

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI KOORDİNASYON VE 4-SUBTİTUE FTALONİTRİL
BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIMI İLE KRİSTAL
VE MOLEKÜL YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan PİŞKİN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nagihan DELİBAŞ

Aralık 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

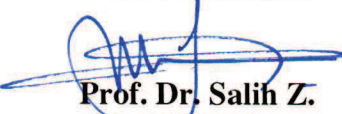
BAZI KOORDİNASYON VE 4-SUBTİTUE FTALONİTRİL
BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIMI İLE KRİSTAL
VE MOLEKÜL YAPILARININ ARAŞTIRILMASI


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Hasan PİŞKİN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 31 / 12 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Salih Z.
YILDIZ
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Nagihan
DELİBAŞ
Üye


Doç. Dr. Ali
ÇORUH
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren ve her konuda yardımcı olan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nagihan Delibaş'a ve Sayın Prof. Dr. Tuncer Hökelek'e,

Tez çalışmamda kaynak olarak kullanılan kristallerin teminini sağladıkları için ve kimyasal olarak karşılaştığımız her türlü problemlerle yakından ilgilenen ve hiçbir sorunumuzu çözümsüz bırakmayan Sayın Senem Çolak'a,

Veri toplama aşamasında tüm iyi niyetini ve sabrını gösteren Sayın Doç. Dr. Yunus Zorlu' ya,

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Her türlü koşulda beni okutarak bu günlere gelmemi sağlayan sevgili Anne ve Babama,

içtenlikle teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER.....	5
2.1. Kristalografi Bilimi.....	5
2.2. Kristal Yapı Analizi.....	6
2.3. Kristal Sistemleri ve Uzay Grupları.....	7
2.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	8
2.5. X-ışınları ve Elde Edilmesi.....	9
2.5.1. Sürekli spektrumlar.....	10
2.5.2. Karakteristik spektrum.....	11
2.6. X-ışınlarının Kristal Yapı ile Etkileşimi ve Bragg Yansıma Şartı.....	11
2.7. Atomik Form Faktörü.....	13
2.8. Birim Hücreden Saçılma ve Yapı Faktörü.....	17
2.9. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	21
2.9.1. Lorentz çarpanı düzeltmesi.....	21
2.9.2. Polarizasyon çarpanı düzeltmesi.....	22
2.9.3. Soğurma çarpanı düzeltmesi.....	24

2.9.4. Skala faktörü	25
2.9.5. Debye-Waller sıcaklık çarpanı düzeltmesi	26
2.10. Kristal Yapı Çözümü	30
2.10.1. Elektron yoğunluğu fonksiyonu	30
2.10.2. Patterson metodu (ağır atom metodu)	32
2.10.3. Direkt metotlar	34
2.11. Kristal Yapının Arıtımı	37
2.11.1. En küçük kareler yöntemi	37
2.11.2. Fark fourier yöntemi	38
2.12. Yapı Çözümünde Kriterler	38
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL BİLGİLER	40
3.1. Kristal Şiddet Verilerinin Toplanması	40
3.1.1. Bruker smart apex II quazar X-ışını tek kristal kırınım cihazı ..	41
3.2. WinGX ve SHELX Programları	44
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Bileşik I [$\text{Cd} (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) (\text{H}_2\text{O})_2$]	47
4.2. Bileşik II [$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{NiO}_{10}$]	57
4.3. Bileşik III $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	65
4.4. Bileşik IV $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$	71
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Soğurma faktörü
a, b, c, α , β , γ	: Birim hücre parametreleri
B,U	: Atomik yerdeğiştirme (sıcaklık) parametresi
$B_{eş}$, $U_{eş}$: Eşdeğer atomik yerdeğiştirme (sıcaklık) parametresi
Cg	: Kütle merkezi (center of gravity)
CuK_{α}	: Bakır K-alfa radyasyonu (1.540596 Å)
d	: Düzlemler arası mesafe (Å)
D_{hes}	: Kristalin hesaplanan yoğunluğu ($Mg\ m^{-3}$)
E, E_{hkl}	: Normalize yapı faktörü
f	: Atomik saçılma faktörü
F(hkl)	: Yapı faktörü
$ F_{ölç} $: Ölçülen yapı faktörünün genliği
$ F_{hes} $: Hesaplanan yapı faktörünün genliği
hkl	: Miller indisleri
I	: Saçılan ışın şiddeti
I_0	: Gelen ışın şiddeti
K	: Skala faktörü
L	: Lorentz düzeltmesi
M	: Molekülün formül ağırlığı (a.k.b)
m	: Ölçülen toplam yansıma sayısı
MoK_{α}	: Molibden K- alfa radyasyonu (0.71069 Å)
N	: Kristalin asimetrik birimdeki toplam atom sayısı
n	: Ölçülen bağımsız yansıma sayısı

P	: Kutuplanma faktörü
p	: Bir kristal için belirlenmesi gereken parametre sayısı ($p=9N+1$)
Q	: En küçük kareler yöntemi
R	: Güvenilirlik değeri
R_1	: Ağırlıklandırılmış fark indisi
R_2	: Şiddetlere dayalı ağırlıklandırılmış fark indisi
R_{int}	: Toplanan verilerin kalitesini gösteren bir indis
S, Goof	: Uyum ölçüsü
T	: Sıcaklık faktörü
T_{min}, T_{max}	: Minimum veya maksimum geçirgenlik
V	: Birim hücre hacmi (\AA^3)
wR	: Ağırlıklı güvenilirlik değeri
Z	: Birim hücredeki asimetrik molekül sayısı
ΔF	: Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörü arasındaki fark
$\Delta\rho$: Birim hücrede ölçülen ve hesaplanan electron yoğunluğu farkı ($e/\text{\AA}^3$)
θ	: X-ışınları yansıma açısı
λ	: Işığın dalgaboyu
μ_{hes}	: Çizgisel soğurma katsayısı (mm^{-1})
$\rho(xyz)$: birim hacimdeki electron yoğunluğu ($e/\text{\AA}^3$)
$\rho_{ölç}(xyz)$: Herhangi bir noktada ölçülen electron yoğunluğu ($e/\text{\AA}^3$)
$\rho_{hes}(xyz)$: Herhangi bir noktada hesaplanan electron yoğunluğu ($e/\text{\AA}^3$)
ϕ	: Yapı faktörünün fazı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ftalonitril.....	2
Şekil 1.2. Nikotinamid	3
Şekil 1.3. Benzoik asit.....	3
Şekil 1.4. Karboksilik asit	4
Şekil 2.1. $(x y z) = (3 3 2)$ düzleminin gösterimi	8
Şekil 2.2. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması.....	9
Şekil 2.3. Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli ve karakteristik X-ışını spektrumu	11
Şekil 2.4. X-ışınının kristalle etkileşimi ve Bragg yansıma şartı	12
Şekil 2.5. Gelen ve yansıyan x-ışını demeti ile yarıçapı (r) arttıkça sıfıra giden küresel simetrik yük dağılımının gösterimi ve küresel simetrik sistemin dV hacim elementi gösterimi.	15
Şekil 2.6. Bazı atomların atomik saçılma faktörleri.....	16
Şekil 2.7. a) Birim hücreden saçılan ışınların toplamı, b) Her bir atomdan gelen katkılar.....	18
Şekil 2.8. Gelen X-ışını demetinin elektrik alan vektörleri	23
Şekil 2.9. $T=0 K^{\circ}$ de atomik saçılma faktörü ve $T=200 K^{\circ}$ deki atomun sıcaklık düzeltilmeli saçılma faktörü.	27
Şekil 2.10. Wilson grafiği	29
Şekil 3.1. Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı.....	40
Şekil 3.2. Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını tek kristal kırınım cihazının şematik şekli	41
Şekil 3.3. SMART APEX dedektörü ile 3-eksenli gönyemetre modülü bileşenlerinin şematik şekli	41
Şekil 3.4. Sabitlenmiş χ -ekseni ve 3-eksenli açı ölçer	42
Şekil 3.5. Manual kontrol modülü.....	43

Şekil 3.6. Açıölçer başlığı ve konumlama ayar yerleri	44
Şekil 4.1. $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için ön görülen kimyasal şekil	47
Şekil 4.2. $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin Ortep 3 çizimi ve atomların isimlendirilmesi.....	56
Şekil 4.3. Elde edilen maddenin PLATON görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi	64
Şekil 4.4. $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4]$ bileşiğinin ön görülen şekli	65
Şekil 4.5. Elde edilen $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4]$ kristalinin Platon görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi.....	70
Şekil 4.6. $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3]$ bileşiğinin ön görülen şekli.....	71
Şekil 4.7. Elde edilen $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3]$ kristalinin PLATON görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi.....	79

ÖZET

Anahtar kelimeler: X – ışınları, tek kristal, yapı çözümü

Bu tez çalışmasında, $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) (\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{C}_{30} \text{H}_{34} \text{N}_2 \text{Ni} \text{O}_{10}]$, $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4]$ ve $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3]$ bileşiklerinin kristal ve molekül yapıları X-ışınları kırınımı kullanılarak incelenmiştir.

Datası toplanan kristallerin yapı çözümleri WinGX paket programı içerisinde ShelXS-97 programı kullanılarak çözülmüştür. Yapısı çözülen kristallerin deneysel ve teorik hesaplarının uyumunu karşılaştırmak için arıtım işlemleri ShelXL-97 programı kullanılmıştır.

İlgili kristallerin yapı çözümü ve arıtımı yapıldıktan sonra fiziksel ve geometrik hesaplamaları PLATON programı kullanılarak yapılmıştır.

Bütün arıtım işlemleri ve ilgili hesaplamalar bittikten sonra kristal yapının üç boyutlu grafik çizimi için ORTEP3 programı kullanılmıştır.

CRYSTAL AND MOLECULE STRUCTURE RESEARCH OF COORDINATION AND 4-SUBSTITUTED PHthalONITRILE BY X-RAY DIFFRACTION

SUMMARY

Keywords: X – rays, single crystal, structure determination

In this study, crystal and molecule structures of $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{NiO}_{10}]$, $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4]$ and $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3]$ compounds are examined by using X-ray diffraction methods.

Crystals, which data has been collected for each one, structure solve done by ShelXS-97 program in WinGX pack program. After structures determined, refinement process done by ShelXL-97 program to fit experimental data to calculated data.

After all these process PLATON program is used to calculate physical and geometrical properties of each crystal.

And for the last step ORTEP3 program is used to draw three dimensional views of crystal structures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kristalografi, geniş kapsamlı ve disiplinlerarası bir bilim dalıdır. Maddenin atomik düzeyde yapısının araştırılması ile ilgilenir. Yapı tayininde kullanılan yöntemler, kırınım tekniklerini ve kırınım desenlerine uygulanan analitik hesaplamaları içerir. Kristalografik yöntem ve sonuçlar diğer bilimsel disiplinlerin yöntem ve sonuçları ile birleştiğinde bu disiplinlerin önemli ve bazen de çok hızlı gelişmelerine yol açar. Kristalografi, fiziksel bilimlerden hayat bilimine kadar birçok bilim dalına temel ve hassas yapısal bilgi sağlar. Bu bilgilerin mevcut olmaması halinde diğer birçok spektroskopik ve fiziksel tekniklerin uygulamaları son derece sınırlı kalır.

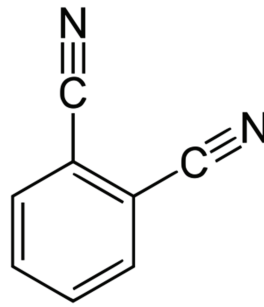
X-ışınları kristalografisinin kimyaya katkıları sayılamayacak kadar çoktur. Başarılı bir yapı analizi, incelenen bileşikte sadece hangi atomun hangisine bağlı olduğunu vermekle kalmayıp aynı zamanda bağ uzunluk ve açılarını da büyük hassasiyetle vererek moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimlere de ışık tutmaktadır.

X-ışınları kristalografisinin biyolojik bilimlerde de önemli bir yeri vardır. X-ışınları kristalografisi biyolojik makromoleküllerin üç boyutlu yapısını tayin edebilen tek yöntemdir. NMR, UV, IR, ESR ve kütle spektroskopisi gibi yöntemler X-ışınları kırınımının veremediği bazı bilgileri sağlarlar bile, yapısı bilinmeyen makromoleküllere bu yöntemlerin uygulanması oldukça zordur.

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı tayininde deneysel olarak ölçülen nicelikler Bragg yansımalarının açılal dağılımı ve Bragg yansımalarının bağıl şiddetleridir. Ölçülen Bragg açıları kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sağlar. Ölçülen Bragg yansıması şiddet değerlerinin içinde ise, uzay grubu bilgileri ve birim hücre içindeki atomların yer koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genlikleri saklıdır.

Ölçülen değerlere kapsamlı bazı analitik yöntemlerin uygulanmasıyla yapısal bilgilerin ortaya çıkarılması sağlanır.

Kimyasal formülü $C_6H_4(CN)_2$ olan ftalonitril bileşikler organik bileşik olup, oda sıcaklığında katı kristal halinde bulunur. Ftalonitril bileşikler, etanol, metanol gibi bileşikler içerisinde çözünebilen bileşiklerdir. Benzen halkaya iki adet nitril grubu ($C\equiv N$) bağlı olan ftalonitril bileşiğinin kimyasal gösterimi aşağıdaki gibidir.

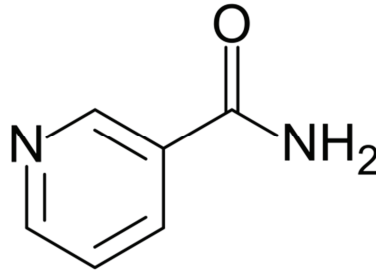


Şekil 1.1. Ftalonitril

Ftalonitril bileşikler, teknolojik öneme sahip ftalosiyaniminlerin başlangıç maddesidir [1]. Metal, metal alaşımı, metal tuzları veya metal koordinasyon bileşiklerinin ftalonitril bileşiği ile kimyasal tepkimesinden yüksek verimde ftalosiyanimin elde etmek mümkündür [2]. Hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyaniminler [3], sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [3-4]. Teknolojik bir kimyasal bileşik olan ftalosiyaniminlerin başlangıç maddesi olan ftalonitrillerin yapılarının aydınlatılması, ftalosiyaniminlerin oluşum mekanizmaları hakkında yeni bilgilere sahip olmamızı sağlayacağından dolayı önemlidir.

Ftalonitril kullanılarak ilk defa sentezlenen maddelerin detaylı çalışması 4. Bölümde yer almaktadır.

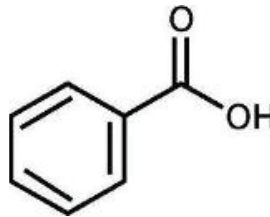
Kapalı kimyasal formülü $C_6H_6N_2O$ olan ve vitamin B3 olarak bilinen nikotinamid bileşiğinin molekül şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.2. Nikotinamid

Nikotinamid, niacin molekülünün bir formudur. Bu vitaminin yokluğunda insan vücudunda bakır eksikliği görülebilir ve sonucunda pellegra hastalığı denilen bir deri hastalığı ortaya çıkabilir. Pellegra hastalığına yakalanmış insanların idrarlarında yüksek oranda bakır seviyeleri gözlenmektedir [5]. Nikotinamidin türevi olan N,N-dietilnikotinamid önemli bir solunum uyarıcısıdır [6]. Geçiş metallerinin biyokimyasal moleküllerle oluşturdukları kompleksler biyolojik sistemlerde uygulama alanı bulabilecekleri ilginç fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir [7]. Koordinasyon kimyasında koordinasyon modlarının değişimine bağlı olarak çift fonksiyonlu organik ligand olarak, 4-aminobenzoik asit gibi bazı benzoik asit türevleri son zamanlarda çok sık rapor edilmektedir [8-10].

Gıdalarda en güvenli koruyucu katkı maddelerden biri olarak bilinen ve kapalı kimyasal formülü $C_7H_6O_2$ olan benzoik asitin molekül şekli aşağıdaki gibidir.

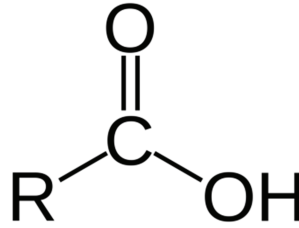


Şekil 1.3. Benzoik asit

En basit aromatik karboksilik asittir ve benzoin reçinesinden elde edilir. Benzoik asit mayaların, küflerin ve bazı bakterilerin üremelerini engeller. Benzoik asit nötr ve bazik özellikteki gıdalarda etkin değildir. Benzoik asit ve tuzları çoğunlukla tatsız ve nispeten zehirsizdir. Ağza alındıktan sonra vücutta bulunan amino asit (H_2N-CH_2-COOH) ile birleşerek hippurik asit ($C_6H_5-CO-NH-CH_2COOH$) haline geçer ve

vücuttan idrarla dışarı atılır. Genellikle gıdalardaki benzoik asit seviyesi % 0,05 ile 0,1 arasındadır. Benzoik asitin gıdalarda fazla kullanımı üründe ekşi tatla sonuçlanır ve günlük kabul edilebilir benzoik asit alımı 5 mg/kg vücut ağırlığıdır. Benzoik asit direk olarak veya sodyum, potasyum veya kalsiyum tuzları ile reaksiyonunun ürünleri gıdalara eklenir. Benzoik asit ve tuzları (E210, E211, E 212, E213) gıdalarda koruyucu olarak etkin kullanım alanına sahiptirler.

Protein vericileri olarak bilinen ve kimyasal formülü $-C(=O)OH$ olan karboksilik asitler organik asitlerdir. Bu genelde $-COOH$ veya CO_2H olarak ta gösterilirler. Molekül şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.4. Karboksilik asit

Bu çalışmamızda karboksilik asit grupları dimetilaminobenzoat molekülünü oluştururken kullanılmıştır. İzonikotinamit ve 2 tane dimetilaminobenzoat molekülleri, su molekülleri ile birlikte Cd (Kadmiyum) atomuna koordine olarak ilk defa sentezlenen çarpık oktahedral yapıdaki yeni bir kompleks bileşiği meydana getirmişlerdir. Ortaya çıkan yeni maddenin detaylı çalışması 4. Bölümde yer almaktadır.

BÖLÜM 2. KRİSTALOGRAFİK BİLGİLER

2.1. Kristalografi Bilimi

Kristalografi, maddenin atomik düzeydeki yapısı ile ilgilenen bir bilim dalıdır. 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm C. Roentgen tarafından tesadüfen keşfedilen X-ışınları, yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır. Sahip oldukları yüksek enerjiden dolayı X-ışınları nesnelerin içinden geçerek nesnelerin yapılarını ortaya koyabilmektedir. Bu nedenle sanayiden tıpa geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kristalografi alanında yapılan çalışmalar birçok bilim dalına temel olabilecek yapısal bilgiler sağlamaktadır. X-ışınları kristalografisi bu amaçla kullanılan bir yöntemdir. X-ışınlarının sahip olduğu yüksek enerji, yüksek girginlikleri gibi özellikler tercih sebebidir.

Atom veya molekül topluluklarının üç boyutlu uzay içerisinde belirli simetrik özellikleri içerecek şekilde kendilerini sınırlı sayıda tekrar etmesiyle oluşan yapıya kristal denir. Kristali oluşturan nokta gruplarının her biri kendileriyle eşdeğer uzunluklara ve açısal yönelimlere sahip bir paralel yüzlü oluştururlar. Bu paralel yüzlü yapı birim hücre olarak adlandırılır. Bu birim hücre kristal için en küçük yapı birimidir ve birim hücre ait olduğu kristalin bütün özelliklerini taşır. Kristali tanımlamak ve kristal üzerinde matematiksel işlemlerin yürütülmesi birim hücrenin özellikleri kullanılarak sağlanır. Birim hücreyi tanımlarsak kristali oluşturan bu temel yapının kenar uzunlukları a , b , c baz vektörleriyle bu vektörel yönelimlerin aralarında oluşturdukları açı değerleri ise α , β , γ simgeleriyle gösterilirler.

Kristal tarafından kırınıma uğratılan X-ışınlarının oluşturduğu kırınım deseni incelenerek kristal ile ilgili yapısal bilgilere ulaşılır. Yansımanın açısal değerleri birim hücrenin geometrisi (a , b , c , α , β , γ) hakkında bilgi sağlarken, yansıma şiddeti değerleri ise uzay grubu bilgilerini, atomların birim hücredeki koordinatlarını ve

çalışmaların yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genliklerini verir. İlk başlarda X-ışınları ile başlatılan bu çalışmalar daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiştir. Böylece minerallerin, metallerin, besin maddelerinin, ilaçların, fiber ve plastik türü maddelerin yapıları ortaya çıkarılmıştır.

2.2. Kristal Yapı Analizi

X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir. Kristallerin yapı çözümünü gerçekleştirebilmek için o kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Elektron yoğunluğunun bilinmesi atomların konumları hakkında bilgi verir. Birim hücrenin üç boyutlu yapıya sahip olduğu göz önüne alınırsa kristallerdeki elektron yoğunluğu da üç boyutlu periyodik bir yapıya sahip olması gerekir, bu elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için üç boyutlu periyodik fonksiyonların çözümü olan Fourier dönüşümleri kullanılır. Atomların konumlarının bilinmesiyle atomlar arası mesafe, bağ açıları ve moleküler yapının diğer özellikleri hesaplanabilir.















Bilinmeyen bir yapının tayini üç adımda gerçekleştirilir:

1. Birim hücre boyutlarının deneysel ölçümü ve kristalde kırınıma uğrayan demetlerin büyük bir kısmının şiddetlerinin ölçümü yapılır.
2. Bir atomik düzen belirlenir. Kırınım maksimumlarının şiddetleri bu düzene göre hesap edilir.
3. Ölçülen şiddetler ile belirlenen düzene ait şiddetler arasındaki uyuşma değerlendirilip, yapılan gözlemler hata limitleri arasında kalana kadar işlemlere devam edilir.

2.3. Kristal Sistemleri ve Uzay Grupları

Kristallerde mümkün olan tüm simetri işlemleri ile elde edilen üç boyutta 7 kristal sistemi ve 14 örgü tipi vardır. 1884 senesinde Fransız kristalograf Bravais kristal sisteminde 14 nokta örgü olduğunu ve daha fazla olamayacağını belirtmiştir. Bunun üzerine nokta örgü yerine onun adını taşıyan “Bravais örgü” adı kullanılmaktadır. Bu Bravais örgü tipleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde atomların konumlanmalarına (basit, cisim merkezli, yüz merkezli, taban merkezli) göre çeşitlenir [11]. Bravais örgülerine, nokta grubu simetri işlemlerinin uygulanması ile 32 kristal sınıfı, bunların ötelenmeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesi sonucu 230 farklı düzen oluşur. Bu düzenler “uzay grubu” olarak adlandırılır. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 farklı uzay grubundan birinde kristalleşirler.

