

**BAZI HİDRAZON VE FORMAZAN KOMPLEKSLERİNİN
X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ, TEORİK YÖNTEM VE YARI
DENEYSEL YÖNTEMLER İLE YAPI ANALİZİ
(Doktora Tezi)**

Tuncay TUNÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2004**

ÖZET

Bu çalışmada, tıpta, teknolojiye, analitik kimyada kullanım alanı bulan hidrazon ve formazan bileşikler sentezlendi. Uygun kristalleri elde edilenlerin kristal yapıları, x-ışınları tek kristal yöntemiyle belirlendi. Uygun kristalleri elde edilemeyen bileşiklerin kristal yapıları ise teorik ve yarı deneysel metotlar ile belirlendi ve kıyaslandı. Ayrıca, x-ışınları tek kırınım yöntemiyle yapıları aydınlatılan bileşikler de, teorik ve yarı deneysel metotlarla çalışılarak yapıları belirlendi, bulunan sonuçlar kıyaslandı. Yapı analizinde kullanılan şiddet verileri Enraf-Nonius CAD-4 ve Stoe IPDS-2 kırınım metrelerinde MoK_{α} ışını kullanılarak toplanmıştır. Kristal yapı çözümü SHELXS97 ve SHELXL97 kristal yapı çözüm ve arıtım programları kullanılarak yapılmıştır. Moleküler diyagram ve şekiller CHEMWIN, ORTEPIII ve DIAMOND programları kullanılarak çizilmiştir. Bileşiklerin kimyasal hesaplamaları ve moleküler modellemesi Alchemy 2000 programı içinde bulunan ve teorik hesaplama yapan Molecular Mechanics (MM3), yarı deneysel hesaplamalar yapan Parametrized Model 3 (PM3) ve Austin Model 1 (AM1) alt programları kullanılarak yapılmıştır. Özellikle formazan olarak adlandırılan bileşiklerde, farklı grupların ana yapıya bağlanmasının moleküler şekillenime etkisi araştırılmış ve bu bileşiklerin en olası üç boyutlu şekillenimleri elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 404.05.01

Anahtar Kelimeler : Hidrazon, Formazan, MM3, PM3, AM1
Sayfa Adedi : 139
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

**THE STRUCTURAL ANALYSIS OF SOME HIDRAZONE
AND FORMAZAN COMPLEXES BY USING X-RAY DIFFRACTION,
THEORETICAL AND SEMI-EMPIRICAL METHODS.**

(Ph.D Thesis)

Tuncay TUNÇ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

Haziran 2004

ABSTRACT

In this study, a series hidrazone and formazan compounds synthesized that have found widespread application in medicine, technology and analytical chemistry. The structures of good quality crystals of these compounds have been determined by x-ray diffraction. The structures of poor quality crystals of these compounds have been determined and compared by theoretical and semi-empirical methods besides. The compounds that determined crystal structures by x-ray diffraction method have been determined by theoretical and semi-empirical methods too. The results have been compared. Intensity data used for structure analysis were collected on an Enraf-Nonius CAD4 and Stoe IPDS-2 diffractometers with MoK_{α} radiation. The structures were determined by SHELXS97, SHELXS86 and SHELXL97 crystal structure determination and refinement programs. The figures of molecules and chemical diagrams were drawn by CHEMWIN, ORTEPIII and DIAMOND programs. The molecular models and the chemical computations of compounds have been made by Molecular Mechanics (MM3) program for theoretical methods, Parametrized Model 3 (PM3) and Austin Model 1 (AM1) programs for semi-empirical methods inside Alchemy 2000 package. Especially, In formazan compounds, it has been investigated the effect to molecular conformation of different substituents bonding with basic structure and drawn 3D conformations.

Science Code : 404.05.01
Key Words : Hidrazone, Formazan, MM3, PM3, AM1
Page Number : 139
Adviser : Prof Dr. Rahmi YAĞBASAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, yol gösteren bilgi ve tecrübelerini paylaştığım hocam Sayın Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN'a, kristallerin

sentezlenmesi ve kimyasal yorumlarında yardımcı olan, hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Habibe TEZCAN'a, x-ışınları yapı analizinde, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Sayın Yard. Doç. Dr. Musa SARI'ya, kristal verilerinin toplanmasında ve yapı çözümünde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Sayın Prof. Dr. Engin KENDİ, Sayın Dr. Ertan ŞAHİN'e ve Alchemy programı kullanımını sağlayan Sayın Prof. Dr. Semra İDE'ye içtenlikle teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması....	29
Çizelge 2.2. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması....	30
Çizelge 2.3. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması....	30
Çizelge 2.4. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması....	32
Çizelge 4.1. MM3 tarafından hesaplanan ve enerji değerlerini gösteren örnek tablo.....	44
Çizelge 8.1. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve arıtım verileri.....	75
Çizelge 8.2. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	76
Çizelge 8.3. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik sıcaklık parametreleri.....	77
Çizelge 8.4. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için atomlar arası bağ uzunlukları	77
Çizelge 8.5. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için atomlar arası bağ açıları.....	78
Çizelge 8.6. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için bükülme açıları.....	79
Çizelge 8.7. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için hidrojen bağ geometrisi.....	79
Çizelge 8.8. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve arıtım verileri....	84
Çizelge 8.9. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	85
Çizelge 8.10. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik sıcaklık parametreleri.....	86
Çizelge 8.11. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için atomlar arası bağ uzunlukları	87
Çizelge 8.12. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için atomlar arası bağ açıları.....	88
Çizelge 8.13. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için bükülme açıları.....	89
Çizelge 8.14. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için hidrojen bağ geometrisi.....	89
Çizelge 8.15. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve arıtım verileri....	94

Çizelge 8.16. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	95
Çizelge 8.17. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik sıcaklık parametreleri.....	96
Çizelge 8.18. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için atomlar arası bağ uzunlukları.....	96
Çizelge 8.19. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için atomlar arası bağ açıları.....	97
Çizelge 8.20. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için bükülme açıları.....	98
Çizelge 8.21. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için hidrojen bağ geometrisi.....	98
Çizelge 8.22. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve arıtım verileri.....	104
Çizelge 8.23. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri.....	105
Çizelge 8.24. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik sıcaklık parametreleri.....	106
Çizelge 8.25. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için atomlar arası bağ uzunlukları.....	107
Çizelge 8.26. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için atomlar arası bağ açıları.....	107
Çizelge 8.27. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için bükülme açıları.....	108
Çizelge 8.28. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için hidrojen bağ geometrisi.....	108
Çizelge 8.29. Moleküler mekanik sonuçlar.....	116
Çizelge 8.30. Hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları(MM3).....	116
Çizelge 8.31. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları(MM3).....	117
Çizelge 8.32. Hesaplanan bazı seçili bükülme açıları(MM3).....	117
Çizelge 8.33. Hesaplanan bazı oluşum ısısı değerleri.....	118
Çizelge 8.34. Hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları(PM3).....	118
Çizelge 8.35. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları(PM3).....	118

Çizelge 8.36. Hesaplanan bazı seçili bükülme açıları(PM3).....	119
Çizelge 8.37. Hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları(AM1).....	119
Çizelge 8.38. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları (AM1).....	120
Çizelge 8.39. Hesaplanan bazı seçili bükülme açıları(AM1).....	120
Çizelge 8.40. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun bazı seçili bağ uzunluklarının kıyaslanması.....	124
Çizelge 8.41. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun bazı seçili bağ açılarının kıyaslanması.....	124
Çizelge 8.42. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun bazı seçili bükülme açılarının kıyaslanması.....	125
Çizelge 8.43. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun moleküler mekanik sonuçları(MM3).....	125
Çizelge 8.44. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun bazı seçili bağ uzunluklarının kıyaslanması.....	128
Çizelge 8.45. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun bazı seçili bağ açılarının kıyaslanması.....	128
Çizelge 8.46. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun bazı seçili bükülme açılarının kıyaslanması.....	128
Çizelge 8.47. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun moleküler mekanik sonuçları(MM3).....	129

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrazon eldesi için genel denklem.....	2
Şekil 1.2. Formazanların adlandırılması.....	4
Şekil 1.3. Alkan eldesi için bir aldehit ya da ketonun Wolff-Kishner reaksiyonu.....	6

Şekil 1.4. Formazanların oluşum mekanizması.....	6
Şekil 1.5. 1-(p-klorofenil)-3,5 difenilformazan.....	7
Şekil 1.6. Formazanlara Çeşitli Yan Gruplarının(Substitue) Bağlanması.....	9
Şekil 2.1. (a) a yarıçaplı disk şeklindeki maddeyle ışığın saçılımı için form faktörüdür (b) Yüksek enerjili elektron saçılımı için protonun elektirik form faktörüdür.....	11
Şekil 2.2. CAD-4 Difraktometresinin geometrisi.....	15
Şekil 2.3. CAD-4 Difraktometresi.....	16
Şekil 2.4. w-taraması.....	17
Şekil 2.5. w-2θ taraması.....	18
Şekil 2.6. Lorentz Faktörünün Ewald Küresinde gösterimi.....	19
Şekil 2.7. (a) Polarize olmamış x-ışınlarının saçılması (b) Polarize olmamış x-ışınının elektiriksel alan bileşenleri.....	21
Şekil 4.1. Bir toz kırınımının oluşumu.....	39
Şekil 6.1. Bir patterson haritasını çözmek için süperpozisyon metodunun kullanımı.....	53
Şekil 7.1. Fourier metoduyla arıtım.....	65
Şekil 7.2. Fark haritasında bulunan bazı tipik özellikler.....	67
Şekil 8.1. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristalinin ORTEP çizimi.....	80
Şekil 8.2. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristalinin birim hücredeki gösterimi.....	81
Şekil 8.3. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin ORTEP çizimi.....	90
Şekil 8.4. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin birim hücredeki gösterimi.....	91
Şekil 8.5. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin ORTEP çizimi.....	99
Şekil 8.6. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin birim hücredeki gösterimi.....	100
Şekil 8.7. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin ORTEP çizimi.....	109

Şekil 8.8. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin birim hücredeki gösterimi.....	110
Şekil 8.9. Formazan bileşiklerinin kararlı şekillenimleri.....	115
Şekil 8.10. 1,3,5-trifenilformazan bileşiğinde tautomerizm.....	121
Şekil 8.11. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun MM3 programıyla çizilen şekli.....	122
Şekil 8.12. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun PM3 programıyla çizilen şekli.....	123
Şekil 8.13. $C_{13}H_{13}N_3O$ 'nun AM1 programıyla çizilen şekli.....	123
Şekil 8.14. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun MM3 programıyla çizilen şekli.....	126
Şekil 8.15. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun PM3 programıyla çizilen şekli.....	126
Şekil 8.16 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ 'nun AM1 programıyla çizilen şekli.....	127

1. GİRİŞ

Maddelerden saçılan ışınların açısal dağılımlarının ve şiddetlerinin ölçülmesi modern fiziğin gelişmesinde temel bir rol oynamıştır. Kristal yapı analizi genellikle x-ışınlarının, elektronların ya da nötronların maddeyle etkileşmesiyle oluşan kırınım olayına dayanır. Kırınım olayı, ışınımın bütün tipleri için aynı olmasına rağmen

x-ışınları saçılımı özel bir önem arz eder. X-ışınlarının en önemli özellikleri 1896 yılında Röntgen tarafından verildi. Bununla beraber o zamanlardaki optikte kullanılan aletlerle kırılma, yansıma, girişim olayları ölçülemedi. Daha sonraki yıllarda Sommerfeld x-ışını dalga boyunu yaklaşık $0.4\text{\AA}$ olarak ölçtü. 1912 yılında M. Von Laue, Ewald'ın bir makalesinden yola çıkarak difraksiyonda doğal bir örgü olarak kristal kullanımını önerdi. Bu deney Röntgen'in öğrencileri Friedrich ve Knipping tarafından başarıyla yapıldı. 1913 yılında W. L. Bragg ve M. Von. Laue NaCl, KCl, KBr ve KI'ün yapılarını aydınlatmak için x-ışını kırınım desenini kullandı. Böylece sadece birkaç yılda kristal yapının açıklanmasında x-ışınlarının elektromagnetik doğası kesin olarak gösterildi. X-ışınlarının maddeyle etkileşmesi esasen iki metodun anlaşılmasıyla olur.

1- Gelen demetin bazı fotonları enerji azalması olmadan saparlar. Bu sapan ışınlar, gelen dalgadaki gibi tamamen aynı dalga boyuna sahiptirler. Diğer fotonlar küçük bir enerji kaybıyla saçılırlar. Onlar da, gelen dalgadaki dalga boyundan biraz daha büyük dalga boylu Compton dalgasını oluştururlar.

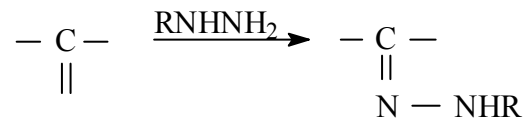
2- Fotonlar hedef atomları tarafından soğurulabilir ve hedef maddenin sıcaklığı yükselebilir. Soğurum eğrisindeki kesikler fotoelektrik etkisiyle olur. Bu durumda foton enerjisi soğurucu elementin iç kabuk elektronlarından birini uzaklaştırmak için kullanılır. Atomun karakteristik dalga boylu bir fotonunun yayılmasıyla bu atom minimum enerji seviyesine geri gelir.

X-ışını yapı analizi çalışmasının esas amacı, birim hücrede atomların konumlarının, elektron yoğunluğu dağılımının ve ısı titreşim parametrelerinin belirlenmesidir. İyi bir yapı analizi bağ uzunluklarını ve açılarını hassas bir şekilde vererek molekül içi etkileşimleri de aydınlatmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan hidrazon ve formazanlar tarafımdan sentezlenmiş ve kristal yapıları incelenmiştir. Sentezlediğimiz hidrazonlar tek kırınım çalışması için uygun şekilde kristallenmiştir. Fakat formazanlarımızın biri hariç diğerleri çok değişik çözücü ve yöntem kullanılmasına rağmen x-ışını tek kristal yöntemi için

uygun şekilde kristallendirilememiştir. Bu nedenle formazanlarımızın yapısı, yarı deneysel (PM3 ve AM1) ve kuantum mekaniksel (MM3) yöntemlerle çözülmüştür.

Bir aldehit veya keton ile bir hidrazinin yoğunlaşma ürünü hidrazon olarak adlandırılır.



Şekil 1.1. Bir hidrazon eldesi için genel denklem

Fenilhidrazinler aldehit ve ketonlarla düzenli yoğunlaşarak fenilhidrazonları verir ve bunlar, genellikle keskin erime noktasına sahip kristal yapılu bileşiklerdir. Dolayısıyla hidrazonların elde edilmesi aldehit ve ketonların açıklanmasında kullanılabilir. Bu amaç için oksimler de kullanılmakla birlikte yüksek molekül ağırlıkları nedeniyle düşük çözünürlükleri olması ve çözültiden kolay izole edilip kristallendirilmeleri nedeniyle hidrazonlar tercih edilirler. Düşük alifatik aldehit ve ketonların fenilhidrazonları çoğunlukla düşük erime noktasına sahiptirler ve bazı ayırtedici amaçların tanımı için uygun değildirler. Bu zorlukları üstesinden gelmek için p-nitrofenilhidrazin ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$), 2-4-dinitrofenilhidrazin ve p-bromfenilhidrazin gibi yan grup (substitute) bağlı fenilhidrazinler kullanılır. Yan grup bağlı fenilhidrazonlar genellikle iyi kristallenirler ve düşük çözünürlük ve yüksek erime noktasına sahiptirler.

Bir keton ve aldehitin bir hidrazin (H_2NNH_2) ile KOH ortamında muameleye tutularak imin oluşma reaksiyonu ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak Ludwig Wolff ve N.M Kishner tarafından keşfedildi. Bu bir keton ve aldehiti bir alkana çevirmek için geçerli bir metottur.

$R_2C = O \rightarrow R_2CH_2$ Wolff-Kishner reaksiyonunun orijinali 240°C gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılmasıyla oda sıcaklığı civarında da reaksiyon gerçekleşebilir.

Wolff-Kishner reaksiyonu bir hidrazon ara formuna neden olmaktadır ($R_2C = NNH_2$). Baz katalizlenmesiyle çift bağ göçü oluşur ve alkan ürünü elde edildiğinde N_2 gazı reaksiyondan ayrılır. Baz, bir hidrazon anyonu oluştururken zayıf asidik NH protonlarından birini ortadan kaldırdığından çift bağ göçü oluşur. Hidrazon anyonu birleşik bir rezonans yapıya sahip olduğundan azot ve karbondaki negatif yükler arasında çift bağ oluşur. Sonraki adım azot kaybı ve bir alkil anyon formudur ki, bu olay N_2 molekülünün büyük termodinamik düzenliliği ile yürütülür. Reaksiyon basamakları Şekil 1.3' de gösterilmektedir.

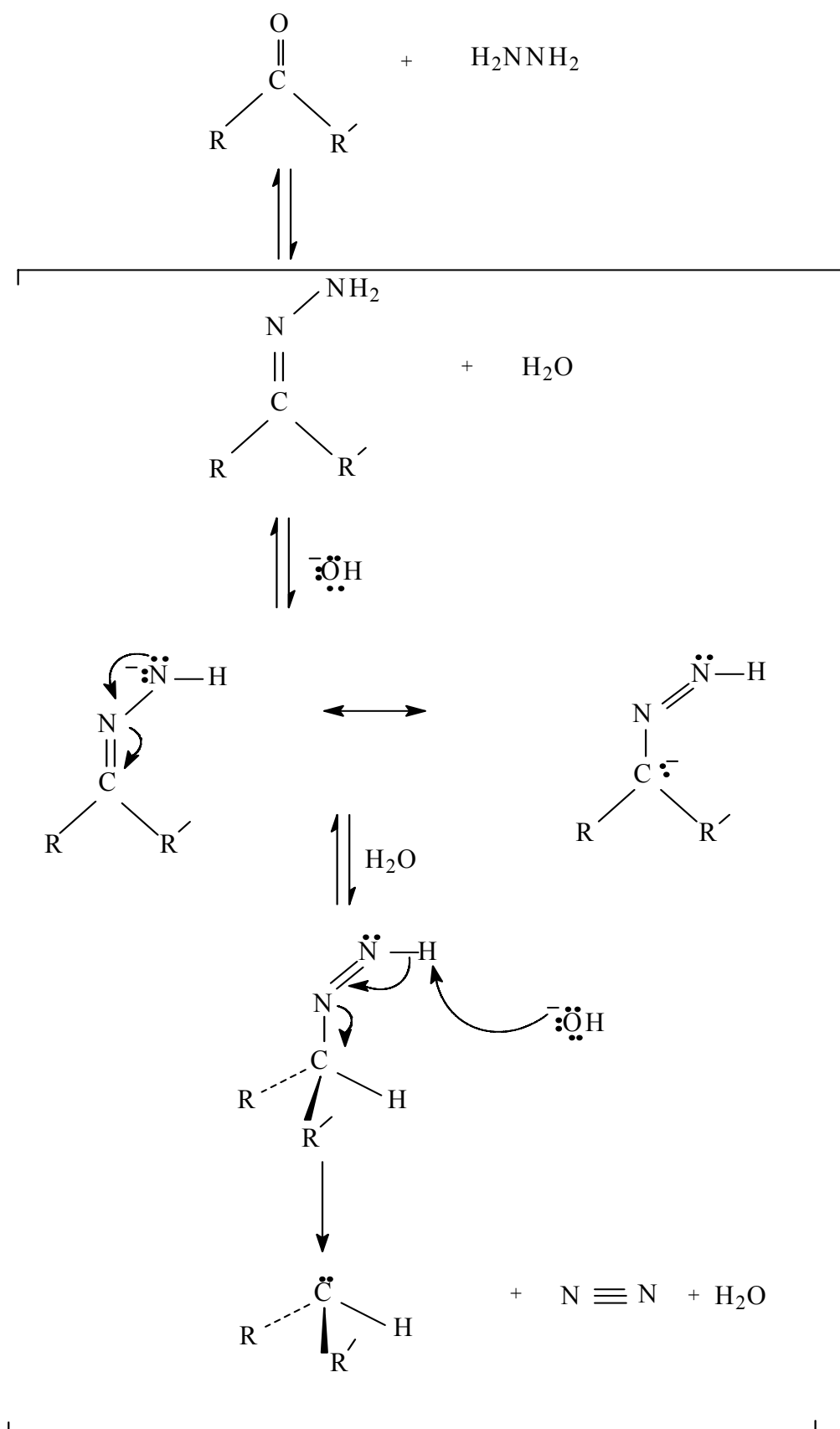
Hidrazonlar eser metal iyonlarının spektrometrik ve fluometrik açıklanmasında şelat ligantlar olarak kullanılmaktadır (1-2). Bu bileşiklerin çoğu tıpta, teknolojiye ve analitik kimyada kullanım alanı bulmaktadır(3). Son yıllarda bir pridil grup ihtiva eden arilhidrazon bileşikler çok fazla ilgi çekmektedir.

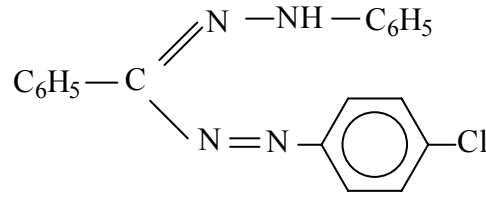
Formazanlar, $-N = N - C = N - NH -$ zincirini içeren bileşiklerdir. Formazanların ilk tanımlamasında *formazil* kelimesi kullanılmıştır(4). Ancak bu tanımlama yan grup bağlı fenil (substituted fenil) yerine başka grupların geçmesi veya yerlerinin değişmesi durumunda yetersiz kalmıştır(5). Daha sonraları bu tür bileşikler *azo bileşiklerinin fenilhidrazon türevleri* olarak adlandırılmış ancak formazanların tautomerize olması ve buna bağlı olarak azo çift bağının yerinin sabit olmayışı nedeniyle bu adlandırma biçimi de yeterli olmamıştır. Son olarak formazan iskeletini temel alarak 1, 3, 5 konumlarına bağlanan yan grup adlarını sırasıyla belirtip formazan kelimesi eklenerek adlandırılmıştır(6).

Örneğin,



Şekil 1.2. Formazanların adlandırılması





Şekil 1.5. 1-(p-klorofenil)-3,5-difenilformazan

Formazan yapılarının aydınlatılması ile ilgili olan bir başka çalışmada da formazan çiftlerinin elde edildiği ve bu bileşiklerin Cu (1-2), Ni (1-2), Co (2) komplekslerinin hazırlandığı çalışmadır(8). Komplekslerin özellikleri araştırıldığında formazan çiftlerinin aynı madde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum molekül içi hidrojen bağı oluşumuna ve formazanların şelat yapıda olmasına bağlanmıştır.

Formazan iskeletinde görüldüğü gibi 1, 3, 5- konumlarına alifatik veya aromatik gruplar(substituent) bağlanarak sınırsız formazan bileşikleri sentezlenebilmektedir. Belki de bu bileşiklerden yeni bulunan bir türü insanlık için daha yararlı olabilecektir.

Formazanlar çok çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Altın, platin, paladyum, gümüş gibi değerli metallerin eser miktarlarını tayin etmede formazan bileşiği ayıraç olarak kullanılmış, güvenilir ve kesin sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca fotoğrafçılıkta, mikroorganizmalar için toksik madde ve klinik laboratuvarlarda test ayırıcı olarak kullanılmıştır. Jeolojik örneklerden elde edilen çözeltilerde, soy metallerin güvenilir şekilde tespit edilmesi oldukça güçtür. Bunun nedeni ortamdaki elementlerin sayıca fazla olması ve saptanacak metallerin düşük konsantrasyonda bulunmasıdır. Bu problemi çözmek için kolonda iyon değişimi ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi ayırıştırma, ön değiştirme ve özütleme safhalarında formazanlar yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Formazanların yaşayabilirliğin test ayırıcı olduğunun saptanması bu bileşiğin önemini arttırmıştır. Örneğin boğa spermi, yumurta embiryonu, tohumlar, mayalar, elma, portakal, üzüm vs. gibi yaşayan dokularda tetrazolyum tuzlarını pH=7'den daha düşük pH'da formazana indirgeyebilmişlerdir(9). Trifenilformazan yükseltgenerek (2,3,5,5)-

trifeniltetrazolyum klorür elde etmiş ve bu bileşik yaşayan dokuların test ayırıcı olarak kullanılmıştır(10).

Başka bir çalışmada da basit formazanlar test ayırıcı olarak kullanılmak istenmiş fakat bunların az miktarlarının soluk renkli ve görünümünün zor olması nedeniyle uygun olmadıklarından biformazan (mavi pigment) kullanılmıştır. Bu maddenin yükseltgenme ürünü, çeşitli hayvan dokularına (kalp,böbrek,ciğer,beyin,mide) uygulanarak süksinik dehidrojenasyon etkinliği ölçülmüştür(11).

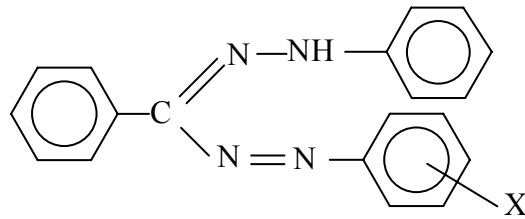
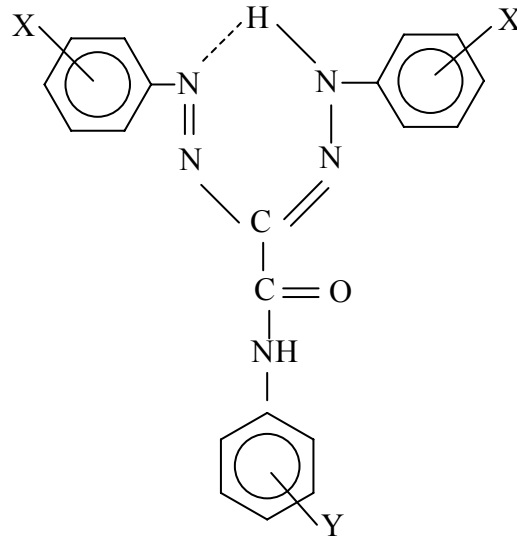
2 , 3 , 5 –trifeniltetrazolyum klorür ve çeşitli iyot türleri ile ayçiçeğinde bulunan tümörlü dokular tespit edilmiştir(12).

Tetrazolyum tuzlarının formazana indirgenme olayı indirgen şekerin kalorimetrik kantitatif tayininde kullanılmıştır(13).

Brucella-Ring diye adlandırılan testte tetrazolyum tuzunu formazana indirgeyerek sütteki *Brucella* mikrobunun varlığı tespit edilmiştir(14). Başka bir çalışmada da 2, 3, 5-trifeniltetrazolyum sülfatın bazik ortamda AsH ile indirgenmesinden oluşan 1, 3, 5-trifenilformazanın 480nm’de absorbansı ölçülerek arsenik, spektrofotometrik olarak tayin edilmiş ve çelikteki arsenik miktarı tespit edilmiştir(15).

Formazanlarda süstitüent etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar da yapılmıştır. Örneğin 1-(o-karboksifenil)-5-(p-hidroksi-o-karboksifenil)-3-ferrosenilformazan ve 1-(o-karboksifenil)-5-(p-nitro-o-karboksifenil)-3-ferrosenilformazanın Ni(II), Pd(II), Fe(II) kompleksleri sentezlenerek NMR, UV ve IR spektrumları alınarak yapıları tayin edilmiştir(16).

Formazanlara yan grupların bağlanma etkisi üzerine yapılan bir başka çalışmada trifenilformazanın 1-fenil halkasının o-, m-, p- pozisyonlarına –CH₃, -Br, -Cl, -COOH ve –NO₂ gruplarını bağlanarak aşağıda gösterilen yapıda on altı çeşit formazan sentezlenmiş ve her bir formazanın UV– Görünür bölge ve IR spektrumları incelenmiştir(17).



X: $-\text{CH}_3$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$

Şekil 1.6. Formazanlara çeşitli yan gruplarının bağlanması

2. KRİSTALDEN KİRİNİMİN GENEL TEORİSİ

2.1 X-Işınlарının Kristalden Saçılması

Maddenin dalga karakterini tanımak, saçılma olayını anlamak için gereklidir. Öyle ki; saçıcı cismin büyüklüğü saçılan radyasyonun dalga boyuyla karşılaştırıldığında, cismin boyutları, dalga boyundan çok küçük ise saçılma açıdan bağımsız olacaktır(isotropic). Cismin boyutları çok daha büyük ise saçılma geometrik optiğin kuralları ile olacaktır. Boyutun ara değerlerinde, saçılan genliğin açı dağılımı bir form faktör tarafından verilir ve bu form faktör cismin içindeki saçıcı maddenin dağılımı ile belirlenir. Şekil 2.1.(a)' da örnek bir fonksiyon görülmektedir. Yüksek enerjili elektronun saçılımı için protonun elektririk form faktörü (200GeV dan yukarı ve 5.10^{-15} cm. den az dalga boyunda) Şekil 2.1.(b)' de görülmektedir. Saçılma kristal atomlarıyla herhangi bir şekilde etkileşen ışıının sonucunda gözlenir. Kristalden kırınım iki şekilde gözlenir. İlki tek atomdan saçılmadır ki bu onun form faktörü ile açıklanır. İkincisi kristal içindeki düzenli sıralanan atomlardan olan kırınımdır. Yukarıdaki tartışmalardan da açık şekilde anlaşılacağı gibi form faktörü atom ve ışın arasındaki etkileşme mesafesine ve doğasına bağlıdır. Örneğin, nötron ve çekirdek arasındaki etkileşme mesafesi 10^{-13} cm olduğundan, $1\text{\AA}$ (10^{-8} cm) dalga boylu nötronların form faktörü esasen izotropik olacaktır. Örgü yapısındaki kırınım bir kırınım deseninin karakterine benzerdir. Bir kristalin üç boyutlu periyodik doğası, kırınıma uğramış radyasyonu özel doğrultulara toplar. Optik desenin sonucu olarak maksimum kırınımın açı ayırımı dalga boyuyla doğru, periyodiklikle ters orantılıdır. Gerçekte cismin karakteristik uzunlukları arasındaki bu karşıt ilişki ve onun kırınım örneği bütün kırınımalar için geçerlidir.

(a)

(b)

Şekil 2.1. (a) a yarıçaplı disk şeklindeki maddeyle ışığın saçılımı için form faktörüdür. (b) Yüksek enerjili elektron saçılımı için protonun elektrik form faktörüdür

2.2 X-Işınlarının Birim Hücreden Saçılması ve Yapı Faktörü (F_{hkl})

Kristaller, atomların üç boyutlu periyodik olarak düzenlenmesinden oluşmuşlardır. Bu periyodik düzen x-ışınlarının kristal tarafından belirli doğrultularda saçılmasına neden olur. Kristal örgünün en küçük yapı taşına *birim hücre* denir. Bir birim hücre bir kristali tanımladığı için birim hücredeki saçılma bütün kristal için geçerli olacaktır.

Saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları vardır. Bunlar saçılan demeti meydana getirirler. Kristallerden saçılan x-ışını şiddetlerinin değerlendirilmesi ile kristal yapı çözülmektedir.

Birim hücrede bir veya birden fazla atom ve birçok elektron bulunur. Kristal yapının bir birim hücresinden herhangi bir doğrultuda Bragg yasasını sağlayarak saçılan x-ışını şiddeti, genlikler ve fazların özel bir kombinasyonuna sahip olup *Yapı Faktörü* olarak bilinir ve F_{hkl} ile gösterilir.

$F_{(hkl)}$, tek bir elektronun saçılmasına bağlı olarak ölçülür ve hkl ters örgü noktasındaki saçma yoğunluğunun Fourier dönüşümüdür. Saçılan dalganın şiddeti $|F|^2$ ile orantılıdır.

Yapı faktörü kompleks bir sayıdır ve N atomdan oluşan bir yapıda, bu atomlardan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu ;

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + f_3 e^{i\alpha_3} + \dots + f_N e^{i\alpha_N} \quad [2.1]$$

$$= \sum_j^N f_j e^{i\alpha_j} \quad [2.2]$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya *yapı faktörü* denir. Bu bağıntı daha basit şekilde ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl) \quad [2.3]$$

Burada $|F_{hkl}|$ saçılan dalganın genliği, $\alpha = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ ise, birim hücrenin orijinine göre fazıdır. A ve B, F'nin gerçek ve sanal kısımları olmak üzere vektör gösteriminde vektörün bileşenleridir ve yapı biliniyorsa her bir atomdan saçılan dalga bileşenlerinin toplanması ile elde edilir.

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \alpha_j \quad [2.4]$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \alpha_j \quad [2.5]$$

Şeklinde ifade edilir. $\alpha = \tan^{-1} \frac{B}{A}$ ile hesaplanabilir.

Bağıntıdaki f_j , atomik saçılma faktörüdür. Bu faktör, atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun ısı titreşimine ve x-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Atomik saçılma genliği;

$$f_j = \frac{\text{Bir atomdan saçılma genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılma genliği}}$$

olarak tanımlanır.

Saçılma açısının büyümesi, x-ışınının dalga boyunun azalması durumunda girişim artar ve $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, nın fonksiyonu olarak atomik saçılma faktörü azalır.

" Eş. 2.4 ve 2.5" teki toplam, birim hücre içindeki tüm atomlar üzerinden alınmıştır. N atom bulunan bir yapı için yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad [2.6]$$

şeklinde yazılır.

Yukarıdaki bağıntıyı kompleks konjügesi ile çarparsak $|F_{hkl}|^2$ genlik karesini elde ederiz. X-ışını kırınım yöntemiyle elde edilen I_{hkl} şiddet verileri $|F_{hkl}|^2$ ile orantılıdır.

Yapı faktörü, x-ışını kırınımı şiddet değerlerinde gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra bulunur.

$$F = \frac{\text{Birim hücredeki tüm atomlardan saçılma genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılma genliği}}$$

olarak ifade edilebilir. Kristal yapının birim hücresinde N atom bulunuyorsa bu atomların her biri dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez oluşturur. Yapı faktörleri, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümleri olduğundan elektron yoğunluğunu yapı faktörü ifadesine bağlamak mümkündür.

$\rho_{(xyz)}$ x,y,z noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir dV hacim elemanları üzerinden toplam alındığında yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden,

$$F_{hkl} = \int \rho_{(xyz)} e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad [2.7]$$

şeklinde elde edilir.

2.3 Faz problemi

Birim hücrenin üç boyutlu görüntüsünü elde edecek şekilde faz açılarının tahmin edilmesi veya belirlenmesi, x-ışınları kristalografisinde faz problemi olarak bilinir. X-ışınları kırınım yöntemi ile deneysel olarak elde edilen veriler, I_{hkl} dolayısıyla

$|F_{hkl}|^2$ değerleridir. X-ışını kırınım çalışmalarında şiddet ölçüldüğünden, ϕ_{hkl} faz bilgileri kaybolur. Deneysel yöntemlerden ölçülemeyen bu faz değerlerinin bazı yollardan türetilmesi gerekir. Bu problem çözülmeden örnek yapı belirlenemez. Kristal yapıyı tayin edebilmek için, yapıdan hesaplanan faz bağıntılarının ölçülen şiddetler ile birlikte kullanılması gerekir.

