

$C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-dísalisiliden Ni(II))

bileşenin kristal yapısının çözümlenmesi.

Mehmet KABAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİMDALI

1992

22712

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-diisalisiliden Ni (II))
bileşiğinin kristal yapısının çözümlenmesi.

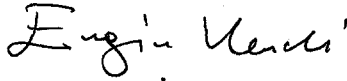
Mehmet Kabak

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 27.3.1992 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından...90... (DOKSAN)
Not Takdir Edilerek Oybirliği / Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.



İmza



İmza



İmza

Doç.Dr. Yalçın ELERMAN

Danışman

Prof.Dr. Engin KENDİ

Doç.Dr. Çelik TARIMCI

T.C. YÜKSEK ÖRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-disalisiliden Ni(II)) bileşiğinin kristal yapısının çözülmesi.

Mehmet Kabak

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yalçın Elerman

1992, Sayfa : 64

Jüri : Prof. Dr. Engin KENDİ
Doç. Dr. Yaçın ELERMAN
Doç. Dr. Çelik TARIMCI

Bu çalışmada $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-disalisiliden Ni(II)) bileşiğinin kristal yapısı incelenmiştir. Kristal yapıyı oluşturan atomların koordinatları direkt yöntemle bulunmuştur. Elde edilen atom koordinatları ve ısıl titreşim tensörleri en küçük kareler yöntemiyle incelenmiştir. Atomsal koordinatlar kullanılarak atomlar arası bağ uzunlukları, açıları ve bu atomların oluşturduğu düzlemler bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda nikel atomunun nasıl bir koordinasyona sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar diğer Schiff baz kompleksleriyle karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER : Weissenberg yöntemi, en küçük kareler yöntemi, dihedral açı , bağ uzunluğu, bağ açısı .

ABSTRACT

Masters Thesis

Crystal Structure Determination of $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$
N,N'-Bis-di salicylidene-(1,3)-propan diamine-Nickel (II) complex

Mehmet Kabak

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor:Assoc.Prof.Dr. Yalçın Elerman

1992, Page:64

Jury: Prof. Dr. Engin KENDİ
Assoc. Prof. Dr. Yalçın ELERMAN
Assoc. Prof. Dr. Çelik TARIMCI

In the present study the crystal structure of $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ has been investigated. Coordinates of the crystal atoms were found by using direct method. Obtained atomic coordinates and thermal vibration tensors were refined by means of least-squares technique. The atomic coordinates, bond distances, bond angles and atomic planes which are created by these atoms were calculated. As a result of the study, the coordination type of nickel was found. The results were also compared with those of other Schiff base complexes.

KEYWORDS :Weissenberg method, least-squares, dihedral angle, bond length, bond angle.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında her aşamada çalışmalarımı, titizlikle inceleyip, düzeltme çalışmalarında büyük ilgi ve yardımını gördüğüm tez yöneticisi hocam Sayın Doç. Dr. Yalçın ELERMAN' a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-disalisiliden Ni(II)) BİLEŞİĞİNİN ELDESİ	3
3. KIRINIM ÇALIŞMALARI	6
3.1. Toz Kristal Çalışmaları ve Kırınım Verilerinin İndislenmesi	6
3.2. Tek Kristal Çalışmaları	7
4. X-IŞINI KIRINIMI ŞİDDET VERİLERİ	11
4.1. Şiddet Verilerinin Eldesi	11
4.2. Şiddet Verileri Üzerindeki Düzeltmeler	13
4.2.1. Geometrik Düzeltme Faktörleri	14
4.2.1.1. Lorentz Faktörü	14
4.2.1.2. Kutuplanma Faktörü	15
4.2.1.3. Sönüm Faktörü	16
4.2.2. Fiziksel Düzeltme Faktörleri	17
4.2.2.1. Soğurma Faktörü	17
4.2.2.2. Sıcaklık Faktörü	21
4.2.2.3. Skala Faktörü	25
4.2.2.4. Anormal Dağınım Faktörü	26
5. KRİSTAL YAPI ÇALIŞMALARI	28
6. AĞIR ATOM MODELİ	32
7. PATTERSON MODELİ	33
8. DİREKT YÖNTEM	36

9. FARK FOURIER YÖNTEMİ	38
10. ATOMSAL PARAMETRELERİN EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİYLE İNCELTİLMESİ	40
11. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR	63



SEMBOLLER

λ	: X-ışınlarının dalga boyu
θ	: X-ışınlarının yansıma açıları
d	: kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
$a, b, c, \alpha, \gamma, \beta$: birim hücre parametreleri
h, k, l	: Miller indisleri
o, c	: gözlenen, hesaplanan
V	: birim hücrenin hacmi
D_x, D_o	: kristalin yoğunluğu (hesaplanan ve gözlenen)
x, y, z ve X, Y, Z	: kesirsel ve normal koordinatlar
F_o, F_c	: Yapı faktörleri
ϕ_o, ϕ_c	: Faz açıları
L, p	: Lorentz ve kutuplanma düzeltme faktörleri
μ	: çizgisel soğurma katsayısı
S_o, S	: dalga vektörleri
f	: atomik saçılma faktörü
ρ	: elektron yoğunluğu fonksiyonu
T	: geçirgenlik katsayısı

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması, çeşitli Schiff bazlarının geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerin elde edilmesi ve kristal yapılarının incelenmesini amaçlayan araştırma projesinin bir parçasıdır.

Bu Schiff baz kompleksi çalışmasında geçiş metali olarak nikel atomu kullanılmıştır. Nikel atomunun diğer atomlarla nasıl bir koordinasyona sahip olduğu araştırılmıştır. Bu koordinasyonun düzlemsel olup olmadığı, molekülün geometrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları ve hidrojen bağları hesaplanmıştır. Ayrıca, elde edilen sonuçlar benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Çalışmaların sonunda nikel atomunun 5'li koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. 5'li koordinasyonun nedenleri ve 5'li koordinasyonu sağlayan H₂O molekülünün kompleksi nasıl etkilediği araştırılmıştır.

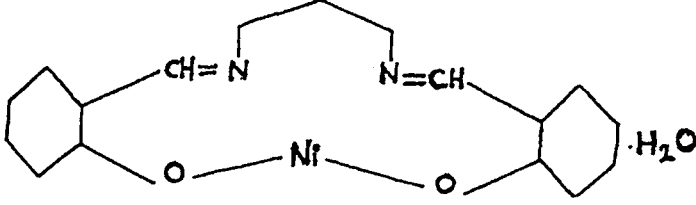
Bu kompleksler A.Ü.Fen Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarlarında elde edilmiştir. Tek kristal çalışmaları, döner kristal ve Weissenberg yöntemleri kullanılarak A.Ü.Fen Fakültesi X-ışınları Laboratuvarında yapılmıştır. Kristallerle ilgili toz kırınım çalışmaları İnönü Üniversitesi Fizik Laboratuvarlarında, X-ışını kırınımı şiddet verileri "Hoechst" Araştırma

Laboratuvarlarındaki Nicolet R3 tek kristal difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Toz kırınım verileri kullanılarak örgü parametrelerinin incelenmesi ve kristal yapı çözümlemesi, A.Ü.Fen Fakültesindeki IBM/PS2 ve A.Ü.Bilgi İşlem Merkezindeki VAX 11/750 bilgisayarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Azometin bileşikleri veya eski adıyla Schiff bazları geçen yüzyılda Alman araştırmacı H.Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1930'lu yıllarda yine Alman araştırmacı P.Pfeifer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır. Pfeifer'dan sonra gerek azometin bileşikleri gerekse bunlarla hazırlanan koordinasyon bileşikleriyle ilgili çalışmalar dünya literatüründe sık sık görülmüştür. Günümüzde bu madde ile ilgili birçok bilimsel ve teknolojik amaçlı çalışmalar yapılmaktadır. Bu maddeler, boya endüstrisinde boyar madde ve pigment olarak kullanılmaktadırlar. Schiff bazları çeşitli metallerle, özelliklede ağır metallerle oldukça kararlı bileşikler meydana getirmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle çeşitli çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmayla ilgili bir araştırma projesi A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünce kabul edilmiş ve başarıyla sonuçlandırılmıştır.

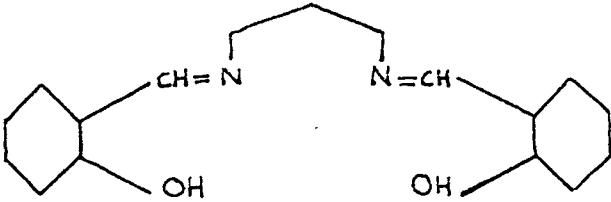
2. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ (N,N'-Bis-disalisiliden Ni(II)) BİLEŞİĞİ-NİN ELDESİ



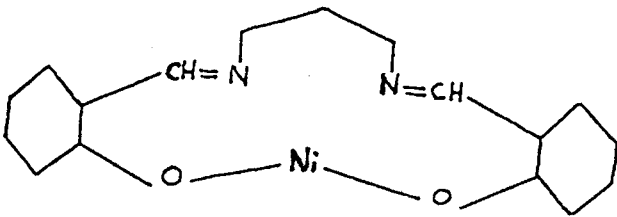
Şekil 2.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ bileşiği

Şekil 2.1. 'deki bileşik aşağıda açıklanan yöntemle elde edilmiştir. Bileşğin elde edilmesi iki aşamada yapılmıştır.

1.aşamada kare düzlem yapıda (diamagnetik) $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni$ bileşiği elde edilmiştir. Şekil 2.2.'deki Schiff bazı kullanılmıştır. Şekil 2.2.'deki propan (1,3) disalisilaldimin bileşiği ve Ni(II) katyonu asetattan çıkılarak kahverengi diamagnetik özellikte Şekil 2.3.'teki bileşik elde edilmiştir.



Şekil 2.2. Schiff baz kompleksi.(I) bileşiği.



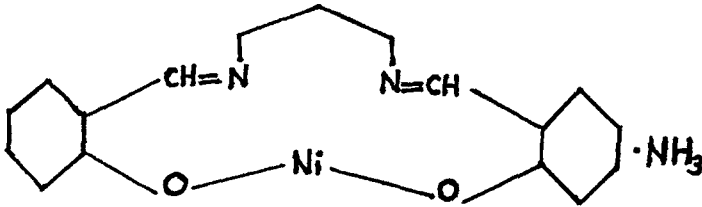
Şekil 2.3. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni$.(II) bileşiği.

Ni(II)–propan (1, 3) disalisilaldimin bileşiği hazırlanmıştır. (II)

bileşiği iki yoldan yapılabilir.

a) 250 ml'lik bir beherde (I) bileşiğinden 0.01 mol (2.82gr) alınarak 50 ml etanolde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiliye 0.015 mol Na_2CO_3 'un 10 ml saf sudaki çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra 0.01 mol $NiAc_2.4H_2O$ 'nun 50 ml sıcak metanoldeki çözeltisi hızla karıştırılmış ve kendi halinde 24 saat bırakılmıştır. Ayrılan kahverengi iğne şeklindeki kristaller Nutsche hunisinden emilerek süzölmüştür. Elde edilen kristaller açık havada kurutulmuştur. Kristalin erime noktası $286^{\circ}C$ olarak bulunmuştur.

b) 250 ml'lik bir beherde (I) bileşiğinden $NiAc_2.4H_2O = Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ 'dan 0.01 mol alınıp, 50 ml etanolde ısıtılıp çözülmüştür. Üzerine 20 ml derişik NH_3 eklenmiştir. Bu çözeltiliye 0.01 mol $NiAc_2.4H_2O$ 'nun 50 ml sıcak metanoldeki çözeltisi eklenmiştir. Bu çözeltiden yeşil renkli lif şeklinde kristaller elde edilmiştir. Bu bileşik Şekil 2.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.NH_3$ bileşiği

Şekil 2.4.'teki bileşik Nutsche hunisinden süzülüp, bir etüvde $130^{\circ}C$ 'ta üç – dört saat süreyle kurutulmuştur. Bu esnada yapıdaki NH_3 ayrılarak, geriye kahverengi sarı renkli bileşik kalmıştır.

2.aşamada, 1. aşamada elde edilen kahverenkli bileşik yeniden kristallenmiştir. Ancak rekristalizasyon çözücüsü saf n-bütanol, etanol, metanol, asetonitril, dioksan, tetrahidrofuran (THF) ile madde aynı yapıda kristallenmiştir. Eğer rekristalizasyon çözücüsü %90 'lık etanol veya metanol seçilirse yapıya çok yavaş bir şekilde H_2O girdiği gözlenmiştir.

1.aşamada elde edilen bileşikten 0.5g alınıp 250 ml'lik bir beherde 200 ml %90'lık etanolde çözülerek bir süre bekletilmiştir. 24 – 36 saat zarfında kabın kenarında yeşil renkli istenen kristaller kahverenkli kristallerle karışık olarak kristallenmiş, ancak zaman içinde (4 – 5 gün) tüm kahverengi kristaller yeşil kristallere dönüşmüştür.

Kristal içindeki H_2O $95 - 100^{\circ}C$ ve 698 mmHg'da yapıdan ayrılmış, geriye $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni$ kristali kalmıştır. $\mu_{etkin} = 3.03\mu_B$ olarak bulunmuştur.

3. KIRINIM ÇALIŞMALARI

3.1. Toz Kristal Çalışmaları ve Kırınım Verilerinin İndislenmesi

X-ışını toz kırınım deseni oda sıcaklığında RIGAKU marka toz difraktometresinde bakır hedefli X-ışınları tüpü kullanılarak ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.54051\text{Å}$) elde edilmiştir.

