



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI HİDRAZON TÜREVLERİNİN X-IŞINI KIRINIM
YÖNTEMİ İLE YAPI ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Raziye ÇATAK ÇELİK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nefise DİLEK

AKSARAY, 2015

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122310413 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Raziye ÇATAK ÇELİK”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BAZI HİDRAZON TÜREVLERİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI ANALİZİ” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Doç. Dr. Nefise DİLEK	
	Aksaray Üniversitesi	
İkinci Tez Danışmanı :	Doç. Dr. Tuncay TUNÇ	
	Aksaray Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ	
	Gazi Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Engin DELİGÖZ	
	Aksaray Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Nefise DİLEK	
	Aksaray Üniversitesi	

Teslim Tarihi: 24 Aralık 2014

Savunma Tarihi: 27 Ocak 2015

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Raziye ÇATAK ÇELİK

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, bir Schiff bazı ligandı olan bazı hidrazon türevlerinin x-ışını kırınım yöntemi ile yapıları araştırılmıştır. Hidrazonlarla ilgili çalışmaların artmasına neden olan en önemli özellikleri, fizyolojik aktif olmalarıdır. Tıpta, teknolojiye ve kimyada kullanım alanları yaygındır. Zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanıldıkları bilinmektedir. Bu komplekslerin antitüberküler, antibakteriyel, antitümöral ve antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

Çalışmamızda sentezlediğimiz hidrazon türevleri, Doç. Dr. Tuncay TUNÇ' un Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen 2013/36 kodlu “Bazı Hidrazon Türevlerinin Sentezlenerek, Spektroskopik ve X-ışınları Kırınım Yöntemi ile Yapılarının Aydınlatılması ve Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması”, isimli projesiyle alınan kimyasal malzemeler kullanılarak elde edilmiştir. Tek kristalleri elde edilen bu bileşiklerin şiddet verileri, Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi (ASÜBTAM), Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde toplanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Nefise DİLEK' e, kristallerin sentezlenmesinde ve kimyasal yorumlarında yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tuncay TUNÇ' a, sevgisi, desteği ve sabrıyla her zaman yanımda olan sevgili eşime, güç kaynağım, gün ışığım, kalp atışım, kuzucuğum canım oğluma ve kıymetli aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR..	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPILAR	8
2.1 Kristal.....	8
2.2 Kristal Sistemleri.....	9
2.3 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	12
2.4 Kristal Simetrisi	13
2.4.1 Saf simetri elemanları	13
2.4.2 Karışık simetri elemanları	15
2.5 Uzay Grubu	16
3. X-IŞINLARI İLE KRİSTAL YAPININ ETKİLEŞMESİ	19
3.1 X-ışınları	19
3.2 X-ışınlarının Oluşumu.....	20
3.3 X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması ve Kırınımı	25
3.4 Yapı Faktörü ve Şiddet.....	26
3.5 Şiddet Düzeltmeleri.....	29
3.5.1 Skala faktörü (K) düzeltmesi	29
3.5.2 Lorentz faktörü (L) düzeltmesi	29
3.5.3 Polarizasyon faktörü (P) düzeltmesi	31
3.5.4 Sıcaklık faktörü (T) düzeltmesi.....	33
3.5.5 Soğurma faktörü (A) düzeltmesi	36
3.5.6 Sönüm faktörü (E) düzeltmesi	38
3.6 Difraktometre	39
4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	44
4.1 Fourier Analizi ve Faz Problemi	44
4.2 Patterson Yöntemi	46
4.3 Direkt Yöntemler	48
4.4 Birim ve Normalize Yapı Faktörü.....	50
4.5 Eşitsizlik Bağlılıkları.....	52
4.5.1 Harker ve Kasper eşitsizlikleri	52
4.5.2 Karle ve Hauptman Eşitsizlikleri	53
4.5.3 Sayre eşitsizliği	54
4.5.4 Genel faz belirleme yöntemleri	57
5. KRİSTAL YAPI ARITIMI	60

5.1 Fark Fourier Yöntemi.....	60
5.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	64
5.3 Yapı Çözümü İçin Kriterler	65
5.3.1 R_{int} ve R_{sigma} değerleri.....	65
5.3.2 Güvenilirlik faktörü (R)	66
5.3.3 Yerleştirme faktörü (Goodness of Fit)	67
5.3.4 Fark fourier haritası.....	67
5.3.5 Tahmini standart sapmalar	68
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	69
6.1 Kristal Seçimi.....	69
6.2 2-[(2E)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali	73
6.2.1 Kristalin elde edilmesi	73
6.2.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	74
6.3 2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	81
6.3.1 Kristalin elde edilmesi	81
6.3.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	82
6.4 2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	88
6.4.1 Kristalin elde edilmesi	88
6.4.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	89
6.5 2-[(2E)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	94
6.5.1 Kristalin elde edilmesi	94
6.5.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	95
6.6 2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	101
6.6.1 Kristalin elde edilmesi	101
6.6.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	102
6.7 2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	109
6.7.1 Kristalin elde edilmesi	109
6.7.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	110
6.8 2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	115
6.8.1 Kristalin elde edilmesi	115
6.8.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	116
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	123
7.1 2-[(2E)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali	123
7.2 2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	124
7.3 2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	124
7.4 2-[(2E)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	125
7.5 2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	126
7.6 2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	127
7.7 2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali.....	128
7.8 Kristal Yapıların Karşılaştırılması	129
KAYNAKLAR	133
ÖZGEÇMİŞ	140

ÖZET

BAZI HİDRAZON TÜREVLERİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI ANALİZİ

Bu çalışmada, tıpta, teknolojiye ve kimyada kullanım alanı bulunan bazı hidrazon bileşikleri sentezlendi. 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-6-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=3,9415(3)\text{\AA}$, $b=22,8712(19)\text{\AA}$, $c=12,3809(10)\text{\AA}$, $\beta=95,149(4)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/n$], 2-[(2*E*)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=11,8222(8)\text{\AA}$, $b=4,7404(3)\text{\AA}$, $c=21,0673(16)\text{\AA}$, $\beta=102,220(5)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/c$], 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=8,6023(2)\text{\AA}$, $b=6,42240(10)\text{\AA}$, $c=21,0415(5)\text{\AA}$, $\beta=98,8990(10)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/c$], 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=5,0964(5)\text{\AA}$, $b=10,1512(7)\text{\AA}$, $c=11,4388(9)\text{\AA}$, $\alpha=105,042(5)^\circ$, $\beta=99,652(6)^\circ$, $\gamma=91,063(5)^\circ$, triklinal, $P \bar{1}$], 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=12,2031(10)\text{\AA}$, $b=3,8727(3)\text{\AA}$, $c=23,0637(19)\text{\AA}$, $\beta=92,285(4)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/c$], 2-[(2*E*)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=4,6721(6)\text{\AA}$, $b=10,3141(12)\text{\AA}$, $c=23,763(3)\text{\AA}$, $\beta=93,140(6)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/c$], 2-[(2*E*)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [$a=5,4814(7)\text{\AA}$, $b=18,720(3)\text{\AA}$, $c=11,2405(15)\text{\AA}$, $\beta=100,430(8)^\circ$, monoklinik, $P 2_1/c$] kristallerinin x-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile yapı çözümü yapıldı. Yapı analizinde kullanılan kırınım verileri Bruker Smart Breeze difraktometresinde toplanmıştır. Toplanan verilere multi-scan yöntemi ile soğurma düzeltmesi uygulanmıştır. Kristal yapıları, SHELXS-97 programı yardımıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-2013 programı yardımıyla en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır. Molekülün birim hücre içindeki durumu, moleküller arası etkileşimler ve hidrojen bağı geometrisi PLATON programı ile belirlenmiştir. Moleküler diyagram ve şekiller ChemSketch ve ORTEPIII programları kullanılarak çizilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Hidrazon, X-ışını, Kırınım, Kristal yapı çözümü

ABSTRACT

THE STRUCTURE ANALYSIS OF SOME HYDRAZONE COMPLEXES BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

In this study, a series of hydrazone compounds synthesized that have found widespread application in medicine, technology and chemistry. 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-6-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=3,9415(3)Å, *b*=22,8712(19)Å, *c*=12,3809(10)Å, β =95,149(4)°, monoclinic, *P* 2₁/*n*], 2-[(2*E*)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=11,8222(8)Å, *b*=4,7404(3)Å, *c*=21,0673(16)Å, β =102,220(5)°, monoclinic, *P* 2₁/*c*], 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=8,6023(2)Å, *b*=6,42240(10)Å, *c*=21,0415(5)Å, β =98,8990(10)°, monoclinic, *P* 2₁/*c*], 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=5,0964(5)Å, *b*=10,1512(7)Å, *c*=11,4388(9)Å, α =105,042(5)°, β =99,652(6)°, γ =91,063(5)°, triclinic, *P* $\bar{1}$], 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=12,2031(10)Å, *b*=3,8727(3)Å, *c*=23,0637(19)Å, β =92,285(4)°, monoclinic, *P* 2₁/*c*], 2-[(2*E*)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=4,6721(6)Å, *b*=10,3141(12)Å, *c*=23,763(3)Å, β =93,140(6)°, monoclinic, *P* 2₁/*c*], 2-[(2*E*)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine [*a*=5,4814(7) Å, *b*=18,720(3) Å, *c*=11,2405(15) Å, β =100,430(8)°, monoclinic, *P* 2₁/*c*] crystals have been determined by x-ray diffraction method. Diffraction data used for structure analysis were collected on an Bruker Smart Breeze diffractometer. An absorption correction based on multi-scan method was applied to collected data. The crystal structures have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-2013. The state of the molecule in the unit cell, intermolecular interactions and hydrogen bonding geometries were determined by PLATON. The figures of molecules and chemical diagrams were drawn by ChemSketch and ORTEP III programs.

Keywords : Hydrazone, X-ray, Diffraction, Crystal structure determination

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonu	2
Şekil 1.2: Hidroksil grubu içeren Schiff baz ligandı.	3
Şekil 1.3: Bir hidrazon eldesi için genel denklem.	3
Şekil 1.4: Alkan eldesi için bir aldehit ya da ketonun Wolff-Kishner reaksiyonu. .	4
Şekil 1.5: İzomerlerin gruplandırılması.	6
Şekil 1.6: Cis (Z) ve trans (E) izomerleri.	7
Şekil 2.1: Nokta örgü (Cullity, 1978) ve birim hücre (Giacovazzo vd., 2011).	9
Şekil 2.2: Bravais örgüleri.	11
Şekil 2.3: Miller indisleri ile düzlemin gösterimi.	13
Şekil 2.4: (a) simetri merkezi (b) ayna düzlemi (c) dönme simetrisi (d) kayma düzlemi (e) 2_1 vida eksen.	15
Şekil 2.5: $P \bar{1}$ uzay grubu (International Tables for Crystallography Volume A'dan alınmıştır).	17
Şekil 2.6: (a) $P 2_1/c$ (b) $P 2_1/n$ uzay grupları (International Tables for Crystallography Volume A' dan alınmıştır).	18
Şekil 3.1: X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri.	20
Şekil 3.2: X-ışını tüpünün genel yapısı.	21
Şekil 3.3: Mo x-ışını tüpü.	21
Şekil 3.4: Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibden hedefin x-ışını spektrumu.	22
Şekil 3.5: Çekirdek yapısı ve K_α , K_β ışınlarının oluşumu.	24
Şekil 3.6: Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması.....	26
Şekil 3.7: Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi.	30
Şekil 3.8: X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması.....	32
Şekil 3.9: Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi (rasgele yönelmiş durum).....	36
Şekil 3.10: Verilen saçılma açısı 2θ için, kristal içindeki saçılma noktalarının konumlarına bağlı olarak gelen ve saçılan ışınların yönleri.	38
Şekil 3.11: Kristale gelen ve kırınıma uğrayan x-ışınları (Woolfson, 1987).	39
Şekil 3.12: Ewald küresi.	40
Şekil 3.13: 3-eksen difraktometre gonyometresinin genel eksenleri.	41
Şekil 3.14: Smart Breeze gonyometresinin bileşenleri.	42
Şekil 3.15: Bruker Smart Brezeetek kristal difraktometresinin iç görünümü.	42
Şekil 3.16: Bruker Smart Brezeetek kristal difraktometresinin bileşenleri.	43
Şekil 4.1: Üç atomun katkıda bulunduğu bir kristal yapı faktörü için faz vektörü diyagramı.	45
Şekil 4.2: Birim hücre ve Patterson birim hücresi.	48
Şekil 4.3: Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(r)$ ve $\rho(r)^2$ dağılımı.	55
Şekil 5.1: Atomik konumlardan kaynaklanan hatalar.	62
Şekil 5.2: Termal titreşim parametrelerinden kaynaklanan hatalar.	62

Şekil 5.3: Anizotropik sıcaklık faktörü dikkate alınmadığı durumda elektron yoğunlukları farkı (Woolfson, 1979).	63
Şekil 6.1: Çapraz polarize ile inceleme.	69
Şekil 6.2: Tek kristal örnekleri.	70
Şekil 6.3: Kristalin seçimi ve boyutunun ayarlanması.	71
Şekil 6.4: Gonyometre başlığının detaylı görünümü.	71
Şekil 6.5: Merkez konumu.	72
Şekil 6.6: İlk monte edilen kristal ve merkezlenmiş kristal.	72
Şekil 6.7: Kaliteli kristal yansıması.	73
Şekil 6.8: Kalitesiz kristal yansıması.	73
Şekil 6.9: Kristalin oluşum tepkimesi.	74
Şekil 6.10: Kristalin video kamera görüntüsü.	74
Şekil 6.11: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	76
Şekil 6.12: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>a</i> eksenı boyunca paketlenişı.	80
Şekil 6.13: Kristalin oluşum tepkimesi.	81
Şekil 6.14: Kristalin video kamera görüntüsü.	81
Şekil 6.15: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	83
Şekil 6.16: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>b</i> eksenı boyunca paketlenişı.	87
Şekil 6.17: Kristalin oluşum tepkimesi.	88
Şekil 6.18: Kristalin video kamera görüntüsü.	88
Şekil 6.19: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	90
Şekil 6.20: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>b</i> eksenı boyunca paketlenişı.	94
Şekil 6.21: Kristalin oluşum tepkimesi.	95
Şekil 6.22: Kristalin video kamera görüntüsü.	95
Şekil 6.23: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	97
Şekil 6.24: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>a</i> eksenı boyunca paketlenişı.....	101
Şekil 6.25: Kristalin oluşum tepkimesi.	102
Şekil 6.26: Kristalin video kamera görüntüsü.	102
Şekil 6.27: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	104
Şekil 6.28: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>b</i> eksenı boyunca paketlenişı.	108
Şekil 6.29: Kristalin oluşum tepkimesi.	109
Şekil 6.30: Kristalin video kamera görüntüsü.	109
Şekil 6.31: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.	111

Şekil 6.32: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>c</i> eksenini boyunca paketlenişi.	115
Şekil 6.33: Kristalin oluşum tepkimesi.	116
Şekil 6.34: Kristalin video kamera görüntüsü.	116
Şekil 6.35: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla verilmiştir.	118
Şekil 6.36: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün <i>b</i> eksenini boyunca paketlenişi.	122
Şekil 7.1: Moleküllerdeki hidrazon köprülerine ait dihedral açılar ve moleküller arası hidrojen bağları.	131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1:	Kristal sistemleri, sistemlere ait örgü parametreleri, bravais örgüsü ve örgü sembolleri.	10
Çizelge 4.1:	Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan dağılımlardan elde edilen E ' nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri.	52
Çizelge 6.1:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.	77
Çizelge 6.2:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç)	78
Çizelge 6.3:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$).	78
Çizelge 6.4:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).	79
Çizelge 6.5:	Kristalin, hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$). ..	79
Çizelge 6.6:	Kristalin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$). ..	79
Çizelge 6.7:	Hidrojen bağ geometrisi($\text{\AA},^\circ$).	80
Çizelge 6.8:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.....	84
Çizelge 6.9:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç).	85
Çizelge 6.10:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termalparametreleri ($\text{\AA}^2$).	85
Çizelge 6.11:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).	86
Çizelge 6.12:	Kristalinhidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).	86
Çizelge 6.13:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$). ..	86
Çizelge 6.14:	Hidrojen bağ geometrisi($\text{\AA},^\circ$).	87
Çizelge 6.15:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.....	91
Çizelge 6.16:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç).	92
Çizelge 6.17:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$).	92
Çizelge 6.18:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).	93
Çizelge 6.19:	Kristalinhidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$).	93
Çizelge 6.20:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$). ..	93
Çizelge 6.21:	Hidrojen bağ geometrisi($\text{\AA},^\circ$).	94
Çizelge 6.22:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.	98
Çizelge 6.23:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç).	99
Çizelge 6.24:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$).	99
Çizelge 6.25:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).	100
Çizelge 6.26:	Kristalinhidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$). ..	100

Çizelge 6.27:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)	100
Çizelge 6.28:	Hidrojen bağ geometrisi(Å,°).	101
Çizelge 6.29:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.	105
Çizelge 6.30:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç).	106
Çizelge 6.31:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å ²).	106
Çizelge 6.32:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).	107
Çizelge 6.33:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°). ..	107
Çizelge 6.34:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).	107
Çizelge 6.35:	Hidrojen bağ geometrisi(Å,°).	108
Çizelge 6.36:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.	112
Çizelge 6.37:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç).	113
Çizelge 6.38:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å ²).	113
Çizelge 6.39:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).	114
Çizelge 6.40:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°). ..	114
Çizelge 6.41:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).	114
Çizelge 6.42:	Hidrojen bağ geometrisi(Å,°).	115
Çizelge 6.43:	Kristal içeriği ve deneysel veriler.	119
Çizelge 6.44:	Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç)	120
Çizelge 6.45:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å ²).	120
Çizelge 6.46:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).	121
Çizelge 6.47:	Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°). ..	121
Çizelge 6.48:	Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).	121
Çizelge 6.49:	Hidrojen bağ geometrisi(Å,°).	122
Çizelge 7.1:	Sentezlediğimiz yapılar ile benzer yapıların bağ uzunlukları yönünden karşılaştırılması.	132
Çizelge 7.1:	Sentezlediğimiz yapılar ile benzer yapıların bağ uzunlukları yönünden karşılaştırılması.	132

SİMGELER DİZİNİ

a, b, c, α, β, γ	Birim hücre parametreleri
Z	Birim hücredeki molekül sayısı
h, k, l	Miller indisleri
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı
R	Güvenilirlik faktörü
wR	Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
Goof	Yerleştirme faktörü
F_{hkl}	Yapı faktörü
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
I	Şiddet
K	Ölçek faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
T	Sıcaklık faktörü
A	Soğurma faktörü
E	Sönüm Katsayısı
ρ	Elektron yoğunluğu
U	Birim yapı faktörü
E	Normalize yapı faktörü

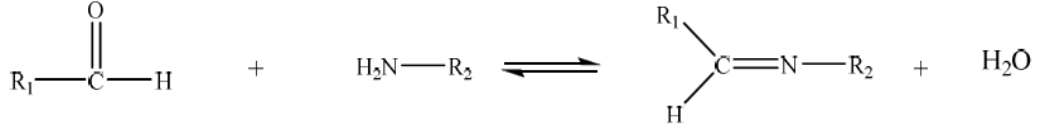
1. GİRİŞ

Bu çalışmada kullanılan ve bir Schiff bazı ligandı olan hidrazon türevleri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki Yapısal Analiz Laboratuvarında, tarafımızdan sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen hidrazon bileşikleri saflaştırılmış ve tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristalleri elde edilen komplekslerin şiddet verileri yine aynı laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde, Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalga boylu MoK α ışınımı kullanılarak toplanmış ve yapı çözümüne geçilmiştir. Direk yöntemler kullanılarak SHELXS-97 programı ile hidrojenler dışındaki atom konumları belirlenerek çözüm yapılmıştır. Yapı çözümü sonunda elde edilen model yapıda gerekli düzeltmeler yapılarak arıtıma geçilmiştir. En küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemi kullanılarak SHELXL-2013 programı ile arıtım yapılmıştır. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edilmiştir. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulunmuştur. Sonrasında hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik olarak alınarak arıtıma devam edilmiştir. Arıtım sonucunda molekülün şekli ORTEP-III programı ile çizilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılmıştır. Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür.

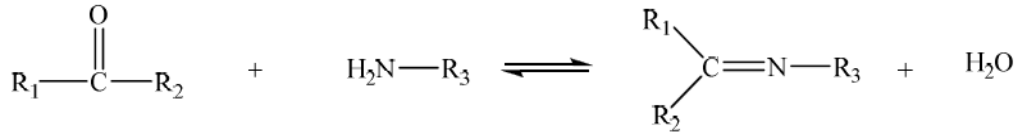
Schiff bazları ilk kez 1869 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda Schiff bazları ve onların geçiş metali kompleksleri büyük önem kazanmıştır (Schiff, 1869). Schiff bazlarını ligand olarak ilk kez Pfeiffer 1932 yılında kullanmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondenzasyon ürünleri Schiff bazlarıdır (Tüzün, 1996).

Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çift bağı meydana gelir.

Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir. Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları Şekil (1.1)'de gösterilmiştir (Beyer, 1980).



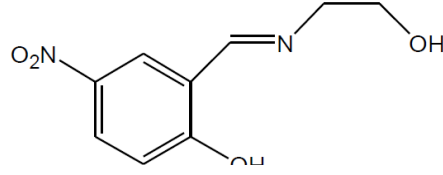
(a)



(b)

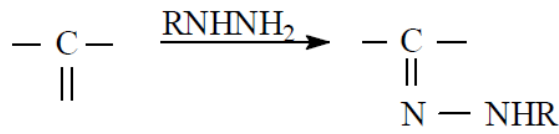
Şekil 1.1: Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonu.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşiklerdir. Yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapı oluşturabilmektedirler. Donör atomlarının tipi ve sayısı, oluşan kompleks yapısına etki eder. Fakat oluşan kompleks yapı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bu yüzden biyokimyasal reaksiyonların açıklanmasında N, S, O donör atomları içeren ligandların çeşitli metallerle verdiği kompleksler model olarak seçilmekte, bunların koordinasyon geometrileri, metal-donör atom bağ uzunlukları ve kararlılıkları incelenmektedir (Marchetti vd. 1999, Kianfar ve Nejad 2009, Keypour vd. 2009). Ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen Şekil (1.2)'de görüldüğü gibi hidroksil grubudur (Patai, 1970).



Şekil 1.2: Hidroksil grubu içeren Schiff baz ligandı.

Bir aldehit veya keton ile bir hidrazinin yoğunlaşma ürünü hidrazon olarak adlandırılır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Bir hidrazon eldesi için genel denklem.

Fenilhidrazinler aldehit ve ketonlarla düzenli yoğunlaşarak fenilhidrazonları verir ve bunlar, genellikle keskin erime noktasına sahip kristal yapıli bileşiklerdir. Dolayısıyla hidrazonların elde edilmesi aldehit ve ketonların açıklanmasında kullanılabilir. Bu amaç için oksimler de kullanılmakla birlikte yüksek molekül ağırlıkları nedeniyle ve çözültiden kolay izole edilip kristallendirilmeleri nedeniyle hidrazonlar tercih edilirler. Düşük alifatik aldehit ve ketonların fenilhidrazonları, çoğunlukla düşük erime noktasına sahiptirler ve bazı ayırt edici amaçların tanımı için uygun değildir (Smith 1966, Overberger vd. 1966, Pratt 1961, Bilmann 1958).

Bir keton ve aldehitin bir hidrazin (H_2NNH_2) ile KOH ortamında, imin oluşturma reaksiyonu ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak N.M. Kishner ve Ludwig Wolff tarafından keşfedilmiştir (Kishner 1911, Wolff 1912). Bu bir keton ve aldehiti bir alkana çevirmek için geçerli bir metottur. $\text{R}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}_2$ Wolff-Kishner reaksiyonunun orijinali 240 °C gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılarak oda sıcaklığı civarında da reaksiyon gerçekleşebilir.

Wolff-Kishner reaksiyonu bir hidrazon ara formuna neden olmaktadır ($\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}_2$). 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

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\
 \updownarrow \\
 \text{N}-\text{NH}_2 \\
 \parallel \\
 \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\
 \updownarrow \text{:OH}^- \\
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{N}^--\text{H} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array} & \longleftrightarrow & \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array} \\
 \updownarrow \text{H}_2\text{O} & & \\
 \begin{array}{c} \text{N}^--\text{H} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R}' \end{array} & \xrightarrow{\text{:OH}^-} & \begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \\
 \downarrow & & \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R}' \end{array} & + & \text{N} \equiv \text{N} + \text{H}_2\text{O}
 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{O} \\
 \downarrow \\
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}
 \end{array}$$

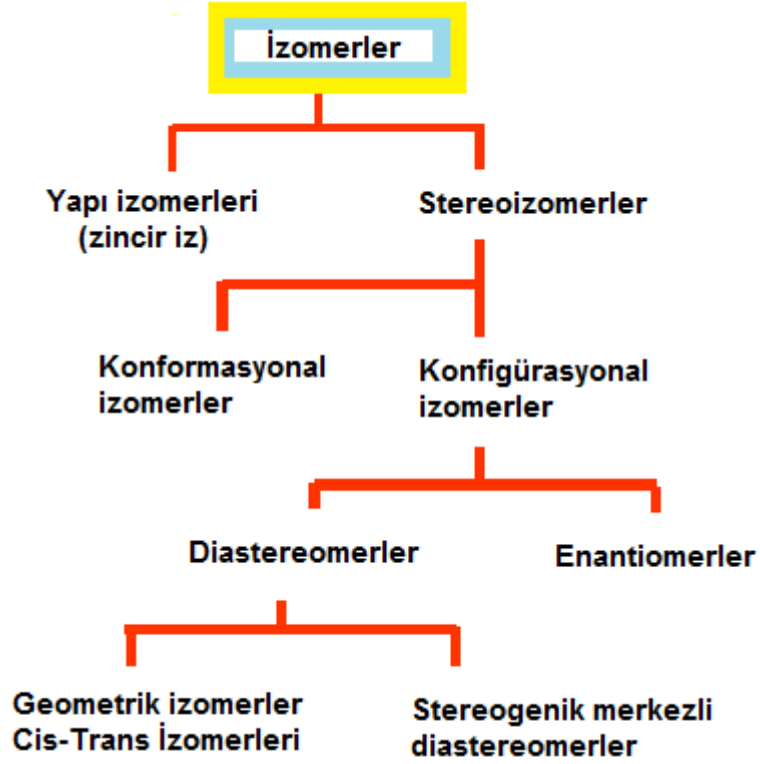
Hidrazonlar, eser metal iyonlarının spektrometrik ve fluometrik açıklanmasında şelat ligantlar olarak kullanılmaktadır (Herac vd. 1991, Galiano-Roth ve Collum 1988). Hidrazonlarla ilgili çalışmaların artmasına neden olan en önemli özellikleri, fizyolojik aktif olmalarıdır. Tıpta, teknolojiye ve kimyada kullanım alanları

yaygındır (Fazlic vd., 1991). Bugüne kadar, zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanıldıkları bilinmektedir (Singh 1982, Goyal 1992). Örneğin; tüberküloz, cüzam, lösemi, zihinsel rahatsızlıklar, kötü huylu tümörler gibi çeşitli hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu komplekslerin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd. 1982, Singh ve Rana 1986, West ve Pannell 1989).

Hidrazon yapısındaki bileşikler, antitüberküler, antibakteriyel ve antitümöral aktivite göstermektedir (Reddy ve Reddy, 2000). Azo ve hidrazo bileşikleri gıda, ilaç, kozmetik, tekstil, plastik sanayinde, uçak sanayinde (bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak), televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde, kauçuk üretiminde, madeni yağlarda, ürün kayıplarına neden olan patojen mantarlara karşı mücadelede, organizma için önemli olan K-amino asitlerin sentezinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, tarımda, polimer ve pestisitlerin üretiminde, elektronik ve matbaacılık endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır (Burger 1973, Chakravorty 1974, Sigman vd. 1979, Allan vd. 1992, Karipcin ve Karataş 2001). Teknolojinin gelişmesi ve sanayileşmeyle bağlantılı olarak genellikle gıda endüstrisinde azo bileşiklerinin kullanımı artmıştır. Bazı azo boyar maddelerle beslenen sıçan ve farelerde hepatik tümör oluşumu belirlenmiştir. Bugüne kadar pek çok azo bileşiği karsinojenik, mutajenik ve genotoksik etki potansiyelleri bakımından test edilmiştir. Azo bileşikler kimyasal tepkimelerinde oluşan aromatik primer aminlerden dolayı toksik etkiler göstermektedirler. Bu nedenle toksik etki göstermeyen yeni boyar özellikli bileşikler geliştirmek için, son yıllarda farklı yapısal özellikleri olan pigmentler üzerinde çalışmalar oldukça fazladır (Sastre vd., 2000). Hidrazon yapısındaki boyar maddelerin azo bileşiklerinden daha az toksisiteye sahip oldukları bilinmektedir.

Bununla birlikte çok çekirdekli Schiff bazı geçiş metali komplekslerinin yapısal ve manyetik özellikleri, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Ni vd. 2007, Shen vd. 2004, Si vd. 2003, Miyasaka vd. 1998).

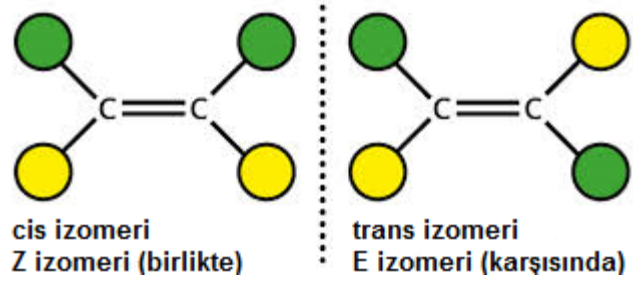
Sentezlediğimiz hidrozon serisi birbirlerinin geometrik izomeri olan *E* konfigürasyonunda oluşan yapılardır. İzomerlik kapalı formülleri aynı, açık formülleri farklı olan bileşikleri ifade etmektedir. İzomerliğin alt grupları ile tam bir gösterimi Şekil (1.5)’ te verilmiştir.



Şekil 1.5:İzomerlerin gruplandırılması.

Geometrik izomerlik, ligantların merkez atomu çevresinde farklı geometrilerde düzenlenmelerinden kaynaklanabildiği gibi, aynı geometrik şekilde ligantların farklı sıralanmalarından da kaynaklanabilir. Bu duruma en iyi örnek cis ve trans izomerleridir.

Şekil (1.6)’ daki örnekte görüldüğü üzere merkez atoma bağlı olan ligantlardan aynı cins olanlar birbirine komşu ise cis-izomer, karşıt konumlarda ise trans-izomer oluşur. Benzer izomerlik π bağına göre atomların öncelik sırası belirlenerek de tanımlanabilir. Daha yüksek öncelikli atomlar ya da gruplar π bağı ile aynı yanda ise *Z* izomer (cis), karşıt yanlarında ise *E* izomer (trans) olarak adlandırılır. Atomların öncelik sırası atom numaralarına göre belirlenir. Atom numarası en büyük olan, en öncelikli atomdur (Fessenden vd., 2001).



Şekil 1.6: Cis (*Z*) ve trans (*E*) izomerleri.

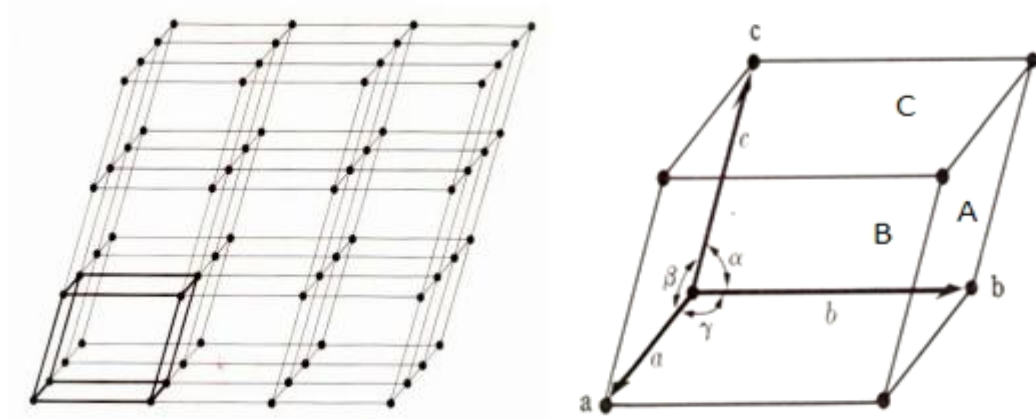
2. KRİSTAL YAPILAR

2.1 Kristal

Kristal, atomların üç boyutlu uzayda periyodik bir desen ile düzenlenmesi sonucunda oluşan katı bir madde olarak tanımlanabilir. Gerçekte kristallerin amorfllardan, sıvı, gaz ve plazmalardan farklılık göstermesinin nedeni, kristal dışındaki yapıların periyodikliğin temel gereksinimi olan atomik düzenlemelere sahip olmamalarıdır (Cullity, 1978).

Genellikle kristaller hakkında düşünürken, uzayda kristalleri oluşturan gerçek atomlar ve bu atomların oluşturduğu periyodik düzen ihmal edilebilir. Bunun yerine kristal atomları hayali noktalar kümesi olarak gerçek kristali oluşturan bir kafes (örgü) olarak düşünülebilir. Bu hayali noktalar kümesindeki tüm noktalar uzayda her biri birbiriyle özdeş komşu noktalar grubunu meydana getirecektir. Bu özdeş noktalar grubunun uzayda bir araya gelmesiyle nokta örgü oluşur. Burada özdeş komşuluk, bir örgü noktası ile diğer bir başka örgü noktasından aynı yöne bakıldığında aynı şeyin görülmesini ifade eder.

Şekil (2.1)' de gösterilen örgüde tüm hücreler özdeş olduğu için herhangi birini birim hücre olarak yani kristali oluşturan en küçük hacimli parça olarak seçebiliriz. Birim hücrenin şekil ve büyüklüğü 3 vektörle tanımlanabilir. Başlangıç olarak kabul edilen bir noktadan hücrenin diğer köşelerine kristalografik eksenler olarak adlandırılan $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunlukları (a, b, c) ve aralarındaki açılar (α , β , γ) olarak ifade edilir. Bu uzunluk ve açılar örgü sabitleri ya da birim hücre parametreleri olarak adlandırılır. Burada $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ vektörleri sadece birim hücre vektörleri olarak tanımlansa bile tüm örgü noktaları boyunca öteleme bu vektörlerle sağlanır (Cullity 1978, Giacovazzo vd. 2011).



Şekil 2.1: Nokta örgü (Cullity, 1978) ve birim hücre (Giacovazzo vd., 2011).

2.2 Kristal Sistemleri

Üç boyutlu bir kristal örgüdeki örgü vektörleri $\vec{r}$ ve $\vec{r'}$ olmak üzere

$$\vec{r'} = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. T kristal öteleme vektörü olup;

$$T = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.2)$$

ile gösterilir. Burada (u, v, w) pozitif ve negatif değer alabilen tamsayılardır, $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ise ilkel örgü vektörleridir. Herhangi r ve r' noktalarından bakıldığında atomların dizilişi değişmeyecek şekilde (u, v, w) tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir.

Öteleme kristaller için önemli bir özelliktir. Tüm ötelemeler uzayda bir örgü oluşturur ve kristallerin yapısı örgü ile tanımlanır. Örgünün her düğüm noktasında baz adı verilen atom veya atom grupları bulunur. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta kristal öteleme vektörleri ile birbirine ötelenebilir ve (a, b, c) ilkel eksenleri ile ilkel hücre adı verilen bir prizma meydana gelir. İlkel hücreler kristal öteleme işlemlerini tekrar etmek suretiyle tüm uzayı doldurur (Kittel, 1996).

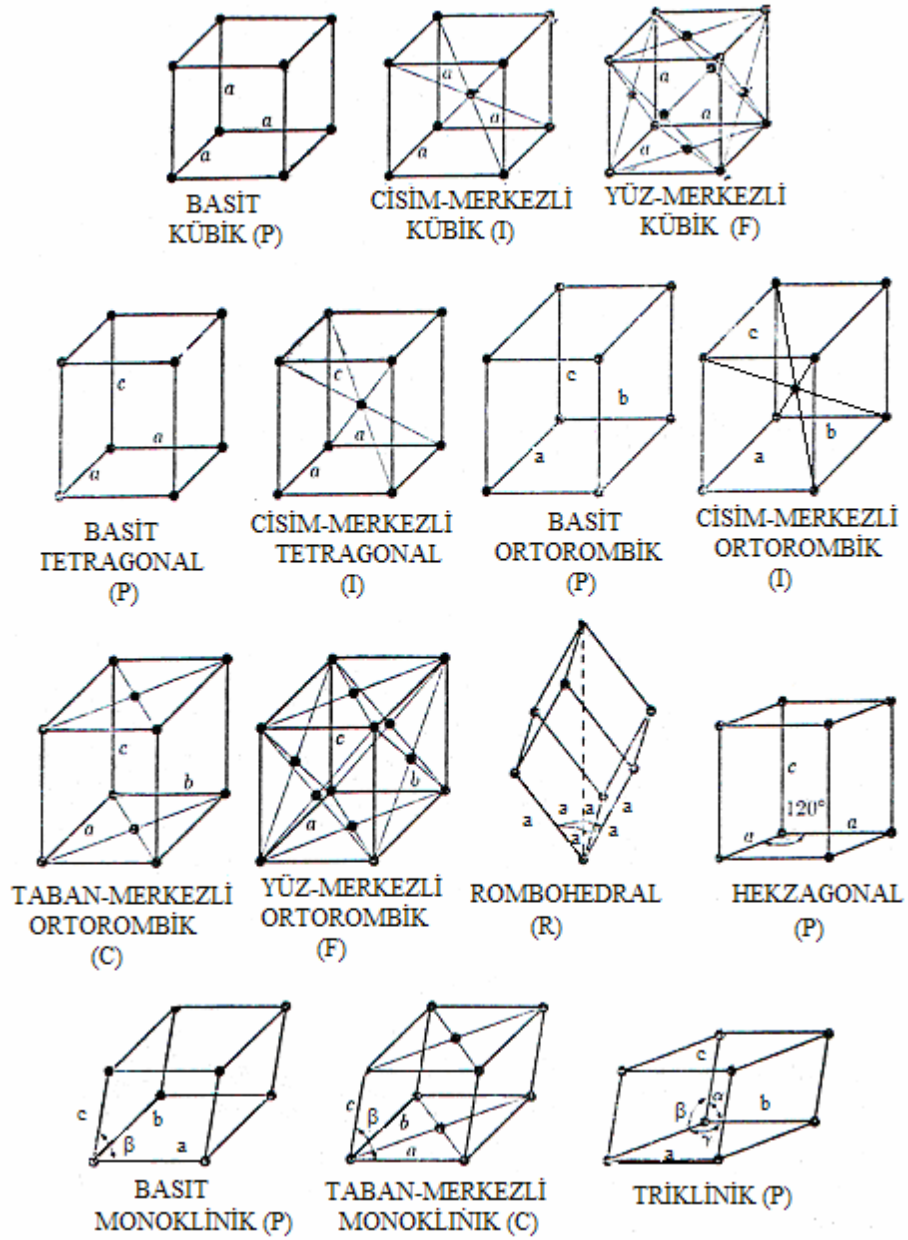
Birim hücre parametrelerinin uzunluk ve açı değerlerinin farklılaşması ile şekil ve boyutuna bağlı olarak farklı birim hücreler meydana gelmektedir. Bütün olası örgü noktalarını içeren sadece 7 farklı birim hücre elde edilmektedir. Bunlara kristal sistemleri adı verilir. Birim hücre örgü noktaları birim hücrenin köşelerinde, birim hücrenin hacim ve yüzlerinin merkezinde bulunabilir. 7 farklı nokta örgü 7 farklı

kristal sisteminin birim hücrelerinin köşelerine noktalar konularak elde edilebilir. Ayrıca nokta örgünün her bir noktasının uzayda özdeş komşuluğa sahip olması şartını sağlayan başka nokta dizilimleri de bulunmaktadır.

