

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN
KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Hilal Liliyar ÇETİNTAŞ

Eylül, 2007

İZMİR

**BAZI ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN
KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Hilal Liliyar ÇETİNTAŞ

Eylül, 2007

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Hilal Liliyar ÇETİNTAŞ tarafından Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd . Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Danışman

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof .Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren ve her konuda yardımcı olan değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN' e,

Tez verilerinin toplanması süresince yardımcı olan İspanya Oviedo Asturias Üniversitesi hocalarından Prof. Dr. Garcia Granda SANTIAGO' ya,

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, bilimsel ve manevi desteğini esirgemeyen yardımsever arkadaşım, dostum Serap KÖKTAŞ' a,

Öğrenim hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman destek ve sevgilerini yanımda hissettiğim canım aileme,

İçtenlikle teşekkür ederim...

Hilal Liliyar ÇETİNTAŞ

BAZI ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ

ÖZ

Bu çalışmada tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ ve $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ komplekslerinin kristal yapı analizleri yapılmıştır.

Ortorombik sistemde kristallenen $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ bileşiğinin uzay grubu $Pbcn'$ dir. Molekül Pd metal merkezi etrafında hafifçe bozulmuş kare düzlemsel koordinasyona sahiptir. Ayrıca P atomu etrafında bozulmuş tetrahedral bir koordinasyon mevcuttur. N heterosiklik ligand ile metal atomu arasındaki Pd-C bağ uzunluğu $2,039(6) \text{ \AA}$ dur. 2-6 dimetil fenil halka düzlemleri arasındaki dihedral açı $34,6(4)^\circ$ dir. Molekül içi C-H...Cl ve C-H...N tipi zayıf etkileşmeler vardır. Ayrıca kristal yapı içinde moleküller, C-H...Cl tipi moleküller arası etkileşmelerle dimerler şeklinde istiflenmiştir. Ayrıca, kristalde π - π etkileşmeleri gözlenmektedir.

Monoklinik sistemde kristallenen $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ bileşiğinin uzay grubu $C2/c'$ dir. Asimetrik birimde birbirinden bağımsız iki tane yarım molekül vardır. Pd atomu etrafındaki N-heterosiklik ligandlar ile Cl atomları hafifçe bozulmuş kare düzlemsel bir yapı oluşturmaktadır. Bileşiğin C-H...N ve C-H...Cl tipi zayıf molekül içi etkileşmelerin yanı sıra X-H... π etkileşmeleriyle kararlı olduğu saptanmıştır. Kristalografik sonuçlar zayıf kristal kalitesinden dolayı her iki yapı için de iyi değildir.

Anahtar sözcükler: Kristal yapı, Organometalik bileşikler, Paladyum, N-heterosiklik karben.

THE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SOME ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

ABSTRACT

At this work, $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ and $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ complexes crystal structure analyses have been done by using single crystal X-Ray diffraction method.

The $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ compound which was crystallized in orthorhombic system is related to $Pbcn$ space group. The molecule has a slightly distorted square-planar coordination around the Pd metal centre and has a distorted tetrahedral coordination around the P atom. The Pd-C bond distance between the N-heterocyclic ligand and the metal atom is $2,039(6)$ Å. The dihedral angle between 2-6 dimethyl phenyl ring planes is $34,6(4)^\circ$. There are short intramolecular contacts like C-H...Cl and C-H...N. The molecules have been packed by the contacts between C-H...Cl type molecules in the crystal structure. Besides, the crystal structure is showed π - π contacts.

The $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ compound which was crystallized in the monoclinic system is related to $C2/c$ space group. There are two independent half-molecules in the asymmetric unit. The Cl atoms and the N-heterocyclic ligands around the Pd atom form slightly distorted square-planar structure. The crystal structure is stabilized with X-H... π contacts besides C-H...N ve C-H...Cl type weak molecule contacts. Crystallographic results of both structure are not good because of poor crystal quality.

Key Words: Crystal structure, Organometallic Compounds, Palladium, N-heterocyclic carbene.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
BİRİNCİ BÖLÜM - GİRİŞ	1
1.1 Giriş.....	1
İKİNCİ BÖLÜM - X- IŞINI KIRINIMI	
2.1 X Işınlarnn Oluşumu.....	4
2.2 X Işınlarnn Bir Kristalde Kırınımı.....	5
2.3 Bragg Yansımalarının Şiddeti.....	6
2.4 Kristal Yapı Faktörü.....	7
2.5 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler.....	11
2.5.1 Skala Faktörü.....	12
2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi.....	12
2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi.....	14
2.5.4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	17
2.5.5 Debye – Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....	18
2.5.6 Sönüm Düzeltmesi.....	21
2.5.7 Anormal Saçılma Faktörü.....	21
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM-KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ	23
3.1 Kristalografide Faz Sorunu.....	23
3.2 Patterson Ağır Atom Yöntemi.....	25
3.3 Direkt Yöntemler.....	25
3.4 Normalize ve Birimsel Yapı Faktörü.....	27

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM- KRİSTAL YAPI ARITIMI	29
4.1 Arıtım Yöntemleri.....	29
4.1.1 Fark Fourier Yöntemi.....	29
4.1.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	30
4.2 Molekül İçi ve Moleküller Arası Etkileşmelerin ve Bağların Analizi	32
4.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	33
BEŞİNCİ BÖLÜM- DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd Kristali.....	35
5.1.1 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd ' nin Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	35
5.1.2 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd Kristalinin Deneysel Sonuçları.....	35
5.1.3 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd Kristalinin Geometrik Şekilleri	48
5.2 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Kristali.....	53
5.2.1 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd' nin Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı	53
5.2.2 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Kristalinin Deneysel Sonuçları	53
5.2.3 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Kristalinin Geometrik Şekilleri.....	70
ALTINCI BÖLÜM - SONUÇLAR.....	73
6.1 Sonuç ve Tartışma.....	73
KAYNAKLAR DİZİNİ	75

BİRİNCİ BÖLÜM

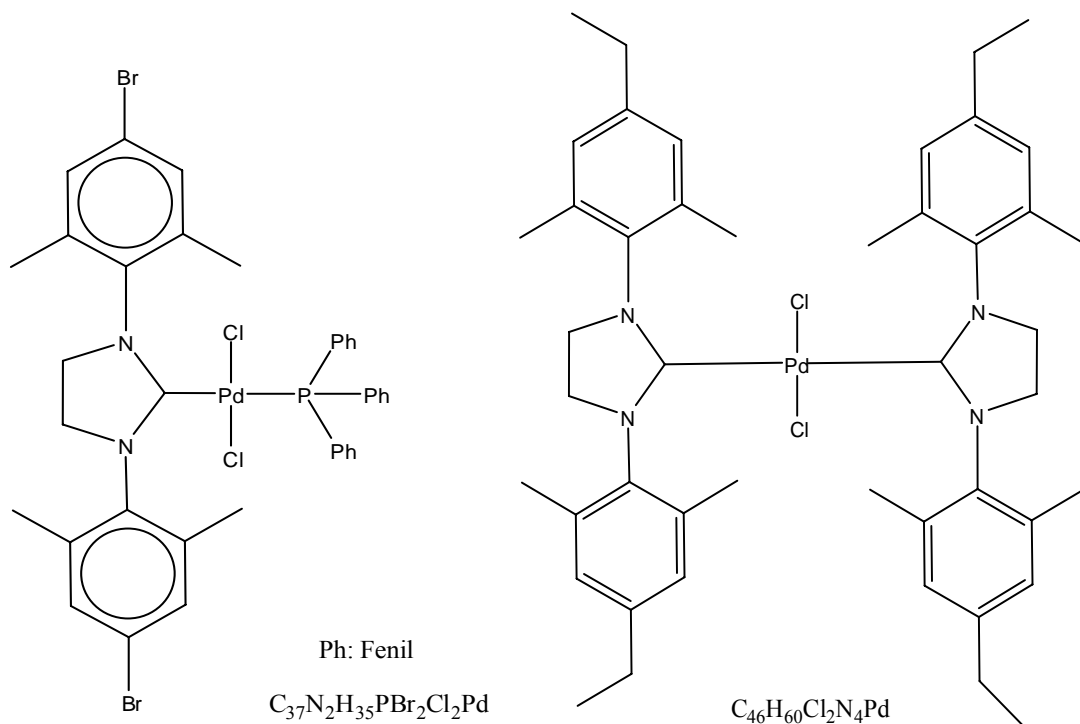
GİRİŞ

Kristal halde bir malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal ve moleküler yapı ile yakından ilişkili olduğundan, kristal yapı tayini büyük önem taşımaktadır. Günümüzde maddenin tanımlanması ve karakterizasyonu, atomik düzeyde yapısının belirlenmesiyle yapılmaktadır. Kristal yapının belirlenmesinde en etkin yöntem X-ışınları kırınımı teknikleridir. Genel olarak X-ışınları kırınımı ile yapı araştırmalarında izlenen yol, kırınım desenlerinde mevcut Bragg yansımalarının, açılal dağılımını ve şiddetlerinin ölçülmesini içerir. Bu şekilde elde edilen verilere çeşitli analitik metotlar uygulanarak, kristal içindeki atomların koordinatları, sıcaklık titreşimleri, elektron yoğunluk dağılımları, bağ uzunluk ve açıları belirlenebilmektedir (Arıcı, 1997; Giacovazzo ve diğer., 2002; Tatar, 1999). X-ışını kristalografisi çok geniş kapsamlı ve disiplinlerarası bir bilim dalıdır. Kristalografi yaşam bilimlerine ve malzeme bilimlerine büyük katkılar sağlamaktadır. Birim hücrede atomların konumlarının, elektron yoğunluğu dağılımının ve ısı titreşim parametrelerinin belirlenmesi X-ışını yapı analizi çalışmalarının temel araçlarından biridir. Başarılı bir yapı analizi, aynı zamanda bağ uzunluk ve açıları da büyük hassasiyetle vererek moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimlere de ışık tutacaktır. Sonuçların güvenilir olabilmesi için deneysel ölçüm düzeneği ve yöntemlerinin, veri değerlendirme işlemlerinin doğru planlanmış olması gereklidir (Aygün, 1997; Clegg ve diğer., 2002).

Son yıllarda imidazol temelli N- heterosiklik karben (NHC) bileşiklerinin, bazı geçiş metalleriyle katalitik reaksiyonlar için yardımcı ligandlar olarak kullanılması üzerine bir çok çalışma mevcuttur (Bourissou ve diğer., 2000; Hermann, 1997, 2001, 2002; Magill ve diğer., 2001; Perry & Burgess, 2003). Bu çalışmada kimyasal diyagramları Şekil 1.1 de görülen iki tane paladyum metal içeren organometalik bileşiğin kristal yapı analiz çalışmaları yapılmıştır. En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında, organik kimya (karbon kimyası) ve anorganik kimyanın (metal

kimyası) arasında, her iki disiplini de kullanan disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Yapı olarak sadece bir metal-karbon bağı yeterli olduğundan sentezlenebilecek bileşik sayısı milyon mertebesindedir. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte organometalik bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bilinen organometalik bileşiklerin sayısı hızla artmaktadır.

Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir.



Şekil 1.1 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ *trans*-[1,3 – bis (4 - bromo - 2,6 dimetilfenil) imidazolidin - 2- iliden] diklorotrifenilfosfinpaladyum (II) ve $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ *trans*-bis[1,3 – bis (2,4,6 -trimetilfenil) imidazolidin-2-iliden] dikloropaladyum (II) kristallerinin kimyasal diyagramı.

Bu çalışmada ele alınan kristallerin X-ışını kırınım verileri, İspanya Oviedo Asturias Üniversitesi Kimya Fakültesinin X ışını laboratuvarlarında, Nonius Kappa CCD difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Veri Analizi Laboratuvarı'nda, SHELXS-97 (Sheldrick, 1998) programıyla çözülmüş, atomik parametreler en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleriyle SHELXL-97 (Sheldrick, 1998) programı kullanılarak artırılmıştır.

Geometrik hesaplamalar ve moleküler grafikler için WINGX (Farrugia, 1999), ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLUTON (Spek, 1990) ve PLATON (Spek, 1990) programları kullanıldı.

Kristalin veri toplama sonuçları Tablo 5. 2 ve Tablo 5. 11' de ayrıntılı olarak görülmektedir.

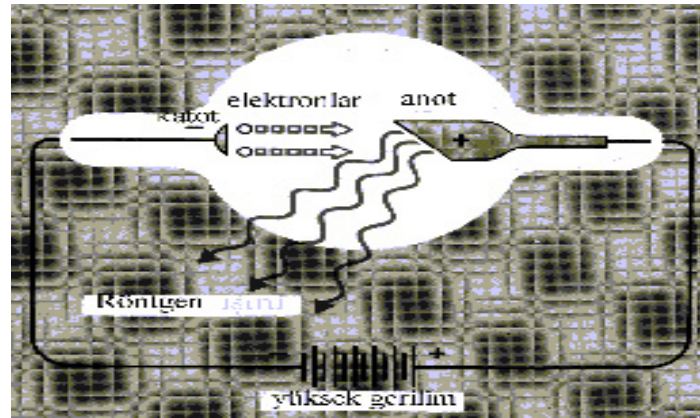
İKİNCİ BÖLÜM

X-IŞINI KIRINIMI

Wilhelm Conrad Röntgen, Crookes tüpü adı verilen içi boş bir cam tüpün içine yerleştirilen iki elektrottan (anot ve katot) oluşan bir deney düzeneği ile çalışıyordu. Katottan kopan elektronlar anoda ulaşmadan cama çarparak, floresan adı verilen ışık parlamaları meydana getirmekteydi. 8 Kasım 1895 günü deneyi biraz değiştirip tüpü siyah bir karton ile kapladı ve ışık geçirgenliğini anlayabilmek için odayı karartıp deneyi tekrarladı. Deney tüpünden 2 metre uzaklıkta baryum-platinocyanite sarılı olan kağıtta bir parlama fark etti. Katodik ışınların havada ancak birkaç santimetre ilerleyebildiğini bildiğinden, odanın karşı köşesinde gördüğü parlaklık onu şaşırtmıştı. Deneyleri defalarca tekrarladıktan sonra, bilmediği yeni bir ışın ile karşı karşıya olduğuna inanmaya başladı. Bunu mat yüzeylerden geçebilen yeni bir ışın olarak tanımladı ve bu ışınların doğasını bilmediği için onlara “ X-Işınları ” adını verdi.

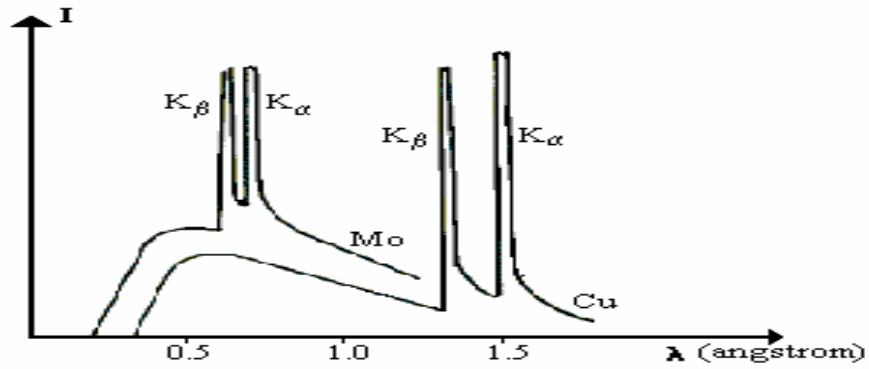
2.1. X-Işınlarının Oluşumu

Röntgen tüpünde ısıtılan katottan salınan elektronlar, katot ile anot arasındaki yüksek elektrik alanında ivmelendirilirler. Anoda ulaşan elektronlar, anot materyalinde frenlenirler ve bu sırada enerjilerini Röntgen ışınması (X-Işınması) şeklinde salarlar.



Şekil 2. 1 Sürekli X-ışınları

X-ışınları sürekli ve kesikli olacak şekilde ortaya çıkar. Sürekli X-ışınları, elektronların metal atomları tarafından ivmeli şekilde durdurulması sonucu ortaya çıkar. Karakteristik (kesikli) X-ışınları ise metal atomlarının iç tabakalarından sökülen elektronların yerini, üst tabakalardaki elektronların doldurması sonucu yayınlanan fotonlardır.



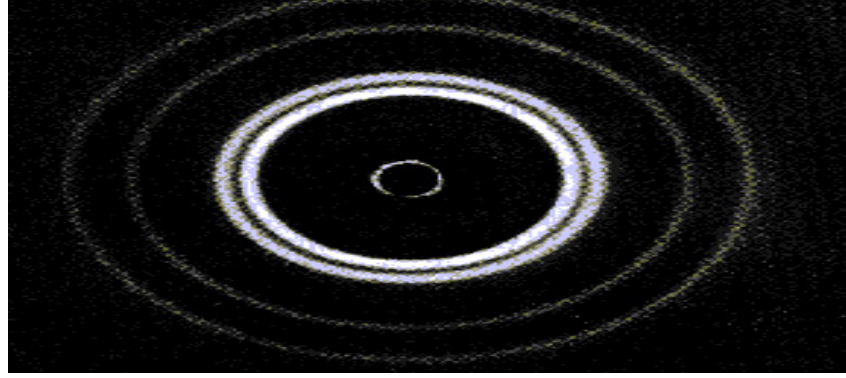
Şekil 2. 2 Kesikli X-ışınları

2.2. X-ışınlarının Bir Kristalde Kırınımı

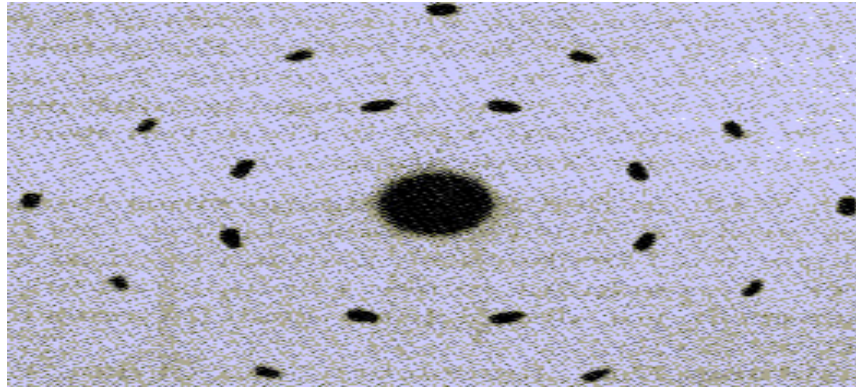
X-ışınlarının bir kristalden kırınımı ilk olarak Max Von Laue tarafından keşfedilmiştir. Bu keşfin iki önemli sonucu olmuştur. Birincisi, X-ışınlarının dalga karakterinde olduğunu ispatladı. İkincisi de, maddelerin kristal yapılarını incelemek için yeni bir yöntem bulmuş oldu.

Bir X-ışını demetinin bir kristal ağ içerisinde geçirilmesi durumunda, atomların her biri bir kırınım merkezi oluşturur. Kristalden geçen ışınlar fotoğraf plağı üzerine düşürülürse, bu durumda kristal yapıya özgü ve X-ışınlarının dalgaboylarına bağlı karakteristik bir kırınım deseni oluşur.

Laue kırınım desenlerinden yararlanarak maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Dalgaboyları bilinen X-ışınları kristalografisinde kullanıldığı gibi, yapısı bilinen bir kristalin yardımıyla X-ışınlarının niteliklerini belirlemek mümkün olur.



Şekil 2. 3 Farklı atom tabakalarından kırınıma uğrayan ışınların kırınım deseni.



Şekil 2. 4 Düzgün atom tabakalarında oluşan simetrik X-ışını kırınım deseni.

2.3. Bragg Yansımalarının Şiddeti

Kristal yapıya sahip bir numune üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın bu numune ile etkileşip kırınıma uğraması için dalgaboyunun atomlar arası uzaklık mertebesinde olması gerekir. Belli bir kristal yapıya sahip olan numunelerde, kırınıma uğrayan dalgalar ancak belli doğrultularda yapıcı girişim yaparlar ve bu doğrultularda maksimumlar gözlenir. Bu doğrultuların dışında kırınıma uğrayan dalgalar birbirleriyle yıkıcı girişim yaparlar ve gözlemlenemezler. Kırınıma uğrayan dalgaların hangi doğrultularda yapıcı girişim yapacakları Bragg Yasası ile belirlenir.

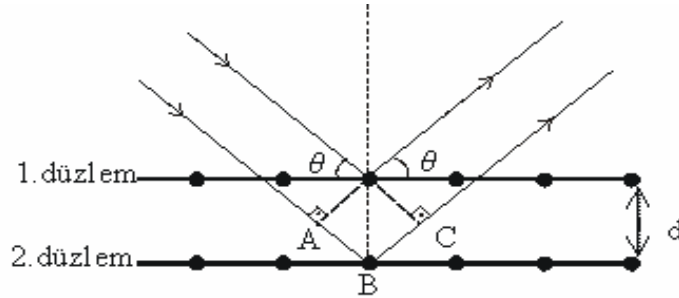
Bragg yasası, farklı iki paralel düzlemden kırınıma uğrayan dalgaların, yapıcı girişim yapabilmeleri için, aralarındaki optik yol farkının dalgaboyunun tam katları olması gerektiğini söyler.

