



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK YAPILI ASİTLER İÇEREN BAZI METAL ORGANİK
TEK KRİSTALLERİN SENTEZİ, BİYOLOJİK AKTİVİTE
ÖZELLİKLERİ VE X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE
KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARIN ANALİZLERİ**

AKİF ARSLAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2013

**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AROMATİK YAPILI ASİTLER İÇEREN BAZI METAL
ORGANİK TEK KRİSTALLERİN SENTEZİ, BİYOLOJİK
AKTİVİTE ÖZELLİKLERİ VE X-IŞINLARI KİRİNİMİ
YÖNTEMİYLE KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARIN
ANALİZLERİ**

AKİF ARSLAN

**Bu tez,
Fizik Ana bilim Dalında
DOKTORA
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2013

AROMATİK YAPILI ASİTLER İÇEREN BAZI METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİN SENTEZİ, BİYOLOJİK AKTİVİTE ÖZELLİKLERİ VE X-İŞİNLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARIN ANALİZLERİ

ÖZET

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar üç temel bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, nikel (Ni), kobalt (Co) ve bakır (Cu) gibi metallerle hazırlanan bazı aromatik yapıları ligand ve kompleks moleküllerin tek kristalleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarında elde edildi. Bunlar;

Aminobenzamide(Anthranilamide) (C₇H₈N₂O) ligandı ve

[Bis(aquaanthranilamido)Cu(II)]toluen-4-sulfonate [(C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃)],

[HegzaaquaNi(II)]toluene-4-sulfonate[Ni(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃),

[HegzaaquaCo(II)]toluene-4-sulfonate[Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃),

Bis[(bis(3,5-dihydroxybenzoate)(aqua))(antranilamido)Cu(II)]dihydrate

[(C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂)] ve

Cu(II)-picolinate [(C₁₂H₁₂CuN₂O₆)] kompleks moleküllerdir.

İkinci bölümde elde edilen tek kristallerin X-ışını kırınım verileri Dicle Üniversitesi X-ışınları laboratuvarında Bruker APEX-II CCD kırınım metresi ile yapılmış olup molekül ve kristal yapıları aydınlatılmıştır. Bu kompleks yapıların aydınlatılması sırasında WINGX32 paket programı içerisinde yer alan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanıldı. Kompleks yapılara ait geometrik analizlerde PARST ve PLATON programları kullanılırken, termal elipsoidlerin ve kimyasal diyagramlarının çizimleri ise ORTEP-III ve ChemBioDraw programları kullanılarak elde edilmiştir. Moleküler yapısı incelenen kristallerin; birim hücre parametreleri, uzay grubu, birim hücredeki molekül sayısı, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon (bükülme) açıları, metallerin koordinasyon geometrileri, atomların ısısal titreşim parametreleri, kristal yapının moleküler istiflenmesi (paketlenmesi), molekülü ve moleküllerarası kuvvetli ve zayıf etkileşimler gibi birçok atomik düzeydeki bilgileri belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde ise kristal yapısı aydınlatılan bazı kompleks moleküllerin termal kararlılıkları (TG-DTA) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM'de incelenmiştir, yapı-fonksiyon ilişkisi açısından ise bazı biyolojik analizler (antimikrobiyal ve enzimatik aktivite etkileri) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoteknoloji Laboratuvar'ında yapılarak önemleri ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Aromatik Organik Asitler, X-ışını Kristalografisi, Ni(II), Co(II) ve Cu(II) Metal Kompleksler, Antimikrobiyel ve Enzimatik Aktiviteler.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Temmuz / 2013

Danışman : Doç.Dr. Mehmet ASLANTAŞ

Sayfa sayısı : 108

**SYNTHESIS OF SOME METAL ORGANIC SINGLE CRYSTALS CONTAINING
AROMATIC-STRUCTURED ACIDS, PROPERTY OF BIOLOGICAL ACTIVITY
AND CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE ANALYSIS BY X-RAY
DIFFRACTION METHOD
(PHD)**

ABSTRACT

The studies in this thesis were classified in three fundamental parts. At first part, single crystals were obtained for some aromatic-structured ligand and metal complex molecules prepared with nickel (Ni), cobalt (Co) and copper (Cu) in Chemistry Research Laboratory of Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. These are;

Aminobenzamide(Anthranilamide) (C₇H₈N₂O) ligand and

[Bis(aquaanthranilamido)Cu(II)]toluen-4-sulfonate [(C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃)],

[HegzaaquaNi(II)]toluene-4-sulfonate[Ni(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃),

[HegzaaquaCo(II)]toluene-4-sulfonate [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃),

Bis[(bis(3,5-dihydroxybenzoate)(aqua))(antranylamido)Cu(II)]dihydrate

[(C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂)] and

Cu(II)-picolinate [(C₁₂H₁₂CuN₂O₆)] metal complex molecules.

Secondly, X-ray diffraction data were collected by Bruker APEX-II CCD Diffractometer from suitable single crystals in X-ray Laboratory of Dicle University, and their crystal and molecular structures were solved. SHELXS-97 and SHELXL-97 programs located in WINGX were performed for elucidating of the structures of these metal complexes. For the geometrical analysis, the thermal ellipsoids and molecular drawings of the metal complexes, respectively, PARST, PLATON, ORTEP-III and ChemBioDraw programs were used. In the solved molecular crystal structures, the following valuable information were determined at atomic level such as unit cell parameters, space group, molecules the number of in the unit cell, atomic bond lengths, bond angles and torsion angles, coordination geometries of metals, thermal vibration parameters of atoms, molecular packings of crystal structures, weak and strong intra- and inter-molecular interactions

Finally the thermal behaviors of the structurally characterized complexes were studied by TG/DTA in USKIM, and also some biological analysis (antimicrobial and enzymatic activities) in terms of structure-function for these molecules were performed in Biotechnology Laboratory, Sciences and Arts Faculty, Kahramanmaraş Sütçü İmam University and revealed the importance of the results.

Key Words: Aromatic Organic Acids, X-ray Crystallography, Ni(II), Co(II) and Cu(II) Metal Complexs, Antimicrobial and Enzymatic Activities

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Physics, July/ 2013

Supervisor : Assoc. Prof.Dr. Mehmet ASLANTAŞ

Page number : 108

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda beni her zaman destekleyen, edindiği bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve olumlu katkılarıyla tezime yön veren değerli hocam ve tez danışmanım **Doç.Dr. Mehmet ASLANTAŞ**'a,

Komplekslerin sentezlenmesi sırasında Kimya araştırma laboratuvarının kullanılmasına izin veren, maddelerin teminini sağlayan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan Prof.Dr. Mehmet TÜMER, Yrd.Doç.Dr. Şemistan KARABUĞA ve Yrd.Doç.Dr. H.Ökkeş DEMİR'e,

Dicle Üniversitesi kristalografi laboratuvarında deneysel çalışmalarına destek veren ve tecrübelerini esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Ömer ÇELİK'e,

Biyolojik analizlerin incelenmesi için gerekli laboratuvar ortamını sağlayan ve biyolojik aktiviteleri yorumlayan Doç.Dr.Uğur ÇÖMLEKCİOĞLU ve Doç.Dr. Ashabil AYGAN'a,

Tezin incelenmesi sırasında yardımını esirgemeyen TİK üyesi değerli hocam Doç.Dr. Mehmet Sait BOZGEYİK'e, Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Şükrü ÖZGAN' a ve bölümün diğer öğretim üyelerine,

Kimya araştırma laboratuvarı ve biyoteknoloji laboratuvarı çalışanlarına,

Her zaman manevi destekleriyle yanımda olan ve çalışmalarım boyunca sabır gösteren sevgili kız kardeşime, enişteme, anneme, babama, eşime ve çocuklarıma,

En içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim...

Akif ARSLAN

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|--|-----------|
| ÖZET..... | i |
| SUMMARY..... | iii |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | x |
| TABLolar DİZİNİ..... | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. X-ışını..... | 1 |
| 1.1.1. X-ışınları Kırınım Teorisi..... | 2 |
| 1.1.2. Birim hücre ve örgü çeşitleri..... | 3 |
| 1.2. Saçılma..... | 5 |
| 1.2.1. Bir Elektron Tarafından Saçılma..... | 5 |
| 1.2.2. Bir Atom Tarafından Saçılma..... | 6 |
| 1.2.3. Birim Hücre Tarafından Saçılma..... | 7 |
| 1.3. Şiddeti Etkileyen Faktörler..... | 8 |
| 1.3.1. Skala Faktörü..... | 8 |
| 1.3.2. Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü..... | 9 |
| 1.3.3. Soğurma Faktörü..... | 9 |
| 1.3.4. Lorentz Faktörü..... | 10 |
| 1.3.5. Sıcaklık Faktörü..... | 10 |
| 1.4. Patterson Yöntemi..... | 11 |
| 1.5. Direkt Yöntemler..... | 11 |

| | | |
|----------|---|----|
| 1.6. | Arıtım Yöntemleri..... | 12 |
| 1.6.1. | Fark Fourier Metodu..... | 12 |
| 1.6.2. | En Küçük Kareler Metodu..... | 13 |
| 1.6.2.1. | Ağırlık Fonksiyonu..... | 14 |
| 1.6.2.2. | R, wR, R(int) ve GOF Parametreleri..... | 15 |
| 1.7. | Bakır, Nikel ve Kobaltın Önemi ve Kullanım Alanları..... | 16 |
| 2. | ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... | 19 |
| 3. | MATERYAL ve METOD..... | 21 |
| 3.1. | Tek kristallerin hazırlanması..... | 21 |
| 3.2. | Bruker APEX-II CCD Kırınım metresi..... | 21 |
| 3.3. | Diferansiyel Termal Analiz (DTA)..... | 23 |
| 3.4. | Maddelerin Antimikrobiyal Etkileri | 23 |
| 3.4.1. | Mikroorganizmalar..... | 23 |
| 3.4.2. | Antimikrobiyal Aktivite Belirlenmesi..... | 23 |
| 3.5. | Maddelerin enzim aktivitesi üzerine etkiler..... | 24 |
| 4. | BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 25 |
| 4.1. | 2-Aminobenzamide(Anthranilamide) $C_7H_8N_2O$ | 25 |
| 4.1.1. | Anthranilamid'in Termal Analizi..... | 30 |
| 4.2. | [Bis(aquaanthranilamido)Cu(II)]toluen-4-sulfonate ($C_{14}H_{18}N_2O_4$)Cu ⁺² ($C_7H_7SO_3$) Kompleksi..... | 34 |
| 4.2.1. | ($C_{14}H_{18}N_2O_4$)Cu ⁺² ($C_7H_7SO_3$) Kompleksinin Termal Analizi.... | 46 |
| 4.3. | [HegzaaquaNi(II)]toluene-4-sulfonate [Ni(H ₂ O) ₆] ₂ ($C_7H_7SO_3$) Kompleksi..... | 48 |
| 4.4. | [HegzaaquaCo(II)]toluene-4-sulfonate [Co(H ₂ O) ₆] ₂ ($C_7H_7SO_3$) Kompleksi..... | 58 |
| 4.4.1. | [HegzaaquaCo(II)]toluene-4-sulfonate [Co(H ₂ O) ₆] ₂ ($C_7H_7SO_3$) Kompleksinin Termal Analizi..... | 68 |
| 4.5. | Bis[(bis(3,5-dihydroxybenzoate)(aqua))(antranilamido)Cu(II)] dihydrate $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ Kompleksi..... | 69 |

| | |
|--|-----|
| 4.6. [Cu(2-picolinate) ₂ .(H ₂ O)] (C ₁₂ H ₁₂ CuN ₂ O ₆) Kompleksi..... | 84 |
| 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... | 93 |
| KAYNAKLAR..... | 103 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 107 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|--|---------------------------------|
| A | : Soğurma katsayısı |
| a, b, c, α, β, γ | : Birim hücre parametreleri |
| B | :Sıcaklık faktörü |
| E_H | : Normalize yapı faktörü |
| e | :elektronun yükü |
| F | : Atomik saçılma faktörü |
| F(<i>hkl</i>) | : Yapı faktörü |
| <i>hkl</i> | : Miller indisleri |
| f_j | : j. atomun genliği |
| I | :X-ışınları şiddeti |
| I_0 | :Gelen ışının şiddeti |
| κ | :Skala faktörü |
| L | :Lorentz düzeltme faktörü |
| P | :Kutuplanma düzeltme faktörü |
| R | :Güvenirlilik faktörü |
| wR | :Ağırlıklı güvenirlilik faktörü |
| V | :Birim hücre hacmi |
| μ | :Çizgisel soğurma katsayısı |
| r(<i>xyz</i>) | :Elektron yoğunluğu fonksiyonu |
| μ_m | :Kütle soğurma katsayısı |
| ϕ_j | : j. atomun fazı |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 1.1 | :X-ışını kırınım yönteminin şematik gösterimi..... | 1 |
| Şekil 1.2 | :3-boyutlu uzayda kristal sistemleri ve Bravais örgüleri..... | 4 |
| Şekil 1.3 | :X-ışınlarının bir elektron tarafından koherent saçılması..... | 5 |
| Şekil 1.4 | :X-ışınlarının saçılması..... | 6 |
| Şekil 1.5 | :Bazı atomlar için $f \cdot \sin\theta/\lambda$ değişimi | 7 |
| Şekil 1.6 | :Wilson grafiği..... | 9 |
| Şekil 1.7 | :Maddeye gelen ve maddeden geçen ısıların gösterimi..... | 10 |
| Şekil 3.1 | :Bruker APEX-II CCD kırınım metresi..... | 22 |
| Şekil 3.2 | :Tek kristalin odaklanması..... | 22 |
| Şekil 4.1 | :Giriş maddesi olarak kullanılan Anthranilamide'in şematik gösterimi..... | 25 |
| Şekil 4.2 | :2-aminobenzamide maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve açık yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 5 hafta sonunda oluşan koyu yeşil renkteki tek kristalleri..... | 26 |
| Şekil 4.3 | :Aritımı yapılmış Anthranilamide%50 olasılıkla ORTEP III çizimi.... | 28 |
| Şekil 4.4 | : Anthranilamid'in a-ekseni yönünde birim hücre paketlenmesinin görünümü..... | 29 |
| Şekil 4.5 | : $C_7H_8N_2O$ giriş maddesinin TG-DTA eğrisi..... | 30 |
| Şekil 4.6 | :1.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 34 |
| Şekil 4.7 | :2.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 34 |
| Şekil 4.8 | : $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ maddesinin; a) ilk iki haftalık şeffaf ve açık yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 4 hafta sonunda oluşan koyu yeşil renkteki tek kristalleri..... | 35 |
| Şekil 4.9 | :Aritımı yapılmış $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin%30 olasılıkla ORTEP III çizimi..... | 37 |
| Şekil 4.10 | :Kompleks I'in metal atomu etrafındaki koordinasyonu a) kare düzlem b) oktahedral düzlem geometrisi..... | 38 |
| Şekil 4.11 | : $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin sandalye görünümü.... | 39 |
| Şekil 4.12 | : $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin a- eksteni yönünde görünümü..... | 40 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.13 | : $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksine ait TG-DTA eğrisi..... | 46 |
| Şekil 4.14 | :1.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 48 |
| Şekil 4.15 | :2.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 48 |
| Şekil 4.16 | : $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve açık kahverengi çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 6 hafta sonunda oluşan kahverenkteki tek kristalleri..... | 49 |
| Şekil 4.17 | :Aritımı yapılmış $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi..... | 51 |
| Şekil 4.18 | : $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ Kompleks'in metal atomu etrafındaki koordinasyonu a) kare düzlem b) oktahedral düzlem..... | 52 |
| Şekil 4.19 | : $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin b eksenini yönünde görünümü..... | 53 |
| Şekil 4.20 | :1.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 58 |
| Şekil 4.21 | :2.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 58 |
| Şekil 4.22 | : $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve açık kahverengi çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 6 hafta sonunda oluşan kahve renkteki tek kristalleri..... | 59 |
| Şekil 4.23 | :Aritımı yapılmış $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi..... | 61 |
| Şekil 4.24 | : $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ Kompleksinin oktahedral koordinasyonu..... | 63 |
| Şekil 4.25 | : $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin a-ekseni yönünde görünümü..... | 63 |
| Şekil 4.26 | : $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleksine ait TG-DTA eğrisi..... | 68 |
| Şekil 4.27 | : 1.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 69 |
| Şekil 4.28 | : 2.Aşamada sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 69 |
| Şekil 4.29 | : $(C_{21}H_{23}CuN_2O_{12})$ maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 6 hafta sonunda oluşan yeşil renkteki tek kristalleri..... | 70 |
| Şekil 4.30 | :Aritımı yapılmış $(C_{21}H_{23}CuN_2O_{12})$ kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi..... | 72 |
| Şekil 4.31 | :Bakır (Cu^{+2}) iyonu etrafındaki piramit yapıyı oluşturan | |

| | | |
|------------|---|----|
| | koordinasyonun görünümü..... | 74 |
| Şekil 4.32 | : $(C_{21}H_{23}CuN_2O_{12})$ kompleksinin %30 olasılıkla görünümü..... | 74 |
| Şekil 4.33 | : $(C_{21}H_{23}CuN_2O_{12})$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi..... | 75 |
| Şekil 4.34 | :Sentezlenen maddelerin şematik gösterimi..... | 84 |
| Şekil 4.35 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 6 hafta sonunda oluşan yeşil renkteki tek kristalleri..... | 84 |
| Şekil 4.36 | :Aritımı yapılmış $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ kompleksinin çizimi..... | 86 |
| Şekil 4.37 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin görünümü..... | 87 |
| Şekil 4.38 | :Birim hücre paketlenmesindeki ziz-zag görünümü..... | 89 |
| Şekil 5.1 | : $C_7H_8N_2O$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 93 |
| Şekil 5.2 | : $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 94 |
| Şekil 5.3 | : $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 95 |
| Şekil 5.4 | : $[Co(H_2O)_6]^2(C_7H_7SO_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 96 |
| Şekil 5.5 | : $(C_{21}H_{23}CuN_2O_{12})$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 97 |
| Şekil 5.6 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı..... | 98 |

TABLolar DİZİNİ**Sayfa No**

| | | |
|------------|---|----|
| Tablo 4.1 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 27 |
| Tablo 4.2 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler..... | 2 |
| Tablo 4.3 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10 ⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ³ x10 ³)..... | 31 |
| Table 4.4 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O)kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å)..... | 31 |
| Tablo 4.5 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)..... | 32 |
| Tablo 4.6 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²)..... | 32 |
| Tablo 4.7 | :(C ₇ H ₈ N ₂ O) kristaline ait bükülme açıları (Å)..... | 33 |
| Tablo 4.8 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 36 |
| Tablo 4.9 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler..... | 38 |
| Tablo 4.10 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10 ⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ³ x10 ³)... | 41 |
| Table 4.11 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å)..... | 43 |
| Tablo 4.12 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)..... | 43 |
| Tablo 4.13 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²)..... | 44 |
| Tablo 4.14 | :(C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait bükülme açıları (Å)..... | 45 |
| Tablo 4.15 | :[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 50 |
| Tablo 4.16 | :[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler..... | 52 |
| Tablo 4.17 | :[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10 ⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ³ x10 ³)..... | 54 |
| Table 4.18 | :[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃)kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å)..... | 55 |
| Tablo 4.19 | :[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃)kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)..... | 56 |

| | | |
|------------|---|----|
| Tablo 4.20 | : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2)..... | 57 |
| Tablo 4.21 | : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait bükölme açıları (Å)..... | 57 |
| Tablo 4.22 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 60 |
| Tablo 4.23 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristali için olası molekül içi ve moleküllerarası etkileşimler..... | 62 |
| Tablo 4.24 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{Å} \times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^3 \times 10^3$)..... | 64 |
| Table 4.25 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (Å)..... | 65 |
| Tablo 4.26 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları ($^\circ$)..... | 66 |
| Tablo 4.27 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2)..... | 67 |
| Tablo 4.28 | : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait bükölme açıları (Å)..... | 67 |
| Tablo 4.29 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 71 |
| Tablo 4.30 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuNO}_{12})$ kristali için olası molekül içi ve moleküllerarası etkileşimler..... | 73 |
| Tablo 4.31 | : Düzlem ve düzleme ait atomlar..... | 76 |
| Tablo 4.32 | : Düzlemlerarası dihedral açılar..... | 76 |
| Tablo 4.33 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{Å} \times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^3 \times 10^3$)..... | 77 |
| Table 4.34 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (Å)..... | 78 |
| Tablo 4.35 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait atomlararası bağ açıları ($^\circ$)..... | 79 |
| Tablo 4.36 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2)..... | 81 |
| Tablo 4.37 | : $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12})$ kristaline ait bükölme açıları (Å)..... | 82 |
| Tablo 4.38 | : $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_6)$ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar..... | 85 |
| Tablo 4.39 | : $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_6)$ kristali için olası moleküllerarası etkileşimler..... | 88 |
| Tablo 4.40 | : $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_6)$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{Å} \times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^3 \times 10^3$)..... | 89 |
| Tablo 4.41 | : $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CuN}_2\text{O}_6)$ kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (Å)..... | 90 |

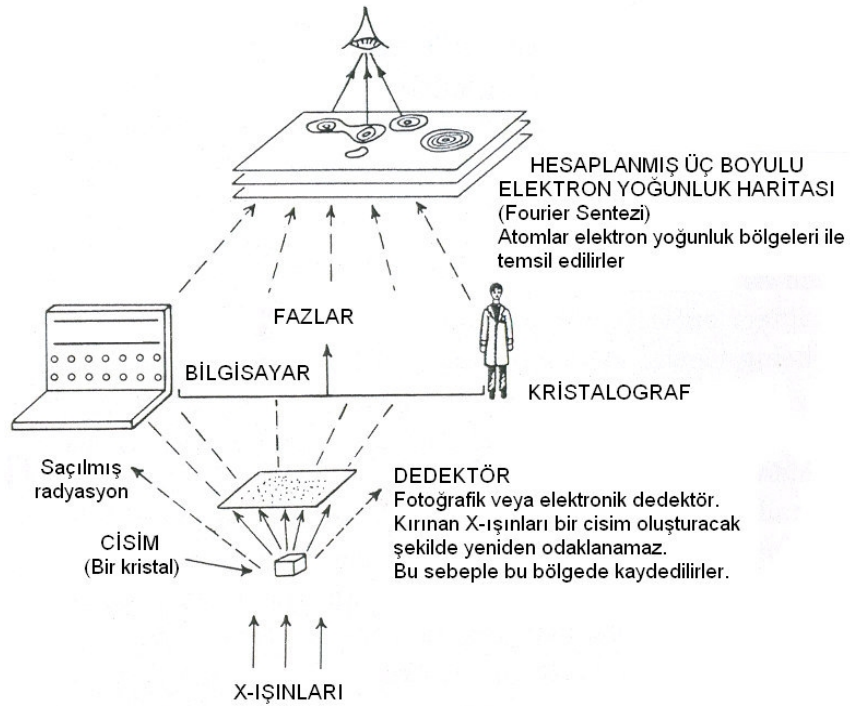
| | | |
|------------|---|-----|
| Tablo 4.42 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları ($^{\circ}$)..... | 90 |
| Tablo 4.43 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2)..... | 91 |
| Tablo 4.44 | : $(C_{12}H_{12}CuN_2O_6)$ kristaline ait bükölme açıları (Å)..... | 92 |
| Tablo 5.1 | :Aromatik yapılı kompleks moleküllerin antimikrobiyal etkileri..... | 100 |
| Tablo 5.2 | :Enzim aktiviteleri üzerine sentezlenen kimyasalların etkisi ($\% \pm SEM$)..... | 101 |

1.GİRİŞ

1.1 X-ışınları

Wilhelm Conrad Röntgen 1895'te yapmış olduğu bir deneyde iki elektrotun (anot ve katot) "Crookes tüpü" adı verilen içi boş ve havası alınmış bir cam tüpün içine yerleştirilmesi sonucu, katottan kopan elektronların anoda ulaşmadan cama çarparak parlamasını (floresans) gördü. Aynı deneyi ışık geçirgenliğini anlayabilmek için cam tüpün etrafına siyah bir kartonla çevreleyerek ve odayı karartarak tekrarladı. Deney tüpünden iki (2) metre uzaklıkta baryum platin ocyanite sarılı olan kağıtta bir parlama fark etti ve bu ışına X-ışını adını verdi. Bu olayı farklı kalınlıktaki malzemeler için her defasında tekrarladığında aynı parlamayı gördü. Maddelerin kalınlıklarına göre parlamaların şiddeti değişmekteydi. Bunu anlamak için fotografik bir malzeme kullanıyordu. Buna da Röntgen filmi adı verilmiştir. Bu buluşuyla W.C. Röntgen'e 1901 yılında Nobel fizik ödülü verilmiştir.

20. yüzyıl başlarında Max Van Laue tarafından yapılan bir deneyde, kristalin X-ışınlarını kırma uğrattığını gözlemlemiştir. Devam eden yıllarda Bragg ve arkadaşları tarafından kaya tuzu kristallerinin yapısı analiz edilmiş ve atomik yapıyla ilgili önemli bir adım atılmıştır. Böylece kristali oluşturan en küçük birimi (birim hücre) anlamayı başarmışlardır.



Şekil 1.1. X-ışını kırınım yönteminin şematik gösterimi.

X-ışını kristalografisi disiplinlerarası bir bilim dalıdır. Tıp, eczacılık, kimya, malzeme bilimi, moleküler biyoloji, minoroloji gibi pek çok alanda gereksinim duyulmaktadır. X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, kristal yapıda birim hücre parametreleri, atomların yerleşim düzenleri, yapıdaki kusurlar, ağır atomların koordinasyonu, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ve kristal yapının moleküler istiflenmesi gibi birçok bilginin elde edilmesidir. Yani tek kristal olan bir maddenin X-ışınları kırınımı yöntemiyle, atomik düzeyde yapısı ayrıntılı bir şekilde resmi elde edilebilmektedir (Şekil1.1).

1.1.1 X-ışınları Kırınım Teorisi

Kristallerde kırınım olayı, Bragg yasası ile ifade edilen fiziksel bir model ile açıklanabilmektedir. Bu önemli Bragg yasası aşağıdaki eşitlikle verilmektedir;

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1.1)$$

Burada n tamsayı olmak üzere yansıma mertebesini, d düzlemler arasındaki uzaklık, λ ışının dalga boyu ve θ yansıyan ışının düzlem ile yaptığı açı olarak tanımlanır. Bragg yasasına göre gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve kırınım demeti aynı düzlemedir. Kırınım demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daimen 2θ dır. Bu açı daimen kırınım açısı olarak bilinir ve $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} < 1$ ve $\lambda \leq 2d$ olmalıdır.

X-ışınları, kristallerden kesin olarak belirli doğrultularda kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğramış bir demeti birbirini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışılardan meydana gelmiş bir demet olarak düşünülebilir. Kırınımına uğrayan ışının şiddeti $I(hkl)$, yapı faktörü $F(hkl)$ nin genliğinin karesi ile orantılıdır. Yapı faktörü, birim hücredeki elektron yoğunluk dağılımının bir fonksiyonu ile verilmektedir:

$$F(hkl) = V \int_{\text{hücre}} \rho(xyz) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz \quad (1.2)$$

Burada V , birim hücre hacmi ve ρ ise elektron yoğunluk dağılımıdır. Bu fonksiyonun ters Fourier dönüşümünün yapılması ile birim hücredeki elektron yoğunluk dağılımı hesaplanabilir ve düzenli periyodik fonksiyonlar olan Fourier serileri toplamı şeklinde ifade edilebilir:

$$\rho (xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F (hkl) e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (1.3)$$

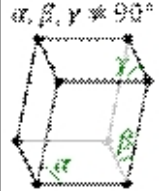
Eşitlik 1.2’de verilen yapı faktörü kompleks bir nicelik olduğundan dolayı,

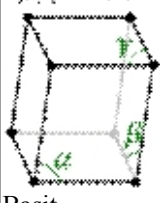

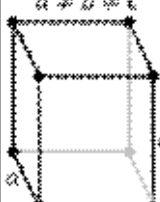
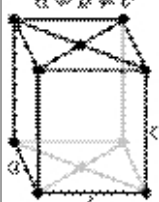
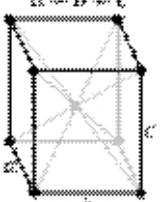
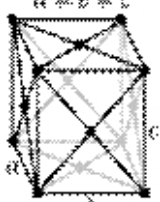
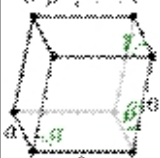
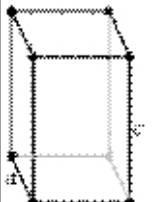
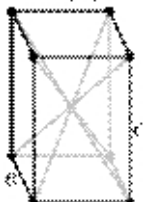
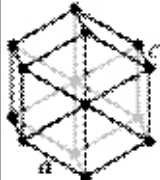
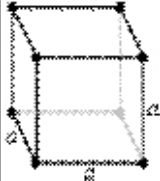
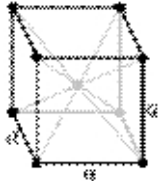
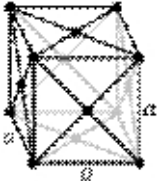
$$F (hkl) = \left| F (hkl) e^{i\phi (hkl)} \right| \quad (1.4)$$

$|F(hkl)|$ yapı faktörlerinin genlikleri, deneysel olarak kırınımına uğrayan $I(hkl)$ ışınların şiddetlerinden elde edilirken, $\phi(hkl)$ faz açıları direkt olarak kırınım deseninden elde edilemez. Yani faz bilgisi olmaksızın, Eşitlik 1.4 çözülemez ve bu da kristalografideki faz probleminin neden olur. Fazları elde etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir bunlardan birkaçı; moleküler yer değiştirme, olağandışı saçılma, Patterson yöntemi, direkt ve izomorf yerine koyma yöntemleridir (Sümer, 1966; Cullity, 1972; Durlu, 1989; Hook&Hall, 1999).

1.1.2 Birim hücre ve örgü çeşitleri

Kristal, üç-boyutlu uzayda periyodik olarak tekrar eden bir desenin, bir motifin yada bir molekülün atomlarından meydana gelmiş bir katıdır. Buna göre uzayda atom veya atom gruplarını birer nokta olarak düşünülürse ve birbirlerine uzaklıkları da \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} olarak tanımlanırsa, belirli bir başlangıç noktasından başlayan \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri kristal içerisinde bir hacim belirler ve bu hacme birim hücre hacmi denir. Üç-boyutlu uzayda \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ve bunlar arasındaki açıları değiştirilerek mümkün olan kombinasyonlar, yedi (7) tane kristal sistemini oluşturur. Yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin köşelerine noktalar koyarak kolayca yedi farklı nokta latis elde edilebilir. Diğer taraftan başka nokta düzenlemeleri vardır ki nokta örgü şartını gerçekleştirir yani her nokta özdeş çevreye sahip olur. Fransız kristalograf Bravais mümkün olan ondört (14) nokta örgü olduğunu ispatlamıştır (Şekil 1.2)(Büyükdemirkıran 2011).

| | |
|--|--|
| Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe) | Bravais Örgüsü (14 Adet) |
| 1. Triklinik | $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$  |

| | | | | |
|----------------|--|---|--|--|
| 2. Monoklinik | $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Basit | $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Taban merkezli | | |
| 3. Ortorombik | $a \neq b \neq c$  Basit | $a \neq b \neq c$  Taban merkezli | $a \neq b \neq c$  Hacim merkezli | $a \neq b \neq c$  Yüzey merkezli |
| 4. Rombohedral | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  | | | |
| 5. Tetragonal | $a = b \neq c$  Basit | $a = b \neq c$  Hacim merkezli | | |
| 6. Hegzagonal |  | | | |
| 7. Kübik |  Basit kübik (bk) |  hacim merkezli(hmk) |  yüzey merkezli(ymk) | |

Şekil 1.2. Üç-boyutlu uzayda kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.

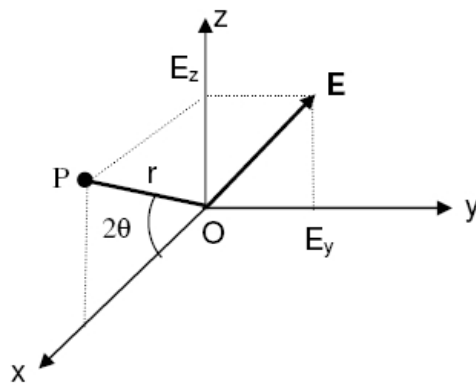
Simetri operasyonları bir cismi sadece döndürerek, döndürüp tersleyerek, öteleyerek, döndürüp öteleyerek veya kaydırarak başlangıç durumundan ayırt edilemez

duruma getiren hareketlerdir. Simetri operasyonlarından dönme ve dönme terslenme makroskopik simetri operasyonları ya da nokta grubu operasyonları olarak bilinir. Nokta grubu operasyonları üç boyutta ancak 32 farklı durum (32 nokta grubu) verebilir. Nokta grubu operasyonları uygulandıkları cismin en az bir noktasını hareketsiz bırakır. Diğer yandan, dönme+ötelenme ve kayma operasyonları ise mikroskobik simetri operasyonlarıdır. Mikroskobik simetri operasyonları, nokta grubu operasyonlarına ötelenmenin ilave edilmesi ile ortaya çıkar. 32 nokta grubuna ötelenme ilave edilip 14 Bravais örgüsüne uygulanırsa, 230 farklı uzay grubu elde edilir. Uzay grubu sonsuz yayılmış, düzenli tekrar eden bir desenle uyum içerisinde olan bir grup veya operasyonlar dizisidir (Glusker ve Trueblood, 1972; Stout & Jensen, 1989).

1.3 Saçılma

1.3.1 Bir Elektron Tarafından Saçılma

Bir elektrik alan elektron gibi yüklü bir parçacığa bir kuvvet etki ettiğinden, bir X-ışını demetinin salınan elektrik alanı çarptığı elektrona ortalama bir konum etrafında bir salınım hareketi yaptırır. Bu hızlanan ve yavaşlayan elektron bir elektromanyetik dalga oluşturur. Bu anlamda bir elektronun X-ışınlarını saçtığı söylenir. Başka bir ifadeyle, X-ışını kırınım yönteminde etkileşme molekülün elektronları ile elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni arasında meydana gelmektedir. Elektrik alanı elektronlar gibi yüklü parçacığa kuvvet uygulayarak ona salınım hareketi yaptırır. Saçılan ışınla gelen ışın aynı dalga boylu ve aynı frekansa sahipse bu saçılma koherent (eş fazlı) saçılmadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.3. X-ışınlarının bir elektron tarafından koherent saçılması.

J.J.Thomson bir tek elektronun saçtığı demetin elektrondan r kadar mesafedeki şiddeti veren ifade,

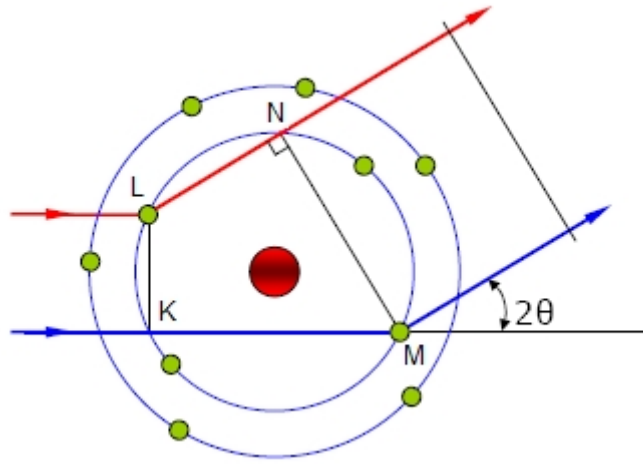
$$I = I_0 \frac{e^4 \sin^2 \alpha}{r^2 m^4 c^4} \quad (1.5)$$

eşitliği ile verilir ve bir dalganın genliği şiddetinin karesi ile orantılı olup Şekil 1.3'deki P noktasının şiddeti

$$I_p = \left[I_0 \frac{e^4}{r^2 m^4 c^4} \right] \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (1.6)$$

ifadesi ile verilir. Yukarıdaki eşitlikte e elektronun yükü, m elektronun kütlesi ve I_0 gelen ışının şiddeti ve $\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]$ ifadesi de polarizasyon faktörü olarak adlandırılmaktadır.

Yani gelen ışın demetinin polarize olmamasından dolayı şiddeti etkileyen faktörlerden bir tanesi olarak değerlendirilmektedir (Cullity, 1972).



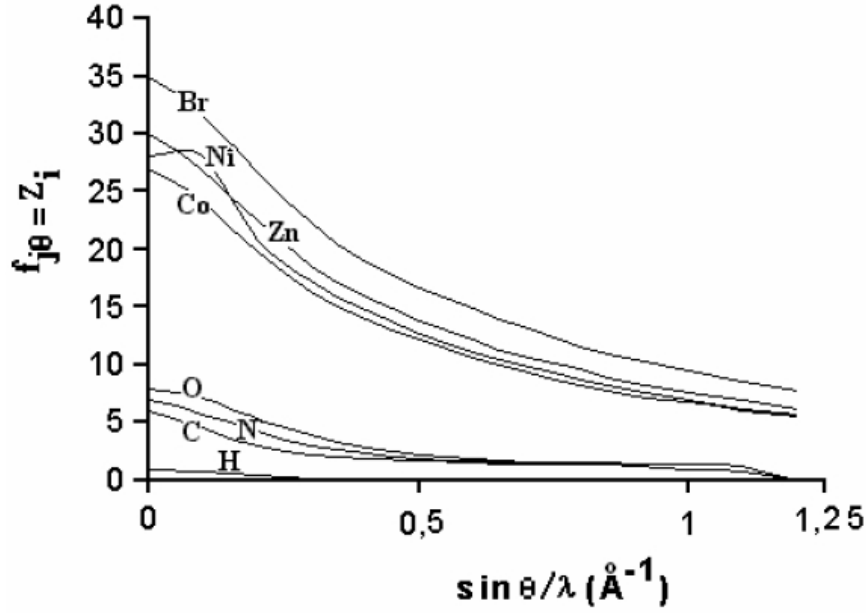
Şekil 1.4. X-ışınlarının saçılması.