Bir kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğu, Fourier serisi ile aşağıdaki gibi gösterilebilir:

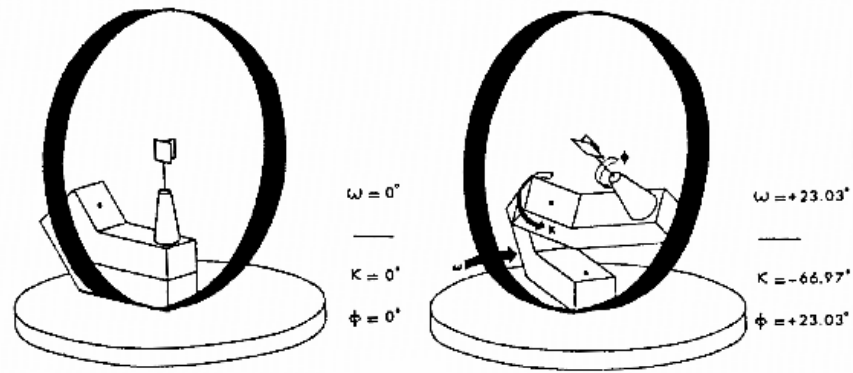
$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad [2.8]$$

Bu bağıntıya göre ρ elektron yoğunluğu ; $|F_{hkl}|$ genlikli, (hkl) miller indisine sahip, ϕ_{hkl} fazları ile belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuştur. Bağıntıdan da görüldüğü gibi elektron yoğunluğunun hesaplanabilmesi için , ϕ_{hkl} faz bilgisi eksik kalmaktadır. Bu nedenle bu sorunun çözümü için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

2.4 Enraf-Nonius CAD-4 Kırınım metresi

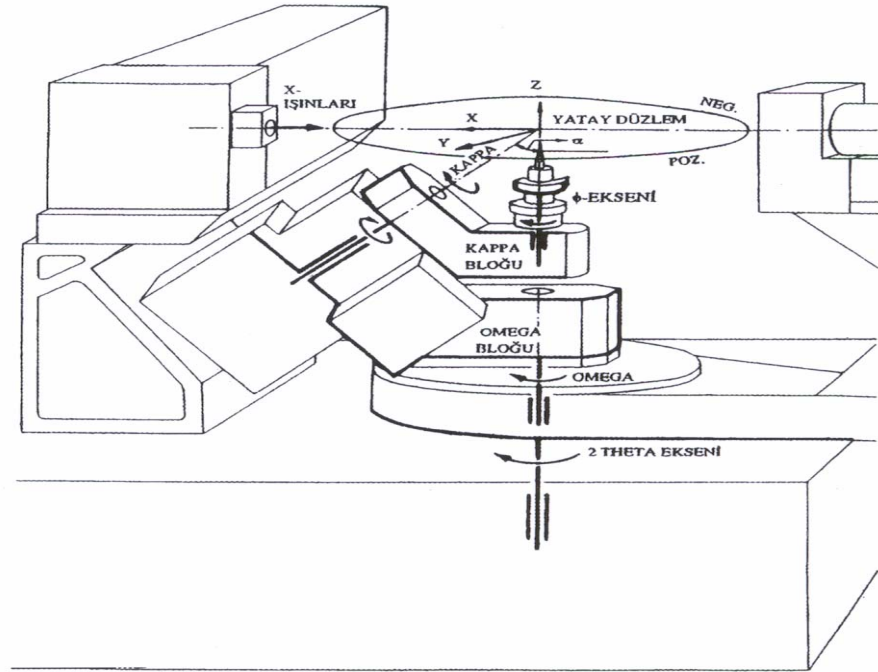
Bu çalışmada N-(4-Metoksibenzlidene)-N'-(2-piridil)hidrazine ve N-Benzliden-N'-(2-karboksifenil)hidrazin kristallerinin kırınım verilerinin toplanmasında Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresi kullanılmıştır. Bir dört eksenli kırınım metresinin hareketi dört farklı açı ile sağlanır ($\chi, \theta, \omega, \phi$). Bu yüzden kırınım metresinin adlandırılmasında *dört eksenli* ifadesi kullanılmaktadır. Enraf-Nonius CAD4 kırınım metresi de bir çeşit dört eksenli kırınım metresidir ancak χ çemberi yerine κ bloğu vardır. Kırınım metredeki dört çember, eksenler etrafında mümkün olan dönme

sayısını ifade eder. Kırınımometrenin genel geometresi Şekil 2.2' de görülmektedir. Sistem κ (kappa)-axis gonyometre, x-ışını kaynağı, arabirim, bilgisayar sistemi ve kontrolör yazılımından oluşmaktadır. Sistem Fortran dilinde programlanmış olup MicroVAX bilgisayarlarıyla kontrol edilir.



Şekil 2.2 CAD4 kırınımometresi'nin geometrisi.

Enraf-Nonius CAD4 kırınımometresinin temel elemanı kristali daima x-ışınına maruz kalacak şekilde kırınımometre merkezinde tutan kappa gonyometresidir. κ gonyometresi üç ayrı kısımdan oluşan üç dönü eksenine sahiptir ve bu dönü eksenleri kırınımometre merkezinde kesişirler. Gonyometre başlığı κ bloğunun ϕ eksenidir. Kappa bloğu kappa ekseninde, omega(ω) bloğu omega ekseninde döndürülebilir. ω ve κ eksenleri arasındaki α açısı yaklaşık 50° 'dir. Bu özelliğinden dolayı geniş ayarlanabilme esnekliğine sahiptir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi kırınımometrenin hareketi dört farklı açı (κ , θ , ω , ϕ) ile sağlanır. X-ışını kaynağı, kristal ve alıcı sistem, kırınım düzlemi üzerinde bulunur. Kristalin bulunduğu noktadan geçen ve kırınım düzlemine dik olan eksen, temel eksenidir. Toplam dört dönmeden biri, (2θ) , sayacın, diğer üç dönme ise (κ , ω , ϕ) kristale ait dönmelerdir. Sayaç bir düzlemde (2θ) ekseninde dönerken, kristal üç ekseninden (κ , ω , ϕ) herhangi biri ile yönlendirilmektedir.



Şekil 2.3 CAD4 kırınım metresi

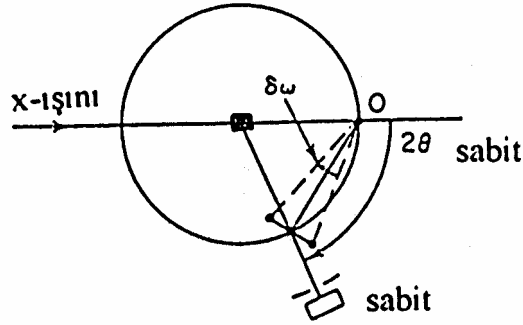
Burada kullanılan sayaç, diğerlerine göre daha hassas ölçüm yaptığından dolayı sintilasyon sayacıdır. Gonyometre başlığına ilaveten kırınım metre, sayacı destekleyen ve ω -ekseni ile çakışan 2θ eksenini içerir. Bu durum sayacın, yatay düzlemde 173-368 mm arasında değişen r yarıçaplı bir ark yapmasını sağlar. Kırınım metrede yukarıdaki açıların dışında bir de ψ açısı tanımlanmaktadır ve bu açı, kırınım vektörü etrafındaki azimutal açıdır. ψ eksenini etrafındaki dönüş hareketi, diğer açı hareketlerinin kombinasyonu ile sağlanır.

2.5 Şiddet Ölçme Yöntemleri

Tek kristal kırınım metresinde x-ışınları şiddeti üç farklı şekilde ölçülebilir:

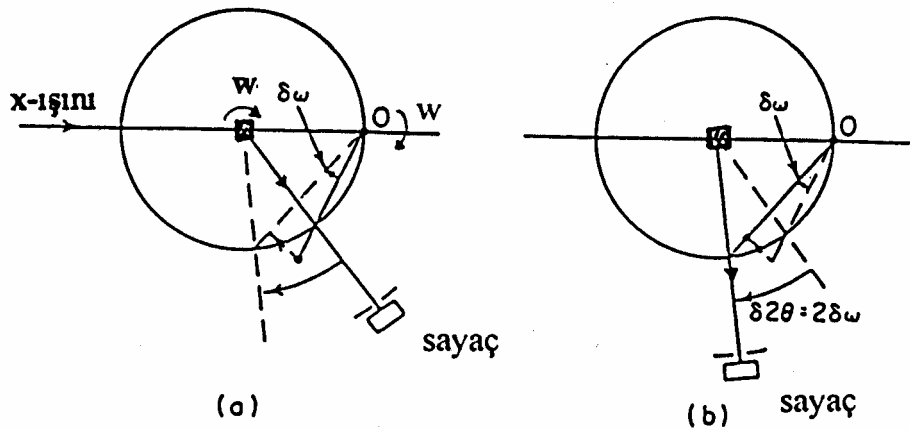
1-Sabit kristal-sabit sayaç yöntemi: Kristal maksimum şiddeti yansıtacak şekilde sayaç ise bu şiddeti algılamak üzere ayarlanır. (hkl) yansıma konumu ayarlanarak yansıyan x-ışınının şiddeti, 2θ konumundaki sayaç ile bir süre sayılır

2-Dönen kristal-sabit sayaç yöntemi: Sayaç 2θ açısında dururken kristal, kırınım metrenin w -ekseni etrafında yansıma konumunda geçirilerek sayılır. w -taraması Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 w - taraması

3-Dönen kristal dönen sayaç yöntemi: Kristal ve sayaç her ikisi de uyumlu bir şekilde kırınım metre eksenini etrafında hareket ederler. Kristal w eksenini etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketine bağlı olarak dönen sayaçta 2θ konumundaki x -ışını şiddetlerini ölçer. w - 2θ taraması Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 $w - 2\theta$ taraması

2.6 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristal düzlemlerden kırınıma uğramış bir x-ışını şiddetinin bağıl büyüklüğünü, deneysel olarak ölçebilmekteyiz. Şiddeti ne kadar sağlıklı ölçersek, o maddenin yapısını da o derece doğru analiz etmiş oluruz.

Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminden kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A.|F_{hkl}|^2 \quad [2.9]$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte;

K: Ölçülen ($F_{ölç}$) ve hesaplanan (F_{hes}) kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L : Lorentz faktörü

P : Polarizasyon faktörü

T : Debye-Waller sıcaklık faktörü

A :Soğurma faktörü

F_{hkl} :Kristal yapı faktörüdür.

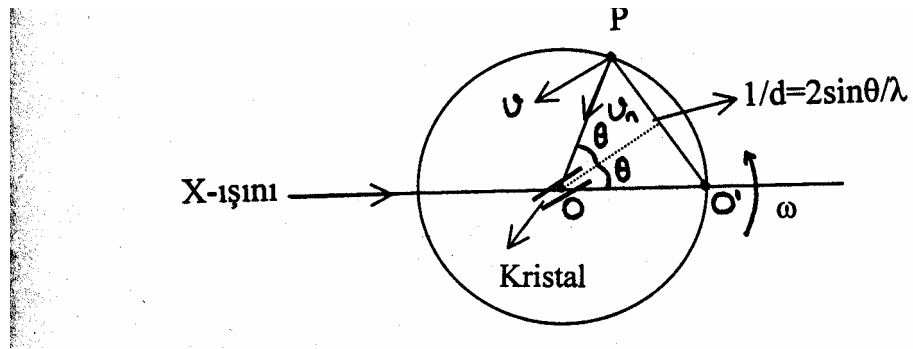
Görüldüğü gibi, Bragg yansıma şiddetine etki eden, çeşitli geometrik ve fiziksel faktörler vardır. Şiddeti mutlak olarak ölçmemizi engelleyen bu faktörler aşağıda verilmektedir.

2.6.1 Lorentz faktörü

Bragg koşulunun sağlanabilmesi için herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Lorentz faktörü ters örgü noktalarının Ewald küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Eğer kullanılan yöntemde tüm ters örgü noktalarının yansıma konumunda tam olarak aynı sürede kalmaları sağlanarak toplam şiddet kaydedilmişse bu faktörün bir önemi kalmayacaktır. Yansıma şiddetini kaydetmek için kullanılan yöntemle bağılı olarak farklı örgü noktalarının Ewald küresini geçiş süreleri farklıdır. Ters örgü noktasının

yansıma konumunda kalma zamanı, yansıma açısına bağlıdır. Şiddetler üzerinde, yansıma konumunda kalma zamanı ile ilgili düzeltmeler yapılmalıdır.

Kristal ω sabit hızıyla döndürüldüğü zaman ters örgü noktaları Ewald küresi üzerinden farklı sürelerde geçerler. Şekil 2.6' da bir Ewald küresi görülmektedir.



Şekil 2.6 Lorentz faktörünün Ewald Küresinde gösterimi

V_n : Ters örgü noktasının lineer hızının Ewald küresi yarıçapı üzerindeki bir bileşenidir. Böylece Lorentz faktörü,

$$L = \frac{\omega}{V_n \cdot \lambda} \quad [2.10]$$

şeklinde ifade edilir. Ewald küresindeki bir (P) ters örgü noktasının dönme ekseninden $|r^*|$ uzaklığındaki çizgisel hızı,

$$V = \omega \cdot |r^*| \quad [2.11]$$

ve Ewald küresi yarıçapı üzerindeki bileşeni,

$$V_n = \omega \cdot |r^*| \cdot \cos \theta \quad [2.12]$$

dır. Buradaki θ , P noktasındaki Ewald küresi yarıçapı ile V çizgisel hız vektörü arasındaki açıdır.

Bragg kanunundan $|r^*|$ çekilip " Eş.2.12" de yerine yazılırsa,

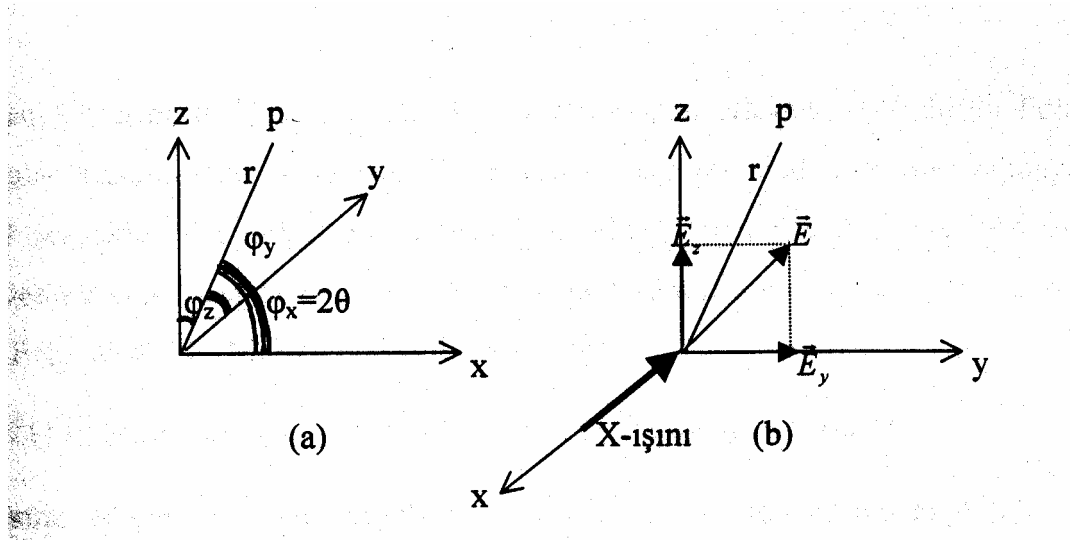
$$\begin{aligned} |r^*| &= 1/d = 2 \sin \theta / \lambda \\ V_n &= (\omega / \lambda) 2 \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad [2.13]$$

elde edilir. Elde edilen bu eşitlik " Eş.2.10" da yerine yazılırsa Lorentz faktörü aşağıdaki gibi elde edilir(18).

$$L = (2 \sin \theta \cos \theta)^{-1} = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad [2.14]$$

2.6.2 Polarizasyon faktörü

X-ışınları tüpünden gelen ışın rastgele doğrultularda yönelmiş elektirik alan vektörüne sahiptir. Kristale gelen ışın polarize olmadığı halde yansıyan ışının polarize olması şiddetin azalmasına neden olur. Polarize olmamış bir x-ışınının elektirik alan bileşenleri Şekil 2.7' de görölmektedir.



Şekil 2.7. (a) Polarize olmamış x-ışınlarının saçılması
(b) Polarize olmamış bir x-ışınının elektiriksel alan bileşenleri

Ox doğrultusunda ilerleyen x-ışınının O' daki bir elektronla etkileştiğini farz edelim. E' nin yönü rastgele olduğundan E_y bileşeni yaklaşık E_z ye eşittir. E dalganın genliği ile şiddet' te dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır.

$$I_{OY} = I_{OZ} = \frac{1}{2} I_O \quad [2.15]$$

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad [2.16]$$

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad [2.17]$$

Gelen demetin y bileşeni, elektronu Oy doğrultusunda ivmelendirir. XZ düzlemi üzerindeki P noktasındaki saçılma şiddetini, Thomson denklemini kullanarak bulabiliriz.

$$I = I_0 \left(\frac{\mu}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad [2.18]$$

$$I_{PY} = I_{OY} \cdot \frac{K}{r^2} \quad \alpha = \angle OYP = 90^\circ$$

$$I_{PZ} = I_{OZ} \cdot \frac{K}{r^2} \cdot \cos^2 2\theta \quad \alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$$

P noktasındaki saçılan ışının toplam şiddeti I_{PY} ve I_{PZ} toplanarak bulunabilir.

$$I_P = I_{PY} + I_{PZ} = \frac{K}{r^2} (I_{OY} + I_{OZ} \cos^2 2\theta) \quad [2.19]$$

$$I_P = \frac{K}{r^2} \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [2.20]$$

$K = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$ yukarıdaki denklemde yerine yazılırsa,

$$I_P = \left[I_0 \left(\frac{e^2}{rmc^2} \right) \right]^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad [2.21]$$

elde edilir.

Bu bağıntı bir elektron tarafından saçılan x-ışını için Thomson denklemidir. Saçılan demet, gelen demetin çok küçük bir kesri olduğundan ve gelen demetin polarize olmaması nedeniyle bağıntımıza giren son terim *Polarizasyon Faktörü* olarak bilinir ve saçılan ışının şiddetindeki azalışı ifade eder.

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad [2.22]$$

Polarizasyon faktörü sadece θ açısına bağlıdır ve değeri 1 ile $\frac{1}{2}$ arasında değişir(19).

$2\theta = 0^\circ$ ya da 180° için $p=1$

$2\theta = 90^\circ$ için $p = \frac{1}{2}$ değerlerini alır.

Dört çember difraktometresinde, $2\theta_m$, monokromatörden gelen ve saçılan demetler arasındaki açı olmak üzere polarizasyon faktörü,

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_m)} \quad [2.23]$$

şeklindedir(20).

Çalışmalarda, Lorentz faktörüyle polarizasyon faktörü birleştirilerek tek bir faktör halinde verilir.

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_m) \sin 2\theta} \quad [2.24]$$

2.6.3 Sıcaklık faktörü

Kristalde atomların ısı titreşimlerinden dolayı önemli sayılacak hareketleri vardır. Isı titreşimin etkisi ile her bir atomun elektronları durgun haldekinden daha büyük hacmi işgal ederler. Sıcaklık titreşimleri ile ilgili düzeltmeyi yapmak oldukça zordur. Çünkü her atom anizotropik bir hacim içerisinde titreşir. Bu hacim genel olarak üç

eksenli bir elipsoittir. Farklı atomların her birinin farklı elipsoiti vardır ve elipsoitler farklı yönelime sahiptir.

Her bir atomun ısı hareketlerinin birinin diğerine bağlı olduğunu farz ederek ve sadece elastik koharent saçılmaları göz önüne aldığımızda gerçek kristal için kesin olmamakla beraber deneyle iyi bir uyum sağlanmaktadır. Ayrıca titreşimlerin izotropik ve harmonik olduğunu da farz ediyoruz.

Bu durumlar altında ortalama konumundan r_i lik mesafede yer değiştiren bir atomun bulunma olasılığını şöyle yazabiliriz;

$$P(r_i) = N \exp\left(-r_i^2 / 2\overline{U^2}\right) \quad [2.25]$$

Burada N normalizasyon sabitidir. $\overline{U^2}$, denge pozisyonundaki bir atomun yer değiştirmesinin karesinin ortalamasıdır. Bir atom için atomik saçma faktörünü aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$f(K) = \int_{atom} P(r) e^{iK \cdot r} d\tau_r \quad [2.26]$$

Orijinden r_i vektör mesafesinde yer değiştiren benzer bir atom için aynı orijinin temsil ettiği atomik saçma faktörü,

$$f'(K) = \int_{atom} P(r) e^{iK \cdot (r+r_i)} d\tau_r \quad [2.27]$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, r yeni atomik merkezden ölçülür. Böylece titreşen bir atom için ortalama atomik saçma faktörü,

$$\bar{f}(K) = \int_{atom}^{\infty} \int_{r_i}^{\infty} P(r)P(r_i) e^{iK.(r+r_i)} d\tau_r d\tau_{r_i} \bigg/ \int_{-\infty}^{\infty} P(r_i) d\tau_{r_i} \quad [2.28]$$

Payda ki iki integrali ayırırsak,

$$\bar{f}(K) = \frac{\int_{atom} P(r) e^{iK.r} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} N e^{-r_i^2/2\overline{U^2}} e^{iK.r_i} d\tau_{r_i}}{\int_{-\infty}^{\infty} N e^{-r_i^2/2\overline{U^2}} d\tau_{r_i}} \quad [2.29]$$

elde edilebilir.

r üzerine integral atomik saçma faktörü olan $f(K)$ dır. r_i integraller ise dikdörtgen kartezyen koordinatlı bir sistemde K_x, K_y, K_z ve r_x, r_y, r_z bileşenlerine K ve r_i yazılarak değerlendirilebilir. $d\tau_{r_i}$ hacim elemanı dr_x, dr_y, dr_z dir ve integraller bu üç benzer terimin ürünleridir.

Pay ve paydanın her ikisinin integralleri bu özel limitlerle değerlendirilirse sonuç olarak,

$$\sqrt{2\pi\overline{U^2}} e^{-K_x^2\overline{U^2}/2} \bigg/ \sqrt{2\pi\overline{U^2}} \quad [2.30]$$

Dolayısıyla ortalama saçma faktörü $\bar{f}(K)$

$$\bar{f}(K) = f(K) \exp\left(-\frac{1}{2}\overline{U^2}(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)\right) \quad [2.31]$$

$$= f(K) \exp\left(-\frac{K^2\overline{U^2}}{2}\right) \quad [2.32]$$

Atomik titreşim sonucunda her bir atomun atomik saçma faktörü $\exp\left(-\frac{K^2 \overline{U^2}}{2}\right)$ ile

azalacaktır. $K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ olduğundan, bu eksponansiyel faktör e^{-BS^2} yazılabilir.

Burada $B = 8\pi^2 \overline{U^2}$ ve $S^2 = \frac{(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}$ dir. B direkt $\overline{U^2}$ ' ye bağlı olduğu için B

atomun sıcaklık faktörü olarak bilinir. B, sıcaklık artışıyla artar ve ısı titreşim genliğinde en büyük olur. Oda sıcaklığında B' nin tipik değeri 0.2-0.8 Å² aralığındadır.

Eksponansiyel faktör $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ya bağlıdır ve düşük açılarda hemen hemen aynıdır.

Dolayısıyla düşük açı saçılımı ısı titreşime duyarsızdır. Yüksek açılarda

eksponansiyel faktör önemli ölçüde azalır. B=0.5 Å² için, $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1$ ' de atomik saçma

faktörü durgun bir atomun değerinden yaklaşık 0.6 lık bir faktörle azalır.

2.6.4 Soğurma düzeltmesi

Bir x-ışını demeti maddeyi geçerken o maddenin yoğunluğuna ve kalınlığına ayrıca demetin dalga boyuna bağlı olarak şiddetinde bir azalma meydana gelir. X-ışınının herhangi bir madde tarafından saçılma ve gerçek soğurma olmak üzere iki yolla soğurulur. Bunların ikisi birden toplam soğurulmayı oluşturur. Herhangi bir madde ya da dalga boyu için μ lineer soğurma katsayısı tanımlanabilir. Bir madde tarafında x-ışınlarının soğurulması aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \cdot t} \quad [2.33]$$

I : t kalınlığını geçen x-ışınlarının şiddeti

I_0 : Gelen x-ışınlarının şiddeti

μ : Lineer soğurma katsayısı

t : X-ışınlarının madde içinde katettiği yol

Bir elementin soğurması, μ_m kütle soğurma katsayısı ile tanımlanır. Böylece,

$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ şeklinde yazılabilir.

Buradaki ρ maddenin yoğunluğudur. Bir bileşiğin ya da karışımın soğurması maddeyi oluşturan elementlere ve onların oranına bağlıdır. Maddenin tüm bileşenlerinin lineer soğurma katsayısı

$$\mu = \rho \sum_i \rho_i \mu_{mi} \quad [2.34]$$

ile tanımlanabilir.

μ_{mi} : Maddedeki i . elementin kütle soğurma katsayısı

ρ_i : Elementin ağırlık kesridir ve bütün elementler üzerine toplam alınır.

μ_g : Gram olarak atomik soğurma katsayısıdır. Böylece,

$\mu_g = \mu_m W$ yazılabilir.

W , elementin atom ağırlığıdır. Gram-atomik soğurma katsayısı, bütün kimyasal formülü bilinen bileşiklerde soğurma hesabında kullanılır. Böylece lineer soğurma katsayısı,

$$\mu = \rho \sum_i n_i \mu_{gi} / \sum_i n_i W_i \quad [2.35]$$

olarak yazılabilir.

Bu formüldeki n_i , i elementli atomların sayısı, μ_{gi} i . elementin gram olarak atomik soğurma katsayısı ve W_i , atomik ağırlıktır.

Kütle soğurma katsayısı, $cm^2.g^{-1}$ boyutunda olup, kullanılan x-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Ağır atom bulundurmeyen birçok organik kristalde çizgisel soğurma

katsayısı 10 cm^{-1} den küçük ise soğurma düzeltmesi yapılmaz. Kütle soğurma katsayısının dalga boyuna bağlılığı aşağıdaki bağıntıyla verilebilir(21).

$$\frac{\mu}{\rho} = K\lambda^3 Z^3$$

Burada K bir sabittir ve Z , soğurucu maddenin atom numarasıdır.

Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için, uygun kristal kalınlığını seçmemiz gerekir. Çünkü, soğurma kristalin kalınlığı ile doğru orantılı olduğundan yansıyan ışın şiddeti kalınlık arttıkça azalır. Aynı şekilde, kristalin kalınlığı arttıkça yansımaya katkıda bulunan düzlemlerin sayısı artacağından yansıyan ışın şiddeti de artar. Bir kristal için optimum kalınlık,

$$t_{opt} = \frac{2}{\mu} \quad [2.36]$$

bağıntısı ile verilir(22).

Soğurma düzeltmesi, birbirinden farklı iki yöntemle yapılır. Birincisi, bütünleştirme yöntemi (integration method) dir. Bu yöntemde çalışılan μ lineer soğurma katsayısı kullanılarak her yansıma için soğurma düzeltmesi hesaplanır. $T(\mu)$ geçirme katsayısı olarak tanımlanırsa ve eğer gelen ışının örnek içinde aldığı yol p ve kırınımına uğrayan ışının aldığı yol q ise bu durumda geçirme faktörü,

$$T(\mu) = \frac{1}{V} \int e^{-\mu(p+q)} dV \quad [2.37]$$

şeklinde yazılabilir. Eğer kristal küresel değilse p ve q her yansıma için özel büyüklüklere sahip olacaktır. Işının kristal içinde aldığı yol, kristalin şekline ve kırınım açısına bağlı olduğundan, her yansıma için soğurma düzeltmesi, ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Yansıyan bir x-ışını için geçirgenlik, dört polar açının fonksiyonudur. Bunlardan ikisi gelen ışının, diğer ikisi ise yansıyan ışının yönünü tanımlar. Uygun bir dönüşüm işlemiyle geçirgenlik dört eksenli kırınım metrede dört

Euler açısının fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Yukarıdaki geçirgenlik bağıntısı deneysel ya da kuramsal olarak yapılabilir. Deneysel hesaplama için kristalin şekli ve boyutları kesin olarak bilinmelidir.

Diğer yöntem ise, yarı-deneysel olarak bilinir. Kristalin şeklini bilmeye gerek yoktur. Deneysel olarak ölçülen yansıma şiddetleri kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılır. Soğurma düzeltmesi ya simetrik yansımaların şiddetleri ya da bazı yansımaların azimutal tarama verileri kullanılarak yapılabilir. Bu yöntem, gözlenen yansıma şiddetinin x-ışınının kristal içinde aldığı yola bağlı prensibine dayanır. Şiddet ölçümleri sırasında kristal kırınımmetrede azimutal açıda döndürülür(ψ taraması). ψ taraması esnasında gelen ve kırınımına uğrayan ışının aldığı yol değişirken Bragg yansıması değişmez. Dolayısıyla meydana gelen şiddet değişmesi doğrudan $T(\mu)$ geçirgenlik değerinin belirlenmesinde kullanılır. Bu yöntemlerin eksikliği yansıma şiddetinin soğurulmadan başka etkenlerden dolayı değişmesidir. Dolayısıyla, bu yöntem kullanılırken sönme, eşzamanlı yansıma veya ısıl saçılmalar gibi sistematik hatalar dikkate alınmalıdır.

Çalışmalarımızda, kırınımmetrede toplanan yapının çözümünde kullanılan şiddetler üzerindeki soğurma düzeltmesi ilk iki kristalimizde otomatik olarak ψ scans ve integration metoduyla yapılmıştır. Üçüncü kristalimizde ise soğurma düzeltmesi yapılmamıştır.

Bu tez çalışmasında incelenen kristal yapıların, çizgisel soğurma katsayıları aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir

Çizelge 2.1. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için çizgisel soğurma katsayısı hesabı

	13C	13H	3N	O
M_i	156,143	13,104	42,024	16
P_i	0,687	0,0576	0,185	0,070
$(\mu / \rho)_i$	0,625	0,380	0,916	1,31
$P_i(\mu / \rho)_i$	0,429	0,029	0,170	0,092

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^N P_i (\mu/\rho)_i = 0.713$$

Çizelgedeki verilerden ve $\mu = \rho \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ bağıntısından yararlanarak $C_{13}H_{13}N_3O$

kristalinin çizgisel soğurma katsayısı $\mu = 0.09 mm^{-1}$ olarak hesaplandı.

Çizelge 2.2. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için çizgisel soğurma katsayısı hesabı

	13C	11H	3N	2O
M_i	156,43	11,088	42,024	32
P_i	0,647	0,046	0,174	0,133
$(\mu/\rho)_i$	0,625	0,380	0,916	1,31
$P_i(\mu/\rho)_i$	0,404	0,017	0,160	0,174

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^N P_i (\mu/\rho)_i = 0.755$$

Çizelgedeki verilerden ve $\mu = \rho \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ bağıntısından yararlanılarak

$C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısı $\mu = 0.095 mm^{-1}$ olarak hesaplandı.

Çizelge 2.3. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için çizgisel soğurma katsayısı hesabı

	14C	11H	2N	2O
M_i	168,14	12,09	28,02	32
P_i	0,699	0,050	0,116	0,133
$(\mu/\rho)_i$	0,625	0,380	0,916	1,31
$P_i(\mu/\rho)_i$	0,437	0,019	0,106	0,174

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^N P_i (\mu/\rho)_i = 0.735$$

Çizelgedeki verilerden ve $\mu = \rho \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ bağıntısından yararlanılarak

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısı $\mu = 0.090 \text{ mm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Çizelge 2.4 $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için çizgisel soğurma katsayısı hesabı

	19C	15H	4N	BR
M_i	228,19	15,112	56,04	79,91
P_i	0,601	0,0398	0,147	0,211
$(\mu/\rho)_i$	0,625	0,380	0,916	82,2
$P_i(\mu/\rho)_i$	0,376	0,015	0,135	17,34

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1$$

$$\sum_{i=1}^N P_i (\mu/\rho)_i = 17.866$$

Çizelgedeki verilerden ve $\mu = \rho \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ bağıntısından yararlanılarak

$C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısı $\mu = 2.412 \text{ mm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

2.6.5 Sönüm etkisi

Sönüm, kristal üzerine gönderilen demetin tek kristal blokunu geçerken şiddetinde meydana gelen değişim olarak tanımlanabilir. Gelen demetin bir kısmı, ikinci defa

yansımaya uğrayabilir ve sonra orijinal doğrultusuna dönebilir. Fakat, ana demete nazaran biraz da olsa faz değişmiştir. Bu da ikinci demetin şiddetinde azalmaya neden olmuştur. Buna *birincil sönüm* denir. Ayrıca kristaldeki bir düzlemden yansıyan x-ışını demeti ile bundan sonraki düzlemden yansıyan x-ışınları demeti aynı doğrultuda değildir. Bu nedenle, ikinci bloktan yansıyan x-ışınları demetinin kırınım demetine katkısı az olur. Buna da *ikincil sönüm* denir. Bu durumlar ölçülen şiddetin yanlış değerlendirilmesine yol açabilir. Sönüm etkisi, $|F_{ölç}|$ değerlerinin sistematik olarak $|F_{hes}|$ değerlerinden küçük olması ile fark edilir. Fakat, bu azalma, ölçülen şiddetlerin yanında çok az olduğundan çoğu kristalografik çalışmada ihmal edilir.

3. DÖRT EKSENLİ KIRINIMMETRE ÇALIŞMASI

3.1. Kırınım metre Komutları

Kırınım verilerini toplayabilmek için uygun boyutta seçilen tek kristal, cam çubuğa yapıştırılarak gonyometre başlığı ile birlikte kırınım metreye takılır. Kırınım metredeki teleskobu x-ışını kaynağının karşısına getirerek kristal teleskop yardımıyla gözlemlenebilir. Bunun için bilgisayardan VIEWO komutu verilir. ϕ açısı $0-360^\circ$ aralığında döndürülerek kristal dönme eksenlerinin merkezine odaklanır. Daha sonra demet akımı ve hızlandırma gerilimi değerleri girilerek, sistem REMOTE konumuna getirilir. Daha sonra COMPOUND konumuna gelinerek kristal bilgileri girilir. GO komutu ile veri toplama işlemi başlatılır. DIRECT START komutu seçilerek CRYST, DAT ve HKL dosyaları açılır. CRYST dosyası kristal bilgilerini ve veri toplama katsayılarını, DAT dosyası şiddet verilerini, HKL dosyası ise, indis verilerini içerir. Daha sonra, alt programlar otomatik olarak çalıştırılır. SEARCH programı ile birim hücrenin belirlenmesinde kullanılan yansımalar saptanır. Bu yansımalar genellikle 25 adettir. Bulunan yansımalar merkezlenerek bu yansımaların açıları κ , θ , ω ve ϕ açıları SETANG programıyla arıtılır. INDEX programı ile 25 yansıma için açı değerleri, birim hücre katsayıları ve hacmi standart sapmalarıyla birlikte listelenir ve böylece kristal sistemi tayin edilmiş olur. TRANS programıyla seçilen eksen için birim hücrenin dönüşümü yapılarak 25 yansıma yeniden indislenir. OTCLOT programıyla bu yansımalar ait omega taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenerek yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir. DATCOL komutuyla şiddet verileri toplanmaya başlanır. Veri toplama işlemine ara verilip tekrar toplanmaya devam edilmesi için DATCON komutu kullanılacaktır. Eğer kristal yapıda ağır atomlar var ise şiddet verilerinin toplanmasından sonra soğurma düzeltmesi için ψ - taraması yapılır. Bu amaçla büyük θ değerlerinde ϕ açısı 10° aralıklarla arıtılarak 9 adet yansıma seçilir. CELDIM komutuyla birim hücre parametrelerinin arıtımı yapılarak 25 adet yansıma için gözlenen ve hesaplanan θ değerlerinin uyumu gözlenir.

