

**BAZI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
KRİSTAL YAPILARININ VE MOLEKÜLER
KONFORMASYONLARININ X-IŞINLARI KIRINIMI
YÖNTEMİ VE KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE
İNCELENMESİ**

**ANALYSIS OF THE CRYSTAL STRUCTURES AND
MOLECULAR CONFORMATIONS OF SOME LIGANDS
AND THEIR METAL COMPLEXES BY X-RAY
DIFFRACTION AND CHEMICAL COMPUTATION
METHODS**

131115

ERTAN ŞAHİN

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
FİZİK Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2003

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman)

.....
(Doç. Dr. Semra İDE)

Üye

.....
(Prof. Dr. Mürşide TÜZÜN)

Üye

.....
(Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY)

Üye

.....
(Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK)

Üye

.....
(Doç. Dr. Mehmet KABAK)

ONAY

Bu tez/...../2003 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../2003

.....
Prof. Dr. Seyfi KULAKSIZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

EC YAKINIKI ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANLARI

BAZI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ VE MOLEKÜLER KONFORMASYONLARININ X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ VE KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Ertan ŞAHİN

ÖZ

Bu çalışmada, aşağıda belirtilen Schiff bazı ligandları ile hazırlanmış Ni(II) ve Sn(IV) kompleksleri ve nikotinamid, benzimidazol ligandlarının Zn(II) komplekslerinin molekül ve kristal yapıları, tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Yapı analizinde kullanılan kırınım verileri Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde, MoK α ışını kullanılarak kaydedilmiştir. Bu veriler, kişisel bilgisayarlar için geliştirilmiş WinGX paket program sistemindeki SHELXS97 ve SHELXL97 kristal yapı çözüm ve arıtım programları kullanılarak değerlendirilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası atomik etkileşimler PARST97 programı ile belirlenmiştir. Moleküler diyagram ve şekiller ise CHEMWIND ve ORTEPIII programları kullanılarak çizilmiştir.

Tek kristal yapı analizi yapılan kompleksler;

I) Bis-[N-(2,4-dimetoksibenziliden)-2-merkaptanilinato]Ni(II), [Ni(C₁₅H₁₄NO₂S)₂] kompleksi,

II) Sırasıyla, Me₂Sn(OC₆H₄CH=NC₅H₃NO), Me₂Sn(OC₆H₃BrCH=NC₅H₃NO) ve Me₂Sn(OC₆H₃OHCH=NC₅H₃NO) formülleriyle belirtilen N-(3-hidroksipridin-2-yl)salisilidenimin, N-(3-hidroksipridin-2-yl)-5-bromo salisilidenimin ve N-(3-hidroksipridin-2-yl)-5-hidroksi-salisilidenimin Schiff bazı ile hazırlanmış kalay(IV) kompleksleri,

III) Diklorobis(benzimidazol)Zn(II), [ZnCl₂(C₇H₆N₂)₂] ve dibromobis(benzimidazol)Zn(II), [ZnBr₂(C₇H₆N₂)₂] kompleksi,

IV) Dibromobis(nikotinamid)Zn(II), $[ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksidir.

Tek kristal formda olmayan ligandlar, bileşikler ve komplekslerle ilgili yapılan çalışmalar ise aşağıdaki gibi özetlenebilir;

I) $M(izo)_2X_2$ ($M=Co, Mn, Zn$; $X=Cl, Br$; $izo=izonikotinamid$) ve $M(izo)X_2$ ($M=Zn, Cu$, $X=I$; $M=Hg$, $X=Br$) Stokiyometrisine sahip metal halojen izonikotinamid kompleksleri, x-ışınları toz kırınımı deseni , FT-IR ve ALCHEMY2000 enerji indirgeme programı kullanılarak karakterize edilmiştir.

II) *N-trans*-sinamiliden-2-merkaptanilin ligandının Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri, x-ışınları toz kırınımı deseni, IR spektrumu ve enerji indirgeme çalışmaları yapılarak incelenmiştir.

III) *Taxus baccata L*, bitkisinden elde edilen Larisiresinol ve Taksiresinol lignanları için moleküler mekanik (MM3) ve yarı-deneysel (PM3, AM1) hesaplamalar yapılarak, moleküler konformasyonları incelenmiş ve enerji büyüklükleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleksler, Schiff bazı, Enerji minimizasyonu, Lignan

Danışman: Doç. Dr. Semra İDE, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı.

ANALYSIS OF THE CRYSTAL STRUCTURES AND MOLECULAR CONFORMATIONS OF SOME LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES BY X-RAY DIFFRACTION AND CHEMICAL COMPUTATION METHODS

Ertan ŞAHİN

ABSTRACT

In this study, the molecular and crystal structures of the following Schiff base ligands with Ni(II), Sn(IV) atoms and the ligand complexes of Zn(II) with nicotinamide and benzimidazole were determined by the single crystal x-ray diffraction method.

Diffraction data used for structure analysis were recorded on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer with MoK α radiation. The structures were solved by SHELXS97 and SHELXL97 crystal structure determination and refinement programs incorporated in the WinGX package for the personal computers. The intra and intermolecular interactions and hydrogen bonding geometries were determined by PARST97. The figures of molecules and chemical diagrams were drawn by ORTEPIII and CHEMWIND programs.

The complexes related to single crystal x-ray diffraction studies may be summarized as follows;

I) The Ni(II) complex of N-(2,4-dimethoxy benzylidene)-2-mercaptoaniline, [Ni(C₁₅H₁₄NO₂S)₂].

II) The diorganotin(IV) complexes of N-(3-hydroxypyridine-2-yl)salicylideneimine, N-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-bromo salicylideneimine and N-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-hydroxy-salicylideneimine Schiff bases formulated as Me₂Sn(OC₆H₄CH=NC₅H₃NO), Me₂Sn(OC₆H₃BrCH=NC₅H₃NO) and Me₂Sn(OC₆H₃OHCH=NC₅H₃NO), respectively.

III) Dichlorobis(benzimidazole)Zn(II), [ZnCl₂(C₇H₆N₂)₂] and dibromobis(benzimidazol) Zn(II), [ZnBr₂(C₇H₆N₂)₂] complexes.

EC YÖKSTKÖNÜMLÜK KURUMU
DOKÜMANLARI
2004

IV) Dibromobis(nicotinamide)Zn(II), $[\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ complex.

The other studies related to some ligands, compounds and complexes which have crystalline form given as follows;

I) Metal halide isonikotinamide complexes of the following stoichiometries, $\text{M(iso)}_2\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{iso}=\text{isonicotinamide}$) and M(iso)X_2 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{X}=\text{I}; \text{M}=\text{Hg}, \text{X}=\text{Br}$) were characterized by x-ray powder diffraction patterns, FT-IR spectra and ALCHEMY2000 energy minimizer program.

II) Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of the bidentate thiol ligand *N-trans*-cinnamylidene-2-mercaptoaniline which is obtained from *trans*-cinnamylidene-2-mercaptoaniline and 2-mercaptoaniline were also characterized by their x-ray powder diffraction measurements, and IR spectra. At the same time, energy minimization studies of the molecules were carried out.

III) Molecular mechanic and semi-empiric calculations and conformational analysis of the two lignans larisiresinol and taxiresinol which have isolated from the heartwood of the *Taxus baccata* L, have been established by using MM3, AM1 and PM3 programs.

Keywords: Metal complexes, Schiff base, Energy minimization, Lignan

Adviser: Doç. Dr. Semra İDE, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini paylaştığım hocam Doç. Dr. Sayın Semra İDE' ye,

X-ışınları laboratuvar imkanlarını bizlere sağlayan hocalarımız Sayın Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ, Prof. Dr. Engin KENDİ, Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK ve Prof. Dr. Süheyra ÖZBEY' e,

Kristalleri sentezleyen ve kimyasal yorumlarında yardımcı olan, hocam Sayın Prof. Dr. Mürşide TÜZÜN (AÜ) başta olmak üzere, Prof. Dr. Şenay YURDAKUL (GÜ), Doç. Dr. Gül ÖZTAŞ (AÜ), Doç. Dr. Nilgün ANCIN (AÜ) ve Araştırma görevlileri Ahmet ATAÇ ve Mustafa KURT' a,

Ortak çalışma alanını paylaştığım x-ışınları laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma,

03 T03 604 001 numaralı proje ile tez çalışmalarına maddi katkı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi' ne,

Her zaman destek ve sevgilerini yanımda hissettiğim biricik aileme ve eşim Sibel ŞAHİN' e,

İçtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. BRAGG YANSIMASI VE EWALD YANSIMA KÜRESİ	2
2.1. Bragg Yansımalarının Şiddeti	5
2.1.1. Yapı Faktörü.....	6
2.1.2. Kutuplanma Düzeltmesi.....	7
2.1.3. Lorentz düzeltmesi.....	8
2.1.4. Soğurma Düzeltmesi.....	9
2.1.4.1. Yarı-Deneysel Soğurma Düzeltmesi	10
2.1.5. Sıcaklık Faktörü.....	12
2.2. Kristal Yapıların Çözümü ve Arıtımı	15
2.2.1. Yapı faktörü genliklerinin istatistiksel analizi	15
2.2.2. Direkt Yöntemler.....	20
2.2.3. Yapı ve Yapı Yarı-değişmezleri.....	22
2.2.3.1. Yapı Değişmezleri Kavramı	22
2.2.3.2. Yapı Yarı-Değişmezleri	24
2.2.3.3. Olasılık Yöntemleri	24
2.2.4. Faz Belirleme İşlemi.....	26
2.2.4.1. Yapı Faktörlerinin Normalizasyonu.....	27
2.2.4.2. Faz İlişkilerinin Kurulması.....	27
2.2.4.3. Başlangıç Seti Yansımalarının Belirlenmesi.....	28
2.2.4.4. Başlangıç Fazlarının Tayini	30
2.2.4.5. Faz Belirleme	31
2.2.4.6. Doğru Çözümün Belirlenmesi.....	33
2.2.4.7. E-Haritasının Yorumlanması	36
2.2.4.8. Yapının Belirlenmesi Ve Arıtılması	38

2.2.5. Fark Fourier Yöntemi.....	40
3. X-IŞINLARI KIRINIMMETRESİ.....	43
3.1. Işın Seçimi	44
3.2. X-Işınlarının Algılanması	45
3.2.1. Parıldama Algıçları.....	47
3.3. Tek Kristal Kırınımmetresi.....	48
3.3.1. Dört-eksenli Kırınımmetrenin Koordinat Sistemi.....	50
3.3.2. Enraf- Nonius CAD4 Kırınımmetresi.....	51
4. DÖRT EKSENLİ KIRINIMMETRE YÖNTEMİ	54
4.1. Yansımaların Belirlenmeye Başlanması	54
4.2. Yansımaların Merkezlenmesi.....	55
4.3. Yönelim Matrisi	56
4.4. Yansımaların İndislenmesi.....	57
4.5. Kırınım Verilerinin Toplanması.....	58
5. POLİKRİSTAL ÖRNEKLERDE KIRINIM	60
6. MOLEKÜLER MEKANİK	63
6.1. Enerji Minimizasyonu.....	64
6.2. MM3.....	65
7. YARI DENEYSEL YÖNTEMLER.....	66
8. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMÜ.....	67
8.1. Arıtım	70
9. MOLEKÜL VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ	75
9.1. $Ni(C_{15}H_{14}NO_2S)_2$ Kompleksinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi	75
9.2. $M(C_{15}H_{12}NS)_2$ (M: Ni, Zn, Cd) komplekslerinin yapısal analizi	84
9.3. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$, $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ ve $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ Komplekslerinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi.....	92
9.4. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ ve $ZnBr_2(C_7H_6N_2)_2$ Komplekslerinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi.....	112
9.5. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ Kompleksinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi	124
9.6. İzonikotinamid Metal(II)-Halojen Komplekslerin Yapısal Analizi.....	131
9.7. Larisiresinol ve taksiresinol lignanlarının yapısal analizi	138
10. GENEL SONUÇLAR.....	145
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	151

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Laue kırınım koşulu için Ewald yansıma küresi	4
Şekil 2.2. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait Wilson grafiği	20
Şekil 2.3. Aynı h yansımasını içeren beş adet triplet' in birleşiminin kompleks uzayda vektörel gösterimi.	26
Şekil 2.4. Üç adet yansımadan oluşan (18, 73, 96) başlangıç seti. Bu yansımalar tanjant işleminin ilk döngüsünde 24 ve 37 nolu yansımalarla ait fazları belirlemek için kullanılır.	29
Şekil 2.5. İlave yansımalarla (27, 38 ve 63) oluşturulan başlangıç seti ve diğer fazlara geçiş.	29
Şekil 2.6. MULTAN' da ağırlık şeması.	33
Şekil 2.7. SHELXS-86' da Fourier döngüsü.	39
Şekil 2.8. Model atomun konum hatası (a) ve karşılık gelen fark sentezi (b).	41
Şekil 2.9. Yer değiştirme parametre hataları ve bunların fark sentezine etkisi; (a) model atom için çok küçük izotropik hareket varsayılmış, (b), (c) gerçekten anizotropik yer değiştirme olduğunda izotropik hareket varsayılmıştır.	42
Şekil 3.1. CAD4 kırınım metresinin sayma sistemi	47
Şekil 3.2. Ters örgü uzayında ekvatorial gonyometre geometrisi	49
Şekil 3.3. Dört eksenli ekvatorial kırınım metresinin temel geometrisi.	50
Şekil 3.4. Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde ayarlar ve kırınım verilerinin toplanması	52
Şekil 5.1. r yarıçaplı kürenin Ewald küresiyle kesişimi ve A noktasına göre oluşan kırınım konisi	62
Şekil 9.1. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksinin kimyasal sentezi.	76
Şekil 9.2. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	81
Şekil 9.3. $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$, ([M: Ni(II), Zn(II), Cd(II)] komplekslerinin kimyasal diyagramı.	86
Şekil 9.4. a) 2-(sinamil)-benzotiyazol ile (b) $\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$, (c) $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$, (d) $\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$ bileşiklerine ait toz kırınım desenleri.	88
Şekil 9.5. (a) 2-(sinamil)-benzotiyazol ve (b) $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$ [M: Cd(II), Ni(II), Zn(II)] komplekslerine ait en olası konformasyon (hidrojen ve karbon atomları, sadelik için sembollerle gösterilmiştir.)	91
Şekil 9.6. Schiff bazlarının yapısı.	93
Şekil 9.7. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	98
Şekil 9.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	102
Şekil 9.9. Ligandlarda molekül içi hidrojen aktarımı; X: H (1), Br (2).	103
Şekil 9.10. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sn}$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	110
Şekil 9.11. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	116
Şekil 9.13. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.	128
Şekil 9.14. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin kristal yapısı.	128

Şekil 9.15. $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ komplekslerinin genel moleküler konformasyonu	135
Şekil 9.16 (a) $\text{Hg(izo)}\text{Br}_2$, (b) $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiklerine ait toz kırınım desenleri.	137
Şekil 9.17. Larisiresinol (1) ve taksiresinol (2) bileşiklerinin kimyasal diyagramları.	138
Şekil 9.18. Larisiresinol (a) ve taksiresinol (b) lignanlarının kiral merkezdeki C7' karbon atomları için belirlenen en düşük enerjili izomerleri.....	144



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kristali için <i>Psi</i> -taramasında kullanılan yansımalar.	12
Çizelge 2.2. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiğinin Şekil 2.2'de görülen Wilson grafiğini elde etmek için Eş. 2.34 de kullanılan farklı terimlerin sayısal değerleri.	19
Çizelge 9.1. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri.	76
Çizelge 9.2. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	77
Çizelge 9.3. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksine ait kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	78
Çizelge 9.4. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).	80
Çizelge 9.5. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).	80
Çizelge 9.6. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).	84
Çizelge 9.7. $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ komplekslerinin x-ışını toz kırınımı sonuçları.	89
Çizelge 9.8. $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ komplekslerinin bazı bağ ve bükülme açıları (°).	90
Çizelge 9.9. $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ komplekslerinin temel titreşim dalga sayısı (cm^{-1})	92
Çizelge 9.10. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri.	94
Çizelge 9.11. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri.	95
Çizelge 9.12. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	96
Çizelge 9.13. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	96
Çizelge 9.14. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).	97
Çizelge 9.15. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).	98
Çizelge 9.16. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).	99
Çizelge 9.17. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	99
Çizelge 9.18. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	100
Çizelge 9.19. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).	100
Çizelge 9.20. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).	101
Çizelge 9.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °).	106
Çizelge 9.22. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri.	107
Çizelge 9.23. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sn}$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	108
Çizelge 9.24. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sn}$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	108

Çizelge 9.25. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).....	109
Çizelge 9.26. $C_{14}H_{14}N_2SnO_3$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)	110
Çizelge 9.27. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	111
Çizelge 9.28. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri	113
Çizelge 9.29. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ bileşiğinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	114
Çizelge 9.30. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	114
Çizelge 9.31. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).....	115
Çizelge 9.32. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).....	116
Çizelge 9.33. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ bileşiğine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	117
Çizelge 9.34. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri	119
Çizelge 9.35. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	120
Çizelge 9.36. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	121
Çizelge 9.37. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).....	121
Çizelge 9.38. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).....	122
Çizelge 9.39. $ZnBr_2(C_7H_6N_2)_2$ bileşiğine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	123
Çizelge 9.40. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri	125
Çizelge 9.41. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.	126
Çizelge 9.42. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.	126
Çizelge 9.43. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).....	127
Çizelge 9.44. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).....	127
Çizelge 9.45. $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	128
Çizelge 9.46. Komplekslerin elemental analiz sonuçları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.....	131
Çizelge 9.47. $HgBr_2(izo)$, $ZnBr_2(izo)_2$ ve $MnCl_2(izo)_2$ komplekslerinin x-ışını toz kırınımı verileri.....	136
Çizelge 9.48. Larisiresinol lignanının (La) ve her bir kiral karbon (C8, C8', C7') atomunun olası 8 izomerleri için, enerji minimizasyonu sonrası bazı dihedral açı büyüklükleri (°) ve sterik enerji değerleri (Kcal/mol)	141
Çizelge 9.49. Taksiresinol lignanının (Ta) ve her bir kiral karbon (C8, C8', C7') atomunun olası izomerleri için, enerji minimizasyonu sonrası bazı dihedral açı büyüklükleri (°) ve sterik enerji değerleri (Kcal/mol)	141

Çizelge 9.50. Moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle (AM1, PM3) en düşük enerjili larisiresinol C7' kiral atomuna ait konformasyon için (C7'*) belirlenen bazı bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı büyüklükleri (Å, °)	142
Çizelge 9.51. Moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle (AM1, PM3) endüşük enerjili taksiresinol C7' kiral atomuna ait konformasyon için (C7'*) belirlenen bazı bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı büyüklükleri (Å, °)	143



1. GİRİŞ

X-ışını kristalografisi geniş kapsamlı ve disiplinler arası bir bilim dalıdır. Kristalografi kimya, mineraloji, madde bilimi ve moleküler biyolojiye maddenin kristal ve molekül yapısı bilgilerini kesin, eksiksiz ve doğru olarak sunar.

Birim hücrede atomların konumlarının, elektron yoğunluğu dağılımının ve ısıl titreşim parametrelerinin belirlenmesi x-ışını yapı analizi çalışmalarının temel amaçlarındandır. Başarılı bir yapı analizi, aynı zamanda bağ uzunluk ve açılarını da büyük hassasiyetle vererek moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşmelere de ışık tutacaktır. Sonuçların güvenilir olabilmesi için deneysel ölçüm düzeneği ve yöntemlerinin, veri değerlendirme işlemlerinin doğru planlanmış olması gereklidir.

Deneysel verilerden yalnızca yapı faktörlerinin genlikleri elde edilebilmektedir. Bu büyüklüklerin ölçülen Bragg şiddetlerinden belirlenebilmesi için veriler üzerinde bir çok düzeltmenin yapılması gereklidir (kinematik değerlerine ulaşabilmek için). Bu düzeltmelerden bazıları deneysel koşullardan kolaylıkla hesaplanabilirken, bir çoğu karmaşık hesaplamalar gerektirir.

Günümüzde moleküler modelleme, deneysel sonuçların yorumlanmasında yardımcı olmak ve yeni moleküllerin tasarlanması amacıyla büyük oranda kullanılmaktadır. Moleküler modellemenin önemi kararlılık, reaktivite ve elektronik özellikler gibi bütün önemli moleküler özelliklerin yapıyla ilişkili olmasından kaynaklanır. Bu amaçla, bir çok farklı yaklaşımları kullanan bilgisayar programları oluşturulmuştur. Yarı-deneysel moleküler orbital (MO) yöntemler, ab-initio hesaplamaları, ligand alanı hesaplamaları, moleküler mekanik, tamamen geometrik olan yöntemler bu yaklaşımların temelini oluşturur.

Toz kırınımı 1930' lu yıllardan itibaren yöntemin kolaylığı ve az sayıda parametrelerle polikristal örneklerin sınırlı da olsa yapısal özelliklerinin tanımlanabilmesi nedeniyle, geniş oranda kullanılmaktadır. Tez çalışmasında özellikle benzer moleküler yapıdaki bileşiklerin toz kırınımı desenleri, kıyaslama yapmak amacıyla kullanılmıştır. Böyle moleküler yapılara ait toz kırınım desenleri kristal sistemlerinin benzer olup olmadığı hakkında bilgi verir, birim hücre boyutları karşılaştırılabilir. Ayrıca pik yükseklikleri karşılaştırılarak hangi yapının daha ağır

atom içerdiği belirlenebilir. Ligand deseni ile karşılaştırılarak birim hücrede metal iyonun olup olmadığı belirlenebilir. Yine kırınım desenleri karşılaştırılarak daha kararlı olan yapılar belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş tek çekirdekli Schiff bazı nikel ve kalay kompleksleri ile, çinkonun benzimidazol ve nikotinamid ligandları ile birlikte klor ve brom atomlarıyla oluşturdukları koordinasyon komplekslerinin kristal yapısı incelenmiştir. Ayrıca Schiff bazı kadmiyum, nikel ve çinko kompleksleri ile isonikotinamid metal halojen komplekslerin toz kırınımı ve moleküler mekanik enerji minimizasyonu yöntemleri ile yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Son olarak da *Taxus baccata* (porsuk ağacı) bitkisinden elde edilen larisiresinol ve taksiresinol lignan'larının moleküler konformasyonları, enerji ve termodinamik büyüklükleri, moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemler kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bütün bu sonuçlarla birlikte maddelerin sentezini gerçekleştiren grupların belirlediği IR spektrumu sonuçları da çalışmaların bütünlüğü açısından değerlendirilerek özet olarak sunulmuştur.

2. BRAGG YANSIMASI VE EWALD YANSIMA KÜRESİ

Röntgen 1896 yılında x-ışınlarının önemli özelliklerini tanımlamıştır. 1913 yılında W. L. Bragg ve M. Von Laue x-ışını kırınımı desenlerini kullanarak NaCl, KCl, KBr ve KI kristallerinin yapısını belirlemiştir. Bu keşifle birlikte hem x-ışınlarının dalga karakterinde olduğu kanıtlanmış, hem de maddenin kristal yapısının belirlenebileceği çok önemli bir yöntem keşfedilmiştir.

X-ışınları, kristal örgüsünün üç boyutlu periyodik yapıda olması nedeniyle kristalden kırınıma uğrar ve kırınım şiddetleri üç boyutlu bir set oluşturur. Bu şiddetler gelen ve kırınıma uğrayan x-ışınları arasındaki özel 2θ açılarında gözlenir. W. L. Bragg bu etkiyi,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (2.1)$$

eşitliğiyle tanımlanmıştır. n tam sayıdır ve yansımanın mertebesini belirtir. d_{hkl} , komşu kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafedir. θ_{hkl} açısı Bragg açısı olarak isimlendirilir ve gelen λ dalga boylu x-ışının örgü düzlemiyle yaptığı açıdır.

X-ışını kırınımı için Bragg yansıma koşulları aşağıdaki Laue eşitlikleriyle de tanımlanabilir.

$$\begin{aligned}(\vec{a}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= H\lambda \\(\vec{b}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= K\lambda \\(\vec{c}, \vec{s} - \vec{s}_0) &= L\lambda\end{aligned}\tag{2.2}$$

Eşitliğin sol tarafında, skaler çarpımı oluşturan vektörlerden $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ kristal örgü ötelenme vektörleri, $\vec{s}$ ve $\vec{s}_0$ birim vektörleri ise sırasıyla gelen ve kırınıma uğrayan x-ışınlarının yönünü belirtmektedir. H , K , L tamsayıları ise girişim indisleri olarak bilinir. Bu eşitliklerle gösterilen kırınım koşulları aşağıda belirtilen kinematik yaklaşım sınırlarında belirlenmiştir.

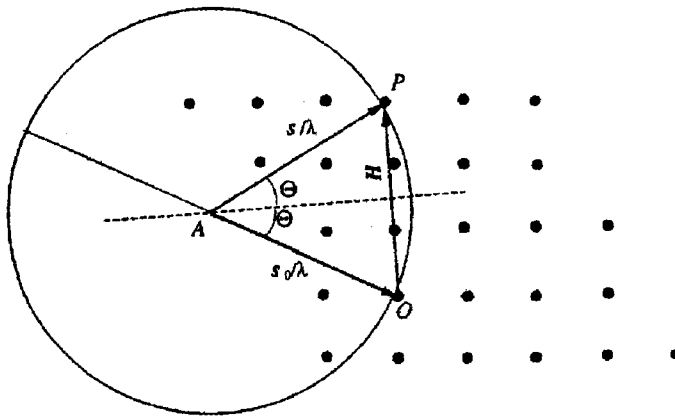
- i) Gelen x-ışınları tek dalga boylu ve aynı yönlüdür,
- ii) Kristal, örgüde sabitlenmiş hareketsiz atomlardan oluşur,
- iii) Atomun elektronları tek bir noktada toplanmıştır,
- iv) Kristal idealdir (mozaik yapıda değildir),
- v) Gelen ışın kristal içinde soğurulmaz,
- vi) Kristal boyutu, kristalden gözlem noktasına olan uzaklıkla karşılaştırıldığında küçük olmalıdır.

Laue eşitlikleri kristalde kırınıma uğrayan x-ışınlarının tam olarak belirlenmiş doğrultularda yansıma verdiklerini göstermektedir. Yine bu eşitlikler girişimin en şiddetli olduğu doğrultuları tanımlamaktadır. Bu nedenle üç boyutlu uzayın her noktasında sürekli olarak şiddet ölçmek gerekli değildir. Sadece 2.2 eşitliklerinin sağlandığı noktalarda ve doğrultularda ölçüm yapmak yeterlidir. Laue eşitlikleri (2.2) ters örgünün basit ötelenme vektörlerinin a^* , b^* , c^* ile belirtildiği koordinat sisteminde,

$$(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\tag{2.3}$$

şeklinde yazılabilir. Prensip olarak $\vec{S} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ *kırınım vektörü* olarak bilinir ve değişimi sürekli. h, k, l kesikli değerler alır. Halbuki 2.3 eşitliği kırınımın yalnızca $\vec{S}$ vektörünün bitiş noktası (hkl) ters örgü noktasında (h, k, l tam sayı) bulunması durumunda olacağını söylemektedir. Burada $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ters örgü vektörüdür ve 2.3 eşitliği *girişim eşitliği* olarak isimlendirilir. Laue koşulunda verilen H, K, L sembolleri bu eşitlikte h, k, l miller indisleri ile verilmektedir. 2.3 eşitliğinin üstünlüğü, kırınım koşulunun grafiksel olarak gösterilebilmesidir. Eşitliğin sol tarafı $1/\lambda$ yarıçaplı küre ile gösterilebilir (Şekil 2.2). $\vec{s}_0/\lambda$ birim vektörünün yönü gelen x-ışınının doğrultusu ile belirlenir. Vektörün orijini kürenin merkezinde A noktasında, bitim noktası ise ters örgünün orijini olan O noktasındadır. Eğer ters örgünün orijini ile birlikte P ters örgü noktası da, aynı zamanda küre üzerinde bulunursa Laue koşulu sağlanır. Bu durumda yansımanın gözlenmesi mümkündür. Bu küre *Ewald yansıma küresi* olarak isimlendirilir. $\vec{s}/\lambda$ vektörü, kürenin merkezinden P noktasına doğru yönelmiştir. Bu vektör kırınıma uğrayan ışının doğrultusunu göstermektedir ve $\vec{s}_0/\lambda$ vektörü ile aralarındaki açı 2θ dır. OP, $\vec{H}$ ters örgü vektörüdür ve mutlak değeri $2\sin\theta/\lambda'$ ya eşittir. A noktası *yayılım noktası* olarak isimlendirilir.

Ewald küresi ve ters örgü kavramı kristalografik amaçlı sistemlerin tasarlanmasında en etkin fikirlerin doğmasını sağlamıştır.



Şekil 2.1. Laue kırınım koşulu için Ewald yansıma küresi

2.1. Bragg Yansımalarının Şiddeti

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı analizinde, çok sayıda Bragg yansıması şiddetinin ölçülmesi gereklidir. Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg şartını sağladığı doğrultuda kırınıma uğrayan demetin şiddeti, bileşke demetin genliğinin karesi olan $|F(hkl)|^2$ ile orantılıdır. Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için deneysel koşullara bağlı olan birtakım geometrik ve fiziksel faktörleri dikkate almak gerekir. N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A |F(hkl)|^2 \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada K, L, P, T, A sırasıyla, skala, Lorentz, kutuplanma, sıcaklık ve soğurma düzeltme faktörlerini, $F(hkl)$ ise yapı faktörünü göstermektedir.

CAD4 kırınım metresine takılan bir kristalin toplanan ham yansıma şiddetleri,

$$I_{\text{ham}} = \frac{ATN}{NPI} \cdot (C - R \cdot B) \quad (2.5)$$

eşitliğiyle elde edilmektedir. Bu ifade de,

C: Toplam yansıma,

R: Tarama zamanının doğalfon sayma zamanına oranı (CAD4 kırınım metresinde $R=2.0$)

B: Toplam doğalfon sayma zamanı

NPI: En büyük tarama hızının ölçüm tarama hızına oranı

ATN: Zayıflatma faktörü (attenuator factor)

Ölçülen ham şiddet değerlerini, kristal yapısını çözerken kullanabilmek için yukarıda belirtilen düzeltmelerin yapılması gerekir. Bazı düzeltmeler deney koşullarından kolaylıkla belirlenebilirken, düzeltmelerin çoğu doğrudan hesaplanamaz ve karmaşık işlemler gerektirir.

2.1.1. Yapı Faktörü

Bir atomun x-ışını belli bir yönde saçma yeteneği, atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir. Atomik saçılma faktörü atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun ısıtılmasına ve x-ışını dalga boyuna bağlıdır. Eğer ısıtılma izotropik ise her bir j . atom,

$$f_j = f_j^0 \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \quad (2.6)$$

saçılma faktörüyle karakterize edilecektir. Burada f_j^0 durgun atomun saçılma faktörüdür.

Bir atomdan saçılma atomun elektronlarının dağılımına bağlı olduğu gibi, birim hücreden saçılma, atomların birim hücredeki konumlarına bağlıdır. Birim hücreden saçılan dalgaların genlik ve faz toplamı yapı faktörü ifadesini verir. Yapı faktörü kompleks bir niceliktir, ve

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.7)$$

ifadesi ile verilir. N birim hücredeki atom sayısı, f_j , j . atomun saçılma faktörü ve x_j , y_j , z_j atomların kesirsel koordinatlarıdır. 2.7 eşitliği kısaca,

$$F_h = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.8)$$

şeklinde de gösterilebilir. $\vec{h} \cdot \vec{r}_j$, $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ve $\vec{r} = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ vektörlerinin skaler çarpımıdır. $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ gerçek ve ters örgü uzayındaki birim vektörlerdir. 2.8 eşitliği,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\alpha_j) = |F_{hkl}| \exp(i\phi_{hkl}) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.9)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu eşitliklerde,

$\alpha_j = 2\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_j$, $A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_j)$, $B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin(2\pi\vec{h} \cdot \vec{r}_j)$ ' dir. Toplam dalga'nın fazı ise,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1}(B_{hkl} / A_{hkl}) \quad (2.10)$$

olacaktır.

2.1.2. Kutuplanma Düzeltmesi

Kutuplanma düzeltmesi, gelen x-ışını demetinin kutuplanma durumuna ve kırınan demetin saçılma açısına bağlıdır. Kristalde, kutuplu olmayan bir ışın demeti kırınımına uğrarsa, kırınımın şiddeti *kutuplanma faktörü* (P) ile değişir. En basit durumda, eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.11)$$

(θ Bragg açısına karşılık gelir.)

Bu ifade klasik x-ışını kaynakları ve uygun filtrelerle monokromatize edilen radyasyon için kullanılabilir.

Kristal kullanılarak tek dalgaboyuna indirgenen x-ışını için en genel kutuplanma düzeltmesi,

$$P = \frac{(\cos^2 2\theta \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) |\cos^n 2\theta_M| + \cos^2 2\theta \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (2.12)$$

şeklinde verilir (Azaroff, 1955). Bu ifade de θ , Bragg açısı ve θ_M , monokromatör kristalinin, dalga boyunu seçmek için kullanılan yansıma açısıdır. ρ açısı ise, yansıma düzleminin normalinin, gelen monokromatize x-ışınlarına dik bir düzlem üzerine izdüşümü ile geliş düzlemi arasındaki açıdır. Birincil x-ışını demeti, monokromatize demet ve örnekten saçılan demet aynı düzlemde yer alırlarsa bu açı sıfır olmakta ve kutuplanma faktörü daha basit forma indirgenebilmektedir. Üstel sayı n ise monokromatör kristalin karakteristiğine bağlıdır. Bu değer, kristal

mükemmel mozaik yapıdaysa 2, ideal yapıda ise 1 değerini almaktadır. Gerçekte ise bu değer verilen iki uç değer arasında bir büyüklük olacaktır.

Kristal monokromatöre gelen ışın tamamen kutuplu sinklotron ışını ise, kutuplanma düzeltme faktörü tekrar değişmektedir. Sinkrotron radyasyonu için bu ifade Kahn et al., (1982) tarafından aşağıda verildiği gibi türetilmiştir.

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) - \frac{1}{2}\zeta' \cos 2\rho \sin^2 2\theta \quad (2.13)$$

ρ yukarıda tanımlandığı gibidir ve ζ' ise,

$$\zeta' = \frac{E_{\sigma}^2 - E_{\pi}^2}{E_{\sigma}^2 + E_{\pi}^2} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. E_{σ}^2 , gelen x-ışınının gelme düzlemindeki optik alanının genliği, E_{π}^2 buna dik bileşenidir. Kutuplanma düzeltmesi için doğru ζ' parametresini elde etmedeki problem düzeneğin kurulumuna bağlı olmasıdır. Bu değeri belirlemek için öncelikle örneğe gelen demetin kutuplanma derecesi ölçülür, daha sonra monokromatör kristal ve kaynağa ait parametreler kullanılarak teorik olarak hesaplama yapılır.

2.1.3. Lorentz düzeltmesi

Yansıma şiddetlerini kaydederken, kullanılan yönteme ve ters örgü noktalarının konumuna bağlı olarak, farklı noktaların Ewald küresini kesme süreleri (yansıma konumunda kalış süreleri) farklıdır. Lorentz düzeltmesi bu farklılığı ortadan kaldırır ve basit bir ifadeyle,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_c} \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanır. θ_c ölçülen kristale ait Bragg açısıdır.

Lipson, (1959) kırınım verisini toplarken kullanılan farklı düzenekler için, L faktörünün şeklini araştırmış ve seçilen deneysel katsayıların fonksiyonu olarak bu değerleri tablolar halinde vermiştir.

2.1.4. Soğurma Düzeltmesi

X-ışınlarının şiddeti, madde içinde geçtikleri yolun uzunluğuna ve maddenin soğurma katsayısına bağlı olarak zayıflar. Kırınım olayında hem gelen ışın, hem de kırınıma uğrayan ışın soğurulur, sonuçta gözlenen yansımanın şiddeti azalır. Bu etki genellikle $T(\mu)$ geçirme katsayısı ile tanımlanır. Gelen ışının hepsi soğurulursa bu katsayı “sıfır”, tamamen geçirilirse “bir” olur. Geçirme katsayısı, örneğin soğurma etkisi nedeniyle şiddeti değişen ve deneysel olarak ölçülen Bragg yansımalarını düzeltmek için kullanılır.

Soğurma faktörünün değeri x-ışınlarının dalgaboyuna ve örneğin kimyasal bileşimine bağlıdır. Kırınım deneylerinde dalgaboyu seçimini birçok faktör belirler. Fakat kristalde soğurulmayı en aza indirmek için özellikle mümkün olan en küçük dalgaboyu tercih edilir. Mo-ışınının kullanılmasının bir nedeni de budur. Genellikle $\mu r \leq 0.4$ ise bu kristallerin geçirgen olduğu varsayılır. Burada μ doğrusal soğurma katsayısı, r ise şekli düzgün olmayan kristaller için en büyük boyutun yarısı, küresel şekle sahip olanlar için ise yarıçaptır.

Soğurma faktörü önemli ölçüde kırınım açısına da bağlıdır. Pratik sonuçlar göstermiştir ki, soğurma düzeltmesi yapılmadığında, kristal yapıda atomlar arası mesafeler ve açılar hassas belirlenememekte, hesaplanan elektron yoğunluğu dağılımında sapmalar olmaktadır. Ayrıca soğurma faktörü kristalin şekliyle de değişir.

Soğurma düzeltmesi birbirinden farklılık gösteren iki yöntemle yapılabilir. Birincisi, bütünleştirme yöntemi (integration method), bu yöntemde çalışılan örneğin μ doğrusal soğurma faktörü ve geometrisi kullanılarak her yansıma için soğurma düzeltmesi hesaplanır. Eğer gelen ışının örnek içinde aldığı yol p ve kırınıma uğrayan ışının aldığı yol q ise bu durumda geçirme faktörü,

$$T(\mu) = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+q)} dV \quad 2.16$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki integral bütün kristal hacmi üzerinden alınmaktadır. Kristal küresel değilse p ve q her yansıma için özel büyüklükler olacaktır. Dolayısıyla ışının aldığı yol, kristalin şekline ve kırınım açısına bağlı olduğundan her yansıma

için soğurma düzeltmesi ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Yansıyan bir x-ışını demeti için geçirgenlik dört polar açının fonksiyonudur. Bunlardan ikisi gelen ışının, diğer ikisi ise yansıyan ışının yönünü tanımlar. Uygun bir dönüşüm işlemiyle geçirgenlik dört eksenli kırınım metrenin dört Euler açısının fonksiyonu olarak tanımlanabilir. 2.16 integrali kuramsal veya deneysel olarak hesaplanabilir. Deneysel hesaplama için kristalin şekli ve boyutları kesin olarak bilinmelidir. Analitik integrasyon için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. 2.16 integralinin kuramsal hesabı birçok değişik yöntemle yapılabilir. Bu yöntemler içinde, Monte Carlo yöntemi ve quadraple formülü kullanılarak yapılan hesaplamalar en yaygın olanlarıdır. Fakat bu hesaplamalar karmaşık şekle sahip örnekler için oldukça zordur ve uzun zaman gerektirir.

Diğer yöntem ise, yarı-deneysel yöntem olarak isimlendirilir. Bu yöntemde soğurma düzeltmesi, deneysel olarak ölçülen yansıma şiddetleri kullanılarak yapılır. Örneğin şeklini bilmeye gerek yoktur. Örneğin şekli düzgün değilse, düşük veya yüksek sıcaklık deneylerinde integrasyon yöntemi kullanılamaz, bu durumda yarı-deneysel yöntem kullanılabilir. Soğurma düzeltmesi ya simetrik yansımaların şiddetleri ya da bazı yansımaların azimutal tarama verileri kullanılarak yapılabilir. Ayrıca, belirli yapı grupları için hesaplanmış yapı faktörleri ile gözlenen yapı faktörleri karşılaştırılıp, yapılan simulasyon işlemi soğurma düzeltmesi yöntemi olarak kullanılır.

2.1.4.1. Yarı-deneysel soğurma düzeltmesi

Yarı-deneysel yöntemler, gözlenen yansıma şiddetinin, x-ışınının kristal içinde aldığı yola bağlı olması temeline dayanır. Bu mesafe kontrollü olarak değiştirilebilir. Örneğin yansıma şiddetlerinin ölçümü süresince kristal, kırınım metrede azimutal açıda döndürülür (Ψ -scaning). Ψ -taraması süresince kristal içinde gelen ve kırınıma uğrayan ışının aldığı yol değişirken Bragg yansıması değişmeden kalır. Bu durumda, meydana gelen şiddet değişimi doğrudan T geçirgenlik faktörü ile ilişkilendirilir ve değerinin belirlenmesinde kullanılır.

Yarı-deneysel yöntemlerin eksikliği, yansıma şiddetinin soğurmadan başka nedenlerden dolayı değişmesidir. Bu nedenle, yöntem kullanılırken sönme, eşzamanlı yansıma veya ısı saçılmalar gibi sistematik hatalar dikkate alınmalıdır.

Aritılan parametreler temelde sistematik hatalardan etkilenirler. Dolayısıyla anizotropik ısıl yerdeğiştirme parametrelerinin soğurmadan etkilenmesi beklenen bir durumdur. Soğurma esas olarak düşük aç verilerini etkilediği için sonuçta U^j tensörü (ısıl yerdeğiştirme parametreleri) gerçek değerinden daha düşük değere arıtılır. Soğurmanın yüksek olduğu durumlarda tensörün enerji özdeğerleri eksi olabilir. Yansıma verisine soğurma düzeltmesi uygulamak için üç temel yöntem kullanılır. Kullanılan programlar WinGX işlem penceresinde teorik önem sırasına göre verilmiştir.

1. Sayısal yöntemler: *Analytical*, *Gaussian quadrature*, *spherical*, *cylindrical*.

En iyi soğurma düzeltmesi *analytical* (de Meulenaar et al., 1965) ve *Gaussian quadrature* (Coppens et al., 1970) yöntemleri ile yapılır. Bu iki yöntem kristal yüzeylerin iyi tanımlanmasını, doğru indislenmesini ve ölçülmüş olmasını gerektirir. Bu koşullar ise her zaman sağlanamaz. *Spherical* ve *cylindrical* düzeltmeler bu şekilleri dikkate alarak sayısal soğurma düzeltmeleri sağlarlar. Genellikle kristaller bu şekillerde olmadığından, bu yöntemler sıklıkla kullanılamaz.

2. Yarı-deneysel yöntemler: *Psi-scans*, *CAMEL-JOCKEY* ve *multiscan*.

Yarı-deneysel yöntemlerde daha fazla sayıda şiddet ölçülmesine ihtiyaç duyulur. *Multiscan* yöntemi (Blessing, 1995), veri setinde gereğinden fazla veri varsa (genellikle alan algıçlarıyla toplanan veriler için) kullanılır. Oldukça benzer *CAMEL-JOCKEY* (Flack, 1975) yönteminde ise kırınım metre açılarının trigonometrik açılımları kullanılır. Bu yöntem de çok fazla sayıda ölçüm gerektirdiğinden tercih edilmez. Burada en çok kullanılan psi-taraması yöntemidir.

3. Aritılan düzeltmeler (refined corrections): *DIFABS*, *XABS2*, *SHELXA*.

Bu programlar arıtılmış yapısal modele bağlıdır. Bu nedenle yapı çözülmüş olmalıdır. Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farkı kullanarak soğurma yüzeyini hesaplar. Buradaki yöntemlerde verinin modele uydurulması temel alınır.

Bu tez kapsamında deneysel CAD4 psi-taraması verilerini kullanan yarı-deneysel yöntem kullanılmıştır (North et al., 1968). Bu yöntemle, veri toplama işleminin son aşamasında χ açısı 70 ile 90° arasında olan en şiddetli 7 yansıma için Ψ saçılma

vektörü etrafında ϕ açısı 0 dan 360° ye kadar 10° aralıklarla döndürülerek şiddet değerleri 37 kez ölçülür. Bu şekilde elde edilen soğurma eğrileri kullanılarak her bir yansımaya uygulanacak soğurma düzeltmesi belirlenmiştir. Psi-taraması soğurma düzeltmesi yapılırken *isim.INS* (birim hücre bilgileri için), *isim.HKL* (düzeltilmemiş yansıma dosyası) ve *psi.DAT* (psi-taraması verilerini içeren CAD4 kırınımnetresi dosyası) dosyaları kullanılır. Sonuçta ise soğurma düzeltmesi yapılmış yansıma dosyası *psi_scan.HKL* ve soğurma düzeltmesi sonuçlarının verildiği *psi_scan.LST* ve *psi_scan.CIF* dosyaları oluşturulmaktadır.

Bu çalışmada $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kristali için elde edilen çizgisel soğurma katsayısının değeri $\mu=6.598 \text{ mm}^{-1}$, geçirgenlik katsayısının minimum, maksimum, değerleri sırasıyla $T_{\min}=0.089$ ve $T=0.266$ olarak belirlenmiştir. Psi-taramasında kullanılan 7 adet yansıma Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kristali için Psi-taramasında kullanılan yansımalar.

h k l	En büyük şiddet	En küçük şiddet	$\sin\theta/\lambda$
1 0 0	1387.58	514.37	0.0670
2 0 0	831.82	279.29	0.1339
3 0 0	900.87	313.81	0.2009
5 0 -1	508.32	179.02	0.3380
4 0 -1	483.93	49.24	0.2723
4 -1 -1	272.33	78.04	0.2861
4 -1 0	244.39	85.55	0.2821

Programda 10 adet psi-tarama setine kadar işlem yapılabilir. Her set aynı büyüklükte psi-açısı artışı için aynı sayıda ölçüm içermelidir. Böylece geçirgenlik hesaplanırken verilerin ortalaması alınır. Soğurması yüksek olan kristaller için GAUSSIAN veya ANALYTICAL soğurma düzeltmesi programları kullanılmalıdır.

2.1.5. Sıcaklık Faktörü

Kristal yapıda atomlar birbirlerine farklı türlerde bağ kuvvetleri ile bağlıdırlar. Bu kuvvetler en küçük konformasyon enerjisini sağlamalıdır. Eğer atomların bu konformasyonu bozulursa, en küçük enerji konumuna dönmeye çalışacaklardır. Sonuçta atomlar kazandıkları ısı enerjisi ile salınım yapacaklardır. Salınımlar her bir

atomun elektron yoğunluğu fonksiyonunu, dolayısıyla ışını saçma kapasitesini değiştirecektir.

Saçılma deneyinin zaman boyutu, atomların ısıt titreşim periyodundan çok daha uzundur. Dolayısıyla atomun ısıt hareketinin tanımı için yalnızca denge noktasına göre, konumunun zaman-ortalaması dağılımı bilgisi gereklidir. Eğer denge konumunu orijin seçersek, bir atomun merkezini r' konumunda bulma olasılığı $p(r')$, atomun merkezi r' noktasında iken r noktasındaki elektron yoğunluğu $\rho(r-r')$ olmak üzere, ısıt uyarılmış bir atom için $\rho_{at}(r)$ elektron yoğunluğu aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\rho_{at}(r) = \int_{s'} \rho_a(r-r') p(r') dr' = \rho_a(r') * p(r') \quad (2.17)$$

Burada katı cisim titreşim yaklaşımı kullanılmıştır ve elektron yoğunluğunun titreşen çekirdeklerle beraber hareket ettiği kabul edilmiştir. Fonksiyonun Fourier dönüşümü ise

$$f_{at}(r^*) = f_a(r^*) q(r^*) \quad (2.18)$$

şeklinde olacaktır. Burada,

$$q(r^*) = \int_{s'} p(r') \exp(2\pi i r^* \cdot r') dr' \quad (2.19)$$

ifadesi ile verilir. $p(r')$ fonksiyonunun Fourier dönüşümü *Debye-Waller* faktörü olarak bilinir.

$p(r')$ fonksiyonu birkaç parametreye bağlı olup atomik kütle ve kimyasal bağ kuvvetleri ile ters, sıcaklıkla doğru orantılıdır. Fonksiyon genelde anizotropiktir. Eğer isotropik varsayılırsa, atomun ısıt hareketi küresel simetriye sahip olacaktır ve herhangi bir referans sisteminde Gaussiyen bir fonksiyonla tanımlanabilir;

$$p(r') \cong (2\pi U)^{-1/2} \exp[-(r'^2 / 2U)] \quad (2.20)$$

r' , Å biriminde ölçülür ve $U = \langle r'^2 \rangle$, atomun denge konumuna göre olan kaymanın kare-ortalamasıdır. Dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümü,

$$q(r^*) = \exp(-2\pi^2 U r^{*2}) = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.21)$$

$$B = 8\pi^2 U \text{ (Å}^2\text{)},$$

eşitliği ile verilir. B faktörü yazında (literatürde) genellikle *atomik sıcaklık faktörü* olarak bilinir.

B değerinin mutlak sıcaklığa bağıllığı, yalnız bir kimyasal element içeren madde için eşitlik elde eden Debye tarafından incelenmiştir. X-ışını yapı çözümü sonuçları incelendiğinde $U^{1/2}$ değerinin birçok inorganik kristal için 0.05 ve 0.20 Å aralığında olduğu görülür. Fakat bazı organik kristallerde 0.5 Å değerine ulaşabilir.

