



**BAZI ORGANİK VE ORGANO-
METALİK KRİSTALLERİN KRİSTAL
YAPILARININ TAYİNİ
CEM CÜNEYT ERSANLI
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ORGANİK VE ORGANO-METALİK KRİSTALLERİN
KRİSTAL YAPILARININ TAYİNİ**

CEM CÜNEYT ERSANLI

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. AHMET ERDÖNMEZ**

SAMSUN-2004

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 29/09/2004 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı 'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet Erdönmez



Üye: Prof. Dr. Tuncer Hökelek



Üye: Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör



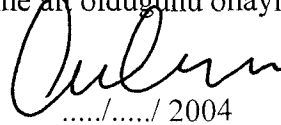
Üye: Prof. Dr. İsmet Şenel

Üye: Prof. Dr. Ahmet Turan Gürkanlı



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



...../...../ 2004

Prof. Dr. A. Nur ONAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, Schiff bazı olan ($C_{18}H_{20}ClN_3O_5$) “4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil)-metil]aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on”, ($C_{14}H_{13}NO_2$) “2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol”, ($C_{13}H_{10}N_2O_4$) “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil]aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” un kristal yapıları ve ayrıca ($C_{14}H_{12}N_2O_3$) “6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit”, ($C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$) “Bis(4-hidroksibenzoat- κ O)bis(nikotinamid- κ N)çinko (II)” ve ($C_{11}H_{11}NO_3S$) “Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” kristallerinin yapıları, tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri tam-matris en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri kullanılarak artırılmıştır.

$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$, Monoklinik, $P2_1/c$, $a=15,4723(2)\text{Å}$, $b=10,5669(8)\text{Å}$, $c=11,1850(8)\text{Å}$, $\beta=98,900(3)^\circ$, $V=1806,7(2)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_x=1,448\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{Å}$, $\mu=0,25\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,037$, $wR=0,105$, $S=1,04$, $F(000)=824$.

“4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil)etil]aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” bileşiği *trans* konfigürasyona sahiptir ve iki fenil halkası arasındaki dihedral açı $35,6(2)^\circ$ olarak bulunmuştur. N=N çift bağ uzunluğu $1,260(2)\text{Å}$ olarak bulunmuş olup bu değer literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Kristal yapıda moleküller, molekül içi N-H...O ve C-H...O moleküller arasında ise O-H...O ve C-H...O hidrojen bağlarına sahiptirler.

$C_{14}H_{13}NO_2$, Monoklinik, $P2_1/n$, $a=4,587(4)\text{Å}$, $b=19,742(2)\text{Å}$, $c=12,620(1)\text{Å}$, $\beta=94,872(7)^\circ$, $V=1138,6(2)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_x=1,326\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{Å}$, $\mu=0,09\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,044$, $wR=0,108$, $S=0,89$, $F(000)=480$.

“2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol” molekülünün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür. Düzlemsel bir yapıya sahip olduğundan dolayı termokromik özellik gösterir. Ayrıca yapının *fenol*-imin formunda olduğu tespit edilmiştir. Molekül içi O-H...O ve C-H...O ile moleküller arası O-H...O hidrojen bağı gözlenmiştir.

$C_{13}H_{10}N_2O_4$, Monoklinik, $P2_1/c$, $a=11,953(1)\text{\AA}$, $b=8,091(5)\text{\AA}$, $c=12,421(1)\text{\AA}$, $\beta=108,268(9)^\circ$, $V=1140,7(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,504\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,11\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,038$, $wR=0,108$, $S=1,04$, $F(000)=536$.

“2-[2-hidroksi-4-nitrofenil)aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” un *keto*-amin tautomerik yapıda olduğu görülmüştür. Aromatik halkaların düzlemleri arasındaki dihedral açı $10,79(4)^\circ$ dir. Yapıda molekül içi N-H...O ve moleküller arası O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları gözlenmiştir.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$, Ortorombik, $Pbcn$, $a=10,604(1)\text{\AA}$, $b=12,990(1)\text{\AA}$, $c=18,117(1)\text{\AA}$, $V=2495,6(4)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1,364\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,10\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,042$, $wR=0,100$, $S=0,84$, $F(000)=1072$.

“6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” molekülünün diğer azobenzen türevlerinde olduğu gibi yaklaşık düzlemsel olduğu görülmüştür. Aynı zamanda yapı *trans* konfigürasyona sahiptir. Yapıdaki C-O(hidroksil) [$1,342(2)\text{\AA}$], $-\text{N}=\text{N}-$ [$1,255(2)\text{\AA}$] ve C-N [$1,432(2)\text{\AA}$] bağ uzunluklarının literatürde bulunan yapılarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

$C_{26}H_{22}N_4O_8\text{Zn}$, Monoklinik, $P2_1/n$, $a=10,316(1)\text{\AA}$, $b=22,606(3)\text{\AA}$, $c=10,893(1)\text{\AA}$, $\beta=95,375(6)^\circ$, $V=2529,0(5)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,533\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073\text{\AA}$, $\mu=1,03\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,033$, $wR=0,095$, $S=1,04$, $F(000)=1200$.