1.3.2 Bir Atom Tarafından Saçılma

Bir X-ışını demeti bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri X-ışınlarının bir kısmını Thomson denklemine göre saçar. Çekirdek elektrona göre büyük kütleyle sahip olduğundan elektron kadar salınım yapamaz. Buna göre, bir atomun ışını koherent saçması, sadece onun elektronları tarafından gerçekleşir.

$$Ae^{i\phi} = A\cos \phi + Ai\sin \phi \quad (1.7)$$

O zaman bir atom tarafından saçılmada her bir elektronun saçıcı etkisi dikkate alınmalıdır. Buna göre saçılan dalga ifadesi $|Ae^{i\phi}|$, bir atomun saçıcılığının bir ölçüsü olan atomik saçılma faktörü f ile gösterilirse,



Şekil 1.5. Bazı atomlar için f - $\sin\theta/\lambda$ değişimi

$f = \text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği} / \text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}$ ile tanımlanır. Eğer saçılma açısı $2\theta=0^\circ$ ise faz farkı=0 dır. Bu durumda yansıyan X-ışınlarının toplam şiddeti her birinin şiddetlerinin toplamına eşittir. Yani $f=Z$ 'dir. Atomik saçılma faktörü doğrudan atom numarası olur ve elektron sayısı ile ifade edilir (Şekil 1.5). Şekil 1.5'de de görüldüğü üzere θ arttıkça, elektronların saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı da artar ve sonuçta f azalır. Atomik saçılma faktörü gelen demetin dalga boyuna ve $\sin\theta$ bağlıdır. Şekil 1.5'de yaygın olarak rastlanan bazı atomlara ait atomik saçılma faktörlerinin $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı değişimleri verilmiştir (Cullity, 1972; Stout & Jensen, 1989).

1.3.3 Birim Hücre Tarafından Saçılma

Birim hücre tarafından saçılma, bir atom tarafından saçılmaya benzer. Birim hücrenin atomlarının herbirinin saçtığı dalgalar $2\theta=0^\circ$ hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmak zorunda değildir. Birim hücre içerisinde farklı atomların olduğu da dikkate

alındığında j. atomun saçıcı etkisini içeren ve hkl yansımalarına ait yapı faktörünü, yani F_{hkl} yi yazacak olursak,

$$F_{hkl} = \sum f_n e^{2\pi(h_{uj} + k_{vj} + l_{wj})} \quad (1.8)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Böylece F_{hkl} yardımıyla herhangi bir (hkl) yansımasının şiddetini atomların konumlarına ait bilgidan yola çıkarak hesaplama olanağı bulunabilir.

Ayrıca,

$F_{hkl} = (\text{Bir birim hücrede bütün atomlardan saçılan dalgaların genliği}) / (\text{Bir elektrondan saçılan dalgaının genliği})$ şeklinde tanımlanmaktadır (Azarof, 1969; Cullity, 1972; Stout&Jensen,1989).

1.4 Şiddeti Etkileyen Faktörler

1.4.1 Skala Faktörü

Kristalin (hkl) düzlemlerinden elde edilen deneysel şiddet değerleri ile hesaplanan mutlak şiddet değerleri aynı skalaya getirilmeye çalışılır. Skala faktörü κ ,

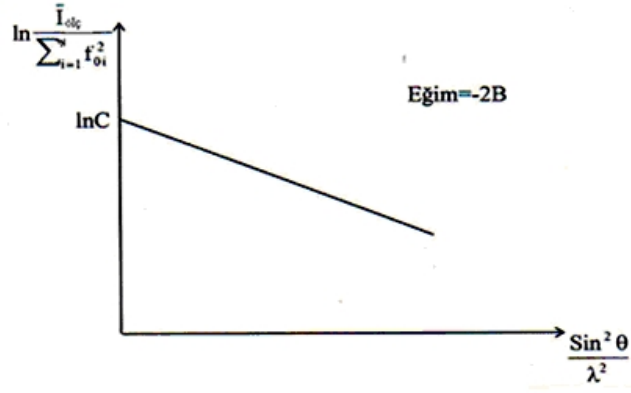
$$\kappa = \frac{\sum |F_h(hkl)|}{\sum |F_g(hkl)|} = \frac{|F_h(hkl)|^2}{|F_g(hkl)|^2} \quad (1.9)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada F_h hesaplanan ve F_g gözlenen yapı faktörlerinin genliklerine karşılık gelir. Eşitliğin heriki tarafına logaritmik işlem uygulanırsa,

$$f = f_0 e^{(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda)}$$

$$\ln \kappa = \ln \frac{|F_g|^2}{\sum_j f_{j,\theta_r}^2} + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (1.10)$$

sonucu elde edilir. Burada B bütün atomlar üzerinden ifade edilen ortalama sıcaklık faktörüdür. Wilson grafiği çizilerek κ ve B değerleri hesaplanabilir (Şekil 1.6) (Azarof, 1969; Cullity, 1972; Stout&Jensen,1989).



Şekil 1.6. Wilson grafiği.

1.4.2 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

X-ışını kırınım deneyinde kullanılan ışın demetinin azda olsa açısal bir salınıma sahip olduğu yani tam olarak kutuplu olmadığı kabul edilir. Kutuplanma düzeltmesi kırınıma uğramış ışın demetlerinin saçılma açısına bağlıdır ve ölçülen kırınım şiddetleri kutuplanma faktörüyle düzeltilir. Buna göre kutuplanma faktörü;

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (1.11)$$

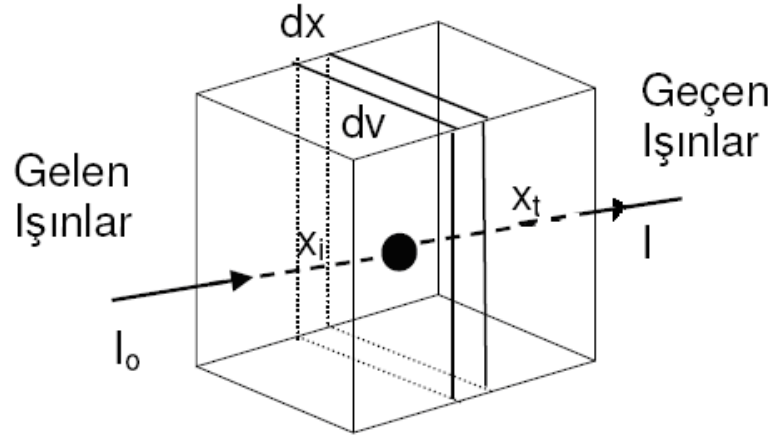
ile ifade edilir. Bu faktör bütün şiddet hesaplarında vardır (Azarof, 1969; Cullity, 1972; Stout&Jensen,1989).

1.4.3 Soğurma Faktörü

X-ışınlarının şiddeti, kristal içerisinden geçerken elektromenyatik dalganın elektrik alan bileşeni elektronlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Yani kırınıma uğrayan veya ölçülen yansımaların şiddetleri azalır. Şekil 1.7’de dx kalınlığında bir kesit seçildiği zaman bu kesitteki şiddet değişimi çizgisel soğurma katsayısı cinsinden,

$$I = I_0 e^{(-\mu x)} \quad (1.12)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada $\mu = \sigma_m \rho$ ve $\sigma_m = n \sigma_e$ kütle soğurma katsayısı, σ_e bir elektron için klasik soğurma katsayısı, n elektron sayısı ve ρ maddenin elektron yoğunluğu ise $e^{-\mu x}$ çizgisel zayıflatma faktörü olarak bilinir (Sümer, A., 1966; Azarof, 1969).



Şekil 1.7. Kristale gelen ve geçen ışınların gösterimi.

1.4.4 Lorentz Faktörü

Merkezden farklı uzaklıklara sahip olan ters örgü noktaları Ewald yansıma küresini farklı zamanlarda geçerler. Zamanlardaki bu farklılık farklı şiddetler gibi algılanır ve Lorentz düzeltmesi bu farklılığı ortadan kaldırır. Buna göre Lorentz faktörü (L),

$$L = \frac{1}{2} \sin 2\theta_{hkl} \quad (1.13)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada θ_{hkl} Bragg saçılma açısıdır (Azarof, 1969; Cullity, 1972; Stout&Jensen,1989).

1.4.5 Sıcaklık Faktörü

Bir X-ışını demetinin kristal üzerine düşürüldüğünde atomların her biri termal titreşimlere uğrar. Bu titreşimler x , y , z koordinat sisteminde her doğrultuda olmaktadır. Titreşime uğrayan bu atomlar, büyüklük ve sahip oldukları elektronların değerlerine göre farklı elipsoitler gibi gözlenir. Her bir atomun elektronları durgun hallerinden daha büyük bir yer işgal ederler. Atomların x , y , z doğrultularının her birinde, titreşim genliği aynı büyüklükte ise titreşim hacimleri izotropik hacim olarak tanımlanır.

Debye ve Waller, bir atomun herhangi bir T sıcaklığındaki saçılma faktörünü (f) tanımlamışlardır. Sıcaklığın artması, kristal içindeki atomların termal titreşimlerinin artmasına şiddetin azalmasına neden olur. Buna göre atomik saçılma faktörü;

$$f = f_0 e^{(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda)} \quad (1.14)$$

ifadesi ile elde edilir. Burada f Atomik saçılma faktörü, f_0 Mutlak sıcaklıktaki saçılma faktörü, $e^{(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda)}$: Debye- Waller sıcaklık faktörü, $B = B_{iso} = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$: izotropik saçılma faktörü, $\langle u^2 \rangle$: atomik titreşimlerin ortalama değeridir. u ise sıcaklığın fonksiyonu olarak, atomların yansıma yapan kristal düzleme dik doğrultudaki yer değiştirme genliğidir (Azarof, 1969; Cullity, 1972; Stout&Jensen,1989).

1.5 Patterson Yöntemi

Patterson fonksiyonu ters Fourier dönüşümü ile elde edilebilir. Fourier katsayıları I_{hkl} şiddetlerinin değerleridir. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra, ardışık fark Fourier hesapları ile diğer atomların koordinatları bulunabilir (Stout ve Jensen, 1989). Üç boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu yazılarak birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(h_u + k_v + l_w) \quad (1.15)$$

İfadesi elde edilir. Buradaki u,v,w birim hücredeki atomlar arası bağıl koordinatlara karşılık gelmektedir. Birim hücresinde N tane atom bulunan bir kristal için, Patterson sentezinden N^2 tane pik bulunur. Her bir atomun orjin olabileceği düşünülürse bunlardan N tanesi dejenere pik olur. Patterson sentezinden toplam da $N^2 - N$ tane pik oluşur. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik veya asimetrik olsa da, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığa karşılık gelir (Giacovazzo ve ark 1992).

1.6 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler ile faz probleminin çözümü 1950'li yıllarda başlamıştır. Bu yöntem özellikle yapısında ağır atom içermeyen, küçük moleküllü yapılarda daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu yöntemde, elde edilen deneysel şiddet verilerinden yararlanılarak

bazı matematiksel ilişkilerle yapı faktörlerinin fazları ile genlikleri arasında ilişki kurulurken iki temel fiziksel özellik dikkate alınır. Bunlar;

Elektron yoğunluğu her yerde pozitif olmalıdır ($\rho(x, y, z) \geq 0$),

Birim hücreyi oluşturan atomların dağılımı ile elektron yoğunluklarının dağılımı birbirleriyle ilişkilidir.

Direkt faz belirlemede $F(hkl)$ yerine normalize yapı faktörü $[E(hkl)]$ kullanılması daha uygundur. E'ler olasılık hesaplarının kullanımı için matematiksel kolaylığa sahiptir ve yansımaların sınıflandırılmasında normalizasyona izin verirler.

1.7 Arıtım Yöntemleri

Kristal yapının belirlenmesinde ve arıtım sırasında birden fazla yöntem kullanılabilir. Bunlar direkt yöntemler Fark Fourier Metodu ve En Küçük Kareler Metodudur. Yapısal modelin en doğru sonucu vermesi ve arıtım değerlerinin uygun parametrelere indirgenmesi için, bu yöntem ve metotlara ihtiyaç duyulur. Kristal yapıyla ilgili model belirlendikten sonra yapının arıtımına başlanabilir.

1.7.1 Fark Fourier Metodu

Fark Fourier Metodu, kristal yapı çözümünde atomların konumlarını belirlemek için kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu metotta elektron yoğunluğu fark haritaları esas alınır. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar $F_g(hkl)$ ve $F_h(hkl)$ arasındaki farktır. O halde verilen herhangi bir konumda gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_g(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_g(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilir ve verilen herhangi bir noktadaki hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_h(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_h(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (1.17)$$

şeklinde ifade ediliyorsa bunlar arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x,y,z) = \rho_g(x,y,z) - \rho_h(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_g(hkl) - F_h(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (1.18)$$

şeklinde ifade edilir. Elde edilen elektron yoğunluğu haritasında pozitif bölge varsa, modeldeki bu alana yeterli elektron konulmadığını; negatif bölge varsa, modeldeki bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Başka bir ifadeyle negatif bölge varsa buraya konulan atomun, atom numarası büyüktür ve bu bölgede bir çukur belirir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahipse bu bölgede bir pik belirir. Eğer deneme yapısındaki sıcaklık faktörü düşükse, bu bölgede bir çukur belirir. Çünkü atom çok fazla yoğun olmuştur, yani elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunlukta dırlar. İyi bir arıtım için, arıtım sonunda düzgün bir fark yoğunluk haritasının bulunması gerekir (Glusker&Trueblood, 1972; Ladd&Palmer, 1988).

1.7.2 En Küçük Kareler Metodu

Bu yöntem kullanılarak kristalografide, birim hücre parametrelerinin arıtımı, moleküler düzlemlerin hesaplanması, ısıl titreşim analizi, Wilson çizimi ve toz kırınım yönteminde profil analizi yapılabilir (Giacovazzo, ve ark. 2002). Bu yöntemin esasında ölçülen nicelikler ile hesaplanan değerlerin farkının bulunması ve bunların karelerinin toplamları minimum yapılmaya çalışılır.

$$D = \sum_{hkl}^n W_{hkl} (| F_{ölç}(hkl)| - | F_{hes}(hkl)|)^2 + \sum W_l (d_s^2 - d_h^2)^2 + \sum_{\phi} W_{\phi} (\Phi_s^2 - \Phi_h^2)^2 + \text{diğer terimler} \quad (1.19)$$

Burada W_{hkl} , $F_{ölç}(hkl)$ için ağırlık fonksiyonudur. n toplam ise gözlenen hkl yansıma seti sayısıdır. d_s , Φ_s ve d_h , Φ_h 'ler de sırasıyla bağ uzunlukları ve bağ açılarının ideal ve hesaplanan değerleridir. Bağ uzunlukları ve bağ açlarına sınır konulduğu zaman bunlara ait terimler eşitlikte yer alamayacak ve eşitlik sadece ağırlık fonksiyonu ve genliklere bağlı olacaktır. Matematiksel olarak bir fonksiyonu minimize etmek, o fonksiyonun değişkenlerine göre iki kez türevinin alınması ve sifıra eşitlenmesi ile mümkün olur. Buna

göre D' de N tane parametre ve n tane ölçülen yansıma varsa minimum olma koşulunda m tane denklem bulunur. D' nin minimum olma koşulunda, atom başına üç atomik konum (x_j , y_j , z_j), altı sıcaklık parametresi ve bir sakala faktörü belirlenir. Buna göre N tane atom için $9N+1$ tane değişken parametre hesaplanacaktır (Stout J., ve ark. 1989; Giacovazzo, ve ark. 2002).

1.7.2.1 Ağırlık Fonksiyonu

Yapı arıtımın başlangıç aşamalarında, ağırlıklar birim olarak ayarlanabilir veya işlemi hızlandıracak biçimde seçilebilir. Son aşamalarda ise ağırlıklar F_g ' nin doğruluğu ile ilişkilendirilmelidir. Bu ilişkilendirilme,

$$W(hkl) = \frac{1}{\sigma^2 [F_g(hkl)]} \quad (1.20)$$

$$W(hkl) = \frac{1}{\sigma^2 [F_g(hkl)] + kF_g(hkl)^2} \quad (1.21)$$

temel bağıntıları ile yapılabilir. Burada k küçük bir skala parametresidir. Eşitlikte hesaplanan $\sigma F_h(hkl)$ kırınım metre verilerindeki sayım istatistiklerinden $\sigma = (N)^{1/2}$ ilişkisi ile elde edilir. Burada N, verilen yansıma için toplam sayım, pik şekli ve arka fon ile ilişkilidir. Bu şekli ile ağırlık fonksiyonu da hem sistematik hem de deneysel sistem kaynaklı hatalar içermektedir (Glusker, 1972; Ladd, 1988).

Yapı arıtımında kullanılan SHELX programında ağırlık fonksiyonu,

$$W(hkl) = \frac{1}{\sigma^2 [F_g(hkl)]^2 + (aP)^2 + bP} \quad (1.22)$$

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

$$P = \frac{2F_h^2 + \text{maksimum}(F_0^2)}{3} \quad (1.23)$$

şeklinde ifade edilir.

1.7.2.2 R, wR, R(int) ve GOF Parametreleri

Kristal yapı çözümü ve arıtımı sırasında, yapının doğruluk derecesinin bir ölçüsü olarak R, wR, R_{int} ve GOF(S) parametreleri dikkatlice takip edilir.

Güvenilirlik parametresi olarak bilinen yapı çarpanı R,

$$R = \frac{\sum (|F_g(hkl)| - |F_h(hkl)|)}{\sum |F_g(hkl)|} \quad (1.24)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte ölçülen ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Bu değer arıtım sonunda 0.07' den daha küçük olması beklenir. Ancak yapıda herhangi bir düzensizlik (disorder) veya veri kalitesinin kötü olması durumunda R değerinin biraz daha yüksek olması beklenir.

Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı olarak bilinen wR,

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w (|F_g(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2)}{\sum w |F_g(hkl)|^2}} \quad (1.25)$$

şeklinde ifade edilir. wR ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. w, ağırlık fonksiyonu olup w=1 değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. wR değerimiz R değerinden biraz daha büyüktür.

Yerleştirme çarpanı olarak bilinen GOF(S),

$$GOF = S = \sqrt{\frac{\sum w (|F_g(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2)}{(n - p)}} \quad (1.26)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte n bağımsız yansıma sayısı ve p parametre sayısıdır. GOF(S)' in beklenen değeri doğru bir şekilde aydınlatılan yapılar için yaklaşık olarak 1.000'dir. R_{int} değeri ise matematiksel olarak,

$$R (int) = \frac{\sum \left(|F_g (hkl)|^2 - |F_{g_{ort}} (hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} |F_g (hkl)|^2} \quad (1.27)$$

şeklinde ifade edilir. Şiddetlerin iyi kalitede olup olmadığını gösterir. İdeal değeri 0.300' e yakın olduğu değerlerdir.

1.8 Bakır, Nikel ve Kobaltın Önemi ve Kullanım Alanları

Bakır, atom numarası 29, atom ağırlığı 63.54 g/mol, ergime noktası 1084 °C, kaynama noktası 2567 °C, yoğunluğu 8.96 g/cm³ ve elektron dizilimi 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p¹⁰ 4s¹ olan bir geçiş metalidir. Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik-elektronik sanayidir. Elektrik iletkenliği çok yüksektir. Madeni para ve silah yapımında kullanılan metal alaşımlarının büyük çoğunluğu bakır içerir. Tarımda, su yosunu öldürücü (algasit), bazı mantar ve bakteri oluşumunu engellemek için kullanılır. Tüm bitki, hayvan ve insanlarda temel besin yapı taşlarından bir tanesidir. Dokuların ve C vitamininin yeniden meydana gelmesi için, karaciğerde depolanan önemli minerallerden biridir. Demirden yararlanmayı sağlar. Bakır, bazı elzem enzimlerin yapısında bulunan çok kritik ve fonksiyonel bir bileşendir. Bu enzimler küproenzimler olarak bilinirler. Enerji üretimi, bağ doku oluşumu, demir metabolizması, merkezi sinir sistemi, sinirlerin iletimi, sinirlerin iletiminin metabolizması, miyelin oluşumu ve bakımı, superoxide dismutase, seruloplazmin, genlerin düzenlenmesi gibi bakıra bağımlı bazı fizyolojik fonksiyonlar vardır. Akut bakır zehirlenmesinin başlıca belirtileri karın ağrısı, bulantı, kusma ve ishal gibi daha fazla bakır sindirimini ve emilimini engelleyen belirtilerdir. Daha ciddi akut bakır zehirlenmeleri ciddi karaciğer hastalıklarına, böbrek rahatsızlıklarına, kusmaya ve ölüme dahi neden olabilmektedir. Bakıra uzun süreli maruz kalınması karaciğer rahatsızlıkları ile sonuçlanmaktadır (Ursel, 2001).

Nikel, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.69g/mol, ergime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2913 °C, yoğunluğu 8.908 g/cm³ elektron dizilimi 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁸ 4s² olan zayıf bir metaldir. Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de

kullanılmıştır. 1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etti. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de üretildi. Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. İnsanlık nikeli, bir çok farklı uygulamalar için kullanır. Nikelin en yaygın uygulaması, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Binalarda, otomobillerde, uçak endüstrisinde, elektronik ürünlerde, bilgisayarlarda, pillerde, cep telefonlarında, su arıtmada, gıda hazırlamada, sağlık aletlerinde, mutfak araç-gereçleri gibi hayatımızın bir çok alanında nikel kullanılır. Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artar. Bitkilerin nikeli topladığı bilinir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksektir. Sigara içenler, ciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar.

Kobalt, 1735 yılında Georg Brandt tarafından keşfedilmiş metal bir elementtir. Atom numarası 27, atom ağırlığı 58.93, ergime noktası 1495 °C, kaynama noktası 2927 °C, yoğunluğu 8.9g/cm³ elektron dizilimi 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁷ 4s² olan bir geçiş metalidir. Bilinen izotopları 54 Co'dan 64 Co'ya kadar sıralanır. 60 Co, 59 Co'nun nükleer reaktörlerde nötron bombardımanı ile elde edilip, yarılanma süresi 5.3 senedir. Etkileri radyumunkine benzer olup, tıpta radyasyon tedavisinde kullanılır. Keza yiyeceklerin sterilize edilmesinde, radyografide ve radyokimyada kullanılır. Kobalt, bakır kadmiyum alüminyum, civa ve diğer pek çok metal önemli çevre kirleticileridir. Bu metaller canlı organizmalar üzerinde sitotoksik ve kanserojenik etkiye sahiptirler. Metalle ve bilhassa ağır metalle insanlar ve hayvanlar üzerinde sitotoksik etki olarak hücre zarlarında lipid peroksidasyonu oluşturarak özel tepkisel oksijen döngülerini bozmakta ve hücrede hasara ve sonuçta hücre ölümüne neden olmaktadır (Pourahmad ve ark., 2003). Kobalt, B12 vitamininin gerekli bir parçasıdır. Yani yetersiz miktarda kobalt içeren besinlerde B12 vitamini eksikliklerine rastlanır (Johnson ve ark., 2003). Ayrıca glutatyon peroksidaz, hemioksijenaz, süperoksit dismutaz ve katalaz gibi birçok enzim metallerin toksik etkilerine karşı koruyucudurlar (Viarengo, 1985). Örneğin bu proteinlerden hemioksijenaz aktivitesi kobaltla belirgin bir artış göstermektedir (Christova ve ark., 2002; Christova ve ark., 2003).

Kobalt yetersizliğinde koyunda yağlı karaciğer bozulması olarak tanımlanan bir hastalık türünün geliştiği bildirilmiştir (Johnson ve ark., 2003). Sonuç olarak, kobalt'ın günlük yaklaşık 0.3mg/lt'si insan ve hayvanlarda özellikle B12 vitamini sentezinde önemli bir rol oynamasına karşın gerek kullandığımız maddenin bir kompleks oluşu ve gerekse de

konsantrasyon yoğunluğuna bağlı olarak toksik etki yaptığı gözlenmiştir (Ersan ve ark., 2008).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

4-methyl sulfonic acid(p-toluenesulfonic asid) $C_7H_8SO_3 \cdot H_2O$ nun kristal ve moleküler yapı analizinde C-S ve O-S bağ uzunlukları sırasıyla 1.769Å, 1.451Å olup, C-S-O ve O-S-O açıları ise ortalama olarak 106.1° ve 112.6° oldukları rapor edilmiştir (Arora ve Sundaralingam 1970).

Oda sıcaklığında benzoik asitin oluşan kristallerinden X-ışını kırınımı deneyleri yapılmış ve yapı analizi sonucunda benzen halkasına ait C-C uzunlukları 1.388(6)Å ve C-O uzunlukları 1.263Å ve 1.275(4) değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Benzen halkası dışındaki C-O bağ uzunlukları 1.263(3)Å, 1.275(4)Å ve C-C-O açıları 118.8°-118.0° arasında olduğu belirlenirken O...O köprü uzunlukları ise 2.633(3) Å olarak rapor edilmiştir (Bruno ve ark., 1980).

Hexaaquanichel(II) bis(p-nitrobenzoate) dihydrate $[Ni(H_2O)_6](C_7H_4NO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinde Ni-O bağ uzunlukları 2.097(3)Å-2.137(2)Å arasında değişen değerlerde olup ortalama Ni-O uzunluğu 2.117 Å ve oktahedral geometrideki 3 trans Ni açıları 177.40(18), 173.82(11) ve 173.82(11)° dir (Qu ve ark., 2004).

Heaaquanichel(II) 2-methyl-5-nitrobenzenesulfonate tetrahydrate kompleksinde Ni-O bağ uzunlukları 2.0441(12)Å-2.0618(13)Å arasında değişen değerlerde olup, ortalama Ni-O uzunluğu 2.053(12)Å ve C-H bağ uzunlukları ise 0.9300Å veya 0.9600Å dur (Xie ve ark., 2006).

Tetraaquabis(isonicotinamide- κN^1)-cobalt(II)bis(4formylbenzoate)dihydrate kompleksinde kobaltın altılı koordinasyon yaptığı rapor edilmiştir. Kobalt(II) bu koordinasyonunun 4 tanesini su (H_2O) molekülünün oksijenleriyle diğer iki koordinasyonunu da isonicotinamidenin azotuyla(N) gerçekleştirmiştir. Co-O bağ uzunlukları 2.0570(13)Å-2.1151(12)Å değerindedir. O-Co-O bağ açıları ise 86.89(2)°-93.11(2)° değerindedir (Hökelek ve ark., 2009).

Diaquabis(2-iodobenzoato- κO) bis-(nicotiamide- κN^1) copper (II) $[Cu(C_7H_4IO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinde Cu atomu altılı koordinasyon yapmış olup, koordinasyona giren atomlardan 4 tanesi oksijen (O), 2 tanesinde azot (N)' dir. Ayrıca bu koordinasyonda bakırın yapmış olduğu bağ uzunlukları ise; Cu-O 1.9937(14)Å, 2.5078(16)Å ve Cu-N 1.9984(16)Å dur (Aydın ve ark., 2012).

Diaquabis(4-formlybenzoato- κO^1) bis-(nicotiamide- κN^1) copper (II) $[Cu(C_8H_5IO_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinde Cu atomu altılı koordinasyon yapmıştır. Koordinasyona giren atomlardan 4 tanesi oksijen (O), 2 tanesinde azot (N)' dir. Ayrıca bu

koordinasyonda bakırın yapmış olduğu bağ uzunlukları ise; Cu-O 1.9960(9) Å, 2.3951(10) Å ve Cu-N 2.0025(11)Å dur (Sertçelik ve ark., 2012).

Catena-poly[[diaquabis(sulfato- κ O)cobalt(II)]- μ -4,4'-bipyridine- κ^2 N: N ']
[[triaqua(sulfato- κ O) cobalt(II)]- μ - 4,4'-bipyridine- κ^2 N: N ']] kompleksinde, kobaltın altılı koordinasyon yaptığı görülmüştür. Bu koordinasyonun 2 tanesini 4,4'-bipyridine ligandının azotuyla (N), 2 tanesini sulfato'nun oksijenleriyle (O), diğer koordinasyonlarını da 2 adet su molekülünün oksijenleriyle yapmıştır. Su molekülünün oksijeni ile kobaltın (Co-O) bağ uzunlukları ise; 2.102(4)Å ve 2.147(4)Å dur. S-O bağ uzunları; 1.458(4)Å-1.487(4) Å değerleri arasındadır. O-Co-O bağ açısı 177.85(17) $^\circ$ değerinde, O-S-O bağ açıları da 108.8(2) $^\circ$ -110.7(3) $^\circ$ arasında değişmekte olduğu rapor edilmiştir (Zhong ve ark., 2012).

3.MATERYAL YÖNTEM

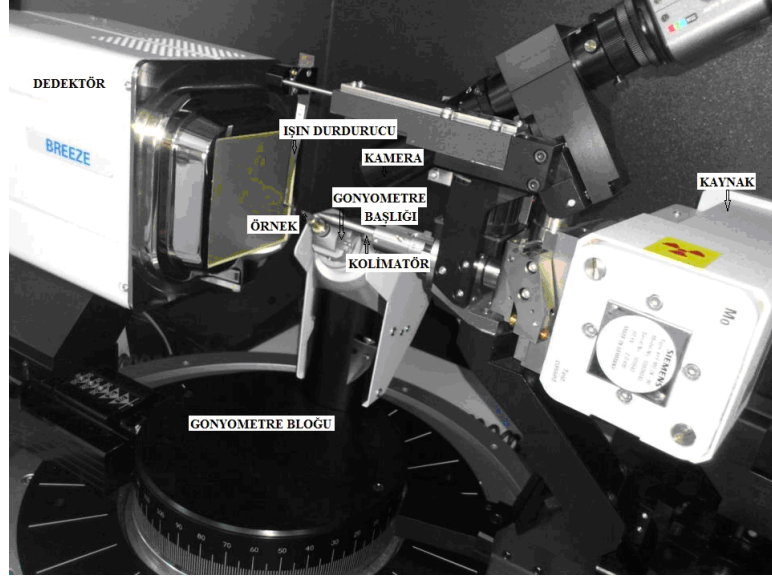
3.1. Tek kristallerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında hazırlanan ligand ve kompleks moleküller, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA ve Prof. Dr. Mehmet TÜMER'in sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal reaksiyona giren tüm maddeler 60-80 °C'de saf su yardımıyla çözülmüştür. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra, geniş bir behere alınan çözeltinin üstü alüminyum folyo ile kapatılarak çözücüsü 2-6 hafta aralığında yavaş yavaş uçurulmuş ve tek kristalleri elde edilmiştir. Bu kristallerin bir çoğunun içeriğinde su olduğundan, bozulmamaları için uygun koşullarda korunmuştur.

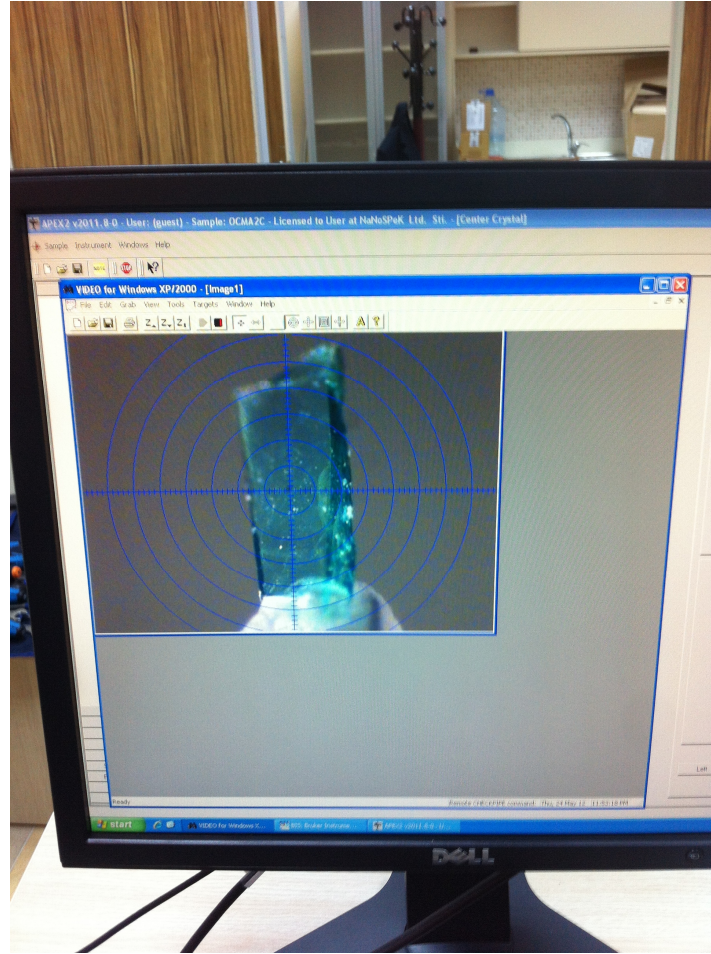
3.2. Bruker APEX-II CCD Kırınımometresi

Bruker APEX-II Breeze CCD kırınımometre sistemi, X-ışın kaynağı, kapa ekseni gonyometre, bilgisayar sistemi, kırınımometreyi kontrol eden ve verileri bir yerde toplamaya yarayan yazılımdan oluşur. Bilgisayar sistemi Micro VAX adı verilen ve Fortran dilinde yazılmış bir programla kontrol edilir. Bu program yardımıyla hassas bir şekilde kırınım verileri kaydedilmekte ve bu verileri kullanarak kristal yapı çözümü yapılabilmektedir. Üç açılı (θ , ω ve q) kırınımometrenin geometrik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir.

X-ışını kırınım tekniği ile bir kristal yapıyı analiz etmek için öncelikle iyi kalitede bir kristal seçmek gerekir. Kristal öncelikle tek kristal olmalı, yüzeyi pürüzsüz ve parlak olmalıdır. Kristalin boyutu ve şekli de oldukça önemli olup ideal bir kristalin boyutu 0.1-0.5 mm olmalıdır. Mikroskop altında kristal seçimi yapıldıktan sonra cam çubuğa yapıştırılarak gonyometre başlığına takılır. Gonyometre başlığına takılan kristal odaklanıp gerekli optik ayarlar yapıldıktan sonra veri toplanmaya başlanır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Bruker APEX-II Breeze CCD kırınım metresi



Şekil 3.2. Tek kristalin odaklanması

3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Normal katılaştırma, hızlı katılaştırma ve mekaniksel alaşımlama teknikleriyle üretilen alaşımların DTA ölçümleri, Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazında yapıldı. Benzer şekilde DTA ölçümleri, yaklaşık 10 mg ağırlığında 373-1473 K arasında 20K/dak'lık ısıtma hızında ve 40 ml/dak'lık sürekli devam eden N₂ atmosferi altında yapıldı. Numune kabı olarak yüksek sıcaklığa dayanan seramik kaplar kullanılmıştır. DTA ölçümleri sonucu numunedeki erime sıcaklığı (T_m) ve likidüs sıcaklığı (T_l) gibi termal özellikler belirlenmiştir.

3.4 Maddelerin Antimikrobiyal Etkileri

3.4.1. Mikroorganizmalar

Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi kültür koleksiyonundan ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Laboratuvarından temin edilmiştir. Çalışmada, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 39628, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Listeria monocytogenes* ATCC 7644, *Klebsiella pneumonia* (Klinik izolat), *Candida albicans* (Klinik izolat), *Saccharomyces cerevisiae*, MRSA (Klinik izolat), *Serratia marcescens* (Klinik izolat), *Sarcina lutea* ATCC 9341NA kullanılmıştır.

3.4.2. Antimikrobiyal Aktivite Belirlenmesi

Sentezlenen moleküllerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi oyuk agar metoduna göre yapılmıştır (Irshad ve ark., 2012). Test mikroorganizmaları 24 saat önceden bakteriler LB (Luria-Bertani)'ye Mayalar ise Sabouraud dextrose broth besiyerlerine ekilerek 0.5 Mcfarland standart turbiditesine karşılık gelen (1×10^8 bakteri ve $0.5-3 \times 10^4$ maya/mL) steril serum fizyolojik ile sulandırılmış kültürlerden 0.1mL alınarak otoklavdan sonra 50-55°C'ye kadar soğutulan Müeller Hinton Agar ve Sabouraud Dextrose Agara aşılama yapıldıktan sonra petrilere dökülmüştür (Karcioglu ve ark., 2011). Oda sıcaklığında katılaştıran petrilere 4 mm çapında aseptik kurallara uygun bir şekilde çukurcuklar açılmış ve antimikrobiyal aktivitesi araştırılacak olan ligand ve aromatik yapıları kompleks moleküller bu çukurcuklara mikropipet yardımı ile 100 µL eklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan petrilere 45 dakika kadar buzdolabında bekletildikten sonra, bakteri kültürleri 37°C' de 24 saat, mantar aşılama petrilere ise 25°C' de 2 gün inkübe edilmiştir.

İnkübasyon sonunda oluşan inhibisyon zonları mm olarak ölçülmüştür. Kimyasalların çözülmesinde çözücü olarak su kullanılmıştır.

3.5.Maddelerin enzim aktivitesi üzerine etkileri

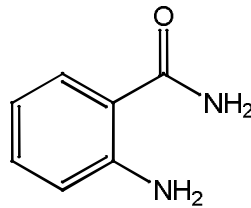
Sentezlenen maddelerin enzim aktiviteleri üzerine etkilerini araştırmak için KSÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda bulunan endo-1,4- β -ksilanaz (ksilanaz) ve endo-1,4- β -glukanaz (selülaz) enzimleri kullanılmıştır. Bu enzimler 50 °C'de ve pH 6.5'de optimum çalışmaktadır. Sentezlenen maddeler, son konsantrasyonları 1 ve 10 mMol olacak şekilde enzimler üzerine ilave edilmiş ve 50 °C'de 30 dk ön inkübasyona bırakılmıştır. Ön inkübe edilen selülaz ve ksilanaz enzimleri üzerine sırasıyla karboksimetil selüloz (%0.5, pH 6.5) ve beechwood ksilan (%0.5, pH 6.5) ilave edilmiş ve 50 °C'de 30 dk enzimatik reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır (Aygan ve Arıkan, 2009). Bu sürenin sonunda enzimlerin aktiviteleri dinitrosalisilik asit kullanılarak Miller (1959)'a göre belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örnekleri, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA ve Prof.Dr.Mehmet TÜMER'in sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır.