3.2 Yansımaların Belirlenmesi

Kristal gonyometre, başlığına takıldıktan sonra kırınım metrede veri toplamaya hazır hale gelir. İlk önce, kristal örgünün gonyometre referans sistemine göre yöneliminin belirlenmesi gerekir. Kristal sistemi ile gonyometre referans sistemleri arasında tam bir uygunluk sağlamak için, kırınım metre referans sisteminde aynı düzlem takımına sahip olmayan en az üç tane yönün, koordinatlarının bilinmesi gerekir. Bunun için, bu kristalografik yönlere ait Bragg yansımalarını bulmak gerekir. Ters örgü uzayının araştırılması ve dört eksenli kırınım metre referans sisteminde ϕ , κ , ω ve 2θ açılarının belirlenmesi ile bu yansımalar bulunur.

Ters örgü uzayının belirlenmesi için kristal ϕ ve κ eksenleri etrafında çevrilirken saçılma şiddeti farklı 2θ konumundaki sayaç ile belirlenir. Sayaç, geniş tarama aralığına sahip ise ters örgü uzayının hacmi büyük olacak ve ters örgü uzayı kolaylıkla belirlenebilecektir. Fakat, kristal büyük birim hücreye sahip ise, Bragg yansımalarının yoğunluğu bu uzayda büyük olacak ve eğer tarama aralığı geniş ise sayaç birkaç yansımayı bir seferde sayarak bir yansımaymış gibi belirleme olasılığı yükselecektir. Dolayısıyla sayaç aralığını çok iyi belirlemek gerekir. Ayrıca ters örgü uzayının merkezinde, yansımanın fazla olacağına da dikkat edilmelidir.

Ters örgü uzayında araştırılacak küresel katmanın yarıçapını sayacın 2θ konumu belirler. Numuneyi ϕ eksenini etrafında farklı κ açılarıyla döndürerek bu katman incelenebilir. κ açısı için adımlar belirlenirken sayacın önündeki düşey yarığın yüksekliği, θ değeri ve sayacın kristale olan uzaklığına dikkat edilmelidir. SEARCH komutuyla kırınım metre düzenli olarak θ ve κ açılarını adım adım değiştirerek belirlenen sınır değerleri aralığında ters örgü uzayı araştırılır. Bu işlem birim hücre parametreleri belirlemeye ve indisleme yapmaya yetecek kadar yansıma toplanıncaya kadar devam eder. Bu yansımaların sayısı genelde 25 adettir. Fakat kristal kalitesinin düşük olduğu durumlarda bu daha az olabilmektedir. Ters örgü uzayı belirlenirken önce sayacın geniş tarama aralığında ϕ dönüşü yapılır. Her bir ϕ dönüşünden elde edilen şiddet değerleri incelenir ve eğer yüksek şiddet noktaları gözlenirse bu bölgeler yavaş dönme hızıyla ve dar sayaç aralığında tekrar incelenir. Farklı düzlem

takımından elde edilen 25 yansıma indisleme için yeterlidir. Otomatik kırınım metreler yansımaları belirlerken değişik algoritmalar kullanırlar. Duruma bağlı olarak bu algoritmaların en uygun olanı seçilir. Bulunan yansımalar için SEARCH aşamasında ϕ , κ , ω ve 2θ açıları belirlenir ve birim hücre parametreleri belirlenmeden önce, kristal yönelim matrisi ile arıtım işlemi yapılır.

3.3 Yansımaların Merkezlenmesi

Bir yansımanın merkezlenmesi demek, ayar açılarının doğru belirlenmesi demektir. Bu kristalin en iyi yansıma konumuna getirilmesini ve konumunun doğru belirlenmesini sağlar. Herhangi bir yansımanın ϕ , κ , ω ve 2θ açı değerleri, kırınım metrenin her ekseninde başka tarama işlemleri yapılarak doğru olarak belirlenebilir. Kırınım metrede yansımaların merkezi konumlarını belirlemek için özel düzenekler kullanır. En yaygın olarak, sayaç aralığı için otomatik ayarlanabilen yarı kapatıcılar (half-shutters) kullanılır.

Yansıma konumunun ölçümü sayacın, yansımanın gerçek konumunu belirlemesiyle olur. CAD4 difraktometresinde bu konumu ölçmek için kırınım metrenin yatay düzlemiyle $+45^\circ$ ve -45° açı yapan iki eğimli yarı kullanılır. Sayacın önüne yerleştirilmiş olan bu yarıklar otomatik kontrol edilir. Bu yöntem de yansımanın 2θ taraması her bir yarık ile yapılır ve ölçülen maksimum şiddet konumları karşılaştırılır.

3.4 Kırınım Verilerinin Toplanması

Veri toplama işi çok iyi düzenlenmelidir. Çünkü veri toplama esnasında binlerce yansımanın şiddeti ölçülür. Kontrol edilemeyen hatalar ölçüm tamamlandıktan sonra düzeltilemez. Ölçülen verilerde, simetrik eşit yansılardan ya da azimutal taramayla ölçülen şiddetlerden dolayı fazlalık olabilir. Fakat bu fazlalıklar, indirgeme sonrası elde edilen sonuçların doğruluğunu kontrol etme olanağı verir. Kırınım verilerini toplamaya başlamadan önce, birim hücre parametrelerini ve yönelim matrisini belirlemek gerekir. Bu bilgiler yansımanın konumunu kırınım metrenin

açısal koordinatları olarak hesaplamaya ve bu konumda şiddetini ölçmeye yarar. Yansıma konumu ne kadar doğru belirlenirse şiddet o kadar hızlı ölçülecektir. Dolayısıyla, birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi ne kadar yüksek doğrulukta tanımlanırsa, veri toplama zamanıda o kadar kısa olur. Birim hücre ve yönelim matrisi, ters örgü uzayında iyi merkezlenmiş 20-25 yansıma kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtılır. Ölçülen yansımaların indisleri, tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir. Kırınım verileri zig-zag modu kullanılarak toplanırsa, yansımaların maksimum ve minimum miller indisleri ile sınırlandırılmış ters uzay kabuğu içersinde toplanır. Yansımalarındaki sistematik sönümler dikkate alınmalı ve Friedel çiftleri deneyin amacına bağlı olarak ölçülmelidir. Şiddetin ve yönelimin kararlılığı veri toplanırken sürekli kontrol edilmelidir. CAD4 kırınım metresinde şiddet kontrolü her 7200 saniyede, yönelim ise her 200 yansıma toplandığında yapılmaktadır. Yansımanın toplam şiddetini kesintiye uğramadan ölçmek için tarama aralığı ve alma deliği önceden belirlenmelidir. Yansılardan şiddetli olan birkaçı, şiddet kontrol için seçilir. Standart yansımaların şiddet kontrolü sapma miktarını tahmin etmemizi ve sayma istatistiğinin izin verdiği sınırlar içinde kalınıp kalınmadığını anlamamızı sağlamaktadır. Veri toplama işlemi sırasında yansıma şiddetindeki aletsel hatalar ve kararsızlıklar belirlenebilir.

4. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMİ

4.1 Moleküler Mekanik

Günümüzde moleküler modelleme, yeni moleküllerin tasarlanması ve deneysel sonuçların yorumlanmasına yardımcı olmak amacıyla kullanılmaktadır. Moleküler modelleme, kararlılık, elektronik ve reaktivite özellikleri gibi moleküler özelliklerin yapıyla ilişkili olması nedeniyle önem kazanmaktadır. Atomlar arasında elastik veya harmonik kuvvetlerden kaynaklanan bağlar vardır. Bu bağ kuvvetlerinden dolayı, moleküler mekanik kuvvet alanı kavramı üzerine kurulmuştur. Bu kuvvet alanının hesaplamasında kullanılan parametreler uzun yıllar toplanan deneysel verilerden elde edilen değerler ile oluşturulmuştur. Bu metod hızlı oluşu ve kuantum mekanik yöntemlere göre daha iyi anlaşılmasından dolayı tercih edilmektedir(23). Bu metodla atomlar arası kuvvetlerden yola çıkılarak molekül geometrisinde en olası atom konumları belirlenebilir ve mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplama yapılır. Bu hesaplamanın temeli enerji minimizasyonuna dayanır. Bu amaçla farklı yaklaşımlara dayanan bir çok bilgisayar programları oluşturulmuştur.

4.2 Moleküler Mekanikte Toplam Enerji

Moleküler mekanikte bir molekül, küresel toparlar olarak farz edilen atomların bir araya getirilmesiyle tanımlanır. Atomlar arasında elastik ve harmonik kuvvetlerden kaynaklanan bağlar vardır. Bu nedenle ilgilenilen bileşiğin moleküler yapısını belirleyecek ve yapıyla ilgili gerilme enerjilerini hesaplayacak bir matematiksel bağıntıya ihtiyaç vardır. Bir molekül göz önüne aldığımızda, molekülü oluşturan atomlar harmonik ve elastik kuvvetlerle birarada tutulmaktadır. Bu kuvvetler bağ uzunlukları ve açıları, torsiyon açıları ve bağlı olmayan etkileşmeler gibi yapısal özellikler klasik potansiyel enerjileri ile tanımlanır. Toplam enerjinin minimizasyonu ile en olası üç boyutlu şekillenimi elde etmek mümkün olmaktadır. Potansiyel enerji fonksiyonları ve parametrelerinin toplamı, moleküler geometrinin bir fonksiyonu olarak mutlak enerjinin hesaplanmasını sağlar. Bu toplam enerji *kuvvet alanı* olarak

adlandırılır. Kuvvet alanındaki bir molekülün ideal yapıdan sapmasını tanımlayan on bir enerji ifadesi vardır. Bu toplam enerji ifadesi,

$$E = \sum E_s + \sum E_B + \sum E_{OOP} + \sum E_{SB} + \sum E_{BB} + \sum E_T + \sum E_{TS} + \sum E_V + \sum E_\mu + \sum E_Q + \sum E_{Q\mu} \quad [4.1]$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte enerjiler aşağıda tanımlanmıştır.

- $\sum E_s$; Bağ esneme
- $\sum E_B$; Bağ açısı değişimi
- $\sum E_{OOP}$; Atomik düzlem değişimi,
- $\sum E_{SB}$; Açısı değişim-bağ esneme etkileşimi
- $\sum E_{BB}$; İki açısı değişimi arasındaki etkileşim
- $\sum E_T$; Bağ bükülme
- $\sum E_{TS}$; Bağ değişimi ve bağ bükülme etkileşimi
- $\sum E_V$; Van der Waals
- $\sum E_\mu$; Dipol-Dipol etkileşimi
- $\sum E_Q$; İyonlar arası elektrostatik etkileşim
- $\sum E_{Q\mu}$; İyonlar ve dipoller arası etkileşim enerjisi

Molekülün en olası geometrisini belirlemek için kuvvetlerden ve gerilmelerden doğan bu enerji ifadesinde bulunan fiziksel parametreler değiştirilerek toplam enerji minimum yapılmaya çalışılır. Minimum yapılan toplam enerji molekül içindeki anlık gerilmelerin dikkate alınmasının sonucudur. Minimum enerji en kararlı yapıya ve şekillenime karşılık gelmektedir. Potansiyel enerji fonksiyonlarının ve parametrelerinin toplamı, moleküler geometrinin fonksiyonu olarak mutlak ya da siterik enerjinin hesaplanmasını sağlar. Bu enerjinin gerçekte fiziksel bir anlamı

yoktur. Sadece bağlanma enerjilerinin en küçük değerlerde olduğu kuramsal durumlardan molekül içi deformasyonun ölçülmesidir.

Moleküler mekanikte oluşma entalpisi (ΔH_{form}^0) hesaplanırken gerilme etkilerini belirten siterik enerji, bağ enerjileri titreşim, dönü ve ötelenme enerji terimlerini de dikkate almak gerekir.

" Eş. 4.1" deki bağ esneme enerjisi, moleküldeki atomların birbirlerine yaylarla bağlı olduğu düşüncesinden yola çıkılarak aşağıdaki gibi yazılabilir. Burada bağ uzunlukları denge konumundan sıkışması ya da uzamasından kaynaklanan enerji değeridir.

$$E_s = \sum_{i=1}^N \frac{k_i^s}{2} (d_i - d_i^0)^2 \quad [4.2]$$

N ; moleküldeki bağ sayısı, d_i^0 ; denge konumundaki bağ uzunluğu d_i ; i.bağın uzunluğu k_i^s ise esneklik sabitidir(kcal/mol.Å²).

Bağ açı değişim enerjisi, E_B , moleküldeki bağ açılarının denge konumundan uzaklaşmasına karşılık gelen enerji değeridir.

$$E_B = \sum_{i < j}^M \frac{k_{ij}^b}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \quad [4.3]$$

Bu ifadedeki M ; moleküldeki toplam bağ açısı sayısıdır. k_{ij}^b teorik bükülme kuvvet sabiti, θ_{ij} ardışık iki bağ arasındaki açı, θ_{ij}^0 ise denge konumundaki bağ açısıdır.

Atomik düzlem enerji terimi (E_{OOP}), sp^2 (120°) şeklinde hibritleşmiş aromatik sistemlerde kullanılır ve metal bileşiklerin kare düzlem komplekslerinin modellenmesinde kullanılır.

$$E_{OOP} = \sum_{i=1}^N \frac{k_i^{\delta}}{2} d_i^2 \quad [4.4]$$

Burada k_i^{δ} , δ tipindeki atomlar için düzlem değişim bükülme sabiti, d_i düzlemde merkezi atom üzerindeki yüksekliktir.

Açı değişim-bağ esneme etkileşim enerjisi (E_{SB}) standart bağ uzunlukları ve bağ açılarının optimize edilmesini sağlar. Bu enerji

$$E_{SB} = \sum_{i < j} \frac{k_{ij}^{sb}}{2} (d_i - d_i^0 + d_j - d_j^0)(\theta_{ij} - \theta_{ji}^0) \quad [4.5]$$

bağıntısıyla verilir.

İki açı değişimi arasındaki etkileşim için enerji (E_{BB}) terimi,

$$E_{BB} = -0.021914k^{\theta\theta} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta_0) \quad [4.6]$$

bağıntısıyla verilir. Bu bağıntı van der Waals etkileşiminin bir sonucudur(23).

Bağ bükülme enerjisi (E_T) van der Waals etkileşmelerinin sebep olduğu anizotropi için bir düzeltme olup küçük açılarda büyük açılara göre daha fazla iticidir. Ayrıca tek bağlardaki dönme enerjisi çift bağlardakine göre daha düşüktür.

$$E_T = \sum_{i=1}^N \frac{k_i}{2} [1 + \text{sign}(A) \cdot \cos(Aw)] \quad [4.7]$$

Bu bağıntıdaki w bükülme açısı, A dönme dejenerasyonudur.

$\text{Sign}(A) : A \geq 0$ ise $+1$

$Sign(A) : A \geq 0$ ise -1

ifadesiyle verilir.

Uzun zincirli moleküllerde ana zincir ve yan zincir şekillenimine bağlı olarak sadece burulma açısı değişir. Bağ değişimi ve bağ bükülme etkileşim enerjisi,

$$E_{TS} = 11,995(K_{ts} / 2)(d - d_0)(1 + \cos 2w) \quad [4.8]$$

ifadesiyle verilir. Burada K_{ts} kuvvet sabitidir.

Van der Waals etkileşmelerine karşılık gelen terim E_V ile gösterilir. Van der Waals yarıçapı atom ya da atom gruplarının sıvı ya da katı halde birbirlerine yaklaşabileceği minimum uzaklık olarak adlandırılır. Kristal içindeki bir çok atom için bu mesafe 3.5 ile 5.5 Å aralığındadır. Van der Waals yarıçapının altındaki mesafelerde van der Waals potansiyelinin meydana getirdiği kuvvet, atomların birbirini itmesine sebep olurken, üzerindeki mesafelerde ise çekmesine neden olur. Bu enerji ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E_V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1+i}^N E_{ij} \left(\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{1}{d_{ij}^6} \right) \quad [4.9]$$

Burada $E_{ij} = (E_i E_j)^{1/2}$ terimi van der Waals enerji sabiti, $d_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i + R_j}$ ise van der Waals yarıçapıdır.

İyonlar arasındaki elektrostatik etkileşim (E_q) ise şöyle verilebilir,

$$E_q = \frac{q_i q_j}{\epsilon d_{ij}} \quad [4.10]$$

Dipol dipol etkileşim terimi de,

$$E_{\mu} = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon d_{ij}^3} (\cos \gamma - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j) \quad [4.11]$$

ifadesiyle verilir(25). Bir çok hesaplama programlarında elektrostatik etkileşme, dipol-dipol etkileşmesi ve iyon-dipol etkileşmeleri birlikte hesaplanmaktadır.

$\vec{\mu}$, dipol momenti vektörel bir büyüklük olup taneciğin yükü ile referans noktasına uzaklığın çarpımına eşittir. Öyleyse çok atomlu bir molekülün dipol momenti ,

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n q_i \vec{d}_i \quad [4.12]$$

ifadesiyle verilir. Bağlıtından da anlaşılacağı gibi simetri merkezine sahip atom ya da atomik grup içeren bir molekülün dipol net momenti yoktur. Fakat bir dış fiziksel etki sonucunda geçici dipol momente sahip olabilmektedirler.

4.3 Alchemy 2000 programı

Bu tez çalışmasında, tek kristali elde edilemeyen bazı formazan bileşiklerinin modellemesi ve kimyasal hesaplamaları Alchemy 2000 programıyla yapılmıştır. Bu program, 80486 ya da daha üst bir işlemciye, en az 8 megabyte RAM (Fakat en az 16 megabyte tavsiye edilir), hard disk te en az 40 MB boş alana ve windows işletim sistemine ihtiyaç duymaktadır. Bu program kimyasal hesaplama programı olup,

- 2 ya da 3 boyutlu molekül oluşu
- Bağ uzunluğu, bağ açısı, bükülme açılarını ve dipol moment gibi özellikleri belirleme ve verileri Microsoft Excel ile verebilme,
- Yarı deneysel metotlarla molekül için nokta yükleri hesaplama,
- Moleküler geometri optimizasyonu,
- Grafikleri görüntüleyebilme,

- Molekölü tanımlayan değişik parametreleri belirleme,
- Word dosyaları, grafikler, tablolar, databasesler gibi yapıyı içeren bütün raporları üretme,
- Molekülleri etiketleme ve batch mode hesaplamalarını yapabilme olanağı sağlayan bir programdır.

4.4 Enerji Minimizasyonu

Molekölü oluşturan atomların konumları sistematik olarak değiştirilerek üç boyutta yapının en küçük enerjili şekilleniminin belirlenmesidir. Atomların konumlarındaki herhangi bir değişiklik, moleküler enerjideki değişime neden olur. Molekölün minimum enerjisini belirlerken özel şekillenim için enerjiye uygun klasik yaklaşımlar kullanarak, moleküldeki atom içi kuvvet hesaplamalarının yapılması ve yapılmış olan hesaplamalardan sonra, atom konumları değiştirilerek hesaplamaların enerji minimum oluncaya kadar tekrarlanması ve enerjideki kesin değişim şartına ulaşıncaya kadar, atomların tekrar konumlarına gelmeleri ve hesaplamaları yapmak için programı çalıştırmaya devam edilmelidir.

Enerji minimizasyonu işlemi değişik matematiksel yöntemlerle bulunabilir. Bunların en yaygın kullanılanı *birinci türev yöntemi* ve *tam matris ikinci türev yöntemidir*. İkinci türev yönteminde daha az döngü kullanarak enerji minimizasyonu yapılabilir. Bu yöntemde $3N \times 3N$ boyutlu kare matris oluşturularak tersinin belirlenmesi çok zaman alıcıdır ve bilgisayar belleğinde önemli yer tutar. İkinci türev yönteminde birinci türev yöntemine göre başlangıç moleküler modellemesi daha iyi olmalıdır. Eğer başlangıçtaki modelleme iyi değilse, arıtım sonucu kararsız bir şekillenime ulaşılabilir. Bu nedenle, ilk modele ardışık çok sayıda birinci türev uygulanarak sonuçta ikinci türev yöntemi uygulanması daha doğru olacaktır. Farklı programlarda enerji minimizasyonu için kullanılan yaklaşımlar farklı olduğundan molekülün elde edilen enerji ve yapısı farklı olacaktır.

4.5 MM3 Yöntemi

MM3 teorik moleküler mekanik hesaplama yöntemi olup N. L. Allinger ve çalışma ekibi tarafından Georgia Üniversitesinde geliştirilen bir programdır. Moleküler mekanik kullanılarak enerji hesaplanırken on bir enerji ifadesi kullanılır. Bu programda toplam enerji (siterik) ile birlikte, bu toplam enerjiyi oluşturan herbir enerjinin büyüklüğünü görmek mümkündür. Bu enerjileri hesaplarken kullanılacak yöntem, yakınsama mөнüsünden belirlenir. MM3 teorik hesaplamadan sonra elde edilen program çıktısı Çizelge 4.1 de verilmiştir. MM3 hesaplamasına geçilmeden önce Alchemy programı genel arayüzünden Compute komutu ile Molecular Mechanics menüsüne ulaşılır. Bu komutu kullanarak iki alt menüye ulaşılır. Bu menülerden ilki Single Point komutu kullanılarak molekülün statik enerjisi hesaplamaları yapılır. Bu hesaplamalar tamamlandığında sağ alt köşede verilir.

Çizelge 4.1. MM3 tarafından hesaplanan ve enerji değerlerini gösteren örnek tablo

NAME :	1MM3.AL2: 2DSKETCH
Molecular Mechanics results	
TOTAL STERIC ENERGY (Kcal/mol)	34,438
Compression (Kcal/mol)	1,514
Bending (Kcal/mol)	6,491
Bend--Bend (Kcal/mol)	-0,029
Stretch-Bend (Kcal/mol)	-0,143
Vanderwaals 1,4 Energy (Kcal/mol)	19,316
Vanderwaals Other (Kcal/mol)	-2,369
Torsional (Kcal/mol)	3,949
Torsion-Stretch (Kcal/mol)	0
Dipole-Dipole (Kcal/mol)	5,71
Charge-Dipole (Kcal/mol)	0
Charge-Charge (Kcal/mol)	0
Dipole Moment (D)	2,084
ENERGY (Kcal/mol)	228,962
ENTHALPY (Kcal/mol)	229,555
ENTROPY (Kcal/mol)	134,609
FREE ENERGY (Kcal/mol)	189,42
HEAT CAPACITY (cal/mol/deg)	75,245
HEAT OF FORMATION (Kcal/mol)	167,85

Daha sonra Geometry Optimization komutu kullanılarak molekülün geometri optimizasyonu hesaplamaları yapılır. Bu hesaplama yapılırken, atomun pozisyonları en kararlı yapıyı belirlemek için hareket ettirilir. Hesaplama tamamlandığında Enerji, Gradient ve Delta E değerleri programın sağ alt köşesinde verilir.

5. YARI DENEYSEL YÖNTEMLER

Yarı deneysel yöntemler ile molekülün en düşük enerjili durumu, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, entropi, entalpi gibi birçok bilgi edinilebilir. Kuantum mekanik olarak bir molekülün elektronik özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger dalga denklemini çözmek gereklidir. Fakat çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin tam çözümü imkansız olduğundan bu denklemin çözümünde yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin tam çözümünden kaçınmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda çekirdek ve elektronların çözüm işlemleri ayrılarak molekül için bu denklemin çözümü kolaylaşır. Çekirdek elektronlara göre çok ağır olduğundan hareketsizdir. Moleküler mekanikte de sadece çekirdeğin hareketi göz önüne alınarak Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerde çekirdek sabit tutularak molekülün elektronik yapısı incelenir. Bu hesaplamalarda bir çok yaklaşım ve modelleme yapılır. Bu yaklaşımlar;

- Sadece valans elektronları için hesaplama,
- Valans elektronların bazı integrallerinin ihmalı,
- Optimize olmayan standart elektron orbital fonksiyonlarının kullanılması, şeklinde ifade edilebilir.

5.1 PM3 ve AM1

Bu tez çalışmasında kullanılan yarı deneysel yöntemlerden birisi *PM3 (Parametrized Model 3)* yöntemi J.J.P Stewart tarafından 1989 yılında geliştirilmiştir. Bu yöntem moleküller üzerinde atomik yüklerin belirlenmesi için hesaplama yapar. Bu hesaplamalar ile molekülün geometrisi çok hızlı bir şekilde optimize edilebilir. Yüklerin hesaplanmasının yanında molekülü tanımlayan bir çok parametre de elde edilebilir.

AM1 (Austin Model 1) yöntemi M.S.J. Dewar ve çalışma arkadaşları tarafından 1985 yılında geliştirilmiştir. Bu programda moleküler geometriye bağlı olarak ısı formasyonlarını, türevlerini ve moleküler orbitalleri elde etmede kullanılır.

Hesaplamalarda sadece valans atomik orbitaller dikkate alınır, kor elektronlar ise etkin nükleer yük hesaplanırken göz önünde bulundurulur ve bir çok farklı çakışan terimler ihmal edilir. AM1 ve PM3 yöntemlerinin her ikisinde de aşağıdaki bağıntı kullanılır. Tek fark, atom başına hesaplanan Gaussian sayısında ortaya çıkmaktadır.

$$E_{AB}^{kor} = Z_A Z_B \langle S^A S^A | S^B S^B \rangle [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] + \left[\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \times \left[\sum_i K_{Ai} \exp[-L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2] + \sum_j K_{Bj} \exp[-L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2] \right] \quad [5.1]$$

Burada

$\langle S^A S^A | S^B S^B \rangle$: İki merkez itme integralleri

Z_i : i . atomun kor yükü

R_{AB} : Atomlar arası uzaklık

$\alpha_A, K_{Ai}, K_{Bj}, M_{Ai}$: Optimize edilebilir parametrelerdir.

6. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

6.1 Fourier Sentezleri

Fourier serisi, sinüs ve cosinüs'lerin uygun toplamıyla elde edilir ve düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılır. Atomlar dolayısıyla elektron yoğunlukları kristal yapı içersinde üç boyutlu periyodik olarak dizildiklerinden kristal yapı analizinde elektron yoğunluğunun genel kullanımı olan Fourier serileri kullanılabilir.

Yapı faktörünün tanımı,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad [6.1]$$

ile verilir. Verilen bir doğrultuda saçılan dalganın fazı ve büyüklüğünü bulmak için hücrede N atom bulunduğu bilgisi kullanılır. Diğer taraftan bu gerçek uzaydaki atomik desen ya da elektron yoğunluğu dağılımı terimlerinin ters örgü uzayındaki saçılan radyasyon dağılımını verir.

Benzer ifade,

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad [6.2]$$

ters örgüde saçılan dalgaların fazları ve büyüklükleri bilgisini verir. Birim hücrede xyz gibi herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğunu hesaplayabiliriz.

Herhangi bir F_{hkl} yapı faktörü, faz açısı ϕ_{hkl} olmak üzere $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$ dir ve bu "Eş.6.2" de yerine yazılarak elektron yoğunluğu için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz - \phi_{hkl})} \quad [6.3]$$

Eğer hücrede yeterli noktalarda bu yapılırsa elektron yoğunluğu haritası kurulabilir. En yüksek elektron yoğunluklu noktalara bakarak atomlar yerleştirilebilir. İlk bakışta sadece F_{hkl} 'nin mümkün olan birçok değerini ölçmemiz gerektiği görülmektedir. Bir elektron yoğunluğu haritası oluşturmak için uygun hesaplama yapılır ve yapı çözülür. Saçılan dalgaların fazları ve genlik değerlerinin verilmesi elektron yoğunluğu haritası hesabında gereklidir. Dalgaların genlikleri kolaylıkla bulunabilir. Fakat x-ışınları kırınım yönteminde ne film ne de sayaç bize faz hakkında bir şey söylemez.

Yukarıdaki yapı faktörü ve elektron yoğunluğu fonksiyonlarına baktığımızda, üstlerinin işaretinin farklı olduğunu görürüz. Olayın matematiksel sonucu olarak onlar birbirlerinin Fourier dönüşümleridir. Onlar gerçek uzaydaki dönüşüm büyüklüklerin ters örgü uzayındaki büyüklüklerin tamamlayıcı fonksiyonlarını içermektedir.

Seçtiğimiz herhangi bir xyz noktalarındaki tanımlı elektron yoğunluğunun sürekli fonksiyonları farklıdır. Fakat gerçekte birim hücre içeriklerinin Fourier dönüşümü ters örgü uzayında sadece özel noktalarda örneklenir ki bu noktalara ters örgü noktaları denir. Diğer bir deyişle hücre içeriklerinin Fourier dönüşümü, eğer Bragg kanunu gerçekleşirse direkt gözlenebilir. Yapı faktörü gibi, merkezi simetrik yapılar için elektron yoğunluğu tanımı, sadece cosinüs terimli olarak şöyle basitleştirilebilir;

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad [6.4]$$

Aynı zamanda faz açısı F_{hkl} ile birleştirilmiştir. Genel olarak herhangi bir α değerinde 0 veya π olabilir. Bunun anlamı dalgalar üzerinde toplam alınır ya tamamen fazdadır ya da faz dışıdır. $\alpha = 0$ iken bütün dalgalar $+F_{hkl}$ ve $\alpha = \pi$ iken bütün dalgalar $-F_{hkl}$ 'ye sahip oluruz. Atomik parametrelerden yararlanarak

çıkartılan F_c (hesaplanan yapı faktörü) den çıkarılan işaretler (ya da fazlar) ile F_o (ölçülen) genlikleri kullanılarak yapılan bir Fourier sentezi elektron yoğunluğu haritasını verir. Eğer kısmi çözüm olursa bilinmeyen atomlar aynı metotla yerleştirilebilir. Eğer hesaplanan terim, ölçülenden çok küçük ise oradan elde edilen fazda çok güvenilir bir yerleşme olmayacaktır. F_c terimi F_o dan çok büyüğe yapıyla uyumlu olmayacaktır. Günümüzde elektron yoğunluğu haritaları atomik koordinatların arıtımı için çok zaman aldığından nadiren kullanılır. Bunun yerine daha hızlı iş yapan bilgisayar hesaplama yöntemleri vardır. Elektron yoğunluğu haritaları kısmen çözülmüş yapılarda görünmeyen atomları yerleştirmede çok sık kullanılmaktadır. Eğer deneme (trial) yapımız tamamen yanlışsa, elektron yoğunluğu haritası genellikle büyük negatif bölgelere sahiptir. Pozitif pikler deneme atomlarının bulunduğu yerde olacaktır. Fakat onlar beklenenden daha az ve düzensizdirler. Eğer deneme yapı kısmen doğruysa, elektron yoğunluğu haritası çok fazla negatif değerler göstermemelidir. Doğru yerleşen atomların pikleri yaklaşık beklenen yüksekliktedir. Eğer deneme atomu bölgesindeki pikler çok düşük ise, o bölgede muhtemelen hiçbir atom yoktur. Atomların pozisyonlarını ihtiva eden pikler, beklenenden daha zayıf olacağından göz önünde tutulmaz.

Sonuç olarak, bir kristalin $|F_{hkl}|$ yapı faktörleri ve ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa $\rho_{(xyz)}$ değerleri "Eş.6.4" den hesaplanarak üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardan elde edilen pikler atom koordinatlarını belirlemede kullanılır.

6.2 Patterson Fonksiyonu

Kristal içindeki atom konumlarını bulmak için kullanılan dolaylı yöntemlerden biridir. Bazı kompleks yapıların ve özellikle içinde ağır atom bulunan yapıların çözümünde hala çok güçlü ve yaygın kullanılan metoddur.

Çoğunlukla bir yapı tayini, kristalin patterson fonksiyonunun hesaplanmasıyla başlar. Buna rağmen direkt olarak $\rho_{(xyz)}$ 'nin hesabı mümkün değildir. Çünkü F-değerlerinin fazları kesin değildir. Ayrıca $|F|^2$ değerlerinde de böyle kesin bir değer yoktur.

Patterson fonksiyonu $|F|^2$ 'ler için yapılan bir Fourier serisi hesaplamasından ibaret olup, kırınımına uğramış her bir demet için miller indislerinin $|F|^2$ değerlerine ihtiyaç vardır. Daha önce yazdığımız elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad [6.5]$$

kompleks konjügesi ile çarpılırsa Patterson fonksiyon bağıntısı aşağıdaki ifade ile verilir;

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] \quad [6.6]$$

Fonksiyon daima merkezi simetriktir.. Patterson, sonuç fonksiyonunu bir vektör haritası olduğunu, atomik pozisyonlar olmadığını gösterdi. Bu nedenle bu fonksiyonun çizimi *Vektör diagramı* olarak bilinir(26).

Denklem 6.6 ile verilen Patterson fonksiyonu, $|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$ ve $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ bağıntıları kullanılarak aşağıdaki gibi verilir.

$$P_{(u,v,w)} = \frac{F^2_{(000)}}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{h \geq 0} \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad [6.7]$$

u, v, w da Patterson fonksiyonundaki bir pik, diğer bir deyişle kristal yapıda x_1, y_1, z_1 ve x_2, y_2, z_2 'de iki atom var demektir. Böylece $x_2 - x_1 = u, y_2 - y_1 = v, z_2 - z_1 = w$ ' dır. Bundan başka Patterson fonksiyonundaki piklerin yüksekliği iki atom içeriğinin her birindeki elektronların sayısı ile orantılı olacaktır.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olmasa bile, Patterson fonksiyonu daima simetriktir ve elektron yoğunluğu ile aynı periyodikliğe sahiptir. İki atomdan daha

fazla atom ihtiva eden bir hücrede, atomların sayısından daha fazla vektör vardır. Eğer hücrede N atom varsa her bir atomdan diğerine giden N-1 vektör vardır. Toplam N(N-1) tane vektör vardır. Ayrıca orijinde N tane vektör birikecektir. Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır.

Şekil 6.1(a)' da basit bir yapının çözümünü görmek mümkündür. Üç atomlu böyle bir molekülde siyah nokta ile temsil edilen atom diğer ikisinden daha ağırdır. İki ağır atom arasındaki vektörleri gösteren vektör haritasındaki pikler diğerlerinden çok daha yüksek piklere neden olur (şekil 6.1 (b)' de siyah nokta) ve vektör haritasında belirgin bir şekilde gözlenir. Daha sonraki en yüksek pikler ağır atom-hafif atom vektörleridir ve molekülün şeklini direkt ayırmak mümkün olabilmektedir (örnekte, OX' in ortasında hücrenin orijini sezgisel olarak yerleştirilerek, ağır atomun koordinatlarının $\mp \frac{1}{2}OX$ alındığı gösterilmektedir). Bazen, ağır atom yerleşiminin dışında başka bir ilerleme yapılamayabilir. Molekül, mümkün olan ayrıntılı çözüm için çok karışık olabilir ya da hafif atom-hafif atom vektörleri arasındaki çakışmalar yorumlamayı bozabilir. Bu olduğu zaman çözümde ilerlemenin iki yolu vardır. İlk yol kolay ve başarılı bir yoldur. Burada, ağır atom katkısı, fazların çözümü için yeterlidir. Yapı faktörü hesabında onun pozisyonu kullanılır, daha sonra elektron yoğunluğu haritası kullanılarak kayıp atomlar araştırılır. Alternatif yol ise, ağır atom pozisyon bilgisi Patterson haritası çözümü süper pozisyon metodu kullanılarak ayrıntılı incelenebilir. Bu metodun ayrıntısı Buerger tarafından detaylı tartışılmıştır(27).

Patterson haritasında her pik bir atom çiftine karşılık gelir. Bu iki atomun elektron sayıları Z_i ve Z_j atomik saçılma faktörü f_i ve f_j olsun. Patterson yönteminde atomik saçılma faktörü $f_i f_j$ ile orantılı olan temsili bir atom ile temsil edilir. Yansıma açısının sıfır olması durumunda $f_i f_j = Z_i Z_j$ olur. Buna göre atomik saçılma faktörü $f_i f_j$ ve $Z_i Z_j$ tane elektronu varmış gibi davranır. Bunun sonucu Patterson pikleri $Z_i Z_j$ ile orantılı olur.

