

**TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE**

**$C_{21}H_{19}N_3OS$ ,  $C_{17}H_{22}N_2S$  ve  $C_{19}H_{25}N_3O$**

**KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ**

**GONCA İLGÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEK KRİSTAL X-IŞINLARI YÖNTEMİ İLE**  
 **$C_{21}H_{19}N_3OS$ ,  $C_{17}H_{22}N_2S$  ve  $C_{19}H_{25}N_3O$**   
**KRİSTALLERİNİN YAPI ANALİZLERİ**

**Gonca İLGÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**DOÇ. DR. Hanife SARAÇOĞLU**

**SAMSUN-2012**

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 17/07/2012 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hümeysra BATI

Üye: Doç. Dr. Hanife SARAÇOĞLU

Üye: Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## Tek Kristal X-Işınları Yöntemi İle $C_{21}H_{19}N_3OS$ , $C_{17}H_{22}N_2S$ ve $C_{19}H_{25}N_3O$ Kristallerinin Yapı Analizleri

### ÖZET

Bu çalışmada,  $C_{21}H_{19}N_3OS$  (I),  $C_{17}H_{22}N_2S$  (II) ve  $C_{19}H_{25}N_3O$  (III) yapı analizleri X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Kristallerin verileri, STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Yapılar, SHELXS-97 programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır.

$C_{21}H_{19}N_3OS$  (I), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=5.757(5)\text{\AA}$ ,  $b=16.762(5)\text{\AA}$ ,  $c=18.676(5)\text{\AA}$ ’ dur. Bu kristalin birim hücresi ortorombik  $P 2_1 2_1 2_1$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda (I) molekülünün güvenilirlik faktörü (R), 0.0842 olarak belirlenmiştir. Molekül, N–H...O, N–H...N, C–H...O, C–H...S olmak üzere dört adet molekül içi hidrojen bağına sahiptir. (I) molekülü moleküller arası bir tane O–H...S hidrojen bağına sahiptir.

$C_{17}H_{22}N_2S$  (II), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=6.3972(4)\text{\AA}$ ,  $b=9.4988(6)\text{\AA}$ ,  $c=26.016(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=93.496(2)^\circ$  dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $P 1 2_1/c 1$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda (II) molekülünün güvenilirlik faktörü ( R ), 0.2150 olarak belirlenmiştir. (II) molekülü moleküller arası bir tane N–H...N hidrojen bağına sahiptir.

$C_{19}H_{25}N_3O$  (III), molekülünün birim hücre parametreleri,  $a = 31.4660(17) \text{\AA}$ ,  $b=11.2140 (7) \text{\AA}$ ,  $c = 10.0710 (8) \text{\AA}$ ’ dur. Bu kristalin birim hücresi ortorombik  $P c c n$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda (III) molekülün güvenilirlik faktörü (R), 0.2141 olarak belirlenmiştir. Molekül, bir adet C–H...O molekül içi hidrojen bağına sahiptir. (III) molekülü moleküller arası bir tane O–H...N hidrojen bağına sahiptir.

**Anahtar kelimeler:** X-Isını Kırınımı, Schiff Bazı, Tiyazol, İmidazol, Oksim.

**Structural Analyses of C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S and C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O Crystals with The Single Crystal X-Rays Method.**

**ABSTRACT**

In this study, the structure analysis of C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S and C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O have been determined by the method of X-ray diffraction. The data of crystals was collected in the STOE IPDS II diffractometer. The structures have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97.

The unit cell parameters of molecule C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS, (I) are  $a=5.757(5)\text{\AA}$ ,  $b=16.762(5)\text{\AA}$ ,  $c=18.676(5)\text{\AA}$ . The unit cell of this crystal is in the orthorhombic  $P 2_1 2_1$  space group. In the result of refinement, the reliability factor (R) of molecule (I) has been determined as 0.0842. The molecule has four intramolecular N–H...O, N–H...N, C–H...O, C–H...S hydrogen bonds. The molecule (I) has intermolecular a O–H...S hydrogen bond.

The unit cell parameters of molecule C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S, (II) are  $a=6.3972(4)\text{\AA}$ ,  $b=9.4988(6)\text{\AA}$ ,  $c=26.016(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=93.496(2)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P 1 2_1/c 1$  space group. In the result of refinement, the reliability factor (R) of molecule (II) has been determined as 0.2150. The molecule (I) has intermolecular a N–H...N hydrogen bond.

The unit cell parameters of molecule C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O, (III) are  $a=31.4660(17)\text{\AA}$ ,  $b=11.2140(7)\text{\AA}$ ,  $c=10.0710(8)\text{\AA}$ . The unit cell of this crystal is in the orthorhombic  $P c c n$  space group. In the result of refinement, the reliability factor (R) of molecule (III) has been determined as 0.2141. The molecule has a intramolecular C–H...O hydrogen bond. The molecule (III) has intermolecular a O–H...N hydrogen bond.

**Key Words:** X-Ray Diffraction, Schiff Base, Thiazol, Imidazole, Oxime.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan sakınmayan, beni her zaman büyük bir sabırla dinleyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum ve kendimi şanslı hissetmemi sağlayan hocam Sayın **Doç. Dr. Hanife SARAÇOĞLU**’na en samimi teşekkürlerimi sunmaktan onur duyarım.

Tezimde yer alan kristal yapıların sentezlenmesinde emeği geçen Sayın **Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI**’ya ve kristal verilerinin toplanmasında emeği geçen Sayın **Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU**’ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan, her konuda yardımcı olan ve tüm sorularımı çekinmeden sorabildiğim Sayın **Arş. Gör. Onur ŞAHİN**’e teşekkür ederim. Bazen sözleriyle, bazen bakışları ve gülümsemeleriyle her zaman bana moral veren ve destek olan Sayın **Arş. Gör. Ümit CEYLAN**’a, **Arş. Gör. Yelda ALPASLAN**’a ve **Arş. Gör. Sibel ŞAHİN**’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta güçlü olmayı, karşılaştığım zorluklarla başa çıkmayı öğreten, yaşadığım maddi ve manevi güçlüklerde bir an bile düşünmeden elimden tutan, hayatında kazanmış oldukları sabrı ve azmi bana aşıl原因, evlatları olmaktan her zaman gurur duyduğum ve ömrümün sonuna kadar da duyacağım **Babam** ve **Annem**’e ömür boyu teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bana hep destek olan ve güç veren biricik **Ablam**’a ve **Kardeşim**’e de sonsuz şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                 |                                               |           |
|-----------------|-----------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b>       | <b>GİRİŞ.....</b>                             | <b>1</b>  |
| <b>1.1.</b>     | Schiff Bazlarının Genel Özellikleri.....      | 1         |
| <b>1.2.</b>     | Tiyazol ve İmidazol'un Genel Özellikleri..... | 2         |
| <b>1.3.</b>     | Siklobütanın Genel Özellikleri.....           | 3         |
| <b>1.4.</b>     | Oksimlerin Genel Özellikleri .....            | 4         |
| <b>2.</b>       | <b>MATERYAL VE METODLAR.....</b>              | <b>5</b>  |
| <b>2.1.</b>     | X-Işınları ve X-Işınlarmın Özellikleri.....   | 5         |
| <b>2.1.1.</b>   | X-Işınlarmın Oluşumu.....                     | 6         |
| <b>2.1.1.1.</b> | Sürekli Spektrum.....                         | 7         |
| <b>2.1.1.2.</b> | Karakteristik Spektrum.....                   | 9         |
| <b>2.1.2.</b>   | X-Işınının Süzülmesi.....                     | 10        |
| <b>2.1.3.</b>   | X-Işınının Kırınımı ve Bragg Yasası.....      | 11        |
| <b>2.1.4.</b>   | X-Işımı Şiddetini Etkileyen Faktörler.....    | 13        |
| <b>2.1.4.1.</b> | Skala Faktörü Düzeltmesi.....                 | 13        |
| <b>2.1.4.2.</b> | Lorentz Çarpanı Düzeltmesi.....               | 14        |
| <b>2.1.4.3.</b> | Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi.....          | 15        |
| <b>2.1.4.4.</b> | Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....               | 17        |
| <b>2.1.4.5.</b> | Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....              | 19        |
| <b>2.2.</b>     | <b>KRİSTAL YAPI.....</b>                      | <b>21</b> |
| <b>2.2.1.</b>   | Temel Örgüler ve Birim Hücre.....             | 21        |
| <b>2.2.2.</b>   | Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....   | 24        |
| <b>2.2.3.</b>   | Nokta Grubu.....                              | 25        |
| <b>2.2.3.1.</b> | Özdeşlik Simetri Elemanı.....                 | 25        |
| <b>2.2.3.2.</b> | Dönme Simetri Elemanı.....                    | 25        |
| <b>2.2.3.3.</b> | Yansıma Simetri Elemanı.....                  | 26        |
| <b>2.2.3.4.</b> | Terslenme Simetri Elemanı.....                | 26        |

|          |                                                                                                         |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.4.   | Uzay Grubu.....                                                                                         | 27 |
| 2.3.     | KRİSTAL YAPILARIN ANALİZİ.....                                                                          | 27 |
| 2.3.1.   | Kristolografide Faz Sorunu.....                                                                         | 27 |
| 2.3.2.   | Patterson Yöntemi.....                                                                                  | 29 |
| 2.3.3.   | Direk Yöntemler.....                                                                                    | 30 |
| 2.4.     | KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMLENMESİ VE ARITIMI.....                                                            | 31 |
| 2.4.1.   | Kristal Yapının Çözümlemesi.....                                                                        | 31 |
| 2.4.2.   | Kristal Yapının Arıtılması.....                                                                         | 33 |
| 2.4.2.1. | En Küçük Kareler Yöntemi.....                                                                           | 34 |
| 2.4.2.2. | Fark Fourier Yöntemi.....                                                                               | 34 |
| 2.4.3.   | Kristal Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri.....                                                         | 35 |
| 3.       | <b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                                                         | 37 |
| 3.1.     | Kristallerin Elde Edilmesi.....                                                                         | 37 |
| 3.1.1.   | (S)-2-(2-Hidroksi-1,2- difeniletiliden)-N-<br>fenilhidrazinkarbotiyoamid Kristalinin Elde Edilmesi..... | 37 |
| 3.1.2.   | 4-[3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobütil]-N-metiltiyazol amin<br>Kristalinin Elde Edilmesi.....        | 37 |
| 3.1.3.   | (Z)-2-(1H-imidazol-1-yl)-1-(3-mesitil-3-metilsiklobütil) etanon<br>oksim Kristalinin Elde Edilmesi..... | 38 |
| 3.2.     | Kristallerin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....                                                                | 39 |
| 3.2.1.   | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....               | 39 |
| 3.2.1.1. | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS Kristali İçin Sonuçlar.....                           | 42 |
| 3.2.2.   | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....                | 46 |
| 3.2.2.2  | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O Kristali İçin Sonuçlar.....                            | 49 |
| 3.2.3.   | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....                | 52 |
| 3.2.3.1. | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S Kristali İçin Sonuçlar.....                            | 55 |
| 4.       | <b>SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>                                                                           | 58 |

|    |                |    |
|----|----------------|----|
| 5. | KAYNAKLAR..... | 60 |
| 6. | ÖZGEÇMİŞ.....  | 63 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                  |                                                                                                                                       |    |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 1.</b>  | Tiyazol, izotiyazol ve imidazol halkalarının şematik gösterimi.....                                                                   | 2  |
| <b>Şekil 2.</b>  | Tiyaminin şematik gösterimi.....                                                                                                      | 3  |
| <b>Şekil 3.</b>  | Siklobütan halkasının ( $C_4H_8$ ) şematik gösterimi.....                                                                             | 4  |
| <b>Şekil 4.</b>  | Oksim eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması.....                                                                                 | 4  |
| <b>Şekil 5.</b>  | Elektromanyetik spektrum.....                                                                                                         | 6  |
| <b>Şekil 6.</b>  | X-ışını tüpünün yapısı.....                                                                                                           | 7  |
| <b>Şekil 7.</b>  | Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibden hedefinin X-ışını Spektrumu .....                                                      | 8  |
| <b>Şekil 8.</b>  | $K_\alpha$ ve $K_\beta$ ışınlarının oluşumunun şematik gösterimi.....                                                                 | 9  |
| <b>Şekil 9.</b>  | Bakır radyasyonu spektrumunun bir nikel süzgeçten (a) geçmeden önceki, (b) geçtikten sonraki durumları.....                           | 11 |
| <b>Şekil 10.</b> | Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması.....                                                                      | 12 |
| <b>Şekil 11.</b> | Lorentz faktörü etkisinin Ewald küresinde gösterimi.....                                                                              | 14 |
| <b>Şekil 12.</b> | X-ışınlarının bir tek elektron tarafından saçılması.....                                                                              | 16 |
| <b>Şekil 13.</b> | Bir kristalin farklı bölgelerinde difraksiyona uğrayan ışınların kristal içinde aldıkları yollar birbirinden farklıdır.....           | 18 |
| <b>Şekil 14.</b> | Birim hücre.....                                                                                                                      | 21 |
| <b>Şekil 15.</b> | Düzlemin Miller indisi ile gösterilmesi.....                                                                                          | 24 |
| <b>Şekil 16.</b> | 2 katlı dönme eksen ve z eksenine paralel dönme simetrisi.....                                                                        | 25 |
| <b>Şekil 17.</b> | y eksenine dik ayna düzleminin ve ayna simetrisinin gösterimi.....                                                                    | 26 |
| <b>Şekil 18.</b> | Terslenme simetri elemanının ve simetri işleminin gösterimi.....                                                                      | 26 |
| <b>Şekil 19.</b> | $C_{21}H_{19}N_3OS$ kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı.....                                                                    | 37 |
| <b>Şekil 20.</b> | $C_{17}H_{22}N_2S$ kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı.....                                                                     | 38 |
| <b>Şekil 21.</b> | $C_{19}H_{25}N_3O$ kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı.....                                                                     | 38 |
| <b>Şekil 22.</b> | $C_{21}H_{19}N_3OS$ molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük |    |

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| kürelerle temsil edilmektedir.....                                                                                                                                                             | 43 |
| <b>Şekil 23.</b> $C_{21}H_{19}N_3OS$ kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi..                                                                                                 | 43 |
| <b>Şekil 24.</b> $C_{17}H_{22}N_2S$ molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri<br>%30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük<br>kürelerle temsil edilmektedir..... | 50 |
| <b>Şekil 25.</b> $C_{17}H_{22}N_2S$ kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi....                                                                                                | 50 |
| <b>Şekil 26.</b> $C_{19}H_{25}N_3O$ molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri<br>%30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük<br>kürelerle temsil edilmektedir..... | 56 |
| <b>Şekil 27.</b> $C_{19}H_{25}N_3O$ kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi...                                                                                                 | 56 |

## TABLOLAR DİZİNİ

|                  |                                                                                                                                                                                               |    |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1</b>   | Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.....                                                                                                                                                   | 22 |
| <b>Tablo 2.</b>  | Üç boyutta 14 Bravais örgü ve 7 kristal sistemi.....                                                                                                                                          | 23 |
| <b>Tablo 3.</b>  | $C_{21}H_{19}N_3OS$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı<br>arıtım verileri.....                                                                                             | 40 |
| <b>Tablo 4.</b>  | $C_{21}H_{19}N_3OS$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların<br>kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri<br>(parantez içindeki değerler standart sapmalardır)..... | 41 |
| <b>Tablo 5.</b>  | $C_{21}H_{19}N_3OS$ molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ<br>açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....                                                                                  | 44 |
| <b>Tablo 6.</b>  | $C_{21}H_{19}N_3OS$ kristali için seçilmiş hidrojen bağları.....                                                                                                                              | 45 |
| <b>Tablo 7.</b>  | $C_{17}H_{22}N_2S$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı<br>arıtım verileri.....                                                                                              | 47 |
| <b>Tablo 8.</b>  | $C_{17}H_{22}N_2S$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların<br>kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri<br>(parantez içindeki değerler standart sapmalardır).....  | 48 |
| <b>Tablo 9.</b>  | $C_{17}H_{22}N_2S$ molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ<br>açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....                                                                                   | 51 |
| <b>Tablo 10.</b> | $C_{17}H_{22}N_2S$ kristali için seçilmiş hidrojen bağları.....                                                                                                                               | 51 |
| <b>Tablo 11.</b> | $C_{19}H_{25}N_3O$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı<br>arıtım verileri.....                                                                                              | 53 |
| <b>Tablo 12.</b> | $C_{19}H_{25}N_3O$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların<br>kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri<br>(parantez içindeki değerler standart sapmalardır).....  | 54 |
| <b>Tablo 13.</b> | $C_{19}H_{25}N_3O$ molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ<br>açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....                                                                                   | 57 |
| <b>Tablo 14.</b> | $C_{19}H_{25}N_3O$ kristali için seçilmiş hidrojen bağları.....                                                                                                                               | 57 |

## 1. GİRİŞ

Kristalografi, maddenin atomik düzeyde yapısının araştırılmasıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Kristal yapı tayininde kullanılan yöntemler, kırınım tekniklerini ve kırınım desenlerine uygulanan analitik hesaplamaları içerir.

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı tayininde deneysel olarak ölçülen nicelikler, Bragg yansımalarının açısal dağılımı ve bu yansımaların bağlı şiddetleridir. Bragg açıları; kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sağlar. Bragg yansıması şiddet değerleri ise, uzay grubu bilgilerini ve birim hücre içindeki atomların yer koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genliklerini verir. X-ışınlarıyla kristal yapı analizi, ölçülen değerlere kapsamlı bazı analitik yöntemlerin uygulanmasıyla yapısal bilgilerin ortaya çıkarılmasını sağlar.

Bu kesimde yapılarını aydınlatmaya çalıştığımız kristallerin içerdiği bazı gruplar hakkında kısaca bilgiler verilmeye çalışılacaktır.

### 1.1. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Schiff bazı olarak adlandırılan  $-C=N-$  formundaki grup zayıf bazik özellikte olup renkli kristal yapılu bileşiklerdir. Kristal yapıda olmalarından dolayı keskin erime noktasına sahiptirler. Kompleksleri ise normal şartlar altında kararlı olup çok yüksek erime noktasına sahiptirler. Schiff bazlarının kararlılığı azometin ( $-C=N-$ ) grubu ile ilgilidir. Karbon-azot atomları arasındaki çift bağ ne kadar kararlı ise Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Çünkü,  $-C=N-$  çift bağı, aromatik halka ile rezonansa girerek daha kararlı yapı meydana getirir (Turgut, G., 1997).

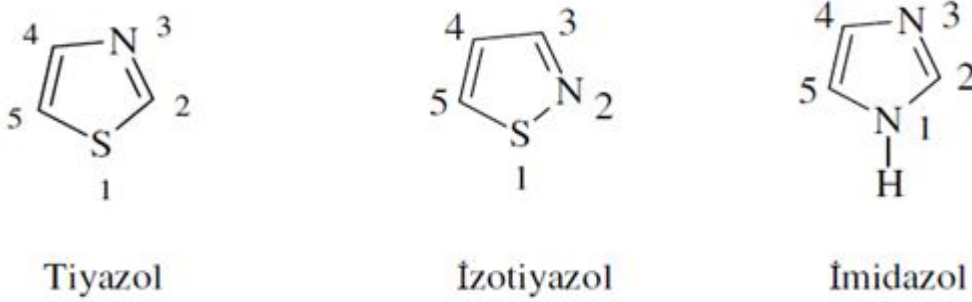
Son 30 yıldır Schiff bazlarının metal komplekslerine ilgi artmış olup, eczacılıkta kullanılmaları ve fizyolojik aktivite göstermeleri nedeniyle oldukça önem kazanmışlardır. Ayrıca anti-tümör ve anti-mikrobik aktiviteye sahiptirler.