Toz difraktometresinden deneysel olarak sadece yansıma açıları θ_{hkl} ve bu yansımalara ait şiddet değerleri elde edilir. Bu iki veriye dayanarak

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.1)$$

denkleminde yansıma açılarından (θ_{hkl}) yararlanılarak atom düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklıkları hesaplanır. Bu verilerden faydalanarak kristalin kırınım verileri indislenir. X-ışınları toz kırınım verileri Tablo 3.1.' de listelenmiştir.

İncelediğimiz kristal, ortorombik kristal sistemindedir. Bu kristal sistemine ait kristal düzlemleri arası uzaklık

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

denkleminde verilmektedir. Bu denklemden, örgü parametreleri kullanılarak elde edilen d (kristal düzlemleri arası uzaklık) değerleri ile deneysel veri-

lerden elde edilen d (toz kırınım deseninden) değerleri karşılaştırılarak toz kırınım deseni indislenmiştir. İndisleme işleminden sonra elde edilen örgü parametreleri AYME bilgisayar programı yardımıyla en küçük kareler yöntemiyle arıtma işlemine tabi tutularak duyarlı örgü parametreleri hesaplanmıştır.

3.2. Tek Kristal Çalışmaları

Elde edilen tek kristaller döner kristal ve Weissenberg yöntemiyle incelenmişlerdir. Bu yöntemlerle örgü parametreleri $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, kristal sistemi ve uzay grubu ortaya çıkartılmıştır. Weissenberg yönteminde 0., 1., 2. ve 3. tabaka Weissenberg filmlerinden sistematik sönümlerin

$$h 0 0 : h = 2n + 1$$

$$0 k 0 : k = 2n + 1$$

$$0 0 l : l = 2n + 1 \quad (n \text{ tamsayı})$$

olduğu bulunmuştur. Bu verilerden ve kristal sisteminin ortorombik olmasından, kristalin uzay grubunun $P2_12_12_1$ olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.2.'de tek kristal çalışmalarından elde edilen veriler listelenmiştir.

Tablo 3.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ kristalinin X-ışını toz kırınım verileri.

h	k	l	d_o	d_c	I/I_0	$(2\theta)_o$	$(\Delta 2\theta)$
0	0	2	12.099	12.055	100	7.300	-0.027
0	1	1	8.308	8.323	55	10.640	0.020
1	0	1	7.217	7.199	32	12.254	-0.030
0	1	2	7.178	7.144	16	12.320	-0.060
1	0	2	6.416	6.395	29	13.790	-0.047
0	0	4	6.021	6.028	34	14.700	0.017
1	1	0	5.719	5.746	11	15.480	0.072
1	1	1	5.569	5.589	13	15.900	0.058
1	1	2	5.181	5.187	12	17.100	0.020
0	1	4	4.979	4.985	22	17.800	0.036
1	1	3	4.667	4.674	9	19.000	0.030
0	2	1	4.371	4.361	21	20.300	-0.045
0	1	5	4.246	4.236	3	20.906	-0.045
0	2	2	4.174	4.162	19	21.270	-0.062
0	0	6	4.019	4.019	44	22.100	-0.002
2	0	0	3.767	3.772	41	23.600	0.032
1	1	5	3.690	3.694	20	24.100	0.028
2	1	0	3.474	3.471	3	25.622	-0.022
2	1	1	3.442	3.435	8	25.864	-0.049
2	1	2	3.336	3.335	11	26.700	-0.005
1	2	4	3.224	3.228	10	27.646	0.038
0	0	8	3.015	3.014	4	29.600	-0.015
2	0	5	2.966	2.971	69	30.100	0.046
0	3	3	2.778	2.775	7	32.200	-0.037
1	3	2	2.688	2.683	31	33.300	-0.063
3	1	0	2.499	2.501	18	35.900	0.023
2	2	5	2.466	2.468	5	36.400	0.031
3	1	1	2.409	2.407	5	37.300	-0.027
3	1	2	2.372	2.372	1	37.900	-0.002
2	3	0	2.325	2.327	5	38.700	0.035
1	3	6	2.268	2.271	19	39.710	0.054
0	3	7	2.241	2.243	9	40.200	0.037
1	1	10	2.225	2.223	10	40.500	-0.041
1	2	9	2.194	2.194	1	41.100	-0.008
1	3	7	2.149	2.150	2	42.000	0.178

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>d_o</u>	<u>d_c</u>	<u>I/I_0</u>	<u>$(2\theta)_o$</u>	<u>$(\Delta 2\theta)$</u>
3	2	3	2.111	2.111	4	42.800	-0.011
3	1	6	2.074	2.073	4	43.600	-0.035
1	4	4	2.007	2.006	1	45.140	-0.022
3	1	7	1.980	1.980	3	45.800	0.004
2	4	0	1.913	1.911	2	47.500	-0.030
3	3	2	1.894	1.892	3	48.000	-0.058
3	3	4	1.826	1.825	4	49.900	-0.018
1	4	7	1.809	1.810	2	50.390	0.014
2	4	6	1.726	1.726	6	53.000	-0.007
4	0	7	1.654	1.654	2	55.506	0.000
1	5	5	1.625	1.626	2	56.600	0.033
2	4	8	1.614	1.614	9	57.000	-0.005
2	5	3	1.574	1.574	2	58.600	0.003
1	5	7	1.544	1.544	2	59.856	-0.014
4	3	5	1.509	1.510	5	61.400	0.055
4	2	9	1.457	1.457	4	63.850	-0.004

Tablo 3.2. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ tek kristali için döner kristal ve Weissenberg filmlerinden elde edilen veriler.

Kristal sistemi	: Ortorombik
Uzay grubu	: $P2_12_12_1$
Nokta grubu	: P222
a	: 7.543(1) Å
b	: 8.869(1) Å
c	: 24.111(10) Å
V	: 1612.9 Å ³
Sistemik sönümler	
h 0 0	: $h = 2n + 1$
0 k 0	: $k = 2n + 1$
0 0 l	: $l = 2n + 1$ (n tam sayı)
Birim hücredeki molekül sayısı	: 4
Molekülün kütlesi	: 375.3 akb
Kristalin yoğunluğu	
D_x	: 1.543 g cm ⁻³
D_o	: 1.550 g cm ⁻³
Genel koordinatlar	: $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z;$ $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$

4. X-IŞINI KIRINIMI ŞİDDET VERİLERİ

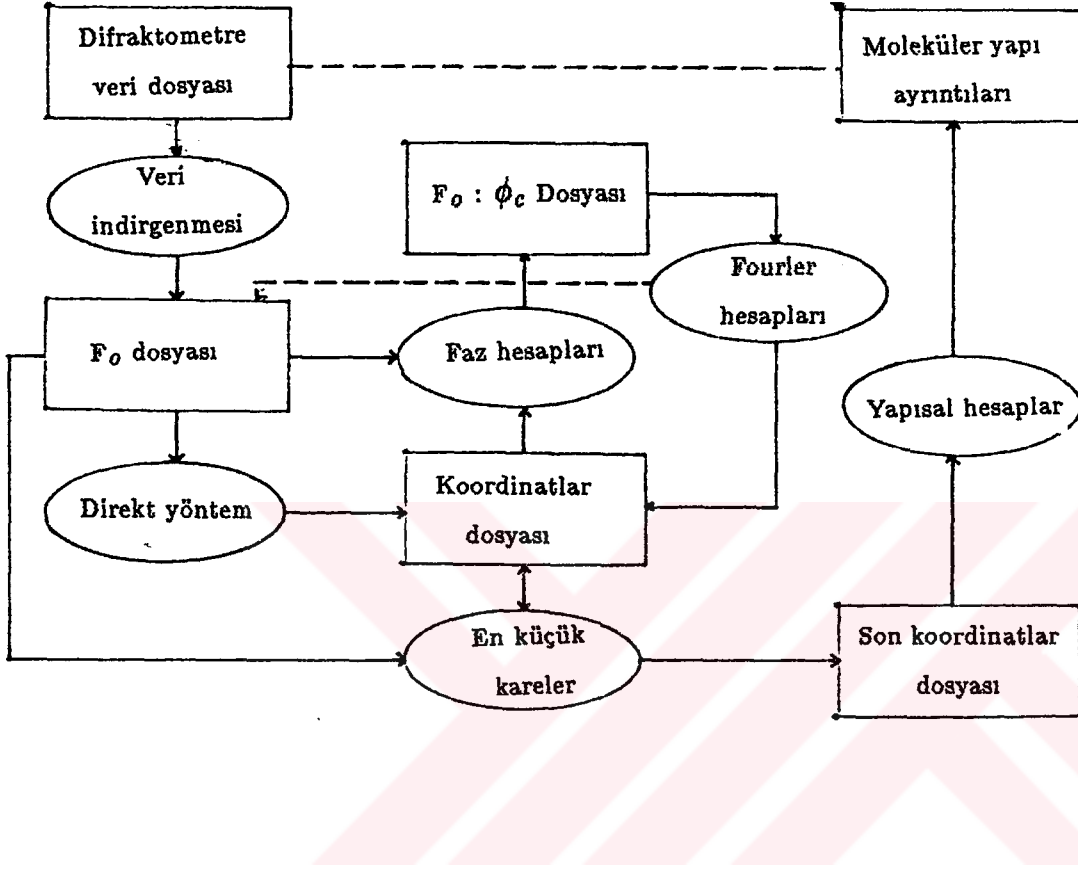
4.1. Şiddet Verilerinin Eldesi

Tek kristal X-ışını kırınımı şiddet verileri, toz kristal X-ışını kırınım verilerinden elde edilen sonuçlara göre "Hoechst" Araştırma Laboratuvarlarında Nicolet R3 marka tek kristal difraktometresinde toplanmıştır.

Kristalden yansıyan X-ışınlarının şiddetleri sintilasyon sayaçları ile sayılmıştır. Sintilasyon sayaçları basit olarak içine, düşük basınçta ve fluoresans özellikte gaz konulmuş bir tüpten oluşmaktadır. Tüp içindeki gaz atomlarına çarpan X-ışınları bu atomları uyartarak üst enerji seviyelerine çıkartırlar. Gaz atomları kazandıkları enerjiyi dışarıya foton salarak kaybederler. Emisyonla açığa çıkan bu fotonlar fotoelektrik olay yardımı ile sayılırlar.

Elde edilen X-ışını şiddetlerine birçok fiziksel ve geometrik faktör etki ederek şiddetlerinin azalmasına neden olurlar. Şiddet verileri üzerinde çeşitli düzeltmeler yapıldıktan sonra kristalin yapısının çözümlenmesine geçilir.

Kristal yapının çözümlenmesinde izlenebilecek yol Şekil 4.1.'deki gibi genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kristal yapının çözümlenmesi

4.2. Şiddet Verileri Üzerindeki Düzeltmeler

Difraktometrede tek kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetleri çeşitli faktörlerden etkilenmektedir . Elde edilen şiddet verileri üzerinde kristalin geometrisinden, fiziksel özelliklerden, veri sayısından ve kullanılan X-ışınlarının yansıma açılarına bağlı olarak çeşitli düzeltme faktörleri uygulanmalıdır.

Şiddet verileri üzerindeki düzeltme faktörlerini iki gruba ayırabiliriz:

4.2.1. Geometrik Düzeltme Faktörleri

4.2.1.1. Lorentz Faktörü

4.2.1.2. Kutuplanma Faktörü

4.2.1.3. Sönüm Faktörü

4.2.2. Fiziksel Düzeltme Faktörleri

4.2.2.1. Soğurma Faktörü

4.2.2.2. Sıcaklık Faktörü

4.2.2.3. Skala Faktörü

4.2.2.4. Anormal Dağılım Faktörü

4.2.1. Geometrik Düzeltme Faktörleri

4.2.1.1. Lorentz Faktörü

Her hkl düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddetlerinin elde edilebilmesi için, kristalin sabit bir w açısal hızıyla bir eksen etrafında dönmesi gerekmektedir. Bu dönme sırasında Bragg yasasına göre yansıma konumuna gelen yansıma düzlemleri birbirlerinden farklı sürelerde yansıma konumlarında kalırlar. Bu durum film veya sayaçlarda bazı hkl düzlemlerinden yansıyan X-ışınları şiddetlerinin farklı olmasına neden olmaktadır. X-ışının şiddetinin elde edilmesinde temel kural tüm yansıma düzlemlerinin aynı sürede yansıma konumlarında kalarak şiddet verilerinin toplanmasıdır. Böylelikle tüm yansıma düzlemlerinin aynı sürede X-ışınını yansıtmasını sağlanmış olur. Bu düzeltme terimi

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (4.1)$$

$2\theta_{hkl}$: gelen ve yansıyan X-ışınları arasındaki açı

L : Lorentz faktörü

denklemlerle gösterilebilir. Böylelikle tüm yansıma düzlemleri aynı sürede yansıma konumunda kalırlar.

4.2.1.2. Kutuplanma Faktörü

Kristale gelen X-ışınları kutuplanmadıkları halde, kristalden yansıyan X-ışınları yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu nedenle X-ışınlarının şiddetlerinde azalma olur.