Bravais 1848’ de kristal sistemleri ve bunlar içerisindeki atomların olası olan tüm konumlarını dikkate alarak 14 tane nokta örgünün mümkün olabildiğini göstermiştir ve bunları Bravais örgüleri (Çizelge 2.1) olarak adlandırmıştır (Cullity, 1978). Bravais örgüleri Şekil (2.2)’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Kristal sistemleri, sistemlere ait örgü parametreleri, bravais örgüsü ve örgü sembolleri.

Kristal sistemi	Örgü parametreleri	Bravais Örgüsü	Örgü sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit, cisim merkezli ve yüz merkezli	P, I ve F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit ve cisim merkezli	P ve I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit, cisim merkezli yüz merkezli ve taban	P, I, F, C
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit ve taban merkezli	P ve C
Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P



Şekil 2.2: Bravais örgüleri (Cullity, 1978).

Primitif (basit) hücre, en basit hücredir ve hücre başına yalnızca bir örgü noktası içerir. Diğer hücreler birden çok örgü noktası içerebilir. Hücre içindeki örgü noktası sadece bu hücreye aitken, yüzündeki örgü noktası iki hücre tarafından ve köşesindeki örgü noktası ise sekiz hücre tarafından paylaşılmaktadır. Hücredeki örgü noktaları sayısı;

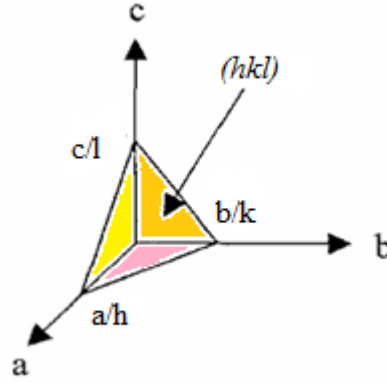
$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada N_i içteki noktaların sayısını, N_f yüzdeki noktaların sayısını ve N_c ise köşedeki noktaların sayısını göstermektedir.

Kristaller, kristal örgü ve ters örgü olmak üzere iki farklı örgüye sahiptir. Kristal örgü, bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsünü ifade ederken; ters örgü ise kristalin kırınım desenin görüntüsünü ifade eder. Bir kristal döndürüldüğünde hem kristal örgü hem de ters örgü döndürülmüş olur. Kristal örgü reel uzaydaki örgüdür. Ters örgü ise kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Kristal örgüdeki vektör uzunluk boyutunda, ters örgüdeki vektör ise (uzunluk)⁻¹ boyutundadır (Dikici, 1993). Ters örgüde her bir nokta kristal içindeki bir düzlem takımına karşılık gelir ve karşılık geldiği düzlem takımının yönelimi ve aralarındaki uzaklık hakkında bilgi verir (Aydoğan, 2011).

2.3 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristallerde örgü düzlem ve doğrultularını tanımlamaya yarayan özel yöntem kullanılmaktadır. Bu düzlemler, düzlemin kristal eksenini kestiği noktaların başlangıç noktasına olan uzaklığı cinsinden ifade edilebilir. Ancak düzlem eksenlerden birine paralel ise bu durumda paralel düzlemler kristal eksenini sonsuzda keserler. Bu durum kristal yapı analizi için sorun teşkil etmektedir. Miller farklı bir yöntem ortaya koyarak bu sorunu ortadan kaldırmıştır. Bu yöntemde her bir düzlem ailesi Miller indisleri adı verilen h, k, l tam sayılarıyla belirlenmektedir. Bu indisleri belirleyebilmek için öncelikle düzlemin a, b, c örgü parametrelerine göre kristal eksenini kestiği noktaların koordinatı belirlenir. Düzlemin eksen uzunlukları a, b, c ; düzlemin eksenleri kesme uzunlukları x, y, z ise; kesirsel eksen uzunlukları $x/a, y/b, z/c$ olur. Kesirsel eksen uzunluklarının tersleri alınıp; $a/x, b/y, c/z$ ifadesi elde edilir. Bu üç sayı en küçük tamsayıyı verecek şekilde bir sabit ile çarpılarak (hkl) Miller indisleri elde edilir. Miller indisleri düzlemin bir eksenini kestiği noktaların orijine olan uzaklıklarının tersidir (Aydoğan, 2011).



Şekil 2.3: Miller indisleri ile düzlemin gösterimi.

2.4 Kristal Simetrisi

Bir kristal simetri merkezine sahip ise, kristalin merkezinden geçen herhangi bir doğrultuya göre merkeze eşit uzaklıklarda birbiriyle özdeş atom ya da moleküller bulunur (Hammond, 2009). Bir yapı eğer belirli işlemlerle kendisiyle üst üste gelecek şekilde çakışıyorsa, bu yapı simetriktir denir. Bu işlemlere de simetri işlemleri adı verilir (Woolfson, 1979).

Simetri, kristali karakterize eden önemli bir özelliktir. Kristalin örgü noktası çeşitli simetri işlemleri ile kendisini tekrarlayabilir. Simetri işlemlerini saf simetri işlemleri ve karışık simetri işlemleri olarak iki grupta inceleyebiliriz.

2.4.1 Saf simetri elemanları

İki şekil herhangi bir yolla birbiri üzerine çakışıyorsa bu şekillere simetriktir deriz. En az bir noktayı kendisi ile çakıştıran simetri işlemleri grubuna “nokta grubu” simetri işlemleri adı verilir. Simetri eksen, ayna düzlemi, dönme eksen ve inversiyon eksen olmak üzere, temel olarak dört tane nokta grubu simetri işlemi vardır.

2.4.1.1 simetri merkezi

Bir noktaya göre, $\vec{r}$ vektör pozisyonunda bir atom varken, $-\vec{r}$ pozisyonunda da bir atom varsa, yapı simetri merkezine sahiptir. Şekil 2.4(a)’ da O noktasında simetri merkezi gösterilmiştir. A ve A₁ noktaları, O merkezine göre simetriktir.

2.4.1.2 ayna düzlemi (m)

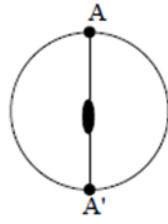
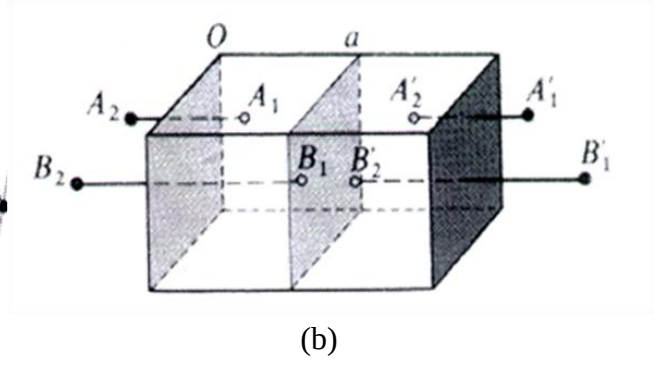
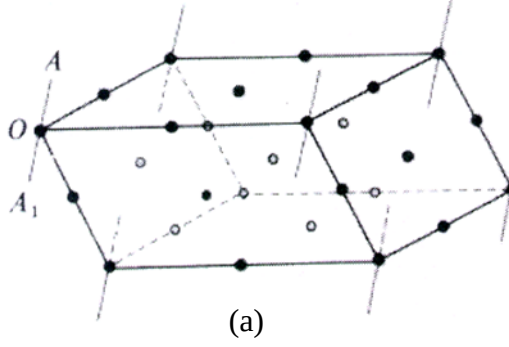
Ortasından geçen düzleme göre eğer cisim simetrik ve bu düzleme göre cismin diğeryarisının yansıması cisimle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa cisim aynadüzlemine sahiptir. Şekil 2.4 (b)' de, O noktasından geçen düzleme göre A_1 ve A_2 simetriktir. A_1 ' in bu düzlemden yansımasıyla A_2 elde edilir.

2.4.1.3 dönme eksenleri (1, 2, 3, 4, 6)

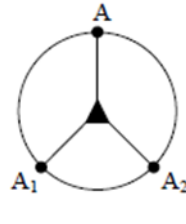
Bir cisim bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürüldüğünde kendisi ile çakışıyorsa bu cisim n katlı dönme simetrisine sahiptir. Şekil 2.4 (c)' de gösterilmiştir.

2.4.1.4 inversiyon (terslenme) eksenleri ($\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$)

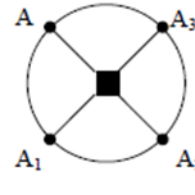
Bu simetri işlemi, bir merkeze göre terslenme olarak düşünülebilir. R inversiyon ekseninin hareketi, $2\pi/R$ açısı ile eksen etrafında döndürme ve sonrasında eksende bir nokta boyunca tersi alınarak yapılır. $\bar{1}$ simetri merkezi ve $\bar{2}$ ayna düzlemine eşit olduğu için inversiyon eksenleri olarak alınamazlar.



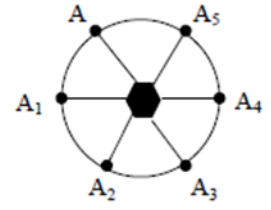
2 katlı dönme eksenini
(180°)



3 katlı dönme eksenini
(120°)

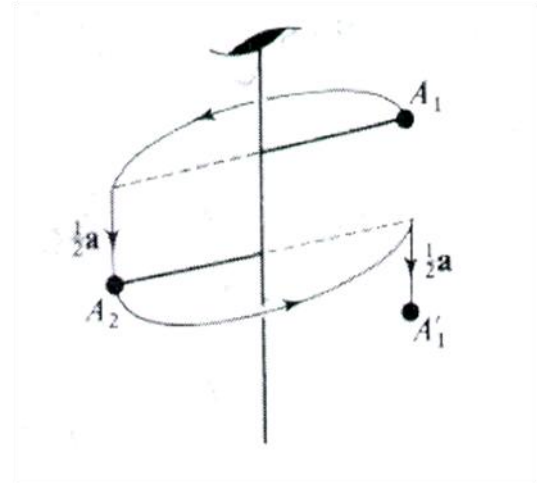
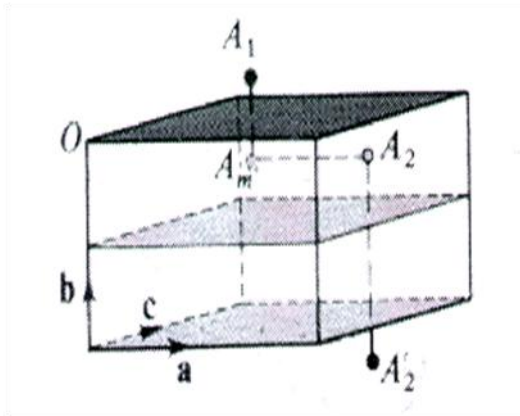


4 katlı dönme eksenini
(90°)



6 katlı dönme eksenini
(60°)

(c)



Şekil 2.4: (a) simetri merkezi (b) ayna düzlemi (c) dönme simetrisi (d) kayma düzlemi (e) 2_1 vida eksenini (Woolfson, 1979).

2.4.2 Karışık simetri elemanları

Karışık simetri elemanları, kayma düzlemleri ve vida eksenini olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.4.2.1 kayma düzlemleri (a,b,c,n,d)

Kayma düzlemleri, ayna yansıması ile ötelemenin birleşiminden oluşur. Şekil 2.4 (d)' de, b doğrultusuna dik olan (a) kayma düzleminde yansıtılan A_1 noktası ilk önce A_m noktasına, daha sonra $(\frac{1}{2})a$ kadarlık öteleme ile de A_2 noktasına ulaşır. A_m burada sadece bir geçiş noktasıdır. Sonuçta A_1 noktasından A_2 noktasına ulaşılır. Yani kayma düzlemi hangi eksene göre yapılacaksa, önce bu kayma düzleminde yansıma oluşturulur. Sonra kaymanın olduğu eksenin birim hücre parametresinin yarısı kadar öteleme yapılır.

2.4.2.2 vida ekseni (R_D)

Bir eksen boyunca R_D vida ekseninin hareketi, $2\pi/R$ kadar eksen etrafında dönüş ve onu izleyen eksen boyunca D/R kadar öteleme işlemi ile tanımlanır. Şekil 2.4 (e)' de, 2_1 vida ekseninin hareketi sonucu, A_1 noktası eksen etrafında π kadar döndürülüp onu izleyen ekseninde $1/2$ kadar ötelendiği zaman A_2 noktasına ulaşılmış olur. A_2 noktasında aynı işlem tekrar edildiğinde A'_1 noktasının oluştuğu görülmektedir.

2.5 Uzay Grubu

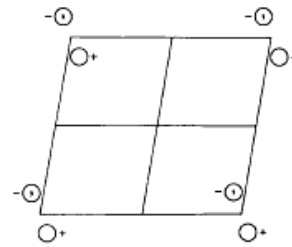
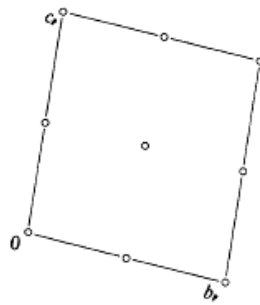
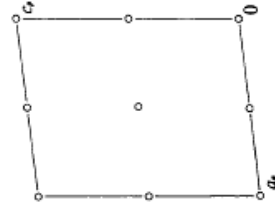
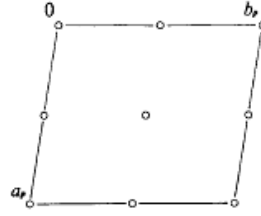
14 Bravais örgüsüne nokta grubu simetri elemanlarının uygulaması ile 32 farklı nokta grubu, bu 32 nokta grubuna ötelenmeyi içeren simetri elemanlarının uygulanması ile de 230 tane farklı uzay grubu elde edilir. Nokta grubu ve öteleme işleminin birleşiminden uzay grubu meydana gelir. Nokta grupları ve öteleme işlemlerinin birleşimiyle elde edilemeyen uzay grupları da vardır. Böyle gruplar; vida eksenleri ve kayma düzlemleri gibi simetri elemanlarını bulundurmaz. Uzay grubu gösterimi iki kısımdan meydana gelir. Harf ile ifade edilen birinci kısım Bravais örgü tipini gösterir, ikinci kısım ise temel simetri elemanlarını belirtir. Doğada bulunan bütün kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler. Çalıştığımız yapılardan birinin $P\bar{1}$ (No:2), birinin $P 2_1/n$ (No:14), beş tanesinin ise $P 2_1/c$ (No:14) uzay grubunda olduğu görülmüştür. Bu uzay gruplarına ait genel gösterim Şekil (2.5) ve Şekil (2.6)' da verilmiştir.

$P\bar{1}$

No. 2

 C_i^1 $P\bar{1}$ $\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$ 

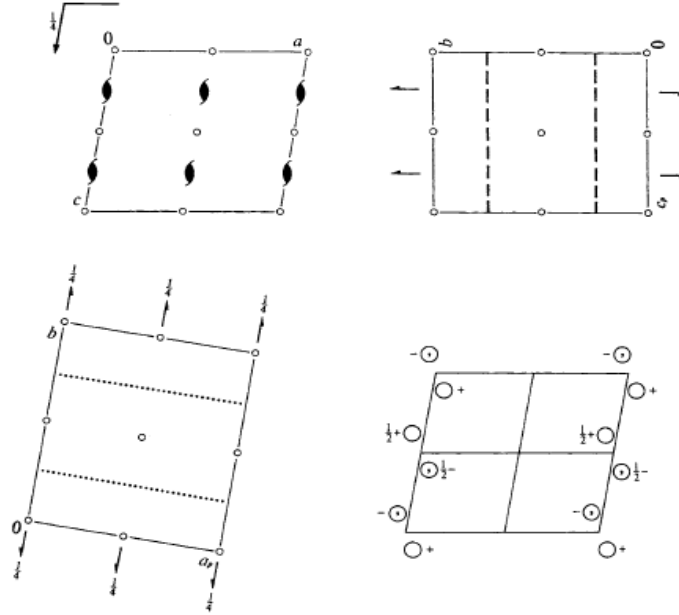
Şekil 2.5: $P\bar{1}$ uzay grubu (International Tables for Crystallography Volume A'dan alınmıştır).

$P2_1/c$

No. 14

 C_{2h}^5 $P12_1/c1$ $2/m$

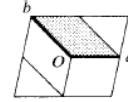
Monoclinic

Patterson symmetry $P12_1/m1$ 

(d)

CONTINUED

No. 14

 $P2_1/c$ $P112_1/n$ UNIQUE AXIS c , CELL CHOICE 2Origin at $\bar{1}$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$ Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

 $hk0 : h+k=2n$
 $00l : l=2n$
 $h00 : h=2n$
 $0k0 : k=2n$

Special: as above, plus

 $hkl : h+k+l=2n$ $hkl : h+k+l=2n$ $hkl : h+k+l=2n$ $hkl : h+k+l=2n$

4	e	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
2	d	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		
2	c	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$		
2	b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		

(b)

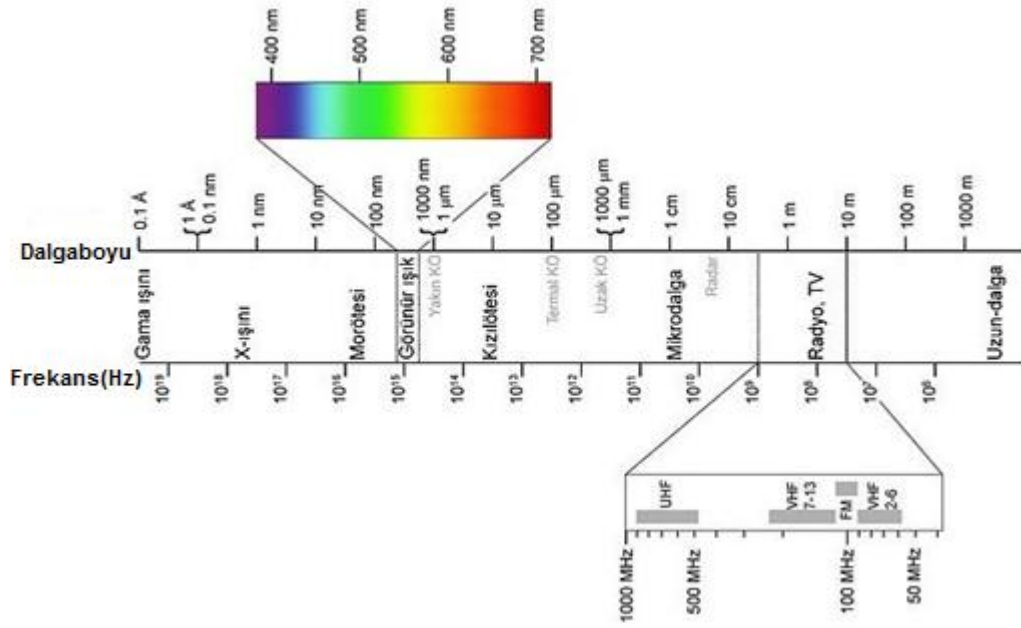
Şekil 2.6: (a) $P2_1/c$ ve (b) $P2_1/n$ uzay grupları (International Tables for Crystallography Volume A' dan alınmıştır).

3. X-IŞINLARI İLE KRİSTAL YAPININ ETKİLEŞMESİ

3.1 X-ışınları

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve bilimde yeni bir çağ açan x-ışınları 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen, bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platin siyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözledi. Bu ışınlara doğasının bilinmemesinden dolayı "X-ışınları" adını vermiştir (Haase, 1997).

X-ışınları bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüsoidal olarak değişen elektrik ve magnetik alan vektörleri ile karakterize edilen yüksek enerjili elektromagnetik dalgalar. Görünür ışık 4000 - 8000 Å ($1\text{Å}=10^{-8}\text{ cm}$) dalga boyuna sahipken, kristalografide kullanılan x-ışınları 0,5-2,5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir (Şekil 3.1). Bu nedenle elektromagnetik spektrumda mor-ötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede yer alırlar. Görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahiptirler, göz ile görülmezler ve normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler. X-ışınları normal ışıpta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra gazları iyonlaştırır, floresans ve fotoelektrik olay oluşturur ve fotoğraf filmine etki ederler. Elektriksel bir yükü olmadığından, elektrik ve magnetik alanda sapma göstermezler.



Şekil 3.1: X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri.

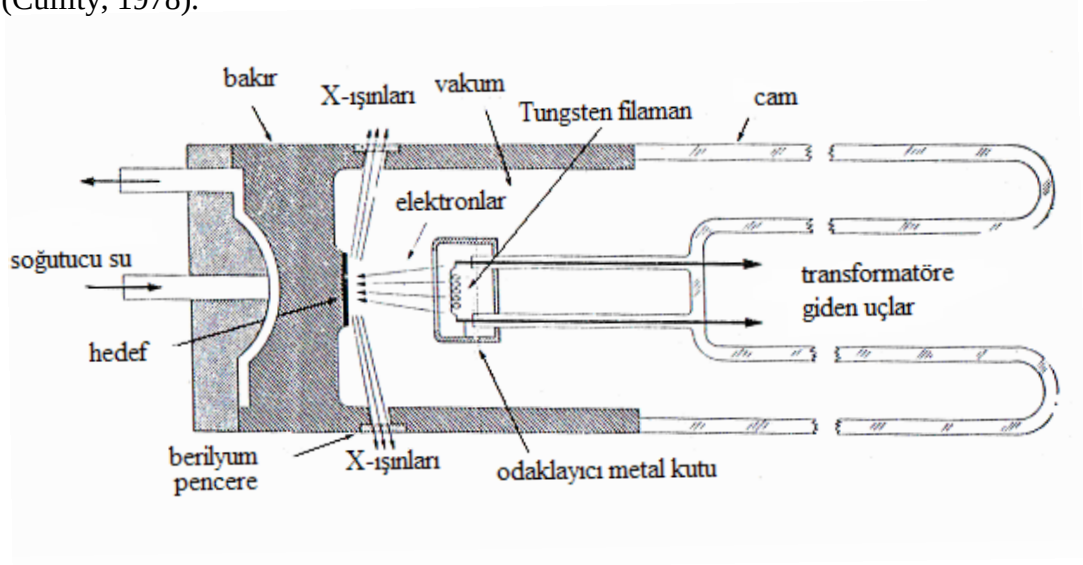
3.2 X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın, genellikle bu amaç için kullanılan elektronların yüksek negatif bir ivme ile durdurulması sonucu oluşur. Bu amaçla kullanılan iki çeşit x-ışınları tüpü vardır. Bunlardan ilki, elektron kaynağı sıcak bir filaman olan filamanlı tüplerdir. Diğeri ise elektronları tüpün içinde az miktarda bulunan gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüplerdir.

X-ışını tüpleri ilk olarak 1913 yılında Coolidge tarafından kullanılmıştır. Bu tüp içinde elektron kaynağı, yüksek hızlandırma gerilimi sağlayan güç kaynağı ve bir metal hedef bulunur. Hedefte elektronların kinetik enerjilerinin büyük bir kısmı ısıya dönüştüğü için tüp içinde soğutma sistemi de yer almaktadır. Toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-50.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir.

Şekil (3.2)' de x-ışını tüpünün yapısı görülmektedir. Flaman, 3 Amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedef metale çarpar ve tüm doğrultularda x-ışınları yayınlanır. Bu ışınlar tüp üzerindeki pencerelerden dışarı çıkar. Pencereler hava sızdırmayacak şekilde sağlam fakat aynı zamanda x-ışınları

için saydam olması gerektiğinden, genellikle berilyum ya da alüminyumdan yapılır (Cullity, 1978).



Şekil 3.2: X-ışını tüpünün genel yapısı (Cullity, 1978).

Deney sistemimizde kullanılan Mo x-ışını tüpü Şekil (3.3)' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Mo x-ışını tüpü.

Elektronun yükü e ($1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb) ve V elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ise, hedefe ulaşan elektronların sahip olabileceği maksimum kinetik enerji (joule) şu eşitlikle verilir:

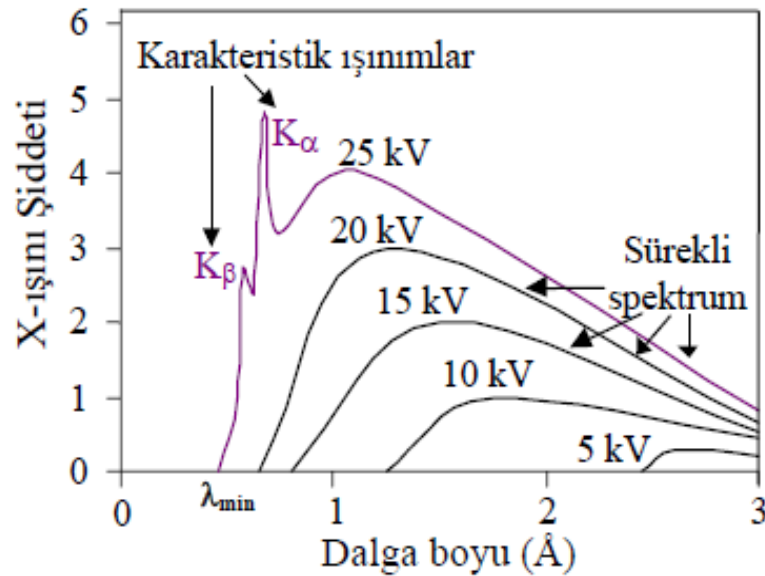
$$K.E. = e.V = \frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu_{\max} = h\frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (3.1)$$

m elektronun kütlesi ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), v_m elektronun hedefe tam çarpmadan önceki hızı, h Planck sabiti, $\nu_{\max}$ fotonun frekansı, c ışık hızı, $\lambda_{\min}$ ise dalga boyudur. Bu olayda elektronun kinetik enerjisinin büyük kısmı ısıya dönüşür.

Yayınlanan x-ışınlarının iki tür spektrumu vardır. Bunlardan birincisine sürekli spektrum ikincisine ise kesikli (karakteristik) spektrum adı verilir.

Sürekli spektrum, hedefe gönderilen elektronların ani yavaşlatılmasıyla oluşur. Elektronların hepsi aynı şekilde yavaşlamaz. Bazıları tek çarpışmayla durdurulup, enerjilerini bir kerede aktarırken; bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini aktarırlar. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar maksimum enerjili fotonlara yani minimum dalga boylu x-ışınlarının oluşumuna neden olurlar. Elektronların kinetik enerjisi foton enerjisine dönüşür.

X-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını sökerler. Bu durumda atom uyarılmıştır. Atom temel hale dönerken sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında keskin şiddet maksimumları oluşur. Bu ışınımlara kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için karakteristik spektrum adı verilir (Dikici, 1993).



Şekil 3.4: Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibden hedefin x-ışını spektrumu.

Spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar birim zamanda yayınlanan toplam x-ışını enerjisi ile orantılıdır. Yayınlanan ışınların toplam enerjisi, hedefin Z atom numarasına ve birim zamanda hedefe çarpan elektronların sayısının bir ölçüsü olan tüp akımına (i) bağlıdır. Toplam x-ışınlarının şiddeti,

$$I_{\text{sürekli spektrum}} = A. i. Z. V^m \quad (3.2)$$

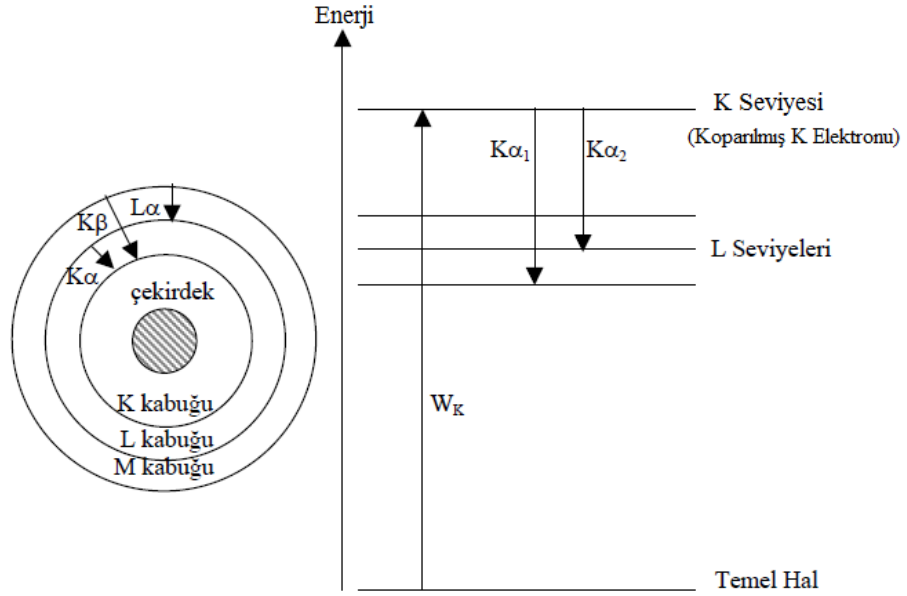
ile verilmiştir. Burada A bir orantı sabiti, m ise değeri genellikle 2 olan bir sabittir. Görüldüğü gibi, hedef madde şiddeti etkiler, ancak sürekli spektrumun dalga boyu dağılımını etkilemez. Sürekli spektrumun şiddetini arttırmak için, mümkün olduğunca yüksek bir gerilim uygulamak ve $Z = 74$ olan Tungsten gibi ağır metalleri hedef olarak kullanmak gerekir.

Hedef metal için karakteristik olan keskin şiddet çizgileri K, L, M,... olarak adlandırılan birkaç grupta bulunur ve karakteristik spektrumu tüm çizgiler bir araya gelerek oluştururlar. Şekil (3.5)' te bir atomun K, L, M kabukları gösterilmiştir. X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar, yeterli enerjiye sahip ise hedefin K kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmış halde bulunur. Sökülen elektronun bıraktığı boşluk daha yüksek enerjili L, M,...kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurularak atom temel haline döner. Bu geçişlerde yayınlanan x-ışınlarının enerjileri iki düzey arasındaki enerji farkına eşittir. K kabuğunda oluşan boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa K_{α} ışınımı; M kabuğundan bir elektronla doldurulursa K_{β} ışınımı oluşur. Mo hedef için K çizgileri $0,7 \text{ \AA}$, L çizgileri $5 \text{ \AA}$ civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. Mo hedef için normal kırınım çalışmalarında gözlenen en şiddetli üç çizginin dalga boyu: $\lambda_{K\alpha1}=0,709 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha2}=0,714 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\beta1}=0,632 \text{ \AA}$ dur. X-ışını kırınımında şiddeti yüksek olduğu için K çizgileri kullanılır.

Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, akıma ve uygulanan gerilimin kritik K uyarma gerilimi geçme miktarına bağlıdır. K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{\text{karakteristik spektrum}} = B. I. (V - V_K)^n \quad (3.3)$$

şeklinde verilir. Bu ifadede, B orantı sabiti, V_K K uyarma gerilimi ve n yaklaşık değeri 1,5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V' ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır).



Şekil 3.5: Çekirdek yapısı ve K_{α} , K_{β} ışınımının oluşumu.

Yayınlanan tüm x-ışını fotonlarının enerjileri elektron seviyeleri arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğu için verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize ederler. Uyarılan elementin Z atom numarası ile karakteristik x-ışını fotonlarının dalga boyu ile arasındaki ilişki;

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^{1/2} = C. (Z - \sigma) \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ilişkiye Moseley Kanunu denir. Burada C her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir. σ perdeleme sabitidir ve atomdaki diğer elektronların meydana getirdiği elektriksel itme için bir düzeltme katsayısıdır. λ ise x-ışını fotonunun dalga boyudur.

3.3 X-ışınlarının Birim Hücreden Saçılması ve Kırınımı

Kristalografi bilimi, x-ışınlarının kristallerden kırınımına uğramasının keşfedilmesi ile birlikte maddelerin atomik yapısının aydınlatılmasında büyük bir ilerleme kat etmiştir (Vainshtein, 1981). X-ışınları bir kristal ile karşılaştığı zaman kristali oluşturan tüm atomlar tarafından koherent olarak kırınımına uğrarlar. Kırınım çok sayıda atomun bir araya gelerek oluşturduğu bir olaydır. Atomlar uzayda periyodik bir düzenlenmeye sahip olduğu için, saçılmış ışının bazı belirli doğrultularla sınırlandırılmış olması doğaldır. Çünkü kristal örgüde atomların periyodik olarak düzenlenmesinin sonucunda bu atomlar tarafından saçılan ışınlar belirli faz bağıntılarına sahip olurlar. Faz bağıntılarına neden olan şey ise atomlardan bazı doğrultularda saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirirken, bazı doğrultularda saçılan ışınlar birbirini söndürür. Bunun sonucunda da kırınım deseni meydana gelir. Saçılan ışının doğrultusunu belirleyen kanuna *Bragg Kanunu* adı verilir. Bu kanuna göre; farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturarak birbirlerini kuvvetlendirmesi için, birbirine paralel farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı kullanılan ışının dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır (Cesur 2004, Cullity 1966). Diğer bütün doğrultularda saçılan demetler aynı fazda değildir ve yıkıcı girişim oluşturarak birbirini yok ederler.

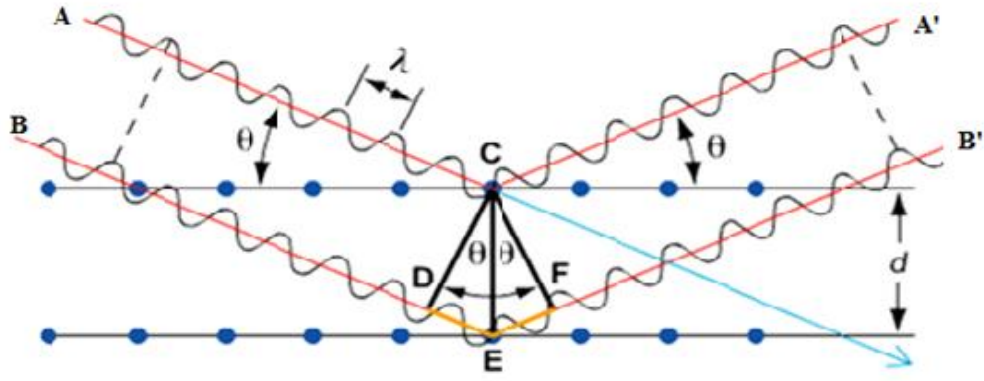
Şekil (3.6)' ya göre, λ gelen ışının dalga boyu, n yansımanın mertebesini gösteren bir tamsayı, d atomik düzlemler arası uzaklık, θ saçılma açısı olmak üzere; ardışık düzlemlerden saçılan iki farklı ışını düşünelim (A' ve B'). Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe nedeniyle iki farklı ışın demeti farklı uzunlukta yol kat ederler. Gelirken B ışını DE kadar fazla yol alır. Saçılırken ise B' ışını A ışınına göre EF kadar fazla yol alır. Bu durumda oluşan toplam yol farkı;

$$DE + EF = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

elde edilir. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.6)$$

ifadesi edilir.



Şekil 3.6:Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması.

3.4 Yapı Faktörü ve Şiddet

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücrenin içinde bulunan her bir atomun saçtığı dalgaların toplamı olarak ifade edilir. Kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j= 1,2,3,\dots,N$) olan ve N atomdan oluşan bir kristal yapı göz önüne alındığında, her bir atomdan saçılan dalgaların üst üste binmesi ile saçılan dalga genlikleri toplanarak yapı faktörü elde edilir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\Phi_j} \quad (3.7)$$

Burada f_j j. atomun atomik saçılma faktörü olup, bir atom tarafından saçılan dalga genliğinin bir elektron tarafından saçılan dalga genliğine oranı olarak verilir. Bu faktör atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve x-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Kesirsel koordinatları x_j , y_j ve z_j ($j= 1,2,3,\dots,N$) olan bir yapıda j. atomun saçmış olduğu dalgaların toplam yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\Phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.9)$$

şeklindedir. Buna göre yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.10)$$

olur.

Yapı faktörünü bir başka yaklaşımla elektron yoğunluğu cinsinden de ifade edebiliriz. N atomlu birim hücrede ise, bu atomların her biri ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur. $\rho(x,y,z)$ x,y,z noktalarındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir dV hacmindeki elektron yoğunluğunu;

$$\rho(x,y,z)dV \quad (3.11)$$

olarak yazabiliriz. Bu hacim elemanından saçılan net dalga üstel formda;

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (3.12)$$

olur. Birim hücre içindeki bütün dV hacim elemanları üzerinden toplam alındığında yapı faktörünü elektron yoğunluğu cinsinden;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (3.13)$$

yazılır.

Düzenli periyodik dönüşümleri tanımlamak için Fourier dönüşümleri kullanılır. Atomlar dolayısıyla elektron yoğunlukları kristal yapı içinde 3 boyutta periyodik olarak dizildikleri için burada elektron yoğunluğunu tanımlanırken Fourier dönüşümleri kullanılır (Hauptman, 1986). Üç boyutlu elektron yoğunluğu Fourier dönüşümleri cinsinden yazılıp denklem (3.13)' de yerine konulup integral alındığında;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.14)$$

elde edilir. Gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları ters uzayda yapı faktörlerine karşılık gelmektedir. Elektron yoğunluğu ve yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümüdür. Elektron yoğunluğu faz cinsinden;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \Phi_{hkl}) \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilebilir. Kristal yapıya ait yapı faktörleri ve fazlar arasındaki ilişki biliniyorsa, elektron yoğunluğunu hesaplayabilir ve kristal yapıdaki atomların birim hücredeki konumlarını bulabiliriz. Bunun için, Bragg yansımasının deneysel olarak ölçülen şiddeti I_{hkl} ile yapı faktörü olan F_{hkl} arasındaki ilişkinin belirlenmesi gerekir (Schenk 1990, Cullity ve Stock 2001). X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapı analizi yapabilmek için mümkün olduğunca çok sayıda Bragg yansıma şiddetinin ölçülmesi gerekmektedir. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri birçok parametreyi içinde barındırmaktadır. Bu şiddet verileri kristalin boyutlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemler ile ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır. Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg şartını sağlayacak doğrultudakırınıma uğrattığı demetin şiddeti ile kristal yapı faktörünün karesi orantılıdır (Omar 1975, James 1965).

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (3.16)$$

Bu orantıyı bir eşitliğe dönüştürmek için birtakım düzeltme terimlerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Birim hücresinde N tane atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemde yansıyan x-ışınları şiddeti;

$$I(hkl) = K. L. P. A. T. E. |F(hkl)|^2 \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir (Ladd ve Palmer, 1985). Burada

K: Ölçek Faktörü

L: Lorentz Faktörü

P: Polarizasyon (kutuplanma) Faktörü

T: Sıcaklık Faktörü

A: Soğurma Faktörü

E: Sönüm Katsayısı

F (hkl): Kristal Yapı Faktörü

olarak ifade edilir. Bu düzeltme faktörlerinden sıcaklık (T), soğurma (A) ve sönüm (E) faktörleri fiziksel düzeltme faktörleri iken; Lorentz (L) ve polarizasyon (P) faktörleri ise geometrik düzeltme faktörüdür.

3.5 Şiddet Düzeltmeleri

Kristal yapının çözümünde kullanılan yapı faktörünü hesaplayabilmek için deneysel olarak ölçülen $I(hkl)$ kırınım şiddetlerine düzeltmelerin uygulanması gerekmektedir. Yani kırınım pikinin maksimum şiddeti değil integre edilmiş şiddetinin kullanılması gerekmektedir.

3.5.1 Skala faktörü (K) düzeltmesi

Deneysel olarak ölçülen şiddetler ile yapılan hesaplar sonucunda elde edilen şiddet değerlerini karşılaştırılabilmek için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir (Buerger, 1966). Deneysel olarak elde edilen şiddet I (deneysel), hesaplanan şiddet I (hesaplanan) ve skala faktörü K ile gösterilirse;

$$I(\text{deneysel}) = KI(\text{hesaplanan}) \quad (3.18)$$

yada,

$$|F(\text{deneysel})|^2 = K|F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada deneysel yapı faktörü F (deneysel), hesaplanan yapı faktörü ise F (hesaplanan) olarak verilir.