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları, metal atomuna birden fazla verici (donör) atomu ile bağlanarak çok dişli ligantlar sınıfına girmekte ve geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Farklı donör atomu içeren Schiff bazları, metal iyonuna karşı duyarlı ve seçici olduğu için analitik uygulamalarda kullanılmaktadır (Dubey, S. N. ve ark., 1991). Bununla birlikte

Schiff bazları, madeni yağlarda bulunan ve istenmeyen az miktardaki elementlerin giderilmesinde, boya, kauçuk, ilaç sanayinde ve zirai amaçlarla da kullanılmaktadır. Son zamanlarda tiyosemikarbozon ve metal kompleksleri içeren Schiff bazı bileşikleri, biyolojik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinden dolayı kimyada önem taşımaktadır (Liberta., A. E ve ark., 1992 ; Coghi, L. ve ark, 1976).

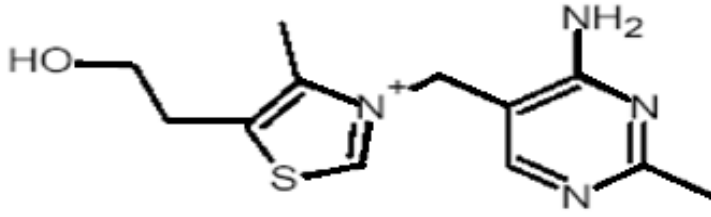
### 1.2.Tiyazol ve İmidazol'ün Genel Özellikleri

Organik kimyacılar göre organik bileşiklerde karbon ve hidrojen dışındaki atomlar heteroatomlardır. En yaygın heteroatomlar azot, kükürt ve oksijendir. Bunların oluşturduğu halkalar da aromatik olabilir ve yalnızca karbon içeren aromatik bileşiklere göre biyolojik sistemlerde oldukça fazla görülmektedir ve daha fazla ilgi çekmektedirler (Uyar T., 1998). Tiyazol ve imidazoller de heterohalkalı bileşikler sınıfındandır. Besli bir halkada kükürt ve azot atomu 1,3 konumunda ise bileşik, 'tiyazol', 1,2 konumunda ise 'izotiyazol' olarak adlandırılır. Eğer halkada iki azot atomu 1,3 konumunda ise 'imidazol' olarak adlandırılır (Kikellj ve ark., 2002). Çok önemli bazı aromatik heterohalkalı bileşiklerin adları, yapıları ve nasıl numaralandırıldıkları Sekil 1' de verilmiştir.



**Şekil 1.** Tiyazol, izotiyazol ve imidazol halkalarının şematik gösterimi

Renksiz sıvı bir madde olan tiyazol ısıya karşı dayanıklıdır, 530 °C' de bozunur. Kaynama noktası 118.2 °C dir. Piridine kıyasla daha az bazik özellik gösterir, birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir. Tiyazolün kendisi doğada bulunmamasına rağmen tiyazol halkası peptit alkaloidler ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunur (Adak S., 2007). Tiyazol halkası içeren doğal ürünlerden birinin yapısı Şekil 2' de görülen tiyamin; yani B1 vitaminidir.

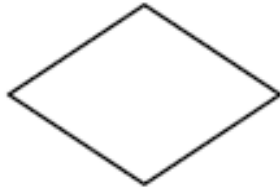


**Şekil 2.** Tiyaminin şematik gösterimi

Tiyazol halkası içeren ürünler antibiyotik ve mantar yok edici özelliklere sahip olduklarından biyolojik öneme sahiptirler. Aminotiyazoller eczacılıkta ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları gibi anti-viral, anti-bakteriyel ve anti-mikrobiyal özelliklerinden dolayı birçok çalışmada kullanılmıştır. Biyolojik olarak aktif olan penisilin G, amfetamin grubu ilaçlar gibi birçok bileşiğin yapısında tiyazol halkası bulunur (Güray ve ark., 2007). Benzotiyazolün önemli bir türevi olan 2-merkaptobenzotiyazol bileşiği kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Tiyazol ve türevleri azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da verici olarak boya sanayinde kullanıldıkları gibi ziraa amaçlarla da kullanılmaktadır (Shyam ve Tiwari, 1975; Zollinger, 1991).

### 1.3. Siklobütanın Genel Özellikleri

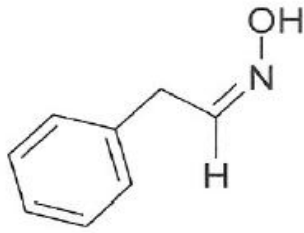
Sikloalkanlar karbon atomlarından oluşmuş en az bir halkaya sahip doymuş hidrokarbonlardır. Şekil 3’de görüldüğü gibi dört karbon atomundan oluşan bir halka olan siklobütan bükülerek molekülün daha kararlı bir konformasyonda bulunmasını sağlar. Bükülme düzlemsel moleküllerde bulunması gereken C-C-C açılarını bir miktar küçülterek gerilimin artmasına neden olsa da komşu hidrojenlerin çakışıklığını azaltarak toplam gerilim azaltılır (Hart, H., 1995). Siklobütan halkasındaki bükülme açısının 20°-35° arasında değerler almaktadır (Allen, F.H., 1987).



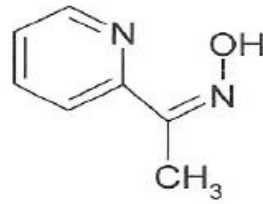
**Şekil 3.** Siklobütan halkasının ( $C_4H_8$ ) şematik gösterimi

#### 1.4.Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler yapılarında  $-C=N-OH$  islevsel grubunu taşıyan bileşiklerdir. 1905 yılında Tschugaef'in nikelin gravimetrik tayini için dimetilglioksimi kullanması sonraki yıllarda oksim ligantlarına yönelik çalışmaların hızla artmasına neden olmuş ve günümüze kadar çok çeşitli oksim ligantları sentezlenmiştir (Chakravorty, A., 1974., Ellis, G., 1997).



2-fenilasetaldoksim



2-piridilmetilketoksim

**Şekil 4.** Oksim eki kullanılarak oksimlerin adlandırılması

Oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahip olan oksimler, suda az çözünen maddelerdir (Bayır, Z. A., 1994, Macit, M., 1996). Karboniloksim türevleri Ni, Pd, Co ve Fe gibi metallerin spektro kimyasal olarak belirlenmesinde ve ayrıştırılmasında önemli rol oynar (P. S. More ve A. D. Sawant, J. 1996).

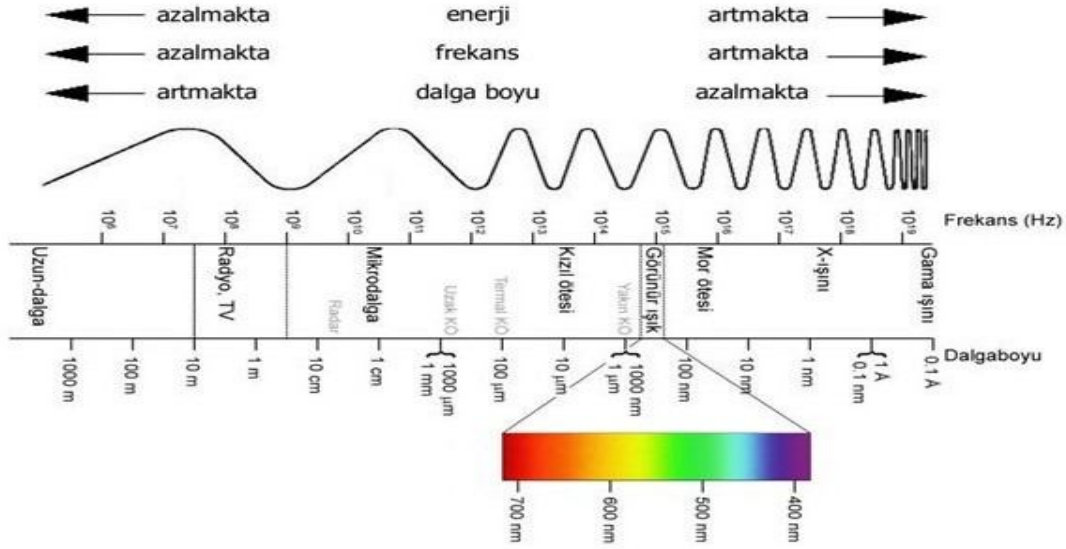
## 2. MATERYAL VE METODLAR

### 2.1 X-Işınları ve X-Işınlарının Özellikleri

X-ışınları 1895’de Alman Fizikçisi Röntgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için tabiatı bilinmediğinden bu isim verildi. Bilinen ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünmez özellikteydi. Cismin bir tarafına bir X-ışını kaynağı ve diğer tarafına da fotoğraf filmi koyarak, gölge fotoğraf yahut radyograf elde edilebilirdi. Çünkü cismin daha az yoğun kısımları yoğun kısımlarına nazaran daha çok X-ışını geçmesine müsaade eder. Böylelikle kırılan bir kemikteki kırık yahut bir metal dökümündeki çatlağın yeri tespit edilebilirdi.

Yine de 1912 yılına kadar X-ışınlarının tabiatı tam olarak belirlenemedi. 1912’de X-ışınlarının kristalden difraksiyonu keşfedildi ve bu keşif X-ışınlarının dalga tabiatında olduğunu ispatladı. Hem de maddenin yapısını tespit etmek için yeni bir metot bulunmuş oldu.

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Kristolografide 0.5-2.5 Å dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) görünen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. O halde bu ışınları belirleyen iki özellik **kısa dalga boylu** ve **yüksek enerjiye** sahip olmalarıdır (Cullity, B., 1966).



**Şekil 5.** Elektromanyetik spektrum

X-ışınları elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışınlarla gamma ışınları arasındaki bölgede yer alır.

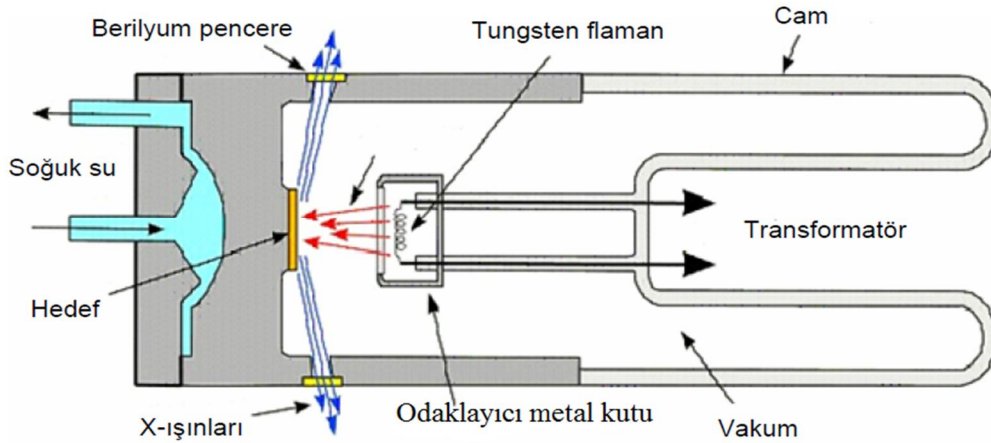
### 2.1.1. X-İşnlarının Oluşumu

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü parçacıkların (genellikle bu amaç için elektronlar kullanılır) metal hedefe çarparak durdurulması sırasında oluşur. Bu amaçla kullanılan X-ışını tüpünde;

- Elektron kaynağı
- Yüksek hızlandırma gerilimi
- Metal hedef

vardır. Ayrıca elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefe çarpma esnasında ısıya dönüştüğünden hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için soğutma sistemi kullanılmalıdır. Tüm X-ışını tüpleri toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve anota göre negatif yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-50.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla kapatılmıştır. Katot olarak, eşik enerjisi düşük olduğu için genellikle tungsten bir flaman kullanılır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 6' da böyle bir X-ışını tüpünün iç yapısı görülmektedir. Flaman, 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan

elektronlar tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedef metale çarpar ve tüm doğrultularda X-ışınları yayınlanır. Bu ışınlar tüp üzerindeki pencerelerden dışarı çıkar. Pencereler hava sızdırmayacak şekilde sağlam fakat aynı zamanda X-ışınları için saydam olması gerektiğinden, genellikle berilyum ya da alüminyumdan yapılır.

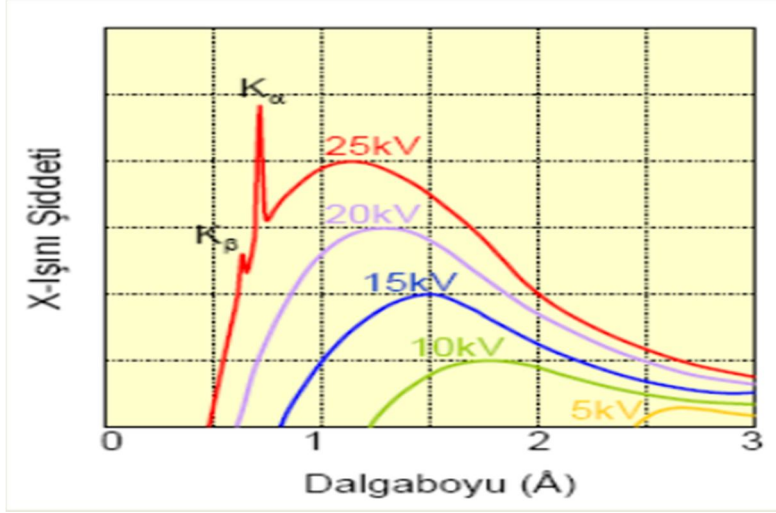


**Şekil 6.** X-ışını tüpünün yapısı.

Bir anot tarafından yayınlanan X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır. Bunlardan birincisine **sürekli spektrum** ikincisine ise **kesikli (karakteristik) spektrum** denir.

#### 2.1.1.1. Sürekli Spektrum

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da frenleme radyasyonu adı verilir. Şekil 7 uygulanan potansiyel farkı ile X-ışınlarının şiddeti arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



**Şekil 7.** Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibden hedefin X-ışını spektrumu

Şekil 7’ de molibden hedef için 20 kV ve daha az gerilim uygulanan durumda düzgün eğriler görülmektedir. Bu eğriler *sürekli spektrum* olarak adlandırılır. Bu spektrum birçok dalga boylu ışının birleşiminden oluşur. Hedefe gelen her elektron aynı şekilde yavaşlatılmaz. Bazıları tek çarpışmayla durdurulup, enerjilerini bir kerede aktarırlarken bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini verirler. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar maksimum enerjili fotonlara yani minimum dalga boylu X-ışınlarının oluşumuna neden olurlar. Bu elektronlar tüm enerjilerini foton enerjisine aktarırlar. Şekil 7’ de sürekli spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar birim zamanda yayınlanan toplam X-ışını enerjisi ile orantılıdır. Yayınlanan ışınların toplam enerjisi, hedefin Z atom numarasına ve birim zamanda hedefe çarpan elektronların sayısının bir ölçüsü olan tüp akımına (i) bağlıdır. Toplam X-ışınlarının şiddeti,

$$I_{\text{sürekli spektrum}} = A i Z V^m \quad (1)$$

ile verilmiştir. Burada A bir orantı sabiti, m ise değeri genellikle 2 olan bir sabittir.

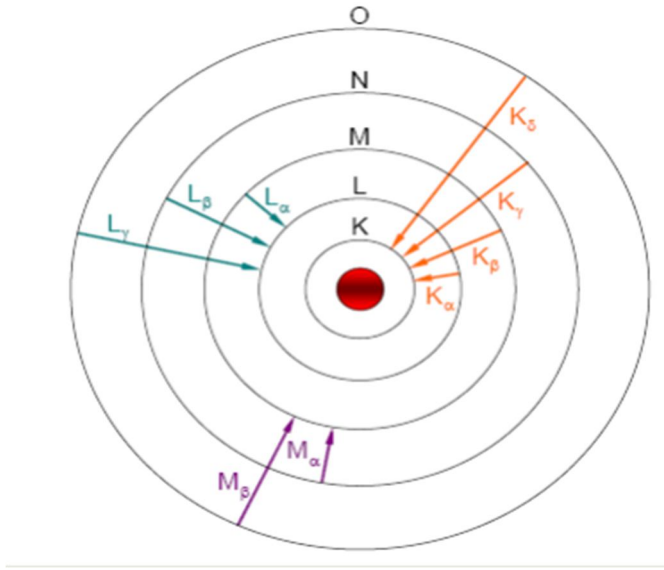
Hedef maddesi olarak genellikle bakır, molibden, nikel ya da tungsten kullanılır. Tungstenin hedef olarak seçilmesinde 3 temel neden:

- 1. Atom numarasının yüksek oluşu (74):** Yüksek atom numarası yüksek enerjili x- ışını oluşumunu sağlar.
- 2. Erime sıcaklığının yüksek oluşu:** Bakırın erime derecesi 1083 iken tungsten 3410 dereceye kadar dayanabilir. X-ışını oluşumunda anod ısı 2000 °C’ ye kadar yükselmektedir.
- 3. Isıl iletkenliğin yüksek oluşu:** Tungstenin ısı iletkenliği bakıra yakındır.

Şu noktaya dikkat edelim ki hedef sürekli spektrumun şiddetine etki eder fakat dalga dağılımını etkilemez.

### 2.1.1.2. Karakteristik Spektrum

X-ışını tüpündeki gerilim belirli bir kritik değerin üzerine çıkartıldığında sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında, hedef maddenin karakteristiği olan keskin şiddet maksimumları oluşur (Şekil 7' de  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  ışınımları). Bu ışınımlara kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için *karakteristik çizgiler* denir. Bu çizgiler K, L, M,... olarak adlandırılan birkaç grupta bulunur. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar. Bu çizgilerin oluşumuna daha farklı bir açıdan bakarsak atomu K, L, M,..kabuklarıyla çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünebiliriz (Şekil 8).



Şekil 8.  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  ışınlarının oluşumunun şematik gösterimi

X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar yeterli enerjiye sahip ise hedefin K kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmıştır. Sökülen elektronun bıraktığı boşluk daha yüksek enerjili L, M,... kabuklarında ki elektronlar tarafından doldurulur. Bu geçişlerde yayınlanan X-ışınlarının enerjileri iki düzey arasındaki enerji farkına eşit olduğundan bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize eder. K kabuğunda oluşan boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa  $K_\alpha$  ışınımı, K kabuğunda oluşan boşluk M kabuğundan bir elektronla

doldurulursa  $K_\beta$  ışınımı oluşur. Mo hedef için K çizgileri 0.7 Å, L çizgileri 5 Å civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. X-ışını kırınımında genellikle K çizgileri kullanılır. Mo hedef için, normal kırınım çalışmalarında gözlenen, en şiddetli üç çizginin dalga boyu:  $\lambda_{K_\alpha}=0.709$  Å,  $\lambda_{K_\beta}=0.632$  Å dur. Kritik K uyarma gerilimi, yani karakteristik K ışınımının yayınlanması için gereken gerilim 20.01 kV olduğu için, K çizgileri Şekil 7’ de daha alttaki eğrilerde görülmez. Kritik gerilimin üzerinde gerilim uygulanması, karakteristik çizgilerinin şiddetini arttırır, ancak dalga boyunu değiştirmez. Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, akıma ve uygulanan gerilimin kritik gerilimi geçme miktarına bağlıdır (Cullity, B., 1966). K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{K-\text{çiz.}} = B \cdot i \cdot (V - V_K)^n \quad (2)$$

ile verilir. Bu ifadede, B orantı sabiti,  $V_K$  kritik uyarma gerilimi ve n yaklaşık değeri 1.5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değil, V’ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır).