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

d: Düzlemler arası mesafe

n: Kırınım mertebesi (n: 1,2,3, ...)

λ : X ışınının dalgaboyu



Şekil 2. 5 X-ışınlarının bir düzlemden yansımaları

Bragg yasasının gerçekleşmesi için dalgaboyunun $2d$ ' den küçük olması gerekir. Görülen ışık kullanılamamasının nedeni budur.

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı analizi, çok sayıda Bragg yansımalarının şiddetinin ölçümünü gerektirir. Çünkü, bir kristalin yapısı, ölçülen Bragg yansımalarından dolaylı bir şekilde belirlenir.

2.4. Kristal Yapı Faktörü

Bir kristal üzerine gelen X-ışınları, kristaldeki atomların elektronlarından saçılır. Bir elektrondan saçılan dalganın genliği saçılma açısı ile değişir, çünkü X-ışını tüpünde elde edilen dalga demeti kutuplu değildir, saçılan dalga ise kısmen kutuplanmaktadır ve kutuplanma oranı saçılma açısına bağlıdır.

J. J. Thomson eşitliğine göre, bir serbest elektrondan R uzaklığındaki dalga şiddeti

$$I = I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.2)$$

olarak verilmektedir. Burada I_0 gelen demetin şiddeti, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütlesi, c ışığın boşluktaki hızı, 2θ gelen demet ile saçılan demet arasındaki açıdır, $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ise kutuplanma faktörü olarak bilinmektedir. Bir atomun, X-ışını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin (E_a), bir elektronun saçtığı dalga genliği (E_e) oranına eşittir.

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (2.3)$$

Atomik saçılma faktörü, atomun cinsine, ışığın saçılma doğrultusuna, atomun ısı titreşimine ve X-ışını dalga boyuna bağlıdır. Büyük saçılma açıları ve küçük dalgaboyları için dalgalar arasındaki faz farkı hızla artacağından $\sin \theta / \lambda'$ nin fonksiyonu olarak f nin değeri azalır.

f nin maksimum değeri Z' ye eşittir (Z atom numarası) ve elektronların tümünün aynı fazda olduğu durumda yani $2\theta = 0$ için bu değere sahip olur.

Bir atomdan saçılma, atomun elektronlarının dağılımına bağlı olduğu gibi, birim hücreden saçılma da atomların konumlarına yani birim hücre içindeki dağılım durumlarına bağlıdır. Bir birim hücreden saçılan dalganın şiddeti, birim hücre içinde mevcut çeşitli atomlardan saçılan dalgaların toplamının karesi ile orantılıdır.

Birim hücreden saçılan dalgaların genlik ve faz toplamları yapı faktörü ifadesini verir. Yapı faktörü kompleks bir niceliktir ve

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi_{hkl}} = |F(hkl)| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) \quad (2.4)$$

ile ifade edilebilir. Burada $|F(hkl)|$, tek bir elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın genliğini verir ve aşağıdaki biçimde yazılabilir:

$$|F(hkl)| = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2)^{1/2} \quad (2.5)$$

A_{hkl} ve B_{hkl} sırasıyla $F(hkl)$ 'nin gerçel ve sanal kısımları olmak üzere,

$$A_{hkl} = |F(hkl)| \cos \phi_{hkl} \quad (2.6)$$

$$B_{hkl} = |F(hkl)| \sin \phi_{hkl} \quad (2.7)$$

şeklinde verilir, ϕ_{hkl} ise toplam dalganın fazıdır.

Kesirsel koordinatları, x_j, y_j, z_j ($j=1,2,\dots,N$) olan, N tane atomdan oluşmuş bir birim hücre göz önüne alındığında, yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada f_j , j . Atomun saçılma faktörüdür. J . Atom tarafından Bragg yansımalarına uğrayan dalgaların toplam yol farkı

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.9)$$

olacaktır.

Bu yol farkına uygun olarak,

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.10)$$

faz farkı doğacaktır. $|F(hkl)|$ ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$|F(hkl)| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\} + \left\{ \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir. Toplam dalganın fazı

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.12)$$

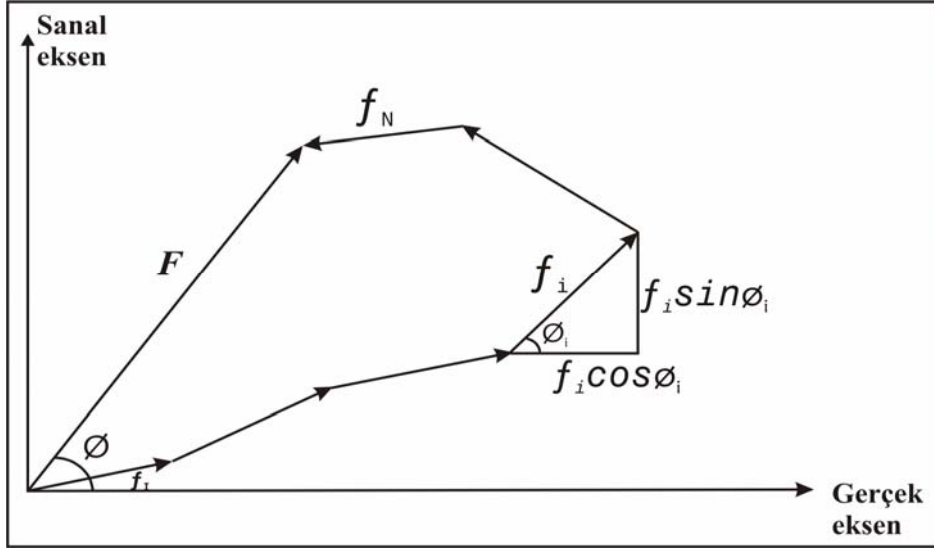
olacaktır. Bu durumda yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.13)$$

bağıntısıyla verilir. $hkl \rightarrow 000'$ da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.14)$$

şeklinde birim hücredeki elektron sayısına eşit olacaktır (Ladd & Palmer, 1985; Stout & Jensen, 1989).



Şekil 2. 6 Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

2.5. Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti, kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır;

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.15)$$

Bu orantıyı bir eşitliğe dönüştürmek için, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapmak gerekir. Bu durumda düzeltme terimlerini de kapsayan, Bragg yansıma şiddetlerini veren ifade;

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E.|F(hkl)|^2 \quad (2.16)$$

olur.

Bu ifadede:

K- Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı (skala faktörü)

L- Lorentz Faktörü

p- Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

T- Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

A- Soğurma Faktörü

E- Sönüm Katsayısı

Ölçülen $I(hkl)$ kırınım şiddetlerinin kristal yapı tayininde kullanılabilmesi için, ölçülen şiddetlere bu düzeltmelerin uygulanarak $F(hkl)$ değerlerinin elde edilmesi gerekir.

2. 5. 1 Skala Faktörü (K)

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılmaktadır.

$$I_{hes} = KI_{ölç} \quad (2.17)$$

$$|F_{hes}|^2 = K|F_{ölç}|^2 \quad (2.18)$$

Skala faktörü Wilson istatistiği yöntemi ile yaklaşık olarak belirlendikten sonra en küçük kareler arıtımı sırasında değişken bir parametre olarak işlem görür.

2. 5. 2 Lorentz Faktörü (L)

Kristal ışınlanma süresince sabit açısal hızla dönerken, çeşitli ters örgü noktalarının orijinden farklı uzaklıklarda olması nedeniyle, her birinin yansıma konumunda kalış süresi farklı olacaktır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan şiddet farklılıkları Lorentz faktörü (L) ile düzeltilir. Lorentz faktörü kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır.

Kristal ve bununla birlikte ters örgünün de sabit bir w açısal hızıyla döndüğünü varsayalım. Yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgünün düğüm noktasının doğrusal hız bileşeni V_n ise, Lorentz faktörü,

$$L = \frac{w}{V_n \lambda} \quad (2.19)$$

olarak tanımlanır.

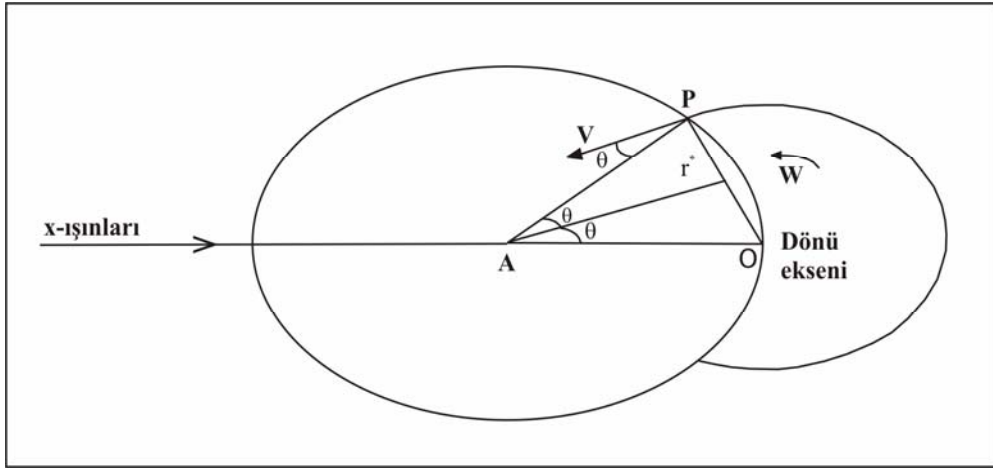
P noktasının çizgisel hızı,

$$V = |r^*| w \quad (2.20)$$

ifadesidir. Çizgisel hızın Ewald küresinin yarıçapı boyunca bileşeni,

$$V_n = |r^*| w \cos \theta \quad (2.21)$$

olur. Burada θ , Şek. 2.7' de görüldüğü gibi, çizgisel hızın doğrultusuyla Ewald küresinin P noktasından geçen yarıçapı doğrultusu arasındaki açıdır.



Şekil 2. 7 Gelen ve saçılan X-ışın demetleriyle tanımlanan düzlemin normalinden geçen bir eksen etrafında dönen kristal için Lorentz düzeltmesi.

Bragg yasası, $|r^*|$ terimiyle,

$$r^* = \frac{1}{d} = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2.22)$$

biçiminde yazılabilir. Son iki ifade birleştirilerek,

$$V_n = \left(\frac{w}{\lambda} \right) 2 \sin \theta \cos \theta \quad (2.23)$$

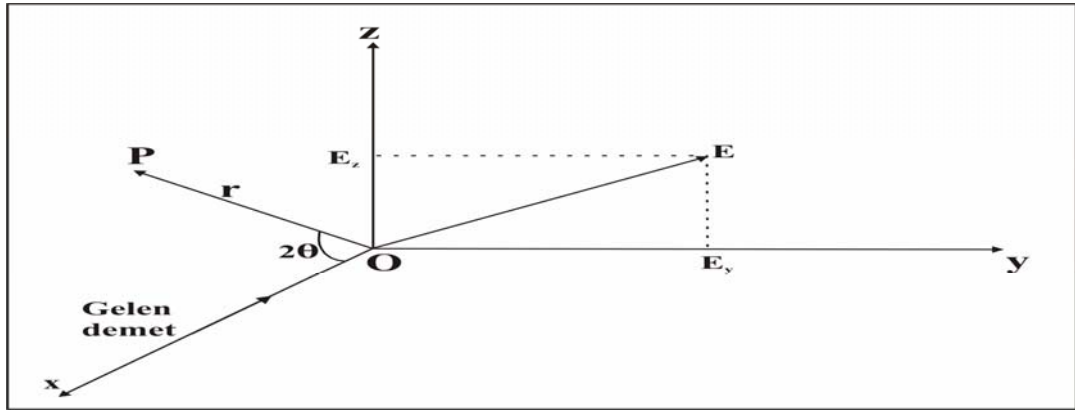
ve

$$L = (\sin 2\theta)^{-1} \quad (2.24)$$

Lorentz faktörü elde edilir.

2. 5. 3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi (p)

Kristale gönderilen kutuplanmamış X-ışınları kristalden saçıldığında kısmen kutuplanır ve kutuplanan X-ışınlarının şiddetlerinde bir azalmaya neden olur. X-ışınlarının şiddetlerindeki bu azalma kutuplanma faktörü ile düzeltilir.



Şekil 2. 8 X-ışınlarının bir elektron tarafından koherent saçılışı.

Bir X-ışın demeti ile etkileşen elektron, salınım hareketi yapmaya başlar. Bu ivmeli hareket, gelen demetle aynı dalgaboyu ve frekansta X-ışınlarını (saçılan demet) oluşturur. Gelen demetle saçılan demetin fazları arasında belirli bir bağıntı olduğundan, bu iki demet koherenttir.

Yükü e , kütlesi m olan bir elektrondan saçılan X-ışınlarının, r kadar uzaklıktaki ışık şiddeti ifadesi aşağıdaki gibidir,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.25)$$

Gelen demet, elektrik alan vektörleri E_y ve E_z olan iki düzlemsel olarak kutuplanmış bileşene,

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (2.26)$$

biçiminde ayrılabilir. E' nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan bileşenlerin ortalama değerleri,

$$\frac{1}{2} E^2 = E_y^2 = E_z^2 \quad (2.27)$$

olacaktır. Ayrıca bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılı olduğundan,

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0 \quad (2.28)$$

yazılabilir. Gelen demetin y bileşeni elektronu y ekseninde ivmelendirirken, z bileşeni de z doğrultusunda ivmelendirecektir.

OP doğrultusunun y ve z eksenleriyle yaptığı açılar sırasıyla,

$$y_{OP} = \pi/2 \quad (2.29)$$

$$z_{OP} = \pi/2 - 2\theta \quad (2.30)$$

olacaktır. Bu ifadeler 2.25 bağıntısında yerine yazılırsa;

$$I_{py} = I_{0y} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (2.31)$$

ve

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (2.32)$$

olur.

Toplam şiddet ise,

$$I = I_{py} + I_{pz} \quad (2.33)$$

olur. Bu ifadede değerler yerine yazılırsa,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.34)$$

elde edilir. Bu ifadedeki

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.35)$$

terimine, kutuplanma (polarizasyon) faktörü denir (Cullity, 1956). Bu ifadeden de görüldüğü gibi, kutuplanma faktörü 2θ 'ya bağlı olduğundan, her (hkl) düzlemi için farklı bir kutuplanma etkisi olacaktır.

2. 5. 4 Soğurma Faktörü Düzeltmesi (A)

X-ışınları bir kristalden geçerken bir kısmı kristal tarafından soğrulur. Işınlardan soğrulma miktarı, Lambert-Beer yasasına göre ışınların kristal içinde aldığı yola (t) ve çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlıdır. Bu durumda, X-ışını demeti t kalınlığındaki bir kristalden geçtiğinde başlangıçtaki I_0 şiddeti I değerine düşer.

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.36)$$

Moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$, kristal yoğunluğu (ρ_k) ve her atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri (P_i) bilinirse, μ çizgisel soğurma katsayısı hesaplanabilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2.37)$$

Soğurma, kristal içindeki atom sayısının artması ile artar. Atomların kütle soğurma katsayısı X-ışınları dalgaboyuna bağlıdır ve dalgaboyu arttıkça kütle soğurma katsayısı da artar $\left(\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \alpha \lambda^3\right)$. Kristalden yansıyan X-ışınlarının şiddeti, kristal kalınlığına bağlı olarak değişir. Maksimum şiddette yansımanın elde edilebilmesi için kristal optimum $t = 2 / \mu$ kalınlığına sahip olmalıdır. Kristal ince film şeklinde ise bu optimum kalınlık $t = 1 / \mu$ olarak verilmektedir (Buerger, 1962).

2. 5. 5 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi (T)

Isısal hareket de X-ışını şiddetleri üzerinde bir etki yaratır. Normal saçılma faktörü eğrileri, sabit bir atomda elektron dağılımı esas alınarak hesaplanır. Ancak gerçekte, kristaldeki atomlar buldukları noktalar etrafında sürekli titreşirler. Titreşimin büyüklüğü, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşime bağlıdır. Genelde çok yüksek sıcaklıklarda titreşim de çok büyük olur. Isısal hareket, elektron bulutunun daha büyük bir hacme yayılmasına neden olur ki, bu da gerçek atomun saçılma gücünün daha hızlı bir şekilde azalmasına neden olur.

Saçılma gücünün değişimini veren ifade $e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}$ şeklindedir. Burada B, atomik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıyla $\overline{(u^2)}$ orantılı olup, izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir ve aşağıdaki biçimde verilir:

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.38)$$

Burada f_0 mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise deneyin yapıldığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir.

Lorentz-Polarizasyon (Lp) düzeltmesi yapıldıktan sonra, gözlenen ortalama şiddet şu biçimde tanımlanır:

$$\overline{I_{ölç}} = \left\langle |F_{ölç}|^2 \right\rangle_{ort} \quad (2.39)$$

Birim hücrede N atom bulunan bir yapı için ortalama şiddet ifadesi;

$$\overline{I_{hes}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.40)$$

şeklindedir. Bu denklem ile saçılma faktörü denklemi birleştirilirse,

$$\overline{I_{ölç}} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 e^{-2B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.41)$$

ifadesi elde edilir. Burada B hesaplanan bir sabittir ve eğer bütün atomlar için aynı olduğu varsayılırsa, üstel terim bütün f_{0i} değerleri için aynı olacak ve şu denklem elde edilecektir:

$$\overline{I_{ölç}} = \exp\left[\frac{-2B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right] \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.42)$$

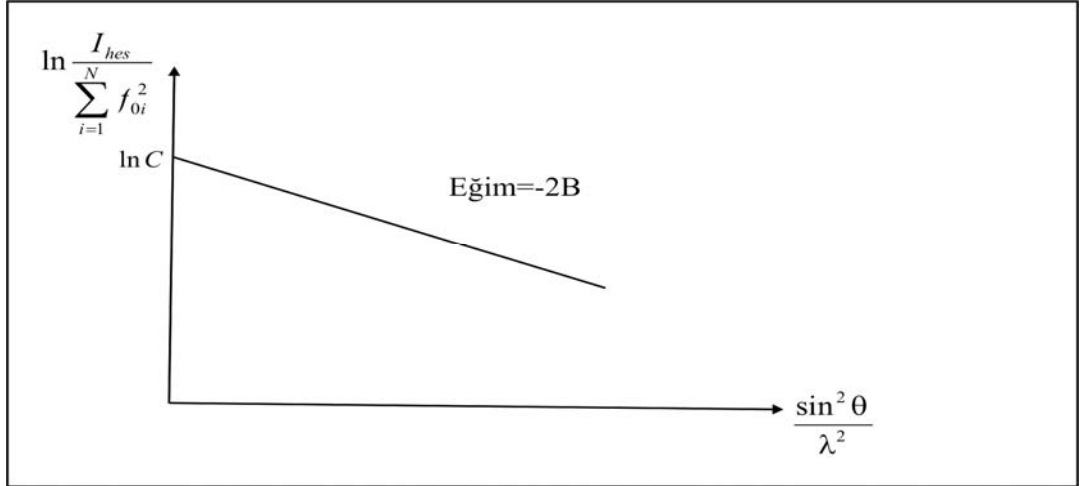
$$\overline{I_{hes}} = C \overline{I_{ölç}} \quad (2.43)$$

$$\overline{I_{hes}} = C \exp\left[\frac{-2B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}\right] \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.44)$$

Her iki tarafın logaritması alınırsa,

$$\ln \frac{\overline{I_{hes}}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = \ln C - \left[\frac{2B(\sin^2 \theta)}{\lambda^2} \right] \quad (2.45)$$

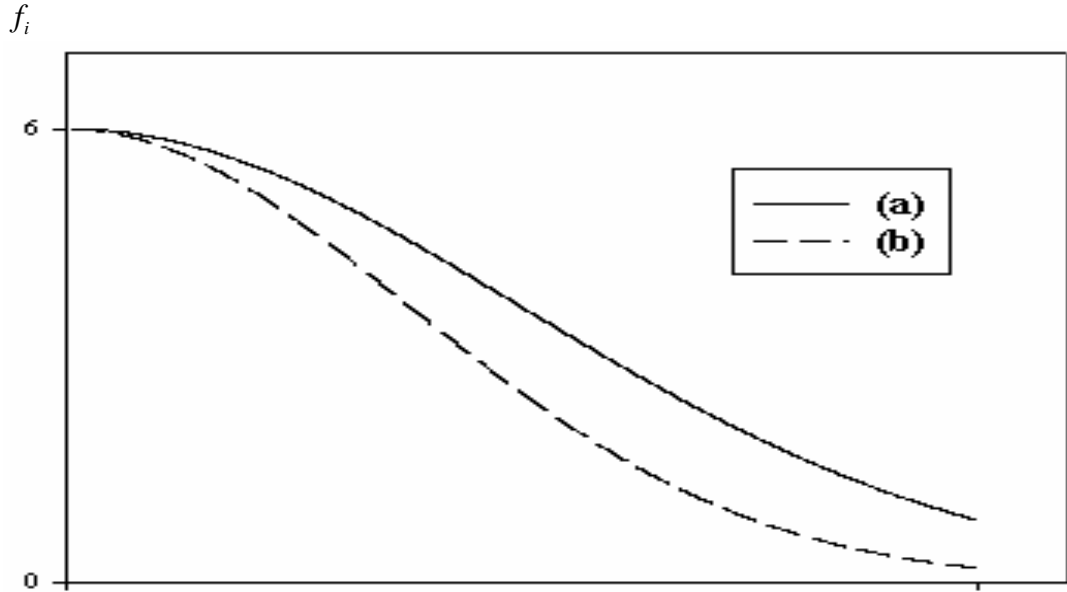
Bu denklemin sol tarafındaki f sabiti kabukların her biri için değerlendirilerek, $\sin^2 \theta / \lambda^2$ ' ye göre karşı grafiği çizilirse; $\sin^2 \theta / \lambda^2 = 0$ ' da düşey eksenini $\ln C$ ' de kesen ve eğimi -2B olan bir doğru elde edilir. Böylece izotropik sıcaklık faktörü B, eğimden doğrudan elde edilebilir.