“Bis(4-hidroksibenzoat- κ O)bis(nikotinamid- κ N)çinko (II)” kompleksi kristalografik olarak simetri merkezine sahip, mononükleer bir komplekstir. Kompleks iki 4-hidroksibenzoat ve iki nikotinamid (NA) ligandı içermektedir ayrıca 4-hidroksibenzoat ligandlarından biri bidentat ligand olarak davranırken diğerleri monodentat ligand olarak davranmaktadır.

$C_{11}H_{11}NO_3\text{S}$, Monoklinik, $P2_1/c$, $a=7,911(1)\text{\AA}$, $b=8,386(3)\text{\AA}$, $c=16,490(2)\text{\AA}$, $\beta=93,65(1)^\circ$, $V=1091,8(4)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,443\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,29\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,039$, $wR=0,126$, $S=1,03$, $F(000)=496$.

“Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” molekülünün yaklaşık olarak düzlemsel olduğu görülmüştür. Yapıdaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürdeki

benzer yapılarla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapıda moleküller arası C-H...O hidrojen bağı olduğu görülmüştür.



Anahtar kelimeler : Direkt yöntemler, Schiff bazları, *keto-fenol* tautomerisi, azo bileşikleri, nikotinamid.

ABSTRACT

In this study, the crystal structures of $(C_{18}H_{20}ClN_3O_5)$ “4-[(2-Chlorophenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)-methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one”, $(C_{14}H_{13}NO_2)$ “2-[2-(hydroxymethyl)phenyliminomethyl]phenol”, $(C_{13}H_{10}N_2O_4)$ “2-[2-hydroxy-4-nitrophenyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one”, which are Schiff bases with $(C_{14}H_{12}N_2O_3)$ “6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde”, $(C_{26}H_{22}N_4O_8Zn)$ “Bis(4-hydroxybenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N)zinc(II)” and $(C_{11}H_{11}NO_3S)$ “Methyl 3-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)propanoate” molecules have been determined by single crystal x-ray diffraction technique. The structure were solved by direct methods and the atomic parameters were refined by full-matrix least-squares and difference-Fourier methods.

$C_{18}H_{20}ClN_3O_5$, Monoclinic, $P2_1/c$, $a=15,4723(2)\text{\AA}$, $b=10,5669(8)\text{\AA}$, $c=11,1850(8)\text{\AA}$, $\beta=98,900(3)^\circ$, $V=1806,7(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,448\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,25\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,037$, $wR=0,105$, $S=1,04$, $F(000)=824$.

“4-[(2-Chlorophenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one” complex has a *trans* configuration and it was found for $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ complex that the dihedral angle between two phenyl rings was $35,6(2)^\circ$. The N=N bond length is $1,260(2)\text{\AA}$ and this value is in a good agreement with the reported values. The crystal packing is stabilized by intra- [N-H...O and C-H...O] and inter-molecular [O-H...O ve C-H...O] hydrogen bonding interactions.

$C_{14}H_{13}NO_2$, Monoclinic, $P2_1/n$, $a=4,587(4)\text{\AA}$, $b=19,742(2)\text{\AA}$, $c=12,620(1)\text{\AA}$, $\beta=94,872(7)^\circ$, $V=1138,6(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,326\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,09\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,044$, $wR=0,108$, $S=0,89$, $F(000)=480$.

It was found that “2-[2-(hydroxymethyl)phenyliminomethyl]phenol” complex has a nearly planar structure. It also exhibits thermochromic feature due to the planarity in the structure. In addition to this feature it was determined to be in *fenol* form. Intra- [O-H...O and C-H...O] and inter-molecular O-H...O hydrogen bondings were observed.

$C_{13}H_{10}N_2O_4$, Monoclinic, $P2_1/c$, $a=11,953(1)\text{\AA}$, $b=8,091(5)\text{\AA}$, $c=12,421(1)\text{\AA}$, $\beta=108,268(9)^\circ$, $V=1140,7(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,504\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,11\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,038$, $wR=0,108$, $S=1,04$, $F(000)=536$.

2-[2-hydroxy-4-nitrophenyl)aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2*H*)-one” has *keto-amine* tautomeric structure with the angle of $10,79(4)^\circ$ between the planes of aromatic rings. In the structure, intra- [N-H...O] and inter-molecular [O-H...O and C-H...O] hydrogen bondings were observed.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$, Orthorhombic, $Pbcn$, $a=10,604(1)\text{\AA}$, $b=12,990(1)\text{\AA}$, $c=18,117(1)\text{\AA}$, $V=2495,6(4)\text{\AA}^3$, $Z=8$, $D_x=1,364\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,10\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,042$, $wR=0,100$, $S=0,84$, $F(000)=1072$.