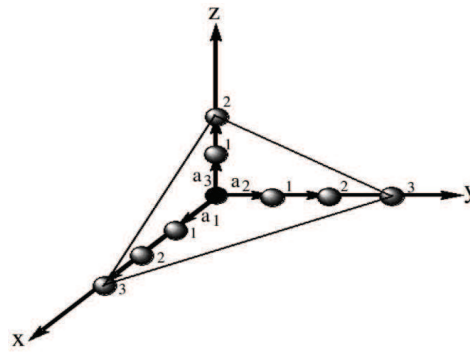
Tablo 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

Kristal sistemleri Açı ve Uzunlukları	Bravais Örgü	Bravais Örgü	Bravais Örgü	Bravais Örgü
Kübik $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Basit (P)</i> 	<i>Cisim merkezli (I)</i> 	<i>Yüz merkezli (F)</i> 	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Basit (P)</i> 	<i>Cisim merkezli (I)</i> 		
Ortorombik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Basit (P)</i> 	<i>Cisim merkezli (I)</i> 	<i>Yüz merkezli (F)</i> 	<i>Taban merkezli (C)</i> 
Rombohedral (Trigonal) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<i>Basit (P)</i> 			
Hekzagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	<i>Basit (P)</i> 			
Monoklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	<i>Basit (P)</i> 	<i>Taban merkezli (C)</i> 		
Triklinik $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	<i>Basit (P)</i> 			

2.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristallerde atomlar, düzlemler boyunca dizilirler ve atomların dizilişi kristal düzlemlerine bağlı olarak değişir. Genel halde, kristalografik eksnelere göre eğik olarak verilen düzlem, eksnelerin her birini kestiği noktalarla orijin arasındaki mesafeleri vererek bulunur. Fakat verilen düzlem, kristalografik eksnelere paralel ise bir sonsuzluk ortaya çıkar, bunu önlemek için düzlemin kristal eksenini kestiği mesafelerinin kesirsel değerlerinin tersi olan Miller indisleri kullanılır. Miller indisleri, düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerin tersidir. Eğer bir eksen bir düzlemi negatif tarafta keserse bu eksen oluşturulan indis negatiftir ve üzerine çizgi konulur. Örneğin, bir düzlemin Miller indisleri $(h k l)$ ise kristalografik eksenleri $1/h$, $1/k$, $1/l$ kesirsel uzaklıklarda keser ki bu kesilen noktaların orijine olan uzaklıkların tersidir. Kristalin eksen uzunlukları a , b , c ise düzlemin eksenleri a/h , b/k , c/l uzunluklarında kesecektir ve $(h k l)$ şeklinde gösterilen sayı kümesi o düzlemin Miller indisleridir.

Örneğin; $(h k l) = (2 2 3)$, yani $(x y z) = (3 3 2)$ düzleminin gösterimi;



Şekil 2.1. $(x y z) = (3 3 2)$ düzleminin gösterimi

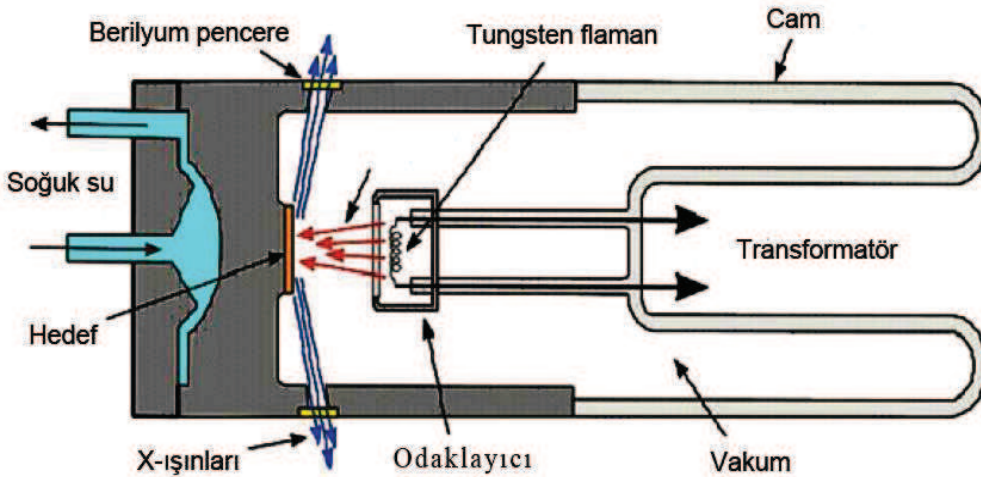
Şekildeki düzlemin Miller indislerini bulmak için;

1. $x = 3a_1$, $y = 3a_2$, $z = 2a_3$ ise $(x/a_1, y/a_2, z/a_3) = (3, 3, 2)$
2. $(1/3, 1/3, 1/2)$ şeklinde tersleri alınır,
3. $6(1/3, 1/3, 1/2) = (2, 2, 3)$ veya $(h k l) = (2 2 3)$ olarak bulunur.

2.5. X-ışınları ve Elde Edilmesi

Bilindiği gibi X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için özellikleri bilinmediğinden bu isim verilmiştir. Adı ışıktan farklı olarak bu ışınlar görünmez cinstendi, fakat gözle görülen ışınlarda olduğu gibi doğru çizgiler boyunca enlemesine titreşime sahip olup, fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyordu. Diğer taraftan, çok fazla nüfuz ediciydi oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçebiliyordu. 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedildi. Bu keşif hem X-ışınlarının dalga karakterinde olduğunu kanıtladı hem de maddenin ince yapısını saptamak için yeni bir yöntem oluşturdu. X-ışınlarının oluşumu, atomların yüksek enerjili madde parçacıkları tarafından bombardımanından meydana gelmektedir. X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyunun daha kısa, dolayısıyla frekansı ve enerjisinin yüksek olmasıdır. X-ışınlarının dalga boyu $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığındadır [12].

X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin çalışma şeması şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması

X-ışınlarının elde edilmesi şekil 2.2’ de gösterildiği gibi havası boşaltılmış cam tüp içerisindeki katot (tungsten) metaline yüksek voltaj uygulanarak katodun bir elektron tabancası gibi hareket etmesi sağlanır. Katottan çıkan elektronlar yüksek potansiyel

gerilim sayesinde çok büyük hızlara ulaşarak anot hedefe çarparlar. Bu çarpışma sırasında elektronların sahip oldukları kinetik enerjiye göre iki farklı spektrum gözlenebilir. Bu spektrumlar aşağıdaki gibidir.

2.5.1. Sürekli spektrumlar

Tüp voltajı yükseltince bütün dalga boylarının şiddeti artar ve maksimum şiddet kısa dalga boylarına kayar. Herhangi bir yük yavaşladığında enerji yayımlayacağı için hedefe çarpan elektronların çabucak yavaşlaması sonucunda sürekli spektrum elde edilir. Fakat her elektron aynı şekilde yavaşlamaz; bazıları bir çarpışmada dururken bazıları toplam kinetik enerjisini harcayana kadar birkaç çarpışma gerçekleştirir. Bir çarpışmada durdurulan elektronlar maksimum enerji fotonları yani minimum dalga boylu X-ışınlarını meydana getirirler. Böylece bütün eV kinetik enerjilerini foton enerjisine dönüştürürler.

Çarpan elektronların kinetik enerjileri;

$$K.E = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

Şeklinde yazılır. Burada e ; elektron yükü, V ; voltaj, m ; elektronun kütlesi, v ; çarpışmadan önceki hızdır.

Yayınlanan X-ışınının minimum dalga boyu (maksimum frekansı, $f_{\max} = c / \lambda_{\min}$) ise;

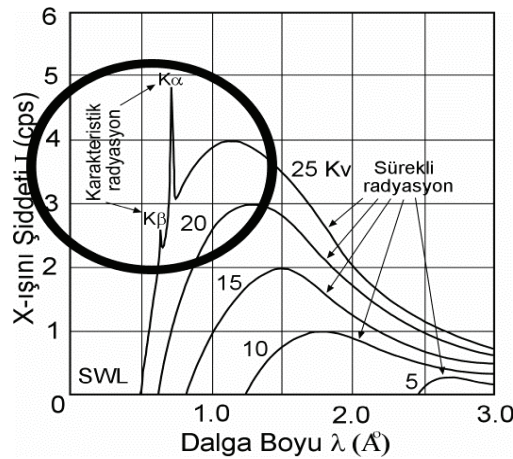
$$eV = h \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad \lambda_{\min} = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

Şeklindedir. Burada λ ; dalga boyu, c ; ışık hızı h ; Planck sabitidir.

2.5.2. Karakteristik spektrum

Eğer elektronlara uygulanan voltaj kullanılan hedef metal için karakteristik bir değere sahipse, sürekli spektruma ilave olarak belirli dalga boylarında keskin pikler gözlenir (şekil 2.3.). Bu durum karakteristik spektrum olarak ifade edilir.

Karakteristik spektrum; yeteri kadar yüksek enerjiye sahip elektronların hedef metaldeki atomun iç yörünge elektronlarını uyarıp yörüngesinden çıkarmasıyla oluşur. Yörüngeden çıkan elektronların boşlukları üst yörüngelerdeki elektronlar tarafından doldurulduğunda yörüngeler arasındaki enerji farkı X-ışını olarak yayınlanır yayınlanan bu ışını karakteristik yapan durum ise her bir maddenin yörünge enerjilerinin kendine özgü olmasındandır. Bu keskin çizgi ve spektrumdaki pikler K, L, M... serileri olarak adlandırılır. X-ışını kırınım deneylerinde şiddetli K çizgileri kullanılır. K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{α} , M'deki elektronlarla doldurulmasıyla K_{β} çizgisi oluşur. K_{α} çizgisi K_{β} çizgisine göre daha şiddetlidir. X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani K_{α} çizgisi dışındakiler için bir filtre kullanılır.

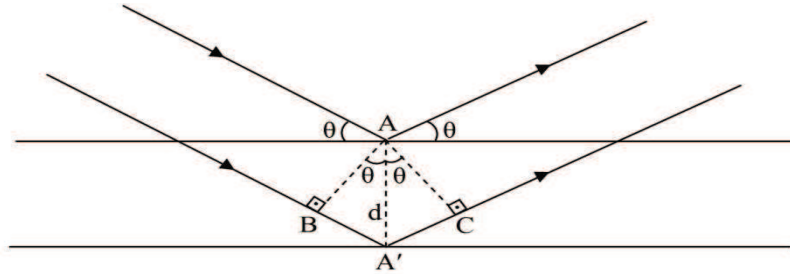


Şekil 2.3. Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli ve karakteristik X-ışını spektrumu

2.6. X-ışınlarının Kristal Yapı ile Etkileşimi ve Bragg Yansıma Şartı

Yıllar boyunca mineralojistler ve kristalografiler, kristaller hakkında özellikle yüzler arasındaki açılar ölçmek, kimyasal analiz yapmak ve fiziksel özelliklerini tayin etmek suretiyle bilgi topladılar. İçyapı hakkında, örneğin; kristallerin olasılıkla bir

atom veya bir molekül gibi bir birimin periyodik olarak tekrarlanması ile kurulduğu ve bu birimlerin, 1 veya 2 Å aralıklı olduğuna dair zekice tahminler yapmışlar. Alman fizikçi Von Laue, 1912’de “Eğer kristaller eşit aralıklı atomlardan oluşmuşsa, bu atomlar X-ışınları için saçıcı merkez rolü oynayabilirler. Eğer X ışınları dalga boyları yaklaşık olarak kristallerdeki atomlar arası mesafeye eşit olan elektromagnetik dalga ise, X-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğratılması mümkün olmalıdır.” hipotezini ortaya attı ve sülfat kristalleri kullanılarak deneyler yapıldı. Olumlu sonuçlar alındı. Bu deneyler X-ışınlarının dalga tabiatında olduğunu ve atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş bulunduğunu ispatladı. Bu deney raporları, İngiliz iki fizikçi Bragg ve oğlu tarafından ilgi gördü ve kırınım için gerekli şartları daha basit matematik formda ifade etmeye çalıştı. Kırınıma uğramış bir ışın, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tanımlanabilir. Kırınım, esas itibariyle çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar, bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduğundan, bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağlantıları vardır. Kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıklar (d), gelen X-ışınının dalga boyu (λ), ve kırılma açıları (θ) arasındaki ilişki, ilk olarak Bragg tarafından ortaya konmuştur (şekil 2.4.).



Şekil 2.4. X-ışınının kristalle etkileşimi ve Bragg yansıma şartı

İki ışın arasındaki yol farkı,

$$BA' + A'C = 2BA'$$

$$\sin\theta = \frac{BA'}{AA'} = \frac{BA'}{d}$$

$$BA' = d\sin\theta \quad (2.3)$$

Elde edilir.

Böylece yol farkı, $2BA' = 2d \sin\theta$ olur. Yol farkı, gelen ışının dalga boyunun tam katları şeklinde ise, yani dalgalar aynı fazlı ise kırınımına uğrayan ışınlar girişim yaparak birbirlerini kuvvetlendirir ve maksimum şiddet elde edilir. Bu durumda genel ifade;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.4)$$

Olur. Bu eşitlik “Bragg denklemi” olarak bilinir. Bu denklemin türetilmesindeki en önemli faktör, örgü düzlemleri arasındaki d uzunluğunun bir kristal için sabit olmasıdır. Sıvılar ve amorf katılarda belli bir d değeri olmadığı için bunların kırınım şekilleri net olarak gözlenemez.

Bragg kanunundan şöyle faydalanılır: (λ) dalga boyu bilinen X-ışını kullanılarak (θ) açısını ölçüp kristal içindeki düzlemler arası uzaklık (d) tayin edebilir.

2.7. Atomik Form Faktörü

Bir atom üzerine düşürülen X-ışınları, atomun elektronları tarafından saçılırlar. Birim hücre içersinde X-ışınları ile etkileşen elektron, salınım hareketi yapar. Salınım hareketi sonucu gelen demetle aynı dalga boyuna ve frekansa sahip X ışınları oluşur. Gelen X-ışını demeti ile yansıyan X-ışını demeti arasında belirli bir faz bağıntısı vardır. Bu yüzden bu iki demet kohorenttir.

İlk defa J.J.Thomson tarafından yükü e , kütlesi m olan bir elektrondan r kadar uzaklıktaki I şiddeti;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.5)$$

Olarak ifade edilir. Burada c ışık hızı, I_0 gelen demetin şiddeti, α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi arasındaki açıdır [13].

Bir atom üzerine düşürülen X-ışınları, atomun elektronları tarafından Thomson eşitliği uyarınca saçılır. Çekirdeğin yükü olmasına rağmen gelen demet etkisi altında salınım yapması, ağır kütleyle sahip olması nedeniyle mümkün değildir. Böylece bir atomun kohorent saçılma yapması sadece atomun elektronlarında olur. Fakat bir atomun saçtığı dalga, elektronların saçtığı dalgaların basit bir toplamıdır ve bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı genliğin elektron sayısı kadar fazlasıdır.

Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçılmasının verimi f , atomik saçılma faktörü denilen bir değerle belirlenir. Bu değer genliklerin oranı olarak tarif edilir.

$$f = \frac{E_a}{E_e} = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (2.6)$$

Bir atom için f elektron sayısına bağlıdır. Ama θ arttıkça elektronların her birinin saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f azalır. Atomik saçılma faktörünün en büyük değeri, atom numarası Z 'ye eşittir ve bu durum $\theta=0$ için gerçekleşir (θ ; gelen demetle saçılan demet doğrultusu arasındaki açıdır). Gelen x-ışınının λ dalga boyuna da bağlı olan f , $\sin\theta/\lambda$ büyüdükçe küçülür [14].

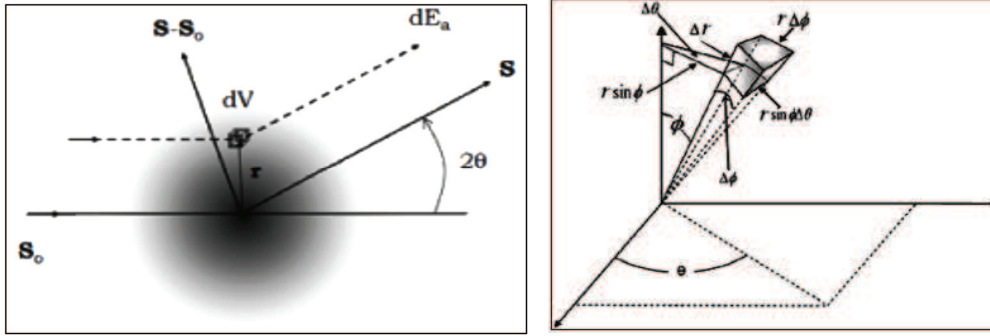
Atomik saçılma faktörünün saçılma açısına nasıl bağlı olduğunu görebilmek için, atom içerisindeki gerçek elektron dağılımını hesap etmek gerekir. Bu dağılımın küresel simetrik olduğunu ve $\rho(r)$ elektron yük yoğunluğunun doğru şekilde ifade edildiğini varsayalım. Bu durumda dV hacminde bulunan yük miktarı;

$$dq = \rho dV \quad (2.7)$$

Bu hacim elementinden saçılan X-ışınlarının genlikleri (dE_a) ile bir elektrondan aynı yönde saçılan genlikler arasındaki oran yükler oranına eşit olacaktır.

$$\frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho dV}{e} \quad (2.8)$$

S_0 birin vektörü yönünde gelen ve S birim vektörü yönünde saçılan bir X ışını demeti düşünürsek (Şekil 2.5.), her bir dV hacim elementi dE_a genliğinde bir saçılma yapacaktır. Bütün bu hacim elementlerinden gelen dağılımları toplarken, atom içerisindeki her bir hacim elementinin yol farkı da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu işlem, atoma çarpan ve saçılan ışınların ilgili faz faktörlerini de içeren uygun bir matematik ile yapılmalıdır (denklem 2.9).



Şekil 2.5. Gelen ve yansıyan x-ışını demeti ile yarıçapı (r) arttıkça sifıra giden küresel simetrik yük dağılımının gösterimi ve küresel simetrik sistemin dV hacim elementi gösterimi.

$$df = \frac{\rho(r)}{e} e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(S-S_0).r} dV \quad (2.9)$$

Burada eksponansiyel terim, atomun farklı dV hacim elementleri arasındaki fazsal ilişkiyi açıklar. Atomun toplam yük dağılımı bütün hacim üzerinden alınan integral ile bulunur. Burada atomun küresel simetrik olduğu göz önüne alınır, bu durumda hacim elementi; kalınlığı dr , yarıçapı $r \sin \phi$ ve genişliği $r d\phi$ olan küre yüzeyi katmanı olur (şekil 2.6. ve denklem 2.10).

$$dV = 2\pi r^2 \sin \phi d\phi dr \quad (2.10)$$

Bilindiği gibi Bragg ve Laue şartlarından $|S_\theta - S| = 2 \sin \theta$

$$(S - S_0).r = |S - S_0| r \cos \phi = 2r \sin \theta \cos \phi \quad (2.11)$$

Ve buradan hacim integrali;

$$f = \frac{1}{e} \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\phi=0}^{\phi=\pi} \rho(r) e^{ikr \cos \phi} 2\pi r^2 \sin \phi d\phi dr \quad (2.12)$$

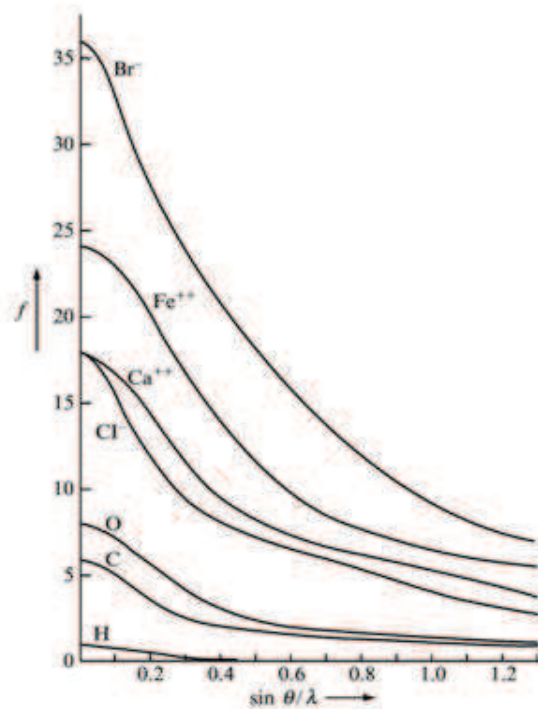
Şeklini alır. Burada $k=4\pi \sin \theta / \lambda$ dır ve r üzerinden integralin üst sınırı sonsuz alınmalıdır. Denklem (2.12) ifadesinin önce ϕ ye göre integrali alınır;

$$\int_0^{\pi} e^{ikr \cos \phi} d\phi = \frac{1}{ikr} e^{ikr \cos \phi} \Big|_0^{\pi} = \frac{2}{kr} \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i} = \frac{2 \sin kr}{kr} \quad (2.13)$$

Bu ifade denklem (2.12) de yerine koyulursa;

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (2.14)$$

Şeklini alır. Denklem (2.14) ifadesinde k eşitliği yerine yazılırsa atomik yapı faktörünün θ ya bağlılığı açıkça görülür. Burada elektron yoğunluğu olan $\rho(r)$ ifadesi her bir atom için doğru bir şekilde ifade edilirse her bir atomun atomik yapı faktörleri hesaplanabilir (şekil 2.6.)[15].



Şekil 2.6. Bazı atomların atomik saçılma faktörleri

2.8. Birim Hücreden Saçılma ve Yapı Faktörü

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan atomların saçtığı dalgalardan oluşur. j ile gösterilen bir atomun $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı olan atomik saçılma faktörü f_j , saçtığı dalganın fazı ϕ_j ve birim hücre boyutlarının kesri olarak verilen kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j=1,2,\dots, N$) olsun. Birim hücre içinde N tane atom varsa, birim hücrenin tüm atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesi “yapı faktörü” diye adlandırılır ve F ile gösterilir (Denklem 2.15).

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.15)$$

Birim hücreden saçılan ışınların kırınım desenini elde etmek için, x_1 ve x_2 gibi iki tane ilerleyen dalga cebirsel olarak irdelenirse;

$$x_1 = C_1 \cos(\phi + \alpha_1) \quad (2.16)$$

$$x_2 = C_2 \cos(\phi + \alpha_2) \quad (2.17)$$

Burada C_1 ve C_2 dalgaların genlikleridir. ϕ nin değeri, ele alınan tüm ilerleyen dalgalar için aynı olup zamanla (ya da mesafe) ile orantılıdır, α_1 ve α_2 de orijine göre fazlardır. Burada saçılan dalgaların tek renk (monokromatik) olması gerekmektedir. Bu durumda iki dalga arasındaki faz farkı ($\alpha_1 - \alpha_2$) sabit kalacaktır.

Bu dalgalar süper pozisyona getirildiğinde elde edilen yeni dalga;

$$x_r = x_1 + x_2 = C_1 \cos(\phi + \alpha_1) + C_2 \cos(\phi + \alpha_2) \quad (2.18)$$

Şeklinde olur.

$\cos(A+B) = \cos(A)\cos(B) - \sin(A)\sin(B)$ olduğundan;

$$\begin{aligned} x_r &= C_1 \cos\phi \cos\alpha_1 - C_1 \sin\phi \sin\alpha_1 + C_2 \cos\phi \cos\alpha_2 - C_2 \sin\phi \sin\alpha_2 \\ x_r &= (C_1 \cos\alpha_1 + C_2 \cos\alpha_2) \cos\phi - (C_1 \sin\alpha_1 + C_2 \sin\alpha_2) \sin\phi \end{aligned} \quad (2.19)$$

Elde edilir.