Serbest bir elektrondan saçılan X-ışınlarının, bu elektrondan r uzaklıktaki bir noktadaki şiddetini

$$I = I_0 K \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \quad (4.2)$$

I_0 : Kristale gelen X-ışının şiddeti

K : orantı katsayısı

I : kristalden yansıyan X-ışınlarının şiddeti

θ : Bragg yansıma açısı

Thomson denklemiyle gösterebiliriz. Bu denklemdeki

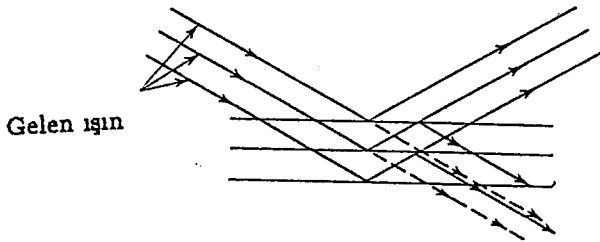
$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \quad (4.3)$$

terimine X-ışınlarının kutuplanma faktörü denir. Bu terimden görüleceği gibi saçılan X-ışınlarının şiddetleri yansıma açısına bağlıdır. Başka bir deyişle hkl Miller indisleriyle belirtilen her düzlemden yansımaya göre değişmektedir. X-ışınları farklı θ_{hkl} yansıma açılarına bağlı olarak farklı kutuplanmaktadır. Kutuplanma faktörü, X-ışınları şiddetlerine θ_{hkl} açılarına

bağlı olarak uygulanmaktadır. Yukarıdaki şiddet denkleminde görüldüğü gibi kutuplanma faktörü kullanılan yöntemle bağlı olmayıp sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanma faktörü denklemden de görüleceği gibi 0.5 ile 1 arasında değerler almaktadır.

4.2.1.3. Sönüm Faktörü

Özellikle mükemmel kristallerde, çok düzgün yüzeyleri olan ve iyi bir geometrik yapıya sahip kristallerde sönüm faktörü düzeltmesinin yapılması gerekmektedir. Kristalin paralel düzlemlerden oluştuğunu kabul edersek, X-ışınları bu düzlemlerin her birinden yansımaya uğrarlar. Yukarıdaki nedenlerden dolayı X-ışınları Şekil 4.2. 'de gösterildiği gibi yansıma düzlemlerinden birkaç kez yansıyabilir. Bu yansımalar kristali geçen X-ışınlarının şiddetlerinde azalmaya neden olurlar. Çünkü iç düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile birinci düzlemden yansıyan X-ışınlarının fazları farklıdır. Bu fark, X-ışınlarının şiddetlerinde azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.2. Sönüm faktörü

Ayrıca daha iç kristal düzlemlerinden gelen X-ışınlarının şiddeti kristaldeki atomların X-ışınlarını soğurmalarından dolayı azalmaktadır. Bu durum şiddetin değerinin yanlış ölçülmesine neden olur. Yukarıda belirtilen nedenlere rağmen birçok kristallografik çalışmalarda sönüm faktörü düzeltilmesi yapılmaz. Bu faktör genellikle ihmal edilir.

Kristal yapı çözümlemesi çalışmasında elde ettiğimiz kristallere sönüm faktörü düzeltilmesi uygulanmamıştır. Fakat Lorentz ve kutuplanma faktörü düzeltmeleri X-ışınları şiddetlerine uygulanmıştır.

4.2.2. Fiziksel Düzeltme Faktörleri

Fiziksel düzeltme faktörleri kristalin iç ve dış yapısıyla ilgilidir.

Kristali oluşturan atomların kütle soğurma katsayıları , atomsal saçılma faktörleri, ortamın sıcaklığı atomların ısıl titreşimleri, kullanılan X-ışınının dalga boyu ve kristalin yüzeyleriyle ilgili faktörler X-ışınlarının şiddet verilerinde çeşitli düzeltmelerin yapılmasını gerektirmektedir.

4.2.2.1. Soğurma Faktörü

Kristal üzerine düşürülen X-ışınları kristal tarafından soğurulur.

X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu atomlar üst

enerji seviyelerine çıkarlar. Yansıyan X-ışınlarının frekansı ise bu esnada değişir. X-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristalden geçen X-ışınları şiddeti

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (4.4)$$

I_0 : Kristale gelen X-ışınlarının şiddetleri

I : Kristali geçen X-ışınlarının şiddeti

μ : Çizgisel soğurma katsayısı

t : kristalin kalınlığı

denklemlerle yazılabilir. Bu kesimde en önemli problem çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasıdır. Çizgisel soğurma katsayısının bulunması, tek kristalin optimum kalınlığı ve soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bize bilgi verir. X-ışınları şiddetlerinin hangi oranda soğurulduğunu çizgisel soğurma katsayısından öğrenebiliriz. Çizgisel soğurma katsayısı kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından gidilerek hesaplanır. Farklı atomlar farklı dalga boylu X-ışınlarını farklı oranlarda soğururlar. Çizgisel soğurma katsayısının bulunmasında kullanılan X-ışınının dalga boyu da önemlidir.

Tablo 4.1. 'de $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ kristalinin çizgisel soğurma katsayısının

nasıl hesaplandığı gösterilmiştir.

$$\frac{\mu}{D} = \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (4.5)$$

μ : çizgisel soğurma katsayısı

N : kristalin birim hücresindeki farklı atomların sayısı

D : kristalin yoğunluğu

P_i : i. atomun kütle yüzdesi

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: i. atomun kütle soğurma katsayısı

denklemlerle kristalin çizgisel soğurma katsayısı hesaplanır. X-ışınlarının kristal tarafından soğurulmasını azaltmak için daha girişken (dalga boyu küçük) X-ışınlarının kullanılması, küçük, yüzeyleri düzgün kristallerin seçilmesi daha uygun olacaktır. Örnek olarak ağır atom bulundurmeyen pek çok organik molekülde (CuK_α ışınları kullanılıyorsa) çizgisel soğurma katsayısı 10 cm^{-1} 'den küçük ise soğurma düzeltmesi faktörü X-ışını şiddet verilerine uygulanmaz. Bu çalışmada MoK_α ($\lambda = 0.79071 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanılmış ve soğurma faktörü düzeltmesi x-ışınları şiddet verilerine uygulanmıştır.

Tablo 4.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması

	17 C	18 H	2 N	Ni	3 O	
m	12.011	1.008	14.007	58.71	15.999	$\sum_{i=1}^N m_i = 357.052$
P_i	0.572	0.051	0.079	0.164	0.134	$\sum_{i=1}^N P_i = 1$
$(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.625	0.380	0.916	46.60	1.31	
$P_i(\frac{\mu}{\rho})_i$	0.358	0.019	0.072	7.642	0.176	$\sum_{i=1}^N P_i(\frac{\mu}{\rho})_i = 8.267$

D : 1.55 gcm^{-3}

μ : 12.81 cm^{-1}

t : 0.16 cm optimum kalınlık

4.2.2.2. Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

X-ışını demeti Δt süresince bir hkl düzleminden yansıma yaparken bu süre içinde atomların durgun oldukları düşünülür. Fakat atomlar ortamın T sıcaklığına bağlı olarak hareket halindedirler ve bu bir ısısal titreşim hareketidir. Çünkü deneyler oda sıcaklığında yapılmaktadır. Atomların titreşim hareketleri X-ışını kırınım şiddetini değiştirir. Kristal yapı çözümleme çalışmalarında bu şiddetler kullanılmaktadır.

Herhangi bir örgü noktasındaki bir atomun konumu

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (4.6)$$

vektörüyle gösterebilir. Denklemdaki m_1, m_2, m_3 seçilen birim hücreyi belirtmekte ve tam sayılardır. \vec{R}_m ile konumu belirtilen atomun, sıcaklığa bağlı olarak $\Delta \vec{m}$ kadar bu konumundan yer değiştirdiğini varsayalım.

$$\vec{R}'_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \Delta \vec{m} \quad (4.7)$$

veya

$$\vec{R}'_m = \vec{R}_m + \Delta \vec{m} \quad (4.8)$$

denklemleri ile verilir. Bunun kırınımına uğrayan X-ışınları şiddetine etkisi

$$I = \sum_m f_m e^{(2\pi i)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}'_m} \sum_n f_n e^{-(2\pi i)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}'_n} \quad (4.9)$$

olarak verilir. Burada, m ve n indisleri kristaldeki örgü noktalarını göstermektedir.

Kristalin tek tür atomlardan oluştuğunu ve kristal sistemini basit kübik olarak düşünürsek $f_m = f_n = f$ olur.

$$I = f^2 \sum_m \sum_n e^{(2\pi i)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} e^{-(2\pi i)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\Delta \vec{m} - \Delta \vec{n})} \quad (4.10)$$

denklemlerle X-ışınları kırınım şiddetini yazabiliriz. Şekil 4.3 'de görüldüğü gibi titreşim hareketi yapan atomların anlık yer değiştirmelerini kırınım vektörü $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ 'a bağlı olarak yazabiliriz.

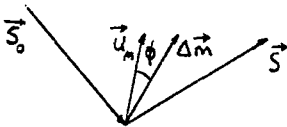
$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \Delta \vec{m} = |\vec{S} - \vec{S}_0| |\Delta \vec{m}| \cos \phi \quad (4.11)$$

veya

$$= 2 \sin \theta \cdot U_m \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada, $U_m = |\Delta \vec{m}| \cos \phi$ kırınım vektörü doğrultusunda



Şekil 4.3. Kırınım vektörü $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ ile atomların anlık yer değiştirmeleri arasındaki bağıntı

m. atomun yer deęiřtirmesinin iz dūřmūdür. Bu yer deęiřtirmeler yansıtıcı dūzlemlere dik bir doęrultu boyunca ölçölür. Çünkü X-ıřınlarının ardışık paralel dūzlemlerden saçılmasındaki faz uyumunu paralel bileřenler etkilemez.

$$I = f^2 \sum_m \sum_n e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} e^{-ik(U_m - U_n)} \quad (4.13)$$

$$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

λ : kullanılan X-ışınının dalga boyu

X-ışınlarının Şiddet ifadesi yukarıdaki ilk denklemlerden görölđüęü gibi zamandan bağımsızdır. Son denklemde görölđüęü gibi kırınan X-ışınlarının Şiddeti atomların zamanla yer değiştirmelerine bağlı olarak değişmektedir. Gerçek Şiddet ölçümleri, sıcaklığın yol açtığı titreşimlere göre oldukça uzun zaman aralıklarında alınır. Bu nedenle bu terimin sadece zaman ortalamasından söz etmek anlamlıdır.

$$\begin{aligned} e^{ik(U_m - U_n)} &= 1 + ik(U_m - U_n) - k^2 \frac{(U_m - U_n)^2}{2} - ik^3 \frac{(U_m - U_n)^3}{6} + \dots \\ &= 1 - k^2 \frac{(U_m - U_n)^2}{2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$= e^{-k^2 \frac{(U_m - U_n)^2}{2}} \quad (4.15)$$

Artı ve eksi $k(U_m - U_n)$ 'ların değerlerinin eşit olasılıklı olması nedeniyle, tek kuvvetlerin ortalaması sıfırdır. Geriye kalan ise çift kuvvetli terimlerin

seri açınımdır.

$$= e^{-k^2 \frac{(U_m - U_n)^2}{2}} \quad (4.16)$$

$$e^{ik(U_m - U_n)} = e^{-(\frac{1}{2})k^2(U_m^2 + U_n^2 - 2U_m U_n)} \quad (4.17)$$

$$= e^{-k^2(U^2 - U_m U_n)} \quad (4.18)$$

U_m^2 ve U_n^2 yi aynı aldık. Çünkü örgü noktalarındaki m ve n ile gösterilen atomlar özdeş kare ortalamalı yer değiştirmeleri U^2 dir. Bu durumda şiddet ifadesi

$$I = f^2 \sum_m \sum_n e^{(2\pi i)} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) e^{-k^2(U^2 - U_m U_n)} \quad (4.19)$$

şeklinde yazılır. İkili toplamdaki m=n terimlerini toplam dışına alırsak,

$$I = N f^2 + f^2 \sum_m \sum_n e^{(2\pi i)} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) e^{-k^2(U^2 - U_m U_n)} \quad (4.20)$$

elde edilir. Sıcaklık etkisinin hesaplanması , atomların hareketlerinin iz düşümlerinin nasıl olduğuna bağlıdır. Debye'in incelemesinde atomların titreşimlerinin birbirinden bağımsız olduğu varsayılmıştı . Böylece $m = n$ olması koşuluyla $U_m U_n = 0$ 'dir. Fiziksel olarak bu, her atomun aynı frekansta titreşim yapması anlamına gelir. Zaman ortalamalı şiddet,

$$I = N f^2 + f^2 e^{-k^2(U^2)} \sum_m \sum_n e^{(2\pi i)} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \quad (4.21)$$

olur. Yukarıdaki ifadeye $N f^2 e^{-k^2 U^2}$ terimini ekleyip çıkaralım. Elde ettiğimiz terimi çift toplam içine verecek olursak çift toplam tekrar m=n terimlerinide

içerir.

$$I = Nf^2(1 - e^{-k^2U^2}) + e^{-k^2U^2} I_1 \quad (4.22)$$

Burada I_1 sıcaklık etkisi taşımayan kırınımına uğramış X-ışınlarının şiddetidir. Şiddet bir üstel terim çarpanı kadar azalır. Sıcaklık çarpanı $B = 8\pi^2U^2$ olarak yazılabilir. Bu klasik yaklaşımdır. U , sıcaklığın atomların konumlarının değiştirmesinin ortalama genliğidir. Atomun hareketlerinin 3 boyutta aynı genlikte olduğu varsayılmıştır. Atomların bu hareketlerine izotropik hareket denir. Eğer atomun yaptığı hareket seçilen doğrultuya bağlı ise B terimi 3×3 lük bir tensör ile belirtilir.