It was seen that “6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde” complex was nearly planar as in the other azo-benzene derivatives. At the same time, the structure in question has *trans* configuration. The bond lengths of C-O(hydroxy) [$1,342(2)\text{\AA}$], $-N=N-$ [$1,255(2)\text{\AA}$] and C-N [$1,432(2)\text{\AA}$] are in agreement with the values of the structures reported previously.

$C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$, Monoclinic, $P2_1/n$, $a=10,316(1)\text{\AA}$, $b=22,606(3)\text{\AA}$, $c=10,893(1)\text{\AA}$, $\beta=95,375(6)^\circ$, $V=2529,0(5)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,533\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073\text{\AA}$, $\mu=1,03\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,033$, $wR=0,095$, $S=1,04$, $F(000)=1200$.

“Bis(4-hydroxybenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N)zinc(II)” complex, containing two 4- hydroxybenzoato and two nicotinamide (NA) ligands, is crystallographically centrosymmetric mononuclear complex. Besides, one of the 4-hydroxybenzoato ligand acts as bidentate ligand, while the other 4-hydroxybenzoato ligands act as monodentate ligands.

$C_{11}H_{11}NO_3S$, Monoclinic, $P2_1/c$, $a=7,911(1)\text{\AA}$, $b=8,386(3)\text{\AA}$, $c=16,490(2)\text{\AA}$, $\beta=93,65(1)^\circ$, $V=1091,8(4)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,443\text{g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71069\text{\AA}$, $\mu=0,29\text{mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{K}$, $R=0,039$, $wR=0,126$, $S=1,03$, $F(000)=496$.

It was seen that “Methyl 3-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)propanoate” was nearly planar. The bond lengths and angles in the structure are in the range of expected values. It has also been seen that there was inter-molecular C-H...O hydrogen bonding in the structure.



Key words : Direct methods, Schiff bases, *keto-fenol* tautomeric form, azo complexes, nicotinamide.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın her aşamasında yapıcı yaklaşım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım hocam sayın Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ'e öncelikle çok teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında takıldığım her noktada kapısını rahatlıkla çalabildiğim bilgi ve birikimlerinden bizi mahrum etmeyen Bölüm Başkanımız sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e; tezimin kimyasal boyutu ile ilgili yardım aldığım sayın Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU'na ve değerli öğrencilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Yeterlilik sınavımda tanıma olanağı bulduğum ve ilk karşılaştığımız andan itibaren çalışmalarına ivme kazandıran, yardım sever kişiliği ile beni çalışmalara motive eden sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e; tez izleme komitelerinde tezimin yapılandırılmasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım hocalarım sayın Dekanımız Prof. Dr. İsmet ŞENEL'e ve Prof. Dr. A. Turan GÜRKANLI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, doktora çalışmam boyunca sevgi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Elif'e ve aile büyüklerime en içten teşekkür ederim.

Arş. Gör. C. Cüneyt ERSANLI

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI KIRINIMI KURAMI	4
2.1. Kristal Yapılar	4
2.2.1. Kristal Sistemleri ve Uzay Grubu	4
2.2.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	6
2.3. X-Işınlari ve Elde Edilmesi	7
2.4. X-Işınlariının Kristallerden Saçılması	9
2.5. X-Işınlari Spektrometresi	10
2.6. Bragg Yansımalarının Şiddeti	11
2.6.1. X-Işınlariının Birim Hücreden Saçılması	11
2.6.2. Yapı Faktörü	12
2.6.3. Fourier Sentezi	12
2.6.4. Şiddet İfadesinin Düzeltilmesi	13
3. KRİSTAL YAPI TAYİNİ	16
3.1. Kristalografide Faz Sorunu	16
3.2. Patterson Yöntemi	16
3.3. Direkt Yöntemler	18
4. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ	20
4.1. İki Eksenli Gonyometre	20
4.2. Alan Dedektörleri	21
4.3. Image Plate (Görüntü Plakaları)	21
4.4. Görüntü Tabakasının Çalışma Prensibi	22
5. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMLENMESİ VE ARITILMASI	31
5.1. Kristal Yapının Çözümlemesi	31

5.2. Kristal Yapının Arıtılması	33
5.3. Molekül İçi ve Moleküller Arası Etkileşmelerin ve Bağların Analizi	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
6.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristali	39
6.1.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristalinin Elde Edilmesi	39
6.1.2. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	40
6.2. C₁₄H₁₃NO₂ Kristali	51
6.2.1. C₁₄H₁₃NO₂ Kristalinin Elde Edilmesi	51
6.2.2. C₁₄H₁₃NO₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	51
6.3. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristali	61
6.3.1. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristalinin Elde Edilmesi	61
6.3.2. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	61
6.4. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristali	71
6.4.1. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristalinin Elde Edilmesi	71
6.4.2. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	71
6.5. C₂₆H₂₂N₄O₈Zn Kristali	80
6.5.1. C₂₆H₂₂N₄O₈Zn Kristalinin Elde Edilmesi	80
6.5.2. C₂₆H₂₂N₄O₈Zn Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	80
6.6. C₁₁H₁₁NO₃S Kristali	93
6.6.1. C₁₁H₁₁NO₃S Kristalinin Elde Edilmesi	93
6.6.2. C₁₁H₁₁NO₃S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı	93
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	102
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	115
EKLER	116