Toplam genliğe c_r faza da α_r denilirse,

$$c_r \cos \alpha_r = C_1 \cos \alpha_1 + C_2 \cos \alpha_2 + \dots = \sum_j c_j \cos \alpha_j \quad (2.20)$$

$$c_r \sin \alpha_r = C_1 \sin \alpha_1 + C_2 \sin \alpha_2 + \dots = \sum_j c_j \sin \alpha_j \quad (2.21)$$

Olur ve bu şartlarda denklem (2.19) yeniden yazılırsa;

$$x_r = c_r \cos \alpha_r \cos \phi - c_r \sin \alpha_r \sin \phi = C_r \cos(\phi + \alpha_r) \quad (2.22)$$

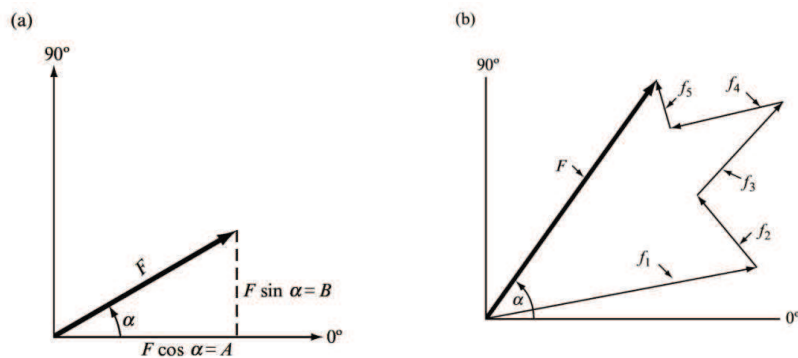
Elde edilir. Görüldüğü gibi aynı renkli iki dalganın süper pozisyonları yine aynı ϕ frekanslı ve α_r fazlı yeni bir dalgadır. Elde edilen yeni dalganın fazı ve genliği;

$$\tan \alpha_r = \frac{c_r \sin \alpha_r}{c_r \cos \alpha_r} = \frac{\sum_j c_j \sin \alpha_j}{\sum_j c_j \cos \alpha_j} \quad (2.23)$$

$$c_r = [(c_r \cos \alpha_r)^2 + (c_r \sin \alpha_r)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

ifadeleri ile hesaplanabilir.

Alternatif olarak bütün bu bağıntılar iki boyutta vektörel olarak tarif edilebilir. Bilindiği gibi bir vektörün başlangıç noktası, yönü ve büyüklüğü vardır. Birim hücreden saçılan ışınların genliği, her bir atomdan saçılan ışınların katkılarının toplamı olarak ifade edilmişti. Bunu vektörel olarak aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.



Şekil 2.7. a) Birim hücreden saçılan ışınların toplamı, b) Her bir atomdan gelen katkılar

Burada her bir atomdan gelen katkıların toplamı $C_j = F(hkl)$ yapı faktörü olarak adlandırılır.

$$A = C_j \cos \alpha_j \quad (2.25)$$

$$B = C_j \sin \alpha_j \quad (2.26)$$

Yapı faktörü karmaşık (kompleks) sayılar kullanılarak daha basit bir şekilde ifade edilebilir.

$$A = C_r \cos \alpha_r = \sum_j C_j \cos \alpha_j \quad (2.27)$$

$$B = C_r \sin \alpha_r = \sum_j C_j \sin \alpha_j \quad (2.28)$$

$$C_r = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

Bir karmaşık sayı, $i = \sqrt{-1}$ olmak üzere; $C = x + iy$ şeklinde gösterilir. Burada x gerçel kısım iy sanal kısımdır.

$$|C| = [CC^*]^{\frac{1}{2}} = [(x + iy)(x - iy)]^{\frac{1}{2}} = [x^2 - i^2y^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$|C| = [x^2 + y^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Görüldüğü üzere bir dalganın vektör gösterimi ile karmaşık sayılar paralellik göstermektedir.

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha \quad (2.31)$$

$$A + iB = C_r \cos \alpha_r + iC_r \sin \alpha_r = C_r e^{i\alpha_r} \quad (2.32)$$

Burada C_r saçılan dalganın genliğidir ve α_r ;

$$\tan \alpha_r = \frac{B}{A} \quad (2.33)$$

ifadesi ile hesaplanabilir.

Sonuç olarak yapı faktörü ifadesi;

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (2.34)$$

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \alpha_j \quad (2.35)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \alpha_j \quad (2.36)$$

Şeklinde verilir. $A(hkl)$ ve $B(hkl)$ bileşenleri, her bir atomun atomik saçılma faktörü f_j değerleri ve ilgili α_j fazlarından oluşmaktadır. Buradaki sorun şu ki süper pozisyona gelmiş bir dalga için her bir α_j faz değeri nasıl hesaplanır? Buradaki α_j değerleri deneyden direkt olarak ölçülememektedir ve bu da kristalografide faz sorunu olarak bilinir.

Orijinde bir atom olsun ve diğer atomlarda tek boyutta a öteleme mesafelerinde bulunsun. Bu durumda atomlar $h00$ yansıma serisini (kırınım deseni) oluşturur. Diğer bir atomda orijinden xa kadar mesafede bulunsun ($0 < x < 1$). Bu atomdan saçılan X ışınları x değerine bağlı olarak diğer atomlardan yansıyan X -ışınları ile etkileşerek kırınım desenini değiştirecektir. Bu ifade her bir $h00$ yansıması için periyodik olarak devam edeceğinden kırınım deseni hx değerine bağlı olacaktır. x, y, z konumunda bulunan (x, y, z kristal içerisinde a, b, c örgü parametrelerinden öteleme yolu ile elde edilmiştir.) bir atomdan h, k, l yönünde saçılan bir X -ışınının fazı $2\pi(hx + ky + lz)$ radyandır (Bu değer seçilmiş orijine göre hesaplanan değerdir. Eğer orijin değişirse faz da değişir).

Yapı faktörü bileşenleri bu şartlar altında yeniden yazılırsa;

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.37)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.38)$$

Şeklini alır.

Buradaki f_j değerleri $\sin\theta/\lambda'$ ya göre alınan değerlerdir. Görüldüğü gibi buradan α_j faz değerleri ilgili parametreler yerleştirilerek hesaplanabilir [16].

2.9. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışını kırınımı ile yapı analizinde, çok sayıda Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti aşağıdaki gibidir.

$$I(hkl) = I_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot K \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.39)$$

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

I_0 : Gelen X-ışını demetinin şiddeti.

L: Lorentz Çarpanı.

P: Polarizasyon Çarpanı.

A: Soğurma çarpanı.

K: Skala Çarpanı

T: Debye–Waller Sıcaklık Çarpanı.

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

2.9.1. Lorentz çarpanı düzeltmesi

Lorentz çarpanı, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde bulunması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı (2θ) ile değişir. Deneysel çalışmalarda, kristalin dönme hareketi süresince açısız hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Yani yansıma konumunda

kalma süresi bütün ters örgü noktaları için aynı değildir. Dolayısıyla her Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzlemin yansıma konumunda olduğu geçiş süresi ile düzeltilir. Bu düzeltme çarpanına Lorentz çarpanı denir ve L ile gösterilir. Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz çarpanı;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.40)$$

Olarak tanımlanır [15].

2.9.2. Polarizasyon çarpanı düzeltmesi

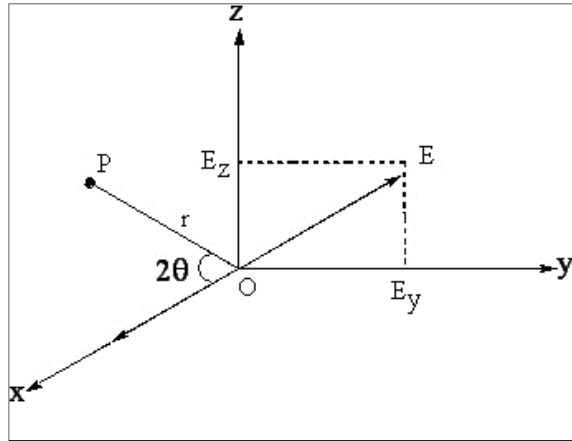
Polarizasyon (kutuplanma) ifadesi P, X-ışını demetinin doğasından ve yansıma açısıyla yansıma etkisinin değişmesinden ortaya çıkar. Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışını kutuplanmamış elektromanyetik dalgadır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayar. Kutuplanmamış ışın, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde titreşim doğrultusuna sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınıma uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür.

Bir elektron tarafından saçılan X-ışınlarının r uzaklıktaki şiddetleri, ilk defa J.J. Thomson tarafından;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.41)$$

olarak ifade edilmiştir. Burada c ışık hızı, I_0 gelen demetin şiddeti, α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi arasındaki açıdır.

Ox doğrultusunda gelen bir X-ışını demetinin O noktasındaki bir elektrona çarparak saçılması şekil 2.8'de gösterilmiştir. Gelen demetle 2θ açısı yapacak şekilde xz düzlemindeki P noktasındaki şiddeti hesaplayalım. Gelen demet şekilde görüldüğü gibi yz düzleminde yönelmiş bir elektrik alan vektörüne sahiptir. Gelen demetin



Şekil 2.8. Gelen X-ışını demetinin elektrik alan vektörleri

elektrik alan vektörleri E_y ve E_z olan düzlemsel olarak kutuplanmış iki bileşene sahiptir (Denklem 2.42).

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (2.42)$$

Elektrik alan vektörünün doğrultusu keyfi olduğu için

$$\frac{1}{2}E^2 = E_y^2 = E_z^2 \quad (2.43)$$

Bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılı olduğundan

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2}I_o \quad (2.44)$$

yazılır. Gelen X-ışını demetinin bileşenleri buldukları eksenler üzerinde elektronu ivmelendirirler. OP doğrultusunun y ve z eksenleriyle yaptığı açılar sırasıyla,

$$\widehat{yOP} = \frac{\pi}{2} \quad (2.45)$$

$$\widehat{zOP} = \frac{\pi}{2} - 2\theta \quad (2.46)$$

olarak bulunur.

Bu ifadeler eşitlik 2.41 de yerine yazılırsa;

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (2.47)$$

$$I_{pz} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (2.48)$$

Şekline dönüşür. Toplam şiddet değerleri ise;

$$I = I_{py} + I_{pz} \quad (2.49)$$

Şeklinde ifade edilir. Bu ifadedeki değerler yerine yazılırsa;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.50)$$

Olarak elde edilir. Bu ifadedeki

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.51)$$

terimine polarizasyon faktörü denir [17]. Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi kutuplanma faktörü 2θ 'ya bağlı olduğundan, her hkl düzlemi için farklı bir polarizasyon faktörü ortaya çıkacaktır. Ortaya çıkan bu şiddet farkının ortadan kaldırılması için polarizasyon faktörü kullanılır.

2.9.3. Soğurma çarpanı düzeltmesi

Kristal üzerine gönderilen X-ışınları, kristal içinden geçerken atomlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybederler ve soğurulurlar. X-ışınlarının soğurulma miktarı X-ışınının kristal içinde aldığı yola (t) ve çizgisel soğurma katsayısı (μ)'ye bağlıdır. Bu şartlarda kristalden geçen X-ışınının şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.52)$$

eşitliğiyle ifade edilir [15]. Burada I_0 kristale gelen, I ise kristalden yansıyan ışınların şiddetidir. Çizgisel soğurma katsayısı; incelediğimiz maddeye, onun yoğunluğuna ve ışınların dalga boyuna bağlıdır. Soğurma, kristalin kalınlığıyla doğru orantılıdır fakat kristalin kalınlığının artması sonucu, yansıtıcı düzlemde artacağından yansıyan ışının şiddeti artar. X-ışınlarıyla kristal yapı belirlenirken, hem soğurma etkisinin en az hem de yansıyan ışın şiddetinin en çok olması istenir. İncelediğimiz bir kristalden en iyi verileri elde edebilmemiz için seçtiğimiz kristalin optimum kalınlıkta olması gerekir. μ çizgisel soğurma katsayısı aşağıda gösterildiği gibi hesaplanabilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.53)$$

Burada moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları $(\mu/\rho)_i$, kristal yoğunluğu ρ_k , her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri P_i olarak gösterilmektedir. Bir kristal analizinde soğurma düzeltmesi yapmak için çizgisel soğurma katsayılarına bakılır, soğurma katsayılarının değerine göre soğurma düzeltmesi uygulanır.

2.9.4. Skala faktörü

Skala faktörü, ölçülen bağıl yapı faktörünün hesaplanan mutlak şiddete olan oranına denir.

$$\langle |F_{ölç}|^2 \rangle = K \langle |F_{hes}|^2 \rangle \quad (2.54)$$

Burada F_o gözlenen, F_{hes} hesaplanan yapı faktörleridir. Skala faktörü,

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\langle \left| \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \left(e^{-2B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \right|^2 \rangle} \quad (2.55)$$

şeklinde verilir.

Her iki tarafın logaritması alınırsa çizgisel bir bağıntı elde edilir:

$$\ln \frac{\langle |F_{\theta l c}| \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \rangle} = \ln K + \left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.56)$$

$\ln \frac{F_{\theta l c}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2}$ ifadesinin, $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ye göre grafiği doğrusaldır. $\theta=0$ için, skala faktörü K ve grafiğin eğiminden sıcaklık faktörü B değerleri bulunabilir [18].

2.9.5. Debye-Waller sıcaklık çarpanı düzeltmesi

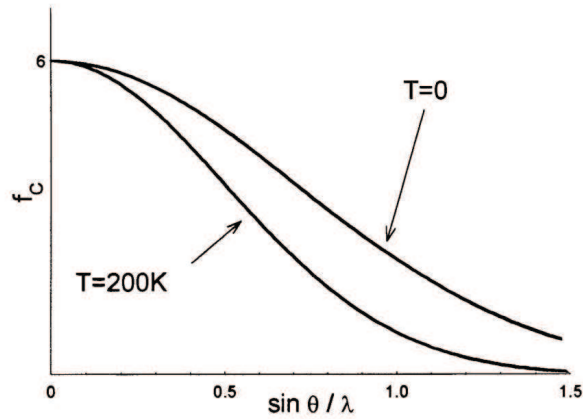
Kristal atomları, her sıcaklıkta, ortalama konumları etrafında bütün doğrultularda ısısal titreşimler yaparlar. Isısal titreşimlerin etkisi, elektron bulutunu daha geniş bir hacme dağıtarak, atomun x-ışınlarını saçma faktörünü küçültmektedir. Atomun x, y, z doğrultularının her birinde titreşim genliği aynı büyüklükte ise atom izotropik bir hacim içinde, farklı büyüklükte ise anizotropik bir hacim içerisinde titreşimine devam eder. Titreşimlerin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve bağ kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Bu titreşimler, atomların konumlarını ve dolayısıyla da atomik saçılma faktörlerini değiştirmektedir. Tek tür atom içeren izomerik kristaller için Debye-Waller tarafından yaklaşık bir eşitlik önerilmiştir [19-23].

$$f_c = f_0 e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.57)$$

Burada f_c ise deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atomik saçılma gücüdür, f_0 mutlak sıfır sıcaklığındaki saçma faktörü, B_j j numaralı atomun sıcaklık faktörü olup

$$B_j = 8\pi^2 u_1 \quad (2.58)$$

şeklinde yazılır. Burada u_1 , yansıma düzlemindeki atomların titreşim genliklerinin, düzleme dik bileşenidir. B değeri arttıkça atomik saçma faktörü değeri küçülecektir. Bu durumda $\sin \theta / \lambda$ nın büyük değerlerinde yansımaların gözlenmesi zorlaşacaktır.



Şekil 2.9. $T=0 \text{ K}^\circ$ de atomik saçılma faktörü ve $T=200 \text{ K}^\circ$ deki atomun sıcaklık düzeltmeli saçılma faktörü.

Bir kristalde j . atomun izotropik titreşimi için sıcaklık faktörü düzeltmesi,

$$T_{j,\theta} = e^{-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.59)$$

Şeklinde verilir. Buradaki B_j ifadesi

$$B_j = 8\pi^2 \langle U_j^2 \rangle \quad (2.60)$$

Olup j numaralı atomun sıcaklık faktörü, $\langle U_j^2 \rangle$, j . atomun yansımayı yapan kristal düzlemine dik yöndeki titreşimlerinin genliğidir ve sıcaklığın fonksiyonudur. Sıcaklık faktörü de atomik yapı faktörü gibi $\sin \theta / \lambda$ 'nin ve dolayısıyla hkl 'nin fonksiyonudur. Buna göre sıcaklık düzeltmeli atomik saçılma faktörü

$$f_c = f_0 \cdot T_{j,\theta} = f_0 \left(e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \quad (2.61)$$

şeklinde yazılabilir.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yerdeğiştirme parametreleri, ortogonal U tensörünün izinin $1/3$ 'üne eşittir ve

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (2.62)$$

ile ifade edilir. Bu durumda denklem (2.59), denklem (2.57)'de yerine yazılırsa B izotropik sıcaklık faktörü,

$$B_{eş} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (2.63)$$

şeklinde bulunur.

Ortalama şiddet ise;

$$\bar{I}_{ölç} = \langle |F_{ölç}|^2 \rangle \quad (2.64)$$

olarak ifade edilir. Birim hücresi N atomlu bir yapı için teorik ortalama şiddet;

$$\bar{I}_{hes} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (2.65)$$

ile verilir. Denklem (2.62) ile denklem (2.58) birleştirildiğinde,

$$\bar{I}_{hes} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \left(e^{-2B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \quad (2.66)$$

eşitliği elde edilir. Ayrıca, bütün atomlar için sıcaklık çarpanı aynı kabul edilirse

$$\bar{I}_{hes} = \left(e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.67)$$

Yazılabilir ve I_{hes} ve $I_{ölç}$ şiddetleri bir C katsayısı ile oranlanabilir. Bu durumda;

$$\bar{I}_{ölç} = C(\bar{I}_{hes}) \quad (2.68)$$

$$\bar{I}_{ölç} = C \left(e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (2.69)$$

$$\frac{\bar{I}_{ölç}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = C \left(e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right) \quad (2.70)$$

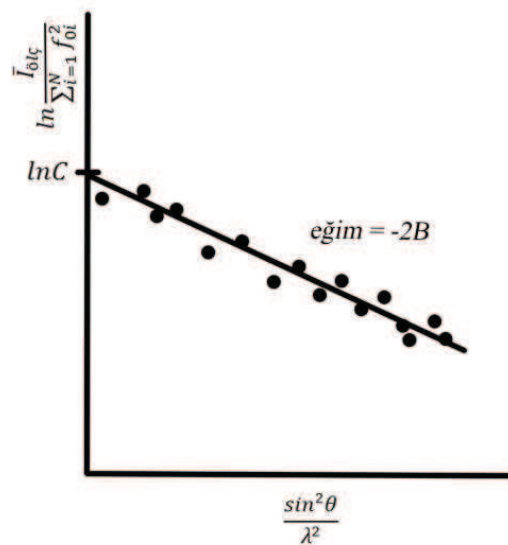
her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$\ln \frac{\bar{I}_{ölç}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = \ln C - \left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.71)$$

İfadesi elde edilir. $\ln \frac{\bar{I}_{ölç}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2}$ değerinin, $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ifadesine göre grafiği şekil 2.10 da verilmiştir. Bu grafiğin eğimi $-2B$ olarak bulunmuştur. Böylece izotropik sıcaklık faktörü B , eğimden doğrudan elde edilebilir. C katsayısı ise $|F_{ölç}|$ ile $|F_{hes}|$ arasındaki oran olan k sabitine bağlı olup,

$$k = 1/\sqrt{C} \text{ ve } |F_{hes}| = k|F_{ölç}| \quad (2.72)$$

Eşitliklerindeki gibidir [24].



Şekil 2.10. Wilson grafiği

2.10. Kristal Yapı Çözümü

2.10.1. Elektron yoğunluğu fonksiyonu

X-ışını kırınımında yapı analizinin amacı, Bragg yansımaları sonucu elde edilen kırınım verilerinden hareketle kristalin atomik elektron yoğunluğunu yani atomların kesirsel koordinatlarını belirlemektir. Kristal yapı içerisindeki atomlar, kusurlar hariç, periyodik bir düzen içerisindedir. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$;

$$F_{hkl} = \int dV \rho(\vec{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.73)$$

eşitliğinden yapı çarpanı F_{hkl} 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu Fourier serisi ile;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.74)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte V birim hücrenin hacmi, x, y, z ise kesirsel koordinatlarıdır. F_{hkl} yapı çarpanı denklem (2.34)' te verildiği gibi;

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl)$$

Şeklinde dir. İfadesindeki $|F_{hkl}|$ aşağıdaki gibidir. ($|F_{hkl}| = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}}$).

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^s f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^s f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.75)$$

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

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (2.76)$$

İfadesi yazılabilir ve bu eşitlikten;

$$|\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (2.77)$$

Sonucu elde edilir. Denklem (2.35) ve denklem(2.36) ifadelerini denklem (2.74)'te yerine yazarsak;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (2.78)$$

elde edilir. Karmaşık formdaki bu üstel ifadeyi kosinüs ve sinüs kullanarak verilen Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirlerini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}) \quad (2.79)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı çarpanı ve ilgili kristal yapı çarpanına ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki $|F_{hkl}|$ yapı çarpanının değeri difraktometre ile doğrudan elde edilmesine rağmen, ϕ_{hkl} faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olamamaktadır. Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazanma açısından genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksene dik düzlem dikkate alınır. Örneğin, z-eksenine dik düzlem için elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk}| \cos(2\pi(hx + ky) - \phi_{hk}) \quad (2.80)$$

şeklinde olur. Burada A, birim hücredeki xy düzleminin alanıdır.

2.10.2. Patterson metodu (ağır atom metodu)

Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntem, bir kristal yapıda direkt olarak atom koordinatlarını vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya vermektedir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (2.81)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ sırasıyla (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki ρ değerinin de küçük olması durumunda $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun, büyük bir değere sahip olması ise her iki ρ değerinin büyük olması durumunda mümkündür. $P(u)$ fonksiyonun, maksimum değerinin orijinden ($u=0$) uzaklığı, birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir. Patterson fonksiyonu, katsayıları F_{hkl} yerine F_{hkl}^2 olan bir Fourier serisidir. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz açısı ϕ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Üçboyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir. Bu durumda Eşitlik 2.15'in birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir.

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.82)$$

$u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$, olmak üzere, Patterson uzayında (u, v, w) noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede, N tane atom içeren bir kristal için Patterson sentezinde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, N tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde

büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, birim hücrede N^2 -N tane Patterson tepesi mevcuttur [24].

Eşitlik 2.81'den yararlanarak Patterson uzayının orijindeki tepe yüksekliği bulunabilir;

$$P(0,0,0) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_0|^2 \cos(0) \quad (2.83)$$

Birim hücrede, N tane atom bulunduğu varsayılırsa, j. atomun numarası olan Z_j , $\rho(x_j, y_j, z_j)$ ile orantılı olacağından,

$$P(0,0,0) \propto \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (2.84)$$

ifadesi elde edilir [25].