4.1. 2-Aminobenzamide (Anthranilamide) (C₇H₈N₂O)

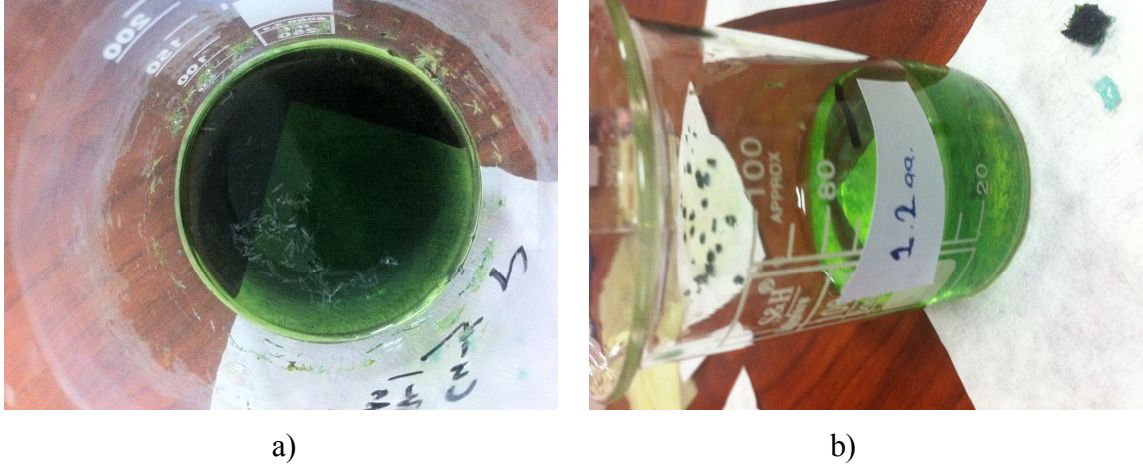
Bir beherde 2-aminobenzamide (408 mg 3 mmol) saf suyla 60 °C' de çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Yaklaşık 2 hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaş uçması sağlandı. Yaklaşık dört (4) hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.



2-aminobenzamide

Şekil 4.1. Giriş maddesi olarak kullanılan Anthranilamide'in şematik gösterimi.

X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.25 x 0.15 x 0.12 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) $Mo K_{\alpha}$ x-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 5896 olup, bağımsız yansımadan $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 3381 yansıma arıtım işleminde kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır (Sheldrick, 1997). Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. Anthranilamide ait kristalografik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 3.1' de verilmiştir.



Şekil 4.2. 2-aminobenzamide maddesinin; **a)** ilk üç haftalık şeffaf ve açık yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. **b)** 5 hafta sonunda oluşan koyu yeşil renkteki tek kristalleri

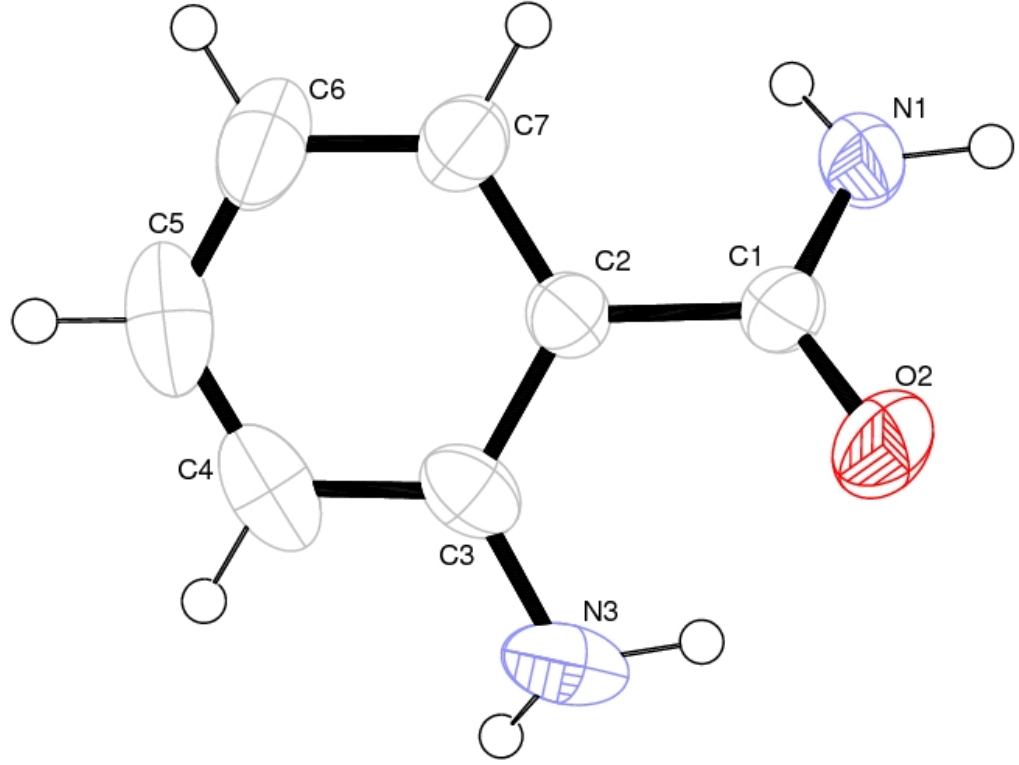
SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. Antranilamite ile ilgili olarak 5896 yansıma (kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri (wR ve R) sırasıyla 0.1187 ve 0.1804 olarak elde edilmiştir.

Antranilamite molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü Şekil 3.2 de verilmiştir (Farrugia, 1997).

Kristal yapıdaki benzen halkalarına ait tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (Aromatik C-H=0.93 Å). Diğer taraftan moleküldeki diğer atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı (N-H=0.86-0.98 Å ve O-C= 1.23 Å). Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{\max}$ ve en küçük $\Delta\rho_{\min}$ elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 0.457 ve -0.163 eÅ⁻³ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1. (C₇H₈N₂O) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|---|--|----------------------------|
| Molekül Formülü | C ₇ H ₈ N ₂ O | |
| Formül Ağırlığı | 136,15 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Monoklinik, P2 _{1/c} | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | a = 14.188(5)Å | α = 90.000(5) ^o |
| | b = 6.331(5)Å | β = 98.049(5) ^o |
| | c = 7.806(5)Å | γ = 90.000(5) ^o |
| | | |
| Hacim | 694.3(7) Å ³ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 4, 1.303 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 0.091 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 288 | |
| Kristal Boyutları | 0.25 x 0.15 x 0.12 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2θ ^o) | 2.90-39.08 | |
| İndis Aralıkları | -24≤h≤25, -11≤k≤9, -11≤l≤9 | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 5896 / 3381 [R(int) = 0.0235] | |
| Aritılan Parametre Sayısı | 118 | |
| GOF | 1.048 | |
| Aritım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I>2sigma(I)] R1 = 0.0663, wR2 = 0.1804 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.1187, wR2 = 0.2177 | |
| Atık Pik Değerleri (Δρ) | 0.457 and -0.163 eÅ ⁻³ | |



Şekil 4.3. Arıtımı yapılmış Anthranilamide %50 olasılıkla ORTEP III çizimi

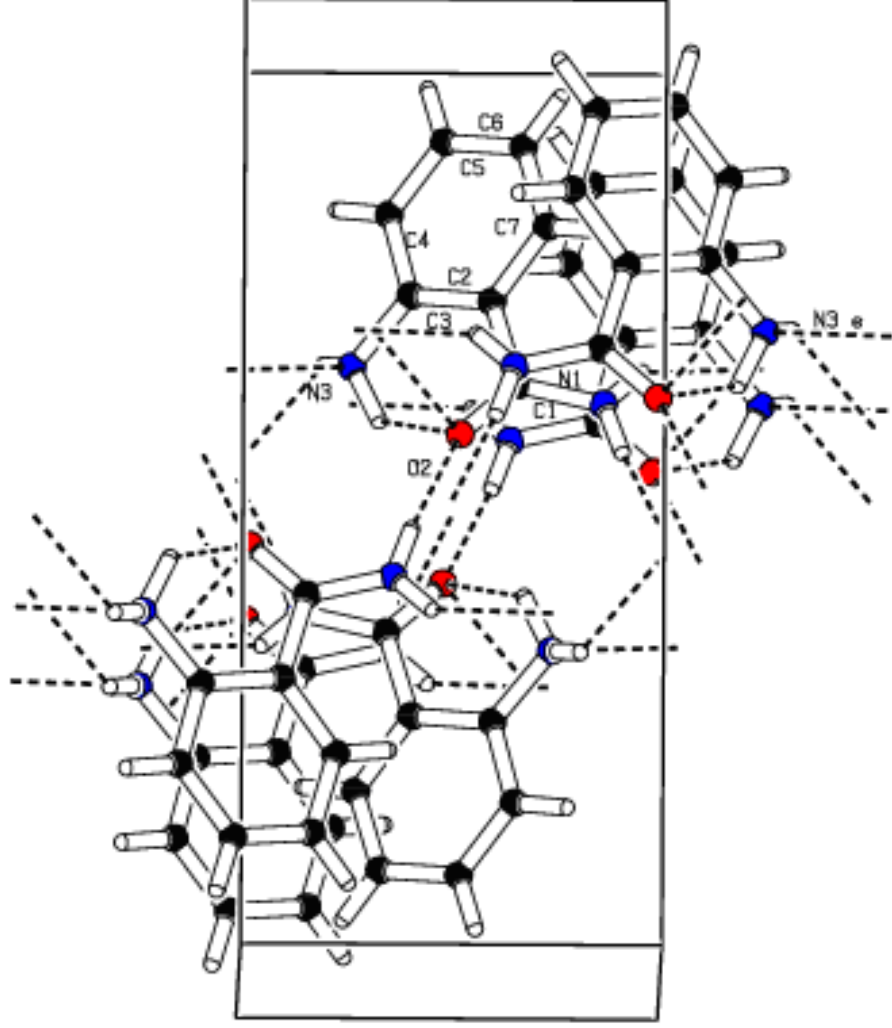
Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; moleküleri ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.2’ de, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.3’de, bağ uzunlukları Tablo 4.4’de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.5’ de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.6’ da ve moleküle kristale ait bükülme açıları ise Tablo 4.7’ de verilmektedir.

Tablo 4.2. ($C_7H_8N_2O$) kristali için olası moleküleri ve moleküllerarası etkileşimler

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N3-H1A...O2 ⁽⁰⁾ | 0.98(3) | 2.02(3) | 2.752(3) | 129(2) |
| N1-H3A...N3 ⁽¹⁾ | 0.86(2) | 2.31(2) | 3.078(3) | 147.3(19) |
| N1-H3B...O2 ⁽²⁾ | 0.92(2) | 1.99(2) | 2.907(3) | 174.0(16) |
| N3-H1B...O2 ⁽³⁾ | 0.86(2) | 2.36(2) | 3.016(3) | 133(2) |

Simetri Kodları:

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



Şekil 4.4. Anthranilamid'in a-ekseni yönünde birim hücre paketlenmesinin görünümü

P1[C1-C2-C3-C5-C5-C6-C7] ile P2[C1-C2-C3-C5-C5-C6-C7-N1], P3[C1-C2-C3-C5-C5-C6-C7-N3] P4[C1-C2-C3-C5-C5-C6-C7-O2], P5[C1-C2-C3-C5-C5-C6-C7-N1-N3-O2] ile düzlemleri tanımlarsak; aralarındaki dihedral açıları P1-P2 = 5.56(4)°, P1-P3=0.38(4)°, P1-P4=6.42(3)°, P1-P5=7.96(4)°, P2-P3=5.34(3)°, P2-P4=8.97(3)°, P2-P5=6.49(3)°, P3-P4=6.16(3)°, P3-P5=7.58(3)°, P4-P5=5.43(9)°, değerlerindedir. Sırasıyla P1-P5 düzlemlerinden maksimum sapma gösteren atomlar ise C2=-0.0190(12) Å, N1=-0.2824(13) Å, C6=0.0233(19) Å, O2=0.2675(12) Å, N1=-0.4734(13) Å, dir.

Benzen halkasında ortalama C-C bağ uzunluğu 1.39Å değerinde olup halka düzleminde yer alan C1-C2 bağının uzunluğu 1.489(2)Å dur.

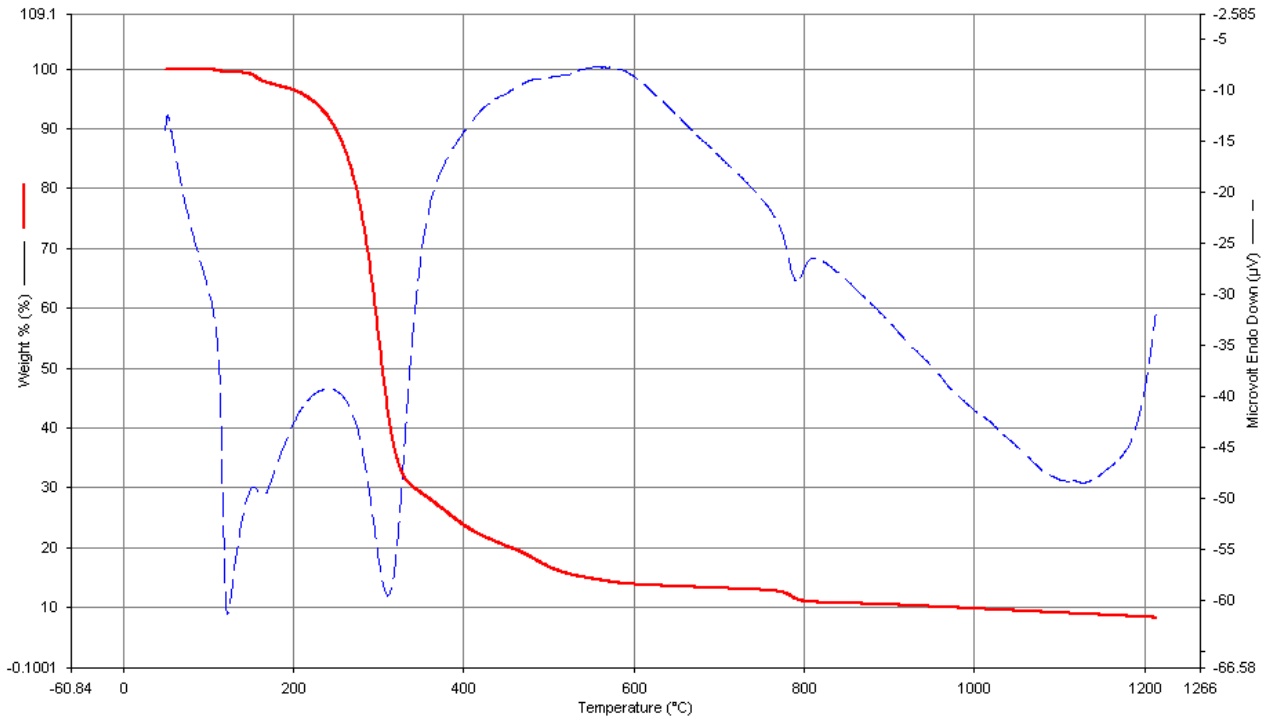
Kristal yapıda moleküller 3-boyutlu uzayda düzenli olarak periyodik biçimde dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmektedirler: molekül içi N-H...O ve

moleküler arası N-H...O ile, N-H...N bağları mevcuttur. Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla kararlıdır (Tablo 4.2).

4.1.1. Antranilamid'in Termal Analizi

Sentezlenen ($C_7H_8N_2O$) molekülünün azot ortamında termal kararlılıkları araştırılmıştır. Analizler, N_2 atmosferi altında 20-1200 °C'de aralığında yapılmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; ($C_7H_8N_2O$) maddesi, 99 °C'de bozunmaya başlamıştır. 219 °C'de %5 kütle kaybetmiş olup 305 °C'de %50 kütle kaybına uğramıştır. 1200 °C de ise ($C_7H_8N_2O$)'in kütle kaybı %91.6 olarak gerçekleşmiş olup kalanı atık madde olarak değerlendirilmektedir.

TG eğrilerine bakıldığında ($C_7H_8N_2O$) molekülünün üç aşamada bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Birinci aşama 99-188 °C sıcaklıkları arasında olup bu aşamada kütle kaybı %3.07' dir. İkinci aşamada 193-718 °C sıcaklıkları arasında olup kütle kaybı %83.6 dır. Son aşamada ise sıcaklık 745-836 °C arasında olup kütle kaybı %2.19 dur.



Şekil 4.5. $C_7H_8N_2O$ giriş maddesinin TG-DTA eğrisi

Tablo 4.3. (C₇H₈N₂O) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å³x10⁻³)

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|------|---------|----------|----------|-----------------|
| O(2) | 5661(1) | 179(2) | 8345(2) | 62(1) |
| N(3) | 6569(1) | -2378(2) | 10912(2) | 63(1) |
| C(2) | 7185(1) | 931(2) | 9877(2) | 37(1) |
| N(1) | 6022(1) | 3577(2) | 8819(2) | 52(1) |
| C(3) | 7314(1) | -991(2) | 10793(2) | 45(1) |
| C(1) | 6230(1) | 1538(2) | 8968(2) | 38(1) |
| C(4) | 8232(1) | -1502(3) | 11588(2) | 63(1) |
| C(7) | 7972(1) | 2229(2) | 9759(2) | 50(1) |
| C(6) | 8870(1) | 1667(3) | 10523(2) | 70(1) |
| C(5) | 8991(1) | -208(3) | 11444(2) | 74(1) |

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*(\mathbf{a}_i\cdot\mathbf{a}_j).$$

Table 4.4. (C₇ H₈ N₂O)kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (Å)

| | | | |
|------------|-----------|------------|----------|
| O(2)-C(1) | 1.232(2) | N(1)-H(3A) | 0.860(2) |
| N(3)-C(3) | 1.387(2) | C(3)-C(4) | 1.400(2) |
| N(3)-H(1B) | 0.860(3) | C(4)-C(5) | 1.370(3) |
| N(3)-H(1A) | 0.980(3) | C(4)-H(4) | 0.930 |
| C(2)-C(7) | 1.399(3) | C(7)-C(6) | 1.376(2) |
| C(2)-C(3) | 1.410(2) | C(7)-H(7) | 0.9300 |
| C(2)-C(1) | 1.489(2) | C(6)-C(5) | 1.385(3) |
| N(1)-C(1) | 1.326(2) | C(6)-H(6) | 0.930 |
| N(1)-H(3B) | 0.916(18) | C(5)-H(5) | 0.930 |

Tablo 4.5. (C₇H₈N₂O) kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)

| | | | |
|------------------|------------|----------------|------------|
| C(3)-N(3)-H(1B) | 110.7(16) | N(1)-C(1)-C(2) | 117.96(10) |
| C(3)-N(3)-H(1A) | 110.4(16) | C(5)-C(4)-C(3) | 121.26(15) |
| H(1B)-N(3)-H(1A) | 124(2) | C(5)-C(4)-H(4) | 119.4 |
| C(7)-C(2)-C(3) | 119.49(11) | C(3)-C(4)-H(4) | 119.4 |
| C(7)-C(2)-C(1) | 119.87(11) | C(6)-C(7)-C(2) | 121.22(14) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 120.58(10) | C(6)-C(7)-H(7) | 119.4 |
| C(1)-N(1)-H(3B) | 120.5(12) | C(2)-C(7)-H(7) | 119.4 |
| C(1)-N(1)-H(3A) | 119.3(14) | C(7)-C(6)-C(5) | 119.10(15) |
| H(3B)-N(1)-H(3A) | 120.1(19) | C(7)-C(6)-H(6) | 120.5 |
| N(3)-C(3)-C(4) | 119.65(13) | C(5)-C(6)-H(6) | 120.5 |
| N(3)-C(3)-C(2) | 122.29(12) | C(4)-C(5)-C(6) | 120.86(14) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 118.05(12) | C(4)-C(5)-H(5) | 119.6 |
| O(2)-C(1)-N(1) | 121.35(11) | C(6)-C(5)-H(5) | 119.6 |
| O(2)-C(1)-C(2) | 120.68(11) | | |

Tablo 4.6. (C₇H₈N₂O) kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å² x10⁻³)

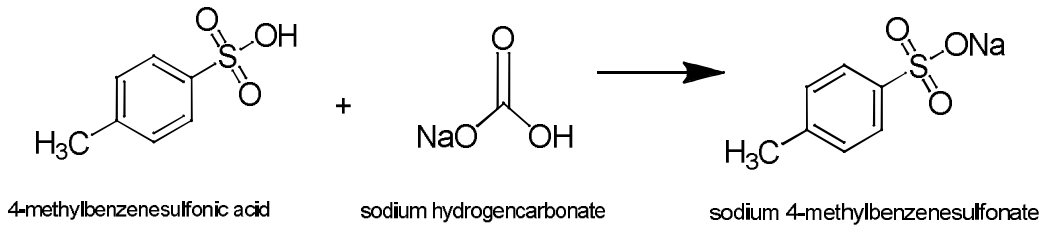
| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O(2) | 54(1) | 50(1) | 76(1) | -13(1) | -14(1) | -11(1) |
| N(3) | 89(1) | 35(1) | 66(1) | 8(1) | 12(1) | -7(1) |
| C(2) | 39(1) | 35(1) | 36(1) | -1(1) | 2(1) | 0(1) |
| N(1) | 47(1) | 39(1) | 65(1) | 3(1) | -8(1) | 2(1) |
| C(3) | 60(1) | 35(1) | 38(1) | -2(1) | 7(1) | 8(1) |
| C(1) | 38(1) | 38(1) | 37(1) | -3(1) | 2(1) | -3(1) |
| C(4) | 75(1) | 62(1) | 49(1) | 3(1) | 1(1) | 29(1) |
| C(7) | 41(1) | 58(1) | 51(1) | 7(1) | 3(1) | -7(1) |
| C(6) | 38(1) | 104(1) | 67(1) | 3(1) | 2(1) | -3(1) |
| C(5) | 54(1) | 108(2) | 58(1) | -1(1) | -4(1) | 31(1) |

Tablo 4.7. (C₇H₈N₂O) kristaline ait bükülme açıları (°)

| | | | |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| C(7)-C(2)-C(3)-N(3) | -177.93(13) | N(3)-C(3)-C(4)-C(5) | 177.57(15) |
| C(1)-C(2)-C(3)-N(3) | -0.84(19) | C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -1.8(2) |
| C(7)-C(2)-C(3)-C(4) | 1.41(19) | C(3)-C(2)-C(7)-C(6) | -0.1(2) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 178.50(11) | C(1)-C(2)-C(7)-C(6) | -177.24(14) |
| C(7)-C(2)-C(1)-O(2) | 145.46(14) | C(2)-C(7)-C(6)-C(5) | -0.8(3) |
| C(3)-C(2)-C(1)-O(2) | -31.62(18) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 0.9(3) |
| C(7)-C(2)-C(1)-N(1) | -33.07(17) | C(7)-C(6)-C(5)-C(4) | 0.5(3) |
| C(3)-C(2)-C(1)-N(1) | 149.85(13) | | |

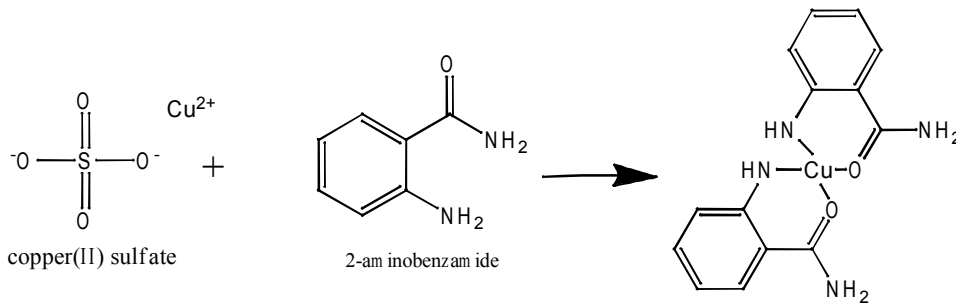
4.2. [Bis(aquaantranilamido)Cu(II)]toluen-4-sulfonat ($C_{14}H_{18}N_2O_4$)Cu⁺²($C_7H_7SO_3$) Kompleksi

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örneği, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA ve ekibinin sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlık sırasında aşağıdaki işlemler sırasıyla izlenmiştir.



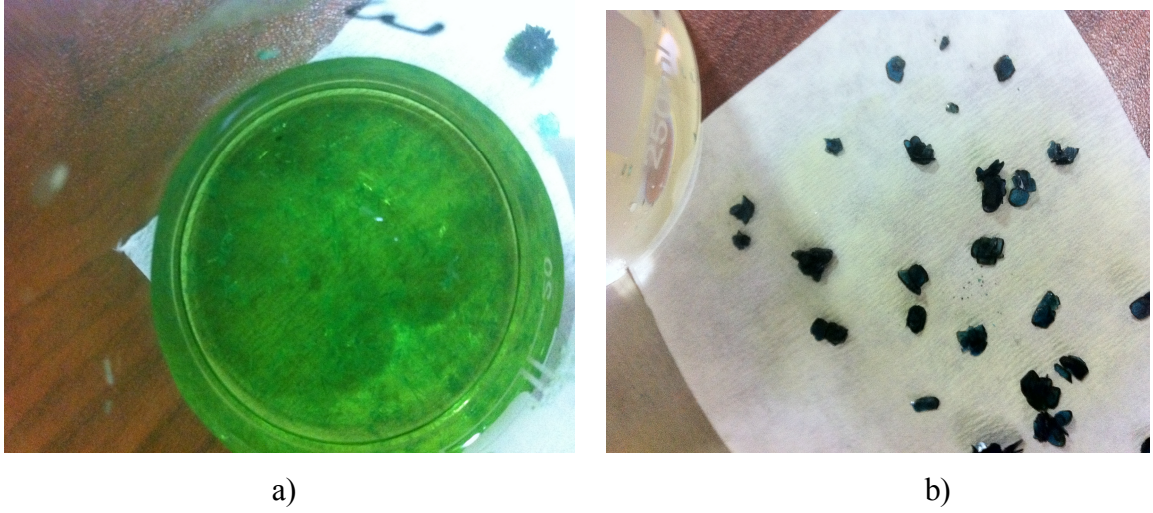
Şekil 4.6. 1.Aşamada reaksiyona giren maddelerin şematik gösterimi

Metal kompleksinin hazırlanmasının birinci aşamasında; bir beherde 4-metilbensülfonik asidin (570 mg, 3 mmol) saf su (30 mL) içerisindeki karışımına sodyum bikarbonat (252 mg, 3 mmol) ilave edilerek karışım sıcaklığı 60 °C'ye çıkartıldı. Karışımındaki maddelerin çözünmesi için bu sıcaklıkta 5 dak. bekletildi. Elde edilen sulfonat tuzu bir sonraki reaksiyon basamağında kullanıldı.



Şekil 4.7. 2.Aşamada reaksiyona giren ve elde edilen hedef molekülünün şematik gösterimi

İkinci aşamada ise bir beherde bakır sülfat (373 mg 3 mmol) saf suda (30 mL) çözüldü. Bir başka beherde 2-aminobenzamide (408 mg 3 mmol) saf suyla 60°C de çözününceye kadar karıştırıldı . Daha sonra ilk beherdeki bakır sülfat 2. beherdeki 2-aminobenzamide damla damla ilave edildi. 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra 1. reaksiyon basamağından elde ettiğimiz sülfonat tuzu da bu çözeltinin içine ilave edildi. 20 dakikalık karışımdan sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Yaklaşık 2 hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaşça uçması sağlandı. Yaklaşık dört (4) hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.



Şekil 4.8. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ maddesinin; **a)** ilk iki haftalık şeffaf ve açık yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. **b)** 4 hafta sonunda oluşan koyu yeşil renkteki tek kristalleri

X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0,35x0,25x0,10mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) MoK_{α} X-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 5479 olup 5184 bağımsız yansımadan $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 3730 yansıma arıtım işlemine kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. Yapısı aydınlatılan $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksine ait kristoğrafik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 4.8 de verilmiştir.

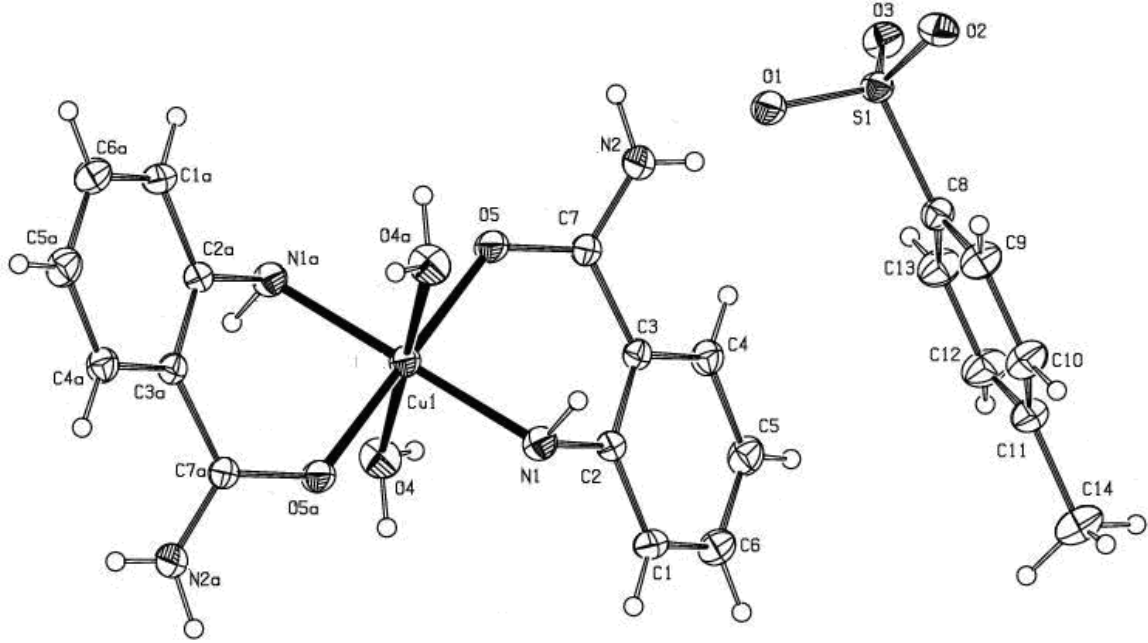
Tablo 4.8. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleks kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|-------------------------------------|--|------------------------------|
| Molekül Formülü | $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ | |
| Formül Ağırlığı | 712,16 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Triklirik, $P\bar{1}$ | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | $a = 5.99900(10)\text{Å}$ | $\alpha = 79.6840(10)^\circ$ |
| | $b = 8.10640(10)\text{Å}$ | $\beta = 82.1750(10)^\circ$ |
| | $c = 16.2279(2)\text{Å}$ | $\gamma = 80.7420(10)^\circ$ |
| | | |
| Hacim | $761.601(18)\text{Å}^3$ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 2, 1.553 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 0.918 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 369 | |
| Kristal Boyutları | 0.35 x 0.20 x 0.15 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2 θ) | 10.86-40.18 | |
| İndis Aralıkları | $-10 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 9, -29 \leq l \leq 29$ | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 5479 / 5184 [R(int) = 0.0099] | |
| Arıtılan Parametre Sayısı | 483 | |
| GOF | 1.038 | |
| Arıtım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I>2sigma(I)] R1 = 0.0462, wR2 = 0.1122 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.0704, wR2 = 0.1284 | |
| Atık Pik Değerleri ($\Delta\rho$) | 0.395 and -0.408 eÅ ⁻³ | |

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kristaliyle ilgili olarak 5479 yansıma (kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier

yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri(wR ve R) sırasıyla 0.1284 ve 0.0462 olarak elde edilmiştir.

(C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü Şekil 4.9 de verilmektedir. Termal elipsoidler %30 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 4.9. Arıtımı yapılmış (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) molekülünün %30 olasılıkla ORTEP III çizimi

Kristal yapıdaki benzen halkalarına ait tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı(Aromatik C-H=0.93 Å). Sülfonik asite bağlı metil grubu hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (metil C-H=0.96 Å). Diğer taraftan moleküldeki diğer hidrojen atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı (N-H=0.716-0.906 Å ve O-H= 0.842- 0.912 Å). Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{\max}$ ve en küçük $\Delta\rho_{\min}$ elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 0.400 ve -0.4100 eÅ⁻³ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; moleküliçi ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.9 da, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.10 da, bağ uzunlukları

Tablo 4.11 de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.12 de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.13 de ve kristale ait bükülme açıları ise Tablo 4.14 de verilmektedir.

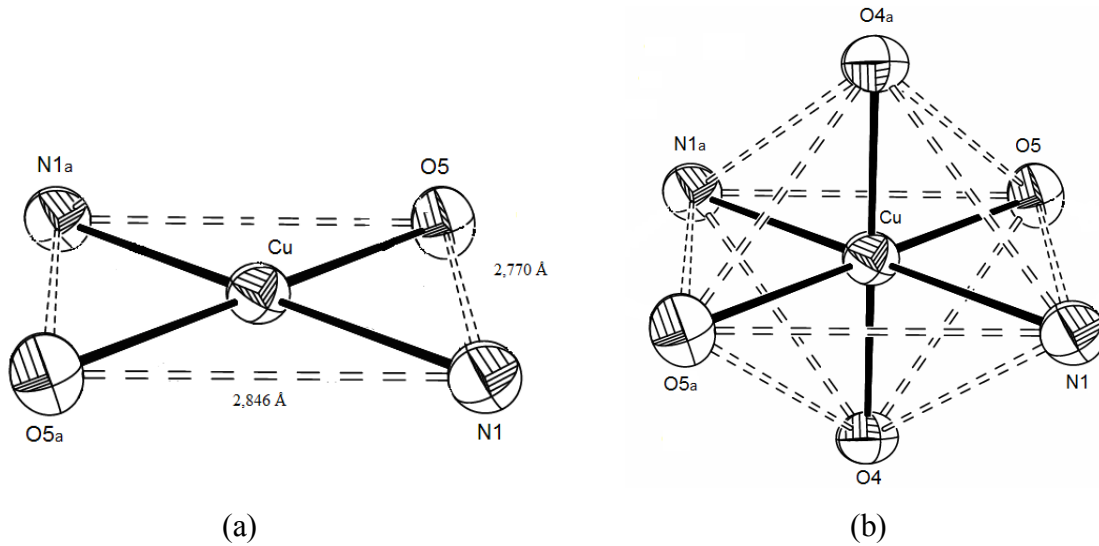
Tablo 4.9. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| C4-H4...O1 ⁽⁰⁾ | 0.9300 | 2.5600 | 3.479(3) | 170.00 |
| O4-H8A...O2 ⁽¹⁾ | 0.84(5) | 2.01(5) | 2.828(2) | 164(5) |
| O4-H8B...O3 ⁽³⁾ | 0.91(7) | 1.98(7) | 2.882(2) | 175(4) |
| N2-H2B...O1 ⁽⁶⁾ | 0.91(3) | 2.12(3) | 2.953(2) | 153(4) |

Simetri Kodları:

- 0) x,y,z 1) x,+y-1,+z 2) -x,-y,-z 3) x-1,+y-1,+z
4) x-1,+y,+z 5) x,+y+1,+z 6) -x+1,-y+1,-z

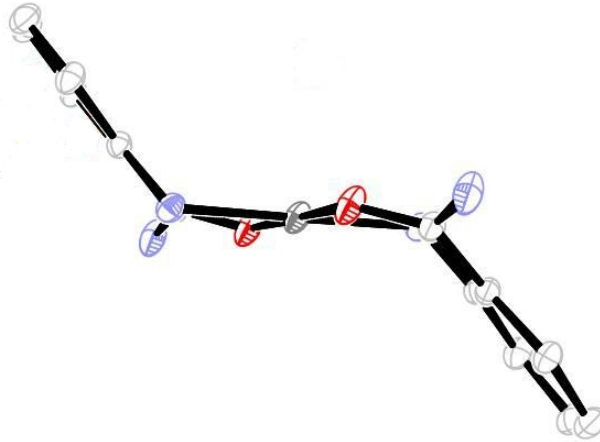
Bakır atomu iki azot (N) atomu ve iki oksijen (O) atomlarıyla yaklaşık bir kare düzlem yapı oluşturmaktadır. Kare düzlemdeki bağ uzunlukları O5-N1=2.770(2) Å ve N1-O5a=2.846(2) Å ve düzlemselliği ifade eden bağ açıları N1a-O5-N1=92.34(6)° ve O5-N1-O5a=87.66(6)° değerlerindedir (Şekil 4.10(a)).



Şekil 4.10. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ 'in metal atomu etrafındaki koordinasyonu **a)** kare düzlem **b)** oktahedral düzlem geometrisi

Diğer taraftan bakır atomu, ekvatoryal konumdaki iki azot (N) ve iki oksijen (O) aksiyel konumdaki iki tane su (H₂O) moleküllerinin oksijen atomlarıyla etkileşerek hafif çarpık (bükülmüş) oktahedral bir geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral yapıyı ifade eden O5-Cu1-O4, O4-Cu1-N1, O4-Cu1-N1a ve O4-Cu1-O5a bağ açıları sırasıyla 98.34(8)°, 90.31(6)°, 89.69(6)°, ve 81.66(8)° aralığında değerler almaktadır. Cu-O bağ uzunluğu 2.026(2) Å olup ekvatoryal düzlemdeki Cu-O bağ uzunluğu 1.945(2) Å iken axial düzlemdeki Cu-O bağ uzunluğunun değeri 2.387(2) Å değerlerindedir.

İki tane 2-aminobenzamid ile dördü koordinasyon oluşturan bakır (Cu) atomuyla birlikte meydana gelen yapının sandalye konformasyonunda olduğu Şekil 4.11’ de görülmektedir. Bu konformasyon içindeki Cu atomu (N1-C2-C3-C7-O5) atom gruplarıyla şelat(kelat) halkasını da oluşturduğu göze çarpmaktadır. Bu şelat halkası kompleks molekülün kararlı yapısını desteklemekte ve altı üyeli atom grubundan meydana gelmektedir.