4.2.2.3. Skala Faktörü

Birim hücredeki bütün atomları düşünürsek $|F_o(hkl)|$ (gözlenen) değerleri ile bütün $F(hkl)$ değerlerinin toplamını alır ve aynı toplamı $|F_c(hkl)|$ (hesaplanan) üzerinden alınıp skalalandırabiliriz.

$$K = \frac{\sum_r |F_c(hkl)|}{\sum_r |F_o(hkl)|} \quad (4.23)$$

K-skala faktörü

r -hkl değerleri üzerinden toplamı gösterir.

Ayrıca bu toplamda simetriden bağımsız yansımaların toplamları alınmıştır.

4.2.2.4. Anormal Dağılım Faktörü

Atomal saçılma faktörleri üzerindeki düzeltme terimidir. Elektronların çekirdeğe bağlı olduğu düşünülerek hesaplanan atomik saçılma faktörleri ile elektronları serbest olarak düşündüğümüzde hesaplanan atomik saçılma faktörleri birbirinden farklıdır. Bağ yapan elektronların X-ışınlarını saçma gücü serbest elektronlarınkinden farklı olabilir. Bu durumda saçılan X-ışınlarının fazları değişmektedir. Bu faktör özellikle gelen X-ışınının frekansı atomların doğal frekanslarına yakın olduğu zaman büyük önem kazanmaktadır. Buna gelen X-ışınının dalga boyu atomun soğurma kenarına yakındır denir.

Burada serbest elektron tarafından yapılan saçılma referans alınmıştır. Elektronların salınımları ile gelen ışınların elektrik alanı arasındaki faz farkı sıfırdır. Atomların rezonans frekansı gelen ışının frekansından küçük fakat ona yakınsa faz 0 ile $\frac{\pi}{2}$ arasında değişmektedir.

Atomik saçılma faktörü reel ve sanal kısımlardan oluşur. Atomik saçılma faktörünü

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (4.24)$$

şeklinde yazabiliriz. f_0 seçilen atomun atom numarasına eşittir.

$$\Delta f' = f - f_0 \quad (4.25)$$

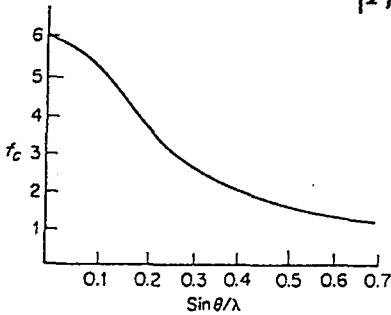
$\Delta f''$ imajiner kısım

$\Delta f'$ atomun rezonans frekansının gelen ışının frekansından küçük olduğu durum dışında negatif değer almaktadır.

Atomik saçılma faktörü yansıma açısına ve kullanılan X-ışınının

Θ_{hkl} ve dalga boyuna Şekil 4.4. deki gibi bağlıdır. Atomik saçılma faktörü hafif atomlar için reel iken ağır atomlarda buna sanal kısımda eklenmektedir. Elde edilen X-ışını kırınım siddetlerine, geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktörleri elde edilmektedir. $|F_{hkl}|^2 \propto I_{hkl}$ çeşitli düzeltme faktörlerinden sonra denklem (4.26)'daki gibi olur.

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{1}{K.L.P} I_{hkl} \quad (4.26)$$



Şekil 4.4. Atomik saçılma faktörünün Θ_{hkl} ve λ 'ya bağlılığı

5. KRİSTAL YAPI ÇALIŞMALARI

Bu kesimde kristalin yapısının tanımlanması anlatılmıştır.

Kristalin tanımlanması demek , atomların birim hücre içindeki koordinatları , ısısal titreşim tensörleri, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları , torsiyon açıları ve elektron yoğunluğu dağılımının hesaplanması demektir.

Saçılan X-ışınlarının doğrultusu sadece atom düzlemleri arası uzaklık olan d_{hkl} 'ye bağlıdır. X-ışınları demetinin şiddeti atomların yapısına ve atomların birim hücre içindeki konumlarına bağlıdır. hkl düzlemlerinden kırınıma uğrayan X-ışınları demetinin genliği yapı faktörüne bağlı olarak yazılabilir. Genel olarak yapı faktörü sanal bir niceliktir. Kırınıma uğrayan X-ışınları demetinin şiddeti yapı faktörünün karesiyle orantılıdır ve

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (5.1)$$

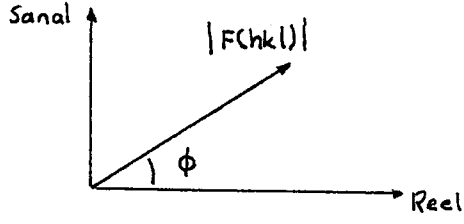
şeklinde yazılabilir. Denklemden $F(hkl)$ kristal yapı faktörü, $I(hkl)$ ise kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetidir. Yapı faktörü de atomsal saçılma faktörüne

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{+2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5.2)$$

f_j : j.atomun atomsal saçılma faktörü

x_j, y_j, z_j : j.atomun koordinatları

N : birim hücredeki toplam atom sayısı



Şekil 5.1. $F(hkl)$ 'nin kompleks uzayda gösterimi

şeklinde bağlıdır. Şekil 5.1.'de kristal yapı faktörü gösterilmiştir.

Eğer kristal yapı , merkezi simetrik bir yapıya sahipse yapı faktörünün kompleks kısmı ortadan kalkar. Kristalin yapı faktörü gerçel olur. Bu durumda faz olarak belirtilen

$$\phi(hkl) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5.3)$$

değeri 0 ile π 'ye eşit olur.

$$F(hkl) = \mp |F(hkl)| \quad (5.4)$$

Şimdi birim hücre içerisinde dv hacmini göz önüne alalım. dv hacmi içindeki elektron yoğunluğu dağılımıda $\rho(xyz)$ fonksiyonu ile gösterilebilir. Aynı zamanda $\rho(xyz)$ bize birim hücre içindeki elektron sayısını da verir. $\rho(xyz) = Z_j$ ise x_j, y_j, z_j 'de bir j atomunun bulunduğunu, eğer $\rho(xyz) = 0$ ise dv hacmi içinde elektron olmadığını gösterir. Yapı faktörünü dv hacminde bulunan atomlar için

$$F(hkl) = \int_v \rho(xyz) e^{+2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} dv \quad (5.5)$$

şeklinde yazabiliriz. $F(hkl)$ 'nin elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonunun bir Fourier dönüşümü olduğu yukarıdaki denklemden görülebilir.

$$F(hkl) = FT\{\rho(xyz)\} \quad (5.6)$$

Fourier dönüşümünün özelliklerinden

$$\rho(xyz) = FT\{F(hkl)\} \quad (5.7)$$

şeklinde yazılabilir.

Elektron yoğunluğu dağılımı toplam şekilde yazılabilir. Friedel yasası burada göz önünde bulundurulursa, her hkl düzleminden yansıyan X-ışınları için $-h, -k, -l$ düzleminden yansımanın şiddetleri aynıdır. Bu durumda elektron yoğunluğu dağılımı

$$\rho(xyz) = K \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cos\phi(hkl) \quad (5.8)$$

$$\phi(hkl) = 2\pi(hx + ky + lz) \quad (5.9)$$

şeklinde verilebilir. Bu dağılım fonksiyonu bize 3 boyutta molekülün yapısını gösterir. Fakat $\phi(hkl)$ fazı X-ışınları şiddet verilerinden doğrudan elde edilemez. Yani deneysel verilerden faz doğrudan bulunamaz. Bilinen sadece

$$F_o \alpha \sqrt{I(hkl)} \quad (5.10)$$

değeridir. Faz problemini çözebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Patterson yöntemi, direkt yöntemi, ağır atom yöntemi vs. Burada sadece Patterson yöntemi ve direkt yöntem kısaca anlatılacaktır.

Hesaplamaların doğru olup olmadığını kontrol etmek için

$$R = \frac{\sum_r w |F_o - |F_c||}{w \sum_r F_o} \quad (5.11)$$

güvenirlilik katsayısına ve diğer parametrelerin değerlerine bakılır. R değeri 0.1 'den küçük ise hesaplamaların doğru yolda olduğu anlaşılır. Fakat kesin sonuç vermez. $R < 0.05$ ise en ideal çözüm bulunmuş olur. Ayrıca en küçük kareler metodu

$$M = \sum_r (F_o - |F_c|)^2 \quad (5.12)$$

değerinin minimum yapılmasını amaçlar. Atom koordinatları , ısıl titreşim genlikleri ve diğer parametreler en küçük kareler metoduyla inceltir. Eğer başlangıçta faz modeli doğru seçilirse yukarıdaki işlemler kolayca bitirilebilir.

6. AĞIR ATOM MODELİ

İncelenen molekülün bir veya birden fazla ağır atom ($Z > 20$) içerdiğini varsayalım. Bu atomların birim hücre içindeki koordinatlarını düzeltilmiş elektron yoğunluğu fonksiyonunda fazları yok ederek bulabiliriz. Yeni fonksiyona Patterson fonksiyonu denir ve bu fonksiyonu deneysel verilerden yararlanarak elde edebiliriz. Eğer Z (atom numarası) büyük ve ağır atom sayısı az ise Patterson fonksiyonları kolayca çözülebilir.

Ağır atom modeli organo-metalik kimyasında ve biyolojik makro moleküllerin yapılarının çözümünde kullanılır.

7. PATTERSON MODELİ

Herhangi bir kristalde X-ışınları için saçılma gücü yoğunluğu (elektron yoğunluğu) üç boyutta Fourier serileriyle

$$\rho(xyz) = K \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (7.1)$$

K : orantı sabiti

şeklinde tanımlanabilir. Burada problem daha önce de belirtildiği gibi

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \quad (7.2)$$

fazının bulunmasıdır. Eğer denklemi üç boyuttan tek boyuta indirirsek

$$\rho(x) = \sum_h F(h) e^{2\pi i h x} \quad (7.3)$$

şeklinde elektron yoğunluğu dağılımını yazabiliriz. Şekil 7.1.' deki gibi

bir elektron yoğunluğu dağılımını göz önünde bulunduralım. Başlangıçtan

x uzaklığında dx elemanını ve bu elemanın etrafındaki elektron yoğunluğu

dağılımını , t parametresiyle $\rho(x+t)$ şeklinde yazabiliriz. Elektron dağılımının

ağırlıklı ortalamasını bulabilmek için bir periyot boyunca integral alınır

(0 – a aralığında).



Şekil 7.1. Tek boyutta elektron yoğunluğu dağılımı

Ortalama elektron dağılımı $A(t)$ 'yi

$$A(t) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x)\rho(x+t)dx \quad (7.4)$$

şeklinde yazabiliriz.

$$\rho(x) = \sum_h F(h)e^{2\pi ihx} \quad (7.5)$$

$$\rho(x+t) = \sum_{h'} F(h')e^{2\pi ih'(x+t)} \quad (7.6)$$

$$\rho(x)\rho(x+t) = \sum_h \sum_{h'} |F(h)|^2 e^{2\pi i(x(h+h')+h't)} \quad (7.7)$$

$$A(t) = \sum_h \sum_{h'} \int |F(h)|^2 e^{2\pi i(x(h+h')+h't)} dx \quad (7.8)$$

Bu integralde $h=h'$ ise

$$A(t) = \sum_h |F(h)|^2 e^{2\pi ih't} dx \quad (7.9)$$

elde edilir. Deneysel verilerden $|F(hkl)|^2$ 'in değerini bildiğimize göre t 'nin çeşitli değerleri için $A(t)$ fonksiyonunun değerlerini bulabiliriz. Denklemden t pikler arası uzaklığı göstermektedir. Kristalin birim hücresinde kaç tane farklı atom varsa Patterson uzayında orijinde atom sayısı kadar pik vardır. Bu şekilde atomlar arası uzaklıklar t değerleri denklem (7.10)'daki gibi hesaplanabilir.

$$t = x_1 - x_2 \quad (7.10)$$

Bütün Patterson fonksiyonları merkezi simetriktir. Patterson uzayındaki örgü tipleri orijinal uzay grubundaki örgü tiplerinin aynısıdır.

Patterson fonksiyonlarını üç boyutlu uzayda

$$P(uvw) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cos(2\pi (hu + kv + lw)) \quad (7.11)$$

şeklinde yazabiliriz.



8. DİREKT YÖNTEM

Bu yöntem kristal ve moleküler yapının tanımlanmasının doğrudan şiddet verilerinin değerlendirilmesi prensibine dayanır. Saçılan X-ışınları demetlerinin şiddetlerinden faz değerleri bulunur. Yapı faktörleri normalize edilmiştir.

Temel özellik olarak faz probleminin çözümü birim hücre içerisinde negatif olmayan elektron yoğunluğu dağılımına dayanır.

Bu yöntemde yapı faktörü

$$E(hkl) = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{i=1}^N f_i^2} \quad (8.1)$$

$E(hkl)$: normalize edilmiş yapı faktörü

f_i : atomik saçılma faktörü

ε : tam sayı ve genellikle 1 'dir.

ε uzay gruplarına göre değişik değerler alabilir. Normalize edilmiş yapı faktörlerine göre kristal yapı çözümlenir.

Bu yöntemle hesaplanan atomlara ait atom koordinatları

Tablo 8.1.' de listelenmiştir.

Tablo 8.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin molekülündeki atomların koordinatlarının hesaplanması .