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

CCD	Yük Çiftlenimli Cihaz (Charge-Coupled Device)
IP	Görüntü Plakası (Imaging Plate)
IPDS II	Görüntü Plakalı Difraksiyon Sistemi, Model II (Imaging Plate Diffraction System, Model II)
NA	Nikotinamid
DENA	Dietilnikotinamid
e.n.	Erime noktası



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bravais örgüleri	6
Şekil 2.2. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması	8
Şekil 2.3. Molibden'in x-ışını spektrumu	8
Şekil 2.4. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	9
Şekil 2.5. X-ışını spektrometresi	10
Şekil 4.1. İki eksenli gonyometre	20
Şekil 4.2. Fosforun kristal yapısı	21
Şekil 4.3. Optik uyarımlı ışıldaama mekanizması	22
Şekil 4.3.1. Numune konumlandırılmasını gösteren kesit	24
Şekil 4.4. STOE IPDS-II difraktometresinden veri toplamanın sırasında, veri toplamanın belli aşamalarını gösteren fotoğraflar	26
Şekil 6.1.1. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün kimyasal şekli	39
Şekil 6.1.2 $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir	49
Şekil 6.1.3 $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir	50
Şekil 6.2.1. $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün kimyasal şekli	51
Şekil 6.2.2 $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir	59
Şekil 6.2.3 $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir	60
Şekil 6.3.1. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün kimyasal şekli	61
Şekil 6.3.2 $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir	69
Şekil 6.3.3 $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir	70
Şekil 6.4.1. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün kimyasal şekli	71
Şekil 6.4.2 $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir	79
Şekil 6.5.1. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün kimyasal şekli	80

- Şekil 6.5.2** $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir 92
- Şekil 6.6.1.** $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün kimyasal şekli 93
- Şekil 6.6.2** $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir 100
- Şekil 6.6.3** $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir 101



TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü	5
Tablo 4.1. Görüntü Tabakasının Özellikleri	23
Tablo 6.1.1. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	41
Tablo 6.1.2. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	42
Tablo 6.1.3. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	43
Tablo 6.1.4. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	44
Tablo 6.1.5. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	45
Tablo 6.1.6. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	45
Tablo 6.1.7. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	47
Tablo 6.1.8. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	48
Tablo 6.2.1. $C_{14}H_{13}NO_2$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	53
Tablo 6.2.2. $C_{14}H_{13}NO_2$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	54
Tablo 6.2.3. $C_{14}H_{13}NO_2$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	55
Tablo 6.2.4. $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	55
Tablo 6.2.5. $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	56
Tablo 6.2.6. $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	56
Tablo 6.2.7. $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	57
Tablo 6.2.8. $C_{14}H_{13}NO_2$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	58
Tablo 6.3.1. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	63
Tablo 6.3.2. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	64

Tablo 6.3.3. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	65
Tablo 6.3.4. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	65
Tablo 6.3.5. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	66
Tablo 6.3.6. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	66
Tablo 6.3.7. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	67
Tablo 6.3.8. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	68
Tablo 6.4.1. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	73
Tablo 6.4.2. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	74
Tablo 6.4.3. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	75
Tablo 6.4.4. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	75
Tablo 6.4.5. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	76
Tablo 6.4.6. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	76
Tablo 6.4.7. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	77
Tablo 6.4.8. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	78
Tablo 6.5.1. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	82
Tablo 6.5.2. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	83
Tablo 6.5.3. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	84
Tablo 6.5.4. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	85
Tablo 6.5.5. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	87
Tablo 6.5.6. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	87
Tablo 6.5.7. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	89
Tablo 6.5.8. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	91

Tablo 6.6.1. $C_{11}H_{11}NO_3S$ kristalinin x-ışını kırınım verileri	95
Tablo 6.6.2. $C_{11}H_{11}NO_3S$ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	96
Tablo 6.6.3. $C_{11}H_{11}NO_3S$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	96
Tablo 6.6.4. $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır)	97
Tablo 6.6.5. $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün bağ uzunlukları (Å)	98
Tablo 6.6.6. $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$)	98
Tablo 6.6.7. $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$)	99
Tablo 6.6.8. $C_{11}H_{11}NO_3S$ bileşiginde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, $^{\circ}$)	99

1. GİRİŞ

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

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

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı tayininde deneysel olarak ölçülen nicelikler ; (1) Bragg yansımalarının açısal dağılımı, (2) Bragg yansımalarının bağlı şiddetleridir. Ölçülen Bragg açıları; kristali oluşturan en küçük birim hücrenin geometrisi ve boyutları hakkında bilgi sağlar. Ölçülen Bragg yansıması şiddet değerlerinin içinde ise, uzay grubu bilgileri ve birim hücre içindeki atomların yer koordinatları ile deneyin yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genlikleri saklıdır. X-ışınlarıyla kristal yapı analizi, ölçülen değerlere kapsamlı bazı analitik yöntemlerin uygulanmasıyla yapısal bilgilerin ortaya çıkarılmasını sağlar (Giacovazzo v.d., 1992).