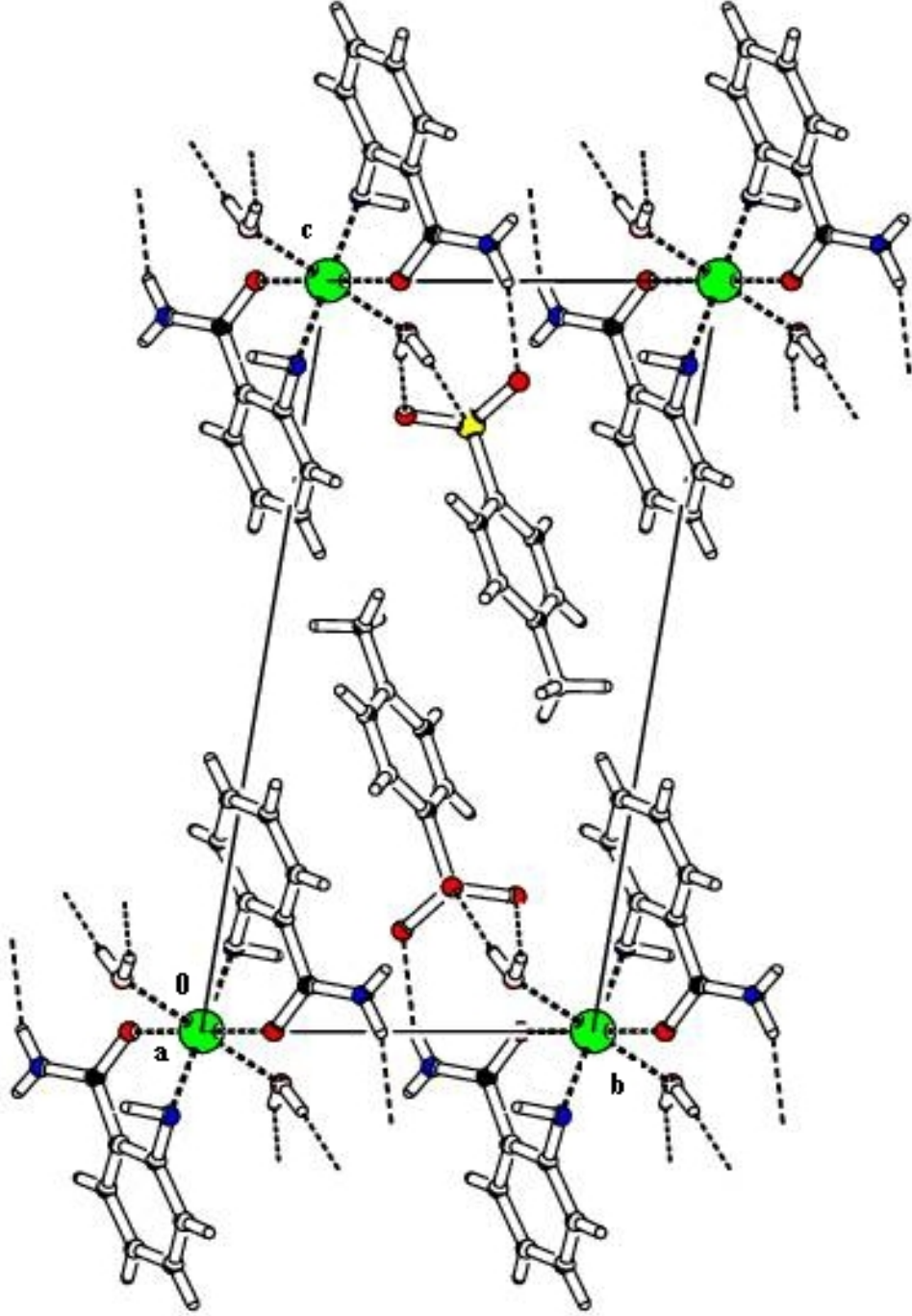


Şekil 4.11. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kompleksinin sandalye görünümü

Çarpık kayık konformasyonunda(Cremer ve Pople 1974) olan kelat halkasını oluşturan, halka düzleminde maksimum sapma gösteren atom N1 olup bu değer 0.414 Å dur. Kelat halkasının oluşturduğu düzlem P1[Cu-N1-C2-C3-C7-O5] ile P2[C1-C6] düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 77.21 (5)° değerindedir. Dolayısıyla Cu atomunun koordinasyonu 2-aminobenzamid grubunun düzlemselliğine önemli derecede etki etmektedir.

Cu atomunun oktahedral geometrisini oluşturan Cu-O4 ve Cu-O5 bağ uzunlukları 2.387(2) Å ve 1.945(2) Å olarak ölçülmüştür. Bu değerler daha önce çalışılmış farklı

moleküllerde 2.3951(10) Å ve 1,9960(9) Å (Aslantaş ve ark. 2007;Sertçelik ve ark. 2012) çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Cu-N bağ uzunluğu 2.026(14) Å değerinde olup daha önce çalışılmış bu moleküllerde bağ uzunluğu çok yakın değerde 2.025(11) ve 1.9984(16) Å (Aydın ve ark. 2012; Sertçelik ve ark. 2012) olarak görülmektedir.



Şekil 4.12. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin a-ekseni yönünde görünümü

Asimetrik birimde mevcut olan 4-metilbensülfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojeniyle kısa mesafeli molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri içerisindedir. Bunlar 1.972 Å -2.668 Å değerleri arasındadır.

Benzen halkasında ortalama C-C bağ uzunluğu 1.384(3) Å değerinde olup halka düzleminde yer alan C11-C14 bağının uzunluğu 1.516(3) Å dur. 4-methylbensülfonik asitin yapısını oluşturan atomlar [C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-S1] hemen hemen aynı düzlemde yer aldıkları ve bunlardan S1 atomunun ortalama düzlemden -0.015 Å değerinde maksimum bir sapma gösterdiği görülmektedir. Bu grupla [S1-C8-C9-C10] düzlemselliği ifade eden atomlar arasındaki maksimum bükülme açısı 179.3(2)^o değerindedir. 4-metilbensülfonik asit grubunda ortalama S-O uzunluğu 1.457(2) Å civarındadır. [O2-S1-C8-C9], [O1-S1-C8-C13] ve [O3-S1-C8-C9] bükülme açıları sırasıyla 34.5(2)^o,84.5(2)^o ve -26.8(2)^o değerlerindedir.

Kristal yapıda moleküller 3-boyutlu uzayda düzenli olarak periyodik biçimde dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmektedirler: Molekül içi N-H...O ve moleküler arası O-H...O, O-H...O ile C-H...O hidrojen bağları mevcuttur. Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla kararlı hale gelmiştir (Tablo 4.9).

Tablo 4.10. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å³x10⁻³)

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|-------|----------|----------|---------|-----------------|
| O(5) | 1714(3) | 1841(2) | 3(1) | 39(1) |
| O(4) | 2485(3) | -2256(3) | 701(1) | 43(1) |
| C(14) | 3614(7) | 2364(5) | 5392(2) | 67(1) |
| S(1) | 7178(1) | 5754(1) | 1915(1) | 28(1) |
| C(3) | 1522(3) | 1620(2) | 1504(1) | 26(1) |
| O(1) | 6694(3) | 4692(2) | 1343(1) | 38(1) |
| N(1) | -1669(3) | 465(2) | 1125(1) | 32(1) |
| C(2) | -150(3) | 599(2) | 1726(1) | 27(1) |
| C(7) | 1969(3) | 2517(2) | 615(1) | 28(1) |
| C(8) | 6156(3) | 4785(2) | 2937(1) | 30(1) |
| O(3) | 9592(3) | 5779(2) | 1923(1) | 39(1) |
| O(2) | 5869(3) | 7441(2) | 1795(1) | 38(1) |

Tablo 4.10. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å³x10⁻³) Devamı....

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|--------|-----------|-----------|----------|-----------------|
| C(4) | 2966(3) | 1752(3) | 2095(1) | 32(1) |
| C(1) | -391(4) | -369(3) | 2531(1) | 35(1) |
| N(2) | 2713(5) | 3965(3) | 478(1) | 48(1) |
| C(5) | 2753(4) | 772(3) | 2894(1) | 40(1) |
| C(6) | 1118(5) | -280(3) | 3102(1) | 42(1) |
| C(11) | 4529(5) | 3215(3) | 4531(1) | 43(1) |
| C(9) | 3877(4) | 5147(3) | 3235(1) | 39(1) |
| C(10) | 3098(4) | 4369(4) | 4028(1) | 45(1) |
| C(13) | 7614(4) | 3641(3) | 3423(1) | 42(1) |
| C(12) | 6779(5) | 2862(3) | 4216(1) | 49(1) |
| H(14C) | 2025 | 2769 | 5501 | 100 |
| H(14A) | 4418 | 2623 | 5815 | 100 |
| H(14B) | 3820 | 1160 | 5406 | 100 |
| H(8A) | 3540(90) | -2160(70) | 970(30) | 85(15) |
| H(8B) | 1550(120) | -2900(80) | 1060(40) | 92(15) |
| H(10A) | 2450(60) | 1600(50) | 1010(20) | 52(8) |
| H(2B) | 3190(70) | 4590(50) | -20(20) | 54(8) |
| H(2A) | 2770(80) | 4430(60) | 810(30) | 66(10) |
| H(4) | 4052 | 2485 | 1955 | 39 |
| H(1) | -1530 | -1056 | 2683 | 42 |
| H(5) | 3720 | 833 | 3286 | 47 |
| H(6) | 1010 | -947 | 3632 | 50 |
| H(15) | 2889 | 5903 | 2905 | 47 |
| H(14) | 1578 | 4624 | 4231 | 54 |
| H(11) | 9138 | 3395 | 3222 | 50 |
| H(12) | 7760 | 2086 | 4540 | 58 |

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*(a_i \cdot a_j).$$

Table 4.11. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å)

| | | | |
|--------------------------|------------|--------------------------|------------|
| O(5)-C(7) | 1.255(2) | O(5)-Cu(1) | 1.9449(19) |
| O(4)-Cu(1) | 2.3871(14) | C(14)-C(11) | 1.516(3) |
| Cu(1)-O(5) ^{#1} | 1.9449(19) | Cu(1)-N(1) ^{#1} | 2.0259(14) |
| Cu(1)-N(1) | 2.0259(14) | Cu(1)-O(4) ^{#1} | 2.3871(14) |
| S(1)-O(3) | 1.4537(18) | S(1)-O(2) | 1.4579(14) |
| S(1)-O(1) | 1.4585(16) | S(1)-C(8) | 1.7757(18) |
| C(3)-C(2) | 1.373(3) | C(3)-C(4) | 1.405(2) |
| C(3)-C(7) | 1.504(2) | N(1)-C(2) | 1.450(2) |
| C(2)-C(1) | 1.401(2) | C(7)-N(2) | 1.294(4) |
| C(8)-C(13) | 1.383(2) | C(8)-C(9) | 1.389(3) |
| C(4)-C(5) | 1.396(3) | C(1)-C(6) | 1.398(3) |
| C(5)-C(6) | 1.371(4) | C(11)-C(12) | 1.381(4) |
| C(11)-C(10) | 1.391(3) | C(9)-C(10) | 1.384(3) |
| C(13)-C(12) | 1.393(3) | | |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#1 -x,-y,-z).

Table 4.12. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)

| | | | |
|--|------------|--|------------|
| C(7)-O(5)-Cu(1) | 128.26(15) | O(5)-Cu(1)-O(5) ^{#1} | 180.00(7) |
| O(5)-Cu(1)-N(1) ^{#1} | 91.55(7) | O(5) ^{#1} -Cu(1)-N(1) ^{#1} | 88.45(7) |
| O(5)-Cu(1)-N(1) | 88.45(7) | O(5) ^{#1} -Cu(1)-N(1) | 91.55(7) |
| N(1) ^{#1} -Cu(1)-N(1) | 180.00(11) | O(5)-Cu(1)-O(4) | 98.34(8) |
| O(5) ^{#1} -Cu(1)-O(4) | 81.66(8) | N(1) ^{#1} -Cu(1)-O(4) | 89.69(6) |
| N(1)-Cu(1)-O(4) | 90.31(6) | O(5)-Cu(1)-O(4) ^{#1} | 81.66(8) |
| O(5) ^{#1} -Cu(1)-O(4) ^{#1} | 98.34(8) | N(1) ^{#1} -Cu(1)-O(4) ^{#1} | 90.31(6) |
| N(1)-Cu(1)-O(4) ^{#1} | 89.69(6) | O(4)-Cu(1)-O(4) ^{#1} | 180.00(11) |
| O(3)-S(1)-O(2) | 113.13(11) | O(3)-S(1)-O(1) | 113.35(9) |
| O(2)-S(1)-O(1) | 112.51(9) | O(3)-S(1)-C(8) | 106.61(8) |
| O(2)-S(1)-C(8) | 105.19(8) | O(1)-S(1)-C(8) | 105.16(10) |

Tablo 4.12. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)
Devamı....

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(2)-C(3)-C(4) | 120.13(16) | C(2)-C(3)-C(7) | 121.33(14) |
| C(4)-C(3)-C(7) | 118.4(2) | C(2)-N(1)-Cu(1) | 112.87(11) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 120.69(17) | C(3)-C(2)-N(1) | 120.70(14) |
| C(1)-C(2)-N(1) | 118.6(2) | O(5)-C(7)-N(2) | 119.52(17) |
| O(5)-C(7)-C(3) | 120.51(19) | N(2)-C(7)-C(3) | 119.91(15) |
| C(13)-C(8)-C(9) | 120.29(17) | C(13)-C(8)-S(1) | 119.96(15) |
| C(9)-C(8)-S(1) | 119.73(12) | C(5)-C(4)-C(3) | 119.3(2) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 118.6(2) | C(6)-C(5)-C(4) | 120.03(18) |
| C(5)-C(6)-C(1) | 121.15(18) | C(12)-C(11)-C(10) | 117.97(19) |
| C(12)-C(11)-C(14) | 121.6(2) | C(10)-C(11)-C(14) | 120.5(2) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 119.14(16) | C(9)-C(10)-C(11) | 121.7(2) |
| C(8)-C(13)-C(12) | 119.38(19) | C(11)-C(12)-C(13) | 121.46(17) |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#1 -x,-y,-z).

Tablo 4.13. (C₁₄H₁₈N₂O₄)Cu⁺²(C₇H₇SO₃) kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å² x10⁻³)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O(5) | 56(1) | 44(1) | 24(1) | -5(1) | -6(1) | -26(1) |
| O(4) | 41(1) | 40(1) | 47(1) | -3(1) | -15(1) | -2(1) |
| C(14) | 94(2) | 68(2) | 33(1) | 4(1) | 4(1) | -20(2) |
| Cu(1) | 38(1) | 36(1) | 24(1) | -6(1) | -5(1) | -16(1) |
| S(1) | 31(1) | 30(1) | 25(1) | -1(1) | -6(1) | -8(1) |
| C(3) | 30(1) | 26(1) | 23(1) | -5(1) | -4(1) | -4(1) |
| O(1) | 52(1) | 40(1) | 26(1) | -3(1) | -9(1) | -17(1) |
| N(1) | 30(1) | 37(1) | 29(1) | -5(1) | -6(1) | -7(1) |
| C(2) | 31(1) | 25(1) | 25(1) | -5(1) | -2(1) | -6(1) |
| C(7) | 32(1) | 29(1) | 25(1) | -5(1) | -4(1) | -7(1) |
| C(8) | 33(1) | 31(1) | 25(1) | -2(1) | -6(1) | -5(1) |
| O(3) | 33(1) | 47(1) | 37(1) | -2(1) | -6(1) | -10(1) |
| O(2) | 41(1) | 32(1) | 40(1) | 2(1) | -7(1) | -7(1) |
| C(4) | 34(1) | 37(1) | 29(1) | -8(1) | -6(1) | -9(1) |

Tablo 4.13. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) Devamı...

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| C(1) | 46(1) | 34(1) | 27(1) | -1(1) | -1(1) | -14(1) |
| N(2) | 84(2) | 37(1) | 27(1) | -6(1) | -3(1) | -23(1) |
| C(5) | 48(1) | 44(1) | 29(1) | -5(1) | -12(1) | -5(1) |
| C(6) | 58(1) | 41(1) | 26(1) | 0(1) | -9(1) | -7(2) |
| C(11) | 59(1) | 42(1) | 28(1) | -2(1) | -2(1) | -16(1) |
| C(9) | 33(1) | 48(1) | 34(1) | 0(1) | -5(1) | -3(1) |
| C(10) | 41(1) | 57(2) | 36(1) | -5(1) | 2(1) | -10(1) |
| C(13) | 39(1) | 45(1) | 35(1) | 3(1) | -7(1) | 2(1) |
| C(12) | 56(1) | 49(1) | 34(1) | 10(1) | -9(1) | -1(1) |

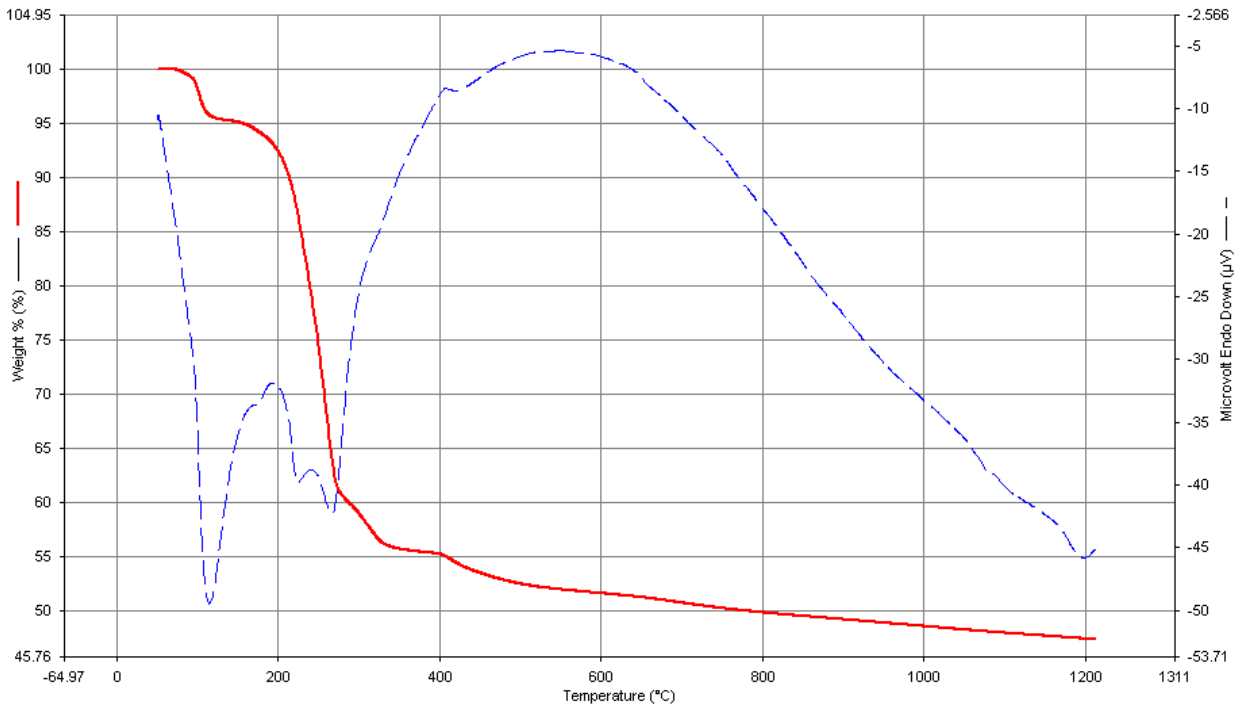
Tablo 4.14. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kristaline ait bükülme açıları ($^\circ$)

| | | | |
|----------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(7)-O(5)-Cu(1)-N(1) | 18.21(16) | O(2)-S(1)-C(8)-C(9) | 34.5(2) |
| C(7)-O(5)-Cu(1)-O(4) | -71.87(16) | O(1)-S(1)-C(8)-C(9) | -84.46(19) |
| O(5)-Cu(1)-N(1)-C(2) | -48.94(14) | C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 3.2(2) |
| O(4)-Cu(1)-N(1)-C(2) | 49.39(15) | C(7)-C(3)-C(4)-C(5) | -172.46(15) |
| C(4)-C(3)-C(2)-C(1) | -2.3(2) | C(3)-C(2)-C(1)-C(6) | -0.4(2) |
| C(7)-C(3)-C(2)-C(1) | 173.19(14) | N(1)-C(2)-C(1)-C(6) | 178.05(16) |
| C(4)-C(3)-C(2)-N(1) | 179.28(14) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -1.3(3) |
| C(7)-C(3)-C(2)-N(1) | -5.2(2) | C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | -1.4(3) |
| Cu(1)-N(1)-C(2)-C(3) | 49.53(18) | C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 2.3(3) |
| Cu(1)-N(1)-C(2)-C(1) | -128.91(14) | C(13)-C(8)-C(9)-C(10) | 1.0(4) |
| Cu(1)-O(5)-C(7)-N(2) | -164.10(17) | S(1)-C(8)-C(9)-C(10) | 179.3(2) |
| Cu(1)-O(5)-C(7)-C(3) | 18.8(2) | C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | -0.9(4) |
| C(2)-C(3)-C(7)-O(5) | -33.9(2) | C(12)-C(11)-C(10)-C(9) | 0.1(4) |
| C(4)-C(3)-C(7)-O(5) | 141.67(18) | C(14)-C(11)-C(10)-C(9) | -179.1(3) |
| C(2)-C(3)-C(7)-N(2) | 149.00(19) | C(9)-C(8)-C(13)-C(12) | -0.3(4) |
| C(4)-C(3)-C(7)-N(2) | -35.4(2) | S(1)-C(8)-C(13)-C(12) | -178.6(2) |
| O(3)-S(1)-C(8)-C(13) | -26.8(2) | C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 0.6(4) |
| O(2)-S(1)-C(8)-C(13) | -147.20(19) | C(14)-C(11)-C(12)-C(13) | 179.8(3) |

Tablo 4.14. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kristaline ait bükülme açıları ($^{\circ}$) Devamı...

| | | | |
|----------------------|------------|------------------------|---------|
| O(1)-S(1)-C(8)-C(13) | 93.8(2) | C(8)-C(13)-C(12)-C(11) | -0.5(4) |
| O(3)-S(1)-C(8)-C(9) | 154.92(18) | | |

4.2.1 $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ Kompleksinin Termal Analizi



Şekil 4.13. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksine ait TG-DTA eğrisi

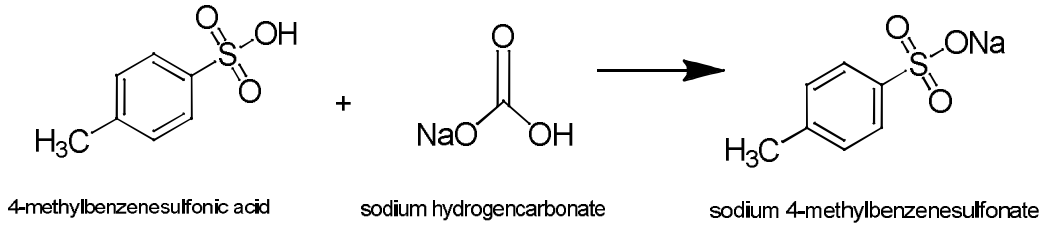
Hazırlanan $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin azot ortamında termal kararlılıkları incelenmiştir. Analizler, N_2 atmosferi altında 20-1200 $^{\circ}C$ 'de aralığında yapılmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ maddesi, 98 $^{\circ}C$ 'de bozunmaya başlamıştır. 153 $^{\circ}C$ 'de %5 kütle kaybını kaybetmiş olup 778 $^{\circ}C$ 'de %50 kütle kaybına uğramıştır.

TG eğrilerinden $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin üç aşamada bozunduğu görülmektedir. Birinci aşama 98-138 $^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında olup bu aşamada kütle kaybı

%4.80 dir. İkinci aşamada 142-360 °C sıcaklıkları arasında olup kütle kaybı %39.80 dir. Son aşamada ise sıcaklık 368-554 °C arasında olup kütle kaybı %3.57 dir.

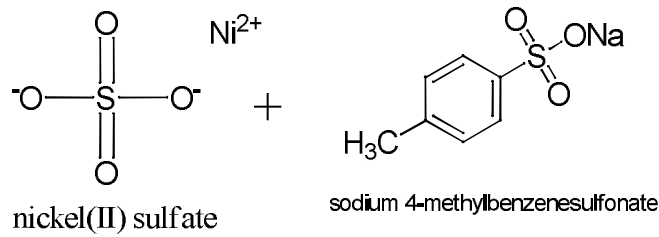
4.3. [HegzaaquaNi(II)]toluen-4-sulfonate $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ Kompleksi

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örneği, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan Karabuğa ve ekibinin sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlık sırasında aşağıdaki reaksiyon basamakları sırasıyla takip edilmiştir.



Şekil 4.14. 1.Aşamada reaksiyona sokulan maddelerin şematik gösterimi

Metal kompleksinin hazırlanmasının birinci aşamasında; bir beherde 4-metilbenzensulfonik asidin (570 mg, 3 mmol) saf su (30 mL) içerisindeki karışımına sodyum bikarbonat (252 mg, 3 mmol) ilave edilerek karışım sıcaklığı 60 °C'ye çıkartıldı. Karışımındaki maddelerin çözünmesi için bu sıcaklıkta 5 dak. bekletildi. Elde edilen sulfonat tuzu bir sonraki basamakta kullanıldı.



Şekil 4.15. 2.Aşamada reaksiyona giren molekülünün şematik gösterimi

İkinci aşamada ise bir beherde nikel(II) sülfate (420 mg 1,5 mmol) saf suda (30 mL) çözüldü. Birinci aşamadan elde edilen sülfonat tuzu 60 °C'deki karışım sıcaklığı ile üzerine damla damla ilave edildi. 20 dakikalık karışımından sonra çözelti soğumaya

bırakıldı. Yaklaşık 3 hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaşça uçması sağlandı. Deneyden 5 hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.



a)



b)

Şekil 4.16. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesinin; **a)** ilk üç haftalık şeffaf ve açık yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristallenmeler. **b)** 6 hafta sonunda oluşan açık yeşil renkteki tek kristalleri

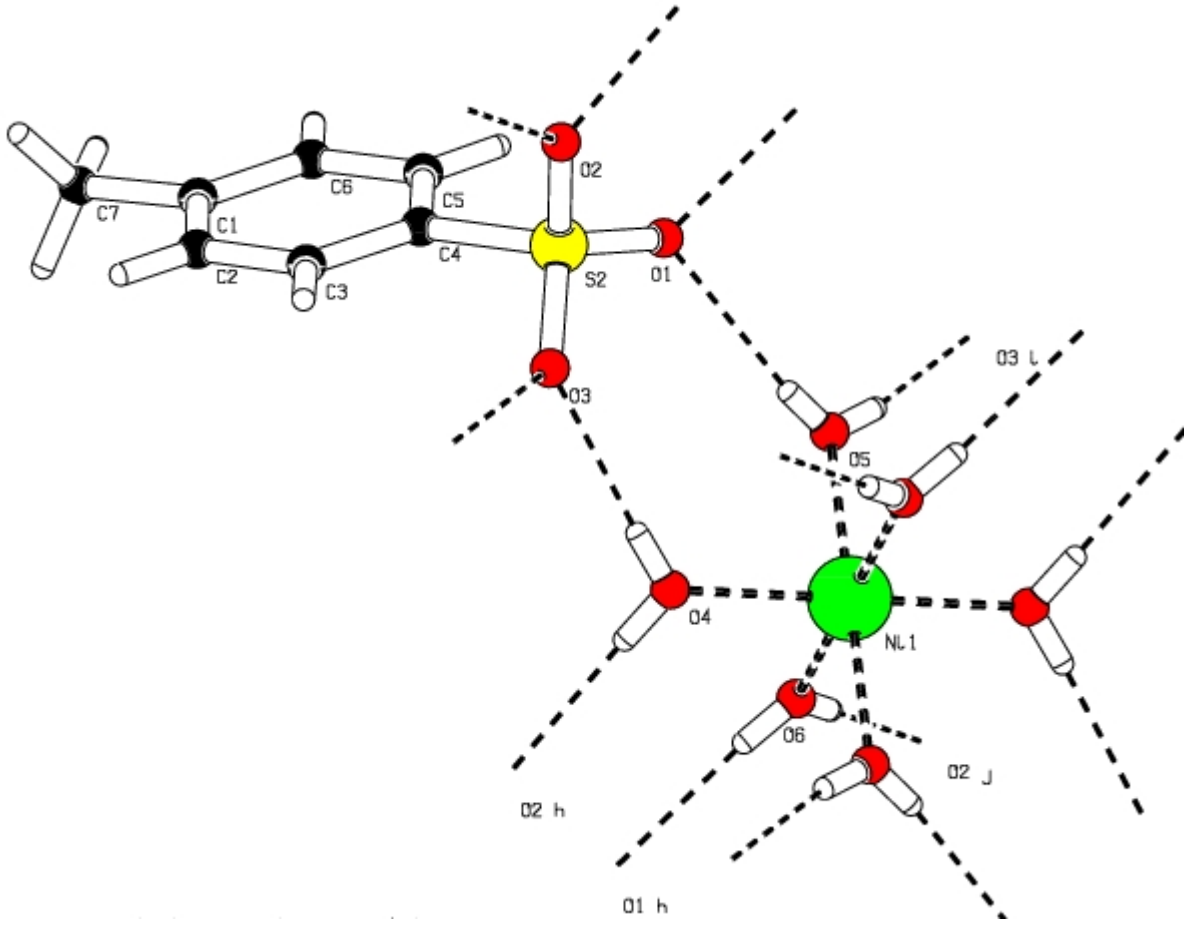
X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.25x0.15x0.12 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) MoK_α X-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 9539 olup 4257 bağımsız yansımadan $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 3730 yansıma arıtım işleminde kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesine ait kristoğrafik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 4.16 de verilmiştir.

Tablo 4.15. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|--|--|----------------------------|
| Molekül Formülü | $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ | |
| Formül Ağırlığı | 509.18 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Monoklinik, $P2_1/n$ | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | $a = 6.954(9)$ Å | $\alpha = 90.000(5)^\circ$ |
| | $b = 6.293(8)$ Å | $\beta = 91.440(7)^\circ$ |
| | $c = 25.157(3)$ Å | $\gamma = 90.000(5)^\circ$ |
| | | |
| Hacim | $1100.6(12)$ Å ³ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 2, 1.537 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 1.127 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 532 | |
| Kristal Boyutları | 0.25 x 0.15 x 0.12 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2 θ°) | 3.24-34.34 | |
| İndis Aralıkları | $-10 \leq h \leq 10$, $-9 \leq k \leq 9$, $-38 \leq l \leq 39$ | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 9539 / 4257 [R(int) = 0.0234] | |
| Arıtılan Parametre Sayısı | 319 | |
| GOF | 1.038 | |
| Arıtım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I > 2 σ (I)] R1 = 0.0529, wR2 = 0.1252 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.0693, wR2 = 0.1320 | |
| Atık Pik Değerleri ($\Delta\rho$) | 0.474 and -0.919 eÅ ⁻³ | |

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesi ile ilgili olarak 9539 yansıma(kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri(wR ve R) sırasıyla 0.1320 ve 0.0693 olarak elde edilmiştir.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesinin molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü şekil 4.15 de verilmiştir. Termal elipsoidler %30 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 4.17. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi

Kristal yapıdaki benzen halkalarına ait tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (Aromatik C-H=0.93 Å). Sülfonik asite bağlı metil grubu hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (metil C-H=0.96 Å). Diğer taraftan moleküldeki oksijen(O) ve hidrojen (H) atomlarının koordinatları serbest olarak hesaplandı (O-H= 0.64- 0.73 Å). Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{\text{max}}$ ve en küçük $\Delta\rho_{\text{min}}$ elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 0.474 ve -0.919 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

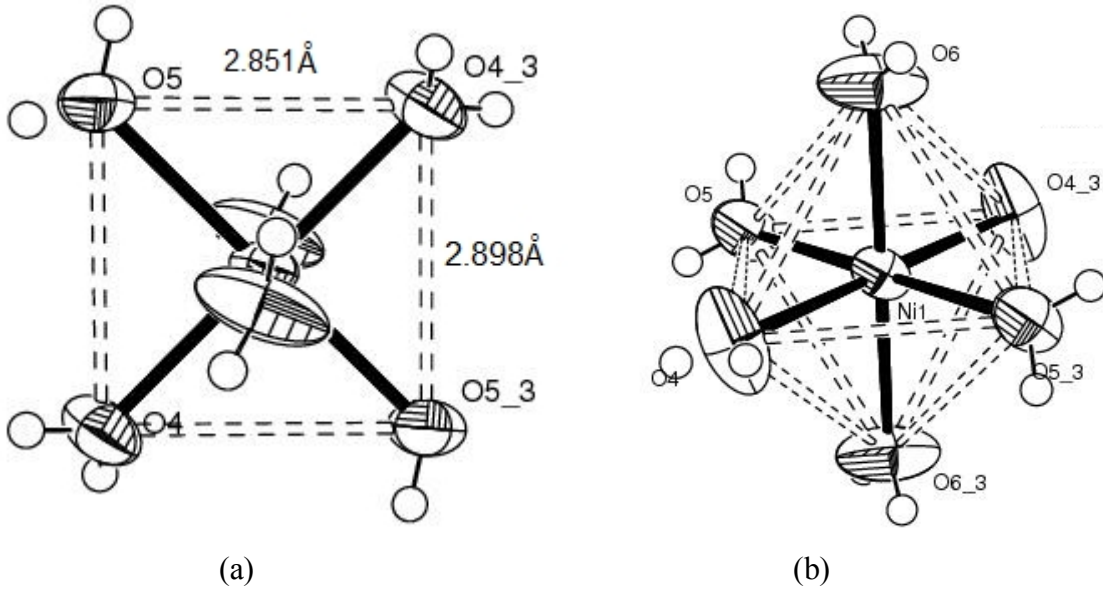
Tablo 4.16. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler

| D-H...A | D-H)(Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| O4-H4B...O3 ⁽⁰⁾ | 0.70(4) | 2.06(4) | 2.762(5) | 173(4) |
| O5-H4B...O1 ⁽⁰⁾ | 0.63(5) | 2.18(5) | 2.814(5) | 173(5) |
| O4-H4A...O2 ⁽¹⁾ | 0.73(4) | 2.01(4) | 2.739(5) | 174(4) |
| O5-H5A...O3 ⁽²⁾ | 0.70(4) | 2.08(4) | 2.768(5) | 167(4) |
| O6-H6B...O1 ⁽²⁾ | 0.73(5) | 2.07(5) | 2.797(5) | 174(5) |
| O6-H6B...O2 ⁽³⁾ | 0.67(4) | 2.11(4) | 2.776(5) | 176(4) |

Simetri Kodları:

(0) x,y,z (1) -1+x,y,z (2) x,1+y,z (3) -1+x,1+y,+z

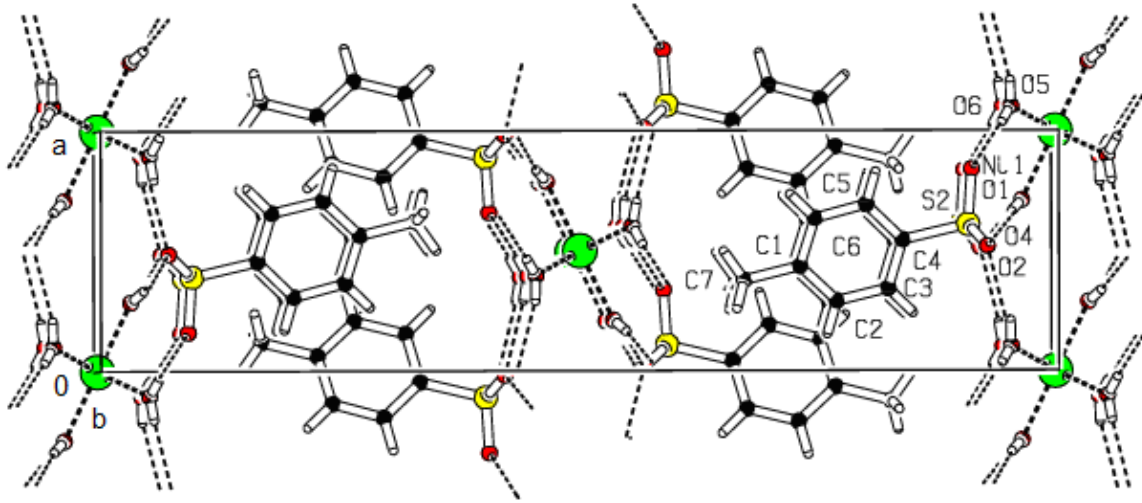
Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; molekül içi ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.16 de, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.17 de, bağ uzunlukları Tablo 4.18 de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.19 de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.20 de ve kristale ait bükülme açıları ise Tablo 4.22 de verilmektedir.



Şekil 4.18: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ Kompleksinin metal atomu etrafındaki koordinasyonu
a) kare düzlem yapı **b)** oktahedral düzlem yapı

Nikel atomu oksijen (O) atomlarıyla yaklaşık bir kare düzlem yapı oluşturmaktadır. Kare düzlemdeki bağ uzunlukları Ni-O=2.19(3)-2.046(3) Å arasında değişiklik göstermekte olup, düzlemselliği ifade eden bağ açıları O4-Ni-O5_3=89.06(11)° ve O4_3-Ni-O5_3=90.94(11)° değerlerindedir (Tablo4.19).

Diğer taraftan Nikel atomu, ekvatoryal konumdaki dört su (H₂O) molekülleri ve aksiyel konumdaki iki tane su (H₂O) molekülleriyle oktahedral bir geometriyi oluşturmaktadır. Önceki yapılan birçok çalışmada da nikelin altılı koordinasyonuna rastlanmaktadır(Çelik 2007).Oktahedral yapıyı ifade eden O4-Ni-O6_3, O4_3-Ni-O6_3, O6-Ni-O5_3, bağ açıları sırasıyla 89.11(11)°, 90.89(11)°, 88.51(11)°, aralığında değerler almaktadır. Ni-O bağ uzunluğu 2.026(3) Å olup axial düzlemdeki Ni-O bağ uzunluğunun değeri 2.043(3) Å iken ekvatoryal düzlemdeki Ni-O bağ uzunluğu 2.019(3) Å ve 2.046(3) Å değerlerinde olup literatürdeki 2.018-2.067 Å arasında ki bağ uzunlukları ile uygunluk göstermektedir (Andrei ve ark. 2001; Bin ve ark.2006).



Şekil 4.19: [Ni(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kompleksinin birim hücre paketlenmesinin b eksenini yönünde görünümü.

Benzen halkasının oluşturduğu düzlem P1[C1-C2-C3-C4-C5-C6] ile P2[C1 C2-C3-C4-C5-C6-C7-S2] ve P3[O4-O5-O4_3-O5_3-Ni] düzlemleri arasındaki dihedral açıları P1/P2 = 0.28(8)°, P1/P3=42.14(9)° ve P2-P3=42.40(6)°değerlerindedir. P1[C1- C2-C3-C4-C5-C6] içerisinde maksimum sapma gösteren atom C1 olup bu değer -0.0060(4) Å dir. Benzer şekilde P2[C1- C2-C3-C4-C5-C6-C7-S2] içinde maksimum sapma gösteren atom C7 bu değer -0.0330(5) Å dir.

