

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-METOKSİSALİSİLALDEHİT'TEN TÜRETİLEN
BAZI SCHIFF BAZLARININ KRİSTALOGRAFİK
İNCELENMESİ

İbrahim KABAROĞLU

Eylül, 2012

İZMİR

**4-METOKSİSALİSİLALDEHİT'TEN TÜRETİLEN
BAZI SCHIFF BAZLARININ KRİSTALOGRAFİK
İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

İbrahim KABAROĞLU

Eylül, 2012

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İBRAHİM KABAROĞLU, tarafından **DOÇ. DR. HASAN KARABIYIK** yönetiminde hazırlanan “**4-METOKSİSİLİSİLALDEHİTTEN TÜRETİLEN BAZI SCHIFF BAZLARININ KRISTALOGRAFİK İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.




Doç. Dr. Hasan KARABIYIK

Yönetici



Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Serap ALP

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa ŞABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sırasında vermiş olduğu değerli bilimsel desteği ve rehberliğinden dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Hasan KARABIYIK'a;

Tez çalışmam sırasında incelediğim tek kristal numunelerine ait X-ışını kırınımı verilerini derleyen Doç. Dr. Nazan OCAK İSKELELİ'ye;

Tez çalışmam kapsamında incelenen tek kristal numunelerini sentezleyen Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden Ferda ERŞAHİN'e;

Tez çalışmam süresince tereddütsüz desteklerini sürekli hissettiğim sevgili eşim Jennifer, annem Hülya Kabaroğlu, ağabeyim Uzm. Dr. Kerem Ali Kabaroğlu ve kadim dostum Serkan Tür'e en içten ve samimi teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi; öncelikle tez hazırlama aşamasında kaybettiğim sevgili babam İbrahim Kabaroğlu'nun aziz hatırasına, babamın vefatından kısa bir süre sonra dünyaya gözlerini açan sevgili yeğenim İbrahim Işık Kabaroğlu'na ve sevgili eşim Jennifer'a ithaf eder; yüksek lisans eğitimim boyunca müstesna yardımları ve anlayışı ile bir danışmanın çok ötesinde olan değerli hocam Doç. Dr. Hasan KARABIYIK'a tekrar tekrar teşekkür ederim.

İbrahim KABAROĞLU

4-METOKSİ SALİSİLALDEHİT'TEN TÜRETİLEN BAZI SCHIFF BAZLARININ KRİSTALOGRAFİK İNCELENMESİ

ÖZ

'(E)-2-((4-klorofenilimino)metil)-5-metoksifenol' ve '(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol' bileşiklerine ait moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile tayin edilmiş ve moleküllerin ilgili fragmanlarının aromatiklikleri sayısal olarak HOMA ve HOMHED indisi aracılığıyla hesaplanmıştır.

'(E)-2-((4-klorofenilimino)metil)-5-metoksifenol' molekülü monoklinik sistemde kristallenmektedir. Şiddet verileri içerisinde $I > 2\sigma(I)$ şartına uyan 1210 adet gözlenen yansıma direk yöntemler kullanılarak çözülmüş ve $R=0,0392$ değerine kadar yapı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin O-H...N tipinde molekülüçü ve C-H...O tipinde moleküller arası etkileşimlerle kararlı olduğu tespit edilmiştir. Molekülün fenol, fenil ve kelat halkalarına ait HOMA ve HOMHED değerleri hesaplanarak sırasıyla 0,967; 0,752; 0,942 değerlerine ulaşılmıştır.

'(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol' molekülü monoklinik sistemde kristallenmektedir. Şiddet verileri içerisinde $I > 2\sigma(I)$ şartına uyan 1836 adet gözlenen yansıma direk yöntemler kullanılarak çözülmüş ve $R=0,0326$ değerine kadar yapı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin O-H...N tipinde molekülüçü, C-H...pi ve pi...pi tipinde moleküller arası etkileşimlerle kararlı olduğu tespit edilmiştir. Molekülün fenol, fenil ve kelat halkalarına ait HOMA ve HOMHED değerleri hesaplanarak sırasıyla 0,931; 0,754; 0,965 değerlerine ulaşılmıştır. Bileşiğin kristal yapısında varlığı bu yıl keşfedilen hidrojen H köprülü kelat halkası yardımcı pi-istif etkileşimleri de gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Schiff bazları, HOMA, HOMHED, pi-pi etkileşimi.

CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF SOME SHIFF BASES DERIVED FROM 4-METHOXY SALICYLALDEHYDE

ABSTRACT

The molecular and crystal structure of the compounds '(E)-2-((4-chlorophenylimino)methyl)-5-methoxyphenol' and '(E)-5-methoxy-2-((o-tolylimino)methyl)phenol' have been determined by the method of single crystal X-ray diffraction and the quantitative aromaticities of the molecule's associated fragments have been evaluated via HOMA and HOMHED index.

The compound '(E)-2-((4-chlorophenylimino)methyl)-5-methoxyphenol' crystallizes in monoclinic system. 1210 observed reflections that possesses the condition $I > 2\sigma(I)$ among reflection datas have been solved with direct methods and structure refinement was accomplished by the value of $R=0,0392$. It is detected that the compound is stable under O-H...N type intra-molecular and C-H...O type inter-molecular interactions. The HOMA and HOMHED values of the molecule's phenol, phenyl and chelate rings were calculated and are found as 0,967; 0,752; 0,942 respectively.

The compound '(E)-5-methoxy-2-((o-tolylimino)methyl)phenol' crystallizes in monoclinic system. 1836 observed reflections that posses the condition $I > 2\sigma(I)$ among reflection datas have been solved with direct methods and structure refinement was accomplished by the value of $R=0,0326$. It is detected that the compound is stable under O-H...N type intra-molecular, C-H...pi and pi...pi type inter-molecular interactions. The HOMA and HOMHED values of the molecule's phenol, phenyl and chelate rings were calculated and are found as 0,931; 0,754; 0,965 respectively. H-bridged chelate ring assisted pi-stacking interactions discovered in 2012 are also observed in the crystal structure of the compound.

Keywords: Schiff base, HOMA, HOMHED, pi-pi interactions.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Schiff Bazları.....	1
1.3 Schiff Bazları ve Tautomerizasyon.....	2
1.4 Aromatikliğin Nicel Değerlendirilmesi.....	4
BÖLÜM İKİ- TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI.....	7
2.1 Bragg Yansıması.....	7
2.2 Yapı Faktörü.....	8
2.3 Veri İndirgeme- Kırınım Şiddetini İndirgeyen Faktörler.....	10
2.3.1 Skala Faktörü.....	11
2.3.2 Lorentz Düzeltmesi.....	11
2.3.3 Kutuplanma Düzeltmesi.....	12
2.3.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü.....	13
2.3.5 Soğurma Faktörü.....	14
2.3.6 Sönüm Faktörü.....	15
2.3.7 Anormal Saçılma Düzeltmesi.....	16
2.4 STOE IPDS II Kırınımmetresi.....	16
BÖLÜM ÜÇ- KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ.....	22
3.1 Faz Sorunu.....	22

3.2 Patterson Yöntemi.....	23
3.3 Doğrudan Yöntemler.....	24
3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri	26
3.4.1 MABS	26
3.4.2 R_{α} FOM.....	27
3.4.3 NQUAL.....	27
3.4.4 CFOM	27
BÖLÜM DÖRT- KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	28
4.1 Fark Fourier Yöntemi.....	28
4.2 En Küçük Kareler Yöntemi	29
4.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri	30
4.4 Konumsal Düzensizlik (Disorder) ve İkizlenme (Twinning)	31
BÖLÜM BEŞ- DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
5.1 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiği.....	31
5.1.1 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Yapı Arıtımı	31
5.1.2 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	34
5.1.3 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiğine Ait Moleküler Görseller	40
5.2 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiği	43
5.2.1 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Yapı Arıtımı	43
5.2.2 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları.....	45
5.2.3 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiğine Ait Moleküler Görseller	52
BÖLÜM ALTI- SONUÇ ve TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR.....	59

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Giriş

Bu tez çalışmasında '(E)-2-((4-klorofenilimino)metil)-5-metoksifenol' ve '(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol' molekülleri tek kristal X-ışınımı yöntemiyle incelenmiş, kristal yapı ortaya çıkarılmış, elde edilen deneysel verilerle yapıların aromatiklikleri sayısal olarak araştırılmıştır.

1.2 Schiff Bazları

İtalya'da iken anilinın bazı aldehitler (asetaldehit, valeraldehit, benzaldehit, sinamaldehit) ile girdiği reaksiyonlar üzerine çalışan Hugo Schiff, daha sonra kendisine ithafen "Shiff Bazı" olarak adlandırılacak olan "imin"lerin oluşumunu keşfetmiştir (Tidwell T.T. , 2008). Bu buluşunu 1864 yılında yayımlanan "Yeni Bir Organik Baz Dizisi (Eine neue Reihe organischer Basen)" adlı makalesi ile bilim camiasına tanıtmış ve Schiff bazlarını literatüre kazandırmıştır (Schiff H., 1864).

Salisilaldehitlerin anilinlerle yoğunlaşma tepkimesinden Salisilidenanilin (SA) olarak adlandırılan o-hidroksi Schiff bazı türevleri ortaya çıkmaktadır (Dominiak ve ark., 2003).

Günümüzde adli tıp ve balistik incelemelerinde, parmak izi tespiti yöntemleri arasında Schiff bazları ve Salisilidenanilin(SA)'in fotokromik özelliğinden faydalanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon kimyasında, farmasötikte ve optik-elektronikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Tautomerizasyona bağlı olarak son yıllarda oldukça araştırma konusu olmuştur (Filarowski, 2005a; 2005b; Karabiyik, 2009; Petek, 2010; Karabiyik, 2011).

1.3 Schiff Bazları ve Tautomerizasyon

Molekülün ısı etkileşiminden kaynaklanan tersinir renk değişimine “termokromiklik”, ışığa etkileşmesinden kaynaklanan tersinir renk değişimine ise “fotokromiklik” adı verilir.

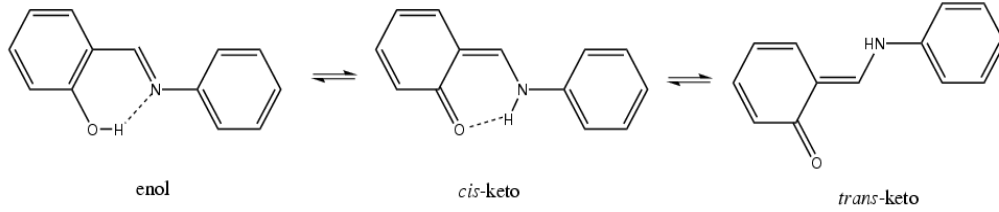
Kristalin SA yapıları üzerine yaptıkları bir dizi sistematik araştırmalar sonucunda Cohen ve arkadaşları yapıların pek çoğunun dimorfik olduğunu ve sıklıkla sarı ile turuncumsu kırmızı arasında renk değiştirdiklerini farkettiler (Cohen ve ark., 1962, 1964, 1967).

Gözlemledikleri bu olgular ışığında yapılarını Tip- α ve Tip- β olmak üzere iki tip yapı şeklinde sınıflandırmaya gittiler. Buna göre Tip- α grubundaki yapılar; ısıya karşı duyarsız, UV ışık etkisinde tersinir renk değişimi gösteren, düzlemsel olmayan moleküler yapıda iken Tip- β grubunu; ısı etkisi karşısında renk değiştiren, UV ışığa duyarsız, düzlemsel moleküler yapıya sahip yapılar olarak tanımlamışlardır. Bu durumda Tip- α için “fotokromik” , Tip- β için ise “termokromik” adını kullanmışlardır.

Ancak molekülün düzlemselliği ile yapının termokromik veya fotokromik karakteri arasındaki ilişkinin birbirini öncüleyen bir ilişki olmadığı ortaya konmuştur(Amimoto ve Kawato, 2005).

Yukarıdaki spektroskopik yapılara ek olarak gerçekleştirdikleri yapısal araştırmalar sonucunda termokromik kristallerin düzlemsel olmalarının yanısıra moleküler düzlemlere dik olacak şekilde moleküllerarası kısa etkileşmeye (3,3 Å mertebesinde) sahip yüz-yüze paketlenmiş yapıda olduğunu ortaya koydular. Benzer şekilde fotokromik kristallere dair; molekülün salisililaldimin kısmı düzlemsel iken anilin halkasının 40° - 50° kadar bu düzlemin dışında kaldığını ve bunun sonucu olarak moleküller arası yakın yüz-yüze etkileşimin olmadığı, nispeten açık bir yapı teşkil ettiğini ortaya koymuşlardır.

Fotokromiklik ve termokromiklik olgularına açıklayıcı bir yorum getirmek amacıyla Cohen ve arkadaşları molekülicü bir H transferi mekanizmasının geçerli olabileceğini öne sürdüler.

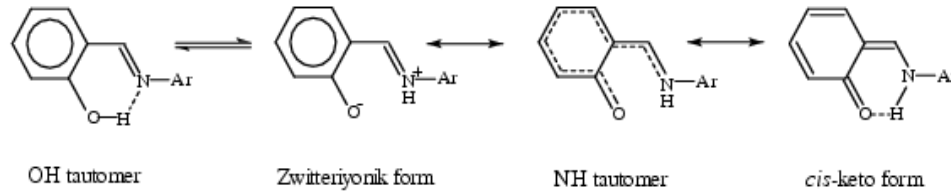


Şekil 1.1 SA'de tautomerizasyon.

Buna göre; kristalde molekülün iki tautomeri (enol ve *cis-keto*) arasında ısıya duyarlı bir denge hali söz konusudur. *Cis-keto* tautomerin daha büyük dalgalı boylarını absorbe edebilmesi dolayısıyla sıcaklığın artması bu formun popülasyonunun artışı sağlamakta ve kristaldeki renkte bir koyulaşmayı doğurmaktadır.

Molekül içi proton transferi, taban durumunda veya uyarılmış elektronik seviyede gerçekleşebilmektedir. Taban durumundaki fotokromik kristaller eğrilmiş geometrilerinden dolayı H-transferi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar ve bunun sonucunda keto forma ait bir absorpsiyon gözlenmemektedir. Buna rağmen proton transferi uyarılmış elektronik seviyede gerçekleşir ve bu tautomerizasyon durumunda kristal yapı yeterli miktarda renklenmiş *trans-keto* NH formuna izin verecek şekilde bir geometri izomerizasyonuna yönelebilmektedir. N civarındaki hidrojen bağının yön değiştirmesiyle molekülicü H-transferi geçerliliğini yitirmesi sonucu *trans-keto* NH formu kararlı bir hale gelmektedir. Dolayısıyla kristalin SA'ler için fotokromiklik ve termokromiklik fenomenlerinin karşılıklı olarak birbirlerini dışlayan süreçler olduğunu söyleyebiliriz (Hadjoudis E., 2006).

Şekil 1.3.2'de SA'de molekülicü H-transferi süreci görülmektedir. Bu süreçte zwitteriyonik formdaki N-H bağının nötral N-H bağından uzun olduğu gözlenmiştir (Wojciechowski ve ark., 2003; Petek ve ark., 2006; Temel ve ark., 2006; Petek ve ark., 2007).



Şekil 1.2 SA’de H-transferi süreci.

SA bileşiklerinin hangi tautomerik formda buldukları; geometri verilerine dayanarak, proton transferinin gerçekleştiği havzada H’i paylaşan atomların H ile bağ uzunlukları kullanılarak, tautomerizasyona ikincil olarak katılan hetero atomların (C - O - H ... N - C ve C - O ... H - N - C) bağ uzunlukları kullanılarak (C-O ve C-N), kelatlaşma ve halkaların aromatiklikleri araştırılarak tespit edilebilir.

1.4 Aromatikliğin Nicel Değerlendirilmesi

SA’ de gözlenen tautomerizasyon sürecinde proton transferinin gerçekleştiği havzanın ve komşu halkaların aromatikliğinde gelişen değişimlerin nicel olarak belirlenmesi durumunda SA’ in tautomerizasyonu sürecinin moleküler elektronik düzeyde detaylı tartışılması olanaklı hale gelecektir.

Aromatikliğin pekçok tanımı olmakla birlikte atomların halka yapısı oluşturacak şekilde bağlanıp, halkanın uçlarında π - bağlarının yerelliğini yitirerek delokalize π - bağları meydana getirmesi ve bu süreç sonunda molekülün rezonans enerjisi kavuşarak kararlılığını arttırmış olması olarak en kaba şekilde ifade edebiliriz. Buna göre, molekülün π elektronlarının delokalizasyonu ile yapı aromatik hale gelmiş ve yapının kararlılığı artmıştır.

Aromatikliği parametrize ederken takip edilen inceleme alanları 4 temel başlıkta toplanabilen “aromatiklik kriterleri” olarak verilebilir:

- 1.Kimyasal Davranış Kriteri: Elektrofilik aromatik yerleştirme
- 2.Yapısal Kriter: Döngüsel delokalizasyona bağlı olarak bağ uzunluğu eşitlenmesi.
- 3.Enerji Kriteri: Arttırılmış kararlılık (geniş rezonans enerjisi)

4. Manyetik Kriter: “Halka Akımı” etkileri (Gomes ve Mallion, 2001)

4.a) Anomali halinde “kimyasal kayma”

4.b) Geniş manyetik anizotropiklik

4.c) Diamanyetik süseptibilite artışı. (Schleyer P.R., Haiyin J., (1996))

Aromatikliğin nicel olarak ölçülüp ifade edilebilmesi amacıyla yukarıda bahsedilen kriterlerin hepsine ait ayrı parametreler ve ayrıca birden fazla kriteri içeren parametreler geliştirilmiştir. Manyetiklik (halka akımı), enerji, ve yapısal (geometri) kriterlere sıklıkla başvurulmaktadır. Aromatikliğin bu alanlarda nicel tanımlanması doğrultusunda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Krygowski, 1993; Schleyer ve ark., 1996; Schaad ve ark., 2001; Cyrański ve ark., 2002; Chen ve ark., 2005). Bu tezde incelenen moleküllerin aromatikliği HOMA indisi kullanılarak irdelenmiştir (Krygowski, 1993).

HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity- Aromatikliğin Harmonik Salınıcı Modeli) aromatikliğin yapısal kriterini baz alan geometrik bir indisidir. Halkayı oluşturan atomların bağ uzunluklarını referans alan HOMA indisi, X-ışını kırınımı deneyleri gibi kristal yapı tayinini gerçekleştiren deneylerden elde edilen verilerle birlikte rahatlıkla kullanılabilir. (Petek,2010)

$$HOMA = 1 - \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \alpha_j (R_j - R_{opt.})^2 \right] \quad (1.5.1)$$

Burada n, toplama dahil edilen bağ sayısını ifade eder. $R_{opt.}$, HOMA indisini tam olarak aromatik sistemlerde 1'e eşit kılan optimal bağ uzunluğudur .

$$R_{opt} = [k(s)R(s) + k(d)R(d)] / [k(s) + k(d)] \quad (1.5.2)$$

Eşitlik (1.2)' de görülen R(s) ve R(d) değerleri sırasıyla incelenen tek ve çift bağları temsil etmekteyken; k(s) ve k(d) değerleri de sırasıyla tek bağ kuvvet sabiti ve çift bağ kuvvet sabiti olarak ifade edilmektedir. Çok atomlu moleküllerde kuvvet sabitlerinin kesin olarak tanımlanamamakla birlikte bu yönde genel eğilim

doğrultusunda tek ve çift bağların kuvvet sabitleri arasında $k(d) = 2 k(s)$ ilişkisi kabul edilmektedir. Buna göre optimal bağ uzunluğu Eşitlik (1.3) haline gelir.

$$R_{opt} = [R(s) + 2R(d)]/3 \quad (1.5.3)$$

R_{opt} ; C–C bağı için 1,388 Å, C–N bağı için 1,334 Å, C–O için 1,265 Å değerindedir.

α değeri; Kekule yapısındaki tipik aromatik sistemler için HOMA=1 verecek şekilde tayin edilmiş olan bir deneysel sabittir ve incelenen yapıdaki bütün bağların optimal bağ değerine eşit olduğu sistemler için $\alpha = 1$ 'dir. Normalizasyon sabiti α , C–C bağı için 257,7, C–N bağı için 93,52 ve C–O bağı için 157,38 değerindedir (Krygowski, 1993).

Kelat halkasının HOMA değerleri hesaplanırken (1.5.1) eşitliği ile tarif edilmiş olan HOMA formülü kullanılmış ancak deneysel α sabitleri seçiminde, heterohalka yapılarda kullanılan HOMHED (Harmonic Oscillator Model of Heterocyclic Electron Delocalization) yaklaşımına ait değerler kullanılmıştır. Buna göre normalizasyon sabiti α , C–C bağı için 78,6; C–N bağı için 87,4; ve C–O bağı için ise 77,2 değerini almaktadır (Frizzo ve Martins, 2012).

Tam aromatik Kekule yapılarda HOMA=1 iken aromatik olmayan bileşikler için HOMA=0 değerini almaktadır. 0.5 ile 1 arasındaki HOMA değerlerine sahip bileşikler için aromatik denilebilmektedir. Anti-aromatik halka yapılarda ise HOMA< 0 değeri gözlenmektedir (Mrozek ve ark., 2000).

İncelenen bir π -elektron sisteminin aromatik karakterindeki bir düşüş şu iki farklı yoldan farkedilebilir:

- i)bağ uzunluğu değişiminde artış ve,
- ii)ilgili sistemin ortalama bağ uzunluğunda gözlenen artış.

BÖLÜM İKİ

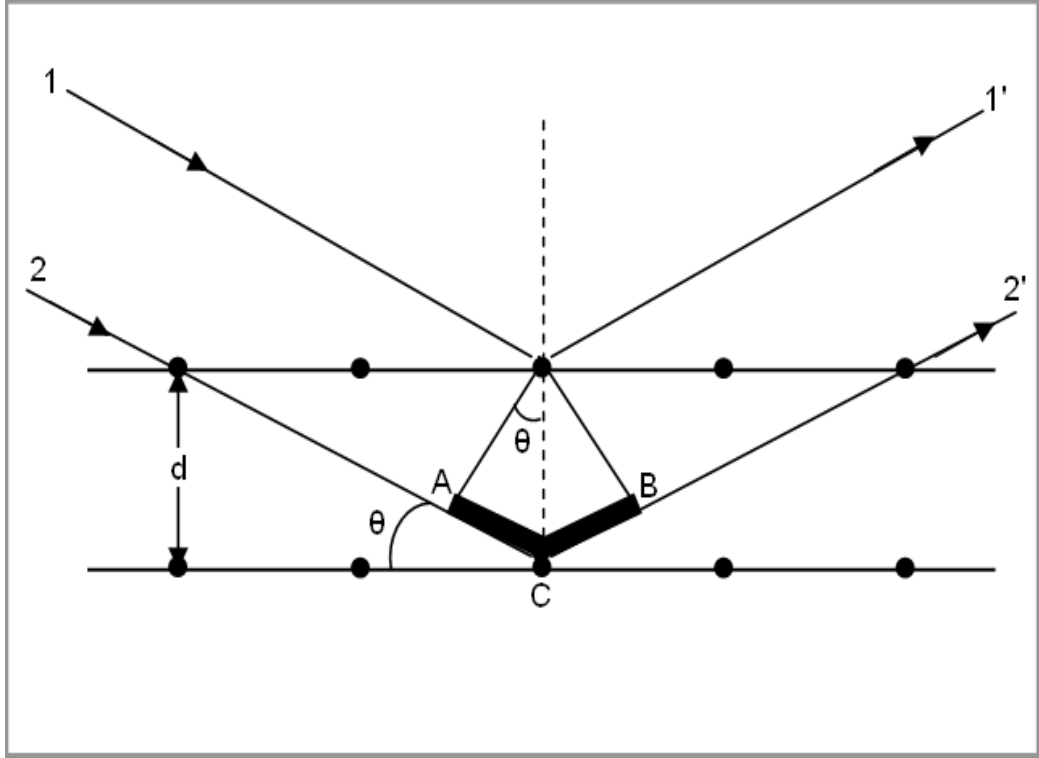
TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI

2.1 Bragg Yansıması

W. C. Röntgen'in (1845-1923) 1895 yılında X-ışınını keşfetmiş ve bu keşif kendisine 1901 yılında Nobel ödülünü kazandırmıştır.

X-ışınının bulunması ile birlikte tıp başta olmak üzere pek çok disiplin bu yeni ışınımı mercek altına almıştır. 1912 yılında Max von Laue X-ışınlarının kristaller ile kırınımını keşfetmiş ve bu buluşu 1914'te Nobel'e layık görülmüştür.

Bragg ailesi de bu yeni ışının doğasını incelemiş ve yaptıkları buluşlar baba-oğul W.H.Bragg- W.L.Bragg'a 1915 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Oğul W.L.Bragg bu ödülü aldığı anda 25 yaşındaydı ve halen en genç Nobel sahibi bilimadamı olarak tarihteki yerini almıştır.



Şekil 2.1 Bragg yansıması.

Kırınımına uğrayan X-ışınlarının maksimum şiddete sahip olmaları için kristal örgüden yansıyan ışınların yapıcı girişim yapmaları gerekmektedir. Şekil 2.1 ' de görülmekte olan X-ışınının kristal örgü düzleminden yaptığı yansımanın matematiksel tercümesi;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1.1)$$

şeklindeki “Bragg Yasası” ile yapılmıştır. Maksimum saçılma şiddeti için;

i) Gelen ve saçılan ışınların örgü düzlemi ile yaptıkları açı eşit olmalı ve,

ii) $|AC| + |CB| = 2d \sin \theta$ olarak ifade edilen optik yol farkının gelen ışının dalgaboyunun tam katları olması gerekmektedir.

2.2 Yapı Faktörü

Yüklü bir serbest parçacık ile ışına arasındaki etkileşimin Thomson Saçılımı üzerinden modellenmesi durumunda gelen ışının şiddeti ile saçılan ışının şiddeti arasında şöyle bir ilişki elde edilir:

$$I_{saç} = \sigma_0 I_0 \quad (2.2.1)$$

Burada σ_0 ifadesi “Thomson saçılma kesiti” olarak bilinir ve yüklü parçacığın elektron olduğu durum için;

$$\sigma_0 = \frac{8\pi(r_0)^2}{3} = \frac{e^4}{6\pi\epsilon_0^2 m_e^2 c^4} \cong 6,65 \times 10^{-29} m^2 \quad (2.2.2)$$

değerini almaktadır. Eşitlik (2.2)' den de görüldüğü üzere yüklü taneciğin kütlesi ile saçılan ışınım arasında ters kare ilişkisi mevcuttur. Buna göre, protondan saçılmış bir ışınımın şiddeti, elektrondan saçılan ışınımın şiddetinden $(1837)^2$ kat daha zayıf olacaktır. Diğer gerekçelerle birlikte, elektron yoğunluğunun yapı tayininde belirleyici olduğu söylenebilir.

Gelen ve saçılan dalgayı bir dalgafonksiyonu ile ilişkilendirdiğimizde; bir birim hücredeki elektron yoğunluğundan saçılan dalgayı bir elektrondan saçılan dalga üzerinden tanımlayan bir dalgafonksiyonu olarak ifade etmemiz mümkündür. Oluşan bu yeni fonksiyon tek elektrondan saçılan ışınımın mekanizmasından türetilmiş ve bu tek elektrondan saçılım ile bir birim hacimdeki elektron yoğunluğundan saçılan ışınımın mekanizması arasında var olan bir korelasyonu, ince bir oranlamayı içerecek şekilde tesis edilmiştir.

“Yapı Faktörü” adı verilen bu ifade

$$F(hkl) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (2.2.3)$$

olarak verilebilir (Shmueli U., 2007). Bu durumda elektron yoğunluğu, düzenlemeler sonucunda;

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.2.4)$$

haline gelir (Harker ve Kasper, 1948). Burada V, kristalin birim hücresinin hacmini temsil etmektedir.

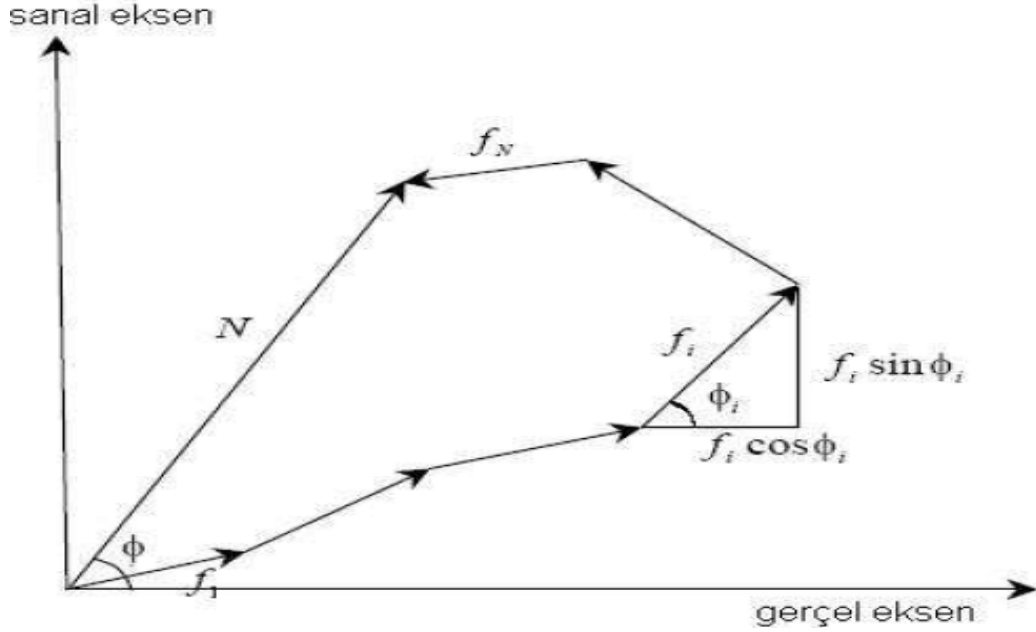
Yapı faktörü, genlik ve faz cinsinden şöyle tanımlanabilir:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\phi_{hkl}) \quad (2.2.5)$$

N atomlu bir hacimden gerçekleşen saçılmaya ait yapı faktörü; f_j j.nci atoma ait atomik saçılma faktörü olmak üzere;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{(i\phi_j)} \quad (2.2.6)$$

şeklinde atomik saçılma faktörlerinin kompleks uzayda lineer toplamı olarak elde edilir.



Şekil 2.2 Yapı faktörünün vektör toplamı olarak kompleks faz diyagramı gösterimi.

Burada $hkl \rightarrow 000$ durumunda;

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.2.7)$$

olarak birim hücrede bulunan elektron sayısı elde edilir (Stout ve Jensen,1989, Ladd ve Palmer,2003).

2.3 Veri İndirgeme- Kırınım Şiddetini İndirgeyen Faktörler

Kırınım deneyi sonucu yapıdan saçılan ışınımın şiddeti ile yapı faktörünün genliğinin karesi arasında lineer bir ilişki mevcuttur:

$$I(hkl)_{saç} \sim |F(hkl)|^2 \quad (2.3.1)$$

Bu ilişkinin daha reel hale gelmesi, uygun deneysel düzeltme terimleri kullanılarak;

$$I(hkl) = K.L.p.T.A.E. |F(hkl)|^2 \quad (2.3.2)$$

eşitliği ile sağlanır. Buradaki çarpanlar;

K: Skala faktörü

L:Lorentz düzeltmesi

p: Polarizasyon düzeltmesi

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

E: Sönüm faktörü

olarak bilinir.

2.3.1 Skala Faktörü

Hesaplanan ve ölçülen yapı faktörü arasında Wilson istatistiği ile kurulan ilişki sonucunda şöyle bir eşitlik elde edilir:

$$|F_c| = K |F_0| \quad (2.3.1.1)$$

Buradaki “K” ifadesine “skala faktörü” adı verilir (Ladd ve Palmer,2003).

2.3.2 Lorentz Düzeltmesi

Kırınım deneyinde, mükemmel paralellikte ve monokromatik olan bir X-ışınının kristal düzlemleri ile θ açısı yaparak gelmesi; yansıyan ışının, Ewald küresi üzerinde, gelen ışının doğrultusu ile 2θ açısı yapacak şekilde, bir karşıt örgü noktası olarak kendini belli etmesine yol açar. Deney sırasında, kristal numunemizi kendi eksenini etrafında sabit hızla döndürmemiz, karşıt örgü noktamızın Ewald küresi

üzerinde ω açısal hızıyla ilgili yöne doğru ilerlemesine ve bu noktaya ait karşıt örgü vektörünün de doğrultu ve büyüklük olarak değişime sebep olacaktır (Cullity,1956).

Bu durumda, gelen ışın ile yansıyan ışının şiddeti arasındaki ilişkiye bu dönme hareketinin etkisini dahil eden Lorentz düzeltme terimi (L) şöyle ifade edilir;

$$L = [\sin (2\theta)]^{-1} \quad (2.3.2.1)$$

Bu çarpan dört eksenli kırınım metrelerde kullanılmaktadır. Lorentz düzeltmesi, kırınım deneyinde kullanılan tarama biçiminin de (ω - veya Φ - taraması) bir fonksiyonudur (Massa,2004).

Tüm yansımaların ekvatorial ekseninde biriktiği veya karşıt örgünün ϕ enlemine ait yansıma şiddetlerinin düzeltilmesini gerçekleştiren Lorentz faktörü;

$$L = [\sin (\theta)]^{-1} [\cos^2\phi - \sin^2\theta]^{-1/2} \quad (2.3.2.2)$$

olarak ifade edilmektedir (Lipson, Langford ve Hu, 2004).

2.3.3 Kutuplanma Düzeltmesi

Kristal numuneye gelen ışının polarize olmadığını veya polarizasyonunun belirsiz olduğunu kabul etmemiz durumunda, bu ışının anlık elektrik ve manyetik alan bileşenleri dalganın ilerleme yönüne dik düzlem içerisinde herhangi bir yönlenimde olabilir. Oysa yansıyan ışın kristale ait hkl düzlemlerinin periyodikliği neticesi ile polarize olacaktır.

Gelen ışının polarizasyonundaki bu evrilmenin hesaplanması sonucunda , şöyle bir ilişki elde edilir:

$$I(2\theta) \sim I_0 [(1 + \cos 2\theta)]/2 \quad (2.3.3.1)$$

Buradaki;

$$p = \frac{(1 + \cos 2\theta)}{2} \quad (2.3.3.2)$$

ifadesine “polarizasyon düzeltmesi” adı verilir.

2.3.4 Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

Kırınım deneyinde kristale gelen X-ışını, noktasal atomlarla değil, bir elektron bulutu ile etkileşir. Atomlar kararlı oldukları denge konumu etrafında sonlu bir hacim içerisinde titreşim hareketi ederler. Bu hareketleri kinetik enerjilerine bağlı olarak, ortamın sıcaklığı arttıkça artacak ve denge konumundan uzaklaşmaları (atomik yerdeğiştirmeleri) neticesinde, taban haldeki denge konumu civarındaki sonlu hacimleri genişleyecektir.

Saçılma faktörleri elde edilirken atomlar noktasal ve durgun tanecikler olarak kabul edilmiş ve bu taneciklerden gerçekleşen saçılma da buna göre öngörölmüşü. Bu durumda, elde edilen saçılma şiddetleri atomların durgun haldeki konumlarını tanımlar. Termal titreşim hareketinin katkısının atomik saçılma faktörüne dahil edilmesi ile;

$$\begin{aligned} f(\theta) &= f_0(\theta) \exp(-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ &= f_0(\theta) \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \end{aligned} \quad (2.3.4.1)$$

eşitliği elde edilir. Burada $f_0(\theta)$ durgun haldeki atomik saçılma faktörü, $f(\theta)$ termal titreşimin dahil edildiği atomik saçılma faktörü, $\langle u^2 \rangle$ ise atomun denge konumu etrafında gerçekleştirdiği yerdeğiştirmenin karesinin ortalama değeridir.

Atomik yerdeğiştirmenin eşyönlü olarak bir ortalamaya denk getirildiği durumda yapıya ait izotropik atomik yerdeğiştirme parametresi(B), (2.13) eşitliğinden de göröleceği üzere şöyle tanımlanır:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.3.4.2)$$

Bu bilgiler ışığında izotropik yerdeğiştirme parametresi;

$$T = \exp(-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.3.4.3)$$

olarak ifade edilir.

Atomik yerdeğiştirmenin eşyönlü ele alınmadığı anizotropik modelde, örgü vektörleri doğrultusundaki yerdeğiştirmeler ayrı ayrı hesaba katılmalıdır.

Bu hesaba ait anizotropik yerdeğiştirme parametresi ise;

$$T = \exp\left[-2\pi^2 (U^{11}h^2a^{*2} + U^{22}k^2b^{*2} + U^{33}l^2c^{*2} + 2U^{23}klb^*c^* + 2U^{13}hla^*c^* + 2U^{12}hka^*b^*)\right] \quad (2.3.4.4)$$

olarak verilir (Clegg, 2009).

2.3.5 Soğurma Faktörü

Kristal içerisinde yol alan X-ışını kristalin düzlemleri ve atomları ile etkileşmesi sonucu şiddetinde azalma gerçekleşir. Düzlemler ve atomlardan saçılarak ilerleyen X-ışını hüzmesi kristal içerisinde yol aldıkça enerjisini yitirir. Bu enerji, kristaldeki etkileşmeye giren atomlar tarafından soğurulur ve bu atomlar uyarılır. Uyarılma sonucunda atomik yerdeğiştirmeler ve dolayısıyla atomik titreşim hareketi artar ve böylece elektromanyetik enerji önce kinetik enerjiye daha sonra termal enerjiye dönüşür. Bu soğurma etkisi kristalin atomik yapısına ve geometrisine bağlı olarak farklılık gösterir.

X-ışınının şiddetinde soğrulma etkisi sonucu gerçekleşen azalma, μ çizgisel soğurma katsayısı olmak üzere şöyle verilir:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.3.5.1)$$

Kristali oluşturan elementlerin atom numaraları büyüdükçe numunenin X-ışınına soğurması artar (Ladd ve Palmer,2003).

2.3.6 Sönüm Faktörü

Sönümlenme etkisi, Bragg yansımalarının şiddetini beklenen değerden daha düşük bir değer almasına sebep olur. Bu, X-ışınının kristalin içinden geçtikçe zayıflaması demektir.

Birincil ve ikincil sönümlenme olarak sınıflandırılan bu etkide “birincil sönümlenme”; gelen ışının mükemmel bir kristalin tek bir bloğu içinden geçmesiyle gerçekleşir. Gelen ışının demeti blok içerisinde iki defa yansıma yapar ve ikinci defa yansımış olan demet, gelen demet ile aynı doğrultuya yöneldiğinde artık faz dışındadır ve gelen X-ışını demetinin şiddetinde azalmaya sebep olur.

Bunun yanında, bir kristalin mozaik yapıda olması durumunda, gelen ışın demetinin bir kısmı mozaik bloklardan birinden yansıma yapar ve bu yansıma sonucunda bir sonraki bloktan yansıma yapma imkanı olmaz. Böylece ikinci blok kırınımına uğramış demete, beklenenden daha az katkıda bulunur. Buna “ikincil sönümlenme” denir. Bu tarz sönümlenme durumunda, kristalin sıvı azot içerisine batırılması ile mozaikliğin artırılması sonucu sönümlenme etkisi azaltılabilir (Trueblood ve Glusker,2010).

İki etkinin ayırılması zor olduğundan dolayı, normal yapı analizinde , deneysel bir düzeltme faktörü (ϵ) hesaplanan yapı faktörü değerine(F_c) uygulanır ve diğer parametrelerle birlikte artırılır. SHELXL (Sheldrick,1998) programında bu düzeltme şu formdadır:

$$F_c(\text{düzeltme}) = \frac{F_c}{(1 + \epsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)^{1/4}} \quad (2.3.6.1)$$

Burada λ X-ışınının dalgaboyu iken θ saçılma açısını temsil etmektedir (Massa,2004).

2.3.7 Anormal Saçılma Düzeltmesi

Yapı faktörünü türetirken kırınım mekanizmasını, gelen X-ışınının atomu çevreleyen elektronlarla etkileşmesinin, tek bir serbest elektronla etkileşmesine oranlayarak incelemiştik. Oysa hafif atomlar dışındaki atomlarda, atomik havzadaki elektronların çekirdeğe yakın olanları, dış kabuk elektronlarınca “perdelenirler”. Böylece bu iç elektronlar serbest yük gibi saçıcı olmayacak; bağlı, sönümlü ve salınım yapan bir yüklü tanecik gibi X-ışınlarını saçacaktır. Bu elektronların saçtıkları ışının frekansı ile eş frekansta salınım yaptıklarında rezonans durumu gerçekleşir. Bu ek etki “anormal saçılma” adını alır.

Oysa asıl anormallik, elektronların atomların etrafında yüklü serbest tanecikler olarak hareket ettiklerinin idealleştirmesidir. Bu yüzden bu düzeltmeye “rezonans saçılma” veya “saçılma düzeltmesi” isimlendirmelerinin daha uygun olduğu öne sürülmektedir (Shmueli,2007).

Anormal saçılmanın uygulandığı atomik saçılma faktörü, şu şekilde ifade edilebilir:

$$f = f^0 + f' + if'' \quad (2.3.7.1)$$

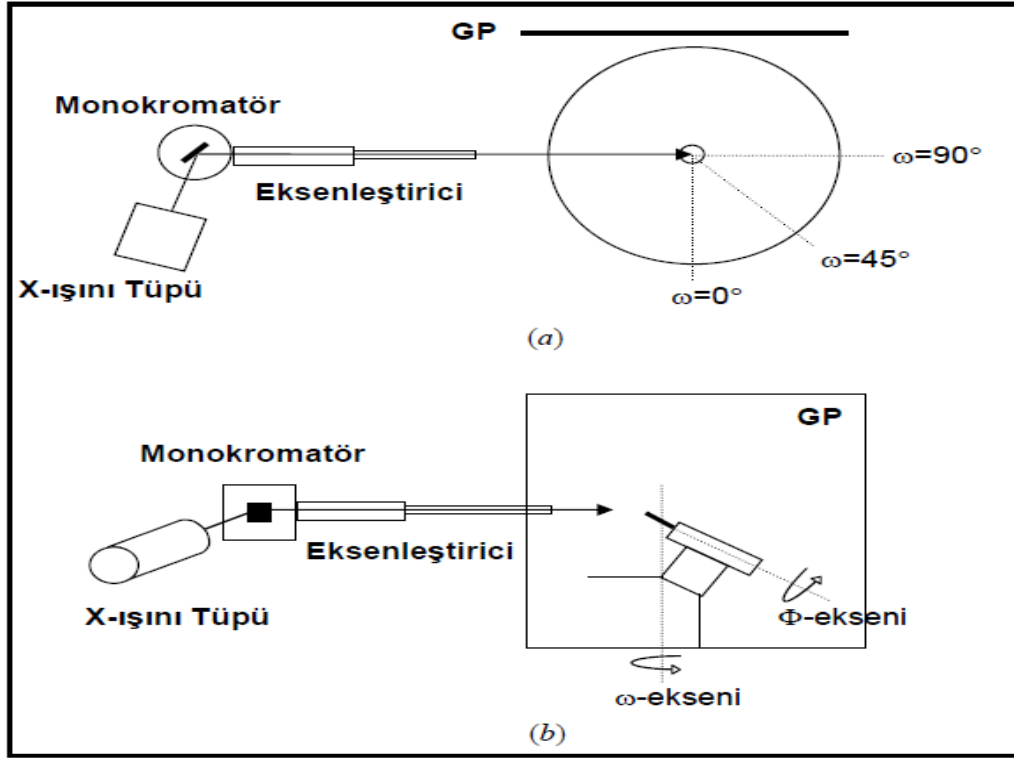
Burada f^0 serbest elektron kabulüne dayanan atomik saçılma faktörü ve f' ile f'' sırasıyla anormal saçılma düzeltmesinin gerçel ve sanal kısımlarıdır.

2.4 STOE IPDS II Kırınımmetresi

Kırınım deneyinin icra edilmesi ve deney sonuçlarının toplanması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kristalografi Laboratuvarı'nda bulunan STOE IPDS-II

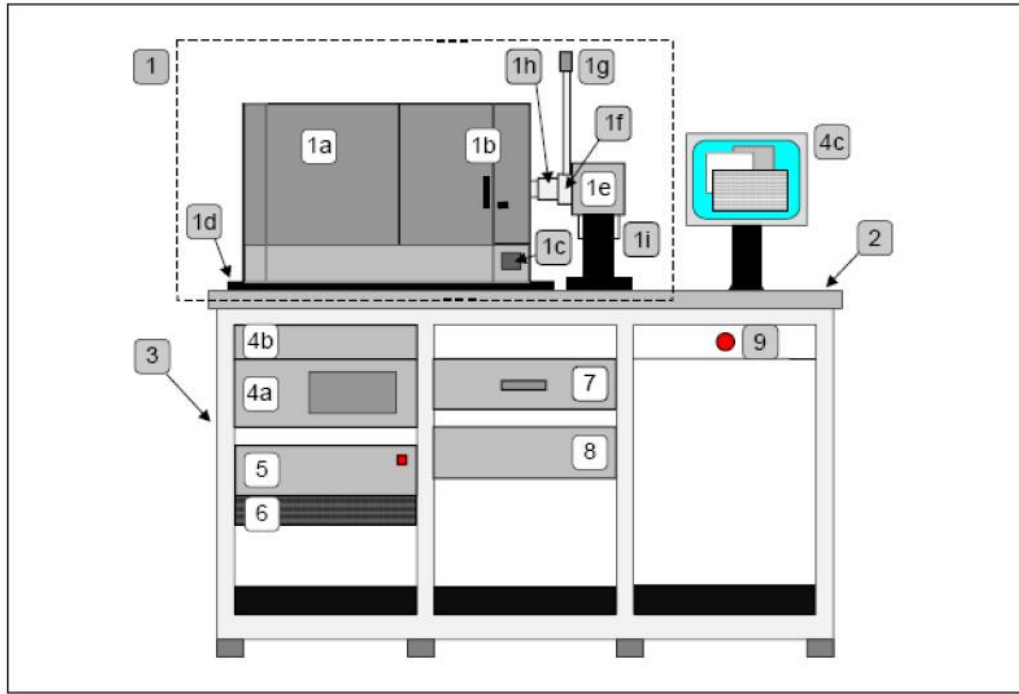
kırınımnetresi ile gerçekleştirilmiştir. Numuneye MoK_α karakteristik X-ışını gönderilerek tek kristal kırınımı verileri toplanmıştır.

STOE IPDS-II kırınımnetresi iki eksenli bir yapıdadır. Gonyometre başlığında tutulan numune, iki eksen (ω - ve Φ -eksenleri) etrafında dönmektedir.



Şekil 2.3 STOE IPDS II kırınımnetresindeki dönü eksenlerinin çizim gösterimi: (a) Üstten kuşbakışı, (b) Yandan görünümü.

Kristal numunesi düşey ω -ekseni etrafında 0° - 180° aralığında dönebilirken, ω -ekseniyle 45° 'lik bir eğim yapacak şekilde duran Φ eksenini ise 0° - 360° aralığındaki değerlere ayarlanabilmektedir.



Şekil 2.4 STOE IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) kırınım metresinin çizim görüntüsü. (1) IPDS II cihazı: (1a) Gonyometre ve tarayıcıyı içeren ışın koruma yuvası (1b) Güvenli Bölme (1c) Numune aydınlatma kadranı (1d) Hizalayıcı alt plaka (1e) X-ışını tüpü ve yuvası (1f) X-ışını panjuru (1g) Panjur ışığı (1h) Monokromatör (1i) Güvenlik devresi (2) Tezgâh (3) Raflar (4) Kırınım kontrolü için PC ve ana şalter (4a) PC (4b) Tuş takımı ve fare (4c) Monitör (5) Ara birim ve şalter (6) Toz filtreleri ve fanlar (7) Çekmece (8) Jeneratör (9) Acil durum kapatma düğmesi.

Görüntüleme Plakası (GP): 34 cm çapındaki plaka 15 mm'lik koruyucu bir tabaka ile kaplanmıştır ve 0.3 mm kalınlığına sahip BaFBr:Eu⁺² tabakasını içeren esnek polyesterden üretilmiştir. Numuneden saçılan X-ışınlarına maruz kalan plakadaki BaFBr'de elektronlar F merkezlerinde tuzaklanırken Eu⁺²'da tuzaklanmış deşikler (hole) oluşmasına yol açar (Kolb ve ark., 2002; Zimmermann ve ark., 2004). F merkezleri yaklaşık olarak 600 nm'lik bir soğurma bandına haizdir. GP taraması sırasında okuyucu kafa bünyesinde bulunan He-Ne lazeri (633 nm) plakayı ışınlar ve böylece F merkezlerinde bulunan tuzaklanmış elektronlar iletim bandına çıkarak Eu⁺²'da tuzaklanmış boşluklara otururlar. Tuzaklanan bu elektron ve boşluklar arasındaki enerji farkına tekabül gelen ve dalgaboyu 400 nm civarında olan mavi bir ışınla gözlenir. Yayımlanan bu foto-uyarımlı mavi ışın, okuyucu kafa tarafından bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderilerek şiddetlerinin sayısallaştırılması gerçekleştirilir.

Sayıllaştırılan bu şiddetler, entegre edilerek dijital ortamda kayıt altına alınır. GP üzerindeki kırınım deseni on saat muhafaza edilebilir. Eksen açılarının belirli değerlerine karşılık oluşturulan her bir kırınım deseninin GP üzerinde yarattığı şiddetleri içeren bilginin saklanması yaklaşık 5 MB'lık bir bellek gerektirir. GP üzerindeki kırınım izlerinin konumları birim hücre parametreleriyle ilintiliyken, bu lekelere ait şiddetler birim hücredeki atomların kesirsel koordinatlarıyla -diğer bir deyişle atomik dizilimle ilintilidir.



Şekil 2.5 IPDS II cihazının iç kısmının ayrıntıları. (1) Görüntüleme plakası-GP (2) Okuyucu kafa (3) Ana ışın tutucusu (4) Silici ışıklar (5a) ve (5b) Örnek aydınlatma lambaları (6) Video kamera (6a) Kamerayı hareket ettiren tutucu (6b) Optik kısım (7a) Eksenleştirici (7b) Eksenleştirici tutucusu (7c) Ek sabitleme vidası (7d) Güvenlik düğmesi (8) Omega dönü eksen (9) Φ eksen-numuneyi döndüren eğik eksen (10) Gonyometre başlığı (11) Görüntüleme plakası taşıyıcısı

GP Taşıyıcısı: Okuyucu kafa, silici halojen lamba gibi tarayıcının tüm aksamın taşındığı kısımdır. Adımlayıcı (stepper) motor sayesinde numune ile GP arasındaki uzaklık hassas biçimde ayarlanabilmektedir.

Eksenleştirici: 0.5 ve 0.8 mm çapa sahip olan ince metal bir tüptür ve monokromatik X-ışını demetinin ıraksamasını azaltır ve demetin ışın biçimine girmesini sağlar.

Gonyometre: Birer adımlayıcı (stepper) motor yardımıyla başlığa oturtulan tek kristal numunesinin ω - ve Φ -eksenleri etrafında döndürülmesini sağlar.

Okuyucu Kafa: GP üzerinde depolanmış olan bilgiyi okuyan opto-elektronik bir cihazdır. Bir foto-çoğaltıcıya ilintili olan okuyucu kafanın bünyesinde, yukarıda (GP kısmında) açıklanan mekanizma çerçevesinde bir He-Ne lazeri bulunmaktadır.

Silici ışıklar: Halojen lambaların kullanıldığı bu kısımda, her bir kırınım desenine karşılık gelen şiddetler okunup kaydedildikten sonra GP üzerindeki kırınım lekelerine ait bilgiler silinir.

Video Kamera: Gonyometre başlığına oturtulan kristal numunenin istenildiği gibi yönlendirilmesini ve merkezlenmesini kolaylaştırmaktadır. Video-kameranın ölçeklendirilebilmesi sayesinde, kristalin gerek boyut tayininde ve gerekse soğurma düzeltmesinde kullanılan numune yüzeylerinin (*facet*) endekslenmesi işleminde büyük kolaylık sağlanır (Karabıyık, 2008).

BÖLÜM ÜÇ

KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1 Faz Sorunu

Kırınım deneyi aracılığıyla kristal yapıyı tayin etmek için, deneyden elde edilen verilerle atomik yapıyı analiz edebilmekteyiz. Bu analizi elektron yoğunluğu haritası ile gerçekleştirmekteyiz.

Uzayın herhangi bir x,y,z noktasındaki kristal numuneye ait elektron yoğunluğunun kristal yapı faktörü ve kristal düzlemleri arasındaki ilişkiyi veren ifade eşitlik (2.4) ile şu şekilde verilmişti:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.1.1)$$

Görüldüğü üzere elektron yoğunluğunu her bir (x,y,z) noktasında tanımlayabilmek için kristale ait $F(hkl)$ yapı faktörü bilgisine sahip olmamız gerekmektedir. Oysa deneysel verilerden sadece saçılmaya ait şiddet bilgileri ölçülebilmektedir. Bu ise yapı faktörünün genliği ile ilintili bir niceliktir.

Yapı faktörünü, genliği ve fazı üzerinden şöyle tanımlayabiliriz:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\phi_{hkl}) \quad (3.1.2)$$

Bu şekilde kompleks bir nicelik olarak gösterdiğimiz yapı faktörünü tam ve açık olarak ifade edebilmemiz için yapı faktörünün hem genliğine hem de bu genliğe ait faz durumunun bilgisine sahip olmalıyız. Fakat deney ölçümlerinden sadece reel bir nicelik olan genlik bilgisi elde edilebilmektedir.

Kırınım deneyinin bu olgusal problemine “Faz Sorunu” adı verilmektedir.

Faz bilgisine ulaşabilmek için çeşitli matematiksel yöntemler ve yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlar temel olarak Patterson Yöntemi ve Direk Yöntemler şeklinde sınıflandırılabilir.

Faz problemi, yapı belirleme deneyini dolaylı olarak kristal modelleme süreci haline sokar. Modellenen yapı, deneysel verilerle örtüşürse deneyin başarılı olduğu kabul edilir (Karabıyık, 2003).

3.2 Patterson Yöntemi

A. L. Patterson'un 1934 yılında ortaya koyduğu bu yaklaşımda elektron yoğunluğu, yapı faktörünün genliğinin karesi ve atomlararası vektör setleri üzerinden tarif edilmektedir.

Elektron yoğunluğunun tek boyutta temsil edildiği durumda Patterson fonksiyonu;

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (3.2.1)$$

halinde tanımlanır (Patterson,1934).

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların konumlandığı noktaları veren konum vektörlerini betimlemekte iken, Patterson fonksiyonu bu konum vektörlerinin fark konum vektörlerini içermektedirler. Açıktır ki; Patterson fonksiyonu orijin seçiminden bağımsızdır.

Patterson fonksiyonunda tanımlı olan yapı faktörlerinin genliklerinin karesi, ilgili iki atomun atomik saçılma faktörlerinin çarpımı ile orantılıdır. Böylece bu atomların saçıcılıkları ve dolayısıyla atom numaraları arttıkça daha belirgin ve tanımlı pikler oluşturacaklardır. "Ağır atom" içeren kristal numunelerde ağır atomların referans alınabilmesi sebebiyle bu tür yapılarda genellikle Patterson yöntemi yapı çözümü olarak tercih edilmektedir (Shmueli, 2007).

3.3 Doğrudan Yöntemler

Faz sorununun çözümü üzerine ilk çalışmalar 1940'lı ve 1950'li yıllarda kendini göstermiştir (Harker ve Kasper, 1948; Gillis, 1948; Goedkoop, 1950; Okaya ve Nitta 1952a; 1952b; 1952c; Sakurai, 1952). Bu çalışmaların simetri merkezli yapıların şiddetli yansımalarına ait genlik bilgilerinden faydalanmakta ve faz sorununa kapsayıcı bir yaklaşım getirememektedir (Woolfson, 1987).

Buna göre faz sorununa kapsayıcı bir çözüm sunan Doğrudan Yöntemler yaklaşımı temel iki kabul getirmiştir:

- i)Elektron yoğunluğu birim hücre içinde negatif değer alamaz;
- ii)Birbirinden bağımsız küreler olarak modellenmiş olan atomların temsil edildiği konumlarda elektron yoğunluğu değerleri pik yaparken geri kalan uzayda sıfır veya sıfıra yakın değerdedirler. Bu ikinci kriter “atomiklik” olarak adlandırılabilir.

İlk kriter kristal yapı faktörü ile elektron yoğunluğu arasında Fourier dönüşümünün tesis edilebilmesi için gerek şarttır. Birim hücrede pozitif tanımlı elektron yoğunluğu kabulü, faz seti genişletme işleminde kullanılmıştır (Karle ve Hauptman, 1950).

İkinci önkabul ile yansımaların şiddetlerinin büyüklüğünün yanısıra konumları ön plana çıkmaktadır.

Yapının doğru tayin edilmesi, yapı faktörünün doğru tesis edilmesine bağlıdır. Direkt yöntemlerde atomiklik önkabulu gereği atomlar ayrık katı küreler şeklinde tanımlanmıştır. Bu durum “normalize yapı faktörü” tanımı ile düzeltilmektedir:

$$E(hkl) = \frac{F(hkl)}{\left(\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2}} \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (3.3.1)$$

Buradaki ε ifadesi uzay grubuna bağımlı olan bir düzeltme katsayısıdır (Iwasaki ve Ito, 1977).

İncelenen kristalin simetri merkezli olup olmadığı, E değerlerinin dağılımına bakılarak tespit edilebilir (Sevinçek, 2006).

Direk yöntemlerde $F(hkl)$ yapı faktöründen farklı olarak daha kullanışlı olan $U(hkl)$ “birimsel yapı faktörü” tanımlanmıştır.

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.3.2)$$

olarak ifade edilen birimsel yapı faktörünün;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (3.3.3)$$

ve;

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (3.3.4)$$

kullanılarak elde edilen,

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.3.5)$$

Cauchy –Schwarz eşitsizliği aracılığıyla,

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (3.3.6)$$

koşulunu gerçeklediği görülür (Sevinçek, 2006).

3.4 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Fazları bilinen az sayıdaki yansıma (başlangıç seti) kullanılarak, deneyden elde edilmiş saçılma şiddetlerinin tümüne ait fazlar elde edilinceye kadar faz belirleme işlemi devam eder. Bu sürece “faz seti genişlemesi” adı verilir (Karabıyık,2008).

Başlangıç setindeki herhangi bir hata, faz seti genişleme sürecinde müteakip fazları da etkileyecektir. Bu yüzden başlangıç setinin doğruluğu, faz belirlemede kilit rol almaktadır. Bu amaçla çeşitli FOM (Figure Of Merit) fonksiyonları aracılığıyla faz setlerinin doğruluğu araştırılmakta ve öngörülme çalışılmaktadır.

En çok kullanılmakta olan fonksiyonlar MABS, R_α FOM, NQUAL ve CFOM olarak sıralanabilir.

3.4.1 MABS

Fazların tahmin edilmesinde üzerinde çalışılan triplet bağıntılarının iç tutarlılıklarının ölçüsü olan MABS fonksiyonu;

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (3.4.1.1)$$

şeklinde ifade edilir (Germain, Main ve Woolfson, 1970).

MABS \approx 1 için yapının doğru olduğu kabulse de uygulamada, 0,9 ile 1,3 arasında MABS değerlerine sahip olan faz setinin doğru olduğu söylenir (Viterbo, 2002, s. 453).

3.4.2 R_α FOM

İncelenen faz setindeki tripletlerin beklenen değerlerinden sapmalarını ölçen bu FOM fonksiyonu;

$$R_\alpha = \frac{\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.4.2.1)$$

olarak gösterilir (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973). Doğru faz seti için bu değer minimum olması gerekmektedir (Karle ve Karle, 1966).

3.4.3 $NQUAL$

Doğru faz setinde -1 değeri alan bu FOM fonksiyonu;

$$NQUAL = \frac{\sum \left[\sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5) \right]}{\sum \left[\sum (E_1 E_1) \sum (E_3 E_4 E_5) \right]} \quad (3.4.3.1)$$

ile verilir ve rastgele fazlar için değeri sıfırdır (Aygün, 1997).

3.4.4 $CFOM$

FOM 'ların birleşik halini temsil eden CFOM (Combined Figure Of Merit) değeri minimum olduğunda (≈ 0) birleştirilen faz setinin uygun olduğu anlaşılır.

BÖLÜM DÖRT

KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristal yapı çözümü ile atomların konumları ve türleri belirlenir ve birim hücredeki molekül yapısı modellenmiş olur. Bu model yapı üzerinde sıcaklık faktörünün uygulanması, eksik atomların yapıya dahil edilmesi, Hidrojen atomlarının konumlandırılması gibi sistematik düzeltmelerle yapı gerçek yapıya yaklaştırılır. Böylece deneyden elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasında, kabul edilebilir bir yakınsama sağlanmaya çalışılır. Bu sürece “kristal yapı arıtımı” adı verilir.

Temel olarak “Fark Fourier Yöntemi” ve “En Küçük Kareler Yöntemi” olmak üzere yaygın iki yaklaşım mevcuttur.

4.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yönteminde deneysel ve hesaplanan kristal yapı faktörlerinin Fourier dönüşümleri olan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir.

Buna göre deneyden elde edilen saçılma şiddetleri yardımı ile bulunan deneysel yapı faktörü üzerinden tanımlanmış elektron yoğunluğu ifadesi;

$$\rho_{den}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{den}(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.1)$$

ile verilirken, hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hes}(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1.2)$$

olarak tanımlanır.

Bu durumda iki elektron yoğunluğu değeri arasındaki fark;

$$\begin{aligned}\Delta\rho(x, y, z) &= \rho_{den}(x, y, z) - \rho_{hes}(x, y, z) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{den}(x, y, z) - F_{hes}(x, y, z)] \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\}\end{aligned}\quad (4.1.3)$$

şeklinde olacaktır.

Hesaplanan ve deneyden elde edilen elektron yoğunlukları tam olarak örtüşüyorsa, diğer bir deyişle atomların konumları doğru ise bu konumlara ait $\Delta\rho(x,y,z)$ değerlerinin sıfır olması beklenir. Bu koşulda fark Fourier haritasında herhangi bir pik oluşmaz. Doğru yerleştirilmeyen atomların konumlarında , deneysel olarak gözlenmiş fakat hesaplamada ihmal edilmiş ($\rho_{hes} = 0$) atomların pozitif piklere ve hesaplanan ancak gözlenememiş atomların ($\rho_{den} = 0$) ise negatif piklere sahip olduğu fark Fourier haritasında tespit edilebilir (Giacovazzo,2002).

4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Bu yöntemde kristal yapı faktörlerinin deneysel ve hesaplanan değerleri arasındaki farkın karesi en aza indirgenmeye çalışılır. Bu fark;

$$\Delta |F(hkl)| = |F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \quad (4.2.1)$$

olarak ifade edildiğinde doğru kabul edilen bir kristal yapı için

$$R_s = \sum_h [F_{den} - F_{hes}]^2 \cong 0 \quad (4.2.2)$$

yakınsaması sağlanmalıdır.

4.3 Yapı Arıtımında Doğruluk Kriterleri

Kristal yapı çözüldükten ve arıtımı tamamlandıktan sonra sonuç yapının gerçek yapı ile uyumunun doğrulanması için kullanılan belirli bazı test kriterleri vardır.

Bunlardan “güvenirlilik faktörü” olarak bilinen R;

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} |F_{den}(hkl)|} \quad (4.3.1)$$

olarak verilmektedir. Doğru bir yapı için $R < 0,07$ şartı sağlanmalıdır.

Diğer bir doğruluk kriteri ise “ağırlıklı güvenirlilik faktörü”dür. Şu şekilde ifade edilmektedir:

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} \omega |F_{den}(hkl)|^2}} \quad (4.3.2)$$

Doğru bir arıtımda $R_{\omega} < 0,19$ olması beklenir.

Diğer bir doğrulama kriteri “yerleştirme faktörü” olarak bilinir. Bu ifade;

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n - m)}} \quad (4.3.3)$$

olarak verilmektedir. Burada n, arıtımdaki yansıma sayısını temsil etmekteken, m toplam parametre sayısı demektir. Doğru bir yapıda $Goof \approx 1$ olması beklenir.

4.4 Konumsal Düzensizlik (Disorder) ve İkizlenme (Twinning)

Arıtım aşamasında, grafik kullanıcı arayüzünde farkedilebilen elektron yoğunluğu piklerindeki karmaşa veya arıtım doğruluk kriterlerinde gözlenen uygun olmayan değerlerin gözlenmesi, bize kristal yapıda konumsal düzensizlik (disorder) veya ikizlenme (twinning) olarak adlandırılan arıtım zorluklarından şüphelenilmesi sonucunu doğurur.

Bir atomun birden fazla konumu belirli olasılıklarla işgal etmesi halinde konumsal düzensizlikten bahsedebiliriz. Bu durumda ilgili atoma ait elektron yoğunluğu beklenen hacimden daha fazla yer kaplayacaktır. Bunu düzeltmek için PART komutu kullanılır ve böylece düzensiz atoma ait elektron yoğunluğu farklı iki atomik konuma paylaştırılmış olur. Yapıda birden fazla düzensiz atomun bulunması durumunda SUMP komutu aracılığıyla düzensiz atomlar bölündükten sonra bölünmüş kısımların doldurulma oranlarının farklı değerler alması mümkün olur ve böylece atanacak olan doluluk oranlarına bağlı olarak farklı konumlara paylaştırılabilir.

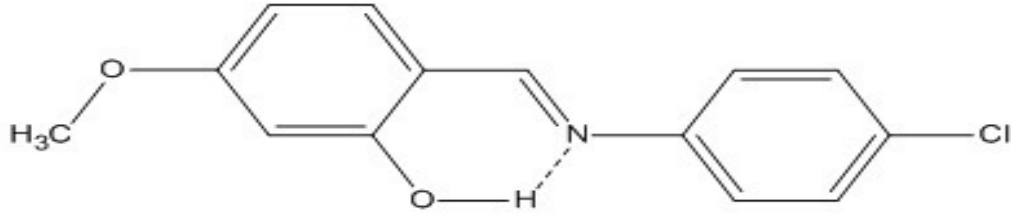
İkizlenme, mozaik bloklardan oluşan kristalin bloklarından bazılarının aynı atomik örgü karakterini içermesine rağmen farklı yönelimde olması halidir. Bu şekilde ikizlenmiş bloklar, kırınım deseninde aynı molekülünün ideal kristaline ait kırınım lekelerinden farklı izler bırakmaktadır (Müller, 2006). Kırınım deseninde genellikle uydu piklerin varlığı biçiminde tezahür eden ikizlenmenin varlığı şiddet verileri istatistikleri gözönüne alınarak saptanabilir.

BÖLÜM BEŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiği

5.1.1 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Yapı Arıtımı

(E)-2-((4-klorofenilimino)metil)-5-metoksifenol bileşiği sentezlendikten sonra kristallendirilmiş ve X-ışını kırınımı deneyi için $0,550 \times 0,440 \times 0,050$ mm boyutlarına sahip bir tek-kristal numune haline getirilerek gonyometre başlığına oturtulmuş ve kırınım deneyi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışını Laboratuvarına ait olan STOE IPDS-II difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 (E)-2-((4-klorofenilimino)metil)-5-metoksifenol bileşiği.

Dalgaboyu $\lambda=0,7107$ Å olan MoK_{α} X-ışınları kristal numune ile kırınımına uğratılmış ve 6784 yansıma okunmuş ve bunların arasından 2392 tane bağımsız yansıma saptanmıştır. Molekülün $P2_1/c$ uzay grubunda olduğu ve monoklinik kristal sistemine sahip olduğu bulunmuştur. Şiddet verileri içerisinde $I > 2\sigma(I)$ şartına uyan 1210 adet gözlenen yansıma alınmış ve SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümü programı vasıtasıyla direk yöntemler üzerinden numunenin kristal yapı çözümü işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yapı çözümü işlemi ile bileşiğin hidrojen dışındaki atomlarının konumları tespit edilmiştir. Tamamlanan çözüm işleminin ardından konumları bulunan atomlara ait

verilerin daha duyarlı bir şekilde işlenmesi ve hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi amacıyla yapı arıtımına geçilmiştir.

Yapı arıtımı SHELXL (Sheldrick, 1998) kristal yapı arıtım programı ile gerçekleştirilmiştir. Arıtımda atomlar ilk önce izotropik olarak arıtılmış uygun güvenilirlik kriteri değeri yakalandıktan sonra atomların anizotropik olarak arıtılması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada atomlara hidrojen ekleme işlemine geçilmiş ve izotropik olarak arıtılan hidrojen atomları uygun atomlara bağlanmıştır.

Hidrojen bağlama işleminde riding model kullanılmış ve bağ uzunlukları sabitlenmiştir. Bu bağ uzunlukları, aromatik bağlanmada 0,93 Å'a, metil bağlanmada 0,96 Å'a ve hidroksil bağlanmada 0,82 Å'a sabitlenmişlerdir.

165 parametre kullanılarak yapılan kristal yapı arıtımı sonucu $R=0,039$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $\omega R=0,083$ ve yerleştirme faktörü için $GooF=0,916$ değerlerine ulaşılmıştır.

Yapı çözümü ve yapı arıtımı tamamlandıktan sonra kristalin aromatikliği yapısal olarak incelenmiştir. Bu aşamada HOMA indisi kullanılarak molekülün aromatikliği sayısal olarak araştırılmıştır.

5.1.2 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.1 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ kristalinin FOM verileri

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
1322275	0,032	-0,741	0,948	0,161

Tablo 5.2 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ kristalinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$C_{14}H_{12}ClNO_2$
Renk /Şekil	Sarı / Levha
Formül Ağırlığı(a.k.b.)	261.71
Uzay Grubu	P2 ₁ /c (No:14)
Kristal Sistemi	Monoklinik
a; b; c (Å)	5,5988(3); 8,9720(6); 25,3672(11)
α ; β ; γ (°)	90,00; 93,806(4); 90,00
Birim hücre hacmi (Å ³)	1271,45(12)
Birim hücredeki molekül sayısı(Z)	4
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,367
F_{000}	544
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,293
Kristal boyutları (mm ³)	0,550×0,440×0,050

Veri Toplanması	
Difraktometre	STOE IPDS II
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	ω taraması
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	6784
Bağımsız yansıma sayısı	2392
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1210
h, k, l aralığı	-6 \leftrightarrow 6, -10 \leftrightarrow 10, -30 \leftrightarrow 30

Tablo 5.2 'nin devamı:

Arıtım	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	2392/0/166
Sönüm katsayısı	0,0010(6)
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0392$; $wR_2 = 0,0710$
R indisi (tüm yansımalar için)	$R_1 = 0,0984$; $wR_2 = 0,0835$
GooF	0,916
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (e/ Å ³)	-0,140 / 0,080
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = \frac{1}{\{\sigma^2(F_0^2) + (0,0307P)^2\}}$ $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 5.3 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri(\AA^2). Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U_{es}
Cl1	0,193(13)	0,504(9)	0,452(2)	0,106(3)
O3	1,094(3)	0,299(17)	0,220(5)	0,088(5)
O14	1,279(3)	0,453(17)	0,049(6)	0,094(5)
N1	0,742(3)	0,432(2)	0,262(7)	0,072(5)
C1	1,152(4)	0,461(2)	0,092(8)	0,074(6)
C2	1,192(4)	0,372(2)	0,136(8)	0,073(6)
C3	1,050(4)	0,389(2)	0,178(8)	0,066(6)
C4	0,869(4)	0,496(2)	0,178(8)	0,067(5)
C5	0,837(4)	0,585(3)	0,132(9)	0,084(7)
C6	0,974(5)	0,569(3)	0,090(9)	0,086(7)
C7	0,721(4)	0,514(3)	0,222(9)	0,073(6)
C8	0,601(4)	0,455(2)	0,306(8)	0,068(6)
C9	0,682(4)	0,390(3)	0,353(9)	0,081(7)
C10	0,560(5)	0,405(3)	0,398(9)	0,086(7)
C11	0,352(4)	0,485(3)	0,396(8)	0,075(6)
C12	0,264(4)	0,549(2)	0,350(9)	0,081(7)
C13	0,389(4)	0,534(2)	0,305(8)	0,079(6)
C14	1,448(5)	0,334(3)	0,045(9)	0,103(9)

Tablo 5.4 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,948(5)	0,143(6)	0,085(4)	-0,008(4)	0,026(3)	-0,022(4)
O3	0,104(13)	0,090(11)	0,071(9)	0,014(9)	0,013(8)	0,023(9)
O14	0,115(15)	0,089(12)	0,082(10)	0,013(9)	0,031(9)	0,009(10)
N1	0,076(14)	0,074(12)	0,067(11)	-0,004(9)	0,006(9)	-0,005(10)
C1	0,087(18)	0,067(14)	0,068(14)	0,001(11)	0,012(12)	-0,006(13)
C2	0,078(17)	0,068(14)	0,073(14)	0,0002(12)	0,007(12)	0,004(12)
C3	0,074(16)	0,061(13)	0,061(12)	0,0003(11)	0,003(11)	-0,001(12)
C4	0,072(15)	0,058(12)	0,070(13)	-0,001(12)	0,002(10)	-0,002(12)
C5	0,092(19)	0,072(14)	0,088(16)	0,009(13)	0,011(14)	0,013(13)
C6	0,103(2)	0,075(15)	0,080(16)	0,017(12)	0,008(14)	0,008(15)
C7	0,071(15)	0,069(14)	0,081(14)	-0,011(13)	0,009(11)	-0,002(12)
C8	0,061(15)	0,073(14)	0,069(13)	-0,007(11)	0,004(11)	-0,009(11)
C9	0,066(17)	0,092(17)	0,085(16)	0,007(14)	0,004(13)	0,000(13)
C10	0,071(17)	0,111(19)	0,076(15)	0,009(13)	0,005(13)	-0,013(16)
C11	0,073(16)	0,083(15)	0,070(13)	-0,005(13)	0,009(11)	-0,017(14)
C12	0,073(16)	0,086(17)	0,084(16)	-0,005(13)	0,014(13)	0,003(12)
C13	0,077(17)	0,089(17)	0,0722(13)	0,0028(12)	0,002(12)	0,003(13)
C14	0,127(2)	0,091(18)	0,0969(18)	-0,005(15)	0,040(16)	0,009(18)

Tablo 1.5 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
C1-O14	1,354(3)	C8-C9	1,383(3)
C1-C2	1,379(3)	C8-C13	1,383(3)
C1-C6	1,387(3)	C8-N1	1,409(3)
C2-C3	1,386(3)	C9-C10	1,373(3)
C3-O3	1,346(2)	C10-C11	1,360(3)
C3-C4	1,397(3)	C11-C12	1,375(3)
C4-C5	1,400(3)	C11-Cl1	1,735(2)
C4-C7	1,440(3)	C12-C13	1,378(3)
C5-C6	1,367(3)	C14-O14	1,433(3)
C7-N1	1,279(3)		

Tablo 5.6 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülüne ait bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ açıları	Atomlar	Bağ açıları
O14-C1-C2	124,3(2)	C9-C8-C13	117,9(2)
O14-C1-C6	115,2(2)	C9-C8-N1	116,4(2)
C2-C1-C6	120,4(2)	C13-C8-N1	125,7(2)
C1-C2-C3	119,6(2)	C10-C9-C8	121,4(2)
O3-C3-C2	117,6(2)	C11-C10-C9	119,8(2)
O3-C3-C4	121,08(18)	C10-C11-C12	120,3(2)
C2-C3-C4	121,3(2)	C10-C11-Cl1	120,53(18)
C3-C4-C5	117,09(19)	C12-C11-Cl1	119,2(2)
C3-C4-C7	121,65(19)	C11-C12-C13	119,7(2)
C5-C4-C7	121,3(2)	C12-C13-C8	120,9(2)
C6-C5-C4	122,2(2)	C7-N1-C8	121,6(2)
C5-C6-C1	119,4(2)	C1-O14-C14	118,14(18)
N1-C7-C4	122,4(2)		

Tablo 5.7 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülüne ait burulma açıları (°).

Atomlar	Burulma açıları	Atomlar	Burulma açıları
O14-C1-C2-C3	-179,8(2)	C13-C8-C9-C10	-1,6(3)
C6-C1-C2-C3	0,9(3)	N1-C8-C9-C10	179,5(2)
C1-C2-C3-O3	179,25(18)	C8-C9-C10-C11	1,0(4)
C1-C2-C3-C4	-0,4(3)	C9-C10-C11-C12	0,4(3)
O3-C3-C4-C5	-179,96(19)	C9-C10-C11-C11	179,13(18)
C2-C3-C4-C5	-0,3(3)	C10-C11-C12-C13	-1,0(3)
O3-C3-C4-C7	0,2(3)	C11-C11-C12-C13	-179,80(18)
C2-C3-C4-C7	179,8(2)	C11-C12-C13-C8	0,4(3)
C3-C4-C5-C6	0,6(3)	C9-C8-C13-C12	0,9(3)
C7-C4-C5-C6	-179,6(2)	N1-C8-C13-C12	179,7(2)
C4-C5-C6-C1	-0,1(4)	C4-C7-N1-C8	177,91(19)
O14-C1-C6-C5	-180,0(2)	C9-C8-N1-C7	-162,62(19)
C2-C1-C6-C5	-0,6(3)	C13-C8-N1-C7	18,5(3)
C3-C4-C7-N1	-1,9(3)	C2-C1-O14-C14	7,3(3)
C5-C4-C7-N1	178,2(2)	C6-C1-O14-C14	-173,4(2)

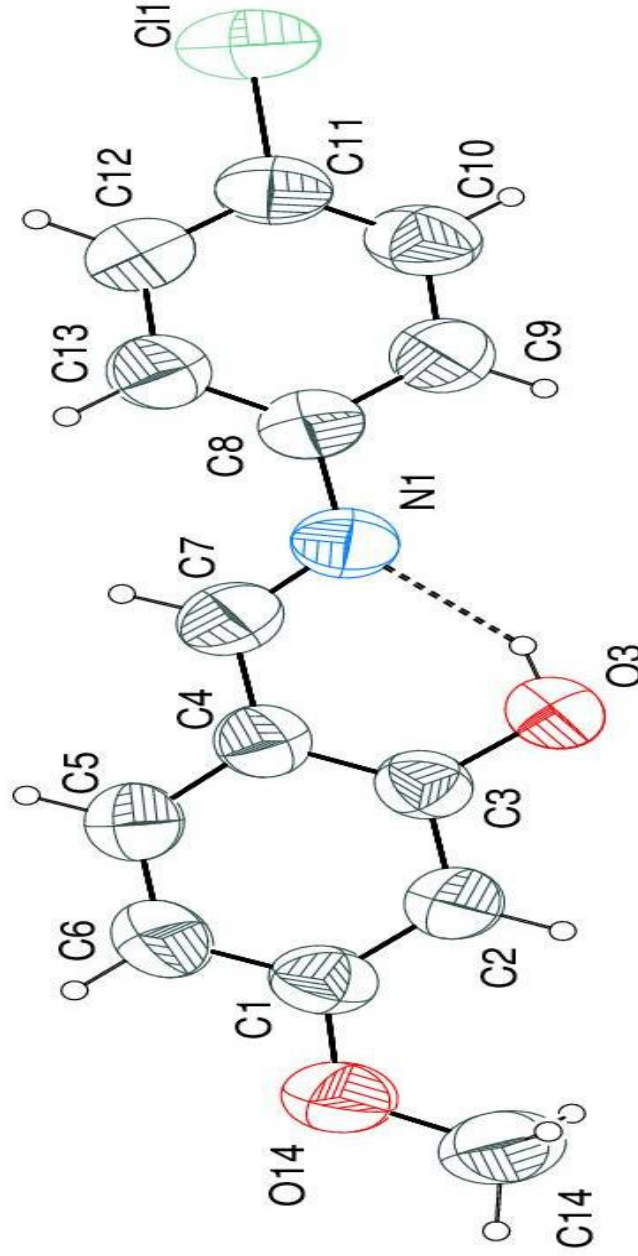
Tablo 5.8 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülünde tespit edilen molekülüçi ve moleküllerarası hidrojen bağı etkileşimleri. Aşağıda görülen D: donör atomlarını ve A: akseptör atomlarını ifade etmektedir. Burada $O14^i$ atomuna ait simetri işlemi [3-x, 1-y, -z] şeklindedir.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O3-H3...N1	0,82	1,86	2,596(2)	147,9
C14-H14B... O14 ⁱ	0,96	2,70	3,495(3)	141,1

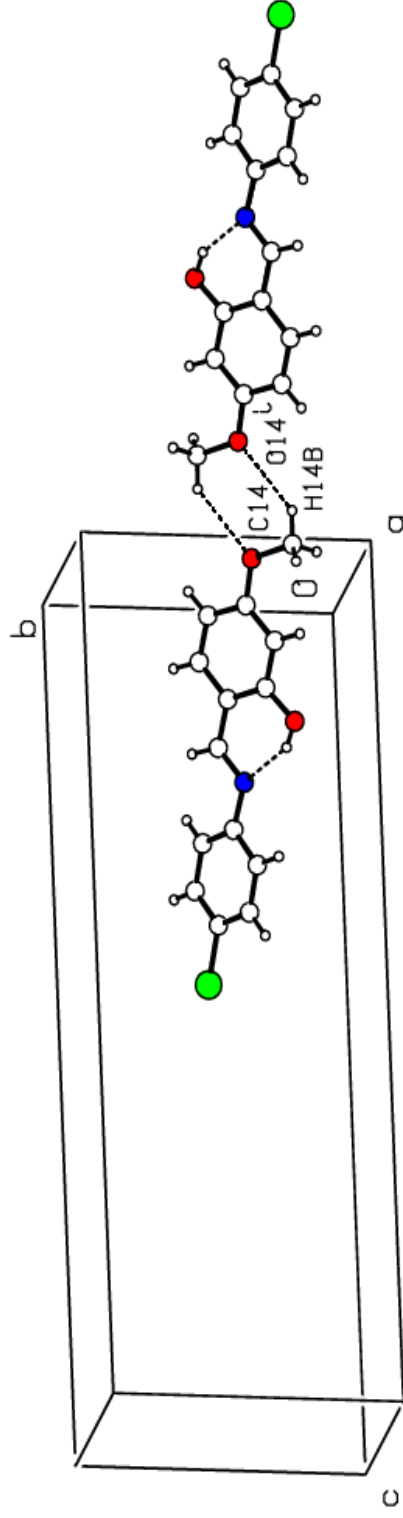
Tablo 5.9 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülündeki halkaların hesaplanan HOMA değerleri.

Halkayı oluşturan atomlar	HOMA değeri
C1-C2-C3-C4-C5-C6	0,967
N1-C7-C4-C3-O3	0,752
C8-C9-C10-C11-C12-C13	0,942

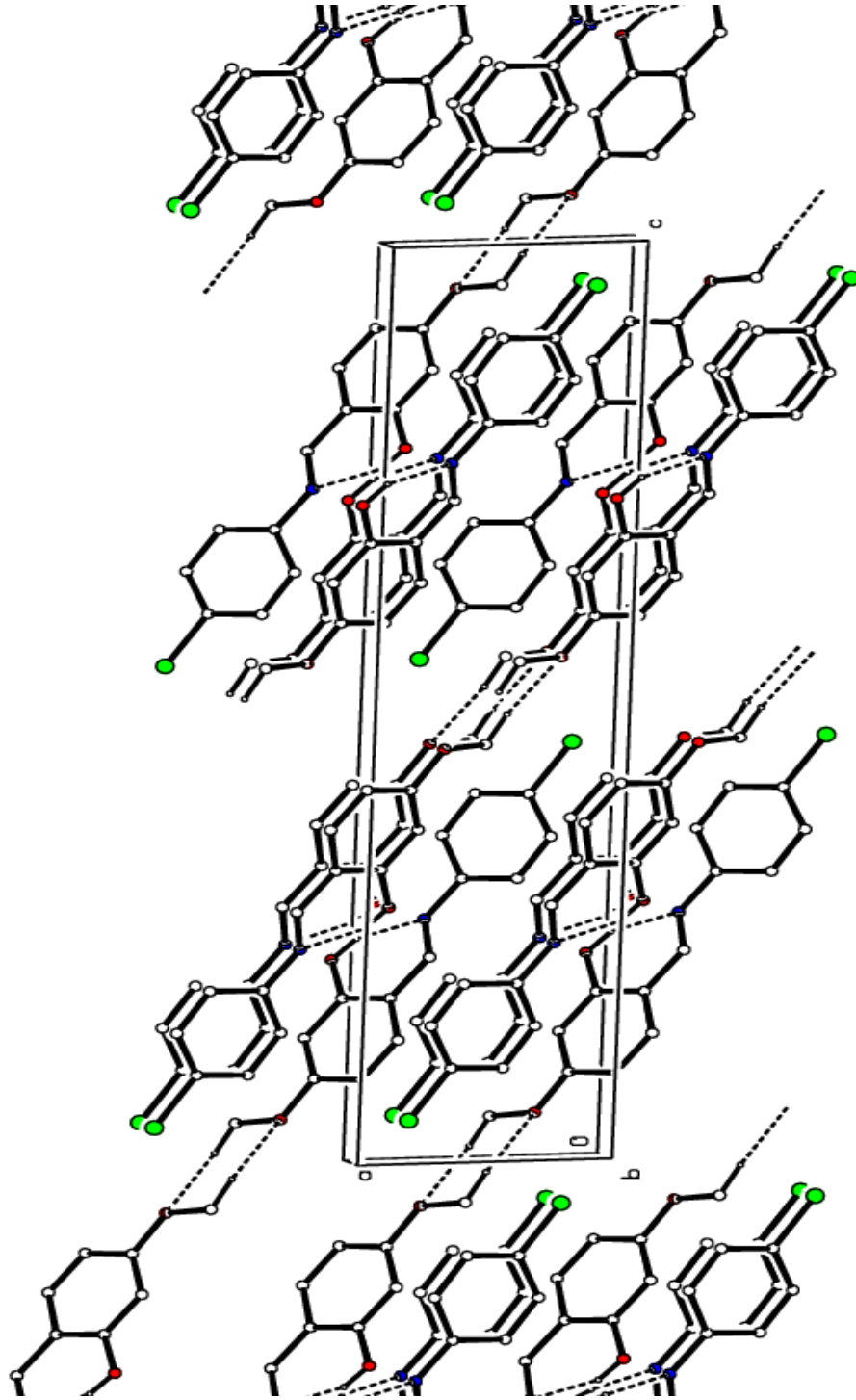
5.1.3 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ Bileşiğine Ait Moleküler Görşeller



Şekil 5.2 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülünün ORTEP3v2 grafik çizimi. H dışındaki atomlara ait elipsoid geometriye sahip yerdıştırmeleri %50 olasılık ile çizilmiştir. H bağı olarak tespit edilen molekül içi zayıf etkileşme kesikli çizgi ile belirtilmiştir.



Şekil 5.3 $C_{14}H_7ClNO_2$ molekülünün moleküller arası hidrojen bağı olarak tespit edilen zayıf etkileşmeyi gösteren Platon grafiği. Burada etkileşmeye giren O14' atomunun ait olduğu molekül $[3-x, 1-y, -z]$ simetri işlemi ile konumlanmıştır

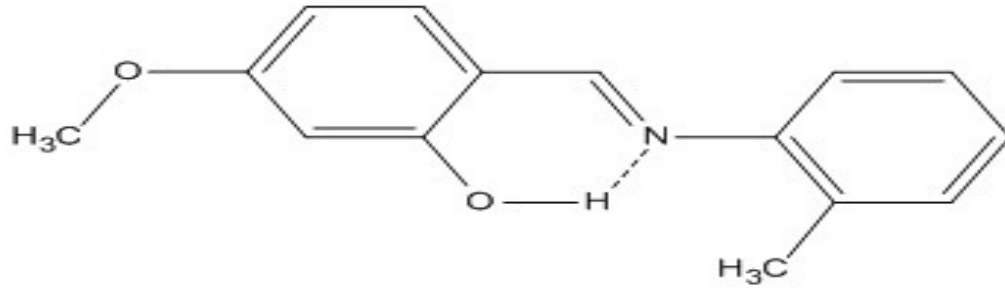


Şekil 5.4 $C_{14}H_{12}ClNO_2$ molekülünün birim hücre perspektifinden Pluton grafik yazılımı ile elde edilmiş paket yapı görüntüsü. Molekül içi ve moleküllerarası hidrojen etkileşimleri kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Görünümde netlik sağlanması amacıyla etkileşime girmeyen hidrojenler çizimde ihmal edilmiştir

5.2 C₁₅H₁₅NO₂ Bileşiği

5.2.1 C₁₅H₁₅NO₂ Bileşiğinin Yapı Çözümü ve Yapı Arıtımı

(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol bileşiği sentezlendikten sonra kristallendirilmiş ve X-ışını kırınımı deneyi için 0,650×0,310×0,060 mm boyutlarına sahip bir tek-kristal numune haline getirilerek gonyometre başlığına oturtulmuş ve kırınım deneyi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü X-ışını Laboratuvarına ait olan STOE IPDS-II difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.



şekil 5.5 (E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol bileşiği.

Dalgaboyu $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ olan MoK α X-ışınları kristal numune ile kırınımına uğratılmış ve 24965 yansıma okunmuş ve bunların arasından 2376 tane bağımsız yansıma saptanmıştır. Molekölün C2/c uzay grubunda olduğu ve monoklinik kristal sistemine sahip olduğu bulunmuştur. şiddet verileri iğerisinden $I > 2\sigma(I)$ şartına uyan 1836 adet gözlenen yansıma alınmış ve SHELXS 97 (Sheldrick, 1998) yapı çözümlene programı vasıtasıyla direk yöntemler üzerinden numunenin kristal yapı çözümlene işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yapı çözümlene işlemi ile bileşiğin hidrojen dışındaki atomlarının konumları tespit edilmiştir. Tamamlanan çözümlene işleminin ardından konumları bulunan atomlara ait verilerin daha duyarlı bir şekilde işlenmesi ve hidrojen atomlarının konumlarının belirlenmesi amacıyla yapı arıtımına geçilmiştir

Yapı arıtımı SHELXL (Sheldrick, 1998) kristal yapı arıtım programı ile gerçekleştirilmiştir. Arıtımda atomlar ilk önce izotropik olarak arıtılmış uygun güvenilirlik kriteri değeri yakalandıktan sonra atomların anizotropik olarak arıtılması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada atomlara hidrojen ekleme işlemine geçilmiş ve izotropik olarak arıtılan hidrojen atomları uygun atomlara bağlanmıştır. Hidrojen bağlama işleminde riding model kullanılmış ve bağ uzunlukları sabitlenmiştir. Bu bağ uzunlukları, aromatik bağlanmada 0,93 Å'a, metil bağlanmada 0,96 Å'a ve hidroksil bağlanmada 0,82 Å 'a sabitlenmişlerdir. O1 ve N1 atomları civarında düzensizlik(disorder) tespit edilmiştir.Bu düzensizlik ilgili hidrojen atomuna PART komutunun uygulanmasıyla giderilmiştir. Buradaki hidrojen atomuna ait sof değerinin O1 ve N1 için sırasıyla 0,83 ve 0,27 olduğu tespit edilmiştir.

229 parametre kullanılarak yapılan kristal yapı arıtımı sonucu $R=0,032$, ağırlıklı güvenilirlik faktörü $\omega R=0,086$ ve yerleştirme faktörü için $GooF=1,071$ değerlerine ulaşılmıştır.

Yapı çözümü ve yapı arıtımı tamamlandıktan sonra kristalin aromatikliği yapısal olarak incelenmiştir. Bu aşamada HOMA indisi kullanılarak molekülün aromatikliği sayısal olarak araştırılmıştır.

5.2.2 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Tablo 5.10 $C_{15}H_{15}NO_2$ kristalinin FOM verileri.

Set kodu	R_α	NQUAL	MABS	CFOM
774643	0,024	-0,988	0,996	0,037

Tablo 5.11 $C_{15}H_{15}NO_2$ kristalinin kristalografik verileri.

Kristal Verileri	
Kimyasal Formül	$C_{15}H_{15}NO_2$
Renk /Şekil	Sarı / Levha
Formül Ağırlığı(a.k.b.)	241,28
Uzay Grubu	C2/c (No:15)
Kristal Sistemi	Monoklinik
a; b; c (Å)	22,3625(8); 7,3224(2); 22,1650(8)
α ; β ; γ (°)	90,00; 136,084(2); 90,00
Birim hücre hacmi (Å ³)	2517,40(15)
Birim hücredeki molekül sayısı(Z)	8
Hesaplanan yoğunluk, D_x (gcm ⁻³)	1,2732(1)
F_{000}	1024
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	0,085
Kristal boyutları (mm ³)	0,650×0,310×0,060

Veri Toplanması	
Difraktometre	STOE IPDS II
Sıcaklık (K)	293(2)
Kırınım toplama yöntemi	ω taraması
Kullanılan radyasyon / Dalgaboyu (Å)	MoK α / 0,71073
Toplam yansıma sayısı	24965
Bağımsız yansıma sayısı	2376
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1836
h, k, l aralığı	-26↔27, -8↔8, -26↔26

Tablo 5.11'in devamı:

Aritim	
Yansıma/Sınırlama/Parametre sayıları	2376/0/229
Sönüm katsayısı	0,0034(5)
Son R indisi ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0326$; $wR_2 = 0,0861$
R indisi (tüm yansımalar için)	$R_1 = 0,0461$; $wR_2 = 0,0917$
GooF	1,071
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (e/ Å ³)	-0,094 / 0,100
Ağırlık fonksiyonu	$\omega = \frac{1}{\{\sigma^2(F_0^2) + (0,0507P)^2 + 0,1748P\}}$ $P = \frac{1}{3}(F_0^2 + 2F_c^2)$

Tablo 5.12 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri(\AA^2).

Burada $U_{es} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j a_i^* a_j^*$ olarak tanımlanmaktadır.

Atom	x	y	z	U_{es}
N1	0,106(7)	0,162(17)	0,391(7)	0,063(3)
O1	0,187(6)	0,472(14)	0,457(6)	0,071(3)
O5	0,303(6)	0,717(13)	0,359(6)	0,074(3)
C1	0,201(7)	0,458(17)	0,407(7)	0,057(3)
C2	0,171(7)	0,305(17)	0,353(7)	0,059(3)
C3	0,189(8)	0,300(19)	0,303(8)	0,066(3)
C4	0,233(8)	0,436(18)	0,307(8)	0,065(3)
C5	0,261(7)	0,586(17)	0,361(7)	0,058(3)
C6	0,245(7)	0,598(18)	0,410(7)	0,059(3)
C7	0,123(8)	0,162(19)	0,346(8)	0,065(3)
C8	0,055(7)	0,024(16)	0,381(7)	0,061(3)
C9	0,123(8)	0,070(18)	0,402(8)	0,066(3)
C10	-0,043(10)	-0,057(2)	0,387(10)	0,078(4)
C11	-0,054(11)	-0,227(2)	0,353(10)	0,087(5)
C12	-0,008(12)	-0,274(2)	0,336(10)	0,088(5)
C13	0,047(10)	-0,150(19)	0,351(9)	0,074(4)
C14	0,025(15)	0,252(2)	0,441(15)	0,090(5)
C51	0,334(13)	0,873(2)	0,413(12)	0,081(4)

Tablo 5.13 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülüne ait atomların anizotropik sıcaklık parametreleri (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0,060(6)	0,067(7)	0,061(6)	0,002(5)	0,043(5)	-0,002(5)
O1	0,086(6)	0,079(6)	0,079(6)	-0,009(5)	0,069(6)	-0,009(5)
O5	0,089(6)	0,078(6)	0,077(6)	-0,009(5)	0,067(5)	-0,015(5)
C1	0,056(6)	0,068(7)	0,052(6)	0,001(5)	0,040(5)	0,002(5)
C2	0,056(6)	0,066(7)	0,052(6)	-0,0007(5)	0,038(5)	-0,001(5)
C3	0,070(7)	0,071(8)	0,057(7)	-0,009(6)	0,046(6)	-0,004(6)
C4	0,072(7)	0,078(8)	0,059(7)	-0,004(6)	0,051(6)	-0,002(6)
C5	0,057(6)	0,067(7)	0,054(6)	0,003(5)	0,041(5)	0,0005(5)
C6	0,061(7)	0,065(7)	0,055(6)	-0,003(5)	0,043(6)	-0,0005(6)
C7	0,060(7)	0,070(8)	0,056(7)	-0,001(6)	0,039(6)	-0,002(6)
C8	0,056(6)	0,061(7)	0,053(6)	0,006(5)	0,035(6)	-0,0005(5)
C9	0,063(7)	0,065(8)	0,066(7)	0,010(6)	0,045(6)	0,001(6)
C10	0,073(8)	0,077(9)	0,084(9)	0,013(7)	0,056(8)	-0,001(7)
C11	0,086(10)	0,079(10)	0,081(9)	0,005(7)	0,055(9)	-0,019(8)
C12	0,114(12)	0,064(9)	0,077(9)	-0,000(7)	0,066(9)	-0,014(8)
C13	0,085(9)	0,065(8)	0,068(8)	0,006(6)	0,054(8)	0,0009(7)
C14	0,121(15)	0,071(10)	0,126(15)	-0,001(9)	0,105(14)	-0,005(9)
C51	0,099(11)	0,074(9)	0,091(11)	-0,009(8)	0,075(10)	-0,015(9)

Tablo 5.14 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülüne ait bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu	Atomlar	Bağ uzunluğu
C1-C2	1,409(16)	C8-N1	1,414(15)
C1-O1	1,346(13)	C8-C9	1,396(18)
C1-C6	1,389(17)	C8-C13	1,392(19)
C2-C3	1,404(16)	C9-C10	1,386(19)
C2-C7	1,438(18)	C9-C14	1,497(2)
C3-C4	1,360(18)	C10-C11	1,376(2)
C4-C5	1,394(17)	C11-C12	1,365(2)
C5-C6	1,379(16)	C12-C13	1,383(2)
C5-O5	1,360(14)	C51-O5	1,423(17)
C7-N1	1,281(17)		

Tablo 2.15 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülüne ait bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ açıları	Atomlar	Bağ açıları
C1-C2-C7	121,63(11)	C10-C9-C14	120,80(14)
C3-C2-C1	117,54(11)	C11-C10-C9	121,50(16)
C3-C2-C7	120,82(11)	C11-C12-C13	120,09(16)
C3-C4-C5	119,34(11)	C12-C11-C10	120,01(15)
C4-C3-C2	121,94(12)	C12-C13-C8	120,16(16)
C5-C6-C1	119,28(12)	C13-C8-C9	119,82(12)
C5-O5-C51	117,95(10)	C13-C8-N1	123,03(13)
C6-C1-C2	120,86(11)	O1-C1-C6	118,13(11)
C6-C5-C4	121,02(11)	O1-C1-C2	121,00(11)
C7-N1-C8	121,63(13)	O5-C5-C4	115,15(10)
C8-C9-C14	120,98(12)	O5-C5-C6	123,82(11)
C9-C8-N1	117,15(11)	N1-C7-C2	122,24(12)
C10-C9-C8	118,22(13)		

Tablo 5.16 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülüne ait burulma açıları ($^{\circ}$).

Atomlar	Burulma açıları	Atomlar	Burulma açıları
C1-C2-C3-C4	-0,35(18)	C8-C9-C10-C11	1,1(2)
C1-C2-C7-N1	-2,06(18)	C8-C13-C12-C11	-1,6(2)
C1-C6-C5-C4	-0,10(18)	C8-N1-C7-C2	177,32(11)
C1-C6-C5-O5	179,47(10)	C9-C8-C13-C12	4,87(19)
C3-C2-C1-O1	-179,51(11)	C9-C10-C11-C12	2,1(2)
C3-C2-C1-C6	1,18(17)	C10-C11-C12-C13	-1,9(2)
C3-C2-C7-N1	179,07(12)	C13-C8-C9-C10	-4,59(18)
C5-C4-C3-C2	-0,67(19)	C13-C8-C9-C14	175,15(14)
C5-C6-C1-C2	-0,96(17)	C14-C9-C10-C11	-178,61(16)
C5-C6-C1-O1	179,71(10)	C51-O5-C5-C4	-179,27(13)
C6-C5-C4-C3	0,92(18)	C51-O5-C5-C6	1,14(18)
C7-C2-C1-C6	-177,73(11)	N1-C8-C9-C10	175,07(11)
C7-C2-C1-O1	1,58(17)	N1-C8-C9-C14	-5,20(18)
C7-C2-C3-C4	178,57(12)	N1-C8-C13-C12	-174,76(12)
C7-N1-C8-C13	25,51(18)	O5-C5-C4-C3	-178,69(11)
C7-N1-C8-C9	-154,13(12)		

Tablo 5.17 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülünde tespit edilen moleküliçi hidrojen bağı etkileşimleri. Aşağıda görülen D: donör atomunu ve A: akseptör atomunu ifade etmektedir.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A ($^{\circ}$)
O1-H1A...N1	0,98(3)	1,171(2)	2,598(17)	150(3)

Tablo 5.18 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülünde tespit edilen moleküller arası D-H... π ve π - π etkileşimleri.

Etkileşme türü	Etkileşme bileşenleri	Etkileşme mesafesi (Å)
D-H... π	C51-(H51C)... Cg2 ⁱ	2,932(17)
D-H... π	C7-H7... Cg2 ⁱⁱ	2,973(14)
π - π	Cg1- Cg1 ⁱ	3,370

Burada C_{g1} ve C_{g1}^i ; ilgili simetri işlemi ile tanımlanmış olan molekülün C1-C2-C7-N1-O1 atomlarından oluşmuş halkanın ağırlık merkezinin konumunu ve C_{g2} ise; C8-C9-C10-C11-C12-C13 atomlarının oluşturduğu halkanın ağırlık merkezinin konumunu belirtmektedir.

Etkileşmeye giren moleküllerin, ilgili üst indislere tekabül eden simetri işlemleri şöyledir:

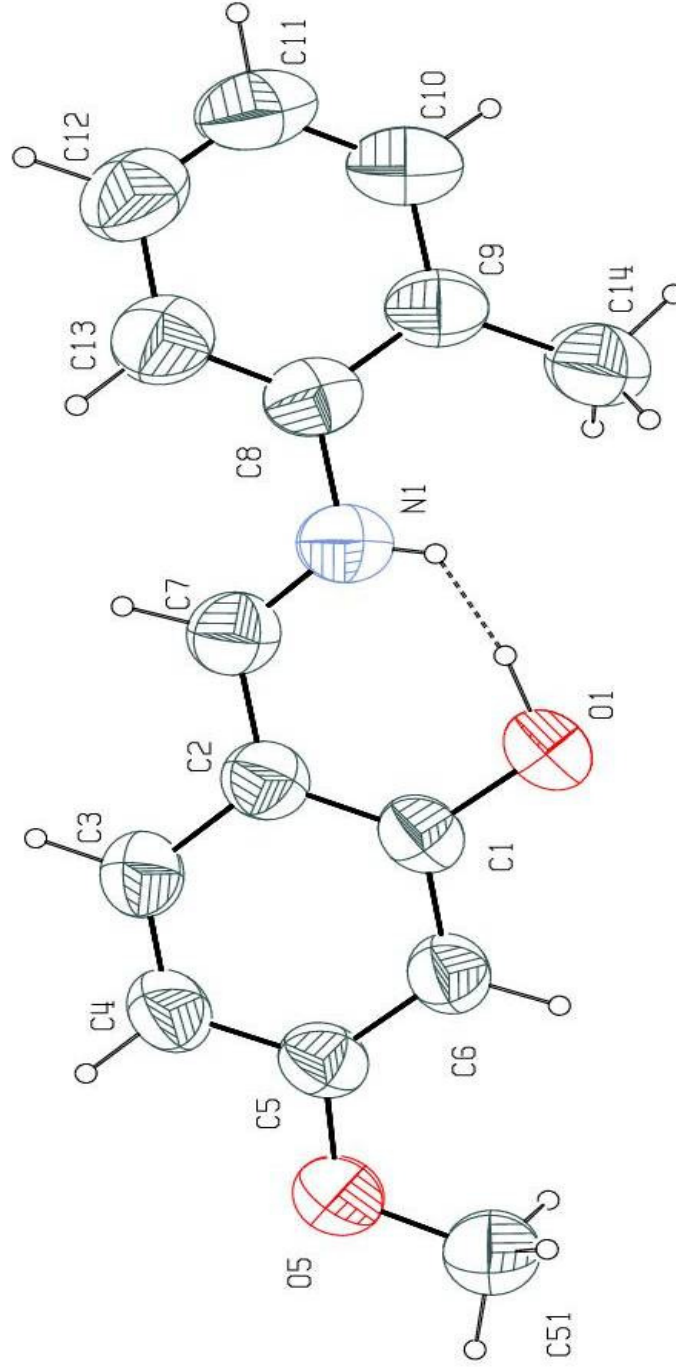
(i): $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$

(ii): $-x, y, \frac{1}{2} - z$

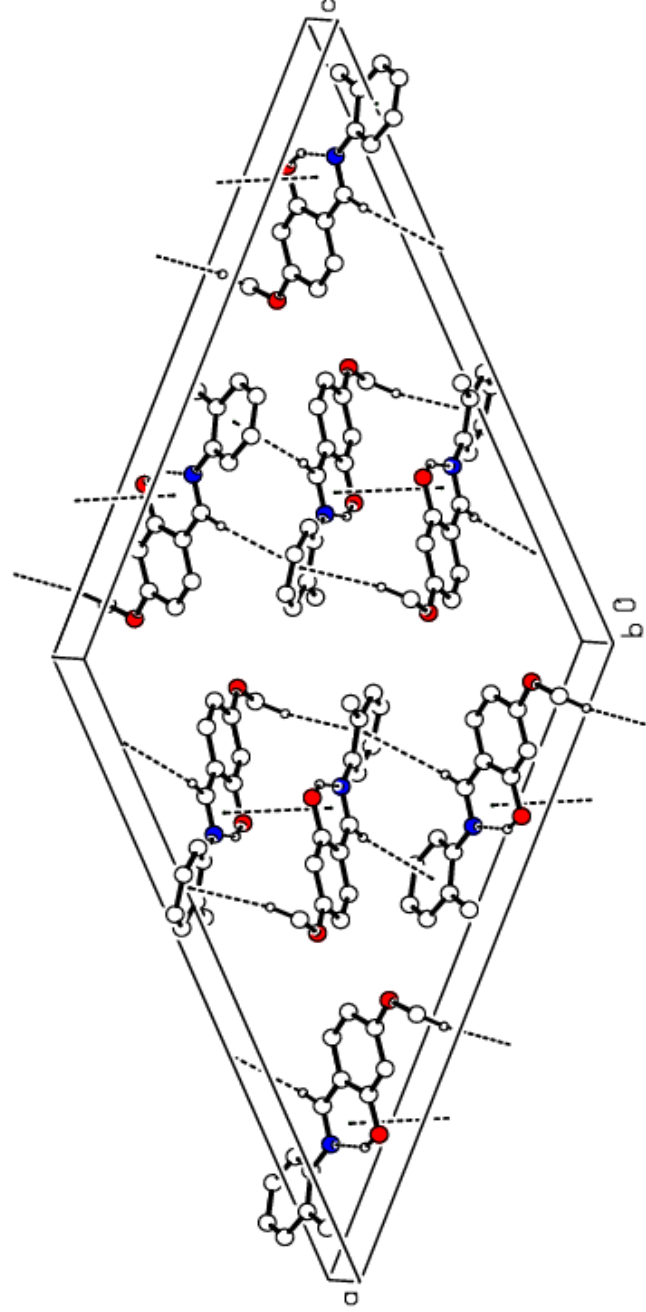
Tablo 5.19 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülündeki halkaların hesaplanan HOMA değerleri.

Halkayı oluşturan atomlar	HOMA değeri
C1-C2-C3-C4-C5-C6	0,931
N1-C7-C2-C1-O1	0,754
C8-C9-C10-C11-C12-C13	0,965

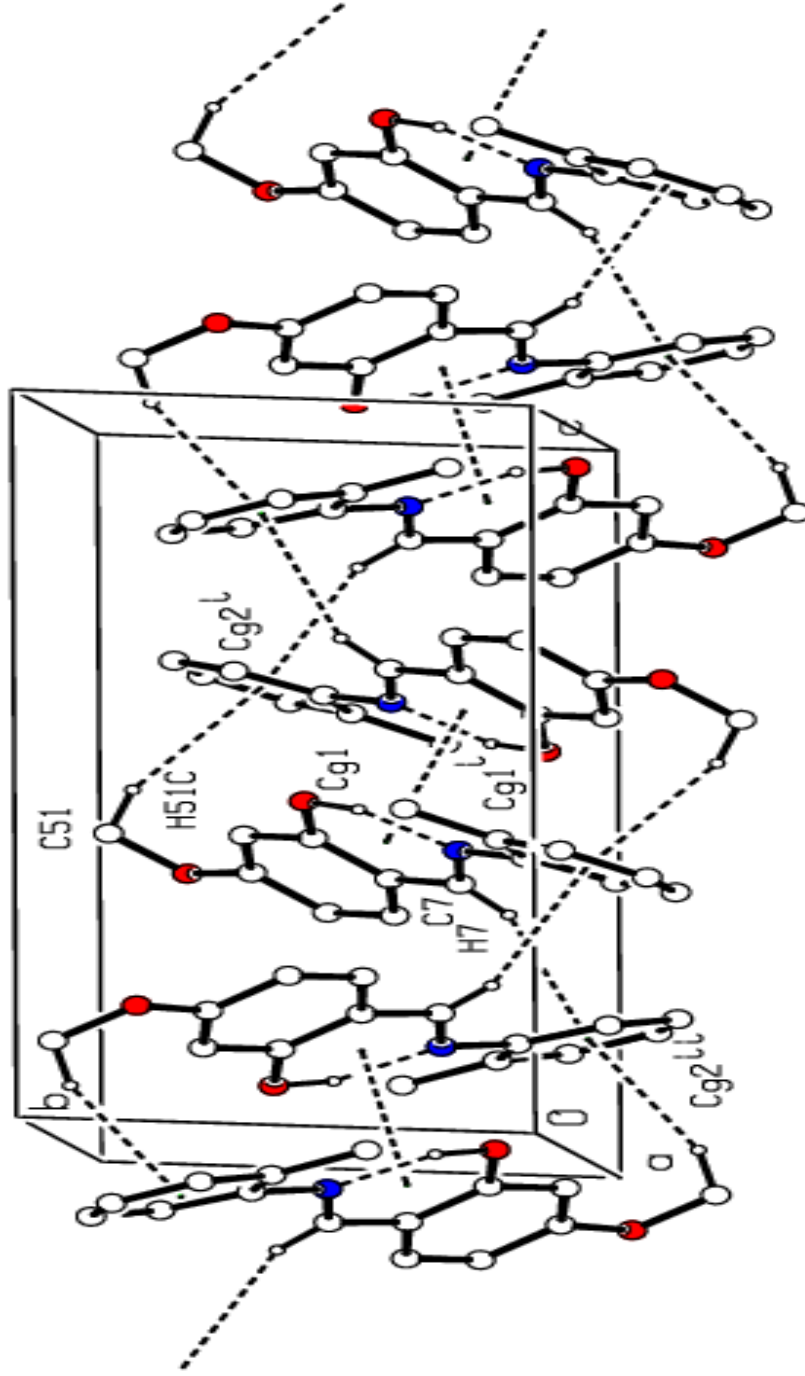
5.2.3 $C_{15}H_{15}NO_2$ Bileşiğine Ait Moleküler Görşeller



Şekil 5.6 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülünün ORTEP3v2 grafik çizimi. H dışındaki atomlara ait elipsoid geometriye sahip yerdeğiştirmeleri %50 olasılık ile çizilmiştir. H bağı olarak tespit edilen molekül içi zayıf etkileşme kesikli çizgi ile belirtilmiştir



Şekil 5.7 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülünün birim hücre perspektifinden Pluton grafik yazılımı ile elde edilmiş olan paket yapı görüntüsü. Görüntüde netlik sağlanması amacıyla etkileşime girmeyen H atomları çizimde ihmal edilmiştir.



Şekil 5.8 $C_{15}H_{15}NO_2$ molekülünün moleküllerarası D-H... π ve π - π etkileşimleri. İlgili üst indislere tekabül eden simetri işlemleri şöyledir:
 (i): $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$; (ii): $-x, y, 1/2 - z$.

BÖLÜM ALTI SONUÇ ve TARTIŞMA

P2₁/c (No:14) uzay grubuna ait olan ve monoklinik kristal sisteminde paketlenmiş (E)-2-((4-klorofenilimin)metil)-5-metoksifenol (C₁₄H₁₂ClNO₂) molekülünün kristal yapı tayini verileri Kısım 5.1'de ayrıntılı olarak tablolar ve şekiller halinde sunulmuştur.

(E)-2-((4-klorofenilimin)metil)-5-metoksifenol bileşiği O3-H3···N1 molekül içi kuvvetli hidrojen bağı (O3-H3 [0,82 Å] ve H3···N1 [1,86 Å]) ile enol-imin formda bulunmaktadır.

Ayrıca moleküller arası C14-H14B···O14 zayıf hidrojen etkileşimi (C14-H14B [0,96 Å] ve H14B···O14 [2,70 Å]) ile kristal yapı kararlı halde bulunmaktadır. O14 atomunun ait olduğu molekülün konumlanması, [3-x,1-y,-z] simetri işlemi ile tanımlanmaktadır.