Şekil 6.1 Bir patterson haritasını çözmek için süperpozisyon metodunun kullanımı. Molekül, bir ağır atoma(siyah daire) bağlı iki hafif atoma(boş daire) sahiptir. Birim hücre bir simetri merkezli iki molekül içermektedir. Temsili vektör haritası (b)'de görülmektedir. En ağır yada en büyük vektör piki siyah daireler tarafından, en hafifler ise boş daireler tarafından verilir. İki tanede orta derecede pik vardır

Patterson piklerinin bu özelliği, yapısında ağır atom bulunan kristallerin çözümünde Patterson fonksiyonu kullanma olanağı sağlar. Patterson fonksiyonu birim hücre içersindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Bu fonksiyon, atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası

uzaklığa bağlıdır ve simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık Patterson fonksiyonunda pikin orta orijine olan uzaklığına karşılık gelir(28-29).

6.2.1 Patterson fonksiyonunun yetersizlikleri

Bunlardan birincisi bir ağır atom içeren yapıları kapsar. Ağır atom yerleştirilebilse bile durum çok karışıktır ve yapı ne Patterson haritasından çözülebilir ne de Fourier sentezi ile yerleştirilebilir. Ağır atomun yapı faktörüne katkısı fazların çözümü için çok küçüktür. Diğeri ise sadece hafif atomlar içeren yapıları kapsar. İlk durum proteinler gibi biyolojik materyaller ile sık karşılaşır ve bunlar isomorfus yer değiştirme metodu ile ele alınabilir. Yapıdaki hafif atomlar aynıken farklı ağır atomların olduğu kristallerden yansımaların yapı genliklerinin görelî değerlerinin karşılaştırılması, çözülmüş olan fazları kolaylaştırabilir. Basit ideal bir örnek iki centrosymetric bileşik XL ve $X'L$ yi düşünebiliriz. Burada L yapının hafif atom kısmı her ikisinde de aynıdır ve X ile X' iki farklı ağır atomu temsil etmektedir. Verilen herhangi bir yansıma için,

$$|F_{XL}| = F_X + F_L \quad \text{ve} \quad |F_{X'L}| = F_{X'} + F_L$$

Burada $|F_{XL}|$ ve $|F_{X'L}|$ yapı genlikleri ölçülür. F_X ve $F_{X'}$ ağır atomlardan yapı faktörüne katkıdır. Bunlar Patterson fonksiyonunda yerleşmiş ağır atomlardan hesaplanabilir. F_L hafif atom katkısı her iki bileşik için aynıdır. Örneğin, şöyle farz edebiliriz;

$$\begin{array}{llll} |F_{XL}|=20 & F_X=+5 & & \\ & \text{ve} & \text{sonra} & F_L=+15 \\ |F_{X'L}|=25 & F_{X'}=+10 & & \end{array}$$

Diğeri bir şekilde,

$$\begin{array}{ccc}
|F_{XL}|=25 & F_X=+5 & \\
\text{ve} & & \text{sonra} & F_L=-30 \\
|F_{X'L}|=20 & F_{X'}=+10 & &
\end{array}$$

Gerçek örnek böyle açık olmaz elbette. Uygun ölçülen yapı genliklerindeki yerleşim zorlukları ve ölçümdeki rastgele hatalar en önemli iki engeldir. Eğer yapı merkezi simetrik değilse, ilave bir problemle karşı karşıya kalınır. Çünkü yapı faktörünün karışık doğası teorik olarak bile buna neden olur. Yukarıdaki sonucun uygulanışı mümkün iki faz açısı ile sonuçlanmak mecburiyetindedir. İsomorfus bileşiğin üçte birinden bu bilgileri seçmek gerekir. Böyle bir hesaplamadaki güçlükler büyüktür. Genellikle orijinal protein ve iki farklı ağır atom türevlerinden elde edilen bilgiler kullanılır. Bu gayretlerin sonucunda son yıllarda kristalografide büyük üstünlükler görülmektedir.

6.3 Birimsel Yapı Faktörü

Pratikte faz tayini için kullanılan analitik metotlarda artan 2θ ya bağlı olarak atomik saçma faktöründeki azalmayı ortadan kaldırmak için düzeltilmiş yapı faktörlerine ihtiyaç vardır. Bu yüzden yaygın olarak *birimsel yapı faktörü* (U) veya *normalize yapı faktörü* (E) kullanılır.

Birimsel yapı faktörü, yapı faktörüne bağlı olarak şöyle yazılabilir.

$$U_h = \frac{F_h}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad [6.8]$$

$$|F_h| \leq \sum_{j=1}^N f_j = Z \quad \text{olduğundan} \quad |U_h| \leq 1 \text{ olur. Bu nedenle gerçek bir kristalde}$$

$-1 \leq U_h \leq 1$ yazılabilir. Faz bilgisinin saçılma genliklerinden hesap yoluyla elde edildiği direkt metotlarda,

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left| \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right| \left| \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right| \quad [6.9]$$

cauchy eşitsizliği kullanılmaktadır.

Harker ve Kasper Cauchy eşitsizliğini kullanarak yapı faktörleri arasında birtakım eşitsizlik bağıntıları elde ettiler ve bu bağıntıları uzay grubu hakkında bilgi içeren yapı faktörü eşitlikleri ile kullandılar(30). Elde edilen matematiksel ifade ile,

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2 \quad [6.10]$$

ve

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad [6.11]$$

yazılabilir. Bu ifadeye göre hiçbir kristal yapı faktörünün değeri birim hücredeki toplam elektron sayısı Z değerinden büyük olamaz.

Bu sonuç simetri durumlarını dikkate alarak kristal yapılara uygulandığında bize çok yararlı bilgiler verir.

Simetri merkezine sahip bir yapıda birimsel yapı faktörü,

$$U_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad [6.12]$$

ifadesi ile verilebilir. Bu ifadede n_j birimsel saçılma faktörü olup,

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad [6.13]$$

ifadesi ile verilir. Bu birimsel yapı faktörü ifadesini Cauchy eşitsizliğine uygularsak

$$|U_{\vec{h}}|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \left(\sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi \vec{h} \vec{r} \right) \quad [6.14]$$

$$|U_{\vec{h}}| \leq \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j + \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(2\vec{h}\vec{r}) \quad [6.15]$$

$$|U_{\vec{h}}| \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2\vec{h}} \quad [6.16]$$

$$|U_{\vec{h}}|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2\vec{h}}) \quad [6.17]$$

Bu ifade yapı genliklerinin belirlenmesinde önemli ipuçları verir. Son eşitsizlikten $U_{\vec{h}}$ ve $U_{2\vec{h}}$ birim yapı faktörleri yeterince büyük ise $U_{2\vec{h}}$ ın işareti (+) olma olasılığı çok yüksektir.

6.4 Normalize Yapı Faktörü

Uygulamada bazı dağılım fonksiyonlarını basitleştirmek amacı ile normalize yapı faktörü tanımlanmıştır(31).

$$|E_h|^2 = \frac{|F_h|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad [6.18]$$

E_h normalize yapı faktörü, yapı faktörünü bozmadan bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, θ ya bağımlılığı ortadan kaldırılmasını sağlar. Bağlıntıdaki ε değeri çeşitli uzay gruplarına bağlı olarak değişen bir düzeltme çarpanıdır. Bütün nokta grupları için bu değerler, Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımıyla belirlenebilir(32). Örneğin $P2_1/c$ uzay grubu için $h0l$ ve $0k0$ yansımaları için $\varepsilon = 2$, diğer yansımalar için $\varepsilon = 1$ olarak verilmiştir(22).

Bileşimin difraksiyon deseninden elde edilen E değerlerinin incelenmesi yapının merkezi simetrik olup olmadığını gösterir. $|E|$ normalize yapı faktörleri hesaplanınca bunlar azalan genliklerine göre sıralanır ve genellikle bunların kuvvetli olanlarının % 10 civarındaki yansımalarla çalışılır.

Normalize yapı faktörlerinin dağılımı simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan kristaller için farklı şekillerdedir. Simetri merkezi olmayan yapılarda zayıf yansımalar dağılımda daha büyük pay alırlar. Normalize yapı faktörünün dağılımı, simetri merkezli yapılar için,

$$P_i(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-|E|^2/2) \quad [6.19]$$

simetri merkezi olmayan yapılar için,

$$P_i(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad [6.20]$$

bağıntısı ile verilir. Normalize ve birimsel yapı faktörleri arasındaki ilişki şöyle verilebilir;

$$E_h = \frac{U \sum_{j=1}^N f_j}{\sqrt{\sum_{j=1}^N f_j^2}} \quad [6.21]$$

$|E|$ değerleri hazırlandıktan sonra, yansıma serileri $E(hkl)E(h'k'l')E(h+h', k+k', l+l')$ lerin üçlü çarpımı bilgisayarda yapılır. Hauptman ve Karle, normalize yapı faktörlerinin dağılımının yapının kompleksliğinden bağımsız olduğunu ileri sürerek *sigma bağıntılarını* oluşturmuşlardır. $\sum$ bağıntılarının kullanılması direkt yöntemlerin teori ve uygulamasında büyük ölçüde kolaylıklar sağlamıştır.

6.5 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler şiddet verilerinden matematiksel yollarla direkt olarak ϕ_{hkl} fazlarını hesaplanmasını sağlayan yöntemlerdir. Bu metodda elektron yoğunluğu haritalarını oluşturmak için gerekli olan faz setleri analitik olarak türetilmektedir. Yani direkt metodlarda yapı ile ilgili kimyasal bilgilere ihtiyaç duyulmadan fazlar hesaplanır.

Daha öncede söylediğimiz gibi bir kristal herhangi bir noktada elektron yoğunluğu verilen periyodik fonksiyonlarla temsil edilebilir. Bir kristalde direkt metodların temelini oluşturan iki gerçek vardır.

- (i) Elektron yoğunluğu hiçbir zaman negatif olamaz.
- (ii) Atomik merkez civarında elektron yoğunluğu maksimumdur ve yaklaşık küresel simetriktir.

Dengedeki bir atom için atomik merkezde uzaklaştıkça elektron yoğunluğundaki azalış o atomun f eğrisinde tahminlerde azalmaya neden olur. Pratikte atomlar mutlak sıcaklıktan uzaklığa bağlı olarak esas konumları civarında titreşirler ve atomik şekil bunlar hesaba katılarak düzenlenir. Hücre civarında saçıcı materyal dağılımı rastgeledir. Böyle bir durum, hafif atomların büyük miktarda olduğu böyle bir yapıda yansıma şiddetleriyle ilgili değişik türevler yapılabilmesi için genellikle uygun gelmektedir. Bu durum, önceleri dengedeki atomların rastgele bir grubuna karşılık gelen $\sin \theta / \lambda'$ nın verilen bir değerindeki ortalama gözlenen şiddetleriyle alakalıdır(33). Sıcaklık faktörü ve skala sabitinin her ikisinden ölçülen göreceli şiddetlerini yaklaşık kesin değerlere dönüştürmek gereklidir. Ortalama şiddet civarındaki dağılımları, bir simetri merkezi olması ya da olmaması için bir denemenin kullanılabileceği gösterildi(34). Bu x-ışını kırınım deseninin basit bir çalışmasından normal olarak araştırılamaz. Daha sonra merkezi simetrik yapıların düzensizlik ilişkisi çok güçlü yansımaların sayısı ile anlamlı bir şekilde verildiği fikri geliştirildi(30). Bu ilişkilerin uygulanması için birimsel yapı faktörü U_{hkl} yi şöyle yazabiliriz;

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad [6.22]$$

Buradaki f_j , $\sin \theta / \lambda$ nin uygun değerinde j.atom için saçma faktörüdür. Bu, onun mümkün maksimum değerinin küçük bir kesri için yapı faktörü değerini ifade eder ($\sum_{j=1}^N f_j$, bütün atomların saçma fazı içindir). Çok güçlü bir yansıma bu kesir için tektir ve U büyüktür. Bu eşitsizliklerin en basiti şöyle gösterilebilir;

$$U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2}(1 + U_{2h2k2l}) \quad [6.23]$$

Eğer U_{2h2k2l} nin işareti pozitif ise eşitsizlik giderilir. Harker ve Kasper, simetri merkezli yapılarda $F(hkl)$ şiddetli ise işareti ne olursa olsun $F(2h2k2l)$ de şiddetlidir gerçeğini gördüler.

Elektron yoğunluğunun pozitifliği prensibi üç boyuta genişletilirse,

$$S(h_1, k_1, l_1).S(h_2, k_2, l_2) \approx S(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2) \quad [6.24]$$

$$S(h_1, k_1, l_1).S(h_2, k_2, l_2).S(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2) \approx +1 \quad [6.25]$$

S burada işareti göstermektedir ve $(h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2)$ ve $(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$ tümü kuvvetli yansımaları temsil etmektedir.

$\approx$ işaretinden de anlaşılacağı gibi gerçek eşitlikten ziyade istatistiksel olasılıkları temsil etmektedir.

"Eş.6.24" bağıntısını elektron yoğunluğuna göre yazarsak

$$E(hkl), E(h'k'l'), E(h+h', k+k', l+l')$$

Bunların işaretlerinin çarpımı büyük olasılıkla pozitifdir.

Direkt metotta $\sum_1$ ve $\sum_2$ listeleri oluşturulur. Buradaki $\sum$ işareti olasılık hesabında toplam işareti olması nedeniyledir. $\sum_1$ listeleri $E(hkl)$ ve $E(2h2k2l)$ yansımalarını içerir. $E(hkl)$ 'nin işaretine bakılmadan ve her iki yansımada da şiddetli yansımalar almak şartıyla $E(2h2k2l)$ 'nin işareti daima (+) dır. Üçlü çarpım ile $\sum_2$ listeleri oluşturulurken bazı başlangıç ifadelerinin seçimine ihtiyaç vardır. Bu üç yansımanın işaretinin belirlenmesi ile orijin tespit edilir. Böylece bu orijine göre hangi yansımaların özdeş alınacağı belirlenmiş olur. Orijinin belirlenmesi ile bu yansımaların seçimi yapıyı değiştirmez. Ancak faz ifadesi değişir. Seçilen bu yansımaların indislerinin teklik ve çiftlik durumları farklı olmalıdır. International Table da her bir uzay grubu için hkl miller indislerinin pozitif veya negatifliğine bağlı olarak işaret bağıntıları verilmektedir. Bu işaretlerde yapı faktörlerinin önüne işaret bağıntısı olarak girmektedir. E - haritalarının oluşturulmasında bazı negatif işaretli E değerlerinin kullanılması esastır. Çünkü sadece pozitif işaretli E değerlerinin kullanılması Patterson yönteminde olduğu gibi orijinde çok yüksek genlikli bir pik verir. Üçlü çarpım listelerinden ($\sum_2$) bazı E setlerinin işaretleri kabul edilebilir bir olasılıkla bulunabilir. Bazı yansımalarda sembolik işaretler belirlenir ve diğer bazı yansımaların işaretleri bunun cinsinden bulunur. Buna *sembolik toplam* metodu adı verilir. Bu yolla bazı işaret setlerini üçlü çarpımlardan olasılıkları ile hesaplayan bilgisayar programları vardır. F-haritaları yerine E-haritalarının yapılmasının nedeni atomları noktasal atom olarak işlem yapıp keskin pikler elde etmek içindir. Her şey yolunda giderse E-haritasından yapı ortaya çıkar. Bazen yapının bir kısmı açığa çıkar bunu takip eden kısım ise elektron yoğunluğu veya fark fourier haritalarından bulunur. Bazen ise, molekülün genel görünümü ortaya çıkar fakat, birim hücre içindeki yerleşmesi yanlış olur. Bu ise, bağ uzunlukları hesabında bazı bağlanmayan atomlar arasındaki uzaklığın çok kısa olmasından anlaşılır. Bu durumda işaret belirleme işlemi yeni yansıma setleri ve sembollerle yeniden belirlenmelidir. Merkezi simetrik olmayan yapılarda faz açılarının yaklaşık değerlerinin bulunması için bazı ek bağıntılar kullanılabilir.

$$\phi_H \approx \langle \phi_{H-K} + \phi_K \rangle_K \quad [6.26]$$

$H \equiv h, k, l$ $K \equiv h', k', l'$ ve ϕ yapı faktörünün faz açısı, $\langle \rangle$ ise tüm K lar üzerine ortalama alındığını ifade eder.

$$H = (K) + (H - K) \text{ dan}$$

$$\tan \phi_H \cong \frac{\langle |E_k| |E_{H-K}| \sin(\phi_K + \phi_{H-K}) \rangle_K}{\langle |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_K + \phi_{H-K}) \rangle_K} \quad [6.27]$$

bağıntısı fazları hesaplamak ve arıtarak doğru değeri bulmak için kullanılır. Buna *Tanjant formülü* denir. Tanjant formülü daha sonra ağırlıklı hale getirilerek, çoklu çözüm yöntemlerinde başarıyla kullanıldı(35). "Eş.6.27" ağırlıklı tanjant formülü haline getirilirse,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_{h'} w_{h'} w_{h-h'} |E_{h'}| |E_{h-h'}| \sin(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}{\sum_{h'} w_{h'} w_{h-h'} |E_{h'}| |E_{h-h'}| \cos(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})} = \frac{T_h}{B_h} \quad [6.28]$$

bağıntısı elde edilir. Burada $w_h = \tanh\left\{\sigma_3 / \sigma^{3/2} |E_h| (T_h^2 + B_h^2)^{1/2}\right\}$ olarak ifade edilmiştir. Tanjant formülü özdeş olmayan atomlu yapılara uygulanabilir. Özellikle yapıda ağır atom bulunmuyorsa oldukça iyi sonuçlar verir. Direkt yöntemlerin çoğunda beklenen faz değerleri, tanjant formülü ile bir fazdan diğerine geçilerek elde edilir. Faz arıtımına başlarken öncelikle, sistemdeki tüm yansımalar için fazların beklenen değerleri bulunur ve daha sonra faz arıtma işlemleri başlatılarak tanjant formülü ile en büyük tutarlılığa sahip fazlar geliştirilir. Direkt metotta daha karışık olasılık bağıntıları da kullanılmaktadır. Direkt metotta bağıntılar belli olasılıkla geçerli olan bağıntılardır.

Merkezi simetrik yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° ye sahip olacağından $\cos \alpha$, $+1$ veya -1 değerlerini alırken $\sin \alpha = 0$ değerlerini alır. Elektron

yoğunluğu haritası $F \cos \alpha$ ve $F \sin \alpha$ terimlerini içerdiğinden merkezi simetrik yapılarda faz açısının 0° veya 180° olması nedeniyle yapı faktörünün işaretinden bahsedilir. Yani $|F|$ veya $-|F|$ söz konusudur. Bir kristalde N tane bağımsız yansıma ölçülmüş ise bundan 2^N tane elektron yoğunluğu haritası hesaplanabilir. Hesaplanan 2^N tane haritadan sadece bir tanesi gerçek elektron yoğunluğunu temsil eder. Yapı faktörü genlikleri yüksek olan yansımaların, hesaplanan elektron yoğunluğu haritasına baskın olması nedeniyle doğru elektron yoğunluğu haritası hesaplamak için önce şiddetli yansımalar dikkate alınmalıdır. Merkezi simetrik olmayan yapılarda ise faz açısı 0° 'den 360° ye kadar değişebileceğinden doğru elektron yoğunluğunu bulabilmek için çok sayıda harita hesaplamak gerekmektedir. Yapı faktörlerinin işaretleri arasındaki bağıntılar yüksek genlikli yansımalar düşünülerek bulunabilir.

6.5.1 Orijin belirleme

Kristal yapıyı tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre atom konumlarının tanımlanması gereklidir. Bunun yapılabilmesi için, bir eksen takımını birim hücrede orijin olarak tanımlanan bir noktaya yerleştirmek gerekir. Yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk tek bir orijinin iyi belirlenmesi ile sağlanır. Bu konumlar farklı uzay grupları için International Tables, Vol. IV' de verilmiştir. Birim hücreye bakıldığında aynı çevreye sahip orijin olabilecek daha fazla konum belirlemek mümkündür. Ancak bu konumlarda birinin orijin olarak seçilmesi gerekir. Her fazı, bu iki değerden birine sınırlayarak orijinin simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin konumu bir simetri merkezinden diğerine kaydırıldığında bu durum yapı faktörlerinin fazlarını da etkilemektedir.

Orijin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara *yapı değişmezleri* denir. Orijin değişiminden bağımsız fakat orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara da *yapı-yarı değişmezleri* denir.

$P2_1/c$ uzay grubu için verilen orijin ötelenmeleri
 $(0,0,0); (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}); (\frac{1}{2},0,0); (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}); (0,\frac{1}{2},0); (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0); (0,0,\frac{1}{2}); (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ 'dir.

Yani orijin koordinatları 0 veya $\frac{1}{2}$ dir.

Fazlarda simetriden dolayı ya (+) yada (-) olduğundan hkl indislerinin tek, çift değerler alabildiği sekiz parite grubu vardır. Faz bilgisinin iyi bir şekilde oluşturulması amacı ile farklı parite gruplarından lineer bağımlı olmayan üç yansıma seçilerek orijin belirlenmiş olur.

Yapı yarı değişmezleri,

$$\sum_h A_h \phi_h \quad [6.29]$$

ile ifade edilen lineer kombinasyonlardır. "Eş.6.29" ifadesinde A_h , "Eş. 6.30" şartını sağlayan tamsayılarıdır.

$$\sum_h A_h h_s \equiv 0 \pmod{w_s} \quad [6.30]$$

Burada h_s , h vektörü ve w_s modu ile birleştirilen yarı değişmez vektörüdür.

7. KRİSTAL YAPININ ARITILMASI

Kristal yapı çözümünde atomların konumlarının yaklaşık doğru olduğuna inanıldığında gözlenen ve hesaplanan veri arasında mümkün olan en iyi yerleşmeyi elde etmek için arıtım yapılmalıdır. Doğru koordinatlar için elektron yoğunluğu kullanımı söylenebilir fakat koordinatlar yaklaşık doğrudur. Bu görelî bir şiddet metodudur ve yapı çözümünün ilerleyişı oldukça yavaş olur. Önce pikin tam merkezini bulmak genellikle zordur. Sonra hesaplanan elektron yoğunluğu, gerçek yapı ve tahmini yapı arasında karışıklık oluşturur. Bu durumu Şekil 7.1(a)' da görebiliriz. P_G ve P_T bir atomun gerçek ve tahmini konumlarını temsil etsin ve noktalı eğri ρ_G ve ρ_T elektron yoğunluklarını temsil etmektedir. Kesiksiz çizilen eğri ise, Fourier sentezinde bulunan elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Gerçek pozisyon Fourier sentezinde bulunan pikin maksimumu değildir. Arıtımı hızlandırmak için haritadaki pikin merkezi ve tahmini pozisyonları arasındaki mesafe iki katına çıkarılarak atomlar hareket ettirilir. Fakat bu merkezin yerleşim zorluğu aynı kalmaktadır. Şekil 7.1.(b)' de görüldüğü gibi F_o değerleri değil de $(F_o - F_c)$ değerleri Fourier katsayısı olarak kullanılırsa bunu açıklar.

a)

b)

Şekil 7.1 Fourier metoduyla arıtım. (a) P_a , farzedilen pozisyon ile P_T , gerçek pozisyon arasındaki ilişki (b) Fark sentezindeki benzer ilişki

7.1 Fark Fourier Sentezleri

Arıtım aşamasının ilk evrelerinde konumları belirlenemeyen atomlar Fark Fourier sentezi ile belirlenir. Yapı çözümünün ilk aşamalarında atomların konumları yaklaşık belirlenerek bir tahmini yapı oluşturulur. Burada, tahmini yapı ile gerçek yapının birbiriyle uyuşumu çalışmanın doğruluğunu gösterir. Gerçek elektron yoğunluğu ve tahmini elektron yoğunluklarından bir Fark fourier haritası oluşturulur. Eğer tahmini yapı doğru ise fark haritası teorik olarak sıfır olmalıdır. Fakat pratikte gözlenen verideki bazı hatalar, tamamen arıtılmış yapılarda bile bu değer yaklaşıktır. Eğer atom çok az yanlış yerleştirilmiş ise Şekil 7.1 (b)' deki gibi onun tahmini pozisyonu fark haritasında dik bir gradient olarak uzanır (sıfır değerinden çok büyük değildir) ve bir tarafında geniş bir negatif bölge diğer tarafında geniş bir pozitif bölge olacaktır(Şek.7.2(a)). Eğer pozisyon doğruysa, atom merkezdeki gradientin bir oranıyla en üst gradiente çıkmalıdır. Pratikte $k - \frac{d\rho}{dr}$ bağıntısını atoma uygulayabiliriz. Burada k sabiti hafif atomlar için 0.02-0.01 arasındadır. Ağır atomlar için bu değerler daha düşüktür. Bu değerler arıtmada deneyerek elde edilmiştir. Genellikle üç eksen doğrultusunda her birinde sırayla gradient oluşturulması en kolaydır. Eğer bir atom tamamen yanlış yerleştirilmiş ise fark haritası tahmini yapıda büyük bir negatif bölge gösterecektir(şek.7.2.(b)). Bu durumda yeni bir bölge aranmalıdır. Şanslıysak fark haritası atom olmayan yerde bir pozitif bölge gösterir. Şekil 7.2.(c) F_c değerleri hesaplanırken çok küçük bir sıcaklık faktörü kullanma etkisini göstermektedir. Böylece atomik merkezde çok büyük bir elektron yoğunluğu ve çok küçük ayrıntıların tahmin edilmesini sağlar. Tabi ki çok yüksek sıcaklık faktörünün kullanılması zıt etkiler oluşturur. Şekil 7.2.(d) den atomun bütün doğrultularda eşit titreşmediğini akla getirir. Onun yapı faktörüne katkısını hesaplamak için anizotropik sıcaklık faktörleri kullanılmalıdır.

Şekil 7.2 Fark haritasından bulunan bazı tipik özellikler. Tahmin edilen atomik pozisyon siyah noktayla gösterilmiştir. Negatif dış bölgeler kesikli çizgiyle gösterilmiştir. Düz çizgiyle gösterilen sıfır ya da pozitif bölgelerdir. (a) Atom bulunması gerektiği yerden biraz farklıdır. Sağa doğru hareket ettirilmelidir (b) Atom tamamen farklı bölgededir. (c) Atom çok küçük bir sıcaklık faktörüyle verilmiştir. Onun elektron yoğunluğu daha fazla yayılması gerekir. (d) Atom muhtemelen anizotropik titreşmektedir

Kısacası Fark Fourier sentezi bir hata sentezidir. Bir kristalin hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_o(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_o(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad [7.1]$$

gözlemlere dayanan elektron yoğunluğu da,

$$\rho_c(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_c(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad [7.2]$$

bağıntılarıyla verilir. Bu elektron yoğunluklarının farkı alınarak bir fark sentezi oluşturulur. Üç boyutlu bir sentez için bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\Delta\rho(xyz) = \rho_o(xyz) - \rho_c(xyz) = \frac{1}{V} \sum [F_o(hkl) - F_c(hkl)] \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad [7.3]$$

Bu ise $F_o - F_c$ şeklinde kristal yapı faktörlerinin farkı olan bir Fourier serisidir. Gözlenemeyen terimlerin büyüklükleri "Eş.7.3" de ρ_c de ihmal edilenlerle aynı olduğu kabul edilir. "Eş.7.3" de bu terimlerin katsayıları sıfır olduğundan, seri sonlanma hatalarının otomatik olarak elendiği açıkça görülür.

7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Arıtmada çok bilinen başka bir metot daha vardır ki gerçekte aşağıdaki denklemin çözümüdür.

$$F_o \approx F_c = \sum_{j=1}^N f_j \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad [7.4]$$

Bu direkt yapılamaz. Fakat diferansiyel denklemler yoluyla yaklaşılır. Eğer n. parametre Δn kadar hatalıysa (j. atom için B, x, y, veya z) F_c , $(\frac{\partial F_c}{\partial n}) \cdot n$ ile

değiştirilerek düzeltilir. Δn küçük olmak şartıyla bütün parametreler, F_c , $\Delta F_c = \sum_{n=1}^M \frac{\partial F_c}{\partial n} \Delta n$ ile değiştirilerek düzeltilir. Burada M değişken parametrelerin değişken sayısıdır. Δn doğru değerleri her bir ölçülen yansıma için şöyle yazılır;

$$\Delta F_c = F_o - F_c$$

Bununla birlikte F_o değeri deneysel hataya bağlı olduğu bilinmektedir. Diğer taraftan çözülmüş olan parametrelerde onlardan pek çok vardır. Δn , en iyi değeri minimize edilmiş $\sum_{hkl} (F_o - F_c)^2$ lerden seçilerek tespit edilir. Buna *en küçük kareler metodu* denir. Yüksek hızlı bilgisayarların gelişmesiyle bir yapının tamamlanmasında rutin bir metot olmuştur. Bir çok kristalograf en küçük kareler arıtımı için uygun standart programlar kullanmaktadır. Bu programlar bir dizi parametrenin ve ayrıca uygun F_o değerleriyle kullanılması için hkl yansımalarının bir listesini gerektirir. F_c yi hesaplamak için her bir yansıma karşılık gelen açıdaki her bir atom için saçıcı faktöre ihtiyaç vardır. Bu gereklilik bir kez değerlerin hesaplanmasıyla çok etkili bir şekilde toplanır ve F_o değerleriyle birlikte veri listesinde depolanır.

En küçük kareler yöntemi, atomik parametrelerde çok küçük değişiklikler yapılarak aşağıda verilen niceliği minimum yapmaya dayanır.

$$R_1 = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 \quad [7.5]$$

Burada w ağırlık faktörüdür ve toplam bağımsız yapı faktörlerinin tümü üzerinden alınmalıdır. İlave olarak x, y, z ve B parametrelerinden yukarıda bahsedildi. Genellikle bir kez sıcaklık faktörü anizotropik olarak artılır ve ayrıca bir atomun yerleşimini gösteren yerleşim faktörü de artılır. Son söylenen durum eğer istatistiksel dağılım tahmin edilirse özellikle faydalıdır. Daha sonra program F_c ve $F_o - F_c$ (veya bazı ilgili büyüklükleri) her bir yansıma için hesaplar. Gerekli parametre

değişikliklerini ve yeni parametrelerin tahmin edilen standart sapmalarını belirler. Yeni parametreler ve R faktörleriyle birlikte bütün bu bilgileri basar. Kristalograf daha sonra bu şekilleri çalışır ve yapının tamamen arıtılıp arıtılmadığına karar verir. Eğer tamamen arıtılmadıysa hesaplama yeni parametrelerle tekrar başlatılmalıdır. Böyle hesaplama işlemi *cycle* olarak bilinir. Arıtma işleminin sonuna doğru en isabetli ağırlık fonksiyonu saptanabilir.

8.3 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi

Hesaplamalar bazen yanlış bir anlam üretebilir. Bunların en ciddiisi tam ya da kısmi yerleşmemiş atomlar ile ilgilidir. En küçük kareler metoduyla sadece atomik pozisyonlar için küçük düzeltmeler yapmak mümkündür. Program yerleştirdiğiniz yerin çok yakınındaki bir atomun en iyi konumunu bulacaktır. Eğer atomu yanlış yere koyarsanız en küçük kareler metodu, anormal bir yüksek sıcaklık faktörü gibi bazı hatalar verir. Fakat şeklin mükemmel bir şekilde çıkması da mümkündür ve sonucun kimyasal uyumsuzluğu bulunmadıkça hata bulunmayabilir. Örneğin anormal bağ uzunlukları içerebilir. Fark Fourier senteziyle arıtım bu tip hatalara olanak vermez. Yapıyı kimyasal yapıya uygun yapmak için hesaplanan bağ uzunluklarına ve sıcaklık faktörlerine sık sık bakılmalıdır. Her şey sorunsuz gitse bile bir Fark Fourier haritasıyla sonuçların kontrol edilmesinde fayda vardır.

Arıtılmış yapı şu üç kritere uymalıdır:

- (a) Yapı, kimyasal formüle uygun olmalıdır.
- (b) Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasında iyi bir uyuma olmalıdır. R değeri oldukça düşük olmalıdır.
- (c) Fark Fourier haritası uygun olmalıdır.

Ortaya çıkan yapının doğruluğunu değerlendirmek için, bir ölçüt oluşturmak önemlidir. Bunun için hesaplanan yapı faktörü değerlerinin, deneysel olarak gözlenen yapı faktörü değerleriyle uyumlu olup olmadığına bakılır. $|F_o| - |F_c|$

farkları uyumsuzluk düzeyini temsil eder(36). Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyum *Güvenilirlik Faktörü* denilen bir oran ile ifade edilir.

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad [7.6]$$

Wilson, güvenilirlik faktörünü istatistiksel olarak simetri merkezine sahip arıtılmamış bir kristal için $R=0.828$, simetri merkezine sahip olmayan bir kristal için $R=0.586$ olduğunu ispatladı(37).

Arıtım işleminde yapıların doğruluğunu değerlendirmek için *Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü* kullanılır(38).

$$wR = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad [7.7]$$

Burada w ağırlık faktörü SHELXL-97 yapı arıtım programındaki ifadesi,

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \quad \text{dir.} \quad [7.8]$$

Bu bağıntıda

$$P = \frac{[2F_c^2 + F_o^2]}{3} \quad [7.9]$$

olan bir sabittir.

σ , gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmalardır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir(36).

$$\sigma(F_{hkl}) = \sigma(\Delta F_{hkl}) = F_o - F_c \quad [7.10]$$

Yapının doğruluğunu incelemek için kullanılan üçüncü faktör de,

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad [7.11]$$

ile ifade edilen *Yerleşme Faktörüdür*. Burada n, arıtım işleminde kullanılan yansıma sayısı ve p arıtılan toplam parametre sayısıdır. S=1 olması beklenir. 1 den sapmalar yapının uyumsuzluğunu gösterir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sentezlediğimiz 3 adet hidrazon ve 1 adet formazan kristallerinin x-ışını tek kırınım yöntemiyle yapıları çözülmüştür. Çok değişik çözücüler ve yöntemler kullanılmasına rağmen tek kristali elde edilemeyen 7 adet formazan bileşiği de teorik hesaplama yöntemiyle yapıları araştırılmış, şekillenim, bağ uzunlukları, bağ açıları ve bükülme açıları hesaplanmıştır. Ayrıca tek kristal yöntemiyle yapısını çözdüğümüz 3 kristalde teorik hesaplama yöntemleriyle çalışılarak, tek kristal yöntemiyle elde ettiğimiz sonuçlarla kıyaslanmıştır.

8.1 N-(4-Metoksibenzliden)-N'-(2-piridil)hidrazin kristalinin elde edilmesi

3.32g.(0.03mol) 2-hidrazinopiridin 25ml. metanolde ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 4.10g.(0.03mol) 4-metoksibenzaldehit'in 22ml. sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Elde edilen sarı katı madde süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra 4 saat metanolde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristaller süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu.