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

$$\frac{\sum Z_{ağır}^2}{\sum Z_{hafif}^2} \approx 1 \quad (2.85)$$

şeklinde bir orantı bulunmalıdır [24].

Bu yöntemin kullanımı da sınırlıdır. Bu nedenle, büyük birim hücreli karmaşık yapıların çözümü için yeni yöntemlerin araştırılması devam etmiştir. Harker ile Kasper'in genlikler ve fazlar arasındaki ilişkiyi bulmalarıyla bu yöndeki çalışmalar daha da hız kazanmış ve günümüzde geliştirilmesine devam edilen direkt yöntemler,

faz sorununun özellikle küçük moleküller için çözülmesine, büyük katkılar getirmiştir.

2.10.3. Direkt metotlar

Genellikle yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorununu çözmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Direkt yöntemler; yapı faktörlerinin fazını, gözlenen yapı faktörü genliklerinden matematiksel bağıntılar yolu ile doğrudan bulmaya çalışan yöntemlerdir. Direkt yöntemler ile çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır [26].

- 1) Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ($\rho \geq 0$).
- 2) Elektron yoğunluğu haritalarında atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

Yapı faktörlerinin fazlarının doğru olarak hesaplanması, en iyi orijin seçimiyle mümkündür. Birim hücre içerisinde orijin olarak seçilebilecek birden fazla konum vardır. Bu yüzden orijin seçimi, bütün uzay gruplarında uzay grubu simetrisine ve atom konumlarına bağlı olarak yapılır.

Birim hücrede orijin konumunu bir simetri merkezinden bir diğerine kaydırılması, yapı faktörü genliklerini etkilemez, fakat fazlarını değiştirebilir. Orijin seçiminden ve ötelenmelerinden etkilenmeyen fazlara “yapı değişmezleri”, orijin seçiminden bağımsız, ama orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ise “yapı yarı değişmezleri” adı verilir. Her bir uzay grubu için belli sayıda orijin vardır (International Tables, Vol. IV,1974).

Simetri merkezi olan yapılarda orijin sayısı sekizdir. Bunlar (0,0,0), (1/2,1/2,1/2) (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2), (1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2)'dir. Simetri merkezi bulunan yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açıları 0° veya 180° olacağından faz açısını belirlemek daha kolay olacaktır. Bu nedenle kristal yapı faktörü 0° için $|F_{hkl}|$

ve 180° için $-|F_{hkl}|$ değerine sahip olur. Böylece fazın belirlenmesi işaretin belirlenmesine indirgenmiştir.

Atomlar tanımlanan düzlemlere yakın iseler yansıma şiddetleri büyük, farklı noktalarda iseler yansıma şiddetleri küçüktür. Yapı faktörü ifadesinde bu durumu dikkate alırsak

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.86)$$

olur. Bu şekilde kuvvetli ve zayıf yapı faktörlerini kullanarak birim hücre içerisindeki elektron yoğunlukları saptanır.

Farklı yapı faktörleri θ_{hkl} yansıma açısının artmasına bağlı olarak atomik saçılma faktörünün azalması nedeniyle birbirleriyle karşılaştırılamazlar. Çünkü θ_{hkl} yansıma açısı büyüdükçe, $|F_{hkl}|$ değeri küçülmektedir. Bu durumu çözmek için faz hesaplarında ölçülen yapı faktörleri yerine, normalize yapı faktörlerinin kullanılması daha uygundur [27].

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.87)$$

Bu eşitlikte E_{hkl} normalize yapı faktörü ve ε ise uzay grubu sönümlerine bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. Bütün θ_{hkl} yansıma açıları için $|E_{hkl}|$ normalize yapı faktörünün ortalama değeri 1'e eşittir.

$$\langle |E_{hkl}|^2 \rangle = 1 \quad (2.88)$$

Belli bir θ_{hkl} yansıma açısında $|F_{hkl}|^2$ nin ortalama değeri

$$\langle |F_{hkl}|^2 \rangle = \sum f_j^2(\theta) \quad (2.89)$$

şeklinde verilir. Öyleyse Eş. (2.86)'nin Eş. (2.87)'de yerine yazılması sonucu normalize yapı faktörü ifadesi,

$$E_{hkl} = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2\right)^{\frac{1}{2}}} \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.90)$$

şeklini alır. Yapı özdeş atomlardan oluşmuş ise $f_j = Z_j \cdot f$ şeklinde tanımlanır ise normalize yapı faktörü;

$$E_{hkl} = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N Z_j^2\right)^{\frac{1}{2}}} \sum_{j=1}^N Z_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.91)$$

olur. O halde normalize yapı faktörünün θ_{hkl} yansıma açısından bağımsız olduğu ve sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlı olduğu rahatlıkla görülebilir. Simetri merkezi bulunmayan yapılarda ise faz açısını belirlemek oldukça zordur. Çünkü ϕ yapı faktörü faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur ve 0° ile 360° arasında herhangi bir değer alabilir. Bu nedenle simetri merkezi olmayan yapılarda, faz açıları için yaklaşık değerleri türetmek amacıyla

$$\phi_H \approx \langle \phi_{H-K} + \phi_K \rangle_K \quad (2.92)$$

bağıntısı kullanılır. Burada ϕ yapı faktörü faz açısı, $H \rightarrow h_1, k_1, l_1$, $K \rightarrow h_2, k_2, l_2$ ve $\langle \rangle_K$ ise tüm K değerleri üzerinden toplama yapıldığını gösterir. Bilinen faz çiftleri ϕ_{H-K} ve ϕ_H olmak üzere bilinmeyen faz açıları tanjant bağıntısı ile bulunur.

$$\tan \phi_H = \frac{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_K + \phi_{H-K})}{\sum_K |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (2.93)$$

Başlangıçta verilen fazlara bu bağıntı uygulanarak yeni fazlar elde edilir. Her adımdan sonra elde edilen yeni fazlar başlangıç kümesine eklenerek tanjant bağıntısı uygulanır. Bu işlem bütün yansımaların faz açısı bulunana kadar devam eder. En iyi

şekilde yapının çözümü, fazı belirlerken güçlü yansımaların seçilmiş olmasına ve yapının çok fazla büyük olmamasına bağlıdır.

2.11. Kristal Yapının Arıtımı

Kristalin kabaca yapı çözümü gerçekleştirildiğinde artık model yapı ile gerçek yapının tam olarak uyuşmasını sağlamak için deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan en ideal yapıya karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşmasını sağlamak için arıtım aşamasına geçilir. Arıtım aşaması belirli parametrik değişkenler düzenlenerek gerçek yapıya ulaşılmasını engelleyen eksikliklerin giderilmesini sağlamak ve çözümleme sırasında ulaşılamayan atomların konumlarını belirlemek için kullanılır. Model yapının en ideal yapıya ulaşması için parametrik değişkenler düzenlenerek arıtım işlemi tekrar tekrar yapılır. Arıtım, işlemi en küçük kareler ve fark Fourier yöntemi olmak üzere iki temel yöntemle gerçekleştirilir.

2.11.1. En küçük kareler yöntemi

En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olması sağlanır. Bu arıtım yönteminde hesaplanan yapı faktörü $F_{hes}(hkl)$ ile deneysel yapı faktörlerinin $F_{den}(hkl)$ uyuşması sağlanır. Bu iki yapı faktörü arasındaki fark;

$$\Delta F(hkl) = F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl) \quad (2.94)$$

olmak üzere bu formülasyon üzerine Taylor serisi yaklaşıklık bağıntısı kullanılarak

$$D = \sum_{hkl} [\Delta F(hkl)]^2 \quad (2.95)$$

yapı faktörleri arasındaki farkın minimum olması sağlanmış olur. Böylece yapı parametrelerinin en iyi değerlere ulaşması sağlanır.

2.11.2. Fark fourier yöntemi

Fark Fourier yönteminde ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Fourier dönüşümü yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu ρ_{hes} ve deneysel olarak bulunan elektron yoğunluğu ρ_{den} olmak üzere bu iki yoğunluk değerleri arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{den} - \rho_{hes} \quad (2.96)$$

Şeklinde ifade edilir. Ortaya çıkarılan yapıda bulunamayan bir atom, $\Delta\rho$ fark Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözükür. $\rho_{den} \approx \rho_{hes}$ olduğunda ise fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez.

2.12. Yapı Çözümünde Kriterler

Bir kristal yapı uygun model ile çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulurlar. Arıtım sürecinden sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografi de R indisi olarak bilinen, “güvenirlilik faktörü” dür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin, arıtım sonucunda 0.06’dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (2.97)$$

Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise “ağırlıklı güvenirlilik faktörü” dür.

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

$$R_w = \left(\frac{\sum_{hkl} w \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|^2}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.98)$$

biçimindedir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanması amaçlanır. w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü R_w , güvenilirlik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir. Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter uyum faktörüdür (goodness of fit). S ile gösterilen bu faktörün değeri arıtım sonunda

$$Goof = S = \left[\frac{\sum_{hkl} w \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|^2}{n - p} \right]^{1/2} \approx 1 \quad (2.99)$$

olmalıdır. Burada n , arıtımda kullanılan yansıma sayısı, p ise arıtılan toplam parametre sayısını gösterir. S değerinin 1 değerinden sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Ayrıca X-ışını kırınımı şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını saptamak için R_{int} ve R_{sigma} ifadeleri tanımlanmıştır. Bu değerler

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl) - F_{ölç(ort)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (2.100)$$

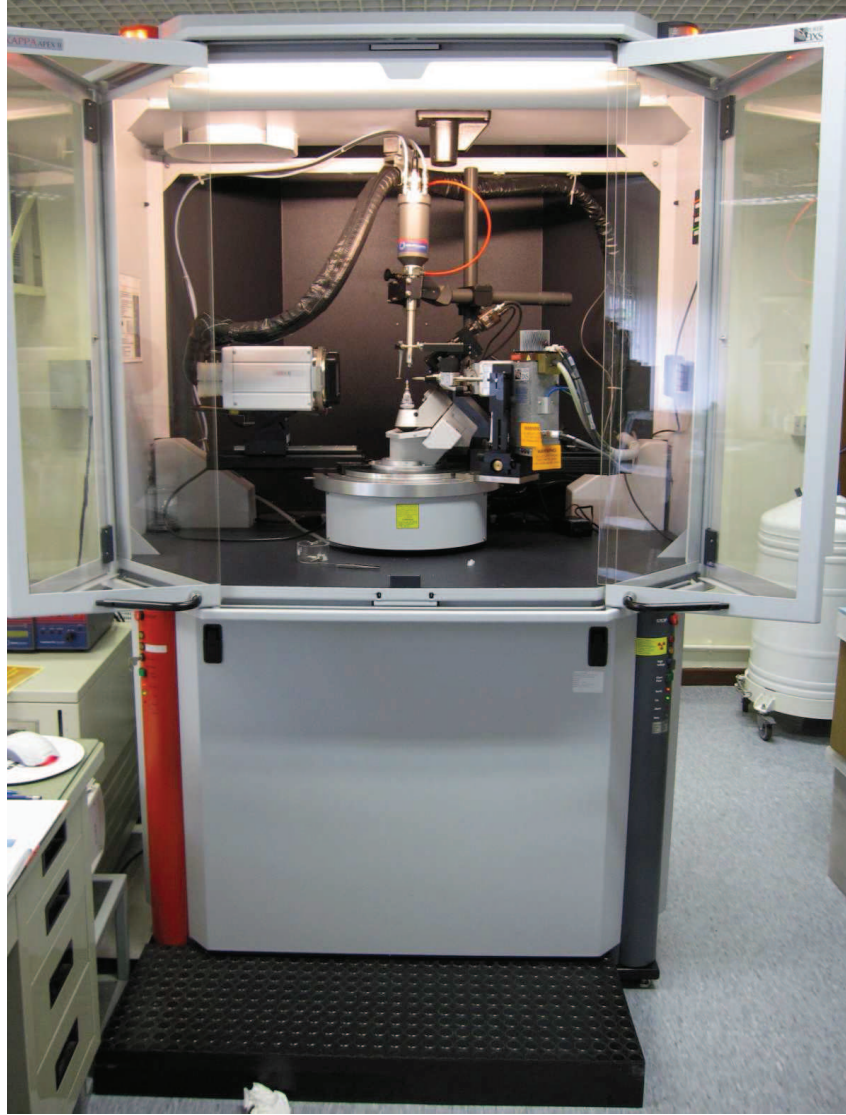
$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} \left| \sigma \left(F_{ölç}^2(hkl) \right) \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (2.101)$$

olarak tanımlanır. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin küçük olması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu gösterir. $(\sigma(F_{ölç}^2(hkl)))$ standart sapma [16].

BÖLÜM 3. DENEYSEL BİLGİLER

3.1. Kristal Şiddet Verilerinin Toplanması

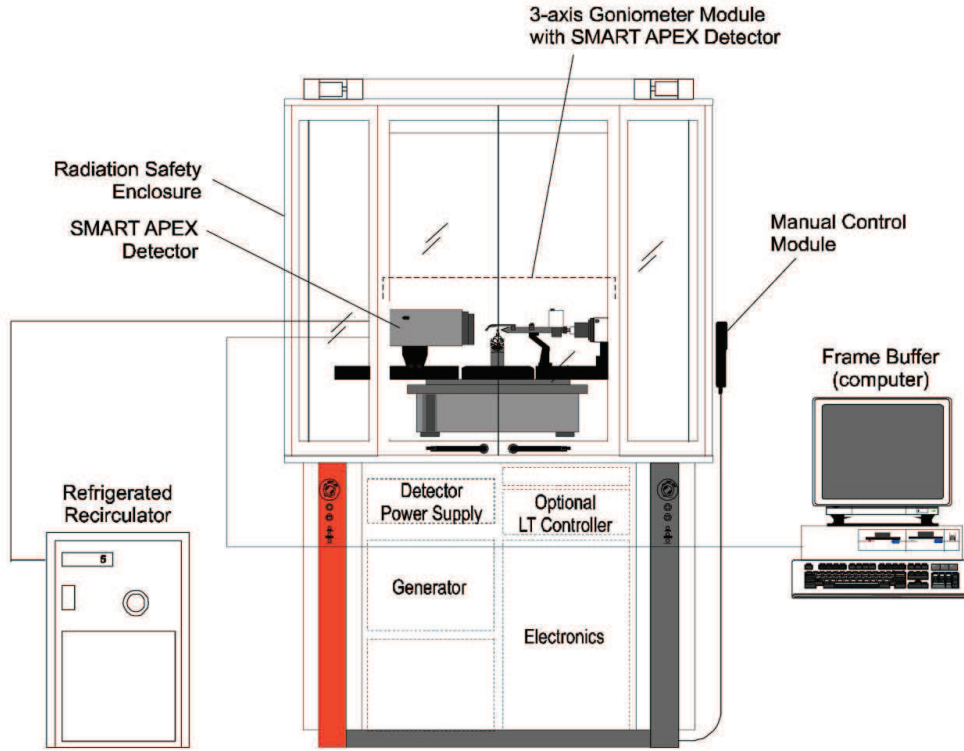
Bu çalışmada şiddet verileri, Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı ile toplanmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı

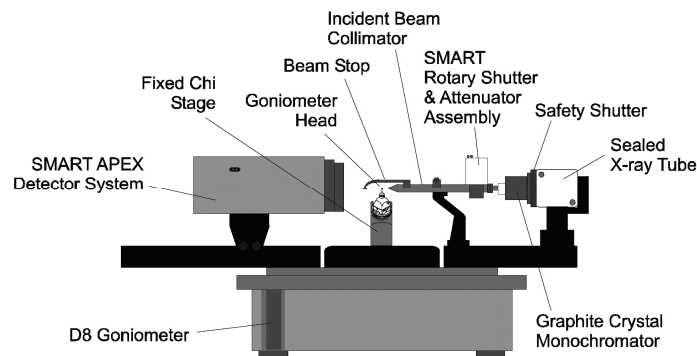
3.1.1. Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı

Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını tek kristal kırınım cihazının şematik şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.2. Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını tek kristal kırınım cihazının şematik şekli

SMART APEX dedektörü ile 3-eksenli gönyemetre modülü bileşenlerinin şematik şekli aşağıdaki gibidir.

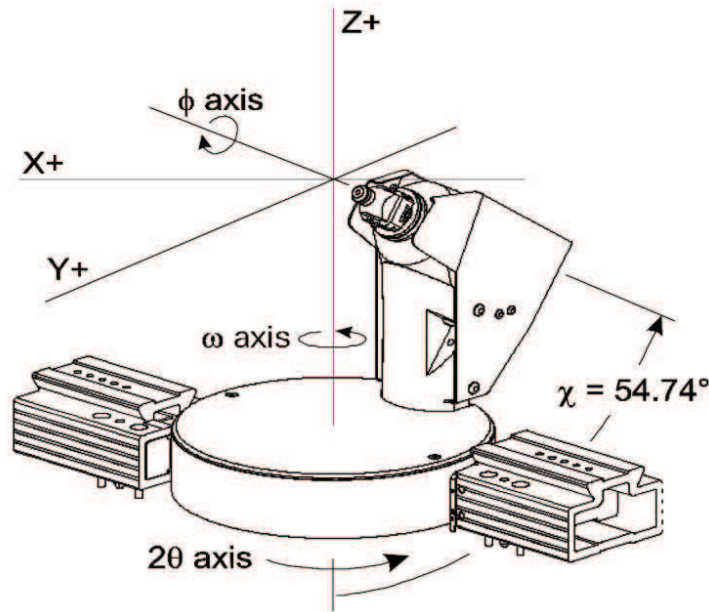


Şekil 3.3. SMART APEX dedektörü ile 3-eksenli gönyemetre modülü bileşenlerinin şematik şekli

SMART APEX dedektörü, çeşitli bileşenleri ile 3-eksenli açıölçer modülünü içermektedir. 3-eksenli açıölçer modülü ve ilişkili SMART APEX dedektörü bu deneyi gerçekleştiren cihazın asıl parçalarıdır.

SMART APEX sisteminin bileşenleri şunlardır:

Sabit chi (χ) eksenli açıölçer: Standart APEX SMART sistemi, X-ışını kaynağı ve detektör için kırılma kuyruğu parça (2-teta [2θ] ve omega [ω] sürücülerıyla), yatay olarak yönlendirilmiş D8 PLATFORM açıölçer tabanı, video kamera ve ayarlanabilir sıcaklık aksesuarı kullanır. Sistem ayrıca, yaklaşık $54,74^\circ$ chi açısıyla sabitlemiş bir chi sahnesini ve 360° derece dönebilen bir phi (ϕ) sürücüsünü de içermektedir. Bütün bu dört eksen (2θ , ω , ϕ ve χ), yaklaşık 10 mikronluk bir hacim içinde kesişir (şekil 3.4).



Şekil 3.4. Sabitlenmiş χ -eksenli ve 3-eksenli açı ölçer

X-ışını kaynağı: Üç bileşenden oluşmaktadır. Korumalı X-ışını tüpü, X-ışını güvenlik ızgarası ve bir grafit kristal monokromatörü. Molibden hedefli sızdırmaz X-ışını tüpü, SMART APEX sisteminin kullandığı X-ışınlarını üretir. X-ışını güvenlik ızgarası veri toplanmaya başladığında açılır ve veri toplandıktan sonra kapatılır. Sadece K_α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) dalga boyunu geçiren ayarlanabilir bir grafit kristal monokromatör, Mo X-ışını kaynağından yayılan ışınları kolimatör sistemine geçirir.

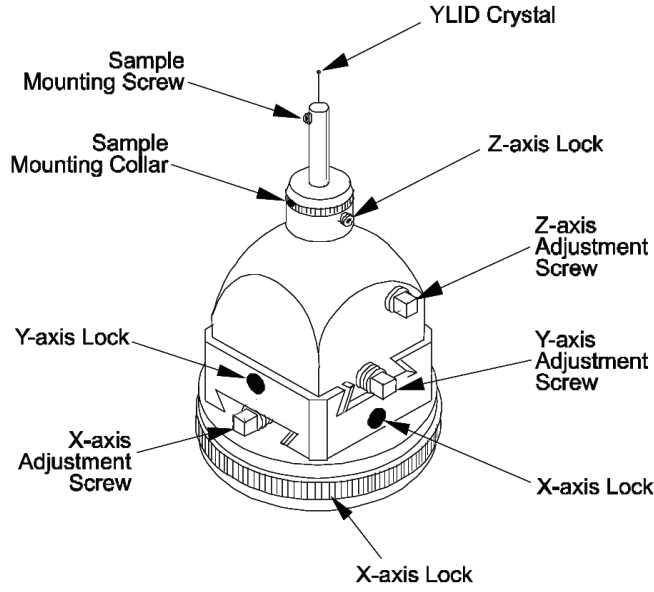
Akıllı APEX dedektörü: Akıllı APEX dedektörü bu sisteme özel bir dedektördür. Bu parça, 2θ kırılma kuyruğu parça üzerine monte edilir. Bu parça kristalin fosfor pencereye olan uzaklığı belirtmek için kalibre edilir (tipik mesafe 6cm). Dedektörün durum ışığı, dedektör açık olduğunda yeşil, kapalı olduğunda kırmızı yanar.

Manual Kontrol modülü: Manual kontrol modülü deneyin yapılacağı açıların manual olarak ayarlanabildiği bir kontrol cihazıdır.



Şekil 3.5. Manual kontrol modülü

Açıölçer başlığı ve video kamera: Video kamera sistemin en önemli parçalarından birisidir. Kristali optiksel olarak hizalamamızı sağlar ve kristalin boyutlarını ölçmemizi sağlar. Kamera bilgisayara bağlıdır ve VIDEO programı aracılığıyla çalıştırılır. Kamera açıölçer tabanının aksesuar parçasına monte edilmiştir. açı ölçer başlığı ise şekildeki gibidir (şekil 3.6) [28].



Şekil 3.6. Açılöçer başlığı ve konumlama ayar yerleri

3.2. WinGX ve SHELX Programları

Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle toplanan verilerden, tek kristalin yapısını çözme ve arıtma programlarını içeren paket programa “WinGX Programı” denir [29].

SHELXS-97 programı tek kristal kırınım metre verilerinden kristal yapıyı çözmek için yazılmış bir programdır. SHELXS-97 programı yapısında 1 ile 200 atom bulunan moleküllerin çözümünde kullanılır[20]. Aynı zamanda tüm uzay grupları ve onların tüm olası eksen dizilimleri için de etkilidir. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini veya yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren *.hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren *.ins uzantılı bir dosya gerekir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.

WinGX sisteminde, SHELXS-97 programı menüden SOLVE→SHELXS seçilmesi ile baslar. Eğer çalışılan dizinde SHELXS.ins dosyası varsa, bu dosyayı kullanıp kullanmayacağı hakkında sorgu kutusu gelir. Bu dosya bulunmazsa kullanıcının gerekli bilgileri girmesi için bir pencere açar. Gerekli bilgiler girildikten sonra menüden MODEL→PRELIM→AUTOSTART seçilerek program başlatılır. Bu ilk adımda direkt yöntemler seçilmiş olup 000 yansıması görüldüğünde program veri

okuma isini tamamlamış demektir. Programda deneysel olarak elde edilen hkl, I ve $\sigma(I)$ verileri girdi olarak kullanılır.

Fazların elde edilmesinde, program çoklu deneme–tek çözüm prensibine göre çalışır. Yani gelişmiş güzel başlangıçla çoklu çözüm denemeleri yapılır ve bu çözümlerden en doğru olanı, çeşitli kriterler kullanılarak seçilir. *.hkl dosyası program her çalıştırıldığında okunmaktadır. Program sonunda elde edilen yapı hakkındaki çözüm ve diğer bilgiler SHELXS.lst dosyasına yazılır. Yapının çözümü sonucu oluşturulan *.res dosyası kristal verilerini, olabilecek atom konumlarını ve diğer bilgileri içerir. SHELXS-97 programı Direkt, Patterson ve Kısmi Yapı Yöntemleri ile yapı çözümü yapmaktadır.

Bu üç tip için *.ins dosyasında bulunan dosya komutları şunlardır:

TITL: Programa verilen isimdir. Maksimum 76 karakter olabilir.

CELL: X-ışını kırınımı deneylerinde kullanılan ışığın dalga boyunu λ , birim hücre parametreleri a, b, c ve α , β , γ değerlerini gösterir.

ZERR: Birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmasını gösterir. Örneğin, Z = 2 gibi.

LATT: Örgü tipi ve simetri merkezli yapılar için N değeri (+) ve simetri merkezi olmayan yapılar için N değeri (-) olur. N = 1 basit örgü, N = 2 cisim merkezli örgü, N = 3 rombohedral örgü ve N = 4 yüzey merkezli örgü şeklinde sıralanır.

SYMM: Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek üzere kullanılır. Örneğin, - x, 1/2 + y, 1/2 - z gibi.

SFAC: Kristal yapıda bulunan elementlerin sembollerini gösterir. C H Cl N O P gibi sıralama C ve H atomlarından sonra hafif atomdan ağır atoma doğrudur.

UNIT: Birim hücre içindeki atomların sayısını gösterir. C(168) H(224) Cl(16) N(56)...

TREF: Direkt yöntem uygulanması için kullanılır. Direkt metotların sayısı np olarak girilir.

REM: Aynı satırdaki komuttan sonra gelir. Bu komuttan sonrası dikkate alınmaz ama bir kopyası sonuç dosyasında (*.res) tutulur.

MERG: Yansıma verilerinin sıralanması ve düzenlenmesini sağlar.

OMIT: hkl yansımalarından gözlenemez olarak belirtilenler zayıftırlar. Bu yansımalar Fourier hesaplamalarında direkt olarak kullanılmazlar, *.hkl dosyasından silmektense OMIT kullanılarak çıkartılması gerekir. Kısaca verilen bir s katsayısı ile $F > s\sigma(F)$ şartını sağlayan yansımaların kullanılmasını sağlar.

INIT: Kendiliğinden var olan faz setlerini besleyen bu komut girilmezse program kendi faz setlerini oluşturur.

PHAN: Kaç tane faz seçileceğini gösterir. 10 döngü sonucunda seçtiği fazları arıtıp en uygun değerleri bulmaya çalışır.

HKLF: Ölçülen yapı faktörleri verilerinin bulunduğu *.hkl dosyasında 3I4,2F8.2 formatında okumanın nasıl yapılacağını gösterir. HKL3 komutu h k l $F_0\sigma(F_0)$ veya h k l A B FMAP yerleşimine bağlı olarak, HKL4 komutu h k l $F^2 \sigma(F^2)$ şeklinde okuma yapmasını sağlar.

END: Programı sonuçlandırır.

SHELXL-97 programı, SHELXS-97 programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemiyle arıtılması için yazılmış bir paket programdır. SHELXL-97 programında yukarıdaki komutlara ek olarak aşağıdaki komutlar vardır.

Bu komutlar şöyle açıklanabilir:

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

PLAN: Elektron yoğunluğu dağılımının düzenlenmesini sağlar.

WGHT: Arıtımda kullanılacak ağırlık fonksiyonunu tanımlar.

FVAR: Skala faktörünü tanımlar.

MPLA: Belirlenen atomların oluşturdukları düzlemin denklemini ve atomların bu düzleme dik uzaklıklarını hesaplar.

HFIX, AFIX: Hidrojen atomlarını geometrik olarak yerleştirir.

ANIS: Anizotropik arıtma yapılmasını sağlar.

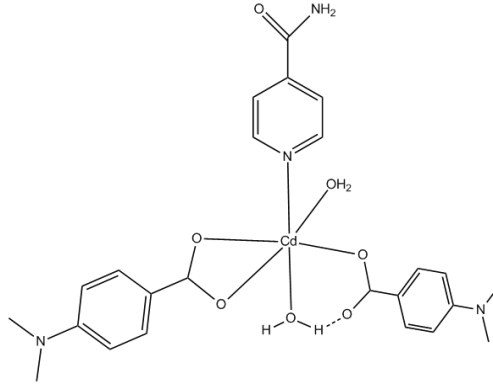
CONF: Torsiyon açılarını tanımlar.

ACTA: CIF (Crystallographic Information File) dosyasını oluşturur.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bileşik I [$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2$]

[$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2$] kompleksinin ön görülen şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.1. [$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2$] kompleksi için ön görülen kimyasal şekil

Bu maddenin kristali, oda sıcaklığında 30 ml H_2O içerisine 1.28 gr, 5 mmol $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ katılarak ve 1.88 gr, 10 mmol sodyum p-dimetilaminobenzoat ile 20 ml H_2O içerisine 1.22 gr, 10 mmol INA karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım filtrelenmiş ve 1 hafta oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakılmıştır. Bu işlemler sonucunda renksiz tek kristal elde edilmiştir.

MoK α ışınları kullanılarak 23506 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 6426 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 6088 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 programıyla çözülmüştür [30].

SHELXS-97 programıyla elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduğundan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun

veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin artırılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak artırılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak 6426 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 6088 yansıma ve 350 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.1154$ olarak elde edildi.

$[\text{Cd} (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) (\text{H}_2\text{O})_2]$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 4.1.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. [Cd (C₉H₁₀NO₂)₂ (C₆H₆N₂O) (H₂O)₂] kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

Crystal Parametreleri			
Kimyasal formula	C ₂₄ H ₃₀ Cd N ₄ O ₇	a (Å)	6.9505 (10)
Formül ağırlığı	598.92	b (Å)	45.506 (70)
Kristal sistemi	Monoklinik	c (Å)	8.1681 (12)
Uzay grubu	P 21/n	α	90.000 ⁰
Hall sembolü	-P 2yn	β	94.177(3) ⁰
Ortam sıcaklığı (°K)	100 (2)	γ	90.000 ⁰
Molekül sayısı (Z)	4	V (Å ³)	2576.6(7)
D _x (Mg m ⁻³)	1.544	renk/şekil	Renksiz / Block
μ (mm ⁻¹)	0.897	Boyutlar	0.17 x 0.29 x 0.36
Data toplama			
Radyasyon kaynağı	fine-focus sealed tube.	Max. geçr. T _{max}	0.920
Monokromatör	graphite	R _{int}	0.0772
Tarama	ϕ and ω	$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2.69 ⁰ / 28.35 ⁰
Ölçülen yansıma sayısı	23506	<i>h</i>	-9 → 8
Bağımsız yansıma sayısı	6426	<i>k</i>	-60 → 49
Soğurma düzeltmesi	Multi-Scan	<i>l</i>	-10 → 10
Min. geçirgenlik T _{min}	0.876	F _(0,0,0)	1224
Yapı çözümü ve Arıtımı			
Arıtılan yansıma I > 2 σ (I)	6088	Restraints	12
Arıtım parametresi	F ²	S	1.497
Bilgisayar programları	ShelXS-97, ShelXL-97	R F _o - F _c / F _o	0.1154
Yapı çözümü	Direct Methods	wR	0.2240
Hidrojen atomları	Geo. and diff - fourier	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	2.14
Parametre sayısı	350	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-6.69

Tablo 4.2. $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å)

Atomlar	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cd1	0.10029(10)	0.137432(14)	0.46437(9)	0.01193(18)
N1	0.2881(12)	0.12660(16)	0.2495(10)	0.0112(15)
N2	0.5927(13)	0.1005(2)	-0.2768(11)	0.0173(17)
N3	-0.0793(18)	-0.0328(2)	0.8159(14)	0.034(3)
N4	-0.6877(11)	0.21821(17)	-0.2484(10)	0.0111(15)
O1	-0.0989(9)	0.09574(14)	0.4912(8)	0.0107(13)
O2	0.2049(10)	0.09398(14)	0.5918(9)	0.0146(14)
O3	-0.0752(10)	0.16763(15)	0.3003(8)	0.0147(14)
O4	-0.3100(10)	0.17778(16)	0.4625(9)	0.0170(14)
O5	0.8377(10)	0.11626(16)	-0.1002(9)	0.0159(14)
O6	0.3507(10)	0.16421(16)	0.5780(9)	0.0166(14)
O7	-0.0383(10)	0.15792(15)	0.6896(9)	0.0147(14)
C1	0.0419(14)	0.0818(2)	0.5685(12)	0.0127(17)
C2	0.0106(15)	0.0516(2)	0.6277(12)	0.0142(18)
C3	-0.1656(16)	0.0374(2)	0.6003(13)	0.019(2)
C4	-0.1963(17)	0.0095(2)	0.6587(15)	0.024(2)
C5	-0.0491(18)	-0.0055(2)	0.7525(14)	0.023(2)
C6	0.1305(17)	0.0089(2)	0.7787(15)	0.024(2)
C7	0.1595(16)	0.0368(2)	0.7176(14)	0.020(2)
C8	-0.2401(13)	0.1771(2)	0.3252(12)	0.0117(17)
C9	-0.3602(13)	0.1885(2)	0.1777(11)	0.0112(17)
C10	-0.5514(13)	0.1972(2)	0.1848(12)	0.0112(17)
C11	-0.6591(14)	0.2074(2)	0.0500(12)	0.0135(18)
C12	-0.5785(13)	0.20931(19)	-0.1032(12)	0.0107(17)
C13	-0.3857(15)	0.2007(2)	-0.1121(12)	0.0157(19)
C14	-0.2808(15)	0.1902(2)	0.0251(13)	0.0154(19)
C15	0.2250(13)	0.1303(2)	0.0946(12)	0.0125(17)
C16	0.3368(15)	0.1244(2)	-0.0358(12)	0.0141(18)
C17	0.5255(14)	0.11554(19)	-0.0006(11)	0.0107(17)
C18	0.5959(13)	0.11244(19)	0.1635(11)	0.0102(17)
C19	0.4688(14)	0.1177(2)	0.2832(11)	0.0117(17)
C20	0.6629(13)	0.1109(2)	-0.1323(11)	0.0107(17)
C21	-0.265(2)	-0.0465(3)	0.794(2)	0.044(4)
C22	0.079(2)	-0.0491(3)	0.8970(18)	0.040(4)
C23	-0.8833(15)	0.2284(2)	-0.2305(14)	0.021(2)
C24	-0.5861(17)	0.2374(2)	-0.3586(14)	0.022(2)

Tablo 4.3. [Cd (C₉H₁₀NO₂)₂ (C₆H₆N₂O) (H₂O)₂] kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atomlar	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Cd1	0.0125(3)	0.0117(3)	0.0122(3)	-0.0001(3)	0.0046(2)	-
N1	0.016(4)	0.009(3)	0.008(4)	0.001(3)	0.002(3)	0.0002(3)
N2	0.015(4)	0.021(4)	0.017(4)	-0.009(3)	0.007(3)	-0.001(3)
N3	0.052(7)	0.013(4)	0.038(6)	0.002(4)	0.017(5)	-0.001(3)
N4	0.012(4)	0.012(4)	0.010(4)	0.005(3)	0.003(3)	0.000(4)
O1	0.010(3)	0.014(3)	0.007(3)	0.002(2)	0.000(2)	0.004(3)
O2	0.014(3)	0.012(3)	0.018(4)	0.004(3)	0.000(3)	0.002(2)
O3	0.014(3)	0.018(3)	0.013(3)	0.004(3)	0.003(3)	-0.002(2)
O4	0.013(3)	0.024(4)	0.015(3)	0.003(3)	0.004(3)	0.006(3)
O5	0.009(3)	0.024(4)	0.015(3)	-0.003(3)	0.001(3)	-0.001(3)
O6	0.011(3)	0.018(3)	0.022(4)	-0.007(3)	0.008(3)	-0.004(3)
O7	0.012(3)	0.015(3)	0.018(4)	0.001(3)	0.004(3)	-0.005(3)
C1	0.014(4)	0.012(4)	0.013(4)	-0.001(3)	0.005(3)	-0.001(3)
C2	0.019(5)	0.011(4)	0.013(4)	0.001(3)	0.003(4)	0.000(3)
C3	0.023(5)	0.014(4)	0.020(5)	0.000(4)	0.005(4)	-0.002(4)
C4	0.027(6)	0.016(5)	0.029(6)	-0.003(4)	0.008(5)	-0.002(4)
C5	0.038(7)	0.011(5)	0.021(5)	-0.001(4)	0.012(5)	-0.006(4)
C6	0.027(6)	0.019(5)	0.027(6)	0.005(4)	0.008(5)	0.000(4)
C7	0.020(5)	0.016(5)	0.025(5)	0.002(4)	0.007(4)	0.005(4)
C8	0.011(4)	0.011(4)	0.013(4)	0.004(3)	0.001(3)	-0.001(4)
C9	0.012(4)	0.012(4)	0.010(4)	-0.001(3)	0.003(3)	-0.003(3)
C10	0.007(4)	0.015(4)	0.011(4)	0.003(3)	0.001(3)	0.000(3)
C11	0.015(5)	0.011(4)	0.016(5)	0.001(3)	0.007(4)	0.001(3)
C12	0.010(4)	0.007(4)	0.015(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.003(3)
C13	0.020(5)	0.014(4)	0.014(5)	0.001(3)	0.008(4)	-0.004(3)
C14	0.015(5)	0.011(4)	0.021(5)	0.000(4)	0.005(4)	0.003(4)
C15	0.009(4)	0.012(4)	0.017(5)	-0.004(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C16	0.021(5)	0.013(4)	0.009(4)	0.002(3)	0.009	0.001(3)
C17	0.017(5)	0.008(4)	0.008(4)	-0.002(3)	0.004(3)	0.005(4)
C18	0.009(4)	0.010(4)	0.011(4)	0.001(3)	0.000(3)	-0.005(3)
C19	0.016(4)	0.013(4)	0.006(4)	0.003(3)	0.001(3)	-0.002(3)
C20	0.011(4)	0.012(4)	0.009(4)	-0.003(3)	0.002(3)	-0.003(3)
C21	0.064(10)	0.015(6)	0.054(9)	0.004(6)	0.016(8)	0.002(3)
C22	0.061(10)	0.016(5)	0.047(8)	0.010(5)	0.027(7)	-0.012(6)
C23	0.018(5)	0.024(5)	0.021(5)	0.004(4)	0.006(4)	0.011(6)
C24	0.028(6)	0.017(5)	0.024(5)	0.010(4)	0.008(4)	0.006(4)
						0.001(4)

Tablo 4.4. [Cd (C₉H₁₀NO₂)₂ (C₆H₆N₂O) (H₂O)₂] kompleksine ait atomların bağ uzunlukları (Å)

Bağlar	Uzunluklar (Å)	Bağlar	Uzunluklar (Å)
Cd1 - O3	2.221(7)	O6 - H62	0.94(7)
Cd1 - O6	2.267(7)	O6 - H61	0.90(5)
Cd1 - N1	2.315(8)	C1 - C2	1.478(12)
Cd1 - O2	2.326(7)	N4 - C12	1.420(12)
Cd1 - O7	2.333(7)	N4 - C23	1.455(12)
Cd1 - O1	2.368(7)	N4 - C24	1.473(12)
Cd1 - C1	2.709(9)	C17 - C16	1.381(14)
O2 - C1	1.262(12)	C17 - C18	1.400(13)
O4 - C8	1.254(11)	C17 - C20	1.505(12)
O5 - C20	1.248(11)	O3 - C8	1.255(11)
O1 - C1	1.291(12)	C16 - C15	1.390(12)
O7 - H71	0.90(8)	C16 - H16	0.9300
O7 - H72	0.90(14)	C8 - C9	1.508(13)
N1 - C15	1.319(12)	C2 - C3	1.389(14)
N1 - C19	1.330(13)	C2 - C7	1.399(15)
C10 - C11	1.366(14)	C10 - C9	1.392(12)
C10 - H10	0.9300	C15 - H15	0.9300
C9 - C14	1.402(13)	C19 - C18	1.385(12)
C19 - H19	0.9300	C14 - C13	1.377(15)
C14 - H14	0.9300	C11 - C12	1.411(12)
C11 - H11	0.9300	C18 - H18	0.9300
C20 - N2	1.331(12)	C13 - C12	1.403(13)
C13 - H13	0.9300	C7 - C6	1.383(14)
C7 - H7	0.9300	C4 - C3	1.380(14)
C4 - C5	1.409(17)	C4 - H4	0.9300
N3 - C5	1.369(13)	N3 - C21	1.433(19)
C5 - C6	1.412(17)	N3 - C22	1.447(18)
C23 - H23A	0.9600	N2 - H21	0.88(6)
C23 - H23B	0.9600	N2 - H22	0.86(8)
C23 - H23C	0.9600	C6 - H6	0.9300
C21 - H21A	0.9600	C3 - H3	0.9300
C21 - H21B	0.9600	C24 - H24A	0.9600
C21 - H21C	0.9600	C24 - H24B	0.9600
C22 - H22A	0.9600	C24 - H24C	0.9600
C22 - H22B	0.9600	C22 - H22C	0.9600

Tablo 4.5. [Cd (C₉H₁₀NO₂)₂ (C₆H₆N₂O) (H₂O)₂] kompleksine ait atomların bağ açıları (°)

Bağlar	Açılar (°)	Bağlar	Açılar (°)
O3 - Cd1 - O6	106.6(3)	O3 - Cd1 - N1	89.4(3)
O6 - Cd1 - N1	88.1(3)	O3 - Cd1 - O2	159.4(3)
O6 - Cd1 - O2	93.9(3)	N1 - Cd1 - O2	89.0(3)
O3 - Cd1 - O7	89.3(3)	O6 - Cd1 - O7	79.1(2)
N1 - Cd1 - O7	166.2(3)	O2 - Cd1 - O7	96.9(2)
O3 - Cd1 - O1	104.6(2)	O6 - Cd1 - O1	146.0(3)
N1 - Cd1 - O1	105.4(2)	O2 - Cd1 - O1	56.2(2)
O7 - Cd1 - O1	88.2(2)	O3 - Cd1 - C1	132.8(3)
O6 - Cd1 - C1	120.1(3)	N1 - Cd1 - C1	98.3(3)
O2 - Cd1 - C1	27.7(3)	O7 - Cd1 - C1	92.6(3)
O1 - Cd1 - C1	28.4(3)	C1 - O2 - Cd1	93.3(6)
C1 - O1 - Cd1	90.6(5)	Cd1 - O7 - H71	90(8)
Cd1 - O7 - H72	108(10)	H71 - O7 - H72	105(10)
C15 - N1 - C19	118.7(8)	C15 - N1 - Cd1	122.3(6)
C19 - N1 - Cd1	119.0(6)	Cd1 - O6 - H62	112(6)
Cd1 - O6 - H61	135(7)	H62 - O6 - H61	106(5)
O2 - C1 - O1	120.0(8)	O2 - C1 - C2	120.6(9)
O1 - C1 - C2	119.4(9)	O2 - C1 - Cd1	59.0(5)
O1 - C1 - Cd1	61.0(5)	C2 - C1 - Cd1	179.2(7)
C12 - N4 - C23	117.0(8)	C12 - N4 - C24	115.4(8)
C23 - N4 - C24	111.4(8)	C16 - C17 - C18	119.3(8)
C16 - C17 - C20	122.3(9)	C18 - C17 - C20	118.3(9)
C8 - O3 - Cd1	125.6(6)	C17 - C16 - C15	118.2(9)
C17 - C16 - H16	120.9	C15 - C16 - H16	120.9
O4 - C8 - O3	124.9(9)	O4 - C8 - C9	118.5(8)
O3 - C8 - C9	116.6(8)	C3 - C2 - C7	118.0(9)
C3 - C2 - C1	121.9(9)	C7 - C2 - C1	120.1(9)
C11 - C10 - C9	122.1(9)	C11 - C10 - H10	118.9
C9 - C10 - H10	118.9	N1 - C15 - C16	123.1(9)
N1 - C15 - H15	118.5	C16 - C15 - H15	118.5
C10 - C9 - C14	117.4(9)	C10 - C9 - C8	122.7(8)
C14 - C9 - C8	119.9(8)	N1 - C19 - C18	123.3(9)
N1 - C19 - H19	118.4	C18 - C19 - H19	118.4
C13 - C14 - C9	121.6(9)	C13 - C14 - H14	119.2
C9 - C14 - H14	119.2	C10 - C11 - C12	120.4(9)
C10 - C11 - H11	119.8	C12 - C11 - H11	119.8
C19 - C18 - C17	117.5(9)	C19 - C18 - H18	121.3

Tablo 4.6. $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait atomların torsiyon açıları ($^\circ$)