Bu tez çalışmasında “4-[(2-Klorfenil) diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil) metil]aminometilen]sikloheksa-3,5-dien-1(2H)-on” ($C_{18}H_{20}ClN_3O_5$), “2-[2-(hidroksimetil) feniliminometil]fenol” ($C_{14}H_{13}NO_2$), “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil]aminometilen]sikloheksa-3,5-dien-1(2H)-on” ($C_{13}H_{10}N_2O_4$) Schiff bazları ile “6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” ($C_{14}H_{12}N_2O_3$), “Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko (II)” ($C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$) ve “Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” ($C_{11}H_{11}NO_3S$) bileşiklerinin kristal ve moleküler yapıları x-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir. Direkt yöntemler kullanılarak çözülen yapıların atomik parametreleri tam-matris en küçük kareler ve fark-Fourier yöntemleri kullanılarak artırılmıştır.

Schiff bazları ilk kez 1869 yılında Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenmiş olup, genel formülleri $RR'C=NR$ olarak gösterilen bileşiklerdir. Schiff bazları çoğunlukla

primer aminlerin, aldehit veya ketonlarla reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedirler (March, 1972).

Schiff bazlarının yapısını detaylı bir biçimde açıklamak üzere çok sayıda kristalografik çalışmalar yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı yapılara sahip olabilen *o*-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. Elde edilen kristalografik çalışmalar sonucunda *o*-hidroksi Schiff bazlarının kristal halde proton transferinin olduğu yapı [N-H..O (*keto*-amin formu)] ve proton transferinin olmadığı yapı [N..H-O (*fenol*-imin formu)] şeklinde olabilecekleri gösterilmiştir (Fernández-G v.d., 2001).

o-Hidroksi Schiff bazlarında meydana gelen proton transferi bu bileşiklerin fotokromizm veya termokromizm özellikleri göstermesine neden olmaktadır (Hadjoudis v.d., 1987; Moustakali-Mavridis v.d., 1978). Fotokromik Schiff bazlarında O atomundan N atomuna ışık etkisi ile proton transferi meydana gelirken, termokromik Schiff bazlarında proton transferi ısı ile gerçekleşir. Fotokromik maddeler, optik veri depolama aletleri ve görüntü sistemlerinde kullanılabildikleri için son yıllarda bu tür maddeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Irie, 2000).

Molekül içi hidrojen bağına sahip olan Schiff bazları koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılabildiği gibi, bu kompleksler katalizör olarak ta kullanılabirler (Garnovskii v.d., 1993; Boghaei ve Mohebi, 2002; Patel v.d., 2003). Schiff bazları biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünler olup, pek çok organik bileşiğin sentezinde de kullanılmaktadır (March, 1972; Uyar, 1998). Ayrıca Schiff bazları endüstride kauçuğun vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılabilmektedir (Kırk ve Othmer, 1954). Yine Schiff bazı reaksiyonu, amino ve karbonil grubunun teşhisinde kullanılabildiği gibi, kompleks oluşum reaksiyonlarından faydalanılarak çeşitli metal iyonlarının belirlenmesinde de kullanılabir (Cimerman v.d., 1997).

Azo-azometin bileşikleri yapılarında hem azo (-N=N-) hem de azometin (>C=N-) grubu bulduran bileşiklerdir. Azo-azometin bileşikleri ve bunların metal kompleksleri yaygın bir şekilde boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar. Bir çok azo-azometin boyarmaddesi ve bunların kompleksleri patent almıştır.

Farmakolojik özelliklere sahip olan nikotinic asit ve türevleri, biyolojik açıdan oldukça önemlidir. Nikotinamidin biyometalik kompleksleri; ligand etkin bir ilaç preparatı

olarak kullanıldığı için, önem taşımaktadırlar [Cu(NA)₂(BF₄)₂.4(H₂O)] (Kindberg, Griffith & Amma, 1997), bakır atomunun *trans* olarak distorsiyona uğradığı oktahedral bir çevreye sahip olduğu literatürde rapor edilmiş olan ilk nikotinamid metal kompleksidir. Nikotinamid molekülü, metal atomuna monodentat veya bidentat ligand olarak bağlanabilir.