Şekil 2. 9 Skala ve ısısal parametrelerin hesaplanması için, Wilson çizimi.

Burada kullanılan C , $|F_{ölç}|$ ' ni, $|F_{hes}|$ ' a çevirmek için gerekli k skala sabitine bağlıdır.

$$k = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (2.46)$$

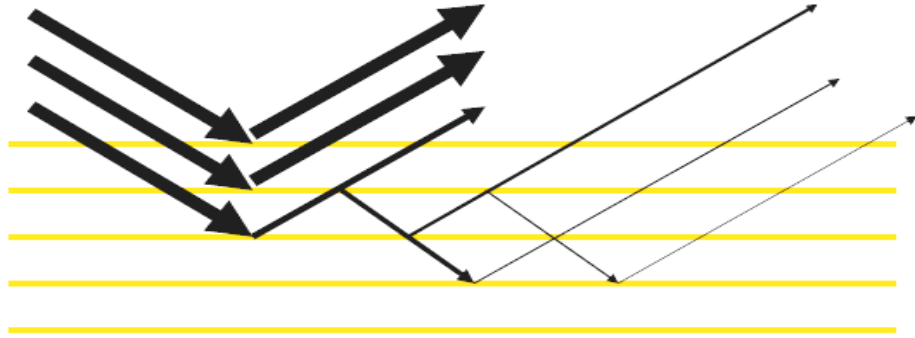


Şekil 2. 10 Atomik saçılma faktörünün $\sin \theta / \lambda$ ile değişim grafiği

- a) Sıcaklık etkisi dikkate alınmamış
- b) Sıcaklık etkisi dikkate alınmış

2. 5. 6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi (E)

Sönüm düzeltmesi, bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır.



Şekil 2. 11 Işınlardan örgü düzlemlerden çoklu yansımaları

2. 5. 7 Anormal Saçılma Faktörü

Elektronların çekirdeklere, atomik alan şiddeti ve kuantum durumlarına göre bağlandığı bilinmektedir. Bu yüzden elektronlar, doğal frekanslı titreşkenler olarak düşünülür. Eğer gelen X-ışınları demetinin frekansı, bu doğal frekans bölgesindeyse rezonans oluşur ve saçılan X-ışınlarının faz ve genliği normalden farklı olur. Bu olaya anormal saçılma denir. Anormal saçılma etkilerini engellemek için, deneyde kullanılan X-ışınlarının frekanslarını, elektronların doğal frekans aralığının dışında seçmek gerekir.

Atomik saçılma faktörüne f_a dersek, kompleks bir niceliğin hesaba katılmasıyla,

$$f = f_a + \Delta f' + if'' = f' + if'' \quad (2.47)$$

analitik olarak ifade edilebilir. $\Delta f'$ ve f'' saçılma düzeltmelerinin gerçel ve sanal kısımları olarak adlandırılır. Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi, anormal saçılmalar faz kaymalarına neden olacağından, atomik saçılma faktörünün değerini değiştirecektir. Bu değişim özellikle simetri merkezi olmayan yapılarda daha belirgindir.

Anormal saçılma etkilerini engellemek için, deneyde kullanılan X-ışınlarının frekanslarını, elektronların doğal frekans aralığının dışında seçmek gerekir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

KRİSTAL YAPILARIN ÇÖZÜMÜ

3. 1 Kristalografide Faz Sorunu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı tayini için, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekmektedir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahiptir. Periyodik bir fonksiyonun Fourier serileri ile ifade edilebileceği bilinmektedir. Bu nedenle, kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanması için Fourier serilerinden yararlanılabilir. Fourier serilerinin en genel şekli,

$$Y(\phi) = \sum_{-\infty}^{\infty} K_n e^{in\phi} \quad (3.1.1)$$

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

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (3.1.2)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada V, birim hücrenin hacmidir. Fourier sentezinde (x,y,z) noktasındaki elektron yoğunluğu, hkl yansımalarının yapı faktörleri cinsinden,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.1.3)$$

şeklinde hesaplanabilir. Yapı faktörü,

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi_{hkl}} \quad (3.1.4)$$

ifadesinin Eş. 3.1.3' de yerine konulması sonucu elektron yoğunluğu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_l \left[|F(hkl)| e^{i\phi_{hkl}} \right] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.1.5)$$

eşitliği elde edilir.

X ışınları kırınımı deneyleri, yapı faktörünün genliğini doğrudan vermesine rağmen, faz açılarının doğrudan deneysel olarak elde edilmesi mümkün değildir. Bu durum kristalografide faz sorunu olarak bilinir.

Faz problemi, yapı belirleme deneyini dolaylı olarak kristal modelleme süreci haline sokar. Modellenen yapı, deneysel verilerle örtüşürse, modelin doğru olduğu kabul edilir (Karabıyık, 2003; Şahin, 2003; Tahir, 1997).

Kristal yapı, simetri noktası orijin olan sentrosimetrik bir yapı ise her yansıma için faz açısı, ϕ_{hkl} , 0^0 veya 180^0 olmalıdır. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} = \pm |F_{hkl}| \quad (3.1.6)$$

olur ve faz problemi, ölçülen binlerce yapı faktörü genliğinden, doğru işareti belirleme problemine dönüşür. n tane bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 2^n dir.

Yapı sentrosimetrik değil ise, faz açısı olası tüm değerleri alabilir. $\pm 45^0$ aralığındaki faz açılarının bilinmesi, yapının iyi bir yaklaşıklıkla belirlenmesi için yeterli olacaktır. n bağımsız yansıma için olası faz kombinasyonu sayısı 4^n dir (Gökçe, 2002).

Faz sorununun çözümü için ilgilenilen 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".

3.2 Patterson Ağır Atom Yöntemi

Bu yöntem, bir kristal yapıda atomik koordinatları doğrudan vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan vermektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.2.1)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu fonksiyonun büyük bir değer alabilmesi için, $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ ' nun ikisinin de büyük olması gerekir. $P(u)$ fonksiyonunun maksimum değerinin orijinden uzaklığı ($u=0$) uzaklığı, birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir.

Eğer birim hücrede N atom varsa Patterson fonksiyonunda $N(N-1)$ pik vardır. Kristal uzayında iki atoma Patterson uzayında bir pik karşılık gelir. İçerisinde 'ağır atom' bulunan kristallerin yapı çözümünde ağırlıklı olarak Patterson fonksiyonu kullanılır. Çünkü Patterson uzayında ağır atom pikleri açık bir şekilde görülür.

3.3 Direkt Yöntemler

Bir kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgisi bilinirse, birim hücreye ait elektron yoğunluğu bir Fourier dönüşümü yardımıyla kolayca elde edilebilir. Deneyler bize faz bilgilerini içermeksizin, kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddet verilerini ya da başka bir deyişle kırınan X-ışınlarının genlikleri hakkında bilgi

verir. Dolayısıyla bu sorunun aşılması bir takım kuramsal çalışmalar aracılığı ile başarılabilmektedir. Faz sorununun aşılmasına yönelik ilk çalışmalar 1940' ların sonlarında ortaya kondu (Gillis, 1948; Harker ve Kasper, 1948).

Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetri merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak, fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasına yardımcı olmalarına karşın sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle faz sorununa doyurucu yanıtlar vermekten uzaktılar. 1950' de Hauptmann ve Karle bu eşitsizlikleri determinantsal denklemler şeklinde formüle ederek, deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden fazların nasıl elde edilebileceğini şiddetli olmayan yansımaları da içerecek şekilde göstermişlerdir. Bu çalışmaların önemi elde edilen algoritmik düzenlemeye uygun, determinantsal eşitliklerin bilgisayar programlarıyla kolayca işlenebilir olmasında yatmaktadır.

Hauptmann ve Karle' ın çalışmalarında sundukları eşitsizliklerin temelinde bilinen eski bir matematiksel varsayım yatmaktadır. Buna göre bir Fourier serisi için önerilen toplam, tanımlandığı uzay içinde hiçbir yerde negatif olmayan bir fonksiyon üretir. Bu ifade direkt yöntemler açısından elektronik yoğunluğun birim hücre içerisinde hiçbir yerde negatif olamayacağı şeklinde yorumlanır ve direkt yöntemlerin temelinde yer alan varsayımlardan birini ifade eder. Bunu daha açık olarak;

$$\rho(r) \geq 0 \quad (3.3.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu varsayımdan hareketle Karle & Hauptmann yapı faktörlerinin sağlanması gereken genel eşitsizlikleri determinantlar aracılığıyla ifade etmişlerdir (Hauptmann ve Karle, 1950). Buna göre (n+1). mertebeden böyle bir eşitsizlik,

$$\begin{vmatrix} F(\vec{0}) & F(-\vec{h}_1) & \dots & F(-\vec{h}_n) \\ F(\vec{h}_1) & F(\vec{0}) & \dots & F(\vec{h}_1 - \vec{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F(\vec{h}_n) & F(\vec{h}_n - \vec{h}_1) & \dots & F(\vec{0}) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{h}_i biçiminde gösterilen vektörler, (hkl) yi betimlemektedir. Bunun hermitiyen bir matrise ait bir determinant olduğunu, $F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$ eşitliğinden yararlanarak kolayca bulabiliriz. Bu eşitsizlikler, yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan, keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerdir. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için “birimsel yapı faktörü” veya “normalize yapı faktörü” gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup, direkt yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.

3.4 Normalize ve Birimsel Yapı Faktörü

Faz hesaplarında ölçülen yapı faktörleri yerine, Hauptmann ve Karle tarafından 1956’ da tanımlanan normalize yapı faktörlerinin kullanılması daha uygundur çünkü, saçılma açısı θ büyüdükçe $|F|$ değerleri küçülmektedir oysa $|E|$ değeri bu sorunu kısmen ortadan kaldırır.

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (3.4.1)$$

Burada ε , uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür.

Tüm θ değerleri için $E(\overline{hkl})^2 = 1$ dir, çünkü belli bir θ saçılma açısında $|F(hkl)|^2$ nin ortalama değeri,

$$|F(\overline{hkl})|^2 = \sum f_j^2(\theta) \quad (3.4.2)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Eş. 3.4.1' den yararlanarak normalize yapı faktörü ifadesi elde edilebilir.

$$E(hkl) = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2\right)^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (3.4.3)$$

Eğer tüm atomlar için $f_j = Z_j f$ şeklinde tanımlanırsa, normalize yapı faktörü θ' dan bağımsız hale gelir.

$$E(hkl) = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N Z_j^2\right)^{1/2}} \sum_{j=1}^N Z_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (3.4.4)$$

Direkt yöntemlerle birimsel yapı faktörü $U(hkl)$ ' de kullanılmaktadır.

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_j^N f_j} \quad (3.4.5)$$

$U(hkl)$ ' nin fazı $F(hkl)$ ile aynıdır ancak mutlak değeri 0 ile 1 arasında değişir. Kristalin N tane özdeş atomdan oluştuğu varsayılırsa, $E(hkl)$ ' nin maksimum değeri $N^{1/2}$ olur. $U(hkl) = N^{-1/2} E(hkl)$ olacağından, $U(hkl)$ ' nin değeri de 1' e eşit olur.

Simetri merkezi olan kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezi olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu nedenle normalize yapı faktörü değerlerinin dağılımı incelenerek kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı belirlenebilir (Giacovazzo, 2002).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

KRİSTAL YAPI ARITIMI

4. 1 Arıtım Yöntemleri

Kristal yapı analizinde, örnek (model) yapı için belirlenen atomların yaklaşık konumları ile gerçek yapının uyuşması, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşmasına bağlıdır. Bu uyuşmayı sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler sistematik olarak değiştirilerek, gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Yapının aydınlatılmasında bu sürece “arıtım” denir. Arıtım işlemiyle, yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir; yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde en yaygın olarak kullanılan iki yöntem “Fark Fourier Yöntemi” ve “En Küçük Kareler Yöntemi” dir.

4. 1. 1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.2.1)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.2.2)$$

eşitliğiyle verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunlu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) \quad (4.2.3)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} [F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise $\Delta\rho(r)$ ' nin o konumlardaki değerleri sıfırdır. Bu durumda Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom ve hidrojen atomları ise $\Delta\rho(r)$ fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de artırılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

4. 1. 2 En Küçük Kareler Yöntemi

Kristal yapıların arıtılmasında kullanılan bir diğer yöntem de En Küçük Kareler Yöntemidir.

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasına çalışılır.

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes}(h, k, l) = \sum_{j=1} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4.3.1)$$

şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri, $(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j)$ ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den}(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(- (B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) * \cos\left\{2\pi \left[h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j) \right]\right\} \quad (4.3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F(hkl) = F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl) \quad (4.3.3)$$

ve

$$\Delta F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \quad (4.3.4)$$

yazılabilir. Pratikte hatasız olarak varsayılan gözlenen yapı faktörlerine en iyi yaklaşımın sağlanması için,

$$R_s = \sum_h \left[F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h}) \right]^2 \approx 0 \quad (4.3.5)$$

ifadesinin minimum olması gerekir.

4. 2 Molekül İçi ve Moleküller Arası Etkileşmelerin ve Bağların Analizi

Yapı çözümü işlemi tamamlandıktan sonra, yapıdaki molekül içi ve moleküller arası van der Waals etkileşmeleri ve hidrojen bağları belirlenmiştir. Bu amaçla PARST97 (Nardelli, 1995) ve PLATON (Spek, 1990) yazılım programları kullanılmıştır. PLATON yazılım programında hesaplamalar şu şekilde yapılmaktadır. Atomlar arasında kovalent bağın olması için,

$$d(I-J) < [R(I) + R(J) + Tol] \quad (4.4.1)$$

koşulunun sağlanması gerekmektedir. Burada $d(I-J)$, iki atom arasındaki uzaklık, $R(I)$ ve $R(J)$ sırasıyla birinci ve ikinci atomun kovalent yarıçapı, Tol ise tolerans değerini göstermektedir.

Kovalent bağ için tolerans değerleri bağ türüne göre değişmektedir. Normal bağ için $+0.40 \text{ \AA}$, (toprak) alkali elementlerle metal olmayan elementler arasındaki bağ için $+0.70 \text{ \AA}$ ve metal-metal mesafesi için -0.40 \AA olarak alınmaktadır.

Atomlar arasında van der Waals etkileşmesinin olabilmesi için yukarıdaki koşulun yanı sıra $(X - I...J) > 100^0$ koşulu da aranmaktadır. Bu durumda, $R(I)$ ve $R(J)$, atomların van der Waals yarıçap değerlerini göstermektedir. Van der Waals etkileşmesi için tolerans değeri -0.2 \AA olarak alınmaktadır. Van der Waals etkileşme mesafeleri,

$$[d(I-J) < (R(I) + R(J) - 0.2)] \quad (4.4.2)$$

koşulunu sağlamaktadır.

Yapıdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı analizinde, D verici ve A alıcı olmak üzere;

$$d(D...A) \langle [R(D) + R(A) + 0.5A] \rangle \quad (4.4.3)$$

$$d(H...A) \langle [R(H) + R(A) - 0.12A] \rangle \quad (4.4.4)$$

ve $[D-H...A] \rangle 100^0$ olması koşulları aranmaktadır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında, bağın dayanıklılığı genellikle D' nin artı yükünün ve A' nın eksi yükünün büyümesi ile artmaktadır. Hidrojen bağı, sıvı maddenin kaynama noktasını yükseltir.

4.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belli kriterlere bağlıdır. En önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|| F_{den}(hkl) | - | F_{hes}(hkl) ||)}{\sum_{hkl} (| F_{den}(hkl) |)} \quad (4.5.1)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R değerinin 0,07' den küçük olması beklenir.

Yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter de ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece yapıya daha iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır.

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (|| F_{den}(hkl) | - | F_{hes}(hkl) ||)^2}{\sum_{hkl} \omega (| F_{den}(hkl) |)^2}} \quad (4.5.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ω , ağırlık fonksiyonudur.

Yapının doğruluğu için diğer bir kriter, yerleştirme faktörü olarak bilinir;

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4.5.3)$$

ile verilir. Burada; n, arıttındaki yansıma sayısı; m, toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda GOF değerinin yaklaşık 1 olması istenir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0,001 Å, bağ uzunluklarında 0,01 Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

BEŞİNCİ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5. 1 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ Kristali

5. 1. 1 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

$C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ kristalinin şiddet ölçümleri CuK_{α} X-ışınları kullanılarak Nonius Kappa CCD difraktometresiyle alınmış olup, uzay grubu Pbcn ve kristal sistemi ortorombik olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1 Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri.

SET KODU	R_{α}	NQUAL	MABS	CFOM
614201	0,072	-0,972	1,345	0,072

Yapı $I > 2 \sigma (I)$ koşulunu sağlayan 3749 yansıma için SHELXS97 paket programı kullanılarak Patterson yöntemi ile çözülmüştür. Faz belirlenmesindeki FOM değerleri Tablo 5. 1' de verilmiştir. Arıtımda en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri SHELXL97 paket programı tarafından uygulanmıştır. Yapı çözümünde hidrojen atomları dışındaki tüm atomların konumları bulunarak anizotropik olarak arıtılmıştır. Hidrojen atomları uygun değerleriyle geometrik olarak bağlanmış ve termal parametreleri izotropik olarak arıtılmıştır.