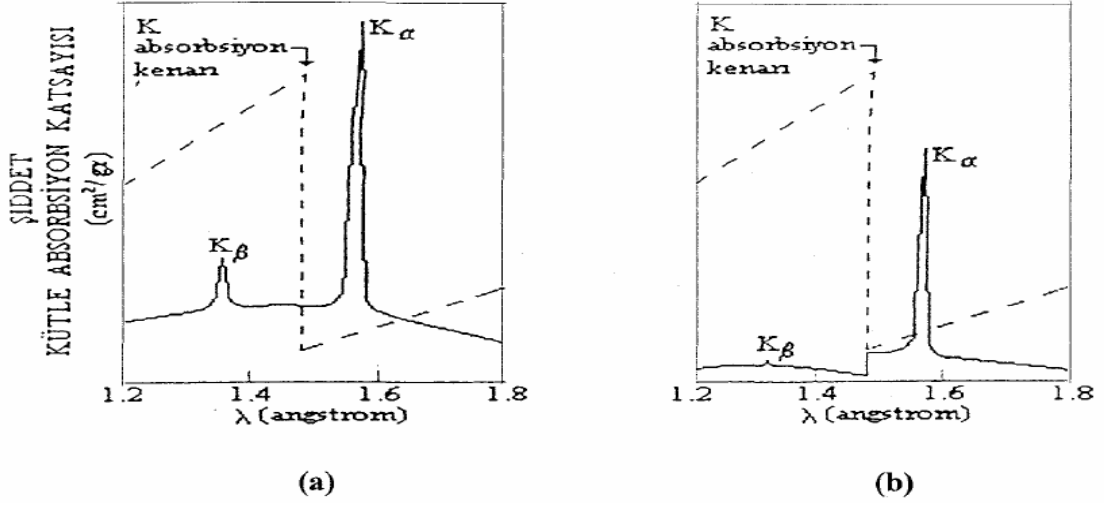
Yayınlanan tüm X-ışını fotonlarının enerjileri elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize ederler. Karakteristik X-ışını fotonlarının dalga boyu ile uyarılan elementin Z atom numarası arasındaki ilişki;

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^{1/2} = K(Z - \sigma) \quad (3)$$

şeklindedir ve bu ilişkiye “Moseley Kanunu” denir. Burada K her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir.  $\sigma$  perdeleme sabitidir ve atomdaki diğer elektronların meydana getirdiği elektriksel itme için bir düzeltme katsayısıdır.  $\lambda$  ise X-ışını fotonunun dalga boyudur.

### 2.1.2. X-Işınının Süzülmesi

Difraksiyon deneyleri genellikle çok sayıda monokromatik X-ışınları ile yapılmaktadır. Kritik voltajın üzerindeki bir voltajda çalıştırılan bir X-ışını tüpü, sadece kuvvetli  $K_\alpha$  çizgisini değil, buna ek olarak  $K_\beta$  çizgisini ve sürekli spektrumunu da içerir. İstenmeyen bu bileşenlerin şiddetleri,  $K_\alpha$  çizgisinin şiddetine göre, demeti K soğurma kenarı hedef metalin  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış bir süzgeçten geçirilerek azaltılabilir. Böyle bir süzgeç  $K_\beta$  bileşenini  $K_\alpha$ ’dan daha çok soğurur. Süzmenin etkisi Şekil 9’ da görülmektedir.



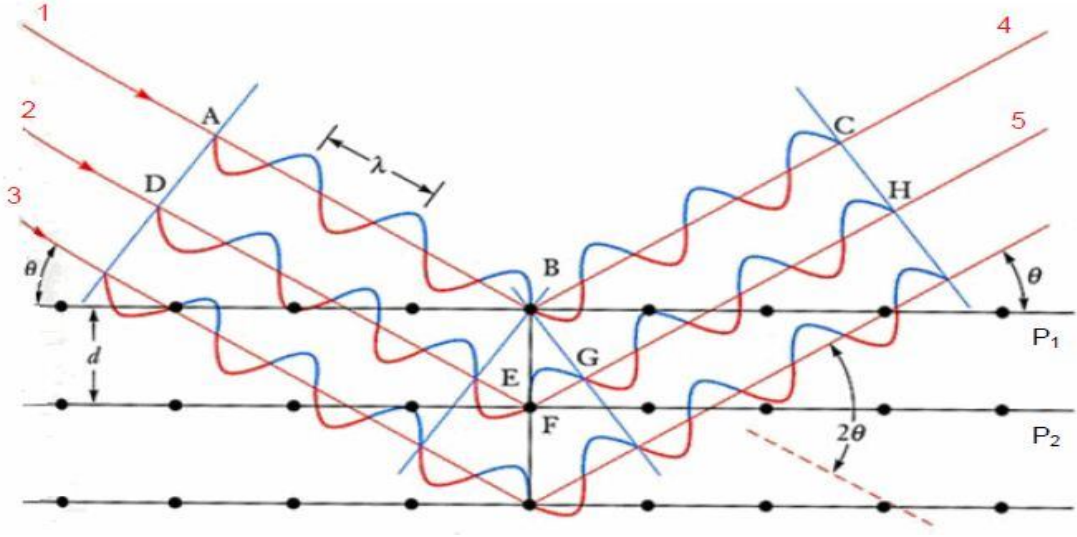
**Şekil 9.** Bakır radyasyon spektrumunun bir nikel süzgeçten (a) geçmeden önceki, (b) geçtikten sonraki durumları.

Süzgeç ne kadar kalın olursa demetin geçirilen kısmındaki  $K_\beta$ 'nin şiddetinin  $K_\alpha$ 'nın şiddetine oranı o kadar küçük olur. Süzgeçler ne kadar kalın olursa olsunlar hiçbir zaman mükemmel değildirler. Söz konusu  $K_\beta$  tamamen yok edilse bile  $K_\alpha$ 'nın şiddetinde bir azalma meydana gelecektir. Süzgeç maddeleri genellikle ince levhalar halinde kullanılır (Sears, R., Zemansky, W., 1982).

### 2.1.3. X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

W.L. Bragg, bir kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama verdi. Buna göre, X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur (Dikici, M., 1993).

X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımını anlamak için Şekil 10' u inceleyelim.



**Şekil 10.** Bir kristalin atomik düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması.

Şekil 10’ da gösterilen  $d$  aralıklı paralel örgü düzlemlerini ele alalım. Sayfa düzleminde ilerleyen X-ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı X-ışını dalga boyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir. Yani Bragg yasası olarak tanımlanan;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

Eşitlik sağlanır. (4) eşitliğindeki  $n$ , yansımanın mertebesini gösterir. Yansıyan ışının şiddeti, mertebe büyüdükçe kısmen azalır, bu nedenle  $n=1$  alınarak birinci mertebe yansımaları kullanılır. Bu eşitlikte  $\lambda$ , kullanılan X-ışınları difraktometresine bağlı bir değer olup deneyde değişen  $\theta$  değerlerine karşı gözlenen şiddet piklerinin  $d$  konumları hesaplanmaya çalışılır. (4) eşitliği;

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (5)$$

şeklinde düzenlendiğinde  $\lambda$  dalga boyu ve  $d$  örgü aralıkları arasında  $\lambda \leq 2d$  eşitsizliği bulunur ki bu kıyaslama görünür ışıqla kristal yapı analizi yapılamayacağını açık göstergesidir (Sümer, A., 1966, Hook, J. R. ve Hall, H. E., 1999).

#### 2.1.4. X-Işını Şiddetini Etkileyen Faktörler

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek kırınımından sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgiler elde edilir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. X-ışını kırınımı yöntemi ile kristal yapı analizi yapılması için mümkün olduğunca fazla sayıda Bragg yansıma şiddetinin ölçülmesi gerekir. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri birçok parametreyi içinde barındırır. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır. Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti,

$$I(hkl) \approx F_{hkl}^2 \quad (6)$$

yapı çarpanının karesiyle orantılıdır. Ancak saçılma şiddetini veren eşitlik,

$$I(hkl) = K L P T A |F(hkl)|^2 \quad (7)$$

olarak yazılabilir. Burada  $F_{hkl}$  dışındaki parametreler, geometrik ve fiziksel düzeltme çarpanıdır. Bu çarpanlar;

K : Skala Çarpanı

P : Polarizasyon Çarpanı

L : Lorentz Çarpanı

T : Debye-Waller Sıcaklık Çarpanı

A : Soğurma Çarpanı

şeklinde adlandırılır.

##### 2.1.4.1. Skala Faktörü Düzeltmesi

Skala faktörü düzeltmesi, deneysel olarak ölçülen şiddetler ile yapılan hesaplar sonucunda elde edilen şiddet değerlerinin birbirine uyumlu olması için kullanılır. Deneysel olarak elde edilen şiddet,  $I_{göz}$ , hesaplanan şiddet,  $I_{hes}$  ve skala faktörü, K ile gösterilirse;

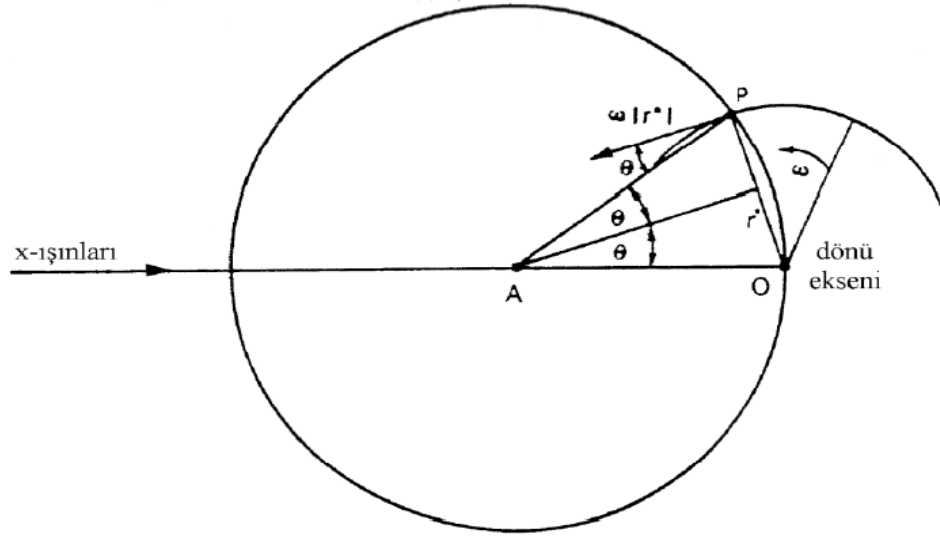
$$I_{göz} = K I_{hes} \quad (8)$$

$$|F_{göz}|^2 = K |F_{hes}|^2 \quad (9)$$

şeklinde ifade edilebilir (Cullity B.,1966).

### 2.1.4.2. Lorentz Çarpanı Düzeltmesi

X-ışını demetine maruz kalan bir kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit olmayıp  $\omega$  açısal hızı ile değişir. Bu nedenle ölçülen her bir Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir. Bu düzeltme katsayısına Lorentz faktörü, denir (Yüksektepe, Ç., 2005). Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişik değerler alır.



**Şekil 11.** Lorentz faktörü etkisinin Ewald küresinde gösterimi

Şekil 11' de görüldüğü gibi kristal O noktasında şekil düzlemine dik bir eksen etrafında sabit  $\omega$  açısal hızı ile döndürülürse, ters örgünün P noktasının yansıma küresine gelmesi ile Bragg yansıma şartı sağlandığında yansıma olur. Dönme ekseninden  $r^* = \frac{1}{d}$  uzaklığında bulunan P ters örgü noktasının küreye yaklaştığında çizgisel hızı,

$$v = \frac{\omega}{d} = \frac{2\omega}{\lambda} \sin\theta \quad (10)$$

olur. Hızın küreye dik bileşeni  $v_n$  olup değeri,

$$v_n = v \cos\theta = \frac{2\omega}{\lambda} \sin\theta \cos\theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta \quad (11)$$

şeklini alır. P ters örgü noktasının yansıma konumundan geçiş süresi çizgisel hızı ile ters orantılı olacağından,

$$t \sim \frac{1}{v_n} \quad (12)$$

$$t = \text{sabit} \frac{1}{\omega \sin 2\theta} \quad (13)$$

olur. Kristal sabit bir  $\omega$  açısal hızı ile döndürüldüğünden, her hangi bir ters örgü noktasının, P yansıma konumundan geçiş süresi  $1/\sin 2\theta = L$  ile orantılıdır. Bu  $L$  değerine dönen bir kristal için Lorentz faktörü denir. O halde,

$$\frac{1}{L} = \sin 2\theta \quad (14)$$

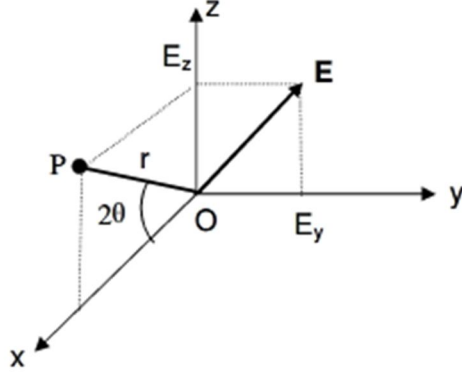
şeklinde yazılabilir.

#### 2.1.4.3 Polarizasyon Faktörü Düzeltmesi

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları polarize olmayıp, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Polarize olmamış X-ışınları kristalden difraksiyona uğrarken polarize olurlar, polarize olan bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Yüğü  $e$  ve kütlesi  $m$  olan bir tek elektronun saçtığı demetin  $I$  şiddetinin elektrondan  $r$  kadar uzak mesafedeki şiddeti,

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \sin^2 \alpha \quad (15)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $I_0$ ; gelen demetin şiddeti,  $c$ ; ışık hızı, ve  $\alpha$ ; saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusundaki açıdır. Gelen demetin  $Ox$  doğrultusunda yayıldığını ve  $O$ 'da ki bir elektrona çarptığını farz edelim.  $OP$  gelen ışınla  $2\theta$  saçılma açısı yapar. Gelen demet X-ışınlarının geldiği doğrultuya dik düzlemde, doğrultusu keyfi bir  $E$  elektrik alan vektörüne sahiptir. Bu demet, elektrik alan vektörleri  $E_y$  ve  $E_z$  olan iki düzlem bileşenine ayrılabilir.



**Şekil 12.** X- ışınlarının bir tek elektron tarafından saçılması

Öyle ki;

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (16)$$

dir. E'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak  $E_y$  bileşeni  $E_z$ 'ye eşit olur. Bu sebeple,

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (17)$$

burada E, dalganın şiddeti, genliğin karesi ile orantılıdır. Bu nedenle,

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_0 \quad (18)$$

yazılabilir. Gelen demetin y bileşeni, elektrona kendi doğrultusunda ivme verdiği için P noktasındaki şiddeti, (15) denkleminde  $\alpha = yOP = \pi/2$  olduğundan;

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (19)$$

şeklindedir. Benzer şekilde z bileşeninin şiddeti  $\alpha = \pi/2 - 2\theta$

$$I_{pz} = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (20)$$

şeklinde bulunur. P' deki toplam şiddet bu iki bileşenin toplamlarıyla bulunur:

$$I_p = I_{py} + I_{pz} \quad (21)$$

$$= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta) \quad (22)$$

$$= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (23)$$

$$= I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (24)$$

sonucu elde edilir.

$$I_{saçılan} = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cdot P \quad (25)$$

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (26)$$

değerine Polarizasyon faktörü denir. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişmekle birlikte, polarizasyon faktörü bu yöntemlerden bağımsız olup sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Polarizasyon faktörü gelen X-ışını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım göstermekte olup  $0.5 < p < 1$  arasında değerler alır.

#### 2.1.4.4. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

$I_0$  şiddetindeki bir X-ışınları demeti, x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde azalma olur. Şiddetin azalmasının nedeni, soğurma durumunda elektromanyetik enerjinin termal enerjiye dönüşmesidir. X-ışınının kristali geçtikten sonraki şiddeti,

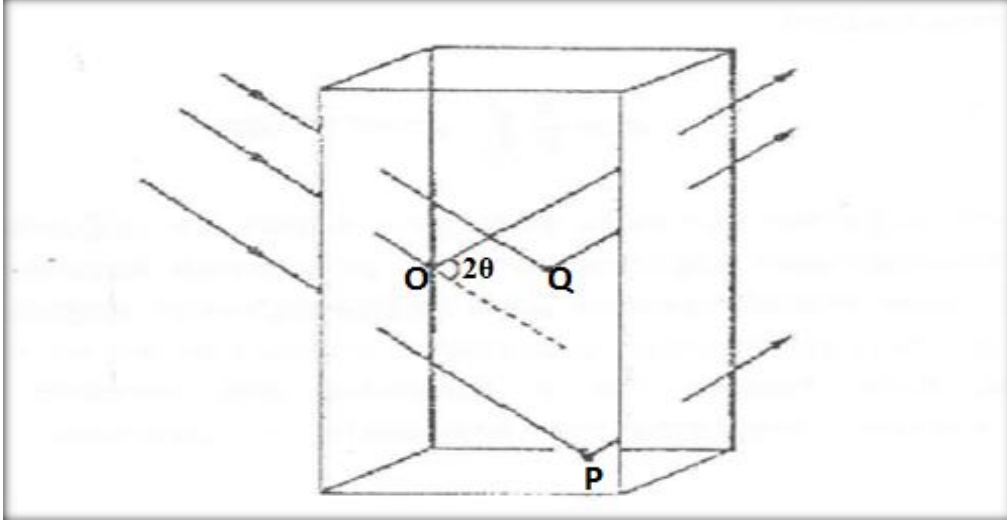
$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (27)$$

ile verilir. Burada

$I$  : X-ışınının x mesafesi kadar ilerledikten sonraki şiddeti

$I_0$  : Gelen X-ışınının şiddeti

$\mu$  : Doğrusal soğurma katsayısıdır.



**Şekil 13.** Bir kristalin farklı bölgelerinde difraksiyona uğrayan ışınların kristal içinde aldıkları yollar birbirinden farklıdır

Şekil 13 incelendiğinde, soğurma nedeni ile P noktasına ulaşan X-ışınlarının şiddeti Q noktasına göre daha az olacaktır, çünkü P noktasına uzanan  $x_P$  yolu Q'ya uzanan  $x_Q$  yoluna göre daha uzundur. P noktasından difraksiyona uğrayarak kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti soğurma nedeni ile  $e^{-\mu(x_P+x'_P)}$  faktörü kadar azalırken Q noktasında saçılan X-ışınlarının şiddetindeki azalma faktörü ise  $e^{-\mu(x_Q+x'_Q)}$  olacaktır. Kristalden saçılan X-ışınlarının toplam şiddetini bulmak için, kristali mümkün olduğu kadar küçük bölgelere ayırarak bu bölgelerden saçılan ışınların şiddetlerinin toplamını almak gerekir.

Soğurma nedeni ile X-ışınlarının şiddetindeki azalma oranı A olsun, ve

$$A = \frac{\int_V K I dV}{\int_V K I_0 dV} \quad (28)$$

olarak belirtilsin. Kristal içerisindeki her bölgeden difraksiyona uğrayan X-ışınlarındaki şiddet azalması da farklı olacağından, (28) ifadesinin kristal hacmindeki tüm yollar üzerinden integral alınmalıdır. Bu durumda,

$$A = \frac{\int_V K I_0 e^{-\mu x} dV}{\int_V K I_0 dV} = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dV \quad (29)$$

olur. Şekil 13' de görüldüğü gibi, toplam yol; kristale gelen ilk demet boyunca dV hacim elemanına kadar olan  $x$  yolu ile dV hacim elemanından difraksiyona uğrayan ışın demeti doğrultusu boyunca  $x$  yolunun toplamına eşittir.