Ni atomunun oktahedral geometrisini oluşturan Ni-O4, Ni-O5 ve Ni-O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.019(3) Å, 2.046(3) Å ve 2.043(3) Å olarak elde edilmiştir. Bu değerler daha önce çalışılmış Nikel kompleksi içeren moleküllerde 2.018(2) Å ve 2.056(3) Å (Andrei ve ark. 2001) çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Asimetrik birimde mevcut olan 4-methylbensülfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojeniyle kısa mesafeli molekülüçi hidrojen bağı etkileşimleri içerisinde yer almaktadır.

Benzen halkasında ortalama C-C bağ uzunluğu 1.381(4) Å değerinde olup halka düzleminde yer alan C1-C7 bağının uzunluğu 1.511(5) Å değerindedir. 4-metilbensülfonik asiti oluşturan atomlar [C1-C2- C3-C4-C5-C6-C7-S2] hemen hemen aynı düzlemde yer aldıkları görülmektedir. Bu grupla düzlemselliği ifade eden atomlar arasındaki maksimum bükülme açısı ise 179,5° değerindedir. [S2-C4-C3-C2] 4-metilbensülfonik asit grubunda ortalama S-O uzunluğu 1,4576(4) Å civarındadır. [O1-S2-C4-C5] , [O3-S2-C4-C5] ve [O2-S2-C4-C3] bükülme açıları sırasıyla 19.7(3)°, 139.7(2)° ve 78.5(3)° değerlerinde olduğu görülmektedir.

Kristal yapıda moleküller 3-boyutlu uzayda düzenli olarak periyodik biçimde dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmektedirler: Moleküliçi O4-H4B...O3=2.06(4) Å ve O5-H4B...O1= 2.18(5) Å hidrojen bağı olmakla beraber, molekülerarası kuvvetli hidrojen bağları varlığı söz konusudur. Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla kararlı olduğu söylenebilir.

Tablo 4.17. [Ni(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomik kesirsel koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å³x10⁻³)

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|-------|---------|----------|---------|-----------------|
| Ni(1) | 0 | 5000 | 5000 | 31(1) |
| S(2) | 5142(1) | 8914(1) | 5949(1) | 33(1) |
| O(3) | 3441(3) | 9858(3) | 5693(1) | 46(1) |
| O(2) | 6927(3) | 9832(3) | 5761(1) | 47(1) |
| O(1) | 5140(3) | 6606(3) | 5911(1) | 44(1) |
| C(4) | 5033(4) | 9551(4) | 6631(1) | 37(1) |
| C(2) | 4396(6) | 12092(6) | 7313(1) | 62(1) |
| C(3) | 4471(5) | 11573(5) | 6779(1) | 53(1) |

Tablo 4.17. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^3 \times 10^{-3}$). Devamı...

| | | | | |
|------|----------|----------|---------|-------|
| C(6) | 5445(6) | 8652(7) | 7550(1) | 68(1) |
| C(1) | 4866(5) | 10650(7) | 7703(1) | 59(1) |
| C(5) | 5539(5) | 8082(5) | 7016(1) | 56(1) |
| O(4) | -85(4) | 2113(3) | 4650(1) | 47(1) |
| O(6) | 1969(4) | 6037(4) | 4469(1) | 67(1) |
| O(5) | -2234(4) | 6033(4) | 4522(1) | 66(1) |
| C(7) | 4713(7) | 11222(9) | 8284(1) | 89(1) |

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

Tablo 4.18. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (\AA)

| | | | |
|--------------------------|----------|------------|----------|
| Ni(1)-O(4) | 2.019(3) | C(3)-H(3) | 0.9300 |
| Ni(1)-O(4)# ¹ | 2.019(3) | C(6)-C(1) | 1.378(6) |
| Ni(1)-O(6)# ¹ | 2.043(3) | C(6)-C(5) | 1.393(5) |
| Ni(1)-O(6) | 2.043(3) | C(6)-H(6) | 0.9300 |
| Ni(1)-O(5)# ¹ | 2.046(3) | C(1)-C(7) | 1.511(5) |
| Ni(1)-O(5) | 2.046(3) | C(5)-H(5) | 0.9300 |
| S(2)-O(1) | 1.455(3) | O(4)-H(4A) | 0.73(4) |
| S(2)-O(2) | 1.459(2) | O(4)-H(4B) | 0.70(4) |
| S(2)-O(3) | 1.459(2) | O(6)-H(6A) | 0.66(4) |
| S(2)-C(4) | 1.765(3) | O(6)-H(6B) | 0.73(5) |
| C(4)-C(5) | 1.380(4) | O(5)-H(5A) | 0.70(4) |
| C(4)-C(3) | 1.385(4) | O(5)-H(5B) | 0.64(5) |
| C(2)-C(1) | 1.369(5) | C(7)-H(7A) | 0.9600 |
| C(2)-C(3) | 1.386(4) | C(7)-H(7B) | 0.9600 |
| C(2)-H(2) | 0.9300 | C(7)-H(7C) | 0.9600 |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x,-y+1,-z+1).

Tablo 4.19. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlararası bağ açıları ($^\circ$)

| | | | |
|--|------------|------------------|----------|
| O(4)-Ni(1)-O(4)# ¹ | 180.00(13) | C(4)-C(3)-C(2) | 119.7(3) |
| O(4)-Ni(1)-O(6)# ¹ | 89.11(11) | C(4)-C(3)-H(3) | 120.2 |
| O(4)#1-Ni(1)-O(6)# ¹ | 90.89(11) | C(2)-C(3)-H(3) | 120.2 |
| O(4)-Ni(1)-O(6) | 90.89(11) | C(1)-C(6)-C(5) | 121.7(3) |
| O(4)# ¹ -Ni(1)-O(6) | 89.11(11) | C(1)-C(6)-H(6) | 119.2 |
| O(6)# ¹ -Ni(1)-O(6) | 180.000(1) | C(5)-C(6)-H(6) | 119.2 |
| O(4)-Ni(1)-O(5)# ¹ | 89.06(11) | C(2)-C(1)-C(6) | 118.1(3) |
| O(4)# ¹ -Ni(1)-O(5)# ¹ | 90.94(11) | C(2)-C(1)-C(7) | 120.9(4) |
| O(6)# ¹ -Ni(1)-O(5)# ¹ | 91.49(16) | C(6)-C(1)-C(7) | 121.0(4) |
| O(6)-Ni(1)-O(5)# ¹ | 88.51(16) | C(4)-C(5)-C(6) | 119.2(3) |
| O(4)-Ni(1)-O(5) | 90.94(11) | C(4)-C(5)-H(5) | 120.4 |
| O(4)# ¹ -Ni(1)-O(5) | 89.06(11) | C(6)-C(5)-H(5) | 120.4 |
| O(6)# ¹ -Ni(1)-O(5) | 88.51(16) | Ni(1)-O(4)-H(4A) | 122(3) |
| O(6)-Ni(1)-O(5) | 91.49(16) | Ni(1)-O(4)-H(4B) | 124(3) |
| O(5)# ¹ -Ni(1)-O(5) | 180.000(1) | H(4A)-O(4)-H(4B) | 109(4) |
| O(1)-S(2)-O(2) | 111.96(12) | Ni(1)-O(6)-H(6A) | 127(3) |
| O(1)-S(2)-O(3) | 112.24(12) | Ni(1)-O(6)-H(6B) | 118(3) |
| O(2)-S(2)-O(3) | 112.51(15) | H(6A)-O(6)-H(6B) | 112(5) |
| O(1)-S(2)-C(4) | 106.82(12) | Ni(1)-O(5)-H(5A) | 123(3) |
| O(2)-S(2)-C(4) | 106.45(13) | Ni(1)-O(5)-H(5B) | 120(4) |
| O(3)-S(2)-C(4) | 106.35(12) | H(5A)-O(5)-H(5B) | 115(5) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 119.7(3) | C(1)-C(7)-H(7A) | 109.5 |
| C(5)-C(4)-S(2) | 121.0(2) | C(1)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-S(2) | 119.3(2) | H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 121.6(3) | C(1)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| C(1)-C(2)-H(2) | 119.2 | H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-H(2) | 119.2 | H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x,-y+1,-z+1).

Tablo 4.20. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

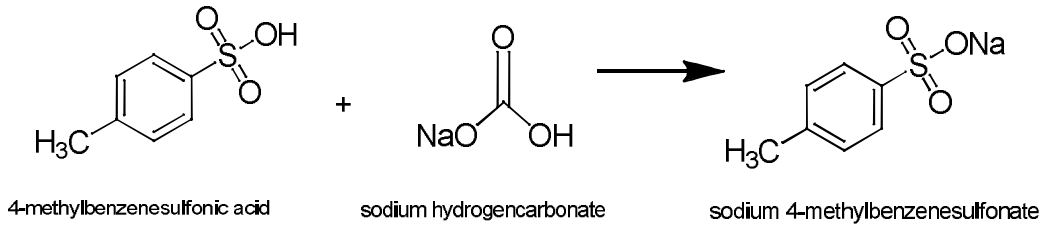
| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni(1) | 27(1) | 20(1) | 46(1) | 2(1) | 2(1) | 1(1) |
| S(2) | 31(1) | 22(1) | 47(1) | 0(1) | 3(1) | 1(1) |
| O(3) | 47(1) | 34(1) | 57(1) | -2(1) | -10(1) | 5(1) |
| O(2) | 44(1) | 33(1) | 65(1) | -2(1) | 19(1) | -4(1) |
| O(1) | 43(1) | 22(1) | 67(1) | -2(1) | 6(1) | 0(1) |
| C(4) | 31(1) | 34(1) | 47(1) | 2(1) | 1(1) | 2(1) |
| C(2) | 66(2) | 62(2) | 57(2) | -15(2) | 5(2) | 5(2) |
| C(3) | 67(2) | 42(1) | 50(2) | -2(1) | 2(1) | 10(1) |
| C(6) | 58(2) | 89(3) | 57(2) | 24(2) | 2(2) | 12(2) |
| C(1) | 43(2) | 87(2) | 48(2) | -3(2) | 3(1) | -6(2) |
| C(5) | 56(2) | 52(2) | 60(2) | 13(1) | 6(1) | 12(1) |
| O(4) | 35(1) | 31(1) | 76(1) | -14(1) | 5(1) | 0(1) |
| O(6) | 70(2) | 27(1) | 107(2) | 5(1) | 53(2) | 0(1) |
| O(5) | 62(2) | 28(1) | 107(2) | 0(1) | -41(2) | 5(1) |
| C(7) | 78(3) | 138(4) | 50(2) | -7(2) | 7(2) | -6(3) |

Tablo 4.21. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait bükülme açıları ($^\circ$)

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| O(1)-S(2)-C(4)-C(5) | 19.7(3) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.0(6) |
| O(2)-S(2)-C(4)-C(5) | -100.1(3) | C(3)-C(2)-C(1)-C(6) | 0.8(6) |
| O(3)-S(2)-C(4)-C(5) | 139.7(2) | C(3)-C(2)-C(1)-C(7) | -178.0(4) |
| O(1)-S(2)-C(4)-C(3) | -161.8(2) | C(5)-C(6)-C(1)-C(2) | -0.6(6) |
| O(2)-S(2)-C(4)-C(3) | 78.5(3) | C(5)-C(6)-C(1)-C(7) | 178.1(4) |
| O(3)-S(2)-C(4)-C(3) | -41.7(3) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 1.0(5) |
| C(5)-C(4)-C(3)-C(2) | -0.9(5) | S(2)-C(4)-C(5)-C(6) | 179.6(3) |
| S(2)-C(4)-C(3)-C(2) | -179.5(3) | C(1)-C(6)-C(5)-C(4) | -0.2(6) |

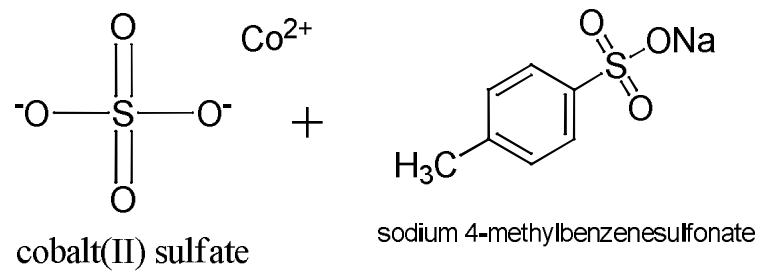
4.4. [HegzaaquaCo(II)]toluene-4-sulfonate $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ Kompleksi

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örneği, Kahramanmaraş Sütçü İmam üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan Karabuğa ve ekibinin sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlık sırasında aşağıdaki işlemler sırasıyla izlenmiştir.



Şekil 4.20. 1.Aşamada hazırlanan moleküllerin maddelerin şematik gösterimi.

Metal kompleksinin hazırlanmasının birinci aşamasında; bir beherde 4-metilbensülfonik asidin (570 mg, 3 mmol) saf su (30 mL) içerisindeki karışımına sodyum bikarbonat (252 mg, 3 mmol) ilave edilerek karışım sıcaklığı 60 °C'ye çıkartıldı. Karışımındaki maddelerin çözünmesi için bu sıcaklıkta 5 dak. bekletildi. Elde edilen sulfonat tuzu bir sonraki basamakta kullanıldı.



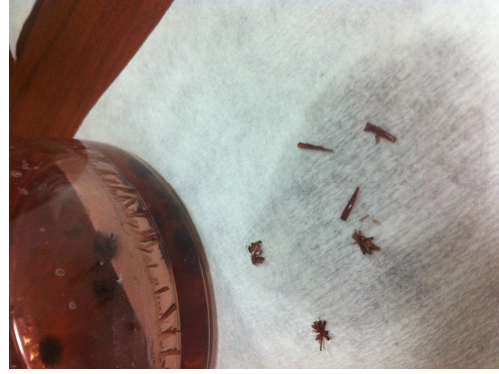
Şekil 4.21. 2.aşamada reaksiyona giren moleküllerin şematik gösterimi

İkinci aşamada ise aşamada bir beherde kobalt(II) sülfate (422 mg 1,5 mmol) saf suda (30 mL) çözüldü. Birinci aşamadan elde edilen sülfonat tuzu 60 °C'deki karışım sıcaklığı ile üzerine damla damla ilave edildi. 20 dakikalık karışımdan sonra çözelti

soğumaya bırakıldı. Yaklaşık 3 hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaş uçması sağlandı. Deneyden 5 hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.



a)



b)

Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesinin; **a)** ilk üç haftalık şeffaf ve açık kahve rengi çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. **b)** 6 hafta sonunda oluşan kahve renkteki tek kristalleri

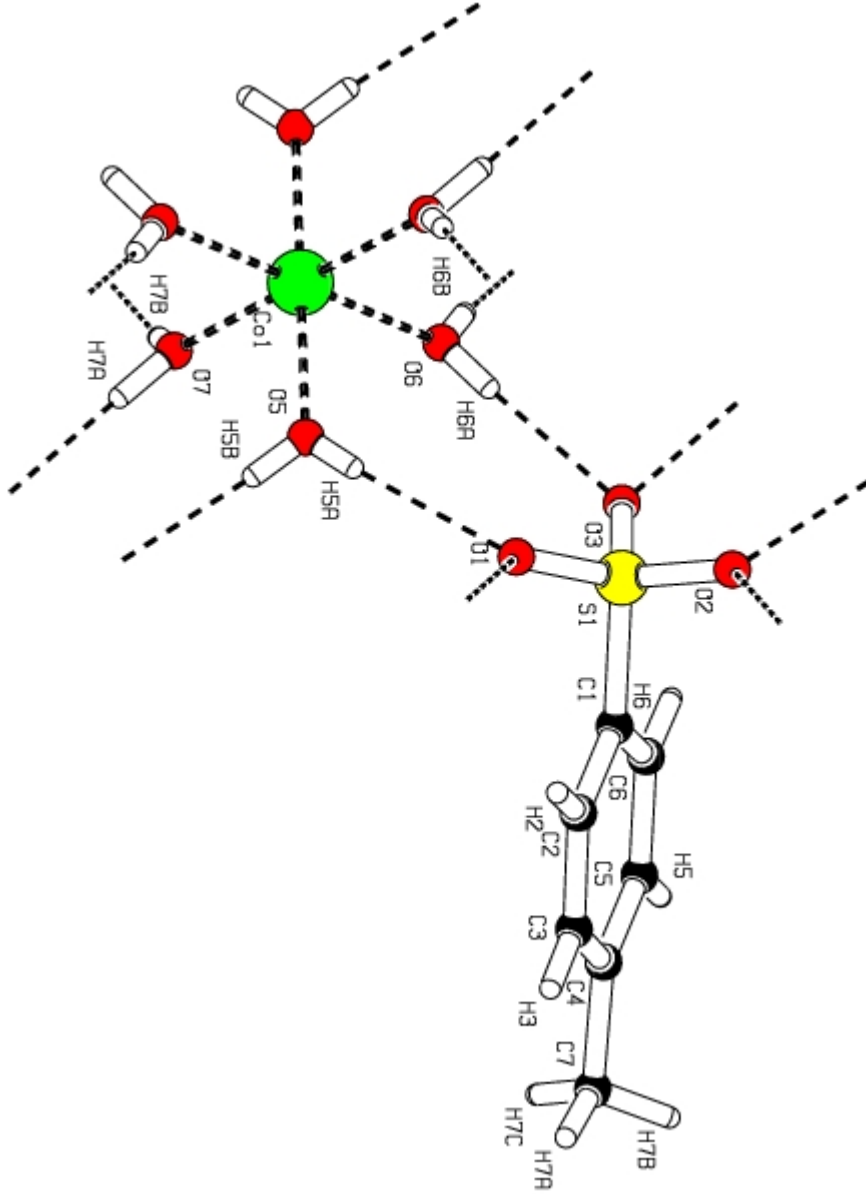
X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.28x0.18x0.15 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) MoK_α x-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 5677 olup 4257 bağımsız yansımadan $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 3730 yansıma arıtım işleminde kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ maddesine ait kristoğrafik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 4.22' de verilmiştir.

Tablo 4.22. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|--|--|---------------------------|
| Molekül Formülü | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ | |
| Formül Ağırlığı | 509.42 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Monoklinik, $P2_1/n$ | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | $a = 7.002(5)$ Å | $\alpha = 90.00^\circ$ |
| | $b = 6.288(4)$ Å | $\beta = 90.045(4)^\circ$ |
| | $c = 25.097(4)$ Å | $\gamma = 90.00^\circ$ |
| | | |
| Hacim | $1104.9(11)$ Å ³ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 2, 1.531 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 1.021 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 530 | |
| Kristal Boyutları | 0.28x0.18x0.15 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2 θ°) | 5.96-35.64 | |
| İndis Aralıkları | $-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 4$, $-38 \leq l \leq 33$ | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 5677 / 3568 [R(int) = 0.0178] | |
| Arıtılan Parametre Sayısı | 319 | |
| GOF | 1.246 | |
| Arıtım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I > 2 σ (I)] R1 = 0.0657, wR2 = 0.1712 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.0716, wR2 = 0.1741 | |
| Atık Pik Değerleri ($\Delta\rho$) | 1.394 and -1.112 eÅ ⁻³ | |

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kompleksi ile ilgili olarak 5677 yansıma (kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri (wR ve R) sırasıyla 0.1712 ve 0.0657 olarak elde edilmiştir.

[Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) maddesinin molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü şekil 4.23de verilmiştir. Termal elipsoidler %30 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 4.23. Arıtımı yapılmış [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi

Kristal yapıdaki benzen halkalarına ait tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (Aromatik C-H=0.93 Å). Sülfonik asite bağlı metil grubu hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (metil C-H=0.96 Å). Diğer

tarafından moleküldeki Oksijen(O) ve Hidrojen (H) atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı(O-H= 0.55- 0.84 Å).Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{\max}$ ve en küçük $\Delta\rho_{\min}$ elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 1.394 ve -1.112 eÅ⁻³ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; molekülü ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.23 de, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.24 de, bağ uzunlukları Tablo 4.25 de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.26 de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.27 da ve kristale ait bükülme açıları ise Tablo 4.28 de verilmektedir.

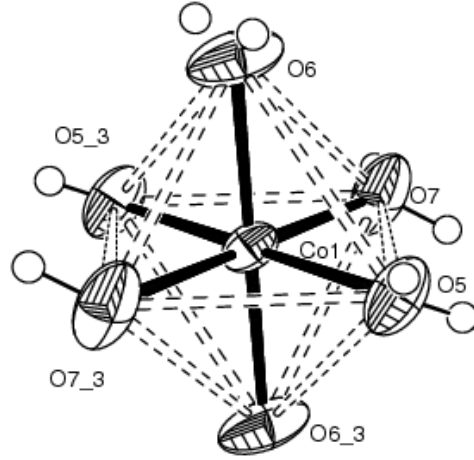
Tablo 4.23. [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kristali için olası molekülü ve moleküllerarası etkileşimler

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| O5-H5A...O1 ⁽⁰⁾ | 0.65(7) | 2.13(7) | 2.783(5) | 174(7) |
| O6-H6A...O3 ⁽⁰⁾ | 0.77(6) | 2.07(6) | 2.844(5) | 176(5) |
| O5-H5B...O2 ⁽¹⁾ | 0.74(6) | 1.98(7) | 2.714(5) | 170(5) |
| O7-H7A...O3 ⁽¹⁾ | 0.85(7) | 1.93(6) | 2.773(5) | 177(6) |
| O6-H6B...O1 ⁽²⁾ | 0.60(6) | 2.22(6) | 2.773(5) | 155(9) |
| O7-H7B...O2 ⁽³⁾ | 0.55(7) | 2.21(7) | 2.776(5) | 177(7) |

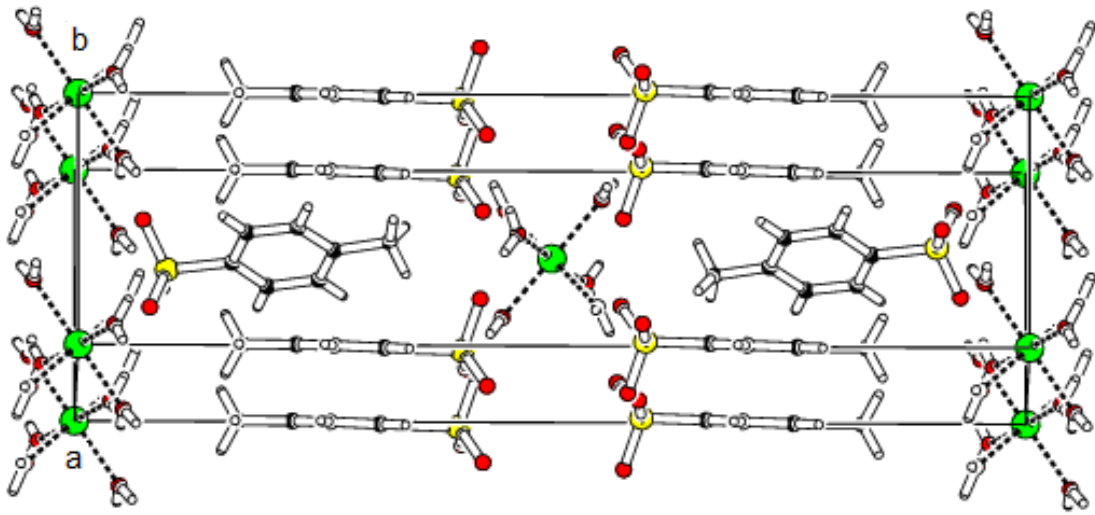
Simetri Kodları:

(0) x,y,z (1)-1+x,y,z (2) x,-1+y,z (3) -1+x,-1+y,+z

Kobalt atomu, ekvatoryal konumdaki dört H₂O molekülü ve aksiyel konumdaki iki tane H₂O molekülleriyle oktahedral bir geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral yapıyı ifade eden O7_1-Co-O5_1 ve O7-Co-O5 =91.62(2)°, iken O7_1-Co-O5_1 ve O7-1-Co-O5 =88.38(3)° O7_1-Co-O5_1=91.62(3)°, O7_1-Co-O5_1=88.38(1)°, O7-1-Co-O5=88.38(4)° ve O7-Co-O5=91.62(3)° değerlerindedir. Co-O bağ uzunluğu 2.026(11) Å olup axial düzlemdeki Co-O bağ uzunluğunun değeri 2.092(12) Å iken ekvatoryal düzlemdeki Co-O bağ uzunluğu 2.047(2)Å ve 2.048(3)Å değerlerindedir.



Şekil 4.24. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kompleksinin oktahedral koordinasyonu



Şekil 4.25. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin a-ekseni yönünde görünümü

Diğer taraftan molküldeki düzlem gruplarını P1[C1-C2-C3-C4-C5-C6], P2[Co-O5-O6-O7-O5_1-O6_1-O7_1], P3[S1-O1-O2-O3-C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7] ve P4[S1-C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7] olarak tanımlayacak olursak, P1 düzleminde maksimum sapmayı gösteren atom C6 olup değeri 0,006(6) Å dir. Benzer şekilde P2 düzleminde maksimum sapmayı gösteren atom O7 ve O7_1 atomları olup değerleri $\pm 1,514(4)$ Å aralığında değişim göstermektedir. P3 düzlemindeki maksimum sapmayı gösteren atom ise O2 olup

değeri 1.376(3) Å dir. Son olarak P4 düzlemindeki maksimum sapmayı gösteren atom C7 olup değeri-0.027(8) Å dir. P1-P2, P1-P3, P1-P4, P2-P3, P2-P4, P3-P4 düzlemleri arası dihedral açıları ise sırasıyla 78.9(5)°, 0.5(2)°, 41.6(2)°, 79.2(14)°, 39.0(14)°, 41.76(19)° elde edilmiştir.

Asimetrik birimde mevcut olan 4-metilbensülfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojeniyle kısa mesafeli molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri içerisindedir. O1-S1-C1-C2, O2-S1-C1-C2 ve O3-S1-C1-C2 torsiyon açıları sırasıyla -41.0(4)°, 79.5(5)° ve -161.2(4)° değerlerindedir. S1-O1 bağı uzunluğu diğer iki (S1-O2 ve S1-O3) bağı uzunluklarından biraz daha büyük olmasına rağmen, hemen hemen aynı kabul edilebilecek S-O bağı uzunluklarının ortalama değeri 1.456(4) Å civarındadır. Önceki çalışmalarda ise S-O bağı uzunluklarının 1.436-1.461 Å arasında değişen değerlerde olduğu, ortalama değerinde 1.451 Å olduğu rapor edilmiştir (Arora ve Sundaralingam 1970).

Kristalografik terslenme simetrisi merkezinde bulunan Co atomu oktahedral bir geometriye sahiptir. Oktahedral geometriyi oluşturan 4 tane H₂O molekülünün oksijenleri ekvatoryal ekseninde bulunmaktadırlar ve aralarında hemen hemen kare geometrisini meydana getirmektedirler. Ekvatoryal eksenindeki atomlar O5, O5_3, O7, O7_3 iken aksiyal eksenindeki atomlar O6, O6_3 atomlar olduğu görülmektedir.

Kristal yapıda molekülle 3-boyutlu uzayda düzenli olarak periyodik biçimde dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmektedirler: Molekül içi O5-H5A...O1=2.13(7) Å ve O6-H6A...O3= 2.07(6) Å hidrojen bağı olmakla beraber, molekülerarası kuvvetli hidrojen bağları varlığı söz konusudur. Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla kararlıdır.

Tablo 4.24. [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å³ x10⁻³)

| Atom | x | y | z | U _{eq} |
|-------|----------|----------|--------|-----------------|
| Co(1) | 0 | 0 | 0 | 30(1) |
| O(5) | 85(5) | 2903(4) | 370(2) | 48(1) |
| O(7) | -2026(6) | -1085(5) | 520(2) | 62(1) |
| O(6) | 2254(6) | -1077(5) | 477(2) | 59(1) |

Tablo 4.24. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) Devamı...

| | | | | |
|------|-----------|----------|---------|-------|
| S(1) | -4852(1) | 3873(1) | 958(1) | 32(1) |
| O(2) | -3079(4) | 4799(4) | 774(1) | 48(1) |
| O(1) | -6541(4) | 4822(4) | 705(1) | 46(1) |
| O(3) | -4851(4) | 1569(3) | 916(1) | 42(1) |
| C(1) | -4964(5) | 4484(5) | 1639(2) | 38(1) |
| C(2) | -5543(8) | 6499(7) | 1789(2) | 56(1) |
| C(6) | -4459(8) | 3008(8) | 2019(2) | 57(1) |
| C(4) | -5138(8) | 5541(10) | 2710(2) | 65(1) |
| C(3) | -5612(9) | 7002(9) | 2321(2) | 65(1) |
| C(5) | -4563(9) | 3579(10) | 2555(2) | 73(2) |
| C(7) | -5306(11) | 6108(14) | 3288(2) | 91(2) |

Tablo 4.25. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlararası bağ uzunlukları (\AA)

| | | | |
|--------------------------|----------|-----------|----------|
| O(5)-Co(1) | 2.048(3) | S(1)-O(2) | 1.447(3) |
| O(5)-H(5B) | 0.74(6) | S(1)-O(3) | 1.452(2) |
| O(5)-H(5A) | 0.66(7) | S(1)-O(1) | 1.468(3) |
| O(7)-Co(1) | 2.045(3) | S(1)-C(1) | 1.755(4) |
| O(7)-H(7A) | 0.84(7) | C(1)-C(6) | 1.377(6) |
| O(7)-H(7B) | 0.55(6) | C(1)-C(2) | 1.382(5) |
| O(6)-Co(1) | 2.092(4) | C(2)-C(3) | 1.373(7) |
| O(6)-H(6A) | 0.77(7) | C(6)-C(5) | 1.392(8) |
| O(6)-H(6B) | 0.60(6) | C(4)-C(5) | 1.355(8) |
| Co(1)-O(7)# ¹ | 2.045(3) | C(4)-C(3) | 1.381(9) |
| Co(1)-O(5)# ¹ | 2.048(3) | C(4)-C(7) | 1.500(8) |
| Co(1)-O(6)# ¹ | 2.092(4) | | |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x,-y,-z).

Tablo 4.26. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait atomlararası bağ açıları ($^\circ$)

| | | | |
|--|------------|------------------|------------|
| Co(1)-O(5)-H(5B) | 121(5) | O(2)-S(1)-C(1) | 105.10(19) |
| Co(1)-O(5)-H(5A) | 128(5) | O(3)-S(1)-C(1) | 106.78(17) |
| H(5B)-O(5)-H(5A) | 109(6) | O(1)-S(1)-C(1) | 107.17(18) |
| Co(1)-O(7)-H(7A) | 123(4) | C(6)-C(1)-C(2) | 120.3(4) |
| Co(1)-O(7)-H(7B) | 132(7) | C(6)-C(1)-S(1) | 121.1(3) |
| H(7A)-O(7)-H(7B) | 103(7) | C(2)-C(1)-S(1) | 118.6(3) |
| Co(1)-O(6)-H(6A) | 125(5) | C(3)-C(2)-C(1) | 119.1(5) |
| Co(1)-O(6)-H(6B) | 124(7) | C(3)-C(2)-H(2) | 120.5 |
| H(6A)-O(6)-H(6B) | 105(7) | C(1)-C(2)-H(2) | 120.5 |
| O(7)# ¹ -Co(1)-O(7) | 180.0(2) | C(1)-C(6)-C(5) | 118.8(5) |
| O(7)# ¹ -Co(1)-O(5)# ¹ | 91.62(14) | C(1)-C(6)-H(6) | 120.6 |
| O(7)-Co(1)-O(5)# ¹ | 88.38(14) | C(5)-C(6)-H(6) | 120.6 |
| O(7)# ¹ -Co(1)-O(5) | 88.38(14) | C(5)-C(4)-C(3) | 118.3(5) |
| O(7)-Co(1)-O(5) | 91.62(14) | C(5)-C(4)-C(7) | 121.2(6) |
| O(5)# ¹ -Co(1)-O(5) | 180.0(3) | C(3)-C(4)-C(7) | 120.5(6) |
| O(7)# ¹ -Co(1)-O(6)# ¹ | 92.91(18) | C(2)-C(3)-C(4) | 121.7(5) |
| O(7)-Co(1)-O(6)# ¹ | 87.09(18) | C(2)-C(3)-H(3) | 119.1 |
| O(5)# ¹ -Co(1)-O(6)# ¹ | 90.45(16) | C(4)-C(3)-H(3) | 119.1 |
| O(5)-Co(1)-O(6)# ¹ | 89.55(16) | C(4)-C(5)-C(6) | 121.8(5) |
| O(7)# ¹ -Co(1)-O(6) | 87.09(18) | C(4)-C(5)-H(5) | 119.1 |
| O(7)-Co(1)-O(6) | 92.91(18) | C(6)-C(5)-H(5) | 119.1 |
| O(5)# ¹ -Co(1)-O(6) | 89.55(16) | C(4)-C(7)-H(7A) | 109.5 |
| O(5)-Co(1)-O(6) | 90.45(16) | C(4)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| O(6)# ¹ -Co(1)-O(6) | 180.0(3) | H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| O(2)-S(1)-O(3) | 112.21(15) | C(4)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| O(2)-S(1)-O(1) | 112.98(19) | H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| O(3)-S(1)-O(1) | 112.02(17) | H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x,-y,-z).

Tablo 4.27. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(5) | 39(2) | 31(1) | 74(2) | -17(1) | 3(2) | -1(1) |
| O(7) | 66(2) | 27(1) | 93(3) | 5(1) | 41(2) | 1(1) |
| O(6) | 58(2) | 26(1) | 94(3) | 0(1) | -35(2) | 3(1) |
| Co(1) | 30(1) | 18(1) | 42(1) | 1(1) | 0(1) | 1(1) |
| S(1) | 32(1) | 20(1) | 44(1) | -1(1) | 0(1) | 1(1) |
| O(2) | 48(2) | 32(1) | 63(2) | -1(1) | 16(2) | -6(1) |
| O(1) | 50(2) | 31(1) | 57(2) | -2(1) | -15(2) | 6(1) |
| O(3) | 43(1) | 20(1) | 63(2) | -2(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(1) | 36(2) | 34(1) | 45(2) | 1(1) | -1(2) | 1(1) |
| C(2) | 78(3) | 41(2) | 49(2) | -6(2) | -3(3) | 12(2) |
| C(6) | 61(3) | 55(2) | 56(3) | 14(2) | 1(3) | 12(2) |
| C(4) | 52(3) | 92(4) | 51(3) | -8(3) | 2(3) | -9(3) |
| C(3) | 77(4) | 64(3) | 54(3) | -16(2) | -2(3) | 8(2) |
| C(5) | 71(4) | 89(4) | 59(3) | 26(3) | -3(3) | 9(3) |
| C(7) | 79(5) | 144(7) | 50(3) | -10(4) | 4(4) | -6(4) |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#1 -x,-y,-z).

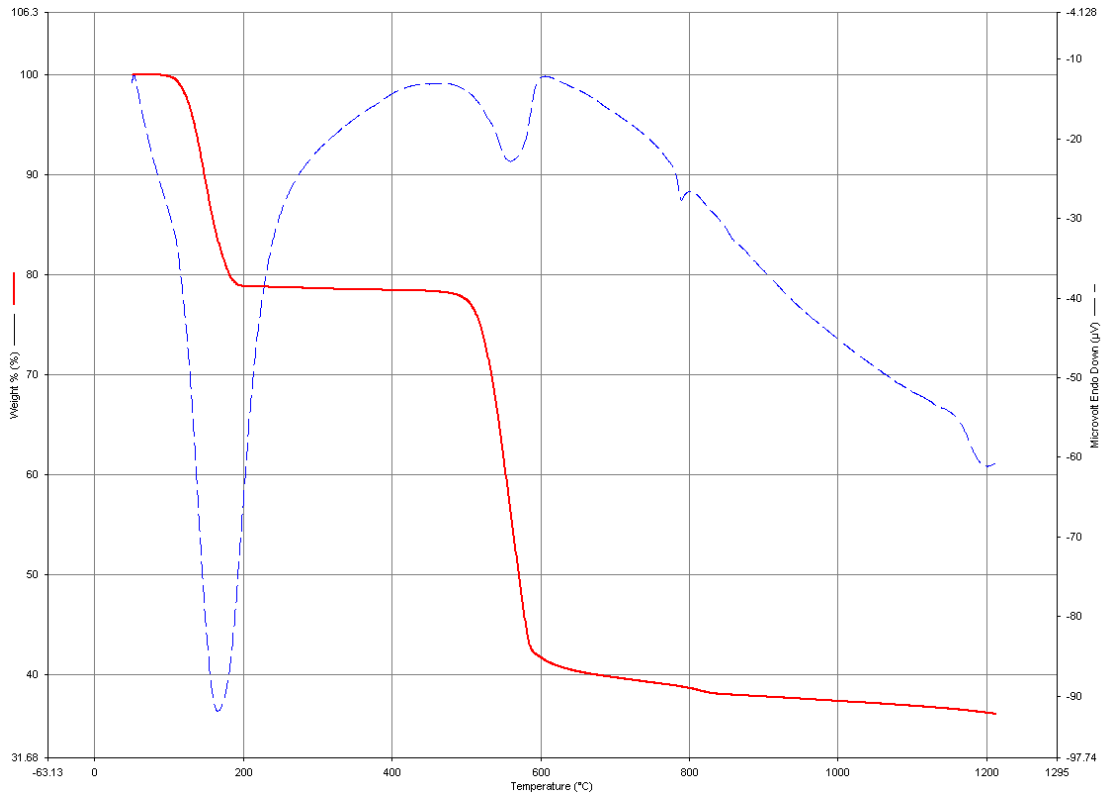
Tablo 4.28. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kristaline ait bükülme açıları ($^\circ$)

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| O(2)-S(1)-C(1)-C(6) | -99.5(4) | C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 0.6(8) |
| O(3)-S(1)-C(1)-C(6) | 19.8(4) | S(1)-C(1)-C(6)-C(5) | 179.6(4) |
| O(1)-S(1)-C(1)-C(6) | 140.0(4) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -0.7(9) |
| O(2)-S(1)-C(1)-C(2) | 79.5(4) | C(5)-C(4)-C(3)-C(2) | 1.1(9) |
| O(3)-S(1)-C(1)-C(2) | -161.2(4) | C(7)-C(4)-C(3)-C(2) | -177.4(6) |
| O(1)-S(1)-C(1)-C(2) | -41.0(4) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -0.6(9) |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -0.2(8) | C(7)-C(4)-C(5)-C(6) | 177.9(6) |
| S(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -179.2(4) | C(1)-C(6)-C(5)-C(4) | -0.2(9) |

4.4.1 [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) Kompleksinin Termal Analizi

Sentezlenen [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) kompleksinin azot ortamında termal kararlılıkları araştırılmıştır. Analizler, N₂ atmosferi altında 20-1200°C’de sıcaklık aralığında yapılmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃) maddesi, 104°C’de bozunmaya başlamıştır. [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃)’in kütle kaybı 1200°C’de %63,8 olarak gerçekleşmiş olup kalan atık madde metal oksit miktarıdır.