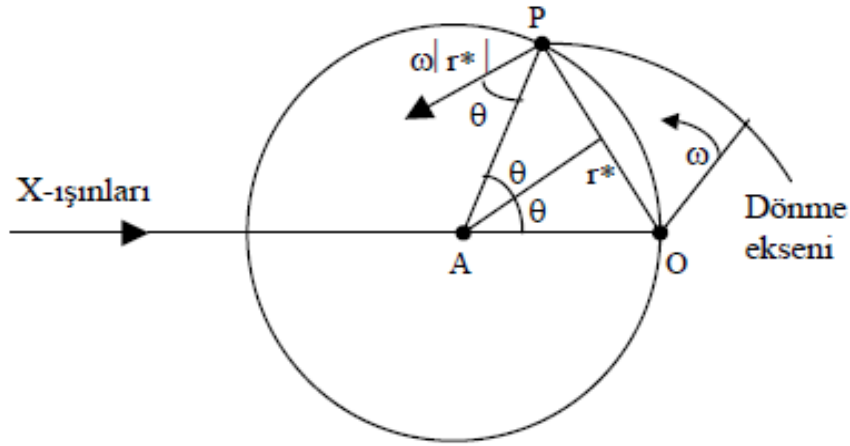
3.5.2 Lorentz faktörü (L) düzeltmesi

Lorentz faktörü düzeltmesi, kristal düzlemlerinin yansıma konumlarında kalma sürelerinin farklı olmasını dikkate alır. Bu olayı görselleştirmek için Ewald küresi (yansıma küresi) kullanılabilir (Blake vd., 2009).

Kristalin ters örgü noktalarında kırınım artmaktadır. Ters örgü noktası kırınım (yansıma) pozisyonunda daha uzun süre kalırsa, bunun sonucunda yansımanın şiddeti de büyük olur. Yansıma küresine düşen her bir farklı nokta için gereken yansıma zamanı farklıdır. Yansımanın şiddeti, yansımanın olduğu düzlemin ya da ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresiyle orantılı olarak değişmektedir (Azaroff, 1968). Bunu dikkate alan düzeltme Lorentz Faktörü

düzeltilmesidir ve L ile ifade edilir. Yansıma pozisyonundaki bir ters örgü noktasının bu pozisyonda kalma süresi iki faktöre bağlıdır. Bunlar; noktanın pozisyonu ve yansıma küresinin süpürme hızıdır (Giacovazzo vd., 2011).

Şekil (3.7)' de görüldüğü üzere kristal O noktasında şekil düzlemine dik bir eksen etrafında sabit bir ω açısal hızı ile döndürülürse buna bağlı olarak kristalin ters örgü noktası da sabit bir ω açısal hızı ile dönecektir. P ters örgü noktasının küre yüzeyi üzerinde Bragg yansıma şartını sağladığı durumda yansıma olur.



Şekil 3.7: Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi (Giacovazzo vd., 2011).

Dönme düzlemi O 'dan $r^*=1/d$ uzaklığında bulunan P ters örgü noktasının küreye yaklaşırken çizgisel hızı;

$$v = |r^*|. \omega = \frac{\omega}{d} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir. Bu hızın yarıçap boyunca küreye dik bileşeni ise;

$$v_n = |r^*|. \omega. \cos\theta = \omega \frac{\cos\theta}{d} \quad (3.21)$$

olur. Bragg kanunundan;

$$|r^*| = \frac{1}{d} = 2 \sin \frac{\theta}{\lambda} \quad (3.22)$$

elde edilir. Bu ifade denklem (3.21)' de yerine yazıldığında;

$$v_n = |r^*|. \omega. \cos\theta = \omega \frac{\cos\theta}{d} = \omega \left(\frac{2 \sin\theta \cos\theta}{\lambda} \right) = \omega \left(\frac{\sin 2\theta}{\lambda} \right) \quad (3.23)$$

elde edilir. Eğer v_n , yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgü noktasının çizgisel hızı ise, Lorentz faktörü şu şekilde tanımlanır.

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda} = \frac{\omega \lambda}{\omega \lambda \sin 2\theta} = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.24)$$

Lorentz faktörü düzeltmesi ters örgü noktalarının Ewald küre yüzeyi üzerinden geçiş süreleri arasındaki farkın, şiddet üzerindeki etkilerini kaldırır.

3.5.3 Polarizasyon faktörü (P) düzeltmesi

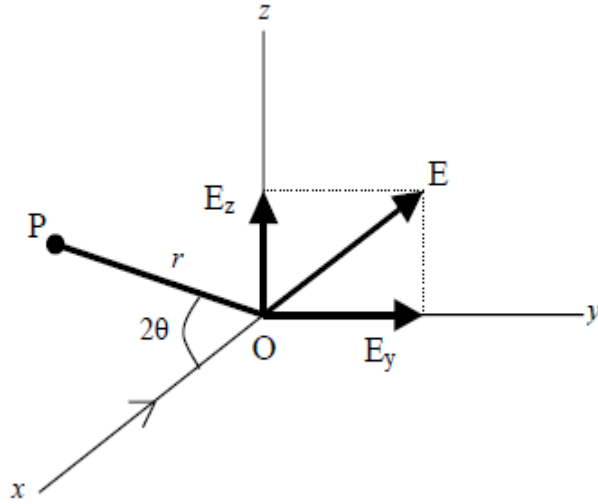
Polarizasyon (kutuplanma) faktörü, x-ışını tüpünden çıkan kutuplanmamış demetin monokromatörden geçerek kutuplanmasına ve kırılan demetin saçılma açısına bağlı olarak değişmektedir (Blake vd. 2009, Arndt ve Wonacot 1997, Azaroff 1955). Polarize olmamış x-ışınları kristalden difraksiyona uğrarken polarize olurlar ve bunun sonucunda ışınların şiddetlerinde bir azalma görülür. Bu etkiyi gidermek amacıyla şiddetler üzerinde polarizasyon faktörü adı verilen bir düzeltme uygulanır (Cullity 1978, Marton 1962).

Yükü e ve kütlesi m olan bir tek elektronun saçtığı demetin I şiddetinin elektrondan r kadar uzak mesafedeki şiddeti Thomson tarafından;

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \left(\frac{K}{r^2} \right) \sin^2 \alpha \quad (3.25)$$

ifadesi ile verilir (Thomson, 1933). Burada I_0 gelen demetin şiddeti, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m.kg C}^{-2}$, c ışık hızı, ve α saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusundaki açı ve K sabit değerdir.

Gelen demetin Ox doğrultusunda yayıldığını ve O noktasındaki bir elektrona çarptığını farz edelim. OP doğrultusu gelen ışınla 2θ açısı yapar. Gelen demet x-ışınlarının geldiği doğrultuya dik düzlemde, doğrultusu keyfi bir E elektrik alan vektörüne sahiptir. Bu demet, elektrik alan vektörleri E_y ve E_z olan iki düzlem bileşenine ayrılabilir.



Şekil 3.8: X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması (Cullity, 1978).

Burada;

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (3.26)$$

dir. E'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak E_y bileşeni E_z ' ye eşit olur. Bundan dolayı;

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (3.27)$$

olur. Elektrik alan dalganın genliğinin bir ölçüsü olduğu için, gelen ışının şiddeti elektrik alan vektörlerinin karesi ile orantılıdır.

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_o \quad (3.28)$$

yazılabilir. Gelen demetin y bileşeni elektrona kendi doğrultusunda ivme kazandırdığı için P noktasındaki şiddeti denklem (3.24)' te $\alpha = \frac{\pi}{2}$ olduğundan;

$$I_{Py} = I_{oy} \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) \quad (3.29)$$

şeklindedir. Benzer şekilde z bileşeninin şiddeti $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$

$$I_{Pz} = I_{oz} \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) \cos^2 2\theta \quad (3.30)$$

şeklinde bulunur. P noktasındaki toplam şiddet bu iki bileşenin toplamı ile ifade edilir.

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}\right) (I_{Oy} + I_{Oz} \cos^2 2\theta) \quad (3.31)$$

Bu denklemde $I_{Oy} = I_{Oz} = \frac{1}{2} I_0$ yazdığımızda

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}\right) \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta\right) \quad (3.32)$$

ifadesi elde edilir. I_0 parantezine alıp, $K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right)$ yazdığımızda

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}\right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$$

$$I_P = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right) \quad (3.33)$$

sonucu elde edilir. Buradaki $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$ değeri polarizasyon faktörüdür. Kutuplanma faktörü düzeltmesi şiddet ölçme yönteminden bağımsız olup, θ yansıma açısına bağlı olarak değişmektedir (Makie ve Makie, 1986).

3.5.4 Sıcaklık faktörü (T) düzeltmesi

X-ışını kırınımında kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilirler. Gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığı ve üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, atomlar sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında izotropik ya da anizotropik titreşim hareketi yaparlar. Atomun x, y, z doğrultularının her birinde titreşim genliği aynı büyüklükte ise titreşim izotropik, farklı büyüklükte ise titreşim anizotropik olarak tanımlanır.

Titreşimin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlıdır (Jeffrey, 1971). Atomların titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Termal hareketler difraksiyon demetinin şiddetini azaltır (Cullity, 1978).

Kristal yapıda bulunan bir atom çeşitli kuvvetlerle diğer atomlara bağlı bulunmaktadır. Bu düzenlenme, enerji minimum olacak şekilde uygulanır. Eğer

atomların herhangi bir şekilde enerjileri artarsa, tekrar minimum enerji durumuna dönmeye çalışacaklardır. Atomlar minimum enerji pozisyonu civarında termal enerjileri ile salınım yaparlar. Bu salınımlar, her bir atomun hacimsel elektron yoğunluğunu ve sonuç olarak onların x-ışını saçma kapasitelerini değiştirecektir. Saçılma deneyinin zaman skalası, atomun termal titreşiminin periyodundan çok daha uzundur. Bu yüzden, atomun termal hareketinin tanımı dengeye ait pozisyonun zaman ortalaması dağılımı bilgisini gerektirir (Giacovazzo vd., 2011).

Saçılmayı tanımlayan elektron yoğunluğu $\rho(r)$, elektron yoğunluğunun zaman ortalamasıdır. Atomik genlikleri tanımlayan dengedeki atomun elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olup, hareketli bir atomdaki elektron yoğunluğunu bulmak için, atomun $\vec{r}$ noktasına yer değiştirmesi ile oluşan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r} - \vec{r}')$ ile bu noktadaki bulunma olasılığı $\omega(\vec{r}')$ olasılığı ile çarpıp hacim boyunca integralini alırsak;

$$\rho_{AT}(r) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') \omega(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.34)$$

olur. Genel durumda, bir $f_1(\vec{r})$ fonksiyonu ve bir diğer $f_2(\vec{r})$ fonksiyonu ile bunları gösterdiğimizde;

$$\int f_1(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r}) \quad (3.35)$$

olur. Bu tarz bir integrasyon konvülyasyon çarpımı olarak tanımlanır. Fourier integrali $\mathcal{F}[\rho]$ tanımlandığında;

$$\begin{aligned} F(\vec{S}) &= \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})] d\vec{r}' \\ &= \iiint_{x,y,z=-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) \exp[2\pi i(rS)] dx dy dz = \mathcal{F}[\rho] \end{aligned} \quad (3.36)$$

elde edilir. Bazı fonksiyonların Fourier integralleri biliniyorsa, konvülyasyon Fourier integrali her bir fonksiyonun Fourier integrallerinin çarpımıdır:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[f_1(\vec{r})] &= F_1(S), \mathcal{F}[f_2(\vec{r})] = F_2(S) \\ \mathcal{F}[f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r})] &= F_1(S) \cdot F_2(S) \end{aligned} \quad (3.37)$$

bu bağıntılar konvülyasyon teoremi olarak bilinir. Böylece (3.34) bağıntısı

$$\rho_{AT}(\mathbf{r}) = \rho_a(\vec{r}) * \omega(\vec{r}) \quad (3.38)$$

olur. Termal hareketi tanımlayan $\omega(\vec{r})$ fonksiyonunun Fourier integrali

$$f_T(\vec{S}) = \int \omega(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})] dV_r \quad (3.39)$$

ile verilir. Konvülyasyon teoremi, denklem (3.37) ve (3.38)' e göre termal hareketteki atom tarafından saçılmanın fonksiyonu atomik sıcaklık faktörü olarak adlandırılır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$f_{AT}(\vec{S}) = f_A(\vec{S}) f_T(\vec{S}) \quad (3.40)$$

$\omega(\vec{r})$ fonksiyonunun, yani atomların termal titreşimlerinin perdelenmesi, birçok faktöre bağlıdır. $\omega(\vec{r})$ molekül ve kristallerdeki atomların kimyasal bağlanma kuvvetleri ile ters orantılıdır, atomik kütle ile ters ve sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çoğu durumda $\omega(\vec{r})$ fonksiyonu anizotropiktir. Ancak ilk yaklaşımlarda izotropik düşünülür, yani atomların termal titreşimi küresel simetrik kabul edilir. Küresel simetrik titreşimler denge pozisyonundan atomun yer değiştirmesinin karesinin ortalamasının karekökü (r.m.s) ile, $\sqrt{\overline{u^2}}$ Gaussian dağılımla tanımlanır.

$$\omega(\vec{r}) = \omega(r) = \frac{1}{\sqrt[2]{(2\pi\overline{u^2})^3}} \exp\left(\frac{-r^2}{2\overline{u^2}}\right) \quad (3.41)$$

Buna uygun sıcaklık faktörü,

$$f_T(S) = \exp(-2\pi^2\overline{u^2}S^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3.42)$$

ile ifade edilir. Burada $B = 8\pi^2\overline{u^2}$ olarak tanımlanmış olup, atomik sıcaklık faktörü olarak adlandırılır. Atomların izotropik titreşimleri sonucu, r.m.s. yer değiştirmesi her yönde farklıdır. Harmonik titreşimler için uygun fonksiyon

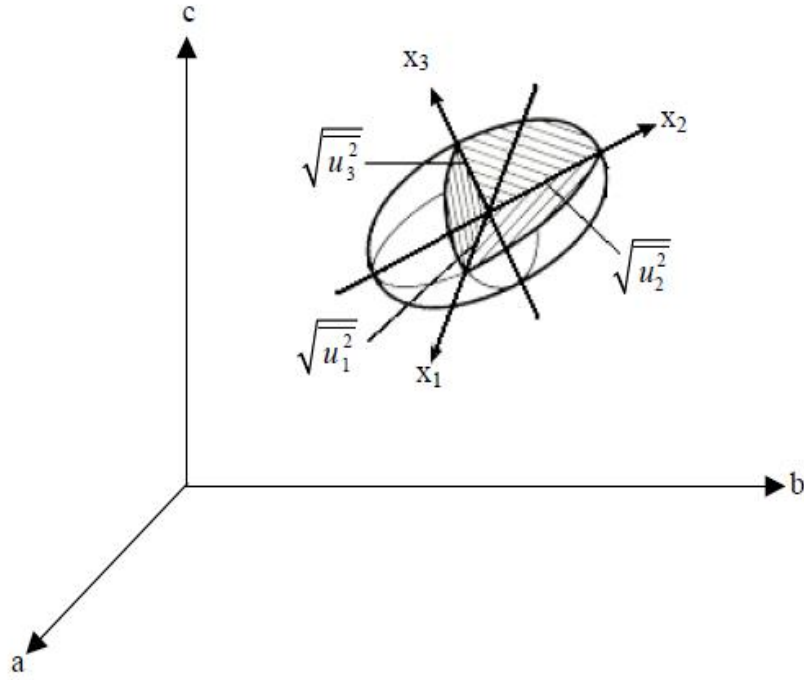
$$\omega(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt[2]{2\pi^3} \sqrt{\overline{u_1^2}} \sqrt{\overline{u_2^2}} \sqrt{\overline{u_3^2}}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1^2}{\overline{u_1^2}} + \frac{x_2^2}{\overline{u_2^2}} + \frac{x_3^2}{\overline{u_3^2}}\right)\right] \quad (3.43)$$

Burada x_1, x_2, x_3 termal titreşimi karakterize eden elipsoidin eksenleri boyunca $\vec{r}$ yer değiştirme vektörünün koordinatları ve $\sqrt{u_i^2}$ bu eksenler boyunca r.m.s. yer değiştirmesidir. Bu elipsoidin eksenleri genel olarak kristalin eksenleri ile uymaz.

$$f_T(\vec{S}) = \exp \left[2\pi^2 (\overline{u_1^2} s_{X_1}^2 + \overline{u_2^2} s_{X_2}^2 + \overline{u_3^2} s_{X_3}^2) \right] \quad (3.44)$$

Burada S_{xi} ters uzaydaki eksenler üzerindeki $\vec{S}$ vektörünün izdüşümüdür ve termal titreşim elipsoidinin x_i temel eksenlerine paraleldir.

Böylece genel durumda, kristal yapıdaki her bir atomun harmonik titreşimleri, titreşim elipsoidinin üç temel eksenini olan $\sqrt{u_i^2}$ ler ve bu elipsoidin yönelimini belirten üç açı olmak üzere toplam altı parametreyle tanımlanır. Doğal olarak daha düşük sıcaklıkta atomların termal titreşimleri daha küçüktür (Vainstein, 1981).



Şekil 3.9: Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi (rasgele yönelmiş durum).

3.5.5 Soğurma faktörü (A) düzeltmesi

Soğurma bir maddeden geçen x-ışınlarının şiddetinin azalmasına sebep olur. Bu azalmanın miktarı maddede ışının aldığı yolun uzunluğuna ve maddeye bağlıdır (Giacovazzo vd., 2011). I_0 şiddetindeki bir x-ışınları demeti x kalınlığındaki bir

kristali geçtiğinde şiddetindeki azalmaya neden olan şey soğurma ve saçılma (Woolfson, 1979).

Şekil (3.10)'da gösterildiği gibi, saçılan ışın için, ışının aldığı yol kristaldeki farklı noktalar için farklı olabilir. O, R, T noktaları için yolun uzunluğu, şekilden de görüleceği gibi, x-ışınlarını saçan noktanın yerine ve düşünülen yansımadaki gelme ve saçılma açısına bağlıdır.

Kırınıma uğramış x-ışınlarının şiddeti;

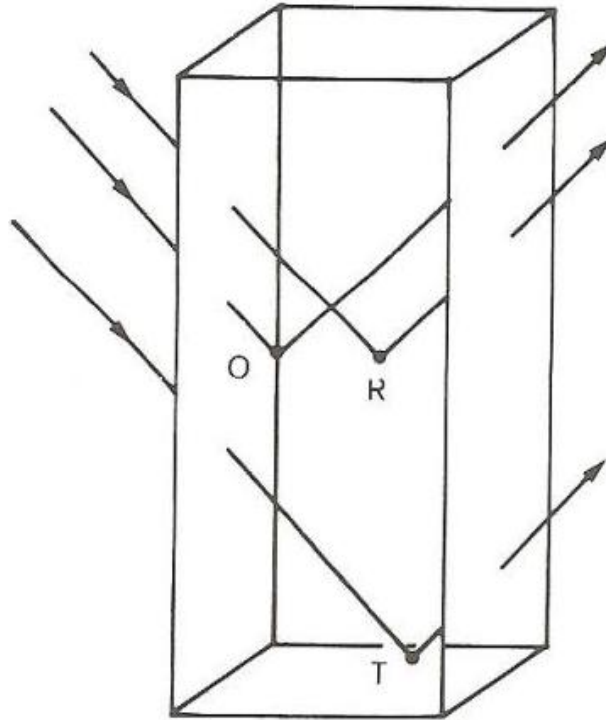
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \quad (3.45)$$

ile ifade edilir. Kristaldeki her nokta için bu değerdedir. Burada t toplam yol uzunluğu (kristal kalınlığı) ve μ ise kristalin lineer soğurma katsayısıdır.

μ lineer soğurma katsayısı;

$$\mu = d \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.46)$$

olup, burada d kristal yoğunluğu, P_i her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi ve $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ değeri kristaldeki atomların kütle soğurma katsayılarıdır.



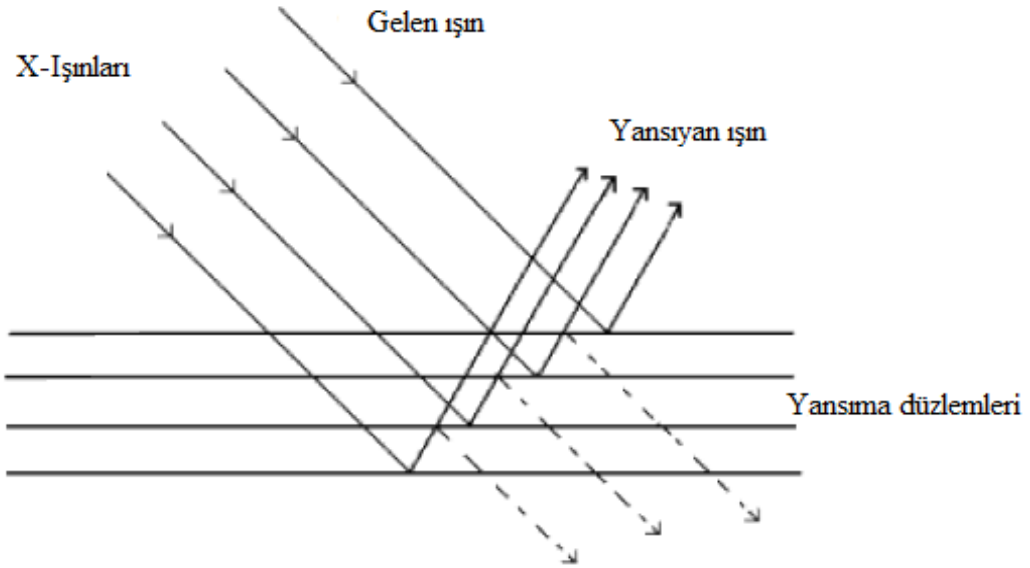
Şekil 3.10: Verilen saçılma açısı 2θ için, kristal içindeki saçılma noktalarının konumlarına bağlı olarak gelen ve saçılan ışınların yönleri (Giacovazzo vd., 2011).

Soğurma kristalin kalınlığı ile orantılı olarak artmaktadır. Ancak kristalin kalınlığının artması sonucunda yansıtıcı düzlem sayısı da artacağından yansıyan ışının şiddeti artar. X-ışınları ile kristal yapı tayini yapılırken soğurulma etkisinin az olması fakat yansıyan ışın şiddetinin çok olması istenir. Bu durumda meydana gelen çelişkiyi ortadan kaldırmak ve maksimum şiddette bir yansıma elde edebilmek için uygun kristal kalınlığının hesaplanması gerekmektedir. Şiddet kaybı en az olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir maddenin kullanılması gerektiği aşağıda belirtilen optimum yani uygun kalınlık hesabıyla ortaya çıkabilir (Kabak, 2004).

$$t_{\text{optimum}} = \frac{2}{\mu} \quad (3.47)$$

3.5.6 Sönüm faktörü (E) düzeltmesi

Kristali oluşturan ve birbirine paralel olarak duran mozaik bloklardan dolayı, sönüm faktörü düzeltmesine ihtiyaç duyulur. Birincil (primary) ve ikincil (secondary) olmak üzere iki tür sönüm etkisi vardır. Kristal üzerine gönderilen ışın demetinin örgü düzlemlerinin birincisi ile karşılaşması sonucunda ilk gelen şiddetin küçük bir kısmı yansıtılır ve alttaki düzlemlere geçen ışınların şiddetlerinde bir azalma görülür (Şekil 3.11). Bu azalmayı düzeltmek için ikincil sönüm katsayısı kullanılır. İçteki düzlemler daha az gelen ışınla karşılaştığı için gelen şiddetin önemli bir kısmını yansıtacak olan gelen ışının karşılaştığı ilk örgü düzlemlerini göz önüne alan *ikincil sönümdür*. Sönüm katsayısının ikinci kısmı *birincil sönüm* olarak adlandırılır. Herhangi bir tek blok içindeki, dinamik etkilerin sebep olduğu, şiddet kayıplarını göz önüne alır. Kırınımına uğrayan ışınların şiddetlerindeki bu azalma, daha çok mükemmel kristallerde düzlemler arası mesafenin küçük olduğu değerlerdeki yüksek şiddetli yansımalarda gözlenebilir. İkincil sönüm lineer soğurma katsayısının bir miktar artışına yol açtığı için, yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.



Şekil 3.11: Kristale gelen ve kırınımına uğrayan x-ışınları (Woolfson, 1987).

3.6 Difraktometre

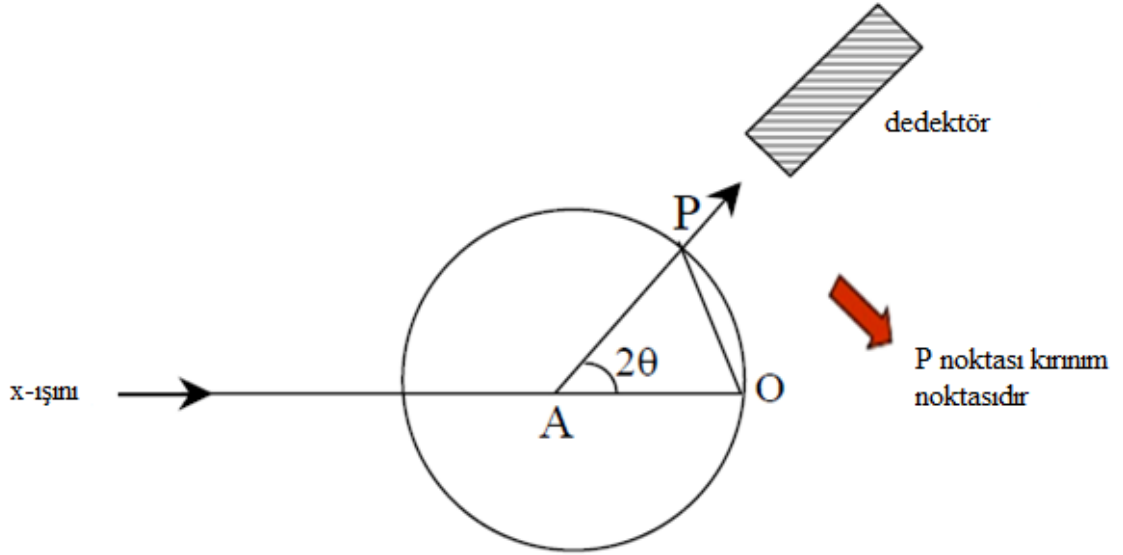
X-ışını difraktometreleri, x-ışınları kullanılarak elde edilen kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışını kırınım ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir (Ladd ve Palmer, 1985).

Difraktometreler, x-ışını kaynağı, kristalden yansıyan şiddet değerlerini kaydeden dedektör, gonyometre (kristali uygun Bragg açılarında x-ışını alacak şekilde difraktometre merkezinde tutan) ve sistemi kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. Dedektör, elektromagnetik dalga formundaki enerji akışını ölçülebilir niceliklere çeviren ve kayıt eden cihazdır (Giacovazzo vd., 2011).

Kırınımına uğramış ışınlardaki ekvatorial geometriyi kullanan difraktometreler, gelen x-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör, gelen ışınla 2θ açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder.

X-ışını kırınımını Ewald küresi (yansıma küresi) üzerinde daha iyi anlamak mümkündür. Ewald küresi Şekil (3.12)'de gösterilmektedir ve kürenin merkezinde kristal bulunmaktadır. X-ışınının küreyi terk ettiği nokta ters örgü noktasıdır ve ters örgüde her düzlem bir noktaya karşılık gelmektedir. Gelen ve saçılan x-ışınları arasındaki açı 2θ 'dır. Kristal düzlemi 2θ 'nın açıortayı doğrultusundadır. Sadece küre

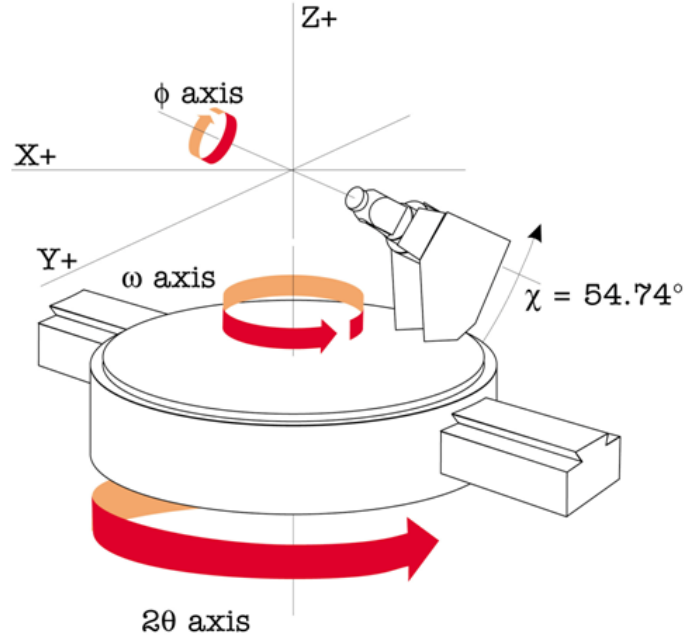
yüzeyi üzerindeki noktalar kırınım koşulunu sağlamaktadır. Yani sonsuz sayıda ters örgü noktası yoktur. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür.



Şekil 3.12: Ewald küresi.

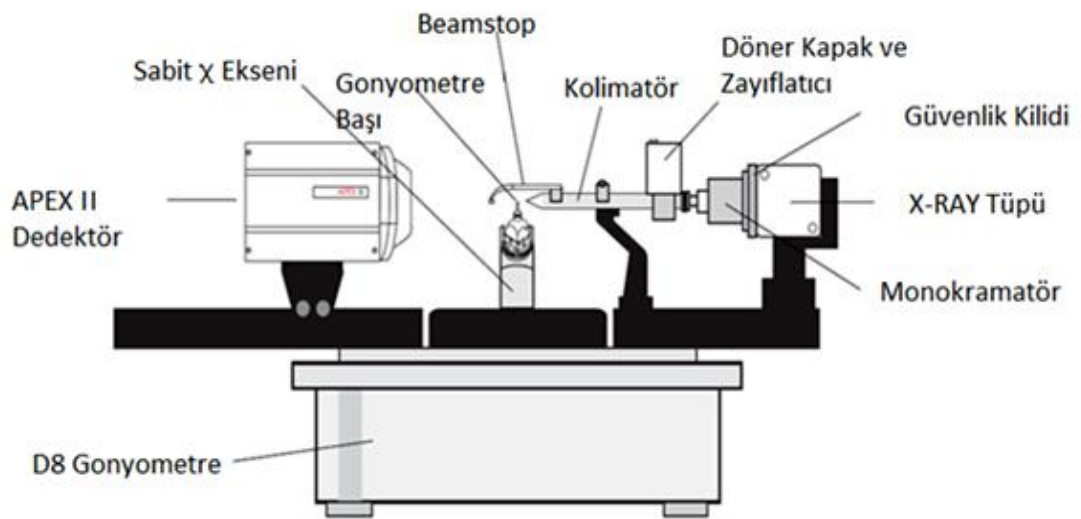
Bu çalışmada incelen kristallere ait veriler, Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bu difraktometrede, 16 megapixellik CCD (Charge-Coupled-Device) dedektörle kristale ait yansıma verileri toplanmaktadır. Renkli video CCD mikroskop ile kristalin canlı video görüntüsü izlenebilmekte ve kaydedilebilmektedir. Bu difraktometrede kullanılan x-ışını kaynağı Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) kaynağıdır.

Difraktometre 3 çember difraktometresidir. Şekil (3.13)' de görüldüğü üzere üç dönme eksen ve bu eksenlere bağlı üç farklı dönme açısı vardır. Bu açılar ϕ , ω , θ olarak isimlendirilir. χ açısı sabittir ve değeri yaklaşık olarak 54.74° dir. Bütün dönme eksenleri, ekvator merkezinde kesişirler. Kristal, eksenlerin kesiştiği noktada bulunur. Gonyometre başlığı, ϕ eksenine üzerine yerleştirilmiştir. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan ϕ dönmesi, halkanın dönmesini tanımlayan ω dönmesi ve ana eksen etrafında dedektörün dönmesini sağlayan 2θ dönmesi ile difraktometrenin üç farklı dönüşü sağlanmaktadır.



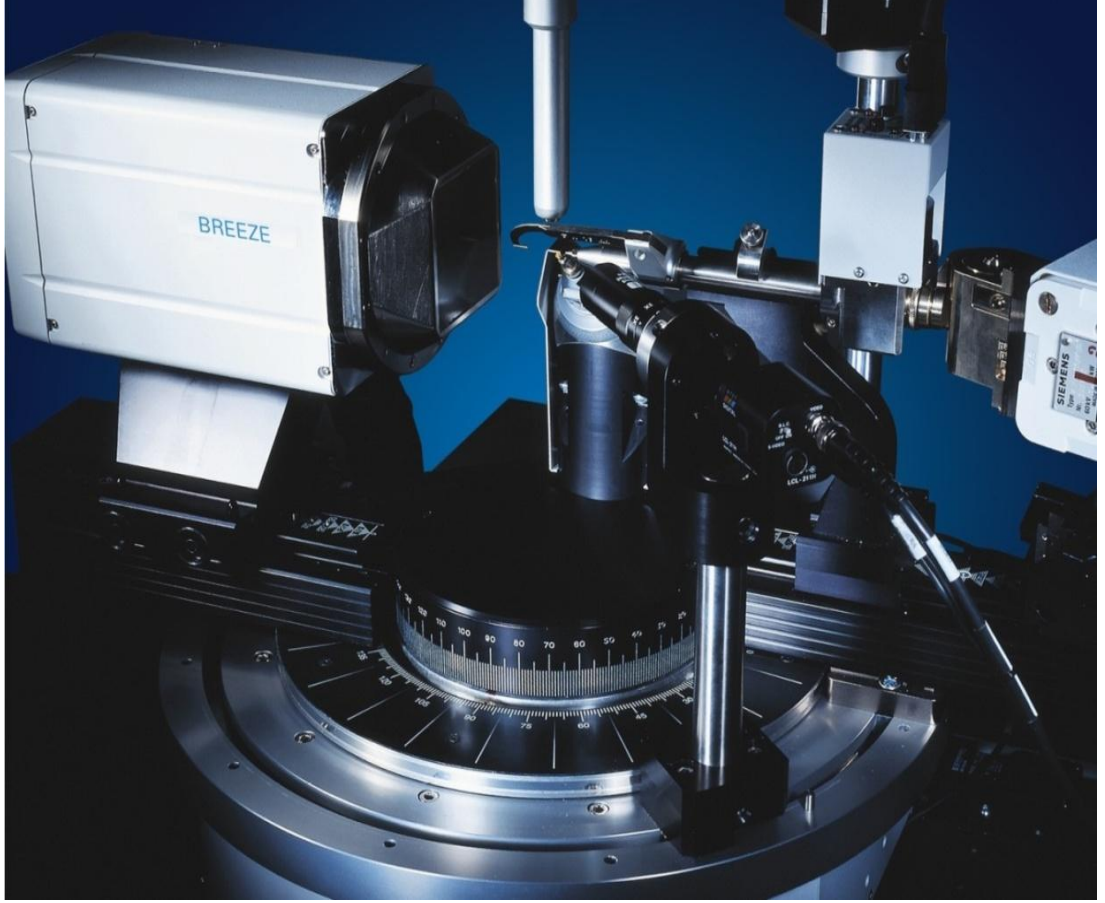
Şekil 3.13: 3-eksen difraktometre gonyometresinin genel eksenleri.

Şekil (3.14)' de kullanılan difraktometrenin genel yapısı gösterilmektedir. X-ışını demeti kolimatör kesitinden geçerek tek kristal örneğine ulaşır ve Bragg yansıma şartını sağlayan konumlardaki yansımalar toplanır. Kolimatörün görevi monokromatörden çıkan x-ışınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Gelen x-ışını demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bu nedenle örnek kristalin boyutları ile orantılı kolimatör kullanmak gereklidir.

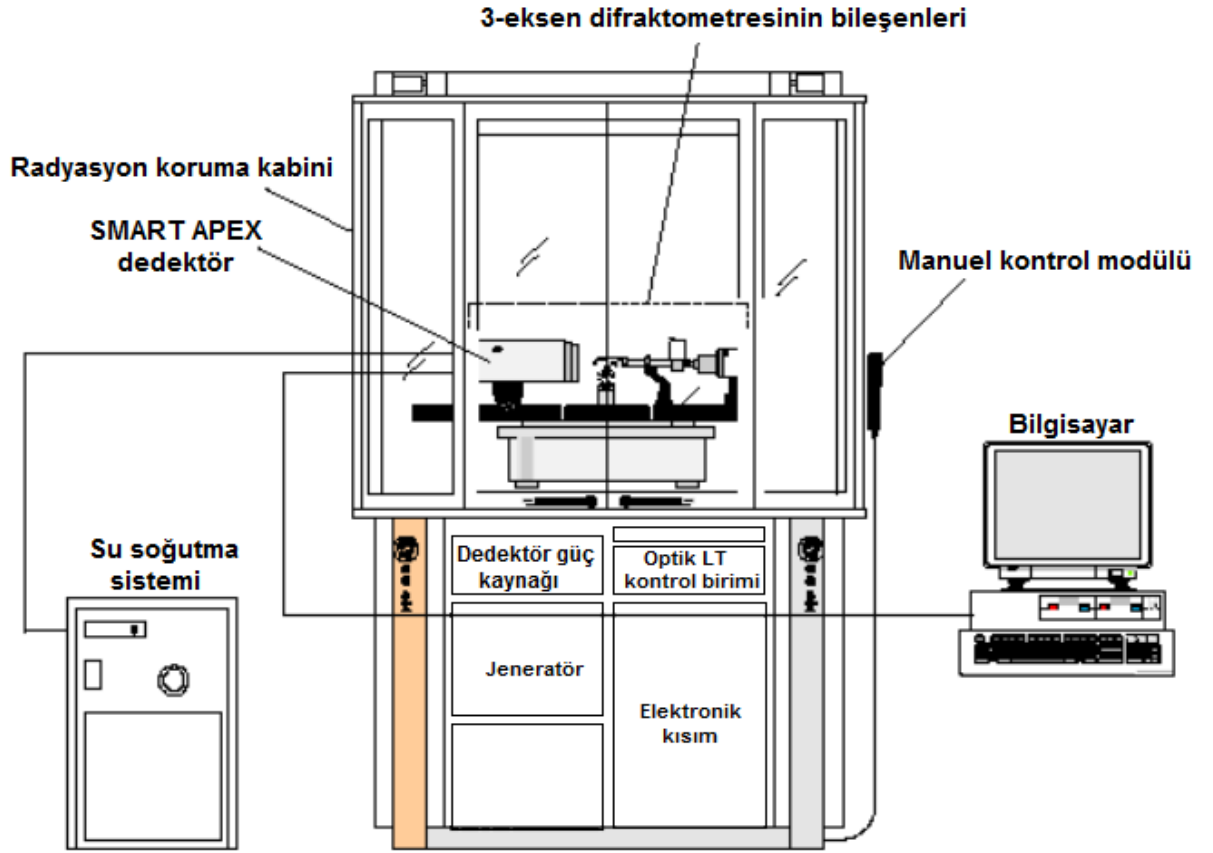


Şekil 3.14: Smart Breeze gonyometresinin bileşenleri (APEX2 User Manual, 2006).

Şekil (3.15) ve Şekil (3.16) sırasıyla difraktometrenin iç yapısının fotoğrafını ve difraktometrenin genel bileşenlerinin şematik gösterimini verir.



Şekil 3.15: Bruker Smart Brezee tek kristal difraktometresinin iç görünümü.



Şekil 3.16: Bruker Smart Brezee tek kristal difraktometresinin bileşenleri.