Bu durumda soğurma faktörü,

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dV \quad (30)$$

şeklini alır.  $\mu$ , lineer soğurma katsayısı, yeterince büyük ise soğurma nedeni ile şiddetteki azalma oranı da artacağından soğurma düzeltmesi yapmak kaçınılmaz olacaktır. Soğurma faktörünün alacağı değer kristalin şekline göre de değişeceğinden, değişik kristal şekilleri için farklı soğurma düzeltmesi yaklaşımları mevcuttur.

#### 2.1.4.5. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilmiştir. Oysa gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığı ve üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, atomlar, sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağlı koordinatlarını, dolayısıyla difraksiyon desenini, etkiler. Kristalde gözlenen bu tür titreşimlerin yapı faktörüne olan etkisini inceleyelim.

Atomların titreşim frekansları, X-ışınlarının kristal atomları ile etkileşme süresi yanında çok küçük olduğundan, difraksiyon desenleri öyle bir anda türetilirki, bu zaman aralığında kristaldeki tüm atomlar denge konumlarından belirli bir miktar uzaklıkta donmuş kabul edilir.

İşlem kolaylığı açısından tek boyutta birim hücresinde N atom bulunan bir yapı dikkate alalım. j. atomun ortalama kesirsel koordinatı  $x_j$  iken herhangi anda atomun denge konumundan mutlak yer değiştirme miktarı  $u_j$  olsun. Bu durumda tek boyut da kristal yapı faktörü ifadesi,

$$F_h = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h (\frac{u_j}{a} + x_j)} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \frac{u_j}{a}} e^{2\pi i h x_j} \quad (31)$$

olur. Atomun denge konumundan mutlak yer değiştirme miktarı,  $u_j$  bir birim hücreden diğerine farklı olacağı gibi, her bir birim hücre içerisinde de zamanla değişeceğinden (31) eşitliği ile verilen kristal yapı faktörünün gerçek değeri bu eşitliğin zaman ve uzay ortalaması şeklinde olur. Bu nedenle T sıcaklığında ki kristal yapı faktörü  $[F_h]_T$  ise,

$$[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j e^{\overline{2\pi i h \frac{u_j}{a}}} e^{2\pi i h x_j} \quad (32)$$

olur. Burada  $e^{\overline{2\pi i h \frac{u_j}{a}}}$  terimi yer değiştirmenin kristal yapı faktörüne olan katkısıdır.  $u_j$  değeri yeterince küçük olduğundan bu:

$$e^{\overline{2\pi i h \frac{u_j}{a}}} = 1 + 2\pi i h \frac{\overline{u_j}}{a} - 2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2} \quad (33)$$

şeklinde yazılabilir. Basit harmonik veya simetrik titreşimlerde  $\overline{u_j} = 0$  olduğundan,

$$e^{\overline{2\pi i h \frac{u_j}{a}}} \cong 1 - 2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2} \cong e^{-2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2}} \quad (34)$$

şeklinde yazılabilir. Bragg şartından,  $\frac{h}{a} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$  olacağından,

$$e^{\overline{2\pi i h \frac{u_j}{a}}} \cong e^{-8\pi^2 \overline{u_j^2} \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} \quad (35)$$

olur. (35) eşitliğindeki değeri (32) eşitliğinde yerine yazıldığında kristal yapı faktörü için,

$$[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j e^{-8\pi^2 \overline{u_j^2} \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} e^{2\pi i h x_j} \quad (36)$$

ifadesi elde edilir. Buradan;

$$B_j = 8\pi^2 \overline{u_j^2} \quad (37)$$

olmak üzere  $B_j$  büyüklüğüne j. atomun sıcaklık faktörü denir.

Genellikle, titreşimlerin bir sonucu olarak zaman ortalaması alınmış elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoidlere benzer. Bu genel durumda atomlar anizotropik titreşim yaparlar. Bu elipsoidi belirleyen parametreler hassas kristal analizlerinin çoğunda her bir atom için ayrı ayrı bulunarak arıtımda kullanılır. Bununla birlikte bazı çalışmalarda termal titreşimlerin izotropik alınması yeterli olur. Bu durumda atomların sıcaklık faktörü olan  $B_j$  değeri tüm atomlar için eşit kabul edilebileceğinden ( $B_j = B$ ), kristal yapı faktörü;

$$[F_{hkl}]_T = F_{hkl} e^{-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} \quad (38)$$

olurken, şiddet ifadesi;

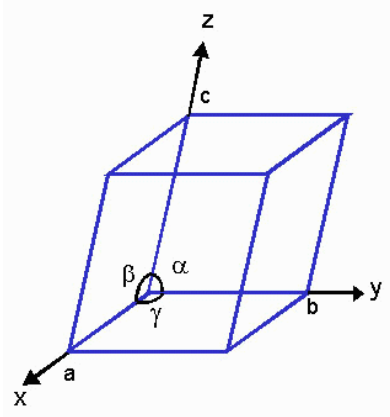
$$[I_{hkl}]_T = I_{hkl} e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (39)$$

olur. Termal titreşimler nedeni ile gözlenen şiddetleri azaltan  $e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$  terimine **Debye - Waller Sıcaklık Faktörü** denir.

## 2.2. KRİSTAL YAPI

### 2.2.1. Temel Örgüler ve Birim Hücre

Atomların üç boyutlu uzayda belirli bir düzene ve temele göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı denir. Herhangi bir doğrultu boyunca gidildiğinde atomlar arası uzaklık ve atomların komşulukları birbirine özdeştir. Düzenli yapının en küçük hacimsel birimine *Birim Hücre* denir. Birim hücre toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Birim hücrenin üç boyutta yan yana dizilmesinden yapının tamamı elde edilir. Bir kristal yapıyı tanımak için birim hücreni bilmek yeterlidir. Bir birim hücrenin kenar uzunlukları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ve aralarındaki açılar  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ile gösterilir (Gezici, S., 1992).



**Şekil 14 :** Birim hücre.

Herhangi bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (40)$$

yer vektörü ile gösterilir. Burada  $u$ ,  $v$ ,  $w$  tamsayı değerleri alırken  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  ise birim hücrenin temel vektörleridir.

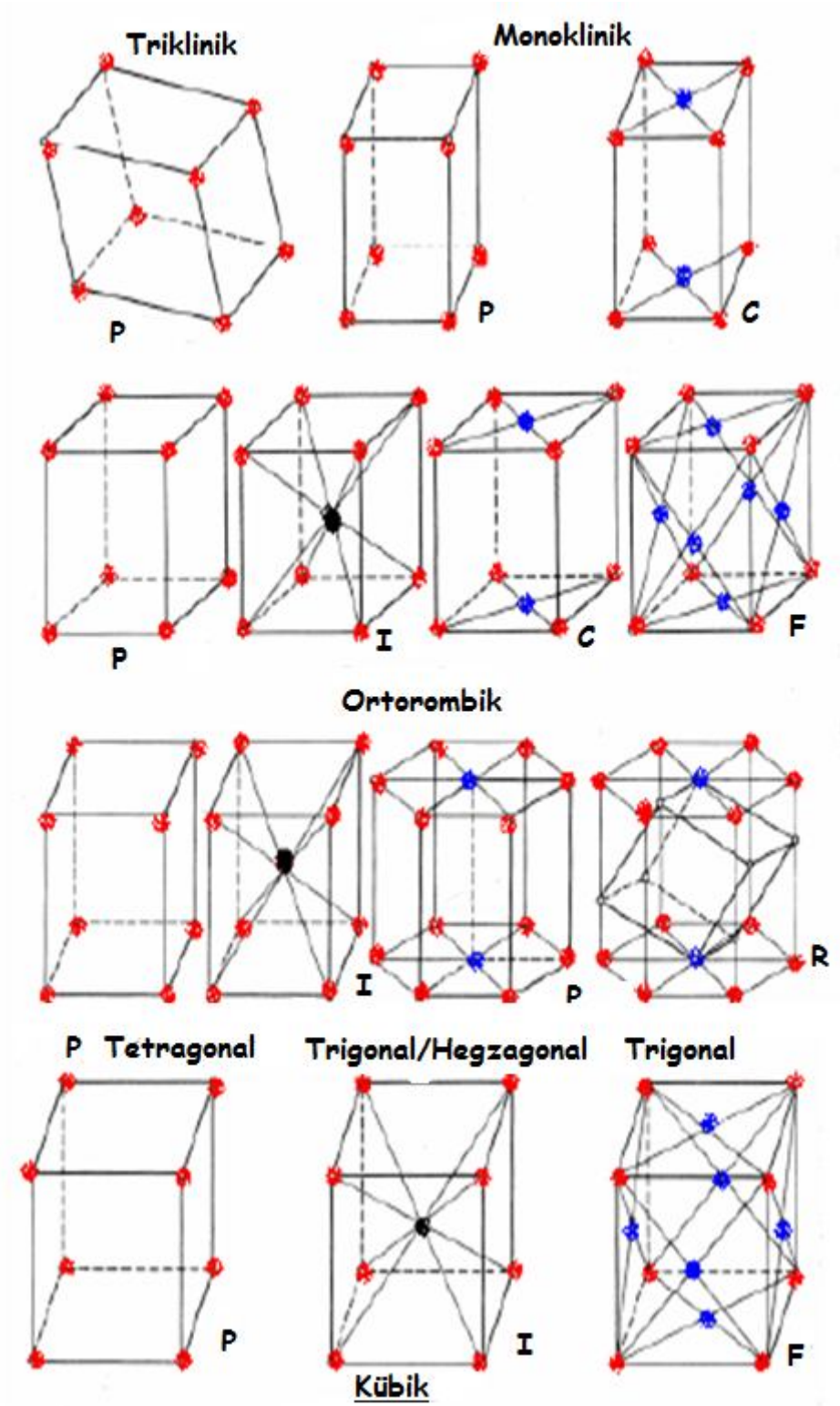
Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar. Vektörlerin uzunlukları ve aralarındaki açılara bağlı olarak birbirinden

farklı 14 biçim ortaya çıkar. Kristallerde örgü kavramını belirleyen ilk gösterim *Bravais* tarafından bulunduğu için bu 14 farklı örgü çeşidine *Bravais* örgüleri denir. 14 Bravais örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip 7 kristal sistemi altında gruplandırılır. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hekzagonal kristal sistemidir. Tablo 1' de bu 7 kristal sistemine ait bilgiler gösterilmektedir.

**Tablo 1.** Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

| SİSTEM                        | Eksen uzunlukları ve açılar                                    | Bravais örgüsü ve sembolü                                                 | Açıklama                                                                  |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kübik</b>                  | $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                          | Basit (P)<br>Cisim merkezli (I)<br>Yüz merkezli (F)                       | Yüzleri kare biçimlidir: Dört tane üç kat dönme eksenini bulunur.         |
| <b>Tetragonal</b>             | $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                     | Basit (P)<br>Cisim merkezli (I)                                           | Kare prizmadır: Bir tane dört kat dönme eksenini vardır.                  |
| <b>Ortorombik</b>             | $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                | Basit (P)<br>Cisim merkezli (I)<br>Taban merkezli (C)<br>Yüz merkezli (F) | Dik prizmadır: Üç tane birbirine dik 2 kat dönme eksenini vardır.         |
| <b>Rombohedral (Trigonal)</b> | $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$                     | Basit (P)                                                                 | Yüzleri eşkenar dörtgendir: Bir tane üç kat dönme eksenini vardır.        |
| <b>Hegzagonal</b>             | $a=b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta=120^\circ$          | Basit (P)                                                                 | Altıgen prizmaya tamamlanabilir: Bir tane altı kat dönme eksenini vardır. |
| <b>Monoklinik</b>             | $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$           | Basit (P)<br>Taban merkezli (C)                                           | Paralel kenar dik prizmadır: Bir tane iki kat dönme eksenini vardır.      |
| <b>Triklinik</b>              | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Basit (P)                                                                 | Paralel kenar prizmadır.                                                  |

**Tablo 2 . Üç boyutta 14 Bravais örgü ve 7 kristal sistemi**



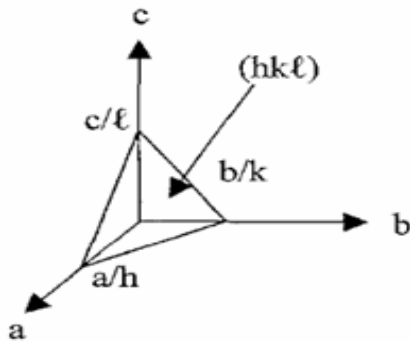
Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir. Bunlar *kristal örgü* ve *ters örgü*dür. Bir yapı için birden fazla örgü, bir örgü için de birden fazla eksen takımı seçme imkânı vardır. Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine tekrar çakıştırılabilir.

Kristal örgü, bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsüdür. Ters örgü ise kristalin verdiği kırınım deseni görüntüsüdür. Bir kristali döndürdüğümüzde, hem kristal örgüyü hem de ters örgüyü döndürmüş oluruz. Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi bir uzaydaki örgüdür. Ters örgü, kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Kristal örgüdeki vektörler *uzunluk* boyutunda, ters örgüdeki vektörler ise  $(uzunluk)^{-1}$  boyutundadır (Dikici, M., 1993).

### 2.2.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristallerde, doğrultu ve düzlemleri göstermek için bazı özel gösterimler kullanılır. Bir kristal içerisinde yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli kullanılabilir. Bu gösterim Miller tarafından bulunmuştur ve bu gösterim de kullanılan indislere Miller indisleri denir. Bu metodun kullanılması oldukça kolaydır. Herhangi bir kristal sistemde,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  birim hücre vektörleri göz önüne alınır. Düzlemlerin kristalin üç eksenini kestiği noktalar belirlenerek bulunur. Bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir. Elde edilen bu sayının tersi alınır. Bulunan sayılar en küçük tam sayı olacak şekilde ortak bir tam sayı ile çarpılır. Sonuçta bulunan sayılar bir parantez içinde toplanarak Miller indisleri bulunur (Durlu, T. N., 1992).

Örneğin; bir düzlemin Miller indisleri  $(hkl)$  ise düzlem, eksenleri  $1/h$ ,  $1/k$ ,  $1/l$  kesirsel mesafelerde keser. Eksen uzunlukları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ise düzlem, eksenleri gerçekte Şekil 15' de görüldüğü gibi  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$  mesafelerinde keser.



Şekil 15. Düzlemin Miller indisi ile gösterilmesi

Miller indisleri daima kesirden kurtarılır. Eğer bir düzlem, verilen bir eksene paralel ise bu eksen üzerindeki kesirsel kesen uzunluğu, sonsuz olur ve buna karşılık gelen Miller indisi ise sıfır alınır. Eğer bir düzlem bir ekseni negatif tarafta keserse bu eksene karşılık gelen indis negatiftir ve indisin üzerine bir çizgi konularak yazılır (Gezici, S., 1992).

### 2.2.3. Nokta Grubu

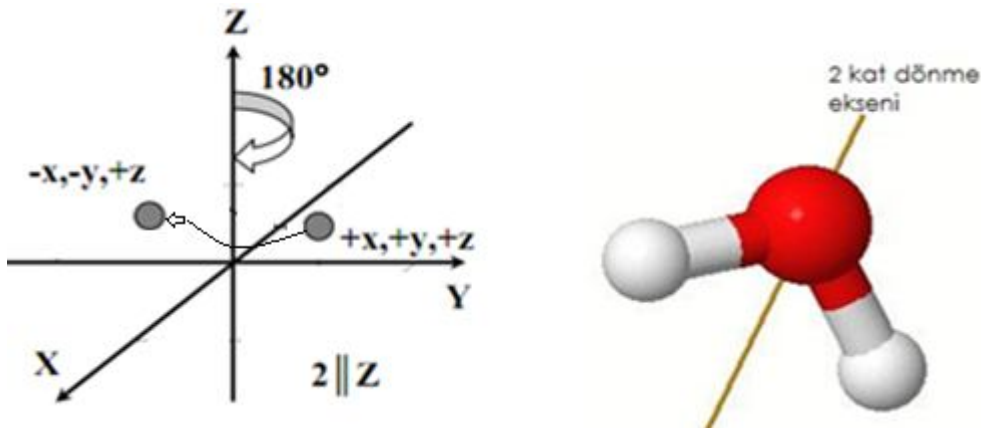
İki şekil herhangi bir yolla birbiri üzerine çakışıyorsa bu şekillere simetriklerdir. En az bir noktayı kendisi ile çakıştıran simetri işlemleri grubuna “nokta grubu” denir. Bazın simetrisi nokta grubu simetrisiyle ifade edilir. Özdeşlik, dönme, yansıma ve terslenme olmak üzere dört temel simetri nokta grubu simetrisini oluşturur. 32 tane kristalografik nokta grubu vardır.

#### 2.2.3.1 Özdeşlik Simetri Elemanı

Bir noktaya uygulandığında o noktanın durumunda hiçbir değişiklik yapmayan simetri elemanıdır. Bu simetri elemanı kristalografide 1 sembolü ile gösterilir.

#### 2.2.3.2. Dönme Simetri Elemanı

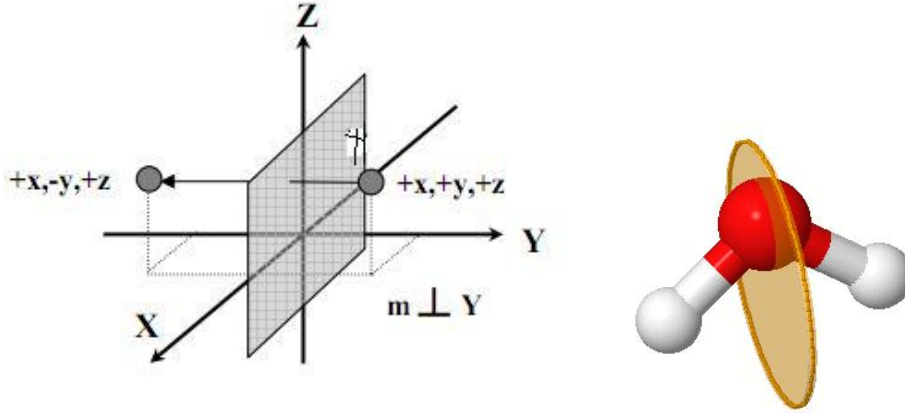
Bir noktayı bir eksen etrafında  $\alpha$  açısı kadar döndürme işlemi uygulayan simetri elemanıdır.  $\alpha$ , açıyı,  $n$ 'de her zaman bir tamsayı göstermek üzere  $n\alpha = 360^\circ$  bağıntısına uymak zorundadır. Ancak bu koşulla aynı nokta  $\alpha$  dönmesi  $n$  kere uygulanınca ilk konumuna gelir. Kristallerde beş çeşit dönme eksenini bulunur. Bunlar 1, 2, 3, 4 ve 6 kat dönme eksenidir. Şekil 16' da 2 katlı dönme eksenini verilmiştir.