5. 1. 2 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ Kristalinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.2 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd bileşiğinin kristalografik verileri.**KRİSTAL VERİLERİ**

Kimyasal Formülü	C ₃₇ H ₃₅ Br ₂ Cl ₂ N ₂ PPd
Formül Ağırlığı (a.k.b)	875,76
F(000)	3487,6
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pbcn (No. 60)
a, b, c (Å)	14,1569(4) 14,8897(4) 34,608(1)
α, β, γ (°)	90,0 90,0 90,0
Birim Hücre Hacmi V (Å ³)	7295,1(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	8
Hesaplanan Yoğunluk, D _x (gcm ⁻³)	1,595
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	8, 648
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	2,5 – 70,0
Renk-Biçim	Sarı- Prizmatik
Kristal Boyutları (mm)	0,20 x 0,12 x 0,05

VERİ TOPLAMA

Difraktometre	Nonius Kappa CCD
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	CuK _{α} / 1.54184
Toplam Yansıma Sayısı	51009
Bağımsız Yansıma Sayısı	6799
Gözlenen Yansıma Sayısı I > 2 σ (I)	3749
R _{int}	0,7668
h, k, l Aralığı	-17→14, -17→17, -41→39

ARITIM DEĞİŞKENLERİ

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre Sayıları	6799 / 0 / 406
Sönüm Katsayısı	0,0121
R indisi (I. /wR2)	0,0585/ 0,1859
R indisi (tüm yansımalar için)	0,0767
Goof	1,0420
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ e/Å ⁻³	-0,992 / 1,873
Ağırlık Fonksiyonu	$\omega = 1/\left[S^2(F_0^2) + (0,1029P)^2 + 14,7539P\right]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tablo 5. 3 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd bileşiginde H atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U(es) [Å ²]
Pd1	0.05262(3)	0.31333(3)	0.37414(1)	0.0535(2)
Br1	-0.13624(7)	0.10049(7)	0.52598(3)	0.1093(4)
Br2	0.36968(9)	0.44884(9)	0.22348(3)	0.1233(5)
Cl1	0.16485(11)	0.38183(12)	0.41176(7)	0.0819(7)
Cl2	-0.05705(14)	0.2452(2)	0.33403(7)	0.1170(9)
P1	-0.06342(11)	0.42239(11)	0.38541(5)	0.0571(5)
N1	0.1263(4)	0.1296(4)	0.3876(2)	0.064(2)
N2	0.2080(3)	0.1906(3)	0.34176(2)	0.060(2)
C1	-0.0507(4)	0.5014(4)	0.4253(2)	0.063(2)
C2	0.0252(5)	0.5618(5)	0.4240(3)	0.086(3)
C3	0.0371(6)	0.6242(6)	0.4529(4)	0.106(4)
C4	-0.0264(8)	0.6259(6)	0.4841(3)	0.107(4)
C5	-0.1001(7)	0.5681(6)	0.4856(3)	0.089(3)
C6	-0.1124(5)	0.5064(5)	0.4557(2)	0.071(3)
C7	-0.0928(5)	0.4951(6)	0.3448(2)	0.085(3)
C8	-0.1487(6)	0.5710(5)	0.3502(3)	0.088(3)
C9	-0.1713(10)	0.6283(8)	0.3197(4)	0.135(6)
C10	-0.1500(10)	0.6012(10)	0.2823(5)	0.153(9)
C11	-0.1023(11)	0.5191(12)	0.2754(4)	0.168(8)
C12	-0.0704(9)	0.4662(10)	0.3070(3)	0.150(6)
C13	-0.1714(4)	0.3623(4)	0.3964(2)	0.059(2)
C14	-0.2531(6)	0.3746(6)	0.3760(3)	0.087(3)
C15	-0.3324(7)	0.3220(7)	0.3851(4)	0.112(5)
C16	-0.3301(6)	0.2610(6)	0.4148(3)	0.103(4)
C17	-0.2501(6)	0.2499(6)	0.4341(3)	0.086(3)
C18	-0.1695(5)	0.2990(5)	0.4256(2)	0.076(3)
C19	0.1381(4)	0.2043(4)	0.3671(2)	0.054(2)
C20	0.2449(5)	0.0977(5)	0.3437(2)	0.075(3)
C21	0.1929(6)	0.0571(5)	0.3781(3)	0.085(3)
C22	0.2437(4)	0.2529(4)	0.3143(2)	0.060(2)
C23	0.2037(5)	0.2577(5)	0.2778(2)	0.069(3)
C24	0.2407(6)	0.3168(6)	0.2510(3)	0.084(3)
C25	0.3178(6)	0.3674(5)	0.2605(2)	0.082(3)
C26	0.3604(5)	0.3613(5)	0.2962(2)	0.079(3)
C27	0.3240(5)	0.3031(5)	0.3239(2)	0.067(2)
C28	0.3718(6)	0.2921(7)	0.3628(3)	0.089(3)
C29	0.1231(6)	0.1977(7)	0.2660(3)	0.100(4)
C30	0.0645(4)	0.1200(4)	0.4205(2)	0.060(2)
C31	-0.0238(5)	0.0800(5)	0.4157(3)	0.079(3)
C32	-0.0815(6)	0.0732(6)	0.4479(3)	0.086(3)

C33	-0.0519(5)	0.1039(5)	0.4829(3)	0.077(3)
C34	0.0373(5)	0.1375(5)	0.4883(2)	0.072(3)
C35	0.0967(5)	0.1450(4)	0.4563(2)	0.067(3)
C36	0.1949(6)	0.1805(6)	0.4626(3)	0.094(3)
C37	-0.0530(7)	0.0420(9)	0.3771(3)	0.127(5)

Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ olarak tanımlanır,

U(es) oranı U tensörünün ortagonalize olmuş halidir.

Tablo 5. 4 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd bileşiginde H atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme değişkenleri (Å²).

Atom	x	y	z	U(iso) [Å ²]
H2	-0.16392	0.46762	0.45639	0.0849
H3	-0.14187	0.56947	0.50637	0.1063
H4	-0.01776	0.66723	0.50387	0.1280
H5	0.08682	0.66498	0.45177	0.1274
H6	0.06773	0.55959	0.40357	0.1025
H11A	0.20362	0.19408	0.48943	0.1412
H11B	0.20371	0.23402	0.44752	0.1412
H11C	0.24014	0.13601	0.45472	0.1412
H12	0.05777	0.15491	0.51276	0.0859
H14	-0.14113	0.04748	0.44558	0.1037
H15A	-0.00416	0.05322	0.35843	0.1902
H15B	-0.11048	0.07022	0.36878	0.1902
H15C	-0.06283	-0.02152	0.37946	0.1902
H16A	0.16009	0.00230	0.37094	0.1019
H16B	0.23552	0.04470	0.39935	0.1019
H17A	0.31267	0.09747	0.34795	0.0903
H17B	0.23105	0.06500	0.32014	0.0903
H18A	0.33743	0.24940	0.37807	0.1332
H18B	0.37311	0.34894	0.37591	0.1332
H18C	0.43529	0.27113	0.35905	0.1332
H22	0.21345	0.32202	0.22664	0.1011
H24	-0.11426	0.28939	0.43950	0.0918
H26	-0.25617	0.41732	0.35645	0.1046
H27	-0.38746	0.32859	0.37066	0.1344
H28	-0.38364	0.22804	0.42123	0.1233
H29	-0.24792	0.20784	0.45396	0.1032
H30	0.41329	0.39597	0.30179	0.0943
H3	0.10510	0.21115	0.23990	0.1502
H31B	0.07025	0.20773	0.28287	0.1502
H31C	0.14247	0.13609	0.26775	0.1502
H32	-0.03567	0.41407	0.30289	0.1795
H34	-0.17158	0.58372	0.37480	0.1048
H35	-0.20001	0.68344	0.32434	0.1620
H36	-0.16716	0.63741	0.26154	0.1830
H37	-0.09192	0.49984	0.25023	0.2012

Tablo 5. 5 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd bileşiğinde H dışındaki atomların anizotropik sıcaklık değişkenleri (Å²).

Atom	U(1,1) V U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pd1	0.0444(3)	0.0584(3)	0.0578(3)	-0.0062(2)	0.0012(2)	0.0089(2)
Br1	0.1007(7)	0.1003(7)	0.1268(8)	0.0309(6)	0.0520(6)	0.0229(5)
Br2	0.1350(10)	0.1221(9)	0.1128(8)	0.0331(7)	0.0139(7)	0.0099(7)
Cl1	0.0460(8)	0.0609(10)	0.139(2)	-0.0340(10)	-0.0167(9)	0.0012(7)
Cl2	0.0747(12)	0.162(2)	0.114(2)	-0.0817(2)	-0.0397(11)	0.0451(3)
P1	0.0468(8)	0.0553(9)	0.0691(9)	-0.0010(7)	0.0073(7)	0.0093(7)
N1	0.058(3)	0.056(3)	0.079(4)	-0.004(3)	0.009(3)	0.007(2)
N2	0.049(3)	0.064(3)	0.066(3)	-0.011(2)	0.005(2)	0.014(2)
C1	0.049(3)	0.053(4)	0.087(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.009(3)
C2	0.057(4)	0.053(4)	0.147(7)	-0.006(4)	0.001(4)	0.002(3)
C3	0.068(5)	0.061(5)	0.189(11)	-0.025(6)	-0.036(6)	0.009(4)
C4	0.114(8)	0.074(6)	0.132(8)	-0.037(5)	-0.047(7)	0.043(6)
C5	0.085(5)	0.086(6)	0.095(6)	-0.021(5)	-0.015(4)	0.021(5)
C6	0.062(4)	0.068(4)	0.082(5)	-0.013(4)	0.003(3)	0.007(3)
C7	0.062(4)	0.101(6)	0.091(5)	0.026(5)	0.011(4)	0.018(4)
C8	0.086(5)	0.072(5)	0.105(6)	0.008(4)	-0.010(4)	0.018(4)
C9	0.161(11)	0.102(8)	0.142(10)	0.015(7)	-0.027(9)	0.044(8)
C10	0.159(12)	0.1228	0.176(14)	0.059(9)	0.004(10)	0.040(9)
C11	0.174(13)	0.23(2)	0.103(8)	0.054(10)	0.029(8)	0.042(13)
C12	0.147(10)	0.21(1)	0.091(7)	0.041(8)	0.045(7)	0.072(10)
C13	0.053(3)	0.056(4)	0.069(4)	-0.011(3)	0.006(3)	0.008(3)
C14	0.068(4)	0.074(5)	0.120(7)	0.002(4)	-0.023(4)	0.008(4)
C15	0.065(5)	0.092(7)	0.178(11)	-0.014(7)	-0.030(6)	0.016(5)
C16	0.071(5)	0.073(6)	0.164(10)	-0.009(6)	0.023(6)	0.018(4)
C17	0.082(5)	0.079(5)	0.097(6)	-0.004(4)	0.022(5)	0.015(4)
C18	0.067(4)	0.079(5)	0.083(5)	0.001(4)	0.008(4)	0.000(4)
C19	0.043(3)	0.061(4)	0.059(3)	-0.012(3)	-0.008(2)	0.001(3)
C20	0.072(4)	0.065(4)	0.089(5)	-0.008(4)	0.009(4)	0.017(3)
C21	0.083(5)	0.058(4)	0.114(6)	-0.003(4)	0.022(4)	0.021(4)
C22	0.048(3)	0.067(4)	0.064(4)	-0.007(3)	0.007(3)	0.014(3)
C23	0.057(4)	0.083(5)	0.068(4)	-0.006(4)	0.001(3)	0.014(3)
C24	0.081(5)	0.096(6)	0.076(5)	0.006(4)	0.000(4)	0.012(4)
C25	0.094(6)	0.078(5)	0.075(5)	0.006(4)	0.011(4)	0.009(4)
C26	0.069(4)	0.075(5)	0.092(5)	-0.006(4)	0.006(4)	-0.006(4)
C27	0.057(4)	0.073(4)	0.070(4)	-0.008(3)	0.007(3)	0.005(3)
C28	0.066(5)	0.114(7)	0.087(5)	-0.008(5)	-0.006(4)	-0.005(4)
C29	0.082(5)	0.137(8)	0.082(5)	-0.012(5)	-0.015(4)	-0.004(5)
C30	0.051(3)	0.050(3)	0.078(4)	-0.002(3)	0.005(3)	0.005(3)
C31	0.059(4)	0.078(5)	0.101(6)	-0.001(4)	0.000(4)	-0.007(4)
C32	0.059(4)	0.086(6)	0.114(7)	0.007(5)	0.011(4)	-0.006(4)
C33	0.067(4)	0.062(4)	0.102(6)	0.014(4)	0.023(4)	0.013(3)
C34	0.085(5)	0.055(4)	0.075(4)	0.005(3)	0.005(4)	0.002(3)
C35	0.065(4)	0.056(4)	0.081(5)	0.000(3)	0.002(3)	-0.001(3)
C36	0.081(5)	0.110(7)	0.091(6)	0.000(5)	-0.010(4)	-0.031(5)
C37	0.090(7)	0.164(11)	0.126(9)	-0.039(7)	-0.010(5)	-0.044(7)

Tablo 5. 6 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunluğu	Atomlar	Bağ Uzunluğu
Pd1 - Cl1	2.293(2)	C13 - C18	1.383(10)
Pd1 - Cl2	2.317(2)	C14 - C15	1.41(1)
Pd1 - P1	2.343(2)	C15 - C16	1.37(2)
Pd1 - C19	2.039(6)	C16 - C17	1.325(13)
Br1 - C33	1.911(9)	C17 - C18	1.387(11)
Br2 - C25	1.911(7)	C20 - C21	1.525(12)
P1 - C1	1.823(7)	C22 - C23	1.385(9)
P1 - C7	1.822(8)	C22 - C27	1.401(9)
P1 - C13	1.811(6)	C23 - C24	1.382(12)
N1 - C19	1.329(8)	C23 - C29	1.506(12)
N1 - C21	1.470(10)	C24 - C25	1.366(12)
N1 - C30	1.443(9)	C25 - C26	1.378(10)
N2 - C19	1.339(7)	C26 - C27	1.391(10)
N2 - C20	1.480(9)	C27 - C28	1.516(12)
N2 - C22	1.421(8)	C30 - C31	1.395(9)
C1 - C2	1.402(9)	C30 - C35	1.372(10)
C1 - C6	1.369(9)	C31 - C32	1.385(14)
C2 - C3	1.38(2)	C31 - C37	1.51(2)
C3 - C4	1.41(2)	C32 - C33	1.361(14)
C4 - C5	1.354(14)	C33 - C34	1.371(10)
C5 - C6	1.395(12)	C34 - C35	1.395(10)
C7 - C8	1.392(11)	C35 - C36	1.503(11)
C7 - C12	1.413(13)	C2 - H6	0.9300
C8 - C9	1.39(2)	C3 - H5	0.9300
C9 - C10	1.39(2)	C4 - H4	0.9300
C10 - C11	1.42(2)	C5 - H3	0.9300
C11 - C12	1.42(2)	C6 - H2	0.9300
C13 - C14	1.367(11)	C8 - H34	0.9300
C9 - H35	0.9300	C28 - H18A	0.9600
C10 - H36	0.9300	C28 - H18B	0.9600
C11 - H37	0.9300	C28 - H18C	0.9600
C12 - H32	0.9300	C29 - H31A	0.9600
C14 - H26	0.9300	C29 - H31B	0.9600
C15 - H27	0.9300	C29 - H31C	0.9600
C16 - H28	0.9300	C32 - H14	0.9300
C17 - H29	0.9300	C34 - H12	0.9300
C18 - H24	0.9300	C36 - H11A	0.9600
C20 - H17A	0.9700	C36 - H11B	0.9600
C20 - H17B	0.9700	C36 - H11C	0.9600
C21 - H16A	0.9700	C37 - H15A	0.9600
C21 - H16B	0.9700	C37 - H15B	0.9600
C24 - H22	0.9300	C37 - H15C	0.9600
C26 - H30	0.9300		

Tablo 5. 7 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd molekülüne ait bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları	Atomlar	Bağ Açıları
C11 - Pd1 - Cl2	177.74(8)	C8 - C7 - C12	119.9(9)
C11 - Pd1 - P1	94.76(6)	C7 - C8 - C9	121.7(10)
C11 - Pd1 - C19	90.7(2)	C8 - C9 - C10	118.6(11)
Cl2 - Pd1 - P1	86.18(8)	C9 - C10 - C11	120.7(14)
Cl2 - Pd1 - C19	88.8(2)	C10 - C11 - C12	120.0(13)
P1 - Pd1 - C19	171.0(2)	C7 - C12 - C11	118.2(12)
Pd1 - P1 - C1	120.3(2)	P1 - C13 - C14	122.7(6)
Pd1 - P1 - C7	116.3(2)	P1 - C13 - C18	118.3(5)
Pd1 - P1 - C13	106.5(2)	C14 - C13 - C18	119.0(6)
C1 - P1 - C7	102.9(3)	C13 - C14 - C15	119.1(9)
C1 - P1 - C13	104.1(3)	C14 - C15 - C16	121.2(10)
C7 - P1 - C13	105.2(3)	C15 - C16 - C17	118.7(9)
C19 - N1 - C21	114.5(6)	C16 - C17 - C18	122.0(9)
C19 - N1 - C30	125.4(6)	C13 - C18 - C17	119.9(7)
C21 - N1 - C30	119.5(6)	Pd1 - C19 - N1	121.9(4)
C19 - N2 - C20	111.9(5)	Pd1 - C19 - N2	129.6(4)
C19 - N2 - C22	127.0(5)	N1 - C19 - N2	108.4(5)
C20 - N2 - C22	121.0(5)	N2 - C20 - C21	103.6(5)
P1 - C1 - C2	117.7(6)	N1 - C21 - C20	101.1(6)
P1 - C1 - C6	123.6(5)	N2 - C22 - C23	119.9(5)
C2 - C1 - C6	118.6(7)	N2 - C22 - C27	118.5(5)
C1 - C2 - C3	120.3(8)	C23 - C22 - C27	121.4(6)
C2 - C3 - C4	119.5(8)	C22 - C23 - C24	119.3(7)
C3 - C4 - C5	120.7(9)	C22 - C23 - C29	121.8(7)
C4 - C5 - C6	119.1(9)	C24 - C23 - C29	118.9(7)
C1 - C6 - C5	121.8(7)	C23 - C24 - C25	119.5(8)
P1 - C7 - C8	120.6(6)	Br2 - C25 - C24	119.7(6)
P1 - C7 - C12	118.8(8)	Br2 - C25 - C26	118.4(6)
C24 - C25 - C26	121.9(8)	C5 - C6 - H2	119.00
C25 - C26 - C27	119.8(7)	C7 - C8 - H34	119.00
C22 - C27 - C26	118.0(6)	C9 - C8 - H34	119.00
C22 - C27 - C28	121.1(7)	C8 - C9 - H35	121.00
C26 - C27 - C28	120.9(7)	C10 - C9 - H35	121.00
N1 - C30 - C31	119.5(7)	C9 - C10 - H36	120.00
N1 - C30 - C35	119.0(5)	C11 - C10 - H36	120.00
C31 - C30 - C35	121.4(7)	C10 - C11 - H37	120.00
C30 - C31 - C32	117.6(8)	C12 - C11 - H37	120.00
C30 - C31 - C37	120.8(8)	C7 - C12 - H32	121.00
C32 - C31 - C37	121.6(7)	C11 - C12 - H32	121.00
C31 - C32 - C33	120.7(8)	C13 - C14 - H26	120.00
Br1 - C33 - C32	119.6(6)	C15 - C14 - H26	120.00
Br1 - C33 - C34	118.6(7)	C14 - C15 - H27	119.00

C32 - C33 - C34	121.8(8)	C16 - C15 - H27	119.00
C33 - C34 - C35	118.4(7)	C15 - C16 - H28	121.00
C30 - C35 - C34	119.7(6)	C17 - C16 - H28	121.00
C30 - C35 - C36	122.3(7)	C16 - C17 - H29	119.00
C34 - C35 - C36	118.1(7)	C18 - C17 - H29	119.00
C1 - C2 - H6	120.00	C13 - C18 - H24	120.00
C3 - C2 - H6	120.00	C17 - C18 - H24	120.00
C2 - C3 - H5	120.00	N2 - C20 - H17A	111.00
C4 - C3 - H5	120.00	N2 - C20 - H17B	111.00
C3 - C4 - H4	120.00	C21 - C20 - H17A	111.00
C5 - C4 - H4	120.00	C21 - C20 - H17B	111.00
C4 - C5 - H3	120.00	H17A - C20 - H17B	109.00
C6 - C5 - H3	121.00	N1 - C21 - H16A	112.00
C1 - C6 - H2	119.00	N1 - C21 - H16B	112.00
C20 - C21 - H16A	111.00	H31B - C29 - H31C	109.00
C20 - C21 - H16B	112.00	C31 - C32 - H14	120.00
H16A - C21 - H16B	109.00	C33 - C32 - H14	120.00
C23 - C24 - H22	120.00	C33 - C34 - H12	121.00
C25 - C24 - H22	120.00	C35 - C34 - H12	121.00
C25 - C26 - H30	120.00	C35 - C36 - H11A	110.00
C27 - C26 - H30	120.00	C35 - C36 - H11B	109.00
C27 - C28 - H18A	110.00	C35 - C36 - H11C	109.00
C27 - C28 - H18B	109.00	H11A - C36 - H11B	110.00
C27 - C28 - H18C	109.00	H11A - C36 - H11C	110.00
H18A - C28 - H18B	109.00	H11B - C36 - H11C	109.00
H18A - C28 - H18C	109.00	C31 - C37 - H15A	109.00
H18B - C28 - H18C	109.00	C31 - C37 - H15B	109.00
C23 - C29 - H31A	109.00	C31 - C37 - H15C	110.00
C23 - C29 - H31B	109.00	H15A - C37 - H15B	109.00
C23 - C29 - H31C	109.00	H15A - C37 - H15C	109.00
H31A - C29 - H31B	109.00	H15B - C37 - H15C	110.00
H31A - C29 - H31C	110.00		

Tablo 5. 8 C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd molekülüne ait torsiyon açıları (°).