Bağlar	Açılar ($^\circ$)	Bağlar	Açılar ($^\circ$)
O3 - Cd1 - O2 - C1	-24.4(10)	O6 - Cd1 - O2 - C1	161.9(6)
N1 - Cd1 - O2 - C1	-110.1(6)	O7 - Cd1 - O2 - C1	82.4(6)
O1 - Cd1 - O2 - C1	-0.8(5)	O3 - Cd1 - O1 - C1	172.4(5)
O6 - Cd1 - O1 - C1	-31.4(7)	N1 - Cd1 - O1 - C1	78.9(5)
O2 - Cd1 - O1 - C1	0.7(5)	O7 - Cd1 - O1 - C1	-98.8(5)
O3 - Cd1 - N1 - C15	-22.5(7)	O6 - Cd1 - N1 - C15	-129.2(7)
O2 - Cd1 - N1 - C15	136.9(7)	O7 - Cd1 - N1 - C15	-107.3(12)
O1 - Cd1 - N1 - C15	82.5(7)	C1 - Cd1 - N1 - C15	110.7(7)
O3 - Cd1 - N1 - C19	154.3(7)	O6 - Cd1 - N1 - C19	47.6(7)
O2 - Cd1 - N1 - C19	-46.3(7)	O7 - Cd1 - N1 - C19	69.5(14)
O1 - Cd1 - N1 - C19	-100.7(7)	C1 - Cd1 - N1 - C19	-72.5(7)
Cd1 - O2 - C1 - O1	1.3(9)	Cd1 - O2 - C1 - C2	-179.2(8)
Cd1 - O1 - C1 - O2	-1.3(9)	Cd1 - O1 - C1 - C2	179.2(8)
O3 - Cd1 - C1 - O2	168.6(5)	O6 - Cd1 - C1 - O2	-21.0(6)
N1 - Cd1 - C1 - O2	71.6(6)	O7 - Cd1 - C1 - O2	-99.9(6)
O1 - Cd1 - C1 - O2	178.7(9)	O3 - Cd1 - C1 - O1	-10.1(7)
O6 - Cd1 - C1 - O1	160.4(5)	N1 - Cd1 - C1 - O1	-107.0(5)
O2 - Cd1 - C1 - O1	-178.7(9)	O7 - Cd1 - C1 - O1	81.4(5)
O6 - Cd1 - O3 - C8	-110.0(8)	N1 - Cd1 - O3 - C8	162.2(8)
O2 - Cd1 - O3 - C8	76.6(11)	O7 - Cd1 - O3 - C8	-31.5(8)
O1 - Cd1 - O3 - C8	56.5(8)	C1 - Cd1 - O3 - C8	61.4(9)
C18 - C17 - C16 - C15	1.0(13)	C20 - C17 - C16 - C15	-175.1(8)
Cd1 - O3 - C8 - O4	20.5(14)	Cd1 - O3 - C8 - C9	-160.0(6)
O2 - C1 - C2 - C3	-178.4(9)	O1 - C1 - C2 - C3	1.1(14)
O2 - C1 - C2 - C7	3.2(14)	O1 - C1 - C2 - C7	-177.3(9)
C19 - N1 - C15 - C16	2.1(14)	Cd1 - N1 - C15 - C16	178.9(7)
C17 - C16 - C15 - N1	-3.1(14)	C11 - C10 - C9 - C14	-0.7(14)
C11 - C10 - C9 - C8	-179.5(9)	O4 - C8 - C9 - C10	-6.3(14)
O3 - C8 - C9 - C10	174.1(9)	O4 - C8 - C9 - C14	174.9(9)
O3 - C8 - C9 - C14	-4.6(13)	C15 - N1 - C19 - C18	1.1(13)
Cd1 - N1 - C19 - C18	-175.8(7)	C10 - C9 - C14 - C13	1.5(14)
C8 - C9 - C14 - C13	-179.7(9)	C9 - C10 - C11 - C12	0.2(15)
N1 - C19 - C18 - C17	-3.0(13)	C16 - C17 - C18 - 19	1.8(13)
C20 - C17 - C18 - C19	178.1(8)	C16 - C17 - C20 - O5	147.4(9)
C18 - C17 - C20 - O5	-28.7(13)	C16 - C17 - C20 - N2	-34.2(13)
C18 - C17 - C20 - N2	149.6(9)	C9 - C14 - C13 - C12	-1.8(15)
C3 - C2 - C7 - C6	-0.8(15)	C1 - C2 - C7 - C6	177.8(10)

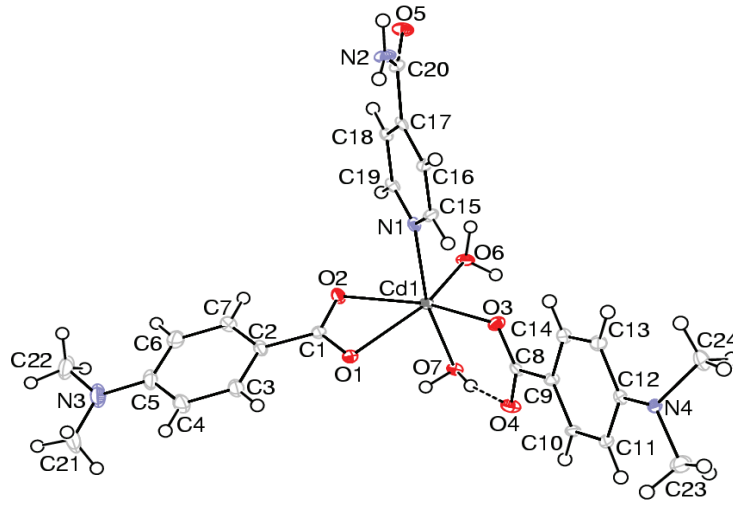
Tablo 4.7. [Cd (C₉H₁₀NO₂)₂ (C₆H₆N₂O) (H₂O)₂] kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D – H ... A	D – H	H ... A	D ... A	D – H ... A
N2 – H21 ... O2 ⁱ	0.85(14)	2.01(14)	2.843(10)	164(12)
N2 – H22 ... O1 ⁱⁱ	0.89(12)	2.09(12)	2.970(10)	174.(15)
O6 – H61 ... N4 ⁱⁱⁱ	0.71(9)	2.17(9)	2.866(10)	166(12)
O7 – H71 ... O4	1.04(10)	1.71(9)	2.703(9)	160(7)
O7 – H72 ... O5 ^{iv}	0.65(13)	2.16(13)	2.743(9)	150(15)
C14 – H14 ... O3	0.93	2.46	2.773(11)	100
C15 – H15 ... O5 ^v	0.93	2.41	3.093(10)	130
C21 – H21A ... Cg1 ^{vi}	0.96	2.76	3.611(14)	148
C22 – H22B ... Cg2 ^{vii}	0.96	2.85	3.634(16)	140

Simetri kodları: (i) x, y, z+1; (ii) x-1, y, z+1; (iii) x-1, y, z-1; (iv) x+1, y, z-1; (v) x+1, y, z; (vi) 2-x, -y, 1-z; (vii) 2-x, -y, 2-z

Monomerik yapıda Cd atomu, iki tane dimetilaminobenzoat (DMAB) ligandı, bir tane izonikotinamit (İNA) ligandı ve iki su molekülü ile çevrelenmiştir. DMAB iyonunun bir tanesi bidentat ligand olarak davranırken, diğer DMAB ve İNA iyonları monodentat ligand olarak davranmaktadır. Çarpık oktahedral koordinasyon, İNA ligandının azotu (N1) ve su molekülünün oksijeni (O7) ile tamamlanırken, Cd atomunun ekvatorial düzlemindeki dört oksijen atomu (O1, O2, O3 ve O6) son derece çarpık bir kare düzlem oluşturmaktadır (şekil 4.2.).

Karboksilat gruplarındaki C1 – O1 = 1.291 (12) Å, C1 – O2 = 1.262 (12) Å ve C8–O3=1.255 (11)Å, C8–O4=1.254 (11)Å bağ uzunlukları, literatürdeki [Mn (DENA)₂ (C₇H₄ClO₂)₂ (H₂O)₂] [32] kompleksindeki 1.256 (6) Å ve 1.245 (6) Å, [Mn(C₉H₁₀NO₂)₂(H₂O)₄].2(H₂O)] [33] kompleksindeki 1.265 (6) Å ve 1.275(6) Å, [Zn(DENA)₂ (C₇H₄FO₂)₂ (H₂O)₂] [34] kompleksindeki 1.260 (4) Å ve 1.252 (4) Å, [Cu₂ (DENA)₂ (C₆H₅COO)₄] [35] kompleksindeki 1.259 (9) Å ve 1.273 (9) Å, [Zn₂ (DENA)₂ (C₇H₅O₃)₄].2H₂O] [36] kompleksindeki 1.279 (4) Å ve 1.246(4) Å, [Co (DENA)₂ (C₇H₅O₃)₂ (H₂O)₂] [37] kompleksindeki 1.251 (6) Å ve 1.254(7) Å, [Cu (DENA)₂ (C₇H₄NO₄)₂ (H₂O)₂] [38] kompleksindeki 1.278 (3) Å ve 1.246(3) Å, bağ uzunlukları ile kıyas edilebilir.



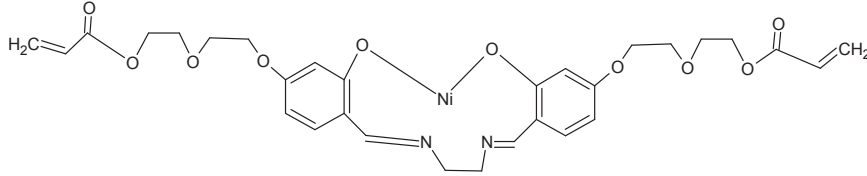
Şekil 4.2. $[Cd(C_9H_{10}NO_2)_2(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]$ kompleksinin Ortep 3 çizimi ve atomların isimlendirilmesi

Kristal yapı içerisinde molekül içi N – H...O, O – H...N, O – H...O ve C – H...O güçlü hidrojen bağları molekülleri birbirine bağlayarak supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır. Piridin–benzen ve benzen–benzen halkaları arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimi, Cg1 – Cg3ⁱ ve Cg2...Cg2ⁱⁱ (simetri kodları; (i) x+1, y, z ve (ii) 2-x, -y, 1-z, dir. Cg1, Cg2 ve Cg3 sırasıyla A (C2—C7), B (C9—C14) ve C (N1/C15—C19) halkalarının sentroidleridir.) sırasıyla 3.723 (5) ve 3.764 (6) Å olan sentroid – sentroid bağ uzunlukları ile yapıyı daha stabil hale getirmiş olabilir. Ayrıca iki tane de zayıf C – H ... π etkileşimi bulunmaktadır.

Ortalama Cd – O bağ uzunluğu 2.303 (7) Å ve Cd atomu (O1/C1/O2) ve (O3/C8/O4) karboksilat düzlemlerinden sırasıyla 0.050 (0.031) Å ve -0.640 (0.036)Å dışında kalmıştır. Karboksilat düzlemleri ile bitişiğindeki A (C2 – C7) ve B (C9 – C14) benzen halkaları düzlemleri arasındaki dihedral açıları sırasıyla 2.78(1.00) ° ve 5.65 (0.88) ° dir. A, B ve C (N1/C15 – C19) düzlemleri arasındaki dihedral açıları ise A/B = 63.44 (0.28) °, A/C = 72.96 (0.27) ° ve B/C = 10.94 (0.26) ° dir. O1 – Cd1 – O2 açısı 56.20 (0.20)° dir.

4.2. Bileşik II [C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀]

[C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀] kompleksinin ön görülen şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.2.1. [C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀] kompleksinin ön görülen şekli

MoK α ışınları kullanılarak 28615 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 8112 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 4159 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 programıyla çözülmüştür.

Hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak SHELXL-97 programıyla arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak 28615 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 8112 yansıma ve 250 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.0846$ olarak elde edildi (Tablo 4.8.).

Tablo 4.8. [C₃₀ H₃₄ N₂ Ni O₁₀] kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

Crystal Parametreleri			
Kimyasal formül	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ NiO ₄ ·2(H ₂ O)	a (Å)	8.2905(3)
Formül ağırlığı	391.00	b (Å)	19.6623(9)
Kristal sistemi	Monoklinik	c (Å)	10.3558(4)
Uzay grubu	P 21/c	α	90.000 ⁰
Hall sembolü	-P 2ybc	β	90.849(2)
Ortam sıcaklığı (°K)	294(2)	γ	90.000 ⁰
Molekül sayısı (Z)	4	V (Å ³)	1687.92(12)
D _x (Mg m ⁻³)	1.539	renk/şekil	kırmızı / Block
μ (mm ⁻¹)	1.184	Boyutlar (mm)	0.033x 0.073 x 0.205
Data toplama			
Radyasyon kaynağı	fine-focus sealed tube.	Max. geçr. T _{max}	0.962
Monokromatör	graphite	R _{int}	0.0678
Tarama	φ and ω	$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2.07 ⁰ / 28.22 ⁰
Ölçülen yansıma sayısı	28615	<i>h</i>	-11 → 10
Bağımsız yansıma sayısı	8112	<i>k</i>	-21 → 26
Soğurma düzeltmesi	Multi-Scan	<i>l</i>	-13 → 13
Min. geçirgenlik T _{min}	0.901	F _(0,0,0)	808
Yapı çözümü ve Arıtımı			
Arıtılan yansıma I > 2 σ (I)	4159	Restraints	6
Arıtım parametresi	F ²	S	1.044
Bilgisayar programları	ShelXS-97, ShelXL-97	R F _o - F _c / F _o	0.0846
Yapı çözümü	Direct Methods	wR	0.2959
Hidrojen atomları	Geo. and diff - fourier	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.69
Parametre sayısı	250	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.54

Tablo 4.9. [C₃₀ H₃₄ N₂ Ni O₁₀] kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å)

Atomlar	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Ni1	0.22866 (9)	0.12861 (5)	0.13680 (8)	0.0837 (5)
O1	0.3697 (4)	0.0710 (3)	0.2224 (4)	0.0837 (14)
O2	0.1030 (5)	0.1154 (3)	0.2803 (4)	0.0923 (15)
O3	0.8511 (5)	-0.0504 (3)	0.3152 (5)	0.1077 (18)
O4	-0.3487 (5)	0.1299 (3)	0.5523 (5)	0.1072 (19)
O5	0.6914 (7)	-0.1121 (4)	0.4953 (5)	0.111 (2)
O6	-0.1955 (6)	0.0450 (4)	0.7015 (5)	0.1052 (18)
N1	0.3591 (7)	0.1413 (3)	-0.0052 (6)	0.0903 (18)
N2	0.0866 (9)	0.1830 (4)	0.0547 (6)	0.120 (3)
C1	-0.0404 (7)	0.1418 (4)	0.3014 (6)	0.083 (2)
C2	-0.1168 (7)	0.1237 (4)	0.4157 (7)	0.087 (2)
C3	-0.2676 (8)	0.1485 (4)	0.4440 (8)	0.094 (2)
C4	-0.3428 (9)	0.1949 (5)	0.3622 (9)	0.105 (3)
C5	-0.2701 (9)	0.2139 (4)	0.2501 (9)	0.106 (3)
C6	-0.1173 (9)	0.1873 (4)	0.2173 (7)	0.090 (2)
C7	-0.0495 (12)	0.2056 (5)	0.0980 (9)	0.119 (3)
C8	0.132 (2)	0.2049 (10)	-0.0748 (11)	0.275 (12)
C9	0.2800 (10)	0.1844 (6)	-0.1026 (9)	0.133 (4)
C10	0.4988 (9)	0.1140 (4)	-0.0224 (7)	0.092 (2)
C11	0.5818 (7)	0.0736 (4)	0.0664 (6)	0.081 (2)
C12	0.5138 (6)	0.0521 (4)	0.1838 (5)	0.0756 (19)
C13	0.6066 (6)	0.0110 (4)	0.2643 (5)	0.080 (2)
C14	0.7606 (7)	-0.0096 (5)	0.2339 (6)	0.090 (2)
C15	0.8260 (8)	0.0095 (4)	0.1165 (7)	0.097 (2)
C16	0.7407 (8)	0.0501 (4)	0.0342 (7)	0.094 (2)

Tablo 4.10. [C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀] kompleksine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

atomlar	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.0583 (6)	0.1378 (11)	0.0546 (5)	0.0024 (4)	-0.0124 (4)	0.0006 (4)
O1	0.042 (2)	0.155 (4)	0.054 (2)	0.007 (2)	-0.0033 (16)	0.002 (2)
O2	0.056 (2)	0.160 (5)	0.061 (2)	0.027 (3)	-0.0078 (19)	0.010 (3)
O3	0.044 (2)	0.185 (5)	0.094 (3)	0.028 (3)	0.010 (2)	0.002 (3)
O4	0.044 (2)	0.176 (5)	0.102 (4)	0.027 (3)	0.003 (2)	-0.019 (3)
O5	0.071 (3)	0.194 (8)	0.067 (3)	0.011 (4)	-0.008 (2)	0.006 (4)
O6	0.052 (3)	0.163 (6)	0.101 (4)	0.012 (3)	0.011 (3)	0.018 (4)
N1	0.073 (4)	0.134 (5)	0.063 (3)	-0.019 (3)	-0.013 (3)	0.010 (3)
N2	0.119 (6)	0.175 (7)	0.066 (4)	0.047 (5)	-0.003 (4)	0.004 (4)
C1	0.054 (3)	0.126 (6)	0.067 (4)	0.019 (4)	-0.018 (3)	-0.018 (4)
C2	0.045 (3)	0.142 (7)	0.074 (4)	0.025 (4)	-0.015 (3)	-0.016 (4)
C3	0.051 (4)	0.142 (7)	0.090 (5)	0.026 (4)	-0.018 (3)	-0.018 (5)
C4	0.061 (4)	0.148 (7)	0.104 (6)	0.031 (5)	-0.018 (4)	-0.018 (6)
C5	0.076 (5)	0.119 (7)	0.121 (7)	0.029 (5)	-0.041 (5)	-0.006 (5)
C6	0.074 (4)	0.126 (6)	0.068 (4)	0.019 (4)	-0.024 (3)	-0.004 (4)
C7	0.119 (7)	0.151 (8)	0.086 (6)	0.033 (6)	-0.037 (5)	0.017 (6)
C8	0.285 (19)	0.44 (3)	0.102 (8)	0.228 (19)	0.068 (10)	0.120 (13)
C9	0.094 (6)	0.197 (11)	0.106 (6)	-0.034 (6)	-0.016 (5)	0.062 (7)
C10	0.065 (4)	0.150 (7)	0.061 (4)	-0.026 (4)	0.001 (3)	0.009 (4)
C11	0.054 (3)	0.134 (6)	0.055 (3)	-0.018 (4)	0.002 (3)	-0.007 (4)
C12	0.043 (3)	0.135 (6)	0.048 (3)	-0.011 (3)	0.002 (2)	-0.014 (3)
C13	0.040 (3)	0.152 (6)	0.048 (3)	0.011 (3)	0.003 (2)	-0.010 (4)
C14	0.044 (3)	0.168 (7)	0.059 (4)	0.008 (4)	0.007 (3)	-0.013 (4)
C15	0.053 (4)	0.169 (7)	0.071 (4)	0.004 (4)	0.018 (3)	-0.020 (5)
C16	0.066 (4)	0.159 (7)	0.057 (4)	-0.021 (4)	0.019 (3)	-0.031 (4)

Tablo 4.11. [C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀] kompleksine ait atomların bağ uzunlukları (Å)

Ni1—O1	1.845 (4)	C5—C4	1.367 (12)
Ni1—O2	1.845 (5)	C5—H5	0.9300
Ni1—N1	1.855 (6)	C6—C5	1.416 (11)
Ni1—N2	1.796 (7)	C6—C7	1.412 (12)
O1—C12	1.319 (7)	C7—H7	0.95 (2)
O2—C1	1.319 (7)	C8—H8A	0.9700
O3—C14	1.378 (8)	C8—H8B	0.9700
O4—C3	1.366 (9)	C9—C8	1.323 (15)
O5—H51	0.94 (2)	C9—H9A	0.9700
O5—H52	0.950 (19)	C9—H9B	0.9700
O6—H61	0.95 (2)	C10—C11	1.390 (10)
O6—H62	0.96 (2)	C10—H10	0.96 (2)
N1—C9	1.465 (10)	C12—C11	1.412 (8)
N1—C10	1.291 (10)	C12—C13	1.386 (9)
N2—C7	1.298 (11)	C13—C14	1.380 (8)
N2—C8	1.464 (13)	C13—H13	0.9300
C1—C2	1.397 (10)	C14—C15	1.390 (9)
C1—C6	1.396 (9)	C15—H15	0.9300
C2—C3	1.378 (9)	C16—C11	1.440 (9)
C2—H2	0.9300	C16—C15	1.359 (10)
C3—C4	1.388 (11)	C16—H16	0.9300
C4—H4	0.9300		

Tablo 4.12. [C₃₀H₃₄N₂NiO₁₀] kompleksine ait atomların bağ açıları (°)

H51—O5—H52	110 (8)	C10—C11—C16	118.4 (6)
H62—O6—H61	110 (6)	C12—C11—C16	118.8 (7)
N2—Ni1—O1	178.3 (3)	C1—C6—C7	121.7 (7)
N2—Ni1—O2	95.2 (3)	C1—C6—C5	119.3 (7)
O1—Ni1—O2	83.59 (18)	C7—C6—C5	119.0 (8)
N2—Ni1—N1	86.0 (3)	C7—N2—C8	117.0 (8)
O1—Ni1—N1	95.2 (2)	C7—N2—Ni1	127.4 (6)
O2—Ni1—N1	178.7 (2)	C8—N2—Ni1	115.5 (7)
C1—O2—Ni1	126.8 (5)	O4—C3—C2	122.6 (7)
C12—O1—Ni1	126.7 (4)	O4—C3—C4	117.1 (6)
C10—N1—C9	122.6 (7)	C2—C3—C4	120.3 (8)
C10—N1—Ni1	126.0 (5)	C4—C5—C6	120.7 (7)
C9—N1—Ni1	111.3 (6)	C4—C5—H5	119.6
O2—C1—C6	123.6 (7)	C6—C5—H5	119.6
O2—C1—C2	117.5 (6)	C16—C15—C14	120.1 (6)
C6—C1—C2	118.9 (6)	C16—C15—H15	120.0
O1—C12—C13	118.7 (5)	C14—C15—H15	120.0
O1—C12—C11	123.4 (6)	N2—C7—C6	125.0 (8)
C13—C12—C11	117.8 (5)	N2—C7—H7	110 (5)
C14—C13—C12	122.7 (6)	C6—C7—H7	125 (5)
C14—C13—H13	118.6	C5—C4—C3	119.8 (7)
C12—C13—H13	118.6	C5—C4—H4	120.1
N1—C10—C11	125.6 (6)	C3—C4—H4	120.1
N1—C10—H10	118 (4)	C8—C9—N1	115.6 (9)
C11—C10—H10	116 (4)	C8—C9—H9A	108.4
C15—C16—C11	120.8 (6)	N1—C9—H9A	108.4
C15—C16—H16	119.6	C8—C9—H9B	108.4
C11—C16—H16	119.6	N1—C9—H9B	108.4
O3—C14—C13	121.9 (6)	H9A—C9—H9B	107.4
O3—C14—C15	118.4 (6)	C9—C8—N2	111.3 (9)
C13—C14—C15	119.6 (7)	C9—C8—H8A	109.4
C3—C2—C1	120.9 (7)	N2—C8—H8A	109.4
C3—C2—H2	119.5	C9—C8—H8B	109.4
C1—C2—H2	119.5	N2—C8—H8B	109.4
C10—C11—C12	122.7 (6)	H8A—C8—H8B	108.0

Tablo 4.13. $[C_{30}H_{34}N_2NiO_{10}]$ kompleksine ait atomların torsiyon açıları ($^{\circ}$)