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

4.1 Fourier Analizi ve Faz Problemi

Kristal yapı çözümü kristalin birim hücre boyutlarının, birim hücredeki atomik konumların, atomlar arası bağ uzunluklarının, bağ açıların, torsiyon açıların ve titreşim parametrelerinin bulunması süreçlerini kapsar. Bütün bunların elde edilebilmesi için kırınım verilerinden başlanarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımları bulunmalıdır (Woolfson, 1979). Kristal içinde bulunan atomlar üç boyutta periyodik bir düzende yerleştiklerinden, atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile gösterilebilir. Yapı faktörü ve elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu birbirlerinin Fourier dönüşümleridir. Yapı faktörü;

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV \quad (4.1)$$

şeklindedir ve bunun Fourier dönüşümü olan elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu

$$\rho(\vec{r}) = \int_V F(\vec{S}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV^* \quad (4.2)$$

olur. Burada $\vec{S}$, Fourier dönüşüm uzayında ters örgü vektörü ve $\vec{r}$ kristal örgü uzayında bir konum vektörü olmak üzere;

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad , \quad \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.3)$$

yazıldığında toplam elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Kristal yapı faktörü kompleks bir niceliktir. A ve B sırasıyla reel ve sanal bileşenler olmak üzere, yapı faktörü vektör gösterimiyle şu şekilde ifade edilir;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.5)$$

burada;

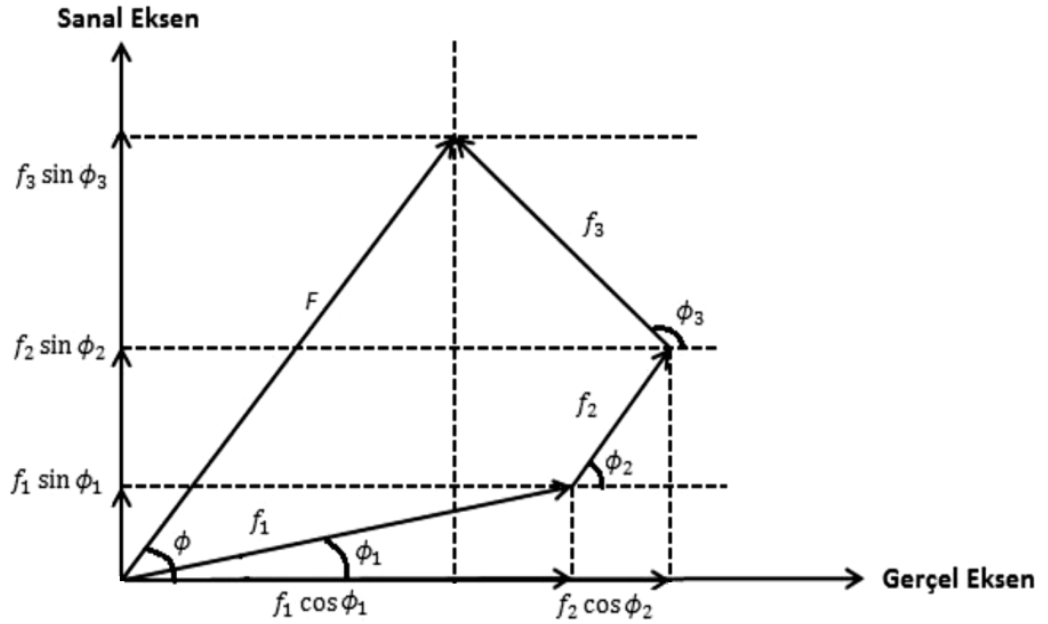
$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos \Phi_i \quad (4.6)$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \sin \Phi_i \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlıdır. Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı ise;

$$\Phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.8)$$

ile verilir. Şekil (4.1)' de yapı faktörün faz vektörü diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Üç atomun katkıda bulunduğu bir kristal yapı faktörü için faz vektörü diyagramı.

Denklem (4.5)' te kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenler cinsinden verilmiştir. Bu eşitlikten yola çıkarak kırınım desenlerinin simetri merkezli olduğunu gösteren Friedel yasası;

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (4.9)$$

$$\Phi_{hkl} = -\Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (4.10)$$

şeklinde (Friedel, 1913). Denklem (4.6) ve (4.7)' de A ve B değerleri denklem (4.5)' de yerine yazıldığında;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\Phi_{hkl} + i\sin\Phi_{hkl}) = |F_{hkl}|\exp(i\Phi_{hkl}) \quad (4.11)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade denklem (4.4)' de yerine yazıldığında elektron yoğunluğu fonksiyonu için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos\{2\pi(hx + ky + lz) - \Phi_{hkl}\} \quad (4.12)$$

Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu eşitlikteki F_{hkl} yapı faktörü genliği ifadesine deneyde ölçülen şiddetlerden doğrudan ulaşılabilmesine rağmen, Φ_{hkl} faz açısı değerlerini doğrudan ölçmek mümkün değildir. Bu probleme kristalografide faz problemi denir (Giacovazzo vd., 1992). Doğrudan belirlenemeyen faz ifadesini bulmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Direk yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemi en sık kullanılan yöntemlerdir. Yapı faktörlerinin faz açıları belirlenebilirse, elektron yoğunluğu hesaplanabilir, üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları çizilerek elde edilen piklerden kristalin atomik yapısı çözümlenebilir (Stout ve Jensen, 1989).

4.2 Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan faz problemini çözmek için Patterson 1935 yılında bir yöntem geliştirmiştir (Patterson 1934, 1935a,b). Bu yöntemde kristal yapıda mevcut olan atomların her biri birer saçıcı olarak kabul edilir ve ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümünü içeren Patterson haritası çıkarılır.

Atomlar arası uzaklıkların doğrudan hesaplanabildiği bu yöntemde, atom koordinatları ancak dolaylı olarak hesaplanabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x) \rho(x + u) dx \quad (4.13)$$

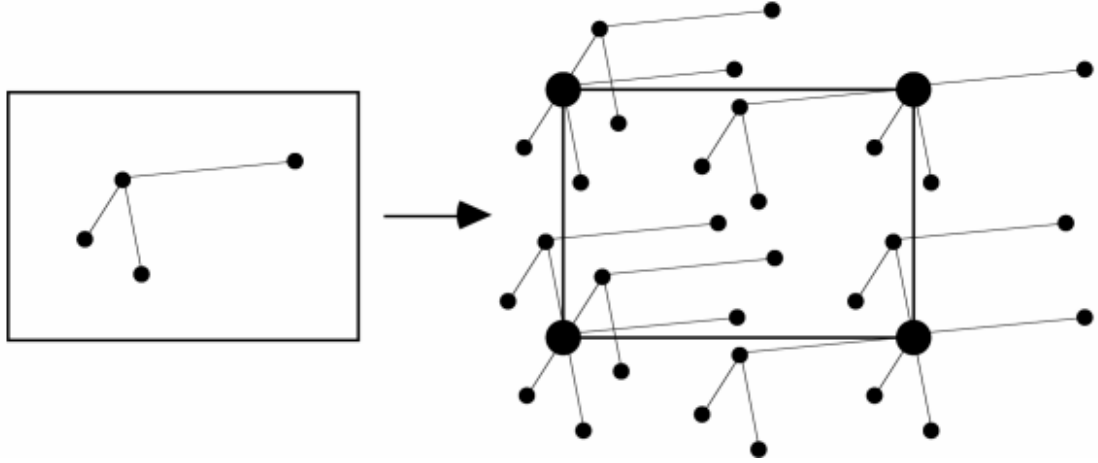
Burada $\rho(x)$, (x) konumundaki elektron yoğunluğunu, $\rho(x + u)$ ise $(x+u)$ konumundaki elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. $P(u)$ değerinin alacağı değerler ise ρ değerlerine bağlıdır. $P(u)$ ' nun maksimum değerinin orjinden uzaklığı birim hücre içinde mevcut iki atom arasındaki uzaklığa karşılık gelir.

Patterson fonksiyonu, katsayıları F_{hkl} yerine $|F_{hkl}|^2$ olan bir Fourier serisidir. Patterson fonksiyonu şiddet değerlerini içerdiği için gerekli hesaplamalarda faz açısının bilinmesine ihtiyaç yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduğundan sonra, ardışık Fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir.

Üç boyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda denklem (4.13)' ün birim hücre hacmi üzerinden integrali alınırsa üç boyutlu Patterson fonksiyonu aşağıdaki gibi elde edilir.

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.14)$$

$u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$ olmak üzere Patterson uzayında (u, v, w) noktasındaki bir tepenin olması, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, N tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörünün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orjinde büyük bir pik verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede $N^2 - N$ tane Patterson piki mevcuttur (Stouth ve Jensen, 1989).



Şekil 4.2: Birim hücre ve Patterson birim hücresi.

Eğer molekül içinde ağır bir atom varsa, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olacaktır. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa, bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom pikleri net bir şekilde görülür. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında;

$$\frac{\sum Z_A^2}{\sum Z_H^2} \approx 1 \quad (4.15)$$

şeklinde bir orantı bulunur (Ladd ve Palmer, 1986).

4.3 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, bir takım faz bağıntıları yardımı ile gözlenen şiddet verilerinden doğrudan yapı faktörlerinin Φ_{hkl} fazlarını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu nedenle direkt yöntemlerin ilk amacı mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntısı tanımlamaktır. Bunun için öncelikle şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak oluşturulan bağıntılar yardımı ile şiddetli ve daha az şiddetli yansımaların fazları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Daha sonra, seçilen birkaç uygun yansımanın fazı sayısal olarak belirlenerek orijin saptanır ve yapı çözümü işlemi boyunca sabit tutulur.

Faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanır. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı artırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir. Direkt

yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır (Giacovazzo vd., 1992);

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

Faz ilişkilerinin verilebildiği ilk matematiksel ilişkiler 1948'de Harker ve Kasper tarafından simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizlikler şeklinde oluşturulmuştur. Daha sonra Karle ve Hauptman tarafından geliştirilmiştir (Woolfson, 1979). 1953'de Karle ve Hauptman direkt yöntemlerin temel olasılıklarını ve temel düşüncelerini kurmuştur (Hauptman ve Karle, 1953).

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olacağından, faz açısını belirlemek daha kolaydır. Kristal yapı faktörü, $F_h = |F_h| \cos \Phi$ ile verildiği için F_h değeri ya $|F_h|$ ya da $-|F_h|$ değerine sahip olur. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N dir ve bunlardan sadece bir tanesi gerçek yapıya aittir. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşıktır. Çünkü faz açısı üzerinde herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların elde edilmesini sağlar.

Faz problemini çözmede karşılaşılan zorluklardan bir diğeri, birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini değiştirmez ancak fazları etkileyebilir. Bu nedenle fazlar, orijinin seçimine bağlıdır. Hücre orijinlerinin keyfi olarak belirlenmesinden etkilenmeyerek değişmeyen faz kombinasyonlarına *yapı değişmezleri* denir. Bununla birlikte aynı simetri özelliklerine sahip farklı orijinler arasındakiler değiştirmelerden etkilenmeyen faz kombinasyonları ise *yapı yarı değişmezleri* olarak adlandırılırlar (Stout ve Jensen, 1989). Yapı yarı değişmezlerinin en önemli özelliği, bir veya daha fazla eşdeğer simetrik faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüşebilmesidir (Giacovazzo vd., 1992).

Yöntem, Schenk' in tanımladığı gibi, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir (Schenk, 1991).

4.4 Birim ve Normalize Yapı Faktörü

Gözlenen yapı faktörlerinin istatistiksel analizi, sistematik sönüme neden olmayan simetri elemanlarının varlığını göstermekte çok faydalıdır. Birim ve normalize yapı faktörleri, kristal yapı faktörünün hesaplanmasını kolaylaştırmak amacı ile tanımlanmıştır. Yapı faktörleri genliklerinin olasılık dağılımları, atomik pozisyonların birim hücre içindeki sabit dağılımlarla gelişigüzel değişkenler olduğu kabulü ile çıkarılır. Yani birim hücre içindeki bütün noktalar bir atomun yerleştirilmesi için aynı olasılığa sahiptir (Wilson, 1942,1949). Kristalin inversiyon veya simetri merkezine sahip olup olmamasına göre olasılık dağılımları sırasıyla simetri merkezli ve simetri merkezine sahip olmayan dağılımlar olarak adlandırılır. Bu iki durum için;

$$P_1(|F|) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi\Sigma}} \exp\left(-|F|^2/2\Sigma\right) \quad \text{simetri merkezli} \quad (4.16)$$

$$P_1(|F|) = \frac{2|F|}{\Sigma} \exp\left(-|F|^2/\Sigma\right) \quad \text{simetri merkezli değil} \quad (4.17)$$

Burada;

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \frac{1}{\varepsilon} \langle |F|^2 \rangle \quad (4.18)$$

ve ε ağırlıklı ters örgünün simetrisine bağlı bir çarpandır ve uzay sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelir. Bütün nokta grupları için bu değerler Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolardan bulunabilir (Iwasaki ve Ito, 1977). Atomik saçılma faktörünün bir fonksiyonu olan Σ tüm ters uzayda sabit bir değere sahip değildir ve $\sin\theta/\lambda$ ' nin artan değerleri için azalacaktır. Denklem (4.16) ve (4.17)' in pratikte kullanımı zordur. Bu durumu aşmak için birim yapı faktörü ve normalize yapı faktörü ifadeleri tanımlanır.

Birim yapı faktörü;

$$|U_h| = |F_h| / \sum_{j=1}^N f_j \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Normalize yapı faktörü ise;

$$|E_h| = \frac{|F_h|}{\sqrt{\langle |F|^2 \rangle}} = \frac{|F_h|}{\sqrt{\varepsilon \Sigma}} \quad (4.19)$$

$$|E_h| = F_h / \left[\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right]^{1/2}$$

olarak tanımlanır. Burada;

$$\langle |F|^2 \rangle = \varepsilon \sum_j^N f_j^2 \quad (4.20)$$

ile ifade edilir. Denklem(4.18) de her iki tarafın karesinin ortalamasını alırsak;

$$\langle |U_h|^2 \rangle = \varepsilon \sum_{j=1}^N \left[f_j / \sum_{j=1}^N f_j \right]^2 = \varepsilon \Sigma_U \quad (4.21)$$

elde edilir. Tüm atomların aynı olduğu durumda $\Sigma_U = 1/N$ olur. Aynı işlem normalize yapı faktörü için uygulandığında; $\langle |E_h|^2 \rangle = 1$ olur.

U ve E, saçılma açısı θ ' dan bağımsızdır. Normalize yapı faktörünün dağılımına bakılarak, bir yapının simetri merkezine sahip olup olmadığı belirlenebilir (Luger 1980, Newton 2001). Simetri merkezli olan ve simetri merkezli olmayan kristallerin normalize yapı faktörleri birbirinden farklıdır. Bunlar

$$P_{\bar{1}}(|E|) = \sqrt{2/\pi} \exp(-E^2/2) \quad (4.22)$$

$$P_1(|E|) = 2|E|\exp(-|E|^2)$$

olur.

Çizelge 4.1: Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan dağılımlardan elde edilen $|E|$ ' nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri.

	Simetri merkezli	Simetri merkezli olmayan
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle E \rangle$	0,798	0,886

4.5 Eşitsizlik Bağlantıları

4.5.1 Harker ve Kasper eşitsizlikleri

1948 yılında Harker ve Kasper, kristal yapı faktörleri arasındaki eşitsizlik ilişkilerinden, faz bilgisinin türetilebileceğini öngörmüşler ve Cauchy eşitsizliği olarak bilinen;

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (4.23)$$

eşitsizliği birim yapı faktörüne uygulamışlardır. Birim yapı faktörü;

$$U_{hkl} = F_{hkl} / \sum_{j=1}^N f_j = \sum_{j=1}^N \left(f_j / \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}} \right) \quad (4.24)$$

şeklinde tanımlanmıştı. Bu ifadede,

$$n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j \quad (4.25)$$

birim saçılma faktörü olarak tanımlanır ve buradan birim yapı faktörü için;

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.26)$$

elde edilir. Cauchy eşitsizliğindeki $a_j = \sqrt{n_j}$ ve $b_j = \sqrt{n_j} \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})$ olarak alınırsa;

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N n_j [\exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})]^2 \right)$$

$$|\exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})|^2 = |\cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} + i \sin 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}|^2 = 1 \text{ ve } \sum_{j=1}^N n_j = \sum_{j=1}^N \left(f_j / \sum_{j=1}^N f_j \right) = 1$$

olduğunda;

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N n_j \cos^2(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) \right)$$

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \text{ ve } \cos^2(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) = [1 + \cos 2\pi(2\vec{r} \cdot \vec{S})]/2$$

ifadeleri yerleştirilirse;

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h2k2l})$$

$$U_{2h2k2l} \geq 2U_{hkl}^2 - 1 \quad (4.27)$$

elde edilir. Bu durumda eğer U_{hkl} yeterince büyük ise U_{2h2k2l} nin işareti pozitif ve fazı sıfırdır (Sakurai 1952, Dutta ve Woolfson 1961). Buradan yapı faktörleri ile ilgili bir genelleme yapıldığında eğer F_{hkl} yeterince kuvvetli bir yansıma ise F_{hkl} nin işareti ne olursa olsun F_{2h2k2l} yansımalarının işareti daima pozitif ve bu yansıma ile ilgili Φ_{2h2k2l} faz değeri sıfırdır. Böylece bütün çift indisli yansımaların fazı belirlenerek Σ_1 listeleri oluşturulur.

4.5.2 Karle ve Hauptman Eşitsizlikleri

Harker-Kasper eşitsizlikleri, kristal yapının simetri durumları dikkate alınarak, yapı faktöründen faz belirlemeyi sağlamaktadır. Ancak, bu eşitsizlikler kullanılacak olan birim yapı faktörlerinin büyük genliğe sahip olma şartı yüzünden, pratikte çok kullanışlı değildir. Gerçekte bu şartı sağlayan çok az sayıda birim yapı faktörü vardır. Bu konu üzerine Gillis, Karle-Hauptman, Goedkoop ve MacGillavry, Okaya-Nita, Wollf, Bouman ve Löfgren gibi bilim adamları çok sayıda araştırma yapmışlardır (Naya, 1962). Bunlardan Karle ve Hauptman, 1950 yılında, kristal yapının simetri durumuna bağlı kalmaksızın, elektron yoğunluğu fonksiyonun her yerde pozitif olması gerçeğinden yola çıkarak, kristal yapı faktörlerini hermityen bir

matris şeklinde göstermişlerdir (Karle ve Hauptman, 1950a,b). Buna göre yapı faktörleri;

$$\begin{vmatrix} F(0) & F(h_1) & F(h_2) & \dots & F(h_n) \\ F(-h_1) & F(0) & F(h_2 - h_1) & \dots & F(h_n - h_1) \\ F(-h_2) & F(h_1 - h_2) & F(0) & \dots & F(h_n - h_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U - h_n & F(h_1 - h_n) & F(h_2 - h_n) & \dots & F(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (4.28)$$

şeklinde bir Hermitian matrisolarak gösterilebilirler. Determinantın derecesine bakılmaksızın eşitsizlik her zaman doğrudur. Bu determinantın sıfırdan büyük olmasının şartı, elektron yoğunluğu fonksiyonunun sıfırdan büyük olmasıdır. Karle - Hauptman eşitsizlikleri, simetri durumuna bakılmaksızın türetilmiştir ve Harker - Kasper eşitsizliklerini de kapsayan genel bir ifadedir (Goedkoop 1950, Pepinsky 1951). Her bir satır ya da sütundaki elemanlar tüm determinanı tanımlar. Birbirlerinden farklı oldukları sürece bu elemanlar yapı faktörlerinin bir seti olabilirler. Determinant hermityen simetriye sahiptir.

Eşitsizlik ilişkilerinin fazların değerini nasıl sınırlayabileceğinin bir örneği üç boyutlubir determinantla gösterilebilir.

$$\begin{vmatrix} F(0) & F(h) & F(k) \\ F(-h) & F(0) & F(-h + k) \\ F(-k) & F(-k + h) & F(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (4.29)$$

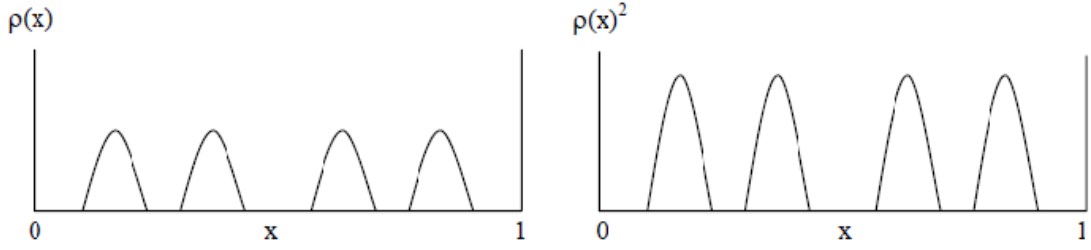
Eğer yapı simetri merkezine sahipse $F(h)=F(-h)$ ' dir ve determinantın değeri;

$$F(0)[|F(0)|^2 - |F(h)|^2 - |F(k)|^2 - |F(h - k)|^2] + 2F(h)F(-k)F(-h + k) \geq 0$$

olur. Bu ifadede sol taraftaki en son terim faza bağlıdır. Bu nedenle yeteri kadar büyük F ' ler için, eşitsizlik $F(h)F(-k)F(-h + k)$ 'nın işaretinin pozitif olması gerektiğini kanıtlamak için kullanılabilir (Blake vd., 2009).

4.5.3 Sayre eşitsizliği

Sayrehemen hemen özdeş ve birbirleriyle etkileşmeyen atomlardan oluşmuş bir yapı için, $\rho(r)$ elektron yoğunluğu fonksiyonunun ve elektron yoğunluğunun karesini gösteren $\rho(r)^2$ fonksiyonun birbirine benzer olduğunu ve aynı pozisyonlarda maksimum pikler verdiğini belirtmiştir (Sayre, 1952). Şekil (4.3)' te tek boyutta bu fonksiyonların dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(r)$ ve $\rho(r)^2$ dağılımı.

Elektron yoğunluğu ve yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümü olduğundan, bütün özdeş atomlarda $\rho(r)$ 'nin Fourier dönüşümü F_h ,

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(i2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (4.30)$$

olarak tanımlanır. Buradaki f_h değeri her bir atomun saçılma faktörüdür ve ters örgü uzayında $\vec{h}$ 'a karşılık gelen noktadaki bir atomun konumunun Fourier dönüşümüdür. Benzer şekilde $\rho(r)^2$ 'nin Fourier dönüşümü G_h ,

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(i2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (4.31)$$

şeklinde yazılırsa, g_h karesi alınmış pikin Fourier dönüşümüdür. $\rho(r)$ fonksiyonunun Fourier katsayıları $\frac{1}{V} F_h$ iken; $\rho(r)^2$ ise $\frac{1}{V} G_h$ olacaktır. Tek boyutta;

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \quad \text{ve} \quad \rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_h G_h e^{-2\pi i h x} \quad (4.32)$$

şeklinde ifadeler elde edilir. Buradan şu şekilde bir bağıntı yazılabilir:

$$F_h = \frac{f_h}{g_h} G_h = \theta_h G_h \quad (4.33)$$

Elektron yoğunluğu karesi aşağıdaki gibi yazılırsa;

$$\begin{aligned}\rho(x)^2 &= \rho(x) \cdot \rho(x) = \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \cdot \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h_1} \left[\frac{1}{V} \sum_{h_2} F_{h_1} F_{h_2} \right] \cdot e^{-2\pi i (h_1 + h_2) x}\end{aligned}$$

$h_1 + h_2 = h$ ve $h_1 = h'$ olsun. Bu durumda,

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \left[\sum_h \frac{1}{V} \sum_{h-h'} F_{h'} F_{h-h'} \right] \cdot e^{-2\pi i h x} \quad (4.34)$$

olur. Denklem (4.32.), (4.33.) ve (4.34.) karşılaştırıldığında,

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{h'} F_{h'} F_{h-h'} = \frac{1}{\theta_h} F_h$$

buradanda,

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} F_{h'} F_{h-h'} \quad (4.35)$$

elde edilir. Bu eşitlik Sayre eşitliğidir ve simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan yapılar için uygulanabilir. $F_{h'}$ 'nin işareti $S(h)$ ile $F_{h-h'}$ 'nün işareti de $S(h - h')$ ile gösterilirse

$$S(h) \cdot S(h') \cdot S(h - h') \cong +1 \text{ veya } S(h) \cong S(h') \cdot S(h - h') \quad (4.36)$$

sonucu bulunur (Schenk, 1987). Bunlar *Sayre' nin olası işaret bağıntılarıdır*. Bu bağıntılar kullanılarak bilinmeyen (hkl) yansımaları için yapı faktörlerinin işareti ve fazı belirlenir. Böylece Σ_2 listeleri oluşturulur. Bunların güvenilirliği olasılık yöntemleri ile açıklanır.

Sayre' nin işaret bağıntılarının doğru olma olasılığı, özdeş atomlar dikkate alınarak Woolfson tarafından birim yapı faktörleri cinsinden;

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh. (N \cdot |U_h U_{h'} U_{h-h'}|) \quad (4.37)$$

ile verilir. Burada $P_+(h, h')$, $S(h) \cdot S(h') \cdot S(h - h')$ 'nin pozitif olma olasılığıdır (Woolfson, 1954). N ise birim hücrede birbiri ile etkileşmeyen özdeş atomların sayısıdır. Özdeş olmayan atomlar için olasılık değerleri

$$P_+(U_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2^{3/2}} \right) \cdot U_h U_{h'} U_{h-h'} \right] \quad (4.38)$$

ile verilir (Cochran ve Woolfson 1955, Klug 1958). Burada $P_+(U_h)$, U_h birim yapı faktörünün işaretinin pozitif olma olasılığıdır. ε değeri ise atomlar özdeş ise,

$$\varepsilon_m = N^{1-m}$$

şeklinde; atomlar farklı ise,

$$\varepsilon_m = \sum_{j=1}^N n_j^m$$

şeklinde tanımlanır.

4.5.4 Genel faz belirleme yöntemleri

Sayre eşitliği oldukça yaygın kullanılmaktadır. Simetri merkezi olan veya olmayan tüm kristal yapılar için yapı faktörü;

$$|F_h| \exp(i\Phi_h) = \frac{\theta_h}{V} \sum_h |F_{h'}| |F_{h-h'}| \exp(i\Phi_{h'}) \exp(i\Phi_{h-h'}) \quad (4.39)$$

$$= \frac{\theta_h}{V} \sum_h |F_{h'}| |F_{h-h'}| \exp\{i(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})\}$$

şeklindedir. Eşitliğin sağ tarafındaki terimlerden sadece biri veya birkaç tanesi biliniyor ise Φ_h faz açısının en olası değeri $\langle \Phi_h \rangle$;

$$\langle \Phi_h \rangle = \Phi_{h'} + \Phi_{h-h'} \quad (4.40)$$

şeklinde gösterilir. Eğer terimlerin çoğu biliniyor ise en genel yaklaşımın hangisi olacağı problemi ile karşılaşılır. Bu durumda eşitliğin sağ tarafındaki sanal

bileşenlerin reel bileşenlerin oranı $\tan\Phi_h$ değerinin en olası değeri olan $\langle \tan\Phi_h \rangle$ ı verir.

$$\langle \tan\Phi_h \rangle = \frac{\sum_{h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \sin(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})}{\sum_{h'} |U_{h'}| |U_{h-h'}| \cos(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})} \quad (4.41)$$

Bu ifadeye *tanjant formülü* denir. Bu ifade direk yöntemlerin gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. Bu formül ilk kez Karle ve Hauptman tarafından birim yapı faktörü yerine normalize yapı faktörü alınarak oluşturulmuştur (Karle ve Hauptman, 1956). Φ_h faz açısının dağılım olasılığının en genel ifadesi Cochran tarafından verilmiştir ve aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$P(\Phi)_h = \frac{\exp[-2X \sin^2 \frac{1}{2}(\Phi_h - \langle \Phi_h \rangle)]}{2\pi e^X I_0(X)} \quad (4.42)$$

Burada;

$$\langle \Phi_h \rangle = \Phi_{h'} + \Phi_{h-h'} \quad (4.43)$$

$$X = 2N \left| U_h \sum_{h'} U_{h'} U_{h-h'} \right| \quad (4.44)$$

ile tanımlıdır (Cochran, 1955).

Tanjant formülünün diğer bir formu da *ağırlıklı tanjant formülü* olup, çoklu çözüm yöntemleri için fazın olası değerinin daha hızlı bir şekilde hesaplanmasını sağlar.

$$\langle \tan\Phi_h \rangle = \frac{\sum_{h'} w(h') w(h-h') |U_{h'}| |U_{h-h'}| \sin(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})}{\sum_{h'} w(h') w(h-h') |U_{h'}| |U_{h-h'}| \cos(\Phi_{h'} + \Phi_{h-h'})} = \frac{T_h^w}{B_h^w} \quad (4.45)$$

Burada $w(h)$, $\{(T_h^w)^2 + (B_h^w)^2\}^{1/2}$ olup ağırlık katsayısı olarak adlandırılır (Germain vd, 1971).

Tanjant formülü atomları özdeş olmayan yapılara uygulanabilir. Özellikle yapıda ağır atom bulunmuyorsa oldukça iyi sonuçlar verir. Direkt yöntemlerin çoğunda

beklenen faz değerleri, tanjant form    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 form    ile en büyük tutarlılığa sahip fazlar geliştirilir.

5. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Bir kristal yapı çeşitli yöntemlerle çözüldükten sonra, yani kristali oluşturan tüm atomların konumları yaklaşık olarak kabaca belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulduktan sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi gerekmektedir. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile hesaplanan moleküler modele karşılık gelen elektron yoğunlukları birbiri ile uyumlu olmalıdır. Yapı modeline karşılık gelen parametrelerin sistematik olarak değiştirilip gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanarak deneysel değerlere daha uygun hale getirilmesi ve çözüm aşamasındaki hataların en aza indirilmesi işlemine *arıtım işlemi* denilmektedir. Arıtım işlemi ile, yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir. Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılabilir. Fark Fourier yöntemi ve en küçük kareler yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

5.1 Fark Fourier Yöntemi

Yapı çözümü sonunda elde edilen elektron yoğunluğu haritaları üzerine yerleştirilen atomik modelde, hidrojen gibi eksik olan atomların konumlarını belirlemek amacıyla bu yöntem kullanılır. X-ışınları için hidrojen elementinin atomik saçma faktörünün diğer elementlerinkilerle kıyaslandığında ihmal edilebilir olması nedeniyle hafif atomlar içeren organik moleküllerde bile, hidrojen atomlarının varlığı zaman zaman diğer elementlerin atomları tarafından perdelenabilir (Brown vd., 2004).

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, gerçek yapı ile model yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir.

Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5.1)$$

iken, gözlenen elektron yoğunluğu ise

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5.2)$$

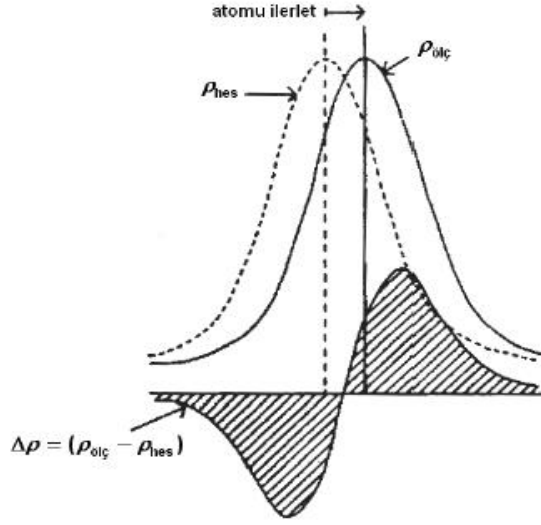
ile verilir. Burada V birim hücrenin hacmidir. Gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5.3)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan işleme *fark Fourier sentezi* adı verilir. Bu sentez bir hata sentezidir. Elektron yoğunluğu haritasında ρ_o ve ρ_c birbirine eşit olduğunda $[F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] = 0$ olur ve Fark Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Bu durumda model yapı ile gerçek yapı birbiriyle tam olarak uyumludur. Atomlar doğru olarak yerleştirilmemiş ise, gözlenen atomlara ait pozitif pikler gözlenirken hesaplanan atomlara ait negatif pikler gözlenecektir. Bu durumda yapıda tanımlanmamış eksik atomlar ve hidrojen atomları bulunmaktadır (Luzzati, 1952). Bu metotla, atom konumlarındaki hatalar, sıcaklık parametrelerindeki hatalar ve elektron yoğunluğu hesabına katılmayan atomların koordinatları doğrudan fark-elektron yoğunluğu haritalarından belirlenebilir (Stout ve Jensen, 1968).

Fark Fourier sentezi sonucunda elde edilen haritadaki pozitif bölgeler model yapıda ilgili yerlere eksik elektron yoğunluğu atandığını, negatif bölgeler ise fazla elektron yoğunluğu atandığını gösterir. Böylece fark Fourier sentezi sayesinde, model yapıdaki hatalar açıkça ortaya çıkarılabilir. Gözlenen yapı faktörlerine göre yerleştirilen atomlar ile hesaplanan yapı faktörlerine göre önerilen atomlar arasındaki uyumsuzluklara yapı çözüm aşamasındaki bazı hatalar neden olur. Bu hatalar;

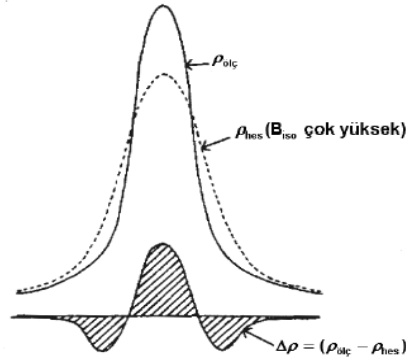
5.1.1 Konum hatası: Atomlar olmaları gereken konumlarından sapmış olabilirler. Bu durumda ρ_o ve ρ_c 'yi uyumlu hale getirmek için atomik konumdaki düzeltme, gradiyent yönünde (yani daha pozitif olduğu bölgeye doğru) ötelenerek (Şekil 5.1) gradiyent olabildiğince küçültülmeye çalışılır (Glusker ve Trueblood, 1972).



Şekil 5.1: Atomik konumlardan kaynaklanan hatalar (Giacovazzo vd., 1992).

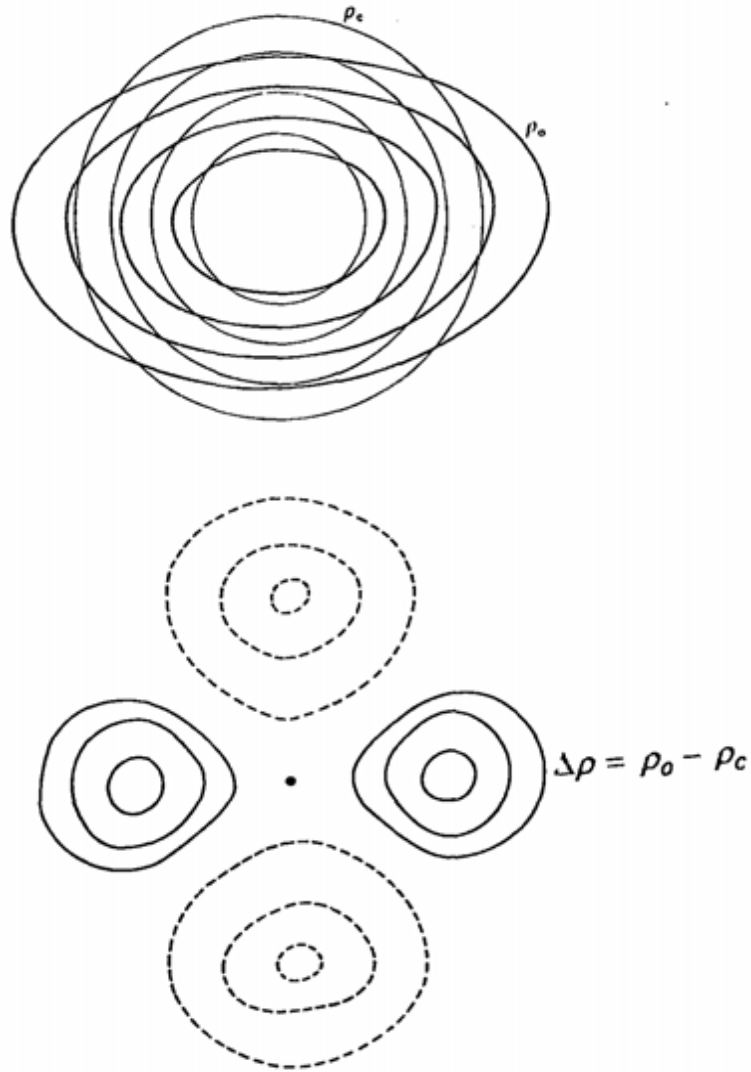
5.1.2 Eksik atom: Gerçek yapıda var olup, model yapıda konumlandırılmamış atomlar olabilir. İlgili konumda ρ_c değeri sıfır olurken, ρ_o değeri maksimum değere sahip olacaktır. Model yapıdaki eksik atom doğru yerleştirildiğinde $\rho_o \approx \rho_c$ ve $\Delta\rho = 0$ olacaktır. Sonuç olarak Fark - Fourier haritasında ilgili atomun konumunda herhangi bir pik gözlenmeyecek, böylece hata giderilmiş olacaktır.

5.1.3 İzotropik sıcaklık faktörü: F_c değerlerini hesaplamak için kullanılan izotropik sıcaklık faktörünün çok büyük olduğu durumda ρ_c değerleri de ρ_o değerlerine oranla daha yaygın görülecektir. Bu durumda, atomik merkezde $\Delta\rho$ pozitif iken merkezden, uzaklaştıkça negatif olacaktır (Şekil 5.2). Sıcaklık faktörü çok küçük olduğunda detersi söz konusudur.



Şekil 5.2: Termal titreşim parametrelerinden kaynaklanan hatalar (Giacovazzo vd., 2011).

5.1.4 Anizotropik sıcaklık faktörünün etkisi: Normalde Fourier yöntemleri ile arıtıma başlandığında bütün atomlara uygulanan izotropik bir sıcaklık faktörünün olduğu kabul edilir. Bu nedenle deneysel elektron yoğunluğu ρ_o küreseldir. Ancak anizotropik etki nedeniyle ρ_o ' lar elipsoit şeklini alır. Böylece, anizotropik titreşim dikkate alınmadığında, $\Delta\rho = \rho_o - \rho_c$ haritası anizotropik hareketin bir karakteristiği olan quatrapol (dört kutup) türü bir görünüme sahip olur (Şekil 5.3). Sıcaklık faktörü düzeltilmesi ile bu durum düzeltilebilir.



Şekil 5.3: Anizotropik sıcaklık faktörü dikkate alınmadığı durumda elektron yoğunlukları farkı (Woolfson, 1979).

5.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Ünlü matematikçi Carl Friedrich Gauss tarafından 1795 yılında ortaya atılan en küçük kareler yöntemi (Bühler, 1981), kristal yapılar için ilk kez 1941’de Hughes tarafından melaminin kristal yapısının araştırılması sırasında geliştirilmiştir (Hughes, 1941). Bu yöntemle göre; aynı fiziksel büyüklüğün farklı birçok sayıda ölçümü yapılmışsa ve bu ölçümler yalnızca tesadüfî hatalar içeriyorsa, hataların kareleri toplamını minimum yapan değer, ölçülen büyüklüklerin en olası değeridir. Ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan işleme *En Küçük Kareler Yöntemi* adı verilir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, model yapının hesaplanan yapı faktörleri değerleri ile gerçek yapının gözlenen yapı faktörleri değerleri birbirine yaklaştırılmaya çalışılır (Giacovazzo vd., 2002).

Model yapının hesaplanan yapı faktörleri değerleri (F_{hkl}^c) ile gerçek yapının gözlenen (deneysel) yapı faktörleri değerleri (F_{hkl}^o) arasındaki farkın karesini belirten bir fonksiyon Taylor serileri yardımı ile tanımlanabilir.

$$D = \sum_{hkl} [|F_{hkl}^o| - K |F_{hkl}^c|]^2 \quad (5.4)$$

Burada K ölçek faktörüdür.

Arıtım işleminde yapıların doğruluğunu değerlendirmek için ağırlık faktörü kullanılmaktadır. Bunun nedeni şiddet değerlerinin tamamının aynı duyarlılıkla toplanamamasıdır (Lipson ve Cochran, 1968). Böylece ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belli bir oran ile çarpılmaktadır. Bu çarpıma ağırlık faktörü $[w(hkl)]$ adı verilir. Denklem (5.4.)’deki toplama işlemine ağırlık faktörünü ilave ettiğimizde,

$$D = \sum_{hkl} w [|F_{hkl}^o| - K |F_{hkl}^c|]^2 \quad (5.5)$$

tüm yansımalar üzerinden toplam almış oluruz (Stout ve Jensen, 1989). Bu ifadeyi minimum yapan parametre değerlerinin belirlenebilmesi için; bu eşitliğin değişken parametrelere göre türevlerinin alınıp, sıfıra eşitlenmesi gerekir (Cruickshank, 1956). Kristal yapıda N tane atom varsa atomların konum parametreleri x_j, y_j, z_j , anizotropik arıtım için sıcaklık titreşim parametreleri ($U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$) ve K skala

faktörü olmak üzere, toplam $9N+1$ tane parametrenin arıtılması gerekir. Anizotropik arıtmada sıcaklık titreşim parametreleri elipsoitler şeklinde olup altı bağımsız değişken ile tanımlanır. Bu altı parametreden ilk üç tanesi birbirine dik üç elipsoiteksen boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre ise elipsoit ekseninin, kristal eksenine göre, sapma miktarının göstergesidir. İzotropik arıtmada her bir atom aynı sıcaklık parametresine sahiptir ve her bir atom için sadece bir katkı gelir. Bu durumda $4N+1$ tane parametrenin arıtımı söz konusudur (Buerger, 1980). Eğer molekülde düzensizlik (disorder) varsa, bu atomlara ait yerleşim faktörleri de arıtmaya dahil edileceğinden parametre sayısı da artacaktır.