8.2 N-(4-Metoksibenzliden)-N'-(2-piridil)hidrazin Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtılması

Elde edilen $C_{13}H_{13}N_3O$ kristallerinden uygun olanlar stereo mikroskobundan bakılarak seçildi. Polarizasyon mikroskobundan tek kristal olan uygun bir numune gonyometre başlığına takıldı. Kristale ait x-ışını şiddet verileri, Enraf-Nonius CAD4 difraktometresinde toplandı(39). Tarama $2\theta = 51.4$ dereceye kadar yapıldı. Lorentz-polarizasyon düzeltmesi ve ψ -scan yöntemiyle empirik soğurma düzeltmesi difraktometre tarafından otomatik olarak yapıldı. Birim hücre parametreleri 25 yansıma dikkate alınarak tespit edildi. 2461 deneysel yansımadan 2223 bağımsız yansıma ile SHELXS-97 kristal yapı çözüm programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü(40). Arıtma işlemi $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1177 yansıma için 154 parametre dikkate alınarak SHELXL-97 yapı arıtım programında full matris en küçük kareler yöntemiyle izotropik arıtım yapıldı(41). Parametrelerde bir değişim

olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Yapıdaki hidrojen atomları geometrik olarak 0.93-0.98 Å bağ uzunluğunda sabit tutularak riding modeli(atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Hidrojen atomları dışındaki atom konumları anizotropik olarak arıtıldı. Ağırlık şeması için $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2 + 0.057P]$ bağıntısı kullanıldı. Kristal verileri, verilerin toplanması ve arıtım işlemleri ile ilgili bilgiler Çizelge 8.1' de verilmiştir. Fark Fourier Sentezi yapılarak artık elektron yoğunluğu incelendi. Fark Fourier Sentezi'nde $F_o - F_c$ değerleri alınır ve fazlar F_c den alınır. Bütün koordinatların uyuşması durumunda Fark Fourier Haritası'nda hata pikleri dışında elektron yoğunluğu gözlenmez. Fark Fourier Sentezi'nden elde edilen son haritadan maksimum artık elektron yoğunluğu, $\Delta\rho = 0.11 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ olarak hesaplandı. Bu değer, gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu ve geride bulunması gereken herhangi bir atom kalmadığının bir göstergesidir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, sıcaklık parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 8.2-6' da verilmiştir. Kristalde moleküller arası hidrojen bağı tespit edilmiştir. Bu bağa ait veriler Çizelge 8.7' de verilmiştir. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için ORTEP-3 çizim programı kullanıldı(42). Kristalin molekül şekli ve birim hücredeki molekül sayısının gösterimi Şekil 8.1-2' de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristaline ait X-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül Ağırlığı (a.k.b)	227.26
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/c$
$a(\text{\AA})$	5.5633(16)
$b(\text{\AA})$	10.4599(11)
$c(\text{\AA})$	20.314(4)
$\alpha = \gamma(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	95.51(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hacim($\text{\AA}^3$)	1176.6(4)
$D_x(\text{Mg}/\text{m}^3)$	1.283
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.09
Kristalin Rengi/Şekli	Sarı/Blok
Kristalin Boyutları	0.3×0.27×0.21
Kullanılan Radyasyon	MoK_{α}
F(000)	480
$\theta_{\max}(^{\circ})$	25.7
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.042
$wR(F^2)$	0.128
GooF (S)	0.99
Ölçülen Yansıma Sayısı	2461
Bağımsız Yansıma Sayısı	2223
Kullanılan Yansıma Sayısı	1177
Arıtılan Parametre Sayısı	154
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0.001
$\Delta\rho_{\max}(e \text{\AA}^{-3})$	0.11
$\Delta\rho_{\min}(e \text{\AA}^{-3})$	-0.17
$T_{\min}$	0.975
$T_{\max}$	0.982
Soğurma Düzeltmesi	$\psi - scans$
Rotation Metod	$w/2\theta$
Verilerin Toplanması	CAD4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler(Shelxs-97)
Arıtım	Shelxl-97

Çizelge 8.2. $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristali için, kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri, $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
O	0.0089(3)	0.97454(15)	0.34902(7)	0.0752(5)
N1	0.5950(3)	1.06807(16)	0.10031(8)	0.0585(5)
N2	0.7473(5)	1.06593(16)	0.05134(8)	0.0611(5)
N3	0.8670(3)	1.14892(16)	-0.04462(9)	0.0595(5)
C1	0.4668(3)	0.98068(18)	0.19912(9)	0.0546(5)
C2	0.2753(4)	1.06599(19)	0.20170(10)	0.0597(5)
C3	0.1287(4)	1.0602(2)	0.25212(10)	0.0624(6)
C4	0.1656(3)	0.96965(19)	0.30124(10)	0.0561(5)
C5	0.3518(4)	0.8832(2)	0.29956(10)	0.0642(6)
C6	0.5000(4)	0.8903(2)	0.24861(11)	0.0657(6)
C7	0.0303(5)	0.8831(2)	0.40060(12)	0.0869(8)
C8	0.6241(4)	0.9844(2)	0.14568(11)	0.0597(6)
C9	0.7031(3)	1.14937(19)	-0.00065(10)	0.0526(5)
C10	0.5007(4)	1.2284(2)	-0.00650(11)	0.0633(6)
C11	0.4736(4)	1.3120(2)	-0.05819(12)	0.0709(6)
C12	0.6429(4)	1.3167(2)	-0.10354(12)	0.0718(6)
C13	0.8321(4)	1.2328(2)	-0.09446(11)	0.0675(6)
H2A	0.8673	1.0138	0.0530	0.073
H2	0.2468	1.1275	0.1688	0.072
H3	0.0025	1.1182	0.2532	0.075
H5	0.3776	0.8209	0.3322	0.077
H6	0.6262	0.8321	0.2478	0.079
H7A	-0.0910	0.8989	0.4302	0.130
H7B	0.1875	0.8896	0.4244	0.130
H7C	0.0089	0.7989	0.3822	0.130
H8	0.7475	0.9247	0.1448	0.072
H10	0.3869	1.2243	0.0241	0.076
H11	0.3404	1.3661	-0.0629	0.085
H12	0.6291	1.3741	-0.1386	0.086
H13	0.9453	1.2341	-0.1253	0.081

Çizelge 8.3. $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristali için, hidrojen atomları dışındaki atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (Å)

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O	0.067(9)	0.085(1)	0.076(1)	0.011(9)	0.0211(8)	0.009(8)
N1	0.052(1)	0.059(1)	0.067(1)	-0.005(1)	0.0118(9)	-0.001(9)
N2	0.050(1)	0.062(1)	0.073(1)	0.003(1)	0.0138(9)	0.009(9)
N3	0.043(9)	0.060(1)	0.077(1)	0.007(9)	0.0101(8)	-0.001(8)
C1	0.051(1)	0.050(1)	0.063(1)	-0.004(1)	0.0035(1)	0.001(10)
C2	0.059(1)	0.055(1)	0.066(1)	0.003(1)	0.0057(1)	0.007(11)
C3	0.053(1)	0.061(1)	0.074(1)	0.002(1)	0.0095(1)	0.010(11)
C4	0.052(1)	0.056(1)	0.061(1)	-0.003(1)	0.0053(1)	-0.005(11)
C5	0.066(1)	0.057(1)	0.069(1)	0.008(1)	0.0051(1)	0.006(11)
C6	0.062(1)	0.059(1)	0.077(1)	0.004(1)	0.0086(1)	0.015(11)
C7	0.097(2)	0.080(2)	0.087(2)	0.016(2)	0.0261(1)	-0.008(15)
C8	0.054(1)	0.056(1)	0.070(1)	-0.005(1)	0.0092(1)	0.005(10)
C9	0.041(1)	0.048(1)	0.068(1)	-0.007(1)	0.0033(1)	-0.003(9)
C10	0.050(1)	0.062(1)	0.079(1)	-0.002(1)	0.0106(1)	0.007(11)
C11	0.051(1)	0.065(1)	0.096(2)	0.003(1)	0.0027(1)	0.010(11)
C12	0.054(1)	0.065(2)	0.095(2)	0.018(1)	0.0008(1)	0.010(11)
C13	0.047(1)	0.073(2)	0.084(2)	0.012(1)	0.0123(1)	-0.004(12)

Çizelge 8.4. $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristali için atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

O - C4	1.367(2)	N1 - C8	1.270(2)
C4 - C5	1.378(3)	N1 - N2	1.367(2)
C5 - C6	1.386(3)	N2 - C9	1.374(2)
C5 - H5	0.9300	N2 - H2A	0.8600
C6 - H6	0.9300	N3 - C13	1.340(2)
C7 - H7A	0.9600	N3 - C9	1.336(2)
C7 - H7B	0.9600	C1 - C6	1.380(3)
C7 - H7C	0.9600	C1 - C2	1.394(3)
C8 - H8	0.9300	C1 - C8	1.459(3)
C9 - C10	1.393(3)	C2 - C3	1.371(3)
C10 - C11	1.363(3)	C2 - H2	0.9300
C10 - H10	0.9300	C3 - C4	1.377(3)
C11 - C12	1.380(3)	C3 - H3	0.9300
C11 - H11	0.9300	C12 - H12	0.93
C12 - C13	1.369(3)	O - C7	1.415(2)

Çizelge 8.5. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristali için, atomlar arası bağ açıları ($^{\circ}$)

C4 - O - C7	119.11(17)
C8 - N1 - N2	118.18(18)
N1 - N2 - C9	118.12(19)
N1 - N2 - H2A	120.87
C9 - N2 - H2A	120.91
C9 - N3 - C13	116.38(18)
C6 - C1 - C2	117.42(19)
C6 - C1 - C8	120.84(19)
C2 - C1 - C8	121.72(19)
C3 - C2 - C1	120.8(2)
C3 - C2 - H2	119.9
C1 - C2 - H2	119.9
C2 - C3 - C4	120.9(2)
C2 - C3 - H3	119.6
C4 - C3 - H3	119.6
O - C4 - C5	125.07(19)
O - C4 - C3	115.33(18)
C3 - C4 - C5	119.59(19)
C4 - C5 - C6	119.08(19)
C4 - C5 - H5	120.5
C6 - C5 - H5	120.5
C1 - C6 - C5	122.2(2)
C1 - C6 - H6	119.0
C5 - C6 - H6	119.0

O - C7 - H7A	109.5
O - C7 - H7B	109.5
H7A - C7 - H7B	109.5
O - C7 - H7C	109.5
H7A - C7 - H7C	109.5
H7B - C7 - H7C	109.5
N1 - C8 - C1	121.00(19)
N1 - C8 - H8	119.5
C1 - C8 - H8	119.5
N2 - C9 - C10	121.74(18)
N3 - C9 - C10	122.9(2)
N3 - C9 - N2	115.37(17)
C11 - C10 - C9	118.4(2)
C11 - C10 - H10	121.3
C9 - C10 - H10	121.3
C10 - C11 - C12	120.3(2)
C10 - C11 - H11	119.83
C12 - C11 - H11	119.85
C13 - C12 - C11	116.9(2)
C13 - C12 - H12	121.8
C11 - C12 - H12	121.8
N3 - C13 - C12	125.1(2)
C12 - C13 - H13	117.48
N3 - C13 - H13	117.40

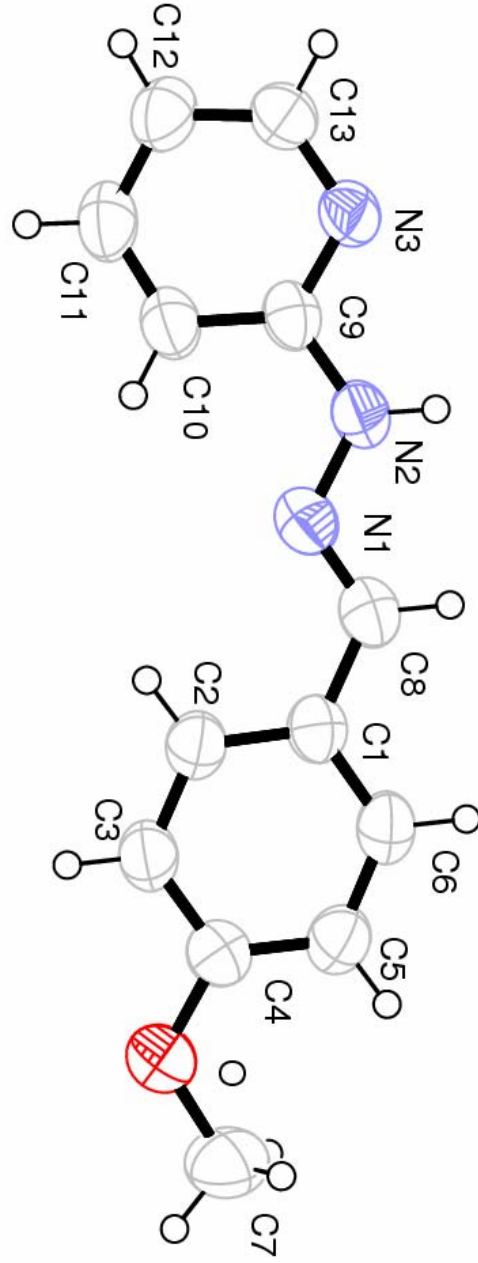
Çizelge 8.6. $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristali için, bükülme açıları(°)

C8 - N1 - N2 - C9	174.6(3)
C6 - C1 - C2 - C3	0.7(3)
C8 - C1 - C2 - C3	179.5(2)
C1 - C2 - C3 - C4	-0.4(3)
C7 - O - C4 - C5	-1.9(5)
C7 - O - C4 - C3	178.56(19)
C2 - C3 - C4 - O	179.5(3)
C2 - C3 - C4 - C5	-0.3(3)
O - C4 - C5 - C6	-178.9(3)
C3 - C4 - C5 - C6	0.7(3)
C2 - C1 - C6 - C5	-0.3(3)
C8 - C1 - C6 - C5	-179.1(2)
C4 - C5 - C6 - C1	-0.2(6)
N2 - N1 - C8 - C1	-179.54(19)
C6 - C1 - C8 - N1	-179.4(3)
C2 - C1 - C8 - N1	1.5(5)
N1 - N2 - C9 - C10	-4.3(3)
N1 - N2 - C9 - N3	175.66(18)
C13 - N3 - C9 - C10	2.3(3)
C13 - N3 - C9 - N2	-177.69(18)
N2 - C9 - C10 - C11	177.7(2)
N3 - C9 - C10 - C11	-2.3(3)
C9 - C10 - C11 - C12	0.4(3)
C10 - C11 - C12 - C13	1.2(3)
C11 - C12 - C13 - N3	-1.3(3)
C9 - N3 - C13 - C12	-0.5(3)

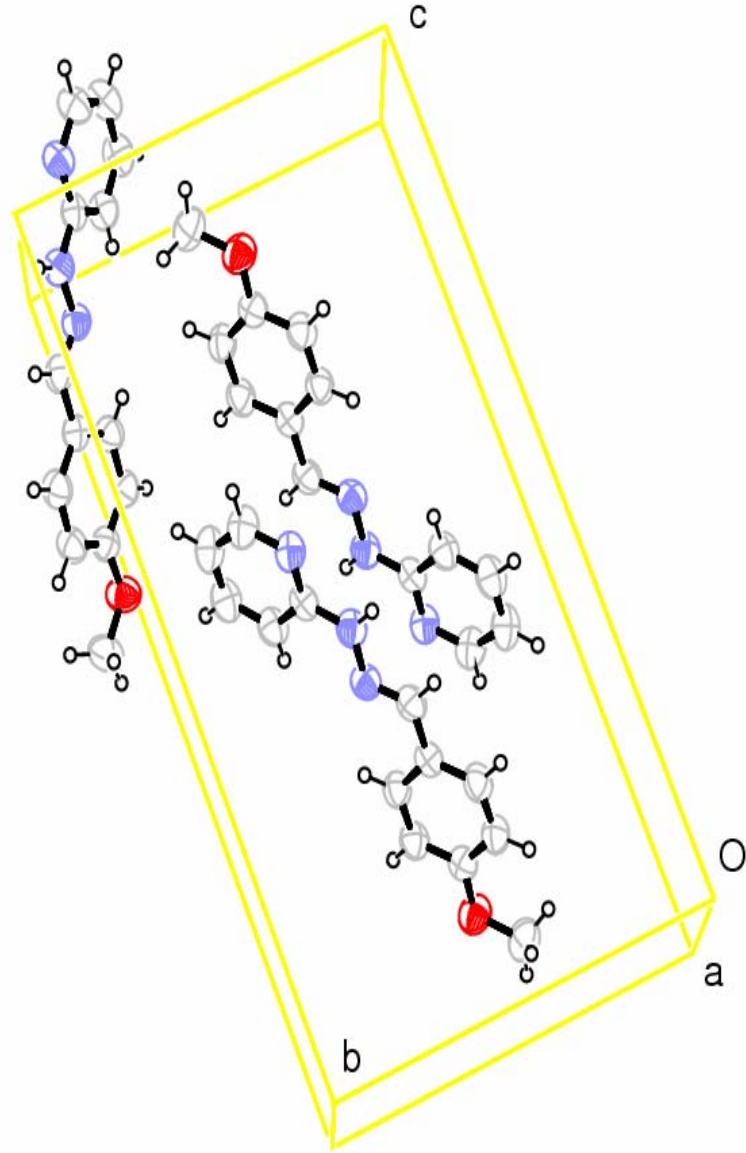
Çizelge 8.7. Hidrojen Bağ Geometrisi(Å,°)

$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
$N2-H2A...N3^i$	0.86	2.27	3.119(4)	169

Simetri Kodu : (i) 2-x, 2-y, -z



Şekil 8.1 $C_{13}H_{13}N_3O$ kristalinin ORTEP çizimi.
Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir



Şekil 8.2 $C_{13}H_{13}N_3O$ kristalinin birim hücredeki molekül gösterimi

8.3 N-(4-Nitrobenzyliden)-N'-fenilhidrazin Kristalinin Elde Edilişi

3.02 g.(0.02mol) 4-nitrobenzaldehit 50ml. sıcak metanol de çözüldü. Bu çözeltiye 2.16g.(0.02mol) fenilhidrazin'in 50ml.sıcak metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen kırmızı katı madde süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra metanolde 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Kırmızı prizmatik kristaller süzüldü ve kurutuldu.

8.4 N-(4-Nitrobenzyliden)-N'-fenilhidrazin Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtılması

Elde edilen $C_{13}H_{11}N_3O$ kristaline ait x-ışını verileri, Stoe IPDS-2 difraktometresinde ölçüldü(43). Tarama $2\theta_{\max} = 54.4^\circ$ dereceye kadar yapıldı. 2629 yansımadan birim hücre parametreleri tespit edildi. Lorentz ve Polarizasyon düzeltmeleri difraktometre tarafından otomatik olarak yapıldı. 2636 deneysel yansımadan 2629 bağımsız yansıma ile SHELXS-97 kristal yapı çözüm programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü(40). Arıtma işlemi $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre gözlenen 2629 yansıma için 164 parametre dikkate alınarak SHELXL-97 programı ile F^2 ye göre yapıldı(41). Ağırlık şeması $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.08P)^2]$ bağıntısı kullanıldı. Yapıdaki hidrojen atomları 0.86-0.93Å bağ uzunluğunda sabit tutularak riding modeli kullanıldı. Hidrojen dışındaki atomların konumları anizotropik olarak arıtıldı. Kristal verileri, verilerin toplanması ve arıtım işlemleri ile ilgili bilgiler Çizelge 8.8 de gösterilmiştir. Fark-Fourier Sentezi yapılarak artık elektron yoğunluğu incelendi. Fark-Fourier sentezinde $F_o - F_c$ değerleri kullanılır ve fazlar F_c den alınır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen son haritadan maksimum artık elektron yoğunluğu, $\Delta\rho_{\max} = 0.09e \text{ Å}^{-3}$ olarak hesaplandı. Bu değer gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu ve geride bulunması gereken herhangi bir atom kalmadığının bir göstergesidir. $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$ ve $wR(F^2) = 0.070$ değerine ulaşılarak

arıtım işlemine son verildi. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, sıcaklık parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 8.9-12'de verilmiştir. Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi ile ilgili bilgiler Çizelge 8.13' de verilmiştir. $C_{13}H_{11}N_3O$ kristali için ORTEP-3 çizim programı kullanıldı(42). Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için DIAMOND çizim programı kullanıldı(44). Bu gösterimler Şekil 8.3-4'de görülmektedir.

Çizelge 8.8. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül ağırlığı (a.k.b)	241.25
Kristal Sistemi	Tetragonal
Uzay Grubu	$P4_2/n$
a(Å)	17.5017(17)
b(Å)	17.5017(17)
c(Å)	7.7186(8)
$\alpha = \beta = \gamma(^{\circ})$	90
Birim Hücredeki Molekül Sayısı(Z)	8
Hacim ($\text{\AA}^3$)	2364.3(4)
$D_x (Mg/m^3)$	1.355
$\mu(mm^{-1})$	0.10
Kristalin Rengi/Şekli	Koyu kırmızı/Prizmatik
Kristalin Boyutları	$0.40 \times 0.40 \times 0.25$
Kullanılan Radyasyon	MoK_{α}
F(000)	1008
$\theta_{max} (^{\circ})$	27.2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.070
GooF(S)	1.00
Ölçülen Yansıma Sayısı	2636
Bağımsız Yansıma Sayısı	2629
Kullanılan Yansıma Sayısı	1280
Arıtılan Yansıma Sayısı	164
$(\Delta/\sigma)_{max}$	<0.001
$\Delta\rho_{max} (e \text{\AA}^{-3})$	0.09
$\Delta\rho_{min} (e \text{\AA}^{-3})$	-0.11
T_{min}	0.963
T_{max}	0.977
Soğurma Düzeltmesi	Integration(X-RED)
Rotation Method	$w/2\theta$ scans
Verilerin Toplanması	Stoe IPDS-2Dif.
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler(Shelxs-97)
Arıtım	Shelxl-97

Çizelge 8.9. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için, kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	-0.33210(6)	0.57511(7)	0.68510(17)	0.1070(4)
O2	-0.31395(6)	0.68290(7)	0.56216(18)	0.1187(5)
N1	0.08522(6)	0.50860(6)	0.13878(	0.0694(3)
N2	0.02088(6)	0.54146(6)	0.19933(14)	0.0652(3)
N3	-0.29504(7)	0.61715(8)	0.59140(19)	0.0842(4)
C1	0.13815(7)	0.55098(7)	0.04695(18)	0.0658(4)
C2	0.20855(8)	0.51898(9)	0.00835(19)	0.0782(4)
C3	0.26147(9)	0.56013(11)	-0.08280(2)	0.0961(5)
C4	0.24605(11)	0.63237(11)	-0.13760(3)	0.1121(7)
C5	0.17608(11)	0.66349(10)	-0.10090(3)	0.1187(8)
C6	0.12227(9)	0.62350(8)	-0.00900(2)	0.0926(5)
C7	-0.02552(7)	0.49942(8)	0.28568(17)	0.0660(4)
C8	-0.09519(7)	0.53061(7)	0.35850(16)	0.0618(3)
C9	-0.14244(7)	0.48417(8)	0.45634(18)	0.0697(4)
C10	-0.20768(7)	0.51175(8)	0.53237(18)	0.0712(4)
C11	-0.22577(7)	0.58752(8)	0.50909(18)	0.0678(4)
C12	-0.18095(8)	0.63542(8)	0.41120(2)	0.0773(4)
C13	-0.11606(7)	0.60706(8)	0.33716(18)	0.0722(4)
H1	0.0934	0.4609	0.1575	0.083
H2	0.2198	0.4695	0.0444	0.094
H3	0.3087	0.5384	-0.1078	0.115
H4	0.2824	0.6602	-0.1989	0.145
H5	0.1649	0.7126	-0.1391	0.154
H6	0.0751	0.6456	0.0153	0.111
H7	-0.0143	0.4480	0.3019	0.079
H9	-0.1296	0.4330	0.4709	0.084
H10	-0.2389	0.4800	0.5981	0.085
H12	-0.1946	0.6863	0.3957	0.093
H13	-0.0852	0.6392	0.2714	0.087

Çizelge 8.10. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.075(7)	0.121(9)	0.126(1)	0.016(8)	0.019(7)	-0.006(6)
O2	0.094(8)	0.102(9)	0.160(1)	0.016(8)	0.020(8)	0.026(7)
N1	0.074(7)	0.064(6)	0.070(8)	-0.004(6)	-0.001(6)	0.008(6)
N2	0.064(7)	0.068(7)	0.064(8)	-0.006(6)	-0.007(6)	0.002(6)
N3	0.063(8)	0.092(1)	0.097(1)	0.000(8)	-0.009(7)	0.001(7)
C1	0.066(8)	0.065(8)	0.067(9)	-0.014(7)	-0.006(7)	-0.002(7)
C2	0.074(9)	0.081(9)	0.080(1)	-0.017(8)	-0.006(8)	0.008(8)
C3	0.073(1)	0.103(1)	0.112(1)	-0.037(1)	0.009(1)	-0.006(9)
C4	0.106(1)	0.086(1)	0.171(2)	-0.029(1)	0.052(1)	-0.027(1)
C5	0.122(2)	0.068(1)	0.195(2)	-0.001(1)	0.062(2)	-0.008(1)
C6	0.085(1)	0.063(9)	0.113(1)	-0.003(9)	0.022(1)	0.002(7)
C7	0.072(8)	0.063(8)	0.063(9)	-0.005(7)	-0.010(7)	0.000(7)
C8	0.063(8)	0.065(8)	0.058(8)	-0.003(7)	-0.014(7)	-0.005(6)
C9	0.071(9)	0.064(8)	0.074(1)	0.003(7)	-0.010(8)	-0.005(7)
C10	0.067(9)	0.074(9)	0.072(1)	0.007(8)	-0.009(7)	-0.013(7)
C11	0.055(7)	0.078(9)	0.071(9)	-0.001(8)	-0.009(7)	-0.001(7)
C12	0.070(9)	0.069(9)	0.094(1)	0.008(8)	-0.004(8)	0.002(7)
C13	0.067(8)	0.068(8)	0.081(1)	0.008(8)	-0.002(8)	-0.004(7)

Çizelge 8.11. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

O1 - N3	1.2188(15)	C5 - C6	1.371(2)
O2 - N3	1.2185(14)	C5 - H5	0.9300
N1 - N2	1.3479(14)	C6 - H6	0.9300
N1 - C1	1.3823(16)	C7 - C8	1.4494(17)
N1 - H1	0.8600	C7 - H7	0.9300
N2 - C7	1.2826(15)	C8 - C9	1.3837(17)
N3 - C11	1.4637(17)	C8 - C13	1.3967(17)
C1 - C6	1.3690(19)	C9 - C10	1.3714(17)
C1 - C2	1.3859(18)	C9 - H9	0.9300
C2 - C3	1.368(2)	C10 - C11	1.3753(18)
C2 - H2	0.9300	C10 - H10	0.9300
C3 - C4	1.360(2)	C11 - C12	1.3742(17)
C3 - H3	0.9300	C12 - C13	1.3649(17)
C4 - C5	1.370(2)	C12 - H12	0.9300
C4 - H4	0.9300	C13 - H13	0.9300

Çizelge 8.12. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristali için atomlar arası bağ açıları(°)

C8 - C13 - H13	119.5
N2 - N1 - C1	120.58(11)
N2 - N1 - H1	119.7
C1 - N1 - H1	119.7
C7 - N2 - N1	117.67(11)
O2 - N3 - O1	122.38(14)
O2 - N3 - C11	118.64(14)
O1 - N3 - C11	118.98(13)
C6 - C1 - N1	121.54(12)
C6 - C1 - C2	119.17(14)
N1 - C1 - C2	119.28(13)
C3 - C2 - C1	119.98(15)
C3 - C2 - H2	120.0
C1 - C2 - H2	120.0
C4 - C3 - C2	120.99(16)
C4 - C3 - H3	119.5
C2 - C3 - H3	119.5
C3 - C4 - C5	118.86(17)
C3 - C4 - H4	120.6
C5 - C4 - H4	120.6
C4 - C5 - C6	121.20(17)
C4 - C5 - H5	119.4
C6 - C5 - H5	119.4

C1 - C6 - H6	120.1
C5 - C6 - H6	120.1
N2 - C7 - C8	121.21(12)
N2 - C7 - H7	119.4
C8 - C7 - H7	119.4
C9 - C8 - C13	118.09(12)
C9 - C8 - C7	119.55(12)
C13 - C8 - C7	122.35(12)
C10 - C9 - C8	121.62(13)
C10 - C9 - H9	119.2
C8 - C9 - H9	119.2
C9 - C10 - C11	118.37(13)
C9 - C10 - H10	120.8
C11 - C10 - H10	120.8
C12 - C11 - C10	121.91(13)
C12 - C11 - N3	119.68(13)
C10 - C11 - N3	118.40(13)
C13 - C12 - C11	118.91(13)
C13 - C12 - H12	120.5
C11 - C12 - H12	120.5
C12 - C13 - C8	121.09(13)
C12 - C13 - H13	119.5

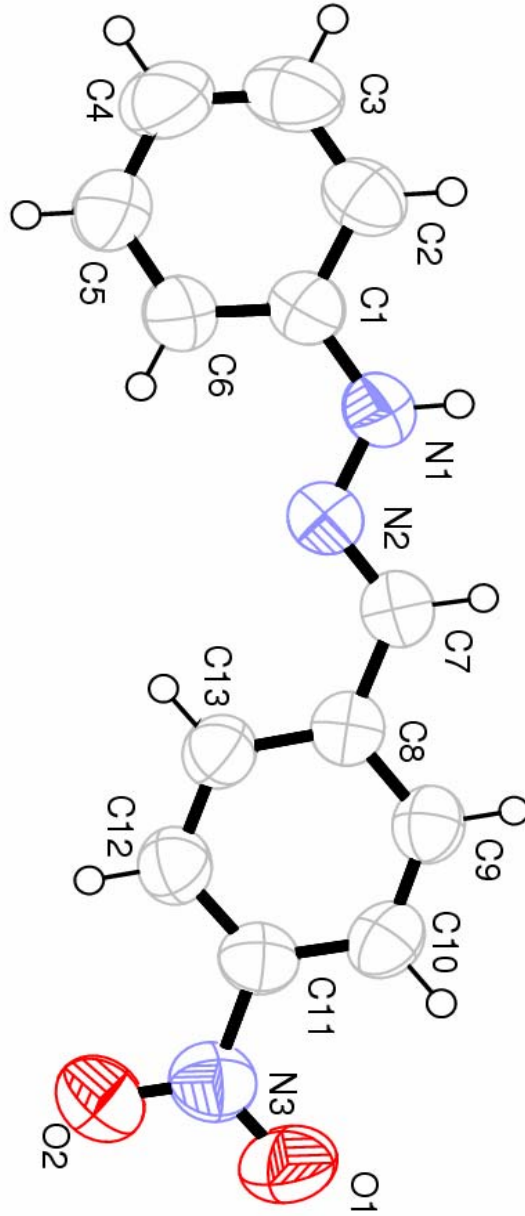
Çizelge 8.13. $C_{13}H_{11}N_3O_2$ Kristaline ait bükülme açıları(°)

C1 - N1 - N2 - C7	-179.04(11)
N2 - N1 - C1 - C6	-10.36(19)
N2 - N1 - C1 - C2	170.59(11)
C6 - C1 - C2 - C3	0.8(2)
N1 - C1 - C2 - C3	179.83(13)
C1 - C2 - C3 - C4	-0.3(3)
C2 - C3 - C4 - C5	-0.4(3)
C3 - C4 - C5 - C6	0.7(3)
N1 - C1 - C6 - C5	-179.49(15)
C2 - C1 - C6 - C5	-0.4(2)
C4 - C5 - C6 - C1	-0.3(3)
N1 - N2 - C7 - C8	178.67(11)
N2 - C7 - C8 - C9	-177.60(12)
N2 - C7 - C8 - C13	0.86(19)
C13 - C8 - C9 - C10	-0.62(19)
C7 - C8 - C9 - C10	177.91(12)
C8 - C9 - C10 - C11	0.14(19)
C9 - C10 - C11 - C12	0.7(2)
C9 - C10 - C11 - N3	-179.49(12)
O2 - N3 - C11 - C12	4.5(2)
O1 - N3 - C11 - C12	-176.23(14)
O2 - N3 - C11 - C10	-175.35(14)
O1 - N3 - C11 - C10	3.91(19)
C10 - C11 - C12 - C13	-0.9(2)
N3 - C11 - C12 - C13	179.20(12)
C11 - C12 - C13 - C8	0.4(2)
C9 - C8 - C13 - C12	0.32(19)
C7 - C8 - C13 - C12	-178.16(12)

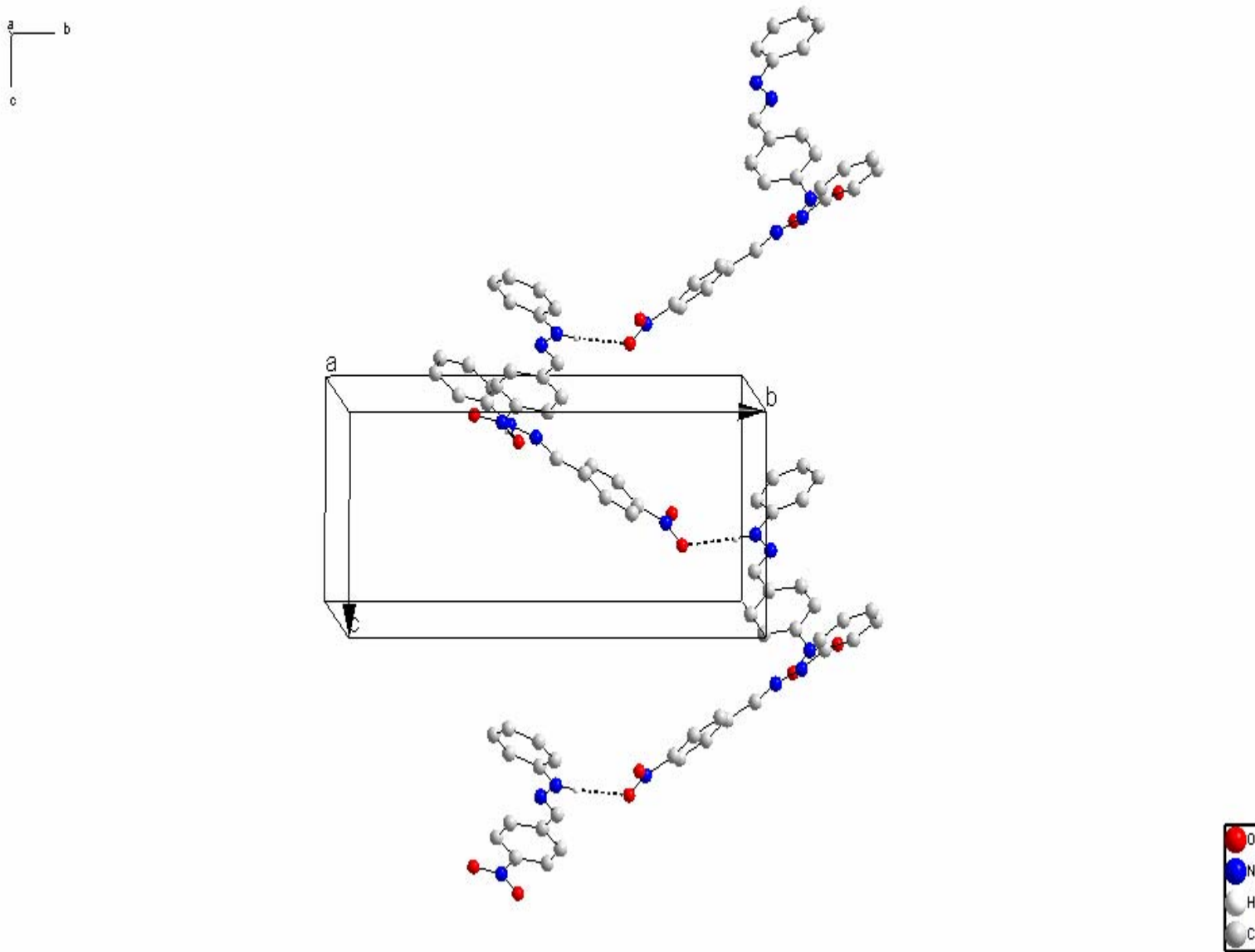
Çizelge 8.14 $C_{13}H_{11}N_3O_2$ Kristaline ait hidrojen bağ geometrisi(Å,°)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1- H1... O1	0.860	2.286	3.115(4)	161.83

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



Şekil 8.3 $C_{13}H_{11}N_3O_2$ Kristalinin ORTEP çizimi
Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir



Şekil 8.4 $C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin birim hücredeki gösterimi
(DIAMOND, Brandenburg.K,2001)

8.5 N-Benzliden-N'-(2-karboksifenil)hidrazin Kristalinin Elde Edilişı

5.65g. (0.03 mol) 2-Hidrazinobenzoik asit hidroklorit 25ml sıcak metanolde çözüldü. Bu çözeltiye 3.18g. (0.03mol) benzaldehitin 25ml sıcak metanoldeki çözeltisi damla damla eklendi. Elde edilen sarı katı madde süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra bu madde 3 saat metanolde geri soğutucu altında ısıtıldı ve karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen sarı kristaller süzüldü ve kurutuldu.