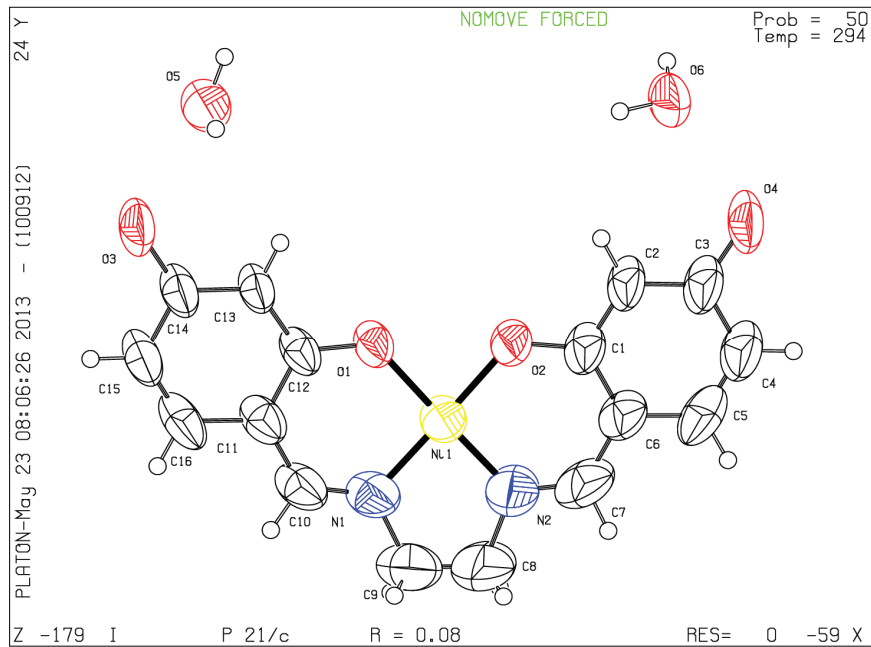
N2—Ni1—O2—C1	-0.9 (6)	O2—C1—C6—C7	3.7 (12)
O1—Ni1—O2—C1	-179.7 (6)	C2—C1—C6—C7	-177.5 (8)
O2—Ni1—O1—C12	-177.6 (6)	O2—C1—C6—C5	-178.8 (7)
N1—Ni1—O1—C12	1.9 (6)	C2—C1—C6—C5	0.1 (11)
N2—Ni1—N1—C10	-178.2 (7)	O2—Ni1—N2—C7	4.5 (10)
O1—Ni1—N1—C10	0.6 (7)	N1—Ni1—N2—C7	-175.0 (10)
N2—Ni1—N1—C9	-1.3 (6)	O2—Ni1—N2—C8	-176.8 (11)
O1—Ni1—N1—C9	177.5 (6)	N1—Ni1—N2—C8	3.7 (11)
Ni1—O2—C1—C6	-2.8 (11)	C1—C2—C3—O4	177.4 (6)
Ni1—O2—C1—C2	178.4 (5)	C1—C2—C3—C4	-3.3 (12)
Ni1—O1—C12—C13	176.7 (5)	C1—C6—C5—C4	-0.5 (12)
Ni1—O1—C12—C11	-0.7 (9)	C7—C6—C5—C4	177.1 (8)
O1—C12—C13—C14	-177.9 (6)	C11—C16—C15—C14	-0.5 (11)
C11—C12—C13—C14	-0.4 (11)	O3—C14—C15—C16	-179.6 (7)
C9—N1—C10—C11	178.9 (8)	C13—C14—C15—C16	2.2 (12)
Ni1—N1—C10—C11	-4.6 (12)	C8—N2—C7—C6	176.6 (12)
C12—C13—C14—O3	180.0 (7)	Ni1—N2—C7—C6	-4.7 (16)
C12—C13—C14—C15	-1.9 (12)	C1—C6—C7—N2	0.1 (15)
O2—C1—C2—C3	-179.3 (7)	C5—C6—C7—N2	-177.4 (9)
C6—C1—C2—C3	1.8 (11)	C6—C5—C4—C3	-0.9 (13)
N1—C10—C11—C12	6.4 (12)	O4—C3—C4—C5	-177.8 (7)
N1—C10—C11—C16	-176.7 (7)	C2—C3—C4—C5	2.8 (12)
O1—C12—C11—C10	-3.5 (11)	C10—N1—C9—C8	175.5 (14)
C13—C12—C11—C10	179.0 (7)	Ni1—N1—C9—C8	-1.5 (17)
O1—C12—C11—C16	179.6 (6)	N1—C9—C8—N2	4 (2)
C13—C12—C11—C16	2.1 (10)	C7—N2—C8—C9	173.5 (13)
C15—C16—C11—C10	-178.8 (7)	Ni1—N2—C8—C9	-5 (2)
C15—C16—C11—C12	-1.8 (11)		

Tablo 4.14. $[C_{30}H_{34}N_2NiO_{10}]$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O5—H51 \cdots O1 ⁱ	0.94 (8)	2.39 (7)	3.082 (7)	130 (8)
O6—H61 \cdots O3 ⁱ	0.96 (3)	1.93 (3)	2.865 (6)	164 (7)
O6—H62 \cdots O1 ⁱⁱ	0.96 (4)	1.93 (5)	2.819 (9)	153 (5)
O6—H62 \cdots O2 ⁱⁱ	0.96 (4)	2.47 (4)	3.251 (10)	139 (5)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x, -y, -z+1$.

X-ışınları kırınımı analizi sonucu sentezlenen maddenin hedeflenen maddeden farklı olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen son maddenin PLATON şekli aşağıdaki gibidir[31].

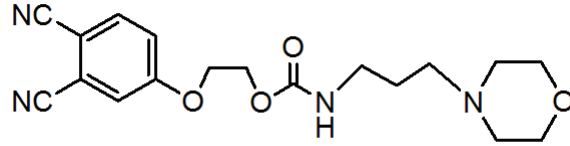


Şekil 4.3. Elde edilen maddenin PLATON görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi

Elde edilen maddenin son halinde ön görülen şekildeki O3 ve O4 atomlarına bağlı olan atom gruplarının bağ oluşturmadığı görülmektedir. Ayrıca kristal asimetric biriminde koordine olmamış iki tane su molekülü görülmektedir. Elde edilen son madde daha önceden keşfedilmiş olduğundan ilgili diğer hesapları yapılmamıştır.

4.3. Bileşik III C₁₈H₂₂N₄O₄

[C₁₈H₂₂N₄O₄] kompleksinin ön görülen şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.4. [C₁₈H₂₂N₄O₄] bileşiğinin ön görülen şekli

MoK α ışınları kullanılarak 13647 yansıma toplanmış ve bu yansılardan 3710 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2073 yansıma gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 programıyla çözülmüştür.

Hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak SHELXL-97 programıyla arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak 3710 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2073 yansıma ve 324 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.121$ olarak elde edildi (Tablo 4.15.).

Tablo 4.15. [C₁₈H₂₂N₄O₄] bileşiğinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

Crystal Parametreleri			
Kimyasal formül	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₄	a (Å)	32.260(14)
Formül ağırlığı	358.40	b (Å)	4.779(2)
Kristal sistemi	Monoklinik	c (Å)	24.828(10)
Uzay grubu	C2/c	α	90.000 ⁰
Hall sembolü	-C 2yc	β	109.409(6)
Ortam sıcaklığı (°K)	120	γ	90.000 ⁰
Molekül sayısı (Z)	8	V (Å ³)	3610 (3)
D _x (Mg m ⁻³)	1.319	renk/şekil	renksiz / Block
μ (mm ⁻¹)	0.095	Boyutlar (mm)	0.15 × 0.12 × 0.07
Data toplama			
Radyasyon kaynağı	Micro focus sealed tube	Max. geçr. T _{max}	0.745
Monokromatör	multilayer QUAZAR mirrors	R _{int}	0.111
Tarama	ϕ and ω	$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2.66 ⁰ / 26.45 ⁰
Öçülen yansıma sayısı	13647	<i>h</i>	-40 → 40
Bağımsız yansıma sayısı	3710	<i>k</i>	-5 → 5
Soğurma düzeltmesi	Multi-Scan	<i>l</i>	-31 → 27
Min. geçirgenlik T _{min}	0.645	F _(0,0,0)	1520
Yapı çözümü ve Arıtımı			
Arıtılan yansıma I > 2 σ (I)	2073	Restraints	0
Arıtım parametresi	F ²	S	1.13
Bilgisayar programları	ShelXS-97, ShelXL-97	R F ₀ - F _c / F ₀	0.121
Yapı çözümü	Direct Methods	wR	0.254
Hidrojen atomları	Geo. ve fark Fourier	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.57
Parametre sayısı	324	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.55

Tablo 4.16. [C₁₈ H₂₂ N₄ O₄] bileşimine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å)

Atomlar	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O4	0.14433 (14)	0.5950 (11)	0.37660 (18)	0.0366 (12)
O2	0.30848 (13)	0.5898 (10)	0.71701 (18)	0.0334 (12)
O3	0.26014 (15)	0.2414 (10)	0.67549 (19)	0.0333 (12)
N2	0.17935 (16)	0.6616 (11)	0.4984 (2)	0.0242 (12)
O1	0.39048 (14)	0.5966 (12)	0.80470 (17)	0.0375 (13)
N1	0.23728 (17)	0.6866 (12)	0.6862 (2)	0.0276 (13)
C6	0.4220 (2)	0.8386 (15)	0.8905 (3)	0.0311 (16)
C11	0.2674 (2)	0.4846 (15)	0.6908 (3)	0.0281 (16)
C13	0.1748 (2)	0.7327 (16)	0.5956 (3)	0.0309 (16)
C15	0.1321 (2)	0.630 (2)	0.4677 (3)	0.039 (2)
C1	0.4215 (2)	0.7799 (16)	0.8349 (3)	0.0323 (17)
C8	0.5137 (2)	1.3497 (18)	0.9386 (3)	0.0375 (18)
C17	0.1904 (2)	0.6235 (18)	0.4064 (3)	0.0347 (17)
C18	0.2026 (2)	0.5090 (15)	0.4660 (3)	0.0288 (16)
C4	0.48296 (19)	1.1549 (17)	0.9042 (3)	0.0338 (17)
C5	0.4522 (2)	1.0247 (14)	0.9237 (3)	0.0267 (15)
C10	0.3437 (2)	0.403 (2)	0.7182 (3)	0.040 (2)
N4	0.5391 (2)	1.5073 (15)	0.9668 (3)	0.0452 (17)
C14	0.1913 (2)	0.5508 (15)	0.5567 (3)	0.0280 (16)
C12	0.1910 (2)	0.6341 (19)	0.6573 (3)	0.0337 (17)
C9	0.3860 (2)	0.556 (2)	0.7452 (3)	0.040 (2)
C16	0.1210 (3)	0.742 (2)	0.4074 (3)	0.041 (2)
C2	0.4521 (2)	0.906 (2)	0.8142 (3)	0.054 (3)
C3	0.4821 (2)	1.091 (2)	0.8491 (3)	0.055 (3)
C7	0.5138 (3)	1.224 (3)	0.8272 (3)	0.113 (6)
N3	0.5386 (3)	1.321 (3)	0.8104 (3)	0.171 (7)

Tablo 4.17. [C₁₈H₂₂N₄O₄] bileşiğine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atomlar	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O4	0.034 (2)	0.045 (3)	0.027 (3)	0.006 (2)	0.003 (2)	-0.002 (2)
O2	0.025 (2)	0.040 (3)	0.032 (3)	-0.002 (2)	0.0058 (19)	-0.010 (2)
O3	0.042 (3)	0.020 (3)	0.038 (3)	-0.006 (2)	0.014 (2)	-0.006 (2)
N2	0.029 (3)	0.017 (3)	0.025 (3)	0.003 (2)	0.007 (2)	-0.001 (2)
O1	0.031 (2)	0.062 (4)	0.018 (2)	-0.015 (2)	0.0061 (19)	-0.006 (2)
N1	0.030 (3)	0.024 (3)	0.028 (3)	-0.003 (2)	0.009 (2)	-0.005 (3)
C6	0.030 (3)	0.035 (4)	0.027 (4)	0.005 (3)	0.009 (3)	0.004 (3)
C11	0.034 (4)	0.036 (4)	0.013 (3)	-0.008 (3)	0.006 (3)	-0.003 (3)
C13	0.029 (4)	0.034 (4)	0.033 (4)	0.005 (3)	0.015 (3)	0.000 (3)
C15	0.022 (3)	0.062 (6)	0.031 (4)	0.007 (4)	0.007 (3)	0.005 (4)
C1	0.024 (3)	0.048 (5)	0.023 (3)	0.002 (3)	0.005 (3)	-0.002 (3)
C8	0.031 (4)	0.055 (5)	0.028 (4)	-0.003 (4)	0.013 (3)	0.003 (4)
C17	0.035 (4)	0.045 (5)	0.026 (4)	-0.001 (4)	0.012 (3)	-0.008 (4)
C18	0.024 (3)	0.027 (4)	0.031 (4)	0.002 (3)	0.003 (3)	-0.006 (3)
C4	0.020 (3)	0.048 (5)	0.031 (4)	-0.004 (3)	0.005 (3)	0.002 (4)
C5	0.029 (3)	0.030 (4)	0.021 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)	0.005 (3)
C10	0.034 (4)	0.064 (6)	0.022 (4)	-0.006 (4)	0.011 (3)	-0.012 (4)
N4	0.041 (4)	0.048 (4)	0.053 (4)	-0.006 (3)	0.023 (3)	-0.002 (4)
C14	0.031 (4)	0.022 (4)	0.026 (4)	-0.004 (3)	0.003 (3)	0.000 (3)
C12	0.030 (4)	0.048 (5)	0.026 (4)	-0.003 (4)	0.013 (3)	0.003 (4)
C9	0.033 (4)	0.063 (6)	0.020 (4)	-0.012 (4)	0.006 (3)	-0.007 (4)
C16	0.037 (4)	0.052 (6)	0.030 (4)	0.020 (4)	0.004 (3)	-0.002 (4)
C2	0.031 (4)	0.112 (8)	0.020 (4)	-0.021 (5)	0.009 (3)	-0.004 (5)
C3	0.029 (4)	0.110 (8)	0.024 (4)	-0.029 (5)	0.004 (3)	0.003 (5)
C7	0.066 (6)	0.255 (17)	0.017 (4)	-0.100 (9)	0.012 (4)	-0.023 (7)
N3	0.121 (8)	0.36 (2)	0.036 (5)	-0.175 (11)	0.034 (5)	-0.039 (8)

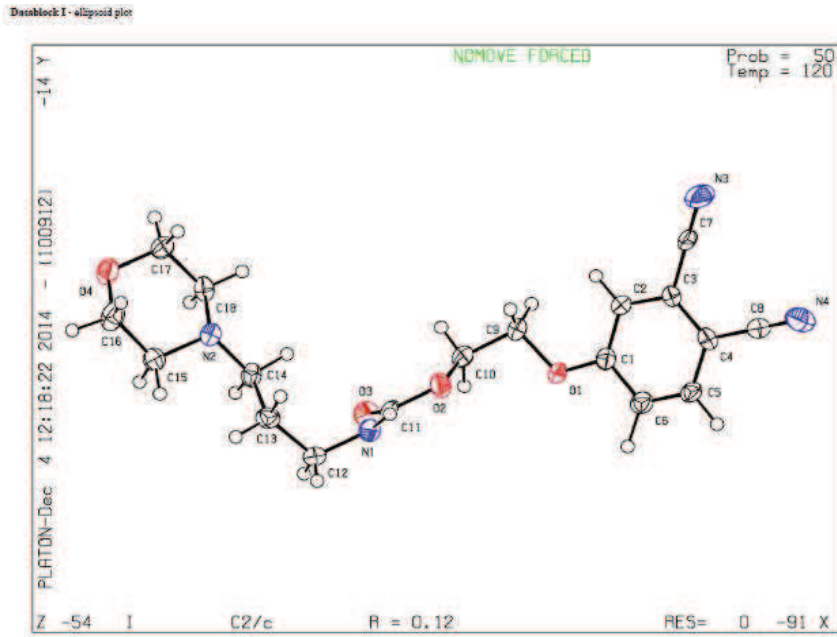
Tablo 4.18. [C₁₈H₂₂N₄O₄] bileşiğine ait atomların bağ uzunlukları (Å)

O4—C16	1.424 (9)	C13—C12	1.520 (10)
O4—C17	1.430 (8)	C13—C14	1.522 (10)
O2—C11	1.363 (7)	C15—C16	1.518 (11)
O2—C10	1.437 (9)	C1—C2	1.392 (10)
O3—C11	1.221 (8)	C8—N4	1.160 (9)
N2—C18	1.464 (8)	C8—C4	1.420 (10)
N2—C14	1.466 (8)	C17—C18	1.501 (10)
N2—C15	1.467 (8)	C4—C5	1.388 (9)
O1—C1	1.354 (8)	C4—C3	1.393 (10)
O1—C9	1.447 (8)	C10—C9	1.496 (10)
N1—C11	1.348 (9)	C2—C3	1.384 (11)
N1—C12	1.448 (8)	C3—C7	1.455 (11)
C6—C5	1.374 (9)	C7—N3	1.118 (11)
C6—C1	1.403 (9)		

Tablo 4.19. [C₁₈H₂₂N₄O₄] bileşiğine ait atomların bağ açıları (°)

C16—O4—C17	108.5 (5)	O4—C17—C18	111.2 (6)
C11—O2—C10	114.6 (6)	N2—C18—C17	110.2 (6)
C18—N2—C14	110.3 (5)	C5—C4—C3	117.5 (7)
C18—N2—C15	107.2 (5)	C5—C4—C8	121.5 (6)
C14—N2—C15	111.3 (5)	C3—C4—C8	121.0 (6)
C1—O1—C9	117.3 (5)	C6—C5—C4	121.9 (6)
C11—N1—C12	120.9 (6)	O2—C10—C9	107.6 (7)
C5—C6—C1	119.5 (6)	N2—C14—C13	112.8 (6)
O3—C11—N1	126.7 (6)	N1—C12—C13	113.4 (6)
O3—C11—O2	123.7 (6)	O1—C9—C10	106.9 (6)
N1—C11—O2	109.6 (6)	O4—C16—C15	111.2 (6)
C12—C13—C14	112.9 (6)	C3—C2—C1	118.7 (7)
N2—C15—C16	109.9 (6)	C2—C3—C4	122.4 (7)
O1—C1—C2	124.0 (6)	C2—C3—C7	118.6 (7)
O1—C1—C6	116.0 (6)	C4—C3—C7	118.9 (7)
C2—C1—C6	120.0 (7)	N3—C7—C3	178.5 (18)
N4—C8—C4	179.5 (10)		

X-ışınları kırınımı sonucunda sentezlenen maddenin hedeflenen maddeye ulaşıldığı görülmektedir. Elde edilen maddenin PLATON şekli aşağıdaki gibidir.

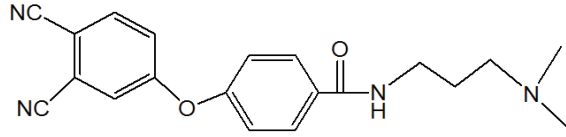


Şekil 4.5. Elde edilen $[C_{18}H_{22}N_4O_4]$ kristalinin Platon görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi

Elde edilen maddenin datası kullanılarak yapı çözülebilmekte fakat arıtım işlemleri sonucunda $R_{int}=0.111$, $R=0.121$ ve $wR=0.254$ yansımaya ve güvenilirlik değerleri kabul edilen değerlerden daha yüksek çıktığından dolayı, kristalin tekrardan sentezlenip datanın tekrar toplatılması gerekmektedir. Bu durumda kristalin ilgili diğer hesapları (hidrojen bağ geometrisi dihedral açılar vs.) ve yorumları yapılmamıştır. Madde tekrar sentezlendikten sonra bütün aşamaları tekrarlanıp son durumun yorumları ve hesapları yapılacaktır.

4.4. Bileşik IV C₂₀H₂₂N₄O₃

[C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğinin ön görülen şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.6. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğinin ön görülen şekli

MoK α ışınları kullanılarak 11419 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 4167 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür. Soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3181 yansıma gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 programıyla çözülmüştür.

Hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra arıtımın ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik olarak SHELXL-97 programıyla arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak 4167 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3181 yansıma ve 332 parametre için güvenilirlik kriteri $R = 0.049$ olarak elde edildi (Tablo 4.20.).

Tablo 4.20. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiminin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

Crystal Parametreleri			
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₂ , (H ₂ O)	a (Å)	12.9004(17)
Formül ağırlığı	366.42	b (Å)	10.5012(13)
Kristal sistemi	Monoklinik	c (Å)	14.1343(19)
Uzay grubu	P 21/c	α	90.000 ⁰
Hall sembolü	-P 2ybc	β	99.819(5)
Ortam sıcaklığı (°K)	120	γ	90.000 ⁰
Molekül sayısı (Z)	4	V (Å ³)	1886.7(4)
D _x (Mg m ⁻³)	1.290	renk/şekil	Colorless / Block
μ (mm ⁻¹)	0.089	Boyutlar (mm)	0.12 x 0.21 x 0.41
Data toplama			
Radyasyon kaynağı	Micro focus sealed tube	Max. geçr. T _{max}	0.746
Monokromatör	multilayer QUAZAR mirrors	R _{int}	0.048
Tarama	ϕ and ω	$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	1.6 ⁰ / 27.1 ⁰
Ölçülen yansıma sayısı	11419	<i>h</i>	-16 → 16
Bağımsız yansıma sayısı	4167	<i>k</i>	-13 → 8
Soğurma düzeltmesi	Multi-Scan	<i>l</i>	-18 → 8
Min. geçirgenlik T _{min}	0.548	F _(0,0,0)	776
Yapı çözümü ve Arıtımı			
Arıtılan yansıma I > 2 σ (I)	3181	Restraints	0
Arıtım parametresi	F ²	S	1.03
Bilgisayar programları	ShelXS-97, ShelXL-97	R F ₀ - F _c / F ₀	0.049
Yapı çözümü	Direct Methods	wR	0.104
Hidrojen atomları	Geo. and diff - fourier	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.30
Parametre sayısı	332	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0.27

Tablo 4.21. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å)

Atomlar	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O2	0.89190 (10)	0.80538 (12)	0.12674 (9)	0.0270 (3)
O1	0.67289 (10)	0.57054 (11)	0.44707 (9)	0.0267 (3)
C15	0.88129 (13)	0.85832 (16)	0.20237 (12)	0.0197 (4)
N2	0.84236 (12)	1.30424 (14)	0.03388 (11)	0.0258 (4)
C12	0.82072 (13)	0.79391 (16)	0.26932 (12)	0.0189 (4)
N1	0.92472 (12)	0.97059 (14)	0.22695 (11)	0.0219 (3)
N3	0.44300 (14)	0.98880 (15)	0.59877 (12)	0.0311 (4)
C8	0.45957 (14)	0.71683 (16)	0.73889 (13)	0.0235 (4)
C11	0.76044 (13)	0.68927 (16)	0.23523 (12)	0.0209 (4)
C1	0.62357 (13)	0.61497 (16)	0.51865 (12)	0.0210 (4)
C4	0.51638 (13)	0.68107 (16)	0.66444 (12)	0.0206 (4)
N4	0.41365 (14)	0.74624 (16)	0.79742 (12)	0.0325 (4)
C14	0.77728 (14)	0.75656 (17)	0.42502 (13)	0.0233 (4)
C2	0.57725 (14)	0.73407 (16)	0.51652 (12)	0.0208 (4)
C16	0.99505 (14)	1.02943 (19)	0.16924 (14)	0.0254 (4)
C10	0.70883 (14)	0.61853 (17)	0.29414 (12)	0.0213 (4)
C13	0.82785 (14)	0.82720 (17)	0.36505 (12)	0.0218 (4)
C5	0.56372 (15)	0.56299 (17)	0.66438 (13)	0.0244 (4)
C7	0.47917 (14)	0.89060 (17)	0.59307 (12)	0.0234 (4)
C9	0.71793 (13)	0.65279 (16)	0.38897 (12)	0.0208 (4)
C3	0.52457 (13)	0.76623 (16)	0.59006 (12)	0.0203 (4)
C17	0.93852 (15)	1.10369 (18)	0.08370 (13)	0.0247 (4)
C6	0.61709 (14)	0.53064 (17)	0.59192 (13)	0.0243 (4)
C18	0.88303 (15)	1.22005 (18)	0.11356 (13)	0.0247 (4)
C20	0.80241 (18)	1.4204 (2)	0.07054 (17)	0.0350 (5)
C19	0.75928 (19)	1.2438 (2)	-0.03338 (17)	0.0388 (5)
O3	0.03612 (13)	0.61391 (15)	0.10157 (11)	0.0391 (4)