Genel olarak bir atom her yönde eşit titreşim serbestliğine sahip değildir. Eğer $p(r')$ olasılığının üç boyutlu Gaussian dağılıma sahip olduğu farzedilirse, eşit olasılık yüzeyleri elipsoit olacaktır. Şimdi eşitlik 2.21 de $r'=x'a+y'b+z'c$ olmak üzere anizotropik sıcaklık faktörleri yerine konulursa,

$$q(r^*) = \exp[-2\pi^2 (U_{11}^* x^{*2} + U_{22}^* y^{*2} + U_{33}^* z^{*2} + 2U_{12}^* x^* y^* + 2U_{13}^* x^* z^* + 2U_{23}^* y^* z^*)] \quad (2.22)$$

eşitliğine ulaşılır. Altı parametre ile tanımlanan (U_{11}^* , U_{12}^* , U_{21}^* , U_{22}^* , U_{31}^* , U_{32}^*) anizotropik sıcaklık faktörü ters örgü uzayında titreşim elipsoitlerini göstermektedir. Bu U_{ij}^* parametreleri, kristalografik eksenlere ve üç elipsoit ekseninin uzunluğuna göre ısı elipsoitlerin yönelimini belirtir. Bir kristalin molekül yapısını ve her bir atomun ısı hareketini grafiksel olarak göstermek için elipsoitler kullanılır. Elipsoit, atomun ortalama konumu merkez olacak şekilde çizilir ve atomik yerdeğiştirme, elipsoit içinde belirli olasılıkta verilir.

Kristalografide en küçük kareler yöntemleriyle elde edilen β_{ij} yerdeğiştirme parametreleri ($\beta_{ij}=2\pi^2 U^*$) değişik hata kaynaklarından etkilenir. Örneğin kırınım şiddeti ölçümlerindeki deneysel hatalar, atomik saçılma modelinin yetersizliği, yanlış veya uygulanmayan soğurma düzeltmesi, atomların etrafında yinelenik (harmonik) olmayan kuvvet alanlarının bulunması gibi nedenler sayılabilir. Dolayısıyla en küçük kareler yöntemiyle belirlenen ısı parametreler fiziksel olarak gerçekçi olmayabilir. Varians-kovarians U matrisinin pozitif sonuç vermesi için gerekli ve yeterli koşullar,

$(\det U) > 0$, $U_{ij} > 0$ ve $U_{ij}U_{ij} > 0$ $i, j=1, 2, 3$

şeklinde olacaktır.

Eğer yukarıdaki koşullar ihlal edilirse, bu durumda atomik titreşimler sanal (imajiner) elipsoitler veya paraboloid ve hiperboloidler ile tanımlanabilir. Bu durumda anizotropik sıcaklık parametrelerini belirlerken kullandığımız deneysel veriler yeterli doğrulukta olmayacaktır.

Anizotropik titreşim yapan bir atomun eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametresi (U_{eq}), ortogonal U tensörünün izinin (trace) $1/3$ ' üne eşittir.

2.2. Kristal Yapıların Çözümü ve Artımı

Yapı analizinin amacı, kırınım verilerini kullanarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımını dolayısıyla atomların konumlarını elde etmektir. Bunu yapmanın kolay ve çabuk yolu yoktur, çünkü deneysel veri yalnızca yapı faktörlerinin büyüklüklerini içerir, faz bilgisi eksiktir. Bu nedenle elektron yoğunluğunu hesaplayabilmek için, eksik olan bu bilgiye bir şekilde ulaşılmalıdır. Bu kesimde faz bilgisini elde etmede yaygın olarak kullanılan önemli yöntemler irdelenecektir.

2.2.1. Yapı faktörü genliklerinin istatistiksel analizi

Gözlenen yapı faktörü genliklerinin istatistiksel analizi sistematik sönümlere yol açmayan simetri elemanlarının varlığı ya da yokluğu ile ilgili önemli bilgiler verir. Aynı zamanda, gözlenen veriyi mutlak skala değerine getirmek için gerekli olan skala faktörü ve sıcaklık faktörünü tahmin etmemizi sağlar.

Yapı faktörü genliklerinin teorik olasılık dağılımı, birim hücrede her noktanın aynı olasılıkta atom bulundurabileceği hipotezi kullanılarak hesaplanabilir. Dağılımın şekli, kristalin terslenme merkezi olup olmadığına göre (centric veya acentric dağılım olarak) değişir. Bu iki durum için

$$P_i(|F|) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi \Sigma}} \exp(-|F|^2 / 2\Sigma) \quad \text{simetri merkezli} \quad (2.23)$$

$$P_i(|F|) = \frac{2|F|}{\Sigma} \exp(-|F|^2 / \Sigma) \quad \text{simetri merkezsiz} \quad (2.24)$$

Şeklinde dağılım fonksiyonları yazılabilir. Burada,

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \frac{1}{\varepsilon} \langle |F|^2 \rangle \quad (2.25)$$

ifadesi ile verilir. ε faktörü ise ağırlıklı ters örgü simetrisine bağlıdır. Σ atomik saçılma faktörlerinin fonksiyonudur, ters örgü uzayına bağlıdır ve artan $\sin\theta/\lambda$ değeri ile azalır. Bu durum Eş. 2.23 ve 2.24 dağılımlarının pratik kullanılmasında sorun yaratır. Bu problemi aşmak için,

$$|U_h| = \frac{|F_h|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (2.26)$$

birimsel yapı faktörü ve

$$|E_h| = \frac{|F_h|}{\sqrt{\langle |F|^2 \rangle}} = \frac{|F_h|}{\sqrt{\varepsilon \Sigma}} \quad (2.27)$$

normalize yapı faktörleri tanımlanır. $|U_h|^2$ nin ortalama değeri ise

$$\langle |U_h|^2 \rangle = \varepsilon \sum_{j=1}^N \left[\frac{f_j}{\sum_{i=1}^N f_i} \right]^2 = \varepsilon \Sigma_u \quad (2.28)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bütün atomların eşit olması durumunda $\Sigma_s = 1/N$ olacaktır. 2.27 eşitliği kullanılarak,

$$\langle |E_h|^2 \rangle = 1 \quad (2.29)$$

bulunabilir.

Hem U hem de E, θ saçılma açısından bağımsızdır ve ideal nokta atom yapılarına karşı gelir.

Normalize yapı faktörü kullanırsak simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan dağılımlar,

$$P_I(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-|E|^2 / 2), \quad (2.30)$$

$$P_I(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (2.31)$$

şeklinde olacaktır. Bu fonksiyonlar yapının karmaşıklığından tamamen bağımsızdır. Gözlenen genliklerin dağılımı ile teorik dağılımların karşılaştırılması, yapıda terslenme merkezlerinin olup olmadığını belirlememizi sağlayacaktır.

Şu ana kadar gözlenen yapı faktörü genliği tamamen mutlak skalada varsayıldı. Fakat genelde $|F_h|^2_{\text{obs}}$ değerleri I_h değerlerinden görelî (relative) skalada elde edilir. Bütün atomlar için ısı hareketin izotropik ve aynı büyüklükte olduğunu farzederek,

$$|F_h|^2_o = K' |^o F_h|^2 \exp(-2Bs^2) \quad (2.32)$$

yazabiliriz. K' skala faktörü, $|^o F_h|^2$ durgun atomlar için mutlak skalada yapı genliği, B izotropik sıcaklık faktörü ve $s = \sin\theta/\lambda'$ dir.

Wilson, (1950) şiddetlerin istatistiksel analiz sonuçlarını kullanarak K' ve B değerlerinin belirlenebileceği bir yöntem önermiştir.

Sınırlı s oranı aralığına düşen gözlenen şiddet setleri dikkate alınırsa, bu durumda 2.32 eşitliğinin her iki tarafı için ortalama değer

$$\langle |F_o|^2 \rangle_s = K' \langle |^o F|^2 \rangle_s \exp(-2B \langle s^2 \rangle) = K' \Sigma_s \exp(-2B \langle s^2 \rangle) \quad (2.33)$$

olacaktır. Bu ifadeden ise,

$$\ln \left(\frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\Sigma_s} \right) = \ln K' - 2B \langle s^2 \rangle \quad (2.34)$$

eşitliğine ulaşılır. Burada $\langle s^2 \rangle$, ilgilenilen aralıktaki ortalama $(\sin \theta / \lambda)^2$ değeridir ve

$$\Sigma_s = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (2.35)$$

ifadesi, $s = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$ için listelenmiş durgun atom atomik saçılma faktörü değerleri kullanılarak hesaplanır.

Örnek olarak Şekil 2.2' de $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ kompleksinin Wilson grafiği görülmektedir. Eş. 2.34' deki terimlerin sayısal değerleri gözlenen 3467 yansımadan elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 2.2' de görülmektedir. Deneysel noktaların doğrusallıktan sapmasının temel nedeni, Eş. 2.23 ve 2.24 türetilirken kabul edilen bütün atomik konumların eş olasılığa sahip olduğu koşulunun bozulmasıdır.

Çizelge 2.2. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiğinin Şekil 2.2'de görülen Wilson grafiğini elde etmek için Eş. 2.34 de kullanılan farklı terimlerin sayısal değerleri.

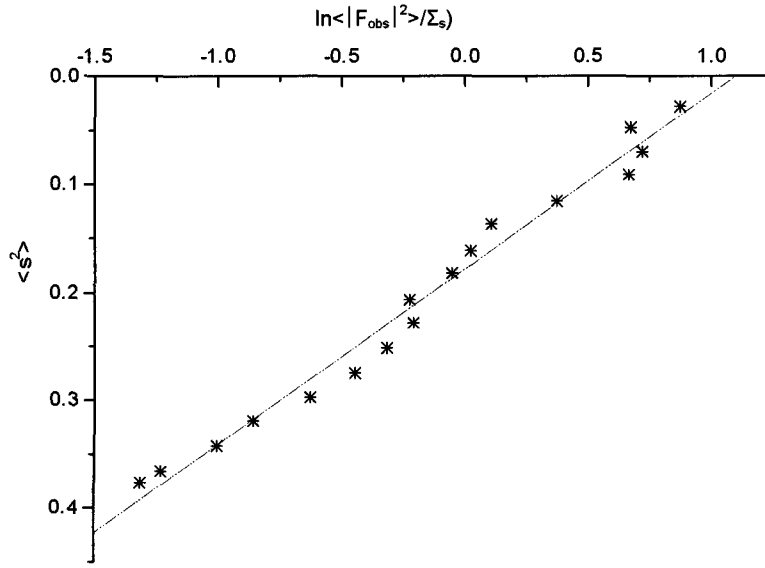
Aralık	$s^2=(\sin\theta/\lambda)^2$	Yansıma sayısı	$\langle s^2 \rangle$	$\langle I \rangle$	$\langle \exp(-2Bs^2)E^2 \rangle$	Wilson
1	0.0000 -0.0457	120	0.0282	6883.5	2.3947	0.8733
2	0.0228 -0.0685	176	0.0471	4435.3	1.9650	0.6755
3	0.0457 -0.0914	228	0.0697	3680.3	2.0603	0.7228
4	0.0685 -0.1142	263	0.0914	3043.7	1.9494	0.6675
5	0.0914 -0.1370	300	0.1156	1972.5	1.4532	0.3737
6	0.1142 -0.1599	322	0.1370	1349.3	1.1131	0.1072
7	0.1370 -0.1827	350	0.1617	1093.5	1.0239	0.0236
8	0.1599 -0.2056	370	0.1825	937.3	0.9489	-0.0525
9	0.1827 -0.2284	385	0.2068	718.0	0.8011	-0.2218
10	0.2056 -0.2512	426	0.2286	676.4	0.8140	-0.2058
11	0.2284 -0.2741	437	0.2517	565.9	0.7309	-0.3135
12	0.2512 -0.2969	446	0.2747	460.1	0.6411	-0.4445
13	0.2741 0.3198	475	0.2975	361.7	0.5348	-0.6259
14	0.2969 -0.3426	494	0.3195	269.5	0.4244	-0.8572
15	0.3198 0.3654	490	0.3427	220.5	0.3668	-1.0029
16	0.3426 0.3883	548	0.3665	166.1	0.2920	-1.2310
17	0.3654 0.3883	302	0.3769	149.1	0.2680	-1.3146

En küçük kareler yöntemiyle çizilen doğrunun eğimi -6.041 ve yatay eksenini kestiği nokta 1.0908 olarak bulunmuştur. Bu değerler kullanılarak $B=3.0370 \text{ \AA}^2$ ve $K'=0.3359$ olarak bulundu.

Bu durumda normalize yapı faktörü,

$$|E_h| = \left(\frac{|F_h|_0^2}{K' \exp(-2Bs^2) \sum_{j=1}^N f_j^2} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

ifadesiyle hesaplanabilir ($|F_h|_0$, gözlenen yapı faktörü genliği).



Şekil 2.2. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait Wilson grafiği

2.2.2. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler terimi, yapı faktörü fazlarının gözlenen genliklerden doğrudan matematiksel ilişkiler kurularak türetilmesini belirtir. Genelde faz ve dalgaının genliği bağımsız büyüklüklerdir. X-ışını kırınımında bu iki büyüklüğü ilişkilendirmek için elektron yoğunluğu fonksiyonunun iki önemli özelliği dikkate alınmalıdır:

1. Elektron yoğunluğu her yerde artı olmalıdır, $\rho(r) \geq 0$.
2. Atomların elektron yoğunluğuna ayrı ayrı katkıda bulunur.

Tarihsel olarak ilk defa 1948 yılında, faz bilgisini verebilecek matematiksel ilişkiler, eşitsizlikler şeklinde Harker ve Kasper, (1948) tarafından geliştirildi. 1953 yılında Hauptman ve Karle (1953) direkt yöntemlerin temel kavramlarını ve olasılık temellerini yayınladı. Bu yöntemlerin karmaşık kristal yapıları çözmedeki büyük gücünün anlaşılması ile 1985 yılında matematikçi H. Hauptman ve fizikçi J. Karle Nobel ödülünü aldılar. Aynı zamanda 1952 yılında Sayre, elektron yoğunluğunun her yerde artı olması koşulunu kullanarak çok önemli ilişkiler türetmiştir. Sayre yapının tümüyle özdeş atomlardan meydana geldiğini ve birbiriyle etkileşmediğini, $\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ fonksiyonlarını oldukça benzer ve aynı noktada maksimum değerini aldığını farz etti (Sayre, 1952). $\rho(r)$ 'nin Fourier dönüşümü $(1/V)F_h$ 'dir ve bütün özdeş atomlar için,

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.37)$$

şeklindedir. $\rho^2(r)$ için yapı faktörü tanımlanırsa

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.38)$$

olacaktır. Burada g_h yük yoğunluğunun karesi alınmış atomun yapı faktörüdür. $\rho^2(r)$ ' nin Fourier dönüşümü $(1/V)G_h$ dır ve konvolujun teoremi nedeniyle $(1/V)F_h \times (1/V)F_h$ çarpımına karşı gelecektir. F_h yalnızca ters örgü noktalarında tanımlanmış ayrı bir fonksiyon olduğu için eşitlik,

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 2.37 ve 2.38' in oranından $F_h = (f_h/g_h)G_h = \theta_h G_h$ ifadesine ulaşılır. G_h yerine konulursa,

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (2.40)$$

elde edilir. Bu Sayre eşitliğidir. Hem merkezi simetrik hemde merkezi simetrik olmayan yapılar için geçerlidir. Eş. 2.40' ın her iki tarafını F_{-h} ile çarparak,

$$|F_h|^2 = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp[i(\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k})] \quad (2.41)$$

elde edilir. $|F_h|$ ' ın büyük değerleri için eşitliğin sol tarafı büyük, gerçel ve pozitif olacaktır. Dolayısıyla sağ tarafta bulunan toplamdaki en büyük terimler de gerçel ve pozitif olacaktır. Eğer $|F_k|$ ve $|F_{h-k}|$ ' da büyük değerlere sahipse,

$$\Phi_{hk} = \phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k} \cong 0 \quad (2.42)$$

olacaktır. Bu ifade merkezi simetrik yapılar için ,

$$S(-h)S(k)S(h-k) \cong + \quad (2.43)$$

şeklinde Sayre eşitliğine karşılık gelir. $S(h)$, h yansımasının (yapı faktörü) işaretini göstermektedir. “ $\cong$ ” ise bu ifadenin bir yaklaşıklık ifadesi olduğunu belirtmektedir.

Eş. 2.42 ve 2.43 ifadeleri olasılık ilişkileriyle açıklanır ve bu ilişkilerin güvenilirliğini tahmin etmek için olasılık yöntemleri uygulaması gerektiğini belirtir. Fazlar ve genlikler arasında ilişki elde etmek için olasılık yöntemlerinin kullanılması, doğru yöntemlerin pratik kullanımında en önemli yaklaşım olduğu anlaşılmıştır.

2.2.3. Yapı ve Yapı Yarı-değişmezleri

Daha önce de belirtildiği gibi direkt yöntemlerin amacı, fazları doğrudan gözlenen genliklerden elde etmektir. Gözlenen genliklerden sadece tek fazlarla veya fazların lineer birleşimleri ile ilgili bilgiler elde edebiliriz. Bunlar orijin seçiminden bağımsızdır. Bu değerler yalnızca yapıyla ilişkili olduklarından yapı değişmezleri olarak isimlendirilirler.

2.2.3.1. Yapı Değişmezleri Kavramı

Verilen referans sistemi için r_j , j . atomun atomik konum vektörü, P_j ise orijine göre j . atomun konumunu belirtsin. Bu durumda yapı faktörü Eş. 2.8 ile verilir. Şimdi orijini $\vec{x}_0$ vektörü kadar öteleyelim (yeni referans eksenleri orijinal eksenlere paralel kalsın). Bu durumda yeni orijin O' noktası olmak üzere j . Atomun konum vektörü $\vec{r}_j' = \vec{r}_j - \vec{x}_0$ ve yapı faktörü,

$$F_h' = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j') = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{x}_0)] = \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_0) F_h \quad (2.44)$$

olacaktır. Bu ifadeye göre yapı faktörünün genliği orijinin kaymasıyla değişmeyecektir. Faz değeri ise,

$$\phi_h' = \phi_h - 2\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_0 \quad (2.45)$$

eşitliğine göre değişecektir. Bu eşitlikten görülüyor ki, orijin ötelendiğinde fazi değişmeyen yapı faktörü yalnızca,

$$F_{000} = \sum_{j=1}^N f_j \quad (2.46)$$

büyükliğıdür. Orijin ötelendiğinde çarpımları değışmeyen yapı faktörlerini belirlemek için,

$$F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n} = |F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n}| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \cdots + \phi_{h_n})] \quad (2.47)$$

eşitliğıne bakalım. Eş. 2.44' e göre orijin ötelenmesi için bu çarpım,

$$F'_{h_1} F'_{h_2} \cdots F'_{h_n} = F_{h_1} F_{h_2} \cdots F_{h_n} \exp[-2\pi i(\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \cdots + \vec{h}_n) \cdot \vec{x}_0] \quad (2.48)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğı göre Eş. 2.46' deki yapı faktörleri çarpımı,

$$\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \cdots + \vec{h}_n = 0 \quad (2.49)$$

koşulu altında orijin ötelenmesi ile değışmeyecektir. Eş. 2.49 koşulunu sağlayan yapı faktörleri çarpımı, yapı değışmezleri olarak isimlendirilir. Bu değerler orijinden bağımsızdır ve yalnızca yapıya bağıdır (Hauptman and Karle, 1953). Yapı değışmezlerinin en basit örnekleri Eş. 2.49 koşulu dikkate alındığında şunlardır,

1. $n=1$, F_{000} yapı değışmezi dir.
2. $n=2$ için $\vec{h}_1 + \vec{h}_2 = 0$ olur ve bu durumda $F_{h_1} F_{-h_1} = |F_{h_1}|^2$ yapı değışmezidir (triplet invariant).
3. $n=3$ için $\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \vec{h}_3 = 0$ olacaktır. Dolayısıyla,

$$F_{h_1} F_{h_2} F_{-(h_1+h_2)} = |F_{h_1} F_{h_2} F_{-(h_1+h_2)}| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} - \phi_{h_1+h_2})] \quad (2.50)$$

yapı değışmezidir (triplet invariant).

4. $n=4$ için yine 2.49 eşitliğinin tanımladığı,

$$F_{h_1} F_{h_2} F_{h_3} F_{-(h_1+h_2+h_3)} = |F_{h_1} F_{h_2} F_{h_3} F_{-(h_1+h_2+h_3)}| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \phi_{h_3} - \phi_{-(h_1+h_2+h_3)})] \quad (2.51)$$

yapı değışmezine ulaşılır (quartet invariants). Benzer şekilde (quintet, sextet, ...) yapı değışmezleri de tanımlanabilir.

Yapı değişmezleri daha çok normalize yapı faktörleri ($E_{h_1} E_{h_2} E_{-(h_1+h_2)}$, $E_{h_1} E_{h_2} E_{h_3} E_{-(h_1+h_2+h_3)}$) veya fazların toplamı ile belirtilir ($\phi_{h_1} + \phi_{h_2} - \phi_{-(h_1+h_2)}$, $\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \phi_{h_3} - \phi_{-(h_1+h_2+h_3)}$, ...). Yapı değişmezleri doğrudan gözlenen genliklerden elde edilebildiğinden direkt yöntemler için çok önemlidir. Yapı değişmezi yalnızca yapıya bağlı olduğundan $\{F_h\}^2$ setiyle ilişkili olacaktır, böylece prensip olarak ölçülen şiddetlerden belirlenebilir.

2.2.3.2. Yapı Yarı-Değişmezleri

Bir fazın veya fazların lineer kombinasyonlarının orijinin kaydırılmasına bağlı olarak değişmez kalmasına *yapı yarı-değişmezleri* denir. Orijinin konumu birim hücre içerisinde aynı nokta simetrisine sahip noktalar ile sınırlı olmalıdır. Yapı yarı-değişmezleri, uzay grubu simetrisine bağlıdır ve tüm uzay grupları için ayrı ayrı türetilmek zorundadır.

Örneğin, triklinik kristal sisteminde $P\bar{1}$ uzay grubu için ϕ_{2h} yapı yarı-değişmezi ve $\phi = \phi_{2h} - \phi_h - \phi_h$ da yapı değişmezidir. Orijin simetri merkezinde seçilmiştir. Birim hücrede bulunan sekiz simetri merkezinden birisi orijin olarak seçilebilir. Benzer şekilde monoklinik kristal sisteminde $P2_1$ uzay grubu için $\phi_{2h,0,2l}$ yapı yarı-değişmezidir. Çünkü yapı değişmezi k' nın herhangi bir değeri için $\phi = \phi_{2h,0,2l} - \phi_{-h,k,-l}$ ' dir. Burada orijin iki dönerli vida eksenini üzerinde seçilir ise $\phi = \phi_{2h,0,2l} - \pi k$ olacaktır.

2.2.3.3. Olasılık Yöntemleri

Merkezi simetrik olamayan yapılar için ϕ_h fazı büyüklüğünün sabit $\beta_h = (\phi_k + \phi_{h-k})$ değeri etrafında dağılım gösterdiğini varsayalım. Von Misses dağılımına göre $\Phi = (\phi_h - \phi_k - \phi_{h-k})$ triplet yapı değişmezi fazının, sıfır konumu etrafındaki dağılımı,

$$P(\Phi_{hk}) = \frac{1}{L} \exp(G_{hk} \cos \Phi_{hk}) \quad (2.52)$$

fonksiyonu ile verilir (Cochran, 1955). L normalizasyon terimidir ve yalnızca G_{hk} ' ya bağlıdır. Dağılım $P(\Phi_{hk})=M(\Phi_{hk} ; 0, G_{hk})$ ifadesiyle de gösterilebilir. G_{hk} , güvenilirlik veya yoğunluk parametresi olarak isimlendirilir. Eşit ve farklı atomlar için sırasıyla,

$$G_{hk} = \frac{2}{\sqrt{N}} |E_h E_k E_{h-k}|, \quad (2.53)$$

$$G_{hk} = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h E_k E_{h-k}| \quad (2.54)$$

eşitlikleri ile tanımlanır. $\sigma_n = \sum_j Z_j^n$ (Z, j . atomun atom numarası) şeklinde verilir.

G_{hk} ne kadar büyükse, faz ilişkisi o kadar güvenilir ($\Phi \approx 0$ ve $\phi_h = \phi_k + \phi_{h-k}$) olacaktır. Eğer birden fazla ϕ_{k_j} , ϕ_{h-k_j} faz ilişkileri ($j=1,2,\dots,r$), ($|E_{k_j}|$ ve $|E_{h-k_j}|$ genlikleri ilişkili fazlar) biliniyor ve hepsi triplet ilişkisiyle ϕ_h fazını tanımlıyorsa, bu durumda ϕ_h için toplam olasılık dağılımı r adet $P(\Phi_{hk})$ dağılım fonksiyonunun çarpımı olacaktır.

$$P(\phi_h) = A \exp \left[\sum_{j=1}^r G_{h,k_j} \cos(\phi_h - \phi_{k_j} - \phi_{h-k_j}) \right] \quad (2.55)$$

A , normalizasyon faktörüdür. Eşitliğin üstel kısmı,

$$\cos \phi_h \sum_{j=1}^r G_{h,k_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) + \sin \phi_h \sum_{j=1}^r G_{h,k_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) = \alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada,

$$\alpha_h^2 = T^2 + B^2 = \left[\sum_{j=1}^r G_{h,k_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^r G_{h,k_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \right]^2 \quad (2.56)$$

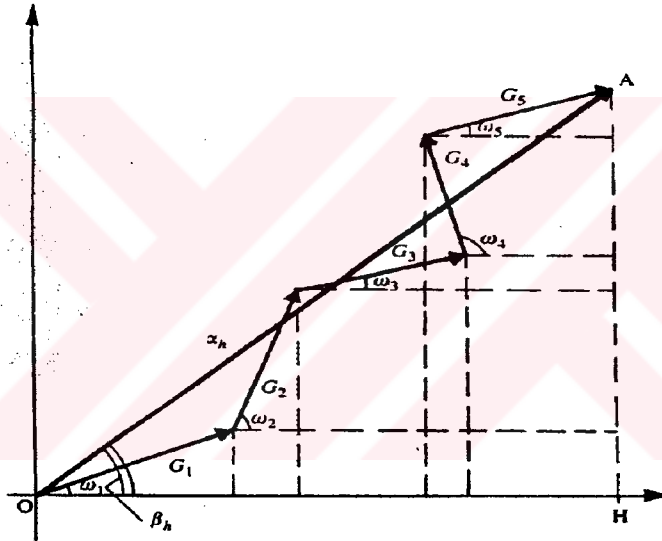
şeklinde yazılırsa,

$$\tan \beta_h = \frac{T}{B} = \frac{\sum_{j=1}^r G_j \sin \omega_j}{\sum_{j=1}^r G_j \cos \omega_j} \quad (2.57)$$

olacaktır ($G_j = G_{hk_j}$ ve $\omega_j = \phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}$). Son olarak 2.55 Eşitliği ile tanımlanan olasılık yoğunluğu fonksiyonu,

$$P(\phi_h) = A \exp[\alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h)] \quad (2.58)$$

olacaktır. 2.57 eşitliği ϕ_h ' ın en olası değerini vermektedir ve “*tanjant formülü*” olarak bilinir (Hauptman ve Karle, 1956; Karle ve Karle, 1966). α_h , fazın güvenilirlik parametresidir. Bu formül faz belirleme işleminde önemli bir rol üstlenmektedir. Şekil 2.3’ de α_h , beş kompleks $G_j \exp(i\omega_j)$ vektörünün toplamı olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Aynı h yansımasını içeren beş adet triplet' in birleşiminin kompleks uzayda vektörel gösterimi.

2.2.4. Faz Belirleme İşlemi

Fazları belirlerken her durumda etkili çalışan ve sağlıklı sonuçlar veren tek bir çözüm yöntemi yoktur. En etkili yöntemler çoklu çözüm tekniklerini içerir. Yani belirlenen çok sayıdaki olası faz setlerinden doğru olanı bulunmalıdır. Bu nedenle de bilgisayar bu yöntem için gereken temel araçtır. Tipik faz tayini işlemi sırasıyla şu aşamaları içerir (Giacovazzo, 1998).

1. Yapı faktörlerinin normalizasyonu

2. Faz ilişkilerinin kurulması
3. Başlangıç seti yansımalarının sabitleştirilmesi (kararlaştırılması)
4. Başlangıç fazlarının tayini
5. Faz belirleme
6. Doğru çözümün belirlenmesi
7. E-haritasının yorumu
8. Yapının tamamlanması ve arıtılması

2.2.4.1. Yapı Faktörlerinin Normalizasyonu

Normalize yapı faktörleri kesim 2.2.1' de belirtildiği şekilde öncelikle hesaplanır. Çoğu bilgisayar programında $|E|$ 'nin azalan sırasıyla yansımaların listesi hazırlanabilir ve normalize genliklerin istatistiksel analizi yapılabilir.

2.2.4.2. Faz İlişkilerinin Kurulması

Burada daha çok üçlü (triplet) değişmezler dikkate alınacaktır. Halbuki ek olarak diğer çoklu faz ilişkileri de kurulabilir. Faz ilişkileri genellikle şu sıralanan şekilde kurulmaktadır.

1. Bağımsız yansımaların listesi $|E|$ 'nin azalan değerleri için düzenlenir. Her bir standart yansıma bir kod numarası verilir. Genellikle bir sınır değerinden (E_s) büyük olan (1.3 den 1.6 ya kadar uzanabilir) $|E|$ değerlikli yansımalar için faz ilişkisi kurulmaya çalışılır. Bu yolla sadece seçilmiş yüksek G değerlikli yansımaların triplet ilişkiler oluşturduğu umulur. Böyle yansımalar (NLAR) muhtemelen yüksek α değerleri ile karakterize edilirler.
2. NLAR yansımalarına eşit, simetrik eşit yansımalar hesaplanır böylece genişletilmiş liste elde edilir.
3. Verilen h için $|E| \geq E_s$ değerlikli bütün $(k, h-k)$ çiftleri bulunur. Bu şekilde elde edilen faz ilişkileri setine Σ_2 listesi adı verilir. Bu işlem için h , standart yansılardan oluşan set içindeki değerlerini alırken k (dolayısıyla $h-k$) genişletilmiş listedeki bütün değerleri alabilir. Pratikte bütün $h \pm k R_i$

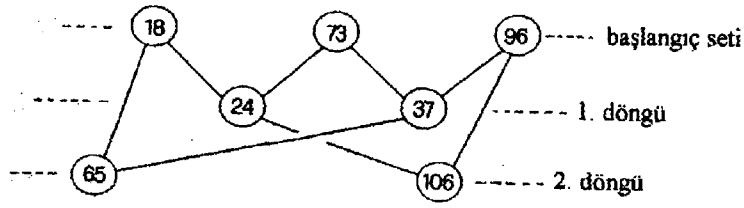
kombinasyonları kontrol edilir. Burada R_i uzay grubunun olası bütün dönme matrisleri üzerinden değişir.

4. Eğer $|E_{h+kR_i}| \geq E_s$ ise bu triplet saklanır. Bu standart yansımalarla ilgili olarak tripletler kaydedilir.
5. Belirli sayıdaki en küçük $|E|$ değerlikli zayıf yansımalar NWEAK psi-sıfır triplet ilişkilerini ($|E| \approx 0$, $|E_k|$ ve $|E_{h-k}|$ ' nın büyük değer aldığı durum) oluşturmak için seçilir. Bu sayı SIR92 programı için $NWEAK = NLAR/3$ ' dür. Psi-sıfır tripletleri, Σ_2 listesi için kullanılan tekniğe oldukça benzer şekilde saklanır.

2.2.4.3. Başlangıç Seti Yansımalarının Belirlenmesi

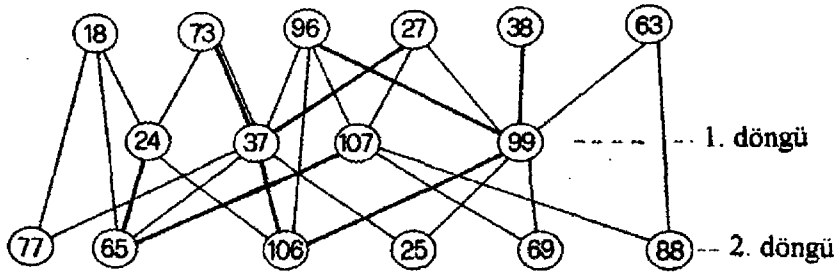
Faz belirleme işlemi için iki farklı seçenek vardır. İlki başlangıç setindeki NLAR yansımalarının büyük bir yüzdesini veya tamamını kapsar ve faz belirleme işlemi hemen başlatılır. Diğer yöntemde NLAR yansımalarının altındaki yansıma seti orijin ve enantiomorf tanımlaması için seçilir ve faz belirlemek için başlangıç noktasını oluşturur. Bu tekniğin başarısı en uygun yansımaların seçilebilmesiyle ilişkilidir. Faz belirleme işleminin başında sadece bilinen fazlar enantiomorf ve orijini tanımlar. Bazen tek faz yarı değişmezleri güvenilir olarak tahmin edilir, dolayısıyla bu yarı-değişmezler başlangıç setinde yer alırlar.

Pnma uzay grubundaki bir kristal yapı ele alındığında $n_1=18$, $n_2=73$, $n_3=96$ kod numaralı yansımaların faz değerleri orijini tanımlamak için 2π değerine gelişi güzel sabitlenir. Böylece tanjant formülünün ard arda uygulanmasıyla ardışık olarak bir fazdan diğerinin belirlenmesi amaçlanır. Şekil 2.4' deki bu örnekte 24 numaralı yansımanın fazı tahmin edilebilir. Çünkü bu faz 18 ve 73 kod numaralı yansıma ile triplet oluşturur. Benzer şekilde 37 nolu yansımanın fazı da 73 ve 96 numaralı yansımalarla triplet oluşturduğu için belirlenebilir. Tanjant işleminin ikinci ardışık kullanımı sonucunda 65 ve 106 nolu fazlar belirlenmiştir. İşlem bu şekilde ardışık ilerlemektedir.



Şekil 2.4. Üç adet yansımadan oluşan (18, 73, 96) başlangıç seti. Bu yansımalar tanjant işleminin ilk döngüsünde 24 ve 37 nolu yansımalara ait fazları belirlemek için kullanılır.

Başlangıç setinin yalnızca üç yansıması iyi bir zincir oluşturmak için yeterli değildir. Bu zincir boyunca bütün fazlara ulaşmak mümkün olmayabilir. Bazı fazlar güvenilirliği az olan ilişkiler nedeniyle daha zayıf olasılıkla elde edilirler. İlk aşamada elde edilen fazların güvenilirliği çok önemlidir. Çünkü sonraki adımlarda elde edilen fazlar bu sonuçtan etkilenir. Örnekte (Şekil 2.4) ilk iki döngüde sabit tutulan fazlar tek tripletler ile belirlendiğinden fazlardaki hata olasılığı yüksektir. Bu nedenle genel olarak daha basit faz ilişkisi için başlangıç setinde ilave fazlar tanımlanır. Yukarıdaki örnekte orijini belirleyen 18, 73, 96 nolu fazların yanında 27, 38, 63 numaralı fazlar da başlangıç setinde yer alsın bu durumda başlangıç setinde yer alan triplet ilişkileri ve önceden belirlenmiş fazlar Şekil 2.5' de görülmektedir. Tanjant işleminin ilk döngüsünde (73, 96) ve (73, 27) nolu çiftlerden 37 nolu faz, (27, 63) ve (96, 38) nolu çiftlerden ise 99 nolu faz belirlenmiştir. İlk iki döngüde elde edilen fazların sayısı Şekil 2.4' deki fazların sayısından oldukça fazladır.



Şekil 2.5. İlave yansımalarla (27, 38 ve 63) oluşturulan başlangıç seti ve diğer fazlara geçiş

Yukarıdaki sonuçları genelleştirirsek, başlangıç seti ne kadar büyük olursa kurulan ilk triplet ilişkileri de o kadar fazla olacaktır. Dolayısıyla ilk döngüde elde edilen

fazların güvenilirliği de artacaktır. Bazen başlangıç setindeki büyük $|E|$ değerlikli bazı yansımalar çok az faz ilişkilerine girerler. Bu nedenle de fazları belirlerken etkileri az olur. İyi bir başlangıç seti geniş örgülü triplet ilişkileri içermelidir.

2.2.4.4. Başlangıç Fazlarının Tayini

Başlangıç setindeki ilave yansımalarla faz tayin etmek için iki yöntem kullanılabilir.

1. *Sembolik toplama yöntemleri* (Zachariasen, 1952; Karle and Karle, 1966); Ekstra fazlara doğrudan sembolik değerler atanır. Diğer bütün fazlar bu sembollerin bileşimi olarak belirlenir.
2. *Çoklu çözüm yöntemleri* (Germain and Woolfson 1968); bu yöntemlerin temel fikri, semboller kullanmak yerine başlangıç fazlarına yaklaşık sayısal değerler tayin etmeye dayanır. Ekstra fazların değerleri bilinmediğinden bu değerler değiştirilebilirler.

Küçük başlangıç setinin kullanıldığı $Pnma$ uzay grubundaki kristal yapıya dönelim. Altı yansıma içeren (18, 73, 96, 27, 38, 63) başlangıç setindeki ilk üç yansıma orijini tanımlar, son üçü ise bilinmeyen faz değerleri ile ekstra yansımaları oluşturmaktadır. Sembollerin faz değerleri değiştirildiğinde, sekiz farklı durum ortaya çıkmaktadır. Burada semboller ekstra fazların yerini tutan yansımalarlardır. Sembollerin her farklı değeri için toplam sekiz farklı deneme yaparak kristal yapı çözülmeye çalışılır. Eğer başlangıç setinde n sembol varsa 2^n sayıda deneme gerçekleştirilecektir. Bu denemeler arasından doğru çözüm bulunmalıdır. Merkezi simetrik olmayan ($n.cs$) uzay grupları için bilinmeyen sembolik faza, örneğin $\pi/2$, $3\pi/2$, $5\pi/2$, $7\pi/2$ değerleri atanabilir (dörtlük permütasyon yöntemi).

Eğer faz belirleme işleminde p sayıda sembol kullanılırsa, 4^p tane aralarından doğru çözümün bulunacağı deneme gerçekleştirilmelidir. Dörtlük permütasyon tekniğinde her yeni ekstra fazın tanımlanması, hesaplama süresinin dört kat artması anlamına gelmektedir. Deneme sayısının azaltılmasına yönelik bir yöntem ise sihirli tamsayı (magic integer) yöntemidir (White and Woolfson, 1975). Sihirli tamsayıların kullanılması, faz hatalarında en az artışla permütasyon sayısını azaltarak başlangıç setinde önemli sayıda faz artışına izin vermiştir.

2.2.4.5. Faz Belirleme

Eş. 2.56, 2.57 ve benzer eşitliklere dayalı istatistiksel yöntemler tekrarlanan işlemlerdir. Yeni fazlar belli sayıdaki bilinen fazlardan başlayarak (başlangıç seti) bu eşitliklerin tekrarlanan uygulamalarıyla bulunur. Her yeni faz sırasıyla bilinen faz olarak ya diğer yeni fazları belirlemek için ya da tayin edilmiş fazları artırmak için kullanılır. Bu, *ayrılma işlemi (divergence procedure)* denilen işlemle yapılır. Eğer her bir faz için tanımlanan α değerleri verilen sınır değerinden büyükse bu faz yeni bir faz olarak kabul edilir. Elde edilen fazlar, yöntemlerin olasılık içermelerinden dolayı genelde gerçek değerlerinden farklıdır. Bu nedenle fazları seçerken bazı kriterleri sağlamaları beklenir. Germain et al. (1971) her zaman fazın belirlenebileceğini ve aynı zamanda ϕ_h ' in güvenilirliği ile orantılı w_h ağırlık faktörünün hesaplanabileceğini önerdi. Örneğin w_{k_j} ve w_{h-k_j} , ϕ_{k_j} ve ϕ_{h-k_j} fazları için ağırlık faktörleri olsun, bu durumda Eş. 2.57 yeniden,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_j w_{k_j} w_{h-k_j} |E_{k_j} E_{h-k_j}| \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})}{\sum_j w_{k_j} w_{h-k_j} |E_{k_j} E_{h-k_j}| \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})} = \frac{T_h}{B_h} \quad (2.59)$$

şeklinde ve α_h güvenilirlik katsayısı da,

$$\alpha_h = 2N^{-1/2} |E_h| (T_h^2 + B_h^2)^{1/2} \quad (2.60)$$

şeklinde yazılabilir.

Ağırlık faktörlerinin hiç triplet ilişkisi ($E_h E_{-k} E_{-(h-k)}$) kalmayınca kadar kullanılması, faz tayini süreci güvenilir kılacaktır. Ayrıca, güvenilirliği daha az olarak belirlenen ϕ_{k_j} ve ϕ_{h-k_j} fazları, ϕ_h değerini iyi bir ağırlık fonksiyonu uygulanması şartıyla çok fazla etkilemez. Germain et al. (1971) w_h için,

$$w_h = \tanh[\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h| (T_h^2 + B_h^2)] \quad (2.61)$$

eşitliğini önermiştir. Sonraki hesaplamalar (Schenk, 1972) w_h ifadesinin belirlenen ϕ_h' in doğruluğu ile ilişkili olmadığını göstermiştir. Sonrasında daha deneysel ağırlıklar, farklı kişiler tarafından önerilmiştir. Örneğin Germain et al. (1971),

$$w_h = \min(0.2\alpha, 1) \quad (2.62)$$

ifadesini önermiştir. Burada α , Eş. 2.60 ile verilir.

Bu ilişki daha gerçekçi α değerini sağlar fakat, en uygun ağırlık sorununu çözmez. Gerçekte çoklu çözüm işlemlerinde yanlış çözümler genellikle, beklenen kuramsal değerlerden daha büyük α değerlerine sahip fazlarla karakterize edilir. Ayrıca ağırlıklar, kolaylıkla “bir” değerini almakta ve faz belirleme sürecinde bu değerde kalmaktadır. Deneysel ve beklenen α değerleri arasında daha gerçekçi uyum elde edebilmek için Hull ve Irwin, (1978) Eş. 2.62 ile verilen ağırlık şemasının en küçük değeri olan,

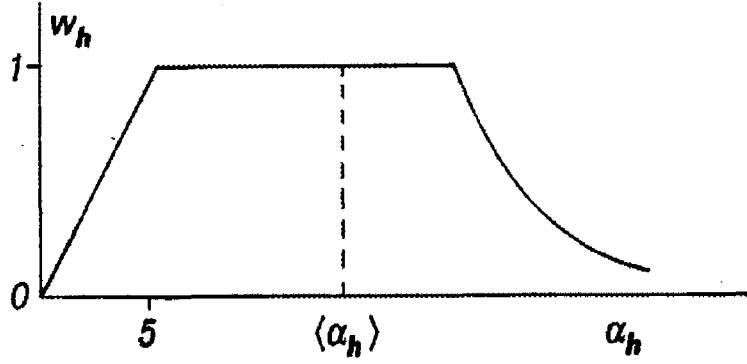
$$w = \psi \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \quad (2.63)$$

ağırlık şemasını önermişlerdir. Eşitlikte $x = \alpha / \langle \alpha \rangle$ ile gösterilir. $x=1$ iken $w=1$ olması için ψ sabiti 1.8585 olarak belirlenmiştir. W , $\alpha > \langle \alpha \rangle$ olduğunda azalan bir fonksiyondur. Bu ağırlık fonksiyonu, MULTAN yapı çözümü ve arıtımı paket programı içinde,

$$w_h = \min\{0.2\alpha_h, 1.0, [\langle \alpha_h \rangle + 5] / \alpha_h\} \quad (2.64)$$

şeklinde kullanılmıştır (Şekil 2.6).

ψ_h ile $0.2\alpha_h$ arasındaki orantı sabiti denenerek bulunmuştur. α_h beklenen değerini aşınca ağırlık azalır. Bu durum α_h' in istatistiksel olarak beklenen değeriyle daha uyumlu olmasını sağlar. Sonuçta daha doğru, daha fazla sayıda faz değerine ulaşılır. Yeterince faz belirlenmeden önce, çok fazla sayıda faz arıtımının yapılması gerekir.



Şekil 2.6. MULTAN' da ağırlık şeması.

2.2.4.6. Doğru Çözümün Belirlenmesi

Çoklu çözüm işlemleri ile çok sayıda deneme çözümler elde edilmektedir. Elde edilen faz setlerinden elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak ve hangisinin doğru yapıyı verdiğini belirlemek oldukça zaman alıcıdır. Bunun yerine bazı uygun fonksiyonların hesaplanması daha kolaydır. Bu fonksiyonlar, FOM (figure of merit) olarak isimlendirilirler ve her bir faz setinin ne kadar doğru olduğunu tahmin etmemizi sağlarlar. Burada sadece triplet ilişkilerine dayanan FOM' lar tanımlanacaktır.

Şekil 2.3' de $\omega_j = \phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}$ fazlı beş vektör, ϕ_h' in en olası değerini tanımlamak için kullanılmıştır. ω_j değerleri birbirine yakındır ve α_h' dan daha büyüktür. Dolayısıyla belirlenen ϕ_h fazı daha güvenilirdir. En güvenilir çözümlerin Z' nin en büyük değerleri ile karakterize edileceği görülür.

$$Z = \sum_h \alpha_h = \max \quad (2.65)$$

Burada toplam, NLAR yansımaları üzerinden yapılmaktadır. Benzer yapıda formüller Schenk, (1971) ve Riche, (1973) tarafından önerilmiştir.

2.65 ifadesine eşit fakat sıfır ile bir aralığında normalize edilmiş FOM,

$$t_h = \frac{\alpha_h}{\sum_j G_{h,k_j}} \quad 0 \leq t_h \leq 1, \quad (2.66)$$

oranıyla gösterilir. t_h , ω_j fazları için tutarlılık indeksi olarak tanımlanır (Drew et al., 1969). Büyük α değerleri genellikle güvenilir fazlarla ilişkilendirildiğinden doğru çözüm için,

$$T = \langle t_h \rangle_h \cong \max \quad (2.67)$$

koşulunun doğru olması beklenir. Burada ortalama, fazları bilinen (phased reflections) yansımalar üzerinden hesaplanır. Eş. 2.67' ya benzer bir FOM ise,

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.68)$$

ifadesiyle verilir (Germain et al., 1970). Burada $\langle \alpha_h \rangle$, α_h ' in beklenen değeridir. Z, T ve MABS ile ilişkilendirilen ABSFOM kriteri ise Germain et al. (1971, 1974) tarafından önerilmiştir. Bu FOM, α değerlerinin istatistiğine dayanır. $\alpha_h^{2,}$ nin beklenen değeri ($\langle \alpha_h^2 \rangle_{exp}$), fazların rasgele seti için $\alpha_h^{2,}$ nin beklenen değeri ise,

$$\langle \alpha_h^2 \rangle_{rand} = \sum_k G_{h,k}^2 \quad (2.69)$$

şeklindedir. $Z_{exp} = \sum_h \langle \alpha_h^2 \rangle_{exp}^{1/2}$, $Z_{rand} = \sum_h \langle \alpha_h^2 \rangle_{rand}^{1/2}$ olmak üzere,

$$ABSFOM = \frac{Z - Z_{rand}}{Z_{exp} - Z_{rand}} \quad (2.70)$$

şeklinde tanımlanır. Doğru çözüm için Z, Z_{exp} 'e eşit olmalı ve ABSFOM değeri bire yaklaşmalıdır.

R_α FOM' u her bir tripletin beklenen istatistiksel davranışlardan ne kadar saptığının ölçüsünü verir (Roberts et al., 1973).

$$R_\alpha = \left(\sum_h (|\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|) \right) \left(\sum_h \langle \alpha_h \rangle \right)^{-1} \quad (2.71)$$

Doğru faz seti için bu değer minimum olmalıdır.

R_{karle} FOM' u (Karle and Karle., 1966), Sayre (Eş. 2.40) eşitliği $|E|$ için yazılırsa,

$$|E_k|_{calc} \cos \phi_h \cong \frac{2}{\sqrt{N}} \langle |E_k E_{h-k}| \cos(\phi_k + \phi_{h-k}) \rangle_k, \quad (2.72)$$

$$|E_k|_{calc} \sin \phi_h \cong \frac{2}{\sqrt{N}} \langle |E_k E_{h-k}| \sin(\phi_k + \phi_{h-k}) \rangle_k \quad (2.73)$$

hesaplanır ve $|E_h|_{calc}$ elde edilir. Bu değer daha sonra gözlenen $|E_h|$ değeri ile,

$$R_{karle} = \frac{\sum_h ||E_h| - K|E_h|_{calc}|}{\sum_h |E_h|} \quad (2.74)$$

eşitliği hesaplanarak karşılaştırılır. Burada $K = \sum_h |E_h| / \sum_h |E_h|_{calc}$ ile hesaplanan skala faktörüdür. R_{karle} değeri doğru faz seti için 0.2-0.3 aralığında beklenir.

Ψ_0 FOM' u aşağıdaki şekilde tanımlanır (Cochran and Douglas., 1957).

$$\Psi_0 = \frac{\sum_h \left| \sum_j |E_{k_j} E_{h-k_j}| \exp[i(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})] \right|}{\sum_h \left(\sum_j |E_{k_j} E_{h-k_j}|^2 \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sum_h \alpha'_h}{\sum_h \nu_h^{1/2}} \quad (2.75)$$

Dıştaki toplamlar en küçük $|E_h|$ değerlikli belli sayının üstünde (100-300 kadar) yansıma üzerinden alınır. İçerdeki toplamlar ise en büyük $|E|$ değerlikli belirlenen fazlar için yapılır. $|E_h| \cong 0$ olduğunda $(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})$ fazlarının rasgele dağılım göstermesi beklenir Ψ_0 fonksiyonu diğer FOM' lardan farklıdır. Çünkü, sadece belirlenen yansımalar arasındaki bağıl uygunluk değerlerini göstermez, belirlenen fazların bu aşamada kullanılmayan bazı zayıf yansımalarla olan tutarlılığını da gösterir.