“4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2- {[tris(hidroksimetil)etil]aminometilen} sikloheksa-3,5-dien-1(2*H*)-on” kristal yapıları için x-ışın verileri, Almanya Braunschweig Teknik Üniversitesi Anorganik ve Analitik Kimya Bölümünde bulunan Bruker SMART 1000 CCD difraktometresiyle, “Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko(II)” nin kristal yapıları için x-ışın verileri, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümünde bulunan X-Işınları Laboratuvarında, Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresiyle, “Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” ın kristal yapıları için x-ışın verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rigaku AFC-7S difraktometresiyle ve geriye kalan “2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol”, “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil]aminometilen]sikloheksa-3,5-dien-1(2*H*)-on” ve “6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” in kristal yapıları için x-ışın verileri ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS-II difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan veriler SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) ve SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programları yardımıyla çözümlenmiştir. Çalışmanın diğer aşamalarında da geometrik hesaplamalar ve çözümler için; ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 1997) ve WinGX (Farrugia, 1999) paket programları kullanılmıştır. Kimyasal diyagramlar ise CHEMWIN programı ile oluşturulmuştur.

2. X-IŞINLARI KIRINIMI KURAMI

2.1. Kristal Yapılar

Kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda, periyodik bir düzende birleşerek meydana getirdikleri, doğal olarak biçimlenmiş, düzgün yüzlerle çevrili homojen bir katıdır (Cullity, 1978). Kristalin atomlarını uzayda sabit hayali noktalar seti ve gerçek kristali oluşturan bir kafes olarak düşünebiliriz. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Böylece her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi ile nokta örgü oluşur. Birim hücre ise kristali oluşturan en küçük yapı taşı olarak tanımlanır. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi üç vektör ile tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden, hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a,b,c) ve aralarındaki açılara (α, β, γ) örgü sabitleri veya birim hücre parametreleri denir.

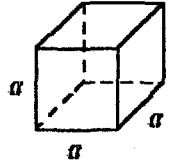
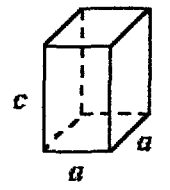
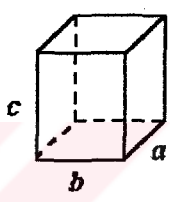
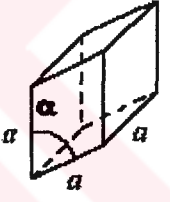
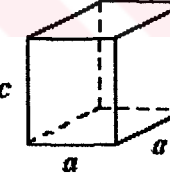
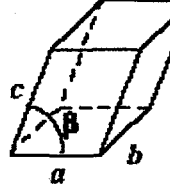
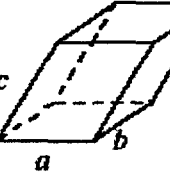
2.2.1. Kristal Sistemleri ve Uzay Grubu

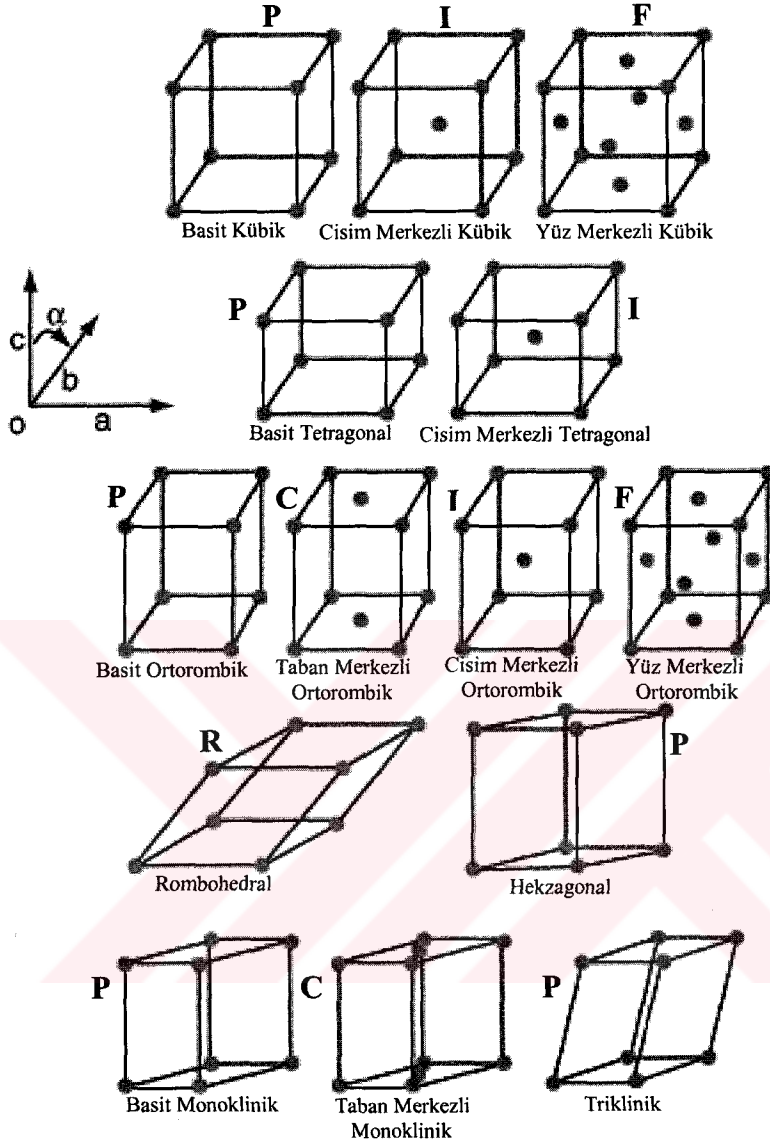
Birim hücre parametrelerinin değişik kombinasyonları ile çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilebilir. Birim hücre, sadece köşelerinde birer örgü noktası bulunan hacim olabileceği gibi, örgü noktaları birim hücrenin hacim veya yüzlerinin merkezinde de bulunabilir. Kristaller Tablo 2.1'de listelenen, yedi farklı sistemde sınıflandırılır. Yedi farklı nokta örgü yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin köşelerine noktalar yerleştirilerek basitçe elde edilebilir. Bununla birlikte nokta örgünün her bir noktasının özdeş komşuluklara sahip olması koşulunu sağlayan başka nokta düzlemleri de vardır.