Tautomerizasyon sürecinin o-Hidroksi Schiff bazlarında en çok etkilediği bağlar olan C3-O3 [1,346(2)Å] ve C7-N1 [1,279(3)Å] bağ uzunlukları; literatüre enol-imin olarak geçmiş olan benzer bağlanmalarla [1,3475(17)Å] ve [1,271(2)Å] (Yüce ve ark., 2004); [1,346(4)Å] ve [1,270(5)Å] (Şahin ve ark., 2005); [1,348(2)Å] ve [1,272(2)Å] (Petek ve ark., 2005) ile uyumludur. Bunun yanında, C4-C7 [1,440(3)Å] bağının enol imin formuna uygun olarak tek bağ karakterinde olduğu görülmektedir.

C1/C6 fenol grubu ve C8/C13 fenil grubu halkalarının oluşturduğu ortalama düzlemler arasındaki dihedral açı 15,16° olarak ölçülmüştür. N1/O3 kelat halkası, C1/C6 fenol halkasından 1.02° 'lik açı ile saparak neredeyse fenol halka düzlemi ile düzlemiçi konumdadır.

C1/C6 fenol grubu ve C8/C13 fenil grubu halkalarının aromatiklikleri HOMA indisi üzerinden hesaplanmış ve sırasıyla 0,967 ve 0,942 olarak bulunmuştur. N1/O3 kelat halkasının aromatikliği HOMA indisi üzerinden HOMHED'e ait ilgili

normalizasyon sabitleri kullanılarak hesaplanmış ve 0,752 değeri elde edilmiştir. Buna göre, fenol ve fenil grubu halkalarında aromatiklikten bir sapma olmamakla birlikte kelat halkasında belirgin bir aromatiklik gözlenmektedir.

C2/c (No:15) uzay grubuna ait olan ve monoklinik kristal sisteminde paketlenmiş (E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₅H₁₅NO₂) molekülünün kristal yapı tayini verileri Kısım 5.2'de ayrıntılı olarak tablolar ve şekiller halinde sunulmuştur.

(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₅H₁₅NO₂) bileşiği molekül içi O1-H1A...N1 kuvvetli hidrojen bağı ile (O1-H1A [0,98(3)Å] ve H1A...N1 [1,171(2)Å]) %83 oranla enol-imin formda bulunmaktadır.

Moleküller arası C51-H51C...Cg2ⁱ ve C7-H7...Cg2ⁱⁱ zayıf D-H...π etkileşimleri (sırasıyla [2,932(17) Å] ve [2,9736(14) Å]) ile kristal yapı kararlı halde bulunmaktadır. Ayrıca kelat halkaları (Cg1-Cg1ⁱ) arasında tespit edilen π...π etkileşimi (3,370 Å); kristal yapı istiflenmesinin kararlılığına katkıda bulunmaktadır. Buradaki simetri kodları (i): ½-x, ½-y, 1-z ve (ii): -x, y, 1/2-z şeklindedir.

(E)-5-metoksi-2-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₅H₁₅NO₂) molekülünün yapı tayini yapılmış ve konumsal düzensizliği giderilen tautomerik H atomunun %83(4) oranında enol-imin formunda ve %17(4) oranında keto-amin formda bulunduğu tespit edilmiştir. Tautomerizasyon sürecinin etkilediği N1-C7 [1,281(17)Å], C7-C2 [1,438(18)Å], C2-C1 [1,409(16)Å] ve C1-O1 [1,346(13)Å] bağlarının literatürdeki sırasıyla 1,284(2); 1,439(2); 1,411(2); 1,345(2) (Albayrak, 2010) değerleriyle uyum içerisindedir.

C1/C6 fenol grubu ve C8/C13 fenil grubu halkalarının oluşturduğu ortalama düzlemler arasındaki dihedral açı 24,8° olarak ölçülmüştür. N1/O3 kelat halkası, C1/C6 fenol grubu halkasından 1,2° 'lik açı ile saparak yaklaşık olarak fenol grubu halka düzlemi ile düzlemi konumda bulunmaktadır. Buna göre, fenol grubu ve

fenil grubu halkalarında aromatiklikten bir sapma olmamakla birlikte kelat halkasında belirgin bir aromatiklik gözlenmektedir.

C1/C6 fenol grubu ve C8/C13 fenil grubu halkalarının aromatiklikleri HOMA indisi üzerinden hesaplanmış ve sırasıyla 0,931 ve 0,965 olarak bulunmuştur. N1/O3 kelat halkasının aromatikliği HOMA indisi üzerinden HOMHED'e ait ilgili normalizasyon sabitleri kullanılarak hesaplanmış ve 0,754 değerine ulaşılmıştır.

Her iki molekülün de molekülüçi hidrojen bağlarındaki köprülerin NHO için $2,65\text{\AA}$ 'den küçük oldukları gözlenmiş ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ için $2,596\text{\AA}$ ve $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ için $2,598\text{\AA}$) ve DBHB (Düşük Bariyer Hidrojen Bağlanması) sınıfında oldukları tespit edilmiştir. Bu kategorideki o-hidroksi Schiff bazlarında molekülüçi hidrojen köprüsünde proton delokalizasyonun yüksek olduğu bilinmektedir (Filarowski ve ark., 2002).

Her iki molekülün de kelat halkalarının aromatik oldukları gözlenmektedir. o-hidroksi aril Schiff bazları üzerine yapılan bir dizi araştırmadan (Filarowski ve ark., 2002; Filarowski ve ark., 2005; Filarowski, 2005; Filarowski ve ark., 2008) görüleceği üzere kuaziaromatik kelat halkasındaki tautomerizasyon süreci ile molekülün diğer parçaları ve kelat halkasının aromatikliği arasında birbirini önceleyen dinamik bir denge ve korelasyon mevcuttur. Tautomerizasyon sürecinde delokalize olan protonun boş π -orbitali, π -elektronları için iletici (medyum) bir rol oynamaktadır. Bu sayede, fenol halkasından aktarılan π -elektronunun kelat halkası içerisinde π -orbitalleri üzerinden rezonans durumuna gelip delokalize olması sağlanmakta ve fenol, kelat ve fenil halkaları arasında dinamik bir aromatiklik dengesi tesis edilmiş olmaktadır.

(E) - 5 - metoksi- 2 - ((o-tolilimino) metil) fenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$) molekülünün kristallenmesinde kelat halkaları arasında bu sene keşfedilmiş ve literatüre kazandırılmış olan H köprülü kelat halka destekli $\pi\cdots\pi$ istiflenme etkileşimi tespit edilmiştir (Karabıyık ve ark., 2012). Bu tespit ile birlikte, benzen yapısındaki gibi aromatikliğin sadece kovalent bağlardan oluşmuş olmasının $\pi\cdots\pi$ etkileşimi için bir

zorunluluk olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, böyle bir $\pi \cdots \pi$ etkileşiminin, kelat halkalarında aktif bir elektron delokalizasyonunun varlığına işaret eden bir parametre olarak değerlendirilebilir. Bu yönüyle, tespit edilen etkileşim literatürde bir ilk konumundadır.

KAYNAKLAR

- Albayrak, Ç., Koşar, B., Özek, A., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O. (2010). (E)-5-Meth-oxy-2-(o-tolyl-imino-meth-yl)phenol. *Acta Cryst. E66*, 308–311.
- Amimoto, K., Kawato, T., (2005). Photochromism of organic compounds in the crystal state. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 6(2)*, 207-226.
- Clegg, W., (Ed.). (2009). Blake, A. J., Clegg, W., Cole, J. M., Evans, J. S. O., Main, P., Parsons, S., Watkin, D. J.. *Crystal Structure Analysis Principles and Practice* (2nd ed.). U.S.: IUCr Oxford University Press.
- Chen, Z., Wannere, C. S., Corminboeuf, C., Puchta, R., Schleyer, P. v. R., (2005). Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chem. Rev., 105(10)*, 3842-3888.
- Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., (1962). Photochromy and thermochromy of anils. *J. Chem. Phys., 66*, 2442-2445.
- Cohen, M.D., Hirshberg, Y. , Schmidt, G.M.J., (1964). Topochemistry VII: The photoactivity of anils of salicylaldehydes in rigid solutions. *J. Chem. Soc.*, 2051-2059.
- Cohen, M.D., Flavian, S., (1967). Topochemistry XXVII: The luminescence of crystalline N- salicylideneanilines and related anils. *J. Chem. Soc. , B* , 334-340.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. U.S.A.: Addison Wesley Publications.
- Cyrański, M. K., Krygowski, T. M., Katritzky, A. R., Schleyer, P. v. R., (2002). To what extent can aromaticity be defined uniquely? *J.Org. Chem., 67(4)*, 1333-1338.

- Dominiak, P.M., Grech, E., Barr, G., Teat, S., Mallinson, P., Wozniak, K. (2003). Neutral and ionic hydrogen bonding in Schiff bases. *Chem.Eur. J.*, 9, 963– 970.
- Filarowski, A., Koll, A., Glowiak, T., (2002). Low barrier hydrogen bonds in sterically modified Schiff bases. *Journal of the Chemical Society*, 2(4), 835–842.
- Filarowski, A., Kochel, A., Cieslik, K., Koll, A., (2005). Steric and aromatic impact on intramolecular hydrogen bonds in o-hydroxyaryl ketones and ketimines. *J. Phys. Org. Chem.*, 18(10), 986–993.
- Filarowski, A., (2005). Intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxyaryl Schiff bases. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(8), 686–698.
- Filarowski, A., Kochel, A., Kluba, M., Kamounah, F.S., (2008). Structural and aromatic aspects of tautomeric equilibrium in hydroxy aryl Schiff bases. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21(11), 939-944.
- Frizzo, Clarisso P., Martins, Marcos A.P., (2012). Aromaticity in heterocycles: new HOMA index parametrization. *Struct. Chem.*, 23, 375-380.
- Giacovazzo, C. (Ed.) (2002). *Fundamentals of Crystallography* (2nd ed.). New York: IUCr Oxford University Press.
- Gomes, J.A.N.F., Mallion R.B., (2001), Aromaticity and Ring Currents. *Chem. Rev.*, 101,1349-1383.
- Hadjoudis, E. (2006). Bölüm 17 – Tautomerism by Hydrogen Transfer in Anils, Aci- Nitro and Related Compounds . Dürr, H., Bouas-Laurent, H. (Ed.) *Photocromism Molecules and System* (Rev. Ed., 2006) içinde (685-712). İngiltere: Elsevier Yayınları.

- Harker, D. & Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallography*, *1*, 70-75.
- Karabıyık, H., (2003). *Conformational study and crystal structure of C₂₉H₂₅N₃O₃*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Karabıyık, H., (2008). *Bazı Rodyum(1) N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel İncelenmesi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Karabıyık, H., Petek, H., İskeleli, N. O., Albayrak, C. (2009). Structural and aromatic aspects for tautomerism of (Z)-6-((4-bromophenylamino) methylene)-2,3-dihydroxycyclohexa-2,4-dienone. *Struct. Chem.* *20*, 1055–1065.
- Karabıyık, H., Sevinçek, R., Petek, H., Aygün, M. (2011). Aromaticity balance, π -electron cooperativity and H-bonding properties in tautomerism of salicylideneaniline: the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach *J. Mol. Mod.* *17*, 1295-1309.
- Karabıyık, H., Karabıyık, H., İskeleli, N.O., (2012). Hydrogen-bridged chelate ring - assisted π -stacking interactions. *Acta Crystallographica Section B*, *68*, 71-79.
- Kolb, R., Schlapp, M., Hesse, S., Schmechel, R., von Seggern, H., Fasel, C., Riedel, R., Ehrenberg, H., Fuess, H., (2002). The quasi-binary phase diagram BaF₂-BaBr₂ and its relation to the x-ray storage phosphor BaFBr:Eu²⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *35*(16), 1914-1918.
- Krygowski, T. M., (1993). Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, *33*(1), 70-78.

- Ladd, M. ve Palmer, R. (2003). *Structure Determination by X-Ray Crystallography* (4.üncü Baskı). New York: Kluwer Academic / Plenum Yayınları.
- Lipson, H., Langford, J. I. ve Hu, H.C. (2004). Trigonometric intensity factors. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (596-599). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Massa, W. (2004). *Crystal Structure Determination* (2. Baskı.) Berlin: Springer Yayınları.
- Mrozek, A., Karolak-Wojciechowska, J., Amiel, P., Barbe, J. (2000). Five membered heterocycles. Part 1. Application of the HOMA index to 1,2,4- trizoles. *Journal of Molecular Structure*, 524, 151-157.
- Müller, P. (Ed.). (2006). *Crystal Structure Refinement –A Crystallographer’s Guide to SHELXL*. New York: IUCr Oxford BilimYayınları.
- Patterson, A.L., (1934). A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals, *Physical Review*, 36, 372-376.
- Petek, H., Albayrak, Ç., İskeleli, N.O., Alar, E., Benel, F., (2005). (*E*)-2-[(2-Morpholinoethylimino)methyl]phenol. *Acta Cryst. E*, 61(12), 3990–3991.
- Petek, H., Albayrak, Ç., Ağar, E., Kalkan, H., (2006). (*Z*)-6-[(2-Fluorophenyliminio)methylene]-2,3-dihydroxyphenolate. *Acta Cryst. E*, 62(6), 3685-3687.
- Petek, H., Albayrak, Ç., İskeleli, N. O., Ağar, E., Şenel, İ., (2007). Crystallographic and conformational analyses of zwitterionic form of (*E*)-2-methoxy-6-[(2-morpholinoethylimino)methyl]phenolate. *J. Chem. Cryst.*, 37(4), 285-290.

- Petek, H., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Şenel, İ., Büyükgüngör, O. (2010). The proton transfer process observed in the structure analysis and DFT calculations of (E)-2-ethoxy-6-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol. *Struct. Chem.*, 21, 681–690.
- Petek, H. (2010). *3-Etoksisalisilaldehit Türevi Bazı Schiff Bazlarının Yapısal Özelliklerinin Deneysel X-Işını Kırınımı ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Schaad, L. J., Hess, B. A., Jr., (2001). Dewar resonance energy. *Chem. Rev.*, 101(5), 1465-1476.
- Schiff, H., (1864) Eine neue Reihe organischer Basen, *Justus Liebigs Ann.Chem.*, 131, 118-119.
- Schleyer, P.R., Haiyin, J., (1996) What is Aromaticity, *Pure and Appl. Chem.*, 68, 209-218.
- Sevinçek, R. (2006). *Bazı Azlakton Türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Sheldrick, G.M. (1998). *SHELXL-97, A program for crystal structure refinement*. University of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1998). *SHELXS-97, A program for crystal structure solution*. University of Gottingen, Germany.
- Shmueli, U. (2007). *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*. Oxford: IUCr Oxford Science Publications.

- Stout, G.H. ve Jensen, L.H. (1989). *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons.
- Şahin, O., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşıoğlu, M., (2005). (*E*)-2-Methoxy-6-[(2-trifluoromethylphenylimino)methyl]phenol. *Acta Cryst. E*, 61(5), 1288-1290.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., Odabaşıoğlu, M., (2006). Zwitterionic (*E*)-2-hydroxy-6-[(*o*-tolyliminio)-methyl]phenolate 0.07-hydrate. *Acta Cryst. E*, 62(10), 4484-4486.
- Tidwell, T. T. , (2008). Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 1016-1020.
- Trueblood, K.N. ve Glusker, J P. (2010) *Crystal Structure Analysis A Primer* (3.Baskı). New York: IUCr Oxford Bilim Yayınları.
- Wojciechowski, G., Ratajczak-Sitarz, M., Katrusiak, A., Schilf, W., Przybylski, P., Brzezinski, B., (2003). Crystal structure of Schiff base derivative of 2,2'-dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyde with *n*-butylamine. *J. Mol. Struct.*, 650 (1-3), 191-199.
- Woolfson, M. M. (1987). Direct Methods -from Birth to Maturity. *Acta Crystallographica A*, 43 (5), 593-612.
- Yüce, S., Özek, A., Albayrak, Ç., Odabaşıoğlu, M., Büyükgüngör, O.. (2004). 3-(4-Acetylphenyliminomethyl)-1,2-dihydroxy-benzene. *Acta Cryst. E*, 60(5), 810-812.
- Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M., Schmechel, R. ve von Seggern, H. (2004). Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr:Eu²⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (17), 2352-2357.