8.6 N-Benzliden-N'-(2-karboksifenil)hidrazin Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtılması

Elde edilen $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristallerinden uygun olanlar stereo mikroskopunda bakılarak seçildi. Polarizasyon mikroskopundan tek kristal olan uygun bir numune gonyometre başlığına takıldı. Kristale ait x-ışını şiddet verileri Enraf-Nonius CAD4 difraktometresinde toplandı. Tarama $2\theta = 51.16$ ya kadar yapıldı. Soğurma düzeltmesi yapılmadı. Birim hücre parametreleri 18 yansıma dikkate alınarak tespit edildi. 1965 deneysel yansımadan 1891 bağımsız yansıma ile SHELXS-86 kristal yapı çözüm programı kullanıldı(45). Arıtma işlemi $I > 2\sigma(I)$ kriterine uygun 1891 yansıma için 163 parametre dikkate alınarak SHELXL-97 yapı arıtım programında full matris en küçük kareler yöntemiyle izotropik arıtım yapıldı(41). Parametrelerde bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Yapıdaki hidrojen atomları geometrik olarak 0.93-0.98 Å bağ uzunluğunda sabit tutularak riding modeli kullanıldı. Hidrojen dışındaki atomların konumları anizotropik olarak arıtıldı. Ağırlık şeması için $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0500P)^2 + 0.0000P]$ bağıntısı kullanıldı. Kristal verileri, verilerin toplanması ve arıtım işlemleri ile ilgili bilgiler Çizelge 8.15' de verilmiştir. Fark-Fourier Sentezi yapılarak artık elektron yoğunluğu incelenmiştir. Fark Fourier Sentezi'nden elde edilen son haritadan maksimum artık elektron yoğunluğu $\Delta\rho_{\max} = 0.159e\text{\AA}^{-3}$ olarak hesaplandı. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, sıcaklık parametreleri, atomlar arası bağ açıları ve torsion açıları

Çizelge 8.16-19 de verilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi ile ilgili bilgiler Çizelge 8.20 de verilmiştir. Yapı için ORTEP çizim programı kullanıldı(42). Molekölün şekli ve moleküller arası hidrojen bağı Şekil 8.5-6'da görülmektedir.

Çizelge 8.15. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül ağırlığı (a.k.b)	240.26
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1 / n$
a(Å)	13.4725(11)
b(Å)	3.9749(5)
c(Å)	22.6283(16)
$\alpha = \gamma(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90.451(6)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hacim(Å³)	1211.7(2)
$D_x(Mg/m^3)$	1.317
$\mu(mm^{-1})$	0.09
Kristalin Rengi/Şekli	Sarı/iğne
Kristalin Boyutları	0.4×0.2×0.2
Kullanılan Radyasyon	MoK_{α}
F(000)	504
$\theta_{max}(^{\circ})$	25.58
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0552
$wR(F^2)$	0.1064
GooF (S)	1.013
Ölçülen Yansıma Sayısı	1965
Bağımsız Yansıma Sayısı	1891
Kullanılan Yansıma Sayısı	1891
Arıtılan Parametre Sayısı	163
$(\Delta/\sigma)_{max}$	<0.001
$\Delta\rho_{max}(e\text{ Å}^{-3})$	0.159
$\Delta\rho_{min}(e\text{ Å}^{-3})$	-0.198
T_{min}	-
T_{max}	-
Soğurma Düzeltmesi	Yapılmadı
Rotation Metod	$w/2\theta$
Verilerin Toplanması	CAD4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler(Shelxs-97)
Arıtım	Shelxl-97

Çizelge 8.16. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri

$$U_{eq} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	0.62295(15)	0.1775(7)	-0.00009(9)	0.0607(8)
O2	0.50386(17)	0.1539(7)	-0.06721(9)	0.0554(8)
N1	0.5384(2)	0.4431(8)	-0.17175(11)	0.0482(9)
N2	0.5145(2)	0.5188(7)	-0.22870(11)	0.0420(8)
C1	0.6308(2)	0.5142(9)	-0.15020(14)	0.0362(9)
C2	0.7016(3)	0.6807(10)	-0.18512(14)	0.0437(10)
C3	0.7942(3)	0.7474(9)	-0.16416(15)	0.0490(10)
C4	0.8208(3)	0.6534(10)	-0.10737(15)	0.0490(10)
C5	0.7527(2)	0.4944(9)	-0.07227(14)	0.0422(10)
C6	0.6569(2)	0.4190(9)	-0.09220(13)	0.0381(9)
C7	0.5883(3)	0.2411(9)	-0.05318(13)	0.0412(10)
C8	0.4293(3)	0.4230(9)	-0.24586(13)	0.0416(10)
C9	0.3935(3)	0.4820(9)	-0.30534(15)	0.0401(9)
C10	0.2996(3)	0.3672(10)	-0.32076(16)	0.0527(11)
C11	0.2637(3)	0.4124(10)	-0.37716(18)	0.0658(13)
C12	0.3210(3)	0.5702(11)	-0.41873(18)	0.0673(13)
C13	0.4133(3)	0.6850(10)	-0.40446(15)	0.0618(12)
C14	0.4499(3)	0.6447(10)	-0.34838(15)	0.0486(10)
H1	0.5807	0.0777	0.0190	0.091
H1A	0.4951	0.3503	-0.1493	0.058
H2	0.6845	0.7462	-0.2233	0.052
H3	0.8399	0.8566	-0.1880	0.059
H4	0.8843	0.6976	-0.0931	0.059
H5	0.7710	0.4351	-0.0340	0.051
H8	0.3885	0.3111	-0.2193	0.050
H10	0.2608	0.2592	-0.2928	0.063
H11	0.2005	0.3362	-0.3872	0.079
H12	0.2966	0.5987	-0.4569	0.081
H13	0.4516	0.7912	-0.4329	0.074
H14	0.5127	0.7259	-0.3388	0.058

Çizelge 8.17. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$)

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.0525(15)	0.092(2)	0.0377(14)	0.0165(15)	-0.0081(12)	-0.0132(17)
O2	0.0429(15)	0.084(2)	0.0398(14)	0.0178(15)	-0.0054(11)	-0.0094(17)
N1	0.0414(18)	0.066(2)	0.0371(17)	0.0100(17)	-0.0034(14)	-0.0099(18)
N2	0.0476(18)	0.048(2)	0.0306(16)	0.0035(16)	-0.0078(14)	0.0009(17)
C1	0.038(2)	0.036(2)	0.0348(19)	-0.0052(19)	-0.0009(17)	-0.0033(19)
C2	0.052(2)	0.044(3)	0.0351(19)	-0.002(2)	-0.0001(18)	0.000(2)
C3	0.047(2)	0.047(3)	0.053(2)	0.002(2)	0.0035(19)	-0.011(2)
C4	0.043(2)	0.055(3)	0.049(2)	-0.004(2)	-0.0028(19)	-0.004(2)
C5	0.049(2)	0.043(2)	0.035(2)	0.000(2)	-0.0066(18)	0.007(2)
C6	0.040(2)	0.042(3)	0.0319(19)	-0.0024(18)	-0.0002(17)	0.004(2)
C7	0.044(2)	0.048(3)	0.0313(19)	-0.0019(19)	-0.0050(18)	-0.006(2)
C8	0.042(2)	0.044(3)	0.039(2)	0.0028(19)	-0.0020(17)	-0.001(2)
C9	0.041(2)	0.037(2)	0.042(2)	-0.0023(19)	-0.0054(17)	0.006(2)
C10	0.050(2)	0.051(3)	0.058(2)	0.006(2)	-0.0092(19)	-0.001(2)
C11	0.067(3)	0.060(3)	0.069(3)	0.000(3)	-0.030(2)	-0.009(3)
C12	0.086(3)	0.062(3)	0.053(3)	0.001(3)	-0.030(3)	-0.002(3)
C13	0.083(3)	0.061(3)	0.042(2)	0.009(2)	-0.008(2)	0.003(3)
C14	0.050(2)	0.052(3)	0.044(2)	-0.001(2)	-0.0067(18)	0.006(2)

Çizelge 8.18. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)

O1 - C7	1.310(3)
O1 - H1	0.8200
O2 - C7	1.229(3)
N1 - N2	1.360(3)
N1 - C1	1.364(4)
N1 - H1A	0.8600
C6 - C5	1.396(4)
C6 - C1	1.408(4)
C6 - C7	1.465(4)
C8 - N2	1.268(4)
C8 - C9	1.446(4)
C8 - H8	0.9300
C1 - C2	1.409(4)
C4 - C5	1.372(4)
C4 - H4	0.9300
C9 - C10	1.387(4)
C9 - C14	1.399(4)
C5 - H5	0.9300
C2 - C3	1.358(4)
C2 - H2	0.9300
C3 - H3	0.9300
C13 - C12	1.361(4)
C13 - C14	1.367(4)
C13 - H13	0.9300
C10 - C11	1.373(4)
C10 - H10	0.9300
C12 - C11	1.374(4)

Çizelge 8.19. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait bağ açıları (°)

C7 - O1 - H1	109.5
N2 - N1 - C1	120.1(3)
N2 - N1 - H1A	120.0
C1 - N1 - H1A	120.0
C5 - C6 - C1	117.8(3)
C5 - C6 - C7	119.6(3)
C1 - C6 - C7	122.5(3)
N2 - C8 - C9	122.1(3)
N2 - C8 - H8	119.0
C9 - C8 - H8	119.0
C8 - N2 - N1	115.5(3)
N1 - C1 - C6	119.9(3)
N1 - C1 - C2	121.2(3)
C6 - C1 - C2	119.0(3)
C5 - C4 - C3	119.6(3)
C5 - C4 - H4	120.2
C3 - C4 - H4	120.2
C10 - C9 - C14	118.5(3)
C10 - C9 - C8	118.5(3)
C14 - C9 - C8	123.0(3)
C4 - C3 - H3	119.9
O2 - C7 - O1	120.3(3)
C1 - C5 - C6	122.2(3)
O2 - C7 - C6	124.6(3)
O1 - C7 - C6	115.1(3)
C12 - C13 - C14	120.2(4)
C12 - C13 - H13	119.9
C14 - C13 - H13	119.9
C11 - C10 - C9	120.3(4)
C11 - C10 - H10	119.8
C9 - C10 - H10	119.8
C13 - C12 - C11	120.6(4)
C13 - C12 - H12	119.7
C11 - C12 - H12	119.7
C13 - C14 - C9	120.4(3)
C13 - C14 - H14	119.8
C9 - C14 - H14	119.8
C10 - C11 - C12	120.0(4)
C10 - C11 - H11	120.0
C12 - C11 - H11	120.0

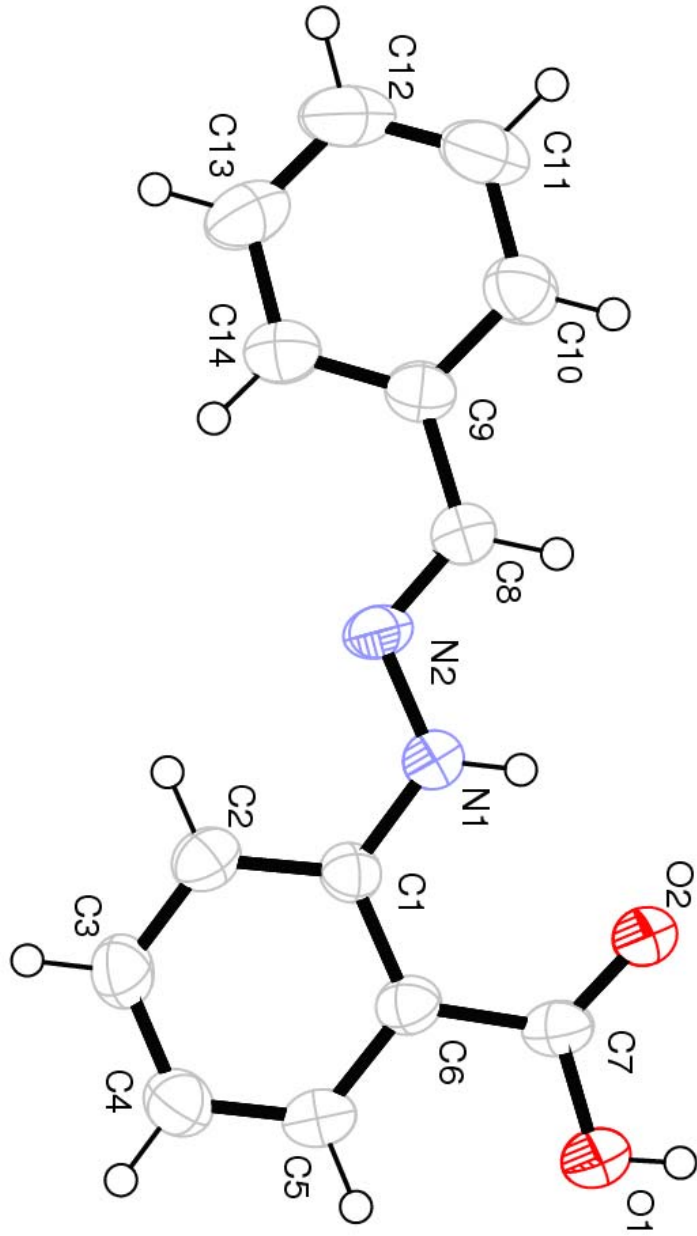
Çizelge 8.20 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait bükülme açıları (°)

C10 - C9 - C14 - C13	-0.8(5)
C8 - C9 - C14 - C13	178.1(3)
C9 - C10 - C11 - C12	0.4(6)
C9 - C8 - N2 - N1	-179.5(3)
C1 - N1 - N2 - C8	175.4(3)
N2 - N1 - C1 - C6	179.5(2)
N2 - N1 - C1 - C2	-0.4(3)
C5 - C6 - C1 - N1	-1.9(5)
C7 - C6 - C1 - N1	178.56(19)
C5 - C6 - C1 - C2	179.5(3)
C7 - C6 - C1 - C2	-0.3(3)
N2 - C8 - C9 - C1	-178.9(3)
N2 - C8 - C9 - C14	0.7(3)
C3 - C4 - C5 - C6	-0.3(3)
C1 - C6 - C5 - C4	-179.1(2)
C7 - C6 - C5 - C4	-0.2(6)
N1 - C1 - C2 - C3	-179.54(19)
C6 - C1 - C2 - C3	-179.4(3)
C13 - C12 - C11 - C10	1.5(5)
C1 - C2 - C3 - C4	-4.3(3)
C5 - C4 - C3 - C2	175.66(18)
C5 - C6 - C7 - O2	2.3(3)
C1 - C6 - C7 - O2	-177.69(18)
C5 - C6 - C7 - O1	177.7(2)
C1 - C6 - C7 - O1	-2.3(3)
C14 - C9 - C10 - C11	0.4(3)
C8 - C9 - C10 - C11	1.2(3)
C14 - C13 - C12 - C11	-1.3(3)
C12 - C13 - C14 - C9	-0.5(3)

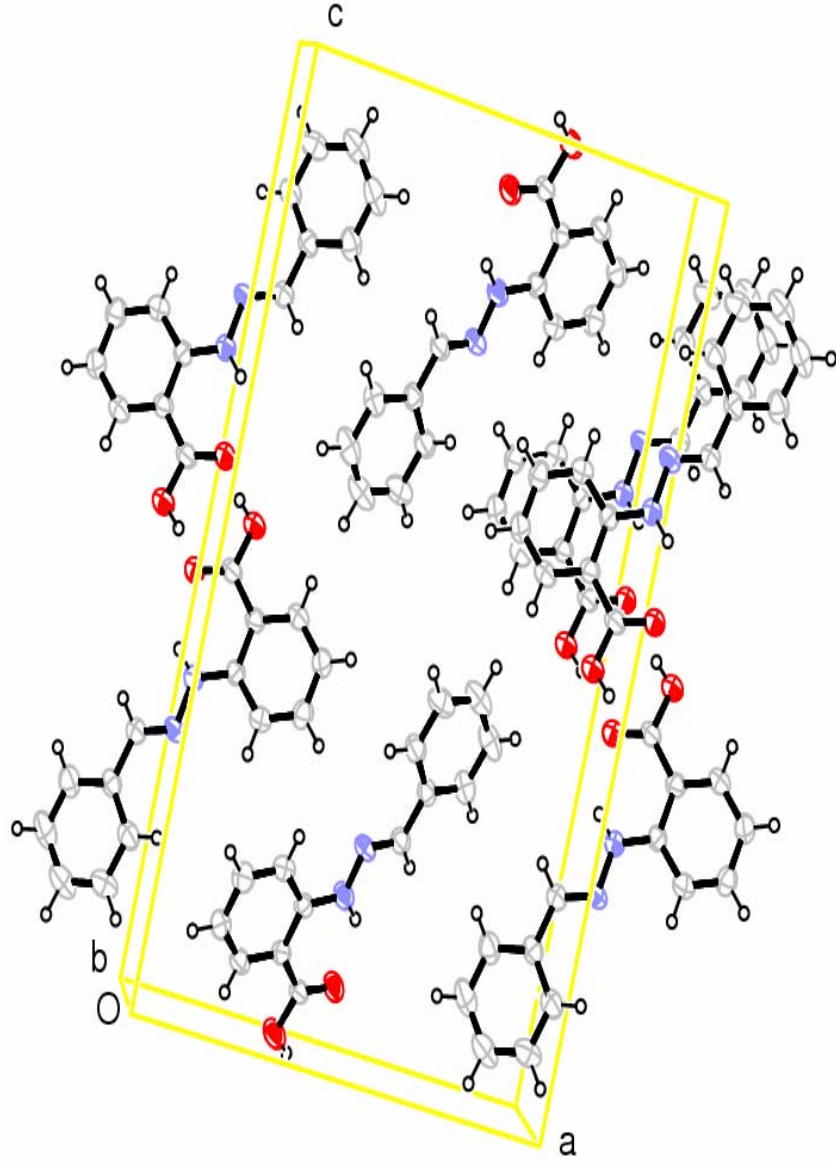
Çizelge 8.21 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristaline ait hidrojen bağ geometrisi

D - H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A
O1-H1...O2 ⁱ	0.82	1.83	2.649(3)	174

Simetri Kodu: (i) x, 1-y, 1-z



Şekil 8.5 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin ORTEP çizimi
Termal elipsoitler %50 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 8.6 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin birim hücre gösterimi

8.7 1-(p-Bromfenil)-3,5- Difenilformazan Kristalinin Elde Edilişı

Benzaldehit-fenilhidrazon çözeltisinin hazırlanışı:

2.12 gram (0.02 mol) benzaldehit, iki boyunlu 100ml' lik balona alınarak 12.5 ml metanol ile seyreltildi. Balonun bir ağzına termometre diğerine damlatma hunisi yerleştirildi. Magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen balona, damlatma hunisinden 2.16 gr (0.02 mol) fenilhidrazin, karıştırma eşliğinde damla damla eklendi. Fenilhidrazin eklenmesiyle birlikte sarımsı, beyaz renkli katı ürün oluştu. Damlatma hızı, reaksiyon karışımının sıcaklığı 25-30 °C'yi geçmiyecek şekilde ayarlandı. Olay yaklaşık 45 ile 60 dakika arasında tamamlandı. Oluşan ürün arada bir çalkalanarak 2 saat dinlendirildi. Trompla süzüldü. Sırasıyla su ve metanolle yıkandı.

Elde edilen benzaldehit-fenilhidrazondan 1.96 gr (0.01mol) alınarak 50 cm³ metanol içinde geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı-ısıtıcı eşliğinde çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında kenetlenmeye hazır bekletildi.

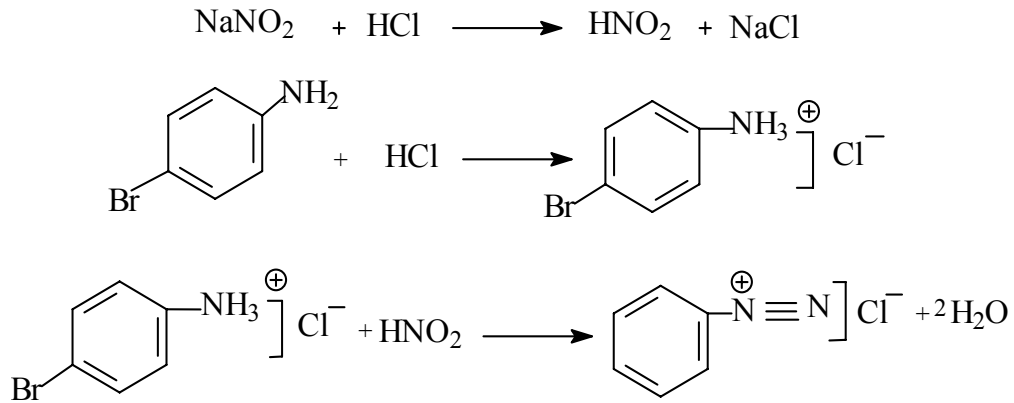
Bazik çözelti hazırlanması:

2.50 gr NaOH ve 3.50 gr sodyum asetat bir balona alınarak 50 cm³ metanol içinde, geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı-ısıtıcı eşliğinde çözüldü. Bu çözeltide kenetlemeye hazır, oda sıcaklığında bekletildi.

p-brombenzendiazonyum klorür elde edilmesi:

1.7203 gr (0.01 mol) p-bromanilin bir behere alınıp bagetle karıştırılaraküzeline damla damla 2.5 ml derişik hidroklorik asit eklendi. Beyaz katı bir ürün (p-bromanilin hidroklorür) oluştu. Karıştırmaya devam ederek 2.5 ml buzlu su eklendi ve ürün çözelti haline getirildi.

Çözelti dıştan buz banyosu ile soğutularak 0 °C' ye ayarlandı. uygun biçimde termometre ve damlatama hunisi yerleştirildi. 0.75 gr' lık NaNO_2 'in 1 ml sudaki çözeltisi, karıştırma eşliğinde damla damla eklendi. Damlatma hızı, ortamın sıcaklığı 0 °C - 5 °C arasında kalacak şekilde ayarlandı. Deney sonunda saydam, açık sarımsı renkli bir çözelti elde edildi. bu çözelti benzendiazonyum klorür çözeltisidir. Kenetlemeye sokuluncaya kadar buz banyosunda 0 °C dolayında bekletildi. Tepkimenin toplu denklemi aşağıdaki gibidir.



1-(p-bromfenil)- 3,5- difenilformazan eldesi:

Yukarıda elde edilen Benzaldehit-fenil hidrazon çözeltisi ile elde edilen bazik çözelti iki çıkışlı 250 ml'lik bir balona alınarak karıştırılır. Balonun bir ağzına termometre, diğerine, diazonyum çözeltisini eklemek için damlatama hunisi yerleştirildi. Balon magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek, karıştırma eşliğinde damlatma hunisinden benzendiazonyum klorür çözeltisi damla damla eklendi. Damlatma hızı, ortamın sıcaklığı 25 °C' yi geçmiyecek şekilde ayarlandı. Damlatma hunisindeki benzendiazonyum klorür çözeltisinin sıcaklığının yükselmemesi için içine buz parçaları eklendi. Benzendiazonyum klorür çözeltisi eklenir eklenmez derhal karışım koyu kırmızı renge boyandı ve 1-(p-bromfenil)-3,5 difenil formazan oluşumu izlendi. Deney 25-30 dakikada tamamlandı. bileşik bir gece dinlendirildi. Trompla süzüldü metanol ve su ile yıkandı.

% 50 diklor metan ve % 50 metanol karışımında geri soğutucuda magnetik ısıtıcı-karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı ve buzdolabında kristallendirilmeye bırakıldı

8.8 1-(p-Bromfenil)-3,5- Difenilformazan Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtılması

Elde edilen $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait x-ışını verileri, Stoe IPDS-2 (43) difraktometresinde ölçüldü. Tarama $2\theta_{\max} = 52^\circ$ dereceye kadar yapıldı. 3353 yansımadan birim hücre parametreleri tespit edildi. Lorentz ve Polarizasyon düzeltmeleri difraktometre tarafından otomatik olarak yapıldı. 23082 deneysel yansımadan 3353 bağımsız yansıma ile SHELXS-97 kristal yapı çözüm programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü(40). Arıtma işlemi $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre gözlenen 3353 yansıma için 221 parametre dikkate alınarak SHELXL-97 programı ile F^2 ye göre yapıldı(41). Ağırlık şeması $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0159P)^2 + 0.0000P]$ bağıntısı kullanıldı. Yapıdaki hidrojen atomları 0.86-0.93Å bağ uzunluğunda sabit tutularak riding modeli kullanıldı. N1 ve N3 atomlarındaki hidrojen bağı fark fourier haritasından yerleştirildi. Hidrojen dışındaki atomların konumları anizotropik olarak arıtıldı. Kristal verileri, verilerin toplanması ve arıtım işlemleri ile ilgili bilgiler Çizelge 8.21 de gösterilmiştir. Fark-Fourier Sentezi yapılarak artık elektron yoğunluğu incelendi. Fark-Fourier sentezinde $F_o - F_c$ değerleri kullanılır ve fazlar F_c den alınır. Fark-Fourier sentezinden elde edilen son haritadan maksimum artık elektron yoğunluğu, $\Delta\rho_{\max} = 0.38 \text{ eÅ}^{-3}$ olarak hesaplandı. $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0685$ ve $wR(F^2) = 0.099$ değerine ulaşılarak arıtım işlemine son verildi. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, sıcaklık parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 8.22-25'de verilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi ile ilgili bilgiler Çizelge 8.26'da verilmiştir. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için ORTEP-3 çizim programı kullanıldı(42). Bu gösterimler Şekil 8.7-8 de görülmektedir.

Çizelge 8.22. $C_{19}H_{15}N_4Br$ Kristaline ait x-ışını kırınım deneyi ve yapı arıtım verileri

Formül ağırlığı (a.k.b)	379.26
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P b c a
a(Å)	7.9526(9)
b(Å)	18.611(2)
c(Å)	23.099(3)
$\alpha = \beta = \gamma(^{\circ})$	90
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	8
Hacim(Å ³)	3418.6(7)
$D_x (Mg/m^3)$	1.474
$\mu(mm^{-1})$	2.412
Kristalin Rengi/Şekli	Kırmızı/Blok
Kristalin Boyutları	0.4×0.15×0.05
Kullanılan Radyasyon	MoK_{α}
F(000)	1536
$\theta_{max} (^{\circ})$	26°
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0685
$wR(F^2)$	0.0994
GooF (S)	0.872
Ölçülen Yansıma Sayısı	23082
Bağımsız Yansıma Sayısı	3353
Kullanılan Yansıma Sayısı	1904
Arıtılan Parametre Sayısı	221
$\Delta\rho_{max} (e \text{ Å}^{-3})$	0.379
$\Delta\rho_{min} (e \text{ Å}^{-3})$	-0.231
T_{min}	0.4663
T_{max}	0.9603
Soğurma Düzeltmesi	İntegration
Rotation Metod	$w/2\theta$
Verilerin Toplanması	Stoe IPDS-2 Difrak.
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler(Shelxs-97)
Arıtım	Shelxl-97

Çizelge 8.23. $C_{19}H_{15}N_4Br$ Kristali için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ($\text{\AA}^2$)

$$U_{eq} = \left(\frac{1}{3} \right) \sum_i \sum_j U_{ij} \alpha_i^* \alpha_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	U_{eq} ($\text{\AA}$)
N1	0.7383(8)	0.5124(4)	0.5019(3)	0.066(2)
N2	0.8122(10)	0.4507(5)	0.4937(3)	0.097(3)
N3	0.8466(8)	0.5490(5)	0.4090(3)	0.0700(18)
N4	0.9281(7)	0.4868(5)	0.4027(3)	0.0544(19)
C1	0.6488(9)	0.5177(5)	0.5556(3)	0.045(2)
C2	0.6451(10)	0.4664(4)	0.5989(3)	0.059(2)
C3	0.5512(10)	0.4809(5)	0.6485(3)	0.067(3)
C4	0.4666(9)	0.5446(5)	0.6547(3)	0.060(3)
C5	0.4751(9)	0.5943(5)	0.6110(3)	0.062(3)
C6	0.5657(9)	0.5813(5)	0.5621(3)	0.056(2)
C7	0.8733(11)	0.6046(6)	0.3674(4)	0.061(3)
C8	0.7855(10)	0.6670(6)	0.3710(4)	0.072(3)
C9	0.8140(15)	0.7218(5)	0.3320(5)	0.096(3)
C10	0.9336(15)	0.7144(7)	0.2898(5)	0.101(4)
C11	1.0206(13)	0.6512(7)	0.2852(4)	0.095(3)
C12	0.9918(11)	0.5960(5)	0.3238(4)	0.069(3)
C13	0.9131(8)	0.4350(6)	0.4423(3)	0.051(2)
C14	0.9979(10)	0.3705(5)	0.4323(4)	0.053(2)
C15	1.0639(10)	0.3542(5)	0.3779(4)	0.071(3)
C16	1.1564(14)	0.2930(7)	0.3678(4)	0.098(3)
C17	1.1895(13)	0.2464(6)	0.4111(6)	0.101(3)
C18	1.1218(12)	0.2598(6)	0.4654(5)	0.091(3)
C19	1.0305(11)	0.3205(6)	0.4754(4)	0.076(3)
Br1	0.33695(11)	0.56144(6)	0.72154(3)	0.0934(3)
H2	0.7037	0.4234	0.5951	0.071
H3	0.5458	0.4468	0.6779	0.080
H5	0.4179	0.6376	0.6148	0.074
H6	0.5708	0.6158	0.5330	0.068
H8	0.7056	0.6729	0.4000	0.086
H9	0.7515	0.7639	0.3343	0.115
H10	0.9557	0.7520	0.2645	0.121
H11	1.0995	0.6454	0.2558	0.114
H12	1.0515	0.5532	0.3207	0.082
H15	1.0447	0.3859	0.3474	0.086
H16	1.1965	0.2836	0.3307	0.117
H17	1.2562	0.2061	0.4047	0.122

(Devamı)				
H18	1.1390	0.2271	0.4952	0.109
H19	0.9885	0.3286	0.5124	0.091
H3"	0.755(4)	0.562(3)	0.4584(17)	0.000(11)

Çizelge 8.24. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristali için hidrojen dışındaki atomların anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.027(4)	0.047(6)	0.060(5)	-0.012(5)	-0.003(4)	0.019(5)
C2	0.064(5)	0.052(7)	0.062(5)	0.014(4)	-0.010(5)	0.023(5)
C3	0.074(6)	0.079(9)	0.048(5)	0.020(5)	0.014(5)	0.000(5)
C4	0.055(5)	0.061(8)	0.063(5)	-0.022(5)	-0.015(4)	0.018(5)
C5	0.056(5)	0.063(8)	0.067(6)	-0.015(5)	-0.009(5)	0.005(5)
C6	0.052(5)	0.058(8)	0.060(5)	-0.003(5)	0.009(4)	0.006(5)
C7	0.066(7)	0.062(8)	0.056(5)	-0.014(5)	-0.008(5)	-0.006(6)
C8	0.061(7)	0.066(9)	0.088(7)	-0.019(6)	-0.010(5)	0.020(6)
C9	0.107(9)	0.046(9)	0.134(9)	0.006(8)	-0.048(8)	0.019(7)
C10	0.101(9)	0.097(12)	0.105(9)	-0.003(9)	-0.041(8)	-0.007(8)
C11	0.098(8)	0.112(11)	0.076(7)	0.015(9)	-0.019(7)	-0.008(8)
C12	0.078(7)	0.059(8)	0.069(6)	-0.005(6)	-0.020(5)	0.000(6)
C13	0.037(4)	0.073(8)	0.041(5)	0.003(6)	0.006(4)	-0.018(6)
C14	0.042(5)	0.050(8)	0.066(6)	-0.014(6)	-0.019(5)	-0.007(5)
C15	0.066(6)	0.068(9)	0.080(7)	-0.018(6)	-0.027(5)	0.012(5)
C16	0.098(8)	0.105(11)	0.091(7)	-0.021(7)	-0.015(8)	0.001(9)
C17	0.095(8)	0.073(9)	0.137(9)	-0.013(9)	0.002(9)	0.002(7)
C18	0.082(8)	0.069(9)	0.123(8)	0.039(7)	-0.019(7)	-0.012(7)
C19	0.060(6)	0.078(9)	0.090(7)	0.018(7)	-0.009(5)	0.002(6)
N1	0.054(5)	0.057(6)	0.088(5)	-0.044(5)	-0.003(4)	0.027(4)
N2	0.076(6)	0.120(8)	0.093(5)	0.010(6)	-0.018(5)	-0.068(6)
N3	0.052(4)	0.078(6)	0.080(5)	-0.006(5)	-0.002(5)	0.005(5)
N4	0.038(4)	0.063(6)	0.063(4)	-0.011(5)	-0.013(3)	-0.001(4)
Br1	0.0871(5)	0.1319(8)	0.0611(4)	-0.0122(7)	0.0114(6)	0.0088(8)

Çizelge 8.25. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

C1 - C6	1.363(9)
C1 - C2	1.384(9)
C1 - N1	1.435(9)
C2 - C3	1.393(9)
C3 - C4	1.371(9)
C4 - C5	1.369(9)
C4 - Br1	1.883(7)
C5 - C6	1.362(9)
C7 - C8	1.357(10)
C7 - C12	1.389(10)
C7 - N3	1.427(9)
C8 - C9	1.380(10)
C9 - C10	1.368(12)

C11 - C12	1.380(10)
C13 - N4	1.332(9)
C13 - C14	1.396(11)
C13 - N2	1.463(9)
C14 - C19	1.386(10)
C14 - C15	1.396(10)
C15 - C16	1.377(11)
C16 - C17	1.350(11)
C17 - C18	1.387(11)
C18 - C19	1.363(11)
N1 - N2	1.304(9)
N3 - N4	1.335(8)

Çizelge 8.26. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait bağ açıları (°)

C6 - C1 - C2	120.6(7)
C6 - C1 - N1	113.3(8)
C2 - C1 - N1	126.1(8)
C1 - C2 - C3	118.2(7)
C4 - C3 - C2	121.1(8)
C5 - C4 - C3	118.9(8)
C5 - C4 - Br1	121.2(7)
C3 - C4 - Br1	119.8(7)
C6 - C5 - C4	121.2(8)
C5 - C6 - C1	120.1(8)
C8 - C7 - C12	119.5(9)
C8 - C7 - N3	120.2(10)
C12 - C7 - N3	120.3(10)
C7 - C8 - C9	120.5(9)
C10 - C9 - C8	120.3(11)
C11 - C10 - C9	119.6(13)

C10 - C11 - C12	120.4(12)
N4 - C13 - C14	117.8(7)
C14 - C13 - N2	124.7(9)
C19 - C14 - C15	115.5(9)
C19 - C14 - C13	123.4(9)
C15 - C14 - C13	121.0(9)
C16 - C15 - C14	122.2(9)
C17 - C16 - C15	120.7(10)
C16 - C17 - C18	118.6(11)
C19 - C18 - C17	120.6(10)
C18 - C19 - C14	122.3(10)
N2 - N1 - C1	114.2(9)
N1 - N2 - C13	122.7(8)
N4 - N3 - C7	118.9(8)
C13 - N4 - N3	120.6(8)
C11 - C12 - C7	119.7(10)