TG eğrilerinden kompleksin üç aşamada bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Birinci aşama 104-225 °C sıcaklıkları arasında olup bu aşamada kütle kaybı %21.25 dir. İkinci aşamada 437-678 °C sıcaklıkları arasında olup kütle kaybı %38.4 dür. Son aşamada ise sıcaklık 762-865 °C arasında olup kütle kaybı %1.13 dür.

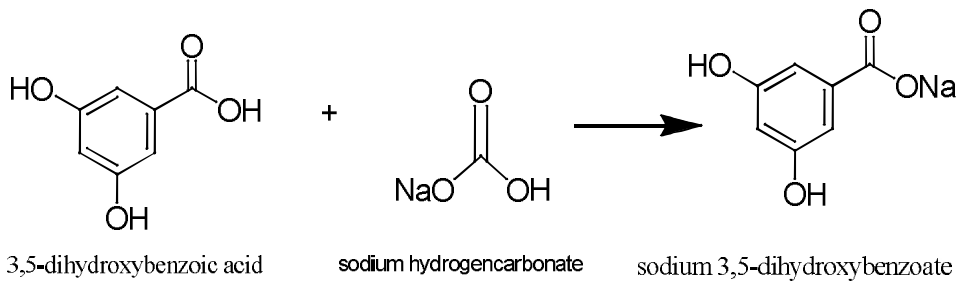


Şekil 4.26. [Co(H₂O)₆]₂(C₇H₇SO₃)kompleksine ait TG-DTA eğrisi

4.5. Bis[(bis(3,5-dihydroxybenzoate)(aqua))(antranylamido)Cu(II)] dihydrate

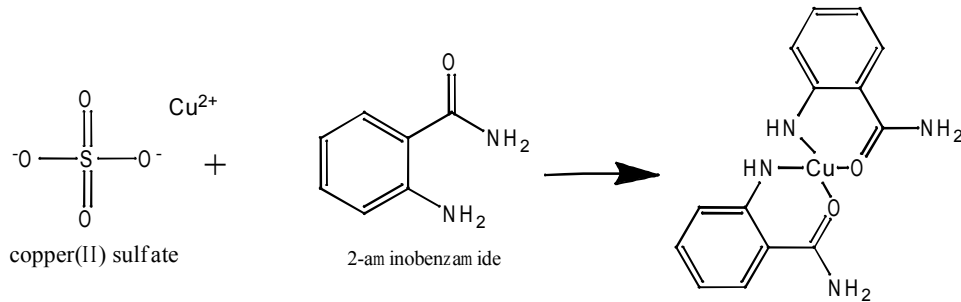
$C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ Kompleksi

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örneği, Kahramanmaraş Sütçü İmam üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA ve ekibinin sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlık sırasında aşağıdaki reaksiyon basamakları sırasıyla izlenmiştir.



Şekil 4.27. 1.Aşamada reaksiyona giren moleküllerin şematik gösterimi

Metal kompleksinin hazırlanmasının birinci aşamasında; bir beherde 3.5 Dihidroksibenzoik asidin (308 mg, 2 mmol) saf su (30 mL) içerisindeki karışımına sodyum bikarbonat (168 mg, 2 mmol) ilave edilerek karışım sıcaklığı 60 °C'ye çıkartıldı. Karışımındaki maddelerin çözünmesi için bu sıcaklıkta 5 dak. bekletildi. Elde edilen benzoat tuzu bir sonraki basamakta kullanıldı.



Şekil 4.28. 2.Aşamada reaksiyona giren ve hedeflenen molekülün şematik gösterimi

İkinci aşamada ise aşamada bir beherde bakır(II) sülfate (249 mg 1 mmol) saf suda (30 mL) çözüldü. Bir başka beherde 2-aminobenzamide (272 mg 2 mmol) saf suyla 60 °C

de çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra ilk beherdeki bakır(II) sülfate 2. beherdeki 2-aminobenzamide damla damla ilave edildi.10 dakika daha karıştırıldıktan sonra 1 aşamadan elde ettiğimiz. Benzoat tuzu da bu çözeltinin içine ilave edildi. 20 dakikalık karışımdan sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Yaklaşık 3 hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaş uçması sağlandı. Yaklaşık 4-6 hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.



a)



b)

Şekil 4.29. $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ maddesinin; **a)** ilk üç haftalık şeffaf ve yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. **b)** 6 hafta sonunda oluşan yeşil renkteki tek kristalleri

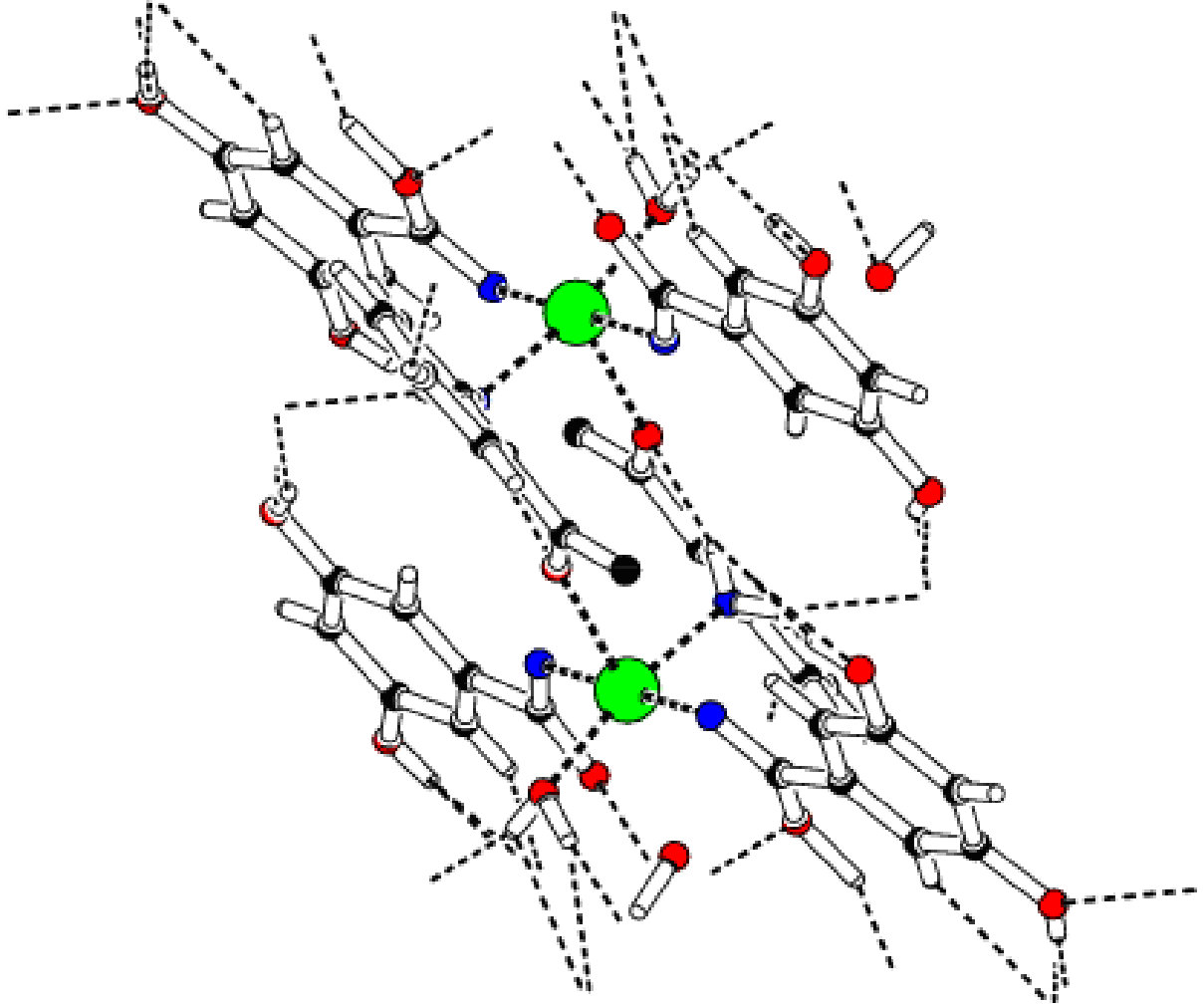
X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.25 x 0.20 x 0.15 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) MoK_{α} X-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 16900 olup 13150 bağımsız yansımadan $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 9831 yansıma arıtım işleminde kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ maddesine ait kristoğrafik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 4.29 de verilmiştir.

Tablo 4.29. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| Molekül Formülü | C ₂₁ H ₂₃ CuN ₂ O ₁₂ | |
| Formül Ağırlığı | 558.95 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Triklinik, P $\bar{1}$ | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | a = 9.720(4) Å | $\alpha = 103.078(3)^\circ$ |
| | b = 9.969(3) Å | $\beta = 103.263(4)^\circ$ |
| | c = 12.470(4) Å | $\gamma = 92.063(4)^\circ$ |
| | | |
| Hacim | 1140.7(6) Å ³ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 2, 1.627 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 1.028 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 576 | |
| Kristal Boyutları | 0.25x0.20x0.15 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2 θ) | 10.93-41.71 | |
| İndis Aralıkları | -17 ≤ h ≤ 18, -4 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 20 | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 16900 / 13156 [R(int) = 0.0144] | |
| Arıtılan Parametre Sayısı | 494 | |
| GOF | 1.032 | |
| Arıtım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I > 2σ(I)] R1 = 0.0387, wR2 = 0.1032 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.0575, wR2 = 0.1124 | |
| Atık Pik Değerleri (Δρ) | 0.883 ve -0.560 eÅ ⁻³ | |

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ maddesi ile ilgili olarak 16900 yansıma (kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri(wR ve R) sırasıyla 0.1124 ve 0.0387 olarak elde edilmiştir.

$C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ maddesinin molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü Şekil 4.30 de verilmiştir. Termal elipsoidler %30 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 4.30. Arıtımı yapılmış $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP III çizimi

Benzoik asite bağlı metil grubu hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (metil C-H=0,93 Å). Diğer taraftan moleküldeki oksijen(O) ve hidrojen (H) atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı (O-H= 0.468 – 1.066 Å). Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{max}$ ve en küçük $\Delta\rho_{min}$ elektron yoğunluk

değerleri sırasıyla 0.883 ve -0.560 eÅ⁻³ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.30. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristali için olası moleküliçi ve moleküllerarası etkileşimler

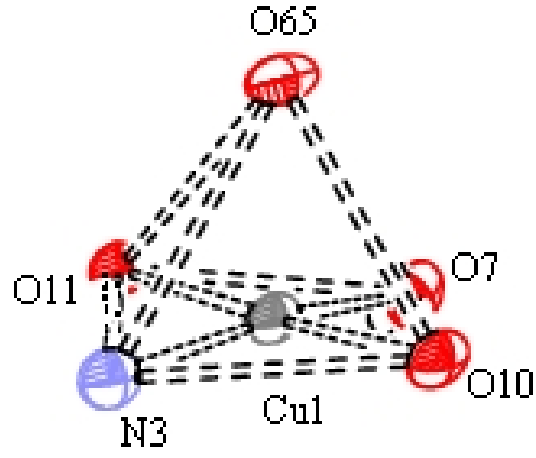
| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|------------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| N3-H22...O65 ⁽⁰⁾ | 0.88(3) | 1.96(3) | 2.7147(18) | 143(2) |
| O2-H2...O4 ⁽¹⁾ | 0.82 | 2.12 | 2.934(3) | 173 |
| C2-H1...O4 ⁽¹⁾ | 0.93 | 2.53 | 3.282(3) | 138 |
| C13-H12...O35 ⁽²⁾ | 0.93 | 2.54 | 3.273(7) | 136 |
| O7-H20...O6 ⁽³⁾ | 0.80(2) | 1.98(2) | 2.7718(17) | 173(2) |
| O7-H21...O3 ⁽³⁾ | 0.88(3) | 1.83(2) | 2.6979(17) | 170(2) |
| O4-H9...O2 ⁽⁴⁾ | 0.82 | 2.16 | 2.934(3) | 158 |
| O1-H4...O5 ⁽⁵⁾ | 0.82 | 2.13 | 2.898(2) | 156 |
| O5-H7...O1 ⁽⁶⁾ | 0.82 | 2.08 | 2.898(2) | 174 |
| C22-H6...O1 ⁽⁶⁾ | 0.93 | 2.57 | 3.301(3) | 136 |
| | | | | |

Simetri Kodları:

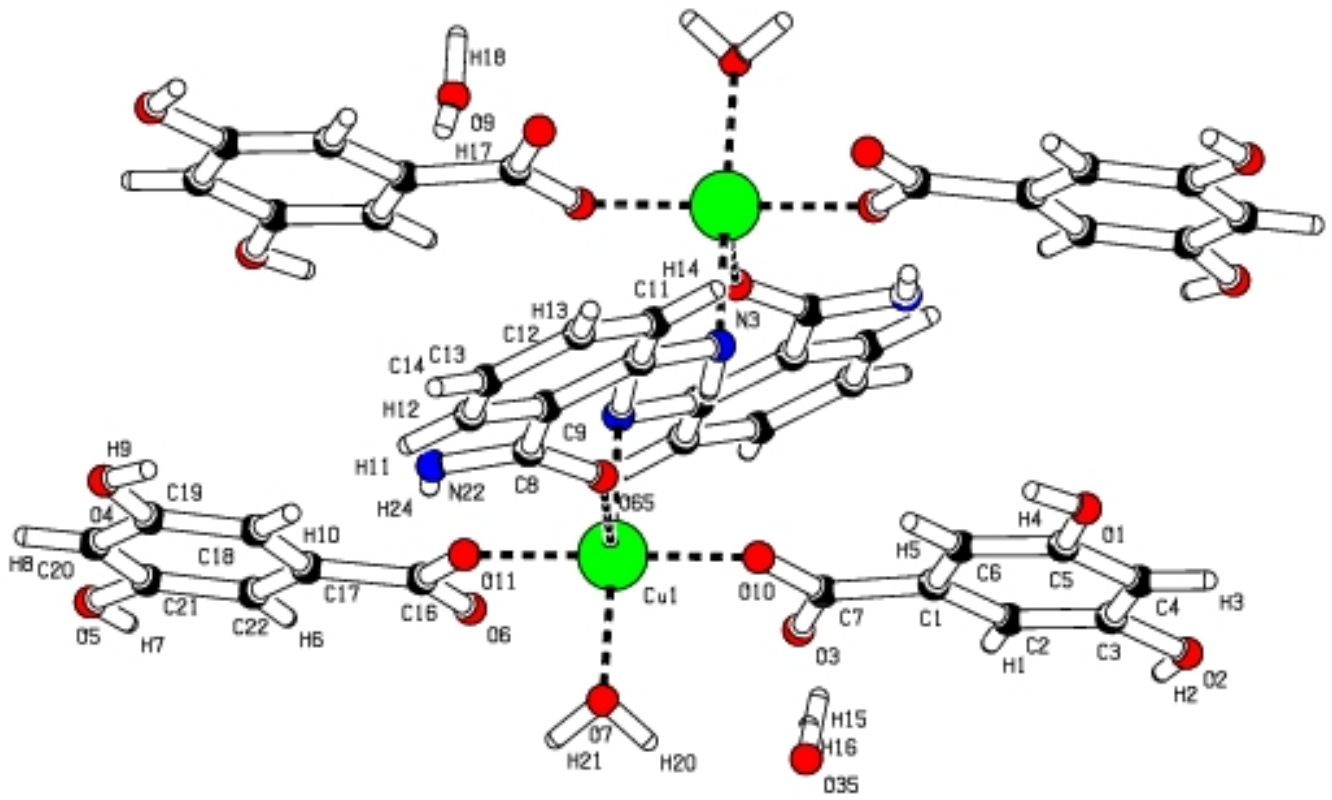
- (0) 1-x,1-y,1-z (1) 1+x,y,1+z (2) 1+x,y,z (3) 1-x,-y,1-z
(4) -1+x,y,-1+z (5) x,1+y,1+z (6) x,-1+y,-1+z

Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; moleküliçi ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.30 de, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.33 de, bağ uzunlukları Tablo 4.34 de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.35 de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.36 da ve moleküle ait bükülme açıları ise Tablo 4.37 de verilmektedir.

Kompleks molekülde Cu-O bağ uzunluğu 1.9375(4) Å - 2.2895(3) Å değerleri arasında olup, literatürdeki Cu-O bağ uzunlukları 1.9937(3)-2.5078(2) Å (Aydın ve ark. 2012) ile uygunluk göstermektedir. Diğer taraftan Cu-N bağ uzunlukları da literatürde 2.025(2) Å (Sertçelik ve ark. 2012) değerinde olup kompleks moleküldeki Cu-N [2.064(3) Å] değeriyle kıyaslanabilir değerdedir.



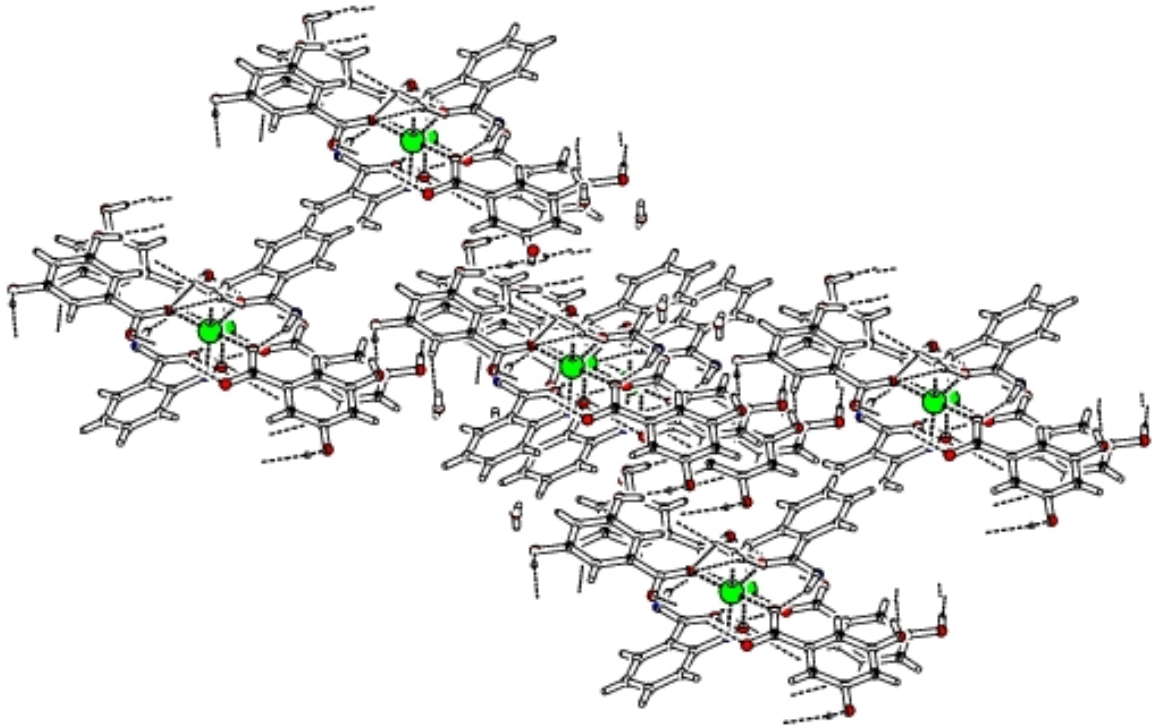
Şekil 4.31. Bakır (Cu^{2+}) iyonu etrafındaki piramit yapıyı oluşturan koordinasyonun görünümü



Şekil 4.32. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{CuN}_2\text{O}_{12}$ kompleksinin %30 olasılıkla görünümü

Bakır (Cu) atomu beşli koordinasyon yapmaktadır. Aksiyal (yatay) düzlemde bir adet su (H_2O) molekülü, 2 oksijen (O) atomu ve bir de azot (N) atomuyla toplamda dört bağ yapmakta olup, Ekvatoryal (dikey) konumda ise oksijen (O) atomuyla koordinasyonunu tamamlayarak hafif çarpık bir pramit yapıyı oluşturur (Şekil 4.31). Bu yapıyı ifade eden O10-Cu1-O65, O11-Cu1-O65, O7-Cu1-O65 ve N3-Cu1-O65 bağ açıları sırasıyla $85.29(1)^\circ$, $92.40(3)^\circ$, $98.15(4)^\circ$ ve $91.18(2)^\circ$ aralığında değerler almaktadır. Piramit yapıyı oluşturan O7-O11, O11-N3, N3-O10 ve O10-O7 uzunlukları ise sırasıyla 2.761(2), 2.812(3), 2.905(3) ve 2.708(2)Å değerlerindedir.

Düzlem ve düzleme ait atomlar Tablo 4.31’de verilmektedir. Sırasıyla P1, P2, P3, P4, P5 ve P6 düzlemlerindeki ortalama düzlemlikten maksimum sapmayı gösteren atomlar O1 [0.0498 (2) Å], O1 [0.0498 (2) Å], N2 [-0.3095(15) Å], C13 [0.4967(2) Å], ve O4 olup değeri $-[0.0458(25) \text{ Å}]$ şeklindedir. Diğer taraftan P7 düzlemindeki atomlarda düzlemselliği bozacak herhangi bir sapma söz konusu değildir. Düzlemlerarası dihedral açılar ise Tablo 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.33. $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ kompleksinin birim hücre paketlenmesi

Tablo 4.31. Düzlem ve düzleme ait atomlar

| Düzlem Adı | Düzlemdeki atomlar |
|------------|--|
| P1 | C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-O1-O2-O3-O10 |
| P2 | C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-O1-O2-O3-O10-Cu1 |
| P3 | C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-O65-N2 |
| P4 | C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-O65-N2-Cu1 |
| P5 | C16-C17-C18-C19-C20-C21-C22-O4-O5-O6-O11 |
| P6 | C16-C17-C18-C19-C20-C21-C22-O4-O5-O6-O11-Cu1 |
| P7 | Cu1-N3-O7 |

O11-Cu1-O10-C7, O7-Cu1-O10-C7, N3-Cu1-O10-C7, O65-Cu1-O10-C7 torsiyon açıları sırasıyla -146.0° , -84.73° , 86.14° ve 177.08° değerlerindedir. 3.5 Dihidroksibenzoik asidin benzen halkasındaki C-O bağ uzunlukları $1.3590(17)\text{Å}$ - $1.3702(13)\text{Å}$ arasında olup ortalaması 1.3654 Å dur. Benzen halkası dışındaki C-O bağ uzunlukları $1.263(3)\text{ Å}$, $1.275(4)\text{ Å}$, C-C-O açıları $118.8(2)^\circ$ - $118.0(3)^\circ$ arasında olduğu görülmektedir.

Tablo 4.32. Düzlemler arası dihedral açılar

| Düzlemler | Dihedral Açıları | Düzlemler | Dihedral Açıları |
|-----------|------------------|-----------|------------------|
| P1 - P2 | 179.87(0.01) | P3 – P4 | 174.51(0.02) |
| P1 – P3 | 162.33(0.03) | P3 – P5 | 160.32(0.03) |
| P1 – P4 | 165.39(0.03) | P3 – P6 | 161.36(0.02) |
| P1 – P5 | 175.32(0.02) | P3 – P7 | 106.21(0.16) |
| P1 – P6 | 176.28(0.02) | P4 – P5 | 162.26(0.03) |
| P1 – P7 | 91.42(0.16) | P4 – P6 | 163.42(0.02) |
| P2 – P3 | 162.20(0.02) | P4 – P7 | 102.29(0.17) |
| P2 – P4 | 165.27(0.02) | P5 – P6 | 178.82(0.01) |
| P2 – P5 | 175.34(0.02) | P5 – P7 | 92.66(0.16) |
| P2 – P6 | 176.28(0.02) | P6 – P7 | 91.80(0.17) |
| P2 – P7 | 91.55(0.16) | | |

Yapmış olduğumuz çalışmalarda C-O bağ uzunlukları $1.2455(2)$ - $1.2799(4)\text{ Å}$ arasında olup ortalaması $1.2624(2)\text{ Å}$ dir. C-C-O bağ açıları $115.93(2)^\circ$ - $121.02(3)^\circ$ arasında

olup ortalaması $118.27(2)^\circ$ dır. Elde edilen tüm verilerin daha önce yapılmış olan çalışmalarındaki sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Molekülün birim hücre içerisinde istiflenmesini (paketlenmesi) destekleyen moleküliçi N-H...O güçlü hidrojen bağı etkileşimleri ve O7-H20...O6= $1.98(2)\text{Å}$ ve O7-H20...O3= $1.83(2)\text{Å}$ molekülerarası kuvvetli hidrojen bağı etkileşimleri belirlenmiştir. Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla daha kararlı hale gelmiştir.

Tablo 4.33. $C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{Å} \times 10^{-4}$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|----------|---------|----------|
| Cu(1) | 5128(1) | 7788(1) | 5348(1) | 25(1) |
| O(10) | 4341(1) | 6941(1) | 3752(1) | 31(1) |
| O(11) | 6016(1) | 8618(1) | 6947(1) | 29(1) |
| O(65) | 6564(1) | 6016(1) | 5296(1) | 33(1) |
| C(1) | 2797(1) | 6594(1) | 1930(1) | 24(1) |
| O(6) | 4456(1) | 10169(1) | 7131(1) | 34(1) |
| C(8) | 7591(1) | 5755(1) | 6001(1) | 27(1) |
| C(2) | 1673(1) | 7019(1) | 1211(1) | 27(1) |
| C(3) | 1246(1) | 6317(1) | 69(1) | 28(1) |
| C(9) | 8393(1) | 4546(1) | 5686(1) | 27(1) |
| C(10) | 7789(1) | 3418(1) | 4768(1) | 28(1) |
| C(4) | 1924(2) | 5190(1) | -359(1) | 36(1) |
| C(14) | 9809(1) | 4556(2) | 6276(1) | 39(1) |
| C(6) | 3480(1) | 5460(1) | 1520(1) | 35(1) |
| C(5) | 3041(2) | 4770(1) | 374(1) | 42(1) |
| C(11) | 8596(2) | 2329(2) | 4471(1) | 41(1) |
| C(13) | 10612(2) | 3484(2) | 5957(2) | 52(1) |
| C(12) | 10003(2) | 2367(2) | 5054(2) | 54(1) |
| C(7) | 3311(1) | 7402(1) | 3146(1) | 25(1) |
| C(17) | 6256(1) | 10072(1) | 8777(1) | 25(1) |
| C(16) | 5512(1) | 9612(1) | 7540(1) | 24(1) |

Tablo 4.33. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomik koordinatlar (Åx10⁻⁴) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²x10⁻³) Devamı...

| | | | | |
|-------|---------|----------|----------|--------|
| C(22) | 5803(1) | 11158(1) | 9492(1) | 26(1) |
| C(21) | 6497(1) | 11557(1) | 10643(1) | 27(1) |
| C(20) | 7639(1) | 10893(2) | 11084(1) | 38(1) |
| C(18) | 7393(2) | 9399(2) | 9215(1) | 50(1) |
| C(19) | 8075(2) | 9808(2) | 10363(1) | 54(1) |
| O(3) | 2737(1) | 8458(1) | 3500(1) | 34(1) |
| O(2) | 158(1) | 6723(1) | -665(1) | 41(1) |
| O(5) | 6071(1) | 12598(1) | 11385(1) | 42(1) |
| O(1) | 3749(2) | 3669(2) | 12(1) | 80(1) |
| O(4) | 9178(2) | 9095(3) | 10736(1) | 105(1) |
| N(3) | 3660(1) | 6677(1) | 5849(1) | 30(1) |
| N(2) | 8032(2) | 6577(2) | 7039(1) | 49(1) |
| O(7) | 6367(1) | 9133(1) | 4937(1) | 33(1) |
| O(8) | 3256(3) | 2576(3) | 7717(2) | 110(1) |
| O(9) | 196(7) | 9583(7) | 2971(3) | 169(3) |

Tablo 4.34. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å)

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| Cu(1)-O(10) | 1.9375(8) | C(11)-C(12) | 1.389(3) |
| Cu(1)-O(11) | 1.9543(8) | C(13)-C(12) | 1.392(3) |
| Cu(1)-O(7) | 1.9963(11) | C(7)-O(3) | 1.2490(13) |
| Cu(1)-N(3) | 2.0645(12) | C(17)-C(18) | 1.3830(16) |
| Cu(1)-O(65) | 2.2895(10) | C(17)-C(22) | 1.3918(13) |
| O(10)-C(7) | 1.2754(12) | C(17)-C(16) | 1.5028(12) |
| O(11)-C(16) | 1.2799(12) | C(22)-C(21) | 1.3973(13) |
| O(65)-C(8) | 1.2472(13) | C(21)-O(5) | 1.3702(13) |
| C(1)-C(6) | 1.3891(14) | C(21)-C(20) | 1.3819(16) |
| C(1)-C(2) | 1.3905(13) | C(20)-C(19) | 1.3869(17) |
| C(1)-C(7) | 1.5059(12) | C(18)-C(19) | 1.3920(16) |

Tablo 4.34. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (Å) Devamı...

| | | | |
|--------------|------------|--------------------------|------------|
| O(6)-C(16) | 1.2455(13) | C(19)-O(4) | 1.3590(17) |
| C(8)-N(2) | 1.3310(15) | O(2)-H(2) | 0.8200 |
| C(8)-C(9) | 1.4861(14) | O(5)-H(7) | 0.8200 |
| C(2)-C(3) | 1.3953(13) | O(1)-H(4) | 0.8200 |
| C(3)-O(2) | 1.3701(13) | N(3)-C(10)# ¹ | 1.4303(15) |
| C(3)-C(4) | 1.3880(16) | N(3)-H(88) | 0.88(3) |
| C(9)-C(14) | 1.4024(16) | N(2)-H(22) | 0.87(3) |
| C(9)-C(10) | 1.4076(15) | N(2)-H(23) | 0.84(3) |
| C(10)-C(11) | 1.3941(16) | O(7)-H(77) | 0.88(2) |
| C(10)-N(3)#1 | 1.4303(15) | O(7)-H(78) | 0.82(3) |
| C(4)-C(5) | 1.3923(17) | O(8)-H(8A) | 1.066(11) |
| C(14)-C(13) | 1.386(2) | O(8)-H(8B) | 0.89(4) |
| C(6)-C(5) | 1.3966(15) | O(9)-H(9B) | 0.468(18) |
| C(5)-O(1) | 1.3626(16) | O(9)-H(9A) | 0.819(13) |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x+1,-y+1,-z+1).

Tablo 4.35. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|------------|
| O(10)-Cu(1)-O(11) | 177.12(3) | C(10)-C(11)-H(14) | 119.8 |
| O(10)-Cu(1)-O(7) | 89.93(4) | C(14)-C(13)-C(12) | 119.80(14) |
| O(11)-Cu(1)-O(7) | 88.68(4) | C(14)-C(13)-H(12) | 120.1 |
| O(10)-Cu(1)-N(3) | 93.03(4) | C(12)-C(13)-H(12) | 120.1 |
| O(11)-Cu(1)-N(3) | 88.75(4) | C(11)-C(12)-C(13) | 120.16(13) |
| O(7)-Cu(1)-N(3) | 170.42(4) | C(11)-C(12)-H(13) | 119.9 |
| O(10)-Cu(1)-O(65) | 85.29(3) | C(13)-C(12)-H(13) | 119.9 |
| O(11)-Cu(1)-O(65) | 92.40(3) | O(3)-C(7)-O(10) | 124.17(8) |
| O(7)-Cu(1)-O(65) | 98.15(5) | O(3)-C(7)-C(1) | 119.90(8) |
| N(3)-Cu(1)-O(65) | 91.18(5) | O(10)-C(7)-C(1) | 115.93(8) |
| C(7)-O(10)-Cu(1) | 122.74(7) | C(18)-C(17)-C(22) | 119.58(9) |

Tablo 4.35. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°) Devamı...

| | | | |
|--------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| C(16)-O(11)-Cu(1) | 122.57(6) | C(18)-C(17)-C(16) | 119.66(8) |
| C(8)-O(65)-Cu(1) | 133.18(7) | C(22)-C(17)-C(16) | 120.75(8) |
| C(6)-C(1)-C(2) | 120.24(8) | O(6)-C(16)-O(11) | 122.71(8) |
| C(6)-C(1)-C(7) | 119.97(8) | O(6)-C(16)-C(17) | 121.02(8) |
| C(2)-C(1)-C(7) | 119.74(8) | O(11)-C(16)-C(17) | 116.26(8) |
| O(65)-C(8)-N(2) | 121.06(10) | C(17)-C(22)-C(21) | 119.84(9) |
| O(65)-C(8)-C(9) | 120.74(9) | C(17)-C(22)-H(6) | 120.1 |
| N(2)-C(8)-C(9) | 118.15(9) | C(21)-C(22)-H(6) | 120.1 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 119.80(9) | O(5)-C(21)-C(20) | 117.13(9) |
| C(1)-C(2)-H(1) | 120.1 | O(5)-C(21)-C(22) | 122.04(10) |
| C(3)-C(2)-H(1) | 120.1 | C(20)-C(21)-C(22) | 120.82(9) |
| O(2)-C(3)-C(4) | 117.94(9) | C(21)-C(20)-C(19) | 118.74(9) |
| O(2)-C(3)-C(2) | 121.25(9) | C(21)-C(20)-H(8) | 120.6 |
| C(4)-C(3)-C(2) | 120.81(9) | C(19)-C(20)-H(8) | 120.6 |
| C(14)-C(9)-C(10) | 118.95(10) | C(17)-C(18)-C(19) | 119.93(10) |
| C(14)-C(9)-C(8) | 119.50(10) | C(17)-C(18)-H(10) | 120.0 |
| C(10)-C(9)-C(8) | 121.47(9) | C(19)-C(18)-H(10) | 120.0 |
| C(11)-C(10)-C(9) | 119.77(11) | O(4)-C(19)-C(20) | 122.17(11) |
| C(11)-C(10)-N(3)# ¹ | 118.36(11) | O(4)-C(19)-C(18) | 116.76(11) |
| C(9)-C(10)-N(3)# ¹ | 121.83(9) | C(20)-C(19)-C(18) | 121.08(11) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.67(9) | C(3)-O(2)-H(2) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-H(3) | 120.7 | C(21)-O(5)-H(7) | 109.5 |
| C(5)-C(4)-H(3) | 120.7 | C(5)-O(1)-H(4) | 109.5 |
| C(13)-C(14)-C(9) | 120.86(14) | C(19)-O(4)-H(9) | 109.5 |
| C(13)-C(14)-H(11) | 119.6 | C(10)# ¹ -N(3)-Cu(1) | 117.09(8) |
| C(9)-C(14)-H(11) | 119.6 | C(10)# ¹ -N(3)-H(88) | 107.7(16) |
| C(1)-C(6)-C(5) | 119.20(10) | Cu(1)-N(3)-H(88) | 105.2(15) |
| C(1)-C(6)-H(5) | 120.4 | C(8)-N(2)-H(22) | 112.3(17) |
| C(5)-C(6)-H(5) | 120.4 | C(8)-N(2)-H(23) | 121.4(19) |
| O(1)-C(5)-C(4) | 121.79(10) | H(22)-N(2)-H(23) | 122(3) |
| O(1)-C(5)-C(6) | 116.94(11) | Cu(1)-O(7)-H(77) | 117.2(13) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 121.28(10) | Cu(1)-O(7)-H(78) | 121.6(16) |

Tablo 4.35. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°) Devamı...

| | | | |
|-------------------|------------|------------------|-------|
| C(12)-C(11)-C(10) | 120.44(13) | H(77)-O(7)-H(78) | 97(2) |
| C(12)-C(11)-H(14) | 119.8 | H(8A)-O(8)-H(8B) | 87(2) |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#¹ -x+1,-y+1,-z+1).

Tablo 4.36. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri(Å²x10⁻³)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cu(1) | 29(1) | 26(1) | 14(1) | -1(1) | -2(1) | 9(1) |
| O(10) | 34(1) | 35(1) | 17(1) | -1(1) | -5(1) | 9(1) |
| O(11) | 35(1) | 31(1) | 15(1) | -3(1) | 0(1) | 11(1) |
| O(65) | 34(1) | 30(1) | 28(1) | 0(1) | -4(1) | 14(1) |
| C(1) | 28(1) | 24(1) | 15(1) | 1(1) | 0(1) | 5(1) |
| O(6) | 37(1) | 43(1) | 19(1) | 4(1) | 0(1) | 17(1) |
| C(8) | 30(1) | 27(1) | 21(1) | 2(1) | 1(1) | 8(1) |
| C(2) | 27(1) | 29(1) | 18(1) | -1(1) | -1(1) | 8(1) |
| C(3) | 30(1) | 31(1) | 17(1) | 2(1) | -2(1) | 6(1) |
| C(9) | 27(1) | 30(1) | 23(1) | 4(1) | 3(1) | 10(1) |
| C(10) | 32(1) | 29(1) | 24(1) | 3(1) | 7(1) | 8(1) |
| C(4) | 47(1) | 36(1) | 17(1) | -2(1) | -2(1) | 14(1) |
| C(14) | 30(1) | 47(1) | 36(1) | 8(1) | -1(1) | 12(1) |
| C(6) | 44(1) | 35(1) | 19(1) | 0(1) | -2(1) | 19(1) |
| C(5) | 56(1) | 39(1) | 20(1) | -4(1) | -1(1) | 25(1) |
| C(11) | 49(1) | 36(1) | 39(1) | 2(1) | 16(1) | 18(1) |
| C(13) | 35(1) | 65(1) | 56(1) | 17(1) | 8(1) | 26(1) |
| C(12) | 51(1) | 55(1) | 60(1) | 11(1) | 20(1) | 32(1) |
| C(7) | 28(1) | 26(1) | 16(1) | 1(1) | 0(1) | 4(1) |
| C(17) | 28(1) | 28(1) | 14(1) | -1(1) | 1(1) | 7(1) |
| C(16) | 28(1) | 27(1) | 14(1) | 1(1) | 1(1) | 6(1) |
| C(22) | 31(1) | 27(1) | 16(1) | 1(1) | 3(1) | 7(1) |
| C(21) | 34(1) | 28(1) | 16(1) | -1(1) | 4(1) | 6(1) |
| C(20) | 38(1) | 50(1) | 16(1) | -4(1) | -3(1) | 16(1) |
| C(18) | 52(1) | 65(1) | 19(1) | -9(1) | -7(1) | 38(1) |

Tablo 4.36. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å² x10⁻³) Devamı...

| | | | | | | |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| C(19) | 52(1) | 74(1) | 21(1) | -8(1) | -9(1) | 40(1) |
| O(3) | 40(1) | 30(1) | 23(1) | -5(1) | 0(1) | 10(1) |
| O(2) | 42(1) | 49(1) | 22(1) | 0(1) | -9(1) | 17(1) |
| O(5) | 57(1) | 42(1) | 20(1) | -5(1) | 4(1) | 21(1) |
| O(1) | 111(1) | 76(1) | 31(1) | -15(1) | -11(1) | 70(1) |
| O(4) | 107(1) | 144(2) | 31(1) | -20(1) | -23(1) | 103(1) |
| N(3) | 33(1) | 30(1) | 21(1) | -1(1) | 1(1) | 6(1) |
| N(22) | 58(1) | 48(1) | 25(1) | -9(1) | -9(1) | 28(1) |
| O(7) | 44(1) | 31(1) | 19(1) | 1(1) | 1(1) | 3(1) |
| O(8) | 129(2) | 129(2) | 49(1) | -10(1) | -9(1) | 97(2) |
| O(9) | 203(5) | 225(6) | 48(1) | -8(2) | -16(2) | 167(5) |

Tablo 4.37. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait bükülme açıları (°)

| | | | |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|
| O(11)-Cu(1)-O(10)-C(7) | -146.0(7) | C(1)-C(6)-C(5)-C(4) | -0.6(2) |
| O(7)-Cu(1)-O(10)-C(7) | -84.73(10) | C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | -1.8(2) |
| N(3)-Cu(1)-O(10)-C(7) | 86.14(10) | N(3)# ¹ -C(10)-C(11)-C(12) | -179.21(15) |
| O(65)-Cu(1)-O(10)-C(7) | 177.08(10) | C(9)-C(14)-C(13)-C(12) | -1.3(3) |
| O(10)-Cu(1)-O(11)-C(16) | 152.9(7) | C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 1.2(3) |
| O(7)-Cu(1)-O(11)-C(16) | 91.62(10) | C(14)-C(13)-C(12)-C(11) | 0.3(3) |
| N(3)-Cu(1)-O(11)-C(16) | -79.15(10) | Cu(1)-O(10)-C(7)-O(3) | 2.44(17) |
| O(65)-Cu(1)-O(11)-C(16) | -170.27(9) | Cu(1)-O(10)-C(7)-C(1) | -178.10(7) |
| O(10)-Cu(1)-O(65)-C(8) | 173.33(12) | C(6)-C(1)-C(7)-O(3) | 176.71(12) |
| O(11)-Cu(1)-O(65)-C(8) | -4.94(12) | C(2)-C(1)-C(7)-O(3) | -0.85(16) |
| O(7)-Cu(1)-O(65)-C(8) | 84.07(12) | C(6)-C(1)-C(7)-O(10) | -2.79(16) |
| N(3)-Cu(1)-O(65)-C(8) | -93.73(12) | C(2)-C(1)-C(7)-O(10) | 179.66(10) |
| Cu(1)-O(65)-C(8)-N(22) | 1.8(2) | Cu(1)-O(11)-C(16)-O(6) | -3.26(16) |
| Cu(1)-O(65)-C(8)-C(9) | -175.55(8) | Cu(1)-O(11)-C(16)-C(17) | 175.88(7) |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -1.04(18) | C(18)-C(17)-C(16)-O(6) | 177.51(15) |
| C(7)-C(1)-C(2)-C(3) | 176.51(10) | C(22)-C(17)-C(16)-O(6) | -1.64(17) |
| C(1)-C(2)-C(3)-O(2) | -178.95(11) | C(18)-C(17)-C(16)-O(11) | -1.65(18) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.43(18) | C(22)-C(17)-C(16)-O(11) | 179.20(11) |

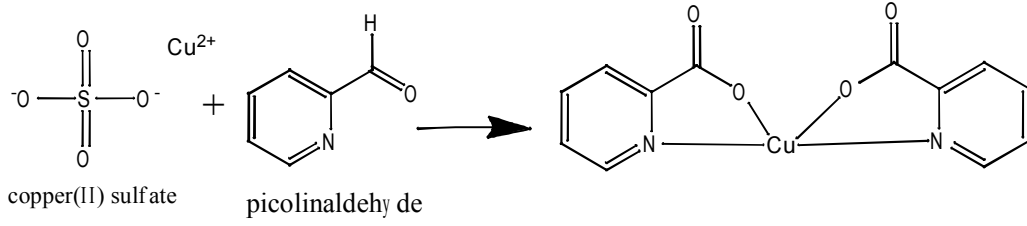
Tablo 4.37. C₂₁H₂₃CuN₂O₁₂ kristaline ait bükülme açıları (°) Devamı...

| | | | |
|-------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| O(65)-C(8)-C(9)-C(14) | 154.90(13) | C(18)-C(17)-C(22)-C(21) | -0.02(19) |
| N(22)-C(8)-C(9)-C(14) | -22.54(19) | C(16)-C(17)-C(22)-C(21) | 179.13(10) |
| O(65)-C(8)-C(9)-C(10) | -21.69(18) | C(17)-C(22)-C(21)-O(5) | -178.54(12) |
| N(22)-C(8)-C(9)-C(10) | 160.87(14) | C(17)-C(22)-C(21)-C(20) | 0.38(18) |
| C(14)-C(9)-C(10)-C(11) | 0.79(18) | O(5)-C(21)-C(20)-C(19) | 178.23(16) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 177.41(12) | C(22)-C(21)-C(20)-C(19) | -0.7(2) |
| C(14)-C(9)-C(10)-N(3)#1 | 178.16(11) | C(22)-C(17)-C(18)-C(19) | 0.0(3) |
| C(8)-C(9)-C(10)-N(3)#1 | -5.23(17) | C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | -179.14(17) |
| O(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 179.46(14) | C(21)-C(20)-C(19)-O(4) | -179.2(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 0.1(2) | C(21)-C(20)-C(19)-C(18) | 0.8(3) |
| C(10)-C(9)-C(14)-C(13) | 0.7(2) | C(17)-C(18)-C(19)-O(4) | 179.6(2) |
| C(8)-C(9)-C(14)-C(13) | -175.97(14) | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | -0.4(3) |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 1.1(2) | O(10)-Cu(1)-N(3)-C(10)# ¹ | -44.99(8) |
| C(7)-C(1)-C(6)-C(5) | -176.40(13) | O(11)-Cu(1)-N(3)-C(10)# ¹ | 137.28(7) |
| C(3)-C(4)-C(5)-O(1) | 179.70(18) | O(7)-Cu(1)-N(3)-C(10)# ¹ | 62.8(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 0.1(2) | O(65)-Cu(1)-N(3)-C(10)# ¹ | -130.34(7) |
| C(1)-C(6)-C(5)-O(1) | 179.69(17) | | |

Not: Eşdeğer atomların elde edilmesinde simetri dönüşümleri kullanılmıştır (#1 $-x+1, -y+1, -z+1$).

4.6. [Cu(2-picolinate)₂.(H₂O)] (C₁₂H₁₂CuN₂O₆) Kompleksi

Bu çalışmada molekül yapısı incelenen ve aydınlatılan kristal örneği, Kahramanmaraş Sütçü İmam üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Şemistan Karabuğa ve ekibinin sağladığı laboratuvar ve malzeme imkanları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlık sırasında aşağıdaki işlemler sırasıyla izlenmiştir.



Şekil 4.34. Sentezlenen maddelerin şematik gösterimi

Metal kompleksinin hazırlanmasının birinci aşamasında; bir beherde bakır(II) sülfate (249 mg 1 mmol) saf suda (30 mL) çözüldü. Bir başka beherde 2-Pridinkarboksialdehit (272 mg 2 mmol) saf suyla 60 °C de çözülmeye kadar karıştırıldı .



a)



b)

Şekil 4.35. C₁₂H₁₂CuN₂O₆ maddesinin; a) ilk üç haftalık şeffaf ve yeşil çözeltisi, beher yüzeyinde ve tabanında başlayan kristalleşmeler. b) 6 hafta sonunda oluşan yeşil renkteki tek kristalleri

Daha sonra ilk beherdeki bakır(II) sülfate 2. beherdeki 2- Pridinkarboksialdehit damla damla ilave edildi.20 dakika daha karıştırıldıktan çözelti soğumaya bırakıldı. Yaklaşık 3

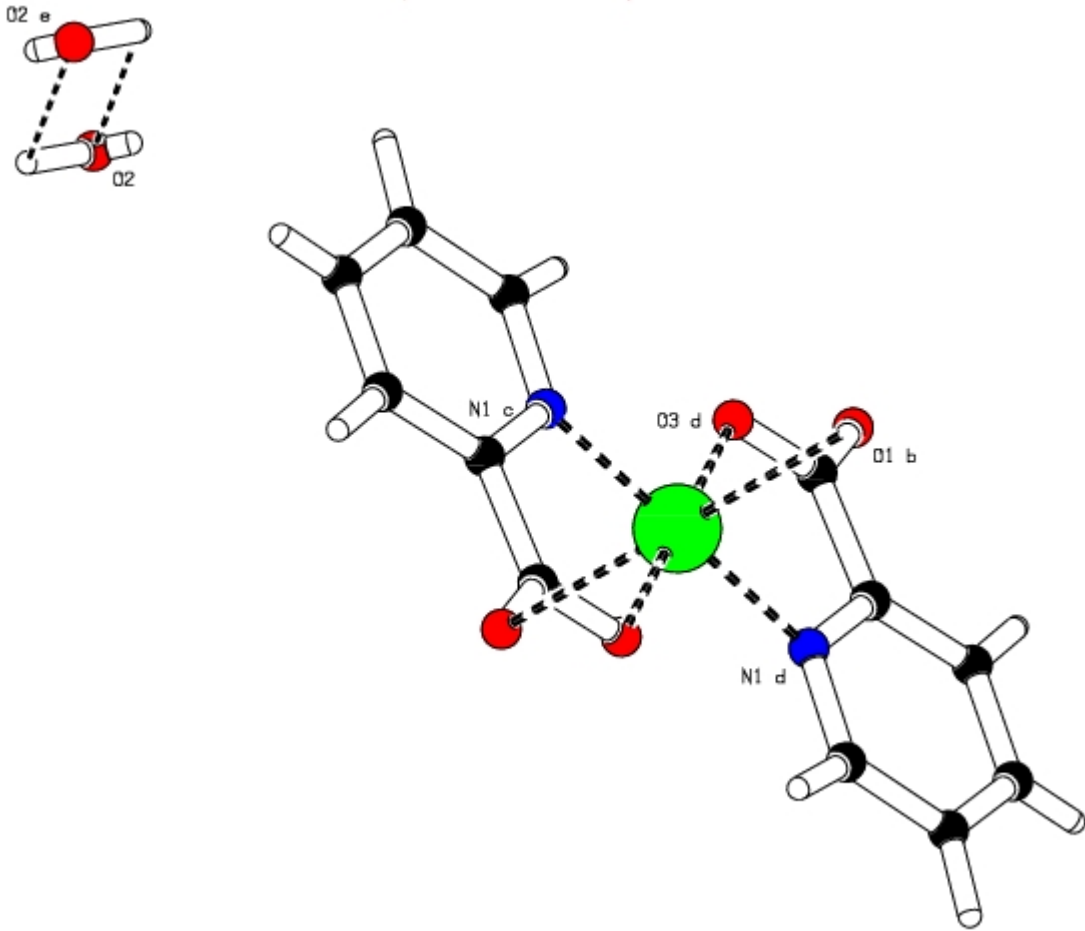
hafta sonra kristal oluşumları gözlemlendi. Beherin ağzı bir folyo ile kapatılarak çözeltinin yavaş uçması sağlandı. Yaklaşık 4-6 hafta sonra uygun olan tek kristaller elde edildi.

Tablo 4.38. C₁₂H₁₂CuN₂O₄ kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

| | | |
|-------------------------------------|---|----------------------------|
| Molekül Formülü | C ₁₂ H ₁₂ CuN ₂ O ₆ | |
| Formül Ağırlığı | 337.78 | |
| Sıcaklık | 293(2) K | |
| Dalgaboyu | 0.71073 Å | |
| Kristal Sistemi, Uzay grubu | Triklinik, P $\bar{1}$ | |
| | | |
| Birim Hücre Parametreleri | a = 5.1415(5) Å | $\alpha = 74.718(6)^\circ$ |
| | b = 7.6671(9) Å | $\beta = 84.219(5)^\circ$ |
| | c = 9.2434(10) Å | $\gamma = 71.227(5)^\circ$ |
| | | |
| Hacim | 332.74(6) Å ³ | |
| Z, Hesaplanmış Yoğunluk | 1, 1.676 Mg/m ³ | |
| Soğurma Katsayısı | 1.658 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 171 | |
| Kristal Boyutları | 0.15x0.15x0.15 mm | |
| Data Toplama Aralığı (2 θ) | 12.10-38.84 | |
| İndis Aralıkları | 0 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14 | |
| Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan | 4444 / 2186 [R(int) = 0.007] | |
| Aritılan Parametre Sayısı | 226 | |
| GOF | 1.162 | |
| Aritım Metodu | Tam Matris En Küçük Kareler Metodu | |
| Son R Arıtım Değeri | [I > 2σ(I)] R1 = 0.0555, wR2 = 0.1368 | |
| R Arıtım Değeri (Tüm Verideki) | R1 = 0.0622, wR2 = 0.1452 | |
| Atık Pik Değerleri (Δρ) | 0.452 ve -0.397 eÅ ⁻³ | |

X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.25x0.20x0.15 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon

mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre) MoK_{α} X-ışını kaynağı ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak 3-boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 4444 olup $I/\sigma_I \geq 2$ şartını sağlayan 2186 yansıma arıtım işlemine kullanılmıştır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ maddesine ait kristoğrafik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Tablo 4.38 de verilmiştir.



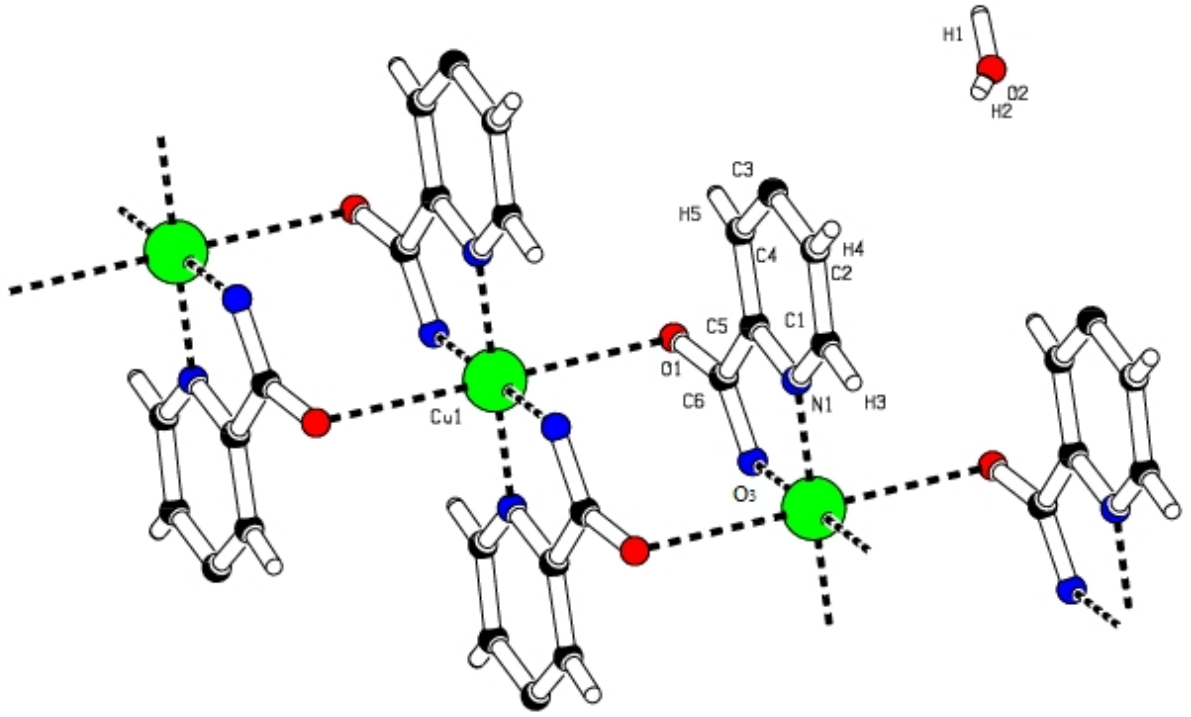
Şekil 4.36. Arıtımı yapılmış $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kompleksinin çizimi

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirilir. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ maddesi ile ilgili olarak 4444 yansıma(kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri

kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri(wR ve R) sırasıyla 0.1368 ve 0.0555 olarak elde edilmiştir.

$C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ maddesinin molekülünün isimlendirilmiş ORTEP III görünümü Şekil 4.35 de verilmiştir.

2- Pridinkarboksialdehit maddesindeki benzen halkası C-C =1.38 Å ve C-N =1.343- 1.282 Å olup halka düzleminde yer alan C5-C6 bağının uzunluğu 1.508(5) Å dur. C-O bağ uzunluğu 1.233(3) - 1.282(3) Å değerlerindedir. Yine aynı halkaya bağlı C-H uzunluklarının ortalaması 0.95 Å dur. Diğer taraftan moleküldeki oksijen(O) ve hidrojen (H) atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı(O-H= 0.37(5) – 0.93(14) Å).



Şekil 4.37. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kompleksinin birim hücre paketlenmesinin görünümü

Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük $\Delta\rho_{max}$ ve en küçük

$\Delta\rho_{\min}$ elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 0.452 ve -0.397 eÅ⁻³ olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

Yapı analizi sonucunda elde edilen bilgiler; moleküliçi ve moleküllerarası etkileşimler Tablo 4.39 de, atomik kesirsel koordinatlar Tablo 4.40 de, bağ uzunlukları Tablo 4.41 de, bağ açıları ve dihedral açıları Tablo 4.42 de, ısısal titreşim parametreleri Tablo 4.43 da ve molekülüne ait bükülme açıları ise Tablo 4.44 de verilmektedir.

C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kompleksinde (4+2) altılı koordinasyon oluşturan bakır iyonu (Cu⁺²) dört bağı oksijenle (O) elde etmiş olup bu oksijen otomunun iki bağı birim hücrede farklı simetri konum koordinatlarındaki polimerik yapıyı oluşturan moleküllerin oksijenlerdir [Cu–O 2.768 Å]. Kalan iki bağı ise azotla (N) tamamlayarak hafif çarpık ortogonal bir yapıyı oluşturmuştur. Birim hücre paketlenmesinde bu kristal yapının ziz-zag bir şekil oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4. 38). Ortogonal geometriyi oluşturan bağ uzunluklarından Cu–O 1.941(2) Å ve Cu–N 1.961(2) Å değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değerler literatürde rapor edilen Cu–O ve Cu–N bağ uzunluklarıyla 1.945 Å ve 1.965 Å (Siddiqui, 2012) yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

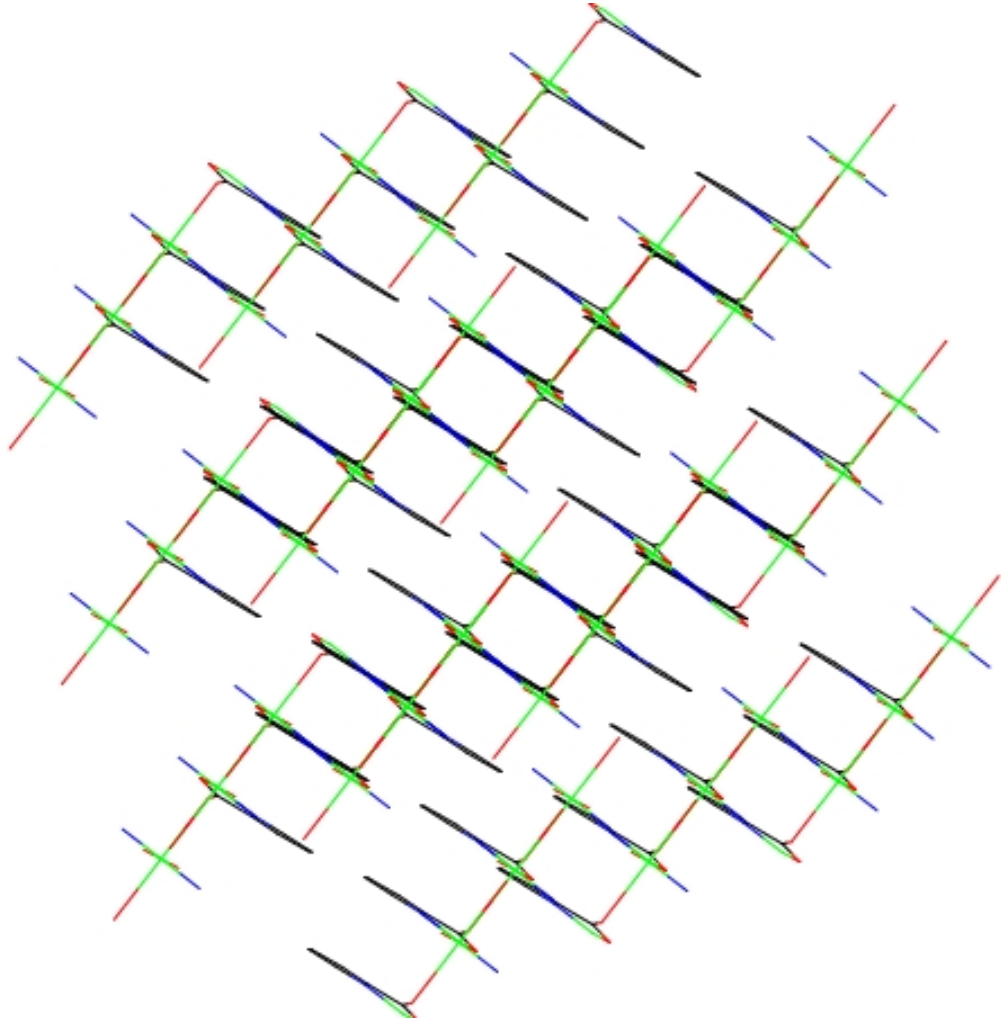
Tablo 4.39. C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kristali için olası moleküllerarası etkileşimler

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|---------------------------|----------|-----------|-----------|-------------|
| O1-H1...O2 ⁽⁰⁾ | 0.98(15) | 2.35(15) | 2.863(13) | 112 |
| C1-H3...O3 ⁽¹⁾ | 0.92(4) | 2.57(4) | 3.124 (3) | 119 |
| C4-H5...O1 ⁽²⁾ | 0.96(4) | 2.38(4) | 3.222(3) | 147 |

Simetri Kodları:

(0) 1-x,-y,1-z (1) -x,2-y,-z (2) 2-x,1-y,-z

C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kompleks molekülünde iki adet su (H₂O) molekülü vardır (Şekil 4.36). Bu su molekülleri birbirleriyle hidrojen bağı etkileşimi gösterirken, molekülün kararlı yapısını destekleyen moleküler arası C-H...O ve molekül içi O-H...O hidrojen bağı etkileşimlerinin varlığı da söz konusudur (Tablo 4.39)



Şekil 4.38. Birim hücre paketlenmesindeki zig-zag görünümü

Tablo 4.40. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{eq} |
|-------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Cu(1) | 1 | 1 | 0 | 0.0314(1) |
| O1 | 0.7714(3) | 0.7861(3) | -0.1166(3) | 0.0426(6) |
| N1 | 0.2188(3) | 0.7697(3) | 0.1388(2) | 0.0293(5) |
| O3 | 0.3298(3) | 0.9594(3) | -0.1254(2) | 0.0289(5) |
| C1 | 0.1394(5) | 0.6763(4) | 0.2707(3) | 0.0379(7) |
| C2 | 0.3120(7) | 0.5054(5) | 0.3499(4) | 0.0453(9) |

Tablo 4.40. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kristaline ait atomik koordinatlar ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) Devamı...

| | | | | |
|----|-----------|------------|------------|-----------|
| C3 | 0.5714(6) | 0.4317(5) | 0.2930(4) | 0.0444(9) |
| C4 | 0.6567(5) | 0.5314(4) | 0.1582(3) | 0.0369(7) |
| C5 | 0.4721(4) | 0.6999(3) | 0.0836(3) | 0.0287(5) |
| C6 | 0.5354(4) | 0.8214(3) | -0.0641(3) | 0.0301(6) |
| O2 | 0.243(2) | 0.0316(18) | 0.4381(11) | 0.111(4) |

Tablo 4.41. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kristaline ait atomlar-arası bağ uzunlukları (\AA)

| | | | |
|-----------|------------|--------|----------|
| Cu1 -O1 | 2.768(2) | N1 -C5 | 1.343(3) |
| Cu1 -N1_b | 1.961(2) | O3 -C6 | 1.282(3) |
| Cu1 -O3_b | 1.9417(18) | C1 -C2 | 1.385(5) |
| Cu1 -N1_c | 1.961(2) | C2 -C3 | 1.380(5) |
| Cu1 -O3_c | 1.9417(18) | C3 -C4 | 1.390(4) |
| Cu1 -O1_d | 2.768(2) | C4 -C5 | 1.385(4) |
| O1 -C6 | 1.233(3) | C5 -C6 | 1.508(4) |
| O2 -H1 | 0.93(14) | C1 -H3 | 0.90(4) |
| O2 -H2 | 0.37(5) | C2 -H4 | 1.02(7) |
| N1 -C1 | 1.339(3) | C4 -H5 | 0.95(5) |

Tablo 4.42. $C_{12}H_{12}CuN_2O_6$ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları ($^\circ$)

| | | | |
|-----------------|----------|---------------|------------|
| O1 -Cu1 -N1_b | 90.65(8) | Cu1_a -N1 -C5 | 112.04(15) |
| O1 -Cu1 -O3_b | 94.99(7) | Cu1_a -O3-C6 | 114.50(16) |
| O1 -Cu1 -N1_c | 89.35(8) | N1 -C1 -C2 | 121.0(3) |
| O1 -Cu1 -O3_c | 85.01(7) | C1 -C2 -C3 | 119.4(3) |
| O1 -Cu1 -O1_d | 180.00 | C2 -C3 -C4 | 119.5(3) |
| N1_b -Cu1 -O3_b | 83.73(8) | C3 -C4 -C5 | 118.0(3) |

Tablo 4.42. C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kristaline ait atomlar-arası bağ açıları (°) Devamı...

| | | | | | | | |
|-------|------|-------|------------|----|-----|-----|----------|
| N1_b | -Cu1 | -N1_c | 180.00 | N1 | -C5 | -C4 | 122.1(2) |
| N1_b | -Cu1 | -O3_c | 96.27(8) | N1 | -C5 | -C6 | 114.1(2) |
| O1_d | -Cu1 | -N1_b | 89.35(8) | C4 | -C5 | -C6 | 123.8(2) |
| N1_c | -Cu1 | -O3_b | 96.27(8) | O1 | -C6 | -O3 | 124.8(3) |
| O3_b | -Cu1 | -O3_c | 180.00 | O1 | -C6 | -C5 | 120.2(2) |
| O1_d | -Cu1 | -O3_b | 85.01(7) | O3 | -C6 | -C5 | 115.0(2) |
| N1_c | -Cu1 | -O3_c | 83.73(8) | C2 | -C1 | -H3 | 121(3) |
| O1_d | -Cu1 | -N1_c | 90.65(8) | N1 | -C1 | -H3 | 117(3) |
| O1_d | -Cu1 | -O3_c | 94.99(7) | C1 | -C2 | -H4 | 115(4) |
| Cu1 | -O1 | -C6 | 103.30(17) | C3 | -C2 | -H4 | 125(4) |
| H1 | -O2 | -H2 | 140(12) | C3 | -C4 | -H5 | 122(3) |
| C1 | -N1 | -C5 | 119.8(2) | C5 | -C4 | -H5 | 120(3) |
| Cu1_a | -N1 | -C1 | 128.02(17) | | | | |

Tablo 4.43. C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kristaline ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²x10⁻³)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cu1 | 0.0186(2) | 0.0315(2) | 0.0328(2) | 0.0002(2) | 0.0027(1) | 0.0001(1) |
| O1 | 0.0233(7) | 0.0450(11) | 0.0483(12) | -0.0081(9) | 0.0098(6) | -0.0012(7) |
| N1 | 0.0217(6) | 0.0291(9) | 0.0316(9) | -0.0035(7) | 0.0001(5) | -0.0037(6) |
| O3 | 0.0187(6) | 0.0292(9) | 0.0288(9) | 0.0001(7) | 0.0036(5) | -0.0007(6) |
| C1 | 0.0303(10) | 0.0449(14) | 0.0326(12) | -0.0018(10) | 0.0023(7) | -0.0107(10) |
| C2 | 0.0465(14) | 0.0427(16) | 0.0379(16) | 0.0045(12) | -0.0031(10) | -0.0128(12) |
| C3 | 0.0433(13) | 0.0330(14) | 0.0446(17) | 0.0008(12) | -0.0106(10) | -0.0005(10) |
| C4 | 0.0278(9) | 0.0314(12) | 0.0436(14) | -0.0077(10) | -0.0045(8) | 0.0015(8) |
| C5 | 0.0207(7) | 0.0276(10) | 0.0348(11) | -0.0076(8) | -0.0005(6) | -0.0035(7) |
| C6 | 0.0197(7) | 0.0317(11) | 0.0356(11) | -0.0091(8) | 0.0036(6) | -0.0039(7) |
| O2 | 0.097(5) | 0.161(10) | 0.063(3) | 0.022(5) | -0.004(3) | -0.061(7) |

Tablo 4.44. C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kristaline ait burulma açıları (°)

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|-----|-----|-------------|-------|-----|-----|-----|-----------|
| N1_b | -Cu1 | -O1 | -C6 | 106.35(19) | C1 | -N1 | -C5 | -C6 | -178.9(2) |
| O3_b | -Cu1 | -O1 | -C6 | -169.88(19) | Cu1_a | -N1 | -C5 | -C6 | 4.5(2) |
| N1_c | -Cu1 | -O1 | -C6 | -73.65(19) | Cu1_a | -O3 | -C6 | -C5 | 8.4(3) |
| O3_c | -Cu1 | -O1 | -C6 | 10.12(19) | Cu1_a | -O3 | -C6 | -O1 | -170.8(2) |
| N2 | -Cu1_a | -N1 | -C5 | -0.28(16) | N1 | -C1 | -C2 | -C3 | 1.0(5) |
| N1 | -Cu1_a | -O3 | -C6 | -4.77(18) | C1 | -C2 | -C3 | -C4 | 0.9(5) |
| O3 | -Cu1_a | -N1 | -C1 | -176.5(2) | C2 | -C3 | -C4 | -C5 | -1.9(5) |
| Cu1 | -O1 | -C6 | -C5 | -90.5(2) | C3 | -C4 | -C5 | -N1 | 1.2(4) |
| Cu1 | -O1 | -C6 | -O3 | 88.7(3) | C3 | -C4 | -C5 | -C6 | -179.3(3) |
| Cu1_a | -N1 | -C1 | -C2 | 174.2(2) | N1 | -C5 | -C6 | -O3 | -8.7(3) |
| C1 | -N1 | -C5 | -C4 | 0.6(4) | C4 | -C5 | -C6 | -O1 | -9.0(4) |
| Cu1_a | -N1 | -C5 | -C4 | -175.9(2) | C4 | -C5 | -C6 | -O3 | 171.8(2) |
| C5 | -N1 | -C1 | -C2 | -1.7(4) | N1 | -C5 | -C6 | -O1 | 170.6(2) |

Simetri Kodları

a: -1+x,y,z

e: 1-x,1-y,-z

i: 1-x,1-y,-z

b: 1+x,y,z

f: 2-x,1-y,-z

j: -x,1-y,1-z

c: 1-x,2-y,-z

g: -x,2-y,-z

k: -x,-y,1-z

d: 2-x,2-y,-z

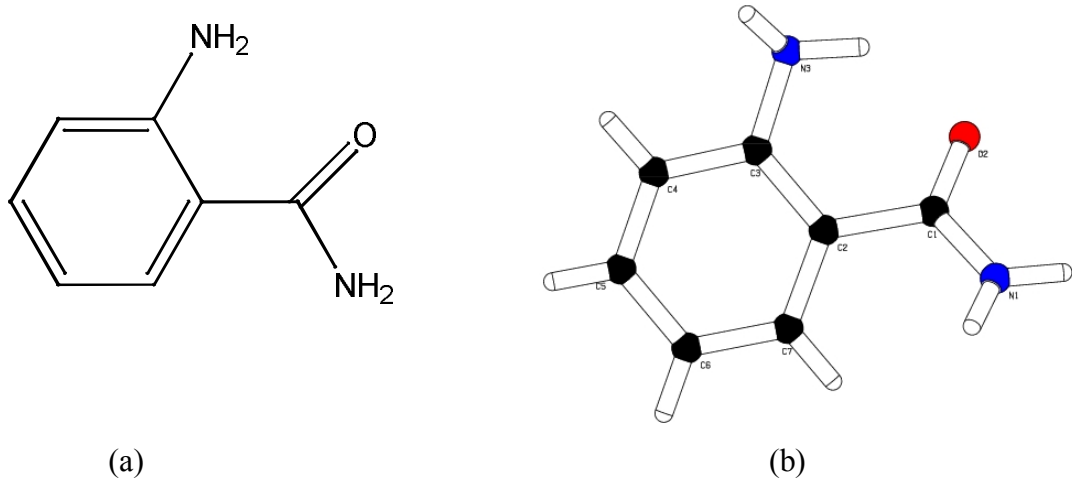
h: 1-x,1-y,1-z

l: 1-x,-y,1-z

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

X-ışınları kırınım yöntemiyle kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir. Üç aşamada gerçekleştirilen bu tez çalışmasının birinci aşamasında, Nikel (Ni), Kobalt (Co) ve Bakır (Cu) gibi metallerle hazırlanan bazı aromatik yapıları kompleks moleküllerin tek kristalleri elde edildi. İkinci aşamada ise elde edilen kristallerin X-ışınları kırınımı yöntemiyle moleküler yapısı incelenen kristallerin; birim hücre parametreleri, uzay grubu, birim hücredeki molekül sayısı, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon (burulma) açıları, metallerin koordinasyon geometrileri, atomların ısısal titreşim parametreleri, kristal yapıdaki moleküler istiflenmesi (paketlenmesi), moleküliçi ve moleküllerarası kuvvetli ve zayıf etkileşimler gibi birçok atomik düzeydeki bilgileri belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise kristal yapısı aydınlatılan bazı kompleks moleküllerin termal kararlılıkları incelenerek, yapı-fonksiyon ilişkisi açısından da biyolojik analizleri (antimikrobiyal ve enzimatik) yapılarak önemleri ortaya konulmuştur.

Giriş maddesi olarak kullanılan anthranilamide ($C_7H_8N_2O$) molekülünün kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.1).

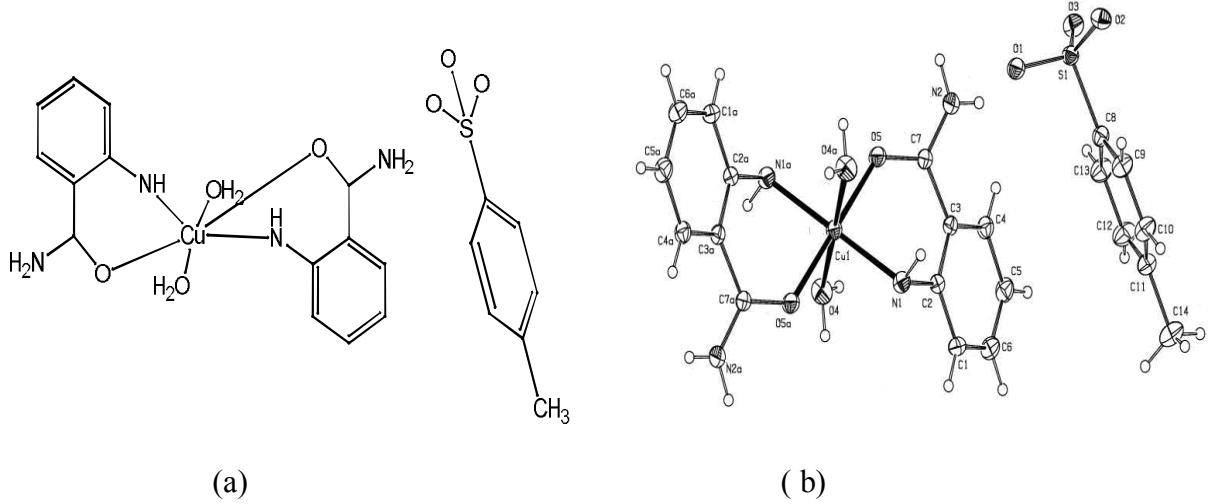


Şekil 5.1. $C_7H_8N_2O$ molekülünün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

Antranilamide molekülü hemen hemen düzlemsellik göstermekte olup düzlemsellikten maksimum sapma gösteren atom N1 olup $-0.4734(13)^\circ$ değerindedir. Moleküle ait tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki değerleriyle uygunluk göstermektedir. Moleküliçi N-H...O ve moleküllerarası N-H...O ile N-H...N hidrojen bağı etkileşimleri molekülün kararlı yapısını desteklemede önemli rol oynadıkları görülmektedir. Diğer taraftan

molekülün üç aşamada (79-188°C, 193-718°C ve 745-836°C) bozunma göstererek kütle kaybına uğradığı ve 99°C ye kadar termal kararlılığını koruduğu görülmüştür.

[Bis(aquaantranilamido)Cu(II)]toluen-4-sulfonate $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleks molekülünün kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.2).