5.3 Yapı Çözümü İçin Kriterler

5.3.1 R_{int} ve R_{sigma} değerleri

DeneySEL şiddet verilerinin kaliteli olup olmadığını belirlemek için R_{int} ve R_{sigma} değerlerinden yararlanılır. Bu değerler,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_c^2(hkl) - F_{c(ortalama)}^2(hkl)|}{\left| \sum_{hkl} F_c^2(hkl) \right|} \quad (5.6)$$

ve

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma F_c^2(hkl)|}{\left| \sum_{hkl} F_c^2(hkl) \right|} \quad (5.7)$$

ifadeleri ile hesaplanır. Burada $\sigma F_c^2(hkl)$ ifadesi F_c^2 'deki sapma miktarıdır. Bu ifadelerin sıfıra yakın küçük değerlerinde hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin kalitesinin iyi olduğu düşünülür (Sheldrick, 1997).

5.3.2 Güvenilirlik faktörü (R)

Arıtım işlemine geçmeden önce kristal yapıdaki atomların konumlarını doğru belirleyip belirlemediğimizi bazı kriterlere göre değerlendirmemiz gerekir. Bunun için hesaplanan yapı faktörleri ile direkt olarak şiddet değerlerinden elde edilen gözlenen yapı faktörleri değerlerinin birbiri ile uyumuna bakılmalıdır. Bu uyumu gösteren orana *güvenilirlik faktörü* veya *uygunluk indisi* adı verilir. Güvenilirlik faktörü;

$$R = \frac{\sum_h ||F_h^c| - K|F_h^o||}{\sum_h |F_h^o|} = \frac{\sum_h \Delta F_h}{\sum_h |F_h^o|} \quad (5.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada K, F_h^c ’yi F_h^o ile aynı skala üzerine taşıyan skala faktörüdür.

$$K = \sum_h |F_h^o| / \sum_h |F_h^c| \quad (5.9)$$

şeklinde verilir. Gözlenen ve hesaplanan yapıfaktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Atomların özdeş olduğu durumda, toplamda gelişigüzel atom pozisyonları için, bu değer simetri merkezli yapılarda 0,83 ve simetri merkezli olmayan yapılarda ise 0,59 değerinde olduğu Wilson tarafından ifade edilmiştir (Wilson, 1950). Genellikle yapı, simetri merkezli ise $R \leq 0,5$; simetri merkezli değilse $R \leq 0,4$ olan bir model iyi bir başlangıç noktası olacaktır. Arıttımdan sonra ise $R \leq 0,07$ değerlerinde olması beklenir.

Arıtım işlemine geçildikten sonra önerilen atomik modelin doğruluğunu niteleyen diğer bir ölçüt gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerine ait genliklerin kareleri arasındaki farka dayanan *ağırlıklı güvenilirlik faktörü* (Sheldrick, 1997). Bu değerle, hatalı yansımaların arıtım işlemine katılımı azaltılır. Böylelikle gerçek yapıya daha kolay ulaşılır. Bu ifade;

$$(wR)^2 = \frac{\sum_h [w(|F_h^o|^2 - |F_h^c|^2)^2]}{\sum_h [w(|F_h^o|^2)^2]} \quad (5.10)$$

şeklinde. Burada w ağırlık faktörüdür ve değeri yapı çözümünü bağlı olarak değişir. Doğru olarak yapılmış ve artırılmış bir yapı analizinde bu değerin $wR < 0,15$ olması beklenir. Bu ifadenin SHELXL-2013 yapı arıtım programındaki ifadesi,

$$w = 1/\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP \quad (5.11)$$

dir. Burada,

$$P = \frac{|2F_c^2 + F_o^2|}{3} \quad (5.12)$$

olan bir sabittir. σ , gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmalardır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir (Buerger, 1960).

$$\sigma F_{hkl} = \sigma \Delta F_{hkl} = F_o - F_c \quad (5.13)$$

5.3.3 Yerleştirme faktörü (Goodness of Fit)

Arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter *yerleştirme faktörü* (Goodness of Fit)'dür. Bu faktör,

$$GooF = S = \sqrt{\sum_h w (|F_h^o|^2 - |F_h^c|^2)^2 / (n - p)} \quad (5.14)$$

ifadesi ile verilir. Burada n , arıtım işleminde kullanılan yansıma sayısı ve p arıtılan toplam parametre sayısıdır. Kristali oluşturan atomlar doğru seçilmişse ve konumları doğruise GooF değeri 1'e yaklaşır. 1'den sapmalar yapının uyumsuzluğunu gösterir.

5.3.4 Fark fourier haritası

Fark fourier haritasındaki artık elektron yoğunluğu değerlerinin küçük değerlerde olması ($\Delta\sigma_{\max} < 1e\text{\AA}^3$, $\Delta\sigma_{\min} > -1e\text{\AA}^3$) arıtım işleminin başarılı sonuçlandığını gösteren diğer bir kriterdir (Fair, 1990).

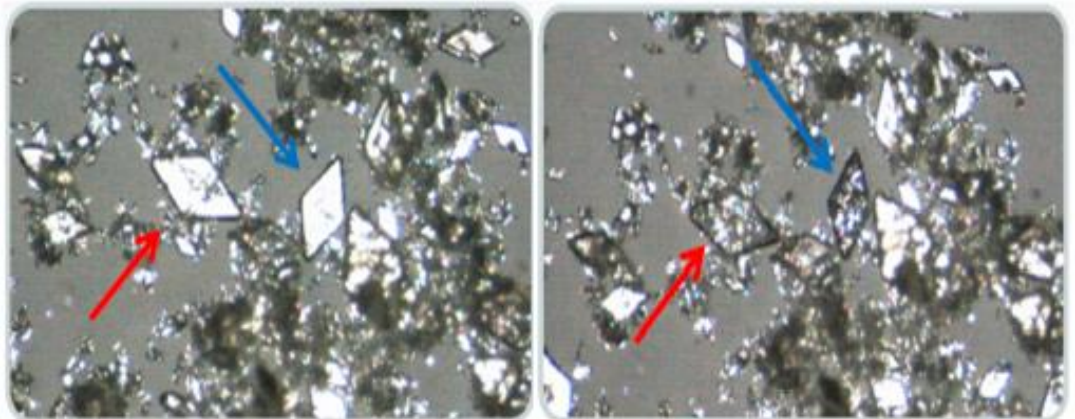
5.3.5 Tahmini standart sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırken, yapının koordinatlarında 0,001'den, bağ uzunluğunda 0,01 Å' dan ve bağ açılarında 1° 'den daha küçük standart sapmalar yapı çözümündeki duyarlılığın göstergesidir (Fair, 1990).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

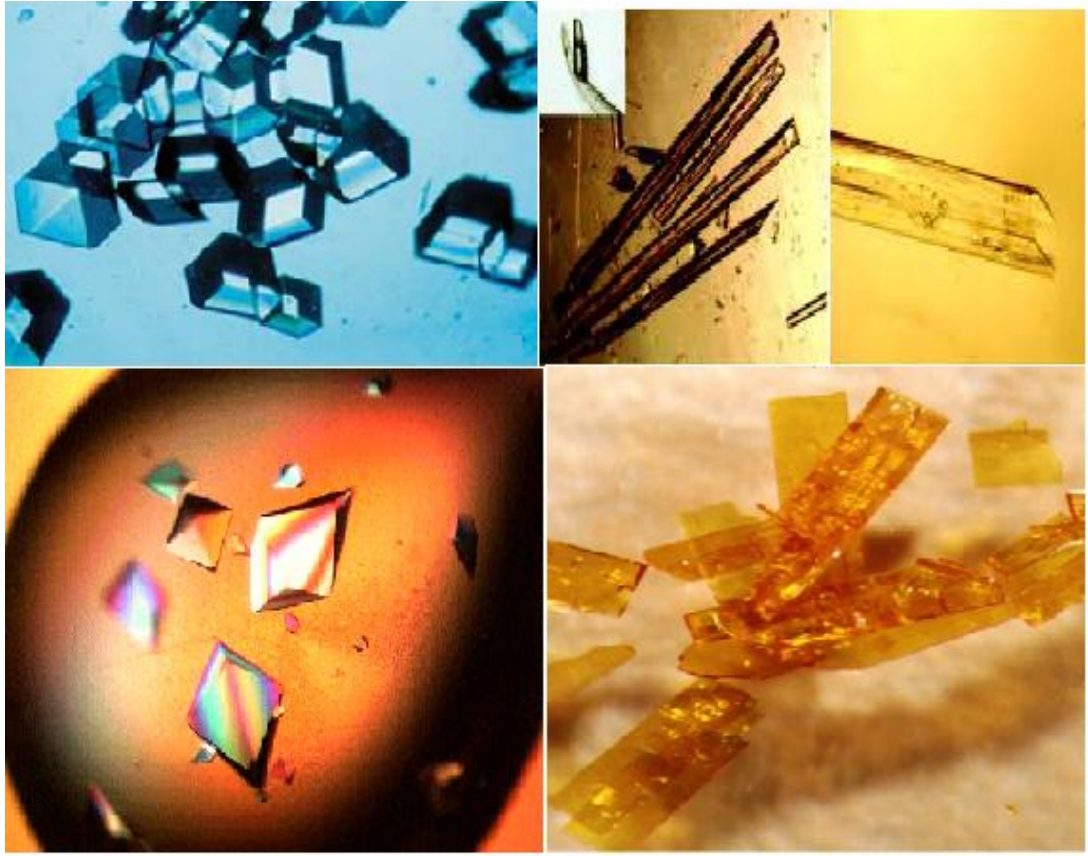
6.1 Kristal Seçimi

Kristal yapının belirlenmesi aşaması, uygun bir tek kristal numunenin seçimiyle başlar. Seçilen numunenin tek kristal yapıda olup olmadığını anlamak için ışığı kutuplayabilen (polarize) bir mikroskoptan yararlanılır. Doğal ışığı polarize edebilmek için, düzlemlerden sadece birindeki titreşime olanak verilir ve diğerleri söndürülür. Bunun için kullanılan bir yöntem; doğal ışığı, kalsit kristallerinden yapılmış nikol prizmasından geçirmektir. Nikol prizmasından elde edilen polarize ışık demeti, ikinci bir nikol prizmasından geçirildiğinde, ışık demeti bu prizma tarafından soğrulabilir veya soğrulmaz. Eğer soğrulursa; ikinci prizmaya bakıldığında karanlık, kısmen soğrulursa yarı aydınlık, soğrulmadığı durumda da tam aydınlık bir alan gözlenir. Aydınlık ve karanlık alanlar prizmaların konumlarına bağlıdır. Prizmalar birbirlerine dik iken karanlık, paralel iken aydınlık alanlar oluşur. Bu sönümlenme 90° de bir gerçekleşiyorsa seçilen örneğin tek kristal olduğu, gerçekleşmiyor veya içerisinde kısmi aydınlıklar içerdiği görülüyorsa tek kristal olmadığı ya da ikiz kristal olabileceği söylenebilir (Massa, 2004). Şekil (6.1) polarize ışık altında tek kristalin görünümünü vermektedir.



Şekil 6.1:Çapraz polarize ışık ile inceleme. Soldaki kristaller ışık altındayken yansımalar parlak görünür. Sağdaki gibi ışık 90 çevrildiğinde kristal yansımaları söner.

Kristalin kalitesi ve boyutları da kristal seçimi için çok önemlidir. Tek kristal örneği seçilirken, düzgün iç ve dış morfolojiye sahip, dış yüzeyinde çapaklanma, içinde ise optik kusurlar (hava kabarcığı, çatlak, belirgin bölgecikler) barındırmayan örneklerin seçilmesine özen gösterilmelidir (Şekil 6.2). Kristalin üzerine gönderilen x-ışınları demetine tam olarak maruz kalması için, uygun boyutlarda seçilmesi gerekir. Büyüklük ve şekil bakımından uygun kristalin mevcut olmaması durumunda, Şekil 6.3’ de görüldüğü gibi seçilen kristal büyük ise kesilerek istenilen boyutta uygun kristal örneği elde edilebilir.

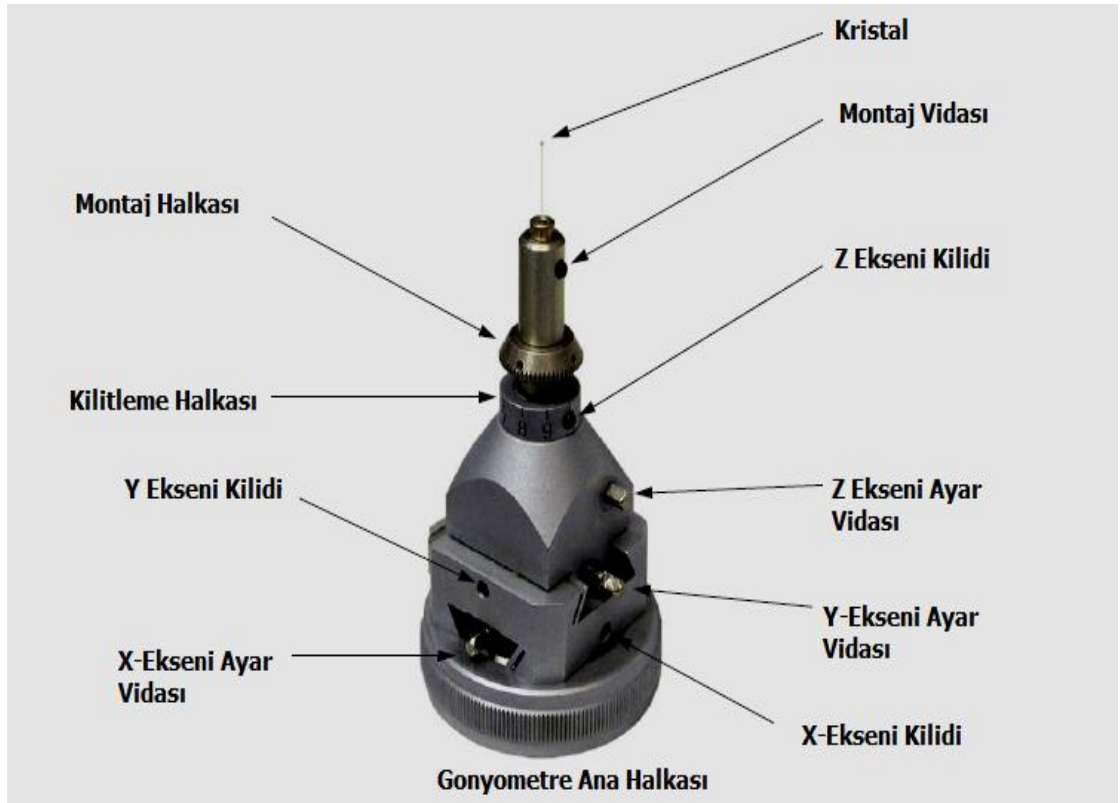


Şekil 6.2: Tek kristal örnekleri.



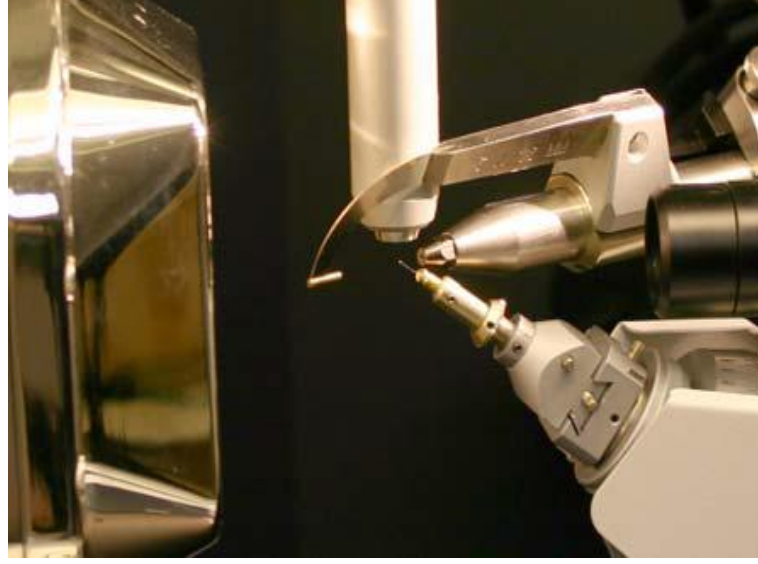
Şekil 6.3: Kristalin seçimi ve boyutunun ayarlanması.

Şekil 6.4 sistemde kullanılan gonyometre başlığının yapısını göstermektedir. Ölçüm için seçilen kristal, difraktometre ekseninde farklı açılarda dönmesi için gonyometre başlığındaki metal iğneye yapıştırılır.

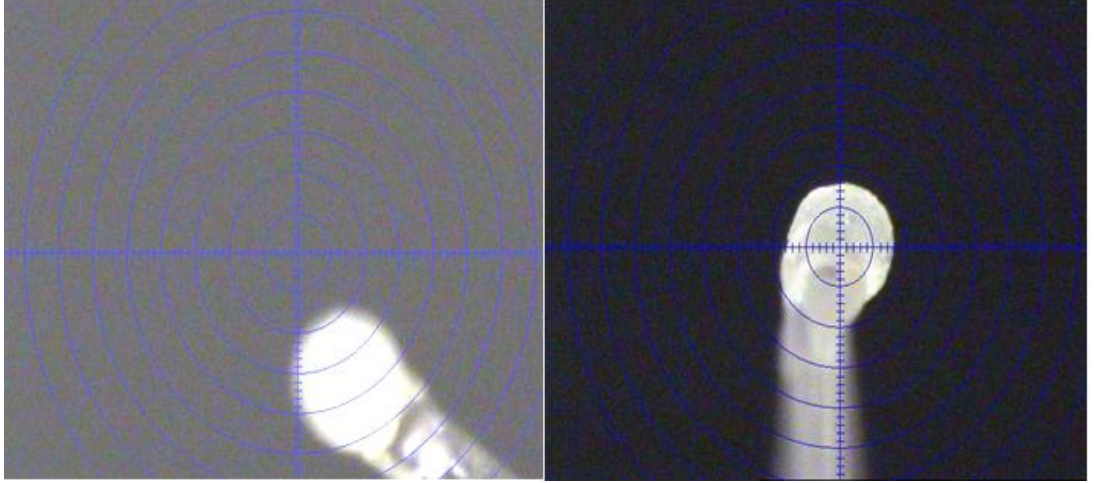


Şekil 6.4: Gonyometre başlığının detaylı görünümü.

Metal iğne gonyometre başlığına takılır. Ardından kristal sistem içerisinde merkezlenir (Şekil 6.5-6.6). Video yardımıyla kristalin merkeze yerleştirilip yerleştirilemediği kontrol edilir. Dönmesirasında merkezden kaymalar varsa gonyometre başlığının yan ayarlayıcıları ile kristal tekrar merkeze çekilir ve üzerine x-ışını gönderilir.

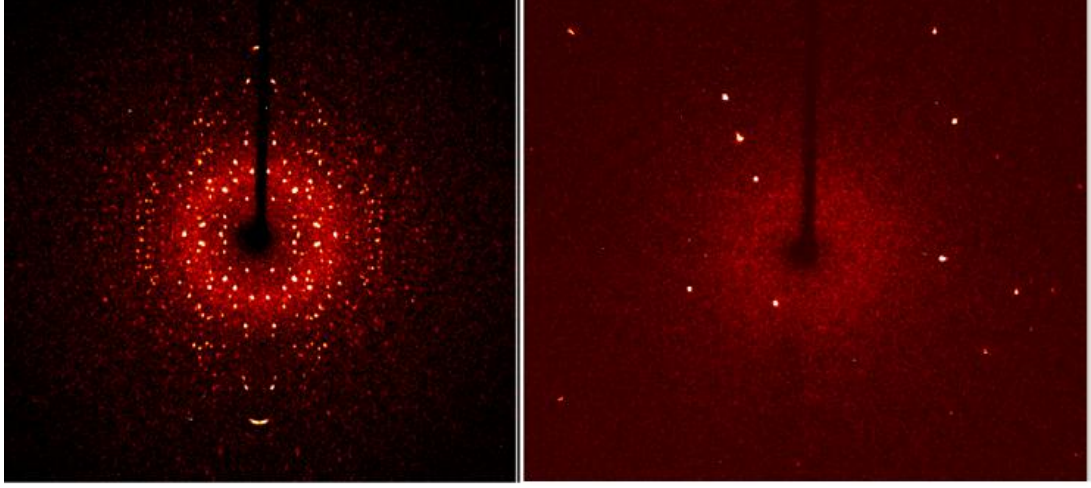


Şekil 6.5: Merkez konumu (APEX2 User Manual, 2006).



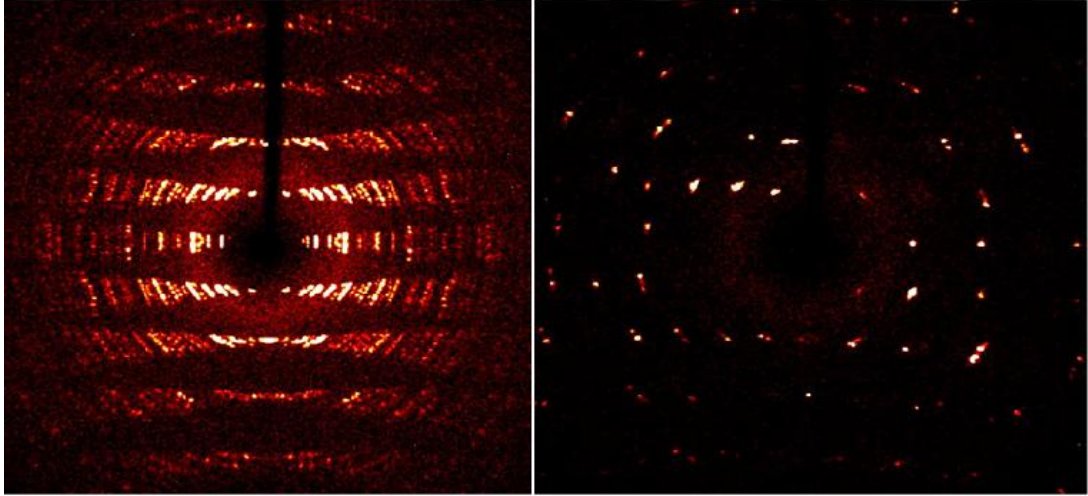
Şekil 6.6: İlk monte edilen kristal ve merkezlenmiş kristal (APEX2 User Manual, 2006).

Kaliteli bir kristal yansımasında (Şekil 6.7), yansıma şiddetleri düzgün belirgin bir şekilde dağılmıştır. Yansımalar birbirlerinden ayrılmış şekilde görülür. Görüntü üzerinde halka şeritler bulunmamaktadır (APEX2 User Manual, 2006).



Şekil 6.7: Kaliteli kristal yansıması (APEX2 User Manual, 2006).

Kalitesiz bir kristal yansımasında (Şekil 6.8) yansıma şiddetlerinin görünümü biçimsizdir ve dağılımları düzenli değildir. Bazı yansımalar birbirine çok yakın birleşmiş şekilde görülür. Görüntü üzerinde bir eksen boyunca belirgin halka şeritler bulunabilir (APEX2 User Manual, 2006).



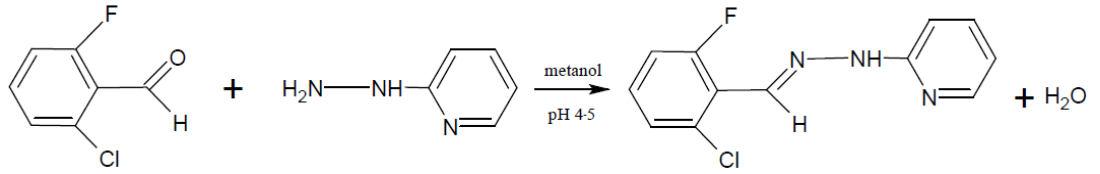
Şekil 6.8: Kalitesiz kristal yansıması (APEX2 User Manual, 2006).

6.2 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

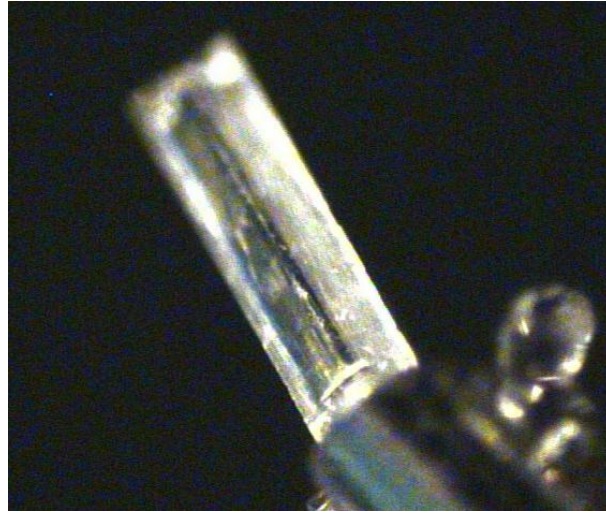
6.2.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 2-chloro-6-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)' in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla

damla ilave edildi ve 2 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C’ de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 2,5 saat 10 ml metanolde geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılarak çözüldü. Ancak sonrasında maddenin hemen katılaştığı görüldü. Madde bu sefer 30 ml aseton ile 3 saat boyunca soğukta magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil (6.9) ve Şekil (6.10)’da verilmiştir.



Şekil 6.9: Kristalin oluşum tepkimesi.



Şekil 6.10: Kristalin video kamera görüntüsü.

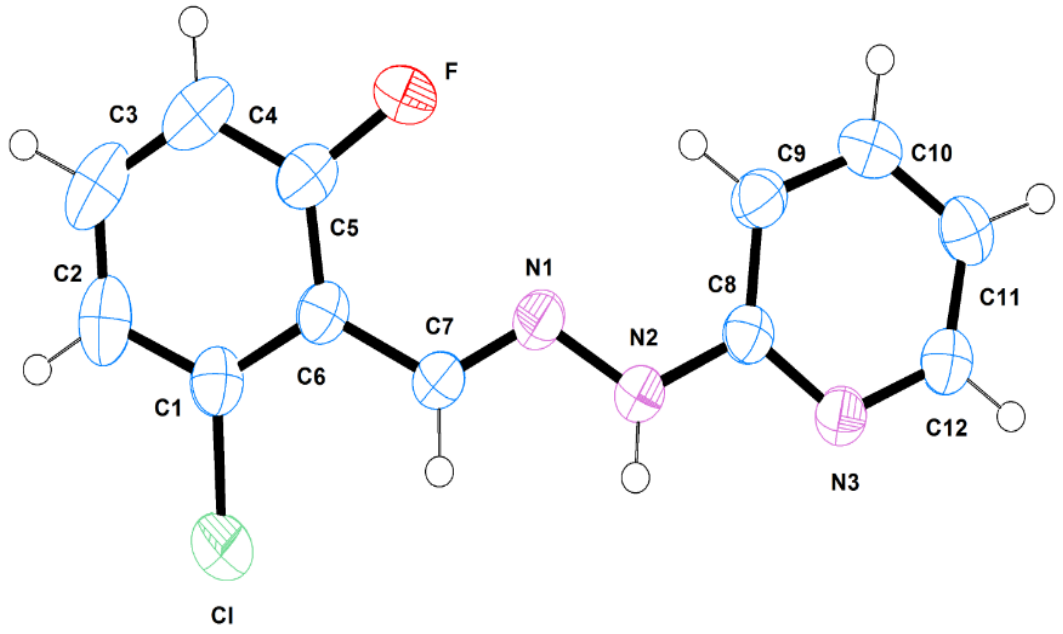
6.2.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(2-chloro-6-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalga boylu MoK_α

ışınımı kullanılarak toplandı. 9887 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının $P 2_1/n$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 26846 adet deneysel yansımadan 2876 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işleminde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 2395 yansıma için 154 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_c^2 + F_o^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,410 (e\text{\AA}^{-3})$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,455 (e\text{\AA}^{-3})$ olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,058]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0527$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1506$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,087$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.2) ve (6.6) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.11)'deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.11: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.1: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₂ H ₉ ClFN ₃
Formül Ağırlığı	M = 249,67
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 4
Birim Hücre Parametreleri	a = 3,9415(3)Å α = 90°
	b = 22,8712(19)Å β = 95,149(4)°
	c = 12,3809(10)Å γ = 90°
Kristal Hacmi	1111,59(15) Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,492 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoKα) = 0,335 mm ⁻¹
Sıcaklık	T = 296(2)K
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,164x0,411x1,010
Kullanılan X-Işını	MoK _α
F(000)	512
2θ _{max}	28,816°
R (F ² >2σ(F ²))	0,0527
wR (F ² >2σ(F ²))	0,1506
GooF	1,087
(Δ/σ) _{max}	0,058
(Δρ) _{max}	0,455 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0,410 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	26846
Bağımsız Yansıma Sayısı	2876
Kullanılan Yansıma Sayısı	2395 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	154
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.2: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,7827(5)	0,13682(9)	0,1033(2)	0,0437(4)
C2	0,8709(7)	0,1755(1)	0,0234(2)	0,0596(6)
C3	1,0193(7)	0,2283(1)	0,0537(2)	0,0632(7)
C4	1,0751(6)	0,2427(1)	0,1605(2)	0,0581(6)
C5	0,9811(6)	0,20425(9)	0,2371(2)	0,0476(5)
C6	0,8322(5)	0,14957(8)	0,2138(2)	0,0380(4)
C7	0,7321(5)	0,10840(9)	0,2954(2)	0,0406(4)
C8	0,8360(5)	0,07344(8)	0,5707(1)	0,0348(4)
C9	1,0322(5)	0,11973(9)	0,6158(2)	0,0413(4)
C10	1,1324(5)	0,1180(1)	0,7247(2)	0,0476(5)
C11	1,0414(6)	0,0711(1)	0,7861(2)	0,0470(5)
C12	0,8493(5)	0,02765(9)	0,7344(2)	0,0443(4)
N1	0,8288(4)	0,11350(7)	0,3958(1)	0,0398(4)
N2	0,7216(5)	0,07207(7)	0,4626(1)	0,0418(4)
N3	0,7428(4)	0,02773(7)	0,6287(1)	0,0391(4)
F	1,0427(4)	0,22267(6)	0,3429(1)	0,0647(4)
Cl	0,6112(2)	0,07083(3)	0,06170(5)	0,0624(2)

Çizelge 6.3: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,0476(10)	0,0450(10)	0,0387(9)	0,0047(8)	0,0056(8)	0,0075(8)
C2	0,0655(14)	0,0723(16)	0,0427(11)	0,0159(10)	0,0146(10)	0,0162(12)
C3	0,0649(14)	0,0555(14)	0,0731(16)	0,0274(12)	0,0268(12)	0,0085(11)
C4	0,0538(13)	0,0428(11)	0,0796(17)	0,0149(11)	0,0174(11)	-0,0002(9)
C5	0,0503(11)	0,0399(10)	0,0534(11)	0,0045(8)	0,0091(9)	-0,0008(8)
C6	0,0388(9)	0,0367(9)	0,0391(9)	0,0044(7)	0,0065(7)	0,0032(7)
C7	0,0486(10)	0,0364(9)	0,0373(9)	0,0019(7)	0,0060(7)	-0,0058(8)
C8	0,0359(8)	0,0346(9)	0,0346(8)	-0,0005(6)	0,0075(6)	0,0038(7)
C9	0,0447(10)	0,0370(9)	0,0428(10)	0,0008(7)	0,0071(8)	-0,0011(8)
C10	0,0471(11)	0,0465(11)	0,0483(11)	-0,0073(9)	-0,0006(8)	-0,0038(9)
C11	0,0482(11)	0,0565(12)	0,0353(9)	-0,0001(8)	-0,0015(8)	0,0026(9)
C12	0,0492(11)	0,0460(11)	0,0379(9)	0,0063(8)	0,0055(8)	0,0002(8)
N1	0,0457(8)	0,0361(8)	0,0381(8)	0,0043(6)	0,0069(6)	-0,0025(6)
N2	0,0536(10)	0,0380(8)	0,0341(8)	0,0016(6)	0,0064(7)	-0,0095(7)
N3	0,0457(9)	0,0369(8)	0,0353(7)	0,0009(6)	0,0065(6)	-0,0014(6)
F	0,1021(11)	0,0480(8)	0,0437(7)	-0,0104(6)	0,0045(7)	-0,0214(7)
Cl	0,0819(5)	0,0597(4)	0,0442(3)	-0,0055(2)	-0,0019(3)	-0,0110(3)

Çizelge 6.4: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C2	1,394(3)	C7-N1	1,273(2)
C1-C6	1,395(3)	C8-N3	1,338(2)
C1-Cl	1,714(2)	C8-N2	1,375(2)
C2-C3	1,379(4)	C8-C9	1,397(3)
C3-C4	1,361(4)	C9-C10	1,372(3)
C4-C5	1,369(3)	C10-C11	1,380(3)
C5-F	1,377(3)	C11-C12	1,371(3)
C5-C6	1,400(3)	C12-N3	1,339(2)
C6-C7	1,461(2)	N1-N2	1,350(2)

Çizelge 6.5: Kristalin, hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C2-C1-C6	122,7(2)	N1-C7-C6	122,7(2)
C2-C1-Cl	117,6(2)	N3-C8-N2	115,0(2)
C6-C1-Cl	119,7(2)	N3-C8-C9	123,2(2)
C3-C2-C1	119,4(2)	N2-C8-C9	121,8(2)
C4-C3-C2	120,2(2)	C10-C9-C8	118,0(2)
C3-C4-C5	119,2(2)	C9-C10-C11	119,9(2)
C4-C5-F	115,3(2)	C12-C11-C10	117,8(2)
C4-C5-C6	124,4(2)	N3-C12-C11	124,5(2)
F-C5-C6	120,3(2)	C7-N1-N2	116,8(2)
C1-C6-C5	114,1(2)	N1-N2-C8	119,2(2)
C1-C6-C7	121,4(2)	C8-N3-C12	116,6(2)
C5-C6-C7	124,6(2)		

Çizelge 6.6: Kristalin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

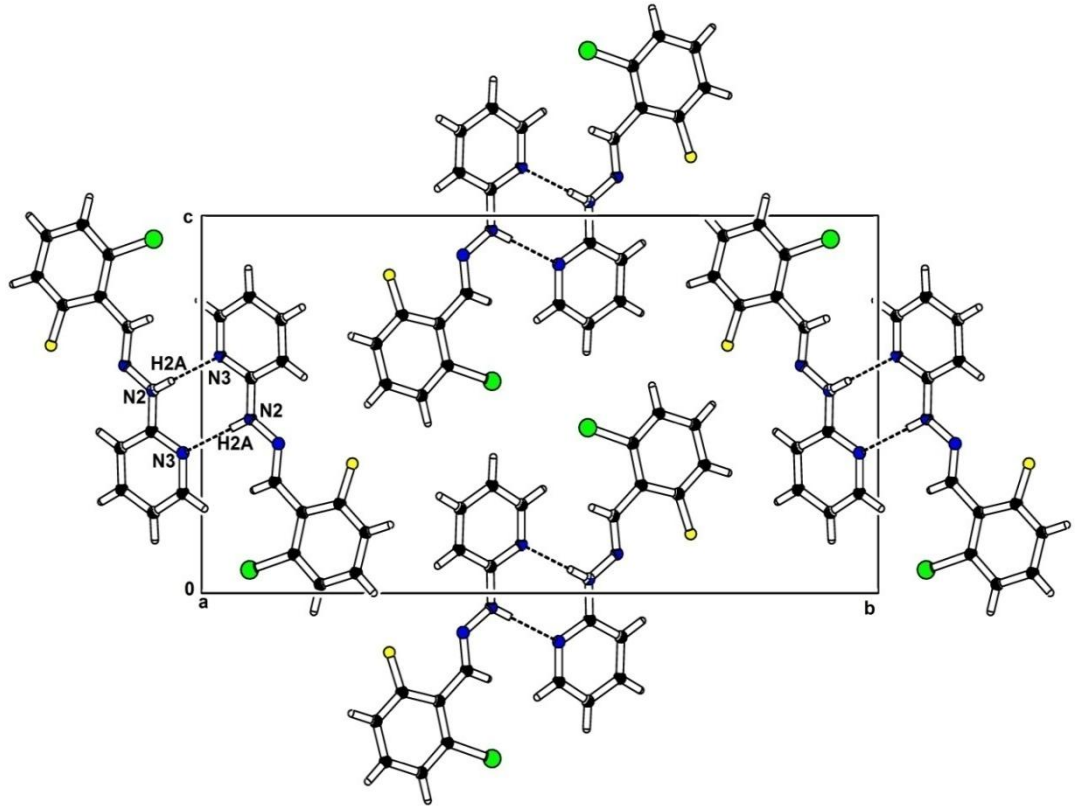
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-C3	1,3(3)	C1-C6-C7-N1	166,7(2)
Cl-C1-C2-C3	-178,0(2)	C5-C6-C7-N1	-13,7(3)
C1-C2-C3-C4	-0,8(4)	N3-C8-C9-C10	-0,2(3)
C2-C3-C4-C5	-0,2(4)	N2-C8-C9-C10	179,2(2)
C3-C4-C5-F	-179,2(2)	C8-C9-C10-C11	0,6(3)
C3-C4-C5-C6	0,8(4)	C9-C10-C11-C12	-0,4(3)
C2-C1-C6-C5	-0,6(3)	C10-C11-C12-N3	-0,2(3)
Cl-C1-C6-C5	178,6(2)	C6-C7-N1-N2	-179,2(2)
C2-C1-C6-C7	179,1(2)	C7-N1-N2-C8	175,9(2)
Cl-C1-C6-C7	-1,7(3)	N3-C8-N2-N1	-173,9(2)
C4-C5-C6-C1	-0,4(3)	C9-C8-N2-N1	6,6(3)
F-C5-C6-C1	179,6(2)	N2-C8-N3-C12	-179,9(2)
C4-C5-C6-C7	179,9(2)	C9-C8-N3-C12	-0,4(3)
F-C5-C6-C7	-0,1(3)	C11-C12-N3-C8	0,7(3)

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.7)' de verilmiştir Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi PLATON programı kullanılarak Şekil (6.12)'deki gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.7: Hidrojen bağı geometrisi (Å,°).

D-H.....A	D-H	H.....A	D....A	D-H.....A
N2-H2A.....N3 ⁽¹⁾	0,860	2,218	3,076	176,20

Simetri Kodu = (1) -x+1, -y, -z+1

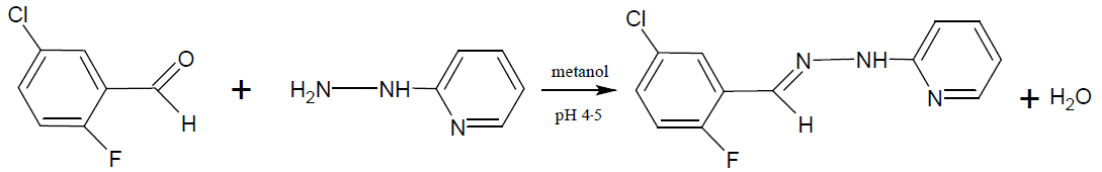


Şekil 6.12: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün *a* eksenı boyunca paketlenişı.

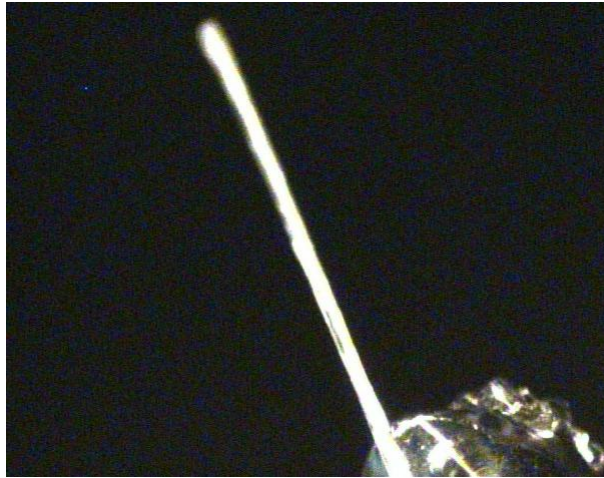
6.3 2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.3.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 5-chloro-2-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)' in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve 3,5 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C' de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 20 ml aseton ile 1 saat boyunca soğukta magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Ancak sonrasında maddenin hemen katılaştığı görüldü. Madde bu sefer 30 ml aseton ile 3 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak karıştırıldı. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil (6.13) ve Şekil (6.14)'de verilmiştir.



Şekil 6.13: Kristalin oluşum tepkimesi.



Şekil 6.14: Kristalin video kamera görüntüsü.

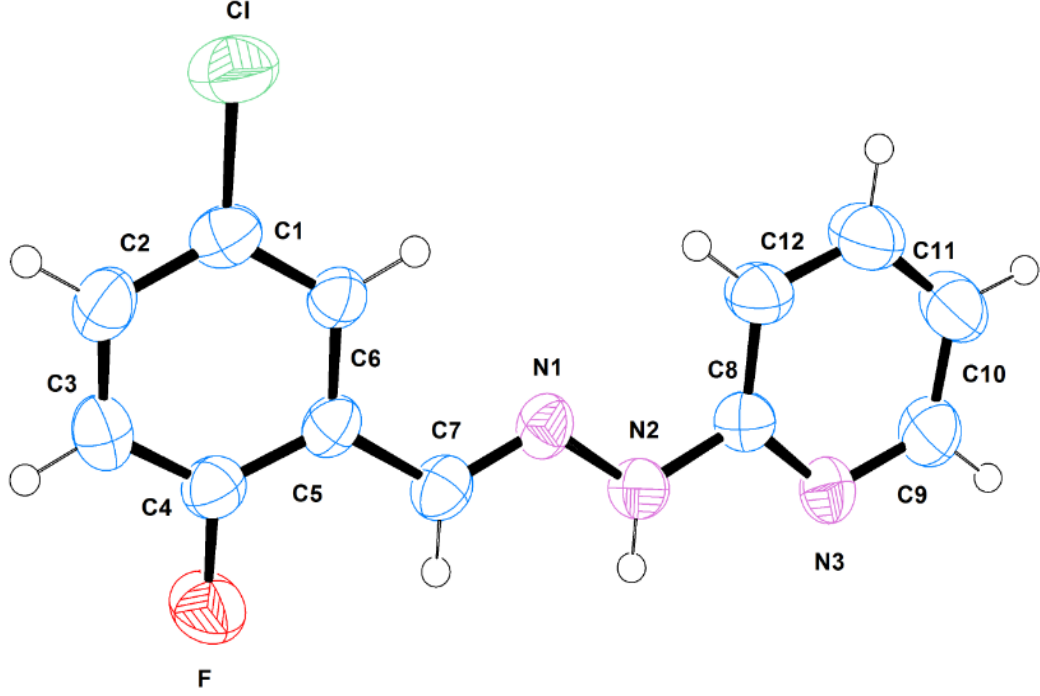
6.3.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalgaboylu MoK α ışınımı kullanılarak toplandı ve 3722 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının $P 2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 3616 adet deneysel yansımadan 2639 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1067 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_o^2 + F_c^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,404 (e\text{\AA}^{-3})$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,356 (e\text{\AA}^{-3})$ olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,069]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0857$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1889$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,087$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom

koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.9) ve (6.13) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak şekil (6.15)' deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.15: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.8: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₂ H ₉ ClFN ₃
Formül Ağırlığı	M = 249,67
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ /c
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 4
Birim Hücre Parametreleri	a = 11,8222(8)Å α = 90°
	b = 4,7404(3)Å β = 102,220(5)°
	c = 21,0673(16)Å γ = 90°
Kristal Hacmi	1153,90(14) Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,437 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoKα) = 0,323 mm ⁻¹
Sıcaklık	T = 296(2)K
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,079x0,164x0,844
Kullanılan X-Işını	MoKα
F(000)	512
2θ _{max}	28,166°
R (F ² >2σ(F ²))	0,0857
wR (F ² >2σ(F ²))	0,1889
GooF	1,087
(Δ/σ) _{max}	0,069
(Δρ) _{max}	0,356 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0,404 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	3616
Bağımsız Yansıma Sayısı	2639
Kullanılan Yansıma Sayısı	1067 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.9: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,3494(4)	0,3664(10)	0,1813(3)	0,0443(13)
C2	0,3024(5)	0,2698(12)	0,2331(3)	0,0516(15)
C3	0,2001(5)	0,3831(12)	0,2416(2)	0,0512(15)
C4	0,1479(5)	0,5884(12)	0,2003(2)	0,0469(14)
C5	0,1908(4)	0,6901(10)	0,1485(2)	0,0395(12)
C6	0,2948(4)	0,5744(11)	0,1398(2)	0,0410(13)
C7	0,1317(5)	0,9069(11)	0,1054(2)	0,0453(13)
C8	0,1691(5)	1,3467(11)	-0,0229(2)	0,0422(13)
C9	0,1478(5)	1,6648(12)	-0,1048(3)	0,0558(16)
C10	0,2578(6)	1,6179(13)	-0,1141(3)	0,0635(18)
C11	0,3238(6)	1,4234(14)	-0,0751(3)	0,0696(19)
C12	0,2799(5)	1,2820(13)	-0,0288(3)	0,0584(16)
N1	0,1773(4)	1,0111(9)	0,0607(2)	0,0422(11)
N2	0,1171(4)	1,2124(8)	0,0222(2)	0,0436(11)
N3	0,1025(4)	1,5392(9)	-0,0590(2)	0,0470(12)
F	0,0475(3)	0,7017(7)	0,2105(2)	0,0680(10)
Cl	0,4758(1)	0,2158(3)	0,16816(8)	0,0702(6)

Çizelge 6.10: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^{*}+2U_{13}hla^*c^{*}+2U_{23}klb^*c^*)])$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,037(3)	0,033(3)	0,059(3)	-0,003(2)	0,001(2)	-0,006(2)
C2	0,050(4)	0,048(3)	0,051(3)	0,009(3)	-0,003(3)	-0,008(3)
C3	0,059(4)	0,049(4)	0,047(3)	0,004(3)	0,015(3)	-0,006(3)
C4	0,042(3)	0,046(3)	0,052(3)	0,003(3)	0,009(3)	0,004(3)
C5	0,039(3)	0,034(3)	0,041(3)	0,000(2)	0,000(2)	-0,003(3)
C6	0,037(3)	0,041(3)	0,043(3)	0,004(2)	0,003(2)	-0,005(3)
C7	0,047(3)	0,040(3)	0,047(3)	0,001(3)	0,007(3)	0,008(3)
C8	0,041(3)	0,037(3)	0,048(3)	-0,002(2)	0,009(2)	-0,002(3)
C9	0,061(4)	0,049(4)	0,059(4)	0,013(3)	0,015(3)	0,012(3)
C10	0,066(4)	0,063(4)	0,069(4)	0,011(3)	0,032(3)	0,010(4)
C11	0,058(4)	0,071(5)	0,087(5)	0,018(4)	0,030(3)	0,013(4)
C12	0,047(4)	0,061(4)	0,070(4)	0,015(3)	0,020(3)	0,013(3)
N1	0,046(3)	0,035(2)	0,043(3)	0,005(2)	0,005(2)	-0,002(2)
N2	0,042(3)	0,036(2)	0,053(3)	0,006(2)	0,011(2)	0,001(2)
N3	0,053(3)	0,044(3)	0,045(3)	0,007(2)	0,012(2)	0,000(2)
F	0,0460(9)	0,063(1)	0,102(1)	0,0109(9)	0,0162(8)	0,0101(9)
Cl	0,062(2)	0,067(2)	0,083(2)	0,0100(19)	0,034(2)	0,017(2)

Çizelge 6.11: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C6	1,383(7)	C7-N1	1,279(6)
C1-C2	1,403(7)	C8-N3	1,333(6)
C1-Cl	1,730(5)	C8-C12	1,377(7)
C2-C3	1,369(8)	C8-N2	1,390(6)
C3-C4	1,362(7)	C9-N3	1,338(6)
C4-F	1,361(6)	C9-C10	1,373(8)
C4-C5	1,384(7)	C10-C11	1,365(8)
C5-C6	1,393(7)	C11-C12	1,371(8)
C5-C7	1,449(7)	N1-N2	1,353(5)

Çizelge 6.12: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C6-C1-C2	121,1(5)	N1-C7-C5	120,8(5)
C6-C1-Cl	119,8(4)	N3-C8-C12	124,0(5)
C2-C1-Cl	119,2(4)	N3-C8-N2	114,2(5)
C3-C2-C1	118,6(5)	C12-C8-N2	121,8(5)
C4-C3-C2	119,4(5)	N3-C9-C10	124,5(6)
F-C4-C3	118,3(5)	C11-C10-C9	117,4(6)
F-C4-C5	117,7(5)	C10-C11-C12	120,3(6)
C3-C4-C5	124,1(5)	C11-C12-C8	117,8(6)
C4-C5-C6	116,5(5)	C7-N1-N2	117,7(5)
C4-C5-C7	122,2(5)	N1-N2-C8	118,7(4)
C6-C5-C7	121,3(5)	C8-N3-C9	115,9(5)
C1-C6-C5	120,3(5)		

Çizelge 6.13: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

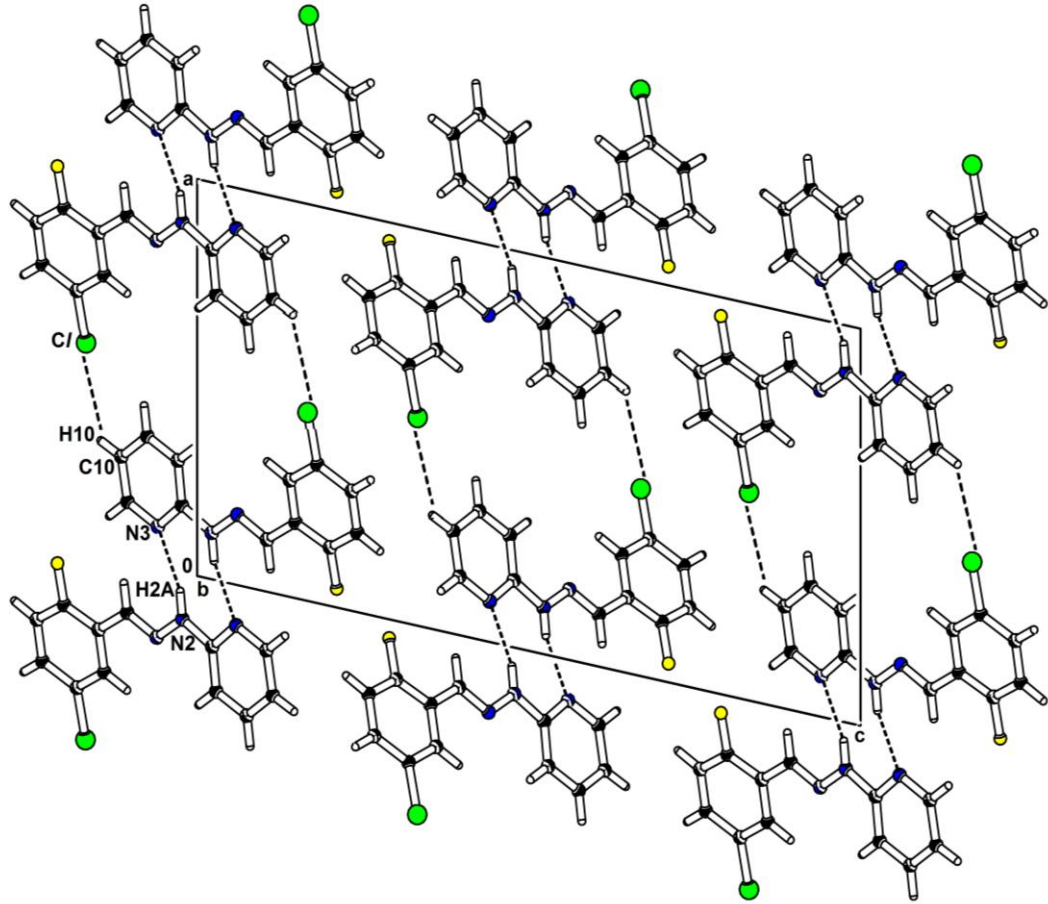
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-C3	0,8(8)	C6-C5-C7-N1	-4,6(8)
Cl-C1-C2-C3	-177,6(4)	N3-C9-C10-C11	2,0(10)
C1-C2-C3-C4	-1,0(8)	C9-C10-C11-C12	0,3(9)
C2-C3-C4-F	-178,7(5)	C10-C11-C12-C8	-1,0(9)
C2-C3-C4-C5	1,1(9)	N3-C8-C12-C11	-0,4(9)
F-C4-C5-C6	178,8(4)	N2-C8-C12-C11	179,4(5)
C3-C4-C5-C6	-1,0(8)	C5-C7-N1-N2	179,9(4)
F-C4-C5-C7	-0,8(8)	C7-N1-N2-C8	174,4(5)
C3-C4-C5-C7	179,4(5)	N3-C8-N2-N1	179,3(4)
C2-C1-C6-C5	-0,7(7)	C12-C8-N2-N1	-0,6(7)
Cl-C1-C6-C5	177,7(4)	C12-C8-N3-C9	2,5(8)
C4-C5-C6-C1	0,8(7)	N2-C8-N3-C9	-177,4(4)
C7-C5-C6-C1	-179,6(4)	C10-C9-N3-C8	-3,3(9)
C4-C5-C7-N1	175,0(5)		

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.14)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.16)'daki gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.14: Hidrojen bağı geometrisi (Å,°).

D-H.....A	D-H	H.....A	D...A	D-H.....A
C10-H10.....Cl ⁽¹⁾	0,930	2,968	3,655	131,87
N2-H2A.....N3 ⁽²⁾	0,860	2,266	3,095	161,96

Simetri Kodu = (1)-x+1, -y+2, -z; (2) -x, -y+3, -z

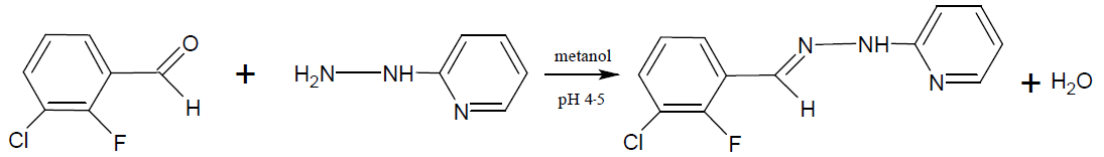


Şekil 6.16: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün *b* eksenine boyunca paketlenişi.

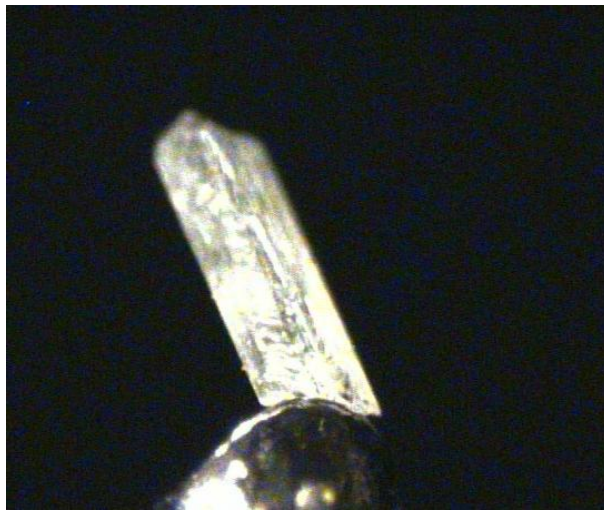
6.4 2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.4.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 3-chloro-2-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)'in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve 20 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C'de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 20ml aseton ve 10 ml metanol ile 1 saat boyunca soğukta magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Ancak sonrasında maddenin hemen katılaştığı görüldü. Madde bu sefer 30 ml aseton ile 4 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak karıştırıldı. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil (6.17) ve Şekil (6.18)'de verilmiştir.



Şekil 6.17: Kristalin oluşum tepkimesi.



Şekil 6.18: Kristalin video kamera görüntüsü.

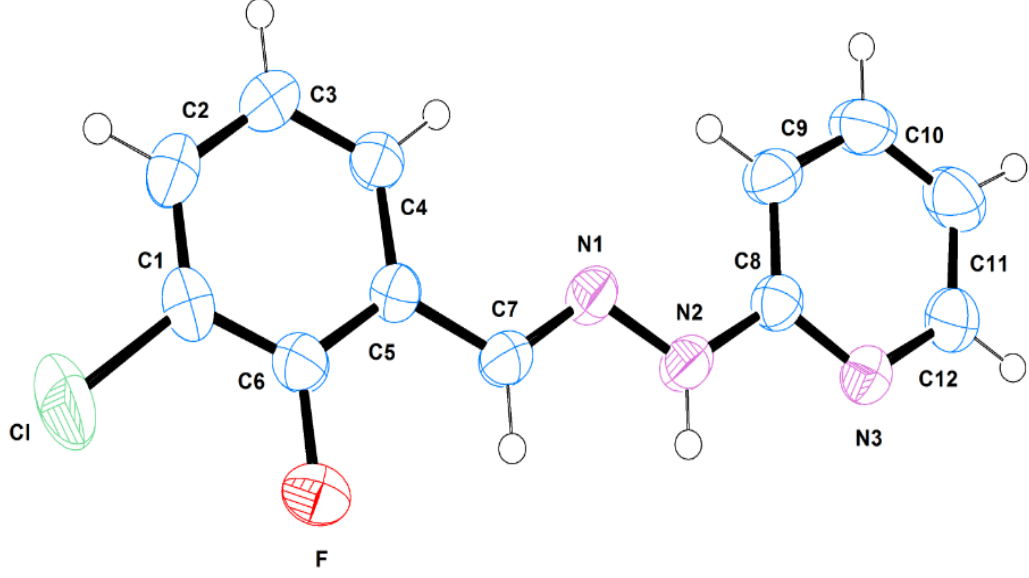
6.4.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalgaboylu MoK α ışınımı kullanılarak toplandı ve 9998 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının $P 2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 28241 adet deneysel yansımadan 2933 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 2384 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_c^2 + F_o^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0.280$ ($e\text{\AA}^{-3}$), $(\Delta\rho)_{max} = 0.336$ ($e\text{\AA}^{-3}$) olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,039]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0402$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1085$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,030$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom

koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.16) ve (6.20) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.19)'daki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.19: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.15: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₂ H ₉ ClFN ₃
Formül Ağırlığı	M = 249,67
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 4
Birim Hücre Parametreleri	a = 8,6023(2)Å α = 90°
	b = 6,42240(10)Å β = 98,8990(10)°
	c = 21,0415(5)Å γ = 90°
Kristal Hacmi	1148,49(4) Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,444 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoKα) = 0,325 mm ⁻¹
Sıcaklık	T = 296(2)K
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,86x0,25x0,69
Kullanılan X-Işını	MoK _α
F(000)	512
2θ _{max}	28,570°
R (F ² >2σ(F ²))	0,0402
wR (F ² >2σ(F ²))	0,1085
Goof	1,030
(Δ/σ) _{max}	0,039
(Δρ) _{max}	0,336 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0,280 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	28241
Bağımsız Yansıma Sayısı	2933
Kullanılan Yansıma Sayısı	2384 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.16: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,1941(2)	0,6345(2)	0,22136(7)	0,0464(3)
C2	0,0807(2)	0,4815(2)	0,21220(7)	0,0482(3)
C3	-0,0517(2)	0,5105(2)	0,16631(7)	0,0465(3)
C4	-0,0697(2)	0,6892(2)	0,12972(6)	0,0405(3)
C5	0,0434(2)	0,8466(2)	0,13836(6)	0,0364(3)
C6	0,1738(2)	0,8144(2)	0,18511(7)	0,0423(3)
C7	0,0296(2)	1,0380(2)	0,10063(7)	0,0407(3)
C8	-0,2270(2)	1,3092(2)	-0,01581(6)	0,0392(3)
C9	-0,3535(2)	1,1716(3)	-0,03136(8)	0,0508(4)
C10	-0,4783(2)	1,2338(3)	-0,07606(9)	0,0631(5)
C11	-0,4765(2)	1,4290(3)	-0,1039(1)	0,0674(5)
C12	-0,3465(2)	1,5520(3)	-0,08584(9)	0,0587(4)
N1	-0,0948(1)	1,0766(2)	0,06089(5)	0,0402(3)
N2	-0,0969(1)	1,2576(2)	0,02771(5)	0,0441(3)
N3	-0,2216(1)	1,4970(2)	-0,04276(6)	0,0461(3)
Cl	0,36115(6)	0,60386(9)	0,27753(3)	0,0806(2)
F	0,2837(1)	0,9654(2)	0,19555(5)	0,0657(3)

Çizelge 6.17: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,0429(7)	0,0517(8)	0,0428(7)	0,0033(6)	0,0008(6)	0,0119(6)
C2	0,0592(8)	0,0404(7)	0,0462(8)	0,0086(6)	0,0121(6)	0,0079(6)
C3	0,0513(8)	0,0387(7)	0,0504(8)	0,0021(6)	0,0106(6)	-0,0060(6)
C4	0,0398(6)	0,0399(7)	0,0406(7)	0,0001(5)	0,0022(5)	-0,0020(5)
C5	0,0383(6)	0,0339(6)	0,0369(6)	0,0003(5)	0,0055(5)	0,0011(5)
C6	0,0373(6)	0,0416(7)	0,0467(7)	-0,0016(6)	0,0026(5)	-0,0010(5)
C7	0,0416(7)	0,0345(6)	0,0449(7)	0,0014(5)	0,0039(5)	-0,0047(5)
C8	0,0411(6)	0,0397(7)	0,0370(6)	0,0031(5)	0,0069(5)	-0,0014(5)
C9	0,0475(8)	0,0509(8)	0,0528(8)	0,0122(7)	0,0042(6)	-0,0101(6)
C10	0,0443(8)	0,0745(11)	0,0673(10)	0,0146(9)	-0,0015(7)	-0,0152(8)
C11	0,0431(8)	0,0830(13)	0,0714(11)	0,0265(10)	-0,0060(7)	-0,0016(8)
C12	0,0491(8)	0,0565(9)	0,0684(10)	0,0244(8)	0,0022(7)	0,0030(7)
N1	0,0470(6)	0,0340(5)	0,0388(6)	0,0040(4)	0,0041(5)	-0,0030(4)
N2	0,0474(6)	0,0359(6)	0,0456(6)	0,0081(5)	-0,0033(5)	-0,0081(5)
N3	0,0446(6)	0,0408(6)	0,0516(7)	0,0081(5)	0,0027(5)	-0,0013(5)
Cl	0,0637(3)	0,0905(4)	0,0770(3)	0,0159(3)	-0,0227(2)	0,0168(2)
F	0,0484(5)	0,0596(6)	0,0814(7)	0,0049(5)	-0,0145(5)	-0,0149(4)

Çizelge 6.18: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C2	1,377(2)	C7-N1	1,277(2)
C1-C6	1,381(2)	C8-N3	1,336(2)
C1-Cl	1,725(2)	C8-N2	1,372(2)
C2-C3	1,387(2)	C8-C9	1,401(2)
C3-C4	1,377(2)	C9-C10	1,373(2)
C4-C5	1,396(2)	C10-C11	1,384(3)
C5-C6	1,388(2)	C11-C12	1,374(2)
C5-C7	1,458(2)	C12-N3	1,342(2)
C6-F	1,348(2)	N1-N2	1,355(2)

Çizelge 6.19: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C2-C1-C6	119,6(1)	N1-C7-C5	120,6(1)
C2-C1-Cl	120,8(1)	N3-C8-N2	115,0(1)
C6-C1-Cl	119,7(1)	N3-C8-C9	123,2(1)
C1-C2-C3	119,3(1)	N2-C8-C9	121,8(1)
C4-C3-C2	120,7(1)	C10-C9-C8	118,2(2)
C3-C4-C5	121,0(1)	C9-C10-C11	119,6(2)
C6-C5-C4	117,1(1)	C12-C11-C10	117,8(2)
C6-C5-C7	120,0(1)	N3-C12-C11	124,6(2)
C4-C5-C7	122,9(1)	C7-N1-N2	116,5(1)
F-C6-C1	119,1(1)	N1-N2-C8	119,7(1)
F-C6-C5	118,5(1)	C8-N3-C12	116,6(1)
C1-C6-C5	122,4(1)		

Çizelge 6.20: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

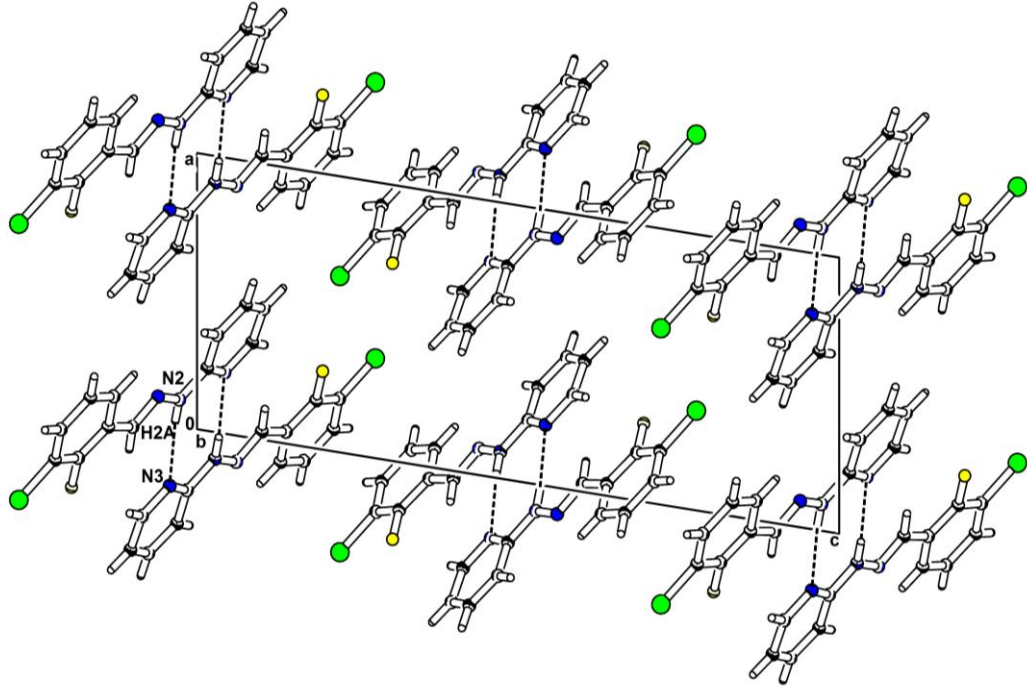
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-C3	0,4(2)	C6-C5-C7-N1	-174,8(1)
Cl-C1-C2-C3	-179,5(1)	C4-C5-C7-N1	5,5(2)
C1-C2-C3-C4	0,6(2)	N3-C8-C9-C10	-0,6(2)
C2-C3-C4-C5	-0,8(2)	N2-C8-C9-C10	-179,1(2)
C3-C4-C5-C6	0,1(2)	C8-C9-C10-C11	-0,5(3)
C3-C4-C5-C7	179,8(1)	C9-C10-C11-C12	1,0(3)
C2-C1-C6-F	178,4(1)	C10-C11-C12-N3	-0,6(3)
Cl-C1-C6-F	-1,7(2)	C5-C7-N1-N2	-179,7(1)
C2-C1-C6-C5	-1,2(2)	C7-N1-N2-C8	-180,0(1)
Cl-C1-C6-C5	178,8(1)	N3-C8-N2-N1	175,7(1)
C4-C5-C6-F	-178,7(1)	C9-C8-N2-N1	-5,7(2)
C7-C5-C6-F	1,6(2)	N2-C8-N3-C12	179,6(1)
C4-C5-C6-C1	0,9(2)	C9-C8-N3-C12	1,0(2)
C7-C5-C6-C1	-178,8(1)	C11-C12-N3-C8	-0,4(3)

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.21)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.20)' deki gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.21: Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

D-H.....A	D-H	H.....A	D...A	D-H.....A
N2-H2A.....N3 ⁽¹⁾	0,860	2,287	3,134	168,36

Simetri Kodu = (1) -x, -y+3, -z



Şekil 6.20: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün *b* eksenine boyunca paketleniş.

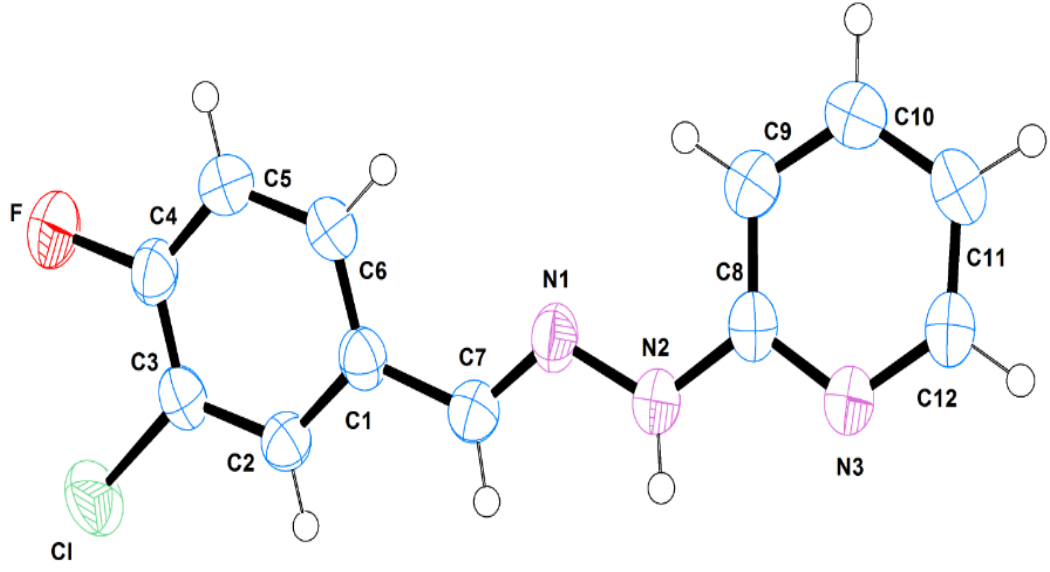
6.5 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.5.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 3-chloro-4-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)'in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve 3 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 6480 adet deneysel yansımadan 2553 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1683 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_o^2 + F_c^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,217 (e\text{\AA}^{-3})$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,274 (e\text{\AA}^{-3})$ olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,049]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0506$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1154$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,038$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.23) ve (6.27) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.23)' deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.23: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.22: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₂ H ₉ ClFN ₃
Formül Ağırlığı	M = 249,67
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	$P \bar{1}$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 2
Birim Hücre Parametreleri	a = 5,0964(5)Å α = 105,042(5)°
	b = 10,1512(7)Å β = 99,652(6)°
	c = 11,4388(9)Å γ = 91,063(5)°
Kristal Hacmi	562,22(8)Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,475 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoKα) = 0,332 mm ⁻¹
Sıcaklık	T=296(2)K
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,112x0,548x0,935
Kullanılan X-Işını	MoKα
F(000)	256
2θ _{max}	28,387°
R (F ² >2σ(F ²))	0,0506
wR (F ² >2σ(F ²))	0,1154
GooF	1,038
(Δ/σ) _{max}	0,049
(Δρ) _{max}	0,274 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0,217 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	6480
Bağımsız Yansıma Sayısı	2553
Kullanılan Yansıma Sayısı	1683 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.23: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri(hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,6652(5)	0,6724(2)	0,7775(2)	0,0396(5)
C2	0,5252(5)	0,7720(2)	0,8449(2)	0,0399(5)
C3	0,3270(5)	0,8352(2)	0,7863(2)	0,0413(6)
C4	0,2681(5)	0,7982(2)	0,6610(2)	0,0479(6)
C5	0,4008(6)	0,6998(3)	0,5915(2)	0,0575(7)
C6	0,6018(6)	0,6379(2)	0,6502(2)	0,0508(7)
C7	0,8786(5)	0,6114(2)	0,8435(2)	0,0448(6)
C8	1,3386(5)	0,3587(2)	0,8092(2)	0,0410(6)
C9	1,2603(6)	0,2813(3)	0,6882(2)	0,0535(7)
C10	1,4035(6)	0,1715(3)	0,6459(2)	0,0581(7)
C11	1,6174(6)	0,1406(3)	0,7216(3)	0,0563(7)
C12	1,6793(6)	0,2225(2)	0,8392(2)	0,0533(7)
N3	1,5466(4)	0,3313(2)	0,8851(2)	0,0465(5)
N1	1,0026(4)	0,5130(2)	0,7889(2)	0,0434(5)
N2	1,2035(4)	0,4685(2)	0,8610(2)	0,0483(5)
Cl	0,1552(2)	0,95869(7)	0,87114(7)	0,0642(3)
F	0,0739(4)	0,8608(2)	0,6031(2)	0,0733(5)

Çizelge 6.24: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,037(1)	0,033(1)	0,048(1)	0,0112(9)	0,005(1)	0,002(1)
C2	0,038(1)	0,039(1)	0,041(1)	0,0103(9)	0,005(1)	0,003(1)
C3	0,039(2)	0,034(1)	0,051(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,005(1)
C4	0,046(2)	0,040(1)	0,054(1)	0,014(1)	-0,005(1)	0,007(1)
C5	0,072(2)	0,053(1)	0,042(1)	0,008(1)	-0,001(1)	0,017(1)
C6	0,060(2)	0,043(1)	0,046(1)	0,006(1)	0,007(1)	0,017(1)
C7	0,046(2)	0,041(1)	0,045(1)	0,010(1)	0,002(1)	0,007(1)
C8	0,038(2)	0,039(1)	0,050(1)	0,017(1)	0,009(1)	0,007(1)
C9	0,052(2)	0,054(1)	0,050(1)	0,011(1)	-0,000(1)	0,012(1)
C10	0,062(2)	0,057(2)	0,048(1)	0,004(1)	0,004(1)	0,014(1)
C11	0,061(2)	0,047(1)	0,060(2)	0,009(1)	0,014(2)	0,019(1)
C12	0,052(2)	0,050(1)	0,056(2)	0,014(1)	0,002(1)	0,019(1)
N3	0,047(1)	0,044(1)	0,047(1)	0,0134(9)	0,002(1)	0,0127(9)
N1	0,039(1)	0,039(1)	0,051(1)	0,0153(8)	0,001(1)	0,0080(9)
N2	0,048(1)	0,046(1)	0,046(1)	0,0106(9)	-0,000(1)	0,017(1)
Cl	0,0578(5)	0,0560(4)	0,0745(5)	0,0054(3)	0,0161(4)	0,0238(3)
F	0,076(1)	0,066(1)	0,070(1)	0,0198(8)	-0,0117(9)	0,0298(9)

Çizelge 6.25: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C6	1,386(3)	C7-N1	1,273(3)
C1-C2	1,390(3)	C8-N3	1,335(3)
C1-C7	1,460(3)	C8-N2	1,374(3)
C2-C3	1,378(3)	C8-C9	1,390(3)
C3-C4	1,364(3)	C9-C10	1,371(3)
C3-Cl	1,724(2)	C10-C11	1,369(4)
C4-F	1,357(3)	C11-C12	1,366(4)
C4-C5	1,371(3)	C12-N3	1,341(3)
C5-C6	1,381(3)	N1-N2	1,364(3)

Çizelge 6.26: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C6-C1-C2	118,7(2)	N1-C7-C1	122,2(2)
C6-C1-C7	122,6(2)	N3-C8-N2	114,6(2)
C2-C1-C7	118,6(2)	N3-C8-C9	123,0(2)
C3-C2-C1	120,7(2)	N2-C8-C9	122,3(2)
C4-C3-C2	119,2(2)	C10-C9-C8	118,0(2)
C4-C3-Cl	120,6(2)	C11-C10-C9	120,3(2)
C2-C3-Cl	120,2(2)	C12-C11-C10	117,5(2)
F-C4-C3	119,3(2)	N3-C12-C11	124,6(2)
F-C4-C5	119,0(2)	C8-N3-C12	116,5(2)
C3-C4-C5	121,7(2)	C7-N1-N2	116,2(2)
C4-C5-C6	119,0(2)	N1-N2-C8	119,5(2)
C5-C6-C1	120,6(2)		

Çizelge 6.27: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

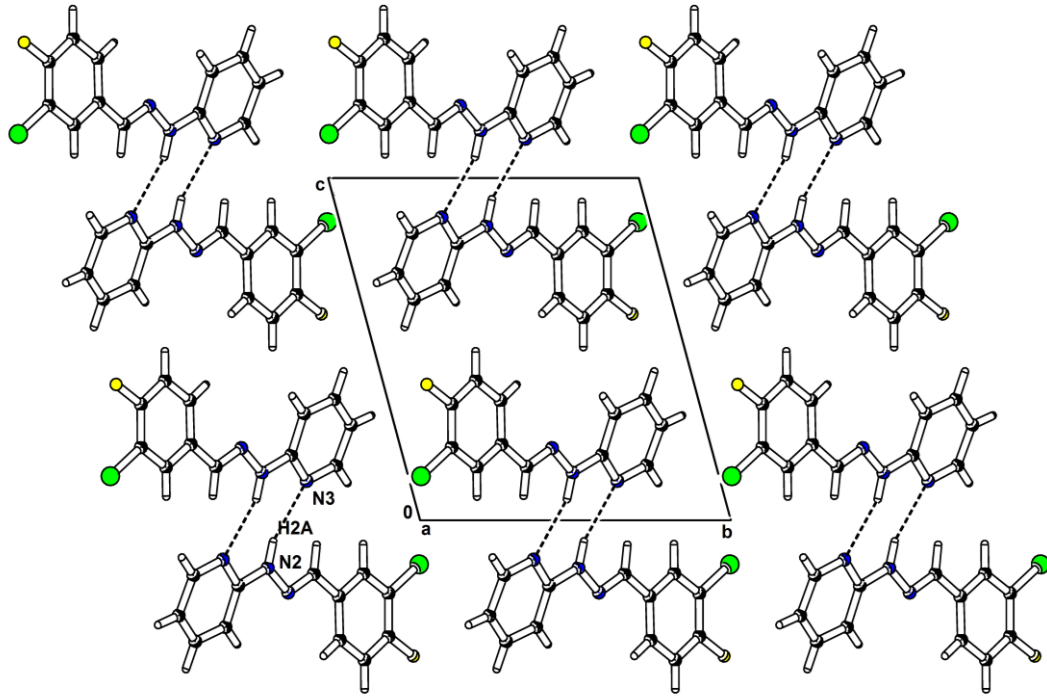
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-C3	0,1(4)	C2-C1-C7-N1	174,9(2)
C7-C1-C2-C3	178,2(2)	N3-C8-C9-C10	0,4(4)
C1-C2-C3-C4	0,4(4)	N2-C8-C9-C10	-178,3(2)
C1-C2-C3-Cl	-180,0(2)	C8-C9-C10-C11	-0,3(4)
C2-C3-C4-F	-179,7(2)	C9-C10-C11-C12	0,3(4)
Cl-C3-C4-F	0,7(3)	C10-C11-C12-N3	-0,5(4)
C2-C3-C4-C5	0,0(4)	N2-C8-N3-C12	178,2(2)
Cl-C3-C4-C5	-179,6(2)	C9-C8-N3-C12	-0,6(4)
F-C4-C5-C6	178,8(2)	C11-C12-N3-C8	0,7(4)
C3-C4-C5-C6	-0,9(4)	C1-C7-N1-N2	177,9(2)
C4-C5-C6-C1	1,4(4)	C7-N1-N2 -C8	177,2(2)
C2-C1-C6-C5	-1,0(4)	N3-C8-N2-N1	174,2(2)
C7-C1-C6-C5	-179,0(3)	C9-C8-N2-N1	-7,0(4)
C6-C1-C7-N1	-7,1(4)		

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.28)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.24)'de gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.28: Hidrojen bağı geometrisi (Å,°).

D-H.....A	D-H	H.....A	D...A	D-H.....A
N2-H2A.....N3 ⁽¹⁾	0,860	2,315	3,129	157,97

Simetri Kodu = (1) -x+3, -y+1, -z+2



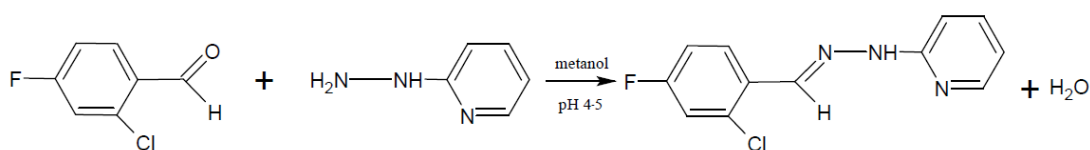
Şekil 6.24: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün *a* eksenine boyunca paketlenişi.

6.6 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.6.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 2-chloro-4-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)'in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve yarım saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı

ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C’de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 30 ml aseton ile 3 saat boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Ancak sonrasında maddenin hemen katılaştığı görüldü. Madde bu sefer tekrar 80 ml aseton ile 4 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak karıştırıldı. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’da verilmiştir.



Şekil 6.25: Kristalin oluşum tepkimesi.

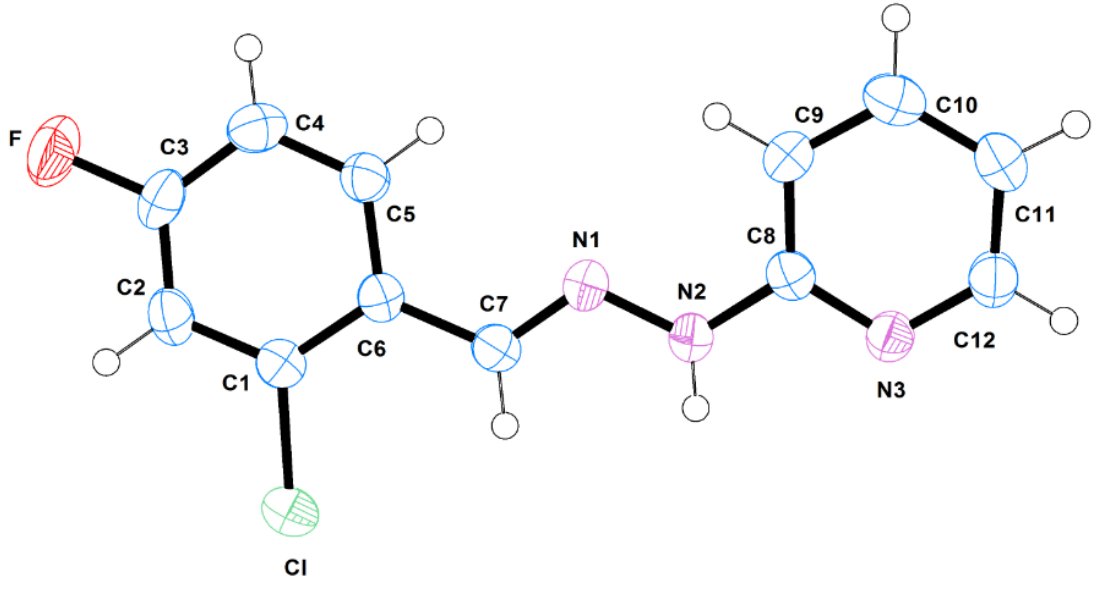


Şekil 6.26: Kristalin video kamera görüntüsü.

6.6.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalgaboylu MoK_{α1} ışınımı kullanılarak toplandı ve 5825 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının *P* 2₁/cuzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 17626 adet deneysel yansımadan 2465 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1551 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997). Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_c^2 + F_o^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,278(e\text{\AA}^{-3})$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,286(e\text{\AA}^{-3})$ olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,080]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0879$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,2021$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,455$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.30) ve (6.34) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.27)' deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.27: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.29: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	$C_{12}H_9ClFN_3$
Formül Ağırlığı	$M = 249,67$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	$Z = 4$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 12,2031(10)\text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 3,8727(3)\text{\AA}$ $\beta = 92,285(4)^\circ$
	$c = 23,0637(19)\text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Kristal Hacmi	$1089,10(15)\text{\AA}^3$
Yoğunluk	$D_x = 1,523\text{g/cm}^3$
Soğurma Katsayısı	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,342\text{ mm}^{-1}$
Sıcaklık	$T = 296(2)\text{K}$
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	$0,06 \times 0,09 \times 1,568$
Kullanılan X-Işını	$\text{MoK}\alpha$
$F(000)$	512
$2\theta_{\text{max}}$	$28,299^\circ$
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0,0879
wR ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0,2021
GooF	1,455
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,080
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$	$0,286\text{ (e}\text{\AA}^{-3}\text{)}$
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	$-0,278\text{ (e}\text{\AA}^{-3}\text{)}$
Ölçülen Yansıma Sayısı	17626
Bağımsız Yansıma Sayısı	2465
Kullanılan Yansıma Sayısı	1551 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.30: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,1593(4)	0,5947(12)	0,1577(2)	0,0327(11)
C2	0,0690(4)	0,7424(14)	0,1820(2)	0,0394(12)
C3	-0,0143(4)	0,8536(14)	0,1454(2)	0,0406(12)
C4	-0,0109(4)	0,8221(14)	0,0859(2)	0,0424(13)
C5	0,0799(4)	0,6768(14)	0,0630(2)	0,0364(11)
C6	0,1685(3)	0,5589(12)	0,0979(2)	0,0301(10)
C7	0,2645(4)	0,4072(13)	0,0724(2)	0,0343(11)
C8	0,3836(3)	0,2900(12)	-0,0621(2)	0,0309(10)
C9	0,3103(4)	0,4521(13)	-0,1009(2)	0,0369(11)
C10	0,3356(4)	0,4693(14)	-0,1579(2)	0,0430(13)
C11	0,4326(4)	0,3259(14)	-0,1757(2)	0,0420(13)
C12	0,5000(4)	0,1707(14)	-0,1348(2)	0,0393(12)
N1	0,2743(3)	0,4091(11)	0,0173(2)	0,0348(9)
N2	0,3654(3)	0,2655(11)	-0,0039(2)	0,0387(10)
N3	0,4774(3)	0,1467(10)	-0,0781(2)	0,0339(9)
Cl	0,2635(1)	0,4524(4)	0,20537(5)	0,0476(5)
F	-0,1029(2)	1,0026(9)	0,1687(1)	0,0636(10)

Çizelge 6.31: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)])$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,035(2)	0,031(3)	0,032(2)	0,002(2)	0,002(2)	-0,003(2)
C2	0,041(3)	0,046(3)	0,032(2)	-0,005(2)	0,010(2)	-0,004(2)
C3	0,030(2)	0,040(3)	0,053(3)	-0,007(2)	0,011(2)	0,002(2)
C4	0,033(3)	0,047(3)	0,046(3)	0,005(2)	-0,004(2)	0,000(2)
C5	0,033(2)	0,044(3)	0,033(2)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C6	0,030(2)	0,029(3)	0,031(2)	-0,000(2)	0,004(2)	-0,005(2)
C7	0,036(2)	0,036(3)	0,031(2)	0,000(2)	-0,000(2)	0,001(2)
C8	0,032(2)	0,029(3)	0,031(2)	-0,003(2)	0,001(2)	-0,007(2)
C9	0,031(2)	0,041(3)	0,039(2)	-0,001(2)	0,003(2)	0,004(2)
C10	0,048(3)	0,044(3)	0,037(2)	0,007(2)	-0,005(2)	-0,003(3)
C11	0,049(3)	0,046(3)	0,031(2)	-0,001(2)	0,005(2)	-0,003(3)
C12	0,038(3)	0,043(3)	0,037(2)	-0,004(2)	0,007(2)	0,001(2)
N1	0,031(2)	0,039(2)	0,034(2)	-0,001(2)	0,006(2)	0,002(2)
N2	0,036(2)	0,049(3)	0,031(2)	-0,000(2)	0,004(2)	0,012(2)
N3	0,032(2)	0,036(2)	0,035(2)	-0,002(2)	0,003(2)	-0,000(2)
Cl	0,0485(8)	0,061(1)	0,0332(6)	0,0031(6)	-0,0041(5)	0,0069(7)
F	0,041(2)	0,080(3)	0,071(2)	-0,015(2)	0,017(2)	0,012(2)

Çizelge 6.32: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C2	1,380(6)	C7-N1	1,281(5)
C1-C6	1,397(6)	C8-N3	1,337(5)
C1-Cl	1,736(4)	C8-N2	1,374(5)
C2-C3	1,365(6)	C8-C9	1,389(6)
C3-F	1,355(5)	C9-C10	1,364(6)
C3-C4	1,380(6)	C10-C11	1,385(7)
C4-C5	1,368(6)	C11-C12	1,366(6)
C5-C6	1,398(6)	C12-N3	1,351(6)
C6-C7	1,456(6)	N1-N2	1,351(5)

Çizelge 6.33: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C2-C1-C6	122,6(4)	N1-C7-C6	120,4(4)
C2-C1-Cl	116,8(3)	N3-C8-N2	114,4(4)
C6-C1-Cl	120,6(4)	N3-C8-C9	123,2(4)
C3-C2-C1	117,9(4)	N2-C8-C9	122,4(4)
F-C3-C2	118,4(4)	C10-C9-C8	118,6(4)
F-C3-C4	119,2(4)	C9-C10-C11	119,6(4)
C2-C3-C4	122,4(5)	C12-C11-C10	118,0(4)
C5-C4-C3	118,5(4)	N3-C12-C11	124,0(5)
C4-C5-C6	122,2(4)	C7-N1-N2	117,8(4)
C1-C6-C5	116,4(4)	N1-N2-C8	119,5(4)
C1-C6-C7	122,5(4)	C8-N3-C12	116,6(4)
C5-C6-C7	121,1(4)		

Çizelge 6.34: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

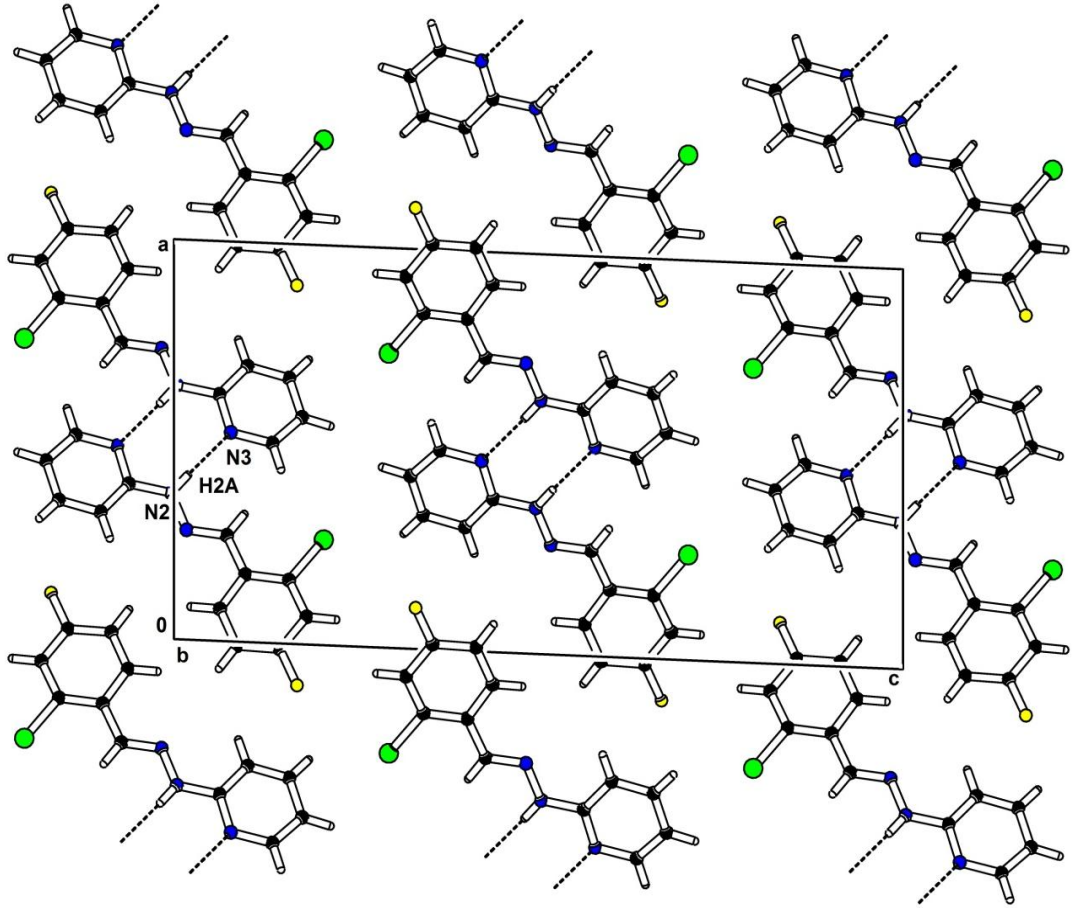
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-C3	0,6(8)	C5-C6-C7-N1	6,7(7)
Cl-C1-C2-C3	-179,5(4)	N3-C8-C9-C10	-0,6(8)
C1-C2-C3-F	-179,3(4)	N2-C8-C9-C10	179,1(4)
C1-C2-C3-C4	0,2(8)	C8-C9-C10-C11	0,0(8)
F-C3-C4-C5	178,8(5)	C9-C10-C11-C12	0,1(8)
C2-C3-C4-C5	-0,6(8)	C10-C11-C12-N3	0,4(8)
C3-C4-C5-C6	0,3(8)	C6-C7-N1-N2	179,8(4)
C2-C1-C6-C5	-0,9(7)	C7-N1-N2-C8	-174,2(4)
Cl-C1-C6-C5	179,2(4)	N3-C8-N2-N1	178,4(4)
C2-C1-C6-C7	179,1(5)	C9-C8-N2-N1	-1,3(7)
Cl-C1-C6-C7	-0,8(7)	N2-C8-N3-C12	-178,7(4)
C4-C5-C6-C1	0,4(7)	C9-C8-N3-C12	1,0(7)
C4-C5-C6-C7	-179,6(5)	C11-C12-N3-C8	-0,9(7)
C1-C6-C7-N1	-173,3(5)		

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.35)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.28)'deki gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.35: Hidrojen bağ geometrisi($\text{\AA}$, $^\circ$).

D-H....A	D-H	H....A	D...A	D-H....A
N2-H2A.....N3 ⁽¹⁾	0,860	2,225	3,083	175,80

Simetri Kodu = (1) $-x+1, -y, -z$

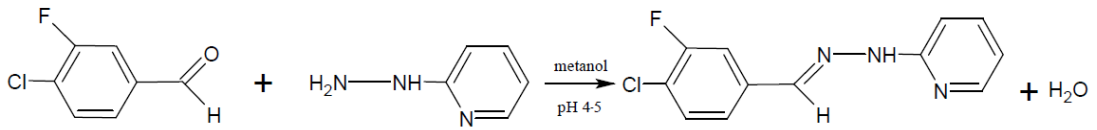


Şekil 6.28: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün *b* eksenine boyunca paketlenişi.

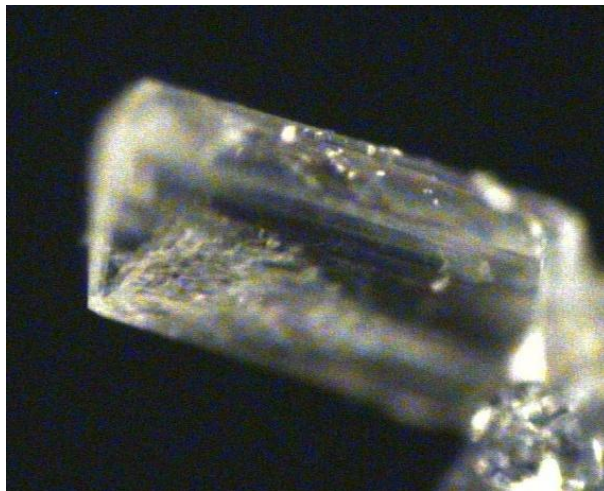
6.7 2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.7.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 4-chloro-3-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)'in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve yarım saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C' de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 30 ml aseton ve 50 ml metanol ile 5 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil (6.29) ve Şekil (6.30)'da verilmiştir.



Şekil 6.29: Kristalin oluşum tepkimesi.



Şekil 6.30: Kristalin video kamera görüntüsü.

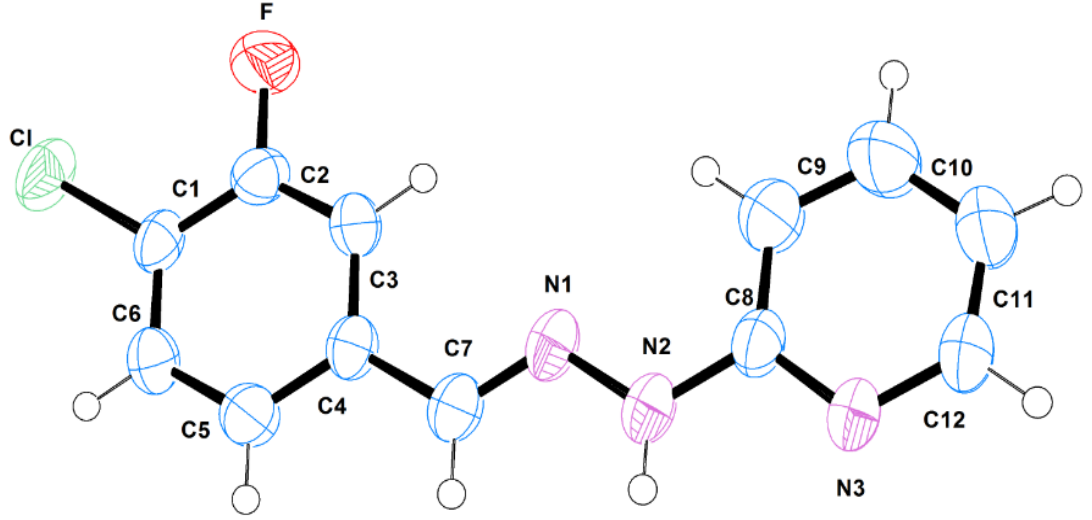
6.7.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalgaboylu MoK α ışınımı kullanılarak toplandı ve 2704 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının $P 2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 11792 adet deneysel yansımadan 2943 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1683 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_c^2 + F_o^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,204$ (eÅ $^{-3}$), $(\Delta\rho)_{max} = 0,200$ (eÅ $^{-3}$) olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,041]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0486$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1012$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 0,951$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom

koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.37) ve (6.41) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.31)' deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.31: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.36: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	$C_{12}H_9ClFN_3$
Formül Ağırlığı	$M = 249,67$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	$Z = 4$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 4,6721(6)\text{\AA} \quad \alpha = 90^\circ$
	$b = 10,3141(12)\text{\AA} \quad \beta = 93,140(6)^\circ$
	$c = 23,763(3)\text{\AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Kristal Hacmi	$1143,4(2) \text{\AA}^3$
Yoğunluk	$D_x = 1,450 \text{ g/cm}^3$
Soğurma Katsayısı	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,326 \text{ mm}^{-1}$
Sıcaklık	$T = 296(2)\text{K}$
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,064x0,147x0,653
Kullanılan X-Işını	$\text{MoK}\alpha$
$F(000)$	512
$2\theta_{\text{max}}$	$28,805^\circ$
$R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0486
$wR \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,1012
GooF	0,951
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,041
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$	$0,200 (\text{e}\text{\AA}^{-3})$
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	$-0,204 (\text{e}\text{\AA}^{-3})$
Ölçülen Yansıma Sayısı	11792
Bağımsız Yansıma Sayısı	2943
Kullanılan Yansıma Sayısı	1683 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.37: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,2671(4)	0,3175(2)	0,22657(9)	0,0440(5)
C2	0,1726(5)	0,2300(2)	0,18531(9)	0,0472(5)
C3	-0,0356(4)	0,2613(2)	0,14502(9)	0,0467(5)
C4	-0,1557(4)	0,3846(2)	0,14434(9)	0,0423(5)
C5	-0,0573(4)	0,4731(2)	0,18474(9)	0,0513(6)
C6	0,1524(5)	0,4396(2)	0,22578(9)	0,0507(6)
C7	-0,3840(4)	0,4218(2)	0,10282(9)	0,0473(5)
C8	-0,8148(4)	0,2978(2)	-0,01004(9)	0,0464(5)
C9	-0,7176(6)	0,1728(3)	-0,0150(1)	0,0824(9)
C10	-0,8342(7)	0,0970(3)	-0,0573(1)	0,1008(12)
C11	-1,0433(6)	0,1453(3)	-0,0942(1)	0,0837(9)
C12	-1,1296(6)	0,2681(3)	-0,0854(1)	0,0717(8)
N1	-0,4852(4)	0,3408(2)	0,06638(7)	0,0480(5)
N2	-0,7016(4)	0,3823(2)	0,02991(7)	0,0513(5)
N3	-1,0225(4)	0,3472(2)	-0,04450(8)	0,0545(5)
Cl	0,5253(1)	0,27155(6)	0,27759(3)	0,0635(2)
F	0,2904(3)	0,1105(1)	0,18554(6)	0,0780(5)

Çizelge 6.38: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$ ifadesinin katsayıları

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,037(1)	0,052(1)	0,041(1)	0,007(1)	-0,0100(9)	-0,0070(9)
C2	0,045(1)	0,043(1)	0,053(1)	0,005(1)	-0,005(1)	0,000(1)
C3	0,045(1)	0,049(1)	0,045(1)	-0,004(1)	-0,0100(9)	-0,003(1)
C4	0,034(1)	0,052(1)	0,041(1)	0,002(1)	-0,0043(9)	-0,0018(9)
C5	0,048(1)	0,049(1)	0,055(1)	-0,005(1)	-0,008(1)	0,005(1)
C6	0,050(1)	0,054(1)	0,047(1)	-0,005(1)	-0,012(1)	-0,006(1)
C7	0,039(1)	0,057(1)	0,046(1)	0,003(1)	-0,007(1)	0,002(1)
C8	0,043(1)	0,053(1)	0,042(1)	0,004(1)	-0,008(1)	-0,001(1)
C9	0,085(2)	0,064(2)	0,092(2)	-0,010(2)	-0,046(2)	0,020(2)
C10	0,117(3)	0,062(2)	0,117(3)	-0,024(2)	-0,054(2)	0,025(2)
C11	0,098(2)	0,070(2)	0,079(2)	-0,019(2)	-0,039(2)	0,009(2)
C12	0,081(2)	0,069(2)	0,061(2)	-0,008(1)	-0,035(1)	0,008(1)
N1	0,0377(9)	0,062(1)	0,043(1)	0,0059(9)	-0,0095(8)	0,0010(8)
N2	0,046(1)	0,059(1)	0,048(1)	0,0023(9)	-0,0159(9)	0,0052(9)
N3	0,057(1)	0,059(1)	0,045(1)	0,0001(9)	-0,0173(9)	0,0039(9)
Cl	0,0572(4)	0,0732(4)	0,0570(4)	0,0155(3)	-0,0241(3)	-0,0073(3)
F	0,090(1)	0,0516(8)	0,088(1)	-0,0046(7)	-0,0329(9)	0,0157(7)

Çizelge 6.39: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C6	1,369(3)	C7-N1	1,275(3)
C1-C2	1,386(3)	C8-N3	1,336(2)
C1-Cl	1,729(2)	C8-N2	1,373(3)
C2-F	1,350(2)	C8-C9	1,374(3)
C2-C3	1,365(3)	C9-C10	1,363(4)
C3-C4	1,390(3)	C10-C11	1,369(4)
C4-C5	1,385(3)	C11-C12	1,348(4)
C4-C7	1,464(3)	C12-N3	1,345(3)
C5-C6	1,388(3)	N1-N2	1,364(2)

Çizelge 6.40: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açıları (°)	Atomlar	Bağ Açıları (°)
C6-C1-C2	118,7(2)	N1-C7-C4	121,0(2)
C6-C1-Cl	121,3(2)	N3-C8-N2	114,9(2)
C2-C1-Cl	120,1(2)	N3-C8-C9	122,5(2)
F-C2-C3	119,5(2)	N2-C8-C9	122,6(2)
F-C2-C1	118,5(2)	C10-C9-C8	118,8(2)
C3-C2-C1	122,0(2)	C9-C10-C11	120,3(3)
C2-C3-C4	119,7(2)	C12-C11-C10	116,9(2)
C5-C4-C3	118,5(2)	N3-C12-C11	125,4(2)
C5-C4-C7	119,8(2)	C7-N1-N2	117,4(2)
C3-C4-C7	121,8(2)	N1-N2-C8	119,0(2)
C4-C5-C6	121,2(2)	C8-N3-C12	116,1(2)
C1-C6-C5	119,9(2)		

Çizelge 6.41: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

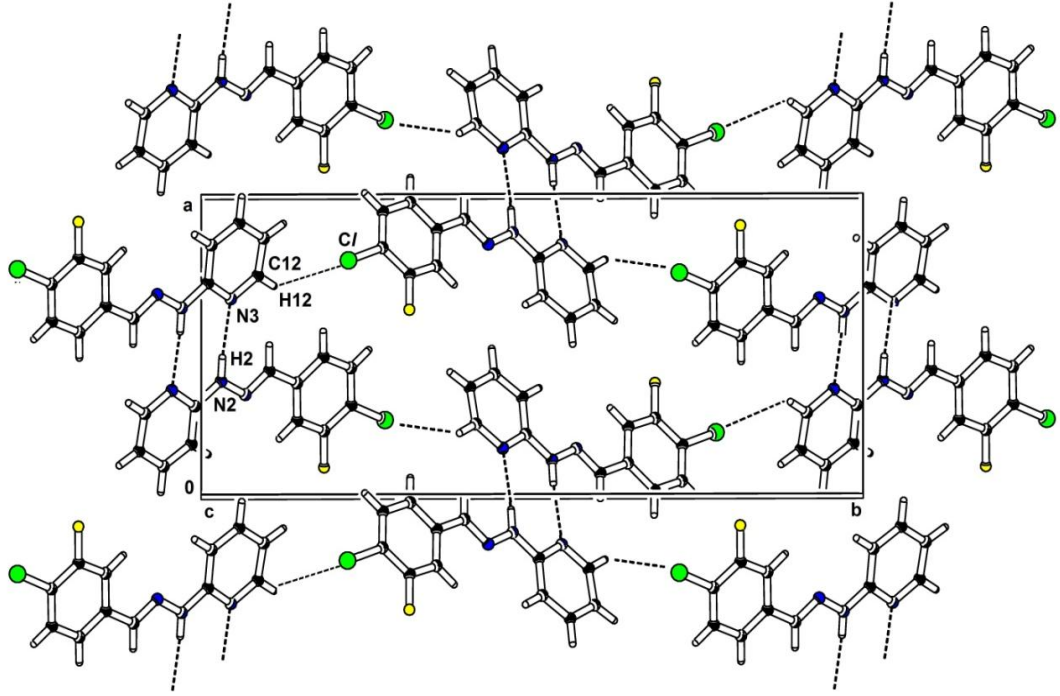
Atomlar	Torsiyon Açıları(°)	Atomlar	Torsiyon Açıları(°)
C6-C1-C2-F	178,7(2)	C3-C4-C7-N1	1,5(3)
Cl-C1-C2-F	-1,2(3)	N3-C8-C9-C10	1,1(4)
C6-C1-C2-C3	-1,7(3)	N2-C8-C9-C10	-177,4(3)
Cl-C1-C2-C3	178,5(2)	C8-C9-C10-C11	0,3(5)
F-C2-C3-C4	-179,5(2)	C9-C10-C11-C12	-1,6(5)
C1-C2-C3-C4	0,9(3)	C10-C11-C12-N3	1,7(5)
C2-C3-C4-C5	0,5(3)	C4-C7-N1-N2	178,7(2)
C2-C3-C4-C7	-178,6(2)	C7-N1-N2-C8	179,7(2)
C3-C4-C5-C6	-1,2(3)	N3-C8-N2-N1	-179,0(2)
C7-C4-C5-C6	178,0(2)	C9-C8-N2-N1	-0,4(3)
C2-C1-C6-C5	1,0(3)	N2-C8-N3-C12	177,5(2)
Cl-C1-C6-C5	-179,1(2)	C9-C8-N3-C12	-1,1(4)
C4-C5-C6-C1	0,4(3)	C11-C12-N3-C8	-0,3(4)
C5-C4-C7-N1	-177,6(2)		

Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.42)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.32)' deki gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.42: Hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D-H.....A	D-H	H.....A	D...A	D-H.....A
C12-H12.....Cl ⁽¹⁾	0,930	2,886	3,576	132,08
N2-H2.....N3 ⁽²⁾	0,860	2,247	3,101	17,47

Simetri Kodu = (1) $x-2, -y+1/2, z-1/2$; (2) $-x-2, -y+1, -z$



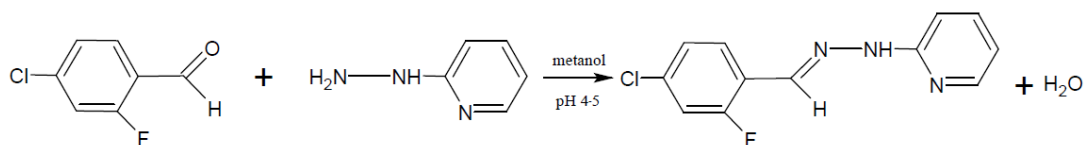
Şekil 6.32: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün c eksenine boyunca paketlenişi.

6.8 2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

6.8.1 Kristalin elde edilmesi

2-hydrazino pyridine (0,544 gr, 0,005 mol) 25 ml metanolda ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu çözelti, başka bir tarafta 4-chloro-2-fluorobenzaldehyde (0,7928 gr, 0,005 mol)'in 20 ml sıcak metanoldeki çözeltisine oda sıcaklığında (298-303 K) damla damla ilave edildi ve 3 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile

karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti yarım saat soğumaya bırakıldı ve çöken kısımdan elde edilen sarı katı madde süzülerek bol miktarda saf su ile yıkanıp tekrar süzüldü. Daha sonra etüvde 70 °C’ de kurutuldu ve kristallendirme işlemine geçildi. Bu işlem için numune 30 ml aseton, 20 ml metanol ve 10 ml dioksan ile 3 saat boyunca geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile ısıtılarak karıştırılarak çözüldü. Elde edilen kristaller süzüldü ve saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta renksiz kristaller elde edildi. Oluşum tepkimesi ve kristal fotoğrafı Şekil (6.33) ve Şekil (6.34)’ de verilmiştir.



Şekil 6.33: Kristalin oluşum tepkimesi.



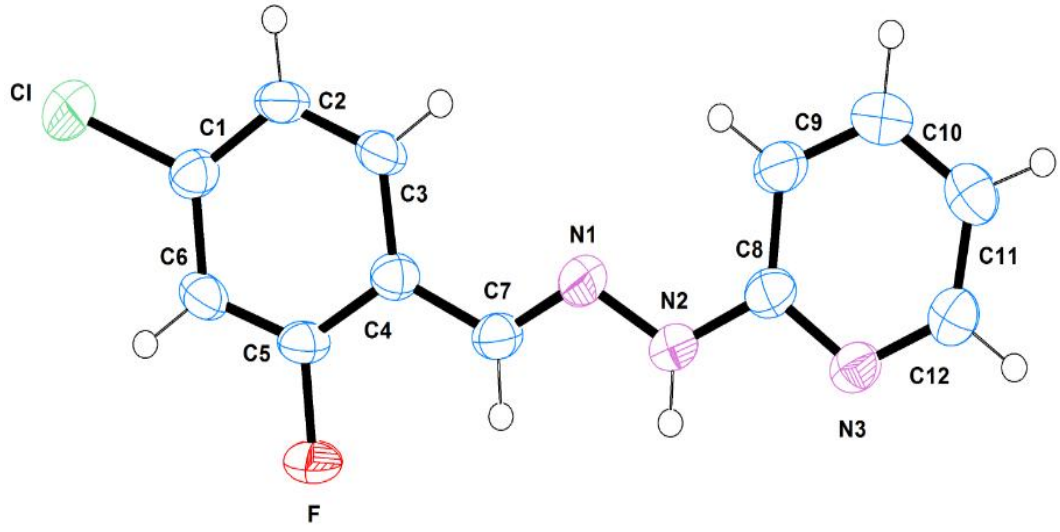
Şekil 6.34: Kristalin video kamera görüntüsü.

6.8.2 Kristalin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı

2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine kristali için şiddet verileri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Bruker Smart Breeze tek kristal difraktometresinde Bruker APEX-II CCD dedektör ile 0,71073 Å dalgaboylu MoK α ışınımı kullanılarak toplandı ve 3798 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının *P* 2₁/cuzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı (SADABS; Bruker, 2012). 9564 adet deneysel yansımadan 2755 tane bağımsız yansıma ile WinGX (Farrugia, 1999) programı dahilinde bulunan SHELXS-97 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü (Sheldrick, 1997). Arıtım işlemde $I > 2\sigma(I)$ kriterine göre 1947 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2013 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı (Sheldrick, 1997).

Ağırlık faktörü için $w = \left(\frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0780P)^2 + 0.5315P]} \right)$, $P = \left[\frac{2F_c^2 + F_o^2}{3} \right]$ bağıntısı kullanıldı. Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Öncelikle atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve varsa eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik atom olmadığı tespit edildikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları fark Fourier ile belirlenemediği için geometrik olarak tespit edildi. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model (atomun, bağ yaptığı atom üzerine bindirilip bu atomla beraber hareket etmesi) kullanıldı. Yapıdaki aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, N-H bağ uzunluğu 0,86 Å olarak sabitlenerek riding model yaklaşımı ile $U_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde arıtıldı. Arıtım süreçleri sonucunda incelenen fark Fourier haritasından elde edilen en küçük ve en büyük artık elektron yoğunluğu değerleri $(\Delta\rho)_{min} = -0,246 (e\text{\AA}^{-3})$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,471 (e\text{\AA}^{-3})$ olarak elde edildi. Bu sonuçlar gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde olduğunu, bulunamayan herhangi bir atomun kalmadığını ve atomların uygun konuma yerleştiklerini $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,073]$ göstermiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R = 0,0732$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR = 0,1848$ ve yerleştirme faktörü $GooF = 1,103$ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge (6.44) ve (6.48) arasında verilmiştir. Arıtım sonucunda elde edilen molekülün şekli ORTEP-III programı kullanılarak Şekil (6.35)' deki gibi çizilmiştir (Farrugia, 1997).



Şekil 6.35: Kristalin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoitler %50 olasılıkla verilmiştir.

Çizelge 6.43: Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₂ H ₉ ClFN ₃
Formül Ağırlığı	M = 249,67
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 4
Birim Hücre Parametreleri	a = 5,4814(7) Å α=90°
	b = 18,720(3) Å β= 100,430(8)°
	c = 11,2405(15) Å γ=90°
Kristal Hacmi	1134,3(3) Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,462 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoKα) = 0,329 mm ⁻¹
Sıcaklık	T = 296(2)K
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları(mm)	0,154x0,268x0,922
Kullanılan X-Işını	MoKα
F(000)	512
2θ _{max}	28,847°
R (F ² >2σ(F ²))	0,0732
wR (F ² >2σ(F ²))	0,1848
Goof	1,103
(Δ/σ) _{max}	0,073
(Δρ) _{max}	0,471 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0,246 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	9564
Bağımsız Yansıma Sayısı	2755
Kullanılan Yansıma Sayısı	1947 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker APEX-II CCD
Yapı Çözümü	SHELXS-97 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2013 (Sheldrick 2013) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.44: Kristalin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri (hidrojen atomları hariç) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	-0,0878(5)	0,3083(2)	0,8941(3)	0,0370(7)
C2	-0,0142(5)	0,2641(2)	0,9925(3)	0,0409(7)
C3	-0,1639(5)	0,2085(2)	1,0138(3)	0,0390(7)
C4	-0,3926(5)	0,1955(2)	0,9380(3)	0,0342(6)
C5	-0,4518(5)	0,2409(2)	0,8398(3)	0,0372(7)
C6	-0,3094(5)	0,2975(2)	0,8158(3)	0,0384(7)
C7	-0,5621(5)	0,1381(2)	0,9566(3)	0,0384(7)
C8	-0,6759(5)	0,0064(2)	1,1589(3)	0,0356(7)
C9	-0,4636(5)	0,0079(2)	1,2491(3)	0,0437(8)
C10	-0,4527(6)	-0,0368(2)	1,3458(3)	0,0539(9)
C11	-0,6470(7)	-0,0824(2)	1,3521(3)	0,0556(9)
C12	-0,8455(6)	-0,0812(2)	1,2591(3)	0,0503(9)
N1	-0,5287(4)	0,1009(1)	1,0521(2)	0,0379(6)
N2	-0,7036(4)	0,0503(1)	1,0604(2)	0,0421(7)
N3	-0,8653(4)	-0,0384(1)	1,1623(2)	0,0414(6)
Cl	0,1005(2)	0,37919(5)	0,86725(9)	0,0586(4)
F	-0,6696(3)	0,2301(1)	0,7622(2)	0,0577(6)

Çizelge 6.45: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)])$ ifadesinin katsayıları.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,031(1)	0,046(2)	0,035(2)	-0,001(1)	0,007(1)	-0,004(1)
C2	0,027(1)	0,059(2)	0,034(2)	0,003(1)	-0,003(1)	-0,003(1)
C3	0,032(1)	0,053(2)	0,029(2)	0,007(1)	-0,001(1)	0,001(1)
C4	0,031(1)	0,043(2)	0,028(2)	-0,003(1)	0,004(1)	0,000(1)
C5	0,031(1)	0,049(2)	0,028(2)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C6	0,038(2)	0,046(2)	0,030(2)	0,006(1)	-0,001(1)	0,003(1)
C7	0,032(1)	0,045(2)	0,036(2)	-0,002(1)	0,000(1)	-0,004(1)
C8	0,028(1)	0,037(2)	0,042(2)	-0,004(1)	0,007(1)	0,003(1)
C9	0,034(2)	0,045(2)	0,050(2)	-0,000(1)	0,002(1)	-0,002(1)
C10	0,044(2)	0,063(2)	0,050(2)	0,003(2)	-0,006(2)	-0,000(2)
C11	0,055(2)	0,069(2)	0,041(2)	0,013(2)	0,005(2)	-0,004(2)
C12	0,042(2)	0,061(2)	0,048(2)	0,008(2)	0,008(1)	-0,009(2)
N1	0,033(1)	0,041(1)	0,040(2)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,004(1)
N2	0,032(1)	0,049(2)	0,043(2)	0,005(1)	-0,000(1)	-0,009(1)
N3	0,031(1)	0,051(2)	0,042(2)	0,002(1)	0,006(1)	-0,005(1)
Cl	0,0433(5)	0,0580(6)	0,0727(7)	0,0108(4)	0,0054(4)	-0,0139(4)
F	0,0435(1)0,	0,0735(1)	0,046(1)	0,009(1)	-0,0187(8)	-0,0143(9)

Çizelge 6.46: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)	Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
C1-C6	1,380(4)	C7-N1	1,266(4)
C1-C2	1,382(4)	C8-N3	1,340(4)
C1-Cl	1,740(3)	C8-N2	1,365(4)
C2-C3	1,373(4)	C8-C9	1,399(4)
C3-C4	1,403(4)	C9-C10	1,364(5)
C4-C5	1,384(4)	C10-C11	1,377(5)
C4-C7	1,460(4)	C11-C12	1,366(5)
C5-F	1,360(3)	C12-N3	1,339(4)
C5-C6	1,372(4)	N1-N2	1,363(3)

Çizelge 6.47: Kristalin hidrojen atomları dışındaki atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ Açılı (°)	Atomlar	Bağ Açılı (°)
C6-C1-C2	121,2(3)	N1-C7-C4	121,9(2)
C6-C1-Cl	118,8(2)	N3-C8-N2	115,3(2)
C2-C1-Cl	120,0(2)	N3-C8-C9	122,6(3)
C3-C2-C1	119,8(2)	N2-C8-C9	122,1(3)
C2-C3-C4	121,4(3)	C10-C9-C8	118,4(3)
C5-C4-C3	115,7(3)	C9-C10-C11	119,9(3)
C5-C4-C7	120,1(2)	C12-C11-C10	117,8(3)
C3-C4-C7	124,2(3)	N3-C12-C11	124,6(3)
F-C5-C6	117,0(2)	C7-N1-N2	116,5(2)
F-C5-C4	118,2(3)	N1-N2-C8	119,9(2)
C6-C5-C4	124,8(2)	C12-N3-C8	116,6(3)
C5-C6-C1	117,0(3)		

Çizelge 6.48: Kristalin hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°).

Atomlar	Torsiyon Açılı(°)	Atomlar	Torsiyon Açılı(°)
C6-C1-C2-C3	-0,3(5)	C3-C4-C7-N1	9,1(5)
Cl-C1-C2-C3	179,7(3)	N3-C8-C9-C10	-1,7(5)
C1-C2-C3-C4	-0,5(5)	N2-C8-C9-C10	178,7(3)
C2-C3-C4-C5	1,9(5)	C8-C9-C10-C11	0,7(5)
C2-C3-C4-C7	-179,0(3)	C9-C10-C11-C12	0,3(6)
C3-C4-C5-F	179,0(3)	C10-C11-C12-N3	-0,3(6)
C7-C4-C5-F	-0,2(4)	C4-C7-N1-N2	178,1(3)
C3-C4-C5-C6	-2,6(5)	C7-N1-N2-C8	177,7(3)
C7-C4-C5-C6	178,2(3)	N3-C8-N2-N1	175,9(3)
F-C5-C6-C1	-179,7(3)	C9-C8-N2-N1	-4,5(4)
C4-C5-C6-C1	1,9(5)	C11-C12-N3-C8	-0,6(5)
C2-C1-C6-C5	-0,3(5)	N2-C8-N3-C12	-178,7(3)
Cl-C1-C6-C5	179,7(2)	C9-C8-N3-C12	1,7(4)
C5-C4-C7-N1	-171,7(3)		

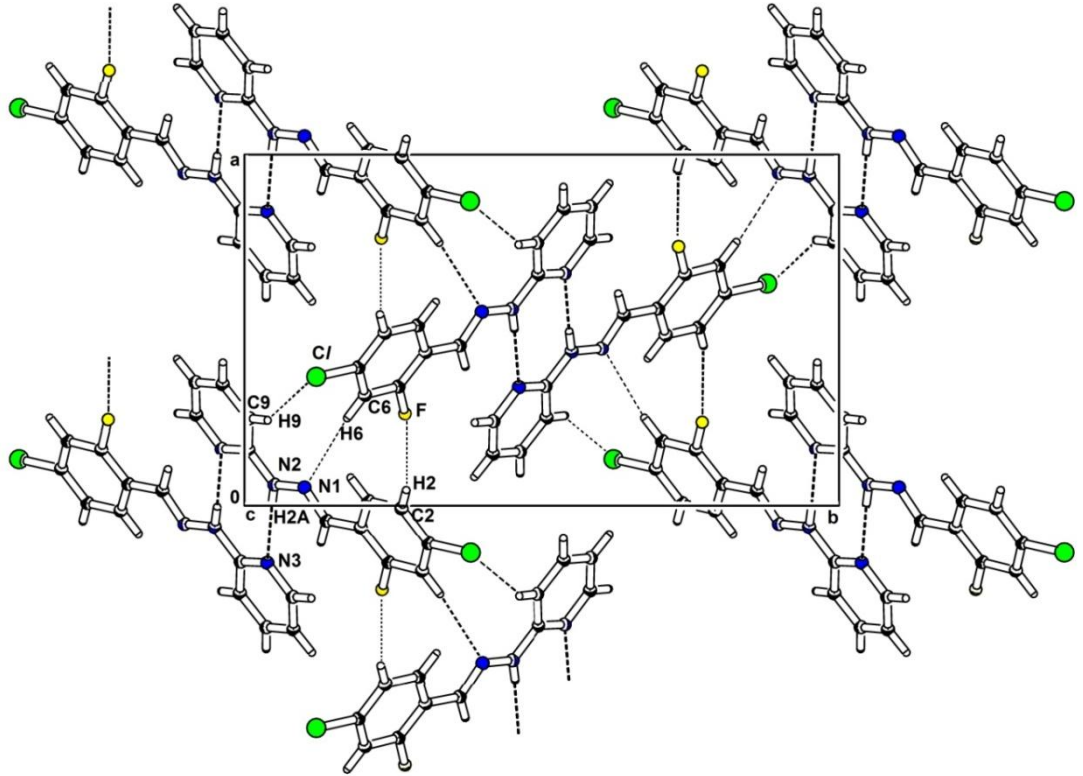
Kristal molekülleri arasında hidrojen bağı tespit edilmiştir. Hidrojen bağı geometrisi Çizelge (6.42)'de verilmiştir. Ayrıca molekülün birim hücre içindeki durumu ve moleküller arası hidrojen bağı gösterimi için PLATON programı kullanılarak Şekil (6.36)' da gibi elde edilmiştir (Speak, 2009). Bu şekilde, hidrojen bağları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.49: Hidrojen bağ geometrisi (Å, °).

D-H.....A	D-H	H.....A	D...A	D-H.....A
C2-H2.....F ⁽¹⁾	0,930	2,489	3,271	141,73
C6-H6.....N1 ⁽²⁾	0,930	2,618	3,544	173,76
C9-H9.....Cl ⁽³⁾	0,930	2,959	3,782	148,40
N2-H2A.....N3 ⁽⁴⁾	0,860	2,269	3,124	172,64

Simetri Kodu = (1) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (2) $x, -y+1/2, z-1/2$;

(3) $x, -y+1/2, z+1/2$; (4) $-x-2, -y, -z+2$



Şekil 6.36: Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün b eksenine boyunca paketlenişi.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,377(3), Cl-C için 1,714(2), N=C için 1,273(2), N-N için 1,350(2), N-C için 1,338(2)-1,375(2), C-C için 1,361(4)-1,400(3) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 122,7(2), C=N-N için 116,8(2), N-N-C için 119,2(2), C-N-C için 116,6(2), N-C-N için 115,0(2) ve C-C-C 114,1(2)-124,4(2)° olarak tespit edilmiştir.

Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı 14,1(1)°' dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,019(3) Å aşağısında; Cl atomu 0,048(3) Å ve N1 atomu 0,234(4) Å kadar yukarısındadır. Piridin halkasında, N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,120(4) Å yukarısında bulunmaktadır.

Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağ uzunluğu 1,273(2) Å ve N2-N1-C7-C6 torsiyon açısı -179,2(2)°' dir. C6' daki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C1-C6-C7=121,4(2)° ve C5-C6-C7=124,6(2)°]. C8' deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2=115,0(2)° ve N2-C8-C9=121,8(2)°].

7.2 2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açıların, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,361(6), Cl-C için 1,730(5), N=C için 1,279(6), N-N için 1,353(5), N-C için 1,333(6)-1,390(6), C-C için 1,362(7)-1,403(7) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 120,8(5), C=N-N için 117,7(5), N-N-C için 118,7(4), C-N-C için 115,9(2), N-C-N için 114,2(5) ve C-C-C 116,5(5)-124,1(5)° olarak tespit edilmiştir. Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı 10,3(3)°' dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,024(7) Å yukarısında; Cl atomu 0,057(7) Å aşağısındadır. Pridin halkasında, C9 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,014(4) Å, N1 atomu 0,070(9) Å ve N2 atomu 0,032(8) Å kadar aşağısında bulunmaktadır.

Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağ uzunluğu 1,279(6) Å ve N2-N1-C7-C5 torsiyon açısı 179,9(4)° dir. C5' deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C4-C5-C7=122,2(5)° ve C5-C6-C7=121,3(5)°]. C8' deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2=114,2(5)° ve N2-C8-C12=121,8(5)°].

7.3 2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açıların, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003,

Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,348(2), Cl-C için 1,725(2), N=C için 1,277(2), N-N için 1,355(2), N-C için 1,336(2)-1,372(2), C-C için 1,377(2)-1,396(2) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 120,6(1), C=N-N için 116,5(1), N-N-C için 119,7(1), C-N-C için 116,6(1), N-C-N için 115,0(1) ve C-C-C 117,1(1)-122,4(1)° olarak tespit edilmiştir. Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı 3,7(1)°' dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,036(2) Å yukarısında; Cl atomu 0,025(2) Å ve C7 atomu 0,016(2) Å kadar aşağısındadır. Piridin halkasında, N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,090(3) Å yukarısında bulunmaktadır. Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağ uzunluğu 1,277(2) Å ve N2-N1-C7-C5 torsiyon açısı -179,7(1)°' dir. C5' deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C4-C5-C7=122,9(1)° ve C5-C6-C7=120,0(1)°]. C8' deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2=115,0(1)° ve N2-C8-C9=121,8(1)°].

7.4 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,357(3), Cl-C için 1,724(2), N=C için 1,273(3), N-N için 1,364(3), N-C için 1,335(3)-1,374(3), C-C için 1,364(3)-1,390(3) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer

çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 122,2(2), C=N-N için 116,2(2), N-N-C için 119,5(2), C-N-C için 116,5(2), N-C-N için 114,6(2) ve C-C-C 118,7(2)-121,7(2)° olarak tespit edilmiştir. Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı 16,1(1)°' dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,014(4) Å ve C7 atomu 0,032(4) Å kadar yukarisındadır. Piridin halkasında, N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,076(4) Å yukarisında, N2 atomu 0,036(4) Å kadar aşağısında bulunmaktadır.

Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağ uzunluğu 1,273(3) Å ve N2-N1-C7-C1 torsiyon açısı 177,9(2)°' dir. C1' deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C2-C1-C7=118,6(2)° ve C6-C1-C7=122,6(2)°]. C8' deki dış ters asimetri daha belirgindir. [N3-C8-N2=114,6(2)° ve N2-C8-C9= 122,3(2)°].

7.5 2-[(2*E*)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görölmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,355(5), Cl-C için 1,736(4), N=C için 1,281(5), N-N için 1,351(5), N-C için 1,337(5)-1,374(5), C-C için 1,365(6)-1,398(6) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 120,4(4), C=N-N için 117,8(4), N-N-C için 119,5(4), C-N-C için 116,6(4), N-C-N için 114,4(4) ve C-C-C 116,4(4)-122,6(4)° olarak tespit edilmiştir.

Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı $12,7(2)^\circ$ dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin $0,024(7)$ Å ve C7 atomu $0,016(8)$ Å kadar yukarısında; Cl atomu $0,022(7)$ Å kadar aşağısındadır. Piridin halkasında, N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin $0,069(8)$ Å ve N2 atomu $0,025(7)$ Å kadar yukarısında bulunmaktadır.

Yapı E konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağ uzunluğu $1,281(5)$ Å ve N2-N1-C7-C6 torsiyon açısı $179,8(4)^\circ$ dir. C6'deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C1-C6-C7= $122,5(4)$ ve C5-C6-C7= $121,1(4)^\circ$]. C8'deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2= $114,4(4)^\circ$ ve N2-C8-C9= $122,4(4)^\circ$].

7.6 2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla $1,367(3)$, $1,733(2)$ - $1,7430(9)$, $1,270(2)$ - $1,3681(4)$, $1,348(1)$ - $1,408(2)$, $1,332(8)$ - $1,386(3)$, $1,33(1)$ - $1,504(2)$ Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için $1,350(2)$, Cl-C için $1,729(2)$, N=C için $1,275(3)$, N-N için $1,364(2)$, N-C için $1,336(2)$ - $1,373(3)$, C-C için $1,365(3)$ - $1,390(3)$ Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağ açıları sırasıyla $119,30(7)$ - $122,1(3)$, $115,5(3)$ - $118,2(2)$, $117,2(2)$ - $120,6(1)$, $116,2(2)$ - $119,13(6)$, $115,1(2)$ - $120,12(6)$ ve $116,3(3)$ - $123,9(3)^\circ$ aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için $121,0(2)$, C=N-N için $117,4(2)$, N-N-C için $119,0(2)$, C-N-C için $116,1(2)$, N-C-N için $114,9(2)$ ve C-C-C $118,5(2)$ - $122,0(2)^\circ$ olarak tespit edilmiştir.

Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı $1,1(2)^\circ$ dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin $0,026(3)$ Å aşağısında; C7 atomu $0,047(3)$ Å ve Cl atomu $0,037(3)$ Å kadar yukarısındadır. Piridin halkasında,

N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,102(5) Å ve N2 atomu 0,064(4) Å kadar aşağısında bulunmaktadır.

Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağı uzunluğu 1,275(3) Å ve N2-N1-C7-C4 torsiyon açısı 178,7(2)° dir. C4'deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C5-C4-C7=119,8(2) ve C3-C4-C7=121,8(2)°]. C8'deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2=114,9(2)° ve N2-C8-C9=122,6(2)°].

7.7 2-[(2*E*)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine Kristali

Yapı analizi sonucu elde edilen bağı uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür (Yuvaraj vd. 2011, Loh vd. 2011, Huang vd. 2011, Dumitru vd. 2011, Lyubchova vd. 1995, Souza vd. 2010, Tunç vd. 2003, Tunç vd. 2003, Arshad vd. 2010, Tezcan vd. 2004). Benzer çalışmalarda F-C, Cl-C, N=C, N-N, N-C ve C-C bağı uzunlukları sırasıyla 1,367(3), 1,733(2)-1,7430(9), 1,270(2)-1,3681(4), 1,348(1)-1,408(2), 1,332(8)-1,386(3), 1,33(1)-1,504(2) Å aralığında değişmektedir. Bizim sentezlediğimiz kristal yapıda ise F-C için 1,360(3), Cl-C için 1,740(3), N=C için 1,266(4), N-N için 1,363(3), N-C için 1,339(4)-1,365(4), C-C için 1,372(4)-1,403(4) Å olarak tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda C-C=N, C=N-N, N-N-C, C-N-C, N-C-N, C-C-C bağı açıları sırasıyla 119,30(7)-122,1(3), 115,5(3)-118,2(2), 117,2(2)-120,6(1), 116,2(2)-119,13(6), 115,1(2)-120,12(6) ve 116,3(3)-123,9(3)° aralığında değişmektedir. Bizim yapımızda ise C-C=N için 121,9(2), C=N-N için 116,5(2), N-N-C için 119,9(2), C-N-C için 116,6(3), N-C-N için 115,3(2) ve C-C-C 115,7(3)-124,8(2)° olarak tespit edilmiştir.

Moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Benzen (C1-C6) ve piridin (C8-C12/N3) halkaları arasındaki dihedral açı 7,5(2)°' dir. Benzen halkasında, F atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,018 (4) Å aşağısında; C7 atomu 0,033(5) Å ve Cl atomu 0,014(4) Å yukarısındadır. Piridin halkasında, N1 atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,134(6) Å ve N2 atomu 0,032(5) Å kadar yukarısında bulunmaktadır.

Yapı *E* konfigürasyonundadır ve azometin C=N çift bağı içerir. Bu oluşuma ait C7=N1 bağı uzunluğu 1,266(4) Å ve N2-N1-C7-C4 torsiyon açısı 178,1(3)° dir. C4'deki dış ters asimetri hemen hemen aynıdır [C5-C4-C7=120,1(2)° ve C3-C4-

C7=124,2(3)°. C8'deki dış ters asimetri daha belirgindir [N3-C8-N2=115,3(2)° ve N2-C8-C9=122,1(3)°].

7.8 Kristal Yapıların Karşılaştırılması

Hidrazon serisi sentezlenirken, yapıda bulunan F ve Cl atomlarının benzen halkasında bağlandığı yerler değiştirilerek birbirinin geometrik izomeri olan yapılar elde edilmiştir. Tüm yapılarda hidrazon köprüsü ve piridin halkası sabit kalmıştır ve yapılar *E* konfigürasyonunda oluşmuştur. Hidrazon köprüsü üzerindeki dihedral açılarının değişimi ve oluşan hidrojen bağları Şekil (7.1)'de topluca verilmiştir. Tüm yapılarda N2 atomu donör, N3 atomu akseptör olacak şekilde moleküller arası hidrojen bağı oluşmuştur. Tüm kristallerimizde, molekülün centrosimetrik çifti bu N-H...N hidrojen bağları ile birbirine bağlanmıştır ve $R_2^2(8)$ grafik set motifi ile N-H...N dimerleri oluşmuştur.

Hidrojen bağları ile moleküler yapının paketlenmesi 6. bölümde verilmiştir.

Yapılardan 3. (2-[(2*E*)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine) ve 6. yapı (2-[(2*E*)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine)'da tüm halkalar yaklaşık olarak aynı düzlem üzerinde bulunmaktadır. Diğerlerinde iki halka 7,5(2)-16,1(1) ° arasında değişen dihedral açı değerleriyle bükülmektedir. Sadece 4. yapı (2-[(2*E*)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine) triklinik birim hücrede kristallenmiştir ve halkalar en büyük dihedral açıyla bükülmüştür.

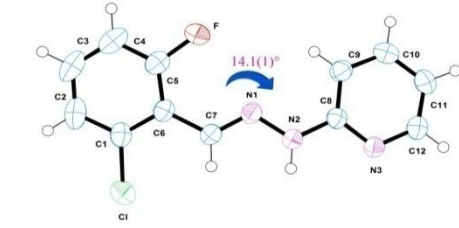
1. (2-[(2*E*)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyrdine), 5. (2-[(2*E*)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine) ve 7. (2-[(2*E*)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine) yapıda Cl ve F atomları birbirlerine göre meta konumunda bulunmaktadır. 7. yapıda, 1. ve 5. yapıya göre Cl atomunun yeri değişmiştir. Sadece bu yapıda Cl ve F atomları moleküller arası hidrojen bağı yapmıştır. Çünkü Cl atomu büyük yarıçapından dolayı, 1. ve 5. yapıda benzen ve piridin halkalarını bükerek dihedral açının artmasına neden olmuştur. Bundan dolayı moleküllerin birbirine yaklaşarak moleküller arası hidrojen bağı oluşturmalarını engellemiştir.

2.(2-[(2*E*)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine), 3. ve 7. yapıda F atomları halkada hep aynı konumdayken, Cl atomu sırasıyla F atomuna göre para, ortho ve meta konumundadır. Sadece para ve meta konumundayken Cl diğer

moleküllerle hidrojen bağı yapabilmiştir. Meta konumundayken aynı zamanda F da hidrojen bağı yapabilmiştir.

6. ve 7. yapıda Cl atomu halkada hep aynı konumdayken, F atomu sırasıyla ortho ve meta konumundadır. Sadece meta pozisyonundayken hidrojen bağı yapabilmiştir.

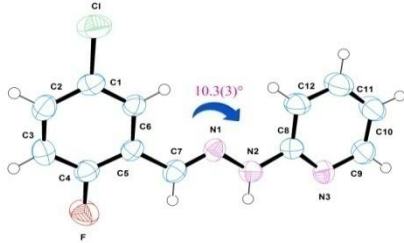
Tüm yapılara ait bağ bazı bağ uzunluk ve bağ açıları Çizelge (7.1) ve Çizelge (7.2)' de verilmiştir.



2-[(2E)-2-(2-chloro-6-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

Moleküller arası hidrojen bağı

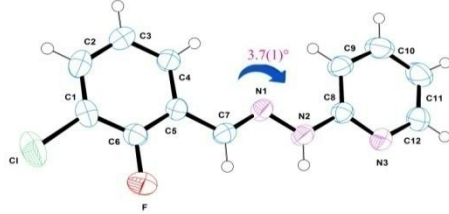
N2-H2A.....N3



2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

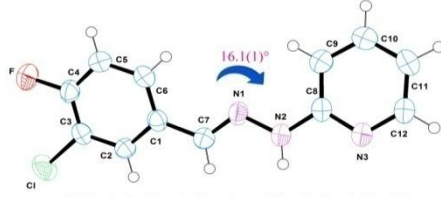
C10-H10.....Cl

N2-H2A.....N3



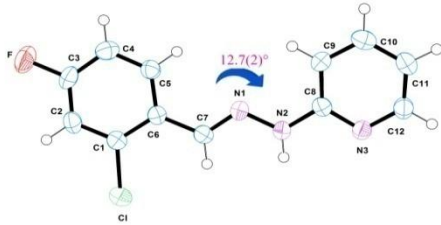
2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

N2-H2A.....N3



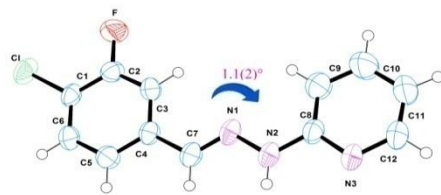
2-[(2E)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

N2-H2A.....N3



2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

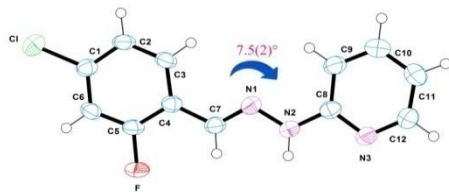
N2-H2A.....N3



2-[(2E)-2-(4-chloro-3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

C12-H12.....Cl

N2-H2.....N3



2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine

C2-H2.....F

C6-H6.....N1

C9-H9.....Cl

N2-H2A.....N3

Şekil 7.1: Moleküllerdeki hidrazon köprülerine ait dihedral açılar ve moleküller arası hidrojen bağları.

Çizelge 7.1: Sentezlediğimiz yapılar ile benzer yapıların bağ uzunlukları yönünden karşılaştırılması.

Bağ Uzunlukları (Å)								
	2-[(2E)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(4-chloro 3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	Benzer çalışmalar
F-C	1,377(3)	1,361(6)	1,348(2)	1,357(3)	1,355(5)	1,350(2)	1,360(3)	1,367(3)
Cl-C	1,714(2)	1,730(5)	1,725(2)	1,724(2)	1,736(4)	1,729(2)	1,740(3)	1,733(2)-1,7430(9)
N=C	1,273(2)	1,279(6)	1,277(2)	1,273(3)	1,281(5)	1,275(3)	1,266(4)	1,270(2)-1,3681(4)
N-N	1,350(2)	1,353(5)	1,355(2)	1,364(3)	1,351(5)	1,364(2)	1,363(3)	1,348(1)-1,408(2)
N-C	1,338(2)-1,375(2)	1,333(6)-1,390(6)	1,336(2)-1,372(2)	1,335(3)-1,374(3)	1,337(5)-1,374(5)	1,336(2)-1,373(3)	1,339(4)-1,365(4)	1,332(8)-1,386(3)
C-C	1,361(4)-1,400(3)	1,362(7)-1,403(7)	1,377(2)-1,396(2)	1,364(3)-1,390(3)	1,365(6)-1,398(6)	1,365(3)-1,390(3)	1,372(4)-1,403(4)	1,33(1)-1,504(2)

Çizelge 7.2: Sentezlediğimiz yapılar ile benzer yapıların bağ açıları yönünden karşılaştırılması.

Bağ Açıları (°)								
	2-[(2E)-2-(2-chloro-6fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(5-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(3-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(2-chloro-4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(4-chloro 3-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	2-[(2E)-2-(4-chloro-2-fluorobenzylidene)hydrazinyl]pyridine	Benzer çalışmalar
C-C=N	122,7(2)	120,8(5)	120,6(1)	122,2(2)	120,4(4)	121,0(2)	121,9(2)	119,30(7)-122,1(3)
C=N-N	116,8(2)	117,7(5)	116,5(1)	116,2(2)	117,8(4)	117,4(2)	116,5(2)	115,5(3)-118,2(2)
N-N-C	119,2(2)	118,7(4)	119,7(1)	119,5(2)	119,5(4)	119,0(2)	119,9(2)	117,2(2)-120,6(1)
C-N-C	116,6(2)	115,9(2)	116,6(1)	116,5(2)	116,6(4)	116,1(2)	116,6(3)	116,2(2)-119,13(6)
N-C-N	115,0(2)	114,2(5)	115,0(1)	114,6(2)	114,4(4)	114,9(2)	115,3(2)	115,1(2)-120,12(6)
C-C-C	114,1(2)-124,4(2)	116,5(5)-124,1(5)	117,1(1)-122,4(1)	118,7(2)-121,7(2)	116,4(4)-122,6(4)	118,5(2)-122,0(2)	115,7(3)-124,8(2)	116,3(3)-123,9(3)

KAYNAKLAR

- Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. ve Smith, W.E., 1992. Structural and thermal studies of the of chloro complexes cobalt, nickel and copper with 2,6-diaminopyridine and an assessment of their suitability as anti-static additives for polyethylene, *Thermochimica Acta*, 208, 1, 125-131.
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği, 1.baskı, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Arndt, U.W. ve Wonacot, A.J., 1977. The Rotation Method in Crystallography, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland.
- Azaroff, L.V.,1955. Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation, *Acta Crystallographica*, 8, 1, 701-704.
- Azaroff, L. V.,1968. Elements of X-Ray Crystallography, Mc Grow-Hill-Book Company, New York, ABD.
- APEX2 User Manual, 2006. Bruker AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711.
- Arshad, A., Osman, H., Lam, C.K., Quah, C.K. ve Fun, H-K., 2010. 3-(2-(2-(2-fluorobenzylidene)hydrazinyl)thiazol-4-yl)-2H-chromen-2-one, *Acta Crystallographica*, E66, 01446-01447.
- Beyer, H., 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, 18. Auflage , S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Germany.
- Bilman, J.H. ve Tai, K.M., 1958. Reduction of Schiff Bases. II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, 23, 4, 535-539.
- Buerger, M.J., 1966. X-Ray Crystallography, John Wiley ve Sons, Seventh Printing, New York, ABD.
- Buerger, M.J., 1980. Crystal-Structure Analysis, Robert E., Krieger Publishing Company Huntington, NewYork, ABD.
- Burger, K., 1973. Organic Reagents in Metal Analysis, First Edition, Pergamon Press, NewYork, ABD.
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E.N., O'Keefe ve Willis, T.M., 2004. Intensity of diffracted intensities, Third Edition, 554–595, Prince, E. (Editör), International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables, Kluwer Academic Publishers, London, England.
- Bruker, 2012. APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Chakravorty, A., 1974. Structure chemistry of transition metals complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1, 1-46.

- Cullity, B.D., 1966. X-Işınlarının Difraksiyonu, Çeviren: Prof. Dr. Ali SÜMER, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition, Adision Wesley Publishig Company, USA.
- Cullity, B.D. ve Stock, S.R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, USA.
- Cesur, A.F., 2004. X-Işınları Kristalografisi, M. Kabak (Editör), Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
- Blake, A.J., Clegg, W., Cole, J.M., Evans, J.S.O., Main, P, Parsons, S. ve Watkin, D.J., 2009. Crystal Structure Analysis, William Clegg (Editör), Second Edition, Oxford University Press, Newyork, ABD.
- Cruickshank, D.W.J., 1956. The determination of the anisotropic thermal motion of atoms in crystals, Acta Crystallographica, 9, 9, 747-753.
- Comprehensive Interface Description, ACD/ChemSketch Version 12.0 for Microsoft Windows Manual, 2009.
- Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş, 71, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Dutta, S.N. ve Woolfson, M.M., 1961. The crystal and molecular structure of tetraethyldiphosphine disulphide, Acta Crystallographica, 14, 2, 178–185.
- Dumitru, F., Şerb, M-D. ve Englert, U., 2011. Pyrdine-2, 6–dicarboxaldehyde bis [(di-phenylmethylidene) hydrazone], Acta Crystallographica, E67, 5, 01030.
- Fair, C. K., 1990. MoIEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Fazlic, R., Divjakovic, V., Leovac, V. M. ve Chundak, S.Yu., 1991. Transition-Metal complexes with hydrazides and hydrazones.II., The structure of aqua(4-methyl-1-naphth-1-yl-2,3-diaza-1,3,5-heptatriene-1,6-diolato)copper(II), Acta Cryst., C47, 714-716.
- Fessenden, R.J. , Fessenden, J.S. , Logue, M.W., 2001. Organik Kimya, Prof. Dr. Tahsin Uyar (Editör), 6. baskı, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), Journal of Applied Crystallography, 30, 5, 565-565.
- Farrugia, L. J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, Acta Crystallographica, 32, 4, 837-838.
- Galiano-Roth, A.S. ve Collum, D.B., 1988. ⁶Li and ²³Na NMR spectroscopic studies of metalated hydrazone cryptates. Effects of ion triplet formation on the stereochemistry of alkylation, Journal of the American Chemical Society, 110, 3546-3553.
- Goyal, R.N., 1992. Electrochemistry of hydrazones: A review. Journal of Scientific and Industrial Research(india), 51, 12, 948–963.

- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M., 1992. *Fundamentals of Crystallography*, Giacovazzo C. (Editör), Second Edition, Oxford University Press, New York, USA.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Milanese, M., Ferraris, G., Gilli, G., Gilli, P., Zanotti, G. ve Catti, M., 2011. *Fundamentals of Crystallography*, Giacovazzo C. (Editör), Third Edition, Oxford University Press, New York, USA.
- Goedkoop, J.A., 1950. Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities, *Acta Crystallographica*, 3, 5, 374–378.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M.M., 1971. The application of phase relationships to complex structures, *Acta Cryst.*, A27, 368–376.
- Glusker, J.P. ve Treublood, K.N., 1972. *Crystal Structure Analysis: A Primer*, Second Edition, Oxford University Press, London, England.
- Herac, R., Prelesnic, B., Leovac, V. ve Chundak, S., 1991. Transition metal complexes with hydrazides and hydrazones, *Acta Cryst.*, C47, 1408-1411.
- Hammond, C., 2009. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Third Edition, Oxford University Press, New York, USA.
- Haase, A., Landwehr, G. ve Umbach, E., 1997. *Röntgen Centennial- X-rays in Natural and Life Sciences*, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- Hauptman, H., 1986. The direct methods of X-ray crystallography, *Science*, 233 4760, 178–183.
- Hauptman, H. ve Karle, J., 1953. *Solution of The Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*, American Crystallographic Association. ACA Monograph, 3, Polycrystal Book Service, New York, USA.
- Hughes, E. W., 1941. The crystal structure of melamine, *Journal of the American Chemical Society*, 63,6, 1737–1752.
- Huang, Y-L., Li, D-F., Sun, J., Gao, J-H. ve Shan, S., 2011. (E)-Benzaldehyde (2, 4, 6-trichlorophenyl)hydrazone, *Acta Crystallographica*, E67, 0528.
- Iwasaki, I. ve Ito, T., 1977. Values of ϵ for obtaining normalized structure factors, *Acta Cryst.*, A33, 1, 227-229.
- James, R.W., 1965. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Cornell University Press, Ithaca, New York, USA.
- Jeffrey, J. W., 1971. *Methods in X-Ray Crystallography*, Academic Press, London, New York, 571.
- Kianfar, A. H. ve Nejad, M. M., 2009. Thermodynamic study of dinuclear adducts between copper(II) Salen-type complexes and organotin (IV) chlorides in acetonitrile, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 19, 3232-3242.
- Keypour, H., Rezaeivala, M., Fall, Y. ve Dehghani-Firouzabadi, A.A., 2009. Solvent-free synthesis of some N_4O_2 , N_4S_2 and N_6 Schiff base ligands assisted by microwave irradiation, *Arkivoc*, 2009, 10, 292-301.

- Kishner, N. ve Russ, J., 1911. Wolff-Kishner reduction, Phys. Chem. Soc., 43, 582-595.
- Karipcin, F. ve Karataş, İ., 2001. The Synthesis of Substituted Bis-(aminophenylglyoxime)Methanes and Their Polymeric Metal Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) Salts. Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem., 31, 10, 1817-1829.
- Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Physics, John Wiley ve Sons, 7th Edition, New York, USA.
- Kabak, M., 2004. X-ışınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
- Karle, J. ve Hauptman, H., 1956. A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups $1P222$, $2P22$, $3P_12$, $3P_22$, Acta Cryst., 9, 635-651.
- Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., 1985. Structures Determination By X-Ray Crystallography, second edition, Published by Plenum Pub Corp, New York, USA.
- Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., 1986. Structure Determination by X-Ray Crystallography, second edition, Published by Plenum Pub Corp, New York, USA.
- Luger, P., 1980. Modern X-Ray Analysis on Single Crystal, Walter de Gruyter, Berlin, New York, USA.
- Luzzati, V., 1952. Traitement statistique des erreurs dans la détermination des structures cristallines, Acta Cryst. 5, 6, 802-810.
- Lipson, H. ve Cochran, W., 1968. The Determination of Crystal Structures, G. Bell ve Sons Ltd., London, England.
- Loh, W-S., Fun, H-K., Kayarmar, R., Viveka, S. ve Nagaraja, G.K., 2011. 4-Chloro benzaldehyde (1-isobutyl-1*H*-imidazo[4,5-*c*]quinolin-4-yl)hydrazone monohydrate Acta Crystallographica, E67, 12, 0407-0408.
- Lyubchova, A., Cosse-Barbi, A. ve Doucet, J.P., Robert, F., Souron, J.-P. ve Quarton, M., 1995. Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone, Acta Crystallographica, C51, 1893-1985.
- Marchetti, F., Pettinari, C., Pettinari, R., Cingolani, A., Leonesi, D. ve Lorenzotti, A., 1999. Group 12 metal complexes of tetradentate N₂O₂-Schiff-base ligands incorporating pyrazole: Synthesis, characterisation and reactivity toward S-donors, N-donors, copper and tin acceptors, Polyhedron, 18, 23, 3041-3050.
- Miyasaka, H., Ieda, H., Matsumoto, N., Re, N., Crescenzi, R. ve Floriani, C., 1998. Assembling Bi-, Tri- and Pentanuclear Complexes into Extended Structures Using a Desolvation Reaction: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Manganese(III)-Schiff-Base-Hexacyanoferrate Polymeric Compounds and Their Derived Extended Structures, Inorg. Chem. 37, 255-263.
- Marton, L., 1962. Methods of Experimental Physics, Molecular Physics, Vol. 3, Williams, D., (Editör), Academic Press, New York, USA.

- Makie, C. ve Makie, D., 1986. Essentials of Crystallography, Blackwell Scientific Publication, Oxford, London Edinburgh Boston Melbourne.
- Massa, W., 2004. Crystal structure determination, 2 nd Edition, Springer Verlag, Berlin, Germany.
- Ni, W., Ni, Z., Cui, A., Liang, X. ve Kou, H., 2007. Cyanide-Bridged Mn(III) – Fe(III) Bimetallic Complexes Based on the Pentacyano (1-methylimidazole)ferrate(III) Building Block: Structure and Magnetic Characterizations, Inorg. Chem. 46, 1, 22-33.
- Newton, G., 2001. Lecture Notes For The Tenth Summer School -Course in Crystallography, American Crystallography Association: University of Georgia, USA.
- Naya, S., 1962. A general theory of inequalities based on a matrix of Karle and Hauptman's type, Acta Cryst., 15, 1, 69–77.
- Omar, M. A., 1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, Boston.
- Overberger, C. G., Anselme, J.-P. ve Lombardino, J.-G., 1966. Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Double Bonds, Ronald Press Company, New York, USA.
- Ölmez, H. ve Yılmaz V., 1998. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul.
- Patai S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond , John Wiley ve Sons, New York, USA.
- Pratt, E.F. ve Kamlet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes, J. Org. Chem., 26, 4029-4032.
- Patterson, A. L., 1934. A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. Physical Review, 46, 5, 372 – 376.
- Patterson, A.L., 1935. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, Zeitschrift für Kristallographie 90, 6, 517–542.
- Patterson, A.L., 1935. Tabulated data for the seventeen plane groups., Zeitschrift für Kristallographie, 90, 6, 543–554.
- Pepinsky, R., 1951. Phase-limiting relations following from a known maximum value of the electron density, Acta Cryst., 4, 3, 284-285.
- Reddy, K.H. ve Reddy, P.S., 2000. Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline, Transition Met. Chem., 25, 5, 505-510.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen über salicylinderivate, Annalen der Chemie, 150, 2 193-200.
- Smith, P., 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol 2 W.A. Benjamin, New York, USA.
- Singh, R.B., 1982. Hydrazones as analytical reagents: a review, Talanta, 29, 2, 77–84.

- Scovill, J.P., Klayman, D.L. ve Franchino, C.F., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25, 10, 1261-1264.
- Singh, D.P. ve Rana, V.B., 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines, *Trans Met Chem*, 11, 1, 23-26.
- Sigman, D.S., Graham, D.R., Aurura, V. ve Stern, A.M., 1979. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of *Escherichia coli* DNA Polymerase I, *J Biol Chem*, 254, 25, 12269-12272.
- Sastre, J., Pallardo, F.V. ve Vina, J., 2000. Mitochondrial Oxidative Stress Plays a Role in Aging and Apoptosis, *IUBMB Life*, 49, 427-435.
- Shen, X.-P., Xu, Z., Yuan, A.-H., Huang, Z.-X., 2004. Syntheses, crystal structures manyetic properties of two cyano-bridged two-dimensional assemblies [Fe(salpn)]₂ [Fe(CN)₅NO] and [Fe(salpn)]₂[Ni(CN)₄], *Transition Metal Chemistry* 29, 1, 100-106.
- Su, S., Tang, J.-K., Liu, Z.-Q., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H., Yan, S.-P., Cheng, P., 2003. A pentanuclear complex derived from manganese(III) Schiff-based complex and hexacyanoferrate(III): synthesis, structure and manyetic properties, *Inor. Chem Com.*, 6, 1109-1112.
- Schenck, H., 1990. *Direct Methods of Solving Crystal Structures*, Plenum Press, New York, USA.
- Schenck, H., 1991. *Direct Methods of Solving Crystal Structures*, Plenum Press, New York, USA.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1989, *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Sakurai, K., 1952. A graphical method for applying Harker-Kasper inequalities to structure determination, *Acta Crystallographica*, 5, 4, 546-548.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1968. *X-Ray Structure Determination*, The McMillan Copt.Collier- McMillan Ltd., London, England.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1989. *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Sheldrick, G. M., 1997. *SHELXL97-A Program Manual for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1997. *SHELXL97 and SHELXS97*. University of Göttingen, Germany.
- Souza, M.V.N., Howie, R.A., Tiekink, E.R.T., Wardell, J., L. ve Wardell S., M., S., V., 2010. 7-Chloro-4-[(E)-N'-(4-fluorobenzylidene)hydrazinyl]quinoline monohydrate, *Acta Crystallographica*, E66, 0152-0153.
- Spek, A.L., 2009. Structure validation in chemical crystallography, *Acta Cryst.*, D65, 148-155.
- Tüzün, C., 1996. *Organik Kimya*, Ankara.

- Thomson, J.J., 1933. Conduction of electricity through gases, 3rd Edition, Cambridge University Press, England.
- Tunç, T., Sarı, M., Yağbasan, R., Tezcan, H ve Şahin E., 2003. N-(4-Nitrobenzaliden)-N-Phenil-hydrazine, *Acta Crystallographica*, C59, 0192-0193.
- Tunç, T., Tezcan, H, Sarı, M., Büyükgüngör, O. ve Yağbasan R., 2003. N-(4-ethoxybenzylidene)-N'-(2-pyridyl)Hydrazine, *Acta Crystallographica*, C59, 0528-0529.
- Tezcan, H, Tunç, T., Şahin, E. ve Yağbasan R., 2004. Crystal Structure of N-Benzylidene –N'-(2-Carboxyphenyl)hydrazine, *Analitical Sciences*, Vol. 20, 137-138.
- Vainstein, B.K., 1981. *Modern Crystallography*, Vol. I, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, USA.
- Wolff L., 1912. Chemical Institute of the University of Jena: Method for replacement of the oxygen atom of ketones and aldehydes by hydrogen, *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 394, 1, 86–108.
- West, D.X. ve Pannell, L.K., 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative, *Transition Met Chem*, 14, 6, 457-462.
- Woolfson, M., 1979. *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- Wilson, A.J.C., 1942. Determination of absolute from relative X-ray intensity data. *Nature*, London, England.
- Wilson, A.J.C., 1949. The probability distribution of X-ray intensities, *Acta Crystallographica*, 2, 5, 318-321.
- Woolfson, M.M., 1954. The Statistical Theory of Sign Relationships, *Acta Cryst.*, 7, 1, 61-64.
- Wilson, A.J.C., 1950. Largest likely values for the reliability index, *Acta Cryst.*, 3, 5, 397-398.
- Yuvaraj, H., Sundaramoorthy, S., Velmurugan, D. ve Kalkhambkar, R.G., 2011. (Z)-2-[2-(4-Methylbenzylidene)hydrazinyl]pyridine, *Acta Crystallographica*, E67, 1, 178-178.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Raziye ÇATAK ÇELİK

Doğum Tarihi ve Yeri:1983, Ereğli/KONYA

E-posta adresi : rs_catak@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü-2004

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi-Fen Bilimleri Ens. Tezsiz Y.L.-2006

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi-Fen Bilimleri Ens. Fizik A.B.D.