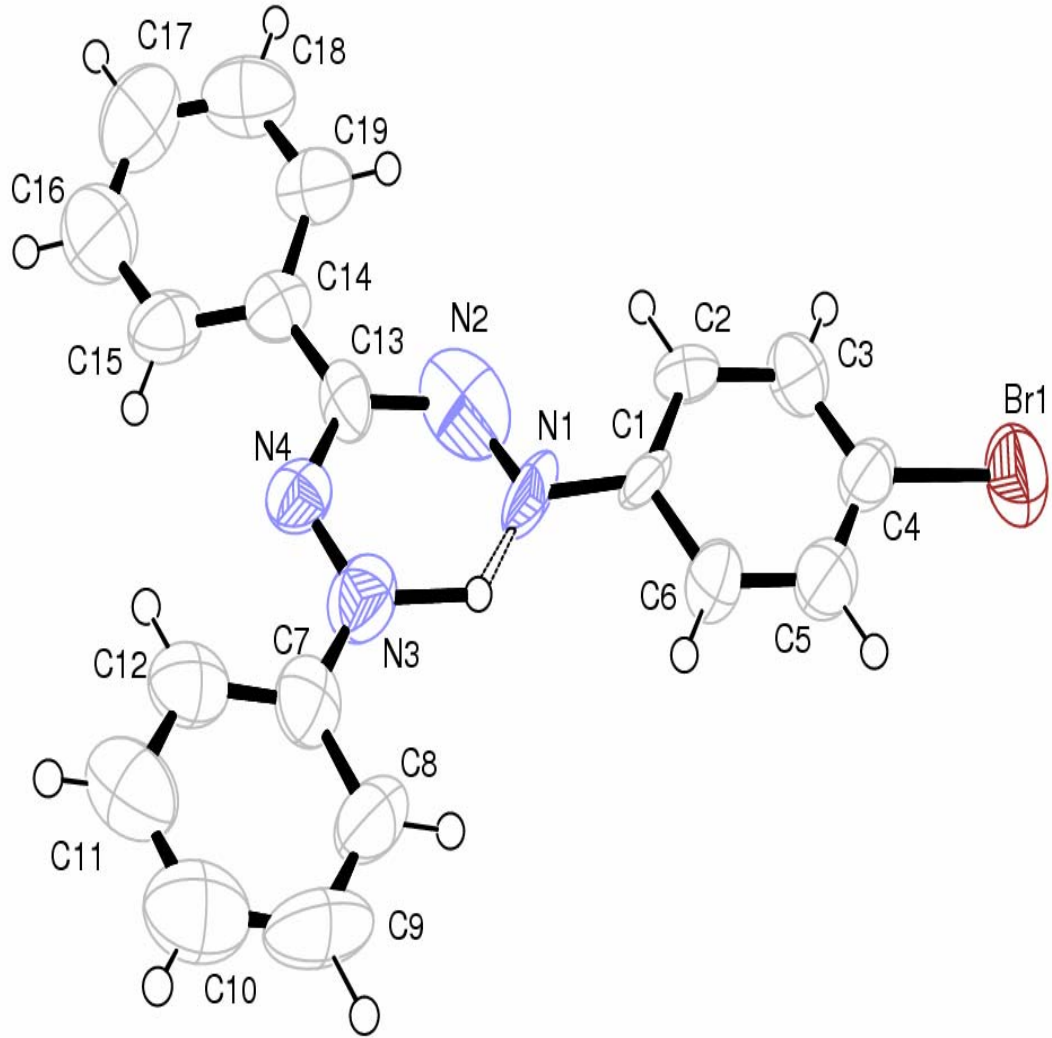
Çizelge 8.27. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait bükülme açıları (°)

C6 - C1 - C2 - C3	1.4(11)
N1 - C1 - C2 - C3	179.9(7)
C1 - C2 - C3 - C4	-0.9(12)
C2 - C3 - C4 - C5	0.3(12)
C2 - C3 - C4 - Br1	178.6(5)
C3 - C4 - C5 - C6	-0.1(12)
Br1 - C4 - C5 - C6	-178.4(6)
C4 - C5 - C6 - C1	0.6(11)
C2 - C1 - C6 - C5	-1.3(12)
N1 - C1 - C6 - C5	-179.9(6)
C12 - C7 - C8 - C9	-0.3(12)
N3 - C7 - C8 - C9	178.2(7)
C7 - C8 - C9 - C10	-1.4(14)
C8 - C9 - C10 - C11	2.5(14)
C9 - C10 - C11 - C12	-2.0(14)
C10 - C11 - C12 - C7	0.3(13)
C8 - C7 - C12 - C11	0.8(11)
N3 - C7 - C12 - C11	-177.6(7)
N4 - C13 - C14 - C19	162.2(7)

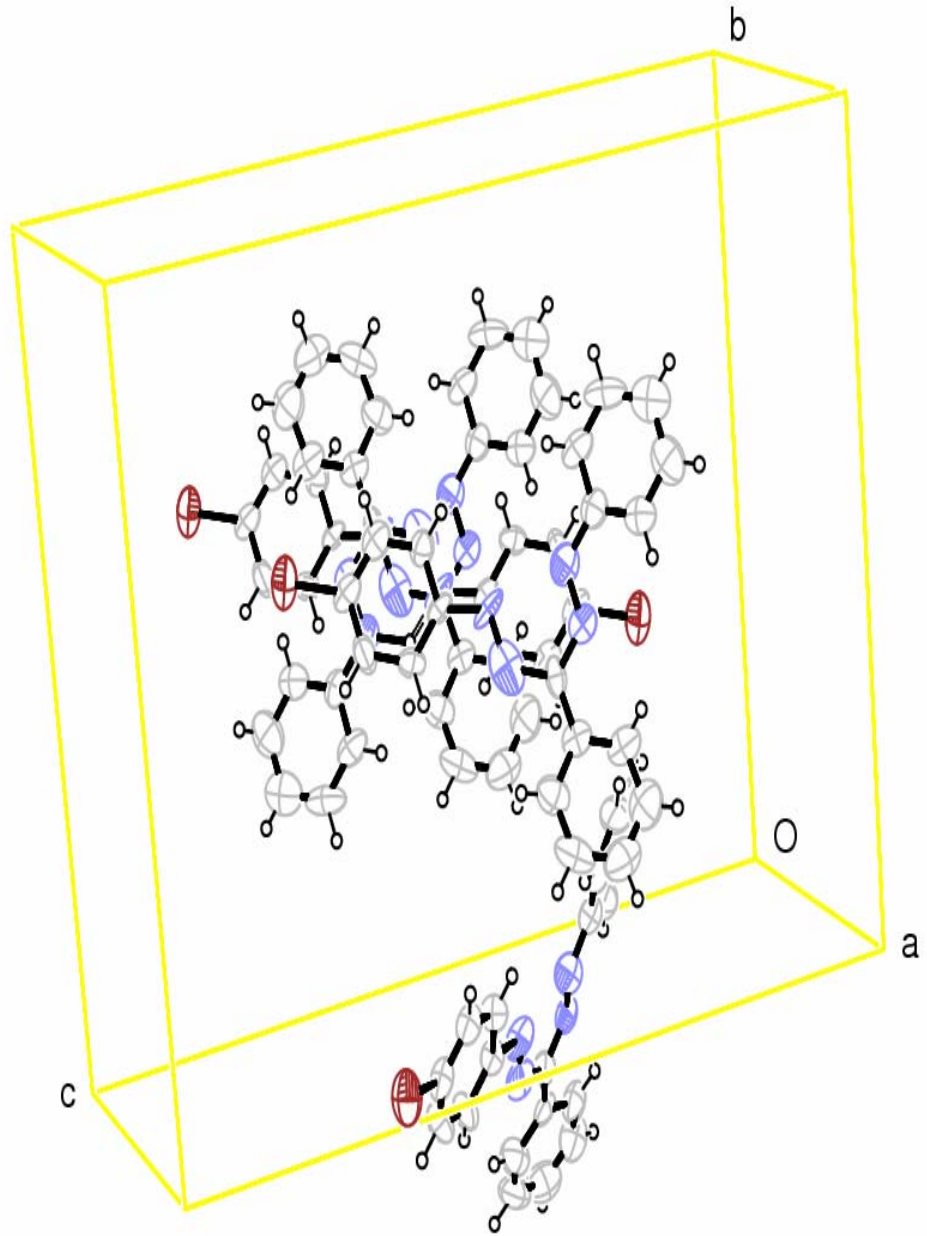
N2 - C13 - C14 - C15	167.4(7)
C19 - C14 - C15 - C16	-0.5(12)
C13 - C14 - C15 - C16	176.1(8)
C14 - C15 - C16 - C17	-1.2(15)
C15 - C16 - C17 - C18	2.9(16)
C16 - C17 - C18 - C19	-3.0(16)
C17 - C18 - C19 - C14	1.3(15)
C15 - C14 - C19 - C18	0.5(12)
C13 - C14 - C19 - C18	-176.1(8)
C6 - C1 - N1 - N2	176.9(7)
C2 - C1 - N1 - N2	4.5(11)
C1 - N1 - N2 - C13	-178.5(6)
N4 - C13 - N2 - N1	-0.1(10)
C14 - C13 - N2 - N1	178.3(7)
C8 - C7 - N3 - N4	176.6(7)
C12 - C7 - N3 - N4	-4.9(11)
C14 - C13 - N4 - N3	178.2(6)
N2 - C13 - N4 - N3	-3.2(10)
C7 - N3 - N4 - C13	176.5(6)

Çizelge 9.28. $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristaline ait hidrojen bağ geometrisi

D - H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A
N1-H3"...N3	1.370	1.374	2.409	122.86



Şekil 8.7 $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin ORTEP çizimi
 Termal elipsoitler %50 olasılıkla çizilmiştir.



Şekil 8.8 $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristalinin birim hücre gösterimi

8.9 Formazan Bileşikleri Üzerine Moleküler Mekanik ve Yarı Deneysel Çalışmalar

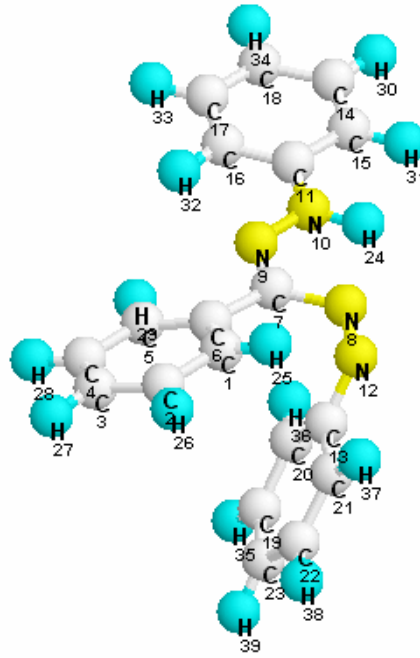
Bu çalışmada sentezi tarafımdan yapılan fakat tek kristal çalışması için uygun kristalleri elde edilemeyen 14 formazan bileşiğinin moleküler mekanik çalışması yapılmış ve birbirine yakın olanlar elenerek 7 tanesi tez kapsamında değerlendirilmiştir. Ayrıca x-ışınları kırınım yöntemiyle yapısı çözölen kristallerden 2 tanesi bu yöntemle incelenmiş ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Bunların düşük enerji şekillenimleri MM3, PM3, AM1 programları kullanılarak araştırılmıştır. Bu bileşikler aşağıda sıralanmıştır.

- I. 1,3,5 – *trifenilformazan*
- II. 3 – (*m* – *bromfenil*) – 1,5 – *difenilformazan*
- III. 3 – (*m* – *hidroksifenil*) – 1,5 – *difenilformazan*
- IV. 3 – (*m* – *tolil*) – 1,5 – *difenilformazan*
- V. 3 – (*m* – *metoksifenil*) – 1,5 – *difenilformazan*
- VI. 1 – (*m* – *tolil*) – 3,5 – *difenilformazan*
- VII. 1 – (*p* – *tolil*) – 3,5 – *difenilformazan*

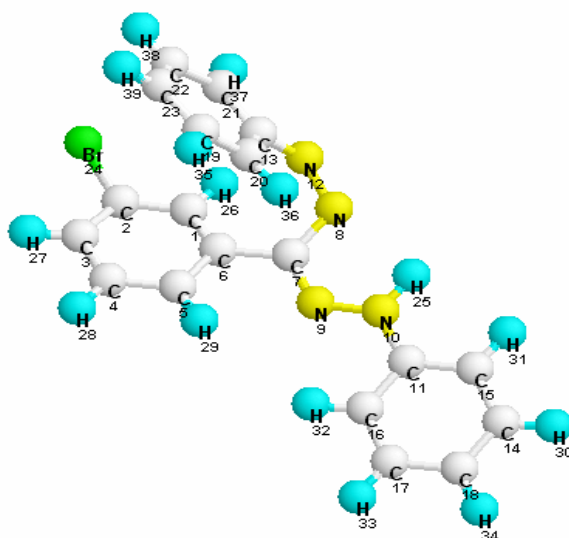
Farklı grupların ana yapıya bağlanmasının moleküler şekillenime olan etkisi araştırılmıştır. Böylece bu bileşiklerin en olası üç boyutlu şekillenimleri elde edilmiştir. Formazan bileşiklerinin kimyasal özellikleri, uygulama alanları ve elde edilişleri Bölüm 1'de anlatılmıştır. Bu bölümde moleküler mekanik ve yarı deneysel hesaplamalarla bileşiklerin şekillenimi belirlenmiştir. Bu hesaplama yöntemleri şekillenim analizinde önemli rol oynamaktadır. Moleküler mekanik, moleküllerin önceden enerji büyüklüğünü ve yapısını belirlemede yaygın olarak kullanılan hesaplama yöntemidir. Moleküler mekanikte, bir molekülün geometrisine ait enerji, klasik potansiyel fonksiyonu kullanılarak hesaplanır. Çalışmamızda moleküllerin en iyi geometrisini elde etmek için MM3 programı kullanılmıştır. Bu programla elde edilen ve kimyasal açıdan önemli sonuçlar ve geometrik parametreler Çizelge 8.29-

32'de verilmektedir. Ayrıca bileşiklerimizin en olası üç boyutlu yapıları Şekil 8.9'da görülmektedir.

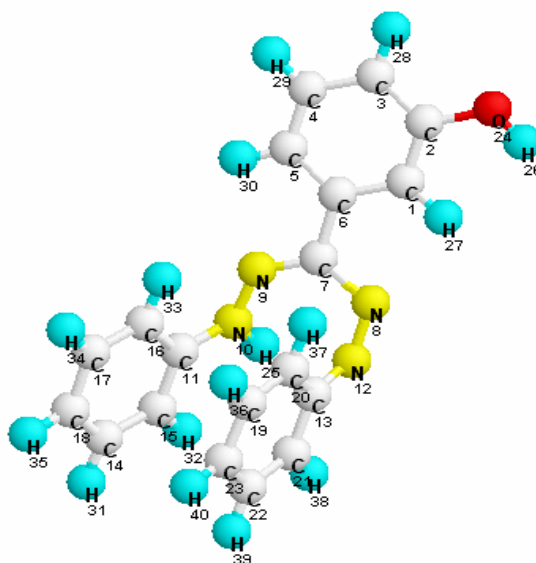
Moleküllerin geometrisini gerçeğe yaklaştırmak ve farklı atomlardaki değişiklikleri belirlemek için yarı deneysel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerde atomların ve moleküllerin elektronik özelliklerini tanımlamak için Schrödinger dalga denklemi kullanılmıştır. Çalışmalarımızda PM3 ve AM1 programları kullanılarak en iyi değeriye ulaşılmıştır. Her üç hesaplama yöntemiyle elde edilen oluşum ısıları Çizelge 8.33'de verilmiştir. Ayrıca PM3 ve AM1 ile hesaplanan geometrik parametreler Çizelge 8.34-39'da görülmektedir.



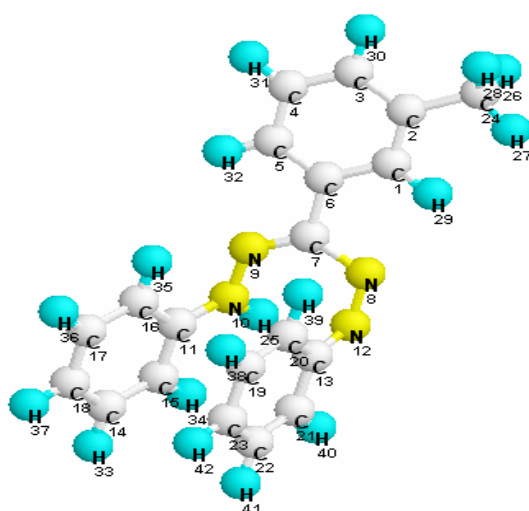
I. 1,3,5 – *trifenilformazan*



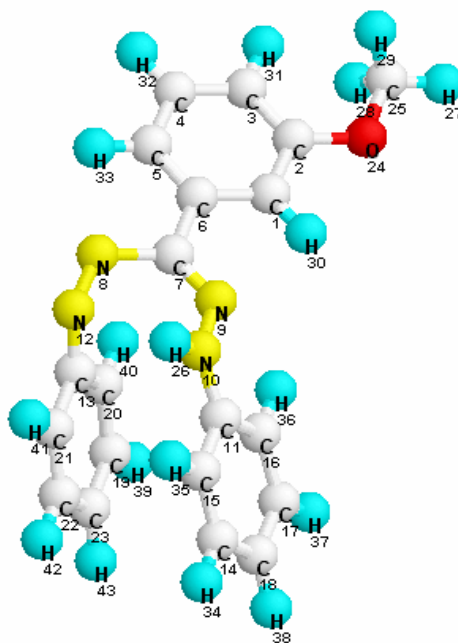
II. 3-(*m*-bromfenil)-1,5-difenilformazan



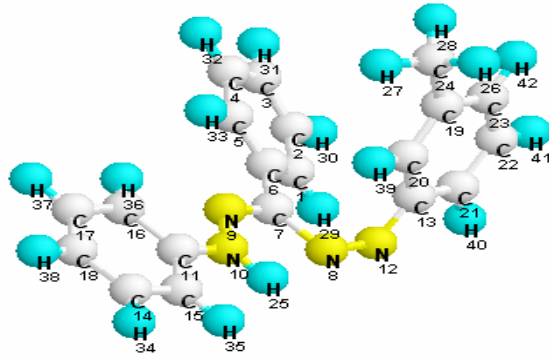
III. 3-(*m*-hidroksifenil)-1,5-difenilformazan



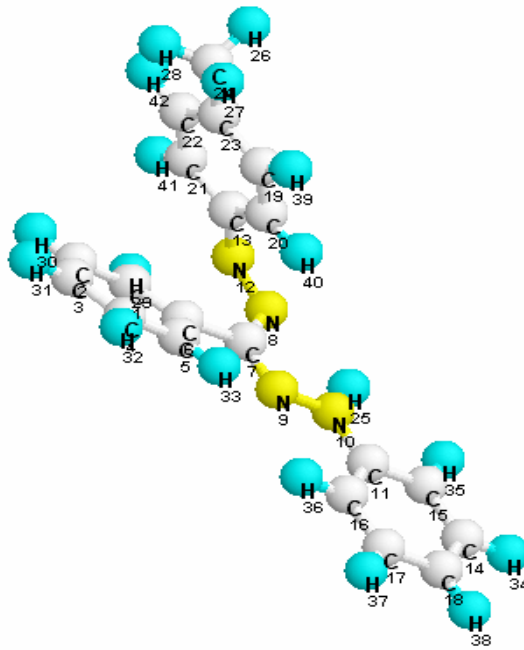
IV. 3-(*m*-tolil)-1,5-difenilformazan



V. 3-(*m*-metoksifenil)-1-5-diphenylformazan



VI. 1-(*m*-tolil)-3,5-difenilformazan



VII. 1-(*p*-tolil)-3,5-difenilformazan

Şekil 8.9 Formazan bileşiklerinin kararlı şekillenimleri

C13-C21	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,401	1,401
---------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Çizelge 8.31. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları (°) (MM3)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7	121	121	120,7	120,7	120,7	121	121
C5-C6-C7	120,5	120,5	120,7	120,7	120,8	120,5	120,5
C6-C7-N8	121,8	121,9	120,2	120,1	120,2	121,9	121,8
C6-C7-N9	119,8	119,7	119,3	119,3	119,3	119,8	119,8
C7-N8-N12	116,2	116,4	116,3	116,5	116,2	116,3	116,2
C7-N9-N10	123,5	123,5	125,1	124,9	125,1	123,5	123,5
N8-C7-N9	118,3	118,3	119,7	119,7	119,7	118,3	118,3
N8-N12-C13	116,9	117	117,5	117,7	117,5	116,9	116,8
N9-N10-C11	110,7	110,7	113,5	111,9	113,4	110,7	110,8
N10-C11-C15	121,5	121,5	120,9	121,5	121	121,5	121,5
N10-C11-C16	119,7	119,7	120,6	120	120,6	119,7	119,7
N12-C13-C20	122	122,1	122,6	122,7	122,5	122	122
N12-C13-C21	118,9	118,8	118,4	118,3	118,5	118,8	118,9

Çizelge 8.32. Hesaplanan bazı seçilmiş bükülme açıları(°) (MM3)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7-N8	17	16,1	1,1	0,3	-177,5	17,5	17,5
C1-C6-C7-N9	-159,7	-160,9	-168,1	-169,2	12,8	-159,4	-159,4
C5-C6-C7-N8	-163,4	-163,8	-178,3	-17,9	2,5	-169,8	-162,8
C5-C6-C7-N9	19,8	19,1	12,6	11,5	-167,2	20,3	20,3
C6-C7-N8-N12	63,2	61,7	114,9	115,7	114,2	62,7	62,9
C6-C7-N9-N10	177,7	177,8	170,1	170,4	170,5	177,9	177,7
C7-N8-N12-C13	7	7	-7,3	-7,4	-7,3	7	6,9
C7-N9-N10-C11	-120,5	-119,7	138,5	153,9	138,8	120,9	-118,9
N8-C7-N9-N10	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7
N8-N12-C13-C20	59,2	58,3	-55	-54,4	-55,5	58,4	59,2
N8-N12-C13-C21	-126,7	-127,4	132,8	133,4	132,4	-127,2	-126,5
N9-C7-N8-N12	-120	-121,2	-75,9	-74,8	-76,1	-120,3	-120,2
N9-N10-C11-C15	113,7	113,5	-139,2	-128,1	-139	-120,3	-120,2
N9-N10-C11-C16	-66,8	-67	42,4	53,2	42,6	-66,8	-66,8
N10-C11-C15-C14	179,8	180	179,7	180	179,7	180	180
N10-C11-C16-C17	-180	-180	-179,7	-180	-179,7	-180	-180

Çizelge 8.33. Hesaplanan oluşum ısıları değerleri(kcal/mol)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
MM3	131,55	166,7	151,19	124,06	130,59	122,88	123,07
PM3	159,52	167,09	114,78	150,47	123,46	149,86	149,95
AM1	171,77	174,07	126,49	161,51	133,3	160,76	161,18

Çizelge 8.34. Hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları (Å) (PM3)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6	1,396	1,399	1,395	1,396	1,394	1,399	1,396
C5-C6	1,396	1,398	1,395	1,398	1,402	1,395	1,393
C6-C7	1,478	1,476	1,48	1,477	1,478	1,477	1,479
C7-N8	1,458	1,456	1,463	1,462	1,463	1,462	1,462
C7-N9	1,305	1,306	1,303	1,305	1,307	1,304	1,303
N8-N12	1,215	1,215	1,215	1,215	1,216	1,215	1,215
N9-N10	1,378	1,375	1,391	1,388	1,395	1,386	1,385
N10-C11	1,451	1,451	1,451	1,452	1,452	1,451	1,45
C11-C15	1,405	1,402	1,402	1,4	1,399	1,402	1,402
C11-C16	1,396	1,398	1,4	1,4	1,4	1,399	1,4
N12-C13	1,451	1,449	1,448	1,45	1,45	1,45	1,449
C13-C20	1,399	1,399	1,399	1,398	1,401	1,397	1,398
C13-C21	1,398	1,398	1,399	1,398	1,396	1,396	1,397

Çizelge 8.35. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları (°) (PM3)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7	119,8	119,7	119,7	120,3	119,7	119,7	119,7
C5-C6-C7	120	120,2	120,1	119,9	121,2	120,1	120,1
C6-C7-N8	121	120,3	116,9	118,8	118,4	118,6	118,9
C6-C7-N9	118,2	117,8	118,9	119	119,4	119	118,8
C7-N8-N12	128,7	127,8	128,3	128,1	128,1	127,8	127,6
C7-N9-N10	124	124	123	123,2	123,2	123,3	123,2
N8-C7-N9	120,4	121,3	123,5	121,7	121,6	121,8	121,8
N8-N12-C13	128,6	128,1	128,8	128,5	128,6	127,8	127,9
N9-N10-C11	115,5	115,6	115,4	115,8	114,3	115,5	115,7
N10-C11-C15	117,1	117,6	117,9	117,8	119,4	117,6	117,9
N10-C11-C16	122,8	122,2	122	121,8	120,3	122,2	122,1
N12-C13-C20	120,5	120,7	121,8	120,2	120,6	120,5	120,4

N12-C13-C21	117,9	118,3	117,7	118,7	119	118,3	118,5
-------------	-------	-------	-------	-------	-----	-------	-------

Çizelge 8.36. Hesaplanan bazı seçilmiş bükülme açıları (°) (PM3)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7-N8	66,2	56,6	51,4	38,9	175,1	59,5	65,9
C1-C6-C7-N9	-106,7	-114,8	-119,2	-133,2	3,6	-112,1	-105,8
C5-C6-C7-N8	-114,8	-121,1	-130,1	-142,2	-5,7	-121,7	-115,5
C5-C6-C7-N9	72,4	64,5	59,4	45,8	-177,2	66,7	72,9
C6-C7-N8-N12	48	59,4	89,6	75,8	97,7	65,6	66,3
C6-C7-N9-N10	-176,3	-177,2	-178,4	-177,1	-178,2	-177,2	-177,3
C7-N8-N12-C13	3,4	1,2	1,1	-0,3	-2,6	1,7	1,1
C7-N9-N10-C11	-171,3	-169,7	179,7	-179,5	177,7	-176,8	-176,8
N8-C7-N9-N10	10,8	11,5	11,7	11,1	10,6	11,5	11,3
N8-N12-C13-C20	72,2	68,2	-53,7	-69,1	-51,9	67,9	70,1
N8-N12-C13-C21	-116,6	-119,2	131,5	118,4	132,8	-118,6	-118,4
N9-C7-N8-N12	-139,3	-129,5	-100,4	-112,4	-91,1	-123	-122,4
N9-N10-C11-C15	155,7	154	161,9	168	145,4	161,5	164,3
N9-N10-C11-C16	-28,9	-3,1	-25,4	-17,2	-40,5	-25,1	-21,6
N10-C11-C15-C14	175,1	174,9	171,8	174,3	173,8	172,5	173,5
N10-C11-C16-C17	-175,4	-174,8	-171,5	-174,7	-173,9	-171,5	-173,8

Çizelge 8.37. Hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları (Å) (AM1)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6	1,401	1,399	1,402	1,398	1,401	1,401	1,4
C5-C6	1,398	1,399	1,402	1,398	1,406	1,399	1,4
C6-C7	1,484	1,485	1,491	1,484	1,487	1,485	1,484
C7-N8	1,462	1,458	1,462	1,459	1,463	1,463	1,46
C7-N9	1,319	1,322	1,322	1,32	1,322	1,316	1,321
N8-N12	1,202	1,201	1,205	1,203	1,203	1,202	1,201
N9-N10	1,33	1,321	1,322	1,32	1,324	1,334	1,325
N10-C11	1,429	1,426	1,426	1,423	1,431	1,429	1,427
C11-C15	1,419	1,416	1,412	1,414	1,416	1,414	1,414
C11-C16	1,408	1,408	1,413	1,41	1,408	1,41	1,409
N12-C13	1,442	1,441	1,442	1,444	1,441	1,443	1,44
C13-C20	1,411	1,408	1,412	1,408	1,41	1,406	1,408
C13-C21	1,409	1,409	1,409	1,408	1,407	1,408	1,409

Çizelge 8.38. Hesaplanan bazı seçili bağ açıları (°) (AM1)

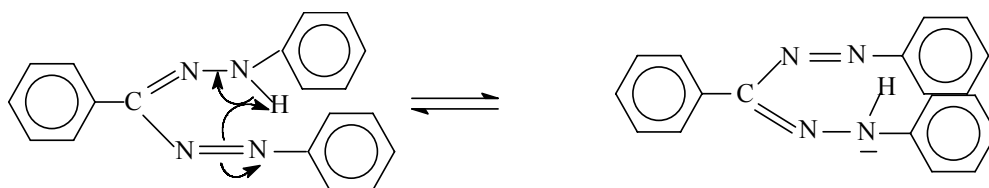
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7	119,7	119,4	120,4	120,1	120,1	119,8	119,5
C5-C6-C7	120,3	120,4	120,4	119,8	120,3	120,3	120,4
C6-C7-N8	117,2	118,9	114,7	113,8	115,5	115,9	118,8
C6-C7-N9	117,1	116,5	117,8	117,3	118,8	117,9	116,8
C7-N8-N12	129	130,4	128,4	128,8	128,5	128,2	130
C7-N9-N10	123,1	123,4	124,1	123,8	123,6	122,3	123,3
N8-C7-N9	125,4	124,4	127,3	128,8	125,5	125,9	124,2
N8-N12-C13	129,6	130	128,2	128,6	129,4	128,8	120,8
N9-N10-C11	118,9	119,7	119,5	120,5	119,5	119	119,6
N10-C11-C15	117,1	117,5	118,8	117,8	116,9	118,1	117,6
N10-C11-C16	124	123,4	122	123,1	123,4	122,9	123,3
N12-C13-C20	121,5	121,5	121,6	121	121,6	121,4	121,9
N12-C13-C21	118,7	118,7	118,9	119,6	119,2	118,7	118,7

Çizelge 8.39. Hesaplanan bazı seçili bükülme açıları (AM1)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C1-C6-C7-N8	50,7	54	0	47,6	177,4	50,6	50
C1-C6-C7-N9	-123,3	-121	-175,3	-128,3	2,8	-123,1	-121,5
C5-C6-C7-N8	-130	-127,9	-179,2	-132,4	-3,2	-129,9	-131,3
C5-C6-C7-N9	56,1	57,2	5,5	51,7	-177,8	56,5	54,2
C6-C7-N8-N12	59,5	41,3	125,7	126,1	115,9	79,3	46,5
C6-C7-N9-N10	-175	-175,1	175,4	-175,2	-175,1	-175,2	-174,7
C7-N8-N12-C13	2,8	4	0,3	-0,7	-3,3	1,9	3,6
C7-N9-N10-C11	-169,1	-168,6	177,2	-164,1	-166,9	-168,8	-168,4
N8-C7-N9-N10	11,7	10,3	0,8	0,6	10,9	11,9	11,1
N8-N12-C13-C20	59,7	61,8	-48,5	-67,2	-35,7	58,1	60,8
N8-N12-C13-C21	-127,7	-126,6	138,1	118,7	150,2	-130,6	-128
N9-C7-N8-N12	-127,1	-144,2	-59,6	-58,6	-70	-107,6	-139,4
N9-N10-C11-C15	167,2	168	-159,6	174,3	177,6	168,2	168,3
N9-N10-C11-C16	-18,8	-15,8	24,2	-8,9	-3,5	-15,9	-16,2
N10-C11-C15-C14	173,2	175,2	-176,2	176,1	178,7	175	174,8
N10-C11-C16-C17	-172,8	-175,5	176,3	-176,3	-179,1	-174,7	-174,8

1,3,5-*trifenilformazan* ve bu ana yapıya bağlı yan grupların geometriye ve oluşum ısıları değerlerine olan etkisi moleküler şekillenimlerin belirlenmesi ile açıklanmıştır. Oluşum ısıları negatif değerler aldığı anda bu bileşiklerin sentezlendiği kimyasal reaksiyonların ekzotermik reaksiyonlar, pozitif değerler aldığı anda ise endotermik reaksiyonlar olduğu söylenebilir. Bilindiği gibi ekzotermik reaksiyonlarda dışarıya ısı enerjisi verilirken endotermik reaksiyonlarda dışarıdan ısı enerjisi alınmaktadır. Çalıştığımız formazanların elde edileceği kimyasal reaksiyonların endotermik reaksiyon olduğu Çizelge 8.33'de görülebilir. Endotermik reaksiyonlarda verilmesi gereken enerji ne kadar büyükse o bileşiğin sentezi o kadar zor olur. Çizelge 8.33'e bakıldığında oluşum ısıları açısından en zor elde edilebilecek bileşiğin II numaralı (3-(*m*-bromfenil)-1,5-difenilformazan) ve en kolay elde edilebilecek bileşiğin III numaralı (3-(*m*-hidroksifenil)-1,5-difenilformazan) olduğu görülmektedir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları tablolarına baktığımızda her üç hesaplama yönteminde de uyum gözlenmektedir. Fakat PM3 ve AM1 deki uyumun daha iyi olduğu görülebilir. Bükülme açıları tablosuna baktığımızda PM3 ve AM1 de ki oldukça iyi uyum sağlanırken MM3 hesaplamalarında bazı bükülme açılarında oldukça farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Buda MM3 hesaplamasının PM3 ve AM1 den farklı bir hesaplama yönteminden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca bu hesaplama yöntemleri gaz fazını göz önüne aldığını da belirtmek gerekir.

Çalıştığımız bu formazan bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ve UV spektrumları yüksek lisans tezi olarak çalışıldı ve moleküllerdeki hidrojen ve karbon sinyalleri gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada formazan bileşiklerinin tautomerik dengede olduğu gözlenmiştir(46).



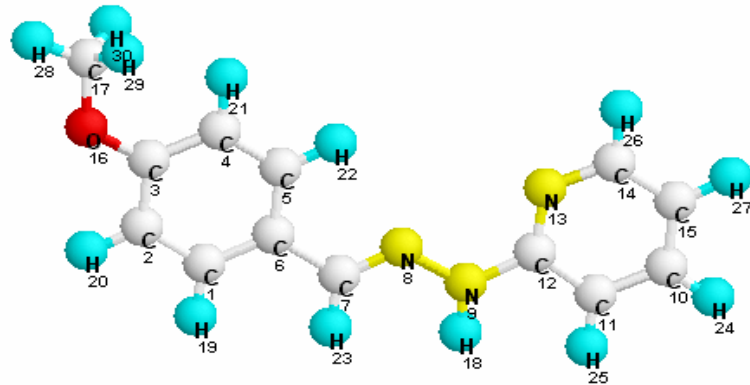
Şekil 8.10 1,3,5-*trifenilformazan* bileşiğinde tautomerizm

8.10 N-(4-Meoksibenzliden)-N'-(2-piridil)hidrazin ve N-Benzliden-N'-(2-karboksifenil)-Hidrazin bileşiklerinin X-ışını, MM3, PM3 ve AM1 hesaplamalarının kıyaslanması

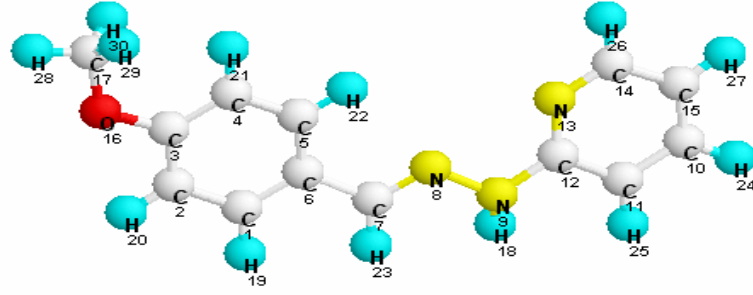
Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerimizin x-ışını verileri ile moleküler mekanik ve yarı deneysel sonuçları kıyaslanmıştır. Buna göre hidrazonları aşağıdaki gibi numaralandırdık.