Hesaplanan değişik FOM değerlerini tek bir ifade ile göstermek mümkündür. MULTAN sisteminde ABSFOM, Ψ_0 ve R_α şu şekilde birleştirilir,

$$CFOM: w_1 \frac{ABS FOM - (ABS FOM)_{\min}}{(ABS FOM)_{\max} - (ABS FOM)_{\min}} + w_2 \frac{(\Psi_0)_{\max} - \Psi_0}{(\Psi_0)_{\max} - (\Psi_0)_{\min}} + w_3 \frac{(R_\alpha)_{\max} - R_\alpha}{(R_\alpha)_{\max} - (R_\alpha)_{\min}} \quad (2.76)$$

w_1 , w_2 , ve w_3 ağırlık faktörleri sırasıyla 0.6, 1.2 ve 1.2 değerlerini alırsa CFOM değerleri 0-3 aralığında olacaktır. En büyük CFOM değerinin doğru çözümü tanımlayacağı beklenir.

2.76 eşitliği farklı FOM' ların birbirinden bağımsız olduğu düşüncesine dayanır. Aslında Ψ_0 FOM' u MABS ve dolayısıyla ABSFOM ile ilişkilidir (Cascarano et al., 1987; Wolfson, 1993)

2.2.4.7. E-haritasının Yorumlanması

Direkt yöntemlerde yapılan işlemler genellikle E-haritasının hesaplanabildiği bir çok olası faz setinin belirlenmesiyle son bulur. En iyi FOM değeri için belirlenen çözüm daima doğru yapıya karşı gelmez. Bazen, özellikle karmaşık yapılar için doğru çözüm, diğer olası çözümler incelendikten sonra bulunabilir. Bu ise oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. Bu aşamada kullanılan programlarla Fourier sentezleri yapılabilir, belirlenen sınır değerleri üzerindeki Fourier pikleri seçilebilir, bağ uzunlukları ve açıları incelenir ve tutarlı Fourier pik grupları grafiksel olarak gösterilebilir. Böylece daha olası sonuçlara daha kısa sürede ulaşılmış olur.

Elektron yoğunluğu haritasının yorumlanması için yapılacak işlemler temelde şu beş aşamayı içermelidir.

1. Pik araştırma (belirleme)

2. *Piklerin kümelere ayrılması*: küme içindeki her bir pik aynı kümedeki en az bir pikle kimyasal bağlanma sınırları içindedir. En büyük bağ uzunluğu kristal yapının kimyasal bileşimine bağlıdır.

3. *Moleküler kısımları ortaya çıkarmak için stereokimyasal kriterin kullanılması*. Bu kısımlar birim hücrenin kimyasal bileşimine uymalıdır. Örneğin birim hücredeki bütün atomlar C, N veya O ise bağ uzunlukları 1.95-1.19 Å ve bağ açıları 85-145° arasında sabitlenir.

4. *Piklerin hangi atom olduğunun etiketlenmesi.* Bu işlem pik şiddeti veya birleşik gruptaki görelî pik şiddetleri, bağ uzunlukları ve bağ açlarına göre yapılır.

5. *Beklenen moleküler yapıyla belirlenen kısımların karşılaştırılması.* Ne yazık ki her zaman E-haritasının incelenmesinden beklenen yapısal modele ulaşamayabilir. Gerçekte E-haritalarının kalitesi birçok etkenle ilişkilidir. Bunlardan aşağıda belirtilen üç etki en önemlisidir.

a) *Faz hataları.* Çoğu durumda bu hatalar kaçınılmazdır. Oldukça büyük rasgele hatalara E-haritasında bilgi kaybına yol açmaksızın izin verebilir. Sistematik hatalar ise daha büyük yıkıcı etki gösterirler.

b) *Elektron yoğunluğunun seri gösteriminde genlik kesilmesi etkisi.* Geleneksel direkt yöntemlerde minimum sınır değeri $E_r=1.2$ ' nin altındaki yansımaların fazları belirlenmez. Çoğu pratik uygulamada E_r değeri 1.30-1.50 aralığındadır. Eğer fazlar yeterince doğru belirlenmişse genlik kesilmesinin etkisi önemsizdir (bu direkt yöntemlerin genel başarısı için gerekli koşuldur). Ancak bu etki faz hataları büyükse yıkıcı olacaktır.

c) *Fourier katsayıları.* E-haritasını hesaplamak için kullanılan Fourier katsayılarından gelen hatalar.

E-haritasının içediğı bilgiyi iyileştirmenin basit bir yolu, faz belirleme işlemini, standart direkt yöntemlerde kullanılan eşik değerinden küçük $|E|$ değerlerini de içerecek şekilde genişletmektir (Sheldrick, 1982).

SHELX paket programında fazın bulunması işlemi iki kesimden oluşur. İlk kesimde, indirgenen sayıdaki fazlar arasında tanjant arıtımı yapılır ve ilk FOM değerleri en iyi denemeleri seçmek için kullanılır. Sonra daha fazla sayıda fazların tanjant işlemleri için kullanılır. İkinci kesimde seçilen denemelere ait olan faz değerleri E değerlerine bağılı olarak en küçük kareler yöntemi ve özel döngü işlemlerinden geçirilir.

2.2.4.8. Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması

Direkt yöntemleri kullanan bir programla kristal yapının belirlendiğini farz edelim. Bu sonuç yapısal modelin doğru olduğu anlamına gelmez. Bazı atomlar olması gereken konumlarda bulunmayabilir (kayıp atom) veya doğru konumundan daha farklı bir yerde bulunur, yada bazı yanlış atom konumları yapıda yer alabilir. Bu durumda yapı faktörleri için veri ve komutlar, en küçük kareler ve Fourier hesaplamaları yapılabilmesi için hazırlanmalıdır. Bu kolay fakat zaman alıcıdır ve programı kullananın hata riskini de beraberinde getirir. Modern bilgisayarlarla yapılması mümkün olan direkt yöntemlerin çözümleri ve arıtım işlemleri dışarıdan müdahale yapılamayacak hızda gerçekleşir. Dolayısıyla uygun noktalarda (özel atomik konumların tanımlanması, sonraki hesaplamalarda kullanılacak atomik katsayıların farklı deneme çözümlerinden elde edilen alt setinin seçilmesi, atomik piklerin etiketlenmesi, hücrenin asimetric biriminin ve Fourier aralığı (grid) çözünürlüğünün ve kullanılacak alt yansıma gruplarının tanımlanması, v.b.) otomatik olarak doğru kararlar alınmalıdır.

Fourier-arıtımı işlemi öyle yapılmalıdır ki,

- yanlış pikler ve bütün kristal yapı belirlenebilmeli,
- uygun bağ açıları ve uzunlukları sağlanıncaya kadar yapı parametreleri arıtılabilmeli,
- Ayrıca *kalan (RESID)* büyüklüğü,

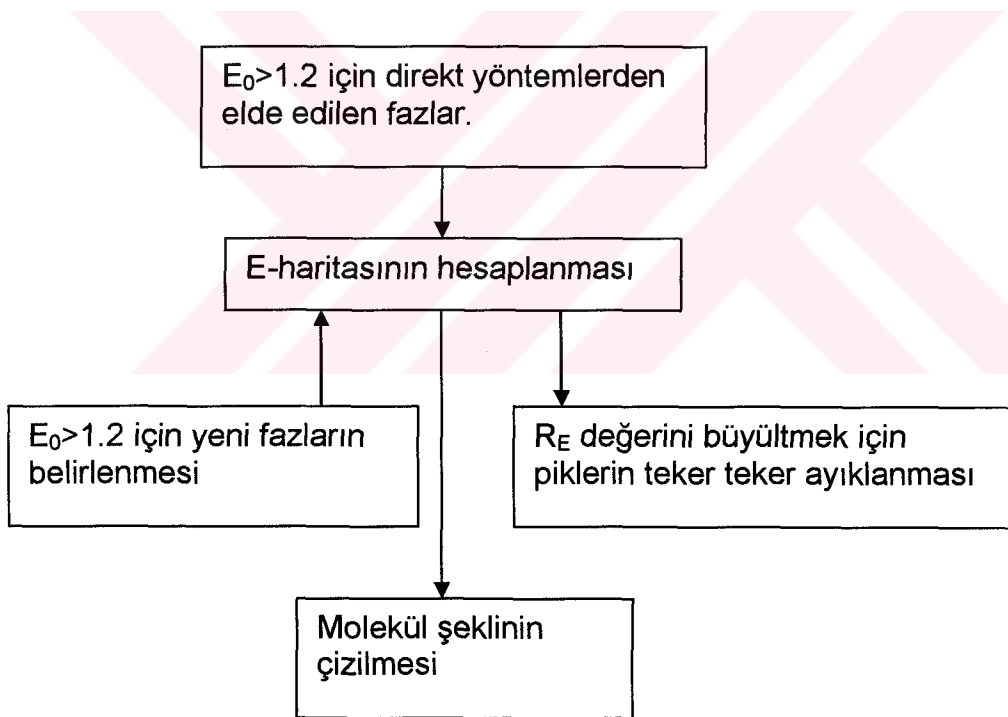
$$RESID = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| \quad (2.77)$$

uygun bir değere ulaşmalıdır.

Böyle bir karmaşık işlemi gerçekleştirebilecek paket program, hem kristal yapıyı çözerken hem de arıtım yaparken bizi doğru sonuca götürmelidir. Sistem batch veya etkileşimli (interaktif) modda çalışabilmelidir. İşlemlerin her bir kritik noktasında o andaki mevcut bütün verileri kullanarak karar verebilmelidir. Böyle bir süreç içinde aşağıdaki temel işlemler gerçekleştirilir.

- Temel kristaloğrafik veri bilgisayar kontrollü kırınım metreden alınarak bir dosya içinde kaydedilir.
- Veri otomatik olarak uzman sistem tarafından işlenir. Yapının tamamlanması ve arıtılması *RESID* değeri ile denetlenir.
- Sonuçta, elde edilen atomik konumlar grafik ekranda gösterilebilir veya çizdirilebilir. Bütün kristal yapı uygun bağ uzunlukları ve açıları ile oldukça küçük *RESID* değeri ile belirlenebilir.

Sheldrick, (1982) tarafından tanımlanan ve sonradan SHELXS86 (Sheldrick, 1985) programında da kullanılan akış şeması Şekil 2.7' de görülmektedir. Direkt yöntemlerle elde edilen fazlar 1.3t piklerinin belirlediği *E*-haritalarının hesaplanmasında kullanılır (*t*, asimetrik birimde atom sayısıdır).



Şekil 2.7. SHELXS-86' da Fourier döngüsü.

$$R_E = \frac{\sum (|E_o| - K|E_h|)^2}{\sum |E_o|^2} \quad (2.78)$$

Eşitliği ile verilen R_E değerini düşüren pikler çıkartılırken, diğerleri korunur. Pik listesi üç kez taranır. Tutulan pikler, en kuvvetli $|E_o|$ değerleri için ($|E_o| > 1.2$) yeni fazları hesaplarırken kullanılır. Bu işlem (E-haritası-pik belirleme-yeni faz belirleme) birçok kez R_E değeri yakınsayına kadar sürdürülür. Sonuçta elde edilen pik listesi yapının şeklini belirlemek için kullanılır.

Patterson ve direkt yöntemlerle elde edilen yapısal modeller çoğunlukla tam değildir (atomlar gerçek konumlarına yerleşmemiştir) ve gerçek yapıya ilk kaba yaklaşımı gösterir. Bu nedenle yapının tamamlanabilmesi için bazı yöntemler kullanılır.

2.2.5. Fark Fourier Yöntemi

Yapısal modeli tamamlamanın ve arıtmanın bir yolu da fark Fourier sentezi yöntemidir. Katsayıları $|F_{hkl}|$ olan bir Fourier serisi,

$$\rho_c(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_{hkl} \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.79)$$

şeklindeki bir eşitlikten bulunabilir. Bu ifade verilen modeldeki atom konumlarında maksimum olacaktır. Katsayıları $F_{hkl}^o = |F_{hkl}^o| \exp(i\phi_g)$ olan (ϕ_g , gerçek faz)

$$\rho_o(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_{hkl}^o \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.80)$$

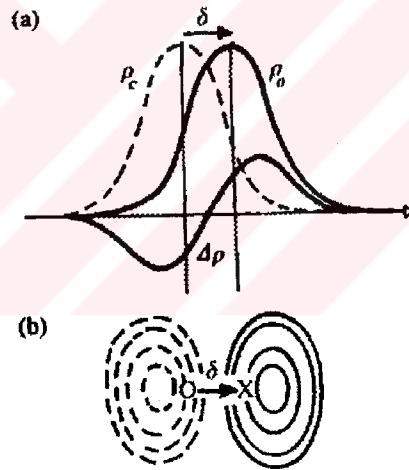
serisi ise gerçek yapıyı tanımlamaktadır. Başlangıçta modelin gerçek yapıdan ne kadar saptığını görmek için

$$\Delta\rho(r) = \rho_o(r) - \rho_c(r) = \frac{1}{V} \sum_h (F_{hkl}^o - F_{hkl}^c) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.81)$$

fark serisi hesaplanabilir. Ne yazık ki ϕ_g değeri bilinmemektedir ve $\phi_g \approx \phi_{hkl}^c$ kabul edilmek zorundadır. Bu durumda 2.81 eşitliği,

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (|F_{\mathbf{hkl}}^o| - |F_{\mathbf{hkl}}^c|) \exp(-2\pi i \mathbf{\bar{h}} \cdot \mathbf{\bar{r}} + i\phi_{\mathbf{hkl}}^c) \quad (2.82)$$

olacaktır. Eğer modelde bir atom eksik ise ilgili konumda $\rho_c(r)$ sıfır olurken, $\rho_o(r)$ maksimum olacaktır. Fark sentezi ise aynı noktada bir pik gösterecektir. Fark sentezinin en önemli özelliği serinin kısaltma hatalarından hemen hemen hiç etkilenmemesidir. Gerçekten sınırlı sayıdaki gözlemlerden dolayı 2.79 ve 2.80 eşitlikleri ile hesaplanan Fourier haritaları her bir pik etrafında bazı dalgalanmalar gösterecektir. Pik yüksekliği arttıkça bu dalgalanmaların büyüklüğü de artmaktadır. Sonuç olarak ağır atomun yanındaki hafif atom, ağır atomla ait bu piklerden dolayı belirsizleşecektir. Eş. 2.79 ve 2.80 serilerinin eleman sayısı aynı olduğundan kısaltma hataları yaklaşık aynı olacak ve Eş. 2.82 fark serisinde bu hatalar birbirini yok edecektir. Şimdi modelde farklı tipteki hataların fark sentezi ile nasıl düzeltildiğine bakalım.



Şekil 2.8. Model atomun konum hatası (a) ve karşılık gelen fark sentezi (b)

1. Kayıp atomlar

Daha önce belirtildiği gibi bunlar pozitif maksimumlar şeklinde ortaya çıkarlar, fakat fazlar için yapılan yaklaşım nedeniyle genellikle pik yüksekliği kayıp atomun atom numarasından daha küçüktür. Kısaltma hatalarının olmaması yapıda ağır atomların bulunmasına rağmen hafif atomların konumlarının doğru bulunmasını sağlar. Bu nedenle fark Fourier serileri diğer önemli hatalar düzeltildiğinde hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesini sağlar.

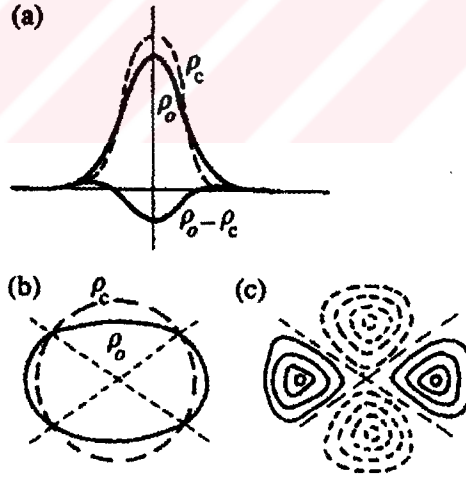
2. Konum hataları.

Bu etki Şekil 2.8' de görülmektedir. Eğer ρ_o atomların doğru konumları ve ρ_c ' de modelde yanlış konumları verirse, $\Delta\rho$ haritasında doğru konum, maksimum gradyent çizgisi boyunca komşu pozitif maksimuma doğru olacak, ρ_c ' de negatif minimuma yakın olacaktır.

3. Isıl parametrelerdeki hatalar.

Isıl hareketlerden dolayı elektron yoğunluğu fonksiyonu her bir atomik çekirdek etrafında daha da genişlemektedir. Şekil 2.9 (a) da ısı hareketin ihmal edildiği model görülmektedir. ρ_o yoğunluğu ρ_c ' ye göre daha küçük ve geniş pik verirken, fark sentezinde etrafı pozitif halka ile çevrilmiş negatif büyüklüklü çökme olacaktır.

Son olarak modelde izotropik ısı hareket öngörülürken, gerçek hareketin anizotropik olduğu durum Şekil 2.9 (b) de görülmektedir. Fark sentezinde ise iki pozitif maksimum ve iki negatif minimum görülmektedir (Şekil 2.9 (c)). Pozitif iki maksimumu birleştiren doğru en büyük ısı hareketin olduğu yönü belirtmektedir.



Şekil 2.9. Yer değiştirme parametre hataları ve bunların fark sentezine etkisi; (a) model atom için çok küçük izotropik hareket varsayılmış, (b), (c) gerçekten anizotropik yerdeğiştirme olduğunda izotropik hareket varsayılmıştır.

Fark Fourier sentezinde F_0 değeri yerine $F_0 - F_c$ değerleri kullanıldığı için koordinatlar uyuşuyorsa fark Fourier haritasında hata pikleri dışında elektron yoğunluğu gözlenmez. Dolayısıyla bu sentez bir hata sentezidir.

3. X-IŞINLARI KIRINIMMETRESİ

X-ışını kırınım metrelerinde şu temel kısımlar bulunmaktadır,

- Radyasyondan korunmayı ve X-ışını demeti elde edilmesini sağlayan sistemi içeren X-ışını tüpü,
- X-ışını tüpüne yüksek gerilim sağlayan kararlı güç kaynağı,
- X-ışını tüpü için soğutma sistemi,
- Radyasyon algılama birimi,
- Algıç için güç kaynağı,
- Algıç pulslarının kaydedildiği elektronik birim (sayma sistemi),
- Örneğe ve algıca bütün açısal yönelimleri sağlayan gonyometre,
- Bilgisayar kontrol sistemi.

İncelenen örneğe ve algıca ölçüm açılarını sağlayan gonyometreye kırınım metrenin kalbi olarak bakılabilir, çünkü gonyometre tek-kristal ve toz kırınım metresinde örnek ve algıcın yansıma konumlarını ayarlar. Örneğin yönelimi, tek-kristal yapı analizinde toz kırınımına göre daha karmaşık teknik ve kuralları gerektirir.

Tek kristal yapı analizinde, deneysel araç olarak temelde nokta algıçla (point dedector) beraber dört eksenli kırınım metre kullanılır. Çizgisel ve alan algıçların kullanılmasıyla ise kırınım veri toplama hızı büyük oranda artmıştır. Bu tip kırınım metrelerin çalışma yöntemi de, nokta algıçlı dört eksenli ekvatorial kırınım metrelerin temeline dayanır ve benzer geometriyi kullanır. Dört dönme eksenli bulunan kırınım metrede, üç eksen örnek yönelimi, diğeri ise algıç yönelimini ayarlamak içindir.

Örnek yönelimini sağlayan mekanik sistem gonyometre başlığını da içerir, örnek tutucu ile beraber gonyometre başlığı örneği gonyometreye takmaya yarar. Örnek gonyometre başlığı ile birbirine dik doğrultularda hareket ettirilebilmeli ve kırınım metrenin merkezine tam olarak yerleştirilebilmelidir. Tek kristal yapı analizinde örneklerin boyutu optimum soğurma kalınlığına uygun, yaklaşık 0.1-0.5 mm aralığında değişebilen büyüklüklerde olmalıdır. Bu boyuttaki örnekler ince cam çubukların ucuna yapıştırılır. Örneğin kırınım deseni çubuk ve yapıştırıcıdan

etkilenmemelidir. Bu amaçla çoğunlukla amorf cam veya kuartz çubuklar kullanılmaktadır. Yapıştırıcı, örnekle kimyasal etkileşme yapmamalı ve kalıcı gerilimlere neden olmamalıdır, ayrıca farklı sıcaklıklarda çalışılacaksa genleşme katsayısı örnekle uyumlu olmalıdır.

Laboratuvarımızda bulunan Enraf Nonius CAD4 kırınım metresi en fazla 3kW güç sağlayan FR590 model güç kaynağı ile çalışmaktadır. CAD4-EXPRESS programı, bu güç ünitesi (FR590) ile iletişindedir. Kırınım verileri toplanırken x-ışını tüpüne (MoK_{α}) genellikle 50kV hızlandırma gerilimi ve 35 mA demet akımı değerleri uygulanmıştır. Bu tip modern kapalı tüplerde güç 2-2.5 kW değerlerine ulaşmaktadır. FR590 güç birimi, yüksek gerilim kaynağı, Nonius gonyometreye bağlı iken güvenlik devresi, soğutma suyu bağlantıları, asgari su akışını denetleyen anahtar içerir. Bu sistemde giriş suyu sıcaklığı denetlenmez. Bu güç ünitesi ile kullanılan x-ışını tüpüne bağlı olarak 20-60 kV (1'er kV aralıklı) gerilim, 5-60 mA demet akımı, 3 kW güç sağlanabilir. Tüp içindeki hedef metali (anot) soğutmak için, içinde damıtık suyun dolaştığı kapalı devre soğutma sistemi mevcuttur. Su akışı azaldığı durumda tüpe uygulanan yüksek gerilim otomatik olarak kesilmektedir. Soğutma suyu yaklaşık 5 barr basınç ve 4-5 Lt/dakika akış hızı değerine sahiptir. Akış hızı en az 3.5 Lt/dak, en fazla 6 Lt/dak olmalıdır. Soğutma sistemi, soğutma suyunun dönüş sıcaklığı 16-26 °C aralığında olacak şekilde çalışmaktadır. Damıtık suyun kullanılması nedeniyle anot metalinde olabilecek aşınma (korozyon) şehir suyuna göre daha az olmaktadır.

Günümüzde x-ışını tüplerinin çıkış şiddetini artırmak için döner anot tüpler geliştirilmiştir. Bu tüpler kapalı (sealed) tüplere göre yaklaşık 10 kat daha fazla şiddette x-ışını üretebilmektedir.

3.1. Işın Seçimi

Kristalograf tarafından, yapı incelenirken en büyük yansıma setini veren x-ışını tercih edilir. Bu demektir ki kısa dalga boylu ışın en iyi olanıdır. Ancak karar bu kadar basit değildir ve başka birçok nokta dikkate alınmalıdır. Öncelikle, yansıma şiddeti x-ışını dalgaboyunun küpü ile orantılıdır. Gümüş K_{α} ışını ile yarıçapı $(\sin\theta/\lambda) \leq 1.78\text{\AA}^{-1}$ olan yansıma küresinde ölçülen şiddet CrK_{α} ışını (yansıma küresi

yarıçapı $(\sin\theta/\lambda)\leq 0.436\text{\AA}^{-1}$) ile ölçülenden yaklaşık 67 kez, MoK_α ışını $((\sin\theta/\lambda)\leq 1.4\text{\AA}^{-1})$ ile ölçülenden ise 2 kat daha düşüktür.

Yansıma şiddetini önemli ölçüde etkileyen diğer etmen örneğin ışını soğurma derecesidir. Soğurma, dalgaboyu arttıkça ve örnekteki elementlerin atom numarası büyüdükçe daha da artmaktadır. Bu etki özellikle örnek düzensiz ve karmaşık şekildeyse ölçülen yansıma şiddeti setini önemli ölçüde bozmaktadır. 2.5-3.0 Å dalgaboyundan daha büyük x-ışınlarının kristal yapı analizi deneylerinde kullanılması, örnekte ve hatta havada şiddetli soğurulma nedeniyle tavsiye edilmemektedir.

Ayrıca, çalışılan örneği oluşturan elementlerin λ_k soğurma kenarı dikkate alınmalıdır. Genellikle iki durum söz konusudur, $\lambda_\alpha < \lambda_k$ ve $\lambda_\alpha > \lambda_k$. Sadece sinkrotron veya beyaz ışın kullanılırsa $\lambda_\alpha = \lambda_k$ koşulu sağlanabilir. $\lambda_\alpha < \lambda_k$ olduğu zaman (ışın enerjisi soğurma kenarının enerjisinden daha büyüktür) ve özellikle λ_α x-ışını dalgaboyu λ_k' ya yakın olduğunda, kırınım neden olan elementler koherent saçılmadan daha fazla ışını fotoelektrik olay etkisiyle soğurur. Böyle istenmeyen soğurulmalar nedeniyle kırınım şiddeti önemli ölçüde azalır ve yansıma şiddetini belirlemek güçleşir. Bu nedenle ışının dalgaboyu genellikle λ_k' dan büyük seçilir. Kristal yapıyı oluşturan bileşiklerin büyük çoğunluğu farklı λ_k' ya sahip elementler içerir. Bu durumda ışın seçerken bileşikteki en ağır element dikkate alınmalıdır. Fotoelektrik etki ve bu etkinin sonucu ikincil floresans ışın kırınım olayında doğal fona neden olur.

Son olarak, kırınım şiddetini kaydederken kullanılan yöntem için algıcın veriminden bahsedebiliriz. Film, bakır ışınını molibden ışınından daha iyi algılar ayrıca bazı alan algıçları bakır ışını kullanılacak şekilde geliştirilmişlerdir. Diğer taraftan kırınım metre sayaçları MoK_α ışını için yüksek sayma verimine sahiptirler.

3.2. X-ışınlarının Algılanması

X-ışını kırınımı ölçümünün temel amacı, gelen demet yönüne göre örnek tarafından kırınım uğratılan x-ışını fotonlarının sayısını (ışın şiddeti) yönelimin fonksiyonu olarak ölçmektir. Günümüzde geometrik açıdan incelendiğinde, x-ışını kırınımı ölçümlerinde dört çeşit algıç tipi kullanılmaktadır. Bunlar,

- *Nokta algıç*; algıcın konuştandığı noktaya birim zamanda ulaşan foton sayısını ölçer.
- *Doğrusal konum-duyarlı algıç*; algıç duyarlı çizgisel bölümüne birim zamanda gelen foton sayısını, doğrusal konuma bağılı olarak ölçer.
- *Alan algıcı*; aynı zamanda konum-duyarlıdır. Algıç penceresinden, algılayan yüzeye birim zamanda gelen foton sayısını yüzey konumunun fonksiyonu olarak ölçer.
- *Enerji dağılım algıçları*; toz kırınımı geometrisi için etkilidir.

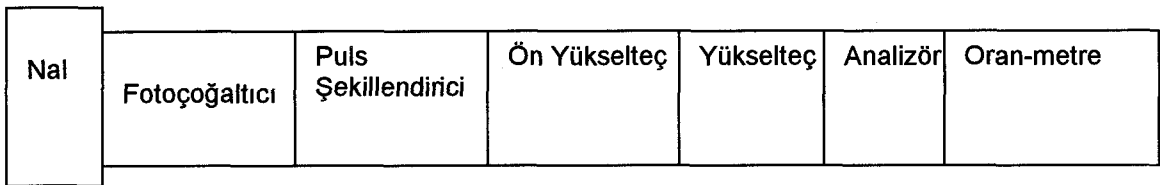
Alan algıcı, fotoğrafik filmlere benzer şekilde anlık iki boyutlu kırınım desenini ölçerek sonuçları bilgisayar tarafından işlenebilir sayısal veri olarak sunar. Böyle sistemler ters örgü uzayının büyük bir kısmını aynı anda ve hızlı bir şekilde tarayacaktır. Birinci ve ikinci tip algıçlar kırınım desenini yalnızca desen boyunca hareket ettirilirse ölçebilirler. Sayma yöntemi kırınım şiddeti ölçümlerinde şu ana kadar fotoğrafik film yöntemine göre daha çok kullanılmıştır. X-ışını fotonlarının algılanmasında kullanılan işlem, fotonun iç kabuk elektronları ile etkileşerek tamamen soğurulmasıdır. Algılama için soğurulma sonrası aşağıdaki etkileşimler kullanılır.

1. Elektron ve pozitif iyonların oluştuğu gaz iyonlaşması.
2. Yarı-iletkenlerde elektron-hole çiftlerinin oluşumu.
3. X-ışını fotonlarının soğurulması sonucu x-ışını foto-katodundan fotoelektronların yayılması (fotoelektrik etki).
4. X-ışını enerjisinin görünür veya morötesi fotonlara dönüştürölüp ikinci bir işlemle algılandığı floresans etki.
5. Kimyasal etki; x-ışını fotonlarının fotoğrafik emilsüyon içinde gümüş-halid' i, metalik gümüşe dönüştürmesi.

Bütün bu etkiler farklı türde algıç tasarlamakta kullanılır.

3.2.1. Parıldama Algıçları

Parıldama (sintilasyon) algıcının çalışması, gelen ışının sintilatörü uyarma prensibine dayanır. X-ışını kuantası, algıcın temel kısmını oluşturan sintilasyon kristalinde soğurulduğu zaman çok sayıda foton (ultraviole) yayılır. Bu ikincil fotonların birçoğu fotoçoğaltıcı yardımı ile elektrik sinyaline çevrilir. Kullandığımız Enraf-nonius CAD4 kırınım metresinde olduğu gibi NaI(Tl) sintilasyon algıçları, tek kanallı kırınım metrelerde temel algıç olarak kullanılmaktadır. Kırınım metrenin sayma sistemi Şekil 3.1' de görülmektedir. Bu algıçlar 0.5-3.0 Å dalga boyu aralığında etkili sayma yapabildiğinden oldukça önemlidirler. Sintilasyon kristali dış çevreden ince berilyum tabakası ile korunmuştur. Fotoçoğaltıcı penceresi ile kristal arası, sağlıklı optik etkileşimin sağlanması için optik yağ ile doldurulmuştur. Ön yükselteç, geniş-band yükselteci ve puls-yüksekliği ayırıcı algılama işlemini sağlayan diğer gereçlerdir. Fotoçoğaltıcı akım pulsu şekillendirildikten sonra ön yükseltecin girişine gönderilir. Puls yüksekliği ayırıcı, ayırıcın pencere aralığı ve alt seviye değerine göre, geniş-band yükseltecinden gelen pulsları değerlendirir. Fotoçoğaltıcıya uygulanan yüksek gerilimin büyüklüğü önemlidir. Her bir fotoçoğaltıcı birimi 300-1000 V aralığında özel gerilimlere sahiptir. Algıç parametrelerinin ve diğer elektronik birimlerin doğru kurulması algıcın etkinliğini artıracaktır. Doğru kurulmuş bir sayma sisteminde atmaların genlik çözünürlüğü iyi olmalıdır. İç gürültüsü düşük olmalı (100 s' de 10 atmadan az) ve doğrusallık bozulmadan 10^5 s^{-1} e kadar şiddet ölçülebilmelidir. Sonuçta elde edilen elektrik sinyali gelen fotonun kuantum enerjisiyle orantılıdır. Fakat bu kristaller için enerji çözünürlüğü oldukça düşüktür.



Şekil 3.1. CAD4 kırınım metresinin sayma sistemi

NaI(Tl) sintilasyon kristalleri, genellikle kısa parıldama süresi (yaklaşık $25 \times 10^{-8} \text{ s}$) ve dolayısıyla kısa ölü zamanı nedeniyle, kırınım metrede düşük enerjili x-ışınlarını

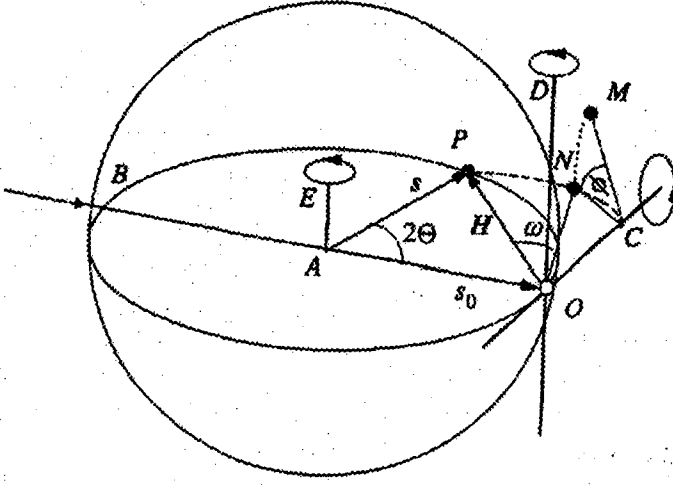
algılamak için kullanılır. Bu kristaller yüksek soğurma faktörlerine sahiptir (örneğin AgK_{α} ışını için $\mu=65.5 \text{ cm}^{-1}$ dir), dolayısıyla verimleri yüksektir. Kalınlığı 0.5 mm olan bir kristal, ışının %96' sını, eğer kalınlık 1mm ise %99.9' nu soğurur. Bu algıçların ölü zamanı genellikle, algılanan fotonun oluşturduğu sinyalin elektronik işleme hızı ile ilgilidir.

Kullandığımız veri toplama sistemi, her yansıma için bu eksik saymaları tamamlayan yazılıma sahiptir.

3.3. Tek Kristal Kırınımmetresi

Pratik kırınımmetre geometrisinde sıklıkla ekvatorial geometri kullanılmaktadır. Bu geometri sayaç için yalnız bir dönme eksenini içerir. Böyle bir geometrinin basit bir şekli Şekil 3.2' de görülmektedir. BAO doğrultusunda ekvatorial düzlemde gelen ışın bu uzayda sabit konumdadır. Ters örgü, gelen x-ışını yönüne ve birbirine dik OD ve OC eksenleri etrafında dönebilmektedir.

Herhangi bir ters örgü noktası (örneğin M) ϕ -dönmesi ile ekvatorial düzleme (N noktasına) ve daha sonra ω -dönmesi ile de Ewald küresinin ekvatorial çemberine (P noktası) getirilebilir. AP doğrultusunda olacak olan yansımayı gözlemek için, algıç AE eksenini etrafında 2θ dönmesi yaparak bu yansıma doğrultusuna gelmektedir. Gelen ve yansıyan ışınlar ekvatorial düzlemde algıçla ölçüldükleri için yapılan ölçüm "ekvatorial kırınımmetre yöntemi" olarak isimlendirilir. Ölçme yöntemi yukarıda tanımlanan böyle bir sistem, üç-eksenli ekvatorial kırınımmetre olarak da bilinir.



Şekil 3.2. Ters örgü uzayında ekvatorial gonyometre geometrisi

Günümüzde daha karmaşık yöntemlere sahip dört-eksenli kırınım metreler tek kristal yapı analizlerinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde ters örgü dönüşüne diğer bir serbestlik derecesi sağlanmıştır. Bu özellik ters örgü noktasının yansıma konumuna getirilmesi için en avantajlı yolu sağlar ve gonyometrenin mekanik kısımlarının perdelemesi nedeniyle açığa çıkan ters örgü uzayının kör bölgelerini azaltır. Ters örgünün yansıma vektörü etrafında dönebilmesi (ψ -dönmesi) dört eksenli kırınım metrenin sağladığı diğer bir avantajdır. Bu özellik x -ışını kırınımı deneylerinde karşılaşılan bazı önemli sorunların aşılmasında (soğurma gibi) kolaylık sağlayabilmektedir. Dört eksenli ekvatorial gonyometrenin geometrisi şematik olarak Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Klasik x -ışını kırınım metrelerinde kaynak (x -ışını tüpü) sabit konumdadır. LAO doğrultusunda gelen ışın daima gonyometrenin merkezinden geçer. Bu nokta bütün dört eksenli kırınım metreler için ortak bir merkezdir. Gerçek uzayda Euler koordinat sisteminin orijini bu gonyometre merkezine yerleştirilir. Kristal ise belirtilen bu A noktasına yerleştirilmiştir. Gelen LAO ve kırınımına uğrayan S ışınları daima gonyometrenin LMON yatay ekvatorial düzlemi içindedir. Algıç gonyometrenin merkezinden geçen AH ekseninde döner ve algıcın ışına duyarlı penceresi de ekvatorial düzlemedir. Örnek tutucu ile A noktasına yerleştirilen tek kristalin üç-eksenli gonyometre ile birbirinden bağımsız olarak üç ekseninde dönmesi sağlanır. İlk dönme eksen ϕ -ekseni olarak isimlendirilen AG eksenidir. Bu eksen FHE çember düzleminde dönebilmektedir. Bu demektir ki ϕ -dönme çemberi G, FHE

3. Dört eksenli ekvatorial kırınımometrenin temel geometrisi.

3.3.1. Dört-eksenli Kırınımometrenin Koordinat Sistemi

50

uygun doğrultuyu gösterir. Bazen Y-ekseninin doğrultusu gelen ışın doğrultusu boyunca seçilir (Busing and Levy, 1967). Bütün eşitlikler seçilen koordinat sistemine bağlıdır. Bu nedenle hesaplamalar yapılırken nasıl bir koordinat sisteminin seçildiğine dikkat edilmelidir.

Prensip olarak dönmelerin sıfır konumu rasgele seçilebilir. Bununla beraber χ -dönmesinin sıfır konumu ϕ , w-eksenleri aynı doğru çizgi üzerindeyken ki konum olarak tanımlanır. w-ekseninin sıfır konumu χ -ekseninin gelen x-ışını doğrultusuyla çakıştığı konuma karşı gelir. 2θ -ekseninin sıfır konumu, algıcın koordinat sisteminin $-X$ doğrultusunda bulunduğu konum olarak alınabilir. ϕ , w, χ ve 2θ dönmelerinin artı yönü Şekil 3.3' de oklarla gösterilmiştir. Bu yönlerin seçimi keyfidir, fakat ϕ , w, χ ve 2θ açılarının kullanıldığı eşitliklerin işaretlerine bu seçime bağlı olarak dikkat edilmelidir.

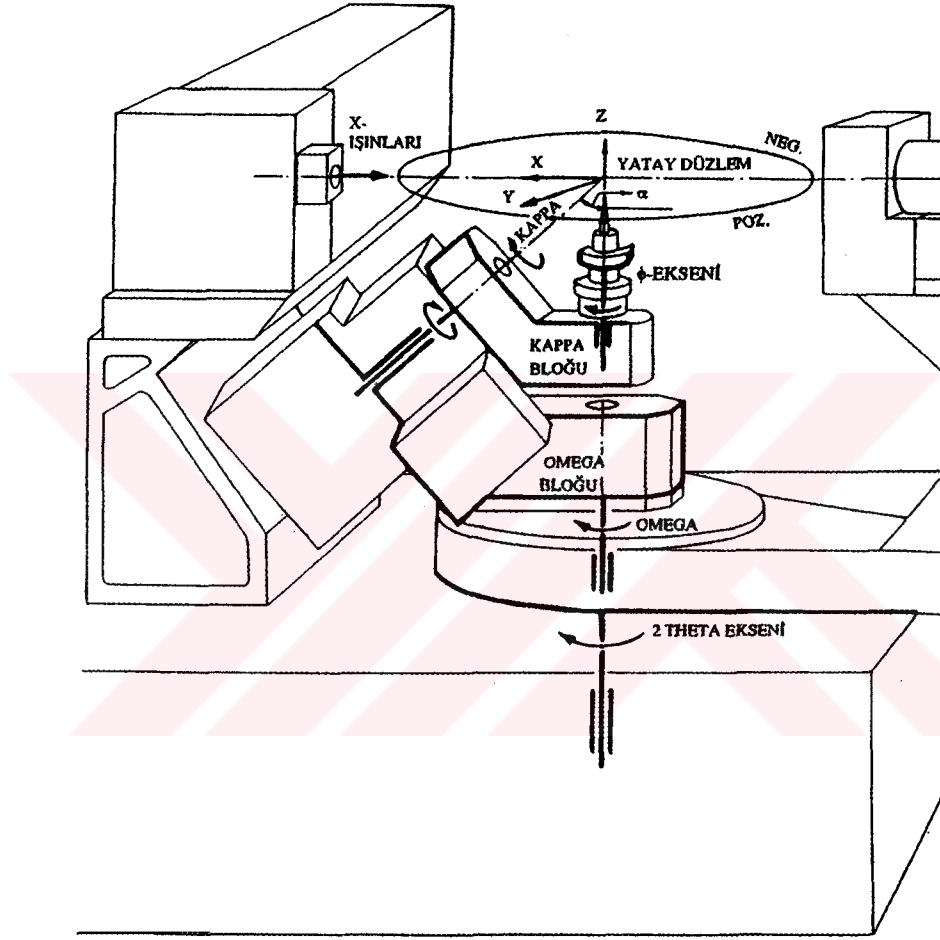
3.3.2. Enraf- Nonius CAD4 Kırınımmetresi

CAD4 kırınımmetre sistemi, kapa eksenli gonyometre, x-ışını kaynağı, bilgisayar sistemi, arabirim, kırınımmetreyi kontrol eden ve veri toplamayı sağlayan yazılımdan oluşur. Sistem Fortran dilinde programlanmış olup MicroVAX bilgisayar sistemiyle kontrol edilir. Böyle bir sistemde hassas olarak x-ışını kırınımı verisi toplanabildiği gibi, kristal yapı da çözülebilir (Enraf-Nonius, 1994).

CAD4 kırınımmetresinin geometrisi klasik dört eksenli kırınımmetrelerin geometrisinden farklıdır. Burada χ -çemberi kullanılmamış, bunun yerine eksenli kırınımmetrenin düşey eksenine eğri konumda bulunan κ -bloğu yerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Kristal örnek gonyometre başlığı ile κ -bloğu üzerinde bulunan ϕ -eksenine yerleştirilir. w-bloğu tarafından taşınan κ -bloğu, κ -ekseni etrafında dönebilir. w ve 2θ -eksenleri klasik kırınımmetrelerdeki gibi düzenlenmiştir. κ -ekseni w-ekseni ile 50° açı yapmaktadır. Bu durum, gonyometrenin mekanik kısımlarının neden olduğu ölü bölgeleri azaltmakta, klasik geometriye göre esneklik sağlamaktadır.

Yatay düzlem olarak da tanımlanan ekvatorial düzlem, kırınımmetrenin merkezinden geçen ve omega eksenine dik olan düzlemdir. Gelen x-ışını demeti bu düzlem içindedir. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetleri ve konumları bu

yatay düzlemde kaydedilir. CAD4 kırınım metresinin XYZ koordinat sistemi ve dönü doğrultuları Şekil 3.4' de gösterilmiştir. Algıç, R yarıçaplı bir yay üzerinde, ekvatorial düzlemde 2θ eksenini etrafında dönmektedir. R yarıçapı, 173-368 mm aralığında değişmektedir.



Şekil 3.4. Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde ayarlar ve kırınım verilerinin toplanması

X-ışını kırınım verilerini toplayabilmek için uygun boyutlardaki tek kristal cam çubuğa yapıştırılarak gonyometre başlığı ile beraber kırınım metresine takılır. Bilgisayardan VIEW0 komutu girilerek teleskop ($\kappa=-59.9$, $\theta=70$, $\omega=122.95$, $\phi=11.36^\circ$) x-ışını kaynağının karşısına getirilir. Böylece gonyometre başlığına takılan kristal teleskop yardımıyla gözlenebilir. Cep terminali yardımıyla ϕ açısı 0-

360° aralığında döndürülerek kristal, dönme eksenlerinin merkezine optik olarak odaklanır. Odaklama işlemi sonrasında, hızlandırma gerilimi, demet akımı değerleri girilerek sistem REMOTE konumuna getirilir. Böylece arabirim vasıtasıyla kırınım metre ile bilgisayar bağlantısı sağlanmış olur. Bilgisayarda ana menüden COMPOUND komutu seçilerek kristal bilgileri sisteme girilir. GO komutu ile veri toplama işlemi başlatılır.

Otomatik veri toplama komutu (direct start) seçildikten sonra CRYST, DAT ve HKL dosyaları açılmış olur. CRYST dosyası kristal bilgilerini ve veri toplama parametrelerini içerir. DAT şiddet verilerini, HKL dosyası ise indis verilerini içerecektir. Sonraki aşamalarda SEARCH, SETANG, INDEX, TRANS, OTPLOT, DATCIN, DATCOL, DATCON ve DATAR alt programları otomatik olarak çalıştırılır. SEARCH ile birim hücrenin belirlenmesinde kullanılacak yansımalar (genellikle 25 adet) saptanır. SEARCH aşaması bu yansımaların bulunmasından sonra son bulacaktır. SETANG ile bulunan yansımalar merkezlenerek bu yansımaların κ , θ , ω ve ϕ açıları arıtılır. INDEX programı ile 25 yansımayı belirleyen açı değerleri, birim hücre parametreleri ve hacmi standart sapmalarıyla birlikte listelenerek yansımalar indislenir. Bunun sonucunda kristal sistemi belirlenmiş olur. TRANS ile seçilen eksen için birim hücrenin dönüşümü yapılır ve 25 yansıma yeniden indislenir. OTPLOT komutu ile bu yansımalara ait omega taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenir. Bu profillere göre yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir, DATCIN programının SCAN dosyası hazırlanır. DATCOL komutu ile şiddet verileri toplanmaya başlanır. Veri toplama işlemine ara verilip tekrar başlanıldığında DATCON kullanılacaktır. Kristal yapıda ağır atomlar bulunması durumunda şiddet verilerinin toplanması sonrasında soğurma düzeltmesi için Ψ -taraması yapılır. Bu amaçla büyük θ değerlerinde ϕ açısı 10° aralıklarla artırılarak 9 adet yansıma seçilir. CELDIM ile birim hücre parametrelerinin arıtımı yapılır ve 25 adet yansıma ait gözlenen ve hesaplanan θ değerlerinin uyumu izlenir.

4. DÖRT EKSENLİ KIRINIMMETRE YÖNTEMİ

4.1. Yansımaların Belirlenmeye Başlanması

Seçilen kristal gonyometre başlığına takıldıktan ve kırınım metre veri toplamaya hazır hale getirildikten sonra, ilk önce kristal örgüsünün gonyometre referans sistemine göre yöneliminin belirlenmesi gereklidir. Bu iki koordinat sistemi arasındaki birebir uygunluk için, kırınım metrenin referans sisteminde, aynı düzlem takımına ait olmayan en az üç tane kristalografik yönün koordinatının bilinmesi gerekir. Burada ilk yapılması gereken bu kristalografik yönler için Bragg yansımalarını bulmaktır. Bu yansımalar, ters örgü uzayının sistematik araştırılması ve dört eksenli kırınım metrenin referans sisteminde ϕ , χ , ω ve 2θ açılarının belirlenmesi ile bulunur (Aslanov, et al., 1998).

Kırınım metre kullanarak ters örgü uzayını belirlemenin en basit yolu saçılma şiddeti, farklı 2θ konumundaki algıç ile belirlenirken, kristali ϕ ve χ -eksenleri etrafında çevirmektir. Algıç ile izlenen ters örgü uzayının hacmi eğer algıç geniş tarama aralığına sahip ise büyük olacaktır, ve ters örgü uzayı bu durumda çabuk belirlenebilecektir. Eğer çalışılan kristal büyük birim hücreye sahip ise Bragg yansımalarının yoğunluğu bu uzayda büyük olacak ve tarama aralığı geniş olan algıcın birkaç yansımayı bir seferde sayarak bir yansımaymış gibi belirleme olasılığı yükselecektir. Böyle bir durumla karşılaşmamak için algıç aralığı çok geniş olmamalıdır. Ayrıca ters örgü uzayının merkezinde yansıma yoğunluğunun yüksek olacağı ve bu bölgede yansıma bulma olasılığının artacağına dikkat edilmelidir.

Algıcın 2θ konumu, ters örgü uzayında araştırılacak küresel katmanın yarıçapını belirler. Bu katmanın incelenmesi genellikle örneği ϕ -ekseni etrafında farklı χ açı değerleri için döndürerek belirlenir. χ açısı için adımlar belirlenirken algıcın önündeki düşey yarığın yüksekliği, gerçek θ değeri ve algıcın kristale olan uzaklığına dikkat edilmelidir. θ adımları ise algıcın yatay değişebilen aralığına ve kristalin algıca olan uzaklığına bağlıdır. Araştırma (SEARCH) modunda kırınım metre ile sistematik düzen içinde θ ve χ açılarını adım adım değiştirerek,

belirlenen sınır değerleri aralığında ters örgü uzayı araştırılır. Bu işlem, indisleme ve birim hücre parametrelerini belirlemeye yetecek sayıda yansıma toplanıncaya kadar devam eder. Bu yansımaların genelde sayısı 25 adettir, fakat kristal kalitesi düşük ise bazen 15 adet olabilmektedir. Ters örgü uzayını belirlemek için ϕ -dönüsü yapılırken ilk önce algıcın geniş tarama aralığı kullanılır. Her bir ϕ dönmesinden elde edilen şiddet profili incelenir ve eğer profil içinde yüksek şiddet noktaları gözlenirse bu bölgeler yavaş dönme hızı ve daha dar algıç aralığı ile yeniden incelenir. Genelde 25 yansıma indisleme için yeterlidir (eğer bu yansımalar aynı düzlem takımından elde edilmemişlerse). Modern otomatik kırınım metreler yansımaları belirlerken değişik algoritmalar kullanılır. Özel durumlara bağlı olarak bu algoritmalar en uygun olanı seçilir. Genellikle, bulunan yansımalar için ϕ , χ , ω ve 2θ açıları araştırma (search) aşamasında belirlenir ve kristal yönelim matrisi ile birim hücre parametreleri belirlenmeden önce arıtım işlemi gereklidir.

Eğer öncelikle dönme fotoğrafı çekilirse, başlangıçdaki yansıma belirleme işlemi daha hızlı yapılabilir. Modern dört-eksenli kırınım metrelerin her türünde isteğe bağlı olarak Polaroid kaset kristale gelen X-ışını demetine dik olarak örneğin arkasına yerleştirilebilir. hkl ve $\overline{hkl}$ yansıma çiftlerinin mm simetrisindeki fotoğrafı bir devir süresince iki sefer filme kaydedilir. Yansıma noktaları, merkezde gelen ışına ait iz olmak üzere dikdörtgen oluştururlar. Genellikle 15-20 adet böyle dikdörtgenin kenar uzunlukları ölçölür ve sistemi kontrol eden bilgisayara, yansımalara ait χ ve θ açılarını hesaplamak için veri olarak girilir. Hesaplanan değerleri kullanarak kırınım metre tersörgü uzayını taramayı örneği ϕ -ekseninde döndürerek sürdürür. Böyle bir yöntem etkili ve güvenilir araştırma sağlar. Çünkü dönü fotoğrafı, kırınım metrenin algıcı tarafından kolaylıkla ve yüksek doğrulukta belirlenen şiddetli (parlak) yansımaları ortaya çıkarır. Ayrıca dönü fotoğrafından elde edilen noktaların χ ve θ açılarının geniş aralığında seçilebilmesi, kristal birim hücre parametrelerinin belirlenmesini kolaylaştırır.

4.2. Yansımaların Merkezlenmesi

Bir yansımanın merkezlenmesi yansıma konumu için ayar açılarının doğru belirlenmesi demektir. Bu hem kristalin en iyi yansıma konumuna getirilmesini hem de bu konumun doğru belirlenmesini sağlar. Herhangi bir yansımanın ϕ , χ , ω ve

2θ açı değerleri, kırınımometrenin her ekseninde başka tarama işlemi yaparak doğru bir şekilde belirlenebilir. Ölçülen yansımanın şiddet profilindeki maksimum değer, ilgili tarama açısının arıtılmış değeri olarak alınabilir, fakat bu işlem çok zaman alıcıdır. Kırınımometrede yansımaların merkezi konumlarını belirlemek için genellikle özel düzenekler kullanılır. En yaygın olarak algıç aralığı için otomatik ayarlanabilen yarı kapatıcılar (half-shutters) kullanılır.

Yansıma konumunun ölçümü, algıcın yansımanın gerçek konumunu belirlemesiyle olur. CAD4-kırınımometresinde bu konumu ölçmek için özel bir yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemde kırınımometrenin yatay düzlemiyle $+45^\circ$ ve -45° açı yapan iki meyilli (eğimli) yarık kullanılır. Algıcın önüne yerleştirilmiş olan bu yarıklar otomatik olarak kontrol edilmektedir (aperture encoding system). Yöntem, yansımanın 2θ taramasını her bir yarık (slit) ile yapmak ve ölçülen maksimum şiddetin konumlarını karşılaştırma fikrine dayanır.

4.3. Yönelim Matrisi

Yeterli sayıda yansıma bulunduğunda ve yansımaların açısal koordinatları ϕ , χ , ω ve 2θ tanımlandığında, kristal birim hücresinin parametreleri ile yansımaların miller indisleri belirlenebilir. Bu işlem için yönelim matrisi gereklidir. İlk aşamada ayar-açısı koordinatları ve ardından indisleme işlemi tanımlanacaktır.

Ayar açılarının hesaplanması için iki adet referans koordinat sistemi kullanılır. Bunlar,

1. *Kırınımometrenin koordinat sistemi,*
2. *Ters örgü koordinat sistemi .*

dir. Her iki sistem için ters örgü noktalarının koordinatları arasındaki ilişki, veri toplama işlemi sırasında kullanılacak olan dönüşüm matrisi ile açıklanabilmelidir.

Kırınımometre için daima dik koordinat sistemi seçilir. Yansımaları Ewald küresine yerleştirmek için ayar açılarının hesaplanmasını sağlayan formül, kesin olarak kırınımometre referans sisteminin eksenlerinin yönüne bağlı olacaktır. Böyle bir sistem, ayar açılarının hesaplanmasında modern otomatik dört-eksenli

kırınım metrelerde yaygın olarak kullanılan matris yöntemini öneren Busing ve Levy, (1967) tarafından uygulanmıştır.

Ters örgü koordinat sistemi a^* , b^* ve c^* ters örgü vektörleri ile tanımlanır, bu indirekt uzaydır. Bu nedenle dik koordinat sistemi XYZ, gonyometre ayarlarının tanımlanmasında kullanılırken a^* , b^* ve c^* sistemi örnekle ilişkilendirilir ve ters örgü uzayının tanımlanmasında kullanılır. Gonyometre koordinat sistemi ile örneğin indirekt sistemini ilişkilendirmek için Busing ve Levy, örnekte sağ el kuralına uygun ilave dik $x'y'z'$ sistemini tanımladı. x' , a^* ile çakışmakta, y' , a^*b^* düzleminde ve z' de bu eksenlere diktir ve sağ el kuralına uygun bir koordinat sistemini tamamlarlar. Herhangi bir ters örgü vektörünün $H=ha^*+kb^*+lc^*$ koordinatları arasındaki bağlantı, bu sistemde matris dönüşümlerinin yardımı ile açıklanabilir.

4.4. Yansımaların İndislenmesi

Modern kırınım metrelerde yansımaların indislenmesi otomatik olarak standart algoritmalarla bilgisayar kullanılarak yapılır. Başlangıçta, yansımaların belirlenmesi sırasında toplanan 15-25 Bragg yansıması genellikle bu amaç için yeterlidir. Otomatik indisleme işlemi aşamasında ters birim hücrenin boyutları a^* , b^* , c^* belirlenmelidir. Bu vektörleri belirlemenin en basit yolu, deneysel olarak bulunan $\vec{H}_i$ vektörlerini daha kısa yeni bir vektör elde edilemeyinceye kadar çıkarmaktır. Böyle bir işlemle genellikle ardışık 7-8 vektörel çıkartma işleminden sonra birim hücre belirlenebilir. Böylece kaydedilen bütün yansımalar indislenebilir. Basit hücrenin belirlenmesi için Jacobson, (1976) tarafından başka bir algoritma geliştirilmiştir.

Bütün modern dört-eksenli kırınım metreler, yönelim matrisinin bulunması ve indisleme işlemini otomatik olarak, bilgisayar programları ile yapar. Bunun için ilk yansımaların belirlenmesi sırasında bulunan iyi merkezlenmiş yansıma setleri kullanılır. Özellikle büyük birim hücreye sahip moleküller için, sistematik sönümler ve diğer simetriyle ilişkili sonuçlar incelenerek olabilecek yanlış indisleme sonuçlarının önüne geçilebilir. Kristal simetrisinin yanlış belirlenmesi verinin toplanacağı ters örgü uzayının hacminin yanlış belirlenmesine neden olur. Sonuçta önemli sayıda yansıma toplanamaz veya gereksiz yere veri toplama süresi uzar.

Son olarak ters örgü uzayının bir kesimine ait yansımaların eksik olması kristal yapının yanlış belirlenmesine neden olur.

Kristalin başlangıçtaki araştırma işlemi sonucunda birim hücredeki molekül sayısı,

$$Z = \frac{V\rho}{1.66M} \quad (4.1)$$

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

4.5. Kırınım Verilerinin Toplanması

Veri toplama işlemi sırasında binlerce yansımanın şiddeti ölçülür. Kontrol edilmeyen ve toplanan veriye yansıyan hatalar ölçüm tamamlandıktan sonra düzeltilemez. Dolayısıyla veri toplama işlemi iyi düzenlenmelidir. Ölçülen verilerdeki fazlalık (simetrik olarak eşit yansılardan veya azimutal taramayla ölçülen şiddet verileri) asla gereksiz değildir. Bu veriler indirgeme sonrası elde edilen sonuçların doğruluğunu kontrol etme şansı verir. Daha önce belirtildiği gibi kırınım verileri toplanmaya başlanmadan önce yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri belirlenmelidir. Bu bilgiler herhangi bir yansımanın konumunu, kırınım metrenin açılal koordinatları olarak hesaplamaya ve bu konumda şiddetini ölçmeye izin verir. Ölçüm süresince tarama zamanı kısmen bu önceden hesaplanan konumun doğruluğuna bağlıdır. Hesaplamayla yansıma konumu ne kadar doğru belirlenirse şiddette o kadar hızlı ölçülecektir. Bu nedenle veri toplam süresinin kısa olması için birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi yüksek doğrulukta tanımlanmalıdır. Genellikle veri toplama işlemine geçmeden önce ters örgü uzayında aynı düzlem takımında olmayan (Ewald küresinin farklı bölgelerinden) iyi merkezlenmiş 20-25 yansıma seti kullanılarak birim hücre ve yönelim matrisi en küçük kareler yöntemiyle arıtılır. Ölçülen yansımaların indisleri, tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir. Kırınım verileri farklı yollarla toplanabilir. Örneğin zig-zag mod kullanılırsa, yansımaların minimum ve maksimum Miller indisleri ile sınırlanmış ters uzay kabuğu içinde verisi toplanır. Bu durumda gonyometre hareketleri azaltılarak zaman kazanılır. Yansılardaki

sistematik sönümler dikkate alınmalı ve Friedel çiftleri deneyin amacına bağlı olarak ölçülmeli ya da çıkartılmalıdır. Yansımanın toplam şiddetini kesintiye uğramadan ölçmek için algıcın tarama aralığı ve alma deliği (receiving aperture) önceden belirlenmelidir. Ölçülen yansıma şiddetinin doğruluğu adım-adım veya sürekli tarama yöntemine bağlı olarak tarama hızına veya algıcın ışına maruz kalma süresinden önemli ölçüde etkilenir. Şiddetin ve yönelimin kararlılığı veri toplama işlemi süresince düzenli olarak kontrol edilmelidir. Genellikle şiddet ve yönelim, seçilen özel 20-25 yansımanın eşit zaman aralığında ölçülerek ve ilk ölçülen sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edilir. Kullanılan CAD4 kırınım metresinde şiddet kontrolü her 7200 saniyede, yönelim ise her 200 yansıma verisi toplandığında yapılmaktadır.

Standart yansılardan şiddetli olan birkaçı (genellikle 3 yansıma), şiddet kontrolü için seçilir. Ölçüm değişmeyen koşullarda ve veri toplama işine başlanmadan önce yapılır. Ayrıca veri toplama işlemi süresince periyodik olarak ve veri toplama işlemi tamamlandıktan sonra ölçümler tekrarlanır. Standart yansımaların şiddet kontrolü, sapma miktarını tahmin etmemizi ve sayma istatistiğinin izin verdiği sınırlar içinde kalıp kalınmadığını anlamamızı sağlamaktadır. Sapma büyüklükleri şiddet değişimleri dikkate alınarak yapılır (Scwarzenbach et al., 1989). Sayma şiddetinin değişimi genellikle,

$$S^2(I) = S_p^2(I) + p^2 I^2 \quad (4.2)$$

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

Eğer N standart yansıma M kez ölçülürse bu durumda,

$$\bar{I}_n = \frac{1}{M} \sum_m I_{mn}, \quad S_p^2(\bar{I}_n) = \frac{1}{M} \sum_m S_p^2(I_{mn}), \quad S^2(\bar{I}_n) = \frac{1}{M-1} \sum_m (I_{mn} - \bar{I}_n)^2 \quad (4.3)$$

olacaktır ve p' nin değeri 4.2 eşitliğinden en küçük kareler yöntemiyle hesaplanır. Sonra gelen şiddet kontrolü süresince standart yansımaların ölçülen şiddeti ilk şiddetlerle karşılaştırılır. Eğer şiddet tanımlanan standart sapmadan daha

düşükse, veri toplam işlemi sonlandırılmalı ve azalmanın nedeni belirlenmelidir. Sebep aletsel kararsızlık veya kristalin bozulması olabilir.

Herhangi bir doğrultudaki saçılma vektörünün izin verilebilir maksimum açısal sapması, veri toplamaya başlanmadan önce tanımlanır ve sonraki yönelim kontrolü için kullanılır. Yeterli şiddete sahip standart yansıma, setinden birkaç yansıma veri toplama işlemi süresince yönelim kontrolü için seçilir. Bu yansımaların her biri düzgün merkezlenme için, kırınım metrenin ω -ekseni etrafında döndürülerek ve saçılma vektörünün yönelimi hesaplanan yönelim ile karşılaştırılarak periyodik olarak kontrol edilir. Eğer ölçülen sapma izin verilebilir maksimum açısal sapmayı aşarsa yönelim matrisinin tekrar belirlenmesi gereklidir.

Veri toplama işlemi sırasında yansıma şiddeti dağılımının basit istatistiksel analizi yapılarak aletsel hatalar ve kararsızlıklar belirlenebilir. Örneğin adım-adım kaydedilen yansımalar iki gruba ayrılır. Birinde sadece tek, diğerinde ise çift artımlar bulunur. Eğer ölçümler doğru yapılmışsa verilerin tek olan grubu, istatistiksel olarak diğer gruba eşit olmalıdır. Büyük farklılıkların olması kırınım metrenin mekanik veya elektronik olarak kararlı olmadığını belirtir.

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

Veri toplamaya başlamadan önce Bragg açısı sınırları belirlenmelidir. Eğer veri setinin tamamı toplanacaksa kullanılan x-ışınının dalga boyuna uygun maksimum θ açısı seçilmelidir. Bu değer CuK_α ışını için en az 55° iken MoK_α ışını için 25° ye kadar inmektedir. Teta açısının minimum değeri kırınım metreye yerleştirilmiş birincil ışın tutucuya ve örnek-algıç mesafesine bağlıdır. Çoğu durumda bu değer yaklaşık 2° dir.

5. POLİKİSTAL ÖRNEKLERDE KIRINIM

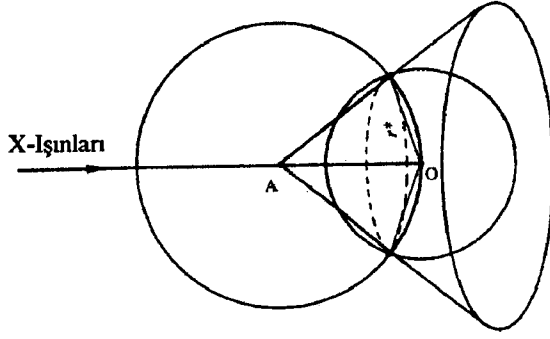
İdeal bir polikristal yada toz örnek, rasgele yönelmiş oldukça fazla sayıda küçük kristalciklerden oluşur. Bu durumda (Şekil 5.1) $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ yansıma vektörü, gelen x-ışını demetine göre mümkün olan tüm doğrultularda bulunabilir.

Kırınım $|r^*|$ yarıçaplı kürenin Ewald küresini kestiği noktalarda gerçekleşecektir. Bu noktalar ise yansıma küresi yüzeyinde çember oluştururlar. Oluşan bu çember, A noktası ile birlikte kırınımın gözleendiği olası bütün doğrultuları tanımlayan bir kırınım konisi oluşturacaktır. Aynı $|r^*|$ büyüklüğüne sahip iki ters örgü noktası (h_1 , h_2) aynı kırınım konisini verecek ve bunların kırınım şiddetleri üst-üste binecektir. Tek kristal kırınım deneyinde ölçülen bütün yansıma şiddetleri, üç boyutlu ters örgü uzayının her noktasına gidilerek belirlenirken, polikristal örnek deneyinde üç boyutlu ters örgü tek boyutlu izdüşümüne indirgenmiştir. Gözlenen toz kırınımı desenindeki piklerin her biri $2\theta_h$ Bragg açısıyla ve şiddet bilgisiyle karakterize edilir.

Polikristal maddenin toz kırınımı desenini belirlemenin en basit yolu, gelen x-ışını demetine dik iki boyutta şiddeti algılayan algıç yerleştirmektir. Bu durumda kırınım konileri bir dizi eşmerkezli halkalar şeklinde gözlenecektir (Debye halkaları). Eğer toz kristallerin yönelimi mükemmel izotropik ise bu durumda, her halka boyunca kırınımın şiddeti homojen olur ve kırınım konisinin herhangi bir kesimi ters örgü uzayında kırınım şiddeti profilini tanımlayabilir. Kaydedilen parametreler 2θ (kırınım konisi üzerindeki herhangi bir vektörün A orijin noktasında, x-ışınının geliş doğrultusuyla yaptığı açı) ve görelî kırınım şiddetidir. Eğer toz kristallerin yönelimi homojen değilse, elde edilen kırınım deseni izotropik olmayacaktır.

Toz kırınımını tek kristal kırınımından ayıran önemli bir özellik, koni üzerinde gözlenen kırınım şiddetinin birden fazla örgü noktasının katkısıyla ortaya çıkabilmesidir. Böyle bir durum tesadüfen yada kristal simetrisi nedeniyle gerçekleşebilir. Bütün kristalografik düzlemler için eşit kırınım koşulu olasılığının olduğunu varsayarak (ideal toz kristal) herhangi bir koni üzerindeki bir doğrultu boyunca ölçülen toz kırınım şiddeti, simetrik eşit düzlemlerin katkısına bağılı olarak artar. Her bir yansıma aıt bu katkı faktörü, toz kristallerin uzay grubu simetrisine bağılıdır ve kırınım şiddetleri incelenirken dikkate alınmalıdır.

Kırınım deneyi monokromatik ışınla gerçekleştirildiğinde, yani bir tek Ewald küresi bulunduğunda, ters örgü uzayındaki r_j^* yarıçaplı her bir küre yalnızca bir adet kırınım konisi oluşturacaktır.



Şeki 5.1. r^* yarıçaplı kürenin Ewald küresiyle kesişimi ve A noktasına göre oluşan kırınım konisi

X-ışınları kırınım şiddetleri fotoğrafik filmle kaydedilebileceği gibi tek kristal kırınım metrelerinde olduğu gibi kuantum algıçlarla da belirlenebilir. Bu tip sayaçları kullanarak kırınım deseninin göreceli şiddet ve Bragg açılarını belirleyen cihazlar “toz kırınım metresi” olarak isimlendirilir. Bu tip kırınım metrelerinde sintilasyon tipi algıçların yanında gaz-iyonizasyon algıçları da kullanılabilir. Toz kırınım metreleri, tek kristal kırınım metrelerinden çok daha basittir. Algıç, gonyometre koluna bağlıdır ve gelen x-ışını demetinin bulunduğu düzlemde, toz örnek etrafında çember çizerek hareket eder. Bu nedenle algıç kolu Bragg açısının fonksiyonu olarak hareket ederken, sürekli bir şiddet profili kaydedecektir. Kırınım desenindeki piklerin her biri kırınım konisinin şiddetini belirtir.

Her polikristal örnek ister karışım, isterse saf halde bulunsun daima karakteristik bir kırınım deseni verecektir. Desendeki çizgilerin konumları birim hücre büyüklüğüne, çizgi şiddetleri ise atomların tipine ve kristaldeki atomik düzlemlere bağlıdır. Bu durum kırınım ile kimyasal analiz yönteminin temelini oluşturur.

Bu çalışmada, özellikle benzer moleküler yapıdaki bileşiklerin toz kırınım desenleri, kıyaslama amacıyla kullanılmıştır. Böyle moleküler yapılara ait toz kırınım desenleri kristal sistemlerinin benzer olup olmadığı hakkında bilgi verir, birim hücre boyutları karşılaştırılabilir. Pik yükseklikleri karşılaştırılarak hangi yapının daha ağır atom içerdiği belirlenebilir. Yine kırınım desenleri karşılaştırılarak daha kararlı olan yapılar belirlenebilir.

Eğer toz kırınım desenleri benzer moleküler yapı ve aynı kristal sistemde bulunan örneklerle aitse, ortak ve şiddetli olan piklerin konumları, küçük teta değerlerine kayan örnek için birim hücrenin daha büyük olduğu söylenebilir. Bu desenlerde aynı piklere karşı gelen kayma olmayabilir. Benzer düzlemlerden ağır atom içeren gruplara ait kırınım şiddeti daha büyük olacaktır.

6. MOLEKÜLER MEKANİK

Moleküler mekanikte (MM) bir molekül, küresel toparlar olarak varsayılan atomların bir araya getirilmesiyle tanımlanır. Atomlar arasında elastik veya harmonik kuvvetlerden kaynaklanan bağlar vardır. Dış uzayla olan etkileşmelerin bağlı olmayan kuvvetler, örneğin van der Waals etkileşmesi, sterik itme veya elektrostatik etkileşmelerle olduğu varsayılır (Allinger., 1976; Burkert ve Allinger., 1982). Bu kuvvetler, bileşiklerin yapısal karakteristiklerini tanımlayan (bağ uzunlukları ve açıları, torsiyon açıları, bağlı olmayan (non-bonding) etkileşmeler, v.b.) klasik potansiyel enerji fonksiyonları ile tanımlanır. Bu enerji fonksiyonlarının parametreleri, molekülün deneysel ve hesaplanan özellikleri arasında en iyi uyumu sağlamak için iyileştirilmelidir. Potansiyel enerji fonksiyonlarının ve parametrelerinin toplamı, moleküler geometrinin fonksiyonu olarak mutlak enerjinin hesaplanmasını sağlar. Bu toplam enerji fonksiyonu, kuvvet alanı (force field) olarak isimlendirilir. Mutlak veya sterik enerji (SE) gerilme, bükülme veya torsiyon enerjisi gibi bağlanma enerjileri ve van der Waals, elektrostatik enerjiler gibi bağlı olmayan enerjilerin toplamından elde edilir. Gerçekte bu enerjinin fiziksel anlamı yoktur. Sadece bağlanma etkileşmelerinin en küçük değerlerde olduğu kuramsal durumlardan molekül içi deformasyonun ölçülmesidir. Yine de bir moleküle ait değişik konformasyonların kararlılıklarını karşılaştırmak için SE değerleri faydalıdır, çünkü her birinin kimyasal bağ sayısı korunur. Tabi ki bağ düzenleri veya konformasyonları açısından birbirinden ayrılan moleküller arasında oluşma entalpisi değerlerini karşılaştırmak daha güvenilirdir.

Moleküler mekanikte oluşma entalpisi (ΔH_{form}^0) birçok katkıyı içerir. Oluşma entalpisi hesaplanırken gerilme etkilerini belirten SE' nin yanında bağ oluşumu enerjileri (BE) de dikkate alınmalıdır. Entalpiye olan bu katkı yine de yeterli değildir ve titreşim, dönü ve ötelenme enerji terimleri de dikkate alınmalıdır. Oda

sıcaklığındaki titreşim enerjisi terimi doğrudan BE teriminde yer alabilir. Dönü ve ötelenme enerjilerinin ise ΔH_{form}^0 ifadesine, moleküldeki her bir ötelenme ve dönü serbestlik derecesi için $\frac{1}{2}(RT)$ katkısı hesaplanarak ilave edilir (R; ideal gaz sabiti, T; sıcaklık (Kelvin)). Ayrıca RT terimi eklenerek enerji ifadesi entalpiye dönüştürülür. Eşitlik böylece,

$$\Delta H_f^0 = SE + BE + 4RT \quad (6.1)$$

ifadesiyle verilecektir.

MM3' de π -MO(moleküler orbital)' lerinin hesaplanması, tekrarlı VESCF (variable electronegativity self-consistent field) yöntemiyle yapılır. Bu methodla bağ dereceleri ve gerekli kuvvet sabitleri belirlenir. Daha sonra bu sonuçlar moleküler mekanik kuvvet alanında kullanılır. Oluşma entalpisi son olarak,

$$\Delta H_{\text{form}}^0 = EC + BE + ESCF + 4RT \quad (6.2)$$

eşitliğiyle verilir. Burada EC düzeltilmiş sterik enerji ve ESCF ise, VESCF yöntemiyle hesaplanan enerjidir.

6.1. Enerji Minimizasyonu

Enerji indirgeme işlemi, molekülü oluşturan atomların konumlarının sistematik olarak değiştirilerek, üç boyutta yapının en küçük enerjili konformasyonunun (global minimum) belirlenmesidir. Potansiyel enerji bir çok parametrenin fonksiyonudur ve

ALCHEMY minimizer enerji indirgeme programında herhangi küçük bir moleküle ait konformasyonun potansiyel enerjisi,

$$E = E_{\text{str}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{ele}} \quad (6.3)$$

eşitliğiyle hesaplanır (ALCHEMY2000, 1996). Burada,

E_{str} ; Bağ gerilme, E_{ang} ; açı bükülme, E_{tor} ; torsiyon deformasyon, E_{vdw} ; van der Waals etkileşmesi, E_{oop} ; düzlem dışı bükülme, E_{ele} ; elektrostatik etkileşme enerjileridir.

En düşük enerjiye sahip konformasyon değişik matematiksel yöntemlerle bulunabilir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlar, birinci türev yöntemleri (örneğin conjugate-gradient teknikleri) ve tam-matris ikinci türev yöntemleridir (örneğin Newton–Rapson ve Newton-rapson yönteminin blok diyagonal değişimi).

İkinci türev yöntemleriyle daha az sayıda döngü kullanarak en küçük enerji değerine ulaşılabilir. Bu yöntemde $3N \times 3N$ boyutlu kare matrisin oluşturulması ve tersinin belirlenmesi çok zaman alıcıdır, ayrıca bilgisayar belleğinde önemli yer kaplar. İkinci türev yöntemleri, birinci türev yöntemlerine göre başlangıçta daha iyi bir moleküler modelleme gerektirir. Eğer başlangıç modeli uygun değilse, arıtım sonucu kararsız bir konformasyona ulaşılabilir. Ayrıca enerji büyüklüğü daha çabuk yakınsayacaktır. Bu nedenle ilk modele, ardışık çok sayıda birinci-türev yöntemi uygulayarak, sonuçta ikinci-türev yönteminin uygulanması doğru olacaktır. İkinci türev yöntemlerinin diğer bir üstünlüğü, sonuç Hessian matristen IR titreşim frekanslarının hesaplanabilmesidir.

6.2. MM3

MM3, moleküler mekanik kullanarak yapının enerjisini hesaplar. ALCHEMY2000 içinde yer alan bu program, N. L. Allinger ve çalışma grubu tarafından Georgia üniversitesinde geliştirilmiştir (Allinger., et al. 1989) Enerji hesaplanırken 11 enerji parametresi kullanılır.

$$E = \sum E_s + \sum E_b + \sum E_{oop} + \sum E_{sb} + \sum E_{bb} + \sum E_t + \sum E_{ts} + \sum E_v + \sum E_\mu + \sum E_q + \sum E_{q\mu} \quad (6.4)$$

Bu eşitlikteki enerjiler sırasıyla; Bağ esneme, bağ açı değişim, atomik düzlem değişim, açı değişim-bağ esneme etkileşim, iki açı değişimi arasındaki etkileşim, bağ bükülme, bağ değişim ve bağ bükülme etkileşimi, van der Waals, Dipol-dipol etkileşim, iyonlar ve dipoller arasındaki etkileşim enerjileridir.

Bu programda hesaplama sonrası toplam enerji (sterik) ile birlikte her bir enerjinin büyüklüğünü görmek mümkündür. Bu enerjileri hesaplarken kullanılacak yöntem, *yakınsama algoritması* menüsünden belirlenir. Bu yöntemlerden,

- *Blok-diyagonal minimizasyon*; hızlı yakınsama sağlar,
- *Tam-matris minimizasyon*; oldukça uzun sürer, fakat IR spektrum bilgisi ve entalpi, entropi gibi değişik bilgiler verir.
- *Blok diyagonal, daha sonra tam-matris minimizasyon yöntemi* ; Bu yöntemde, blok-diyagonal yöntemin sonuçları tam-matris yöntemi için başlangıç verileri olarak kullanılır.

7. YARI DENEYSEL YÖNTEMLER

Schrödinger denkleminin tamamen çözümünden kaçınmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdek ve elektronların çözümsel işlemleri ayrılarak, molekül için bu denklemin çözümü basitleştirilir. Çekirdek elektronlara göre oldukça ağır ve hareketsizdir. Moleküler mekanikte sadece çekirdeğin hareketi dikkate alındığından bu yöntemde de Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir. Elektronların basit olarak çekirdek etrafında en uygun dağılımda bulunduğu varsayılır, açıkca bu dağılımla ilgilenilmez. Yarı deneysel yöntemlerde çekirdek konumları sabit tutularak molekülün elektronik yapısı incelenir. Born-Oppenheimer yaklaşımı sonrasındaki elektron dağılımı için bile Schrödinger denklemini çözmek çok karmaşıktır. Bununla beraber çeşitli yaklaşımlar yapılabilir. İlk olarak her bir elektronun diğer elektronlar ve çekirdeklerden kaynaklanan etkin, ortalama bir alandan etkilendiği varsayılır. Burada bir-elektron Hamiltonyen' leri toplanarak elektronik Hamiltonyen basitleştirilir. Öz uyumlu alan (self-consistent field) (SCF) veya Hartree-Fock yaklaşımı, Fock operatörü olarak isimlendirilen yeniden düzenlenmiş bir-elektron Hamiltoniyeni kullanır. Bu operatör elektronik etkileşmelerle ilgili önemli terimler içerir. Elektronik dalga fonksiyonu moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin lineer birleşimi olarak yaklaşık ifadeyle yazılabilir (linear combination of atomic orbitals, (LCAO)).

SCF yaklaşımının doğrudan hesapları *ab initio* veya Gaussian metodlar olarak belirtilir ve küçük moleküllerin elektronik özellikleri doğrudan hesaplanabilir. Yarı

deneysel yöntemlerde, elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşmelerinin karmaşık çözümü, hesaplanacak integrallerin sayısını azaltmak için deneysel eşitlik ve parametreler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışmasında iki yöntem kullanılmıştır, *Austin Model 1* (AM1) (Dewar et al., 1985) ve *Parametrized Model 3* (PM3) (Stewart, 1989). Bu yöntemler NDDO (Neglect of Diatomic Differential overlap) yaklaşımına dayanır. Hesaplamalarda sadece valans atomik orbitaller dikkate alınır, kor elektronlar ise etkin nükleer yük hesaplanırken göz önünde bulundurulur ve bir çok farklı çakışan terimler (differential overlap terms) ihmal edilir. Bu nedenle deneysel verilerden ve büyük moleküllerin elektronik özelliklerinden belirlenen parametrelerle, karmaşık kısımları değiştirilen hesaplamalar yarı deneysel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak oluşma entalpisi,

$$\Delta H_{\text{form}}^0 = E_{\text{elect}} + E_{\text{nuc}} - \sum E_{\text{cl}}^A + \sum H_{\text{form}}^A \quad (7.1)$$

şeklinde elde edilir (Stewart., 1989). Burada E_{elect} , toplam elektronik enerji, E_{nuc} , çekirdek-çekirdek itme enerjisi, E_{cl}^A , gaz fazındaki A atomunun iyonu için hesaplanan oluşma enerjisi ve ΔH_{form}^A , A atomundan deneysel oluşma entalpidir.

8. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMÜ

Kristal yapının çözümü direkt yöntemlerle WinGX (Farrugia, 1999) sistemindeki SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programı ile gerçekleştirilmiştir. WinGX kristalografik program sistemi aşağıda belirtilen temel özellikleri içermektedir.

1. Başlangıç model dosyaları, isim.ins ve STRUCT.CIF dosyalarını oluşturmak için programlar. Bu dosyalar üzerinde işlem gerçekleştiren, diğer dosya biçimlerine dönüştüren programlar,
2. Enraf Nonius CAD4 ve Siemens P4 kırınım metre verileri için veri indirgeme programları, Kappa CCD ve SMART CCD verisi için bazı destek programlar,
3. Ters örgü ve yansıma profilinin grafiksel gösterimleri,

4. Birçok soğurma düzeltmeleri (Bölüm 2.1.5 de belirtilmiştir),
5. DIRDIF-99, SHELXS-97, PATSEE ve SIR-92 programları ile yapı çözümü,
6. SHELXL-97 ile yapı arıtımı,
7. Fourier haritaları, bu haritaların şekillendirilmesi, hidrojen atomlarının XHYDEX programı ile yerleştirilmesi (potansiyel enerji minimizasyonu),
8. Birçok grafik programları (CAMERON, ORTEP-3, STRUPLO, PLUTON),
9. Kristalografik sonuçların analizlerinin yapılabildiği PLATON, PARST, THMA11 programlar,
10. CIF tabanlı dosyalar ve tabloların yayınlanması, IUCr CIF kontrol algoritmalarının kullanılarak CIF dosyalarının geçerliliğinin kontrolünün yapılması, MS-Word gibi kelime işlem paketlerine geçiş programları.

CAD4 kırınım metresine takılan bir kristalin toplanan ham yansıma şiddetlerinin (Eşitlik 2.4) kristal yapı analizi işlemlerinde kullanılabilmesi için, ölçülen bu değerler üzerinde veri indirgeme işlemi ile Lorentz-kutuplanma, soğurma ve bozulma düzeltmesi işlemlerinin yapılması gereklidir.

XCAD4 kırınım metre veri işleme programı (XCAD4-Diffractometer Data Processing) (Enraf-Nonius, 1994), CAD4 kırınım metresinin *isim.DAT* verisini okuyarak veri indirgeme ile bozulma düzeltmesi, Lorentz-kutuplanma düzeltmesi ve istenmeyen arkafon yansımaları için düzeltme yapar. Sonuçta SHELX formatında *isim.HKL* dosyasını oluşturur. Ayrıca XCAD4.LST ve CIF özet dosyası DREDUC.CIF oluşturulur.

Veri indirgeme işlemi ile, Bragg yansıma şiddet değerlerinden yapı faktörü (F_0) ve bunların standart sapma (σF_0) değerleri ile, birim hücre hacmi, soğurma katsayısı, birim hücredeki molekül sayısı (Z), yoğunluk, v.b. kristale özgü büyüklükler hesaplanır. Yansıma bilgilerini içeren x-ışını veri dosyası oluşturulur.

SHELXS-97 çalıştırılmadan önce en az bir dosya (*isim.ins*) hazırlanmalıdır. Bu dosya komutları, kristal ve atomların verilerini içermektedir. Ayrıca yansıma verilerini içeren *isim.HKL* dosyası da bulunmalıdır.

Eğer SHELXS-97, WinGX penceresinden Model[PRELIM[AUTO-START]] görev çubuğu ile çalıştırılırsa, doğrudan *isim.DAT* dosyası kullanılarak direkt yöntemler çalıştırılacaktır. SHELXS-97 ile yapı çözülmeye başlanmadan önce yansıma verileri üzerinde sırasıyla şu işlemler gerçekleştirilir,

XCAD4-CAD4 kırınımnetresi için veri indirgeme [AUTO-START-XCAD4 Data reduction],

E-istatistik dağılımının belirlenmesi (E-STAT), [AUTO-START-E-STATISTICS].

Birim hücrenin LePage Algoritması ile indirgenmesi [LEPAGE].

Otomatik uzay grubu tayini [ASSIGN SPACE GROUP].

Başlangıç dosyalarının oluşturulması [INITIALISE-FILES].

Son olarak kristal yapının SHELXS-97 programı ile çözülmesi [AUTO-START-SHELX].

- E-STATISTICS programı Wilson çizimini gerçekleştirir, normalize yapı faktörlerini (E) hesaplar ve bu büyüklüklerin istatistiksel dağılımını belirler. Bu dağılım bazen simetri merkezinin varlığı ile ilgili önemli ipucu verir. Wilson eğrisinin ve E-dağılımının grafiksel gösterimi gerçekleştirilir.
- ASSIGN SPACE GROUP programı ilk önce .HKL dosyasındaki bütün eşit yansımaları olası bütün Laue simetrileri altında karşılaştırır. Bu farz edilen Laue simetrisinin gerçekte doğru olup olmadığını kontrol etmemizi sağlar. Program daha sonra potansiyel sistematik sönümlerin tam listesini hazırlar ve uzay grubunu tayin etmeye çalışır. Mevcut verilerden CFOM değerleri hesaplanır. CFOM değeri ne kadar küçük ise tayin edilen uzay grubu o derecede doğru olacaktır. 1.0' ın altındaki bir değer büyük bir olasılıkla seçilen uzay grubunun doğru olduğunu belirtecektir.
- INITIALISE FILES programı SHELXS' in çalışması için isim.INS başlangıç model dosyasını hazırlayacak ve STRUCTURE.CIF dosyasını yazacaktır. Hazırlanan bu CIF dosyası kristalle ilgili büyüklük, renk, kristal sistemi, uzay grubu v.s. gibi temel bilgileri içermektedir. Örneğin SIR92 ve DIRDIF gibi yapı çözüm programları birim hücre ve uzay grubu ile ilgili bilgileri almak için bu dosyayı okuyacaktır. STRUCTURE.CIF dosyası daha sonra tekrar

düzenlenebilir. Örneğin orijinal uzay grubu yanlış belirlenmişse bu dosyanın yeniden düzenlenmesi gerekir.

8.1. Arıtım

Kristal yapı arıtımı, SHELXL yazılımı içinde yer alan *en küçük kareler yöntemi* ile yapılmıştır. Bu yöntem kristalografide yaygın olarak kullanılır. Örnek olarak kırınım açılarından birim hücre katsayılarının arıtılması, moleküler kısımlar için düzlemlerin hesaplanması, ısı hareketlerin analizi, Wilson eğrisinin hesaplanması gösterilebilir.

Kristal yapının *en küçük kareler* yöntemiyle arıtımını yapmak için her $|F_H|_0$ değeri bir w_H ağırlığı ile ilişkilendirilir ve

$$S = \sum_H w_H (|F_H|_0 - |F_H|_c)^2 \quad (8.1)$$

büyükliğini en küçük değere götürecekt en iyi yapı katsayıları bulunmaya çalışılır. Eğer $|F_H|_c$ fonksiyonu X^0 noktasında Taylor serisine açılırsa,

$$S = \sum_H w_H \left(\Delta F_H - \sum_k \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_k} \Delta x_k \right)^2, \quad (8.2)$$

$$\Delta F = \{\Delta F_H\} = \{|F_H|_0 - |F_H|_c\} \quad (8.3)$$

olacaktır. $|F_H|_c$ i. Yapı faktörünün X^0 noktasında hesaplanan genlik değeri olsun.

Bu fonksiyonun bu noktadaki türevi de alınabilir.

S fonksiyonunun $\Delta X'$ e göre türevi alınıp sıfıra eşitlenirse *normal eşitlikler* elde edilebilir.

$$\sum_H w_H \left(\Delta F_H - \sum_k \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_k} \Delta x_k \right) \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_j} = 0 \quad (j=1, \dots, m) \quad (8.4)$$

matris formunda

$$B\Delta\hat{X} = D \quad (8.5)$$

ifadesi daha açık olarak,

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1m} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{m1} & b_{m2} & \dots & b_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \dots \\ d_m \end{bmatrix} \quad (8.6)$$

yazılabilir. Burada,

$$B = \sum_H w_H \left\{ \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_j} \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_k} \right\}, \quad D = \left\{ \sum_H w_H [|F_H|_0 - |F_H|_c] - \frac{\delta |F_H|_c}{\delta x_j} \right\} \quad (8.7)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu durumda,

$$\Delta\hat{X} = B^{-1}D \quad (8.8)$$

ifadesi aranan çözümü verecektir.

Aritılan parametreler genellikle skala faktörü, merkezi simetrik olmayan uzay gruplarında kiraliteyi tanımlayan parametreler, her bir atom için kesirsel koordinatlar ve ısı parametrelerden oluşur. Ayrıca bazı yapısal düzensizliklerde, (disorder) atomun konumunu istatistiksel olarak belirten katsayılarla tanımlanabilir.

SHELXL arıtım programını çalıştırmak için sadece iki giriş dosyasına gerek duyulur (atomlar/komutlar ve yansıma verileri içeren dosya). Yansıma verisi dosyası (isim.hkl) h , k , l , F^2 ve $\sigma(F^2)$ verilerini standart SHELX formatında içerir. Program sistematik sönümleri çıkarır ve eşit yansımaları birleştirir. Bu dosyadaki yansımaların sırası önemli değildir. Kristal verisi, arıtım komutları ve atom koordinatlarının hepsi diğer giriş (isim.ins) dosyasında bulunur. Lorentz, kutuplanma ve soğurma düzeltmelerinin .hkl dosyasındaki verilere uygulandığı varsayılır. Genellikle .hkl dosyası ölçülen tüm yansımaları içermelidir.

Yansımaların düzenlenmesi ve birleştirilmesi MERG komutu ile denetlenir. Genellikle MERG 2 küçük moleküller için uygun olacaktır. Eşit yansımalar

birleştirilir ve indisleri standart simetri eşdeğerlerine çevrilir. Fakat Friedel çiftleri merkezi simetrik olmayan uzay gruplarında birleştirilmez. R_{int} ve R_{sigma} değerleri şu şekilde tanımlanır,

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum |F_0^2|}, \quad (8.9)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum |\sigma(F_0^2)|}{\sum |F_0^2|}. \quad (8.10)$$

Her iki toplam da toplanan bütün yansımaları içerir. Sistemik sönümler ve eşit yansımalar için bulunan R_{int} değeri giriş verilerinin uyumu ve uzay grubu tayininin kontrolünü sağlar.

SHELXL programı, F değerleri veri olarak alınsa bile F^2 değerlerini kullanarak arıtım yapar. Yapı arıtımı en küçük kareler yöntemi ile yapılmıştır. Her yansımayı bir uygun ağırlıkla ilişkilendirmek önemlidir. Ölçümler otomatik olarak sintilasyon algıci ile yapıldığından, her bir F_0^2 değeri için uygun gelen tahmini standart sapma $\sigma(F_0^2)$ türetilir. Gözlemlerimizi sadece sayma hataları etkilemediği için F_0^2 nin kendisi F_c^2 , $\sin\theta/\lambda$ gibi diğer büyüklüklere deneysel bağıllığını belirten ağırlığın belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla bir çok ağırlık faktörü önerilmiştir. SHELX-97' de şu ağırlık fonksiyonu kullanılır,

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP}. \quad (8.11)$$

Burada $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ şeklinde, istatistiksel ağırlığı azaltmak için (Wilson, 1976). tarafından önerilmiştir, a ve b ayarlanabilir katsayılarıdır. Bu değerler F_c^2 değerinin artan büyüklükleri dikkate alınarak gruplandırma yapıldığında $Goof$ değeri 1.0' a yakın olacak şekilde seçilmelidir. R -indeksi veya uyuma faktörü F^2 ye bağlı olup,

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2}{\sum w[F_0^2]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8.12)$$

ve F' e bağılı değerden daha büyüktür (iki katından daha fazla). Karşılaştırmak amacıyla $4\sigma(F_0)$ değerinden büyük F değerlerinin kullanıldığı indeks de belirlenir ve,

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad (8.13)$$

ifadesiyle gösterilir. Bu büyüklükler her yeni arıtım sonrası katsayıların istenilen sonuca ne ölçüde yaklaştığının bir ölçüsünü verir. F^2 , ye bağılı birim ağırlıkta gözlenen hata (*Goof*) değeri ise,

$$\text{Goof} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2}{n - p} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8.14)$$

ifadesiyle verilir. Burada n , yansıma sayısı ve p ise arıtılan toplam parametre sayısını belirtir.

Kristal yapı analizinde ilk olarak, moleküler yapıdaki atomların tamamının ya da bir kısmının konumları yaklaşık olarak belirlenerek bir model oluşturulur. Patterson veya direkt yöntemlerle elde edilen bu yapısal modeller genellikle tamamlanmamıştır ve gerçek yapıya ilk yaklaşımı gösterir. Model yapıda Fourier sentezi ile konumları belirlenemeyen atomlar var ise, bu atomların konumları belirlemek için fark Fourier sentezi kullanılır.

Önce model yapıdaki atomların sıcaklık titreşim katsayıları izotropik kabul edilir. Başlangıç aşamasında hesaplanan fark Fourier haritalarında mevcut bütün elektron yoğunluğu noktalarına (H atomları hariç) atomlar yerleştirilerek R ve wR değerlerinde belirgin bir değişme olmadığı gözleninceye kadar izotropik arıtım işlemi yapılır. Bütün atomlar (H hariç) doğru konumlarına yerleştirildikten sonra, bu atomların ısı titreşim katsayıları anizotropik alınarak arıtıma devam edilir. Bu aşamadan sonra yapıya hidrojen atomları yerleştirilir. Aromatik halkaların hidrojen atomları ile bağılı oldukları karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 0.93 Å olacak şekilde geometrik olarak yada fark Fourier sentezi yapılarak bulunur. Konumlar fark Fourier sentezinde belirlenmişse izotropik arıtım yapılır.

X-ışını verisi genellikle H atomlarının doğrudan bulunması ve arıtılması için yeterli doğrulukta değildir (atomların saçma gücü düşüktür, çekirdek etrafındaki valans elektron yoğunluğu asimetriktir ve yüksek titreşim genliğine sahiptir). Ayrıca hidrojen atomlarının ölçülen yansıma genliklerine olan katkısı artan $\sin\theta/\lambda$ değeri ile hızla azalır. Bu nedenlerle konumlarının doğruluk değeri oldukça düşüktür. Deneysel verilerdeki hatalar nedeniyle arıtım sonrası H atomlarının konumları stereokimyasal olarak karşılaştırılamayacak noktalara kayar (örneğin bağ uzunlukları çok uzun ya da çok kısa) ve anormal yer değiştirme parametrelerine sahip olabilirler.

Eğer H atomları metilen, metin, benzen v.b. gibi geometrisi bilinen kararlı gruplara ait ise H atomlarının konumları geometrik olarak hesaplanabilir. Yapıda hidroksil (hydroxyl) grupları ve su molekülleri olduğunda bu durum değişir ve yönelimlerin çevrelerine bağlı olduğu varsayılır. Geometrik yaklaşımlar en uygun yönelimlerin bulunmasına yardımcı olur. Genellikle orta ve zayıf hidrojen bağı içeren grupların temelde Coulomb etkileşimleri dikkate alınarak bu yaklaşımlar iyileştirilebilir.

Moleküllerde hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık titreşim katsayıları anizotropik arıtılmıştır. Hidrojen atomlarının parametreleri, bağlı olduğu atomun eşdeğer izotropik sıcaklık titreşim katsayısının 1.2 katına (methyle ve hydroxyl için 1.5) eşit alınmış [$U_{iso}=1.2*U_{eq}(\text{bağlı olduğu atom})$] ve arıtırken bindirme (riding) modeli uygulanmıştır. Bu modelde C-H vektörü büyüklük ve yön olarak sabit kalmakta ve her iki atom için de konum değişiklikleri aynı olmaktadır. Hidrojen atomları kararlı gruplara bu yöntemle bağlanabilir. Örneğin HFIX 43 komutu sabit fenil halkasındaki C atomlarına hidrojenleri bağlamak için kullanılır. Moleküllerin ORTEPIII (Johnson and Burnett, 1996) grafik programı ile çizilen şekillerinde hidrojen atomları küçük küreler ile gösterilmiştir.

9. MOLEKÜL VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

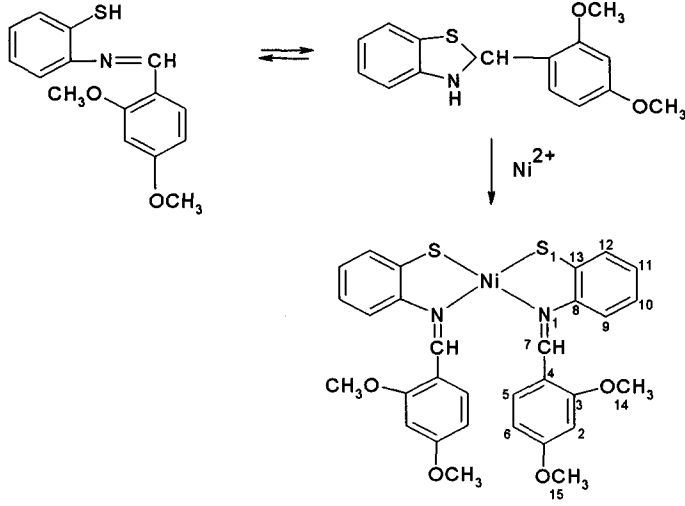
9.1. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ Kompleksinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, A. Ü. Kimya Bölümünde Doç Dr. Gül Öztaş ve Doç. Dr. Nilgün Ancın tarafından sentezlenmiştir. İlk aşamada Schiff bazı ligand hazırlanmış daha sonra ise bu ligandın $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksi hazırlanmıştır. $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksi Şekil 9.1 de görülen kimyasal reaksiyona göre elde edilmiştir.

1 mmol o-aminotyofenol ve 1 mmol 2,4-dimetoksibenzaldehid' in etanoldaki çözeltilerinin reaksiyona sokulması ile Schiff bazı elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazı çözeltisi ısıtılmış ve üzerine 0.5 mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' ın, 25 mL etanol içindeki çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 30 dakika bekletilmiştir. Çözelti soğutulduğunda ayrılan kırmızı-kahve renkli kristalin kompleks süzülerek ayrılmıştır. Soğuk etanol ile yıkanan kristalin yapı, diklorobütan-butanol karışımında yeniden kristallendirilmiştir.

Kompleksin IR spektrumları A. Ü. Fen Fak. Kimya bölümünde ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ olan Mattson 1000 FTR spektrometresi ile $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr_2 tabletler kullanılarak alınmıştır.

Kompleksin C, H, N ve S analizleri ise TÜBİTAK' da bulunan LECO CHNS-932 elemental analizörü ile yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarının, kompleksin kuramsal sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2]$ için hesaplanan %, C:59.73, H:4.64, N:4.64, S:10.62. Bulunan %, C:59.81, H:4.58, N:4.71, S:10.71.



Şekil 9.1. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksinin kimyasal sentezi

Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresinde MoK_α ışını kullanarak ($\lambda=0.71073\text{\AA}$), 2913 bağımsız yansıma toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2024 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Toplanan kırınım verileri (CAD4 kırınım metresi dosyası *isim.DAT*), WinGX sistemindeki XCAD4 kırınım metre veri işleme programı ile okunarak veri indirgeme, Lorentz-kutuplanma düzeltmesi, bozulma düzeltmesi ve istenmeyen doğal fon yansımaları için düzeltme yapılmıştır. Kristal yapı sırasıyla SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile çözülmüş ve arıtılmıştır.

Hesaplanan E-değerlerinden $E > 1.2$ olan 710 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.1) 247 adet büyük E değerlikli yansıma arasında 5149 adet triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.1. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	710	585	498	406	325	271	224	170	139	104

Deneme kodu	R_α	NQUAL	M(ABS)	CFOM
1844077	0.044	-0.855	1.217	0.0438

14412 tane TPR kullanılarak 363 adet faz arıtılmıştır. R_α için 386 yansıma ve 1575 tane triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.0438 dir. 1844077 kod numaralı bu deneme için 256 faz seti arıtılmıştır.

Gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak olan arıtım işlemi, SHELXL-97 programı ile gerçekleştirilerek 2024 yansıma için, tam-matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri beraber kullanılmıştır. En küçük kareler yöntemiyle atom parametreleri arıtıldıktan sonra ağırlıklı (wR_2) ve ağırlıksız (R_1) güvenilirlik değerleri sırasıyla 0.0834 ve 0.0357 olarak bulunmuştur. Aromatik halkalardaki karbon atomlarının bir kısmına (AFIX 43 $d(X-H)=0.93 \text{ \AA}$) H atomları geometrik olarak bağlanmış, diğer H atomları ise fark Fourier analizi ile bulunmuştur. H atomları dışındaki atomların konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max}=0.304 \text{ e\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bu değer gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyduğu ve geride belirlenmesi gereken bir atomun kalmadığının göstergesidir.

Çizelge 9.2' de $Ni(C_{15}H_{14}NO_2S)_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler görülmektedir. Şekil 9.2'de x-ışını verisinden elde edilen moleküler yapı, Çizelge 9.3' de atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri verilmiştir.

Çizelge 9.2. $Ni(C_{15}H_{14}NO_2S)_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	603.37 / 1256
Kristal sistemi / uzay grubu	monoklinik / Cc (no:9)
$a=14.283(4) \text{ \AA}$	$\beta=102.84(3)^\circ$
$b=13.828(4) \text{ \AA}$	
$c=14.345(5) \text{ \AA}$	
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=2762(2) \text{ \AA}^3 / 4$
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1.45 / 0.893
Renk / biçim	kırmızı-kahve / blok
Kristal boyutları (mm)	0.50 x 0.30 x 0.40
Birim hücre parametreleri	
25 yansıma ile bulunmuştur.	

Çizelge 9.2. Devam ediyor.

Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	w/2θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.3 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel ψ^2 taraması (North et al., 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	2913
Bağımsız yansıma sayısı	2403
h, k, l aralığı	$-17 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 17$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0.639, 0.894
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.058

Aritim parametreleri	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	2024
Aritılan parametre sayısı	356
R_1 ve wR_2 değerleri	0.0357, 0.0834
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0494P)^2]$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.025, 0.001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ Å}^{-3}$)	0.304, -0.277

Çizelge 9.3. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksine ait kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Ni	0.8468(2)	0.19345(3)	0.1216(2)	0.0383(2)
S1	0.9495(2)	0.3009(2)	0.0981(2)	0.0530(9)
S1'	0.7441(2)	0.3013(2)	0.1473(3)	0.0580(9)
N1	0.9236(7)	0.0999(7)	0.0727(6)	0.0368(9)
N1'	0.7741(7)	0.1006(6)	0.1760(7)	0.0349(9)
O1	0.8118(7)	-0.1481(6)	-0.0381(8)	0.0570(9)
O2	0.4980(7)	-0.0291(8)	-0.1545(8)	0.0671(9)
C1	0.5918(8)	-0.0017(9)	-0.1156(9)	0.0416(9)
C2	0.6511(9)	-0.0872(9)	-0.0993(9)	0.0564(9)
H2	0.6263	-0.1484	-0.1167	0.067
C3	0.7459(9)	-0.0731(9)	-0.0569(9)	0.0443(9)
C4	0.7863(9)	0.0143(9)	-0.0279(9)	0.0418(9)
C5	0.7267(9)	0.0993(9)	-0.0494(8)	0.0489(9)
H5	0.7513	0.1609	-0.0337	0.058
C6	0.6275(8)	0.0848(9)	-0.0961(9)	0.0505(9)
H6	0.5878	0.1383	-0.1127	0.060
C7	0.8897(8)	0.0320(9)	0.0175(8)	0.0364
H7	0.9336	-0.0121	0.0033	0.044
C8	1.0235(7)	0.1159(7)	0.0944(8)	0.0317(9)
C9	1.0922(9)	0.0551(9)	0.1036(9)	0.0576(9)
H9	1.0750	-0.0096	0.0938	0.069
C10	1.1875(9)	0.0748(9)	0.1264(9)	0.0658(9)

Çizelge 9.3. Devam ediyor.

H10	1.2336	0.0262	0.1329	0.079
C11	1.2120(7)	0.1710(9)	0.1394(9)	0.0724(9)
H11	1.2762	0.1892	0.1564	0.087
C12	1.1429(9)	0.2379(9)	0.1274(9)	0.0823
H12	1.1610	0.3026	0.1337	0.098
C13	1.0476(9)	0.2165(9)	0.1063(9)	0.0528(9)
C14	0.7803(8)	-0.2384(9)	-0.0832(8)	0.0657(9)
H14A	0.8292	-0.2863	-0.0634	0.078
H14B	0.7679	-0.2308	-0.1514	0.078
H14C	0.7225	-0.2585	-0.0650	0.078
C15	0.4363(9)	0.0548(9)	-0.1826(9)	0.0863(9)
H15A	0.3716	0.0335	-0.2078	0.103
H15B	0.4586	0.0907	-0.2307	0.103
H15C	0.4380	0.0953	-0.1279	0.103
O1'	0.8822(6)	-0.1503(6)	0.2811(7)	0.0560(9)
O2'	1.1945(7)	-0.0226(7)	0.4012(8)	0.0628(9)
C1'	1.0996(9)	-0.0117(9)	0.3624(9)	0.0566(9)
C2'	1.0396(8)	-0.0851(7)	0.3399(8)	0.0469(9)
H2'	1.0648	-0.1471	0.3513	0.056
C3'	0.9425(9)	-0.0772(8)	0.3008(8)	0.0409(9)
C4'	0.9072(8)	0.0201(8)	0.2758(8)	0.0352(9)
C5'	0.9696(9)	0.0936(8)	0.3008(8)	0.0417(9)
H5'	0.9393	0.1582	0.2954	0.029
C6'	1.0626(9)	0.0869(9)	0.3425(8)	0.0511(9)
H6'	1.1014	0.1412	0.3581	0.061
C7'	0.8074(9)	0.0296(8)	0.2360(9)	0.0405(9)
H7'	0.7648	-0.0147	0.2523	0.048
C8'	0.6733(9)	0.1260(8)	0.1509(9)	0.0487(9)
C9'	0.5992(8)	0.0464(9)	0.1396(9)	0.0456(9)
H9'	0.6143	-0.0191	0.1458	0.055
C10'	0.5044(9)	0.0828(9)	0.1183(9)	0.0707(9)
H10'	0.4539	0.0389	0.1097	0.085
C11'	0.4832(9)	0.1791(9)	0.1097(9)	0.0939(9)
H11'	0.4192	0.1981	0.0992	0.113
C12'	0.5531(9)	0.2494(9)	0.1162(9)	0.0597(9)
H12'	0.5367	0.3143	0.1067	0.071
C13'	0.6520(9)	0.2192(8)	0.1381(8)	0.0433(9)
C14'	0.9082(9)	-0.2427(8)	0.3263(8)	0.0825(9)
H14D	0.8563	-0.2875	0.3065	0.099
H14E	0.9211	-0.2351	0.3945	0.099
H14F	0.9646	-0.2669	0.3081	0.099
C15'	1.2603(9)	0.0531(8)	0.4250(8)	0.0706(9)
H15D	1.3236	0.0270	0.4469	0.084
H15E	1.2438	0.0915	0.4747	0.084
H15F	1.2586	0.0926	0.3696	0.084

Çizelge 9.4. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).

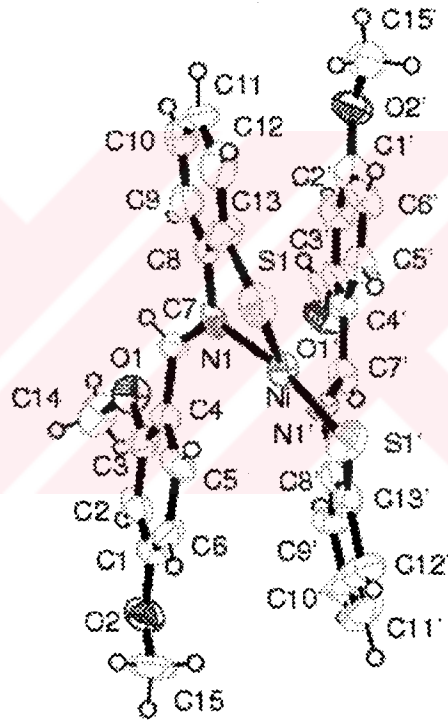
Ni -N1'	1.922(3)	Ni -N1	1.926(2)
Ni -S1	2.167(3)	Ni -S1'	2.181(3)
S1 -C13	1.807(4)	S1' -C13'	1.720(5)
C13- C12	1.360(2)	C13 -C8	1.434(6)
N1 -C7	1.254(5)	N1 -C8	1.409(4)
C8 -C9	1.277(4)	C4 -C3	1.363(4)
C4 -C5	1.444(6)	C4 -C7	1.496(4)
C8' - C13'	1.327(6)	C8' - N1'	1.448(5)
C8' -C9'	1.510(7)	C1 -C6	1.305(4)
C1 -O2	1.384(4)	C1 -C2	1.443(4)
O1 -C3	1.387(6)	O1 -C14	1.432(3)
C10 -C9	1.350(2)	C10 -C11	1.379(3)
C3 -C2	1.370(4)	O2 -C15	1.459(3)
C11 -C12	1.340(2)	C6 -C5	1.441(4)
C13' -C12'	1.439(5)	C3' -O1'	1.318(4)
C3' -C2'	1.381(6)	C3' -C4'	1.453(4)
C5' -C6'	1.333(5)	C5' -C4'	1.346(3)
C6' -C1'	1.468(6)	C2' -C1'	1.322(3)
O1' -C14'	1.444(4)	C12' -C11'	1.38(2)
C9' -C10'	1.413(5)	C11' -C10'	1.370(2)
C1' -O2'	1.353(6)	O2' -C15'	1.397(6)
C7' -N1'	1.322(5)	C7' -C4'	1.419(4)

Çizelge 9.5. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°).

N1' - Ni - N1	95.8(1)	N1' - Ni - S1	165.2(3)
N1 - Ni - S1	86.8(3)	N1' - Ni - S1'	86.8(3)
N1 - Ni - S1'	168.5(3)	S1 - Ni - S1'	93.52(5)
C13 - S1 - Ni	95.1(5)	C13' - S1' - Ni	93.8(4)
C12 - C13 - C8	116.0(1)	C12 - C13 - S1	126.7(5)
C8 - C13 - S1	117.2(6)	C7 - N1 - C8	119.1(4)
C7 - N1 - Ni	124.2(5)	C8 - N1 - Ni	116.4(3)
C9 - C8 - N1	129.6(6)	C9 - C8 - C13	117.9(6)
N1 - C8 - C13	112.5(8)	C3 - C4 - C5	117.9(6)
C3 - C4 - C7	126.0(8)	C5 - C4 - C7	115.9(6)
C13' - C8' - N1'	117.0(8)	C13' - C8' - C9'	124.0(6)
N1' - C8' - C9'	118.9(8)	C6 - C1 - O2	129.3(6)
C6 - C1 - C2	121.9(7)	O2 - C1 - C2	108.7(5)
C3 - O1 - C14	115.6(7)	C9 - C10 - C11	116.0(6)
C4 - C3 - C2	124.8(7)	C4 - C3 - O1	112.4(7)
C2 - C3 - O1	122.8(6)	C1 - O2 - C15	111.4(7)
C12 - C11 - C10	119.5(6)	C1 - C6 - C5	121.6(8)
C6 - C5 - C4	117.2(5)	C3 - C2 - C1	116.2(5)
C11 - C12 - C13	123.6(7)	C8 - C9 - C10	126.9(5)

Çizelge 9.5. Devam ediyor.

C8' - C13' - C12'	119.7(6)	C8' - C13' - S1'	118.9(5)
C12' - C13' - S1'	121.5(6)	O1' - C3' - C2'	125.2(6)
O1' - C3' - C4'	118.9(7)	C2' - C3' - C4'	115.8(8)
C6' - C5' - C4'	126.9(5)	C5' - C6' - C1'	115.6(8)
C1' - C2' - C3'	125.2(4)	C3' - O1' - C14'	119.5(9)
C11' - C12' - C13'	118.1(8)	C10' - C9' - C8'	112.2(6)
C10' - C11' - C12'	122.5(6)	C11' - C10' - C9'	123.4(7)
C2' - C1' - O2'	123.4(8)	C2' - C1' - C6'	118.7(8)
O2' - C1' - C6'	117.9(8)	C1' - O2' - C15'	125.1(8)
N1 - C7 - C4	127.0(8)	N1' - C7' - C4'	121.0(8)
C7' - N1' - C8'	122.4(8)	C7' - N1' - Ni	127.7(8)
C8' - N1' - Ni	109.5(7)	C5' - C4' - C7'	125.7(8)
C5' - C4' - C3'	117.4(9)	C7' - C4' - C3'	116.5(9)



Şekil 9.2. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Sonuç ve tartışma

Nikel-tiyolat kompleksleri ve bunların katalitik etkileri üzerine bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Swenson et al., 1978; Lu et al., 1993; Vizi-orosz et al, 1991). Tiyolat donör atomları içeren ligandlar, metal-proteinlerin (metalloprotein) aktif

merkezleri için model olarak kullanımı nedeniyle son yıllarda dikkat çekmiştir. Özellikle Ni içeren oksidoreduktas enzimlerinde, Ni atomu S bakımından zengin bir ligand sistemi ile koordine olmuş durumdadır (Hausinger, 1997). Bir çok hidrogenas enzimi Ni-sülfür proteinleridir (Tremel et al, 1988a; Tremel et al, 1988b; Blower et al, 1987; Lancaster et al., 1988). Bu yapılarda Ni-tiyolat grupları O_2 ile reaksiyona girebilmekte ve sülfinat komplekslerine yükseltgenebilmektedirler. Yükseltgenmiş formların indirgenebilmeleri, bu tür komplekslerin Ni-hidrogenas enzimleri için O_2 'nin inaktivasyonuna potansiyel olarak model olmalarını sağlamaktadır (Kumar et al., 1989a; Kumar et al., 1989b). Oksidasyon ürünleri, tiyolat ligandlarının hidrogenase enzimlerinin aktif kısımlarında redoks rolü oynayarak etkin oldukları düşüncesini destekler. [Ni, Fe] hidrogenas enzimleriyle ilgili olarak, bir seri Ni kompleksinin düşük potansiyeldeki tersinir reaksiyonları incelenmiş ve ligand yapılarının potansiyeller üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Kruger et al, 1991; 1987; 1990; 1989). Bu komplekslerin çoğunda kısmen aniyonik sülfür ligandları bulunmaktadır. [Ni, Fe] enzimlerinde H_2 'nin, Ni iyonuna bağlanarak aktive olduğu sanılmaktadır (Lancaster, 1988). Bu kompleks yapılarda oksidasyon basamakları ve iyon çevresindeki koordinasyon tam olarak bilinmemekle beraber, koordinasyona O ve S veya N ve S donor atomlarının dahil olduğu açıktır. Benzotiyazolin'ler bazı metal tuzlarının bulunduğu atomlarda yapısal olarak yeni düzenlemelere girebilmektedirler (Jadamus et al., 1964; Stiefel et al., 1965; Lindoy et al., 1974). Bu düzenleme ile bir denge reaksiyonu yoluyla halkalı yapı, şelat yapabilen zincir yapıya dönüşebilir. Şekil 9.1' deki gibi elde edilmiş olan Ni(II) kompleksinde benzotiyazolin türevinin belirtilen şelat yapıya dönüşümü Ni(II) tuzlarıyla olmaktadır. Fenolat, tiyolat içeren ligand gruplarının metalloprotein'lerde bulunduğu kanıtlanmıştır (He et al., 1989). Çalışmanın bu kesiminde bu türden olan bir kompleksin kristal yapısı belirlenmiştir.

Kristal monoklinik sisteme ve Cc(no:9) uzay grubuna sahiptir. Birim hücrede dört molekül bulunmaktadır. Ni(II) kompleksi *cis*- N_2S_2 koordinasyonuna sahiptir. Ni atomuna iki imin azot ve iki tiyolat sülfür donor atomu vasıtasıyla iki adet iki dişli ligand koordine edilmiştir. Bu koordinasyon küçük çarpıklıkla beraber yaklaşık kare-düzlem geometrisi göstermektedir. Kompleks protik çözücülerde çözünebilir.

Ni(II) kompleksinde Ni-N1 ve Ni-N1' bağ uzunlukları sırasıyla 1.926 (9) ve 1.921(9)Å' dur. Bu uzunluklar [Ni(t-salpd)] (Gomes et al., 1999), [Ni(t-salen)]

(Yamamura et al., 1989; Goswami et al., 2000) ve bazı tiyolat-Schiff bazı NiN_2S_2 bileşiklerinin (Frydendahl et al., 1995) Ni-N bağ uzunlukları ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Ni-S1 ve Ni-S1' bağ uzunlukları sırasıyla 2.167(4) ve 2.181(4) Å'dır. Bu uzunluklar düzlemsel Ni(II) tiyolat kompleksleri ile uyumlu olan 2.15-2.21 Å aralığındadır. N1-Ni-N1' ve S1-Ni-S1' bağ açıları ise sırasıyla 95.89(2) ve 93.52(2)°'dir. Bu fark muhtemelen iki N-(2,4-dimetoksibenziliden) grup arasındaki sterik engellemeden kaynaklanmaktadır. Ni(II) kompleksindeki N1-Ni-S1 ve N1'-Ni-S1' açıları ise aynı olup 86.8(3)°'dir. 90°'den olan önemli orandaki bu sapma muhtemelen iki adet beş atomlu şelat halkaların varlığından kaynaklanmaktadır.

Ni atomu etrafında çarpık kare-düzlem koordinasyonun olduğunun diğer bir geometrik delili N1, Ni, N1' ve S1, Ni, S1' atomlarını içeren düzlemler arasındaki dihedral açıdır. Bu açı 18.0(2)°'dir. Moleküler geometri ayrıca C5-H5...N1, C5'-H5'...N1', C7-H7...O1 ve C7'-H7'...O1' molekül içi hidrojen bağlarından etkilenmektedir. Bu bağlar için donör ve akseptör atomları arasındaki mesafeler, bu hidrojen bağları örgüsüne ve iki 2,4-dimethoxybenzylidene grubun sterik etkisine bağlı olarak 2.728(9) ile 2.962(9) Å aralığında değişmektedir. C5-C4-C7-N1 ve C5'-C4'-C7'-N1' burulma açıları sırasıyla 31.2(2) ve 36.5(2)°'dir. Molekül içi etkileşmeler düzlemselliği artırmakta ve bu açı değerlerini diğer sterik etkinin tersine azaltmaktadır. Benzer sonuçlar daha önce çalışılan Bis[N-(4-metoksibenziliden-2-merkaptanilinato)]Ni(II) (İde et al., 2001a) kompleksinde de gözlenmiştir. Her molekül çifti moleküller arası beş adet zayıf hidrojen bağı ile sonsuz zincir oluşturmaktadır (Çizelge 9.6).

Kompleksin IR spektrumunda C=N gerilme titreşim frekansları 1630 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Koordinasyon azometin gruplarının azot atomları üzerinden olduğundan bu band daha düşük frekanslara kaymıştır. 2833 cm^{-1} büyüklüğünde gözlenen band ise C-H(CH=N) gerilme (stretching) titreşiminden kaynaklanır. Yapıda benzotiyazol halkasının oluşmadığı görülmüştür. Serbest Schiff bazı formundaki S-H gerilme titreşim bandı $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmemiştir. Buna sebep olarak kompleks oluşumu gösterilebilir.

Çizelge 9.6. $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C15	H15B	S1 ⁱ	0.96	2.855	3.765(9)	158.56
C15'	H15E	S1' ⁱⁱ	0.96	2.885	3.823(9)	165.55
C14	H14B	S1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.994	3.883(9)	154.46
C14'	H14E	S1' ^{iv}	0.96	2.999	3.895(9)	155.92
C14'	H14F	O2 ^v	0.96	2.892	3.395(9)	113.76

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

(iv) $x, -y, +z+1/2$; (v) $x+1/2, -y-1/2, +z+1/2$.

9.2. $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$ (M: Ni, Zn, Cd) komplekslerinin yapısal analizi

$[\text{N-trans-sinamiliden-2-merkptoanilinato}]\text{M}(\text{II})$, (M=Ni, Zn, Cd).

X-ışını toz kırınımı verisi alınan üç adet Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksinin aynı zamanda üç boyutlu en olası moleküler konformasyonu belirlenmiştir. Toz örnekler A. Ü. Fen Fak. Kimya bölümünde hazırlanmıştır.

Ligandın hazırlanması

1.0 mmol 2-merkptoanilin' in susuz etanoldeki çözeltisine, 0.1 mmol *trans*-cinnamaldehyde' in etanoldeki çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında bir saat bekletilmiştir.

Metal komplekslerin hazırlanması

Ni(II) kompleksi

20 mmol ethanol içindeki 1.0 mmol Schiff bazı solüsyonu yine 25 ml ethanol içindeki, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) içerisine damla damla ilave edilmiştir.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NiS}_2$ kompleksinin elemental analiz sonuçları (hesaplanan) %; C: 67.33, H: 4.15, N: 5.24, S: 11.97, (bulunan) %; C: 67.74, H: 4.28, N: 5.33, S: 11.61

Zn(II) kompleksi

Bu kompleks 25 ml etanol içindeki $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) bileşiği kullanılarak benzer yolla hazırlanmıştır. Portakal rengindeki toz $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solüsyonundan yeniden kristallendirilmiştir.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{Zn}$ kompleksinin elemental analiz sonuçları (hesaplanan) %; C: 66.50, H: 4.43, N: 5.17, S: 11.82, (bulunan) %; C: 66.55, H: 4.38, N: 5.27, S: 11.57.

Cd(II) kompleksi

Bu kompleksde 25 ml etanol içindeki $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) bileşiği kullanılarak benzer yolla hazırlanmıştır.

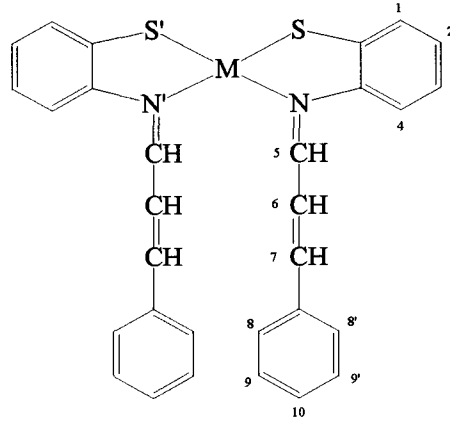
Yapısal analiz

Son yıllarda metal-sistin sülfür atomlarının biyolojik önemlerinin anlaşılmasından sonra, tiyolat ligandlı metal kompleksler büyük ilgi çekmiştir. Tek dişli ve köprü yapı oluşturan sistin sülfür atomlarının metaloenzimlerde Fe, Ni, Zn, Mo, Cu ile koordinasyonu belirlenmiştir. Bir çok metaloproteinlerin koordinasyon çevresinin aktif kısımları için yapısal ve spektroskopik model olarak çarpık MN_2S_2 komplekslerin kullanılması büyük ilgi uyandırmıştır. Bazı yazarlar tarafından dört dişli NiN_2S_2 sistemleri üzerine sistematik çalışmalar rapor edilmiştir (Martin et al, 1990; 1991a; 1991b).

1957 yılında Lions et al., (1957) komplekslerin oluşmasında bifenil grupları içeren ligandlar kullanmışlardır. Komplekslerin geometrisinde bu gruplar etkindirler. Fryderdahl et al., (1995) bifenil grubunu tiyosalisilaldimin NiN_2S_2 komplekslerinin serilerinde kullanmıştır. Christensen et al., (1997) ise ditiyofenolat içeren ligandlar ve bunların tsalen ve tsalpn gruplarını içeren komplekslerini hazırlamıştır.

$\text{Zn}(\text{II})$ iyonunun azot atomuna ve sülfür donor ligandlarına karşı büyük ilgisinin olduğu bilinir. Biyolojik sistemlerde, örneğin karaciğerdeki dehidrogenas enziminde Zn atomuna sistin, S atomları üzerinden koordine olmuştur. Enzimlerde $\text{Zn}(\text{II})$, histidin ve sistin' in sağladığı N_xS_y donor takımı ile koordinasyona girmiştir. Çinkonun sülfür ve azot atomları ile en yaygın koordinasyonu dört dişli ZnN_2S_2

şeklindedir. Bu çalışmada Şekil 9.3' de gösterilen dörtlü koordinasyona sahip imino-tiyolat MN_2S_2 komplekslerinin yapısal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

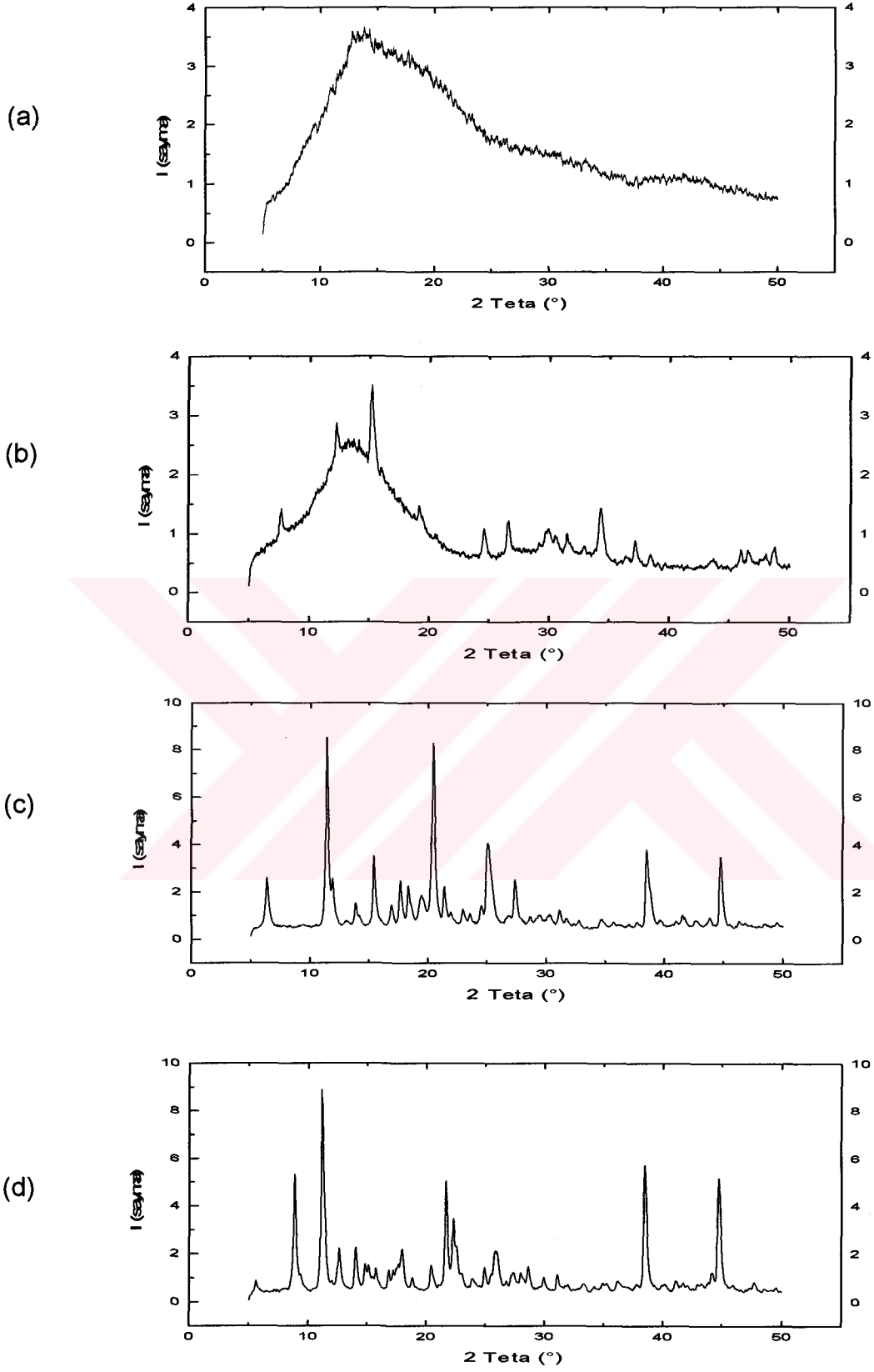


Şekil 9.3. $M(C_{15}H_{12}NS)_2$, ([M: Ni(II), Zn(II), Cd(II)] komplekslerinin kimyasal diyagramı.

X-ışını toz kırınımı verileri PHILIPS PW-1140 manual toz kırınım metresi ile $CuK_{\alpha}(\lambda=1.5418 \text{ Å})$ ışını kullanılarak $5 < 2\theta < 56^{\circ}$ aralığında kaydedilmiştir. Karşılaştırma amacıyla kaydedilen metal komplekslere ait toz kırınım desenleri Şekil 9.4' de görülmektedir. Çizelge 9.7 de ise düzgün yansıma veren örneklerin Bragg açıları, düzlemlerarası mesafeler ve göreceli şiddet değerleri (I/I_0) verilmiştir. $Ni(C_{15}H_{12}NS)_2$ kırınım deseni daha önce çalışılan $Ni(C_{14}H_{12}NSO)_2$ (İde et al., 2001b) metal kompleksinin kırınım deseni ile çok benzerdir. Böyle bir benzerliğin arkasındaki sebep, Ni(II) atomunun etrafındaki aynı moleküler koordinasyon ile aynı kristal sisteminin varlığıdır. Bu durumda olası kristal sistem monoklinik ve Ni(II) atomu etrafında beklenen koordinasyon ise çarpık kare düzlemdir. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin kırınım desenleri benzerdir. Fakat pik konumlarındaki bazı sapmalar, pik şiddetlerindeki değişiklikler ve farklı piklerin bulunması bu iki kompleksin kristal sisteminin ve moleküler konformasyonlarının farklı olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılmış benzer çalışmalarda Ni(II) ve Zn(II) metal iyonları etrafındaki moleküler koordinasyon sırasıyla kare düzlem (veya çarpık kare düzlem) ve tetrahedral (veya çarpık tetrahedral) dir (İde et al., 2001a; 2001b; Öztürk et al., 1999). Diğer yandan bu metal komplekslere ait kırınım deseninde aynı 2θ (38.5 ve 55.7°) değerlerinde gözlenen iki pik, aynı düzlemlerarası

mesafeye sahip atomik düzlemlerle açıklanabilir. Sinamiliden kısımdaki benzen halkaları düzlemseldir ve bu düzlemsellik benzer komplekslerde (farklı metallerin N ve S atomlarıyla yaptığı bağlarla) kolaylıkla değişmemektedir. Bu demektir ki, belirtilen bu iki pik muhtemelen benzen halkalarının atomik düzlemlerinden olan x-ışını kırınımıyla oluşmaktadır. Yine toz kırınımı analizine göre 2-(sinamil)-benzotiyazol bileşiğinin amorf yapıya sahip olduğu görülmektedir. Cd içeren kompleks ise kısmen daha az kristallenmiştir ve amorf yapı baskındır. (Şekil 9.4).





Şekil 9.4. a) 2-(sinamil)-benzotiyazol ile (b) $\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$, (c) $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$, (d) $\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NS})_2$ bileşiklerine ait toz kırınım desenleri.

Çizelge 9.7. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin x-ışını toz kırınımı sonuçları.

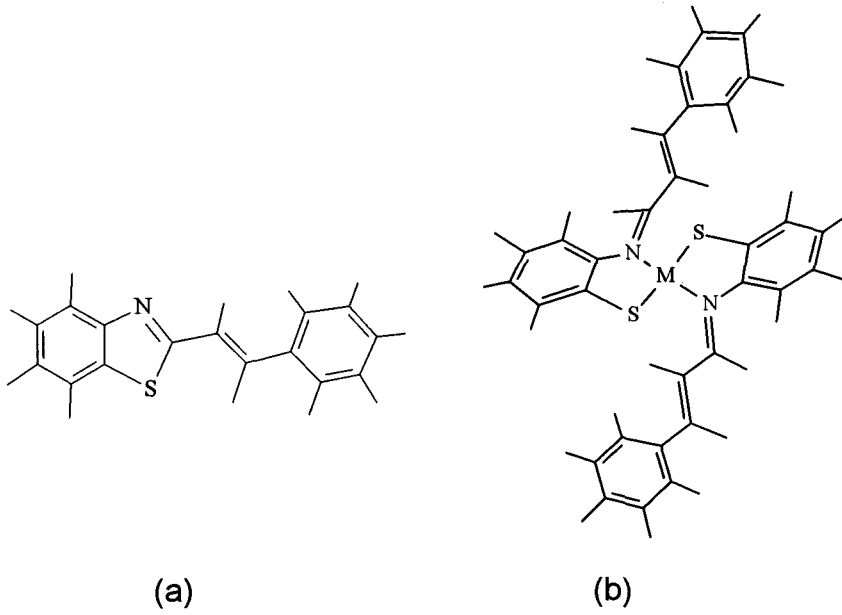
Ni(C ₁₅ H ₁₂ NS) ₂			Zn(C ₁₅ H ₁₂ NS) ₂		
2θ(°)	d(Å)	I/I ₀	2θ(°)	d(Å)	I/I ₀
6.4	13.8	30.1	8.8	10.4	60.0
11.4	7.76	100.0	9.3	9.61	13.2
11.9	7.49	30.5	12.2	7.25	100.0
13.8	6.42	18.1	12.6	7.02	24.9
14.1	6.32	11.7	14.0	6.32	25.5
15.4	5.75	41.2	14.8	5.98	17.5
16.9	5.27	16.8	15.1	5.90	17.0
17.7	5.04	29.7	15.7	5.68	15.7
18.3	4.87	26.6	16.8	5.27	15.0
19.4	4.57	21.9	17.1	5.21	15.0
20.4	4.35	97.6	17.6	5.04	17.9
21.3	4.19	26.2	18.0	4.92	24.6
21.9	4.07	13.8	18.8	4.72	11.6
22.9	3.90	14.8	20.4	4.35	17.2
23.5	3.80	12.8	21.6	4.11	56.9
24.5	3.65	16.7	22.3	4.00	39.1
25.1	3.56	47.9	22.9	3.90	13.8
27.3	3.27	29.7	23.9	3.73	11.0
28.6	3.12	11.4	24.9	3.59	16.2
29.4	3.03	12.3	25.8	3.45	23.7
30.2	2.96	12.3	26.7	3.35	9.9
31.1	2.88	14.8	27.3	3.27	13.9
31.6	2.83	10.3	28.0	3.18	13.6
34.6	2.59	10.1	28.6	3.12	16.5
38.5	2.34	44.8	29.9	3.01	11.4
43.8	2.06	11.2	31.1	2.88	12.6
44.7	2.03	41.2	38.5	2.34	64.3
			44.1	2.05	14.1
			44.7	2.03	57.5

Komplekslerin kararlı ve en olası üç boyutlu moleküler konformasyonu ve bu konformasyonun en düşük enerji değerleri ALCEMY2000 paket programındaki (ALCEMY2000, Tripos) moleküler mekanik geometri optimizasyonu yöntemiyle belirlenmiştir. En düşük enerji değerleri Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için sırasıyla 97.873, 93.857 ve 86.952 kcal/mol olarak bulunmuştur. Cd(II) için bulunan büyük değer diğer iki kompleksin Cd(II) kompleksine göre daha kararlı olduklarını göstermektedir. Bu sonuç toz kırınım desenleriyle de ilişkilendirilebilir. Cd(II) kompleksinin kırınım deseninde pik sayısının daha az ve mevcut piklerin

altındaki alanın diğerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum amorf yapının ve kararsız katı halin bulunduğunu belirtmektedir. Zn(II) kompleksi en kararlı yapıya sahiptir. Belirlenen geometriye ve daha önceki çalışmaların sonuçlarına göre Ni(II) , Zn(II) ve Cd(II) atomları iki monoanionik iki dişli ligand ile N ve S atomları vasıtasıyla koordine edilmiştir (cis-tipi konformasyon) (Öztürk et al., 1999; Almagro et al., 2001). Çizelge 9.8’ de metal komplekslerin enerji minimizasyonu sonrası belirlenen bazı bağ ve bükülme açıları verilmiştir. Şekil 9.5 de ise gaz formundaki 2-2-(sinamil)-benzotiyazol Schiff bazı ve kompleks yapıların genel olası konformasyonu görülmektedir.

Çizelge 9.8. Cd(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin bazı bağ ve bükülme açıları (°).

	M=Zn	M=Ni	M=Cd
N'-M-S	119.6	119.2	113.3
N'-M-S	113.9	114.9	129.0
S'-M-N	115.9	120.0	110.3
S'-M-S	93.4	94.4	92.2
S'-M-N'	104.9	105.3	100.7
S-M-N	107.7	102.1	105.1
S-M-N-C5	178.5	177.2	170.3
S'-M-N-C5	75.6	73.0	72.2
N-M-N'-C5'	-87.6	-85.3	-94.6
N'-M-N-C5	-46.3	-48.5	-51.5



Şekil 9.5. (a) 2-(sinamil)-benzotiyazol ve (b) $M(C_{15}H_{12}NS)_2$ [M: Cd(II), Ni(II), Zn(II)] komplekslerine ait en olası konformasyon (hidrojen ve karbon atomları, sadelik için sembollerle gösterilmiştir.)

Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumları, KBr peletler kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında Mattson-1000 FTIR spektrometresi ile A. Ü. Fen Fak. Kimya Bölümünde alınmıştır.

IR spektrumunda aromatik ve olefinik C-H gerilmeleri açıkça görülmüştür (Çizelge 9.9). 3146, 3046 cm^{-1} ve 3046, 2982 cm^{-1} değerindeki bandların sırasıyla Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin aromatik ve olefinik C-H gerilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2986 ve 2818 cm^{-1} değerinde gözlenen bandlar ise alifatik C-H(CH=N) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Serbest Schiff bazının C=N gerilme titreşim frekansları 1630 cm^{-1} değerinde görülmektedir. Bu bandın bütün metal komplekslerinde daha düşük frekans değerine kayması koordinasyonun azometin grubundaki azot atomu vasıtasıyla olduğunu göstermektedir.

2-merkaptolanilin ile sinamaldehyd' den elde edilen ürün bir benzotiyazol türevidir. Schiff bazı formundaki S-H ve benzotiyazol formunun C-S gerilme titreşimi, bu komplekslerin spektrumunda görülmez. Bu nedenle Schiff bazı kompleksinde metal iyonunun şelat yapıyı N ve S atomları vasıtasıyla oluşturduğu düşünülür.

Çizelge 9.9. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin temel titreşim dalga sayısı (cm⁻¹)

Ni(C ₁₅ H ₁₂ NS) ₂	Zn(C ₁₅ H ₁₂ NS) ₂	işaretleme
3146	3046	v(C-H)
3046	2982	v(C-H)
2986	2818	v(C-H)
		v(CH=N)
1607	1616	v(C=N)
1573	1565	v olefin
1543	1547	v ring
1454	1456	(C=C)
1256	1269	v(C-N)
		(Ar-N)
1153	1165	v(C-CH)
1066	1061	v ring (C-CH)
978	983	w(C=C-H)
		olefin
746	745	w ring (C-C-H)
635	640	v(C-S)
490		v(Ni-N)

9.3. C₁₄H₁₄N₂O₂Sn, C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn ve C₁₄H₁₄N₂O₃Sn Komplekslerinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi.

N-(3-hidroksipiridin-2-yl)salisilidenimin, N-(3-hidroksipiridin-2-yl)-5-bromo salisili denimin ve bunların dimetilkalay (IV) kompleksleri.

Bu çalışmada yapısı incelenen kristaller, A. Ü. Fen Fak. Kimya Bölümünde Doç Dr. Gül Öztaş ve Doç. Dr. Nilgün Ancın tarafından ilk olarak sentezlenmiştir. İlk aşamada Schiff bazı ligandlar elde edilmiş daha sonra bu ligandların Sn(IV) kompleksleri hazırlanmıştır.

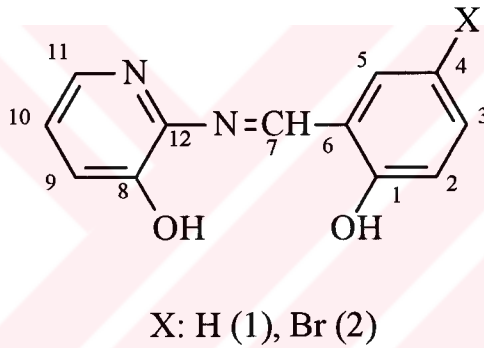
Ligandların hazırlanması

0.10 mmol 2-amino-3- hidroksipiridin' in 50 mL etanoldeki çözeltisi salisilaldehid (0.10 mmol) veya 5-bromosalisilaldehid' in (0.10 mmol) aynı çözücüdeki (50 mL) çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım geri soğutucu altında bekletilmiş, oluşan kristaller süzülerek ayrılmış ve etanol içinde yeniden kristallendirilmiştir.

DimetilKalay(IV) komplekslerin hazırlanması.

Her iki kompleks de benzer işlemlerle hazırlanmıştır. 25 ml etanol içindeki 0.1 mmol dimetilkalayklorid çözeltisi, 25 ml etanol içindeki 0.10 mmol ligand çözeltisine ilave edilmiştir. Karışım 30 dakika ısıtılmış ve bir gün süreyle bekletilmiştir. Oluşan kompleks süzülerek ayrılmış ve 2-propanol içinde yeniden kristallendirilmiştir. Portakal rengindeki kristaller x-ışını çalışması için kullanılmıştır.

Diorganotin(IV) komplekslerinde üç dişli ONO donor Schiff bazının koordinasyon kimyası üzerine çalışmalar yapılmıştır (Preut et al., 1976). Bu çalışmada potansiyel olarak üç dişli olan ONO donor grupları içeren Schiff bazı ligandları ve bunların diorganotin(IV) kompleksleri karakterize edilmiştir. Yapısal formülleri, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NOH}$ (1) ve $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{BrCH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NOH}$ (2) ile gösterilen Schiff bazı formundaki ligandlar Şekil 9.6' de gösterilmiştir. Yapılarda molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır.



Şekil 9.6. Schiff bazlarının yapısı

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NO})$ (3) ve $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{BrCH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NO})$ (4) şeklinde kimyasal formüle sahip iki diorganotin(IV) kompleksi 1 ve 2 ligandlarının $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilmiştir.

Kompleksin IR spektrumları A. Ü. Fen Fakültesinde, Spektrum Mattson-1000 FTR spektrometresi ile $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} çözünürlük değerinde kaydedilmiştir.

C₁₄H₁₄N₂O₂Sn

MoK_α ışını kullanarak ($\lambda=0.71073\text{\AA}$), 2713 bağımsız yansıma toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1807 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. Toplanan kırınım verileri kullanılarak (CAD4 kırınım metresi dosyası *isim.DAT*) WinGX sistemindeki XCAD4 veri işleme programıyla SHELX formatında *isim.HKL* dosyası hazırlanmıştır. Kristal yapı sırasıyla SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile çözülmüş ve arıtılmıştır. Küçük ve büyük 2θ değerlerindeki yansımalar elenerek yapılan E-istatistiği kristalin simetri merkezine sahip olduğunu göstermiştir. Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 694 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.10) 119 büyük E değerlikli yansıma arasında 2251 adet triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.10. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	694	610	547	489	419	355	299	249	200	165
Deneme kodu			R _α	NQUAL		M(ABS)		CFOM		
1675853			0.025	-1.000		1.185		0.025		

6591 tane (unique) TPR kullanılarak 179 adet faz arıtılmıştır. R_α için 294 yansıma ve 13198 tane triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. 19 adet bağımsız (unique) negatif kuartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve hepsi de faz arıtımında kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.025 dir, 1675853 kod numaralı bu deneme için 256 faz seti arıtılmıştır.

En küçük kareler yöntemiyle atom parametreleri arıtıldıktan sonra R₁ güvenilirlik değeri 1807 ($I \geq 2\sigma(I)$) adet yansıma için 0.066, bütün 2716 bağımsız yansıma için ise 0.114 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR₂ değeri ise 0.167 olarak belirlenmiştir. C4, C5, C7, C11 (AFIX 43 d(X-H)=0.93Å) ve C_{metil} atomlarına (AFIX 33 d(X-H)=0.96Å) H atomları geometrik olarak bağlanmış ve bindirme modeli kullanılarak arıtılmıştır. Diğer H atomları fark Fourier analizi ile bulunmuştur. H atomları dışındaki bütün atomların konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max}=1.260 \text{ eÅ}^{-3}$ olarak

bulunmuştur. Bu Q1 pikinin konumu altı elemanlı şelat halka içinde ve N1 atomunda 1.01Å uzaklıkta belirlenmiştir. Bu sonuçlar konumunun belirlenmesi gereken bir atomun kalmadığını göstermektedir.

C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn

3015 bağımsız yansıma toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1413 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 721 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.11) 158 büyük E değerlikli yansıma arasında 2495 adet (unique) triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.11. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	721	630	538	458	386	319	253	194	146	107

Deneme kodu	R_α	NQUAL	M(ABS)	CFOM
1499113	0.029	-0.940	1.203	0.029

7957 adet (unique) TPR kullanılarak 257 adet faz arıtılmıştır. R_α için 429 yansıma ve 15972 tane triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. 11 adet negatif quartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve tamamı arıtmada kullanılmıştır. Bu yapı için ise en iyi CFOM değeri 0.0290 dir. 1499113 kod numaralı bu deneme için 256 faz seti arıtılmıştır. Arıtım sonrası 1413 $I \geq 2\sigma(I)$ yansıma için R_1 değeri 0.047, bütün bağımsız 3015 yansıma için ise 0.181 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR_2 değeri ise 0.120' dir.

C2, C5, C9, C11 (AFIX 43 $d(X-H)=0.93\text{\AA}$) ve C_{metil} (AFIX 33 $d(X-H)=0.96$) atomlarına H atomları geometrik olarak bağlanmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu ise $\Delta\rho_{\max}=0.71 \text{ e\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur

Çizelge 9.12' de C₁₄H₁₄N₂O₂Sn (3) ve Çizelge 9.17' de ise C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn (4) bileşiğinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler görülmektedir. Şekil 9.7'de C₁₄H₁₄N₂O₂Sn kompleksine ait moleküler yapı, Şekil 9.8'de ise C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn kompleksine ait x-ışını verisinden elde edilen moleküler yapı görülmektedir. Çizelge 9.13 ve 9.18' de ise

kesirsel atom koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri verilmiştir.

Çizelge 9.12. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	360.9 / 712
Kristal sistemi / uzay grubu	ortorombik / Pbn (no:60)
$a=10.439(1) \text{ \AA}$	$\beta=90^\circ$
$b=13.388(3) \text{ \AA}$	
$c=19.340(2) \text{ \AA}$	
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=2703(1) \text{ \AA}^3 / 4$
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1.77 / 0.945
Renk / biçim	pembe / iğne
Kristal boyutları (mm)	0.60 x 0.30 x 0.30
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	$w/2\theta$ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.6 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel ψ -taraması (North et al., 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	3083
Bağımsız yansıma sayısı	2716
h, k, l aralığı	$0 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 24$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max} (\%)$	0.839, 0.898
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.073
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	1807
Arıtılan parametre sayısı	189
R_1 ve wR_2 değerleri	0.066, 0.167
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0510P)^2+20.1089P]$	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$S - (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.182 - 0.001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	1.260, -1.200

Çizelge 9.13. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Sn	0.19064(6)	0.95991(5)	0.06001(3)	0.0441(2)
O1	0.1404(8)	0.9516(6)	-0.0441(3)	0.061(2)

Çizelge 9.13. Devam ediyor.

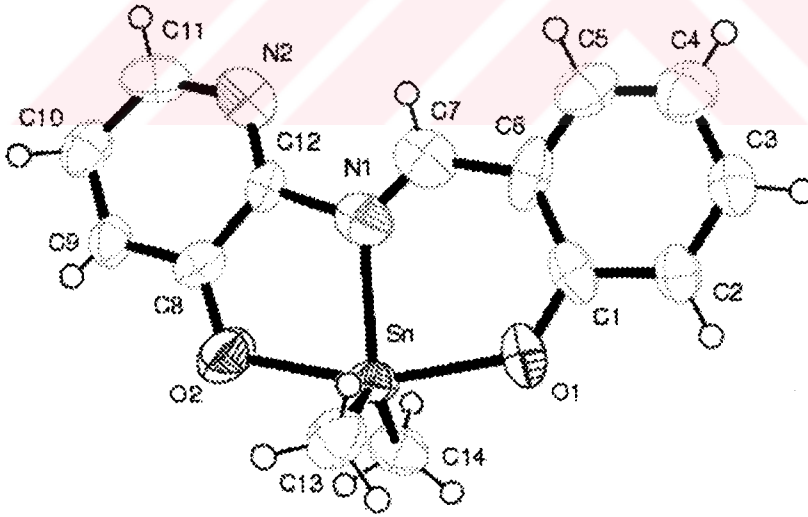
O2	0.3016(8)	0.9492(7)	0.1515(4)	0.078(3)
N1	0.3789(9)	0.9012(6)	0.0247(5)	0.058(2)
N2	0.5900(10)	0.8603(7)	0.0713(5)	0.063(3)
C1	0.2016(11)	0.9139(7)	-0.0974(5)	0.049(3)
C2	0.1407(11)	0.9089(8)	-0.1624(5)	0.046(2)
H2	0.064(9)	0.944(7)	-0.167(5)	0.04(3)
C3	0.2033(12)	0.8725(9)	-0.2186(6)	0.057(3)
H3	0.157(13)	0.867(10)	-0.258(7)	0.10(5)
C4	0.3270(12)	0.8350(9)	-0.2145(7)	0.070(3)
H4	0.3674	0.8087	-0.2532	0.084
C5	0.3870(12)	0.8379(8)	-0.1530(7)	0.064(3)
H5	0.4699	0.8130	-0.1497	0.077
C6	0.3304(11)	0.8759(8)	-0.0958(6)	0.057(3)
C7	0.4097(13)	0.8742(8)	-0.0324(6)	0.061(3)
H7	0.4925	0.8496	-0.0371	0.074
C8	0.4238(10)	0.9201(7)	0.1460(5)	0.049(2)
C9	0.5033(12)	0.9130(8)	0.2013(6)	0.049(3)
H9	0.486(10)	0.927(7)	0.237(5)	0.04(3)
C10	0.6277(11)	0.8809(8)	0.1933(6)	0.055(3)
H10	0.652(12)	0.873(9)	0.241(7)	0.08(4)
C11	0.6687(10)	0.8556(9)	0.1277(7)	0.066(3)
H11	0.7529	0.8345	0.1217	0.079
C12	0.4744(9)	0.8916(7)	0.0814(5)	0.040(2)
C13	0.0660(10)	0.8457(8)	0.0921(6)	0.062(3)
H13A	0.0737	0.8366	0.1412	0.092
H13B	0.0880	0.7847	0.0689	0.092
H13C	-0.0205	0.8637	0.0809	0.092
C14	0.1801(11)	1.1163(8)	0.0665(5)	0.059(3)
H14A	0.2557	1.1451	0.0464	0.089
H14B	0.1740	1.1359	0.1141	0.089
H14C	0.1059	1.1394	0.0419	0.089

Çizelge 9.14. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å).

Sn - O1	2.084(3)	Sn - C14	2.101(3)
Sn - O2	2.120(3)	Sn - N1	2.225(2)
O1 - C1	1.314(4)	O2 - C8	1.338(4)
N1 - C7	1.204(4)	N2 - C12	1.293(4)
N2 - C11	1.367(4)	C1 - C2	1.410(4)
C1 - C6	1.438(4)	C2 - C3	1.358(4)
C3 - C4	1.388(5)	C4 - C5	1.344(4)
C12 - C8	1.408(5)	C12 - N1	1.488(4)
C10 - C9	1.376(4)	C10 - C11	1.382(5)
C9 - C8	1.357(5)	C13 - Sn	2.101(3)
C6 - C5	1.354(5)	C6 - C7	1.480(4)

Çizelge 9.15. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

O1 - Sn - C14	95.6(4)	O1 - Sn - C13	95.2(4)
C14 - Sn - C13	132.5(4)	O1 - Sn - O2	160.2(3)
C14 - Sn - O2	92.6(4)	C13 - Sn - O2	92.4(4)
O1 - Sn - N1	84.6(3)	C14 - Sn - N1	114.6(4)
C13 - Sn - N1	112.4(4)	O2 - Sn - N1	75.5(3)
C1 - O1 - Sn	131.0(7)	C8 - O2 - Sn	118.3(7)
C12 - N2 - C11	117.1(9)	N2 - C12 - C8	124.9(9)
N2 - C12 - N1	122.8(9)	C8 - C12 - N1	112.3(8)
C9 - C10 - C11	118.1(9)	C8 - C9 - C10	120.7(6)
N2 - C11 - C10	122.3(8)	C7 - N1 - C12	118.1(9)
C7 - N1 - Sn	128.6(4)	C12 - N1 - Sn	113.3(6)
O1 - C1 - C2	119.9(7)	O1 - C1 - C6	125.0(7)
C2 - C1 - C6	115.1(8)	C3 - C2 - C1	120.9(7)
C5 - C6 - C1	121.5(8)	C5 - C6 - C7	115.3(8)
C1 - C6 - C7	123.1(8)	O2 - C8 - C9	122.7(8)
O2 - C8 - C12	120.5(9)	C9 - C8 - C12	116.8(8)
N1 - C7 - C6	127.2(6)	C2 - C3 - C4	122.1(6)
C5 - C4 - C3	118.3(6)	C4 - C5 - C6	122.0(7)



Şekil 9.7. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 9.16. $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C14	H14C	O1 ⁱ	0.96	2.845	3.494 (9)	125.7
C13	H13C	O1 ⁱ	0.96	2.860	3.587(9)	133.2
C10	H10	O2 ⁱⁱ	0.96	2.791	3.625(9)	144.9
C14	H14A	N2 ⁱⁱⁱ	0.96	2.790	3.600 (9)	142.5

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

Çizelge 9.17. $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	439.8 / 848
Kristal sistemi / uzay grubu	monoklinik / $P2_1/a$ (no:14)
$a=7.528(4)$ Å	$\beta=97.84(5)^\circ$
$b=16.576(7)$ Å	
$c=12.017(7)$ Å	
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=1485(1)$ Å ³ / 4
D_x (Mg/m ³) / μ (mm ⁻¹)	1.97 / 4.413
Renk / biçim	turuncu / iğne
Kristal boyutları (mm)	0.50 x 0.30 x 0.20
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	$w/2\theta$ taraması
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2.5 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel Ψ -taraması
Çizelge 9.17. Devam ediyor.	
(North et al., 1968)	
Ölçülen yansıma sayısı	3249
Bağımsız yansıma sayısı	3015
h, k, l aralığı	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 20, -14 \leq l \leq 14$
Geçirgenlik faktörü T_{min}, T_{max} (%)	0.690 0.840
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.064
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	1413
Arıtılan parametre sayısı	193
R_1 ve wR_2 değerleri	0.047, 0.120
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0456P)^2]$	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$S - (\Delta/\sigma)_{max}$	0.973 - 0.00
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.713, -1.058

Çizelge 9.18. C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Sn	0.04404(8)	0.06152(4)	0.34567(5)	0.0469(2)
Br	0.15742(17)	0.39312(8)	-0.08753(9)	0.0924(5)
N1	0.0233(9)	0.1941(4)	0.3569(5)	0.0399(17)
N2	-0.0316(9)	0.2975(4)	0.4845(6)	0.0420(17)
O1	0.0981(10)	0.0911(4)	0.1800(5)	0.073(2)
O2	-0.0095(9)	0.0815(3)	0.5118(5)	0.0560(17)
C1	0.1080(12)	0.1573(6)	0.1257(7)	0.053(2)
C2	0.1470(12)	0.1555(6)	0.0145(7)	0.063(3)
H2	0.1633	0.1055	-0.0177	0.076
C3	0.1622(13)	0.2228(7)	-0.0485(9)	0.066(3)
H3	0.187(10)	0.227(4)	-0.125(7)	0.05(2)
C4	0.1349(12)	0.3001(6)	-0.0019(7)	0.054(3)
C5	0.0977(11)	0.3048(5)	0.1047(7)	0.053(2)
H5	0.0807	0.3553	0.1353	0.063
C6	0.0838(10)	0.2356(5)	0.1710(7)	0.041(2)
C7	0.0436(11)	0.2470(6)	0.2802(7)	0.042(2)
H7	0.047(9)	0.301(4)	0.296(6)	0.04(2)
C8	-0.0340(10)	0.1573(5)	0.5401(7)	0.039(2)
C9	-0.0724(11)	0.1817(5)	0.6449(7)	0.046(2)
H9	-0.0855	0.1435	0.6999	0.055
C10	-0.0910(12)	0.2627(6)	0.6670(8)	0.049(2)
H10	-0.111(7)	0.282(3)	0.738(5)	0.008(15)
C11	-0.0706(11)	0.3186(5)	0.5850(7)	0.048(2)
H11	-0.0845	0.3730	0.6005	0.057
C12	-0.0167(10)	0.2198(5)	0.4641(6)	0.0329(19)
C13	0.3050(10)	0.0172(5)	0.3811(7)	0.057(2)
H13A	0.3838	0.0599	0.4111	0.086
H13C	0.3431	-0.0030	0.3133	0.086
H13B	0.3083	-0.0256	0.4351	0.086
C14	-0.2048(12)	0.0110(6)	0.2797(8)	0.074(3)
H14A	-0.2961	0.0518	0.2754	0.111
H14B	-0.2338	-0.0319	0.3277	0.111
H14C	-0.1981	-0.0098	0.2059	0.111

Çizelge 9.19. C₁₄H₁₃BrN₂O₂Sn kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å)

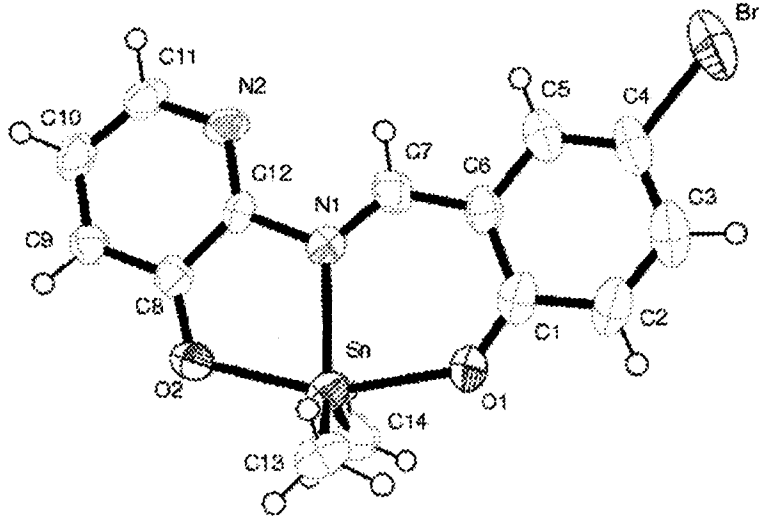
Sn - C13	2.085(4)	Sn - O2	2.116(4)
Sn - O1	2.143(4)	Sn - N1	2.209(4)
C1 - O1	1.284(8)	C1 - C2	1.407(7)
C1 - C6	1.429(7)	C14 - Sn	2.104(4)
C11 - N2	1.329(7)	C11 - C10	1.375(8)
C5 - C4	1.351(7)	C5 - C6	1.409(8)

Çizelge 9.19. Devam ediyor.

C3 - C2	1.362(8)	C3 - C4	1.425(8)
N2 - C12	1.318(8)	C9 - C10	1.380(8)
C9 - C8	1.391(8)	C4 - Br	1.875(4)
O2 - C8	1.322(7)	N1 - C7	1.296(9)
N1 - C12	1.428(7)	C8 - C12	1.399(8)
C7 - C6	1.399(8)		

Çizelge 9.20. $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

N2 -C11- C10	122.3(8)	C4 -C5-C6	122.0(9)
C2 -C3- C4	119.3(9)	C12-N2-C11	117.5(7)
C10 -C9- C8	119.7(8)	C5 -C4 -C3	119.1(9)
C5 -C4- Br	121.3(8)	C3 -C4- Br	119.6(7)
O1 -C1- C2	119.9(9)	O1 -C1 -C6	124.3(8)
C2 -C1- C6	115.8(9)	C11 -C10 -C9	119.5(8)
C13 -Sn -C14	134.5(4)	C13 -Sn-O2	99.2(3)
C14 -Sn-O2	98.1(3)	C13 -Sn- O1	88.6(3)
C14 -Sn- O1	90.8(3)	O2 -Sn -O1	157.8(2)
C13 -Sn- N1	114.2(3)	C14 -Sn -N1	110.6(3)
O2 -Sn- N1	76.3(2)	O1 -Sn- N1	81.6(2)
C8 -O2- Sn	116.3(5)	C7 -N1- C12	120.0(7)
C7 -N1- Sn	127.8(6)	C12 -N1- Sn	112.2(5)
C1 -O1 -Sn	134.4(5)	O2 -C8- C9	124.3(7)
O2 -C8 -C12	120.5(7)	C9 -C8 -C12	115.2(8)
N2 -C12- C8	125.7(7)	N2 -C12- N1	119.6(7)
C8 -C12 -N1	114.7(7)	C3 -C2- C1	123.8(10)
N1 -C7 -C6	129.6(9)	C7 -C6 -C5	117.6(8)
C7 -C6 -C1	122.4(8)	C5 -C6- C1	120.1(8)



Şekil 9.8. $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Sonuç ve tartışma

Klinik seviyede, metal kompleksler kullanılarak gerçekleştirilen kanser kemoterapisi son yetmiş yıldır *cis*-DDP veya *cis*-platin'in (*cis*-diklorodiaminplatin) kullanılmasıyla başlamıştır (Prestayko et al.,1980). *Cis*-platin günümüzde hala karboplatin veya lproplatin formunda düşük toksik özelliği ve yüksek aktivitesi nedeniyle testis, mesane tümörleri, yumurtalık kanserleri, baş ve bacak kanserleri, v.b. tedavisinde kullanılmaktadır (Barnard et al., 1986)]. *Cis*-platinin antitümör etkisinin, temel olarak DNA ile olan etkileşmesinden kaynaklandığına inanılmaktadır (Sharman et al., 1987).

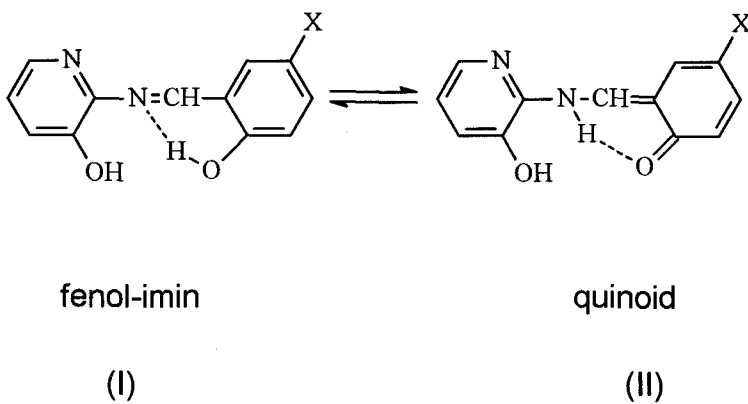
Metal içerikli, yüksek aktiviteye ve düşük toksik özelliğe sahip yüzlerce organometalik ve koordinasyon bileşikleri sentezlenmiş ve test edilmiştir. Son zamanlarda pek çok Sn(IV) organometalik komplekslerin antitümör etkisinin olduğu gösterilmiştir (Gielen, 1994). *Cis*-platin bilişiminin tersine, Sn(IV) komplekslerinin antitümör etkisi günümüzde incelenmeye devam etmektedir.

Amerikan kanser enstitüsü (National Cancer Institute) binlerle ifade edilebilecek kalaylı komplekslerle gerçekleştirdiği testlerde bu bileşiklerden yaklaşık 170 tanesinin etkin olduğunu belirlemiştir. Bu komplekslerle ilgili çalışmalar özellikle

ilaç sanayisinde sürdürülmektedir (Crowe et al., 1980; Barbieri et al., 1982). Bir çok organokalay(IV) bileşiğinin biyolojik sistemlerle biyokimyasal ve farmakolojik etkileşimleri vardır (Haiduc et al., 1983; Saxena, et al., 1983). Di ve triorganokalay(IV) bileşiklerinin amino-asit ve purin komplekslerinin gösterdikleri aktiviteler ve kompleks yapıları ile ilişkileri incelenmiştir (Friedo et al., 1985). Organokalay bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları ile biyolojik aktiviteleri arasında araştırılması gereken ilişkilerin olduğu anlaşılmaktadır. (Crowe et al., 1984; Meriem et al., 1989). Çalışmalar, organokalay(IV) bileşiklerinin kemoterapi ve anti-tümör aktiviteleri ile ilgili *cis*-platin veya karboplatinlerden daha etkin olabildiklerini göstermiştir (Gielen, 1995). Pridin 2,6-dikarboksilik asit' in bazı diorganokalay(IV) türevlerinin P388 "lymphocytic leukemia tümör" e karşı aktiviteleri incelenmiştir (Lee et al., 1989; Smith et al., 1992).

Organokalay(IV) bileşikleri ile amino asitlerden oluşan monomer komplekslerin ikinci bir organokalay(IV) molekülü ile koordinasyona gidebilme olasılığı vardır. Böylece oluşan organokalay-oxo grupları (clusters) homojen katalizörler olarak uygulama alanları bulmaktadırlar (Otera, 1993; Banse et al., 1995; Petridis et al., 1989). Sn atomu komplekslerinde oktahedral, trigonal biprimidal, pentagonal gibi değişik koordinasyon geometrileri görülebilmektedir. Kompleksteki bağ uzunlukları, bağ açıları ve simetri düzenleri aktiviteleri üzerinde etkin olmaktadır.

Salisilaldehid' den elde edilen Schiff bazlarının büyük oranda fenol-imin tautomer (I) (Şekil 9.9) formunda bulunuyor olması beklenir (Holm et al., 1966; Percy et al., 1972a; 1972b).



Şekil 9.9 . Ligandlarda molekül içi hidrojen aktarımı; X: H (1), Br (2)

Tautomerik oluşumlardan birini kararlı kılan molekül içi hidrojen bağının varlığını saptamak için benzer sistemlerle değişik çalışmalar yapılmıştır (Ligtenbarg et al., 1999; Hadjoudis, 1990).

Her iki komplekste kalay atomu etrafındaki koordinasyon iki metil grubu, fenil ve pridil halkalarıyla kalay atomu arasında köprü oluşturan iki oksijen atomu ve fenol-imin formundaki ligandlarda bulunan imino N atomu ile belirlenmiştir.

İki metil grubu ve imino azotu ekvatorial konumlarda bulunmaktadır. Donor setinin düzenlenimi iki metil grubu, imino azotu ve iki oksijen atomu, aksiyel konumlarda iki oksijen atomu ile beraber çarpık trigonal biprimal geometriye sahiptir.

3 ve **4** için O1-Sn-O2 açıları sırasıyla 160.2(3)° ve 157.8(2)° dir. **3** ve **4** komplekslerinde sırasıyla O1-Sn-N1; 84.6(3)°, O2-Sn-N1; 75.5(3)° ve O1-Sn-N1; 81.6(2)°, O2-Sn-N1; 76.3(2)° dür. Bu sonuçlar da düzgün simetriden sapma olduğunu göstermektedir. Bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki benzer bileşiklerle uyumludur (Pettinari et al., 2001). İdeal geometriden sapma muhtemelen kalay(IV) atomunun büyük kovalent yarıçap değerinden ve üç dişli ligandın geometrisinden kaynaklanmaktadır. Kalay atomu ligandla beş ve altı elemanlı iki şelat halka oluşturmuştur. Sn-N, Sn-O ve Sn-C bağ uzunlukları ve O-Sn-N bağ açıları diğer trigonal biprimal organokalay(IV) kompleksleriyle karşılaştırılabilir büyüklüktedir (Smith et al., 1992; Khoo et al., 1997; Dakternieks et al., 1998; Dey et al., 1999; Smith et al., 1996). Kompleks **4**' e ait ekstenel Sn-O1 bağ uzunluğu [2.143(4)Å] **3** kompleksine göre [2.084(3)Å] uzamış, ekvatorial Sn-N1 bağ uzunluğu ise [2.209(4)Å] kompleks **3**' e göre ise [2.225(2)Å] kısalmıştır. Kompleks **4**' de altı atomlu halkanın oluşturduğu şelat yapı hemen hemen düzlemseldir. Bu sonuç burulma açısı değerlerinden de görülmektedir [Sn-N1-C7-C6=-0.1(1)°, Sn-O1-C1-C6=0.8(1)°], kompleks **3**'de ise bu açılar sırasıyla 2.1(2)° ve -6.4(2)° dir. İki kompleks yapı arasındaki bu farklar **4**' deki Br atomunun kuvvetli elektron çekiciliği etkisinden kaynaklanabilir. **4** kompleksinde Br atomu fenil halkasında oksijen atomuna göre *para* konumunda bağlı bulunmaktadır. Özellikle bu konumda fenil halkasının deaktivasyonu **4**' de Sn-O1 bağ uzunluğunu artırmaktadır. **3**' deki Sn-C_{metil} bağ uzunlukları [Sn-C14=2.101(3)Å ve Sn-C13=2.101(3)Å] ve **4** kompleksindeki Sn-C_{metil} bağ uzunlukları [Sn-C14=2.104(4)Å

ve $\text{Sn-C13}=2.085(4)\text{\AA}$, Me_2SnCl_2 $[2.21(8)\text{\AA}]$ (Davies et al., 1970) içindeki $\text{Sn-C}_{\text{metil}}$ bağ uzunluklarından çok daha kısadır. Bu durum beklenen bir sonuçtur, çünkü dimetilkalay(IV) türevlerindeki koordinasyon sayısı arttıkça $\text{Sn-C}_{\text{metil}}$ bağ uzunlukları kısalmaktadır. Kalayın 5s elektron yoğunluğunun tercihen karbon atomuyla olan bağda yoğunlaşması, böyle bir sonuç elde edilmesinde etkindir.

Diğer taraftan ligandın fenol-imin formunun sahip olduğu tautomerik etki **3** nolu komplekste Sn-O1 ve Sn-O2 bağlarında görülmektedir. Bu etki nedeniyle Sn-O1 bağ uzunluğunda Sn-O2 bağına göre küçük bir azalma gözlenmiştir. Kompleks **4** de bu etki gözlenememektedir. Bağ kısalmasının tersine, Sn-O1 bağında önemsenmeyecek büyüklükte bir uzama belirlenmiştir. Bu gözlem $\text{C3-H3}\cdots\text{Br}$ molekül içi hidrojen bağı ($\text{C3}\cdots\text{Br}$, $2.81(7)\text{\AA}$) ile açıklanabilir. Ağır brom atomunun kuvvetli sterik etkisi ve C3-C2-C1-O1-Sn zinciri boyunca π -elektron sınırlamasının olmaması (delocalization) Sn-O1 bağının uzamasına neden olmuştur. Kompleks **3** ve **4'** de diğer molekül içi hidrojen bağları da gözlenmiştir. $\text{C7-H7}\cdots\text{N2}$ molekül içi hidrojen bağları [**3** için $\text{C7}\cdots\text{N2}$, $2.76(2)\text{\AA}$, **4** için $2.73(1)\text{\AA}$] N2 , C12 , N1 , C7 ve H7 atomları arasında beş atomlu yeni bir halkanın oluşmasını sağlamıştır. Bu hidrojen bağları N2-C12-N1-C7 zincirinde diğer bir π -elektron delokalizasyonunu göstermektedir. **3'** de gözlenen $\text{C10-H10}\cdots\text{O2}$ [$\text{C10}\cdots\text{O2}=3.63(2)\text{\AA}$] bağı diğer yapıda (**4**) gözlenmemiştir. pridin ve fenil halkalar **3** ve **4'** de beklendiği gibi düzlemseldir. O1-C1-C6-C7 , C2-C8-C12-N1 ve C12-N1-C7-C6 burulma açıları **3** ve **4** komplekslerinin büyük bir kısmında eş düzlemselliğin olduğunu göstermektedir.

3 ve **4** komplekslerinin IR spektrumunda $\nu(\text{C=N})$ gerilme titreşimine ait 1065 cm^{-1} değerinde band görülmektedir. **1** ve **2'** de C=N gerilme titreşimleri (stretching vibrations) sırasıyla 1611 ve 1621 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Komplekslerdeki frekans değerinin küçülmesi imin azot atomunun kalay atomuna koordine olduğunu göstermektedir. **1** ve **2'** de O-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3467 ve 3446 cm^{-1} de geniş zayıf bandlar olarak ortaya çıkmıştır. fenollerin serbest O-H gerilmeleri $3650\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin soğurma bandı şeklinde gözlenmektedir (Silverstein et al., 1974). Kullandığımız Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağları nedeniyle bu bandlar genişlemiş ve daha düşük frekanslara kaymıştır. O-H gerilme titreşim bandları **3** ve **4** komplekslerinin spektrumunda

gözlenmiştir. $\nu(\text{Sn-O})$ gerilme titreşimleri nedeniyle oluşan bandlar **3** ve **4'** de sırasıyla 524 ve 532 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 9.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Sn}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C14	H14B	O2 ⁱ	0.96	2.602	3.180(9)	118.95
C13	H13B	O2 ^j	0.96	2.593	3.175(9)	119.27
C13	H13A	N2 ⁱⁱ	0.96	2.573	3.474(9)	156.30

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

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Sn}$

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, A. Ü. Kimya Bölümünde Doç. Dr. Gül Öztaş ve Doç. Dr. Nilgün Ancın tarafından ilk olarak sentezlenmiştir. İlk aşamada Schiff bazı ligandı hazırlanmış, daha sonra bu ligand ile $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{OHCH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NO})$ şeklinde kimyasal formüle sahip Schiff bazı Sn(IV) kompleksi hazırlanmıştır.

Ligandların hazırlanması

N-(3-hidroksipridin-2-yl)-5-hidroksi salisilidenimin Schiff bazı 5-hidroksisalisil aldehid (0.10 mmol) ile 2-amino-3-hidroksipridin'in reaksiyonundan elde edilmiştir. 0.10 mmol 2-amino-3- hidroksipridin' in etil alkoldeki çözeltisi ile 0.1mmol 5-hidroksisalisilaldehid' in etil alkoldeki çözeltisi karıştırılmıştır. Schiff bazı oluşup çökünceye kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir.

DimetilKalay(IV) kompleksinin hazırlanması.

Schiff bazının etil alkoldeki çözeltisi (0.1mmol) üzerine 0.1 mmol dimetilkalay(IV)diklorür'ün etil alkoldeki çözeltisi eklenmiş ve yaklaşık bir saat kaynama sıcaklığının altında karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra sıcaklık oda sıcaklığına düşürülerek kompleks oluşuncaya kadar bekletilmiş, oluşan portakal renkli kristaller 2-propanol' den tekrar kristallendirilmiştir.

Kompleksin IR spektrumları Ankara Üniv. Kimya Bölümünde Doç.Dr. Gül Öztaş tarafından alınmıştır. Spektrum Mattson 100 FTR spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlük değerinde kaydedilmiştir.

$C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kristaline ait 2758 bağımsız yansıma verisi toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1930 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. CAD4 kırınım metresi dosyası (*isim.DAT*) kullanılarak SHELX dosyası hazırlanmıştır (*isim.HKL*). Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 860 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.22) 155 adet büyük E değerlikli yansıma arasında 2358 triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.22. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	860	749	639	520	423	340	257	181	121	91

Deneme kodu	R_α	NQUAL	M(ABS)	CFOM
738873	0.039	-1.000	1.245	0.039

8356 tane (unique) TPR kullanılarak 250 adet faz arıtılmıştır. 1 adet bağımsız (unique) eksi quartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve faz arıtımında kullanılmıştır. R_α için 408 yansıma ve 16715 adet triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.039 dur. 738873 kod numaralı bu deneme için 256 faz seti arıtılmıştır.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtdıktan sonra R_1 güvenilirlik değeri 1930 adet ($I \geq 2\sigma(I)$) yansıma için 0.036, 2758 toplam bağımsız yansıma için ise 0.082 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR_2 değeri ise 0.088 olarak belirlenmiştir. C2, C3, C7, C5, C9, C10, C11 (AFIX 43 $d(X-H)=0.93\text{\AA}$), C_{metil} atomlarına (AFIX 33 $d(X-H)=0.96\text{\AA}$) ve O3 atomuna (AFIX 83 $d(X-H)=0.82\text{\AA}$) H atomları geometrik olarak bağlanmıştır. H atomu dışındaki bütün atomların konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\text{max}}=0.55 \text{ e\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.23. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	376.96/ 1488
Kristal sistemi / uzay grubu	monoklinik / C2/c (no:15)
$a = 20.841(2)\text{\AA}$	$\beta = 105.949(9)$
$b = 10.6459(15)\text{\AA}$	
$c = 13.2062(15)\text{\AA}$	
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V = 2817.3(6)\text{\AA}^3 / 8$
$D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1.777 / 1.822
Renk / biçim	pembe / silindirik
Kristal boyutları (mm)	0.50 x 0.30 x 0.30
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.6 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel ψ -taraması (North et al., 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	3006
Bağımsız yansıma sayısı	2758
h, k, l aralığı	$-24 \leq h \leq 25, 0 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 0$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0.870, 0.940
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.0289
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	1930
Arıtılan parametre sayısı	181
R_1 ve wR_2 değerleri	0.036, 0.089
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0298P)^2 + 7.6196P]$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.029, 0.000
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	0.55, -0.55

Çizelge 9.24. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Sn	0.4450(1)	0.1840(4)	0.0010(3)	0.0363(11)
O1	0.5449(1)	0.1331(4)	0.0591(3)	0.0511(11)
O2	0.3574(1)	0.3012(4)	-0.0422(4)	0.0605(12)
O3	0.7615(2)	0.3486(4)	0.3461(4)	0.0707(10)
H15	0.7932	0.3000	0.3578	0.106
N1	0.4778(2)	0.3648(4)	0.0798(3)	0.0365(11)
N2	0.4368(2)	0.5676(5)	0.1059(4)	0.0465(12)

Çizelge 9.24 Devam ediyor.

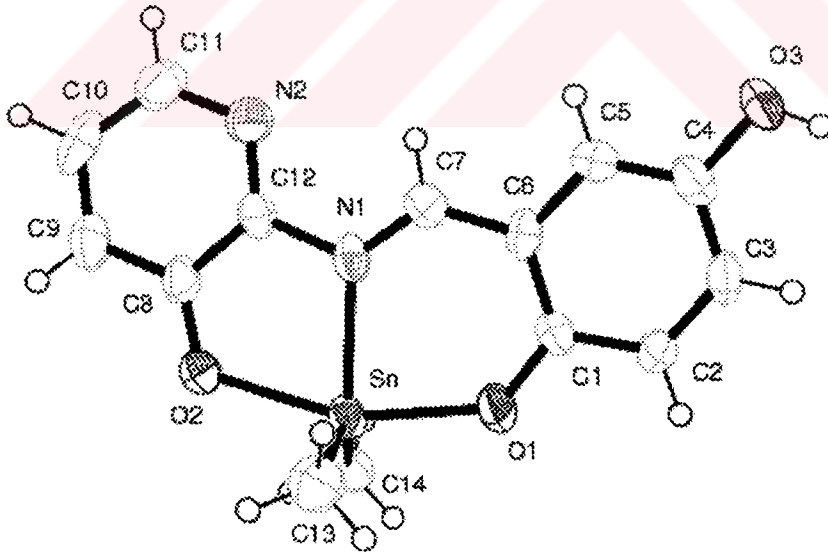
C1	0.5958(2)	0.1907(6)	0.1262(4)	0.0352(12)
C2	0.6571(2)	0.1275(5)	0.1582(4)	0.0386(10)
H2	0.6610	0.0483	0.1307	0.046
C3	0.7115(2)	0.1796(6)	0.2288(4)	0.0442(10)
H3	0.7515	0.1355	0.2477	0.053
C4	0.7077(3)	0.2962(6)	0.2725(5)	0.0470(10)
C5	0.6500(3)	0.3620(5)	0.2410(4)	0.0419(13)
H5	0.6480	0.4420	0.2683	0.050
C6	0.5929(2)	0.3130(6)	0.1683(4)	0.0367(12)
C7	0.5357(3)	0.3895(6)	0.1414(4)	0.0395(11)
H7	0.5404	0.4686	0.1724	0.047
C8	0.3628(3)	0.4150(6)	-0.0016(4)	0.0419(10)
C9	0.3097(3)	0.4977(7)	-0.0163(5)	0.0541(12)
H9	0.2671	0.4752	-0.0563	0.065
C10	0.3221(3)	0.6151(7)	0.0306(5)	0.063(2)
H10	0.2875	0.6727	0.0227	0.076
C11	0.3859(3)	0.6466(6)	0.0892(5)	0.0567(11)
H11	0.3934	0.7267	0.1180	0.068
C12	0.4244(2)	0.4559(5)	0.0623(4)	0.0345(10)
C13	0.4060(3)	0.0725(6)	0.1009(5)	0.0568(10)
H13A	0.4166	0.1096	0.1697	0.085.
H13B	0.4250	-0.0101	0.1054	0.085
H13C	0.3584	0.0670	0.0731	0.085
C14	0.4429(3)	0.1681(6)	-0.1570(4)	0.0502(10)
H14A	0.4662	0.2377	-0.1766	0.075
H14B	0.3974	0.1683	-0.1996	0.075
H14C	0.4639	0.0910	-0.1678	0.075

Çizelge 9.25. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å)

Sn - C14	2.083(5)	Sn - O1	2.084(4)
Sn - C1	3 2.098(6)	Sn - O2	2.154(4)
Sn - N1	2.204(5)	O1 - C1	1.329(6)
O2 - C8	1.317(7)	C6 - C7	1.407(7)
C6 - C5	1.408(7)	C6 - C1	1.423(8)
N1 - C7	1.283(6)	N1 - C12	1.446(6)
C3 - C2	1.372(7)	C3 - C4	1.380(8)
C1 - C2	1.402(7)	C4 - C5	1.356(8)
C4 - O3	1.383(7)	C12- N2	1.315(7)
C12 - C8	1.399(7)	N2 - C11	1.323(7)
C8 - C9	1.385(8)	C9 - C10	1.388(9)
C11 - C10	1.384(9)		

Çizelge 9.26. $C_{14}H_{14}N_2O_3$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

C14 - Sn - O1	95.3(2)	C14 - Sn - C13	132.7(2)
O1 - Sn - C13	98.2(2)	C14 - Sn - O2	89.9(2)
O1 - Sn - O2	159.5(2)	C13 - Sn - O2	92.7(2)
C14 - Sn - N1	117.6(2)	O1 - Sn - N1	84.5(2)
C13 - Sn - N1	108.7(2)	O2 - Sn - N1	75.5(2)
C1 - O1 - Sn	131.1(4)	C8 - O2 - Sn	117.0(3)
C7 - C6 - C5	117.2(5)	C7 - C6 - C1	123.7(5)
C5 - C6 - C1	119.2(5)	C7 - N1 - C12	120.8(5)
C7 - N1 - Sn	126.4(4)	C12 - N1 - Sn	112.7(3)
C2 - C3 - C4	121.1(5)	O1 - C1 - C2	118.2(5)
O1 - C1 - C6	124.8(5)	C2 - C1 - C6	117.0(5)
C3 - C2 - C1	121.7(5)	C5 - C4 - C3	119.0(5)
C5 - C4 - O3	119.1(6)	C3 - C4 - O3	121.9(5)
N2 - C12 - C8	125.6(5)	N2 - C12 - N1	119.2(4)
C8 - C12 - N1	115.2(5)	C12 - N2 - C11	116.8(5)
O2 - C8 - C9	123.5(5)	O2 - C8 - C12	119.5(5)
C9 - C8 - C12	116.9(6)	C8 - C9 - C10	117.7(6)
N2 - C11 - C10	122.8(6)	N1 - C7 - C6	128.7(6)
C4 - C5 - C6	122.0(6)	C11 - C10 - C9	120.0(6)



Şekil 9.10. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 9.27. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C2	H2	O3 ⁱ	0.93	2.637	3.428(7)	143.3(3)
C14	H14A	N2 ⁱⁱ	0.96	2.867	3.706(8)	146.6(3)
C13	H13B	O1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.753	3.390(8)	124.4(4)
C14	H14C	O1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.817	3.441(8)	123.5(3)
O3	H15	O2 ^{iv}	0.82	1.930	2.664(6)	148.5(3)

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

Sonuç ve Tartışma

N-(3-hidroksipridin-2-yl)-5-hidroksi-salisilidenimin Schiff bazının dimetil kalay(IV) kompleksinin uygun büyüklükte kristalleri elde edilmiş ve x-ışını kırınım verileri toplanarak molekül yapısı çözülmüştür. $C_{14}H_{14}N_2O_3Sn$ kompleksinin koordinasyon açıları incelendiğinde (Çizelge 9.26) yapının trigonal biprimal olduğu görülmektedir. Aksiyal düzlemin köşelerine iki tane metil grubu yerleşmiştir, diğer köşeye ise imin azotu koordine olmuştur. Aksiyal konumlarda ise pridin halkasında bulunan OH grubunun oksijen atomu ve fenolik oksijen koordine olmuştur.

Üçgen biprimal yapıda 90° olması gereken açılar incelendiğinde O2-Sn-N1 açısı 75.5° , O1-Sn-N1 açısı ise 84.5° bulunmuştur. Ayrıca üçgen düzlemindeki açılarda 120° den farklıdır. $CH_3-Sn-CH_3$ açısı (132.7°) daha geniş, diğer N1-Sn-C14 (117.5°) ve N1-Sn-C13 (108.7°) açıları ise daha dardır. Açılardaki bu farklılıklar nedeniyle yapının çarpık trigonal biprimal olduğunu söyleyebiliriz. Kalay atomu ligandla beş ve altı atom içeren iki şelat halka oluşturmuştur. Bu şelat halkalar hemen hemen düzlemseldir. Kalaya koordine olmuş atomlar arasındaki bağ uzunluklarını inceleyecek olursak, en dikkat çekici uzunluk fenolik oksijen ile kalay atomu arasındaki bağ uzunluğudur. Sn-O1 bağ uzunluğu $2.084(4)\text{Å}$ dur. Daha önceki $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ ve $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ komplekslerinde belirttiğimiz bu bağ uzunlukları farklıdır (sırasıyla $2.143(4)$ ve $2.084(3)\text{Å}$). Bu oksijenin bağlı olduğu karbon atomu ile arasındaki bağ uzunluğu $1.3294(9)\text{Å}$ dur. Bu uzunluk $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$ ve $C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ komplekslerinde sırasıyla $1.284(8)$ ve $1.314(4)\text{Å}$ dur.

Brom atomunun elektron çekici etkisi nedeniyle (ağır atom) C1 atomunun elektron yoğunluğu azaldığı için C1-O1 bağ uzunluğu $C_{14}H_{14}N_2SnO_2$ kompleksine göre artmıştır. Aynı konuma hidroksil grubu bağlanınca bu grubun elektron salıcı etkisiyle p-konumundaki karbonun elektron yoğunluğu Br içeren kompleks yapıya göre daha fazla olmaktadır. Bu nedenle C1-O1 bağı en uzun olan kompleks 5-hidroksil grubunu içeren bu komplekstir. Sn-O1 [2.084(8)Å] bağ uzunluğu ise diğer iki bileşiğin değerleri arasındadır.

Schiff bazına ait IR spektrumunda en önemli pikler yaklaşık 3300 cm^{-1} değerinde O-H ve 1620 cm^{-1} değerinde C=N gerilme titreşimine aittir. Komplekste ise C=N gerilme titreşiminin 1605 cm^{-1} değerinde olduğu görülmüştür. Bu kayma koordinasyonun imin azotu ile olduğunu göstermektedir. Komplekste C5 karbon atomuna bağlı koordinasyona katılmayan serbest OH grubu olduğundan yaklaşık 3300 cm^{-1} değerindeki band kaybolmamıştır.

9.4. $ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$ ve $ZnBr_2(C_7H_6N_2)_2$ Komplekslerinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi

$ZnCl_2(C_7H_6N_2)_2$

$ZnCl_2L_2$ kompleksi, sıcak etanol içindeki doymuş 1mmol $ZnCl_2$ çözeltisine 2 mmol benzimidazol eklenmesi ile elde edilmiştir. Karışım birkaç hafta bekletildikten sonra, çözeltinin dibinde oluşan kristaller süzülerek çıkartılmıştır.

Kompleksin elemental analizi TÜBİTAK' da (LECO, CHN-600) yapılmıştır.

Deneysel % ; C: 45.33, H: 3.18, N: 14.90.

Hesaplanan % ; C: 45.26, H: 3.23, N: 15.08.

$ZnCl_2L_2$ kompleksinin IR spektrumu Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile Gazi üniversitesinde Prof. Dr. Şenay Yurdakul tarafından çekilmiştir. Spektrometre, sırasıyla polistren ve su bandları kullanılarak kalibre edilmiştir.

$\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kristaline ait 3087 bağımsız yansıma verisi toplanmış ve bu yansımalar $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2591 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 963 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.28) 226 adet büyük E değerlikli yansıma arasında 2582 triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.28. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	963	802	652	531	433	347	282	214	163	116

Deneme kodu	R_α	NQUAL	M(ABS)	CFOM
511611	0.055	-0.999	0.640	0.055

9044 tane (unique) TPR kullanılarak 392 adet faz arıtılmıştır. 4974 adet bağımsız (unique) eksi quartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve tamamı faz arıtımında kullanılmıştır. R_α için 450 yansıma ve 11192 adet triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.055 dur. 511611 kod numaralı bu deneme için 1024 faz seti arıtılmıştır.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra R_1 güvenilirlik değeri 2591 adet ($I \geq 2\sigma(I)$) yansıma için 0.027, bütün 3087 bağımsız yansıma için ise 0.041 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR_2 değeri ise 0.072 olarak belirlenmiştir. Karbon (AFIX 43 $d(\text{X-H})=0.93\text{\AA}$) ve azot atomlarına (AFIX 93 $d(\text{X-H})=0.86\text{\AA}$) H atomları geometrik olarak bağlanmıştır. H atomu dışındaki bütün atomların konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\text{max}}=0.39\text{ e\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.29. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiğinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	372.6 / 375.9
Kristal sistemi / uzay grubu	triklinik / P-1 (no:2)
$a = 7.440(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.91(2)^\circ$
$b = 7.734(2) \text{ \AA}$	$\beta = 85.98(2)^\circ$
$c = 13.317(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.06(6)^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V = 757.2(5) \text{ \AA}^3 / 2$
$D_x (\text{mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1.63 / 1.972
Renk / biçim	renksiz / blok
Kristal boyutları (mm)	0.40 x 0.30 x 0.40
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	3.1 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel ψ -taraması (North et al., 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	3334
Bağımsız yansıma sayısı	3087
h, k, l aralığı	$-9 \leq h \leq 0, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max} (\%)$	0.589, 0.693
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.018
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	2591
Arıtılan parametre sayısı	190
R_1 ve wR_2 değerleri	0.027, 0.072
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0337P)^2 + 0.3342P]$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Çizelge 9.29. Devam ediyor.	
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.067, 0.001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	0.39, -0.34

Çizelge 9.30. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

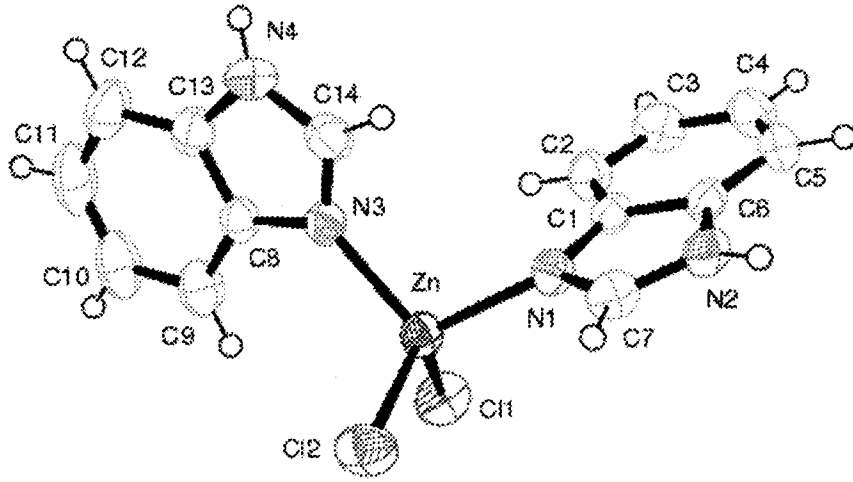
Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Zn	0.63339(4)	0.74884(3)	0.76164(2)	0.03542(10)
Cl2	0.4790(1)	0.8819(1)	0.63488(5)	0.05506(18)
Cl1	0.48504(9)	0.54544(8)	0.84915(5)	0.05100(17)
N1	0.6862(3)	0.9210(2)	0.8581(1)	0.0350(4)
N3	0.8766(3)	0.6449(3)	0.7056(1)	0.0381(4)

Çizelge 9.30. Devam ediyor.

N2	0.6589(3)	1.1628(2)	0.9388(2)	0.0399(5)
HN2	0.6324	1.2711	0.9506	0.048
N4	1.1651(3)	0.6229(3)	0.6531(2)	0.0529(6)
HN4	1.2738	0.6500	0.6421	0.064
C1	0.7564(3)	0.8821(3)	0.9522(2)	0.0314(5).
C2	0.8292(3)	0.7244(3)	0.9974(2)	0.0416(6)
H2	0.8415	0.6220	0.9637	0.050
C3	0.8825(4)	0.7258(4)	1.0940(2)	0.0492(6)
H3	0.9318	0.6220	1.1262	0.059
C4	0.8646(4)	0.8793(4)	1.1452(2)	0.0514(7)
H4	0.9013	0.8750	1.2108	0.062
C5	0.7942(3)	1.0362(3)	1.1009(2)	0.0452(6)
H5	0.7837	1.1387	1.1345	0.054
C6	0.7396(3)	1.0344(3)	1.0041(2)	0.0348(5)
C7	0.6294(3)	1.0905(3)	0.8552(2)	0.0397(5)
H7	0.5749	1.1517	0.8006	0.048
C8	0.9216(3)	0.4868(3)	0.6603(2)	0.0368(5)
C9	0.8142(4)	0.3585(3)	0.6446(2)	0.0502(7)
H9	0.6917	0.3686	0.6656	0.060
C10	0.8966(5)	0.2148(4)	0.5966(2)	0.0658(9)
H10	0.8284	0.1259	0.5850	0.079
C11	1.0788(6)	0.2003(4)	0.5654(2)	0.0711(10)
H11	1.1295	0.1008	0.5338 0.085	0.085
C12	1.1873(4)	0.3257(4)	0.5790(2)	0.0633(9)
H12	1.3096	0.3147	0.5575	0.076
C13	1.1034(4)	0.4721(4)	0.6272(2)	0.0455(6)
C14	1.0265(4)	0.7191(3)	0.6985(2)	0.0461(6)
H14	1.0352	0.8276	0.7225	0.055

Çizelge 9.31. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunluklar (Å).

Zn - N1	2.005(2)	Zn - N3	2.005(2)
Zn - Cl2	2.2287(10)	Zn - Cl1	2.2426(11)
N1 - C7	1.326(3)	N1 - C1	1.390(3)
N3 - C14	1.309(3)	N3 - C8	1.396(3)
C7 - N2	1.324(3)	N2 - C6	1.381(3)
N4 - C14	1.332(3)	N4 - C13	1.378(4)
C13 - C8	1.387(4)	C13 - C12	1.400(4)
C8 - C9	1.383(4)	C6 - C5	1.381(3)
C6 - C1	1.396(3)	C1 - C2	1.388(3)
C2 - C3	1.374(4)	C5 - C4	1.372(4)
C9 - C10	1.379(4)	C3 - C4	1.399(4)
C12 - C11	1.364(5)	C10 - C11	1.383(5)



Şekil 9.11. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 9.32. $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

N1 - Zn - N3	105.38(9)	N1 - Zn - Cl2	111.00(6)
N3 - Zn - Cl2	108.56(7)	N1 - Zn - Cl1	107.94(6)
N3 - Zn - Cl1	111.05(7)	Cl2 - Zn - Cl1	112.67(4)
C7 - N1 - C1	105.2(2)	C7 - N1 - Zn	127.1(2)
C1 - N1 - Zn	126.4(1)	C14 - N3 - C8	105.2(2)
C14 - N3 - Zn	126.1(2)	C8 - N3 - Zn	128.5(2)
N2 - C7 - N1	112.5(2)	C7 - N2 - C6	108.29(3)
C14 - N4 - C13	107.8(2)	N3 - C14 - N4	112.9(2)
N4 - C13 - C8	105.2(2)	N4 - C13 - C12	133.1(3)
C8 - C13 - C12	121.8(3)	C9 - C8 - C13	121.1(2)
C9 - C8 - N3	130.0(2)	C13 - C8 - N3	109.0(2)
C5 - C6 - N2	132.6(2)	C5 - C6 - C1	122.4(2)
N2 - C6 - C1	105.0(2)	C2 - C1 - N1	130.6(2)
C2 - C1 - C6	120.4(2)	N1 - C1 - C6	108.9(2)
C3 - C2 - C1	117.3(2)	C4 - C5 - C6	116.7(2)
C10 - C9 - C8	117.1(3)	C2 - C3 - C4	121.7(2)
C11 - C12 - C13	116.0(3)	C5 - C4 - C3	121.5(2)
C9 - C10 - C11	121.3(3)	C12 - C11 - C10	122.8(3)

Çizelge 9.33. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ bileşiğine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2	HN2	Cl1 ⁱ	0.86	2.601	3.263(2)	134.7(1)
N4	HN4	Cl2 ⁱⁱ	0.86	2.485	3.242(3)	147.2(1)
C5	H5	Cl1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.974	3.703(3)	136.3(1)
Simetri kodu: (i) x, +y+1, +z ; (ii) x+1, +y, +z ; (iii) -x+1, -y+2, -z+2						

Sonuç ve tartışma

Parasitik ve antiviral aktiviteleri nedeniyle benzimidazol ve bazı benzimidazol türevi bileşikler, özellikle ilaç endüstrisinde geniş oranda incelenmiştir. İmidazol ve imidazol türevi bileşikler, alerjiye karşı, bitki hormonlarında ve kozmetik sanayisinde kullanılmaktadır. İmidazol halkasında π -elektronları, orbitallerinin çakışması sonucu bütün halkaya dağılmış durumdadır. Bu nedenle imidazol halkasındaki çift bağlar, aynı halkaya ait azot atomları arasında yerdeğiştirebilir. İmidazol birim hücresinde dört molekül bulunan monoklinik sistemde kristallenir ve imidazol halkası tamamen düzlemseldir. Kristal yapıda imidazol molekülleri, hidrojen bağı polimerik zincir oluştururlar. İmidazol tek kristalinde N-C atomları arası bağ uzunluğu 1.311(2)-1.337(3)Å arasında değişmektedir. İmidazol ve imidazol türevlerinde, moleküler yapıda azot atomları arasındaki yük alışverişi tautomerik dengeyi oluşturmaktadır (Pekmez, et al., 1992).

Şekil 9.11' de görüldüğü gibi Zn atomu, iki Cl^- anyonu ve iki benzimidazol ligandı ile koordine olmuştur. ZnCl_2N_2 tetrahedronu hafif çarpıktır ve bu açılar 105.38(9) ile 112.67(4)° aralığında değerler almaktadır. Tetrahedral açılar aralığı, yapısı belirlenen Bis(2-benyl-1H-benzimidazol- N^3)dikloroZinc(II) (Bei et al., 2001) [103.32(7)-116.67(7)°] kompleksi ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Ortalama Zn-Cl mesafesi [2.235(1)Å], ZnN_2Cl_2 çarpık tetrahedral koordinasyona sahip $\text{ZnCl}_2(5,7\text{-dimetil-1,2,4-triazol}[1,5\text{-a}]\text{-primidin})_2$ (Salas et al., 1994) [2.224(1)Å] ve bis(2-benzill-1H-benzimidazol- N^3)dikloroZinc(II) (Bei et al., 2001) [2.261(1)Å], komplekslerinin ortalama büyüklüğünden farklı değildir. Ortalama Zn-N bağ uzunluğu [2.005(2)Å] ise $\text{Zn}_{0.00}\text{Cu}_{0.01}\text{Cl}_2(1,2\text{-dimetilimidazol})_2$ (Bharadwaj et al., 1991) kompleksinin ortalama değeri [2.007(4)Å] ile karşılaştırılabilir büyüklüğe

sahiptir. Fakat bu bağ uzunluğu yapısı belirlenen $\text{ZnCl}_2[1-(5,6\text{-dimetil-benzimidazolyl})-3\text{-benzimidazolyl}-2\text{-thiapropan}] [2.027(3)\text{\AA}]$ bağ uzunluğundan ise daha küçüktür (Matthews et al., 1998). Cl1 ve Cl2 atomları (C1/N1/C7/N2/C6) atomlarıyla belirlenen düzlemden (imidazol halkası) sırasıyla $-2.125(1)\text{\AA}$ ve $-0.550(1)\text{\AA}$ uzaklıktadır. Benzer büyüklükler $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinde (Şahin et al., 2002) Br1 ve Br2 atomları için de elde edilmiştir. Bu uzaklıklar sırasıyla $-2.329(1)$ ve $-0.513(1)\text{\AA}$ ' dur. Çinko atomu ile koordine olmuş azot atomları boyunca burkulmuş yönelimde bulunan benzimidazol gruplarında, imidazol düzlemleri arasındaki açı 79.7° dir. Kristalde N2 ve N4 atomları, Cl atomuyla moleküller arası N-H...Cl hidrojen bağları yapmaktadır. N4 ve Cl2 atomları arasındaki (Çizelge 9.33) en kısa moleküller arası mesafe $3.242(3)\text{\AA}$ dur. Bu hidrojen bağları molekülleri $[100]$ doğrultusu boyunca zincir oluşturacak şekilde bağlamaktadır.

Koordinasyon ligandında birçok titreşim modu serbest benzimidazol molekülüne göre daha yüksek frekans değerlerine kaymıştır. Dolayısıyla ZnCl_2L_2 kompleksinin IR spektrumunda koordine olmuş ligandın karakteristik özellikleri görülmektedir. Halka modlar için önemli değişikliklerin görülmesi dikkat çekicidir. Bu modlar için atomların hareket yönü, özellikle azot atomunun hareketi M-N bağı ile aynı yöndedir. Koordinasyondaki benzer frekans kaymaları pridin, 8-hidroksikuinolin metal komplekslerinin titreşim spektrumlarında da gözlenmiştir (Yurdakul, 1997; Akyüz et al., 1973). Bu durum aromatik molekülün içsel modlarının M-N(ligand) titreşimleri ile çiftlenimiyle (coupling) açıklanır. Bu frekans analizleri, sonuç olarak benzimidazol ile koordinasyona yalnızca imidazol halkasındaki azot atomunun katıldığını göstermektedir.

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kristalinin sentezlenmesi, IR spektrumları ve elemental analizi Gazi Üniv. Fizik bölümünde Prof. Dr. Şenay Yurdakul tarafından yapılmıştır.

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksi sıcak etanol içindeki doymuş 1mmol (0.225g) ZnBr_2 çözeltisine, 2 mmol (0.237g) benzimidazol eklenerek elde edilmiştir. Karışım birkaç hafta bekletilmiş, daha sonra oluşan kristaller çözeltiden süzülerek çıkartılmıştır.

Hazırlanan kompleksdeki C, H, N ve Br atomları için elemental analiz (LECO, CHN-600) çalışması yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar (%); C: 45.30, H: 3.05, N: 14.85,

Hesaplanan(%); C: 45.26, H: 3.23, N: 15.08

Kompleksin IR spektrumu Mattson-1000 FTIR spektrometre kullanılarak 400- 4000 cm^{-1} aralığında çekilmiştir. Spektrometre sırasıyla polistren ve su bantları kullanılarak kalibre edilmiştir.

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kristaline ait 3060 bağımsız yansıma verisi toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1618 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 816 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.34) 229 adet büyük E değerlikli yansıma arasında 3096 triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.34. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	816	701	602	515	431	356	296	233	185	144
Deneme kodu	R_α		NQUAL		M(ABS)		CFOM			
1878831.	0.039		-0.985		1.232		0.039			

11178 tane (unique) TPR kullanılarak 398 adet faz arıtılmıştır. 1093 adet bağımsız (unique) negatif quartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve tamamı faz arıtımında kullanılmıştır. R_α için 417 yansıma ve 9948 adet triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.038 dir. 1878831 kod numaralı bu deneme için 1024 faz seti arıtılmıştır.

Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra R_1 güvenilirlik değeri 1618 adet ($I \geq 2\sigma(I)$) yansıma için 0.078, toplam 3060 bağımsız yansıma için ise 0.187 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR_2 değeri ise 0.283 olarak belirlenmiştir. Karbon (AFIX 43 $d(\text{X-H})=0.93\text{\AA}$) ve azot atomlarına (AFIX 93 $d(\text{X-H})=0.86\text{\AA}$) H atomları geometrik olarak bağlanmıştır. H atomu dışındaki bütün atomların

konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max}=1.308 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.35. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	461.47/ 448
Kristal sistemi / uzay grubu	triklinik / P-1 (no:2)
a= 7.526(2) Å	$\alpha=87.49(3)$
b= 7.8971(8) Å	$\beta=86.76(1)$
c= 13.431(2) Å	$\gamma=83.48(1)$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=791.3(2)\text{\AA}^3 / 2$
Dx (mg/m ³) / μ (mm ⁻¹)	1.937/ 6.598
Renk / biçim	açık mavi / prizmatik
Kristal boyutları (mm)	0.50 x 0.30 x 0.40
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.6 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel Ψ -taraması (North et al 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	3226
Bağımsız yansıma sayısı	3060
h, k, l aralığı	$0 \leq h \leq 0, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0.684, 0.756
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
Rint	0.077
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	1618
Arıtılan parametre sayısı	190
R1 ve wR2 değerleri	0.078, 0.283
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.2000P)^2+0.0000P]$	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
S - (Δ/σ)max	0.929 - 0.00
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1.308, -1.462

Çizelge 9.36. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Zn	0.1349(2)	0.2461(2)	0.7631(2)	0.0340(5)
Br1	-0.0263(2)	0.03978(2)	0.8510(2)	0.0458(5)
Br2	-0.0230(2)	0.3911(2)	0.6315(2)	0.0511(5)
N1	0.1910(13)	0.4149(12)	0.8618(7)	0.028(2)
N2	0.1615(15)	0.6512(14)	0.9465(10)	0.044(3)
HN2	0.1324	0.7561	0.9610	0.052
N3	0.3719(14)	0.1382(13)	0.7073(8)	0.036(3)
N4	0.6556(16)	0.1181(17)	0.6532(11)	0.054(4)
HN4	0.7636	0.1428	0.6428	0.065
C1	0.2646(17)	0.3754(14)	0.9545(10)	0.029(3)
C2	0.338(2)	0.2250(16)	0.9972(11)	0.044(4)
H2	0.3520	0.1250	0.9621	0.053
C3	0.391(2)	0.226(2)	1.0921(13)	0.055(4)
H3	0.4398	0.1242	1.1223	0.066
C4	0.372(2)	0.376(2)	1.1463(12)	0.055(4)
H4	0.4098	0.3741	1.2112	0.067
C5	0.2986(19)	0.5262(17)	1.1023(11)	0.043(3)
H5	0.2848	0.6268	1.1368	0.051
C6	0.2464(16)	0.5245(14)	1.0075(9)	0.027(3)
C7	0.1328(19)	0.5794(16)	0.8597(11)	0.038(3)
H7	0.0791	0.6382	0.8058	0.046
C8	0.4136(18)	-0.0156(15)	0.6625(10)	0.032(3)
C9	0.308(2)	-0.1444(18)	0.6457(11)	0.047(4)
H9	0.1879	-0.1367	0.6670	0.057
C10	0.388(3)	-0.281(2)	0.5971(13)	0.058(4)
H10	0.3200	-0.3675	0.5837	0.069
C11	0.564(3)	-0.297(2)	0.5671(12)	0.058(5)
H11	0.6111	-0.3967	0.5365	0.070
C12	0.672(3)	-0.179(3)	0.5787(13)	0.065(5)
H12	0.7919	-0.1923	0.5563	0.079
C13	0.591(2)	-0.030(2)	0.6285(11)	0.049(4)
C14	0.522(2)	0.214(2)	0.6951(13)	0.055(4)
H14	0.5309	0.3239	0.7147	0.066

Çizelge 9.37. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å)

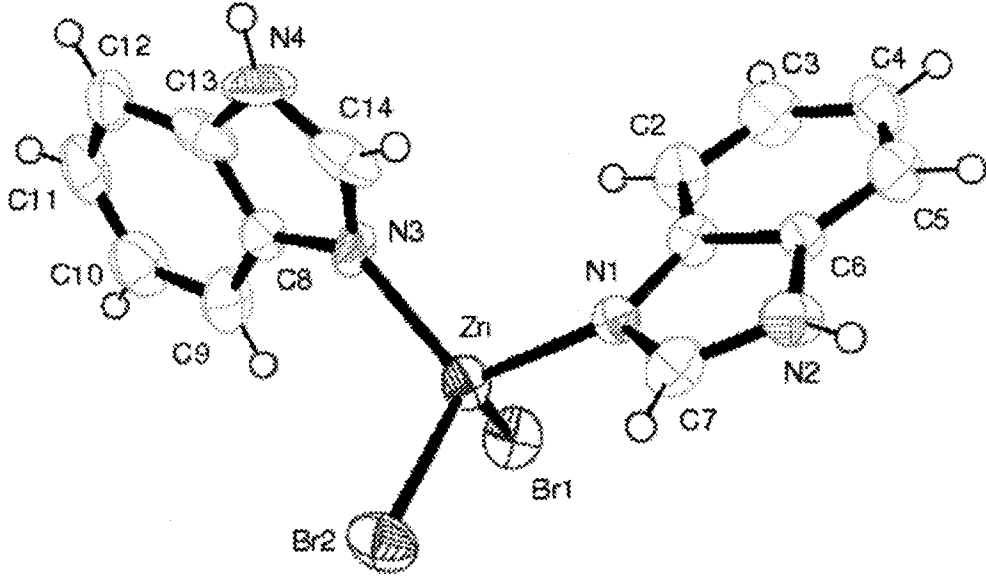
Zn - Br2	2.366(2)	Zn - Br1	2.376(2)
N3 - C14	1.337(8)	N3 - C8	1.375(5)
N3 - Zn	2.008(9)	N4 - C14	1.300(2)
N4 - C13	1.379(9)	C8 - C13	1.380(2)
C8 - C9	1.393(9)	C13 - C12	1.440(2)
C9 - C10	1.350(8)	C10 - C11	1.350(2)
C12 - C11	1.320(8)	Zn - N1	2.014(8)

Çizelge 9.37. Devam ediyor.

N1 - C7	1.322(7)	N1 - C1	1.401(6)
N2 - C7	1.357(8)	N2 - C6	1.387(6)
C1 - C2	1.369(7)	C1 - C6	1.392(6)
C5 - C6	1.354(8)	C5 - C4	1.370(6)
C2 - C3	1.360(8)	C4 - C3	1.410(6)

Çizelge 9.38. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

C14 - N3 - C8	104.3(12)	C14 - N3 - Zn	125.7(9)
C8 - N3 - Zn	129.5(9)	C14 - N4 - C13	107.1(9)
C13 - C8 - N3	109.1(9)	C13 - C8 - C9	119.8(9)
N3 - C8 - C9	131.1(9)	C8 - C13 - N4	105.9(9)
C8 - C13 - C12	121.4(9)	N4 - C13 - C12	132.7(9)
N4 - C14 - N3	113.5(9)	C10 - C9 - C8	117.1(9)
C11 - C10 - C9	122.7(9)	C11 - C12 - C13	115.0(9)
C12 - C11 - C10	124.0(9)	N3 - Zn - N1	106.2(4)
N3 - Zn - Br2	108.7(3)	N1 - Zn - Br2	109.8(3)
N3 - Zn - Br1	110.8(3)	N1 - Zn - Br1	107.9(3)
Br2 - Zn - Br1	113.2(8)	C7 - N1 - C1	107.1(9)
C7 - N1 - Zn	125.5(9)	C1 - N1 - Zn	126.1(8)
C7 - N2 - C6	107.4(9)	C2 - C1 - N1	132.0(9)
C2 - C1 - C6	120.4(9)	N1 - C1 - C6	107.6(9)
C6 - C5 - C4	118.6(9)	N1 - C7 - N2	111.2(9)
C3 - C2 - C1	118.2(9)	C5 - C6 - N2	131.5(9)
C5 - C6 - C1	121.7(9)	N2 - C6 - C1	106.6(9)
C5 - C4 - C3	119.3(9)	C2 - C3 - C4	121.7(9)



Şekil 9.12. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 9.39. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ bileşiğine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2	HN2	Br1 ⁱ	0.86	2.816	3.454(1)	132.3(1)
N4	HN4	Br2 ⁱⁱ	0.86	2.666	3.411(1)	145.6(2)

Simetri kodu: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x+1, y, z$

Sonuç ve Tartışma

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ kompleksine ait atomik koordinatlar Çizelge 9.36 da görülmektedir. Şekil 9.12' de görüldüğü gibi Zn atomu iki Br^- anyonu ve iki benzimidazol ligandına tetrahedral olarak koordine olmuştur. ZnBr_2L_2 tetrahedronu hafif çarpıktır ve koordinasyon açıları $106.2(4)$ ile $113.28(8)^\circ$ aralığında değişmektedir. Br1-Zn-Br2 bağ açısı büyüktür (113.2°). Buna sebep olarak Br-Br etkileşmesi gösterilebilir. İmidazol halkasındaki ve Zn-N koordinasyonundaki bağ uzunlukları ve bağ açıları benzer komplekslerdeki büyüklüklerle uyumludur (James et al., 1980; Yang et al.,

1999). Ayrıca benzimidazol ligandına ait büyüklükler serbest benzimidazolün bağ uzunlukları ve açıları ile benzer değerlerdedir (Dik-Edixhoven et al., 1973).

Zn koordinasyonuna göre burkulmuş konumlarda bulunan benzimidazol ligandlarında, imidazol düzlemleri arasında 80.3° açı vardır. Zn, Br1 ve Br2 atomları C1/N1/C7/N2/C6 atomlarının oluşturduğu düzlemden sırasıyla -0.359(1), -2.329(1) ve -0.513(1) Å uzaklıktadır. İmidazol düzlemleri arasındaki dihedral açılara göre ligandların birbirine göre *trans*-konumlarda oldukları söylenebilir. Benzer yapıdaki Zn(bzim)₂Cl₂ (Matthews et al., 1998) kompleksinde Zn-N ve Zn-X bağ uzunlukları, N-Zn-N ve X-Zn-X (X= Br, Cl) bağ açıları brom atomundan klor atomuna doğru azalmaktadır. Bu gözlem bromun büyük atomik yarıçapı ile açıklanabilir. Böylece sterik etkileşimler dengelenmektedir. Kristalde benzimidazol gruplarının N2 ve N4 atomları zayıf (N-H...Br) moleküller arası hidrojen bağı yapar (Çizelge 9.44).

Koordine ligandın birçok titreşim frekansı serbest molekül ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerlere kaymıştır. Halka modlarda önemli değişiklikler görülmektedir. Bu modlar için atomların hareket yönü, özellikle de azot atomu M-N bağı ile aynı yöndedir. Yine Cl içeren benzer komplekste olduğu gibi benzimidazolün metal ile koordinasyonunun yalnızca imidazol halkasındaki azot atomu ile olduğu frekans analizinden görülmektedir.

9.5. ZnBr₂(C₆H₆N₂O)₂ Kompleksinin Molekül ve Kristal Yapı Analizi

ZnBr₂(C₆H₆N₂O)₂ kristalinin sentezlenmesi, elemental analizi ve IR spektrumları Gazi Üniv. Fizik Bölümünde Prof. Dr. Şenay Yurdakul tarafından yapılmıştır.

ZnBr₂(C₆H₆N₂O)₂ kompleksi sıcak etanol içindeki doymuş 1 mmol ZnBr₂ çözeltisine uygun miktarda (2mmol) nikotinamid eklenerek elde edilmiştir. Daha sonra oluşan kristaller çözeltiden süzülerek çıkartılmıştır.

Hazırlanan kompleksdeki C, H, N ve Br atomları için elemental analiz (LECO, CHN-600) çalışması yapılmıştır.

Deneyisel sonuçlar (%); C: 30.70, H: 2.59, N: 11.89, Br: 34.89.

Hesaplanan(%); C: 30.67, H: 2.55, N: 11.92, Br: 34.04.

Kompleksin IR spektrumu Mattson-1000 FTIR spektrometre kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Spektrometre sırasıyla polystren ve su bandları kullanılarak kalibre edilmiştir.

$\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kristaline ait 1621 bağımsız yansıma verisi toplanmış ve bu yansılardan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1271 yansıma gözlenmiş kabul edilmiştir. CAD4 kırınım metresi dosyası (*isim.DAT*) kullanılarak SHELX dosyası hazırlanmıştır (*isim.HKL*). Hesaplanan E değerlerinden $E > 1.2$ olan 492 yansıma ile başlayarak (Çizelge 9.40) 130 adet büyük E değerlikli yansıma arasında 1665 triplet faz bağıntısı (TPR) elde edilmiştir.

Çizelge 9.40. $E > 1.2$ değerlerine karşı gelen yansıma sayısı ve en güvenilir faz seti bilgileri

E>	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansıma sayısı	492	423	360	288	234	180	142	111	77	56
Deneme kodu	R_α		NQUAL		M(ABS)		CFOM			
238177	0.050		-0.995		1.283		0.050			

4169 tane (unique) TPR kullanılarak 200 adet faz arıtılmıştır. 261 adet bağımsız (unique) negatif quartet bağıntısı (NQR) bulunmuş ve tamamı faz arıtımında kullanılmıştır. R_α için 238 yansıma ve 5418 adet triplet faz bağıntısı (TPR) kullanılmıştır. Bu yapı için en iyi CFOM değeri 0.050 dir. 238177 kod numaralı bu deneme için 256 faz seti arıtılmıştır.

Atom katsayıları en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra R_1 güvenilirlik değeri 1271 adet ($I \geq 2\sigma(I)$) yansıma için 0.034, toplam 1621 bağımsız yansıma için ise 0.53 olarak bulunmuştur. Ağırlıklı wR_2 değeri ise 0.087 olarak belirlenmiştir. C1, C2, C3, C5 (AFIX 43 $d(\text{X-H})=0.93\text{\AA}$) ve N2 atomlarına (AFIX 93 $d(\text{X-H})=0.86\text{\AA}$) H atomları geometrik olarak bağlanmıştır. H atomu dışındaki bütün atomların konumları anizotropik olarak arıtılmıştır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen en büyük elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\text{max}}=0.493 \text{ e\AA}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.41. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler.

Kristal parametreleri	
Formül ağırlığı / F(000)	469.5 / 911.8
Kristal sistemi / uzay grubu	monoklinik / C2/c (no:15)
$a=13.3535(9) \text{ \AA}$	$\beta=101.75(3)^\circ$
$b=6.3859(7) \text{ \AA}$	
$c=19.1940(19) \text{ \AA}$	
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=1602.5(3) \text{ \AA}^3 / 4$
$D_x (\text{mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$	1.95 / 6.527
Renk / biçim	kahve-kırmızı / prizmatik
Kristal boyutları (mm)	0.40 x 0.30 x 0.40
Birim hücre parametreleri 25 yansıma ile bulunmuştur.	
Veri toplama	
Enraf-Nonius CAD4 Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	3.1 - 26.3°
Soğurma düzeltmesi	yarı-deneysel ψ -taraması (North et al. 1968)
Ölçülen yansıma sayısı	1831
Bağımsız yansıma sayısı	1621
h, k, l aralığı	$-16 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 7, 0 \leq l \leq 23$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max} (\%)$	0.739, 0.884
Şiddet kontrolü	3 standart yansıma için 120 dakika'da bir
R_{int}	0.038
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [$I \geq 2\sigma(I)$]	1271
Arıtılan parametre sayısı	96
R_1 ve wR_2 değerleri	0.034, 0.087
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0574P)^2]$	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.062, 0.001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e \AA}^{-3})$	0.493, -0.571

Çizelge 9.42. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Zn	0.5000	0.2057(1)	0.7500	0.0317(1)
Br	0.6492(3)	0.0178(2)	0.74155(2)	0.0431(2)
N1	0.4765(2)	0.4219(5)	0.66829(16)	0.0334(7)
N2	0.7247(3)	0.6381(6)	0.5829(2)	0.0483(9)
H2A	0.7756	0.6661	0.5634	0.058
H2B	0.7346	0.5742	0.6232	0.058
O1	0.6118(2)	0.7850(5)	0.4932(4)	0.0484(8)

Çizelge 9.42. Devam ediyor.

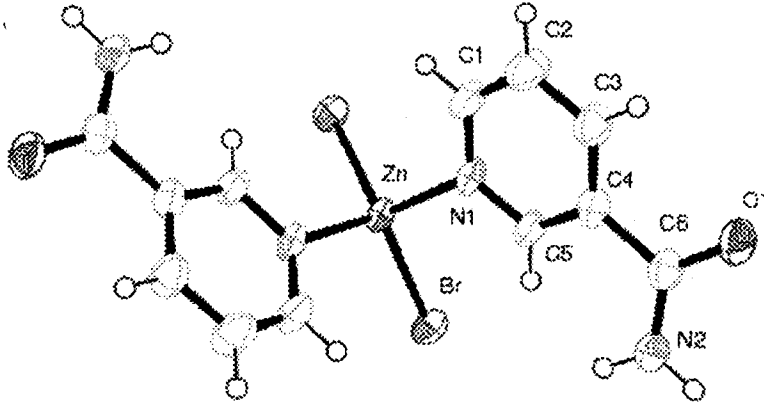
C1	0.3870(3)	0.5234(7)	0.6500(2)	0.0415(9)
H1	0.3340	0.4878	0.6725	0.050
C2	0.3710(3)	0.6771(7)	0.5994(2)	0.0510(9)
H2	0.3077	0.7428	0.5869	0.061
C3	0.4505(3)	0.7331(7)	0.5670(2)	0.0439(9)
H3	0.4410	0.8368	0.5322	0.053
C4	0.5437(3)	0.6346(6)	0.5863(2)	0.0345(8)
C5	0.5527(3)	0.4771(6)	0.6373(2)	0.0353(9)
H5	0.6149	0.4073	0.6501	0.042
C6	0.6306(3)	0.6933(6)	0.5509(2)	0.0361(9)

Çizelge 9.43. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları (Å)

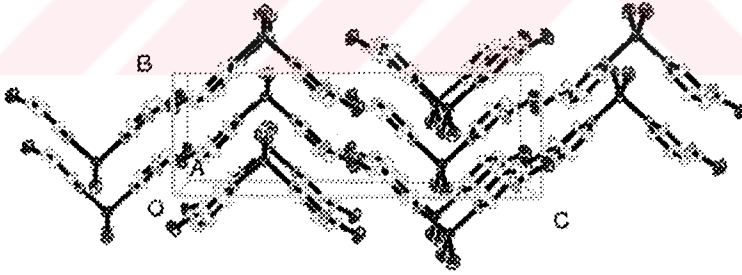
Zn - N1	2.065(3)	Zn - N1	2.065(3)
Zn - Br	2.3593(5)	Zn - Br	2.3593(5)
N1 - C5	1.327(5)	N1 - C1	1.342(5)
C6 - O1	1.233(4)	C6 - N2	1.329(5)
C6 - C4	1.506(5)	C4 - C3	1.377(6)
C4 - C5	1.391(5)	C3 - C2	1.382(6)
C2 - C1	1.367(6)		

Çizelge 9.44. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ bileşiğinde hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ açıları (°)

O2 - C6 - N2	122.8(4)	O2 - C6 - C4	119.3(4)
N2 - C6 - C4	117.9(3)	N1 - Zn - N1	96.0(2)
N1 - Zn - Br	113.1(2)	N1 - Zn - Br	106.7(2)
N1 - Zn - Br	106.7(2)	N1 - Zn - Br	113.1(2)
Br1 - Zn - Br	118.8(2)	C5 - N1 - C1	118.5(3)
C5 - N1 - Zn	120.4(3)	C1 - N1 - Zn	120.8(3)
C3 - C4 - C5	117.6(4)	C3 - C4 - C6	120.1(3)
C5 - C4 - C6	122.2(3)	C4 - C3 - C2	119.7(4)
C1 - C2 - C3	118.8(4)	N1 - C1 - C2	122.4(4)
N1 - C5 - C4	122.9(4)		



Şekil 9.13. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin ORTEPIII çizimi. Sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir.



Şekil 9.14. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin kristal yapısı.

Çizelge 9.45. $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2	H2A	O1 ⁱ	0.860(4)	2.050(3)	2.906(5)	173.4(2)
N2	H2B	Br1 ⁱⁱ	0.860(4)	2.763(1)	3.530(3)	149.4(2)

Çizelge 9.45. Devam ediyor.

C3	H3	O1 ⁱⁱⁱ	0.930(4)	2.536(3)	3.333(5)	143.9(3)
C2	H2	N2 ^{iv}	0.930(4)	2.752(4)	3.512(6)	139.6(3)
Simetri kodu : (i) -x+1/2+1, -y+1/2+1, -z+1; (ii) -x+1/2+1, +y+1/2, -z+1/2+1; (iii) -x+1, -y+2, -z+1; (iv) x-1/2, +y+1/2, +z.						

Sonuç ve tartışma

Çinko, karaciğer enzimlerinin fonksiyonlarında ve sentezlenmesinde önemli rol oynar. Gerçekte çinko vücut için o kadar önemlidir ki, örneğin 17-beta-hidroksistroid (17BHSD) enzimi çinkonun yokluğunda tamamen fonksiyon dışı kalmaktadır. 17BHSD enziminin biyolojik olarak aktif olabilmesi için çinkonun yanında yeterli miktarda niasin bazlı ko-enzimlere de ihtiyaç duyulur. Bu ko-enzimler nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) (Park et al., 1985; Miwa et al., 1999; Thibodeau et al., 1999) veya nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) olarak isimlendirilirler. Geçiş metalleri iyonlarıyla bu ko-enzimlerin oluşturdukları kompleksler ve biyolojik ligandlar, biyokimyasal redoks işlemlerinde önemli rol oynar. Nikotinamid nötür bir ligand olarak NAD⁺ ve NADP⁺ pridin nükleotidlerinin bir parçasıdır ve redoks reaksiyonlarında yer alır (Mazzini et al., 1995; Cilento et al., 1959; Magel et al., 2001). Bu yapılar hücre solunumunda (biyolojik oksidasyon) hidrojen transferi için çok önemlidir. Nikotinamid bazı metabolik reaksiyonlarda da mevcuttur (Shibata, 1994). Ayrıca çok sayıda doğal bileşikte pridin halkasının bulunması bilimsel açıdan ilginçtir.

ZnBr₂(C₆H₆N₂O)₂ kompleksinin kristal yapısını iki farklı molekül ve atom grubu meydana getirmektedir. Zn(II) atomu iki brom anyonu ve nikotinamid ligandının iki azot atomuyla koordine olmuştur. Yapı çarpık tetrahedral koordinasyona sahiptir (Şekil 9.13) ve NA (nikotinamid) ligandları tek dişlidir. Tetrahedral çarpıklık iki brom atomu arasındaki sterik engellemeden kaynaklanıyor olabilir.

Zn-Br bağının uzunluğu 2.3592(5)Å' dur ve bu uzunluk dibromobis(γ-pikolin)zinc(II) (Fanfani et al., 1972) kompleksinin bağ uzunluğuyla uyumludur. Bu yapıda Zn atomu iki aromatik N atomu ve iki Br atomu ile koordine olmuştur. Zn-N bağ uzunluğu [2.065(3)Å] tetrahedral koordinasyona sahip Zn(II) komplekslerindeki (Bear et al., 1975; Chen, et al., 1994), Zn-H_{Him} (Him=imidazol) bağ uzunluğuyla karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Literatürde belirtilen (Zn⁺²)-nikotinamid

komplekslerinde ortalama Zn^{+2} -N bağıının uzunluğu 2.070Å' dur (Hökelek et al., 2001; Hökelek et al., 1996). Br-Zn-Br açısı (118.9°) muhtemelen Br-Br etkileşimleri nedeniyle oldukça büyüktür. N-Zn-N açısı ise daha küçüktür (96.1°). Pridin halkaları hemen hemen düzlemseldir, ayrıca bu halkalar birim hücre içinde diğer komşu moleküle ait pridin halkasıyla paralel konumdadır. Moleküller N-H...O, N-H...Br, C-H...O ve C-H...N tipi hidrojen bağlarıyla kristal yapı içinde bağlanmıştır. Herbir moleküldeki iki NA ligandı, amid uçlarıyla komşu moleküllerin ligandlarına iki hidrojen bağıyla bağlıdır. Bu bağlardaki donör ve akseptör atomları arasındaki uzunluk 2.906(5)-3.530(3)Å aralığında değişmektedir (Çizelge 9.51). Ayrıca C3-H3...O1 atomları arasında molekül içi hidrojen bağı da bulunmaktadır. Kristal paketinde moleküller arası Zn-Zn atomları arasındaki en küçük mesafe ise 6.386(1)Å dur. Kristal örgüsü içinde moleküller balıksırtı şeklinde düzenlenmiştir. Bu durum Şekil 9.14' de a-ekseni boyunca olan kristal örgüsünde açıkça görülmektedir.

Nikotinamid molekülünde pridin halkasındaki azot, karbonil oksijen ve amido azot donör kısımları oluşturur. Ligandın tek dişli olarak metal iyonuna bağlanması bu donör atomlarıyla gerçekleşebilir. Nikotinamid amido gruplarına ait önemli soğurma bandları $\nu(NH)$ (3368, 3161 cm^{-1}), $\nu(CO)$ (1697, 1679 cm^{-1}) değerindedir. Amid komplekslerinde (Paul et al., 1966) ve diğer karbonil donörlerinde (Paul et al., 1969) karbonil frekanslarında önemli miktarda negatif kayma gerçekleşir. Buna sebep olarak koordinasyonun karbonil oksijeni ile olması gösterilebilir. Koordine olmayan (serbest) nikotinamid'in karbonil frekansı (1697, 1679 cm^{-1}) $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinde az miktarda düşük değerlere kaymıştır. Serbest nikotinamidin $\nu(NH)$ frekansı ve karbonil frekansı (1697, 1679 cm^{-1}) ise az miktarda yüksek değerlere kaymaktadır. Diğer yandan serbest nikotinamid'deki pridin halkasının titreşim (1592,1573 ve 995 cm^{-1}) frekansları $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksinde önemli miktarda daha yüksek değerlere kaymaktadır. Serbest nikotinamid'e ve $ZnBr_2(C_6H_6N_2O)_2$ kompleksine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, nikotinamid'e ait bir çok titreşim modunun (amido grubu hariç) serbest nikotinamid'e ait değerlerle karşılaştırıldığında daha yüksek frekanslara kaydığı görülür. Bu frekans analizi sonuçları, Zn(II) atomuna nikotinamid molekülünün koordinasyonunun, kesin olarak pridin halkasındaki azot atomu ile olduğunu göstermektedir.

9.6. İzonikotinamid Metal(II)-Halojen Komplekslerin Yapısal Analizi.

Stokiyometrisi $M(\text{iso})_2X_2$ ($M=\text{Co, Mn, Zn; X= Cl, Br; izo=izonikotinamid}$) ve $M(\text{iso})X_2$ ($M=\text{Zn, Cu, Hg; X=I, Br}$) şeklinde belirtilen izonikotinamid metal(II)-halojen komplekslerin toz kırınımı verileri ile beraber moleküler konformasyonları da incelenmiştir. Komplekslerin hazırlanması, IR spektrumlarının belirlenmesi ve elemental analiz işlemleri, Ankara üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Şenay Yurdakul tarafından yapılmıştır.

Komplekslerin hazırlanması

1 mmol metal bromür, klorür veya iyodür, 10 ml sıcak etanol içinde çözülmüştür. Daha sonra uygun miktarda izonikotinamid çözeltiye ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Dibe çöken kompleksler süzölmüş ve eter ile yıkanarak kurutulmuştur.

Çizelge 9.46. Komplekslerin elemental analiz sonuçları aşağıdaki gibi belirlenmiştir

Bileşik	C; hesaplanan/bulunan	H; hesaplanan/bulunan	N; hesaplanan/bulunan
^a Co(iso) ₂ Cl ₂	38.49/38.91	3.20/3.07	14.96/14.93
^a Co(iso) ₂ Br ₂	31.10/31.03	2.79/2.38	12.00/11.91
^a Zn(iso) ₂ Cl ₂	37.84/38.03	3.15/2.98	14.71/14.70
Zn(iso)I ₂	22.90/23.06	1.90/1.88	8.90/9.07
Hg(iso)Br ₂	14.92/15.02	1.24/1.36	5.80/5.87
Cu(iso)I ₂	23.08/23.19	1.91/1.44	8.95/8.89
^a Mn(iso) ₂ Cl ₂	38.90/38.01	3.24/2.99	15.13/14.89
Mn(iso) ₂ Br ₂	31.37/30.79	2.61/2.99	12.19/11.98
^a Zn(iso) ₂ Br ₂	30.67/30.12	2.55/2.13	11.92/11.32

^a ilk olarak Ahuja ve Prasad (1976) tarafından hazırlanmıştır.

Komplekslerin IR spektrumları polistren bantları ile kalibrasyon yapıldıktan sonra Mattson1000 ve Perkin-Elmer 1330 spektrometreleri ile çekilmiştir. Metal halojen komplekslerin toz kırınım desenleri karşılaştırma ve sonraki kristallendirme çalışmalarına ışık tutması amacıyla kaydedilmiştir. Kırınım desenleri Şekil 9.16'da görülmektedir. Bragg açıları (2θ), düzlemlerarası mesafeler, göreceli şiddet değerleri (I/I_0) ve bu şiddetlerin olası pik işaretlemeleri Çizelge 9.47' de verilmiştir. Komplekslerin genel moleküler konformasyonları ALCHEMY2000 (Energy Minimizer) programı ile belirlenmiştir. Genel moleküler konformasyon Şekil 9.15' de görülmektedir.

Sonuç ve Tartışma

İzonikotinamid, γ -konumunda amido grubu ($-\text{CONH}_2$) içeren pridin türevi bir bileşiktir. Bu bileşik tüberküloza, hummaya, kanı pıhtılaştırıcı ve bakterilere karşı kullanılabilme özelliğine sahiptir. İzonikotinamid'in karışık tuzları ilaç olarak biyolojik ve tıbbi amaçlı yoğun kullanım alanı bulur. Biyolojik öneme sahip ligandların metal kompleksleri, bazen serbest ligandlardan daha etkindir (Ahuja and Prasad, 1976).

Daha önce bazı $\text{M}(\text{izo})_2\text{X}_2$ komplekslerinin ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{X}=\text{Cl}; \text{M}=\text{Zn}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) elektronik, kızılaltı spektrumları ve manyetik duygunluk sonuçlarına dayanarak yapısal karakterizasyonu yapılmıştır (Ahuja and Prasad, 1976). Fakat bileşiklerdeki ligand frekanslarının, serbest ligand frekanslarına göre değişiminin metal ve halojene bağıllığı ayrıntılı incelenmemiştir.

Komplekslerin oluşum reaksiyonu,



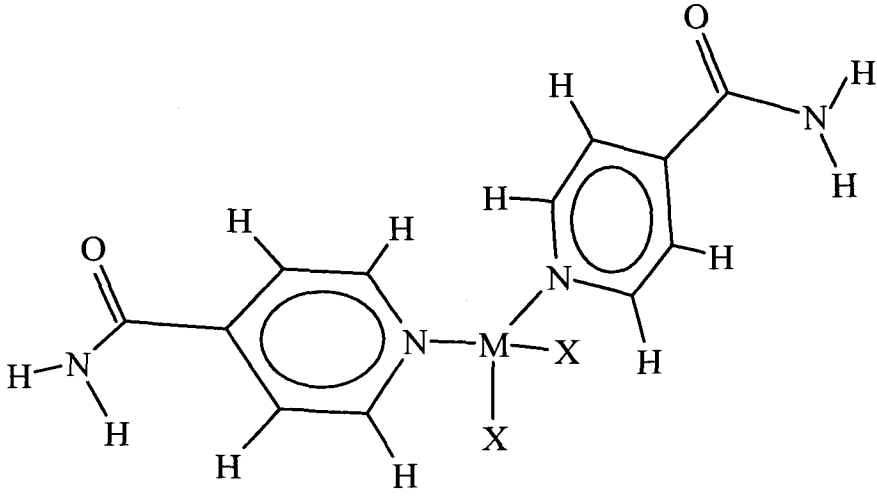
şeklinde dir. Burada izo=izonikotinamid; $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{M}=\text{Zn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{X}=\text{I}; \text{M}=\text{Hg}(\text{II}), \text{X}=\text{Br}; k=1, 2; n=1, 2$ dir.

Birçok metal halojen pridin komplekslerinin kristalografik karakterizasyonu yapılmasına rağmen, izonikotinamid halojen komplekslerin eksik kalan yapısal veri çalışmaları vardır. $\text{M}(\text{izo})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$) komplekslerin polimerik oktahedral konfigürasyona sahip oldukları bilinmektedir (Ahuja and Prasad, 1976). Titreşim spektrumlarında benzer band desenleri sergilemeleri nedeniyle $\text{M}(\text{iso})_2\text{Br}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$) komplekslerinin polimerik oktahedral yapıya sahip oldukları düşünülmektedir. $\text{Zn}(\text{iso})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) komplekslerinin de tetrahedral yapıya sahip oldukları bilinmektedir (Ahuja and Prasad, 1976). $\text{M}(\text{iso})\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{X}=\text{I}; \text{M}=\text{Hg}, \text{X}=\text{Br}$) kompleksleri ilk olarak hazırlanmıştır. Bu yapıların bilinen benzer pridin ve anilin halojen kompleksler gibi herbir metal atomu etrafında oktahedral geometride dimerik yapıya sahip oldukları farzedilir (Akyüz et al., 1976; 1977; Yurdakul et al., 1996).

İzonikotinamid molekülü pridin halkası azotu, amino azot ve karbonil oksijen olmak üzere üç donör atomu içerir. Tek dişli ligand olarak bağlanma pridin azotu, amido azotu veya karbonil grubu ile gerçekleşebilir. İzonikotinamid' deki amido grubuna ait önemli soğurma bandları $\nu(\text{NH})$ ($1370, 3187\text{cm}^{-1}$), $\nu(\text{CO})$ (1668cm^{-1}) ve $\nu(\text{CN})$ (1391cm^{-1}) değerinde görülmektedir. Amid (Paul et al., 1966) ve diğer karbonil donör (Paul et al., 1969) komplekslerinde karbonil oksijen ile olan koordinasyon nedeniyle, karbonil frekansında önemli derecede düşük değerlere doğru kayma gerçekleşmektedir. Koordine olmamış isonikotinamid' e ait karbonil frekansı (1668cm^{-1}), çalışılan metal halojen isonikotinamid kompleksinde düşük değerlere kaymamıştır. Benzer şekilde, koordine olmamış isonikotinamid' in $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{CN})$ frekansları ya değişmemiş yada çok az miktarda yüksek değerlere kaymıştır. NH ve CO gerilme titreşim frekanslarındaki bu ters değişim ilişkisi açıkça göstermektedir ki, bu komplekslerde isonikotinamid' in karbonil oksijeni koordinasyonda yer almamaktadır. Serbest isonikotinamid' in pridin halkasına ait 1595 ve 993cm^{-1} titreşim değerleri, spektrumda daha yüksek değerlere kaymıştır. İzonikotinamid' in amido grubu hariç birçok titreşim modu, serbest isonikotinamid değerleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek frekans değerlerine kaydığı görülmüştür. Bu frekans değerlerindeki kaymaların toplamı ve bu toplamaların büyüklük sıralaması, kayma miktarlarının metale bağlı olduğunu göstermektedir. Bu kayma büyüklükleri bileşiklerin kimyasal yapısına, metale ve Cl, Br, I halojenlerine bağlıdır. Kayma değerleri $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$ sırasına göre değişmektedir. Benzer kaymalar pridin ve pridin türevi halojen komplekslerde de gözlenmiştir (Akyüz et al., 1976; 1977; Yurdakul et al., 1996). Bu kaymalara pridin veya pridin türevlerine ait titreşim modları ile M-N(pridin veya türevleri) titreşim modları arasındaki mekanik çiftlenimin neden olduğu belirtilmiştir (Akyüz et al., 1976; Yurdakul et al., 1996; Suziki et al., 1977). Bu nedenle M-N(izonikotinamid) bağ gerilmesi ve dolayısıyla M-N (izonikotinamid) gerilme modunun frekansı da aynı sırada ($\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$) artmaktadır. Ayrıca izomorfiz komplekslerin kayma değerlerinin verilen metal içim $\text{Cl} < \text{Br}$ sırasında azaldığı görülmüştür. $\text{MX}_2 \cdot 2\text{py}$ (py=pridin) tipindeki tetrahedral moleküller için iki $\nu(\text{M-X})$ ve iki $\nu(\text{M-L})$ titreşiminin IR aktif olması beklenir (Clark et al., 1965). $\nu(\text{M-X})$ titreşimi halojene bağlıdır, fakat $\nu(\text{M-L})$ ise hemen hemen halojenden bağımsızdır. $\text{Zn}(\text{izo})_2\text{Cl}_2$ kompleksinde, belirtilen bandlar sırasıyla, 290 (kuvvetli), 263 (kuvvetli), 227 (kuvvetli) ve 207cm^{-1}

(kuvvetli) değerlerinde görülmektedir. Bu sonuca göre çinko-klor kompleksi, çinko atomu etrafında tetrahedral çevreye sahiptir. $Mn(izo)_2X_2$ ($X=Cl, Br$) kompleksleri, metal halojen piklerine sırasıyla 262 (kuvvetli) ve $258cm^{-1}$ (kuvvetli) değerlerinde sahiptir. Bu pikler metal atomları çevresindeki polimerik halojen-köprülü tetrahedral yapıyla uyumludur (Clark et al., 1965).

Örneklerin tek kristal kalitesi düşük olduğu için x-ışını toz kırınımı ve enerji indirgeme (minimization) yöntemleriyle üç boyutlu moleküler geometrisi belirlenmeye çalışılmıştır. Enerji indirgeme işlemi sonrası üç ana atomik düzlem elde edilmiştir. (Şekil 9.15). Bu düzlemler MX_2 ve iki adet $M(izo)$ atomik gruplarını içermektedir. $Hg(izo)Br_2$, $Zn(izo)_2Br_2$ ve $Mn(izo)_2Cl_2$ için en düşük enerji değerleri sırasıyla, 87.917(5), 87.675(5) ve 107.206(8) kcal/mol olarak elde edilmiştir. $Mn(izo)_2Cl_2$ kompleksinin kırınım deseninde görülen (Şekil 9.16) hörgüç (hump) kısım ve büyük konformasyon enerjisine sahip olması diğerlerine göre daha amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Bu demektir ki, $Mn(izo)_2Cl_2$ kompleksinin kristal formunu elde etmek diğer iki yapıya göre daha zordur. Farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler, M-X band mesafeleri ve kristal sistemleri kırınım deseninde farklılıklara neden olmaktadır. Ortalama Mn-Cl, Hg-Br ve Zn-Br bağ uzunlukları sırasıyla 2.54(5), 2.56(9) ve 2.39(3)Å dur (Orpen et al., 1989). Bu değerlerin ve moleküler konformasyon bilgilerinin yardımıyla, komplekslerin birim hücre parametrelerinin yaklaşık değerlere sahip olduğu söylenebilir. C-N-M-N ($M=Mn, Hg, Zn$) açıları sırasıyla -36.4, -36.8 ve -36.7° olarak bulunmuştur.

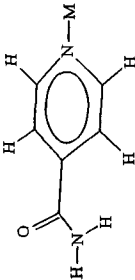
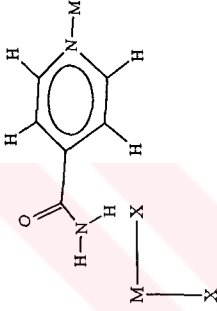
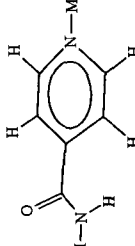
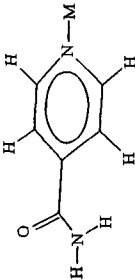
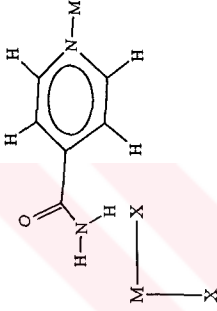
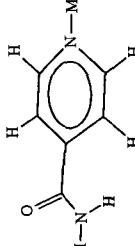


M: Hg, Zn, Mn

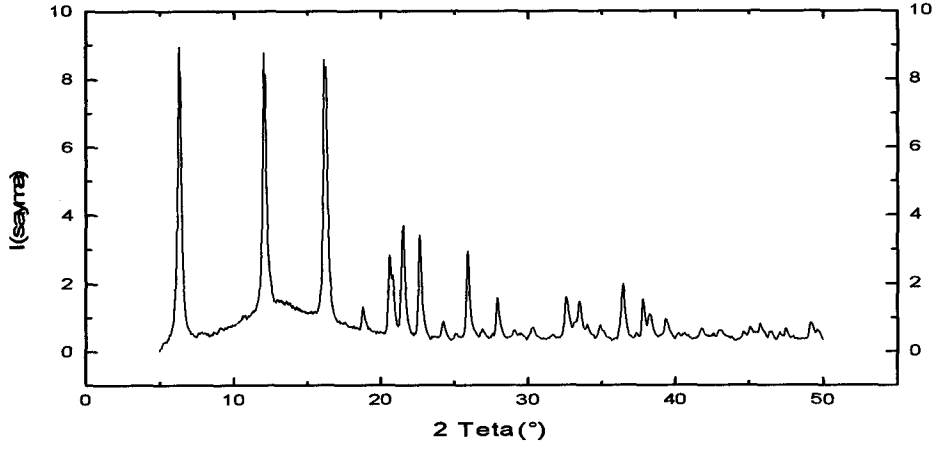
X: Br, Cl

Şekil 9.15. $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ ve $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ komplekslerinin genel moleküler konformasyonu

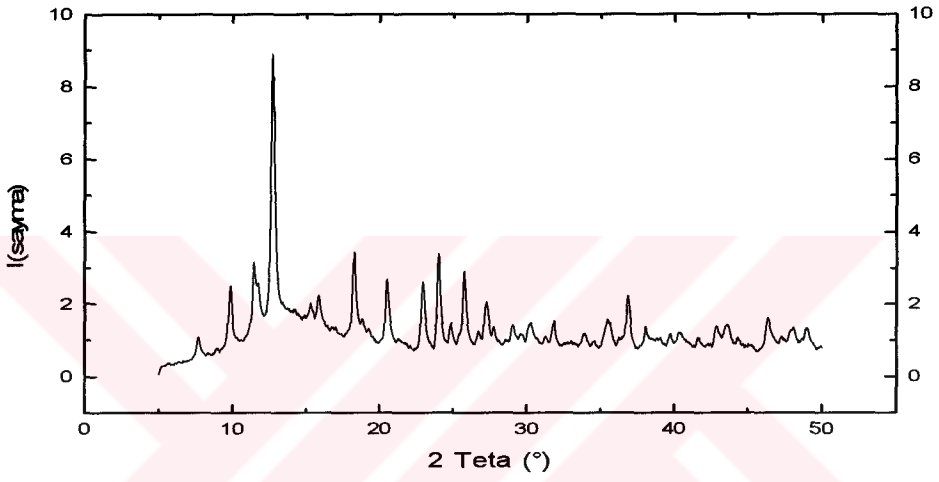
Çizelge 9.47. $\text{HgBr}_2(\text{izo})$, $\text{ZnBr}_2(\text{izo})_2$ ve $\text{MnCl}_2(\text{izo})_2$ komplekslerinin x-ışını toz kırınımı verileri

$\text{HgBr}_2(\text{izo})$				$\text{ZnBr}_2(\text{izo})_2$				$\text{MnCl}_2(\text{izo})_2$			
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	işaretleme	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	işaretleme	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	işaretleme
6.4	13.81	97.4		7.7	11.48	19.6		7.7	11.48	41.5	
12.1	7.32	92.3		9.9	8.93	30.1		11.4	7.76	51.9	
16.2	5.47	100		11.4	7.76	35.3		13.2	6.71	47.4	
18.8	4.72	19.2		11.7	7.56	30.7		15.8	5.61	100.0	
20.6	4.31	32.1		12.6	7.03	100.0		22.1	4.02	24.4	
20.8	4.27	27.6		15.3	5.79	32.7		24.5	3.63	32.6	
21.5	4.13	39.1		15.8	5.61	27.5		26.5	3.36	38.5	
22.6	3.93	37.2		18.3	4.85	37.9		27.7	3.22	33.3	
24.2	3.68	15.4		20.5	4.33	31.4		29.3	3.05	25.2	
25.9	3.44	33.3		22.9	3.88	30.7		30.8	2.90	45.2	
27.9	3.20	21.8		24.0	3.71	37.9		34.7	2.59	22.2	
32.6	2.75	22.4		24.8	3.59	21.6		38.1	2.36	29.6	
33.5	2.68	20.5		25.7	3.47	33.3		41.3	2.19	22.2	
36.4	2.47	25.0		27.2	3.28	25.5		41.7	2.17	18.5	
37.8	2.38	21.2		27.8	3.21	21.6					
38.2	2.36	16.0		29.2	3.06	22.2					
39.4	2.29	15.4		30.2	2.96	22.8					
				31.8	2.81	22.8					
				35.4	2.54	22.8					
				36.8	2.44	27.5					
				38.0	2.37	20.3					
				42.8	2.11	20.3					
				43.6	2.08	20.9					
				46.3	1.96	22.2					
				48.0	1.90	20.3					
				49.0	1.86	20.3					

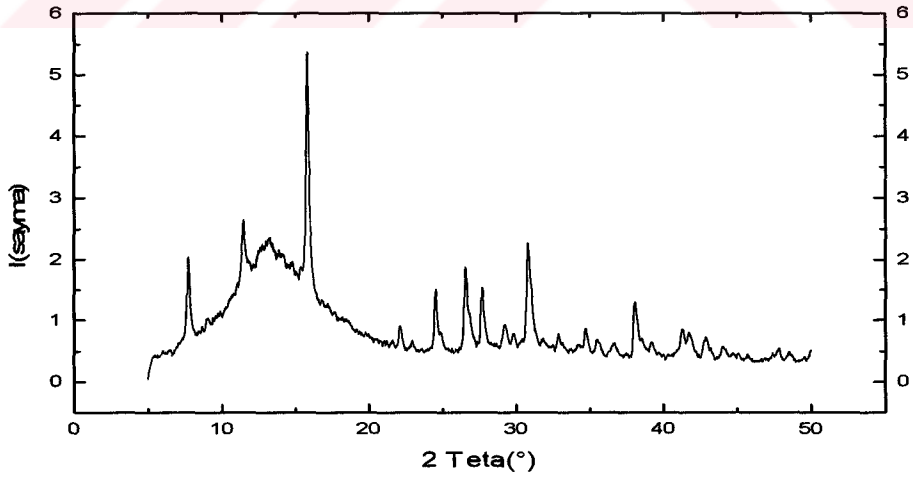
(a)



(b)



(c)

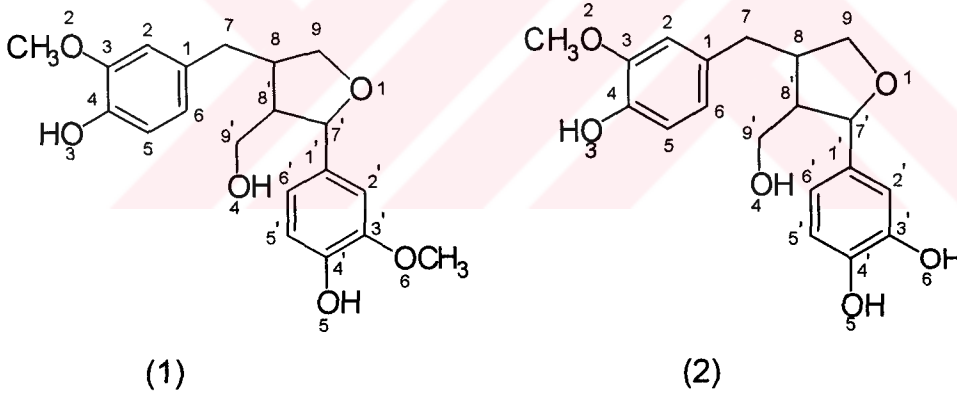


Şekil 9.16 (a) Hg(izo)Br_2 , (b) $\text{Zn(izo)}_2\text{Br}_2$ ve (c) $\text{Mn(izo)}_2\text{Cl}_2$ bileşiklerine ait toz kırınım desenleri.

9.7. Larisiresinol ve taksiresinol lignanlarının yapısal analizi

Larisiresinol ve taksiresinol lignanları (Şekil 9.17), porsuk ağacının (*taxus baccata*. L) kabuk kısmından elde edilmiştir (lignan ve neolignan'lar birleşik iki C_6C_3 molekülü içeren doğal ürün sınıfında bileşiklerdir).

Porsuk ağacı kuzey yarım kürede, Avrupa, Kuzey Amerika ve Batı Asyada yaygın olarak yetişmektedir (Erdemoğlu et al., 1998). Türkiye'de bu ağacın sekiz türünden yalnızca bir türü yetişmektedir (Davis et al., 1965). Son yıllarda taksus örnekler anti-kanser türevi bileşikler olarak bitki kimyasında (phytochemistry) dikkat çekmiştir. Bileşikler ilk olarak *T. Brevifolia* bitkisinin kabuk kısmından elde edilmiştir. Taksoidler, lignanlar, flavanoid, steroid, diperpenoid ve şeker türevleri gibi birçok bileşikler porsuk ağacı bitkisinden elde edilmiştir (Baloğlu et al., 1999). Bu nedenle bitki en çok ilgilenilen türlerden biri olmuştur.



Şekil 9.17. Larisiresinol (1) ve taksiresinol (2) bileşiklerinin kimyasal diyagramları.

Bu çalışmada yapısı incelenen lignanların hazırlanması ve IR spektrumlarının çekilmesi işlemi, Gazi Üniv. Eczacılık Fakültesinde Dr. N. Erdemoğlu tarafından yapılmıştır. IR spektrumu, KBr pelet kullanılarak BRUKER VECTOR-22 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır.

Lignanların kararlı konformasyonları ve enerji büyüklükleri moleküler mekanik (MM3) ve yarı-deneysel hesaplama yöntemleriyle (PM3, AM1) belirlenmeye çalışılmıştır.

Sonuç ve tartışma

Yaşayan organizmalar kiral (chiral) bileşikler sentezleyebilirler. Örneğin bütün proteinler L-amino asit içerirler. Böylece optik izomerleri ayırma yeteneklerine sahiptirler. Yalnızca L-amino asitler protein sentezinde kullanılırlar ve D-amino asitlerin (enantiomer) varlığı kusurlu protein yapılarına neden olmaktadır.

Eğer kiralite (chirality) özelliği molekülün fonksiyonuna bir etki etmiyorsa, izomerlerin karışımının kullanılması güvenli olacaktır. Eğer kiralite biyolojik aktiviteyi etkiliyorsa, bu durumda kiral izomerlerin karışık bulunması tehlikelidir.

Larisiresinol ve taksiresinol lignanları, aynı konumlarda (C8, C8', C7') üç adet kiral karbon atomuna sahiptir. Kiralite karbon atomunun önemli bir karakteristiğidir ve karbon atomunun tetrahedral yapılar oluşturabilmesinden kaynaklanır. Karbon atomları (C8, C8', C7) dört farklı grup ya da atomlarla bağlıdır. Bu bağlanma, kiralite ya da asimetric yapıya neden olmaktadır. Her bir kiral yapı diğerinin ayna görüntüsünü oluşturur. Her bir yapıda üç asimetric karbon atomu bulunduğu için 2^3 adet olası optik izomeri (enantiomer) olacaktır. Bu çalışmada her bir izomer için enerji minimizasyonu yapılmıştır. Bu basit bir yöntem olmasına rağmen bu büyüklükteki moleküller için en iyi hesaplama yöntemidir, çünkü yarı-deneysel yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada öncelikle MM3 programı kullanılarak hangi izomer yapının en düşük enerjiye karşılık geldiği belirlenmiş ve elde edilen siterik enerji değerleri ile birlikte sonuçlar Çizelge 9.48 ve 9.49' da verilmiştir. Daha sonra her bir lignan için en düşük enerjili izomere ait konformasyon, yarı-deneysel (AM1, PM3) hesaplamalar yapılarak Çizelge 9.50 ve 9.51' deki gibi belirlenmiştir.

Yapıda konformasyonların önemli bir parçası olan C8/C8'/C7'/O1/C9 atomlarının belirlediği tetrahidrofuran halkası bütün izomerlerde genellikle zarf formundadır. C8, C9, C7', O1 atomları yaklaşık aynı düzlemde bulunurken C8' atomu bu düzlemden sapmaktadır. Şekil 9.18 (a) da gösterilen izomer için C7'/C8'/C8/C9 ve C8'/C8/C9/O1 açıları sırasıyla, -42.5° ve 33.4° iken, kristal yapısı belirlenen 1-(2-deoksi- β -D-erthro-furanosyl)-1H-pyrazol[3,4-d]primidin ve 2-(2-deoksi-- β -D-erthro-furanosil)-2H-pyrazol[3,4-d]primidin bileşiklerinde bu açılar sırasıyla $-39.3(2)$, $35.0(2)^\circ$ ve $-33.2(2)$, $36.0(2)^\circ$ dir (He et al., 2002). C7, O3, O5 ve O6 atomları

benzen halkalarıyla yaklaşık aynı düzlemedir (Çizelge 9.50, 9.51). **1** lignanının La izomeri için PM3 ve AM1 yöntemleriyle hesaplanan oluşma ısısı (-204.64 ve -214.73 kcal/mol), C7^{*} izomeri için de (-204.75, -212.42 kcal/mol) aynı büyüklüklerde elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre oluşma ısılarına bakarak C7^{*} izomerinin daha kararlı olduğu söylenemez (özellikle PM3 sonrası). Benzer şekilde **2** lignanın Ta ve C7^{*} izomerlerinin PM3 ve AM1 yöntemleriyle belirlenen oluşma ısıları yaklaşık aynı büyüklüklerdedir. Bu değerler sırasıyla Ta (-213.28, -222.90 kcal/mol) ve C7^{*} izomerleri için (-213.73, -222.07 kcal/mol) dir.

Her iki lignana ait izomerler için entalpiye olan en büyük katkı titreşim enerjisinden gelmektedir. Örneğin larisiresinol C7^{*} izomeri için entalpi 299.844 kcal/mol iken, buna titreşim enerjisinden gelen katkı 265.588 kcal/mol' dür (MM3). Yine aynı izomerin MM3 sonrası hesaplanan sterik enerjisi 31.886 kcal/mol dür.

Larisiresinol: IR ν_{maks} (KBr)cm⁻¹: 3372 (OH); 2937, 2885 (CH); 1606 (C=C); 1515, 1449 (aromatik bölge); 1154, 1113, 1033 (C-O-C).

Taksiresinol: IR ν_{maks} (KBr)cm⁻¹: 3372 (OH); 2937, 2885 (CH); 1606 (C=C); 1515, 1449 (aromatik bölge); 1154, 1113, 1033 (C-O-C).

Çizelge 9.48. Larisiresinol lignanının (La) ve her bir kiral karbon (C8, C8', C7') atomunun olası 8 izomerleri için, enerji minimizasyonu sonrası bazı dihedral açılı büyüklükleri (°) ve sterik enerji değerleri (Kcal/mol)

La	C8*	C8*	C7*	C8*-C8*	C8*-C7*	C8*-C7*	C8*-C8'-C7*	
C7-C8-C8'-C7'	138.2	-100.7	166.7	138.7	1.1	-98.4	158.1	-98.8
C1-C7-C8-C8'	57.5	173.9	66.4	57.5	176.9	173.9	70.9	173.5
C6-C1-C7-C8	-91.2	-91.6	-70.4	-91.7	-92.5	-92.7	-69.8	-92.2
C7-C8-C8'-C9'	-100.2	21.3	54.6	-97.1	147.1	25.5	46.9	145.5
C1'-C7'-C8'-C9'	83.4	83.0	-52.6	-42.3	-46.5	-43.2	-178.1	-165.4
C9-O1-C7'-C1'	165.8	165.8	154.9	-74.3	168.2	-74.2	-74.4	-72.1
O1-C7'-C1'-C6'	-123.3	-122.8	-151.3	-5.5	-134.5	-5.3	-14.4	-9.2
Sterik enerjiji	26.594	27.562	27.772	25.946 _(min)	28.755	26.262	27.753	27.148

Çizelge 9.49. Taksiresinol lignanının (Ta) ve her bir kiral karbon (C8, C8', C7') atomunun olası izomerleri için, enerji minimizasyonu sonrası bazı dihedral açılı büyüklükleri (°) ve sterik enerji değerleri (Kcal/mol)

Ta	C8	C8*	C7*	C8-C8*	C8-C7*	C8*-C7*	C8-C8*-C7*
C2-C7-C8-C9	174.3	59.4	-174.6	173.7	-166.3	59.5	59.1
C7-C8-C8'-C7'	143.9	-94.6	167.1	143.6	-92.8	156.8	-93.0
C1-C7-C8-C8'	57.5	172.9	67.9	57.8	172.9	76.2	172.8
C6-C1-C7-C8	-90.9	-92.1	-80.1	-92.2	-92.9	-88.3	-93.1
C7-C8-C8'-C9'	-94.9	26.7	55.1	-93.0	30.4	45.7	151.9
C1'-C7'-C8'-C9'	80.0	79.5	-52.4	-44.8	-46.1	-176.2	-169.1
C9-O1-C7'-C1'	166.3	166.2	154.8	-74.7	-74.8	-74.5	-73.0
O1-C7'-C1'-C6'	-120.8	-119.3	-152.1	-4.5	-4.5	-17.6	-8.2
Sterik eneriji	28.519	29.389	29.559	27.792 _(min)	27.965	29.348	28.593

Çizelge 9.50. Moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle (AM1, PM3) en düşük enerjili larisiresinol C7' kiral atomuna ait konformasyon için (C7'*) belirlenen bazı bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı büyüklükleri (Å, °)

	MM3	PM3 ^a	AM1 ^b
C1-C7	1.510	1.495	1.480
C3-O2	1.394	1.394	1.390
C7'-O1	1.433	1.429	1.439
C7-C8	1.547	1.528	1.520
C8'-C9'	1.527	1.533	1.519
C1-C7-C8	114.7	112.0	113.6
C2-C1-C7	120.3	119.7	120.0
C7-C8-C9	111.3	111.4	111.8
C1'-C7'-O1	107.3	110.9	111.0
C9'-C8'-C7'	114.3	115.6	116.2
C8-C8'-C9'	115.7	111.6	111.6
C2-C1-C7-C8	64.9	82.3	69.6
C1-C7-C8-C9	-178.5	-165.2	174.9
C7-C8-C9-O1	-158.4	-129.0	-121.8
C9-O1-C7'-C1'	-111.6	107.5	106.2
O1-C7'-C1'-C2'	-148.5	-128.1	-163.6
C7'-C1'-C2'-C3'	-179.8	179.3	175.8
C7-C8-C8'-C9'	-76.0	-96.7	-99.6

^aΔH= -204.75 kcal/mol

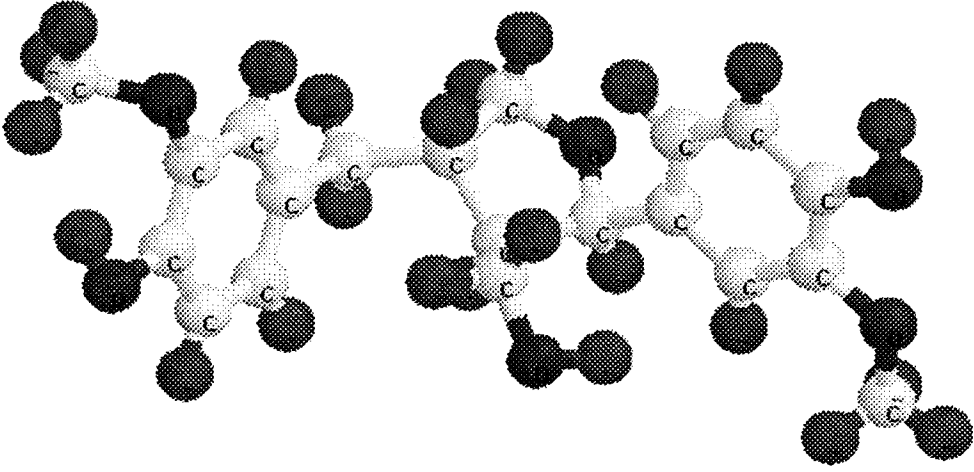
^bΔH= -212.42 kcal/mol

Çizelge 9.51. Moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle (AM1, PM3) endüşük enerjili taksiresinol C7' kiral atomuna ait konformasyon için (C7'*) belirlenen bazı bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı büyüklükleri (Å, °)

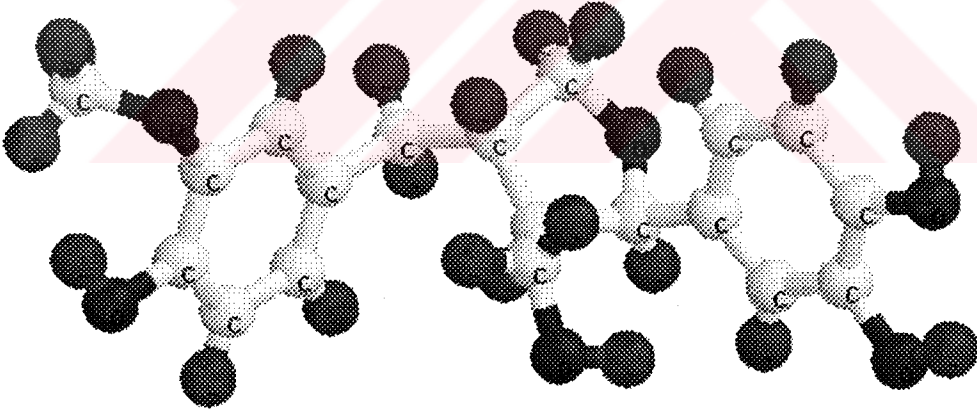
	MM3	PM3 ^a	AM1 ^b
C1-C7	1.495	1.488	1.510
C3-O2	1.394	1.390	1.365
C7'-O1	1.429	1.438	1.433
C7-C8	1.528	1.519	1.547
C8'-C9'	1.533	1.521	1.526
C1-C7-C8	119.9	113.7	114.6
C2-C1-C7	119.7	119.9	120.3
C7-C8-C9	111.5	111.7	111.3
C1'-C7'-O1	111.3	110.3	107.2
C9'-C8'-C7'	111.9	115.9	114.2
C8-C8'-C9'	111.8	111.7	115.8
C2-C1-C7-C8	78.7	72.9	65.2
C1-C7-C8-C9	-170.3	-175.6	178.3
C7-C8-C9-O1	-108.3	-127.9	-158.4
C9-O1-C7'-C1'	-97.1	108.1	111.6
O1-C7'-C1'-C2'	-133.6	-164.4	-148.2
C7'-C1'-C2'-C3'	179.5	176.7	179.5
C7-C8-C8'-C9'	-110.1	-96.1	-76.0

^aΔH= -213.73 kcal/mol

^bΔH= -222.02 kcal/mol



(a)

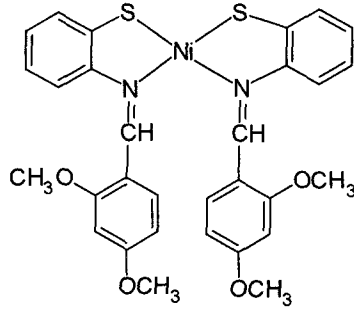
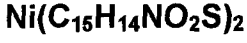


(b)

Şekil 9.18. Larisiresinol (a) ve taksiresinol (b) lignanlarının kiral merkezdeki C7' karbon atomları için belirlenen en düşük enerjili izomerleri.

10. GENEL SONUÇLAR

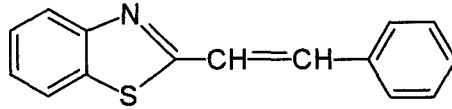
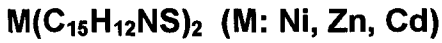
Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda belirtilen bilimsel yayınlara dönüştürülmüştür.



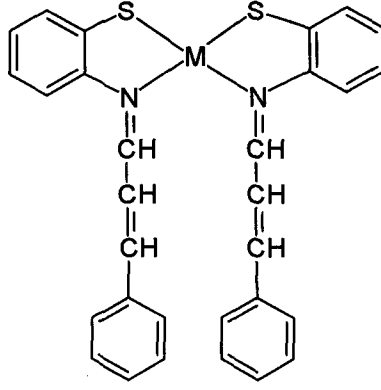
Yayın: E. Şahin, S. İde, N. Ancın, S. G. Öztaş, M. Tüzün, (2002), "Synthesis, structural and spectral studies of bis-[N-(2,4-dimethoxy benzylidene)-2-mercaptoanilinato]Ni(II)", Z. Kristallogr., 217, 174-177.

Kristal monoklinik sisteme ve *Cc* (no:9) uzay grubuna sahiptir. Birim hücrede dört molekül bulunmaktadır. Ni(II) kompleksi *cis*-N₂S₂ koordinasyonuna sahiptir. Ni(II) atomuna, iki imine azot ve iki tiyolat sülfür donör atomu vasıtasıyla, iki adet iki dişli ligand koordine olmuştur. Bu koordinasyon küçük çarpıklıkla beraber yaklaşık kare düzlem geometrisi göstermektedir.

Tiyolat donör atomları içeren ligandlar metal-proteinlerin aktif merkezleri için model olarak kullanılırlar.



Ligand: 2-(sinamil)-benzotiyazol



M= Ni(II), Zn(II), Cd(II).

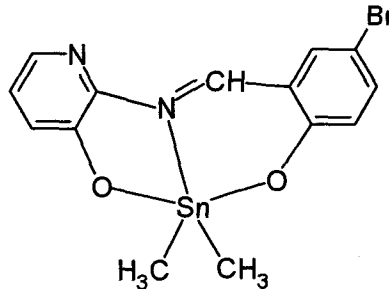
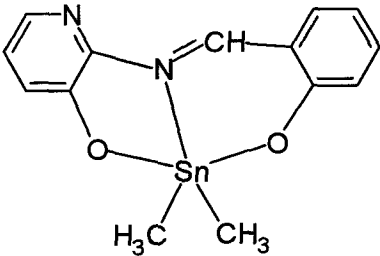
Yayın: N. Ancın, S. İde, S. G. Öztaş, M. Tüzün, E. Şahin, (2002), "Spectral and structural studies of Ni(II) and Zn(II) complexes of N-trans-cinnamylidene-2-mercaptoaniline", J. Mol. Struct., 608, 89-93.

İmino-tiyolat MN_2S_2 kompleksi dörtlü koordinasyona sahiptir. Komplekslerin yapısal özellikleri elemental analiz, IR, moleküler mekanik enerji minimizasyonu, x-ışınları toz kırınımı yöntemleriyle belirlenmeye çalışılmıştır.

Ni(II) kompleksi en kararlı yapıya sahiptir. Belirlenen geometriler ve daha önceki çalışmaların sonuçlarına göre Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) atomları iki monoanionik iki dişli ligand ile N ve S atomları vasıtasıyla koordine edilmiştir (cis-tipi koordinasyon).

Birçok metalloproteinlerin koordinasyon çevresinin aktif kısımları için yapısal ve spektroskopik model olarak çarpık MN_2S_2 komplekslerinin kullanılması büyük ilgi uyandırmıştır.

$C_{14}H_{14}N_2O_2Sn$ ve $C_{14}H_{13}BrN_2O_2Sn$

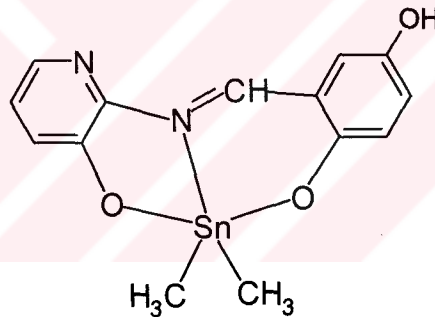


Yayın: S. G. Öztaş, E. Şahin, N. Ancın, S. İde, M. Tüzün, (2003), “ Structural and spectral studies of N-(3-hydroxypyridine-2-yl)salicylideneimine and N-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-bromosalicylideneimine and their dimethyltin(IV) complexes”, Z. Kristallogr., 218, 492-495.

Her iki komplekste kalay(IV) atomu etrafındaki koordinasyon iki metil grubu, fenil ve pridil halkalarıyla, kalay atomu arasında köprü oluşturan iki oksijen atomu ve phenol-imine formundaki ligandlarda bulunan imino N atomu ile belirlenmiştir. Koordinasyon çarpık trigonal biprimal geometriye sahiptir. Bromlu yapı monoklinik (P21/a, no:14) diğer yapı ise ortorombiktir (Pbna, no:60).

Organotin bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları ile biyolojik aktiviteleri arasında önemli ilişkiler vardır. Bu ilişkilerin kemoterepik ve anti-tümör aktiviteleri *cis*-platin veya karboplatinlerden daha etkindir.

C₁₄H₁₄N₂O₃Sn

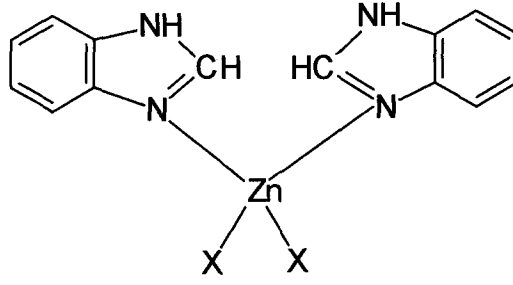


Yayın: Yayına dönüştürülme aşamasında.

N-(3-hidroksipridin-2-yl)-5-hidroksi-salisilidenimin Schiff bazının dimetilkalay(IV) kompleksine ait kristallerin molekül yapısı x-ışını kırınımı verileri toplanarak belirlenmiştir.

Aksiyel düzlemin köşelerine iki adet metil grubu yerleşmiştir. Diğer köşeye imin azotu koordine olmuştur. Aksiyel konumlarda ise pridin halkasında bulunan OH grubunun oksijen atomu ve fenolik oksijen koordine olmuştur. Koordinasyon önceki kalay(IV) komplekslerinde olduğu gibi çarpık trigonal biprimal geometriye sahiptir. Kristal monoklinik sisteme ve C2/c (no:15) uzay grubuna sahiptir.

ZnCl₂(C₇H₆N₂)₂ ve ZnBr₂(C₇H₆N₂)₂

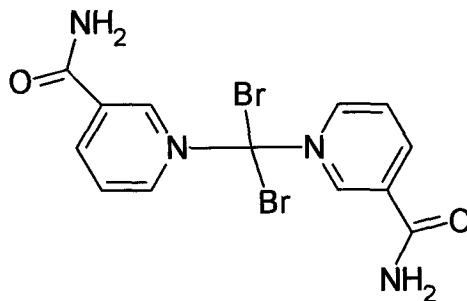
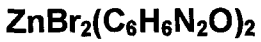


Yayın: E. Şahin, S. İde, M. Kurt, Ş. Yurdakul, (2002), "Structural investigation of dibromobis(benzimidazole)Zn(II) complex", J. Mol. Struct., 616, 259-264.

Yayın: E. Şahin, S. İde, M. Kurt, Ş. Yurdakul, (2002), "Structural investigation of dichlorobis(benzimidazole)Zn(II) complex", Z. Kristallogr., 218, 385-387.

Tek kristal x-ışınları kırınımı verileri alınarak belirlenen yapıların her ikisi de triklinik sisteme ve P-1 (no:2) uzay grubuna sahiptir. Moleküler yapılarda Zn atomu iki brom (veya klor) anyonu ve iki benzimidazol ligandı ile koordine olmuştur. Koordinasyon her iki yapıda da tetrahedraldır.

Parasitik ve antiviral aktiviteleri nedeniyle benzimidazol ve bazı benzimidazol türevi bileşikler özellikle ilaç endüstrisinde geniş oranda kullanılmaktadır. İmidazol ve imidazol türevi bileşikler alerjiye karşı, bitki hormonlarında ve kozmetik sanayiinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda azol' lerin geçiş metalllerinde ligand olarak bulunduğu ve benzimidazol gruplarıyla birleştiği şelat yapıları ligandlar biyolojik sistemler için model olarak kullanılmaktadır.

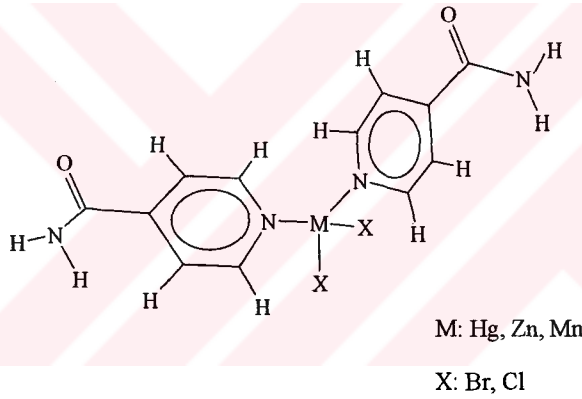


Yayın: E. Şahin, S. İde, A. Ataç, Ş. Yurdakul, (2002), "Structural feature of dibromobis(nicotinamide)Zn(II) complex", *J. Mol. Struct.*, 616, 253-258.

Zn(II) kompleksinde iki brom atomu ve nikotinamid liganları N atomuyla metal iyonuna koordine olmuştur. Koordinasyon çarpık tetrahedraldir. Kristal sistemi monoklinik, uzay grubu C2/c (no:15) dir.

Çinko, karaciğer enzimlerinin fonksiyonlarında ve sentezlenmesinde önemli rol oynar. Nikotinamid ise bazı metabolik reaksiyonlarda mevcuttur. Ayrıca çok sayıda doğal bileşiklerde pridin halkasının bulunması bilimsel açıdan ilginçtir. Geçiş metalleri iyonlarıyla, co-enzimlerin oluşturdukları kompleksler ve biyolojik ligandlar biyokimyasal redoks işlemlerinde önemli rol oynar.

İzonikotinamid Metal(II)-Halojen Kompleksler

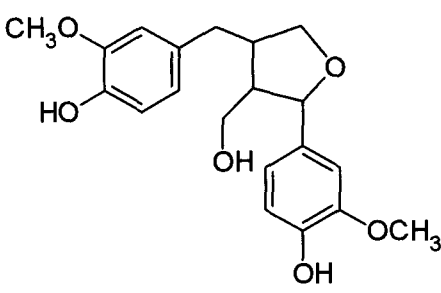


Yayın: Ş. Yurdakul, A. Ataç, E. Şahin, S. İde, (2003), "Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide", *Vib. Spect.*, 31, 41-49.

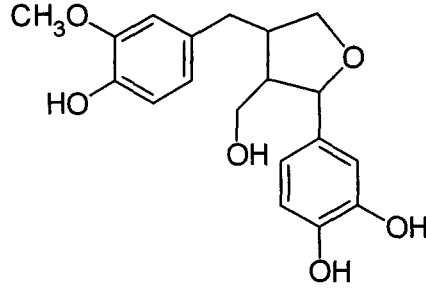
Örneklerin x-ışınları toz kırınımı desenleri, enerji indirgeme yöntemiyle belirlenen üç boyutlu moleküler geometrisi, elemental analiz ve IR sonuçları ile birlikte sunulmuştur. Toz kırınımı ve moleküler konformasyon bilgileri yardımıyla komplekslerin birim hücre parametrelerinin benzer büyüklüklerde olduğu söylenebilir.

İzonikotinamid, pridin türevi bir bileşiktir. Bu bileşik tüberküloza, hummaya, kanı pıhtılaştırıcı ve bakterilere karşı kullanılabilme özelliğine sahiptir. Biyolojik öneme sahip ligandların metal kopleksleri, bazen serbest ligandlarda daha etkilidir.

Larisiresinol ve Taksiresinol Lignanları



Larisiresinol



Taksiresinol

Yayın: Yayına dönüştürölme aşamasında.

Lignanların kararlı konformasyonları ve enerji büyüklükleri, moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle (PM3, AM1) birlikte, IR sonuçlarıyla sunulmuştur.

Lignanlara ait herbir kiral yapı içinden sterik enerjinin en küçük olduğu izomer bulunmuş ve bu yapılar için moleküler mekanik (MM3) ve yarı deneysel yöntemlerle en kararlı konformasyonlar ve enerji büyüklükleri belirlenmiştir.

Son yıllarda taksus örnekler anti-kanser türevi bileşikler olarak bitki kimyasında (phytochemistry) ilgi çekmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahuja I. S., Prasad, I., (1976), *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 777.
- Akyüz, S., Dempster, A. B., Davies, J. E. D., (1976), *J. Chem. Soc. Dalton*, 1746.
- Akyüz, S., Davies, J. E. D., Holms, K. T., (1977), *J. Mol. Struct.*, 42, 59.
- Akyüz, S., Dempster, A. B., Morehouse, R. L., (1973), *J. Mol. Struct.*, 17, 105-125.
- ALCHEMY 2000, (1996), *A Computational Chem. Prog.* Tripos USA.
- Allinger, N. L., Yuh, Y. H., Lii, J. H., (1989), *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8551.
- Allinger, N., (1976), *Advances in Physical Organic Chem.*, 13, 1-82.
- Almagro, X., Clegg, W., Sanchez, L. C., Duarte, P. G., (2001), *J. Organomet. Chem.* 623, 137.
- Aslanov, L. A., Fetisov, G. V., Howard, J. A. K., (1998), *IUCr Oxford University Pres Inc.* New York.
- Azaroff, L. V., (1955). *Acta Cryst.*, 8, 701-704.
- Baloğlu, E., Kingston, D. G., (1999), *J. Nat. Prod.*, 1118-1472.
- Banse, F., Ribot, F., Toledano, P., Maquet, J., Sanchez, C., (1995), *Inorg. Chem.*, 34, 6371.
- Barbieri, R., Pellerito, L., Ruisi, G., Huber, F., Atassi, G., (1982), *Inorg. Chim. Acta*, 66, L39.
- Barnard C. F. J., Cleare, M. J., Hydes, P. C., (1986), *Chem. Brit.* 1001.
- Bear, C. A., Duggan, K. A., Freeman, H. C., (1975), *Acta Cryst.*, B31, 2713.
- Bei, F., Jian, F., Yang, X., Lu, L., Wang, X., (2001), *Acta Cryst.*, C47, 45-46.

Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., Potenza, J. A., *Acta Cryst.*, (1991), C47 754-757.

Blessing, R. H., (1995), *Acta Cryst.*, A 51, 33-38.

Blower, P. J., Dilworth, J. R., (1987), *Coord. Chem. Rev.* 76, 121-185.

Borah, B., Wood, J. L., (1976), *Can. J. Chem.*, 54, 2470-2481.

Bouwmann, E., Driessen, W. L., Reedijk, J., (1990), *Coord. Chem. Rev.*, 104-143.

Johnson, C. K., Burnett, M. N., (1996), ORTEP III. Oak Ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895.

Brügel, W., (1967), *Nuclear magnetic resonance spectra and chemical structure*, Vol. 1, Academic Press, Newyork.

Bocquet, B., Piguet, C., Müller, F., Williams, A. F., (1993), *Helv. Chim. Acta*, 76 372-384.

Burkert, U., Allinger, N. L., (1982), *Molecular mechanics*, ACS monography 177, Washington, D. C.

Busing, W. R., Levy, H. A., (1967). *Acta Cryst.*, 22, 457-469.

Cascarano, G., Giacovazzo, C., Viterbo, D., (1987), *Acta Cryst. A* 43, 22.

Chen, X. M., Mak, T. C. W., (1994), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2331

Christensen, a., Jensen, H. S., McKee, V., McKenzie, C. J., (1997), *Inorg. Chem.* 36, 6080.

Cilento, G., Guisti, P., (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3081.

Clark, R. J. H., Williams, C. S., (1965), *Inorg. Chem.*, 4 (3) 350.

Cochran, W., (1955), *Acta Cryst.*, 8, 473.

Cochran, W., Douglas, A. S., (1957), *Proc. R. S.*, A243, 281.

Coppens, P., Ahmed, F. R., Hall, S. R., Huper, C. P., In crystallographic computing, Copenhagen, Munksgaard, (1970), 255-270.

Cordes, M. M., Walter, J. L., (1968), *Spectrochim. Acta* A24, 1421-1435.

Crowe, A. J., Smith, P. J., Atassi, G., (1980), *Chem. Biol. Interact.*, 32, 171.

Crowe, A. J., (1987), *Drugs of the future*, 12, 255-275.

Crowe, a. j., Smith, P. J., Cardin, C. J., Parge, H. E., (1984), *Cancer Lett.*, 24, 45.

Dakternieks, D., Baul, T. S. B., Dutta, S., Tienkink, E. R. T., (1998), *Organometallics*, 17, 3058-3062.

Davies, A. G., Milledge, H. J., Puxley, D. C., (1970), *J. Chem. Soc. A* 2862-2866.

de Meulenaar, J., Tompa, H., (1965), *Acta Crystallogr.*, A19, 1014-1018.

Dey D. K., Saha, M. K., Das, M. K., Bhartiya, N., (1999), *Polyhedron*, 18, 2687-2696.

Dewar, M. J. S., Zuebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. P., (1985), *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902.

Davis, P. H., Cullen, J., (1965), *Taxus L., Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Vol. 1, University Press, Edinburgh, 76-77.

Dik-Edixhoven, C. J., Schenk, H., Van der Meer, H., (1973), *Cryst. Struct. Comm.*, 2, 23.

Drew, M. C. B., Templeton, D. H., Zalkin, A., (1969). *Acta Cryst.*, B 25, 261.

Drew, M. C. B., Templeton, D.H., and Zalkin, A., (1968), *Inorg. Chem.*, 7, 2618.

Enraf-Nonius, (1994), CAD-4 Express. Version 1.1. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

Erdemoğlu, N., Şener, B., (1998), *The Herb J. System. Bot.*, 5, 5-14.

Fanfani, L., Nunzi, A., Zanazzi, P. F., (1972), *Acta Cryst.*, B28, 323.

- Farrugia, L. J., (1999), *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- Flack, H. D., (1975), *J. Apply. Crystallogr.*, 8, 520-521.
- Friedo, H., Gerhard, R., Lothar, C., (1985), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 523-527.
- Fryderdahl, H., Toftlund, H., Becher, J., Dutton, J. C., Murray, K. S., Taylor, L. F., Anderson, O. P., Tiekink, E. R. T., (1995), *Inorg. Chem.*, 34, 4467-4476.
- Germain, G., Main, P., and Wolson, M. M., (1970). *Acta Cryst.*, B 26, 274.
- Germain, G., Main, P., and Wolson, M. M., (1971). *Acta Cryst.*, A 27, 368.
- Germain, G., Main, P., and Wolson, M. M., (1974). NATO Advanced Study Institute, Erice, Italy.
- Germain, G., and Woolfson, M. M., (1968). *Acta Crystallogr.* B 24, 91.
- Giacovazzo, C., (1998), *Direct Phasing In Crystallography*, Oxford University Press. Inc., New York.
- Gielen, M., (1994), *Metal-based drugs*, 1, 213-220.
- Gielen, M., (1995), *Proceedings of the VIIIth International conference on the Organometallic Chemistry of Ge, Sn, and Pd*, Sendai, Japan, September.
- Gomes, L., Pereira, E., Castro, B. de., (1999), *Acta Crystallogr.*, C55 1061-1063.
- Goswami, N., Eichorn, D. M., (2000), *Inorg. Chim. Acta*, 303, 271-276.
- Hadjoudis. E., (1990), *Photocromism, molecules and systems*. Dürr, H., Laurent, H. B., Ed. Elsevier science publishers, Chapter 17, B. V. Amsterdam.
- Haiduc, I., Silvestru, C., and, Gielen, M., (1983), *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 92, 187.
- Harker, D., Kasper, J. S., (1948). *Acta Cryst.*, 1, 70.
- Hauptman, H., Karle, J., (1956). *Acta Cryst.*, 9, 635.

Hauptman, H., Karle, J., (1953). The solution of the phase problem.I. The centrosymmetric crystal, ACA Monography, No.3 Polycrystal book service, New York.

Hausinger, R. P., (1997), J. Biol. Inorg. Chem. 2, 279-286.

He, S. H., Teixeira, M., LeGall, J., Patil, D. S., Maura, I., Maura, J. J.G., Dervartanian, D. V., Huynt, B. H., Peck, H. D., (1989), J. Biol. Chem., 164, 2678-2682.

He, J., Seela, F., Eickmeier, H., Reuger, H., (2002), Acta Cryst., C58, o593-0595.

Holm, R. H., Everett, G. W., Chakravorty, A., (1966), Prog. Inorg. Chem., 7, 83-214.

Hökelek, T., Necefoğlu, H., (2001), Anal. Sci., 17, 1241.

Hökelek, T., Necefoğlu, H., (1996), Acta Cryst., C52, 1128.

Hull, S. E., Irwin, M. J., (1978). Acta Cryst., A34, 863.

İde, S., Ancin, N., Öztas, S. G., (2001a), Z. Kristallogr., 216, 560-562.

İde, S., Ancin, N., Öztas, S. G., (2001b), J. Mol. Struct., 256, 1.

Jacobson, R. A., (1976). J. Appl. Cryst., 9, 115-118.

Jadamus H., Fernando, Q., Freiser, H., (1964), J. Am. Chem. Soc. 86, 3056-3059.

James, N. G., Randy, R. R., (1980), Acta Cryst., B36, 3100.

Johnson, C. K. and Burnett, M. N., (1996), ORTEPIII. Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Kahn, R., Fourme, R., Gadet, A., Janin, J., Dumas, C., (1982). J. Appl. Cryst., 15, 330-337.

Karle, J., Karle, I. L., (1966), Acta crystallogr., 21, 849.

Khoo, L. E., Xu, Y., Goh, N. K., (1997), Polyhedron, 16, 573-576.

Kumar, M., Day, R. O., Colpas, G. J., Maroney, M. J., (1989a), *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5974-5976.

Kumar, M., Colpas, G. J., Day, R. O., Maroney, M. J., (1989b), *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5974-5976.

Kruger, H. J., Peng, G., Holm, R. H., (1991), *Inorg. Chem.*, 30, 734-742.

Kruger, H. J., Holm, R. H., (1987), *Inorg. Chem.*, 26, 3645-3647.

Kruger, H. J., Holm, R. H., (1990), *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2955-2963.

Kruger, H. J., Holm, R. H., (1989), *Inorg. Chem.* 28, 1148-1155.

Lancaster, J. R., (1988), Jr. Ed. *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH Publisher.

Lee, F. L., Gabe, E. J., Khoo, L. E., Smith, F. E., (1989), *Inorg. Chem. Acta*, 166, 257.

Ligtenbarg, A. G. J., Hage, R., Meetsma, A., Feringa, B. L., (1999), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 807-812.

Lindoy, L. F., Busch, D. H., (1974), *Inorg. Chem.* 13, 2494-2498.

Lions, F., Martin, K. V., (1957), *J. Chem. Soc.* 127.

Lipson, H., (1959), *International Tables for x-ray Crystallography*, Vol. II, pp. 237-290. Kynoch Birmigham.

Lu, Z., White, C., Rheingold, A. L., Crabtree, R. H., (1993), *Inorg. Chem.* 32, 3991-3994.

Magel, E. Hillinger, A. C., Wagner, T., (2001), *Wolfgang Phytochem.*, 57, 1061.

Martin, E. M., Bereman, R. D., Singh, P., (1991a), *Inorg. Chem.* 30, 957.

Martin, E. M., Bereman, R. D., Dorfman, J. R., (1990), *Inorg. Chim. Acta*, 176, 247.

Martin, E. M., Bereman, R. D., (1991b), *Inorg. Chem. Acta*, 188, 233.

Matthews, C. J., Clegg, W., Heath, S. L., Martin, N. C., (1998), *Inorg. Chem.* 37, 199-207.

Mazzini, S. Monderelli, R., Ragg, E., Scaglioni, L., (1995), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 285.

Meriem, A., Willem, R., Meunier-Piret, J., and Gielen, M., (1989), *Main Group Met. Chem.*, 12, 187.

Miwa, Y., Mizuno, T., Tsuchida, K., Taga, T., (1999) *Acta Cryst.*, B55, 78.

North, A. C. T., Phillips, D. C. and Mathews, F. S., (1968), *Acta crystallogr.*, A24, 351-359.

Orpen, A. L., Brammer, F. H., Allen, O., Kennard, D. G., (1989), *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 51, 583.

Otera, J., (1993), *Chem. Rev.*, 93, 1449.

Öztürk, İde, S., Öztaş, S. G., Ancın, N., Tüzün, M., Fun, H. K., (1999), *Z. Kristallogr.* 124, 763.

Park, J. W. Paiki, Y.H., (1985), *Bull. Korean Chem. Soc.*, 6, 23.

Paul, R.C., Sreenathan, B. R. and Chadha, S. L., (1966), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 1225.

Paul, R. C., Chadha, S. L., (1969), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2753.

Pekmez, K., Özyörük, H., Yıldız, A., (1992), *Phys. Chem.*, 96, No:12 1805-1808.

Percy, G. C. Thornton, D. A., (1972a), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34(11) 3357-3369.

Percy, G. C. Thornton, D. A., (1972b), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34(11), 3369-3376.

Petridis, D., Bakas, T., Simopoulos, A., Gangas, N. H., (1989), *J. Inorg. Chem.* 28, 2439.

Pettinari, R., Marchetti, F., Pettinari, R., Martini, D., (2001), *Inorg. Chim. Acta.*, 325, 103-114.

Prestayko, A. W., Crooke, S. T., (1980), *Cisplatin, Current Status and New Developments*, Academic Press, New York.

Preut, H., Huber, F., Barbieri, R., Bertazzi, N., (1976), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 75-82.

Riche, C., (1973). *Acta Cryst.*, A 29, 133.

Roberts, P. J., Petterson, R. C., Scheldrick, G. M., Isaacs, N. W., Kennard, O., (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1978.

Salas, J. M., Romero, M. A., Rahmani, A., (1994), *Acta Cryst.*, C50, 510-512.

Sandström, M. Perssan I. and Perssan, P., (1990), *Acta Chim. Scand.*, 44, 653.

Sayre, D., (1952). *Acta Cryst.*, 5, 60.

Saxena, A., and Tandon, J. P., (1983), *Cancer Lett.*, 19, 73.

Schenk, H., (1971). *Acta Cryst.*, B 27, 2037.

Schenk, H., (1972). *Acta Cryst.*, A 28, 412.

Schwarzenbach, D., Abrahams, S. C., Flack, H.D., Gonschorek, W., (1989). *Acta Cryst.*, A45, 63-75.

Sharman, E. S., Lippart, S. J., (1987), *Chem. Rev.*, 87, 1153.

Sheldrick, G. M., (1982), In *Computational Crystallography*, Clarendon, Oxford, pp. 506-514

Sheldrick, G.M., (1985), SHELX86. Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, GERMANY.

Sheldrick, G. M., SHELX-97. (1997), Crystal structure analysis program. University of Göttingen, Germany.

Sheldrick, G. M., (1990), Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures. *Acta Crystallogr.* A46, 467-473.

- Shibata, K., (1994), Biosci. Biotech. Biochem., 58, 1729.
- Smith, F. E., Hynes, R. C., Ang, T. T., Khoo, L. E., Eng, G., (1992), Can. J. Chem., 70, 1114-1120.
- Smith, F. E., Khoo, L. E., Goh, N. K., Hynes, R. C., Eng, G., (1996), Can. J. Chem. 74, 2041-2047.
- Stewart, J. J. P., (1989), J. Compt. Chem., 10, 221.
- Stiefel, E. I., Waters, J. H., Bilig, E., (1965), J. Am. Chem. Soc. 87, 3016-3017.
- Suwaiyan, A., Zwarich, R., Baig, N., (1990), J. Raman Spectrosc., 21, 243-249.
- Suzuki, S., Orville-Thomas, W. J., (1977), J. Mol. Struct., 37, 321.
- Swenson, D., Baenziger, N. C., Coucouvanis, D., (1978), J. Am. Chem. Soc., 100 1932-1934.
- Şahin, E., İde, S., Kurt, M., Yurdakul, Ş., (2002), J. Mol. Struct., 616, 259-264.
- Thibodeau, P.A., Paquette, B., (1999), Free Radic. Biol. Med., 27, 1367.
- Tosik, A., Bukowska-Strzyzewska, M., and Mrozinski, J., (1991), J. Coord. Chem., 24, 113.
- Toth, A., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., and Guastini, C., (1987), Inorg. Chem., 26 3897.
- Tremel, W., Kriege, M., Krebs, B., Henkel, G., (1988a), Inorg. Chem. 27, 3886-3895.
- Tremel, W. and Henkel, G., (1988b), Inorg. Chem., 27, 3896-3899.
- Van den Bergen, A., Cozens, R. J., Murray, K. S., (1970), J. Chem. Soc., A, 3060-3064.
- Vizi-Orosz, A. and Marko, L., (1991), Trans. Met. Chem. 16, 215-217.
- White, P. S., and Woolfson, M. M., (1975), Acta crystallographica, A31, 53.

Wilson, A. J. C., (1950). *Acta Cryst.*, 3, 397.

Wilson, A. J. C., (1976). *Acta Cryst.*, A32, 994.

Woolfson, M. M., (1993), *Acta Cryst.*, D 49, 13.

Yamamura, T., Tadokoro, M., Kuroda, R., (1989), *Chem. Lett.*, 111, 1245-1246.

Yang, S. P., Long, L.S., Chen, X. M., and Ji, L. N., (1999), *Acta Cryst.*, C55, 867.

Yurdakul, Ş., Yılmaz, C., (1999), *Vib. Spectrosc.* 21, 127-132.

Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., (1996), *Spect. Lett.*, 29 (1), 175.

Yurdakul, Ş., (1997), *J. Mol. Struct.* 412, 231-237.

Zachariasen, W. H., (1952), *Acta Crystallogr.*, 5, 68.