Atom No ve Adı	Pik Yüksekliği	x	y	z
1 Ni(1)	608	0.3081	0.0244	0.2502
2 O(1)	157	0.3515	0.1867	0.2990
3 N(1)	149	0.1882	-0.1266	0.3093
4 N(2)	143	0.1977	-0.1279	0.1904
5 C(1)	138	0.1782	-0.0667	0.3634
6 C(4)	130	0.2064	0.0834	0.1143
7 C(3)	126	0.2014	0.0817	0.3865
8 C(4)	125	0.3515	0.1847	0.1924
9 C(3)	117	0.2984	0.1955	0.1406
10 O(2)	114	0.5654	-0.0622	0.2489
11 C(6)	112	0.1836	-0.0678	0.1363
12 O(3)	108	0.3044	0.1952	0.3589
13 C(2)	100	-0.1792	0.2221	0.3026
14 C(13)	96	0.2898	0.3548	0.0584
15 C(16)	95	0.3225	0.3349	0.3851
16 C(14)	88	0.2981	0.3505	0.4427
17 C(11)	81	0.3166	0.3316	0.1140
18 C(9)	79	0.1610	0.1024	0.4412
19 C(8)	79	0.1950	0.2480	0.0320
20 C(5)	77	0.1612	0.1109	0.0579
21 C(12)	76	0.1053	-0.3118	0.2490
22 C(10)	76	0.1919	0.2467	0.4687
23 C(17)	74	0.1831	-0.2063	0.2496
24 C(14)	66	0.4482	0.0041	0.2526
25 C(15)	65	-0.1808	0.0735	0.2492

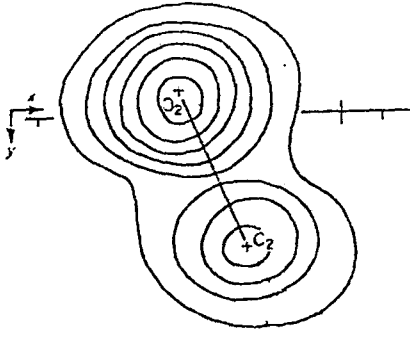
9. FARK FOURIER YÖNTEMİ

Fark Fourier sentezinin yapılması çeşitli avantajlar sağlar. Bu yöntem teorik model ile gerçek model arasındaki hatanın büyüklüğü hakkında bilgi verir. F_c teorik modele, F_o gerçek modele ait kristal yapı faktörleridir. Eğer teorik kristal yapı modeli gerçek kristal yapı modeli ile çakışıyorsa $\Delta F = |F_o| - |F_c|$ nin katsayısı olarak alındığı Fourier sentezindeki tepeler kaybolur. Böylece kristal yapıda koordinatları bulunamamış veya hesaplanamamış atomların konumları bu sentezle bulunabilir.

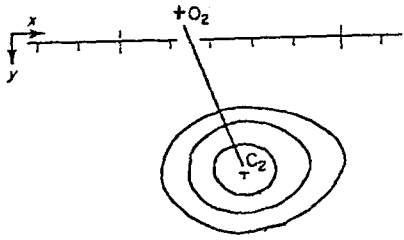
$$\Delta\rho(xyz) = \rho_o(xyz) - \rho_c(xyz) \quad (9.1)$$

$$= \frac{1}{V} \sum \sum \sum (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha_o} e^{-i\alpha_o} \quad (9.2)$$

denkleminle fark Fourier hesaplamaları yapılabilir. Bu yöntemde ağır atomların konumlarında pikler küçüktür. Fakat hafif atomların pikleri ortaya çıkacağından bunlar ağır atomların piklerine göre daha büyük pik verirler. İncelediğimiz kristalde hidrojen atomlarının konumları fark Fourier'i kullanılarak SHELX-76 bilgisayar programıyla hesaplanmıştır. Fark Fourier'inin nasıl kullanıldığı Şekil 9.1.'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 9.1. (a) F_0 ve (b) ΔF sentezi.

10. ATOMSAL PARAMETRELERİN EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİYLE İNCELTİLMESİ

Atomal parametrelerin duyarlı tayini için en küçük kareler yöntemine göre bunların inceltilmesi yapılır. Bu işlem şu şekilde yapılmaktadır. Hesaplanan yapı faktörleri teorik modeli gösterirken deneysel verilerden elde edilen yapı faktörleri gerçek modeli temsil ederler. Her iki model için yansıma düzlemleri aynıdır. Hesaplanan yapı faktörleri atom parametrelerinde küçük değişiklikler yapılarak deneysel verilere yakın kristal yapı faktörleri elde edilir. F_o ile F_c değerleri birbirlerine ne kadar yakınsa kristal yapıyı tanımlayan parametrelerde o kadar iyi inceltilmiş olarak kabul edilebilir. Kristal yapının tanımlanmasının doğruluk derecesi

$$R = \frac{\sum w||F_o| - K|F_c||}{\sum w|F_o|} \quad (10.1)$$

w : ağırlık fonksiyonu

denklemlerle anlaşılır. R'ye güvenilirlik faktörü denir. Atomal parametrelerin duyarlı tayininde sadece R güvenilirlik parametresinin yeteri kadar iyi olması inceltme işleminin bittiğini göstermez. $\frac{\text{sonkayma}}{\text{standartsapma}}$ oranının % 5 'ten küçük olması ve atom koordinatlarının hatalarının % 1'den küçük olması, skala faktörünün değerleri inceltme işleminin doğruluk derecesini gösterir.

Atomal parametrelerin inceltmesi işlemi SHELX-76 Fortran programıyla A.Ü.Bilgi İşlem Merkezinde VAX 11/750 bilgisayarında yapılmıştır.

İnceltme işlemine ilk önce hidrojen atomları dahil edilmemiştir.

Hidrojen dışındaki atomların hareketlerinin izotropik oldukları kabul edilerek atomal parametrelerin inceltme işlemine başlanılmıştır. Bu aşamada skala faktörü, atomların kesirsel koordinatları ve atomların (izotropik hareket ettikleri varsayılarak) sıcaklık parametreleri (farklı atomlar için farklı değerlerde) inceltme işlemine tabi tutulmuştur.

Daha sonraki aşamada hidrojen atomlarının koordinatları fark Fourier sentezine göre hesaplanmıştır. Hesaplanan hidrojen atom koordinatlarıyla birlikte kristaldeki bütün atomların izotropik olarak hareket ettikleri kabul edilerek inceltme işlemi tekrar yapılmıştır.

R güvenilirlik parametresinin yeteri kadar küçük olması, $\frac{\text{sonkayma}}{\text{standartsapma}}$ oranının % 5 'ten küçük olması ve atom koordinatlarının hatalarının % 1 'den küçük olmasından dolayı parametrelerin inceltmesi işlemine son verilmiştir.

Tablo 10.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin izotropik incelenmesi sonuçları.

Atom	x	y	z	$U \cdot 10^{-2}$
Ni(1)	0.30763 (10)	0.01626 (9)	0.25036 (9)	2.82238 (2317)
N(1)	0.2143 (15)	-0.1140 (12)	0.3104 (5)	3.0741 (2393)
N(2)	0.2089 (16)	-0.1199 (13)	0.1859 (6)	3.6555 (2664)
O(1)	0.3666 (9)	0.1768 (9)	0.3085 (3)	3.0971 (1939)
O(2)	0.3395 (10)	0.1859 (10)	0.1964 (4)	3.8728 (2102)
O(3)	0.5531 (6)	-0.0739 (5)	0.2521 (5)	3.2008 (1106)
C(1)	0.1796 (21)	-0.0813 (15)	0.3588 (6)	4.7371 (3551)
C(2)	0.1753 (16)	-0.0657 (12)	0.1344 (5)	2.8588 (2523)
C(3)	0.2171 (14)	0.0861 (12)	0.3881 (5)	2.6526 (2465)
C(4)	0.1999 (18)	0.0676 (14)	0.1158 (6)	4.0990 (3124)
C(5)	0.1562 (21)	0.0870 (18)	0.4388 (7)	5.7850 (4187)
C(6)	0.3039 (21)	0.1955 (14)	0.1431 (6)	3.4560 (3099)
C(7)	0.1762 (21)	0.2256 (17)	0.4674 (7)	5.7340 (3827)
C(8)	0.3316 (21)	0.3413 (18)	0.1149 (7)	4.7393 (3577)
C(9)	0.2886 (22)	0.3620 (20)	0.4402 (8)	6.2458 (4744)
C(10)	0.1527 (16)	0.1164 (15)	0.0566 (6)	3.8820 (3032)
C(11)	0.3389 (18)	0.3266 (17)	0.3882 (7)	4.0684 (3245)
C(12)	0.1981 (20)	0.2524 (17)	0.0312 (7)	5.5468 (3619)
C(13)	0.2976 (20)	0.1948 (14)	0.3577 (6)	3.3820 (3147)
C(14)	0.2743 (19)	0.3467 (18)	0.0597 (7)	4.8834 (3844)
C(15)	0.1805 (18)	-0.2849 (14)	0.2974 (5)	4.0343 (2977)
C(16)	0.1861 (18)	-0.2838 (13)	0.1921 (6)	3.9883 (2881)
C(17)	0.0808 (10)	-0.3151 (8)	0.2573 (5)	3.6608 (2082)

Tablo 10.2. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin anizotropik incelemesi sonucunda bulunan atomsal koordinatlar.

Atom	x	y	z
Ni(1)	0.30757 (5)	0.01634 (4)	0.25001 (5)
N(1)	0.2143 (14)	-0.1140 (12)	0.3104 (5)
N(2)	0.2089 (13)	-0.1199 (11)	0.1859 (4)
O(1)	0.3554 (12)	0.1771 (11)	0.3047 (4)
O(2)	0.3525 (13)	0.1838 (10)	0.1931 (4)
O(3)	0.5528 (3)	-0.0740 (2)	0.2499 (6)
C(1)	0.1878 (18)	-0.0771 (15)	0.3616 (6)
C(2)	0.1675 (17)	-0.0662 (16)	0.1365 (5)
C(3)	0.2185 (15)	0.0827 (14)	0.3849 (5)
C(4)	0.2014 (17)	0.0744 (13)	0.1132 (6)
C(5)	0.1546 (24)	0.0961 (21)	0.4419 (8)
C(6)	0.3067 (15)	0.1968 (16)	0.1463 (6)
C(7)	0.1835 (21)	0.2354 (20)	0.4670 (6)
C(8)	0.3320 (21)	0.3408 (21)	0.1124 (6)
C(9)	0.2867 (23)	0.3544 (21)	0.4399 (8)
C(10)	0.1542 (22)	0.1108 (21)	0.0588 (7)
C(11)	0.3403 (21)	0.3238 (17)	0.3859 (6)
C(12)	0.1937 (24)	0.2442 (22)	0.0308 (8)
C(13)	0.2984 (14)	0.1936 (14)	0.3595 (4)
C(14)	0.2749 (21)	0.3522 (16)	0.0596 (5)
C(15)	0.1815 (20)	-0.2903 (12)	0.3022 (6)
C(16)	0.1851 (16)	-0.2747 (13)	0.1967 (5)
C(17)	0.0813 (51)	-0.3156 (40)	0.2520 (10)
H(1)	0.1350	-0.1520	0.3859
H(2)	0.1162	-0.1318	0.1107
H(3)	0.0923	0.0195	0.4607
H(4)	0.2014	0.0744	0.1132
H(5)	0.0923	0.0195	0.4607
H(6)	0.3067	0.1968	0.1463
H(7)	0.1356	0.2473	0.5032
H(8)	0.3942	0.4189	0.1295
H(9)	0.3080	0.4361	0.4609
H(10)	0.0931	0.0299	0.0389
H(11)	0.4026	0.4037	0.3673
H(12)	0.1592	0.2581	-0.0073
H(13)	0.2984	0.1936	0.3595
H(14)	0.2749	0.3522	0.0596
H(15)	0.1815	-0.2903	0.3022
H(16)	0.1851	-0.2747	0.1967
H(17)	0.1815	-0.2903	0.3022
H(18)	0.1851	-0.2747	0.1967

Tablo 10.3. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin anizotropik incelemesi sonucunda bulunan veriler. Isısal titreşim genlikleri 10^{-2} ile çarpılacaktır.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Ni(1)	2.758	2.312	3.665	-0.102	0.321	0.964	2.912(83)
N(1)	3.909	2.648	4.752	-1.054	-0.351	0.225	3.770(305)
N(2)	2.250	2.690	4.720	1.210	-0.790	-0.520	3.220
O(1)	4.453	4.425	3.262	-0.205	0.986	1.304	4.047(490)
O(2)	5.463	2.267	2.755	-1.253	-1.894	-1.608	3.495(461)
O(3)	3.627	2.399	3.621	-0.022	1.102	-0.468	3.216(167)
C(1)	3.241	2.188	6.536	1.034	0.179	1.199	3.989(590)
C(2)	2.137	5.099	2.350	0.621	-1.410	-1.376	3.195(542)
C(3)	2.791	5.300	3.829	1.836	-0.487	-1.993	3.974(640)
C(4)	3.612	3.273	3.580	-0.955	-0.653	-2.783	3.488(590)
C(5)	7.124	5.676	4.871	1.110	-0.535	0.082	5.890(840)
C(6)	2.716	3.752	5.329	0.409	0.867	-0.302	3.932(393)
C(7)	6.584	7.994	3.206	-1.295	2.516	-0.387	5.928(986)
C(8)	4.941	3.587	3.156	0.055	0.628	1.078	3.895(607)
C(9)	6.529	7.500	4.698	-1.103	-0.958	-0.898	6.242(1.073)
C(10)	4.861	6.760	3.375	0.220	-1.645	-2.753	4.910(807)
C(11)	5.060	4.332	4.426	-0.163	1.590	-0.229	4.606(707)
C(12)	10.388	6.528	3.054	0.926	0.189	1.135	6.656(1.043)
C(13)	3.320	3.800	1.350	0.230	0.580	-0.160	2.583
C(14)	8.199	4.727	3.164	1.574	-0.751	1.475	5.363(963)
C(15)	5.680	4.400	5.500	0.400	0.500	0.300	5.193
C(16)	4.121	1.314	7.688	-0.988	-1.607	-0.625	4.374(303)
C(17)	3.557	2.709	9.561	-0.803	2.677	1.808	5.276(307)

Tablo 10.4. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinde atomlararası bağ uzunlukları.

Atomlar	Bağ uzunlukları (Å)
Ni(1) - O(1)	1.974
Ni(1) - O(2)	2.051
Ni(1) - O(3)	2.015
Ni(1) - N(1)	1.987
Ni(1) - N(2)	2.099
O(1) - C(13)	1.399
O(2) - C(6)	1.185
N(1) - C(1)	1.291
N(1) - C(15)	1.596
N(2) - C(2)	1.320
N(2) - C(16)	1.409
C(1) - C(3)	1.542
C(2) - C(4)	1.391
C(3) - C(5)	1.462
C(3) - C(13)	1.305
C(4) - C(6)	1.564
C(5) - C(7)	1.393
C(6) - C(8)	1.528
C(7) - C(9)	1.464
C(8) - C(14)	1.348
C(9) - C(11)	1.390
C(4) - C(10)	1.395
C(10) - C(12)	1.394
C(11) - C(13)	1.356
C(12) - C(14)	1.332
C(15) - C(17)	1.443
C(16) - C(17)	1.587

Tablo 10.5. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinde atomlararası bağ açıları.

Atomlar	Açılar ($^{\circ}$)	Atomlar	Açılar ($^{\circ}$)
O(1) - Ni(1) - O(2)	83.89	O(2) - C(6) - C(4)	124.48
O(1) - Ni(1) - O(3)	96.92	O(2) - C(6) - C(8)	123.60
O(2) - Ni(1) - O(3)	97.80	C(4) - C(6) - C(8)	111.78
O(1) - Ni(1) - N(1)	89.79	C(5) - C(7) - C(9)	121.96
O(2) - Ni(1) - N(1)	165.95	C(6) - C(8) - C(14)	121.85
O(3) - Ni(1) - N(1)	95.41	C(7) - C(9) - C(11)	115.52
O(1) - Ni(1) - N(2)	166.41	C(4) - C(10) - C(12)	126.64
O(2) - Ni(1) - N(2)	88.94	C(9) - C(11) - C(13)	123.53
O(3) - Ni(1) - N(2)	95.48	C(10) - C(12) - C(14)	117.18
N(1) - Ni(1) - N(2)	94.57	O(1) - C(13) - C(3)	120.33
Ni(1) - O(1) - C(13)	130.57	O(1) - C(13) - C(11)	117.46
Ni(1) - O(2) - C(6)	131.28	C(3) - C(13) - C(11)	122.05
Ni(1) - N(1) - C(1)	127.38	C(8) - C(14) - C(12)	125.76
Ni(1) - N(1) - C(15)	122.22	N(1) - C(15) - C(17)	109.77
C(1) - N(1) - C(15)	110.09	N(2) - C(16) - C(17)	116.20
Ni(1) - N(2) - C(2)	122.76	C(15) - C(17) - C(16)	114.15
Ni(1) - N(2) - C(16)	117.95		
C(2) - N(2) - C(16)	119.28		
N(1) - C(1) - C(3)	123.87		
N(2) - C(2) - C(4)	130.12		
C(1) - C(3) - C(5)	111.61		
C(1) - C(3) - C13	126.29		
C(5) - C(3) - C13	122.02		
C(2) - C(4) - C(6)	120.59		
C(2) - C(4) - C(10)	122.71		
C(6) - C(4) - C(10)	116.59		
C(3) - C(5) - C(7)	115.41		

Tablo 10.6. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin molekül yapısında seçilmiş bazı düzlemler, düzlem denklemleri ve atomların düzlemlere olan uzaklıkları.

Düzlem	Düzlemi oluşturan atomların düzlem denklemleri	Atomların düzleme dik uzaklıkları (Å)
1	$6.9865X-3.3318Y-0.2760Z=1.8640$	Ni(1) 0.1794; O(1) -0.0368 N(1) -0.0547; N(2) -0.0388 O(2) -0.0491
2	$6.9827X-3.3420Y-0.2545Z=1.8051$	O(1) 0.0075; O(2) -0.0073 N(1) -0.0068; N(2) 0.0065
3	$6.8470X-2.9810Y+6.0144Z=3.6427$	Ni(1) -0.0816; O(1) 0.0954 N(1) 0.0314; C(1) 0.0475 C(3) -0.0783; C(13) -0.0145
4	$6.7308X-3.1459Y-6.6958Z=0.4393$	Ni(1) -0.0948; O(2) 0.0622 N(2) 0.0989; C(2) -0.0177 C(4) -0.0753; C(6) 0.0256
5	$-1.1333X+8.7673Y-0.6118Z=-1.1549$	Ni(1) 0.7966; O(3) -0.2733 N(1) -0.2770; N(2) -0.2463
6	$-5.2949X+6.3111Y+0.5790Z=-2.2218$	Ni(1) 0.8411; O(3) -1.0277 N(1) 0.5475; N(2) 0.4672 C(15) -0.3963; C(16) -0.3777 C(17) -0.0541;
7	$6.6787X-3.1180Y-7.2989Z=0.3145$	Ni(1) -0.1363; O(2) 0.0574 N(2) 0.0974; C(2) 0.0142 C(4) -0.0271; C(6) 0.0527 C(8) 0.0199; C(10) -0.0597 C(12) -0.0070; C(14) -0.0115
8	$6.7017X-3.0795Y+7.2037Z=3.9797$	Ni(1) -0.1676; O(1) 0.0516 N(1) 0.0437; C(1) 0.1207 C(3) 0.0025; C(5) -0.0562 C(7) -0.1111; C(9) 0.0195 C(11) 0.0832; C(13) 0.0136

Tablo 10.7. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinde seçilen düzlemler arası açılar .

Düzlem	Düzlem	Açı (°)
1	2	0.09
1	3	15.20
1	4	15.47
1	5	120.68
1	6	156.69
1	7	18.06
1	8	16.97
2	3	15.16
2	4	15.53
2	5	120.75
2	6	156.76
2	7	18.01
2	8	17.03
3	4	30.60
3	5	118.36
3	6	150.57
3	7	3.10
3	8	32.10
4	5	118.53
4	6	152.38
4	7	33.51
4	8	1.50
5	6	36.09
5	7	118.97
5	8	118.22
6	7	149.78
6	8	151.58
7	8	35.01

Tablo 10.8 $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinde çeşitli atomların çevresindeki bağ açılarının toplamı .

Atom	Derece ($^{\circ}$)
C(3)	359.92
C(4)	359.89
C(6)	359.86
C(13)	359.84
N(1)	359.69
N(2)	359.99
Ni(1)	357.19

Tablo 10.9. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristali için dihedral açılar .

Tip 1	Açı (°)	Tip 2	Açı (°)
O(2) Ni(1) O(1) C(13)	153.75	O(3) Ni(1) O(1) O(2)	97.15
O(3) Ni(1) O(1) C(13)	-109.10	N(1) Ni(1) O(1) O(2)	-167.43
N(1) Ni(1) O(1) C(13)	-13.68	N(1) Ni(1) O(1) O(3)	95.42
N(2) Ni(1) O(1) C(13)	95.23	N(2) Ni(1) O(1) O(2)	-58.52
O(1) Ni(1) O(2) C(6)	-157.04	N(2) Ni(1) O(1) O(3)	-155.67
O(3) Ni(1) O(2) C(6)	-106.79	N(2) Ni(1) O(1) N(1)	108.91
N(1) Ni(1) O(2) C(6)	-93.34	O(3) Ni(1) O(2) O(1)	-96.17
N(2) Ni(1) O(2) C(6)	11.41	N(1) Ni(1) O(2) O(1)	63.70
O(1) Ni(1) N(1) C(1)	6.74	N(1) Ni(1) O(2) O(3)	159.87
O(1) Ni(1) N(1) C(15)	-166.20	N(2) Ni(1) O(2) O(1)	168.44
O(2) Ni(1) N(1) C(1)	-56.31	N(2) Ni(1) O(2) O(3)	-95.38
O(2) Ni(1) N(1) C(15)	130.75	N(2) Ni(1) O(2) N(1)	104.74

Tip 3	Açı (°)
C(15) Ni(1) N(1) C(1)	172.94
C(16) Ni(1) N(1) C(1)	180.00
C(11) O(1) C(13) C(3)	-175.53
C(8) O(2) C(6) C(4)	-175.29
C(13) C(1) C(3) C(5)	-176.88
C(10) C(2) C(4) C(6)	-176.09
C(11) C(3) C(13) O(1)	175.32
C(8) C(4) C(6) O(2)	175.77
C(3) C(11) C(13) O(1)	-175.45
C(15) Ni(1) N(1) C(1)	172.94

11. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Difraktometre ile yapılan deneysel çalışmalar Tablo 11.1.' de kısaca listelenmiştir. Nicolet R3 difraktometresinden ($\lambda_{MoK\alpha} = 0.71069 \text{ \AA}$) elde edilen şiddet verilerine ψ yöntemine göre soğurma düzeltmesi faktörü uygulanmıştır. $T_{mak} = 0.87$ ve $T_{min} = 0.75$ olarak hesaplanmıştır. Güvenirlik katsayısı $R = 0.047$ olarak hesaplanmıştır.

Kristal yapının çözümlenmesine difraktometreden elde edilen X-ışını kırınımı şiddet verilerinin SHELXS-86 programıyla değerlendirilmesiyle başlanılmıştır. Direkt yöntemle kristal yapıdaki atomların koordinatları hesaplanmıştır. Tablo 8.1.'den de görüleceği gibi moleküldeki tüm atomların koordinatları direkt yöntemle bulunamamıştır. Hafif atomların koordinatları (H atomu gibi) bu yöntemle hesaplanamamaktadır. Programın çıktısında atomlar pik yüksekliğine göre sıralanırlar ve her atoma bir numara verilir. Programın çıktısındaki en büyük pik nikel atomunundur. Diğer atomların koordinatları pik yüksekliklerinden, simetri işlemlerinden ve SHELXS-86 programının çizdiği molekülden bulunmuştur.

Sonraki aşamada atomsal parametrelerin daha duyarlıklı elde edilmesi ve hidrojen atomlarının konumlarının hesaplanması için SHELX-76

programından faydalanılmıştır. Atomların izotropik olarak hareket ettikleri kabul edilerek atomsal parametreler incelenmiştir. Atomlara ait izotropik sıcaklık faktörleri nikel, oksijen, azot ve karbon atomları için sırasıyla 0.03, 0.04, 0.04, 0.05 Å² olarak alınmıştır. En küçük kareler metodunun 6 kez uygulanması ile duyarlı izotropik atomsal parametreler elde edilmiş olur. Tablo 10.1.' de atomsal parametreler listelenmiştir. İzotropik incelemeden sonra fark Fourier yöntemi uygulanarak hidrojen atomlarının koordinatları elde edilmiştir.

Atomlar her doğrultuda aynı ısısal titreşim tensörleriyle hareket etmezler. Bu yüzden atomların anizotropik incelenmesine geçilmiştir.

Anizotropik atomsal parametreler kullanılarak en küçük kareler metodu 4 kez uygulanmıştır. Bu uygulama sonunda atomlar duyarlı atomsal parametreleriyle, ısısal titreşim tensörleri bulunmuştur. Bu incelemeden en yüksek elektron yoğunluğu 0.45 e Å⁻³ olarak bulunmuştur. Fark Fourier yöntemi bu aşamada tekrar edilmiş ve elde edilen veriler Tablo 10.2. ve Tablo 10.3.' te listelenmiştir.

Tablo 10.4.' te moleküldeki bağ yapan atomların bağ uzunlukları listelenmiştir. Tablo 11.2.' de Ni-O ve Ni-N bağ uzunlukları karşılaştırması

yapılmıştır. Kare düzlem yapıya sahip 5 bileşikten elde edilen ortalama Ni-O ve Ni-N bağ uzunlukları sırasıyla 1.827 ve 1.916 Å' dır. Cambridge Structure Database' den elde edilen oktahedral yapıya sahip 104 bileşikten bu uzaklıklar 2.084 ve 2.110 Åolarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise 2.043 ve 2.013 Å' bulunmuştur. Bu verilere göre koordinasyon sayısı arttıkça Ni-O ve Ni-N bağ uzunluklarında artışı gözlenmiştir..

Molekülün şeklini ortaya çıkartabilmek için XANADU programıyla çeşitli kristalografik hesaplamalar yapılmıştır. Tablo 10.5.' teki bağ açıları verileri bu programdan elde edilmiştir. Bu programla ayrıca dihedral açılar, çeşitli düzlemler arası açılar hesaplanmıştır. Benzen halkasındaki açılarının ortalaması 119.95°' dir. Bu teorik olan 120°' ye çok yakındır. Fenil gruplarındaki C-C bağ uzunlukları ortalaması ise 1.411 Åolarak hesaplanmıştır. Bu değerler diğer Schiff bazlarıyla yapılan çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında iyi bir uyum içindedir. Bağ yapan bazı atomların bağ açılarının toplamı hesaplanmış ve Tablo 10.8.' de gösterildiği gibi Nikelin çevresindeki (N(1),N(2),O(1),O(2)) atomlarla yaptığı bağ açılarının toplamı 357.19°' dir. Bu değer nikel atomunun bulunduğu N(1),N(2),O(1),O(2) düzleminden dışarıda olduğunu gösterir. Tablo 10.6.' da kristalin molekül yapısında seçilmiş bazı düzlem denklemleri ve atomların bu düzlemlerden

uzaklıkları verilmiştir. Şekil 11.1.' den görüleceği gibi nikel atomu N(1),N(2), O(1),O(2) atomlarıyla birlikte oluşturdukları düzlemden 0.1794 Å kadar uzaklıktadır. Fakat N(1),N(2),O(1),O(2) atomları bir düzlem oluşturmaktadırlar. Molekül şekillerden görüleceği gibi ortasından bükülmüş gibidir.

KRISTALL programının çizdiği, moleküllerin birim hücre içerisindeki yerleşimleri değişik bakış açılarından Şekil 11.2., Şekil 11.3. ve Şekil 11.4.' te gösterilmiştir. Şekil 11.5.'te hidrojen atomlarıyla birlikte bütün atomlar titreşim elipsoidleriyle çizilmiştir.

Molekülleri birbirine bağlayan O(1)-H...O(3) ve O(2)-H...O(3) bağları vardır. Bu bağ uzunlukları sırasıyla 2.662 ve 2.649 Å' dür. Ayrıca en yakın metal...metal uzaklıkları 5.300 Åolarak hesaplanmıştır.

Tablo 11.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni.H_2O$ Kristalinin difraktometre ile yapılan deneysel çalışmaları.

Difraktometre	: Nicolet R3
Dalga boyu($MoK\alpha$)	: 0.71069 Å
Kristal boyutları	: 0.2x0.15x0.10 mm
Soğurma büteltmesi	: ψ yöntemine göre
T_{mak}	: 0.87
T_{min}	: 0.75
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (maksimum)	: 0.702 Å ⁻¹
$h_{mak} \ k_{mak} \ l_{mak}$: 8 9 26
$2\theta_{maksimum}$: 59.86°
Toplam yansıma sayısı	: 2296
Toplam simetriden bağımsız Yansıma Sayısı (gözlenen)	1367 (1145)
Çizgisel soğurma katsayısı (μ)	: 12.81 cm ⁻¹
R_{int}	: 0.0163
$R = \frac{\sum_r F_o - F_c }{\sum_r F_o}$: 0.047
$R_w = \frac{\sum_r w F_o - K F_c }{\sum_r w F_o }$: 0.026
$S \sqrt{\left(\frac{\sum w (F_o - F_c)^2}{N_{REF} - NV}\right)}$: 0.81

Tablo 11.2. Nikel'li bileşiklere ait Ni-N, Ni-O ve diğer atomlararası uzaklıkları(Å).

(I),(II),(III) (Fernandes-G., vd. 1987)

(IV) (Elerman,Y., vd. 1991),

(V) (Akhtar, F., 1981).

(VI) Bu çalışma.

(VII) (Garcia-Granda, S., vd. 1990).

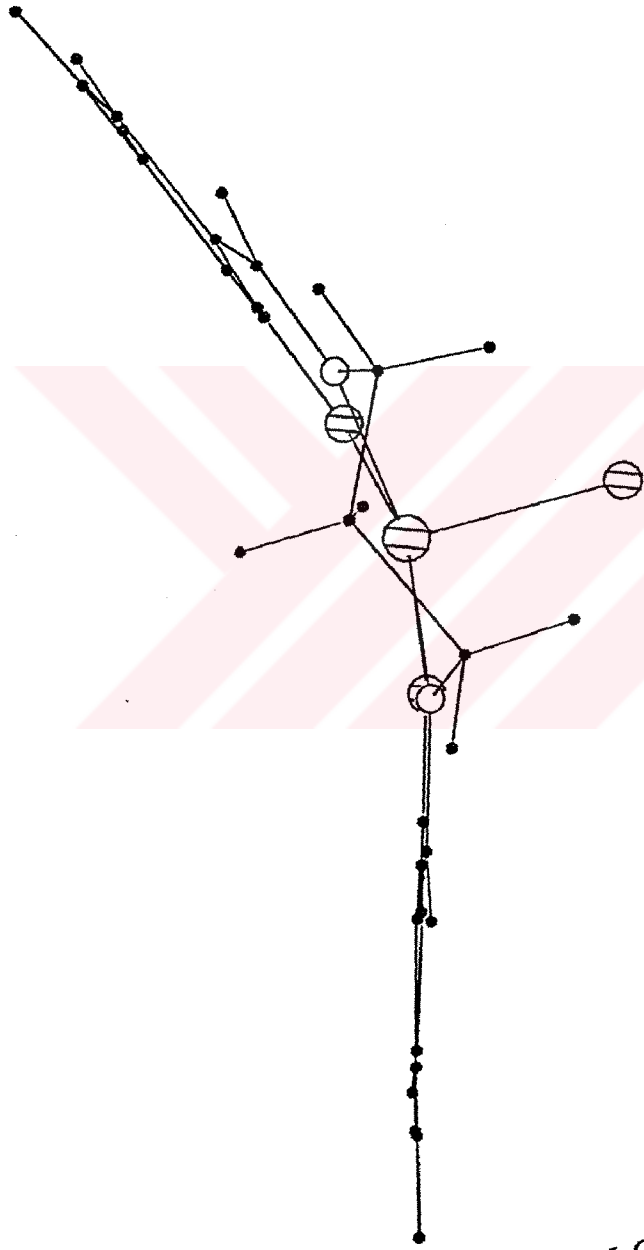
(VIII) (Poleti, D., vd. 1990).

(IX) (Stewart,J.M., vd. 1961).

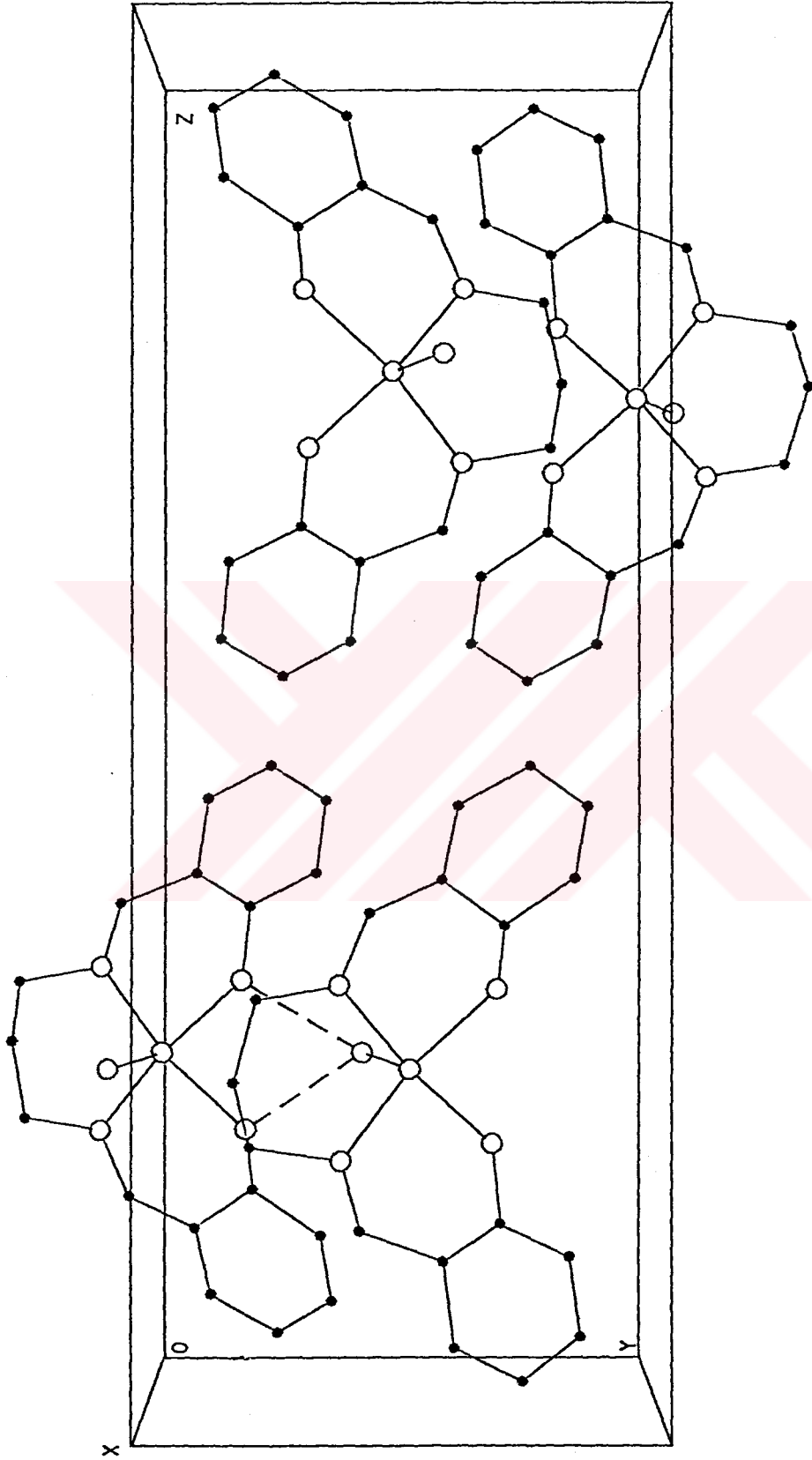
(X) (Elerman,Y. vd. 1991)

Koordinasyon		Ni-N	Ni-O	C(2)-N(2)
Kare düzlem	(I)	1.913(4)	1.829(2)	1.298(5)
		1.918(4)	1.828(2)	1.302(5)
	(II)	1.912	1.832(2)	1.297(4)
	(III)	1.941(3)	1.828(3)	1.279(6)
	(IV)	1.848(4)	1.804(4)	1.292(5)
	(V)	1.841(2)	1.850(2)	1.300(3)
Beşli	(VI)	2.043	2.013	1.320
Oktahedral	(VII)	2.105(4)	2.133(3)	—
	(VIII)	2.081(4)	2.053(3)	—
	(IX)	—	2.021	—
104 bileşikten elde edilen ortalama	(X)	2.084	2.110	1.295

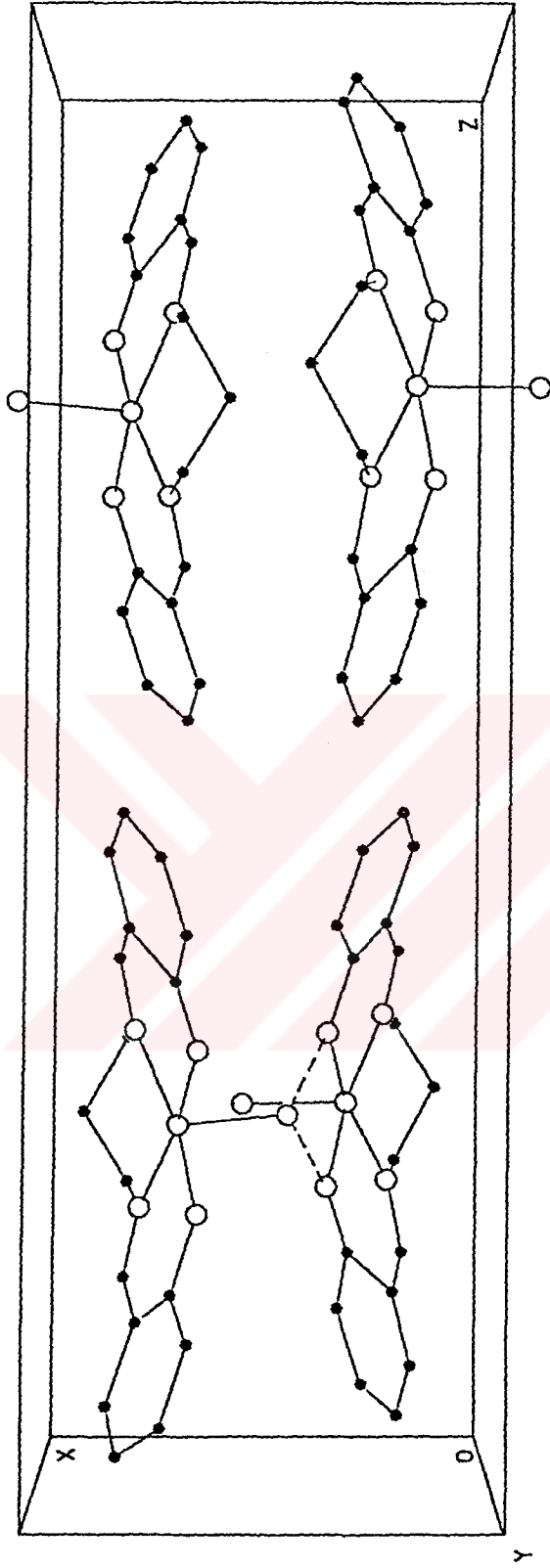
Koordinasyon		C(3)-C(13)	O(1)-C(13)
Kare düzlem	(I)	1.402(6)	1.323(5)
		1.401(7)	1.318(5)
	(II)	1.397(5)	1.305(4)
	(III)	1.427(6)	1.332(5)
	(IV)	1.422(8)	1.296(5)
	(V)	1.416(8)	1.309(3)
Beşli	(VI)	1.435	1.292
Oktahedral	(VII)	—	1.260(5)
	(VIII)	—	—
	(IX)	1.395	1.265



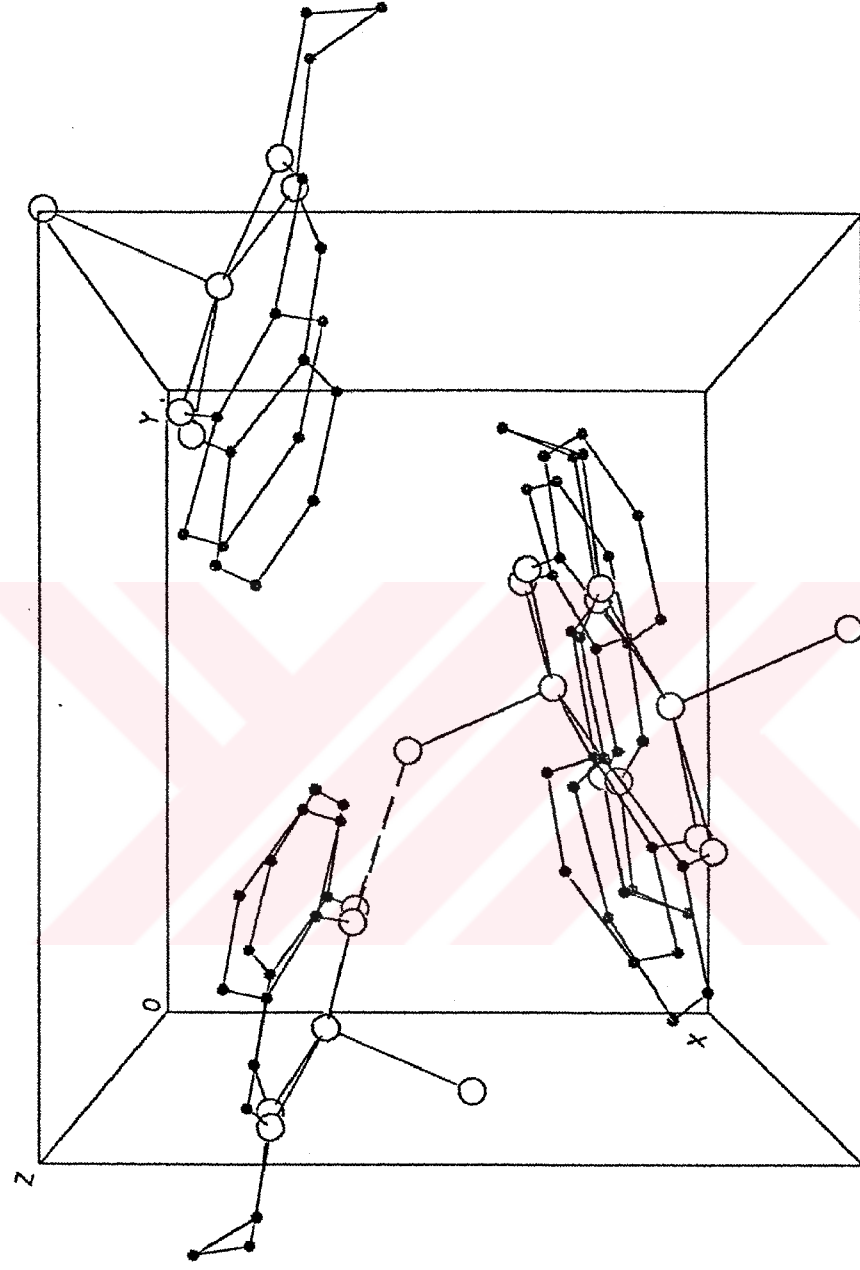
Şekil 11.1. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni \cdot H_2O$ molekülü.



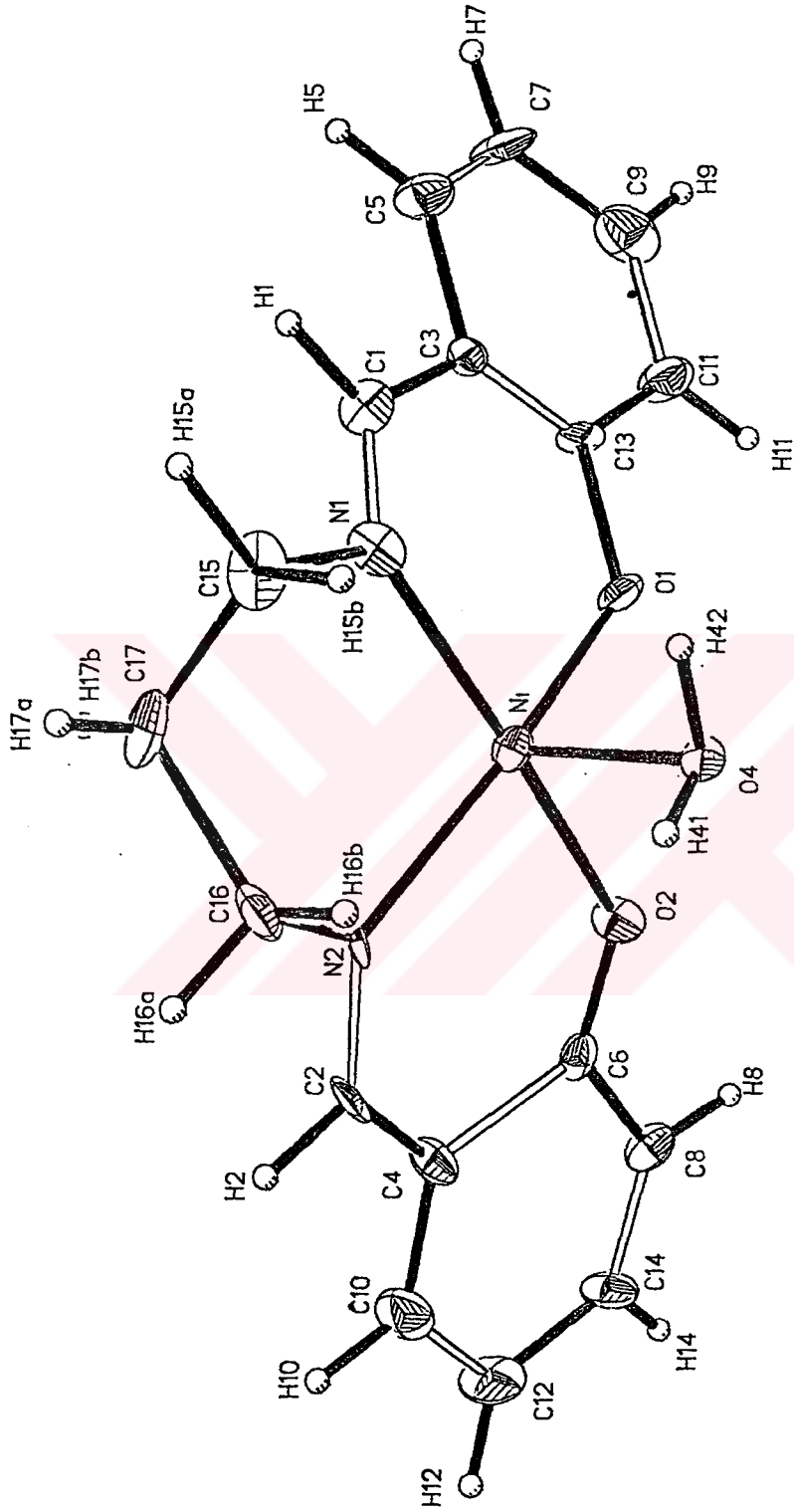
Şekil 11.2. Birim hücrenin a doğrultusundan görünüşü.



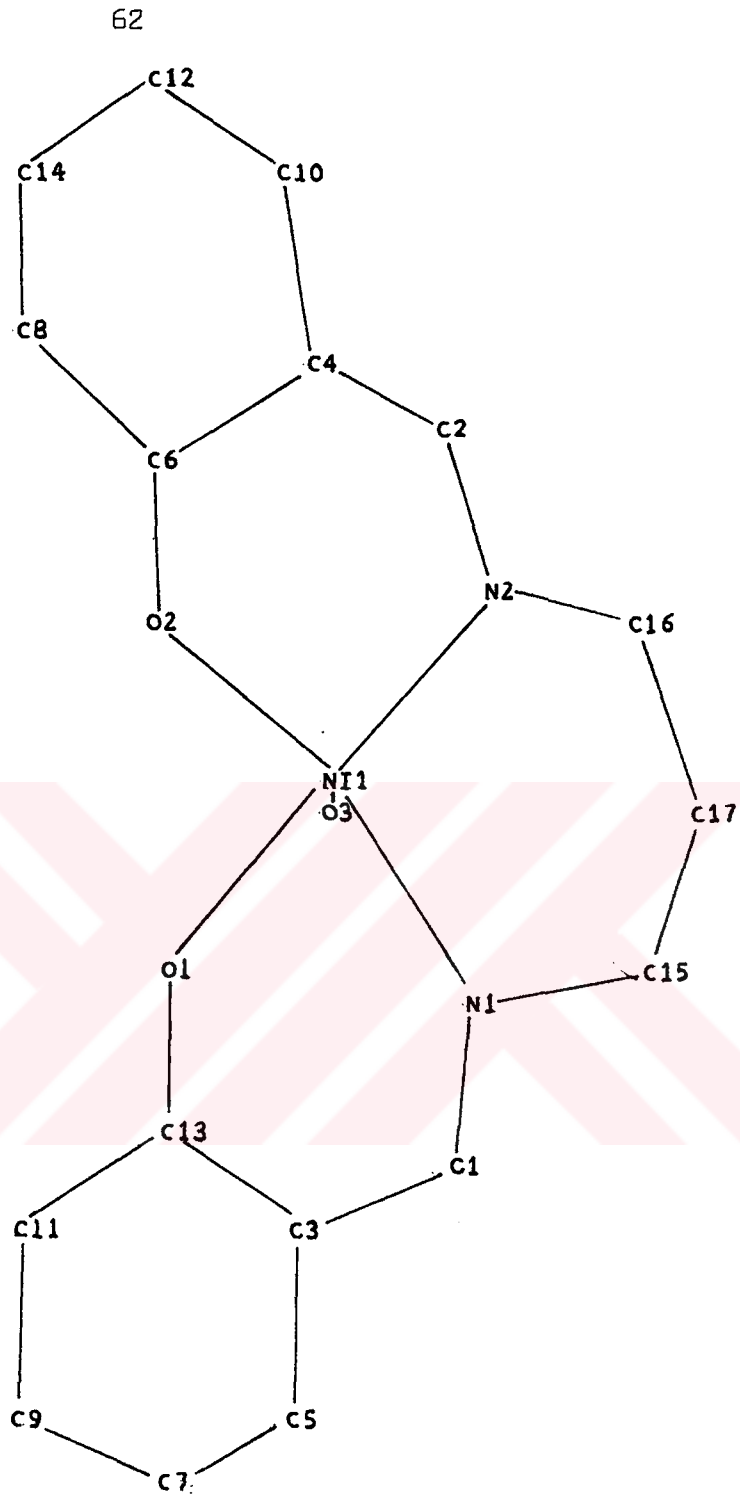
Şekil 11.3. Birim hücrenin b doğrultusundan görünüşü.



Şekil 11.4. Birim hücrenin c doğrultusundan görünüşü.



Şekil 11.5. Molekülün ısısal titreşim elipsoidleri.
Hidrojen atomları da gösterilmiştir.



Şekil 11.6. $C_{17}H_{16}N_2O_2Ni \cdot H_2O$ molekülü

K A Y N A K L A R

AKHTAR,F. 1981. The Structure of N,N'-Ethylenebis [(2-hydroxy-1-naphthyl) methaniminato] nickel (II), Acta Cryst. B37,84-88.

ATAKOL,O. 1986. Doktora Tezi.

AZAROFF,L.V. 1968. Elements of X-Ray Crystallography.165-170.

ELERMAN,Y.,PAULUS,E.F. and FUESS,H. 1991. Structure of { 1-[(2-Hydroxyphenyl) iminomethyl] naphthalen-2-olato-O,O',N]-piperidene nickel (II) .Acta Cryst.C47,70-72.

ELMALI, A. 1990.Yüksek Lisans Tezi. 3-13.

FERNANDEZ-G, M.J., ROSALES-HOZ, M., RUBIO-ARROYO, M.F.,

SALCEDO, R. TOSCANO, R.A. and VELA, A. 1987.Synthesis Crystal Structure and EHMO Calculations for the Nickel(II) Complexes of Imines Derived from Salicylaldehyde, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde, and 3-Hydroxy-2 naphthaldehyde. Inorg.Chem. 26, 349-357.

GARCIA-GRANDA, S., DIAZ, M.R., BARRIO C. & GOMEZ-BELTRA,F. 1990.Structure of Bis (aceto) bis (meso-1,2-diphenyl-1,2-ethanediamine) nickel(II) Trihydrate, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2].3\text{H}_2\text{O}$. Acta Cryst. C46, 377-379.

POLETI, D. and STOJAKOVIC, D.R., PRELESNI, B.V., MANOJLOVIC-

MUIR, Lj. 1990. Structure of Triaqual[1,2-benzenedicarboxylato(2-)]

(1,10-phenathroline)nickel(II) monohydrate (I) and Triaqual

[1,2-benzenedicarboxylato(2-)][dipyridylamine]-nickel(II)

Dihydrate(II). Acta Cryst. C46, 399-402.

SHELDRICK, G.M. (1976, 1985). XANADU, SHELX-76, SHELXS-86.

Program for crystal structure determination.

Univ. of Cambridge, England.

STEWART, J.M., LINGAFELTER, E.C. and BREAZEALA, J.D. 1961.

The Crystal Structure of Diaqabis(salicylaldehydato)Nickel.

Acta Cryst. 14, 888-891.

STOUT, G.H. and JENSEN, L.H. 1970. X-Ray Structure Determination.

234-237, 315-338, 382-384,

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**