I. N-(4-Metoksibenzliden)-N'-(2-piridin)hidrazin

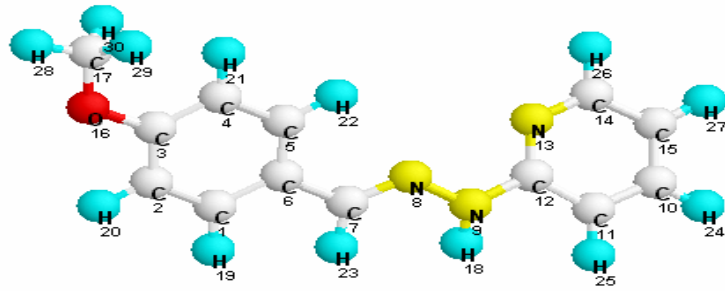
II. N-Benzliden-N'-(2-karboksifenil)hidrazin



Şekil 8.11. I. Hidrazonun MM3 programı ile çizilen şekli



Şekil 8.12. I. Hidrazonun PM3 programıyla çizilen şekli



Şekil 8.13. I. Hidrazonun AM1 programıyla çizilen şekli

Yukarıdaki şekillere baktığımızda her üç program tarafından da çizilen I. Hidrazonun şekillerinin ve x-ışını çalışmasıyla çizilen şeklin benzerlikleri görülmektedir. Fakat yukarıda ki üç hesaplama yöntemiyle çizilen şekiller ile x-ışını çalışmasıyla bulduğumuz şeklin hidrazon köprüsündeki bükülme açısının ters olduğu görülebilir. Aşağıda 8.40-42 çizelgelerinde bu üç hesaplama yöntemiyle hesaplanmış bağ uzunlukları, bağ açıları ve bükülme açıları değerleri ve x-ışını çalışmamızdan elde edilen değerler verilmiştir.

Çizelge 8.40. I. Hidrazonun bazı seçili bağ uzunluklarının kıyaslanması(Å)

	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C3-O16	1,367	1,379	1,38	1,367
C6-C7	1,469	1,464	1,463	1,459
C7-N8	1,293	1,301	1,308	1,27
N8-N9	1,388	1,391	1,338	1,367
N9-C12	1,397	1,439	1,431	1,374
C12-N13	1,359	1,36	1,367	1,336
N13-C14	1,346	1,349	1,341	1,34
O16-C17	1,417	1,406	1,423	1,415

Çizelge 8.41. I. Hidrazonun bazı seçili bağ açılarının kıyaslanması(°)

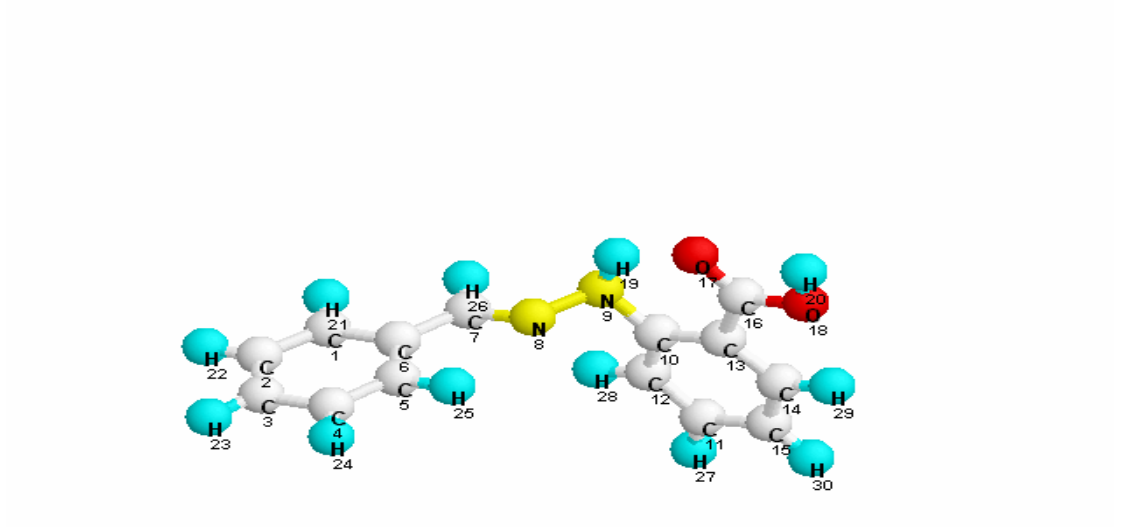
	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C2-C3-O16	116,8	114,3	115,1	115,33
C3-O16-C17	119,9	117,4	116,1	119,11
C4-C3-O16	124,3	125,8	124,8	125,07
C6-C7-N8	121,5	120,5	122,3	121
C7-N8-N9	124,8	120,5	120,7	118,18
N8-N9-C12	123,4	117,8	120,5	118,12
N9-C12-C11	117,6	119,4	116,8	121,74
N9-C12-N13	121	119,5	122	115,37
C12-N13-C14	118,1	119,8	118,1	116,38
C2-C3-C4	118,9	120	120,1	119,59

Çizelge 8.42. I.Hidrazonun bazı seçili bükülme açılarının kıyaslanması(°)

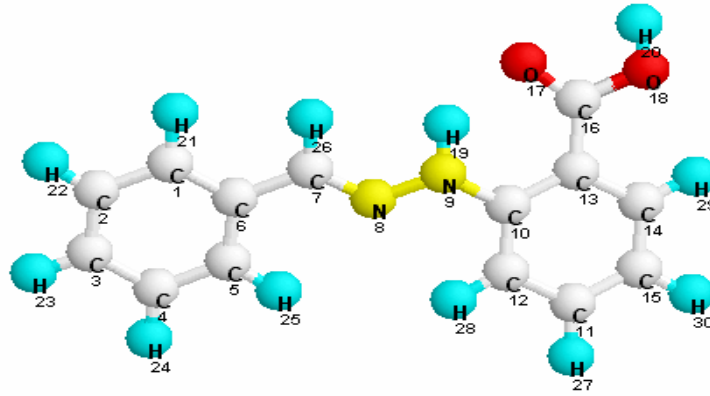
	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C(2)-C(3)-O(16)-C(17)	180	-179,1	-180	178,56
C(6)-C(7)-N(8)-N(9)	180	176,1	173,8	-179,54
C(7)-N(8)-N(9)-C(12)	180	167,4	156,3	174,56
N(8)-N(9)-C(12)-C(11)	180	-170,3	179,4	-4,3
N(8)-N(9)-C(12)-N(13)	0	13,2	2,2	175,66
C4-C(3)-O(16)-C(17)	0	1	0	-0,3

Çizelge 8.43. I.Hidrazonun Moleküler Mekanik(MM3) sonuçları

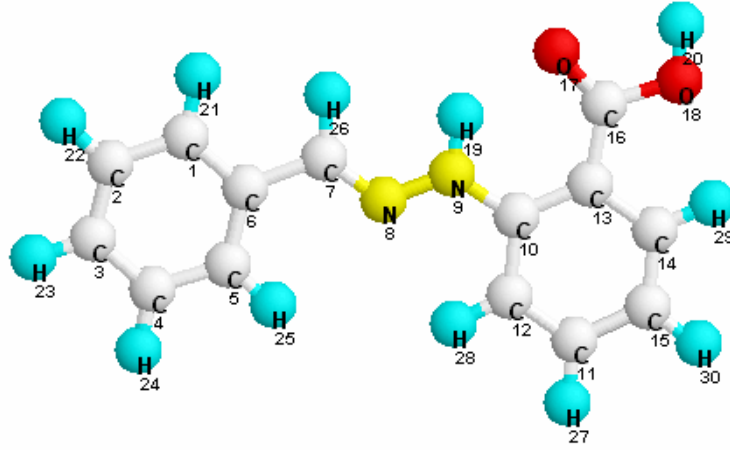
TOPLAM STERİK ENERJİ (KCAL/MOL)	15,74
Sıkışma(Kcal/mol)	0,794
Bağlanma (Kcal/mol)	4,735
Bağ-Bağ (Kcal/mol)	0,009
Gerilme-Bağ (Kcal/mol)	-0,042
Vanderwals 1,4 Enerji (Kcal/mol)	12,202
Vanderwals Diğer (Kcal/mol)	0,199
Bükülme (Kcal/mol)	-7,559
Bükülme-Gerilme(Kcal/mol)	0
Dipol-Dipol (Kcal/mol)	5,402
Yük-Dipol (Kcal/mol)	0
Yük-Yük (Kcal/mol)	0
Dipol Momenti (D)	2,18
ENERJİ (Kcal/mol)	170,43
ENTALPİ (Kcal/mol)	171,022
ENTROPİ (Kcal/mol)	112,131
SERBEST ENERJİ (Kcal/mol)	137,589
ISI KAPASİTESİ (cal/mol/deg)	55,29
OLUŞUM İSİSİ (Kcal/mol)	90,58



Şekil 8.14 II. Hidrazonun MM3 programıyla çizilen şekli



Şekil 8.15 II. Hidrazonun PM3 programıyla çizilen şekli



Şekil 8.16 II. Hidrazonun AM1 programıyla çizilen şekli

Şekilleri incelediğimizde PM3 ve AM1 yarı deneysel metotlar uygulanarak çizilen II. Hidrazonun şeklinin x-ışınlarıyla elde ettiğimiz şekille çok iyi uyum sağladığı görülmektedir. Fakat MM3 teorik hesaplama yöntemiyle çizilen molekülün şekline baktığımızda benzen halkalarının birbirlerine göre büküldüğü görülmektedir. Halbuki x-ışınları sonucuna göre bu halkalar hemen hemen düzlemseldir. Aşağıda Çizelge 8.44-46 da MM3, PM3 ve AM1 programlarıyla hesaplanan bazı seçili bağ uzunlukları, bağ açıları ve bükülme açısı değerleri görülebilir ve kıyaslanabilir.

Çizelge 8.44. II. Hidrazonun bazı seçili bağ uzunluklarının kıyaslanması(Å)

	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C6-C7	1,471	1,465	1,464	1,446
C7-N8	1,282	1,302	1,31	1,268
N8-N9	1,428	1,391	1,33	1,36
N9-C10	1,391	1,436	1,399	1,364
C13-C16	1,501	1,476	1,462	1,465
C16-O17	1,217	1,228	1,242	1,229
C16-O18	1,371	1,351	1,368	1,31

Çizelge 8.45. II. Hidrazonun bazı seçili bağ açıların kıyaslanması(°)

	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C6-C7-N8	121,7	120	122	122,1
C7-N8-N9	121,8	120,6	120,3	115,5
N8-N9-C10	110,9	116	121,9	120,1
C13-C16-O17	120,7	127,4	130,3	124,6
C13-C16-O18	120,8	118	115,1	115,1
O17-C16-O18	118,5	114,5	114,6	120,3
C10-C13-C16	122,3	120,3	122,4	122,5
C5-C6-C7	121,1	122,5	122,9	123
N9-C10-C12	118,1	121,6	121,5	121,1

Çizelge 8.46. II. Hidrazonun bazı seçili bükülme açıların kıyaslanması(°)

	MM3	PM3	AM1	X-IŞINI
C6-C7-N8-N9	179,6	-176,5	-180	-179,5
C7-N8-N9-C10	-125	-168,5	-179,8	175,4
N8-N9-C10-C13	-111,7	155,7	180	-176,6
N9-C10-C13-C16	0,2	-7	0	0,5
C10-C13-C16-O17	-1,3	-12,1	0	1,4
C10-C13-C16-O18	178,9	168,1	-180	-178,4

Çizelge 8.47. II. Hidrazonun Moleküler Mekanik(MM3) sonuçları

TOPLAM STERİK ENERJİ (KCAL/MOL)	8,429
Sıkışma (Kcal/mol)	0,815
Bağlanma (Kcal/mol)	2,381
Bağ-Bağ (Kcal/mol)	-0,034
Gerilme -Bağ (Kcal/mol)	-0,117
Vanderwals 1,4 Enerji (Kcal/mol)	11,908
Vanderwals Diğer (Kcal/mol)	-0,022
Bükülme (Kcal/mol)	-8,586
Bükülme-Gerilme (Kcal/mol)	0
Dipol-Dipol (Kcal/mol)	2,084
Yük-Dipol (Kcal/mol)	0
Yük-Yük (Kcal/mol)	0
Dipol Momenti (D)	1,158
ENERJİ (Kcal/mol)	160,205
ENTALPİ (Kcal/mol)	160,797
ENTROPİ (Kcal/mol)	115,699
SERBEST ENERJİ (Kcal/mol)	126,3
ISI KAPASİTESİ(cal/mol/deg)	57,654
OLUŞUM ISISI(Kcal/mol)	-25,88

9. SONUÇ VE TARTIŞMA

9.1 $C_{13}H_{13}N_3O$ Kristali

Hidrazonlar iz metal iyonlarının spektrometrik ve fluorimetrik çözümlerinde şelat ligantlar olarak çalışılmaktadır(1-2). Bu bileşiklerin çoğu tıpta, teknolojiye ve analitik kimyada geniş çapta kullanım alanı mevcuttur(3). Hidrazonlar, hidrazinlerin aldehit ve ketonlarla yükseltgenme reaksiyonlarından elde edilmektedir. $C_{13}H_{13}N_3O$ kristal yapısını aydınlatmak için CAD4 kırınım metresi ile x-ışınları kırınım yöntemi kullanıldı. CAD4 kırınım metresinden elde edilen veriler ekteki cd' de görülebilir. Bileşik molekülünde $C = N$ çift bağı mevcuttur. Moleküller hemen hemen düzlemsel olup piridine ve metoksifenil halkaları arasında sadece $6.19(12)^\circ$ lik bir açı vardır ve bu iki düzlem merkezi hidrazon köprüsüyle ($N2/N1/C8$) sırasıyla $7.59(3)$ ve $1.41(3)$ derecelik açı yapmaktadır. Molekülde $N2 - N1 - C8 - C1$ bükülme açısı $-179.54(19)^\circ$ dir. $N1 - N2$ ve $N1 = C8$ bağ uzunlukları benzer bileşikler olan *p* – metoksibenzaldehit nikotinolhidrazone dihidrat ve *p* – metoksibenzaldehit isonikotinolhidrazone monohidrat (47-49) ile karşılaştırılmıştır. $C1$ deki dış-ters asimetri hemen hemen aynıdır [$C2 - C1 - C8 = 121.72(19)^\circ$ ve $C6 - C1 - C8 = 120.84(19)^\circ$]. $C4$ deki asimetri daha belirgindir [$O - C4 - C3 = 115.33(18)^\circ$ ve $O - C4 - C5 = 125.07(19)^\circ$]. Bu durum tipiktir ve fenil halkasıyla O atomunun birleşmesi sonucu metoksi grubunun fenil halkasıyla düzlemsel olması için eğilmesinden kaynaklanmaktadır(50). Metildeki C atomunda fenil halka düzleminden belirgin bir sapması yoktur. Ayrıca $C9'$ da da asimetric dış-ters açı vardır. Bu durum Çizelge 8.5' de görülebilir. $N2$ ile $N3$ arasında moleküller arası hidrojen bağı mevcuttur. $N - H \dots N$ ve $N \dots N$ uzunlukları ilgili van der Waals yarıçap toplamlarıyla karşılaştırıldığında kısadır(51). Bu değerler Çizelge 8.7' de görülmektedir. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve $N - H$ bağ uzunluğu $0.86\text{\AA}$, metil $C - H$

bağ uzunluğu 0.93Å, sp^2 C–H bağ uzunluğu ise 0.96Å değerlerindedir. Molekülün çizimi Şekil 8.1, birim hücredeki molekül gösterimi ise Şekil 8.2' de gösterilmiştir. Bu kristalle ilgili çalışma Acta Cryst.,(2003).C59,192-193 de yayınlanmıştır.

9.2 $C_{13}H_{11}N_3O_2$ Kristali

$C_{13}H_{11}N_3O_2$ kristalinin yapısını aydınlatmak için Stoe IPDS-2 kırınımometresi ile x-ışınları kırınım yöntemi kullanıldı. Kırınımometreden elde edilen veriler ekteki cd'de görülebilir. Bileşik molekülünde hidrazon köprüsünde C = N çift bağı mevcuttur. Molekülde fenil halkaları arasında 11.62(9)° vardır ve nitrofenil ve fenil halkaları hidrazon köprüsüyle (N1/N2/C7) sırasıyla 3.25(11)° ve 9.47(13)° açılar yapmaktadır. Molekülde N1-N2-C7-C8 bükülme açısı 178.67(11)° dir. N1-N2[1.3479(14)Å] , O1-N3[1.2188(15)Å] ve O2-N3[1.2185(14)Å] bağ uzunlukları vardır ve bu bağ uzunlukları benzer bileşik olan 2-nitrobenzaldehit metil hidrazon ile karşılaştırılmıştır. C11 deki dış-ters açı hemen hemen aynıdır [C12-C11-N3=119.68(13)° ve C10-C11-N3=118.40(13)°]. Bu durum 2-nitrobenzaldehit fenil hidrazon da biraz farklıdır(51). Asimetrideki artış nitro grubunun bağlantısından kaynaklanmaktadır. C8' deki asimetri daha belirgindir [C13-C8-C7=122.35(12)° ve C9-C8-C7=119.55(12)°]. Bu durum fenil halkasına metoksi grubunun bağlı olduğu benzer çalışmada da görülmektedir(47-48,52-53). Ayrıca hidrazon köprüsündeki N1 atomundaki H de ve nitro grubundaki O1 atomu arasında moleküller arası hidrojen bağı mevcuttur. Hidrojen bağı molekülleri 4₂ vida ekseniiyle helis formunda bağlar. N–H...O ve N...O uzunlukları ilgili van der Waals yarıçap toplamlarıyla karşılaştırıldığında kısadır(50). Bu değerler Çizelge 8.14 de görülmektedir. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve N–H ve sp^2 C–H bağ uzunlukları sırasıyla 0.86 ve 0.93 Å değerindedir. Molekülün çizimi Şekil 8.3, birim hücredeki gösterimi ve moleküller arası hidrojen bağ gösterimi Şekil 8.4'de gösterilmiştir. Bu kristalle ilgili çalışma Acta Cryst.,(2003).C59,528-529 da yayınlanmıştır.

9.3 $C_{14}H_{12}N_2O_2$ Kristali

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ kristalinin yapısını aydınlatmak için Enraf-Nonius CAD4 kırınımometresi ile x-ışınları kırınım yöntemi kullanıldı. Kırınımometreden elde edilen veriler saklıdır. Bileşik molekülünde hidrazon köprüsünde $C = N$ çift bağı mevcuttur. Molekülde fenil ve karboksifenil halkaları arasında $4.9(1)^\circ$ vardır ve karboksifenil ve fenil halkaları hidrazon köprüsüyle ($N1/N2/C8$) sırasıyla $3.6(2)^\circ$ ve $1.9(2)^\circ$ açılar yapmaktadır. Molekülde $C9 - C8 - N2 - N1$ bükülme açısı $-179.5(3)^\circ$ dir. $N1 - N2$ [$1.310(3) \text{ \AA}$] , $N2 = C8$ [$1.268(4) \text{ \AA}$] bağ uzunlukları vardır ve bu bağ uzunlukları benzer yapılar olan önceki çalışmalarımızla ve literatürdeki bazı yapılar ile karşılaştırılmıştır. $C7$ 'de belirgin bir asimetri vardır [$O2 - C7 - C6 = 124.6(3)^\circ$, $O2 - C7 - O1 = 120.3^\circ$, $O1 - C7 - C6 = 115.1(3)^\circ$]. Ayrıca karboksi grubundaki $O2$ atomu ile diğer moleküldeki $O1$ arasında moleküller arası hidrojen bağı mevcuttur. Ayrıca fenil halkaları arasında $\pi - \pi$ etkileşimi görülmektedir. Üst üste binen fenil halkaları arasındaki mesafe $3.513 \text{ \AA}$ dur. Moleküllerin biri ile diğeri arasındaki en yakın mesafe $3.975 \text{ \AA}$ dır. Bu değerler ilgili literatürle karşılaştırılmıştır (54-55). Moleküller arası $\pi - \pi$ bağı, aromatik bileşiklerin kristal paketlerinin kontrolünde önemli rol oynamaktadır. Molekülün ORTEP çizimi şekil 8.5 'de ve birim hücre gösterimi ile moleküller arası hidrojen bağı Şekil 8.6' da görülmektedir. Bu makale Analytical Science dergisine gönderilmiştir. Yayın aşamasındadır.

9.4 $C_{19}H_{15}N_4Br$ Kristali

Formazanlar analitik kimya, biyoloji, tarım ve endüstride önemli uygulama alanları vardır(57-58). Ayrıca formazanlar tıpta önemli uygulama alanlarına sahiptirler. Formazanların yükseltgenmesi ile oluşan tetrazolyum klorür elma, portakal, boğa spermi, yumurta embriyonu üzerinde yaşayabilirliğin test ayırıcı olarak kullanılmıştır(9). " Brucella -Ring" diye anılan testte, tetrazolyum tuzunu formazana

indirgeyerek, sütteki Brucella mikrobunun varlığı tespit edilmiştir(14). $C_{19}H_{15}N_4Br$ kristal yapısını aydınlatmak için Stoe IPDS-2 kırınım metresi ile x-ışınları kırınım yöntemi kullanıldı. Stoe IPDS-2 kırınım metresinden elde edilen veriler disketlerde saklıdır. Bileşik molekülünde $C=N$ ve $N=N$ çift bağı mevcuttur. Moleküldeki [C1-C2-C3-C4-C5-C6] benzen halkası, [C7-C8-C9-C10-C11-C12] ve [C14-C15-C16-C17-C18-C19] benzen halkaları ile sırasıyla $12.36(42)^\circ$ ve $12.03(39)^\circ$ 'lik açı yapar. [C7-C8-C9-C10-C11-C12] ve [C14-C15-C16-C17-C18-C19] halkaları kendi aralarında $23.87(38)^\circ$ 'lik açı yapar. Ayrıca formazanı oluşturan iki kol birbirleriyle 12.31° 'lik açı yapar. Molekülde $C13-N4-N3-C7$ torsion açısı $176.5(6)^\circ$ ve $C13-N2-N1-C1$ bükülme açısı $-178.5(6)$ dir. Buradan bu iki kolun birbirine göre ters büküldüğünü görebiliriz. Molekülde $N3$ ve $N1$ atomlarına bağlı olan $H3''$ hidrojenin oynak olduğu ve tautomerizme neden olduğu görülmektedir(59-60). Bu durum benzer çalışmada da görülmektedir. $C7'$ deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [$C8-C7-N3 = 120.2(10)^\circ$ ve $C12-C7-N3 = 120.3(10)^\circ$]. $C1$ deki asimetri daha belirgindir [$C6-C1-N1 = 113.3(8)^\circ$ ve $C2-C1-N1 = 126.1(8)^\circ$]. Molekölü oluşturan kollar arasında [$N4-C13-N2$] = $117.5(9)^\circ$ 'lik açı vardır. Bu durum Çizelge 8.26' da görülebilir. Molekülde $N1$ ile $N3$ arasında hidrojen bağı mevcuttur. Hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve $H3''$ atomu dışında $N-H$ bağ uzunluğu $0.86\text{\AA}$, methyl $C-H$ bağ uzunluğu $0.93\text{\AA}$, sp^2 $C-H$ bağ uzunluğu ise $0.96\text{\AA}$ değerlerindedir. Molekülün çizimi Şekil 8.7, birim hücredeki molekül gösterimi ise Şekil 8.8' de gösterilmiştir. Bu kristalle ilgili yayın aşamasındadır.

KAYNAKLAR

1. Herac, R., Prelesnic, B., Leovac, V., Chundak, S., "Transition metal complexes with hydrazides and hydrazones", *Acta Cryst.*, C47, 1408-1411 (1991).
2. Galiano-Roth, A. & Collum, D.B., "⁶Li and ²³Na NMR spectroscopic studies of metalated hydrazone cryptates. Effects of ion triplet formation on the stereochemistry of alkylation" *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3546-3553 (1988).
3. Fazlic, R., Divjakovic, V., Leovac, V.M., Chundak, S.Y., "Transition-Metal complexes with hydrazides and hydrazones.II.", *Acta Cryst.*, C47, 714-716 (1991).
4. Can, D. Ş., "3- Süstitüefenil-1,5-Difenilformazanların sentezi ve UV-görünür bölge spektrumlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi (Kimya), *Gazi Üni. Fen Bil. Enst.*, 4-21, Ankara, (1998).
5. Mitchell, A.D., "British chemical nomenclature", *E. Arnold Co.*, London, 1160 (1948).
6. Kato, T., Loo, B.H., Yokomoku, M., Butsugan, Y., Sim, K. Y., Fujishima, A., "Photoelectrochemical reduction of tetrazolium salts to formazans on surface of semiconductor powder in alcohol solution", *Spectroscopy Letters*, 28(6), 849-859 (1995).
7. Tezcan, H., Özkan, N., "Substituent effects on the spectral properties of some 3-substituted formazans", *Dyes and Pigments*, 56, 159-166 (2003).
8. Hunter, L., Roberts, C.B., "The associating effect of the hydrogen atom", *J. Chem. Soc.*, 820-822 (1941).
9. Mattson, A.M., Jensen C.D and Dutcher R.A., "Triphenyltetrazolium chloride as a dye for vital tissues" *Science*, semptember 26, 294-295, (1947).
10. Smith, F.E., "Tetrazolium salt", *Science*, 113, 751 (1951).
11. Seligman, A.M., Rutenburg, A.M., "The histochemical demonstration of succinic dehydrogenase", *Science*, 113, 317 (1951).
12. Atkinson, E., Melvin, S., Fox, S.W., "Some properties of 1, 3, 5-triphenyltetrazolium chloride and several lodo derivates", *Science*, 111, 385 (1950).

13. Mattson, A.M., Jensen C.D., "Colorimetric determination of reducing sugars with triphenyltetrazolium chloride", *Anal.Chem.*, 22, 182(1950).
14. Wood, R.M., "Brucella Ring test antigen prepared by reduction of tetrazolium salt", *Science*, 112, 86 (1950).
15. Lazeren, A.I., Lazeren, V.I., Kharlamov, I.P., "Inst. Nov. Khim. prololol., chernogolovka", *Zayod Lab.*, 291-293 (1980).
16. Gok, Y., Tufekci, M., "Synthesis of novel homo and heterobimetallic complexes of ferrocenyl formazans", *Synth. React. Inorg.Met.Org.Chem.*, 23(5), 861-873 (1993).
17. Tezcan, H., Uyar, T., "The effect of electron donating substituents on UV-visible absorption spectra of 1,3,5-triphenylformazans", *Journal of spectroscopy*, IX, İzmir 8-19 (1989).
18. Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M., "Fundamentals of Crystallography, International Union of Crystallography" *Oxford University Press*, 301-305 (1992).
19. Buerger, M.J., "Crystal Structure Analysis", *John Wiley and Sons Inc.*, New York. 27-29 (1967).
20. Duncan, M & Duncan, C. M., "Essential of Crystallography", *Blackwell Scientific publications*, Oxford, 330-345 (1986).
21. "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.III-IV, Published for the International Union of Crystallography, *The Kynock Press*, Birmingham, England, (1968,1974).
22. Buerger, M.J., Robert E., "X-Ray Crystallography", *Krieger Pub. Comp.*, 5.Bölüm New York, London. 179 (1980).
23. Boyd, D.B., & Lipkowitz, K.B., " Molecular mechanics", *Journal of Chemical Education*, 59, 4, 269-275 (1982).
24. Allinger, N.L., Yuh, Y.H. & Lii, J.-H., " Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons", *J. of The American Chemical Society*, 111, 23, 8, 8551-8565 (1989).
25. Comba, P. & Hambley, T. W. "Molecular modelling of inorganic compounds", *VCH*, Weinheim, Germany, 14-26 (1995).

26. Glusker, J.P., & Trueblood, K.N., "Crystal Structure Analysis", **Oxford University Press**, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 269, (1985).
27. Buerger, M.J., "A new approach to crystal-structure analysis", **Acta Cryst.**, 4, 531-544 (1951).
28. Germain, G., Woolfson, M.M., "Some ideas on the deconvolution of the patterson function", **Acta Cryst.**, 21, 845-848 (1966).
29. Tollin, P., Cochran, W., " Patterson function interpretation for molecules containing planar groups", **Acta Cryst.**, 17, 1322-1324 (1964).
30. Harker, D. and Kasper, J.S.A., " Phases of fouries coefficient directly from crystal diffraction data", **Acta Cryst.**, 1, 70-75 (1948).
31. Karle, J., Hauptman, H., " A theory of phase determination for the four types of noncentrosymmetric space group", **Acta Cryst.**, 9, 635 (1956).
32. Iwasaki, H., and Ito. T., " Values of ϵ for obtaining normalized structure factors", **Acta Cryst.**, A33, 227-229 (1977).
33. Wilson, A. J. C., "Largest likely values for the reliability index", **Acta Cryst.**, 3, 397-398 (1950).
34. Howells, E.R., Phillips, D.C. and Rogers, D., "The probability distribution of x-ray intensities.II.experimental investigation and the x-ray detection of centre of symmetry" **Acta Cryst.**, 3, 210-214 (1950).
35. Germain, G., Main, P., Woolfson, M.M., " The application of phase relationships to complex structures III. The optimum use for phase relationships", **Acta Cryst.**, A27, 368-376 (1971).
36. Buerger, M.J., "Crystal Structure Analysis", **John Wiley and Sons Inc.**, NewYork, 130-135 (1960).
37. Wilson, A. J. C., "The probability distribution of x-ray intensities.VIII. a note on the compensation for excess average intensity" **Acta Cryst.**, 17, 1591-1592 (1964).
38. Sheldrick, G. M., "SHELXL-93, A Program for the Refinement of Crystal Structures", **University of Göttingen**, Germany, (1993).
39. Enraf-Nonius, "CAD-4 Express Software. Version 1.1.", **Enraf-Nonius**, Delft, The Nedharlands, (1993).
40. Sheldrick, G. M., "SHELXS-97 Program for the Solution of crystal structures", **University of Göttingen**, Germany, (1997).

41. Sheldrick, G. M., "SHELXL-97, A Program for the refinement of crystal structures", *University of Göttingen*, Germany, (1997).
42. Farrugia, L.J., "WinGX Suite for single crystal small molecule crystallography", *J. Appl. Cryst.*, 32, 837-839 (1999).
43. Stoe & Cie "X-AREA (Version 1.18) and X-RED (Version 1.04).", *Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, (2002).*
44. Brandenburg, K., "DIAMOND. Version 2.1e.", *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany, (2001).
45. Sheldrick, G. M., SHELXS-86, "Solution of Crystal Structure Program", *University of Göttingen*, Germany, (1986).
46. Tezcan, H., Can, Ş., Tezcan, R., "The synthesis and spectral properties determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans", *Dyes and Pigments*, 52, 121-127 (2002).
47. Fun, H., Kandasamy, S., Lu, Z., Duan, C., Tian, Y., You, X., "p-methoxybenzaldehyde nicotinoylhydrazone dihydrate", *Acta Cryst.*, C52, 982-988 (1996).
48. Shanmuga Sundara Raj, S., Fun, H.-K., Lu, Z.-L., Xiao, W., Tong, X.-Y. & Kang, B.-Z., "p-methoxybenzaldehyde isonicotinoylhydrazone monohydrate", *Acta Cryst.*, C55, 942-944 (1999).
49. Shanmuga Sundara Raj, S., Fun, H.-K., Lu, Z.-L., Xiao, W., Gong, X.-Y. & Gen, C.-M., "p-methoxybenzaldehyde benzoylhydrazone monohydrate", *Acta Cryst.*, C56, 1013-1014 (2000).
50. Domiano, P., Nardelli, M., Balsamo, A., Macchia, B. & Macchia, F., "Crystal and structure of p-methoxybenzyl 2 α -methyl-2 β (R)-acetoxy-8-methoxymethyl-6 β -phenoxyacetomidopenam-3 α -carboxylate", *Acta Cryst.*, B35, 1363-137 (1979).
51. Bondi, A., "Van der waals volumes and radii", *J. Phys. Chem.*, 68, 441-451 (1964).
52. Tosi, G., Cardellini, L., Bocelli, G., "Charge-Transfer complexes of hydrazones", *Acta Cryst.*, B44, 55-63 (1998).
53. Tunç, T., Sarı, M., Yağbasan, R., Tezcan, H., Şahin, E., "N-(4-Methoxybenzylidene)-N'-(2-pyridyl)hydrazine", *Acta Cryst.*, C59, 192-193 (2003).

54. Tunç, T., Tezcan, H., Sarı, M., Büyükgüngör, O., Yağbasan, R., "N-(4-Nitrobenzylidene)-N'-phenylhydrazine", *Acta Cryst.*, C59, 528-529 (2003).
55. Sangeetha, N. R., Pal, S., Anson, C. E., Powell, A. K., "A one-dimensional assembly of copper(II) polhedra via dual use of hydrogen-bonding and pi-pi interaction", *Inorg. Chem. Com.*, 3, 415-419 (2000).
56. Mukhopadhyay, A., Padmaja, G., Pal, S., "Square-planar nickel(II) complexes with tridentate Schiff base and monodentate heterocycles", *Inorg. Chem. Com.* 6 381 (2003).
57. Badawy, S.S., Issa, Y.M., Abdel-Fattah, H.M., "Structural studies on new diphenyl formazans and their lanthanide(III) complexies", *Transition Met.Chem.*, 14, 401-406 (1989).
58. Ibrahim, Y.A., "Synthesis of formazan-3-yltriazolium salts: A new class of formazan and crown-formazan derivatives of expected useful applications", *Tetrahedron*, 53, 8507-8512 (1997).
59. Kozlova, N.N., Starikova, Z.A., Agre, V.M., Chernikova, N. Yu., D'yakova, I. A., " Unusually short intramolecular N-H...N hydrogen bond in 15,16-dihydro-7-phenyl-5H-dibenzo-[b, i]-[1,11,4,5,7,8]-dioxatetraazacylotridecyne", *Journal of Structural Chemistry*, 32, 4, 552-555 (1991).
60. Tezcan, H., Doktora Tezi, " Bazı Süstitüe 1,3,5-Trifenilformazanların UV-Görünür Bölge Soğurma Spektrumlarının İncelenmesi" *İnönü Üniversitesi*, 21-22, Malatya. (1984).

ÖZGEÇMİŞ

01.12. 1968 yılında Düzce'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Düzce ve İstanbul'da çeşitli okullarda tamamladı. Düzce lisesinden mezun olduktan sonra 1986 yılında Gazi Üni. Gazi Eğt. Fak. Fizik Öğr. bölümüne girdi. Temmuz 1990'da bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üni. Fen Bil. Enst. Fizik Eğt. programında yüksek lisans eğitimine başladı. Süperiletken kalın film yapımı ve elektiriksel özelliklerinin incelenmesi konulu teziyle yüksek lisans eğitimini tamamladı. 1991-1992 yıllarında toplam 6 ay O.D.T.Ü'de M.E.B personeli olarak temel ve alan İngilizce eğitimi aldı. 1994-1995 yılları arasında Muş Merkez Komutanlığında yedek subay olarak görev yaptı. 1996-1997 yıllarında Devlet Lisan Merkezinde 1 yıl süreyle Fransızca eğitimi aldı. 1991 yılından beri Sincan İbn-i Sina Lisesi Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır