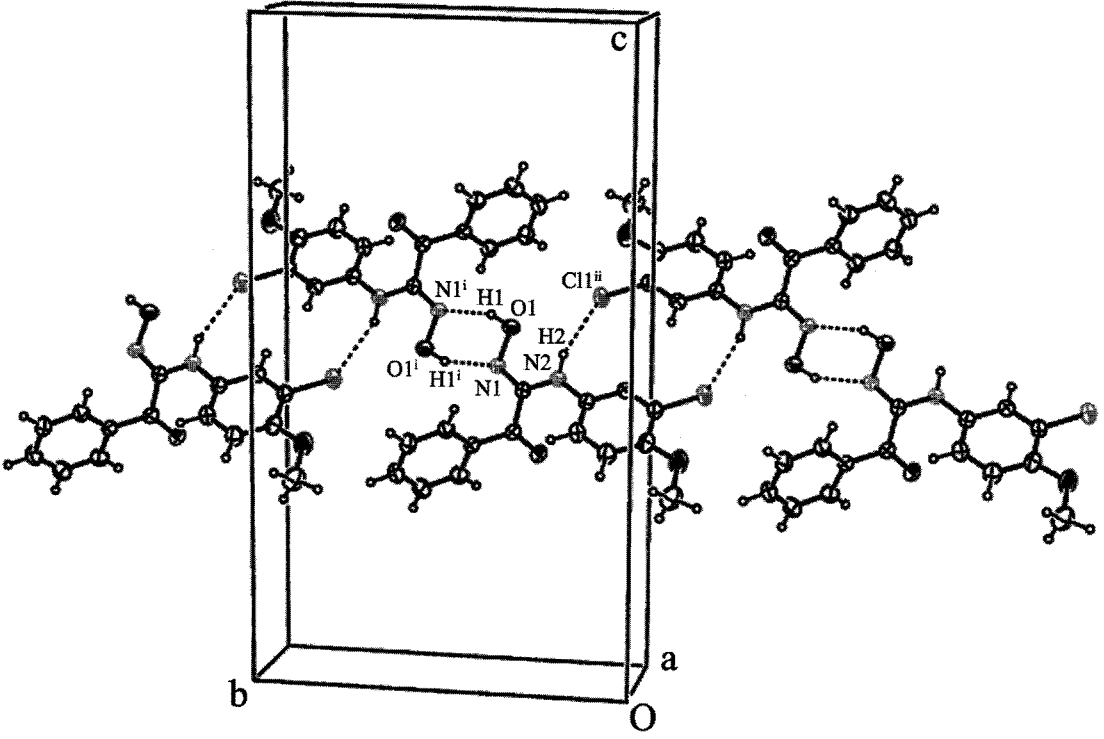
Bu kristal simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1) x, y, z ; 2) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; 3) $-x, -y, -z$; 4) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$ şeklindedir. Şekil 2'den de görüleceği gibi bileşik iki benzen halkası ve bu benzen halkalarını birbirlerine bağlayan monoksim grubundan oluşmaktadır. Oksim düzlemi A(O1/N1/C1) ve birbirlerine göre düzlemsel olmayan benzen B(C3-C8) ve C(C9-C14) halka düzlemleri arasındaki dihedral açılar A/B=63.7(1)°, A/C=37.2(1)° ve B/C=86.56(5)° dir. B halkası C=N-OH oksim grubuna C2(O2) atomu ile bağlanmıştır. Diğer halka C ise aynı fonksiyon grubuna N2(H2) atomu ile bağlanmıştır. Moleküldeki oksim C=N-OH grubu için C1=N1 bağ uzunluğu 1.282(2) Å, N1-O1 ve C1-C2 bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.4064(19) Å ve 1.502(2) Å, karbonil grubunda ise C2=O2 bağ uzunluğu 1.211(2) Å olarak bulunmuştur. C1-N1-O1 açısı 110.98 (14)°. Oksim grubundaki azot ile karbonil grubundaki oksijen yerleşimi trans pozisyonundadır ve torsiyon açısı -135.38° dir.

Şekil 3.13'den de görüleceği gibi oksim fonksiyon grubu *E* düzenlenişine sahiptir [$C2-C1=N1-O1 = -169.97(14)^\circ$]. Kristal yapının oluşumunda moleküllerin istiflenmesi simetri merkezine sahip uzay grubunun simetri şartlarını sağlamak zorunda olduğundan oksim grubunda bulunan hidroksil iyonları bu simetri şartını sağlayacak şekilde yerleşmişlerdir. Hidroksil iyonlarının H atomları, hidrojen bağı içerisinde verici olarak davranır [$O1...N1^i$: $2.773(2)$ Å; simetri kodu (i): $2-x, 1-y, 1-z$]. Kesim 2.2'de açıklanan hidrojen bağı analizine göre oksim grubunun verici hidrojen atomunun diğer molekülün azot atomu ile yaptığı hidrojen bağının $R_2^2(6)$ şartını sağladığı görülmektedir. Aynı zamanda moleküller arası $N-H...Cl$ hidrojen bağı etkileşimi de bulunmaktadır [$N2...Cl1^{ii}$: $3.71(18)$ Å; simetri kodu (ii): $2-x, -y, 1-z$] ve bu etkileşimde $R_2^2(24)$ düzenlenişine sahiptir (Tablo 3.7).

Şekil 3.14'te gösterilen moleküller arası hidrojen bağlarının molekülün polimerik zincir şeklinde düzenlenişinde ve kristal yapının daha kararlı olmasında oldukça etkili olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3.14'den de görüleceği gibi polimerik zincir b eksenine paralel yönelmiştir. Dipol-dipol ve van der Waals etkileşimlerinin de kristal içerisindeki moleküler düzenlenişte etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 3.13 Molekülün ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.14 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, -y, 1-z).

Tablo 3-6 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları
Bağ uzunlukları (Å)

O1-N1	1.4064(19)	N2-C9	1.412(2)
O2-C2	1.211(2)	C9-C14	1.355(3)
N1-C1	1.282(2)	C9-C10	1.382(2)
C2-C3	1.479(2)	C3-C8	1.383(2)
C1-C2	1.502(2)	C3-C4	1.387(2)
N2-C1	1.353(2)	C4-C5	1.375(3)
C11-C12	1.375(3)	Cl1-C11	1.7315(18)

Bağ açıları (°)

O1-N1-C1	110.98(14)	O2-C2-C3	122.35(15)
O2-C2-C1	119.19(15)	C1-C2-C3	118.36(14)
N1-C1-N2	123.04(15)	N1-C1-C2	113.75(15)
N2-C1-C2	122.30(15)	C1-N2-C9	128.95(16)
C2-C3-C4	118.28(15)	C2-C3-C8	122.53(15)

N2-C9-C14	123.82(17)	N2-C9-C10	117.09(16)
-----------	------------	-----------	------------

Torsiyon açıları (°)

O1-N1-C1-C2	169.98(14)	N2-C1-C2-C3	-149.58(18)
N1-C1-C2-O2	-135.38(18)	C1-N2-C9-C10	-153.3(2)
N1-C1-C2-C3	41.1(2)	O2-C2-C3-C8	-151.58(18)
N2-C1-C2-O2	34.0(3)	O2-C2-C3-C4	26.7(2)
C9-N2-C1-N1	-167.99(19)	C9-N2-C1-C2	23.7(3)

Tablo 3-7 C₁₅H₁₃N₂O₃Cl Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları

X-H...A	X-H (Å)	H...A (Å)	X...A (Å)	X-H...A (°)
O1-H1...N1	0.87(2)	1.96(2)	2.773(2)	155(2)
N2-H2...Cl1	0.865(18)	2.985(18)	3.7186(18)	143.9(15)

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

3.4.3 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Kristalin P2₁/n monoklinik uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=4 olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise a=8.1002(10) Å, b=7.8837(10) Å, c=23.108(3) Å, α=90°, β=90.828 (10)°, γ=90° olacak şekildedir.

Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [71, 72, 73]. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. Daha sonraki arıtım işlemlerinde çözüm esnasında bulunmayan H atomları; N2 atomu için fark fourier haritasından ve diğer atomlara ait hidrojenler ise geometrik konumlarından bulunmuştur (C-H uzaklığı 0.93 ve 0.96 Å aralığında O-H uzaklığı ise 0.82 Å dur; U_{iso}(H)=1.2U_{eq} (komşu atom)). H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, bulunan H atomları ise izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Çözüm işlemi sonunda bulunan yapıya ait ORTEP III şekli, şekil 3.15 ve şekil 3.16'da görülmektedir [70]. C₁₆H₁₆N₂O₂ kristaline ait teknik bilgiler tablo 3.8, konum tablo 3.9, sıcaklık ek tablo 2, bağ uzunlukları ve açıları ile ilgili bilgiler tablo 3.10 ve tablo 3.11'de sunulmuştur.

Tablo 3-8 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	'C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ '
Moleküler Ağırlık	268.31
Sıcaklık	293 °K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
Birim Hücre Boyutları	a=8.1002(10)Å, b=7.8837(10)Å, c=23.108(3)Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90.828(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$
Birim Hücresinin Hacmi	1475.5(3) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk	1.208 mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.081 mm ⁻¹
$F(000)$	568
Kristal boyutları	0.360x0.33x0.290 mm ³
Kırınım Toplama Metodu	ϕ -taraması
θ aralığı	1.76–25.00
h, k, l aralığı	$-9 \leq h \leq 9$; $-9 \leq k \leq 9$; $-27 \leq l \leq 27$
Toplanan Yansıma Sayısı	10735
Bağımsız Yansıma sayısı	2566
Gözlenen yansıma ($>2\sigma$)	1316
Soğurma düzeltmesi $T_{\min}$, $T_{\max}$	–
Arıtım yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F^2
Data/restraints/parametre	2566/0/184
$S (F^2)$	0.874
Sonuç R indisi [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0423$, $wR2=0.1105$
R indisi (Tüm datalar)	$R1=0.0871$, $wR2=0.1226$
Son Kayma/Standart Sapma	0.000
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.134, –0.104

Tablo 3-9 . C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

Atom	X	Y	Z	U(eq) [Å ²]
O1	0.3881(2)	0.84275(19)	-0.01935(6)	0.0843(6)
O2	0.1268(2)	0.8816(2)	0.14912(8)	0.0972(8)
N1	0.3929(2)	0.8996(2)	0.03864(7)	0.0718(7)
N2	0.1834(3)	0.7002(2)	0.04496(10)	0.0791(8)
C1	0.2841(3)	0.8187(3)	0.06840(9)	0.0659(8)
C2	0.2648(3)	0.8777(3)	0.12960(9)	0.0690(8)
C3	0.4093(3)	0.9352(2)	0.16371(9)	0.0679(8)
C4	0.3834(3)	1.0384(3)	0.21170(11)	0.0864(10)
C5	0.5161(5)	1.0960(4)	0.24435(12)	0.1066(13)
C6	0.6730(4)	1.0503(4)	0.23087(13)	0.1061(14)
C7	0.7016(3)	0.9467(3)	0.18461(12)	0.0919(11)
C8	0.5702(3)	0.8900(3)	0.15132(10)	0.0792(9)
C9	0.0656(3)	0.5971(3)	0.07330(10)	0.0718(9)
C10	-0.1000(3)	0.6248(3)	0.06060(10)	0.0770(9)
C11	-0.2146(3)	0.5127(4)	0.08337(13)	0.0984(12)
C12	-0.1644(5)	0.3802(4)	0.11778(14)	0.1093(14)
C13	-0.0018(5)	0.3563(3)	0.13014(13)	0.1077(13)
C14	0.1183(3)	0.4631(3)	0.10791(11)	0.0901(10)
C15	-0.1533(3)	0.7721(4)	0.02414(13)	0.1086(12)
C16	0.2980(4)	0.4333(4)	0.12025(17)	0.1331(16)

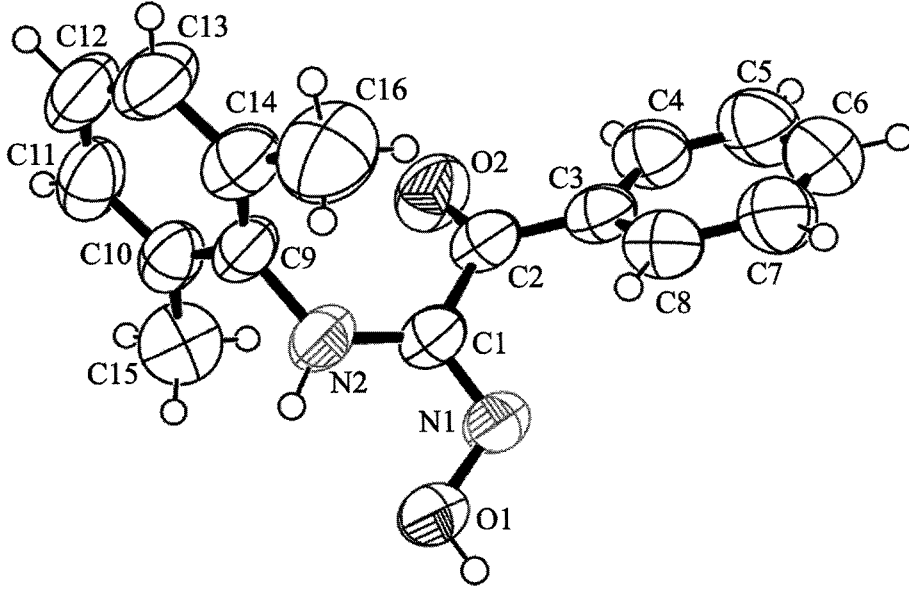
3.4.4 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Sonuçlar:

Bu kristal simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1) x, y, z ; 2) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; 3) $-x, -y, -z$; 4) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$ şeklindedir. Şekil 3.15'den de görüleceği gibi bileşik iki benzen halkası ve bu benzen halkalarını birbirlerine bağlayan monoksim grubundan oluşmaktadır. Oksim düzlemi A(O1/N1/C1) ve birbirlerine göre düzlemsel olmayan benzen halkaları B(C3-C8) ve C(C9-C14) düzlemleri arasındaki dihedral açılar A/B=50.19(15)°, A/C=73.44(11)° ve B/C=89.18(6)° dir. B halkası C=N-OH grubuna C2(O2) atomu ile bağlanmıştır. Diğer halka C ise aynı fonksiyon grubuna N2(H2) atomu ile bağlanmıştır. Moleküldeki oksim C=N-OH grubu için C1=N1 bağ uzunluğu 1.294(3) Å, N1-O1 ve C1-C2 bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.413(2) Å ve 1.499(3) Å, karbonil grubunda ise C2=O2 bağ uzunluğu 1.499(3) Å olarak bulunmuştur. C1-N1-O1 açısı 109.76 (16)°. Oksim grubundaki azot ile karbonil grubundaki oksijen yerleşimi trans pozisyonundadır ve torsiyon açısı 141.4 (2)° dir (Şekil 3.15).

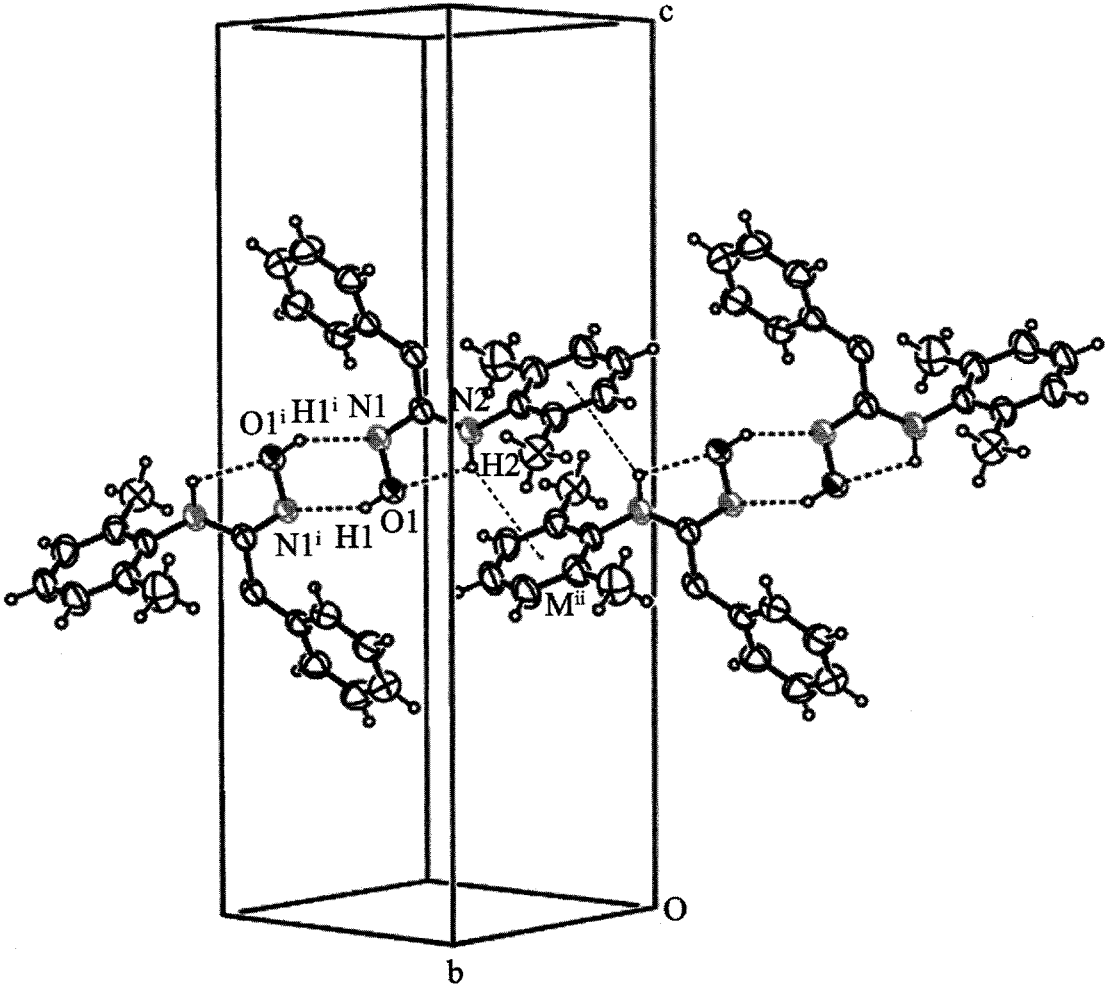
Oksim fonksiyon grubu *E* düzenlenişine sahiptir [C2-C1=N1-O1=-174.58 (18)°]. Kristal yapının oluşumunda moleküllerin istiflenmesi simetri merkezine sahip

uzay grubunun simetri şartlarını sağlamak zorunda olduğundan oksim grubunda bulunan hidroksil, birbirlerine göre inversiyon merkezi etrafında simetrik yerleşmiş moleküller arasındaki hidrojen bağı içerisinde donör olarak davranır [$O1...N1^i$: 2.738 (2) Å; simetri kodu (i): 1-x, 2-y, -z]. Bu etkileşim yardımı ile moleküller simetri merkezi etrafında yerleşmiş dimerler şeklinde moleküler düzenlenişi oluştururlar ve hidrojen bağı analizi ne göre $R_2^2(6)$ ringinin oluştuğu söylenebilir [73] (Tablo 3.11). Aynı zamanda amin grubunun vericisi $N2(H2)$ çatallanarak oksim oksijeni ile molekül içi bağı oluşturmuştur. Diğer hidrojen bağı ise $C(C9-C14)$ benzen halkası ile $N-H...π$ şeklinde yapmaktadır.

$N-H...π$ bağlanması ise moleküler düzenlenişe oldukça ilginç bir katkıda bulunmaktadır. $N2-H2$ grubu ile $C(C9-C14)$ benzen halkası arasındaki elektrostatik etkileşim, dimerler şeklinde yerleşmiş moleküllerin $[\bar{1} \bar{1} 0]$ doğrultusuna paralel sonsuz zincir formunda düzenlenişine katkıda bulunmuştur. Bu etkileşim dört parametre ile karakterize edilebilir. i) $H2$ atomu ile $C(C9-C14)$ aromatik halka merkezi arasındaki uzaklık: 2.98 Å, ii) $H2$ atomu ile $C(C9-C14)$ düzlemi arasındaki uzaklık: 2.643(3) Å, iii) $C(C9-C14)$ aromatik halka merkez normali ile bu merkez ve $H2$ atomu atomunu birleştiren doğrultu arasındaki açı: 27.55°, iv) $N2-H2...C(C9-C14)$: 145.4°. Tüm bu etkileşimlerin yanı sıra Dipol-dipol ve van der Waals etkileşimlerinin de kristal içerisindeki moleküler düzenlenişte etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 3.15 Molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir.
H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.16 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, -y, 1-z).

Tablo 3-10 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları

Bağ uzunlukları (Å)

O1-N1	1.413(2)	N2-C9	1.421(3)
O2-C2	1.212(3)	C9-C14	1.389(3)
N1-C1	1.294(3)	C9-C10	1.386(3)
C2-C3	1.473(3)	C3-C8	1.385(3)
C1-C2	1.499(3)	C3-C4	1.394(3)
N2-C1	1.349(3)	C4-C5	1.381(4)
C11-C12	1.371(4)	C14-C16	1.498(4)

Bağ açıları (°)

O1-N1-C1	109.76(16)	O2-C2-C3	121.5(2)
----------	------------	----------	----------

O2-C2-C1	117.9(2)	C1-C2-C3	120.5(2)
N1-C1-N2	122.7(2)	N1-C1-C2	115.4(2)
N2-C1-C2	121.5(2)	C1-N2-C9	128.1(2)
C2-C3-C4	118.5(2)	C2-C3-C8	123.57(19)
N2-C9-C14	119.9(2)	N2-C9-C10	117.8(2)

Torsiyon açıları (°)

O1-N1-C1-C2	-174.58(18)	N2-C1-C2-C3	149.7(2)
N1-C1-C2-O2	141.4(2)	C1-N2-C9-C10	112.4(3)
N1-C1-C2-C3	-36.3(3)	O2-C2-C3-C8	160.7(2)
N2-C1-C2-O2	-32.7(3)	O2-C2-C3-C4	-18.2(3)
C9-N2-C1-N1	176.5(2)	C9-N2-C1-C2	-9.9(4)

Tablo 3-11 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları

X-H...A	X-H (Å)	H...A (Å)	X...A (Å)	X-H...A (°)
O1—H1...N1 ¹	0.8200	2.0300	2.738(2)	144.00
N2—H2...O1	0.92(3)	2.12(2)	2.508(3)	104.1(18)

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

3.4.5 C₁₅H₁₂N₂O₄ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Bileşiğin monoklinik C2/c uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=8 olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise a=20.6850(19) Å, b=13.1680(13)Å, c=10.488(11)Å, α=90°, β= 101.921 (5) °, γ=90° olacak şekildedir.

Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [71, 72, 73]. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. Daha sonraki arıtım işlemlerinde çözüm esnasında bulunmayan H atomları; N ve O atomları için fark fourier haritasından ve diğer atomlara ait hidrojenler ise geometrik konumlarından bulunmuştur (C-H uzaklığı 0.93; U_{iso}(H)=1.2U_{eq} (komşu atom)). H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış bulunan H atomları ise izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir.

Tablo 3-12 C₁₅H₁₂N₂O₄ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	' C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ '
Moleküler Ağırlık	284.27
Sıcaklık	293 °K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
Birim Hücre Boyutları	a=20.6850(19)Å, b=13.1680(13)Å, c=10.488(11)Å, α=90° β= 101.921 (5)° γ=90°
Birim Hücrenin Hacmi	2795(3)Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8
Hesaplanan yoğunluk	1.351 mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)	0.100 mm ⁻¹
F(000)	1184
Kristal boyutları	0.4x0.27x0.16 mm ³
Kırınım Toplama Metodu	φ-taraması
θ aralığı	1.85–25.00
h, k, l aralığı	–24≤h≤24; –15≤k≤15; –12≤l≤12
Toplanan Yansıma Sayısı	8909
Bağımsız Yansıma sayısı	2477
Gözlenen yansıma (>2σ)	1472
Soğurma düzeltmesi T _{min} , T _{max}	–
Aritım yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
Data/restraints/parametre	2477/0/202
S (F ²)	0.862
Sonuç R indisi [I> 2σ(I)]	R1=0.0412, wR2=0.0885
R indisi (Tüm datalar)	R1=0.0770, wR2=0.0973
Son Kayma Standart Sapma	0.000
Δρ _{mak.} , Δρ _{min.} (e/Å ³)	0.22 , –0.22

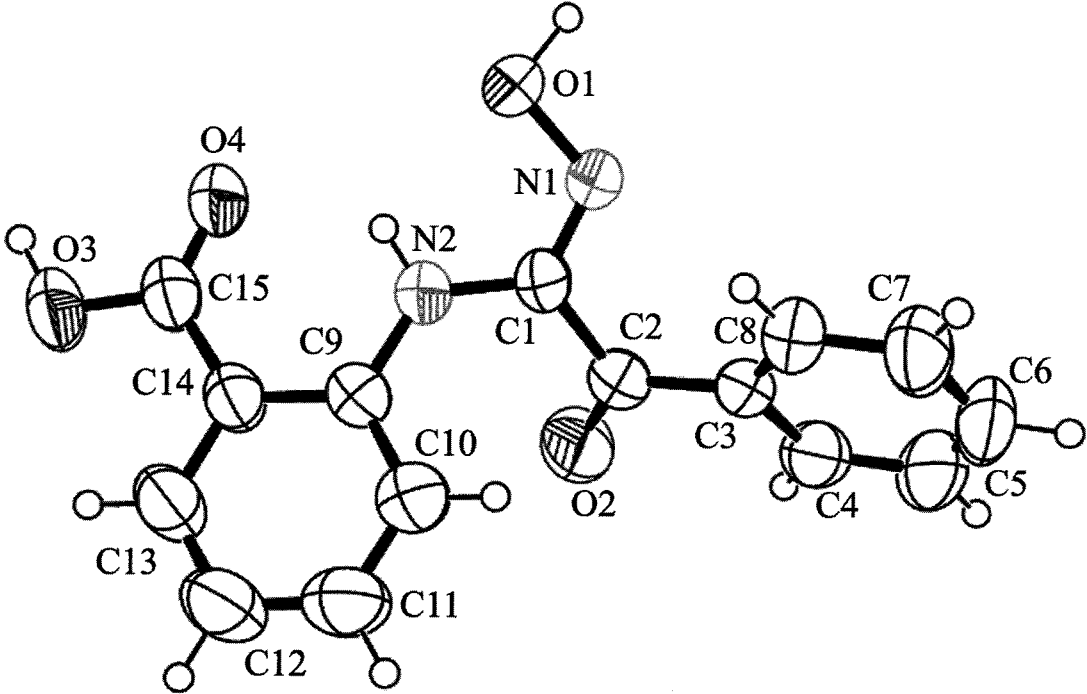
Tablo 3-13. $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

Atom	X	Y	Z	U(eq) [$\text{\AA}^2$]
O1	-0.01493(6)	0.11805(9)	0.53745(14)	0.0734(5)
O2	0.19775(7)	0.11917(11)	0.71815(17)	0.0902(6)
O3	0.05532(9)	0.53770(9)	0.64965(16)	0.0849(6)
O4	0.02643(7)	0.38880(9)	0.55733(14)	0.0778(5)
N1	0.04142(7)	0.06328(10)	0.59917(14)	0.0595(5)
N2	0.07260(8)	0.22189(11)	0.68938(16)	0.0631(6)
C1	0.08266(9)	0.12038(12)	0.67600(17)	0.0558(6)
C2	0.14851(9)	0.07079(13)	0.72408(18)	0.0601(6)
C3	0.15220(9)	-0.03547(12)	0.76966(16)	0.0545(6)
C4	0.21112(10)	-0.08714(16)	0.7757(2)	0.0746(8)
C5	0.21832(15)	-0.1836(2)	0.8224(3)	0.1026(11)
C6	0.16775(18)	-0.23047(17)	0.8637(3)	0.1061(12)
C7	0.10873(14)	-0.18161(17)	0.8588(2)	0.0909(10)
C8	0.10108(10)	-0.08254(14)	0.81229(18)	0.0671(7)
C9	0.10493(9)	0.28785(13)	0.78488(17)	0.0574(6)
C10	0.14096(10)	0.25233(16)	0.90368(19)	0.0715(7)
C11	0.17362(11)	0.31816(19)	0.9958(2)	0.0862(9)
C12	0.17062(12)	0.4214(2)	0.9746(2)	0.0922(10)
C13	0.13308(11)	0.45802(16)	0.8622(2)	0.0798(8)
C14	0.09944(9)	0.39351(12)	0.76526(17)	0.0585(6)
C15	0.05784(10)	0.43803(13)	0.64886(19)	0.0629(7)

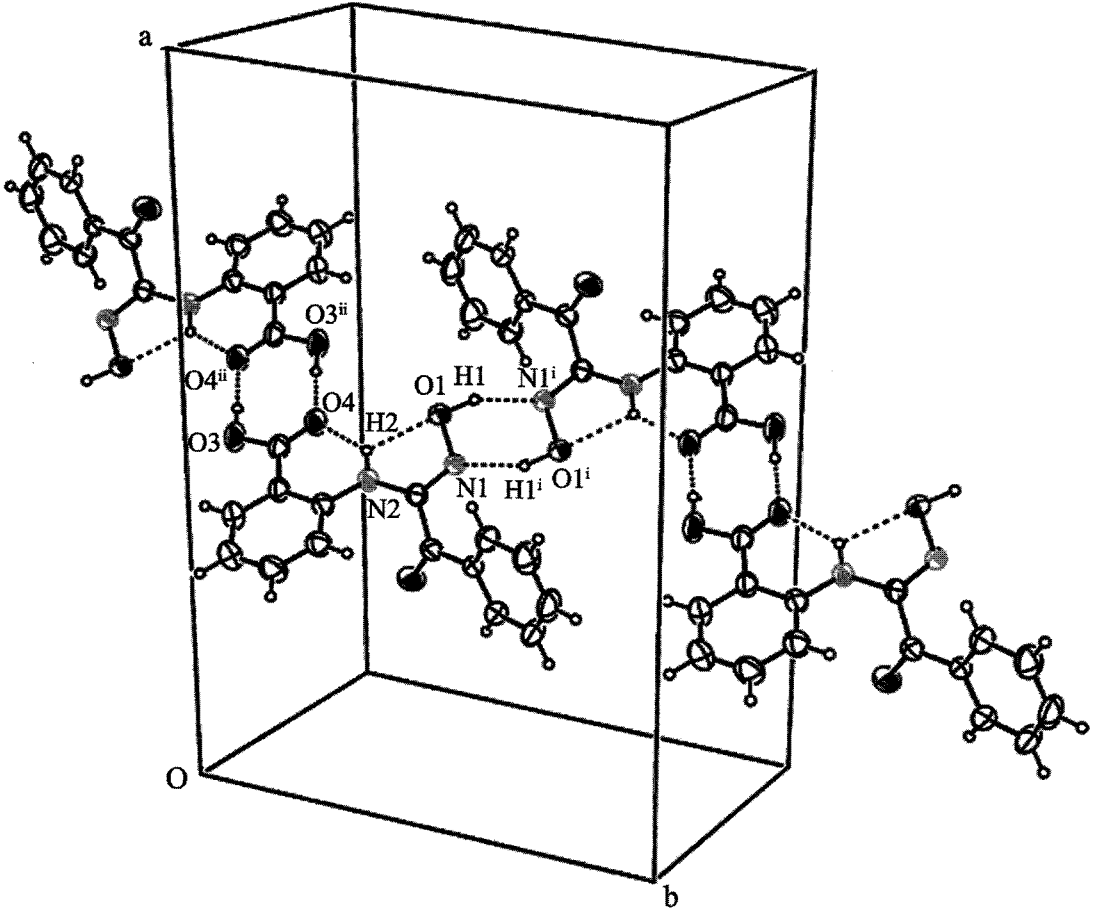
3.4.6 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Sonuçlar:

Şekil 3.17’de ORTEP–III şekli gösterilen kristal, simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları: 1)'x, y, z'; 2) '-x, y, -z+1/2'; 3)'x+1/2, y+1/2, z'; 4) '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'; 5) '-x, -y, -z'; 6)'x, -y, z-1/2'; 7) '-x+1/2, -y+1/2, -z'; 8)'x+1/2, -y+1/2, z-1/2' şeklindedir. Şekil 3.17’den de görüleceği gibi bileşik iki benzen halkası ve bu benzen halkalarını birbirlerine bağlayan monoksim grubundan oluşmaktadır. Oksim düzlemi A(O1/N1/C1) ve birbirlerine göre düzlemsel olmayan benzen halkaları B(C3–C8) ve C(C9–C14) düzlemleri arasındaki dihedral açılar A/B=53.86°(12), A/C=30.13°(11) ve B/C=69.23°(12) dir. B halkası C=N–OH grubuna C2(O2) atomu ile bağlanmıştır. Diğer halka C ise aynı fonksiyon grubuna N2(H2) atomu ile bağlanmıştır. Moleküldeki oksim C=N–OH grubu için C1=N1 bağ uzunluğu 1.288(3) Å, N1–O1 ve C1–C2 bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.409(2) Å ve 1.501(3) Å, karbonil oksijen grubunda ise C2=O2 bağ uzunluğu 1.214(3) Å olarak bulunmuştur. C1–N1–O1 açısı 111.51 (13)°. Oksim grubundaki azot ile karbonil grubundaki oksijen yerleşimi trans pozisyonundadır ve torsiyon açısı –34.6(3)° dir.

Oksim fonksiyon grubu *E* düzenlenişine sahiptir [C2–C1=N1–O1=–169.11 (14)°]. Oksim grubunda bulunan hidroksil, kristalin sahip olduğu uzay grubunun verdiği birbirlerine göre inversiyon merkezi etrafında simetrik yerleşmiş moleküller arasındaki hidrojen bağı içerisinde donör olarak davranır [O1...N1ⁱ: 2.780(3) Å; simetri kodu (i): –x, –y, 1–z hidrojen bağı düzenlenişi: $R_2^2(6)$] (Tablo 3.15). Aynı zamanda asetik asit oksijenine bağlı hidrojen, yine birbirlerine göre inversiyon merkezi etrafında simetrik olarak yerleşmiş moleküller arasındaki hidrojen bağına verici atom olarak katkıda bulunur [O3...O4ⁱⁱ: 2.644(4) Å; simetri kodu (ii): –x, 1–y, 1–z; hidrojen bağı düzenlenişi: $R_2^2(8)$]. $R_2^2(6)$ ve $R_2^2(8)$ düzenlenişleri sonucu olarak moleküller [010] eksenine paralel olacak şekilde polimerik formda kristal yapıyı oluştururlar (Şekil 3.18). Bu etkileşimlere ek olarak amin grubu (NH) çatallanarak oksim oksijeni ve asetik asit oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağlarını oluşturmaktadır. Tüm bu etkileşimlerin yanı sıra Dipol–dipol ve van der Waals etkileşimlerinin de kristal içerisindeki moleküler düzenlenişte etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 3.17 Molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.18 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü (i: $-x, -y, 1-z$; ii: $-x, 1-y, 1-z$).

Tablo 3-14 $C_{15}H_{12}N_2O_4$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları
Bağ uzunlukları (Å)

O1–N1	1.409(2)	N2–C9	1.389(3)
O2–C2	1.214(3)	C9–C14	1.408(3)
N1–C1	1.288(3)	C9–C10	1.394(3)
C2–C3	1.476(3)	C3–C8	1.378(3)
C1–C2	1.501(3)	C3–C4	1.386(3)
N2–C1	1.364(3)	O4–C15	1.227(3)
C11–C12	1.377(4)	O3–C15	1.314(2)

Bağ açıları (°)

O1–N1–C1	111.51(13)	O2–C2–C3	121.77(17)
----------	------------	----------	------------

O2–C2–C1	117.86(16)	C1–C2–C3	120.27(16)
N1–C1–N2	122.75(17)	N1–C1–C2	113.21(14)
N2–C1–C2	122.60(16)	C1–N2–C9	128.76(16)
C2–C3–C4	117.81(17)	C2–C3–C8	122.69(17)
N2–C9–C14	120.04(16)	N2–C9–C10	121.59(16)
O4–C15–O3	121.16(18)	O4–C15–C14	124.48(16)

Torsiyon açıları (°)

O1–N1–C1–C2	–169.11(14)	N2–C1–C2–C3	–44.5(2)
N1–C1–C2–O2	132.09(19)	C1–N2–C9–C10	–18.6(3)
N1–C1–C2–C3	–44.5(2)	O2–C2–C3–C8	161.11(19)
N2–C1–C2–O2	–34.6(3)	O2–C2–C3–C4	–15.4(3)
C9–N2–C1–N1	165.86(18)	C9–N2–C1–C2	–28.8(3)

Tablo 3-15 C₁₅H₁₂N₂O₄ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları

X–H...A	X–H (Å)	H...A (Å)	X...A (Å)	X–H...A (°)
O1–H1...N1 ⁱ	1.02(3)	1.83(3)	2.780(3)	154(2)
N2–H2...O1	0.86(2)	2.18(2)	2.549(3)	105.5(15)
N2–H2...O4	0.86(2)	2.01(2)	2.667(3)	132.0(18)
O3–H3...O4 ⁱⁱ	0.95(3)	1.69(3)	2.644(4)	176(3)

(Simetri Kodları: i: –x,–y,1–z; ii: –x,1–y,1–z)

3.4.7 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

C₁₈H₂₀N₂O₂ tek kristalinin P–1 triklinik uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=2 olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise a=6.4331(10)Å, b=10.7150(15)Å, c= 12.299(2)Å ve α=75.054(12)°, β=82.120(12)° ve γ=77.258(11)° dir.

Yapı direkt metotlar (SHELXS–97) kullanılarak çözüldü [7]. Çözüm esnasında yapıdaki H dışı bütün atomların geometrik konumları bulunmuştur. Daha sonra yapı en küçük kareler yöntemi ile arıtılmış ve ilk arıtım işleminde sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır (SHELXL–97) [8]. Çözüm işlemi sırasında bulunamayan H atomları karbon atomuna ait olanlar için geometrik olarak bulunmuş (C–H uzaklığı 0.93–0.96 Å

ve $U_{iso}=(1.2)U_{eq}$ ve $U_{iso}=(1.5)U_{eq}$ diğer hidrojen atomları ise fark fourier metodu ile hesaplanmış ve izotropik arıtım uygulanmıştır. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Çözüm işlemi tamamlandıktan sonra bulunan yapıya ait ORTEP III şekli, şekil 3.19 ve 20’de görülmektedir [73]. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ kristaline ait teknik bilgiler tablo 3.16., konum tablo 3.17., sıcaklık ek tablo 3, bağ uzunlukları ve açıları ile ilgili bilgiler tablo 3.18 ve 3.19’da sunulmuştur.

Tablo 3-16 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	'C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ '
Moleküler Ağırlık	296.36
Sıcaklık	293 °K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P –1
Birim Hücre Boyutları	a=6.4331(10)Å b=10.7150(15)Å c=12.299(2)Å α=75.054(12)° β=82.120(12)° γ=77.258(11)°
Hacim	796.0(2) Å ³
Z	2
Hesaplanan yoğunluk	1.236 mg m ⁻³
μ	0.081 mm ⁻¹
F(000)	316
Kristal boyutları	0.42x0.19x0.05 mm ³
θ aralığı	2.00–26.76
İndeks aralığı	–7≤h≤7; –12≤k≤12; –14≤l≤14
Toplanan yansıma	10299
Bağımsız yansıma	2808
Gözlenen yansıma (>2σ)	1403
Soğurma düzeltmesi T _{min} , T _{max}	–
Arıtım yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
Data/restraints/parametre	2808/0/207
S (F ²)	0.951
Sonuç R indisi [I>2σ(I)]	R1=0.0613, wR2=0.1432
R indisi (Tüm datalar)	R1=0.0938, wR2=0.1141
Δρ _{mak.} , Δρ _{min.} (e/Å ³)	0.12, –0.21

Tablo 3-17 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

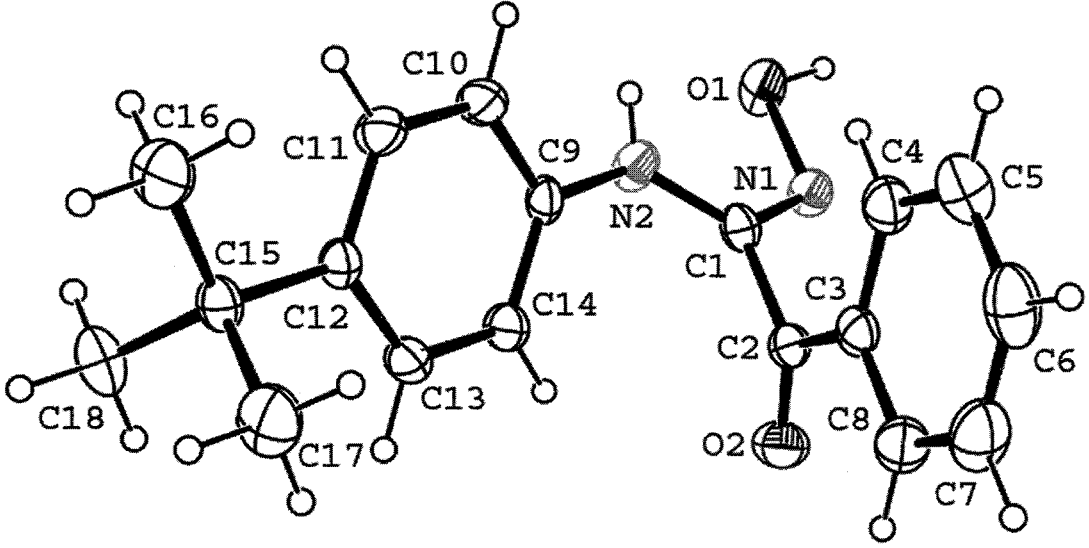
Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
O1	0.8108(4)	0.1207(2)	0.5250(2)	0.0557(9)
O2	1.3367(4)	0.3021(2)	0.3709(2)	0.0561(9)
N1	1.0008(4)	0.1449(2)	0.4568(2)	0.0436(9)
N2	0.8023(5)	0.3598(3)	0.4180(3)	0.0494(10)
C1	0.9814(5)	0.2679(3)	0.4085(3)	0.0373(11)
C2	1.1764(5)	0.3008(3)	0.3307(3)	0.0391(10)
C3	1.1644(5)	0.3210(3)	0.2085(3)	0.0402(11)
C4	0.9908(6)	0.2968(3)	0.1664(3)	0.0519(11)
C5	0.9897(7)	0.3093(4)	0.0524(3)	0.0660(16)
C6	1.1580(8)	0.3472(4)	-0.0204(3)	0.0725(18)
C7	1.3293(7)	0.3706(4)	0.0211(4)	0.0730(16)
C8	1.3342(6)	0.3581(3)	0.1344(3)	0.0568(14)
C9	0.7698(5)	0.4966(3)	0.3703(3)	0.0367(10)
C10	0.5712(5)	0.5613(3)	0.3357(3)	0.0489(13)
C11	0.5313(5)	0.6955(3)	0.2921(3)	0.0476(11)
C12	0.6850(5)	0.7710(3)	0.2787(3)	0.0349(10)
C13	0.8820(5)	0.7039(3)	0.3160(3)	0.0417(11)
C14	0.9247(5)	0.5697(3)	0.3617(3)	0.0435(11)
C15	0.6424(5)	0.9203(3)	0.2287(3)	0.0405(11)
C16	0.4223(6)	0.9697(3)	0.1826(3)	0.0652(15)
C17	0.8119(6)	0.9551(3)	0.1315(3)	0.0690(16)
C18	0.6534(6)	0.9902(3)	0.3209(3)	0.0631(15)

3.4.8 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristali İçin Sonuçlar:

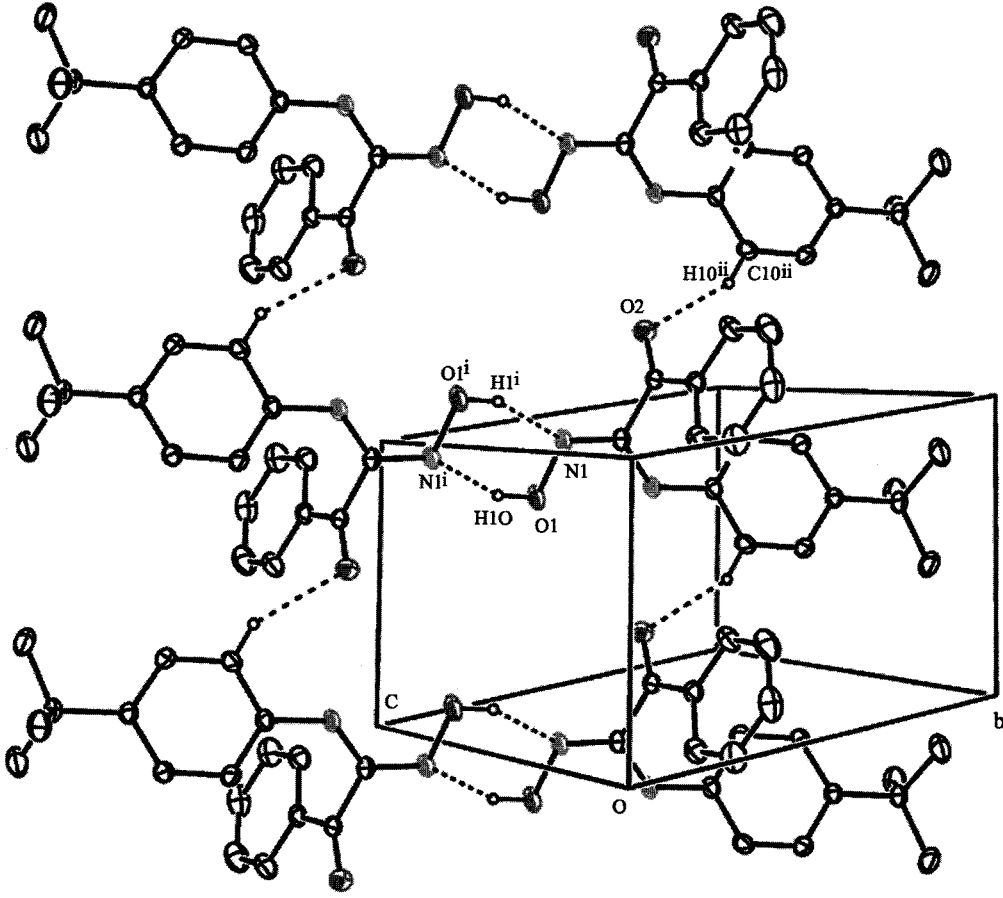
Kristal yapısı şekil 3.19’da gösterilen bileşik, monoksim grubuna bağlı 2 aromatik halka içermektedir. Oksim düzlemi A(O1/N1/C1) ve benzen halkaları B(C3–C8) ve C(C9–C14) arasındaki açılar sırası ile A/B 82.78(2)°, A/C 39.69(15)° ve B/C 72.32(11)° dir. Bu sonuçlardan görüleceği gibi B ve C halkaları birbirlerine yaklaşık dik olarak yerleşmişlerdir. C halkası oksim grubuna C2(O2) atomu ile B halkası ise aynı grubuna N2(H2) atomu ile bağlanmıştır. Moleküldeki oksim C=N–OH grubu için C1=N1 bağ uzunluğu 1.284(4) Å, N1–O1 ve C1–C2 bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.418(4) Å ve 1.518(5) Å, karbonil oksijen grubunda ise C2=O2 bağ uzunluğu 1.207(4) Å olarak bulunmuştur. C1–N1–O1 açısı 110.1(2)° dir. Oksim grubundaki azot ile karbonil grubundaki oksijen yerleşimi trans pozisyonundadır ve torsiyon açısı -74.6(4)° dir.

Bileşikteki oksim grubu *E* yerleşimine sahiptir [C2–C1=N1–O1:-178.04(25)°]. Bu düzenlenişte oksim grubunda bulunan hidroksil iyonlarının H atomu verici olarak davranır ve bu sayede iki molekül simetri merkezi etrafında O1–H1O...N1 hidrojen

bağı yardımı ile dimerik bir düzenleniş ile birbirlerine bağlanır, bu düzenleniş ise $R_2^2(6)$ formu ile gösterilebilir. Dimerler ise C10–H10...O2 hidrojen bağı ile a eksenine paralel olacak şekilde polimerik zincir formunda düzenlenmiş ve kristal kararlı hale gelmiştir ($R_4^4(24)$) [73] (Şekil 3.20). Aynı zamanda dipol–dipol ve van der Waals etkileşimleri de kristal yapı içerisinde moleküler düzenlenişte etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 3.19 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ kristali için ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %40 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.20 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü. Hidrojen bağına katılmayan H atomları gösterilmemiştir.[(i): $-x, 1-y, 1-z$; (ii): $1-x, -y, 1-z$].

Tablo 3-18 $C_{18}H_{20}N_2O_2$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları–
Bağ Uzunlukları (Å)

O1–N1	1.418(4)	N2–C9	1.411(5)
O2–C2	1.207(4)	C9–C14	1.375(5)
N1–C1	1.284(4)	C9–C10	1.378(5)
C2–C3	1.473(5)	C3–C8	1.383(5)
C1–C2	1.518(5)	C3–C4	1.392(5)
N2–C1	1.354(5)	C12–C15	1.536(5)
C11–C12	1.378(5)	C16–C15	1.530(5)
C17–C15	1.533(5)	C15–C18	1.528(5)

Bağ Açıları (°)

O1–N1–C1	110.1(2)	O2–C2–C3	122.9(3)
----------	----------	----------	----------

O2–C2–C1	119.4(3)	C1–C2–C3	117.5(3)
N1–C1–N2	124.7(3)	N1–C1–C2	113.1(3)
N2–C1–C2	122.0(3)	C1–N2–C9	128.2(3)
C2–C3–C4	121.4(3)	C2–C3–C8	119.3(3)
N2–C9–C14	122.8(3)	N2–C9–C10	118.8(3)
C16–C15–C17	108.1(3)	C16–C15–C18	108.8(3)

Torsiyon Açılımları (°)

O1–N1–C1–C2	–178.1(3)	N2–C1–C2–C3	–74.4(4)
N1–C1–C2–O2	–74.6(4)	C1–N2–C9–C10	145.2(4)
N1–C1–C2–C3	101.4(4)	O2–C2–C3–C8	–7.7(5)
N2–C1–C2–O2	109.7(4)	O2–C2–C3–C4	168.9(3)
C9–N2–C1–N1	178.3(3)	C9–N2–C1–C2	–6.5(6)

Tablo 3-19 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristali İçin Mümkün hidrojen bağları

X–H...A	X–H(Å)	H...A(Å)	X...A(Å)	X–H...A(°)
O1–H1O...N1 ⁱ	0.91(4)	1.95(4)	2.801(3)	155(4)
C10–H10...O2 ⁱⁱ	0.93	2.50	3.351(4)	151.6
N2–H1N...O1	0.83(3)	2.21(3)	2.553(4)	105(3)

(Simetri Kodları; i:2–x, –y, 1–z; ii:x–1, y, z)

3.4.9 C₂₈H₂₄N₆O₉ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Bileşiğin P2₁/n monoklinik uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı Z=8 olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise a=6.8298(5)Å, b=15.5454(15)Å, c=26.097(2)Å ve α=90°, β=92.080(7)° ve γ=90° dir.

Yapı direkt metotlar (SHELXS–97) kullanılarak çözüldü [72]. Çözüm esnasında yapıdaki H dışı bütün atomların geometrik konumları bulunmuştur. Daha sonra yapı en küçük kareler yöntemi ile arıtılmış ve ilk arıtım işleminde sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır (SHELXL–97) [72]. Çözüm işlemi sırasında bulunamayan H atomları karbon atomuna ait olanlar için geometrik olarak bulunmuş, (C–H uzaklığı 0.93Å ve U_{iso}=(1.2)U_{eq}; O–H uzaklığı 0.820Å ve U_{iso}=(1.2)U_{eq}). diğer hidrojen atomları ise fark fourier metodu ile hesaplanmış ve izotropik arıtım uygulanmıştır. Yapıda bulunan su molekülüne ait hidrojen atomlarına ait parametrelerin daha uygun değerler

alması için programın izin verdiği sınırlamalar uygulanarak izotropik arıtmaya tabii tutulmuştur ($O-H=0.82\text{\AA}$ ve $H...H=1.30(1)\text{\AA}$). Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Çözüm işlemi tamamlandıktan sonra bulunan yapıya ait ORTEP III şekli, şekil 3.21 ve 3.22’de görülmektedir [73].