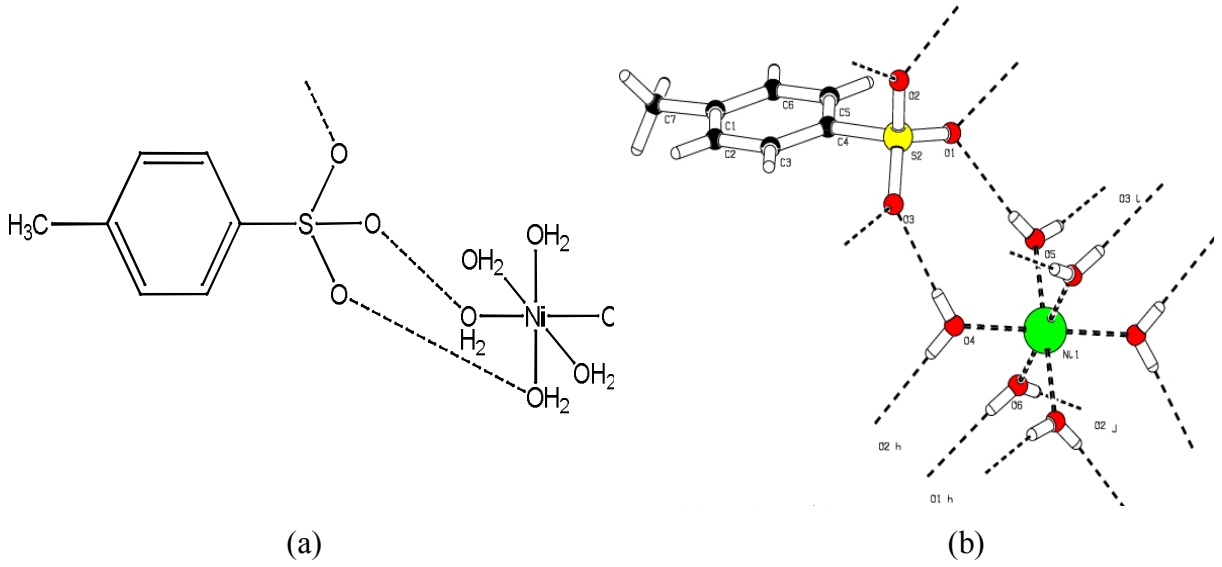


Şekil 5.2. $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

$(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ molekülünde bakır atomu (Cu^{+2}), iki azot (N) atomu ve iki oksijen (O) atomlarıyla yaklaşık bir kare düzlem yapı oluştururken ve diğer taraftan ekvatoryal konumdaki iki azot (N) ve iki oksijen (O) aksiyel konumdaki iki tane su (H_2O) moleküllerinin oksijen (O) atomlarıyla etkileşerek hafif çarpık (bükülmüş) oktahedral bir geometrik yapıyı oluşturduğu görülmüştür. Hem kare düzlem yapıyı hemde bükülmüş oktahedral yapıyı ifade eden ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları önceki çalışmalarda rapor edilen değerlerle de uygunluk içerisinde olduğu görülmüştür. Cu^{+2} iyonu (N1-C2-C3-C7-O5) atom gruplarıyla şelat(kelat) halkasını oluşturarak kompleks molekülün kararlı yapısını desteklediği ve Cu^{+2} atomunun koordinasyonu 2-aminobenzamid grubunun düzlemselliğine önemli derecede etki ettiği belirlenmiştir. Asimetrik birimdeki 4-methylbenzensulfonik asitin yapısını oluşturan atomlar [C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-S1] hemen hemen aynı düzlemde yer aldığı, S1 atomunun ortalama düzlemden -0.015Å değerinde maksimum bir sapma gösterdiği ve ortalama S-O uzunluğu $1.4574(3)\text{Å}$ değerinde olduğu görülmektedir. 4-methylbenzensulfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojeniyle kısa mesafeli molekülüçi C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri içerisinde olduğu ve molekülerarası N-H...O, O-H...O hidrojen bağı etkileşmeleriyle de molekül ve kristal yapının daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Diğer taraftan azot ortamında yapılan termogravimetrik termal analiz sonuçlarına göre, $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$ kompleksinin üç aşamada (59-138 °C, 142-360 °C ve 368-554 °C) bozunma gösterdiği ve kompleksin 98°C'ye kadar termal kararlılığını koruduğu belirlenmiştir.

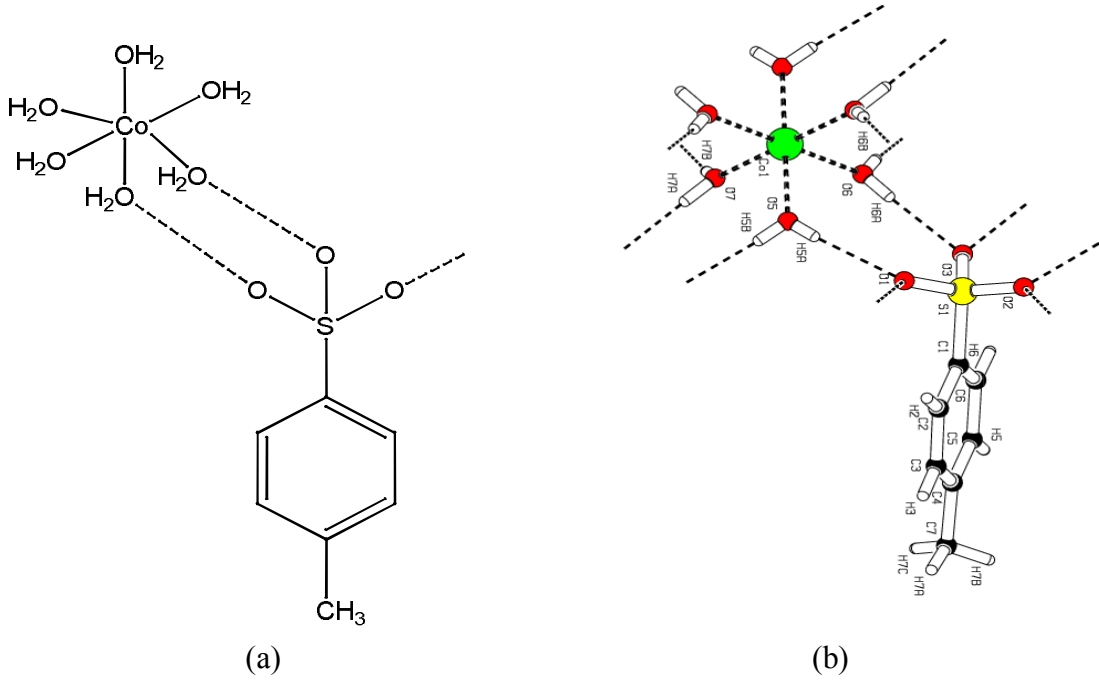
[HegzaaquaNi(II)]toluene-4-sulfonate $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleks molekülün kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. $[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

$[Ni(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ molekülünde Ni^{+2} atomu oksijen (O) atomlarıyla bir kare düzlem yapı oluşturduğu ve diğer taraftan Ni^{+2} atomu ekvatoryal konumdaki dört adet su (H_2O) molekülleri ve aksiyel konumdaki iki tane su (H_2O) molekülleriyle oktahedral bir geometriyi oluşturduğu görülmüştür. Hem kare düzlem hemde oktahedral yapıyı ifade eden bağ uzunlukları ve bağ açıları olması gereken değerlerde ve daha önce rapor edilen çalışmalardaki değerlerle de uygunluk ve yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Asimetrik birimdeki 4-methylbenzensulfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojenleriyle kısa mesafeli moleküliçi hidrojen bağı etkileşimleri içerisinde. 4-methylbenzensulfonik asiti oluşturan atomlar [C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-S2] hemen hemen düzlemsel bir yapıyı gösterirken, C1 atomunun ortalama benzen düzleminden $-0.0060(4)$ Å değerinde maksimum sapma gösterdiği ve ortalama S-O uzunluğunun da $1.4576(4)$ Å değerinde olduğu görülmüştür. Kristal ve moleküler yapının daha kararlı olmasını destekleyen moleküliçi O-H...O hidrojen bağı etkileşimleri ve moleküller-arası O-H...O kuvvetli hidrojen bağı etkileşmelerinin olduğu belirlenmiştir [O4-H4B...O3= $2.06(4)$ Å ve O5-H4B...O1= $2.18(5)$ Å].

[Hegzaaquaco(II)]toluene-4-sulfonate $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ kompleks molekülün kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.4).

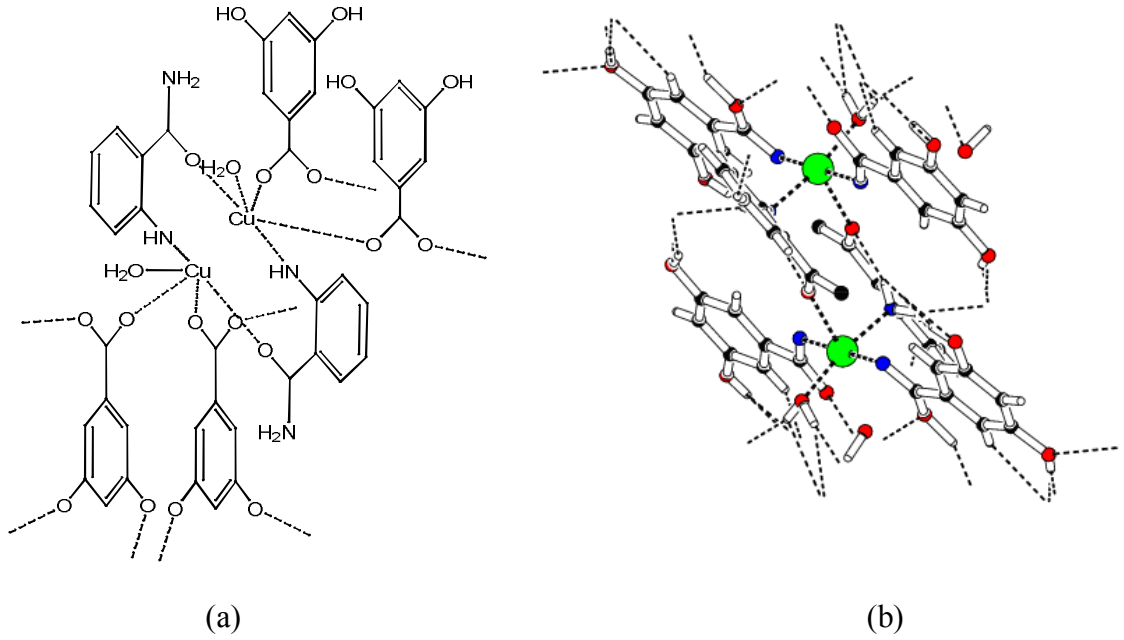


Şekil 5.4. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

Kristalografik terslenme simetrisi merkezinde bulunan kobalt atomu, ekvatoryal konumdaki dört H_2O molekülü ve aksiyel konumdaki iki tane H_2O molekülleriyle oktahedral bir geometriyi oluşturmaktadır. Oktahedral yapıyı ifade eden bağ uzunlukları ve bağ açıları olması gereken değerlerde ve daha önceki çalışmalarda rapor edilen değerleriyle de uygunluk içerisinde olduğu görülmüştür. 4-methylbensensulfonik asitin oksijenleri oktahedral geometriyi oluşturan su moleküllerinin hidrojeniyle kısa mesafeli molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri içerisinde olduğu belirlenmiştir. 4-metilbensensulfonik asiti oluşturan atomlar $[\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5-\text{C}6-\text{C}7-\text{S}2]$ hemen hemen düzlemsel bir yapıyı gösterirken, C6 atomunun ortalama benzen düzleminde $-0.0060(6)$ Å değerinde maksimum sapma gösterdiği ve ortalama S-O uzunluğunun da $1.456(4)$ Å değerinde olduğu görülmüştür. Kristal yapıda moleküller 3-boyutlu uzayda düzenli olarak periyodik biçimde dizilmiş olduklarından, molekülüçi O-H...O hidrojen bağı etkileşimleri ve O-H...O moleküllerarası hidrojen bağlarının varlığı belirlenmiştir. $[\text{O}5-\text{H}5\text{A}... \text{O}1=2.13(7)$ Å ve $\text{O}6-\text{H}6\text{A}... \text{O}3= 2.07(6)$ Å]. Diğer taraftan azot ortamında yapılan termogravimetrik termal analiz sonuçlarına göre, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$

kompleksinin üç aşamada (104-225 °C, 437-678 °C ve 762-865 °C) bozunma gösterdiği ve kompleksin 104°C'ye kadar termal kararlılığını da koruduğu belirlenmiştir.

Bis[(bis(3,5-dihydroxybenzoate)(aqua))(antranylamido)Cu(II)]dihydrate ($C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$) kompleksinin kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.5).

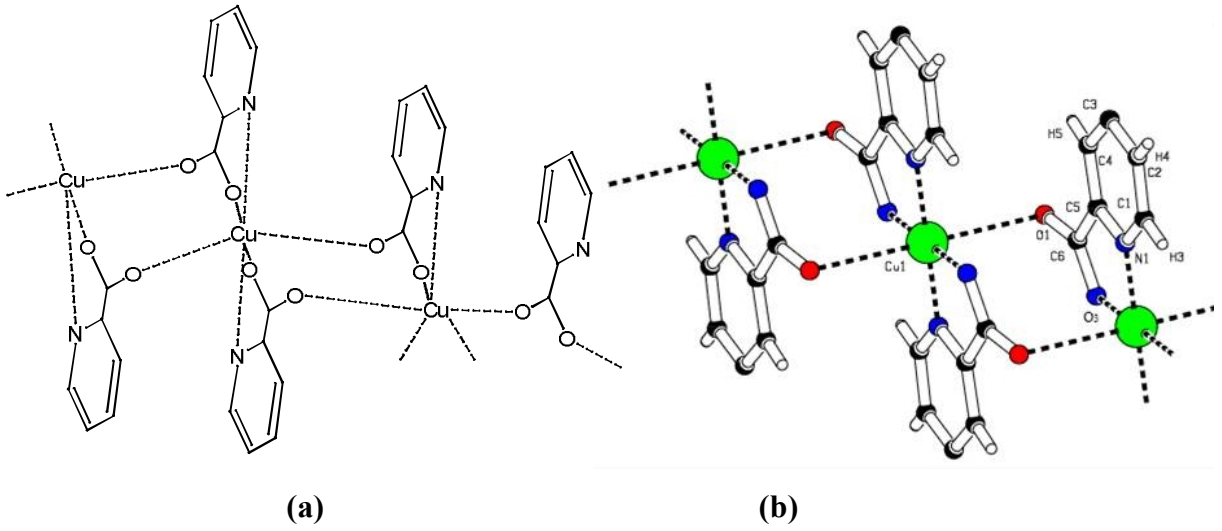


Şekil 5.5. ($C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$) molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

($C_{21}H_{23}CuN_2O_{12}$) kompleks molekülde bakır (Cu) atomu, aksiyal ekseninde üç oksijen (O) ve bir azot (N) atomuyla toplamda dördü bir kare-düzlem yapı oluştururken, ekvatoryal düzlemde ise bir oksijen (O) atomuyla da beşli koordinasyonunu tamamlayarak hafif çarpık bir piramit geometrisini oluşturmaktadır. Bu yapıyı ifade eden O-Cu-O ve N-Cu-O bağ açıları ve bağ uzunlukları olması gereken yakın değerlerde ve daha önceki çalışmalarda rapor edilen değerleriyle de uygunluk içerisinde olduğu görülmüştür. Molekölü oluşturan atom ve atom grupları içerisinde yedi (7) farklı düzlem tanımlanmıştır. [C8-C9-C10-C11-C12-C13-C14-O65-N2-Cu1] düzlemiyle tanımlanan P4 düzleminde 0.4967(2) Å değeriyle C13 atomunun maksimum sapma gösterirken P7 [Cu1-N3-O7] düzlemindeki atomların aynı düzlem içerisinde oldukları belirlenmiştir. 3,5-Dihidroksibenzoik asidin benzen halkasındaki ortalama C-O bağ uzunluklarının 1.3654(15) Å değerindedir. Benzen halkası dışındaki C-O bağ uzunluklarının ise 1.269(3) Å dur. Kompleks moleküldeki olası tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde daha önce rapor edilmiş çalışmalardaki değerlerle de uygunluk içerisinde. Birim hücre

içerisinde molekül ve kristal yapının kararlılığını destekleyen, moleküleri N-H...O ve moleküllerarası O-H...O, N-H...O ve C-H...O [O7-H20...O6=1.98(2)Å ve O7-H20...O3=1.83(2)Å] kuvvetli ve zayıf hidrojen bağı etkileşmelerinin olduğu belirlenmiştir.

[Cu(2-picolate)₂]₂H₂O (C₁₂H₁₂CuN₂O₆) kompleksinin kristal yapısı aydınlatıldı (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. (C₁₂H₁₂CuN₂O₆) molekülün (a) kimyasal diyagramı (b) moleküler yapısı

C₁₂H₁₂CuN₂O₆ kompleksinde (4+2) altılı koordinasyon oluşturan bakır iyonu (Cu⁺²) dört bağı oksijenle (O) elde etmiş olup bu oksijen otomunun iki bağı birim hücrede farklı simetri konum koordinatlarındaki polimerik yapıyı oluşturan moleküllerin oksijenlerdir [Cu–O 2.768(2) Å]. Kalan iki bağı ise azotla (N) tamamlayarak hafif çarpık ortogonal bir yapıyı oluşturmuştur. Birim hücre paketlenmesinde bu kristal yapının ziz-zag bir şekil oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.38). Ortogonal geometriyi oluşturan bağ uzunluklarından Cu–O 1.944(4) Å ve Cu–N 1.961(5) Å değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değerler literatürde rapor edilen Cu–O ve Cu–N bağ uzunluklarıyla 1.945(3) Å ve 1.965(3) Å (Siddiqui, 2012) yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

Kompleks yapıda var olan su molekülleri kendi aralarında O-H...O hidrojen bağı etkileşmeleri yaptığı ve önemli C-H...O moleküllerarası hidrojen bağlarını etkileşimleri görülmüştür.

Her molekül belli ve özgün işlevlere sahiptir. Endüstride, gıda sanayinde ve kimyasal madde sentezlerinin başlangıç veya ara maddesi olarak çok sıklıkla ve yaygın olarak antimikrobiyal etki gösteren aromatik yapılu asitler kullanılmaktadır. Hazırlanan kompleks moleküllerin antimikrobiyal aktiviteleri test edilerek bu moleküllerin antimikrobiyal etkileri verilmiştir (Tablo 5.1). Standart antibiyotikler ile kıyaslandığında test edilen moleküllerin önemli derecede etkin bir antimikrobiyal etkiye sahip olmadıkları görülmüştür. Test edilen mikroorganizmalardan *Candida albicans* ve *Saccharomyces cerevisia* gibi mayalara karşı herhangi bir antimikrobiyal etki gözlenmezken bakteriler üzerinde en geniş antimikrobiyal etki spektrumu $C_7H_8N_2O$ molekülü sağlamıştır. Bunu $(C_{14}H_{18}N_2O_4)Cu^{+2}(C_7H_7SO_3)$, 10-1 ve $[Co(H_2O)_6]_2(C_7H_7SO_3)$ kompleks molekülleri takip etmiştir. Test edilen malzemelere karşı gram pozitif bakteri *Bacillus subtilis* ATCC 6633 suşu tüm moleküllere karşı hassasiyet gösterirken *Sarcina lutea* ATCC 9341NA, MRSA, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Klebsiella pneumonia* ve *Listeria monocytogenes* ATCC 764 tüm moleküllere karşı direnç göstermiştir.

Tablo 5.1. Aromatik yapılı kompleks moleküllerin antimikrobiyal etkileri

| Mikroorganizmalar | Aromatik Yapılı Kompleks Moleküller | | | | | | Kontrol | |
|--|-------------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------|----------|
| | 8-1 100µL | 2-1 100µL | 2-4 100µL | 10-1 100µL | 10-4 100µL | 10-5 100µL | Chl | Nistatin |
| <i>Sarcina lutea</i> ATCC 9341NA | - | - | - | - | - | - | 32 | TE |
| <i>E. aerogenes</i> ATCC 13048 | - | - | 14 | - | - | - | 18 | TE |
| <i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633 | 11 | 9 | 10 | 12 | 8 | 10 | 24 | TE |
| <i>Escherichia coli</i> ATCC 39628 | - | 10 | 16 | 9 | 12 | - | 25 | TE |
| <i>Serratia marcescens</i> * | - | 11 | 11 | 10 | - | 8 | 23 | TE |
| <i>E. feacalis</i> ATCC 29212 | - | | - | - | 13 | - | 18 | TE |
| MRSA* | - | - | - | - | - | - | 23 | TE |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853 | - | - | - | - | - | - | 10 | TE |
| <i>Klebsiella pneumonia</i> * | - | - | - | - | - | - | 18 | TE |
| <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 7644 | - | - | - | - | - | - | 12 | TE |
| <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | - | - | - | - | - | - | TE | 24 |
| <i>Candida albicans</i> * | - | - | - | - | - | - | TE | 24 |

| | | |
|--|---|---|
| 8-1: C ₂₁ H ₂₃ CuN ₂ O ₁₂ kompleksi | 2-1: (C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kompleksi | 2-4: C ₇ H ₈ N ₂ O molekülü |
| 10-1: C ₁₂ H ₁₂ CuN ₂ O ₆ | 10-4: [Co(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kompleksi | 10-5: [Ni(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kompleksi |

(*): İzolatlar Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Laboratuvarından temin edilmiştir

Chl: Chloramphenical (30 µg) ; Nys: Nystatine (100U), TE: Test Edilmedi

Enzimler, biyokimyasal reaksiyonları başlatan, hızlandıran ve reaksiyonlardan değişmeden ayrılan bileşiklerdir. Amilaz, ksilanaz ve glukanazlar endüstri ve gıda sanayinde sıklıkla uygulamaları olan enzimlerdir. Endo-1,4- β -ksilanaz ve endo-1,4- β -glukanaz enzimleri anaerobik rumen fungusu *Neocallimastix* sp. GMLF1'den izole edilmiş ve sırasıyla *E. coli* X1B ve C1A suşlarında ifade edilmiştir (Çömlekcioglu ve ark, 2010). Bitki hücre duvarı yapısında bulunan ve doğadaki en bol hammaddelerden olan selüloz ve ksilanın degradasyonunu gerçekleştiren bu enzimler endüstriyel ve ekonomik öneme sahiptirler (Kıran ve Çömlekcioglu, 2006). Dolayısıyla bu enzimlerin endüstriyel alanda karşılaşılabilecekleri çeşitli metal iyonlarına ve kimyasallara karşı olan direnci veya toleransı önem arz edebilmektedir. Bu çalışmada da sentezlenen kompleks moleküllerin enzimlerin aktiviteleri üzerine nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Molekül 10.4'ün de enzim aktivitelerini her iki konsantrasyonda da bir miktar arttırdığı görülmektedir. Molekül 2.4 ve 10.4'ün olumlu etkisi Endo-1,4- β -Glukanaz enzimi üzerine daha fazla olmuştur.

Tablo 5.2. Enzim aktiviteleri üzerine sentezlenen kimyasalların etkisi (% \pm SEM)

| Moleküller | Molekül Konsantrasyonları | | | |
|------------|---|----------------|---|----------------|
| | 5 mM | 10 mM | 5 mM | 10 mM |
| | Endo-1,4- β -Ksilanaz Aktivitesi (% \pm SEM) | | Endo-1,4- β -Glukanaz Aktivitesi (% \pm SEM) | |
| Kontrol* | 100 \pm 0.89 | 100 \pm 1.17 | 100 \pm 1.17 | 100 \pm 1.07 |
| 2.1 | 85 \pm 0.75 | 80 \pm 0.72 | 90 \pm 3.83 | 65 \pm 2.32 |
| 2.4 | 105 \pm 1.13 | 88 \pm 1.82 | 110 \pm 4.0 | 110 \pm 2.72 |
| 10.1 | 95 \pm 1.82 | 82 \pm 1.21 | 63 \pm 1.47 | 44 \pm 2.27 |
| 10.4 | 104 \pm 1.64 | 106 \pm 4.67 | 119 \pm 11.17 | 128 \pm 1.92 |

| | |
|---|--|
| 2-1: (C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cu ⁺² (C ₇ H ₇ SO ₃) kompleksi | 2-4: C ₇ H ₈ N ₂ O Molekülü |
| 10-4: [Co(H ₂ O) ₆] ₂ (C ₇ H ₇ SO ₃) kompleksi | 10-1: C ₁₂ H ₁₂ CuN ₂ O ₆ |

- Kontrol grubuna kimyasal eklenmemiştir.

Bununla beraber molekül 2.1 ve 10.1 her iki enzimin aktivitesini düşürürken, Endo-1,4- β -glukanaz molekül 10.1'den daha fazla etkilenmiştir. Bu moleküllerin enzim aktivitesi üzerinde oluşturdukları olumlu veya olumsuz etkilerin nedeni taşıdıkları metal

iyonları olduğu düşünülmektedir. Molekül 2.4 sananayide kullanılan bir ligand,ve molekül 10.4 ise Co^{+2} içermektedirler ve daha önce yapılan çalışmalarda Co^{+2} 'ın selülaz ve ksilanaz aktiviteleri üzerine olumlu etkisi olduğu bildirilmiştir (Çömlekcioğlu ve ark., 2010; Kiddinamoorthy et al., 2008). Ayrıca enzim aktivitelerini olumsuz etkileyen molekül 2.1 ve 10.1 Cu^{+2} içermektedir ve Cu^{+2} iyonları çalışılan enzimler üzerine enzimin aktivitesini azaltan (inhibe edici) bir etkisi olduğu literatürde gösterilmiştir (Sanghi et al., 2010).

Tez kapsamında çalışılan ve yapıları aydınlatılan kompleks moleküllerle ilgili bilimsel yayınlar aşağıda sunulmaktadır.

- 1. Arslan A.,** Çelik Ö., Keser S., Köstekçi S., Kıyak T. and Aslantaş M., Synthesis, Structural Characterization, Thermal and Biological Analyses of $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)\text{Cu}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)$ Complex 1st International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2013) (2013) (Kabul edildi).
- 2. Arslan A.,** İspir E., Şahin E., Keser S., Aslantaş M., Synthesis, Structural Characterization and Enzymatic Activities of Some Transition Metal Complexes. TUCr2012 Turkish Crystallographic Meeting. P026 (2012).
- 3. Arslan A.,** İspir E., Şahin E., Keser S., Aslantaş M., Synthesis, Structural Characterization, Thermal analysis and Activities of Some Transition Metal Complexes. TUCr2012 Turkish Crystallographic Meeting. P027 (2012).

KAYNAKLAR

- Andrei, S.B., Judith, A.K.H., Nichola, S.M. ve Melvyn, K. 2001. Hexaaquanichel(II) bis(p-tolylsulfonate). *Acta Crystallographica*, E57: 485-487.
- Arora, S.K. ve Sundaralingam, M. The Cristal and Molecular Structure of 4-Methyl Sulfonic acid(p-Toluenesulfonic asid) Monohydrate, $C_7H_8SO_3 \cdot H_3O^+$ an Oxonium Salt. *Acta Crystallographica* B27 1293-1298 (1970).
- Ashraf, M.K., Rajeev, R., Brent, M., Alexander A. and Duoduo B. Theoretical Desing of Bioinspired Macromoleculer Electrets Based on Anthranilamide Derivatives :InterScience:1-8 (2009).
- Aslantaş, M., Tümer, M. ve Şahin E. Spectroscopic, thermal and voltametric studies of crystalline complex trans-*N,N'*-bis(salicylidene)-1',2'-cyclohexanediamine with Cu(II). *Spectrochimica Acta Part A* 71 263-268 (2008).
- Aydın, Ö., Delibaş, N.Ç., Necefoglu, H. ve Hökelek, T. Diaquabis(2-iodobenzoato- κ O) bis-(nicotiamide- κ N¹) copper (II). *Acta Crystallographica Section E*68: 1162-1163 (2012).
- Aygan, A., Arıkan, B. Production and characterization of multifunctional endoxylanase by *Bacillus* sp. X13. *Turk J Biol* 33: 231-237 (2009).
- Azaroff, V.L. *Elements of X-Ray Crystallography*. M.C-Graw-Hill Book Company, London (1968).
- Azaroff, V.L. *Elements of X-Ray Crystallography*. M.C-Graw-Hill Book Company, London (1969).
- Bin, X., Yan-Yan, Z., Wen-Long, L., and Xiao-Ya, H. Hexaaquanichel(II) bis{[N-(2-hydroxybenzylidene) alanyl]glycinato] cuprate(II)} dodecahydrate *Acta Crystallographica* E62 1508-1509 (2006).
- Bruno, G., Randaccio, L., A Refinement of the Benzoic Acid Structure at Room temperature. *Acta Crystallographica* B36 1711-1712 (1980).
- Christova, T.Y., Duridanova, D.B. and Setchenska, M.S., Enhanced Heme Oxygenase Activity Increases the Antioxidant Defense Capacity of Guinea Pig Liver Upon Acute Cobalt Chloride Loading: Comparison With Rat Liver. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 131, 177-184 (2002).
- Christova, T.Y., Gorneva, G.A., Taxirov, S.I., Duridanova, D.B. and Setchenska, M.S., Effect of cisplatin and cobalt chloride on antioxidant enzymes in the livers of Lewis

- lung carcinoma-bearing mice: protective role of heme oxygenase. *Toxicol. Lett.* 138, 235-242 (2003).
- Cullity, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Pub. Com., USA (1972).
- Comlekcioglu, U., Ozkose, E., Tutus, A., Akyol, I. ve Ekinçi, M.S. "Cloning and characterization of cellulase and xylanase coding genes from anaerobic fungus *Neocallimastix* sp. GMLF1", *International Journal of Agriculture & Biology (ISI)* 12, 691-696 (2010)
- Cremer, D., and Pople, A. A General Definition of Ring Puckering Coordinates. *Journal of the American Chemical Society.* 97:6 (1975).
- Çelik, Ö., 2005. Fetelazin Ligandlı Metal Kompleksler ile Bazı Diyofosfonato komplekslerin Kristal ve Molekül Yapı Araştırmaları. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 87s
- Ersan, Y., Koç, E., Necefoğlu, H. ve Kırpık, M.A. Kobalt(II) p-hidroksibenzoat'ın dietilnikotinamid kompleksinin ergin fare (*mus musculus albinos*) karaciğeri üzerine histopatolojik etkileri. *Kafkas Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 1, 1-4 (2008).
- Farrugia, L.J. ORTEP III for Windows-a version of ORTEP III with a graphical user interface(GUI). *Journal of Applied Crystallography* ,30,565 (1997).
- Gicovazzo, C., Monaco, H.L., Vierbo, D., Scordari F., Gili G., Zanotti G. ve Cattil M., *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography. Oxford Uni. Pres (1992).
- Gicovazzo, C., Monaco, H.L., Artili G., Vierbo, D., Ferrari, G., Gili G., Zanotti, G. ve Catti, M.,. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Uni. Pres (2002).
- Hökelek, T., Yılmaz, F., Tezcan, B., Sertçelik, M. ve Necefoğlu, H. Tetraaquabis(isonicotinamide- κ N¹)- cobalt(II) bis(4 formylbenzoate) dihydrate *Acta Crystallographica Section E*65:1130-1131 (2012).
- Irshad, S., Mahmood, M. ve Perveen, F. In-Vitro Anti-Bacterial Activities of Three Medicinal Plants Using Agar Well Diffusion Method. *Research Journal of Biology*, 2(1):1-8 (2012).
- Johnson, E.H., Al-Habsi, K., Kaplan, E., Srikandakumar, A., Kadim, I.T., Annamalai, K., Al-Busaidy, R. ve Mahgoub, O. Caprine Hepatic Lipidosis Induced Through the Intake of Low Levels of Dietary Cobalt. *The veterinary journal*, 168, 174-179 (2003).

- Huo, L.H., Lu, Z.Z., Goa, S., Zhao, H. ve Zhao, J.G. Bis[μ -3-methoxysalicylaldehyde (4-methoxy-benzoyl) hydrazonato] bis[pyridinecopper(II)] methanol disolvate. *Acta Crystallographica Section E* :1636-1638 (2004).
- Karcioglu, L., Tanis, H., Comlekcioglu, N., Diraz, E., Kireci, E., and Aygan, A. Antimicrobial activity of *Salvia trichoclada* in southern Turkey. *Int. J. Agric. Biol.*, 13: 134–136 (2011).
- Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A. Structure Determination by X-Ray Crystallography, Plenum Pres (1988).
- Miller, GL. Use of dinitrosalicylic reagent for the determination of reducing sugars. *Annal Chem* 31: 426-428 (1959).
- Ming-Li, L., Jian-Min, D., Da-Qi, W. and Da-Cheng, L. [1 Acetylacetone (2-hydroxybenzoyl)- hydrazonato] pyridinecopper(II). *Acta Crystallographica Section E* : 1662-1664 (2005).
- Pourahmad, J., O'Brien, P.J., Jokar, F. and Daraei, B. Carcinogenic Metal Induced Sites of Reactive Oxygen Species Formation in Hepatocytes. *Toxicology In Vitro*, 17, 803-810 (2003).
- Sanghi, A., Garg, N., Gupta, V.K., Mittal, Ashwani, & Kuhad, R.C.. One-step purification and characterization of cellulase-free xylanase produced by alkalophilic *Bacillus subtilis* ash. *Brazilian Journal of Microbiology*, 41(2), 467-476 (2010).
- Sertçelik M., Delibaş N.-Ç., Necefoğlu H. ve Hökelek T. Diaquabis(4-formlybenzoato- κ O¹) bis-(nicotiamide- κ N¹) copper (II). *Acta Crystallographica Section E*68: 1010-1011 (2012).
- Sheldrick, G. M. SHELXS-97. Program for crystal structure solution. Göttingen (1997).
- Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for refinement of crystal structures. Göttingen, Germany: University of Göttingen (1997).
- Siddiqui, K. A. 1-D Hydrogen bonded water in Cu(II)-picolinate coordination polymer: synthesis, crystal structure, and thermogravimetric analysis. *Journal of Coordination Chemistry* Vol:65 4168-4176 (2012).
- Spek, A., Platon L. A multipurpose Crystallographic tool. Utrecht, The Netherlands: University of Utrecht (2003).
- Stout, J. and Sümer, A. X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası (1966).
- Ursel, A. Natural care – Vitamins & Minerals Handbook. Dorling Kindersley, London, (2001).

- Viarengo, A. Biochemical Effects of Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin* . 16, 153-158 (1985).
- Qu, Y., Liu Z.D., Zhu, H.-L. ve Tan, M.-Y. Hexaaquanichel(II) bis(p-nitrobenzoate) dihydrate Acta Crystallographica Section E: 1306-1307 (2004).
- Xie, Y.-R., Yang, Y.-C., Yuan, X.-Y. ve Yang, R.-Q., Heaaquanichel(II) 2-methyl-5-nitrobenzenesulfonate tetrahydrate. Acta Crystallographica Section E : 2683-2684 (2006).
- Wilson, A. J. C. (Ed.) International tables for crystallography: Mathematical, physical and chemical tables (2nd ed., Vol. C). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer (1995).
- Zhong, K.L. ve Qian, M.Y. A novel one-dimensional Co^{II} coordination polymer: catena-poly[[diaquabis(sulfato- κ O) cobalt(II)]- μ - 4,4'-bipyridine- $\kappa^2 N: N'$] [[triaqua(sulfato- κ O) cobalt(II)]- μ - 4,4'-bipyridine- $\kappa^2 N: N'$] Acta Crystallographica Section C68:265-268 (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Akif ARSLAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 28.04.1973 Bucak /Burdur
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (505) 913 63 27
e-posta : akifarslan@hotmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|---------------|-------------------|------------------|
| Yüksek lisans | KSÜ /Fizik Bölümü | 2001 |
| Lisans | ÇÜ/ Fizik Bölümü | 1997 |
| Lise | İskenderun Lisesi | 1991 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|------------|----------------------------------|---------------------|
| 2007-..... | O.K.Ü. Düziçi Meslek Yüksekokulu | Öğretim Görevlisi |
| 2001-2007 | K.S.Ü. Düziçi Meslek Yüksekokulu | Öğretim Görevlisi |
| 1998-2001 | K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi | Araştırma Görevlisi |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yapılan makaleler

1. A.Doğan, Y.Havvatoğlu, **A.ARSLAN**, “An investigation of the martensitic volume fraction observed during martensitic phase transformation in some iron-based alloys.” The European Physical Journal Applied Physics V.15 N.2, 79-85 (2001).
2. A.Doğan, **A.ARSLAN**, Y.Havvatoğlu, “On the temperature dependence of strain associated with the domain wall in martensitic phase transition from fcc to fct” Indian Journal of Pure and Applied Physics, V.40,N 775-779 (2002).

Ulusal hakemli Bildiri Dergisinde Çıkan Makaleler

1. A.Doğan, **A.ARSLAN**, Y.Havvatoğlu, “In-Tl alaşımlarda gözlenen Martensistik faz dönüşümlerinde bölge duvarlarına eşlik eden zorlanma ifadelerinin elde edilmesi.” Proceedings of the 2nd National Congress On Condensed Matter Physics, No: 168-174(2001).

Kongre ve Sempozyumlar

4. A.Doğan, Y.Havvatoğlu, **A.ARSLAN**, “Bazı Demir alaşımları için Martensite hacim kesirlerinin teorik olarak elde edilmesi.” YMF 2000, TFD II. Ulusal Yoğun mMadde Fiziği Kongresi(22-24 Haziran 2000)
5. **Arslan A.**, İspir E., şahin E., Keser S., Aslantaş M., Synthesis, Structural Characterization and Enzimatic Activities of Some Transition Metal Complexes. TUCr2012 Turkish Crystallographic Meeting. P026 (2012)
6. **Arslan A.**, İspir E., şahin E., Keser S., Aslantaş M., Synthesis, Structural Characterization, Thermal analysis and Activities of Some Transition Metal Complexes. TUCr2012 Turkish Crystallographic Meeting. P027 (2012)
7. Aslantaş M., Kendi E., **Arslan A.**, Kıyak T., Structures of Tetragonal Lysozyme Crystals at Cryo- and Room- Temperatures. TUCr2012 Turkish Crystallographic Meeting. P011(2012).