Şekil 16 . 2 katlı dönme eksenini ve z eksenine paralel dönme simetrisi

### 2.2.3.3. Yansıma Simetri Elemanı

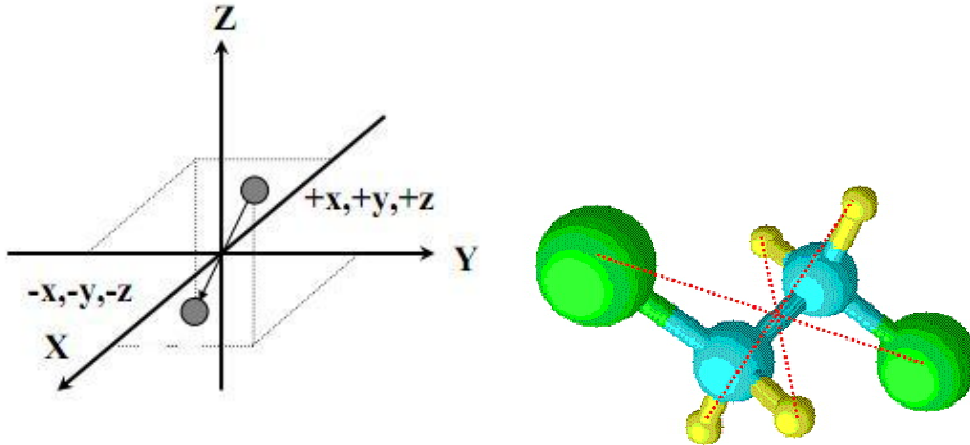
Bir düzlemden yansıma işlemi  $m$  sembolü ile gösterilen ayna yansıması olarak bilinir. Yansıma simetri işlemi,  $(x, y, z)$  koordinatlarındaki bir noktayı, ayna düzlemine çizilen bir dikme, ve devamında aynı şekilde aynanın arkasına doğru çizilen aynı uzunluktaki diğer bir dikmenin olduğu noktaya taşır.



Şekil 17. y eksenine dik ayna düzleminin ve ayna simetrisinin gösterimi

### 2.2.3.4. Terslenme Simetri Elemanı

Terslenme simetri işlemi, çoğu zaman bir merkeze göre terslenme olarak ele alınır. Terslenme işlemi uzaydaki konumu  $(x, y, z)$  olan bir noktayı orijin tersleme merkezi olarak alındığında  $(-x, -y, -z)$  noktasına taşır. Terslenme simetri elemanı kristalografide  $\bar{1}$  yada  $i$  ile gösterilir.



Şekil 18. Terslenme simetri elemanının ve simetri işleminin gösterimi

### 2.2.4. Uzay Grupları

Kristal uzayında bir atom yada molekülü simetri işlemleri ile eşlenik noktalara götüren simetri elemanlarının oluşturduğu gruba Uzay Grubu denir. Öteleme dışındaki simetri elemanlarının bileşimlerinin nokta gruplarını verdiğini biliyoruz. Bu durumda nokta grupları ile ötelemelerin bileşimleri uzay gruplarını verecektir. Nokta grupları ve öteleme işlemlerinin birleşimiyle elde edilemeyen uzay grupları da vardır. Böyle gruplar; vida eksenleri (dönme ve öteleme), kayma düzlemleri (ayna ve aynaya dik ötelenme) gibi simetri elemanlarını bulundurmaz. Bütün bu işlemlerle toplam 230 farklı uzay grubu elde edilir (Kabak, M., 2004).

## 2.3. KRİSTAL YAPILARIN ANALİZİ

### 2.3.1. Kristolografide Faz Sorunu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizinde kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptir. Kristaldeki bu üç boyutlu periyodik elektron yoğunluğunu temsil etmekte kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması beklenir. Periyodik bir fonksiyon, Fourier serileri kullanılarak ifade edilebilir. Bu nedenle, kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanmasında Fourier serileri kullanılır. Fourier serilerinin en genel şekli,

$$Y(\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_n e^{in\phi} \quad (41)$$

olarak yazılabilir. Burada  $K_n$ , Fourier katsayıları genelde kompleks sayılardır ve  $K_n$  ile yapı faktörü  $F_{hkl}$  arasında,

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (42)$$

bağıntısı vardır. Burada  $V$ , birim hücrenin hacmidir. Kristal içindeki bir  $x$ ,  $y$ ,  $z$  noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (43)$$

eşitliğinden hareketle hesaplanabilir (Harker, D. ve Kasper, 1948). Kristal yapı faktörü gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (44)$$

şeklinde olup, burada;

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (45)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (46)$$

dir. Herhangi bir  $F_{hkl}$  kristal yapı çarpanının faz açısı  $\phi_{hkl}$  ise ;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (47)$$

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

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (48)$$

dir. Bu durumda faz değeri için

$$|\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (49)$$

sonucu elde edilir.

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (50)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (51)$$

Bu değerler (44) eşitliğinde yerine yazıldığında;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (52)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (43) ifadesinde yerine yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \phi_{hkl})} \quad (53)$$

elde edilir. Bu üstel ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp (48) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (54)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı görülmektedir. Bu ifadeye göre,  $\rho$  elektron yoğunluğu;  $|F_{hkl}|$  genlikli, uzaysal doğrultuda yayılan,  $h, k, l$  ile belirlenen dalga boyuna sahip  $\phi_{hkl}$  fazları ile belirlenen orjinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formulu, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuştur.

$\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğunu Fourier toplamaları ile ifade edebilmek için  $|F_{hkl}|$  ve  $\phi_{hkl}$  değerlerinin bilinmesi gerekir. Ancak bu verilerle örnek elektron yoğunluğu değerleri hesaplanabilir. Oysa, X-ışınları kırınım yöntemi ile deneysel olarak elde edilebilen veriler,  $I_{hkl}$  dolayısıyla  $|F_{hkl}|^2$  değerleridir. Yani, denklem (54)' den elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için,  $\phi_{hkl}$  faz bilgisi eksik

kalmaktadır. Deneysel yolla ölçülemeyen bu faz değerlerinin bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Kristolografide “faz sorunu” olarak bilinen bu problem çözülmeden örnek yapı belirlenemez. Faz sorununun çözümü için çalışılan bileşiğin atomik kompozisyonuna bağlı olarak iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki; 1960’ların başlarına kadar kullanılmış olan “Patterson Ağır Atom yöntemi”, diğeri ise genellikle hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapısının çözülmesi için geliştirilmiş olan “Direkt yöntemlerdir”.

### 2.3.2 Patterson Yöntemi

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

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (55)$$

şeklinde yazılabilir, burada  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$  sırasıyla  $x$  ve  $x+u$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki  $\rho$  değerinde küçük olması durumunda  $P(u)$ ’nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olması ise her iki  $\rho$  değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları  $F(hkl)$  yerine  $|F(hkl)|^2$  olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı  $\phi$  nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda  $\rho(x,y,z)$  ve  $\rho(x+u,y+v,z+w)$  sırasıyla  $(x,y,z)$  ve  $(x+u,y+v,z+w)$  noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir, bu durumda denklem (55)’in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir;

$$P(u,v,w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (56)$$

$u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$  olmak üzere, Patterson uzayında  $(u,v,w)$  noktasındaki bir tepenin olması, birim hücre içinde  $(x_1, y_1, z_1)$  ve  $(x_2, y_2, z_2)$  noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom

içeren bir kristal için Patterson yönteminde  $N^2$  tane vektör elde edilir. Patterson uzayında,  $n$  tane atomun kendi üzerine çizilen  $N$  tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede  $N^2 - N$  tane Patterson tepesi mevcuttur (Stouth & Jensen, 1989).

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

$$\frac{\sum Z^2 a}{\sum Z^2 h} \approx 1 \quad (57)$$

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

### 2.3.3. Direkt Yöntemler

Direkt metotlar, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen verilerden doğrudan yapı faktörlerinin  $\phi_{hkl}$  fazını bulmaya çalışan metotlardır. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır (Giacovazzo, C., 1992) :

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

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180 olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü  $F_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}| \cos \phi$  ile verildiğinden  $F_{\vec{h}}$  değeri ya  $|F_{\vec{h}}|$  ya da  $-|F_{\vec{h}}|$  değerine sahip olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan atomlarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır. Çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bunula birlikte faz belirlemede eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan birisi de simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin

keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Bununla birlikte hücre orijinlerinin keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlarda yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Giacovazzo, C.,1992). Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir yada daha çok eşdeğer simetrikli faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo, C., 1992).

Direkt yöntemler, bir takım faz bağıntıları yardımıyla fazların, deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinden hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle direkt yöntemlerin ilk amacı mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntıları tanımlamaktadır. Bunun için öncelikle şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o denli kolay ulaşılır. Birkaç uygun yansıma seçilip, bunların fazları sayısal olarak belirlenip orijin tespit edilir ve sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı arttırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir.

Bu açıklama direkt metotların çok kısa bir özetidir. Metot, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir .

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce, elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olmayacağı gerçeğidir.

## **2.4. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMLENMESİ VE ARITIMI**

### **2.4.1. Kristal Yapının Çözümlemesi**

Kristalin birim hücre parametrelerini, birim hücre içindeki atomların konumlarını, atomlar arasındaki bağ açıları ve bağ uzunlukları gibi atom parametrelerinin teorik olarak saptanması kristal yapı çözümünü oluşturur.

SHELXS-97 Programı (Sheldrick, G.M., 1997) tek kristal difraktometresi verilerinden kristal yapıyı çözümlemek için yazılmış bir paket programıdır. Bu

programın çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren “hkl” uzantılı bir dosya ve komutları içeren “ins” uzantılı bir dosyaya daha ihtiyaç duyulur. Programda deneysel olarak elde edilen  $h$ ,  $k$ ,  $l$  ve  $\sigma(I)$  verileri girdi olarak kullanılır.

Aşağıda programda kullanılan bazı komutlar örneklerle de görüldüğü gibi açıklanmaya çalışılmıştır;

**TITL :** Programa verilen isim tanıtılır. İsim maksimum 76 karakter kadar olabilir.

**CELL:** X-ışını kırınım deneylerinde kullanılan ışığın dalga boyunu ve birim hücre parametrelerini tanımlamak için kullanılır. Örneğin incelediğimiz kristal yapılardan birisi için,

$a : 5.757(5) \text{ \AA}$   $b: 16.762(5) \text{ \AA}$   $c: 18.676(5) \text{ \AA}$

$\alpha: 90^\circ$   $\beta: 90^\circ$   $\gamma: 90^\circ$ ’dir.

**ZERR:** Birim hücredeki molekül sayısını belirten komut satırıdır. Örneğin yine çözdüğümüz birinci kristal için bu sayı 4’dür.

**LATT :** Belirtilen bir  $N$  sabiti ile örgü tipini ve yapını merkezi simetrik olup olmadığını göstermek için kullanılan komuttur.

$N=1$  basit örgü

$N=2$  cisim merkezli örgü

$N=3$  rombohedral örgü

$N=4$  yüzey merkezli örgü

Programda merkezi simetrik yapılar için  $N$  pozitif, merkezi simetrik olmayan yapılar için  $N$  negatiftir.

**SFAC :** Kristal yapıda hangi atomların olduğunu gösteren komut satırıdır.

C H N O gibi

**OMIT :** Verilen  $s$  katsayısı ile  $F > s\sigma(F)$  şartını sağlayan yansımaların kullanılmasını sağlayan komut satırıdır.

**FMAP :** Fourier sentezinin yapılmasını sağlayan komut satırıdır.

**PLAN :** Elektron yoğunluğu dağılımının düzenlenmesini sağlar.

**MORE :** Yazıcı çıktısının miktarını belirler.

SHELXL-97 programı SHELXS-97’de elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemi ile arıtılması için yazılmış bir programdır. SHELXL-97 programında ise yukarıdaki komutlara ek olarak kullanılan komutlardan bazıları da aşağıda ki gibidir.

**L.S. :** En küçük kareler yöntemiyle kaç döngü arıtım yapılacağını gösterir.

**FMAP :** Fourier sentezinin yapılmasını sağlayan komut satırıdır.

**WGHT :** Arıtımda kullanılacak ağırlık fonksiyonunun tanımlandığı komut satırıdır.

**MPLA :** Belirlenen atomların oluşturdukları düzlemin denklemini ve atomların bu düzleme dik uzaklıklarının hesaplandığı komut satırıdır.

**HFIX, AFIX :** Hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesini sağlayan komuttur.

**ANIS :** Anizotropik arıtma yapılmasını sağlayan komuttur.

**CONF :** Torsiyon açılarını tanımlanmasını sağlayan komuttur..

**ACTA :** CIF (Crystallographic Information File) dosyasının oluşturulmasını sağlayan komuttur.

**EXTI:** Sönüm düzeltmesi yapmak için kullanılan komuttur.

**MERG:** hkl dosyasını sıralayan ve simetri bağımlı yansımaları birleştiren komuttur.

**RTAB:** Atomlar arası uzaklıkları ve açıları bulmak için kullanılan komuttur.

**FVAR:** Skala faktörünü tanımlayan komut satırıdır.

**DFIX:** Atomlar arası bağ uzunluklarını, arıtma sırasında sabit tutmak için kullanılan komuttur.

**EQIV:** Simetri operatörünü tanımlamak için kullanılan komuttur.

**DELU:** Atomlarının bağ boyunca olan titreşimlerini kısıtlamak için kullanılan komuttur.

**FLAT:** Düzlemsel olması gereken ve düzlemsellikten sapma gösteren atom gruplarına düzlemselliği sağlamak için kullanılan komuttur.

**EADP:** Parçalanan atomların anizotropik parametrelerini eşitlemek için kullanılan komuttur.

**ISOR:** Parçalanan atomlara anizotropik arıtım uyguladıktan sonra izotropik arıtıma yakın bir arıtım uygulamak için kullanılan komuttur.

**FREE:** Parçalanan atomlar arasındaki oluşan istenmeyen bağları ortadan kaldırmak için kullanılan komuttur.

#### 2.4.2. Kristal Yapının Arıtılması

Bir kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözüldükten sonra, yani atomik koordinatları kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra; atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen yapı çarpanlarına karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele

karşılık gelen elektron yoğunluklarının en iyi uyumun sağlaması amacı ile, hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve deneysel değerlere daha uygun hale getirilmesi işlemine *arıtım işlemi* denilmektedir. Arıtım işlemi ile; yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir.

Yapı arıtımı işleminde yaygın olarak *en küçük kareler* yöntemi ve *Fark Fourier Sentezi* kullanılmaktadır.

#### 2.4.2.1. En Küçük Kareler Yöntemi

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

$$D = \sum_{hkl} [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (58)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık çarpanı ile çarpılır. Ağırlık çarpanı  $w(hkl)$ , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerler de kullanılarak eşitlik (58)'deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|]^2 \quad (59)$$

#### 2.4.2.2. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Yani hesaplanan elektron yoğunluğu için eşitlik (43) kullanılarak; ( $\vec{h} = \vec{G}$ )

$$\rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (60)$$

ve ölçülen elektron yoğunluğu

$$\rho_{ölç}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (61)$$

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

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-i2\pi(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad (62)$$

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

#### 2.4.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

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

1. Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristallografide “R indisi” olarak bilinen güvenilirlik çarpanıdır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (63)$$

Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı çarpanları arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4 ve 05 gibi oldukça büyük değerler alan  $R$  çarpanının, simetri merkezli kristaller için 0.4 den küçük, simetri merkezi olmayan kristaller için 0.3 den küçük değerlere düşmesi beklenir [29]. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması  $R$  değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur. Ancak tek başına  $R$  kriterinin belirlenmesi yeterli olmamaktadır. Çünkü orada kristalden toplanan bütün  $(hkl)$  yansımalarının şiddet katkıları eşit kabul edilmektedir. Bu nedenle her  $(hkl)$  düzleminden alınan yansımanın şiddete etkisi dikkate alınarak ağırlıklı güvenilirlik çarpanı tanımlanır.

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

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)}} \quad (64)$$

şeklinde verilir. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. Eşitlik (64)’ de  $w$ , ağırlık fonksiyonudur.  $w=1$  değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenirlik çarpanı  $R_w$ , güvenirlik çarpanı  $R'$  den biraz daha büyük değerler alabilir.

3. Yapının doğruluğu için üçüncü kriter, “Yerleştirme Çarpanı” olarak bilinen  $S$  çarpanıdır;

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{n - p}} \quad (65)$$

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

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

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda  $(0.001) \text{\AA}$ , bağ uzunluklarında  $(0.01) \text{\AA}$  ve bağ açılarında  $1^\circ$  den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Yapıda herhangi bir kusurlu durum varsa, bu gruba ait atomik parametrelerde diğer gruplara göre daha az bir duyarlılığında azalma meydana gelir.

### 3 . DENEYSEL ÇALIŞMALAR

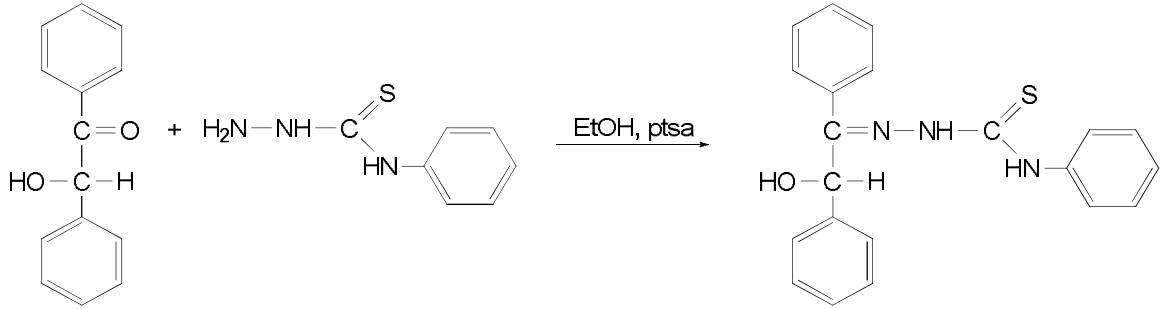
Bu bölümde üç farklı kristalin elde edilmesi ve bunların X-ışını kırınımı sonuçlarına göre yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kristaller Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiştir.

#### 3.1. Kristallerin Elde Edilmesi

##### 3.1.1 (S)-2-(2-hidroksi-1,2-difeniletiden)-N-fenilhidrazinkarbotiyoamid

###### Kristalinin Elde Edilmesi

2.122 gram (10mmol) 2-2-hidroksi-1,2-difeniletanon (benzoin) ve 1.6723 gram (10mmol) 4-feniltiyosemikarbazid 50 mL saf etanol içinde çözülerek bir çözelti hazırlandı. Bu çözeltiye 0.005 gram *p*-toluen-sülfonik asit katalizör olarak karıştırılarak geri soğutucuda ısıtıldı. İstenen ürün oda sıcaklığında soğutulurken yavaş yavaş su eklenerek çöktürüldü, ardından süzüldü ve soğuk etanolle yıkandıktan sonra havada kurutuldu. Bu maddenin alkolle oluşturduğu çözeltinin buharlaştırılmasıyla X- ışını analizi için uygun olan parlak kristaller elde edildi.



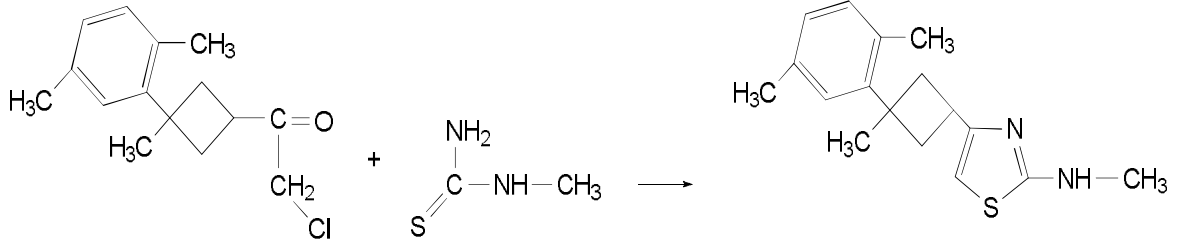
Şekil 19. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı

##### 3.1.2. 4-[3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobütil]-N-metiltiyazol-2-amin

###### Kristalinin Elde Edilmesi

Aşağıdaki şemada bileşiğin sentezi basitçe gösterildi. 0.251 gram(1mmol) 2-kloro-1-[3-(2,5-dimetilfenil)-3-metilsiklobütil]etanon içeren 50mL çözelti, 0.0902 gram 1-metiltiyöürenin (1 mmol) saf etanoldeki çözeltisine 1 saat boyunca damla damla eklendi. Sıcaklık 50-55 °C’ de geri soğutucuda 2 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına

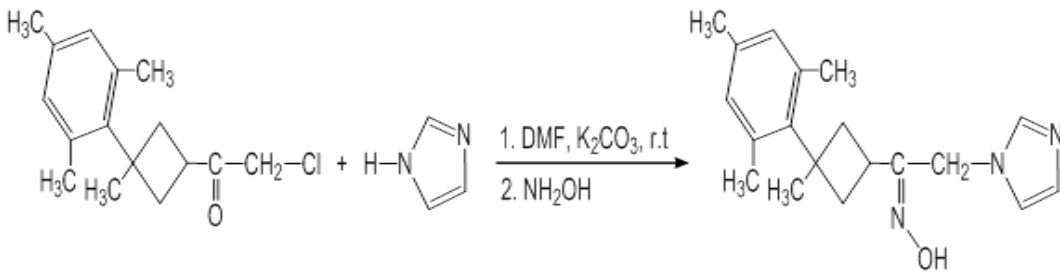
kadar soğutuldu ve sulu  $\text{NH}_3$  (5%) çözeltisi ile bazık hale getirildi. Oluşan sarı çökelti çekildi, birkaç kez sulu  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile yıkandı ve havada kurutuldu. Kristal yapı belirlemek için uygun olan tek kristal, etanollü olan çözeltiden buharlaştırma yöntemiyle elde edildi.



**Şekil 20.**  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$  kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı

### 3.1.3. (Z)-2-(1H-imidazol-1-yl)-1-(3-mesitil-3-metilsiklobütül) ethanon oksim Kristalinin Elde Edilmesi

0.6808 gram (10 mmol) imidazol içeren çözelti, 2.6479 gram (10 mmol) 1-metil-1-mesitil-3-(2-kloro-1-oksoetil) siklobütan ( $\alpha$ -haloketon) ile 20 mL kuru DMF,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10 mmol) maddesinin katalizör olarak bulunduğu çözeltiye damlatılarak eklendi. Karışım gece boyunca karıştırıldı. Tepkimenin bitişi IR spektroskopu ile gözlenerek belirlendi. Sonra, 20 mL DMF ile 0.6949 gram (10 mmol) hidroksilamine hidroklorür'den oluşan çözelti damlatılarak eklendi. Hidroksilamin eklendikten sonra sıcaklık  $50-55\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelti çözüldü, birkaç kez yıkandı ve havada kurutuldu. Kristal yapı belirleme için uygun olan tek kristal buharlaştırılarak elde edildi.



**Şekil 21.**  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$  kristalinin sentezi ve kimyasal diyagramı

### 3.2. Kristallerin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristallere ait deneysel veriler Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan tek kristal difraktometresi ile elde edildi. 0.71073 Å dalga boylu  $MoK_{\alpha}$  karakteristik X-ışını kullanılarak 296 °K de toplandı. Bu veriler yardımı ile her bir kristalin uzay grubu, birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı bulundu. Bütün yapılar direkt metotlar yardımı ile çözüldü (Farrugia,1997; Sheldrick, 1997; Farrugia, 1999). Fourier haritasında çıkan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek hidrojen dışındaki tüm atomların konumları bulundu. Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi tamamlandı. (Farrugia,1997; Sheldrick, 1997; Farrugia, 1999).

#### 3.2.1. $C_{21}H_{19}N_3OS$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristalin  $P 2_1 2_1 2_1$  ortorombik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı  $Z = 4$  olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Birim hücre parametreleri ise  $a=5.757(5)\text{Å}$ ,  $b=16.762(5)\text{Å}$ ,  $c=18.676(5)\text{Å}$  olarak bulunmuştur. 0.71073 Å dalgaboylu  $MoK_{\alpha}$  ışınları kullanılarak 4979 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 2403 tanesinin bağımsız yansımalar olduğu tespit edilmiştir. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden,  $I \geq 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1592 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır.  $C_{21}H_{19}N_3OS$  kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 3' de verilmiştir. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, çözüm esnasında bulunmayan H atomları geometrik konumlardan bulunmuştur. Bulunan H atomları izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu kabul edilebilir sınırlara ininceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 4' de, kristale ait atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarından bazıları ise Tablo 5' de verilmiştir.

**Tablo 3.** C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.

|                                                           |                                                             |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                           | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS           |
| Moleküler Ağırlık                                         | 361.45                                                      |
| Sıcaklık                                                  | 296(2) K                                                    |
| Dalga Boyu                                                | 0.71073 Å                                                   |
| Kristal Sistemi                                           | Ortorombik                                                  |
| Uzay Grubu                                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>                      |
| Birim Hücre Boyutları                                     | a= 5.7570 (5) Å b=16.7620 (5) Å c=18.6760 (5) Å             |
| Birim Hücresinin Hacmi                                    | 1802.2 (17) Å <sup>3</sup>                                  |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)                        | 4                                                           |
| Hesaplanan Yoğunluk                                       | 1.33 g cm <sup>-1</sup>                                     |
| Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)                            | 0.195 mm <sup>-1</sup>                                      |
| θ aralığı                                                 | 3.3/28.9                                                    |
| <i>h, k, l</i> aralığı                                    | $-6 \leq h \leq -7; -21 \leq k \leq 22; -20 \leq l \leq 25$ |
| Toplanan Yansıma Sayısı                                   | 4979                                                        |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                   | 2403                                                        |
| Gözlenen Yansıma Sayısı ( $I > 2\sigma$ )                 | 1592                                                        |
| Goof(S)                                                   | 0.962                                                       |
| R ( $I > 2\sigma$ )                                       | 0.0842                                                      |
| wR ( $I > 2\sigma$ )                                      | 0.1118                                                      |
| $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 0.235, -0.236                                               |

**Tablo 4.** C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)

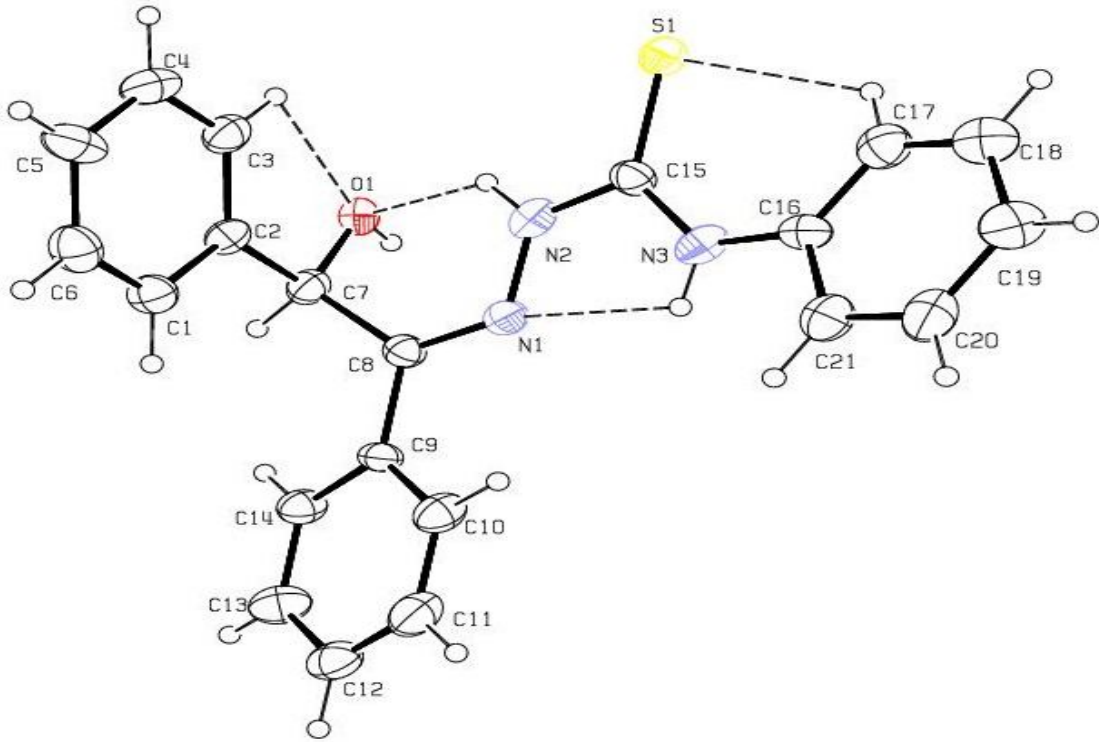
| Atom | x            | y           | Z            | U(eq) [Å <sup>2</sup> ] |
|------|--------------|-------------|--------------|-------------------------|
| S1   | -0.21825(16) | 0.54007(5)  | 0.12169(5)   | 0.0509(3)               |
| O1   | 0.4403(4)    | 0.42076(15) | 0.03932(12)  | 0.0552(9)               |
| N1   | 0.2715(5)    | 0.39774(15) | 0.18681(13)  | 0.0409(8)               |
| N2   | 0.1299(5)    | 0.44463(17) | 0.14516(14)  | 0.0479(9)               |
| N3   | -0.0731(5)   | 0.47071(17) | 0.24521(14)  | 0.0478(10)              |
| C1   | 0.2777(7)    | 0.2117(2)   | 0.06851(18)  | 0.0484(11)              |
| C2   | 0.2772(6)    | 0.29035(19) | 0.04655(15)  | 0.0380(9)               |
| C3   | 0.1059(6)    | 0.3158(2)   | -0.00041(18) | 0.0492(11)              |
| C4   | -0.0597(7)   | 0.2630(3)   | -0.02469(18) | 0.0579(14)              |
| C5   | -0.0589(8)   | 0.1850(3)   | -0.0013(2)   | 0.0640(16)              |
| C6   | 0.1095(7)    | 0.1599(2)   | 0.0448(2)    | 0.0593(14)              |
| C7   | 0.4586(6)    | 0.3471(2)   | 0.07589(16)  | 0.0423(11)              |
| C8   | 0.4262(6)    | 0.3539(2)   | 0.15712(16)  | 0.0383(10)              |
| C9   | 0.5670(5)    | 0.30404(19) | 0.20505(17)  | 0.0373(10)              |
| C10  | 0.4850(7)    | 0.2847(2)   | 0.27332(17)  | 0.0499(11)              |
| C11  | 0.6106(7)    | 0.2366(3)   | 0.3178(2)    | 0.0633(16)              |
| C12  | 0.8212(7)    | 0.2072(2)   | 0.2977(2)    | 0.0580(14)              |
| C13  | 0.9086(7)    | 0.2269(3)   | 0.2310(2)    | 0.0575(14)              |
| C14  | 0.7823(6)    | 0.2739(2)   | 0.18559(18)  | 0.0462(11)              |
| C15  | -0.0510(6)   | 0.48314(18) | 0.17442(18)  | 0.0420(11)              |
| C16  | -0.2537(6)   | 0.48811(19) | 0.29374(18)  | 0.0431(10)              |
| C17  | -0.4271(7)   | 0.5419(2)   | 0.2839(2)    | 0.0547(12)              |
| C18  | -0.5982(7)   | 0.5503(2)   | 0.3348(2)    | 0.0603(12)              |
| C19  | -0.5962(7)   | 0.5066(3)   | 0.3967(2)    | 0.0623(14)              |
| C20  | -0.4198(8)   | 0.4534(3)   | 0.4071(2)    | 0.0660(16)              |
| C21  | -0.2500(7)   | 0.4435(2)   | 0.35657(19)  | 0.0530(12)              |

### 3.2.1.1. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS Kristali İçin Sonuçlar

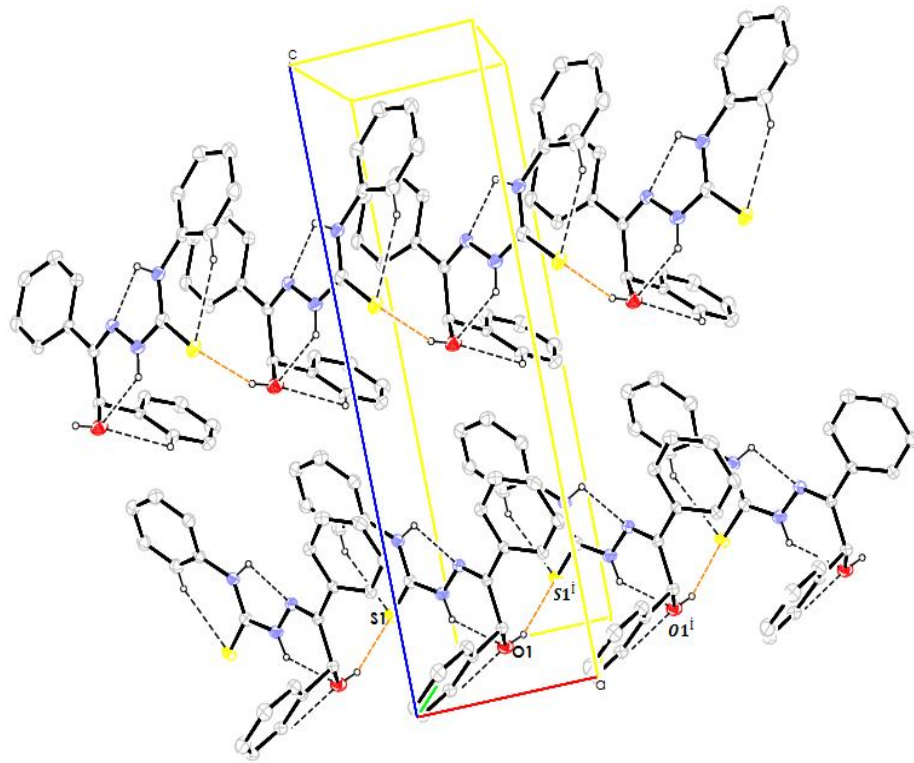
C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristaline ait simetri kodları 1)  $x, y, z$ ; 2)  $x, -y, -z$ ; 3)  $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ; 4)  $-x, 1/2 - y, 1/2 + z$  şeklindedir. Şekil 22'den de görüldüğü gibi C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS tek kristalinde üç tane benzen halkası bulunmaktadır. Bu halkalar merkezde bulunan hidrazin grubu ile birbirine bağlanmıştır. Cg1(C1—C6), Cg2(C9—C14) ve Cg3(C16—C21) benzen halkaları arasındaki dihedral açılar, Cg3 / Cg1=30.60(25)°, Cg3 / Cg2=28.43(22)°, Cg2 / Cg1=82.31(30)°'dir. Bu halkaların her biri yaklaşık olarak düzlemseldir ve halkaların düzlemsellikten en büyük sapma değerleri sırasıyla 0.0054 Å, 0.0063 Å ve 0.0050 Å olarak bulunmuştur.

Hidrazin grubundaki N1—N2 tek bağının uzunluğu 1.374(4) Å olarak bulunmuştur. Bu değer N—N tek bağ uzunluğu 1.45 Å ile N=N çift bağ uzunluğu 1.25 Å arasında olmakla birlikte literatürde verilen 1.363(3) Å (Yüksektepe ve ark., 2006) ve 1.379(2) Å (Sheeja ve ark., 2010) değerleriyle uyumludur. Ayrıca C8=N1 çift bağ mesafesi 1.281(4) Å literatürde bulunan diğer değerlerle 1.2810(19) Å (Liu ve ark., 2005) ve 1.272(2) Å (Ma ve ark., 2008) uyuşmaktadır. Hidrazin grubu tamamen düzlemseldir ve N2—N1=C8—C9 torsiyon açısı -178.58(5)°'dir. Bu değerde literatürde verilen 177.12(17)° (Çalışkan ve ark., 2006) ve -178.5(2)° (Saraçoğlu ve ark., 2004) ile uyumludur. S1=C15 bağ uzunluğu 1.676(13) Å'dur. Bir S=C çift bağı için beklenen 1.61 Å'dan daha uzundur (Pauling, 1963). Bu sapmanın kaynağının S1 atomunun molekül içi hidrojen bağı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 23' de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. Molekülde dört adet N—H...O, N—H...N, C—H...O, C—H...S molekül içi hidrojen bağı etkileşmesi vardır. Moleküller arası hidrojen bağında ise O1 atomu (simetri kodu:  $x, y, z$ ) verici gibi davranarak S1 atomu (simetri kodu:  $1 + x, y, z$ ) ile O—H...S hidrojen bağı oluşturmaktadır. Böylece oluşan bağlarla molekül [100] doğrultusu boyunca ilerleyerek kristal yapıyı oluşturmaktadır. Tablo 6' da C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristaline ait hidrojen bağı etkileşimleri verilmektedir.



**Şekil 22:**  $C_{21}H_{19}N_3OS$  molekülün ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



**Şekil 23.**  $C_{21}H_{19}N_3OS$  kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi

**Tablo 5.** C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)

|         |          |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
| O1 - C7 | 1.416(4) | N2 – C15 | 1.341(4) |
| C2 – C7 | 1.515(5) | C15 – S1 | 1.676(3) |
| C7 – C8 | 1.533(4) | C15 – N3 | 1.345(4) |
| C8 – N1 | 1.281(4) | N3 – C16 | 1.410(4) |
| N1 –N2  | 1.374(4) | C8 – C9  | 1.469(5) |

Bağ açıları (°)

|              |          |                |          |
|--------------|----------|----------------|----------|
| O1 – C7 – C2 | 108.8(3) | N3 – C15 – S1  | 127.7(3) |
| O1 – C7 – C8 | 113.8(3) | N2 – C15 – N3  | 113.5(3) |
| C8 – N1 – N2 | 119.7(3) | N1 – N2 – C15  | 120.4(3) |
| N1 – C8 – C7 | 123.8(3) | C17 – C16 – N3 | 126.3(3) |
| N1 – C8 – C9 | 116.5(3) | N2 – C15 – S1  | 118.7(3) |

Torsiyon açıları (°)

|                     |           |                    |          |
|---------------------|-----------|--------------------|----------|
| O1 – C7 – C8 – N1   | 41.8(5)   | N1 – N2 – C15 – N3 | 0.2(4)   |
| O1 – C7 – C8 – C9   | -142.7(3) | N1 – N2 – C15 – S1 | 179.7(2) |
| C9 – C8 – N1 – N2   | -178.6(3) | C8 – N1 – N2 – C15 | 171.7(3) |
| C16 – N3 – C15 – S1 | 12.4(6)   | N3 – C15 – N2 – N1 | 0.2(4)   |
| C16 – N3 – C15 – N2 | -168.2(3) | N1 – C8 – C7 – C2  | -79.6(4) |

**Tablo 6.** C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS kristaline ait hidrojen bağları

| <b>D - H ...A</b>         | <b>D – H (Å)</b> | <b>H...A (Å)</b> | <b>D...A(Å)</b> | <b>D - H...A (°)</b> |
|---------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------------|
| O1 – H1...S1 <sup>i</sup> | 0.82             | 2.42             | 3.198(4)        | 158                  |
| N2 – H2...O1              | 0.86             | 2.04             | 2.695(4)        | 132                  |
| N3 – H3A...N1             | 0.86             | 2.12             | 2.573(5)        | 112                  |
| C3 – H3...O1              | 0.93             | 2.36             | 2.711(5)        | 102                  |
| C17 – H17...S1            | 0.93             | 2.63             | 3.259(5)        | 126                  |

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

### 3.2.2. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristalin  $P 1 2_1/c 1$  monoklinik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı  $Z = 4$  olarak yerleştiği tespit edilmiştir. Birim hücre parametreleri ise  $a=6.3972(4) \text{ \AA}$ ,  $b=9.4988(6) \text{ \AA}$ ,  $c=26.016(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=93.496(2)^\circ$  olarak bulunmuştur.  $0.71073 \text{ \AA}$  dalga boylu  $MoK_\alpha$  ışınları kullanılarak 6838 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 3577 tanesinin bağımsız yansımalar olduğu görülmüştür. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden,  $I \geq 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1341 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 7’de verilmiştir. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, çözüm esnasında bulunmayan H atomları geometrik konumlarında bulunmuştur. Bulunan H atomları izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu kabul edilebilir sınırlara ininceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 8’ de, kristale ait atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarından bazıları ise Tablo 9’ da verilmiştir.

**Tablo 7.** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım bilgileri.

|                                                            |                                                               |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                            | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S              |
| Moleküler Ağırlık                                          | 286.4                                                         |
| Sıcaklık                                                   | 296(2) °K                                                     |
| Dalga Boyu                                                 | 0.71073 Å                                                     |
| Kristal Sistemi                                            | Monoklinik                                                    |
| Uzay Grubu                                                 | <i>P</i> 1 2 <sub>1</sub> /c 1                                |
| Birim Hücre Boyutları                                      | a=6.3972 (4) Å b=9.4988 (6) Å c=26.016 (2) Å<br>β=93.496 (7)° |
| Birim Hücresinin Hacmi                                     | 1577.94 (7) Å <sup>3</sup>                                    |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)                         | 4                                                             |
| Hesaplanan Yoğunluk                                        | 1.21 g cm <sup>-3</sup>                                       |
| Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)                             | 0.198 mm <sup>-1</sup>                                        |
| θ aralığı                                                  | 3.2 / 29.0                                                    |
| <i>h, k, l</i> aralığı                                     | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8; -5 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34    |
| Toplanan Yansıma Sayısı                                    | 6838                                                          |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                    | 3577                                                          |
| Gözlenen Yansıma Sayısı ( <i>I</i> > 2σ)                   | 1341                                                          |
| Goof (S)                                                   | 1.000                                                         |
| R ( <i>I</i> >2σ)                                          | 0.2150                                                        |
| wR ( <i>I</i> >2σ)                                         | 0.2913                                                        |
| Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> ) | 0.42, -0.23                                                   |

**Tablo 8.** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

| Atom | x          | y           | z           | U(eq)[Å <sup>2</sup> ] |
|------|------------|-------------|-------------|------------------------|
| S1   | 0.2741(2)  | 0.19311(15) | 0.07061(6)  | 0.0689(6)              |
| N1   | 0.2222(6)  | 0.4521(4)   | 0.04358(16) | 0.0689(6)              |
| N2   | -0.0580(6) | 0.3060(4)   | 0.01600(19) | 0.0622(19)             |
| C1   | 0.6961(7)  | 0.7708(5)   | 0.19030(19) | 0.0459(17)             |
| C2   | 0.8686(7)  | 0.7156(5)   | 0.21805(19) | 0.0506(17)             |
| C3   | 0.9213(8)  | 0.7494(6)   | 0.2689(2)   | 0.0560(19)             |
| C4   | 0.7933(10) | 0.8433(6)   | 0.2926(2)   | 0.065(2)               |
| C5   | 0.6202(9)  | 0.9014(6)   | 0.2658(2)   | 0.067(2)               |
| C6   | 0.5673(7)  | 0.8678(5)   | 0.2142(2)   | 0.0498(17)             |
| C7   | 0.3794(8)  | 0.9400(6)   | 0.1882(2)   | 0.080(3)               |
| C8   | 1.1078(9)  | 0.6873(6)   | 0.2979(3)   | 0.085(3)               |
| C9   | 0.6612(7)  | 0.7341(5)   | 0.1337(2)   | 0.0500(17)             |
| C10  | 0.7297(7)  | 0.5838(6)   | 0.1165(2)   | 0.059(2)               |
| C11  | 0.5359(7)  | 0.5775(5)   | 0.0784(2)   | 0.0535(19)             |
| C12  | 0.4367(7)  | 0.6928(5)   | 0.11236(19) | 0.0515(17)             |
| C13  | 0.7567(9)  | 0.8517(6)   | 0.1005(2)   | 0.073(2)               |
| C14  | 0.4132(7)  | 0.4431(5)   | 0.07150(18) | 0.0482(17)             |
| C15  | 0.4639(9)  | 0.3138(6)   | 0.0891(2)   | 0.067(2)               |
| C16  | 0.1312(8)  | 0.3279(5)   | 0.0403(2)   | 0.0485(17)             |
| C17  | -0.1521(8) | 0.1692(5)   | 0.0127(2)   | 0.066(2)               |

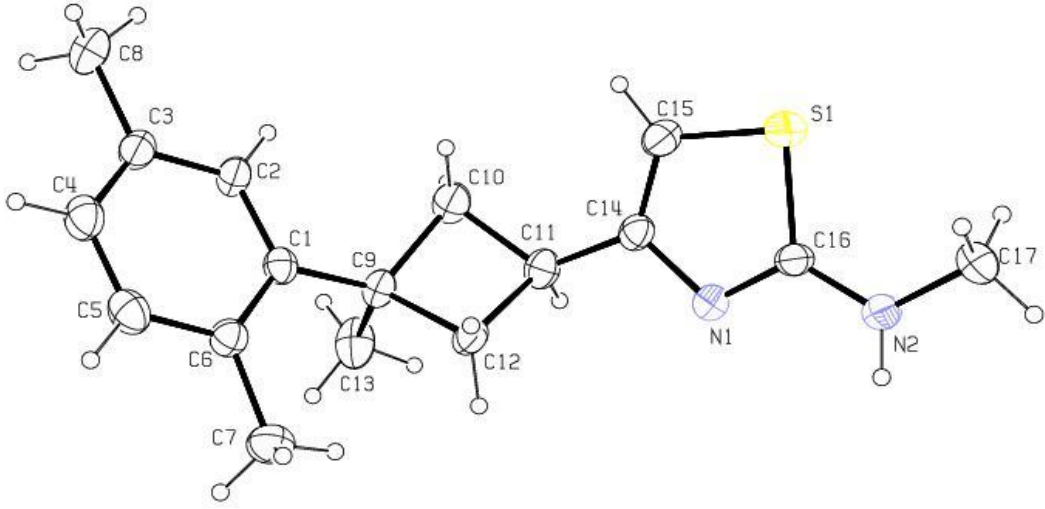
### 3.2.2.2. $C_{17}H_{22}N_2S$ Kristali İçin Sonuçlar

Bu kristal simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1)  $x, y, z$  ; 2)  $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$  ; 3)  $-x, -y, -z$  ; 4)  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$  şeklindedir. Şekil 24'den de görüldüğü gibi  $C_{17}H_{22}N_2S$  tek kristali birbirine bağlı benzen, siklobutan ve tiyazol halkalarından oluşmaktadır. Cg1(C9—C12) siklobütan, Cg2(C14—C15—S1—C16—N1) tiyazol ve Cg3(C1—C6) benzen halkaları arasındaki dihedral açılar, Cg3/Cg1=59.04(12)°, Cg3 / Cg2=25.51(20)°, Cg2 / Cg1=21.73(18)° 'dir. Bu halkaların her biri yaklaşık olarak düzlemseldir ve halkaların düzlemsellikten en büyük sapmaları sırasıyla 0.1476 Å, 0,0050 Å ve 0,0038 Å olarak bulunmuştur.

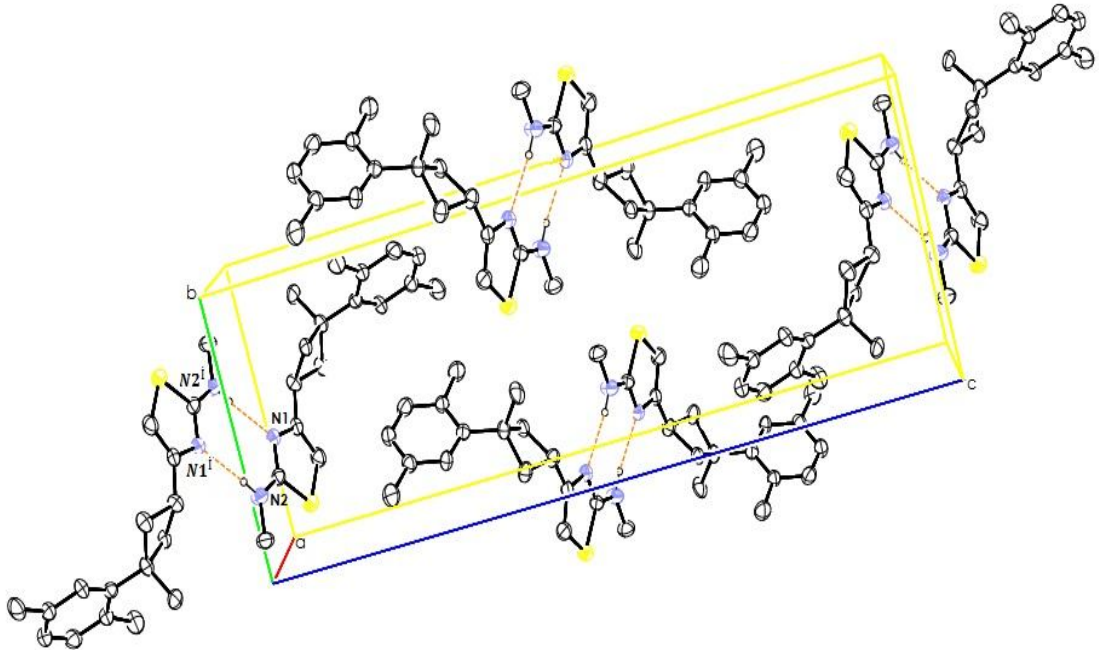
Siklobütan halkası C10/C9/C12 atomlarının oluşturduğu düzlem ile C10/C11/C12 atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki 30.58(27)° lik dihedral açı nedeniyle bükülmüş konformasyona sahiptir. Bu açı değeri benzer yapıların incelendiği çalışmalarda verilen 28.16(3)° (Yüksektepe ve ark., 2005) ve 29.03(13)° (Yüksektepe ve ark., 2004) ile uyumludur.

$C_{17}H_{22}N_2S$  molekülünün seçilen geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) Tablo 9' da verilmiştir. Tablo 9'da verilen X-ışını kırınımı sonuçları incelendiğinde tiyazol halkasındaki N1=C16 çift bağının beklendiği gibi N1—C14 tek bağ uzunluğundan daha kısa olduğu görülür. N1=C16 ve N1—C14 bağ uzunlukları sırası ile 1.316(6) Å ve 1.386(6) Å olarak bulunmuştur. C14=C15 bağ uzunluğu ise 1.344(7) Å ile çift bağ karakterindedir. S1—C15 ve S1—C16 bağ uzunlukları sırası ile 1.717(6) Å ve 1.734(5) Å olarak bulunmuştur. Bu bağ uzunlukları, S1 atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış iki çift elektronun C15 ve C16 atomları arasında delokalizasyonu nedeniyle literatürde kabul edilen 1.76 Å değerinden (Allen, 1984) daha kısa olsa da tiyazol halkası için literatürde verilen değerlerle uyumludur (Ai-Xi ve ark., 2008).

$C_{17}H_{22}N_2S$  kristalinin molekül içi hidrojen bağı yoktur. Moleküller arası bir tane N—H...N hidrojen bağı bulunur. Şekil 25' de moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. N1 atomu (simetri kodu:  $x, y, z$ ) verici gibi davranarak N2 atomu (simetri kodu:  $-x, 1 - y, -z$ ) ile N—H...N hidrojen bağı oluşturmaktadır. Böylece oluşan  $R_2^2(8)$  motifli dimerler [101] doğrultusu boyunca ilerleyerek kristal yapıyı oluşturur. Tablo 10' da  $C_{17}H_{22}N_2S$  kristali için hidrojen bağı etkileşimi verilmiştir.



**Şekil 24.**  $C_{17}H_{22}N_2S$  molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



**Şekil 25.**  $C_{17}H_{22}N_2S$  kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi

**Tablo 9.** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| N1 – C16  | 1.316(6) | N2 – C17  | 1.432(6) |
| N1 – C14  | 1.386(6) | C10 – C11 | 1.539(7) |
| C14 – C15 | 1.344(7) | C10 – C9  | 1.567(7) |
| S1 – C15  | 1.717(6) | C9 – C13  | 1.559(7) |
| S1 – C16  | 1.734(5) | C9 – C12  | 1.558(6) |
| C16 – N2  | 1.347(6) | C1 – C9   | 1.517(7) |
| C3 – C8   | 1.494(7) | C11 – C14 | 1.504(7) |
| C6 – C7   | 1.508(7) | C12 – C11 | 1.565(6) |

Bağ açıları (°)

|                |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| C16 – N2 – C17 | 122.1(4) | C12 – C11 – C14 | 115.8(4) |
| C15 – S1 – C16 | 88.8(3)  | C10 – C11 – C14 | 120.2(5) |
| N1 – C16 – N2  | 123.3(4) | C8 – C3 – C2    | 122.2(5) |
| C16 – N1 – C14 | 110.6(4) | C7 – C6 – C1    | 124.9(5) |

Torsiyon açıları (°)

|                     |           |                       |          |
|---------------------|-----------|-----------------------|----------|
| C17 - N2 - C16 - N1 | 179.3(5)  | N2 - C16 - N1 - C14   | 179.0(4) |
| C17 - N2 - C16 - S1 | -1.2(7)   | C7 – C6 – C1 – C9     | 2.8(8)   |
| C8 – C3 – C2 – C1   | 179.6(5)  | C15 – C14 – C11 – C10 | -10.4(8) |
| C2 – C1 – C9 – C10  | 33.6(6)   | C6 – C1 – C9 – C12    | -49.7(7) |
| C15 - S1 - C16 - N2 | -178.6(4) | N1 – C14 – C11 – C12  | 66.8(6)  |

**Tablo 10.** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S kristalinin hidrojen bağları

| D – H ... A                 | D – H (Å) | H...A (Å) | D...A(Å) | D - H...A (°) |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|---------------|
| N2 – H2 ... N1 <sup>i</sup> | 0.86      | 2.09      | 2.930(6) | 166           |

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

### 3.2.3. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

Kristalin  $P c c n$  ortorombik uzay gurubuna ait olduğu saptanmış ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı  $Z = 8$  olarak tespit edilmiştir. Birim hücre parametreleri ise  $a=31.4660(17)$  Å,  $b=11.2140(7)$  Å,  $c=10.0710(8)$  Å olarak bulunmuştur.  $0.71073$  Å dalga boylu  $MoK_{\alpha}$  ışınları kullanılarak 9437 yansıma toplanmış ve bu yansımaların 3600 tanesinin bağımsız yansımalar olduğu görülmüştür. Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi uygulanan verilerden,  $I \geq 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1364 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmıştır. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 11’de verilmiştir. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, çözüm esnasında bulunmayan H atomları geometrik konumlarından bulunmuştur. Bulunan H atomları izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu kabul edilebilir sınırlara ininceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 12’ de, kristale ait atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarından bazıları ise Tablo 13’ de verilmiştir.

**Tablo 11.** C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve yapı arıtım verileri.

|                                                           |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal Formül                                           | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O                  |
| Moleküler Ağırlık                                         | 311.4                                                             |
| Sıcaklık                                                  | 296(2) K                                                          |
| Dalga Boyu                                                | 0.71073 Å                                                         |
| Kristal Sistemi                                           | Ortorombik                                                        |
| Uzay Grubu                                                | <i>P c c n</i>                                                    |
| Birim Hücre Boyutları                                     | a=31.466(17) Å b=11.214(7) Å c=10.071(80)Å                        |
| Birim Hücresinin Hacmi                                    | 3553.65 (28) Å <sup>3</sup>                                       |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)                        | 8                                                                 |
| Hesaplanan Yoğunluk                                       | 1.16 g cm <sup>-1</sup>                                           |
| Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ)                            | 0.073 mm <sup>-1</sup>                                            |
| θ aralığı                                                 | 3.3 / 27.7                                                        |
| <i>h, k, l</i> aralığı                                    | $-40 \leq h \leq 22$ ; $-7 \leq k \leq 14$ ; $-11 \leq l \leq 12$ |
| Toplanan Yansıma Sayısı                                   | 9437                                                              |
| Bağımsız Yansıma Sayısı                                   | 3600                                                              |
| Gözlenen Yansıma Sayısı ( $I > 2\sigma$ )                 | 1364                                                              |
| Goof(S)                                                   | 1.011                                                             |
| R ( $I > 2\sigma$ )                                       | 0.2141                                                            |
| wR ( $I > 2\sigma$ )                                      | 0.2740                                                            |
| $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 0.231, -0.191                                                     |

**Tablo 12.** C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

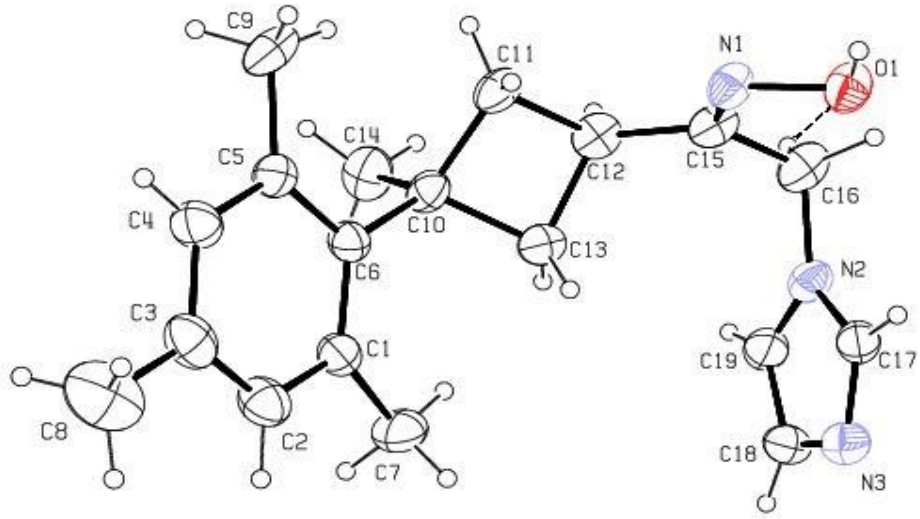
| Atom | x           | y          | z          | U(eq)[Å <sup>2</sup> ] |
|------|-------------|------------|------------|------------------------|
| O1   | -0.03029(9) | 0.1736(3)  | 0.1660(3)  | 0.0680(14)             |
| N1   | 0.00693(12) | 0.1095(3)  | 0.1335(4)  | 0.0600(14)             |
| N2   | 0.03662(11) | 0.3715(3)  | 0.0124(4)  | 0.0590(16)             |
| N3   | 0.05557(13) | 0.5175(3)  | 0.1463(5)  | 0.0733(18)             |
| C1   | 0.18124(13) | 0.1031(4)  | 0.2603(5)  | 0.0593(18)             |
| C2   | 0.20318(14) | 0.0799(5)  | 0.4413(6)  | 0.074(2)               |
| C3   | 0.20281(15) | -0.0283(6) | 0.4413(6)  | 0.077(2)               |
| C4   | 0.17992(14) | -0.1179(5) | 0.3780(5)  | 0.071(2)               |
| C5   | 0.15646(13) | -0.0991(4) | 0.2627(5)  | 0.0590(17)             |
| C6   | 0.15594(13) | 0.0145(4)  | 0.2023(5)  | 0.0547(16)             |
| C7   | 0.18815(15) | 0.2241(4)  | 0.2000(6)  | 0.087(2)               |
| C8   | 0.22590(18) | -0.0515(7) | 0.5702(7)  | 0.126(3)               |
| C9   | 0.13268(17) | 0.2060(4)  | -0.2069(6) | 0.084(2)               |
| C10  | 0.13041(14) | 0.0367(4)  | 0.0775(5)  | 0.0587(17)             |
| C11  | 0.08403(14) | -0.0146(4) | 0.0704(5)  | 0.0653(19)             |
| C12  | 0.06938(14) | 0.1005(4)  | 0.0030(5)  | 0.0647(17)             |
| C13  | 0.10951(13) | 0.1610(4)  | 0.0575(5)  | 0.0643(19)             |
| C14  | 0.15662(17) | 0.0022(5)  | -0.0451(5) | 0.086(2)               |
| C15  | 0.02766(16) | 0.1554(4)  | 0.0392(5)  | 0.0590(17)             |
| C16  | 0.01399(16) | 0.2655(4)  | -0.0347(5) | 0.0713(17)             |
| C17  | 0.02857(14) | 0.4311(5)  | 0.1262(5)  | 0.0593(17)             |
| C18  | 0.08258(16) | 0.5134(5)  | 0.0408(7)  | 0.080(2)               |
| C19  | 0.07158(16) | 0.4253(5)  | -0.0405(6) | 0.080(2)               |