Tablo 4.22. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å²)

Atomlar	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O2	0.0320 (7)	0.0292 (7)	0.0213 (6)	-0.0019 (6)	0.0091 (5)	-0.0044 (5)
O1	0.0395 (8)	0.0164 (6)	0.0281 (7)	0.0020 (5)	0.0166 (6)	0.0011 (5)
C15	0.0191 (8)	0.0209 (9)	0.0186 (8)	0.0040 (7)	0.0016 (6)	0.0016 (7)
N2	0.0268 (8)	0.0211 (8)	0.0300 (8)	-0.0018 (6)	0.0062 (7)	0.0022 (6)
C12	0.0193 (8)	0.0178 (8)	0.0196 (8)	0.0056 (7)	0.0031 (6)	0.0017 (6)
N1	0.0261 (8)	0.0204 (8)	0.0200 (8)	-0.0014 (6)	0.0058 (6)	0.0016 (6)
N3	0.0406 (10)	0.0238 (9)	0.0308 (9)	0.0051 (7)	0.0116 (7)	0.0024 (7)
C8	0.0292 (9)	0.0165 (9)	0.0256 (9)	-0.0008 (7)	0.0070 (8)	0.0026 (7)
C11	0.0222 (9)	0.0217 (9)	0.0179 (8)	0.0023 (7)	0.0014 (7)	-0.0017 (7)
C1	0.0234 (9)	0.0181 (9)	0.0221 (8)	-0.0004 (7)	0.0052 (7)	-0.0023 (7)
C4	0.0210 (8)	0.0194 (9)	0.0219 (8)	-0.0024 (7)	0.0056 (7)	-0.0007 (7)
N4	0.0397 (10)	0.0270 (9)	0.0339 (9)	0.0025 (7)	0.0154 (8)	-0.0002 (7)
C14	0.0300 (10)	0.0230 (9)	0.0169 (9)	0.0007 (7)	0.0037 (7)	-0.0003 (7)
C2	0.0248 (9)	0.0178 (9)	0.0200 (8)	-0.0005 (7)	0.0043 (7)	0.0034 (7)
C16	0.0216 (9)	0.0265 (10)	0.0288 (10)	-0.0024 (8)	0.0061 (8)	0.0040 (8)
C10	0.0203 (9)	0.0178 (9)	0.0260 (9)	0.0007 (7)	0.0042 (7)	-0.0018 (7)
C13	0.0258 (9)	0.0187 (9)	0.0207 (8)	-0.0004 (7)	0.0038 (7)	-0.0020 (7)
C5	0.0310 (10)	0.0195 (9)	0.0241 (9)	-0.0010 (8)	0.0082 (7)	0.0047 (7)
C7	0.0281 (9)	0.0204 (9)	0.0223 (9)	-0.0019 (7)	0.0061 (7)	0.0011 (7)
C9	0.0232 (9)	0.0168 (8)	0.0233 (8)	0.0049 (7)	0.0067 (7)	0.0039 (7)
C3	0.0207 (8)	0.0171 (8)	0.0227 (9)	-0.0001 (7)	0.0020 (7)	0.0002 (7)
C17	0.0265 (9)	0.0236 (10)	0.0251 (9)	-0.0014 (8)	0.0075 (8)	0.0021 (7)
C6	0.0296 (10)	0.0165 (9)	0.0281 (9)	0.0029 (7)	0.0087 (8)	0.0030 (7)
C18	0.0246 (9)	0.0242 (10)	0.0259 (9)	-0.0021 (7)	0.0058 (8)	0.0008 (7)
C20	0.0363 (12)	0.0265 (11)	0.0441 (13)	0.0047 (9)	0.0126 (10)	0.0021 (9)
C19	0.0385 (12)	0.0282 (12)	0.0443 (13)	-0.0024 (9)	-0.0088 (10)	0.0054 (10)
O3	0.0508 (10)	0.0340 (8)	0.0375 (8)	0.0147 (7)	0.0217 (7)	0.0140 (7)

Tablo 4.23. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait atomların bağ uzunlukları (Å)

O2—C15	1.233 (2)	C2—H2	0.93 (2)
O1—C1	1.366 (2)	C16—C17	1.517 (3)
O1—C9	1.386 (2)	C16—H16B	0.99 (2)
C15—N1	1.326 (2)	C16—H16A	1.01 (2)
C15—C12	1.488 (2)	C10—C9	1.373 (2)
N2—C19	1.452 (3)	C10—H10	0.95 (2)
N2—C20	1.454 (3)	C13—H13	0.96 (2)
N2—C18	1.457 (2)	C5—C6	1.371 (3)
C12—C11	1.384 (2)	C5—H5	0.96 (2)
C12—C13	1.385 (2)	C7—C3	1.435 (2)
N1—C16	1.457 (2)	C17—C18	1.512 (3)
N1—H1	0.89 (2)	C17—H17B	1.00 (2)
N3—C7	1.140 (2)	C17—H17A	0.97 (2)
C8—N4	1.139 (2)	C6—H6	0.96 (2)
C8—C4	1.431 (2)	C18—H18A	0.99 (2)
C11—C10	1.370 (2)	C18—H18B	1.01 (2)
C11—H11	0.950 (18)	C20—H20C	0.99 (2)
C1—C6	1.376 (2)	C20—H20A	1.01 (3)
C1—C2	1.384 (2)	C20—H20B	0.98 (2)
C4—C5	1.382 (2)	C19—H19A	1.02 (3)
C4—C3	1.398 (2)	C19—H19B	0.99 (3)
C14—C13	1.372 (3)	C19—H19C	0.99 (3)
C14—C9	1.379 (2)	O3—H101	0.96 (3)
C14—H14	0.933 (19)	O3—H102	0.88 (3)
C2—C3	1.377 (2)		

Tablo 4.24. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait atomların bağ açıları (°)

C1—O1—C9	121.42 (13)	C12—C13—H13	120.8 (12)
O2—C15—N1	121.57 (16)	C6—C5—C4	120.07 (17)
O2—C15—C12	119.61 (16)	C6—C5—H5	121.9 (13)
N1—C15—C12	118.80 (15)	C4—C5—H5	118.0 (13)
C19—N2—C20	109.46 (17)	N3—C7—C3	177.61 (19)
C19—N2—C18	111.66 (15)	C10—C9—C14	121.16 (16)
C20—N2—C18	109.66 (16)	C10—C9—O1	116.13 (15)
C11—C12—C13	118.69 (16)	C14—C9—O1	122.43 (15)
C11—C12—C15	117.65 (15)	C2—C3—C4	121.40 (16)
C13—C12—C15	123.48 (16)	C2—C3—C7	120.12 (16)
C15—N1—C16	120.41 (16)	C4—C3—C7	118.45 (16)
C15—N1—H1	119.9 (15)	C18—C17—C16	112.28 (16)
C16—N1—H1	119.2 (15)	C18—C17—H17B	111.9 (12)
N4—C8—C4	179.2 (2)	C16—C17—H17B	108.3 (12)
C10—C11—C12	121.41 (16)	C18—C17—H17A	110.3 (13)
C10—C11—H11	120.1 (11)	C16—C17—H17A	107.9 (13)
C12—C11—H11	118.5 (11)	H17B—C17—H17A	105.8 (17)
O1—C1—C6	115.68 (15)	C5—C6—C1	120.37 (17)
O1—C1—C2	123.12 (15)	C5—C6—H6	121.8 (12)
C6—C1—C2	121.09 (16)	C1—C6—H6	117.8 (12)
C5—C4—C3	118.90 (16)	N2—C18—C17	113.56 (15)
C5—C4—C8	121.17 (16)	N2—C18—H18A	106.2 (11)
C3—C4—C8	119.93 (15)	C17—C18—H18A	110.9 (11)
C13—C14—C9	119.45 (16)	N2—C18—H18B	112.0 (11)
C13—C14—H14	120.9 (12)	C17—C18—H18B	108.8 (12)
C9—C14—H14	119.5 (12)	H18A—C18—H18B	104.9 (16)
C3—C2—C1	118.15 (16)	N2—C20—H20C	107.3 (12)
C3—C2—H2	119.1 (12)	N2—C20—H20A	113.2 (13)
C1—C2—H2	122.8 (12)	H20C—C20—H20A	110.1 (18)
N1—C16—C17	113.80 (15)	N2—C20—H20B	110.6 (14)
N1—C16—H16B	106.5 (12)	H20C—C20—H20B	109.7 (19)
C17—C16—H16B	110.1 (11)	H20A—C20—H20B	106.0 (19)
N1—C16—H16A	105.1 (12)	N2—C19—H19A	111.6 (13)
C17—C16—H16A	110.9 (12)	N2—C19—H19B	109.2 (14)
H16B—C16—H16A	110.1 (16)	H19A—C19—H19B	107 (2)

Tablo 4.24. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşğine ait atomların bağ açıları (°) (devamı)

C11—C10—C9	118.79 (17)	N2—C19—H19C	112.9 (15)
C11—C10—H10	121.9 (11)	H19A—C19—H19C	107 (2)
C9—C10—H10	119.2 (11)	H19B—C19—H19C	109 (2)
C14—C13—C12	120.50 (17)	H101—O3—H102	99 (2)
C14—C13—H13	118.6 (12)		

Tablo 4.25. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait atomların torsiyon açıları (°)

O2—C15—C12—C11	-13.1 (2)	C11—C10—C9—C14	0.3 (3)
N1—C15—C12—C11	168.46 (15)	C11—C10—C9—O1	-173.73 (15)
O2—C15—C12—C13	161.90 (16)	C13—C14—C9—C10	0.3 (3)
N1—C15—C12—C13	-16.5 (2)	C13—C14—C9—O1	173.87 (16)
O2—C15—N1—C16	-5.9 (2)	C1—O1—C9—C10	-142.74 (16)
C12—C15—N1—C16	172.50 (15)	C1—O1—C9—C14	43.3 (2)
C13—C12—C11—C10	-0.4 (3)	C1—C2—C3—C4	-0.9 (3)
C15—C12—C11—C10	174.86 (15)	C1—C2—C3—C7	177.35 (16)
C9—O1—C1—C6	-156.74 (16)	C5—C4—C3—C2	1.0 (3)
C9—O1—C1—C2	26.8 (2)	C8—C4—C3—C2	-178.96 (16)
N4—C8—C4—C5	-153 (16)	C5—C4—C3—C7	-177.27 (16)
N4—C8—C4—C3	27 (16)	C8—C4—C3—C7	2.8 (2)
O1—C1—C2—C3	176.43 (16)	N3—C7—C3—C2	-161 (5)
C6—C1—C2—C3	0.2 (3)	N3—C7—C3—C4	17 (5)
C15—N1—C16—C17	84.2 (2)	N1—C16—C17—C18	66.6 (2)
C12—C11—C10—C9	-0.2 (3)	C4—C5—C6—C1	-0.3 (3)
C9—C14—C13—C12	-0.9 (3)	O1—C1—C6—C5	-176.12 (16)
C11—C12—C13—C14	0.9 (3)	C2—C1—C6—C5	0.4 (3)
C15—C12—C13—C14	-174.03 (16)	C19—N2—C18—C17	65.6 (2)
C3—C4—C5—C6	-0.4 (3)	C20—N2—C18—C17	-172.88 (16)
C8—C4—C5—C6	179.56 (17)	C16—C17—C18—N2	170.71 (15)

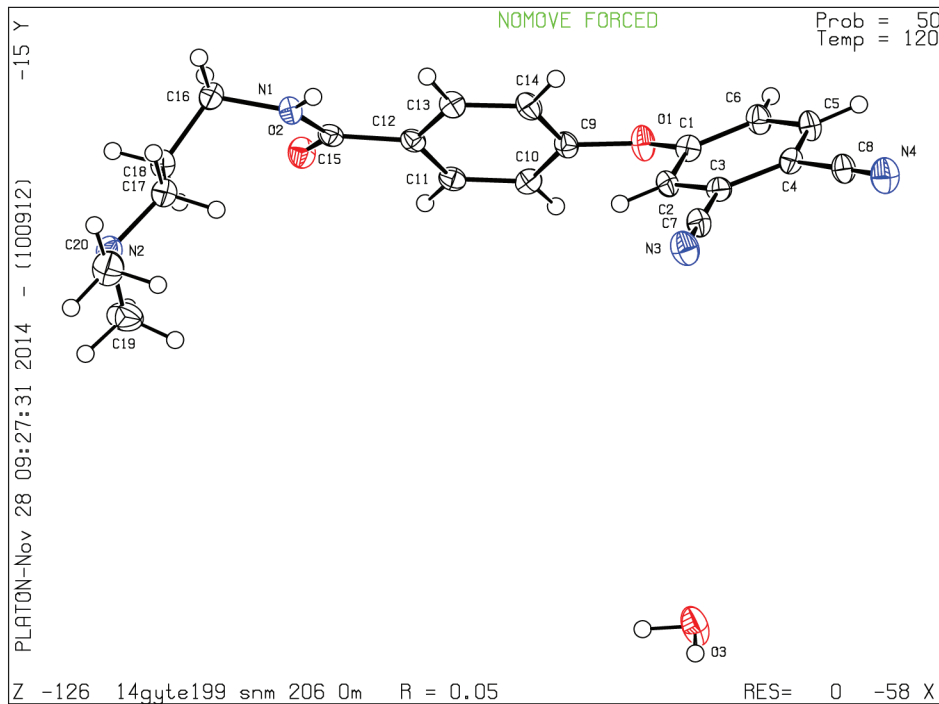
Tablo 4.26. [C₂₀H₂₂N₄O₃] bileşiğine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D – H ... A	D – H	H ... A	D ... A	D – H ... A
N1 – H1 ... O3	0.90(2)	1.99(2)	2.824(2)	154(2)
O3 – H101 ... N2 ⁱ	0.97(3)	1.86(3)	2.808(2)	167(3)
O3 – H102 ... O2 ⁱⁱ	0.89(3)	1.92(3)	2.803(2)	175(3)
C2 – H2 ... N3 ⁱⁱⁱ	0.93(2)	2.48(2)	3.324(2)	151.3(16)
C5 – H5 ... N3 ^{iv}	0.96(2)	2.61(2)	3.453(3)	146.4(17)
C13 – H13 ... O3	0.96(2)	2.57(2)	3.476(2)	158.9(16)
C14 – H14 ... O2 ^v	0.93(2)	2.31(2)	3.050(2)	135.6(16)
C16 – H16A ... Cg2 ^{vi}	1.01 (2)	2.98(2)	3.660(2)	125.3(15)

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

X-ışınları kırınımı analizi sonucunda elde edilen sonuçlara göre maddenin ön görüldüğü şekilde sentezlendiği görülmektedir. Ön görülen şekle ek olarak kristal asimetrik biriminde koordine olmamış 1 adet su molekülü görülmektedir.

Kristal yapı içerisinde molekül içi N – H...O, O – H...N, O – H...O ve C – H...O güçlü hidrojen bağları molekülleri birbirine bağlayarak supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır. A(C9 – C10 – C11 – C12 – C13 – C14) benzen halkasının kütle merkezi Cg1 ve B (C1 – C2 – C3 – C4 – C5 – C6) benzen halkasının kütle merkezi Cg2 olmak üzere; benzen-benzen halkaları arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimi (simetri kodu; x, 1/2 -y, -1/2 +z) Cg1 – Cg2 bağ uzunluğu 4.0997 (11) Å dur. Bu sentroid – sentroid bağ uzunluğu supramoleküler yapıyı oluşturmada etkili değildir. Ayrıca Kristal yapı içerisinde bir adet zayıf C – H ... π etkileşimi de bulunmaktadır.



Şekil 4.7. Elde edilen [C₂₀H₂₂N₄O₃] kristalinin PLATON görüntüsü ve atomların isimlendirilmesi

A ve B benzen halkalarının düzlemleri arasındaki dihedral açı 60.40 (5)° dir. A benzen halkasının düzlemiyle bitişiğindeki O2 – C15 – N1 grubu düzlemi arası dihedral açı 15.83 (23)° dir.

Molekül içindeki ftalonitril grubunun bağlandığı oksijen atomuna olan bağ uzunluğu $C1 - O1 = 1.3660 (20) \text{ \AA}$ ve $C1 - O1 - C9 = 121.42 (13)^\circ$ bağ açısı, literatürdeki;

3-(prop-2-yn-1-yloxy)benzene-1,2-dicarbonitrile bileşiğindeki $1.3450(40) \text{ \AA}$ ve $118.50(3)^\circ$ [39] ;

4,5-Bis(2,4-di-tert-butylphenoxy)-phthalonitrile bileşiğindeki $1.3588(19) \text{ \AA}$, $1.3578(19) \text{ \AA}$ ve $118.38(12)^\circ$, $120.00(12)^\circ$ [40] ;

4,5-Bis(4-methoxyphenoxy)phthalonitrile bileşiğindeki $1.3719(19) \text{ \AA}$, $1.3633 (19) \text{ \AA}$ ve $120.46(13)^\circ$, $117.85(12)^\circ$ [41];

4-{2-[(4-Chlorophenyl)iminomethyl]-phenoxy}phthalonitrile bileşiğindeki $1.3663 (19) \text{ \AA}$ ve $120.84(11)^\circ$ [42];

olan bağ uzunluk ve açıları kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] MOSER, F. H. and THOMAS, A. L., The Phthalocyanines, Volume I : Properties, pp.5, Florida, 1983.
- [2] KOBAYASHI, N., KONDO, R., OSA, T., New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 112, 9640, 1990.
- [3] LEZNOFF, C. C. and LEVER, A. B. P., Phthalocyanines: Properties and applications, Vols. 1,2,3 and 4., VCH Publishers Inc., Weinheim and New York, 1989-1996.
- [4] BRAUN, A. and TCHERNIAC, J., Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714, 1907.
- [5] KRISHNAMACHARI, K. A. V. R. Am. J. Clin. Nutr, 27, pp.108–111, 1974.
- [6] BIGOLI, F. BRAIBANTI, A. PELLINGHELLI, M. A. & TIRIPICCHIO, A. Acta Cryst. B28, pp. 962–966, 1972.
- [7] ANTOLINI, L., BATTAGLIA, L. P. CORRADI, A. B. MARCOTRIGIANO, G., MENABUE, L., PELLACANI, G. C. & SALADINI, M. Inorg. Chem. 21, pp. 1391–1395, 1982.
- [8] CHEN, H. J. & CHEN, X. M., Inorg. Chim. Acta, 329, pp. 13–21, 2002.
- [9] AMIRASLANOV, I. R., MAMEDOV, KH. S., MOVSUMOV, E. M., MUSAEV, F. N. & NADZHAFOV, G. N., Zh. Strukt. Khim. 20, pp. 1075–1080, 1979.
- [10] HAUPTMANN, R. KONDO M. & KITAGAWA, S. KRISTALLOGR, Z., New Cryst. Struct. 215, pp. 169–172, 2000.
- [11] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 6th Edition, John Willey & Sons, Inc, 1986.
- [12] ROENTGEN, W. C., On a New Of Rays, Ann. Phys. Chem. 64, 1-11, 1898.

- [13] THOMSON, J. J., Conduction of electricity through gases, Cambridge University Press, England. 3rd Ed., Vol. 2, 256, 1933.
- [14] RIECK, G. D. & MAC GILLAVRY, C. H., International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3, Physical and Chemical Tables. The Kynoch Press, Birmingham, England, 1960.
- [15] AZAROFF, V. L., Elements of X-Ray Crystallography. M.C. Graw- Hill Company, New York. 595 p, 1969.
- [16] GLUSKER, J.P., TRUEBLOOD, K. N. Crystal Structure Analysis, Oxford University Press, 2010.
- [17] CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. 1st edition, 1956. 2nd edition, 1978. 3rd edition, with S.R. Stock, Addison-Wesley: Reading, MA, (2001).
- [18] WILSON, A.J.C., Nature, 150, 150, 1942.
- [19] LONSDALE, K., Acta Cryst., 1, 142, 1948.
- [20] PASKIN, A., Acta Cryst., 10, 667, 1957.
- [21] HOLMES, D. R., Acta Cryst., 6, 301, 1953.
- [22] COCHRAN, W., Acta Cryst., 7, 503, 1954.
- [23] CRUICKSHANK, D. W. J., Acta Cryst., 9, 747, 1956.
- [24] STOUT, G. H., JENSEN, L. H., X-Ray Structure Determination, 1989.
- [25] LADD, M. F. C., & PALMER, R. A., Structure Determination X-Ray Crystallography, Plenum Press, New York, 1985.
- [26] GIACOVAZZO, C., MONACO, H. L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., CATTI, M., 1992. Reported Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography. Oxford Uni. Press, 1995.
- [27] KARLE, J., HAUPTMAN, H., Acta Cryst., 9, 635, 1956.
- [28] SMART APEX II USER MANUAL VERSION 5.
- [29] FARRUGIA, L. J., WinGX Program for Crystallography Package, J. Appl. Cryst., 32, 837-838, 1999.
- [30] SHELDRIK, G. M., SHELXS-97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, 1997.

- [31] SPEK, A. L., PLATON/PLUTON. Molecular Graphics Program. Version of May 1997, University of Utrecht, The Netherlands, 1997.
- [32] HÖKELEK, T., ÇAYLAK N. & NECEFOĞLU, H., Acta Cryst. E64, pp. m505–m506, 2008.
- [33] HÖKELEK, T. & NECEFOĞLU, H., Acta Cryst. E63, m821–m823, 2007.
- [34] HÖKELEK, T., ÇAYLAK N. & NECEFOĞLU, H., Acta Cryst. E63, m2561– m2562, 2007.
- [35] HÖKELEK, T. NECEFOĞLU H. & BALCI, M., Acta Cryst. C51, 2020–2023, 1995.
- [36] HÖKELEK, T. & NECEFOĞLU, H. Acta Cryst. C52, 1128–1131, 1996.
- [37] HÖKELEK, T. & NECEFOĞLU, H. Acta Cryst. C53, 187–189, 1997.
- [38] HÖKELEK, T. BUDAK, K. & NECEFOĞLU, H. Acta Cryst. C53, 1049–1051, 1997.
- [39] CHIN YEE J., NORZIANAH BINTI H. S., AI LING T., DAVID J. Y. AND EDWARD R. T. T., Acta E69, o1074, 2013.
- [40] JOHANNES H., VAN T. T., MULLER J. AND BAREND C. B. B., Acta E67, o705-o706, 2011.
- [41] LIJUAN Y., XIAOLE Z., YINGHUI Y., RENJIE L. AND TIANYOU P. Acta E66, o2527, 2010.
- [42] MARİFE T., GÖKHAN A., FERDA E., ERBİL A. AND AHMET E., Acta E65, o1032, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Hasan Pişkin, 11.10.1988 de Antalya ilinin Alanya ilçesinde doğdu. İlk ve orta eğitimini Alanya Atatürk İlköğretim okulunda tamamladı. Lise eğitimini 2005 Alanya Lisesinde tamamladı. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesinden mezun oldu. 2011- 2012 eğitim öğretim yılında Sakarya Üniversitesinde yüksek lisans eğitimine başladı.