Tablo 3-20 C₂₈H₂₄N₆O₉ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	'(C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₄), 0.5H ₂ O'
Moleküler Ağırlık	588.53
Sıcaklık	293 °K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim Hücre Boyutları	a=6.8298(5)Å b=15.5454(15)Å c=26.097(2)Å α=90° β=92.080(7)° γ=90°
Hacim	2768.9(4) Å ³
Z	8
Hesaplanan yoğunluk	1.412 mg m ⁻³
μ	0.108 mm ⁻¹
F(000)	1224
Kristal boyutları	0.4x0.22x0.12 mm ³
θ aralığı	1.5–25
İndeks aralığı	–8≤h≤7; –18≤k≤18; –30≤l≤30
Toplanan yansımalar	17727
Bağımsız yansımalar	4876
Gözlenen yansımalar (>2σ)	1986
Soğurma düzeltmesi T _{min} , T _{max}	–
Aritim yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
Data/restraints/parametre	4876/3/402
S (F ²)	0.951
Sonuç R indisi [I>2σ(I)]	R1=0.0364, wR2=0.0402
R indisi (Tüm datalar)	R1=0.1187, wR2=0.0465
Δρ _{mak.} , Δρ _{min.} (e/Å ³)	0.17, –0.13

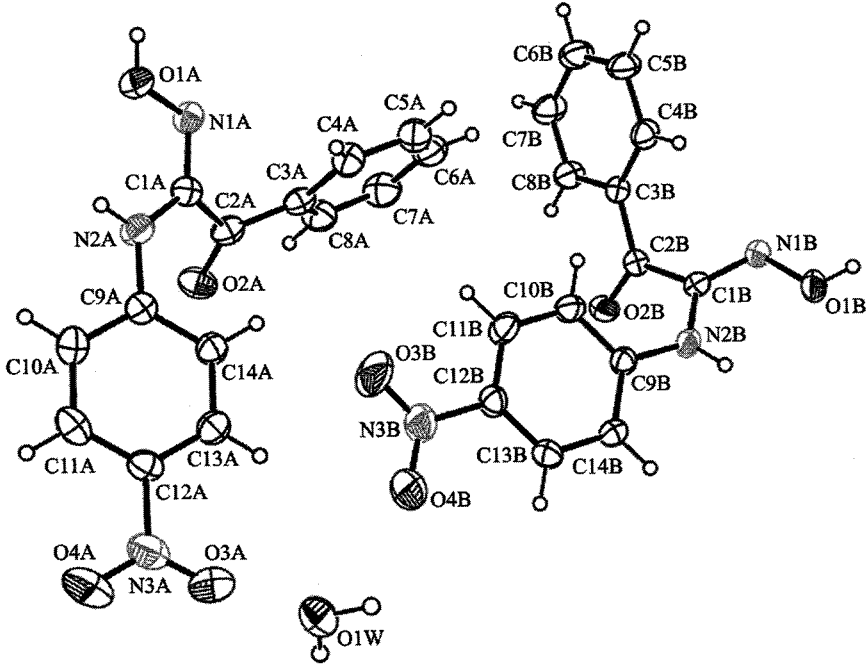
Tablo 3-21 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

Atom	x	y	z	U(eq) [$\text{\AA}^2$]
O1A	0.6753(2)	0.21744(9)	0.00884(6)	0.0559(7)
O2A	0.2934(3)	0.21893(11)	0.14050(6)	0.0643(8)
O3A	-0.2412(3)	0.55168(15)	0.11732(10)	0.1269(11)
O4A	-0.3882(3)	0.51435(16)	0.04786(9)	0.1257(11)
N1A	0.6637(3)	0.21335(12)	0.06230(7)	0.0468(8)
N2A	0.3680(3)	0.28571(15)	0.04058(9)	0.0548(9)
N3A	-0.2515(4)	0.51018(16)	0.07792(11)	0.0755(11)
C1A	0.5052(4)	0.25141(14)	0.07535(9)	0.0449(10)
C2A	0.4609(4)	0.23725(15)	0.13059(10)	0.0482(10)
C3A	0.6226(4)	0.24078(15)	0.17016(9)	0.0462(10)
C4A	0.7902(4)	0.28831(15)	0.16430(9)	0.0560(11)
C5A	0.9361(4)	0.29172(17)	0.20264(11)	0.0645(11)
C6A	0.9175(5)	0.24537(18)	0.24738(11)	0.0697(12)
C7A	0.7514(5)	0.19724(18)	0.25344(10)	0.0698(11)
C8A	0.6031(4)	0.19601(16)	0.21579(10)	0.0605(11)
C9A	0.2154(4)	0.34336(15)	0.04977(9)	0.0458(10)
C10A	0.0580(4)	0.34881(16)	0.01453(9)	0.0557(11)
C11A	-0.0958(4)	0.40396(16)	0.02309(10)	0.0571(11)
C12A	-0.0872(4)	0.45233(16)	0.06732(11)	0.0505(10)
C13A	0.0691(4)	0.44942(15)	0.10171(9)	0.0541(10)
C14A	0.2233(4)	0.39539(14)	0.09293(9)	0.0505(10)
O1B	1.1814(2)	0.57043(9)	0.45172(6)	0.0578(7)
O2B	0.8037(2)	0.34278(10)	0.42569(6)	0.0569(7)
O3B	0.3724(4)	0.44530(17)	0.20195(8)	0.1377(13)
O4B	0.1757(3)	0.52825(14)	0.23839(8)	0.1041(10)
N1B	1.1720(3)	0.48109(12)	0.44398(7)	0.0451(8)
N2B	0.8674(3)	0.52025(14)	0.40480(8)	0.0506(8)
N3B	0.3301(4)	0.49047(17)	0.23707(10)	0.0756(11)
C1B	1.0103(4)	0.46190(14)	0.41877(8)	0.0405(9)
C2B	0.9639(4)	0.36698(15)	0.41305(9)	0.0421(9)
C3B	1.1074(4)	0.30725(14)	0.39264(8)	0.0385(9)
C4B	1.2769(4)	0.33354(15)	0.37044(8)	0.0496(10)
C5B	1.4026(4)	0.27384(17)	0.35089(10)	0.0628(11)
C6B	1.3594(4)	0.18755(17)	0.35361(10)	0.0670(12)
C7B	1.1899(4)	0.16057(16)	0.37478(10)	0.0646(11)
C8B	1.0649(4)	0.21966(15)	0.39429(9)	0.0508(10)
C9B	0.7353(4)	0.51216(14)	0.36248(9)	0.0413(9)
C10B	0.7754(4)	0.45955(15)	0.32140(9)	0.0500(10)
C11B	0.6416(4)	0.45255(15)	0.28064(9)	0.0547(10)
C12B	0.4720(4)	0.49889(16)	0.28059(9)	0.0492(10)
C13B	0.4321(3)	0.55364(15)	0.31996(9)	0.0494(10)
C14B	0.5656(3)	0.56039(14)	0.36105(8)	0.0460(9)
O1W	0.0046(3)	0.88833(12)	0.01269(6)	0.0569(8)

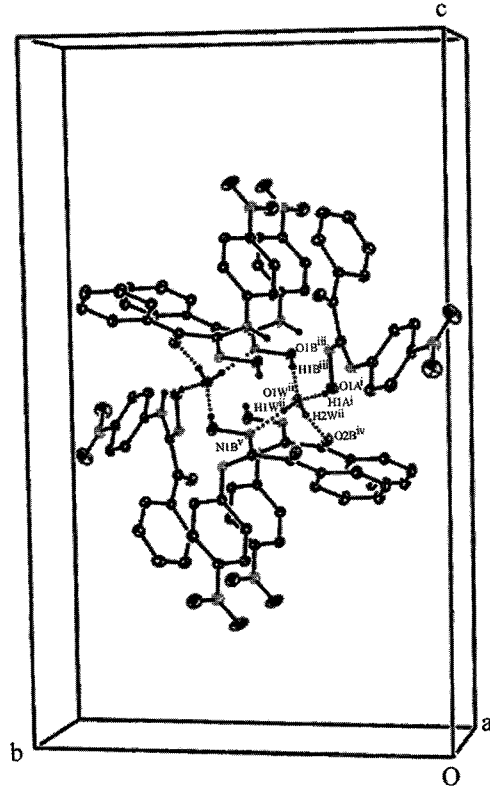
3.4.10 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Sonuçlar

Kristal yapı simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları: 1) 'x, y, z'; 2) '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'; 3) '-x, -y, -z'; 4) 'x-1/2, -y-1/2, z-1/2' şeklindedir. Kristal yapısı şekil 3.21'de gösterilen bileşik, asimetrik biriminde birbirinden bağımsız ve farklı yönelimli iki molekül bulundurmaktadır. Her iki molekülde monoksim grubuna bağlı 2 aromatik halka içermektedir. Oksim düzlemi A(O1/N1/C1) ve benzen halkaları B(C3-C8) ve C(C9-C14) arasındaki açılar sırası ile A/B:60.35(12)°, 56.59(11)° A/C:34.97(17)°, 44.61(16)° ve B/C:81.35(6)°, 76.06(7)° dir. Bu sonuçlardan görüleceği gibi B ve C halkaları her iki molekülde de birbirlerine yaklaşık dik olarak yerleşmişlerdir. C halkası oksim grubuna C2(O2) atomu ile B halkası ise aynı gruba N2(H2) atomu ile bağlanmıştır. Moleküldeki oksim (C=N-OH) grubu için C1=N1 bağ uzunluğu, N1-O1 ve C1-C2 bağ uzunlukları aşağıda verilmiştir. Her iki molekül için oksim grubundaki azot ile karbonil grubundaki oksijen yerleşimi trans pozisyonundadır ve torsiyon açıları sırası ile -134.7(2)°, 127.7(2)° dir (Şekil 3.21).

Moleküllerdeki oksim grupları *E* yerleşimine sahiptir [C2-C1=N1-O1 (A-B): 169.90(18)°, -172.35(18)°]. Bu düzenlenişte; yapı içerisinde bulunan serbest su molekülü, (O1W) ikisi alıcı (çatallanmış alıcı) ve ikisi de verici olmak üzere komşu moleküller ile dört hidrojen bağı yapmaktadır. Kristal yapı ise moleküllerin çözücü su molekülü ile yaptığı hidrojen bağları sayesinde a eksenine paralel polimerik formda düzenlenmiştir (Şekil 3.22) ($R_4^4(10)$). Yapıdaki çözücü su molekülünün varlığı hidrojen bağlarının, bu çalışmada incelenen ve literatürde bulunan benzer diğer moleküllerin yaptığı hidrojen bağından daha kuvvetli olmasına sebep olmuştur. Bu etkileşim sonucunda ise su ve hidroksil grupları arasında yakın etkileşim bulunmuş ve suya ait hidrojen atomlarının (H1A...H1W ve H1B...H1W) disorder özelliği göstermesine neden olmuştur. Uygun sınırlamalar ile bu atomlara ait parametrelerin optimum değerler alması sağlanmıştır. Kristalin kararlı hale gelmesinde zayıf dipol-dipol ve van der Waals etkileşimleri de katkıda bulunmaktadır.



Şekil 3.21 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ kristali için ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.22 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü. Hidrojen bağına katılmayan H atomları gösterilmemiştir. [Simetri kodları: (i): $1-x, 1-y, -z$; (ii): $3/2+x, 3/2-y, 1/2+z$; (iii): $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iv): $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$].

Tablo 3-22 $C_{28}H_{24}N_6O_9$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları
Bağ Uzunlukları (Å)

O1A–N1A	1.402(2)	N2A–C9A	1.402(3)
O2A–C2A	1.216(3)	C9A–C14A	1.386(3)
N1A–C1A	1.290(3)	C9A–C10A	1.392(4)
C2A–C3A	1.485(4)	C3A–C8A	1.390(3)
C1A–C2A	1.500(4)	C3A–C4A	1.376(4)
N2A–C1A	1.387(3)	O4A–N3A	1.199(4)
O3A–N3A	1.214(4)	N3A–C12A	1.472(4)
O1B–N1B	1.405(2)	N2B–C9B	1.406(3)
O2B–C2B	1.214(3)	C9B–C14B	1.380(3)
N1B–C1B	1.300(3)	C9B–C10B	1.384(3)
C2B–C3B	1.464(4)	C3B–C8B	1.393(3)
C1B–C2B	1.515(3)	C3B–C4B	1.375(4)
N2B–C1B	1.372(3)	O4B–N3B	1.209(3)
O3B–N3B	1.198(4)	N3B–C12B	1.472(4)

Bağ Açıları (°) (A–B)

O1–N1–C1	108.67(18), 109.47(18)	O2–C2–C3	122.8(2), 121.6(2)
O2–C2–C1	117.6(2), 117.5(2)	C1–C2–C3	119.5(2), 120.9(2)
N1–C1–N2	123.8(2), 124.5(2)	N1–C1–C2	112.8(2), 116.4(2)
N2–C1–C2	122.0(2), 118.3(2)	C1–N2–C9	128.5(2), 125.4(2)
C2–C3–C4	122.9(2), 123.3(2)	C2–C3–C8	119.0(2), 117.7(2)
N2–C9–C14	120.3(2), 119.1(2)	N2–C9–C10	119.2(2), 121.5(2)
O4–N3–O3	123.0(3), 122.8(3)		

Torsiyon Açıları (°) (A–B)

O1–N1–C1–C2	169.90(18), -172.35(18)	N2–C1–C2–C3	41.7(3), 137.6(2)
N1–C1–C2–O2	-134.7(2), 127.7(2)	C1–N2–C9–C10	-21.6(4), -21.6(4)
N1–C1–C2–C3	41.7(3), -52.7(3)	O2–C2–C3–C8	21.6(4), -8.2(3)
N2–C1–C2–O2	32.4(3), -41.9(3)	O2–C2–C3–C4	-156.7(2), 169.4(2)
C9–N2–C1–N1	153.1(2), 153.1(2)	C9–N2–C1–C2	29.4(4), -38.1(3)

Tablo 3-23 C₂₈H₂₄N₆O₉ Tek Kristali İçin Mümkün hidrojen bağları

X-H...A	X-H(Å)	H...A(Å)	X...A(Å)	X-H...A(°)
O1A-H1A...O1W ⁱ	0.8204	2.0038	2.809(2)	166.69
O1B-H1B...O1W ⁱⁱ	0.8196	1.9350	2.750(2)	172.49
O1W-H1W...N1B ⁱⁱⁱ	0.825(17)	2.015(17)	2.838(3)	175.9(18)
O1W-H2W...O2B ^{iv}	0.81(2)	2.00(2)	2.787(2)	166(2)

(Simetri kodları: i: 1-x, 1-y, -z; ii: 3/2+x, 3/2-y, 1/2+z; iii: 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; iv: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)

4 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada oksim grubu içeren $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ (I), $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (II), $C_{15}H_{12}N_2O_4$ (III), $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (IV), $C_{28}H_{24}N_6O_9$ (V) moleküllerinin yapıları ve bu moleküllerin istiflenme biçimleri incelenmeye çalışıldı.

Örneklerin IR spektrum sonuçlarından bazı karakteristik piklere ait gerilme titreşimlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Örneklerin N–H titreşim piki $3282-3478\text{ cm}^{-1}$, O–H titreşim piki: $3260-3300\text{ cm}^{-1}$, C=O titreşim piki: $1664-1683\text{ cm}^{-1}$, C=N titreşim piki: $1628-1653\text{ cm}^{-1}$, C–N– titreşim piki: $1350-1376\text{ cm}^{-1}$ ve N–O titreşim pikinin $995-1002\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. V nolu örneğin yapısında bulunan hidrat suyu, bileşiğin IR spektrumunda $3590-3520\text{ cm}^{-1}$ aralığında orta şiddette bir pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.6). Bu sonuç ise XRD sonuçları ile de doğrulanmaktadır.

Örneklerin 1H -NMR spektrumları incelendiğinde oksim grubu protonunun yapılarıdaki yan grupların etkisi ile kimyasal kaymaya maruz kaldığı görülmektedir (Örneğin V nolu örnekte oksim grubunun O–H protonu 9.57 ppm değerinde rezonansa ulaşırken diğer örnekler için rezonans değeri 10.81-11.87 ppm aralığındadır).

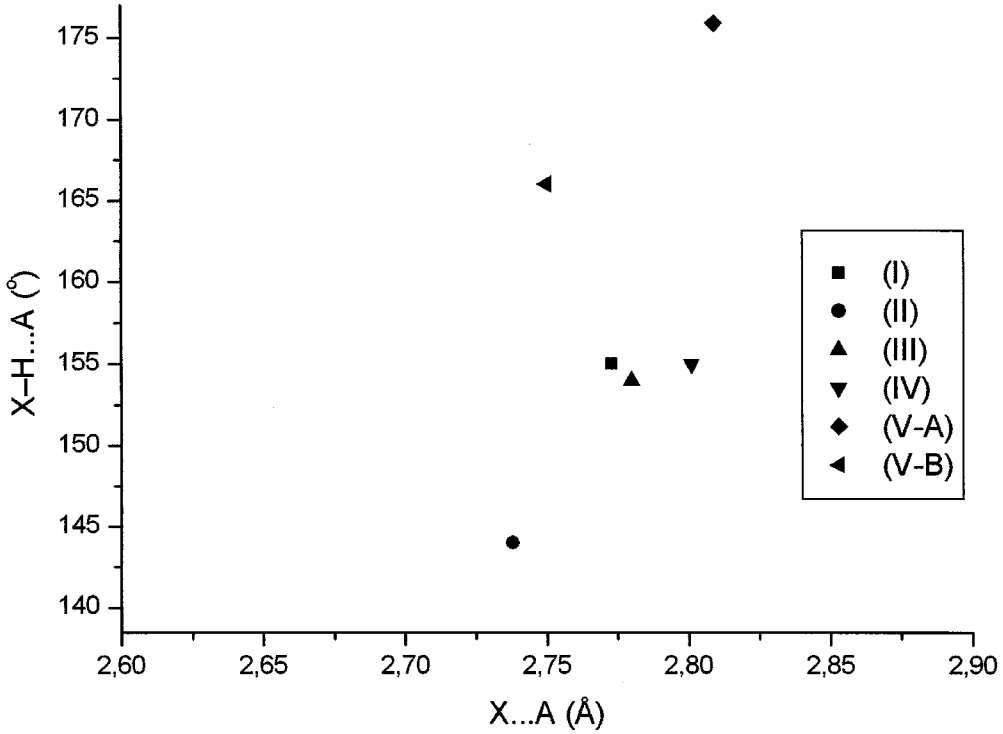
Oksim grubu içeren $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ (I), $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (II), $C_{15}H_{12}N_2O_4$ (III), $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (IV), $C_{28}H_{24}N_6O_9$ (V) tek kristallerinin X-ışını verileri, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS-86 (Sheldrick, 1990) programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler de SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III (Farrigua, 1997) PARST (Nardelli, 1995) ve PLATON (Spek, 1990) paket programları kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan örneklerin tek kristal yapı analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

- Örneklerin hepsi monoksim grubuna N–H ve C=O atomları ile bağlı iki aromatik halka içermektedir. V nolu örnek ise asimetrik biriminde iki molekül bulundurmaktadır. Tüm moleküller için B ve C benzen halka düzlemleri arasındaki açı C halkasına bağlı yan grupların etkisi ile kısmen değişmekle birlikte 69.23° - 89.18° aralığındadır.

- Örneklerdeki oksim grubunun *E* yerleşimine sahip olduğu bulunmuştur. C2–C1=N1–O1 burulma açısı 169.97°-178.04° aralığındadır. Burulma açısındaki farklılıkların nedeni ise oksim grubunun bağlı olduğu yan grupların sterik etkisi olduğu söylenebilir.
- Oksim grubunun azotuna göre C2=O2 trans pozisyonundadır ve O2=C2–C1=N1 burulma açısı 134.7°-127.7° aralığındadır.
- Örneklerin hepsinde moleküllerin kristal yapı içindeki düzenlenişi, sahip oldukları uzay gruplarından da anlaşılabilir gibi merkezi simetriyi sağlayacak şekildedir. Oksim grubunun hidrojeni, diğer molekülün oksim grubu azotu ile inversiyon simetrisini sağlayacak şekilde karşılıklı hidrojen bağı yapmaktadır [O1–H1...N1¹]. ancak V nolu kristalde oksim grubu yapıdaki hidrat suyu ile hidrojen bağı yapmaktadır [O1–H1...OW].
- Oksim gruplarının yaptığı hidrojen bağına ek olarak; II nolu kristal hariç, diğer tüm moleküllerdeki yan grupların elektronegatifliklerine bağlı olarak oluşan hidrojen bağları yardımı ile moleküller polimerik bir düzenleniş ile kristal yapıyı oluştururlar (Şekil 3.14, 18, 20, 22). II nolu kristalde ise moleküller simetri merkezi çevresinde oksim grubunun oluşturduğu hidrojen bağları ile dimerler şeklinde düzenleniş göstermekte, bu dimerler ise N2–H2... π etkileşimleri ile birbirlerine bağlanarak bir zincir yapı oluşturmaktadırlar. (Şekil 3.16)
- V nolu kristal hariç diğer tüm moleküllerin hidrojen bağı analizi sonuçlarına göre moleküller kristal yapı içerisinde oksim gruplarının simetri merkezi etrafında yaptıkları hidrojen bağları $R_2^2(6)$ kapalı halkasını oluşturmaktadır [72]. V nolu kristalde ise; oksim grupları yapıdaki su molekülü ile $R_4^4(10)$ şeklinde hidrojen bağı yapmaktadır. Ayrıca moleküllerdeki yan grupların bazıları polimerik düzenlenişi sağlamak için $R_2^2(24)$, $R_2^2(8)$ ve $R_4^4(24)$ şeklinde hidrojen bağı yapmışlardır.
- Örneklerdeki oksim gruplarının yaptığı hidrojen bağı uzunluklarına (X...A) karşı bağı açılarının (X–H...A) değişimi şekil 4.1’de verilmiştir. Hidrojen bağı uzunluklarının kısalığı ve bağı açılarının doğrusallığa yakın olması oksim grubunun yaptığı hidrojen bağının güçlü bir bağı olarak nitelendirilebileceğini göstermektedir. İncelenen örnekler arasında ise en kuvvetli hidrojen bağını; moleküllerinin yapıda bulunan

serbest su molekülü ile yaptığı hidrojen bağının kısalığı ve X-H...OW bağ açısının doğrusallığa yakın olması nedeni ile V nolu kristal yapmaktadır.



Şekil 4.1 İncelenen kristallerde oksim gruplarının yaptığı hidrojen bağları için, bağ açılarının bağ uzunluklarına göre değişimi.

Bu çalışmaların devamı olarak; oksim grubunun geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılma çalışmaları, metal kompleksleri ile oluşturduğu kristallerin hidrojen bağ yeteneği ve formunun incelenmesi çalışmaları yapılabilir.

5 KAYNAKLAR

- [1]. **Chakravorty, A.**, 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1-46.
- [2]. **Kukushkin, V. Y., Pomberio, A. J. L.**, 1999. Oxime and Oxime Metal Complexes: Unconventional Synthesis and Reactivity, *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 147-175.
- [3]. **Keeney, M. E., Osseo-Asare, K.**, 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141-201.
- [4]. **Duda, A. M., Karaczyn, A., Kozlowsky, H., Fritsky, I. O., Glowiak, T., Prisyazhnaya, E. V., Sliva, T. Y. and Swiatek-Kozlowska, J.**, 1997. Coordination of Copper(II) and Nickel(II) Ions By Novel Open Chain Oxime Ligand, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3853-3859.
- [5]. **S. Sevagapandian, G. Rajagopal, K. Nehru and P. Athappan**, 2000. *Transition Metal Chem.*, 25, 388.
- [6]. **Yohannes, P. G., Bresciani-Pahor, N., Randaccio, L., Zangrando, E. and Marzilli, L. G.**, 1988. Organocobalt B12 Models Bearing Axial Substituents On Costa-Type Equatorial Ligand: Structural, Rate and Spectroscopic Consequences, *Inorganic Chemistry*, 27, 4738-4744.
- [7]. **Kurse, S., Motomizu, S., Toei, K.**, 1974. *Anal. Chim. Acta* 70 65.
- [8]. **D. Dolphin**, 1982. B12, Vol. 1 and 2, Wiley, New York
- [9]. **Kandaz, M., Yilmaz, I., Keskin S., Koca A.**, 2002. *Polyhedron*, 21, 825-834
- [10]. **Eskandari, H., Ghaziaskar, H. S., Ensafi, A. A.**, 2001. a Sensitive and Simple Extractive-Spectrophotometric Method For The Determination of Microgr. Amount of Cobalt By Using α -Benzilmonoxim, *Analytical Sciences*, 17, 327-331.
- [11]. **Bayır, Z. A.**, 1994. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 S.
- [12]. **Macit, M.**, 1996. Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)Aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 101 S.

- [13]. **Asano, Y., Kato, Y.**, 1998. Z-Phenylacetaldoxime Degradation By Novel Aldoxime Dehydrates From *Bacillus* Sp. Strain Oxb-1, *Fems Microbiology Letters*, 158, 185-190.
- [14]. **Frederickson, M., Grigg, R., Thornton-Pett, M., Redpath, J.**, 1997. Palladium (II) Catalysed Oxime-Metallo-Nitrone-Isoxazolidine Cascade Reactions of α -Imino Aldoximes.
- [15]. **Prasad, R. L., Bala, R.**, 1987. Synthesis and Spectroscopic Studies of 3-D Metal(II) Hetero Ligand Complexes of Salicylaldehyde and 1-Nitroso-2-Naphthol. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 17(7), 709-722.
- [16]. **Ahsen, V., Bekaroglu, O.**, 1985. Synthesis of 1,3-Difenil-4,5-Bis(Hidroxiimino)Imidazolin and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II)-Copper(II), Palladium(II) and Uranyl(VI). *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15(1), 61-73.
- [17]. **Uçan, H. I., Karatas, I., Irez, G., Deveci, M. A. and Mercimek, B.**, 1998. The Synthesis of Four New Schiff Bases and Some of Their Transition Metal Complexes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(3), 331-338.
- [18]. **P. S. More and A. D. Sawant, J.** 1996, *Indian Chem. Soc.*, 73, 53.
- [19]. **Bertolasi, V., Gilli, G. & Veronese, A. C.** (1982). *Acta Cryst. B*38, 502-511.
- [20]. **Gilli, G., Bertolasi, V. & Veronese, A. C.** (1983). *Acta Cryst. B*39, 450-456.
- [21]. **S. Sevagapandian, G. Rajagopal, K. Nehru and P. Athappan**, 2000. *Transition Metal Chem.*, 25, 388.
- [22]. **Marsman, A. W., Leussing, E. D., Zwikker, J. W. & Jenneskens, L. W.** (1999). *Chem. Mater.* 11, 1484-1491.
- [23]. **Ellis, G., Mallavia, R., Amat-Guerri, F. & Sastre, R.** (1997). *Spectrochim. Acta Part A*, 53, 2295-2301.
- [24]. **Uyar T.**, 2002. *Organik Kimya, Güneş Kitabevi*. 1170 s.
- [25]. **Etter, M. C., Macdonald, J. C. & Bernstein, J.** (1990). *Acta Cryst. B*46, 256-262.
- [26]. **Burakevich, J. V., Lore, A. M., Volpp, G. P.**, 1971. Phenylglyoxime. Separation, Characterization and Structure of Three Isomers. *The Journal of Organic Chem.*, 36(1), 1-4.

- [27]. **Lalia-Kantouri, M., Hartophylles, M.**, 1992. Spectral and ESR Features of Some Copper(II) Chelates with 2-Hydroxyaryloximes, *Polyhedron*, 11(7), 789-794.
- [28]. **Jadhaw, S. B., Tandel, S. P., Malve, S. P.**, 2001. Extraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt(II) with Isonitroso-5-Methyl-2-Hexanone, *Talanta*, 55, 1059-1064.
- [29]. **Talwar, U. B., Haldar, B. C.**, 1970. Rapid Extraction and Spectrophotometric Determination of Nickel(II) with Isonitrosoacetophenone, *Analytica Chimica Acta*, 51, 53-59.
- [30]. **Jadhaw, S. B., Utekar, S. S., Kulkarni, A. J., Varadarajan, A., Malve, S. P.**, 1998. Benzeneacetaldehyde-4-Hydroxy- α -Oxo-Aldoxime As a New Analytical Reagent For The Spectrophotometric Determination of Cobalt, *Talanta*, 46, 1425-1432.
- [31]. **Choi, S. H., Nho, Y. C.**, 2000. Adsorbtion of UO_2^{2+} By Polyethylene Adsorbent with Amidoxime, Carboxy and Amidpxime/Carbonyl Group, *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 187-193.
- [32]. **Beauvais, R. A., Alexandratos, S. D.**, 1998. Polymer-Supported Reagents For The Selective Complexation of Metal Ions: An Overview, *Reactive & Functional Polymers*, 3, 113-123.
- [33]. **Suzuki, T., Saito, K., Sugo, T., Ogura, H., Oguma, K.**, 2000. Fractional Elution and Determination of Uranium and Vanadium Adsorbed On Amidoxime Fiber From Seawater, *Analytical Sciences*, 16, 429-432.
- [34]. **Zhang, J., Chapman, D., Slevin, C. J., Unvin, P. R.**, 2002. Kineticsin a Two-Phase Organic-Water System Using Microelectrochemical Measurements At Expanding Droplets (Memed), *Journal of Electro Analytical Chemistry*, 539, 277-283.
- [35]. **Walters, T. T., Zajac, W. W., Woods, J. M.**, 1991. New Reagents For Synthesis of Gem-Halonitro Compounds From Oximes, *Journal of Organic Chemistry*, 56, 316-321.
- [36]. **Barybin, M. V., Diaconescu, P. L. And Cummins, C. C.**, 2001. Coordination Chemistry Of A Chelating Amidoksimate Ligant, *Inorganic Chemistry*, 40, 2892-2897.

- [37]. **Petukhov, P. A., Denisov, A. Y., Tkachev, A. V.**, 1997. Rearrangement Of A-Hydroxylamino Oximes To Cyclic Amidoximes By The Action Of Sodium Borhydride, *Tetrahedron*, 53(7), 2527-2534.
- [38]. **Heaney, F., Kelly, B. M., Bourke, S., Rooney, O., Cunningham, D.**, 1999. Site Selectivity In The Addition Of Ketoximes To Activated Allenes And Alkynes; N-Versus O-Alkylation, *Journal Of Chemical Society Perkin Transaction. 1*, 143-148.
- [39]. **Mloston, G., Gendek, T., Heimgartner, H.**, 1998. First Examples Of Reactions Azole N-Oxides With Thioketones: A Novel Type Sulfur-Transfer Reaction, *Helvetica Chimica Acta*, 81, 1585-1595.
- [40]. **Elikorodov, A. V., Mochalin, V. B.**, 2001. Reaction Of Allyl Phenylcarbamate With Benzaldehyde Oximes In The Presence Of N-Chlorobenzenesulfonamide Sodium Salt. *Russian Journal Of Organic Chemistry*, 37(1), 83-86.
- [41]. **Bagrov, F. V.**, 2001. Condensation Of 3-Hydroxyimino-2-Butanone Hydrazone With 2,4-Pentanedione, Isatin, Ethyl 2-Cyano-3-Ethoxyacrylate And β -Ketoacid Esters And Anilides, *Russian Journal Of Organic Chemistry*, 37(1), 15-19.
- [42]. **Kukushin, V. Y., Tudela, D., Pomberio, A. J. L.**, 1996. Metal Ion Assisted Reactions Of Oximes And Reactivity Of Oxime-Containing Metal Complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 333-362.
- [43]. **Coutinho, F. M. B., Rezende, S. M., Barbosa, C. R. C.**, 2001. Influence Of The Morphological Structure Of Macroreticular Amidoxime Resins On Their Complexation Capacity, *Reactive & Functional Polymers*, 49, 235-248.
- [44]. **Verraest, D. L., Peters, J. A., Kuzee, H. C., Raaijmakers, H. W. C., Bekkum, H. V.**, 1998. Modification Of Unulin With Amidoxim Groups And Coordination With Copper(II) Ions, *Carbohydrate Polymers*, 37, 209-214.
- [45]. **Mccomb, M. E., Gesser, H. D.**, 1999. Analyses Of Trace Metals In Water By In-Situ Sample Pre-Concentration Combined With Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy And Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, *Talanta*, 49, 869-879.
- [46]. **Badawy, S. M.**, 2003. Uranium Isotope Enrichment By Complexation With Chelating Polymer Adsorbent, *Radiation Physics And Chemistry*, 66, 67-71.

- [47]. **Shiraishi, T., Tamada, M., Saito, K., Sugo, T.**, 2003. Recover Of Cadmium From Waste Scallop Processing With Amidoxime Adsorbent Synthesized By Graft-Polymerization, *Radiation Physics And Chemistry*, 66, 43-47.
- [48]. **Hanns, J., Beckman, A., Krüger, H. J.**, 1999. Stabilization Of Copper(II) Ions With Deprotonated Hydroxyiminoamide Ligands: Synthesis Structures And Electronic Properties Of Copper(II) And Copper(III) Complexes, *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 163-172.
- [49]. **Jezierska, J., Kolarz, B. N., Pawlow, B., Trochimczuk, A.**, 1997. Electron Paramagnetic Resonance Studies On Interactions Between Difunctionalized Polymers And Copper(II), *Reactive & Functional Polymers*, 33, 127-136.
- [50]. **Sevagapandian, S., Rajagopal, G., Nehru, K. And Athappan, P.** 2000. Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), And Oxovanadium(IV) Complexes Of Substituted β -Hydroxyiminoanilides, *Transition Metal Chemistry*, 25, 388-393.
- [51]. **Srivastava, R. M., Brinn, I. M., Machura-Herrera, J. O., Faria, H. B., Carpenter, G. B., Andrade, D., Venkatesh, C. G., Morais, L., P., F.**, 1997. Benzamidoximes: Structural Conformational And Spectroscopic Studies. I, *Journal Of Molecular Structure*, 406, 159-167.
- [52]. **Pzuari, A., Baruah, J. B.**, 2000. Cobalt(II) Diacetylmonoxime Complex-Catalysedoxidative Coupling Reactions Of Few Aromatic Compounds, *Journal Of Molecular Catalysis: A: Chemical*, 153, 1-6.
- [53]. **Karaböcek, S., Karaböcek, N.**, 1998. A New Binucleating Macrocycle Incorporating Exocyclic Oxime Groups And Its Polynuclear Complexes, *Transition Metal Chemistry*, 23, 29-32.
- [54]. **Dreos, R., Tazher, G., Trendafilova, D. H., Nardin, G. And Randaccio, L.**, 1996. New Stable Dinuclear Organocobalt Complexes A Tridentate Imino-Oxime Ligant. *Inorg. Chem.*, 35, 2715-2716.
- [55]. **Basu, P., Pal, S. And Chakravorty, A.**, 1990. Chemistry Of Feroverdin: Trinuclear Species Of Type $[M(Fe)_2]$ [$M=Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Zn$ Or Cd ; $L=4$ -Methyl-1,2-Benzoquinone-2-Oximate], *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9-11.
- [56]. **Candeloro, S., Gredenic, D., Taylor, N., Thompson, B., Viswamitra, Hodgkin, D.C.**, 1969. Structure Of Feroverdin, *Nature*, 224 (November 8), 589-591.

- [57]. **Desiraju, R., G. and Steiner T.,** (1999). The Weak hydrogen Bond In The structural Chemistry And Biology, International Union Of Crystallography Book Series. 507 p.
- [58]. **Bernstein, J., Davis, E., R., Shimoni, L. and Chang, N.-L.** 1995. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionaly and Graph Set Analysis in Crystals. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34. 1555-1573.
- [59]. **Kittel, C.** (1986). Introduction to Solid State Physics, 6th edition, John Willey & Sons.Inc.
- [60]. **Erdik, E.,** (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara. 531 s.
- [61]. **Balcı, M.,** (2000). Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A. Ş.- METU PRESS. 452 s.
- [62]. **Cullity, B., D.,** (1966). X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası. 539 s.
- [63]. **Dikici, M.,** (1993). Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları. SAMSUN.
- [64]. **Hook, J. R., Hall, H. E.,** (1999). Katıhal Fiziği, John Wiley & Sons, Inc.
- [65]. **Stout, G. H., Jensen, L. H.,** (1989). X-Ray Structure Determination, John Wiley & Sons, Inc. United States of America.
- [66]. **Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M.,** (1992). Reprinted (1995), Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography Oxford University Presss.
- [67]. **Buerger, M. J.,** 1942. X-Ray Crystallography, Ch. 12. Willey, New York.
- [68]. **Patterson, A.L.,** (1935), Z. Krist., 517.
- [69]. **Germain,G., Main, P. and Woolfson M., M.,** (1970). Acta Cryst. **B26**, 274-285.
- [70]. **Azaroff V. L.,** (1969). Elements of X-ray Crystallography. McGraw-Hill Company, New York. 595 p.
- [71]. **Farrugia, L. J.** (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [72]. **Farrugia, L. J.** (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- [73]. **Sheldrick, G. M.** (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.

- [74]. **Taş, M.** 2004. Yeni Karbonil-Oksim Ligantlarının Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 125 S.
- [75]. **Karipçin, F., Uçan, H. İ., Karataş, İ.,** 2002. Binuclear And Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper (II) Complexes of 4,4'-Bis(Alkylaminoisonitrosoacetyl)Diphenyl-Methane Derivatives, *Transition Metal Chemistry*, 27, 813–817.
- [76]. **Natarajan, C., Hussain, A. N.,** 1981. Ni(II) & Cu(II) Complexes of Some Isonitrosoacetophenones, *Indian Journal of Chemistry*.
- [77]. **Uçan, H. İ., Karataş, İ., İrez, G., Deveci, M. A. and Mercimek, B.,** 1998. The Synthesis of four new Schiff Bases and some of Their Transition Metal Complexes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(3), 331-338.
- [78]. **Mercimek, B., Özler, M. A., İrez, G.** 1999. Synthesis of A Novel Heterocyclic Dioxime and Its Mononuclear Complexes With Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Hg(II). *Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29(3), 513-524.
- [79]. **Sevindir, H. C.,** 1995. Synthesis and Complex Formation of Substituted Thioglyoximes of Unsymmetrical vic-Dioximes, *Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 25(8), 1365-1372.
- [80]. **Macit, M., Batı, H. and Batı, B.** 1998. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Four New Substituted Piperazineglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(5), 833-841.

6 EKLER

Ek Tablo 1 $C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl1	0.1154(5)	0.0411(3)	0.0771(3)	0.0066(2)	-0.0111(3)	0.0000(3)
O1	0.1349(14)	0.0497(8)	0.0460(7)	0.0029(6)	-0.0182(7)	-0.0147(8)
O2	0.0973(10)	0.0519(8)	0.0549(7)	-0.0111(6)	0.0083(7)	0.0142(7)
O3	0.0769(10)	0.0536(8)	0.1110(11)	-0.0094(8)	-0.0182(9)	-0.0122(7)
N1	0.0904(11)	0.0443(8)	0.0386(8)	-0.0005(6)	-0.0064(7)	-0.0031(8)
N2	0.1107(14)	0.0410(9)	0.0512(9)	0.0033(7)	-0.0185(9)	-0.0095(8)
C1	0.0670(11)	0.0374(9)	0.0477(9)	-0.0017(8)	-0.0024(8)	0.0014(8)
C2	0.0588(11)	0.0428(10)	0.0462(9)	-0.0061(8)	-0.0010(8)	-0.0016(8)
C3	0.0554(10)	0.0409(9)	0.0406(8)	-0.0023(7)	-0.0010(7)	-0.0020(8)
C4	0.0716(12)	0.0607(12)	0.0518(10)	0.0018(9)	0.0109(9)	0.0010(10)
C5	0.0883(15)	0.0592(13)	0.0614(11)	0.0169(10)	0.0090(10)	-0.0045(11)
C6	0.0866(14)	0.0453(10)	0.0715(12)	0.0092(10)	-0.0070(11)	0.0024(10)
C7	0.0757(13)	0.0516(11)	0.0706(12)	-0.0030(10)	0.0052(10)	0.0132(10)
C8	0.0671(12)	0.0495(11)	0.0525(10)	0.0019(8)	0.0085(9)	0.0035(9)
C9	0.0716(12)	0.0398(9)	0.0485(9)	-0.0020(8)	0.0006(8)	-0.0027(9)
C10	0.0833(13)	0.0456(10)	0.0507(10)	0.0021(8)	-0.0119(9)	-0.0001(9)
C11	0.0715(12)	0.0392(10)	0.0527(10)	0.0013(8)	0.0043(9)	0.0004(8)
C12	0.0568(11)	0.0459(11)	0.0674(11)	-0.0060(9)	0.0066(9)	-0.0065(9)
C13	0.0532(11)	0.0557(11)	0.0776(12)	-0.0005(10)	-0.0060(9)	0.0009(9)
C14	0.0618(12)	0.0444(10)	0.0678(11)	0.0028(9)	0.0018(9)	0.0049(9)
C15	0.0663(13)	0.0827(16)	0.1004(16)	-0.0158(13)	-0.0073(12)	-0.0162(12)

Ek Tablo 2 C₁₆H₁₆N₂O₂ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0993(13)	0.0887(11)	0.0654(9)	-0.0014(8)	0.0170(8)	-0.0316(9)
O2	0.0859(14)	0.1042(13)	0.1025(13)	-0.0172(10)	0.0332(10)	-0.0139(10)
N1	0.0822(14)	0.0692(11)	0.0645(11)	-0.0005(9)	0.0137(10)	-0.0190(10)
N2	0.0864(15)	0.0763(12)	0.0752(14)	-0.0041(10)	0.0211(12)	0.0286(10)
C1	0.0692(15)	0.0579(12)	0.0711(14)	0.0050(10)	0.0134(12)	-0.0076(11)
C2	0.0764(17)	0.0583(12)	0.0730(14)	0.0031(10)	0.0211(13)	-0.0066(11)
C3	0.0828(18)	0.0562(12)	0.0652(13)	0.0062(10)	0.0132(12)	-0.0039(11)
C4	0.100(2)	0.0835(16)	0.0761(16)	-0.0068(13)	0.0145(15)	0.0026(14)
C5	0.133(3)	0.107(2)	0.0798(17)	-0.0218(15)	0.005(2)	-0.004(2)
C6	0.115(3)	0.114(2)	0.089(2)	-0.0010(17)	-0.0083(18)	-0.0146(19)
C7	0.0826(19)	0.1050(19)	0.0880(18)	-0.0065(16)	-0.0003(16)	0.0009(15)
C8	0.093(2)	0.0738(14)	0.0711(14)	0.0024(11)	0.0073(14)	0.0041(13)
C9	0.0793(18)	0.0607(13)	0.0760(14)	-0.0048(11)	0.0229(12)	-0.0192(12)
C10	0.0763(18)	0.0710(14)	0.0843(16)	-0.0143(12)	0.0220(14)	-0.0130(13)
C11	0.086(2)	0.102(2)	0.108(2)	-0.0305(17)	0.0319(16)	-0.0287(16)
C12	0.132(3)	0.091(2)	0.106(2)	-0.0115(18)	0.044(2)	-0.054(2)
C13	0.138(3)	0.0758(18)	0.110(2)	0.0148(14)	0.023(2)	-0.0297(18)
C14	0.099(2)	0.0726(15)	0.0990(19)	0.0075(14)	0.0156(16)	-0.0114(14)
C15	0.103(2)	0.107(2)	0.116(2)	0.0019(17)	0.0040(17)	0.0099(16)
C16	0.122(3)	0.108(2)	0.169(3)	0.032(2)	-0.008(2)	0.0083(19)

Ek Tablo 3 C₁₅H₁₂N₂O₄ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0626(9)	0.0518(7)	0.0916(10)	-0.0035(7)	-0.0169(7)	0.0099(7)
O2	0.0590(9)	0.0720(9)	0.1358(13)	0.0088(8)	0.0112(9)	-0.0170(8)
O3	0.1129(13)	0.0408(7)	0.0948(11)	-0.0030(7)	0.0070(9)	0.0014(7)
O4	0.0940(10)	0.0445(7)	0.0850(9)	0.0032(7)	-0.0045(8)	0.0034(7)
N1	0.0527(9)	0.0436(8)	0.0751(9)	0.0035(7)	-0.0032(7)	0.0023(7)
N2	0.0687(11)	0.0420(8)	0.0697(10)	0.0020(7)	-0.0061(8)	0.0008(8)
C1	0.0564(11)	0.0399(9)	0.0676(11)	0.0062(8)	0.0045(9)	-0.0040(8)
C2	0.0521(11)	0.0513(10)	0.0719(12)	0.0000(9)	0.0014(9)	-0.0062(9)
C3	0.0521(11)	0.0468(10)	0.0592(10)	-0.0051(8)	-0.0009(8)	0.0024(9)
C4	0.0635(13)	0.0671(13)	0.0871(14)	-0.0187(10)	0.0017(10)	0.0118(11)
C5	0.107(2)	0.0678(16)	0.119(2)	-0.0215(14)	-0.0088(16)	0.0383(16)
C6	0.151(3)	0.0467(13)	0.1032(18)	0.0032(12)	-0.0143(18)	0.0222(17)
C7	0.120(2)	0.0592(13)	0.0895(16)	0.0163(11)	0.0121(14)	-0.0057(14)
C8	0.0728(14)	0.0513(10)	0.0752(12)	0.0074(9)	0.0107(10)	0.0046(10)
C9	0.0579(11)	0.0516(10)	0.0607(11)	-0.0026(8)	0.0078(9)	-0.0052(9)
C10	0.0728(13)	0.0677(12)	0.0698(12)	0.0027(10)	0.0052(10)	-0.0019(10)
C11	0.0834(16)	0.1003(18)	0.0675(13)	-0.0080(12)	-0.0019(11)	-0.0037(14)
C12	0.0937(18)	0.0897(17)	0.0861(16)	-0.0297(14)	0.0020(13)	-0.0113(14)
C13	0.0866(15)	0.0615(12)	0.0891(15)	-0.0194(11)	0.0128(12)	-0.0103(11)
C14	0.0624(12)	0.0468(10)	0.0665(11)	-0.0044(8)	0.0137(9)	-0.0048(9)
C15	0.0708(13)	0.0438(10)	0.0757(13)	-0.0022(9)	0.0187(10)	-0.0023(9)

Ek Tablo 4 C₁₈H₂₀N₂O₂ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0621(16)	0.0313(13)	0.0611(16)	-0.0003(12)	0.0176(13)	-0.0094(12)
O2	0.0463(14)	0.0514(14)	0.0713(17)	-0.0100(12)	-0.0104(13)	-0.0130(12)
N1	0.0473(17)	0.0299(15)	0.0480(17)	-0.0030(13)	0.0058(14)	-0.0090(13)
N2	0.0443(18)	0.0255(14)	0.067(2)	-0.0008(14)	0.0125(17)	-0.0055(14)
C1	0.046(2)	0.0261(16)	0.039(2)	-0.0070(14)	-0.0039(16)	-0.0059(15)
C2	0.0361(19)	0.0209(15)	0.057(2)	-0.0064(15)	-0.0018(17)	-0.0030(14)
C3	0.045(2)	0.0259(15)	0.048(2)	-0.0089(15)	0.0010(17)	-0.0059(14)
C4	0.058(2)	0.0438(19)	0.054(2)	-0.0153(18)	0.0034(19)	-0.0108(17)
C5	0.088(3)	0.056(2)	0.060(3)	-0.021(2)	-0.006(2)	-0.018(2)
C6	0.114(4)	0.051(2)	0.048(3)	-0.013(2)	0.008(3)	-0.014(2)
C7	0.087(3)	0.061(2)	0.065(3)	-0.016(2)	0.027(2)	-0.021(2)
C8	0.061(2)	0.047(2)	0.061(3)	-0.0130(19)	0.015(2)	-0.0194(19)
C9	0.0418(19)	0.0237(15)	0.042(2)	-0.0096(14)	0.0055(16)	-0.0041(14)
C10	0.038(2)	0.0328(18)	0.074(3)	-0.0084(17)	0.0013(19)	-0.0116(16)
C11	0.0358(19)	0.0345(18)	0.067(2)	-0.0045(17)	-0.0071(18)	-0.0025(15)
C12	0.0391(18)	0.0283(16)	0.0358(19)	-0.0078(14)	-0.0013(15)	-0.0042(15)
C13	0.0398(19)	0.0335(17)	0.053(2)	-0.0096(16)	-0.0074(17)	-0.0082(15)
C14	0.0389(19)	0.0302(17)	0.060(2)	-0.0089(16)	-0.0097(17)	-0.0025(15)
C15	0.049(2)	0.0263(15)	0.043(2)	-0.0044(14)	-0.0044(16)	-0.0049(14)
C16	0.067(3)	0.0386(19)	0.082(3)	0.0010(19)	-0.026(2)	0.0006(18)
C17	0.081(3)	0.044(2)	0.070(3)	0.0002(19)	0.011(2)	-0.014(2)
C18	0.083(3)	0.0366(18)	0.072(3)	-0.0178(19)	-0.008(2)	-0.0099(19)

Ek Tablo 5 C₂₈H₂₄N₆O₉ Tek Kristali İçin Anizotropik Sıcaklık Parametreleri

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1A	0.0572(12)	0.0622(11)	0.0492(11)	-0.0071(9)	0.0144(9)	0.0039(9)
O2A	0.0517(13)	0.0718(13)	0.0705(13)	0.0127(10)	0.0164(11)	-0.0008(11)
O3A	0.0913(19)	0.129(2)	0.159(2)	-0.0615(19)	-0.0166(18)	0.0518(16)
O4A	0.0701(16)	0.162(2)	0.143(2)	-0.0105(18)	-0.0228(16)	0.0417(16)
N1A	0.0548(15)	0.0497(13)	0.0363(13)	0.0029(11)	0.0070(11)	-0.0060(12)
N2A	0.0617(17)	0.0602(16)	0.0425(15)	-0.0037(14)	0.0020(14)	0.0136(13)
N3A	0.0561(19)	0.0680(19)	0.102(2)	0.0047(17)	-0.0020(18)	0.0049(16)
C1A	0.0443(18)	0.0406(16)	0.0500(17)	0.0025(13)	0.0065(15)	-0.0039(13)
C2A	0.059(2)	0.0375(15)	0.0490(18)	0.0020(13)	0.0125(16)	0.0032(15)
C3A	0.0522(18)	0.0439(16)	0.0433(16)	0.0004(13)	0.0130(14)	0.0035(14)
C4A	0.061(2)	0.0551(18)	0.0520(17)	0.0031(15)	0.0052(17)	-0.0036(16)
C5A	0.058(2)	0.072(2)	0.0642(19)	-0.0082(17)	0.0112(18)	-0.0099(17)
C6A	0.067(2)	0.087(2)	0.055(2)	-0.0100(18)	0.0027(17)	0.0163(19)
C7A	0.077(2)	0.082(2)	0.0511(18)	0.0096(16)	0.0102(19)	0.0087(19)
C8A	0.059(2)	0.072(2)	0.0513(17)	0.0052(16)	0.0142(17)	0.0014(15)
C9A	0.0506(19)	0.0400(16)	0.0470(17)	0.0024(14)	0.0036(15)	-0.0033(14)
C10A	0.064(2)	0.0525(19)	0.0500(17)	0.0013(14)	-0.0060(16)	-0.0056(16)
C11A	0.0462(19)	0.0561(18)	0.068(2)	0.0157(16)	-0.0117(16)	-0.0066(15)
C12A	0.0417(18)	0.0383(16)	0.0717(19)	0.0074(15)	0.0032(16)	0.0013(14)
C13A	0.060(2)	0.0420(17)	0.0601(17)	-0.0032(14)	0.0010(17)	0.0008(14)
C14A	0.0521(18)	0.0442(16)	0.0547(17)	-0.0021(14)	-0.0030(15)	0.0029(14)
O1B	0.0509(12)	0.0423(11)	0.0790(12)	-0.0153(9)	-0.0155(10)	-0.0025(9)
O2B	0.0413(12)	0.0539(11)	0.0763(13)	-0.0085(9)	0.0126(10)	-0.0029(10)
O3B	0.141(2)	0.183(3)	0.0850(17)	-0.0738(18)	-0.0523(16)	0.0624(19)
O4B	0.0893(18)	0.1190(19)	0.1005(17)	-0.0298(14)	-0.0454(16)	0.0293(15)
N1B	0.0436(14)	0.0381(12)	0.0533(13)	-0.0076(10)	-0.0006(11)	-0.0019(11)
N2B	0.0500(15)	0.0401(14)	0.0606(15)	-0.0183(12)	-0.0128(12)	0.0103(12)
N3B	0.078(2)	0.079(2)	0.0682(19)	-0.0129(15)	-0.0214(18)	0.0118(16)
C1B	0.0427(16)	0.0369(16)	0.0422(15)	-0.0059(12)	0.0060(13)	0.0026(14)
C2B	0.0395(17)	0.0442(16)	0.0424(16)	-0.0043(12)	-0.0029(13)	-0.0002(14)
C3B	0.0403(16)	0.0383(16)	0.0369(15)	-0.0040(12)	-0.0003(13)	-0.0008(13)
C4B	0.056(2)	0.0398(15)	0.0535(17)	-0.0035(14)	0.0072(15)	-0.0063(15)
C5B	0.0533(19)	0.0573(19)	0.080(2)	-0.0117(16)	0.0320(15)	-0.0034(16)
C6B	0.063(2)	0.051(2)	0.088(2)	-0.0098(16)	0.0153(18)	0.0092(16)
C7B	0.071(2)	0.0372(17)	0.087(2)	-0.0023(16)	0.0214(18)	-0.0005(16)
C8B	0.0514(19)	0.0427(16)	0.0595(17)	0.0009(14)	0.0170(14)	-0.0031(14)
C9B	0.0437(16)	0.0364(15)	0.0436(16)	-0.0025(13)	-0.0024(14)	0.0004(13)
C10B	0.0486(18)	0.0512(17)	0.0499(16)	-0.0063(14)	-0.0017(15)	0.0118(14)
C11B	0.067(2)	0.0564(18)	0.0404(16)	-0.0098(14)	-0.0007(16)	0.0092(16)
C12B	0.0515(18)	0.0528(18)	0.0426(16)	-0.0021(14)	-0.0097(14)	0.0023(14)
C13B	0.0397(17)	0.0505(17)	0.0576(17)	-0.0007(14)	-0.0039(15)	0.0070(13)
C14B	0.0500(18)	0.0384(15)	0.0495(16)	-0.0078(12)	0.0017(15)	0.0068(13)
O1W	0.0444(13)	0.0608(13)	0.0654(13)	0.0033(10)	-0.0004(10)	-0.0065(10)

7 ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Ankara’da doğdum. 1993 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandım ve 1997 yılında eğitimimi tamamladım. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimime başladım ve 2000 yılında bilim uzmanı olarak mezun oldum. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktora eğitimime başladım. 1998 yılından bu yana Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.