### 3.2.3.1. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O Kristaline Ait Sonuçlar

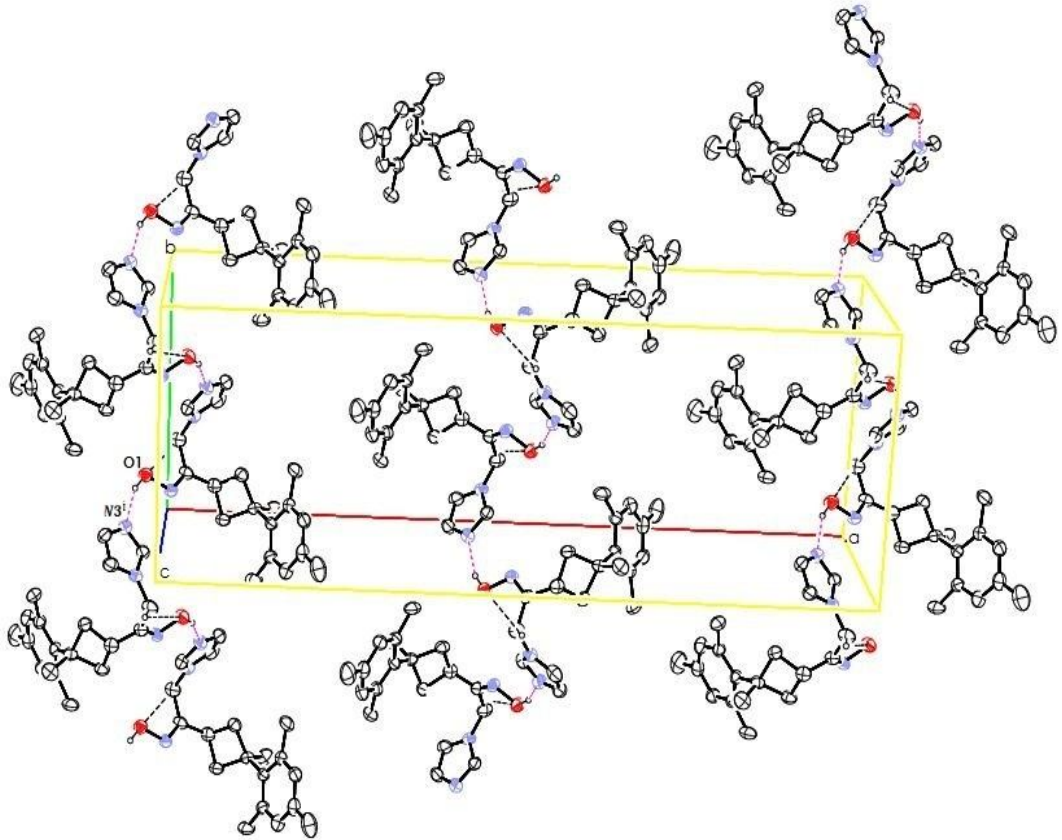
Bu kristal simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1)  $x, y, z$  ; 2)  $1/2 - x, 1/2 - y, z$  ; 3)  $1/2 + x, -y, z$  ; 4)  $-x, 1/2 + y, 1/2 - z$  ; 5)  $-x, -y, -z$  6)  $1/2 + x, 1/2 + y, -z$  ; 7)  $1/2 - x, y, 1/2 + z$  ; 8)  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$  şeklindedir. Şekil 26' dan da görüldüğü gibi C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O tek kristali, oksim grubuna bağlı siklobütan, mesitil ve imidazol halkalarından oluşmaktadır. Cg1(C10–C13) siklobütan Cg2(N2–C17–N3–C18–C19) imidazol ve Cg3(C1–C6) mesitil halkaları arasındaki dihedral açılar, Cg3/Cg1=78.48(15)°, Cg3/Cg2=18.91(26)°, Cg2/Cg1=43.07(33)°'dir. Bu halkaların her biri yaklaşık olarak düzlemseldir ve halkaların düzlemsellikten en büyük sapmaları sırasıyla 0.1313Å, 0.0023Å ve 0.0193Å olarak bulunmuştur.

Siklobütan halkası için C10–C11, C11–C12, C12–C13, C13–C10 bağ uzunlukları literatürde verilen 1.521-1.606 Å aralığındadır (Allen, 1984). Siklobütan halkasında C11/C12/C13 atomlarının oluşturduğu düzlem ile C11/C10/C13 atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki 23.54(23)°'lik dihedral açı nedeniyle bükülmüş konformasyona sahiptir. Bu açı değeri benzer yapıların incelendiği çalışmalarda verilen 23.5(22)° (Swenson ve ark., 1997) ve 25.25(9)° (Saraçoğlu ve ark., 2005) ile uyumludur. Molekülün oksim grupları E konfigürasyonuna sahiptir ve oksim grubu için C12–C15=N1–O1 bükülme açısının 175.42(2)° olduğu gözlenmiştir. Oksimin C15=N1 ve N1–O1 bağ uzunlukları sırasıyla 1.261(4) Å ve 1.412(3) Å olup bu değer literatürdeki benzer fonksiyon grubuna sahip moleküller (Soylu ve ark., 2004) için bulunan değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Şekil 27'de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri görülmektedir. Molekülde bir adet C–H...O molekül içi hidrojen bağı etkileşmesi vardır. Bu etkileşimde C atomu verici, O atomu alıcı olarak davranır. Moleküller arası bağda ise O1 atomu (simetri kodu:  $x, y, z$ ) verici gibi davranarak N3 atomu (simetri kodu:  $-x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ) ile O–H...N hidrojen bağı oluşturmaktadır. Böylece oluşan bağlarla molekül [010] doğrultusu boyunca ilerleyerek kristal yapıyı oluşturur. Tablo 14'de C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O kristaline ait hidrojen bağı etkileşimleri verilmektedir.



**Şekil 26.**  $C_{19}H_{25}N_3O$  molekülün ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri %30 olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



**Şekil 27.**  $C_{19}H_{25}N_3O$  kristalinin hidrojen bağı etkileşimleri ve istiflenmesi

**Tablo 13.** C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)

|           |          |           |          |
|-----------|----------|-----------|----------|
| N1 – O1   | 1.412(4) | N2 – C16  | 1.465(6) |
| N1 – C15  | 1.261(5) | N2 – C17  | 1.351(6) |
| C11 – C12 | 1.530(6) | N2 – C19  | 1.363(5) |
| C11 – C10 | 1.570(6) | C18 – C19 | 1.329(7) |
| C13 – C12 | 1.535(6) | N3 – C18  | 1.361(6) |
| C10 – C13 | 1.555(6) | N3 – C17  | 1.304(6) |

Bağ açıları (°)

|                |          |                 |          |
|----------------|----------|-----------------|----------|
| C17 – N3 – C18 | 105.1(4) | C15 – N1 – O1   | 113.3(4) |
| N3 – C17 – N2  | 112.2(4) | N1 – C15 – C12  | 118.0(4) |
| C19 – C18 – N3 | 110.1(5) | N1 – C15 – C16  | 124.0(5) |
| C17 – N2 – C19 | 105.3(4) | C14 – C10 – C11 | 111.8(4) |
| C17 – N2 – C16 | 125.8(4) | C10 – C11 – C12 | 89.5(3)  |

Torsiyon açıları (°)

|                      |          |                      |          |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| O1 – N1 – C15 – C12  | 175.5(3) | C11 – C12 – C15 – N1 | 5.5(6)   |
| C7 – C1 – C6 – C10   | -4.8(7)  | C19 – N2 – C16 – C15 | 97.6(6)  |
| C13 – C12 – C15 – N1 | -99.1(5) | C17 – N2 – C16 – C15 | -76.6(6) |
| O1 – N1 – C15 – C16  | -1.5(6)  | N2 – C16 – C15 – C12 | -77.0(5) |

**Tablo 14.** C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O kristaline ait hidrojen bağları

| D – H ...A                | D – H (Å) | H...A (Å) | D...A(Å) | D – H...A (°) |
|---------------------------|-----------|-----------|----------|---------------|
| O1 – H1...N3 <sup>i</sup> | 0.82      | 1.92      | 2.696(6) | 157           |
| C16 – H16B...O1           | 0.97      | 2.27      | 2.662(6) | 103           |

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

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada imidazol, siklobütan, tiyazol, oksim, schiff bazı ve hidrazin gruplarını içeren  $C_{21}H_{19}N_3OS$  (I),  $C_{17}H_{22}N_2S$  (II),  $C_{19}H_{25}N_3O$  (III) moleküllerin yapıları ve bu moleküllerin istiflenme biçimleri incelenmeye çalışıldı. Örneklerin yapı analizi sonuçlarından bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerinin literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. (I), (II), (III) tek kristallerinin X-ışını verileri, STOE IPDS- II difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS-86 programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametreler de SHELXL-97 programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III paket programı kullanılmıştır.

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

Benzen ve hidrazin gibi fonksiyonel grupları içeren (I) kristalindeki benzen halkalarının düzlemselliğe yakın olduğu gözlenmiştir. S1=C15 bağ uzunluğunun beklenen değerinden daha uzun olduğu bulunmuştur. Bu durumun S1 atomunun molekül içi hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. (I) nolu kristalde dört adet molekül içi N-H...O, N-H...N, C-H...O, C-H...S, bir adet moleküller arası O-H...S hidrojen bağları gözlenmiştir. Bu etkileşmeler kristalin kararlı bir şekilde istiflenmesine yardımcı olmuştur.

Benzen, siklobütan ve tiyazol gruplarını içeren (II) kristalindeki halkaların düzlemselliğe yakın olduğu gözlenmiştir, tiyazol halkasındaki, S1-C15 ve S1-C16 bağ uzunluklarının, beklenen değerinden daha kısa olduğu bulunmuştur. (II) nolu kristalde bir adet moleküller arası N-H...N hidrojen bağı ile  $R_2^2(8)$  kapalı halkası olduğu gözlenmiştir. Siklobütan halkasındaki bükülme ise  $30.58(27)^\circ$  olarak bulunmuştur.

(III) kristali siklobütan, mesitil, oksim ve imidazol gruplarını içermektedir. E konfigürasyonuna sahip oksim grubu için C12-C15=N1-O1 bükülme açısının  $175.42(2)^\circ$  olduğu gözlenmiştir. Oksimin C=N ve N-O bağ uzunluklarının, literatürdeki benzer fonksiyon grubuna sahip moleküller (Soylu ve ark., 2004) için bulunan değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. (III) nolu kristalde bir tane molekül içi C-

H...O, bir tane de moleküller arası O-H...N hidrojen bağı gözlenmiştir. Bu etkileşmeler kristalin kararlı bir şekilde istiflenmesine yardımcı olmaktadır.

Bundan sonraki çalışmaların bu ve benzer kristal yapıların aydınlatılması yanında spektroskopik yöntemlerle elde edilen ölçüm değerlerinin kuantum mekaniksel hesaplamalarla karşılaştırılarak devam ettirilmesi planlanmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- Uyar, T., (1998). Organik Kimya, 9.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 1170 s.
- Kikelj, D., Urleb U., (2002). Thiazoles. Science of Synthesis, 627-833 s.
- Adak, S., (2007). Bazı 5-Kloro-6-(Tiyazol-4-İl)-2-Okso-3H- Benzotiyazol Türevlerinin Sentezi ve COX İnhibitör Etkileri Üzerinde Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 149 s.
- Güray, T., Açikkalp, E., Öğretir, C., Yarlğan, S., (2007). Quantum Chemical Studies on Protonation of Some Substituted Thiazole Derivatives. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 154–165 s.
- Shyam, R., Tiwari, I.C., (1975). Studies on Some New Thiazolidones as potential fungicides. Agri.Biol.Chem., 39, 715-717 s.
- Zollinger, H., (1991), Color Chemistry , Synthesis, Properties and Application Of Organic Dyes and Pigments, 2nd , Wiley-VCH, Switzerland, 593 p.
- Turgut, G., (1997), İmino ve Azo Yan Grubu Taşıyan Baz. Ariloksisiklotrifosfazenlerin Sentezi ve Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 99s.
- Dubey, S. N. And Yard, B. K., (1991). Inorg. Met- Org. Chem., 1299-1311 p.
- Liberta., A. E., West, D. X., (1992). Antifungal And Antitumor Activity Of Heterocyclic Thiosemicarbozones And Their Metal Complexes, 5(2), 121-126 s.
- Coghi, L., Lonfredi, A. M. M., Tiripicchio, A., (1976). J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2(15), 1808-1810 p.
- Hart, H., (1995). Organic Chemistry. Houghton Mifflin Company. Boston, Toronto
- Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136:B864-B871.
- Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen A.G. and Taylor, R., (1987). J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 19 p.
- Chakravorty, A., (1974). Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1-46 p.
- Ellis, G., Mallavia, R., Amat-Guerri, F. & Sastre, R. (1997). Spectrochim. Acta Part A, 53, 2295-2301 p.
- Bayır, Z. A., (1994). Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonlar., Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 s.

- Macit, M., (1996). Baz. Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)Aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 101 s.
- P. S. More and A. D. Sawant, J. (1996), Indian Chem. Soc., 73, 53 s.
- Cullity, B., Çeviren: Sümer, A., X-Işınları Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1966).
- Sears, R., Zemansky, W., (1982)Optik ve Modern Fizik, Çeviren: Domaniç, F., s. 234,Çağlayan Kitabevi, Ankara.
- Dikici, M., (1993) Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Sümer, A., (1966). X-Işınlarmının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üni. Matbaası.539 s.
- Hook, J. R., Hall, H. E., (1999). Katıhal Fizigi, John Willey & Sons. Inc.
- Yüksektepe, Ç. (2005). Bazı Moleküllerin Kristal Yapı Çözümleri. Samsun: Yüksek Lisans Tezi.
- Gezici, S., Katıhal Fiziği, s. 3-18, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Gümüşsuyu, (1992).
- Durlu, T.N., Katıhal Fiziğine Giriş, s. 7, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara,(1992).
- Kabak, M., X-ışınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, (2004).
- Harker, D. & Kasper, J. S., (1948), Phases of Fourier coefficient directly from crysatl diffraction data. Acta Cryst., 1, 70-75.
- Stout, G. H., Jensen, L. H., (1989). X-Ray Structure Determination.
- Giacovazzo, C., (1992), Symmetry in Crystals, Oxford University Press, Oxford.
- Sheldrick,G. M. (1997) SHELXS-97, A Program for the solution of crystal structures,university of Göttingen, Germany.
- Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
- Yüksektepe, Ç., Çalışkan, N., Yılmaz, İ.,Çukurovalı, A., (2006). 2-{4-[3-Mesityl-3-methylcyclobutyl]thiazol-2-yl]-hydrazono}-1,2diphenylethanol ethanol solvate Acta Cryst., E62, o2762-o2764.

- Sheeja, S.R., Mangalam A.N., Prathapachandra Kurup, M.R., Raju, K., Panicker Y.C., (2010). Vibrational Spectroscopic Studies and Computational study of quinoline- 2-carbaldehyde benzoly hydrazone. *J. Mol. Struct.*, 36-46 s.
- Liu, G., Liu, L., Jia, D. & Yu, K., (2005), *J. Chem. Cryst.*, 35, 497.
- Ma, Q., Lu, L.-P. & Zhu, M.-L., (2008), *Acta Cryst.*, E64, o2026.
- Çalışkan, N., Dağ, C.,Yüksektepe, Ç., Çukurovalı, A., ve Murat, E., (2006). The  $\alpha$  polymorph of 4-choloro-2-[(4-phenly-thiazol-2-yl)hydrazonomethyl] phenol. *Acta Cryst.*, E62, o48489-o48489.
- Saraçoğlu, H., Davran, C., Soylu, M.S. Andaç, Ö., Batı, H. ve Çalışkan, N., (2004).3-[(2,4-Dinitrophenly)hydrazono]butan-2-one oxime. *Acta Cryst.*, E60, o1307-o1309.
- Pauling, (1963). *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell Universiyt Pres.
- Allen, F. H., (1984). *The geometry of small rings*. VI Geometry and bonding cylobutane and cylobutene. *Acta Cryst.*, B40, 64-72.
- Yüksektepe, Ç., Soylu, S., Saraçoğlu, H., Çalışkan, N., Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. and Kazaz, C., (2005). 1,4-Bis[(Z)-2-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-(thiosemicarbazono)ethyl]piperazine dimethyl sulfoxide disolvate. *Acta Crystallographica Section E*, 61, o2384- o2386.
- Yüksektepe, Ç., Saraçoğlu, H., Koca, M., Çukurovalı, A., Çalışkan, N., (2004).(Benzofuran-2-yl)(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)methanone. *Acta Crystallographica C*, 60(7), o509-o510.
- Ai-Xi, H., Gao, C., Ying-Qi, M., Jiang-Yu, .,XiaoMing,O.,(2008).Synthesis,Cryst Structure and Fungicidal Activity of (E)-2- [(4-tert-Butyl- 5-(4-methoxybenzyl) thiazol- 2-ylimino) methyl]phenol. *Chinese J. Struct. Chem.*, Vol. 27, 1235-1239.
- Swenson, D.C.,Yamamoto, M., Burton, D.J. (1997), *Acta Crystallogr.*, C53:1445.
- Saraçoğlu, H., Soylu, S., Çalışkan, N., Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., and Kazaz,C.,(2005).1-[3-Methyl-(2,4,6-trimethyphenyl)cyclobutyl]-2-(thiomorpholin-4 yl)ethanone *Acta Crystallographica Section E*61, o2401-o2402.
- Soylu, S., Batı, H., Çalışkan, N. and Büyükgüngör, O. (2004). *Acta Cryst.* C60, o263-o264.

**6.ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Gonca İLGÜ  
Doğum Yeri : Gümüşhacıköy / AMASYA  
Doğum Tarihi : 24.07.1987  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce  
Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)  
Lise : Gümüşhacıköy Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi 2001-2005  
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Bölümü, 2006-2010  
İletişim Bilgileri : goncailgu@hotmail.com