Atomlar	Torsiyon Açıları
C11 - Pd1 - P1 -C1	-16.0(3)
C11 - Pd1 - P1 -C7	109.3(3)
C11 - Pd1 - P1 -C13	-133.8(2)
C12 - Pd1 - P1 -C1	166.1(3)
C12 - Pd1 - P1 -C7	-68.7(3)
C12 - Pd1 - P1 -C13	48.2(2)
C11 - Pd1 - C19 -N1	100.3(5)
C11 - Pd1 - C19 -N2	-84.2(5)
C12 - Pd1 - C19 -N1	-81.9(5)
C12 - Pd1 - C19 -N2	93.7(5)
Pd1 - P1 - C1 -C2	64.2(6)
Pd1 - P1 - C1 -C6	-117.6(5)
C7 - P1 - C1 -C2	-67.2(6)
C7 - P1 - C1 -C6	111.0(6)
C13 - P1 - C1 -C2	-176.7(5)
C13 - P1 - C1 -C6	1.4(6)
Pd1 - P1 - C7 -C8	-169.2(6)
Pd1 - P1 - C7 -C12	20.4(9)
C1 - P1 - C7 -C8	-35.5(7)
C1 - P1 - C7 -C12	154.0(8)
C13 - P1 - C7 -C8	73.2(7)
C13 - P1 - C7 -C12	-97.2(8)
Pd1 - P1 - C13 -C14	-123.6(6)
Pd1 - P1 - C13 -C18	53.8(6)
C1 - P1 - C13 -C14	108.3(7)
C1 - P1 - C13 -C18	-74.3(6)
C7 - P1 - C13 -C14	0.4(7)
C7 - P1 - C13 -C18	177.9(6)
C21 - N1 - C19 - Pd1	178.6(5)
C21 - N1 - C19 - N2	2.2(8)
C30 - N1 - C19 - Pd1	-10.3(9)
C30 - N1 - C19 - N2	173.3(6)
C19 - N1 - C21 - C20	-5.6(8)
C30 - N1 - C21 - C20	-177.3(6)
C19 - N1 - C30 - C31	99.9(8)
C19 - N1 - C30 - C35	-84.5(8)
C21 - N1 - C30 - C31	-89.4(8)
C21 - N1 - C30 - C35	86.2(8)
C20 - N2 - C19 - Pd1	-173.5(4)
C20 - N2 - C19 - N1	2.6(7)
C22 - N2 - C19 - Pd1	4.0(9)
C22 - N2 - C19 - N1	-180.0(5)

C19 - N2 - C20 - C21	-5.9(7)
C22 - N2 - C20 - C21	176.4(6)
C19 - N2 - C22 - C23	-89.0(8)
C19 - N2 - C22 - C27	96.1(7)
C20 - N2 - C22 - C23	88.3(7)
C20 - N2 - C22 - C27	-86.6(7)
P1 - C1 - C2 - C3	178.6(7)
C6 - C1 - C2 - C3	0.3(11)
P1 - C1 - C6 - C5	-179.8(6)
C2 - C1 - C6 - C5	-1.7(11)
C1 - C2 - C3 - C4	1.2(14)
C2 - C3 - C4 - C5	-1.4(15)
C3 - C4 - C5 - C6	0.1(15)
C4 - C5 - C6 - C1	1.5(13)
P1 - C7 - C8 - C9	179.3(8)
C12 - C7 - C8 - C9	-10.4(14)
P1 - C7 - C12 - C11	173.7(10)
C8 - C7 - C12 - C11	3.2(16)
C7 - C8 - C9 - C10	10.3(17)
C8 - C9 - C10 - C11	-3(2)
C9 - C10 - C11 - C12	-4(2)
C10 - C11 - C12 - C7	4(2)
P1 - C13 - C14 - C15	176.8(7)
C18 - C13 - C14 - C15	-0.6(13)
P1 - C13 - C18 - C17	-178.2(6)
C14 - C13 - C18 - C17	-0.7(11)
C13 - C14 - C15 - C16	2.2(16)
C14 - C15 - C16 - C17	-2.5(16)
C15 - C16 - C17 - C18	1.1(15)
C16 - C17 - C18 - C13	0.5(13)
N2 - C20 - C21 - N1	6.4(7)
N2 - C22 - C23 - C24	-178.2(6)
N2 - C22 - C23 - C29	-0.6(10)
C27 - C22 - C23 - C24	-3.5(11)
C27 - C22 - C23 - C29	174.2(7)
N2 - C22 - C27 - C26	177.6(6)
N2 - C22 - C27 - C28	-0.4(10)
C23 - C22 - C27 - C26	2.8(10)
C23 - C22 - C27 - C28	-175.2(7)
C22 - C23 - C24 - C25	2.0(12)
C29 - C23 - C24 - C25	-175.7(8)
C23 - C24 - C25 - Br2	179.7(6)
C23 - C24 - C25 - C26	0.1(13)
Br2 - C25 - C26 - C27	179.6(6)
C24 - C25 - C26 - C27	-0.9(12)
C25 - C26 - C27 - C22	-0.6(11)

C25 - C26 - C27 - C28	177.4(7)
N1 - C30 - C31 - C32	-179.1(7)
N1 - C30 - C31 - C37	3.5(11)
C35 - C30 - C31 - C32	5.4(10)
C35 - C30 - C31 - C37	-172.0(8)
N1 - C30 - C35 - C34	179.0(6)
N1 - C30 - C35 - C36	-1.2(9)
C31 - C30 - C35 - C34	-5.5(10)
C31 - C30 - C35 - C36	174.4(7)
C30 - C31 - C32 - C33	-0.6(12)
C31 - C32 - C33 - Br1	176.0(6)
C31 - C32 - C33 - C34	-4.0(13)
Br1 - C33 - C34 - C35	-176.1(5)
C32 - C33 - C34 - C35	3.9(12)
C33 - C34 - C35 - C30	0.8(10)
C33 - C34 - C35 - C36	-179.0(7)

Tablo 5. 9 Hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å).

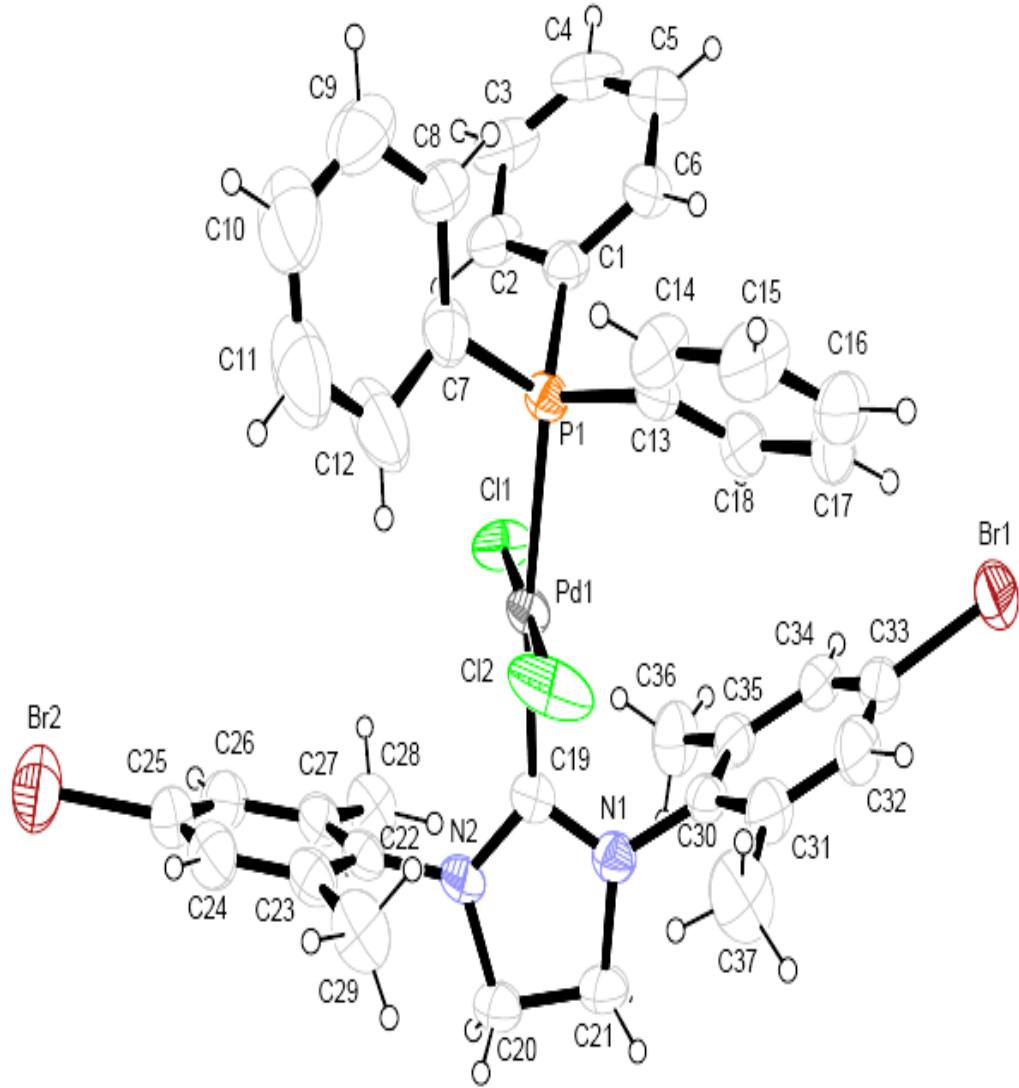
D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C36 --	H11B ..	Cl1	0.9600	2.5800	3.502(10)	160.00
C37 --	H15A ..	N1	0.9600	2.3900	2.877(12)	111.00
C28 --	H18A ..	N2	0.9600	2.3900	2.862(10)	110.00
C29 --	H31A ..	Cl2*	0.9600	2.7000	3.655(11)	179.00
C29 --	H31B ..	Cl2	0.9600	2.5900	3.542(10)	173.00
C12 --	H32 ..	Cl2	0.9300	2.7500	3.426(15)	130.00

C₃₇H₃₅Br₂Cl₂N₂PPd kristaline ait moleköl içi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler (Å, °).

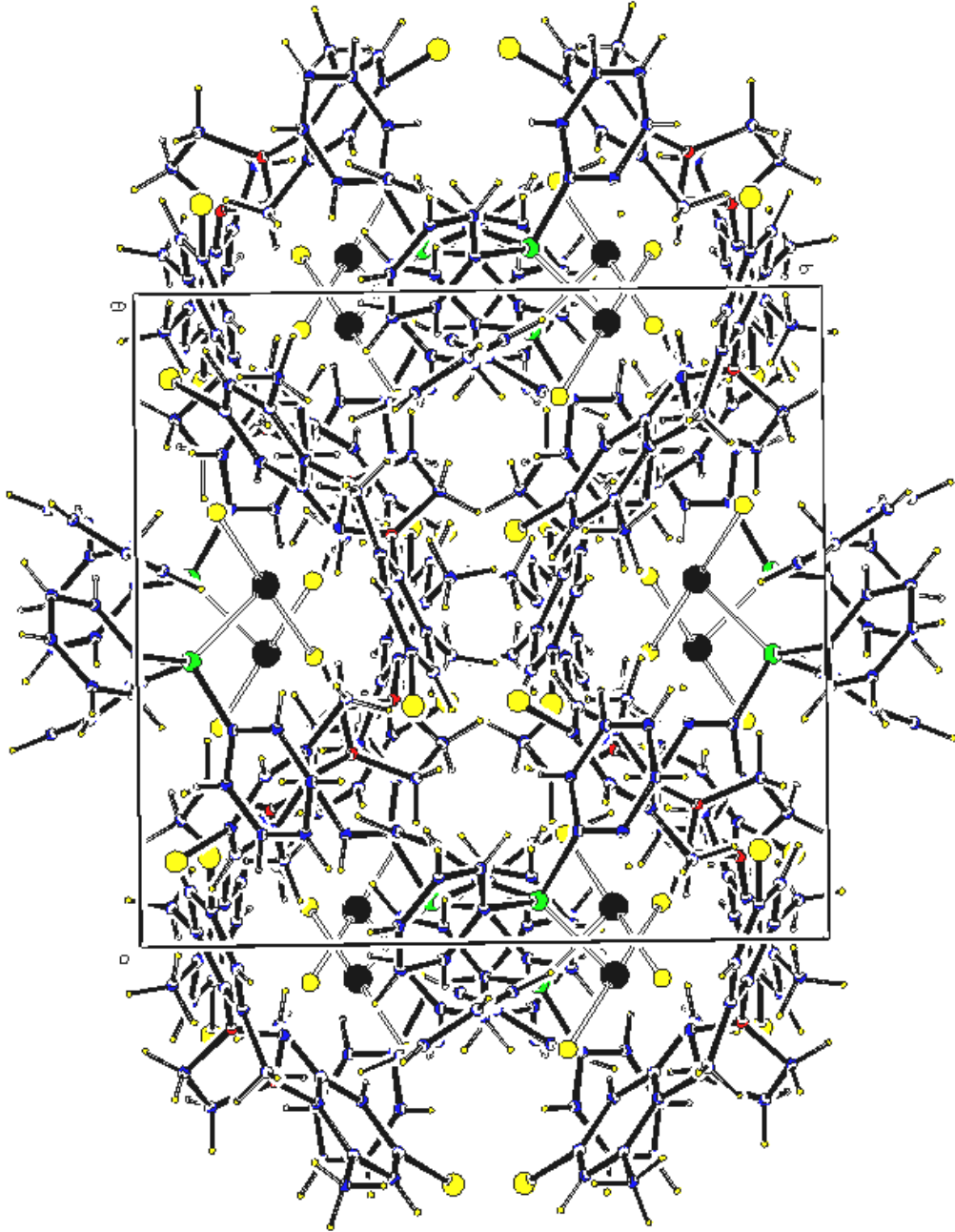
Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

* ile belirtilen atom için simetri kodu : [4555] = -x , y, 1/2 - z

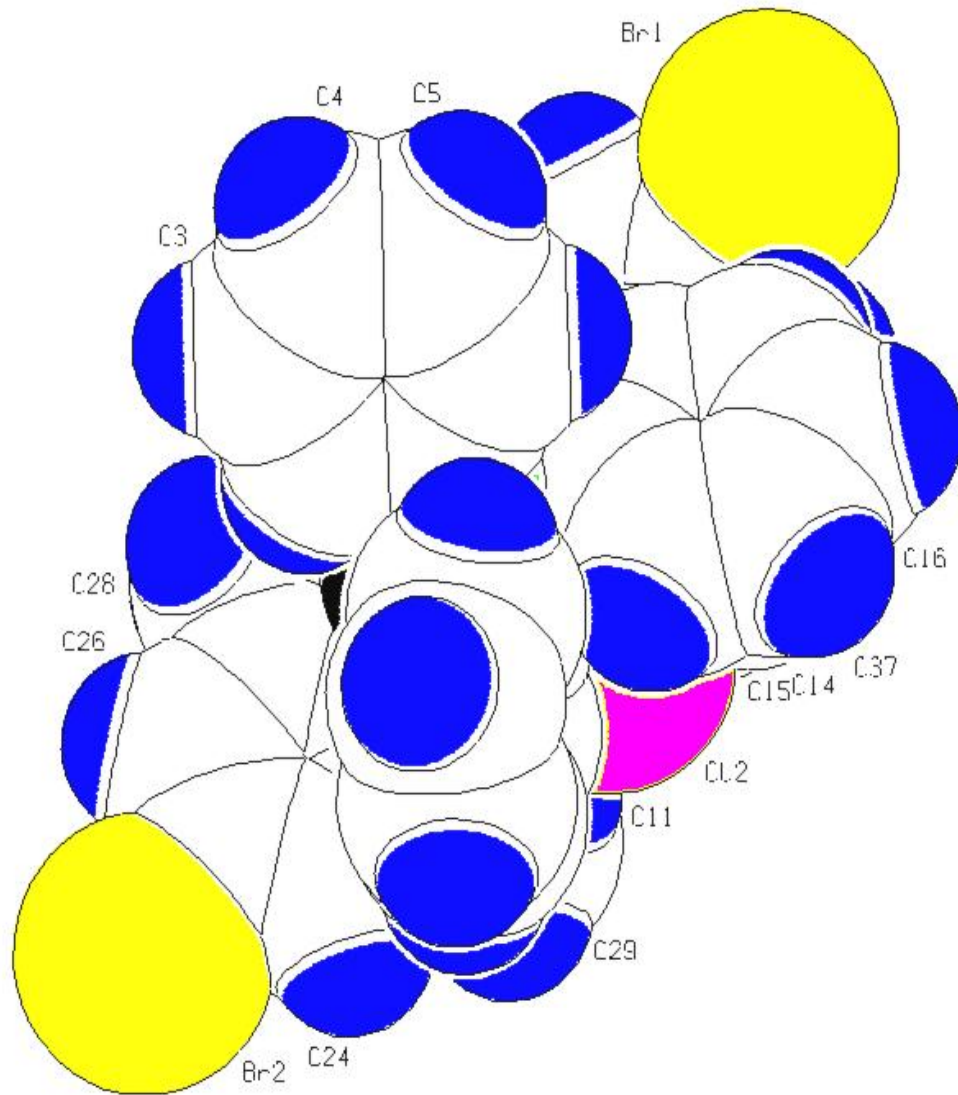
5. 1. 3 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ Bileşiğinin Geometrik Şekilleri



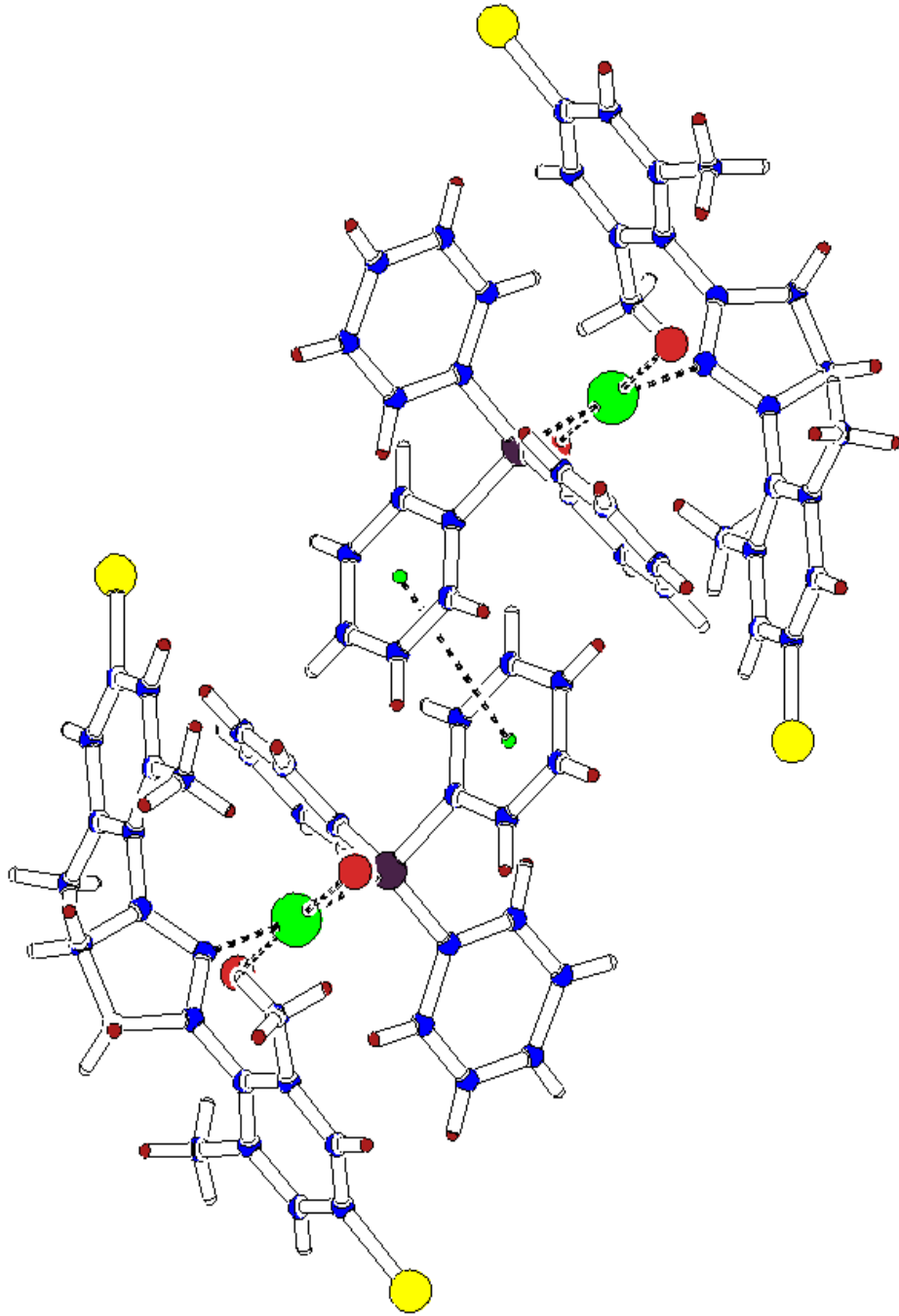
Şekil 5. 1 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ molekülünün % 30 olasılıklı ORTEP çizimi.



Şekil 5. 2 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ kristalinin birim hücre içerisinde ve c eksenini doğrultusunda bir bakışla oluşturulan sıkıştırılmış çizimi (PLUTON).



Şekil 5. 3 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ molekülünün atomlarının uzay boşluklarını dolduran çizimi (PLUTON).



Şekil 5. 4 $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ kristalinin π - π etkileşmelerini gösteren çizimi.

5. 2 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Kristali

5. 2. 1 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Molekülünün Yapı Çözümü ve Arıtımı

C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd molekülünün kırınım verileri MoK_α X-ışınları kullanılarak Nonius Kappa CCD difraktometresiyle toplanmış ve uzay grubu C2/c, kristal sistemi monoklinik olarak bulunmuştur.

Tablo 5. 10 Yapı çözümü sırasında elde edilen en iyi faz setine ait FOM değerleri.

SET KODU	R _α	NQUAL	MABS	CFOM
1499113	0,055	-0,991	1,197	0,055

Yapı $I > 2 \sigma (I)$ koşulunu sağlayan 4803 yansıma kullanılarak SHELXS97 paket programındaki direkt yöntemlerle çözülmüştür. En iyi faz setine ait FOM değerleri Tablo 5. 10' da verilmiştir. Arıtım sürecinde SHELXL97 paket programı kullanılmış ve en küçük kareler ve fark-Fourier sentezi uygulanmıştır. Yapı çözümünde hidrojen atomları dışındaki tüm atomların konumları bulunmuş ve bu atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. H atomları uygun değerleriyle geometrik olarak bağlanmış ve ısısal değişkenleri yönsüz olarak arıtılmıştır.

5. 2. 2 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd Kristalinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5. 11 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd bileşiğinin kristalografik verileri.**KRİSTAL VERİLERİ**

Kimyasal Formülü	C ₄₆ H ₆₀ Cl ₂ N ₄ Pd
Formül Ağırlığı (a.k.b)	1692,56
F(000)	3551,5
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C 2/c (No, 15)
a, b, c (Å)	21,03200 21,03000 19,18800
α, β, γ (°)	90 109,5550 90
Birim Hücre Hacmi V (Å ³)	7997,39
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	4
Hesaplanan Yoğunluk, D _x (gcm ⁻³)	1,406
Çizgisel Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,636
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	1,4 - 25,6
Renk-Biçim	Renksiz- Prizmatik
Kristal Boyutları (mm)	0,10 x 0,07 x 0,02

VERİ TOPLAMA

Difraktometre	Nonius Kappa CCD
Sıcaklık (K)	293
Kırınım Toplama Yöntemi	w taraması
Kullanılan Işıma / Dalgaboyu (Å)	MoK _{α} / 0,71073
Toplam Yansıma Sayısı	38506
Bağımsız Yansıma Sayısı	7350
Gözlenen Yansıma Sayısı I > 2 σ (I)	4803
R _{int}	0,1822
h, k, l Aralığı	-25→24, -24→20, -22→21

ARITIM DEĞİŞKENLERİ

Yansıma/ Sınırlama/ Parametre sayıları	7350 / 0 / 480
Sönüm Katsayısı	-
R indisi / wR2	0,096 / 0,2865
R indisi (tüm yansımalar için)	0,129
GooF (F ²)	1,038
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ e/Å ⁻³	-2,326, 1,485
Ağırlık Fonksiyonu	$\omega = 1/[S^2(F_0^2) + (0,1817P)^2 + 19,2410P]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Tablo 5. 12 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd bileşiğinde H atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å²).

Atom	x	y	z	U(es)[Å ²]
Pd1	0	-0,07790(3)	1/4	0,0307(3)
Pd2	0	0,42467(3)	1/4	0,0307(2)
Cl1	0,11009(10)	-0,07829(10)	0,24945(12)	0,0487(7)
Cl2	0	0,31499(12)	1/4	0,0487(9)
Cl3	0	0,53501(13)	1/4	0,0484(9)
N1	0,0258(4)	-0,1232(3)	0,4070(3)	0,047(2)
N2	0,0761(3)	-0,0332(3)	0,4060(3)	0,041(2)
N3	-0,0034(3)	0,3976(3)	0,0940(3)	0,041(2)
N4	-0,0939(3)	0,4472(3)	0,0930(3)	0,046(2)
C1	0,0976(4)	0,0251(3)	0,3829(4)	0,040(2)
C2	0,0511(4)	0,0752(3)	0,3561(5)	0,044(3)
C3	0,0747(5)	0,1323(3)	0,3382(5)	0,051(3)
C4	0,1418(5)	0,1421(4)	0,3468(6)	0,061(3)
C5	0,1852(5)	0,0921(4)	0,3742(5)	0,057(3)
C6	0,1659(4)	0,0330(4)	0,3926(4)	0,043(2)
C7	-0,0239(4)	0,0669(4)	0,3449(5)	0,056(3)
C8	0,2161(4)	-0,0188(4)	0,4220(5)	0,062(3)
C9	0,1638(8)	0,2042(5)	0,3192(10)	0,115(7)
C10	0,1926(5)	0,2284(5)	0,2504(6)	0,065(4)
C11	0,0367(4)	-0,0779(3)	0,3630(5)	0,040(3)
C12	0,0890(5)	-0,0450(4)	0,4840(4)	0,052(3)
C13	0,0664(5)	-0,1130(4)	0,4842(4)	0,057(3)
C14	-0,0138(4)	-0,1800(3)	0,3838(4)	0,042(3)
C15	0,0151(4)	-0,2317(4)	0,3572(4)	0,046(3)
C16	-0,0235(5)	-0,2874(3)	0,3376(5)	0,049(3)
C17	-0,0863(5)	-0,2924(4)	0,3442(5)	0,052(3)
C18	-0,1107(5)	-0,2416(4)	0,3740(5)	0,058(3)
C19	-0,0758(5)	-0,1852(4)	0,3940(5)	0,050(3)
C20	-0,1041(5)	-0,1323(4)	0,4271(6)	0,066(4)
C21	0,0837(5)	-0,2287(5)	0,3494(6)	0,066(4)
C22	-0,1294(6)	-0,3517(5)	0,3172(7)	0,079(4)
C23	-0,1905(10)	-0,3798(9)	0,2537(10)	0,132(9)
C24	-0,0350(4)	0,4236(3)	0,1368(5)	0,042(3)
C25	-0,1080(5)	0,4301(5)	0,0152(5)	0,061(3)
C26	-0,0394(5)	0,4079(5)	0,0151(5)	0,056(3)
C27	-0,1446(4)	0,4782(4)	0,1153(4)	0,042(3)
C28	-0,1878(4)	0,4418(4)	0,1409(4)	0,045(3)
C29	-0,2371(4)	0,4724(4)	0,1610(5)	0,051(3)
C30	-0,2456(4)	0,5383(4)	0,1559(5)	0,050(3)

C31	-0,2034(5)	0,5725(4)	0,1271(5)	0,053(3)
C32	-0,1527(4)	0,5436(4)	0,1057(4)	0,047(3)
C33	-0,1813(5)	0,3703(4)	0,1478(6)	0,066(3)
C34	-0,1099(5)	0,5833(4)	0,0739(6)	0,065(4)
C35	-0,2962(5)	0,5722(5)	0,1828(7)	0,075(4)
C36	-0,3073(8)	0,6170(7)	0,2481(9)	0,106(7)
C37	0,0614(4)	0,3677(4)	0,1169(4)	0,040(2)
C38	0,1195(4)	0,4057(4)	0,1447(4)	0,042(2)
C39	0,1819(4)	0,3755(4)	0,1637(5)	0,049(3)
C40	0,1897(4)	0,3125(5)	0,1546(6)	0,059(3)
C41	0,1301(5)	0,2761(4)	0,1256(5)	0,057(3)
C42	0,0663(4)	0,3023(4)	0,1068(4)	0,045(3)
C43	0,1163(5)	0,4769(4)	0,1560(5)	0,057(3)
C44	0,0048(5)	0,2613(4)	0,0769(5)	0,061(3)
C45	0,2582(5)	0,2786(6)	0,1790(8)	0,097(5)
C46	0,3038(7)	0,2291(6)	0,2489(7)	0,085(5)

Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j a_i a_j$ olarak tanımlanır,

U(es) oranı U tensörünün ortagonalize olmuş halidir.

Tablo 5. 13 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd bileşiginde H atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme değişkenleri (Å²).

Atom	x	y	z	U(iso) [Å ²]
H2	0,04422	0,16522	0,31965	0,0615
H4	0,23059	0,09832	0,38087	0,0678
H8	-0,20907	0,61633	0,12181	0,0636
H12	-0,26561	0,44834	0,17847	0,0616
H15	0,22051	0,40011	0,18379	0,0589
H17	0,13396	0,23270	0,11889	0,0684
H20A	0,13646	-0,04019	0,51236	0,0620
H20B	0,06282	-0,01660	0,50370	0,0620
H21A	0,03975	-0,11844	0,51643	0,0689
H21B	0,10466	-0,14177	0,49972	0,0689
H22A	-0,03157	0,02494	0,36025	0,0848
H22B	-0,03744	0,09788	0,37385	0,0848
H22C	-0,04975	0,07253	0,29356	0,0848
H24A	-0,14122	0,39628	0,00017	0,0728
H24B	-0,12382	0,46646	-0,01699	0,0728
H25A	-0,01751	0,44016	-0,00505	0,0669
H25B	-0,04296	0,36888	-0,01296	0,0669
H26A	-0,07787	0,55652	0,06213	0,0979
H26B	-0,13807	0,60395	0,02974	0,0979
H26C	-0,08628	0,61472	0,10935	0,0979
H27A	-0,03496	0,28692	0,06775	0,0919
H27B	0,00457	0,24191	0,03153	0,0919
H27C	0,00538	0,22881	0,11225	0,0919
H28	-0,15229	0,24578	0,38081	0,0696
H32A	0,10358	-0,18789	0,36563	0,0998
H32B	0,11186	-0,26142	0,37909	0,0998
H32C	0,07961	-0,23496	0,29852	0,0998
H33A	-0,07358	-0,09681	0,43749	0,0988
H33B	-0,14696	-0,11947	0,39284	0,0988
H33C	-0,10971	-0,14671	0,47211	0,0988
H34A	-0,14504	0,35638	0,13171	0,0992
H34B	-0,17218	0,35826	0,19847	0,0992
H34C	-0,22269	0,35089	0,11758	0,0992
H35A	-0,31988	0,59721	0,13938	0,0895
H35B	-0,32688	0,53751	0,18197	0,0895
H36A	-0,35450	0,62613	0,23626	0,1588
H36B	-0,29114	0,59497	0,29452	0,1588
H36C	-0,28285	0,65607	0,25155	0,1588
H37A	0,16126	0,49378	0,17481	0,0851
H37B	0,09231	0,49686	0,10961	0,0851

H37C	0,09333	0,48515	0,19066	0,0851
H38A	0,25671	0,25509	0,13499	0,1156
H38B	0,28946	0,31324	0,18200	0,1156
H39A	0,34587	0,21881	0,24241	0,1282
H39B	0,31229	0,25008	0,29565	0,1282
H39C	0,27862	0,19084	0,24793	0,1282
H40	-0,00604	-0,32193	0,31967	0,0581
H42A	0,12508	0,23166	0,31234	0,1380
H42B	0,19811	0,22022	0,36325	0,1380
H43A	0,19940	0,27363	0,25336	0,0974
H43B	0,23462	0,20757	0,25574	0,0974
H43C	0,16014	0,21772	0,20325	0,0974
H44A	0,26004	-0,00415	0,42431	0,0934
H44B	0,21693	-0,03045	0,47064	0,0934
H44C	0,20383	-0,05506	0,38991	0,0934
H45A	-0,09485	-0,38291	0,31941	0,0946
H45B	-0,14274	-0,36110	0,35984	0,0946
H46A	-0,19633	-0,42369	0,26394	0,1981
H46B	-0,23061	-0,35652	0,25047	0,1981
H46C	-0,18201	-0,37651	0,20769	0,1981

Tablo 5. 14 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd bileşiğinde H dışındaki atomların anizotropik sıcaklık değişkenleri (Å²).

Atom	U(1,1) ν U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pd1	0,0319(5)	0,0312(4)	0,0263(4)	0	0,0063(3)	0
Pd2	0,0288(4)	0,0359(4)	0,0263(4)	0	0,0077(3)	0
Cl1	0,0362(11)	0,0622(12)	0,0470(11)	-0,0043(9)	0,0131(8)	0,0019(9)
Cl2	0,063(2)	0,0343(13)	0,049(2)	0	0,0192(14)	0
Cl3	0,055(2)	0,0387(13)	0,048(2)	0	0,0126(13)	0
N1	0,052(4)	0,048(4)	0,036(4)	0,004(3)	0,009(3)	-0,007(3)
N2	0,053(4)	0,036(3)	0,029(3)	-0,001(3)	0,008(3)	-0,008(3)
N3	0,032(3)	0,059(4)	0,031(3)	-0,007(3)	0,010(3)	0,010(3)
N4	0,044(4)	0,061(4)	0,030(3)	0,001(3)	0,007(3)	0,016(3)
C1	0,043(4)	0,040(4)	0,032(4)	-0,003(3)	0,005(3)	-0,009(3)
C2	0,052(5)	0,042(4)	0,044(4)	0,000(3)	0,025(4)	0,002(4)
C3	0,061(6)	0,031(4)	0,059(5)	0,002(3)	0,016(4)	0,000(4)
C4	0,065(6)	0,034(4)	0,084(7)	0,002(4)	0,025(5)	-0,016(4)
C5	0,042(5)	0,063(5)	0,065(6)	-0,017(5)	0,018(4)	-0,018(4)
C6	0,040(4)	0,045(4)	0,040(4)	-0,005(3)	0,009(3)	-0,006(3)
C7	0,044(5)	0,073(6)	0,056(6)	-0,009(4)	0,023(4)	-0,003(4)
C8	0,038(5)	0,070(6)	0,068(6)	-0,004(5)	0,003(4)	-0,004(4)
C9	0,098(10)	0,051(6)	0,21(2)	0,002(8)	0,067(11)	-0,017(6)
C10	0,060(7)	0,067(7)	0,072(7)	-0,029(5)	0,026(5)	-0,018(5)
C11	0,042(5)	0,034(4)	0,045(5)	0,002(3)	0,015(4)	-0,003(3)
C12	0,065(6)	0,056(5)	0,030(4)	-0,006(4)	0,011(4)	-0,017(4)
C13	0,074(7)	0,059(5)	0,029(4)	0,002(4)	0,004(4)	-0,018(5)
C14	0,050(5)	0,035(4)	0,035(4)	0,003(3)	0,008(3)	-0,012(3)
C15	0,042(5)	0,046(4)	0,045(5)	0,005(4)	0,008(4)	-0,001(4)
C16	0,063(6)	0,030(4)	0,053(5)	0,003(3)	0,020(4)	-0,001(4)
C17	0,056(6)	0,040(4)	0,052(5)	0,002(4)	0,009(4)	-0,015(4)
C18	0,048(5)	0,059(5)	0,059(6)	0,016(4)	0,009(4)	-0,015(4)
C19	0,061(6)	0,047(4)	0,041(5)	0,004(4)	0,014(4)	-0,002(4)
C20	0,075(7)	0,055(5)	0,076(7)	0,006(5)	0,035(6)	0,009(5)
C21	0,059(6)	0,059(6)	0,084(7)	0,005(5)	0,028(5)	0,001(5)
C22	0,082(8)	0,053(6)	0,089(8)	-0,006(5)	0,012(6)	-0,023(5)
C23	0,160(2)	0,118(14)	0,14(2)	0,012(11)	0,073(14)	0,028(12)
C24	0,034(4)	0,043(4)	0,045(5)	-0,003(3)	0,010(3)	0,003(3)
C25	0,048(6)	0,092(7)	0,038(5)	-0,005(4)	0,007(4)	0,009(5)
C26	0,051(5)	0,078(6)	0,037(4)	0,004(4)	0,013(4)	0,013(5)
C27	0,037(4)	0,059(5)	0,028(4)	-0,001(3)	0,009(3)	0,013(4)
C28	0,046(5)	0,045(4)	0,044(4)	-0,002(3)	0,016(4)	-0,001(4)
C29	0,022(4)	0,068(6)	0,064(5)	0,002(4)	0,014(4)	0,001(4)
C30	0,034(4)	0,062(5)	0,056(5)	-0,005(4)	0,017(4)	0,001(4)
C31	0,041(5)	0,043(5)	0,060(6)	-0,008(4)	-0,003(4)	0,013(4)
C32	0,041(5)	0,059(5)	0,038(4)	0,000(4)	0,009(3)	-0,002(4)
C33	0,063(6)	0,055(5)	0,086(7)	-0,002(5)	0,032(5)	-0,003(5)
C34	0,055(6)	0,060(6)	0,079(7)	0,010(5)	0,020(5)	0,007(4)
C35	0,056(7)	0,079(7)	0,090(8)	-0,016(6)	0,026(6)	0,015(5)
C36	0,114(13)	0,086(10)	0,121(13)	0,026(8)	0,044(10)	0,000(8)

C37	0,035(4)	0,050(4)	0,037(4)	0,001(3)	0,015(3)	0,010(3)
C38	0,043(4)	0,045(4)	0,037(4)	0,005(3)	0,011(3)	0,004(4)
C39	0,032(4)	0,057(5)	0,063(5)	-0,002(4)	0,022(4)	0,002(4)
C40	0,036(5)	0,063(5)	0,077(7)	-0,002(5)	0,018(4)	0,012(4)
C41	0,056(6)	0,050(5)	0,068(6)	0,001(4)	0,025(5)	0,010(4)
C42	0,045(5)	0,042(4)	0,045(5)	-0,003(3)	0,011(4)	0,003(4)
C43	0,062(6)	0,052(5)	0,055(5)	0,006(4)	0,017(4)	0,001(4)
C44	0,057(6)	0,064(6)	0,065(6)	-0,016(5)	0,023(5)	-0,004(5)
C45	0,045(6)	0,079(8)	0,166(13)	-0,012(8)	0,036(7)	0,009(6)
C46	0,114(11)	0,075(8)	0,085(9)	0,012(6)	0,058(8)	0,021(7)

Tablo 5. 15 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları	Atomlar	Bağ Uzunlukları
Pd1 - Cl1	2,319(2)	C6 - C8	1,490(12)
Pd1 - C11	2,044(9)	C9 - C10	1,70(2)
Pd1 - Cl1 _a	2,319(2)	C12 - C13	1,507(12)
Pd1 - C11 _a	2,044(9)	C14 - C15	1,421(11)
Pd2 - Cl2	2,307(3)	C14 - C19	1,386(14)
Pd2 - Cl3	2,320(3)	C15 - C16	1,403(12)
Pd2 - C24	2,047(9)	C15 - C21	1,501(14)
Pd2 - C24 _a	2,047(9)	C16 - C17	1,37(2)
N1 - C11	1,343(10)	C17 - C18	1,389(13)
N1 - C13	1,457(9)	C17 - C22	1,53(2)
N1 - C14	1,439(10)	C18 - C19	1,380(13)
N2 - C1	1,428(9)	C19 - C20	1,499(13)
N2 - C11	1,339(10)	C22 - C23	1,56(2)
N2 - C12	1,450(9)	C25 - C26	1,52(2)
N3 - C24	1,334(11)	C27 - C28	1,397(12)
N3 - C26	1,465(11)	C27 - C32	1,391(12)
N3 - C37	1,430(11)	C28 - C29	1,381(12)
N4 - C24	1,338(11)	C28 - C33	1,512(12)
N4 - C25	1,466(11)	C29 - C30	1,397(12)
N4 - C27	1,432(11)	C30 - C31	1,392(13)
C1 - C2	1,412(11)	C30 - C35	1,508(14)
C1 - C6	1,395(12)	C31 - C32	1,403(14)
C2 - C3	1,386(10)	C32 - C34	1,499(13)
C2 - C7	1,529(13)	C35 - C36	1,65(2)
C3 - C4	1,38(2)	C37 - C38	1,407(12)
C4 - C5	1,376(13)	C37 - C42	1,398(12)
C4 - C9	1,538(2)	C38 - C39	1,392(12)
C5 - C6	1,389(12)	C38 - C43	1,518(12)
C39 - C40	1,354(13)	C21 - H32A	0,9600
C40 - C41	1,414(14)	C21 - H32B	0,9600
C40 - C45	1,53(2)	C21 - H32C	0,9600
C41 - C42	1,382(14)	C22 - H45A	0,9700
C42 - C44	1,500(13)	C22 - H45B	0,9700
C45 - C46	1,72(2)	C23 - H46A	0,9600
C3 - H2	0,9300	C23 - H46B	0,9600
C5 - H4	0,9300	C23 - H46C	0,9600
C7 - H22A	0,9600	C25 - H24A	0,9700
C7 - H22B	0,9600	C25 - H24B	0,9700
C7 - H22C	0,9600	C26 - H25A	0,9700
C8 - H44A	0,9600	C26 - H25B	0,9700
C8 - H44B	0,9600	C29 - H12	0,9300
C8 - H44C	0,9600	C31 - H8	0,9300

C9 - H42A	0,9700	C33 - H34A	0,9600
C9 - H42B	0,9700	C33 - H34B	0,9600
C10 - H43A	0,9600	C33 - H34C	0,9600
C10 - H43B	0,9600	C34 - H26A	0,9600
C10 - H43C	0,9600	C34 - H26B	0,9600
C12 - H20A	0,9700	C34 - H26C	0,9600
C12 - H20B	0,9700	C35 - H35A	0,9700
C13 - H21A	0,9700	C35 - H35B	0,9700
C13 - H21B	0,9700	C36 - H36A	0,9600
C16 - H40	0,9300	C36 - H36B	0,9600
C18 - H28	0,9300	C36 - H36C	0,9600
C20 - H33A	0,9600	C39 - H15	0,9300
C20 - H33B	0,9600	C41 - H17	0,9300
C20 - H33C	0,9600	C43 - H37A	0,9600
C43 - H37B	0,9600	C45 - H38A	0,9700
C43 - H37C	0,9600	C45 - H38B	0,9700
C44 - H27A	0,9600	C46 - H39A	0,9600
C44 - H27B	0,9600	C46 - H39B	0,9600
C44 - H27C	0,9600	C46 - H39C	0,9600

Tablo 5. 16 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd molekülüne ait bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açısı	Atomlar	Bağ Açısı
C11 - Pd1 - C11	89,0(3)	C1 -C2 - C7	121,5(7)
C11 - Pd1 - C11_a	179,60(8)	C3 -C2 - C7	120,2(7)
C11 - Pd1 - C11_a	91,1(3)	C2 -C3 - C4	122,4(8)
C11_a - Pd1 - C11	91,1(3)	C3 -C4 - C5	116,9(8)
C11 - Pd1 - C11_a	180,00	C3 -C4 - C9	119,9(10)
C11_a - Pd1 -C11_a	89,0(3)	C5 -C4 - C9	122,9(11)
C12 - Pd2 - Cl3	180,00(2)	C4 -C5 - C6	124,6(10)
C12 - Pd2 - C24	89,4(2)	C1 -C6 - C5	116,6(8)
C12 - Pd2 - C24_a	89,4(2)	C1 -C6 - C8	122,1(7)
C13 - Pd2 - C24	90,6(2)	C5 -C6 - C8	121,3(8)
C13 - Pd2 - C24_a	90,6(2)	C4 -C9 - C10	138,3(11)
C24 - Pd2 - C24_a	178,7(3)	Pd1 -C11 - N1	125,7(6)
C11 - N1 - C13	111,7(7)	Pd1 -C11 - N2	126,1(5)
C11 - N1 - C14	126,7(6)	N1 -C11 - N2	108,1(7)
C13 - N1 - C14	121,2(6)	N2 -C12 - C13	102,4(6)
C1 - N2 - C11	127,3(6)	N1 -C13 - C12	102,4(6)
C1 - N2 - C12	119,9(6)	N1 -C14 - C15	118,3(8)
C11 - N2 - C12	112,3(7)	N1 -C14 - C19	119,8(7)
C24 - N3 - C26	112,6(7)	C15 -C14 - C19	121,7(7)
C24 - N3 - C37	127,7(6)	C14 -C15 - C16	117,2(8)
C26 - N3 - C37	119,5(7)	C14 -C15 - C21	123,0(8)
C24 - N4 - C25	112,2(7)	C16 -C15 - C21	119,9(8)
C24 - N4 - C27	127,4(6)	C15 -C16 - C17	121,9(8)
C25 - N4 - C27	119,9(7)	C16 -C17 - C18	118,6(8)
N2 - C1 - C2	120,1(7)	C16 -C17 - C22	120,8(9)
N2 - C1 - C6	118,7(7)	C18 -C17 - C22	120,6(10)
C2 - C1 - C6	121,1(7)	C17 -C18 - C19	122,7(10)
C1 - C2 - C3	118,4(8)	C14 -C19 - C18	117,8(8)
C14 - C19 - C20	121,8(8)	C39 - C38 - C43	119,7(8)
C18 - C19 - C20	120,4(10)	C38 - C39 - C40	123,9(8)
C17 - C22 - C23	144,5(11)	C39 - C40 - C41	116,8(9)
Pd2 - C24 - N3	125,5(6)	C39 - C40 - C45	123,9(9)
Pd2 - C24 - N4	126,2(6)	C41 - C40 - C45	119,1(9)
N3 - C24 - N4	108,2(7)	C40 - C41 - C42	122,8(8)
N4 - C25 - C26	102,0(7)	C37 - C42 - C41	117,8(8)
N3 - C26 - C25	102,0(7)	C37 - C42 - C44	121,7(8)
N4 - C27 - C28	119,5(7)	C41 - C42 - C44	120,6(8)
N4 - C27 - C32	118,8(7)	C40 - C45 - C46	138,0(11)
C28 - C27 - C32	121,6(8)	C2 - C3 - H2	119,00
C27 - C28 - C29	118,7(8)	C4 - C3 - H2	119,00
C27 - C28 - C33	121,7(8)	C4 - C5 - H4	118,00
C29 - C28 - C33	119,6(8)	C6 - C5 - H4	118,00

C28 - C29 - C30	122,2(8)	C2 - C7 - H22A	109,00
C29 - C30 - C31	117,2(8)	C2 - C7 - H22B	109,00
C29 - C30 - C35	122,2(8)	C2 - C7 - H22C	109,00
C31 - C30 - C35	120,5(8)	H22A - C7 - H22B	109,00
C30 - C31 - C32	122,7(8)	H22A - C7 - H22C	109,00
C27 - C32 - C31	117,5(8)	H22B - C7 - H22C	110,00
C27 - C32 - C34	122,8(8)	C6 - C8 - H44A	109,00
C31 - C32 - C34	119,8(8)	C6 - C8 - H44B	110,00
C30 - C35 - C36	145,8(11)	C6 - C8 - H44C	109,00
N3 - C37 - C38	119,0(7)	H44A - C8 - H44B	109,00
N3 - C37 - C42	119,8(7)	H44A - C8 - H44C	109,00
C38 - C37 - C42	121,1(8)	H44B - C8 - H44C	110,00
C37 - C38 - C39	117,6(8)	C4 - C9 - H42A	103,00
C37 - C38 - C43	122,7(8)	C4 - C9 - H42B	103,00
C10 - C9 - H42A	103,00	H33B - C20 - H33C	110,00
C10 - C9 - H42B	103,00	C15 - C21 - H32A	110,00
H42A - C9 - H42B	105,00	C15 - C21 - H32B	109,00
C9 - C10 - H43A	110,00	C15 - C21 - H32C	109,00
C9 - C10 - H43B	110,00	H32A - C21 - H32B	109,00
C9 - C10 - H43C	110,00	H32A - C21 - H32C	109,00
H43A - C10 - H43B	109,00	H32B - C21 - H32C	109,00
H43A - C10 - H43C	109,00	C17 - C22 - H45A	101,00
H43B - C10 - H43C	109,00	C17 - C22 - H45B	101,00
N2 - C12 - H20A	111,00	C23 - C22 - H45A	101,00
N2 - C12 - H20B	111,00	C23 - C22 - H45B	101,00
C13 - C12 - H20A	111,00	H45A - C22 - H45B	104,00
C13 - C12 - H20B	111,00	C22 - C23 - H46A	109,00
H20A - C12 - H20B	109,00	C22 - C23 - H46B	109,00
N1 - C13 - H21A	111,00	C22 - C23 - H46C	109,00
N1 - C13 - H21B	111,00	H46A - C23 - H46B	110,00
C12 - C13 - H21A	111,00	H46A - C23 - H46C	109,00
C12 - C13 - H21B	111,00	H46B - C23 - H46C	110,00
H21A - C13 - H21B	109,00	N4 - C25 - H24A	111,00
C15 - C16 - H40	119,00	N4 - C25 - H24B	111,00
C17 - C16 - H40	119,00	C26 - C25 - H24A	111,00
C17 - C18 - H28	119,00	C26 - C25 - H24B	111,00
C19 - C18 - H28	119,00	H24A - C25 - H24B	109,00
C19 - C20 - H33A	109,00	N3 - C26 - H25A	111,00
C19 - C20 - H33B	109,00	N3 - C26 - H25B	111,00
C19 - C20 - H33C	109,00	C25 - C26 - H25A	111,00
H33A - C20 - H33B	109,00	C25 - C26 - H25B	111,00
H33A - C20 - H33C	109,00	H25A - C26 - H25B	109,00
C28 - C29 - H12	119,00	C38 - C39 - H15	118,00
C30 - C29 - H12	119,00	C40 - C39 - H15	118,00
C30 - C31 - H8	119,00	C40 - C41 - H17	119,00
C32 - C31 - H8	119,00	C42 - C41 - H17	119,00

C28 - C33 - H34A	109,00	C38 -C43 - H37A	109,00
C28 - C33 - H34B	109,00	C38 -C43 - H37B	109,00
C28 - C33 - H34C	109,00	C38 -C43 - H37C	110,00
H34A - C33 - H34B	110,00	H37A -C43 - H37B	109,00
H34A - C33 - H34C	109,00	H37A -C43 - H37C	109,00
H34B - C33 - H34C	109,00	H37B -C43 - H37C	109,00
C32 - C34 - H26A	109,00	C42 -C44 - H27A	110,00
C32 - C34 - H26B	110,00	C42 -C44 - H27B	109,00
C32 - C34 - H26C	110,00	C42 -C44 - H27C	109,00
H26A - C34 - H26B	109,00	H27A -C44 - H27B	109,00
H26A - C34 - H26C	109,00	H27A -C44 - H27C	109,00
H26B - C34 - H26C	110,00	H27B -C44 - H27C	109,00
C30 - C35 - H35A	100,00	C40 -C45 - H38A	103,00
C30 - C35 - H35B	100,00	C40 -C45 - H38B	103,00
C36 - C35 - H35A	100,00	C46 -C45 - H38A	103,00
C36 - C35 - H35B	100,00	C46 -C45 - H38B	103,00
H35A - C35 - H35B	104,00	H38A -C45 - H38B	105,00
C35 - C36 - H36A	109,00	C45 -C46 - H39A	110,00
C35 - C36 - H36B	110,00	C45 -C46 - H39B	109,00
C35 - C36 - H36C	109,00	C45 -C46 - H39C	109,00
H36A - C36 - H36B	109,00	H39A -C46 - H39B	109,00
H36A - C36 - H36C	109,00	H39A -C46 - H39C	110,00
H36B - C36 - H36C	110,00	H39B -C46 - H39C	109,00

Tablo 5. 17 C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd molekülüne ait torsiyon açıları (°), (i= -x,y,1/2-z).

Atomlar	Torsiyon Açısı
C11 - Pd1 - C11 - N1	-118,9(7)
C11_a - Pd1 - C11 - N1	60,7(7)
C11 - Pd1 - C11 - N2	60,6(7)
C11_a - Pd1 - C11 - N2	-119,8(7)
C12 - Pd2 - C24 - N4	117,9(6)
C13 - Pd2 - C24 - N4	-62,1(6)
C13 - Pd2 - C24 - N3	119,7(6)
C12 - Pd2 - C24 - N3	-60,3(6)
C13 - N1 - C14 - C19	79,9(11)
C14 - N1 - C11 - Pd1	-0,4(13)
C13 - N1 - C14 - C15	-94,3(10)
C11 - N1 - C14 - C19	-108,0(10)
C11 - N1 - C13 - C12	15,5(10)
C13 - N1 - C11 - N2	-7,2(10)
C14 - N1 - C11 - N2	-180,0(8)
C13 - N1 - C11 - Pd1	172,3(6)
C11 - N1 - C14 - C15	77,8(11)
C14 - N1 - C13 - C12	-171,3(8)
C12 - N2 - C1 - C6	75,9(10)
C11 - N2 - C12 - C13	14,1(10)
C12 - N2 - C1 - C2	-99,3(9)
C1 - N2 - C11 - N1	-176,6(7)
C1 - N2 - C12 - C13	-173,5(7)
C11 - N2 - C1 - C6	-112,9(9)
C12 - N2 - C11 - N1	-5,0(10)
C11 - N2 - C1 - C2	71,8(11)
C1 - N2 - C11 - Pd1	3,9(12)
C12 - N2 - C11 - Pd1	175,5(6)
C37 - N3 - C24 - Pd2	-2,6(11)
C26 - N3 - C24 - N4	5,0(9)
C37 - N3 - C24 - N4	178,9(7)
C24 - N3 - C26 - C25	-14,1(10)
C37 - N3 - C26 - C25	171,4(7)
C26 - N3 - C37 - C38	101,5(9)
C26 - N3 - C37 - C42	-74,2(10)
C26 - N3 - C24 - Pd2	-176,6(6)
C24 - N3 - C37 - C42	112,2(9)
C24 - N3 - C37 - C38	-72,1(10)
C24 - N4 - C27 - C28	-77,6(10)
C24 - N4 - C25 - C26	-15,4(10)
C25 - N4 - C24 - Pd2	-171,3(6)
C27 - N4 - C25 - C26	172,4(7)

C25 - N4 - C27 - C32	-82,0(10)
C25 - N4 - C27 - C28	93,4(9)
C24 - N4 - C27 - C32	107,1(9)
C27 - N4 - C24 - Pd2	0,3(11)
C27 - N4 - C24 - N3	178,7(7)
C25 - N4 - C24 - N3	7,2(9)
N2 - C1 - C6 - C8	3,7(11)
N2 - C1 - C2 - C3	176,4(7)
C2 - C1 - C6 - C8	178,9(8)
N2 - C1 - C6 - C5	-175,6(7)
C2 - C1 - C6 - C5	-0,4(11)
N2 - C1 - C2 - C7	-5,2(12)
C6 - C1 - C2 - C7	179,7(7)
C6 - C1 - C2 - C3	1,2(12)
C1 - C2 - C3 - C4	-1,1(14)
C7 - C2 - C3 - C4	-179,6(9)
C2 - C3 - C4 - C5	0,1(14)
C2 - C3 - C4 - C9	174,3(11)
C5 - C4 - C9 - C10	64(2)
C3 - C4 - C9 - C10	-109,7(2)
C9 - C4 - C5 - C6	-173,1(11)
C3 - C4 - C5 - C6	0,9(2)
C4 - C5 - C6 - C1	-0,7(13)
C4 - C5 - C6 - C8	180,0(9)
N2 - C12 - C13 - N1	-16,7(10)
N1 - C14 - C15 - C16	177,6(7)
C19 - C14 - C15 - C16	3,5(11)
N1 - C14 - C15 - C21	2,5(11)
C15 - C14 - C19 - C20	175,6(8)
C19 - C14 - C15 - C21	-176,7(8)
N1 - C14 - C19 - C18	-177,2(7)
N1 - C14 - C19 - C20	1,6(12)
C15 - C14 - C19 - C18	-3,1(12)
C21 - C15 - C16 - C17	179,6(9)
C14 - C15 - C16 - C17	-0,5(12)
C15 - C16 - C17 - C18	-2,7(13)
C15 - C16 - C17 - C22	175,5(9)
C16 - C17 - C22 - C23	-102(2)
C18 - C17 - C22 - C23	76(2)
C16 - C17 - C18 - C19	3,1(14)
C22 - C17 - C18 - C19	-175,0(9)
C17 - C18 - C19 - C20	-179,0(9)
C17 - C18 - C19 - C14	-0,3(13)
N4 - C25 - C26 - N3	16,4(9)
N4 - C27 - C28 - C33	1,7(11)
C32 - C27 - C28 - C29	-3,8(11)

N4 - C27 - C28 - C29	-178,9(7)
C28 - C27 - C32 - C34	-176,1(8)
C32 - C27 - C28 - C33	176,9(8)
N4 - C27 - C32 - C31	179,1(7)
N4 - C27 - C32 - C34	-0,9(11)
C28 - C27 - C32 - C31	3,9(11)
C33 - C28 - C29 - C30	180,0(8)
C27 - C28 - C29 - C30	0,7(13)
C28 - C29 - C30 - C31	2,1(13)
C28 - C29 - C30 - C35	-175,6(9)
C29 - C30 - C31 - C32	-1,9(13)
C35 - C30 - C31 - C32	175,9(9)
C31 - C30 - C35 - C36	-73(2)
C29 - C30 - C35 - C36	104,8(2)
C30 - C31 - C32 - C27	-1,0(13)
C30 - C31 - C32 - C34	179,0(9)
N3 - C37 - C38 - C39	-177,4(7)
N3 - C37 - C38 - C43	4,0(11)
C42 - C37 - C38 - C39	-1,8(11)
C42 - C37 - C38 - C43	179,6(7)
N3 - C37 - C42 - C41	176,2(7)
N3 - C37 - C42 - C44	-4,1(11)
C38 - C37 - C42 - C41	0,5(11)
C38 - C37 - C42 - C44	-179,7(7)
C37 - C38 - C39 - C40	2,3(13)
C43 - C38 - C39 - C40	-179,0(9)
C38 - C39 - C40 - C41	-1,5(15)
C38 - C39 - C40 - C45	-176,9(10)
C39 - C40 - C41 - C42	0,3(2)
C45 - C40 - C41 - C42	175,7(10)
C39 - C40 - C45 - C46	104,6(2)
C41 - C40 - C45 - C46	-70,8(2)
C40 - C41 - C42 - C37	0,3(13)
C40 - C41 - C42 - C44	-179,4(9)

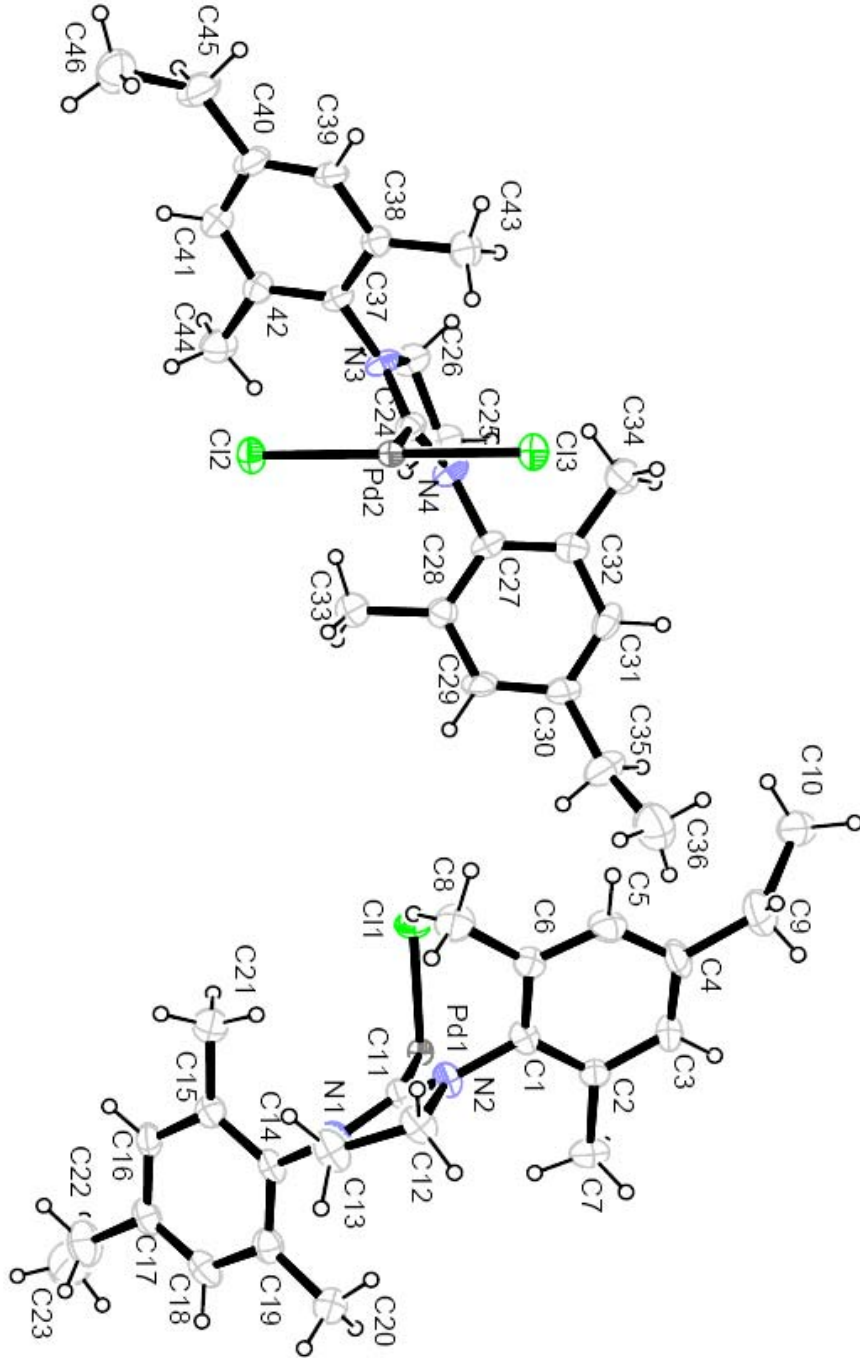
Tablo 5. 18 Hidrojen bağları ve etkileşmeleri (Å).

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C7	--	H22A .. N2	0,9600	2,4600	2,929(11)	110,00
C34	--	H26A .. N4	0,9600	2,4300	2,891(11)	109,00
C44	--	H27A .. N3	0,9600	2,4300	2,897(11)	110,00
C21	--	H32A .. N1	0,9600	2,4500	2,920(13)	110,00
C20	--	H33A .. N1	0,9600	2,4200	2,891(14)	110,00
C33	--	H34A .. N4	0,9600	2,4300	2,897(12)	110,00
C43	--	H37C .. C13	0,9600	2,7800	3,699(10)	160,00
C8	--	H44C .. C11	0,9600	2,8000	3,544(9)	135,00

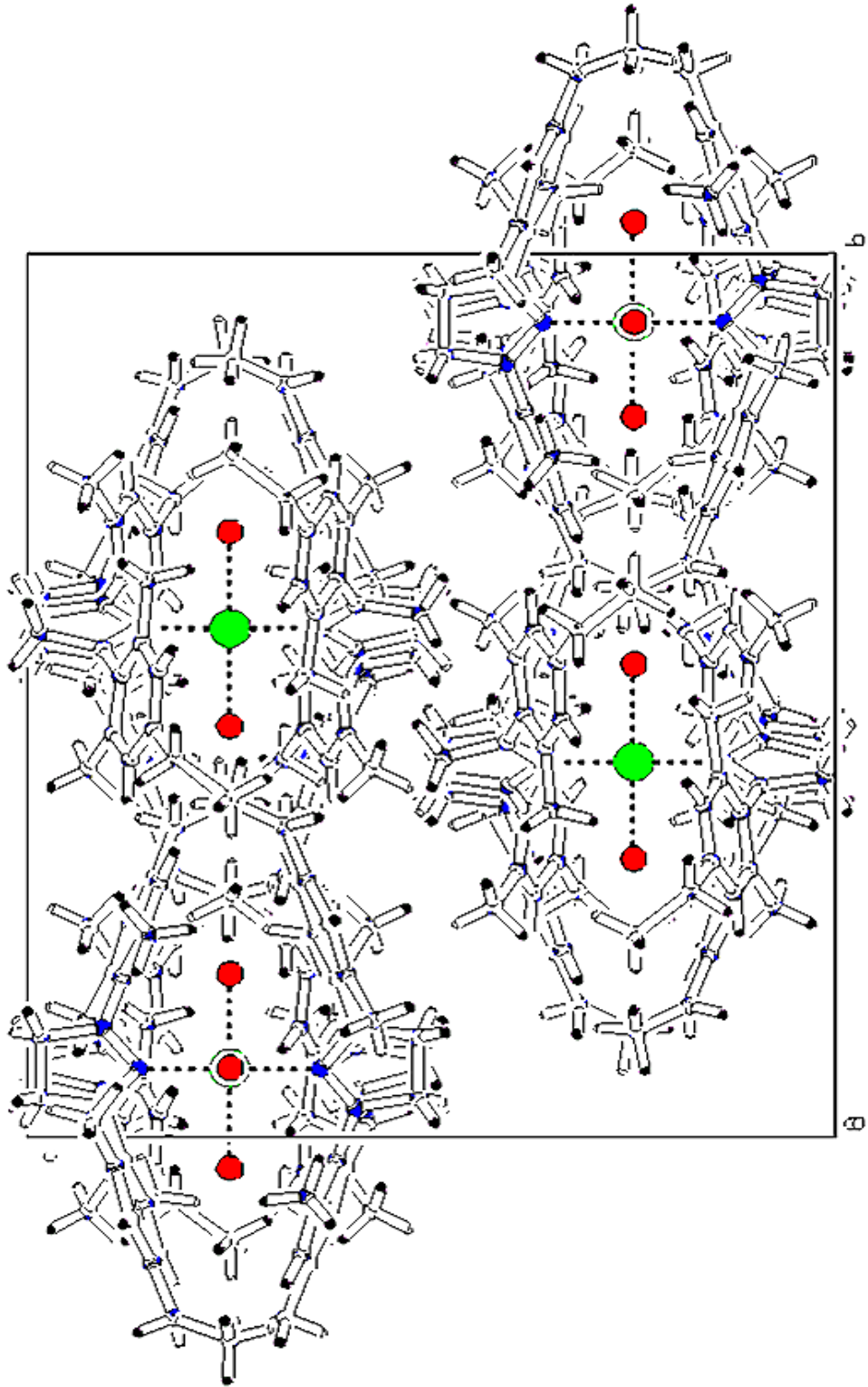
$C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ kristaline ait molekül içi ve moleküller arası zayıf etkileşmeler (Å, °).

Burada D: donör, A: akseptör atomlarını betimlemektedir.

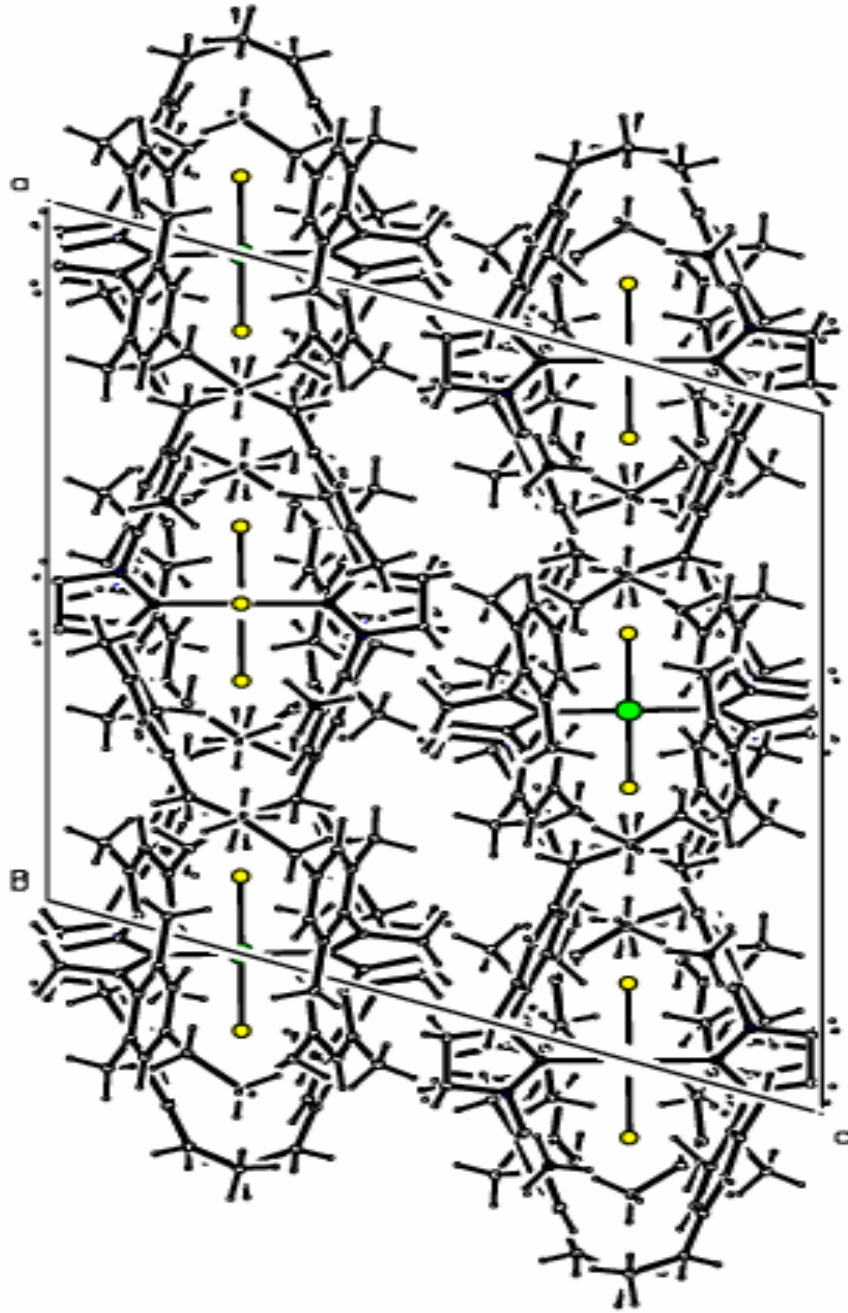
5. 2. 3 $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ Kristalinin Geometrik Şekilleri



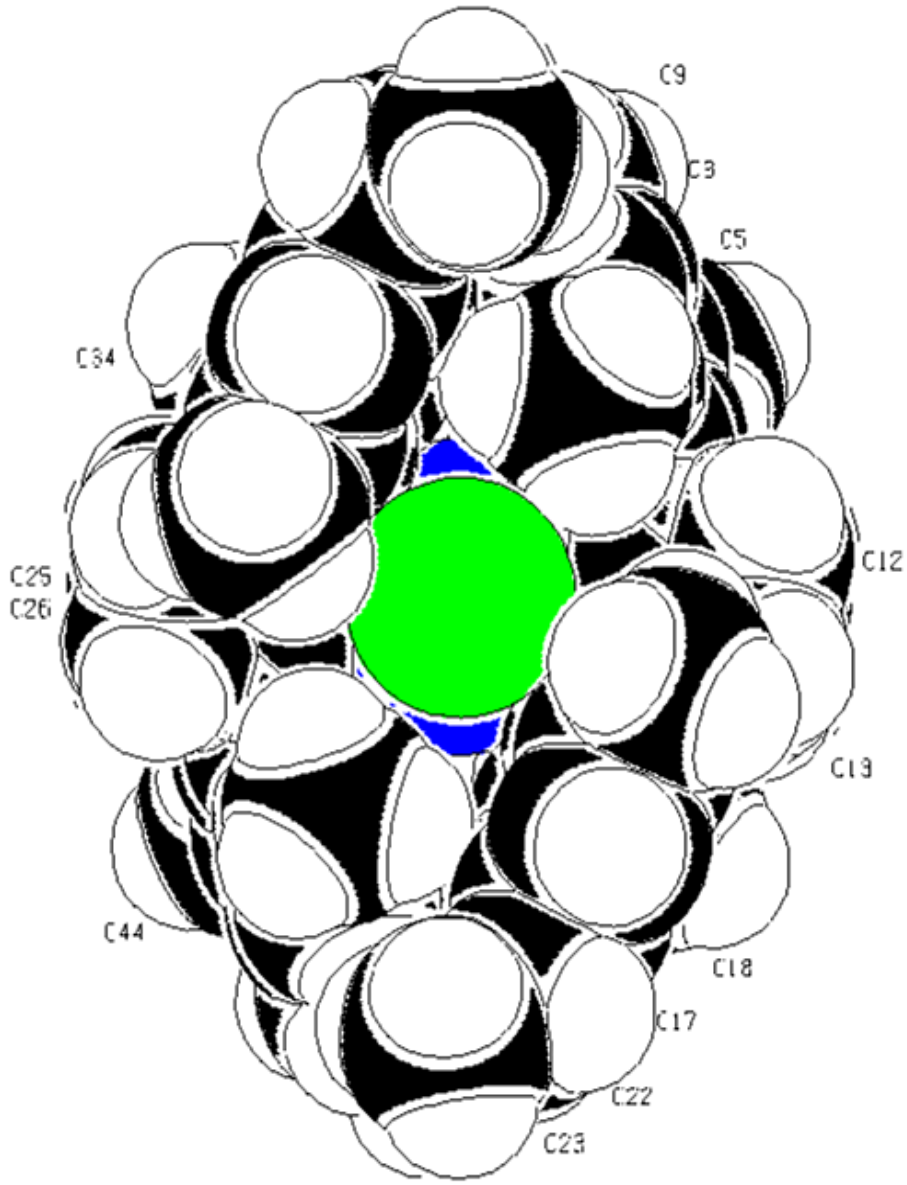
Şekil 5. 6 $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ kristalinin asimetric birimindeki kısmının %30 olasılıkla oluşturulan ORTEP çizimi.



Şekil 5. 7 $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ kristalinin birim hücre içerisinde ve a eksenine doğrultusundan bir bakışla oluşturulan sıkıştırılmış çizimi (PLUTON).



Şekil 5.8 $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ molekülünün birim hücre içerisinde sıkıştırılmış çizimi.



Şekil 5. 9 $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ molekülünün, uzay boşluklarını dolduran çizimi (PLUTON).

ALTINCI BÖLÜM

SONUÇ-TARTIŞMA

Bu çalışmada trans-[1,3-bis(4-bromo-2,6-dimetilfenil) imidazolidin-2-iliden] diklorotrifenilfosfinpaladyum(II), $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ ve trans-bis[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolidin-2-iliden] dikloropaladyum (II), $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ bileşiklerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiştir. İncelenen kristallere ait, şiddet verilerinin toplanması, yapının artırılması ve yapıya özgü kristalografik bilgiler Tablo 5.2 ve Tablo 5.11' de verilmiştir. Her bir yapıya ait atomların kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Tablo 5.3 ve Tablo 5.12' de; atomların anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ise Tablo 5.5 ve Tablo 5.14' te verilmiştir.

Şekil 5.1' de ORTEP çizimi verilen $C_{37}H_{35}Br_2Cl_2N_2PPd$ bileşiği, ortorombik sistemde kristallenmekte olup uzay grubu Pbcn dir. Kristal yapı içinde, paladyum merkezi etrafındaki fosfin ve karben grup, trans koordinasyona sahiptir. Molekül Pd metal merkezi etrafında, karben halka düzlemine hemen hemen dik bozulmuş kare düzlemsel koordinasyona sahiptir. Pd1-Cl11 bağ uzunluğu 2.294(2) Å ve Pd1-Cl2 bağ uzunluğu 2.317(2) Å, N heterosiklik ligand ile metal atomu arasındaki Pd-C bağ uzunluğu 2,039(6) Å ve Pd-P bağ uzunluğu 2.343(2) Å olduğu görülmüştür. Literatürde benzer yapılara sıkça rastlanmaktadır (Aytaç, 1994; Herrmann 1997, 2001, 2002; Karabıyık ve diğer., 2006; McGuinness ve diğer., 1998). Yapıya ait diğer bağ uzunlukları Tablo 5.6' da, bağ açıları Tablo 5.7' de, torsiyon açıları da Tablo 5.8' de görülmektedir. P atomu etrafında ise bozulmuş tetrahedral bir koordinasyon mevcuttur.

2-6 dimetil fenil halka düzlemleri arasındaki dihedral açı 34,6(4)° dir. Molekül içi C-H...Cl ve C-H...N tipi zayıf etkileşmeler vardır. Ayrıca kristal yapı içinde moleküller, C-H...Cl tipi moleküller arası etkileşmelerle dimerler şeklinde istiflenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler Tablo 5.9' da ve bir dimerin çizimi ise Şekil 5.5' te görülmektedir. Ayrıca atomların uzay boşluklarını

dolduran çizimi Şekil 5.3' te ve kristal yapı içinde istiflenmiş şekli Şekil 5.2' de verilmiştir. Benzer bileşiklerde de bu tür etkileşmelere rastlanmaktadır (Gökçe, 2006).

Şekil 5.6' da asimetrik biriminin ORTEP çizimi verilen $C_{46}H_{60}Cl_2N_4Pd$ bileşiği, monoklinik sistemde kristallenmekte olup uzay grubu $C2/c$ dir. Asimetrik birimde birbirinden bağımsız iki tane yarım molekül var olup, iki katlı simetri ile moleküler yapı tamamlanmaktadır.

Bu bileşikte de Pd atomu etrafında N-heterosiklik ligandlar ile Cl atomları hafif bozulmuş kare düzlemsel yapı oluşturmakta ve simetrinin bir sonucu olarak bazı bağ uzunlukları eşit çıkmaktadır. N heterosiklik ligand ile metal atomu arasındaki Pd-C bağ uzunlukları 2,044(8) Å ve 2.047 (8) Å; Pd1-Cl1, Pd2- Cl2 ve Pd2-Cl3 bağ uzunlukları sırasıyla 2.319(2) Å, 2.307(3) Å ve 2.320(3) Å dür. Literatürdeki benzer çalışmalar da bu sonuçlar ile uyum içindedir (Gökçe, 2004; Karabıyık, 2005; Menteş ve Büyükgüngör, 2004; Sevinçek, 2007).

Aynı zamanda molekülde C-H...N ve C-H...Cl tipi zayıf molekül içi etkileşmeler ile kristal yapı kararlı halde olur. Bu etkileşmeler Tablo 5.18' de görülmektedir. Kristal yapı içinde istiflenmiş şekli Şekil 5.7' de ayrıca atomların uzay boşluklarını dolduran çizimi Şekil 5.8' de verilmiştir.

Her iki bileşikte de N-heterosiklik karben halkasında azot atomuna bağlı olan karbonların bağ uzunlukları arasındaki sapma, yük yoğunluğunun delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır.

Kristal kalitesinin kötü olması nedeniyle şiddet verileri çok iyi elde edilememiş ve sonuç olarak, kristalografik parametrelerin yeterince uygun değerlerine ulaşılamamıştır.

KAYNAKLAR

- Arıcı, C. (1997). *Bazı Metalorganik ve Organik Bileşiklerin X-Işınları Kristal Yapı Araştırmaları*. Hacettepe: Yüksek Lisans Tezi.
- Aygün, M. (1997). *Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi ile $C_{12}H_{14}O_4N_4S$, $C_{16}H_{18}ClO_2PS$ ve $C_{17}H_{15}ClO_3$ Moleküllerinin Kristal Yapı Çözümü*. Samsun: Doktora Tezi.
- Azaroff, L. V. (1968), *Elements of X-ray Crystallography*, Mc-Graw Hill Book Comp., New York.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P. & Bertrant, G. (2000). *Chem. Rev.* 100, 39-92.
- Buerger, M. (1962), *X-ray Crystallography*, John Wiley & Sons Inc. , New York.
- Clegg, W., Blake, A. J., Gould, R. O, & Main, P. (2002) *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. Oxford University Press.
- Cullity, B. D. (1956), *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Comp. , Inc. , USA.
- Farrugia, L.J. (1999). WinGX. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-III for Windows. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford Universty Press.
- Gillis, J. (1948). *Structure factor relations and phase determination. Acta Crystallography*, 1, 76-80.
- Gökçe, A. G., Günay, M. E., Aygün, M., Çetinkaya, B., & Büyükgüngör, O. (2006). *J. Coord. Chem. In the press*.

- Gökçe, A. G., Türkmen, H., Aygün, M., Çetinkaya, B., & Kazak, C. (2004). *Acta Cryst.* C60, m254-m255.
- Gökçe, A.G. (2002). *The Crystal Structure Analysis of C₂₈H₂₄N₂O₄ and C₂₃H₃₂N₄Se by Single Crystal X-Ray Diffraction Technique*. İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Harker, D., & Kasper, J. S. (1948). *Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. Acta Crystallography*, 1, 70-75.
- Hauptman, H., & Karle, J. (1950). The phases and magnitudes of structure factors. *Acta Crystallographica*, 3, 258-261.
- Herrmann, W. A. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 1290-1309.
- Herrmann, W. A. Weskamp, T., & Böhm, V. P. W. (2001). *Adv. Organomet. Chem.* 48, 1-69.
- Hermann, W. A., Gooben, L. J., & Spiegler, M. (1997). *J. Organomet. Chem.* 547, 357-366.
- Karabıyık, H. (2003), Conformation Study and Crystal Structure of C₂₉H₂₅N₃O₃. İzmir Yüksek Lisans Tezi.
- Karabıyık, H., Kılınçarslan, R., Aygün, M., Çetinkaya, B., & Büyükgüngör, O. (2005). *Z. Naturforsch. Teil. B*, 60, 837-842.
- Karabıyık, H., Kılınçarslan, R., Aygün, M., Çetinkaya, B., & Büyükgüngör, O. (2006). *J. Coord. Chem.* 59, 343-350.
- Ladd, M. F. C., & Palmer, R. A. (1985), *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Plenum Press., New York.
- Magill, A. M., McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., White, A. J. P., Williams, D. J., White, A. H., & Skelton, B. W. (2001). *J. Organomet. Chem.* 617-618, 546-560.

- McGuinness, D. S., Green, M. J., Cavell, K. J., Skelton, B. W., & White, A. H. (1998). *J. Organomet. Chem.* 565, 165-178.
- Mentes, A., & Büyükgüngör, O. (2004), *Acta Cryst.* E60, m601-m602.
- Mercury, I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Crystallogr.*, B58, 2002, 389-397.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* 28, 659.
- Nuffield, E. W. (1966), *X-ray Diffraction Methods*, John Wiley & Son Inc. , New York.
- Perry, M. C., & Burgess, K. (2003). *Tetrahedron:Asymmetry*, 14, 951-961.
- Sevincek, R., H. Türkmen, M. Aygün, B. Çetinkaya and S. Garcia-Granda (2007). *Acta Cryst.* C63, m277-m279.
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXS97. Release 97-2. University of Göttingen. Germany.
- Spek, A. L. (1990) Platon-Pluton. *Acta Crystallographica* A45, C34.
- Stout, G. H., & Jensen, L. H. (1989), *X-ray Structure Determination*, John Wiley & Son Inc. , New York.
- Şahin, E. (2003), *Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin Kristal Yapılarının ve Moleküler Konformasyonlarının X-Işınları Kırınımı Yöntemi ve Kimyasal Hesaplama Yöntemleri ile İncelenmesi*. Hacettepe: Doktora Tezi.
- Tahir, M. N. (1997), *Crystal and Molecular Structure Determination of Some Monomeric, Dimeric, Trimeric, Polymeric Metal Complexes and Organic Compounds by X-Ray Diffraction*. Hacettepe: Doktora Tezi.

Tatar, L. (1999), *Tek Çekirdekli, İki Çekirdekli, Üç Çekirdekli ve Dört Çekirdekli Çinko Komplekslerinin X-Işınları Kırınımı ile Kristal ve Molekül Yapı Araştırmaları*. Hacettepe: Doktora tezi, 31-32.

Tsuji, J. (2004). *Palladium Reagents and Catalysts*.