Kristal sistemleri ve bunlar içerisindeki atomların tüm olası konumlarını dikkate alan Bravais 1848'de 14 mümkün nokta örgü olduğunu gösterdi ve bu nokta örgüler Bravais örgüsü terimi ile ifade edilir. Bravais örgüleri; basit, cisim merkezli, yüz merkezli ve taban merkezli örgüler olarak düzenlenirler. Bu 14 örgü Tablo 2.1 ve Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Bravais örgülerine nokta grubu simetri işlemlerinin uygulanması ile 32 kristal sınıfı, bunların ötelenmeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 farklı düzenleme oluşur. Bu düzenlemeler uzay grubu olarak adlandırılır. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler.

Tablo 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü.

SİSTEM	Eksen Uzunluk ve Açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü	Birim Hücre Geometrisi
Kübik	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P	
		Cisim merkezli	I	
		Yüz merkezli	F	
Tetragonal	$a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P	
		Cisim merkezli	I	
Ortorombik	$a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P	
		Cisim merkezli	I	
		Taban Merkezli	C	
		Yüz merkezli	F	
Rombohedral	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	R	
Hekzagonal	$a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	Basit	P	
Monoklinik	$a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	Basit	P	
		Taban Merkezli	C	
Triklinik	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P	



Şekil 2.1. Bravais örgüleri.

2.2.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keser. Sonsuzluklarla işlem yapılamaması, bu gösterimi biraz değiştirmek gerektiğini göstermektedir. Bunun için, düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzunlukların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak *Miller İndisleri* tanımlanır. Genel olarak herhangi bir düzlemin Miller indislerini tayin etmek için aşağıda sıralanan işlemler sırasıyla takip edilir:

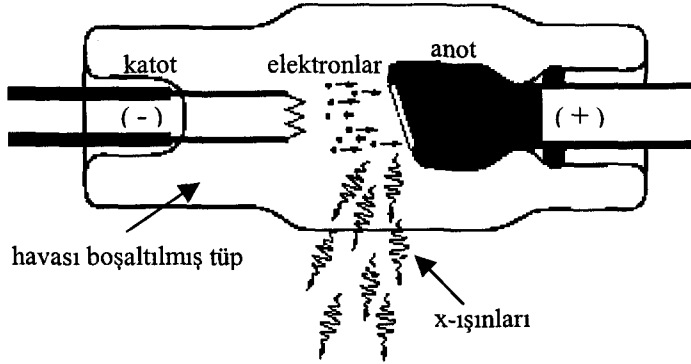
1. Kristal eksenleri ilkel olsun olmasın, düzlemin **a**, **b** ve **c** eksenlerini kestiği noktaların yerleri sırasıyla **a**, **b** ve **c** örgü sabitleri cinsinden bulunur. Bu kesim noktalarına sırasıyla **x**, **y** ve **z** denir. Bu durumda **x**, **y** ve **z** sırasıyla **a**, **b** ve **c** nin bir katıdır.
2. x/a , y/b , z/c oranları teşkil edilir.
3. (2) deki oranların tersleri alınarak, yeni a/x , b/y , c/z oranları elde edilir.
4. (3) deki oranların ortak bir çarpanla çarpılması sonucu en küçük üç tam sayıyı elde edecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.

2.3. X-Işınları ve Elde Edilmesi

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım desenleri incelenerek tayin edilir. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kırınımdan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgiler elde edilir. Yani kristal yapıya ait birim hücre parametreleri (kristal sistemi, uzay grubu, a, b, c , α , β , γ), atomların konumları, bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları ve atomların sıcaklık titreşim hareketleri belirlenir. Kristal yapı tayininde kullanılan önemli ışın türlerinden biri x-ışınlarıdır. Günümüzde x-ışınları maddesel yapının aydınlatılmasında fizikçilerin ellerindeki temel araçlardan birisidir. X-ışınları 1895'te Alman fizikçisi Wilhelm Roentgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüsoidal olarak değişen elektrik ve manyetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromanyetik dalgalarıdır. Görünür ışığın dalga boyu $4000-5000\text{\AA}$ iken kırınımda kullanılan x-ışınlarının dalga boyları yaklaşık $0,5-2,5\text{\AA}$ arasındadır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünür değildir ve düz bir doğrultu boyunca ilerleyerek fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler ve canlı hücrelerde mutasyonlar meydana gelmesine, doku yapısının bozulmasına neden olabilirler.

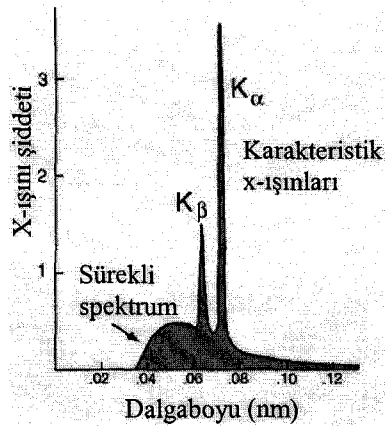
Bir x-ışını fotonunun enerjisi, onun dalga boyuna $E = hv = hc/\lambda$ eşitliği ile verilen Einstein bağıntısı ile bağlıdır. Burada; $h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg.sn büyüklüğüne sahip Planck sabiti, c ise ışık hızıdır. $10-50$ keV arasındaki enerjilere sahip x-ışınları fotonları, 1 angstrom basamağında dalga boylarına sahip olduklarından, bu basamaktaki örgü sabitli kristallerin yapılarının tayininde kullanılırlar.

X-ışınlarının oluşum süreci, fotoelektrik olay sürecinin tam tersidir. X-ışını elde etmekte kullanılan düzeneğin çalışma esası Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzeneğin şeması.

Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar anot ile katot arasında uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anota çarptıklarında, anot hedef x-ışını kaynağı haline gelir. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı x-ışınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevrilir. Hızlı elektronlar hedef metale çarptıklarında yavaşlatılırlar ve bu sırada sürekli spektruma sahip x-ışınları yayılır. Bu sürekli spektruma ilave olarak; x-ışını tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına geri dönerken keskin çizgili x-ışınları salarlar. Bu ışınlara, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için karakteristik çizgiler denir (Şekil 2.3). Elde edilen keskin çizgi veya sürekli spektrumdaki pikler K, L, M, v.s. serileri olarak adlandırılır. Genellikle şiddetli K çizgileri, x-ışını kırınımında kullanılır (Dikici, 1993).



Şekil 2.3. Molibden'in x-ışını spektrumu.

2.4. X-Işınlarnın Kristallerden Saçılması

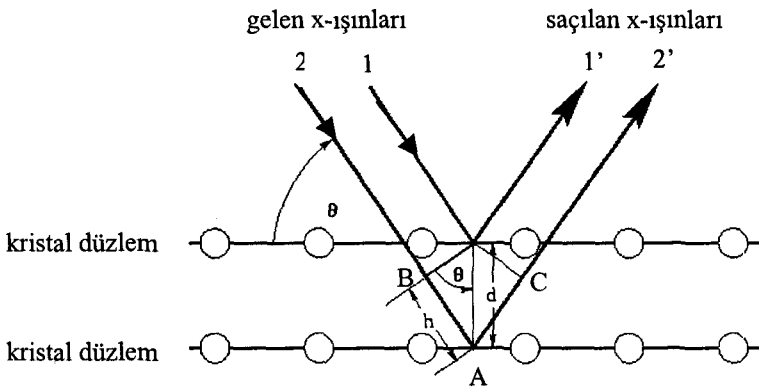
X-ışınları bir kristalle karşılaştıklarında kristali oluşturan tüm atomlar tarafından koherent olarak saçılırlar. Bir x-ışını demetinin kırınımına uğrama koşulu "Bragg Kanunu" ile verilir. Kırınım; büyük sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Bir kristal örgüsünde atomlar periyodik olarak düzenlenmiş olduğundan bunlar tarafından saçılan ışınlar belirli faz bağıntılarına sahiptir. Bu faz bağıntıları nedeni ile saçılmanın bazı doğrultularında saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirirken bazı doğrultularda ise birbirini söndürürler, böylece kırınım demetleri oluşur. Saçılan ışınların doğrultuları *Bragg kanunu* ile belirlenir. Bu kanun şöyle ifade edilebilir; farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturarak birbirlerini kuvvetlendirmesi için farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı, kullanılan ışının dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Gelen ışının dalga boyu λ , atomik düzlemler arası uzaklık d , yansıma açısı θ olmak üzere Şekil 2.4'deki düzlemlerden saçılan 1' ve 2' ışınlarını dikkate aldığımızda 2 ışını gelirken AB kadar saçılırken, (2' ışını) AC kadar fazla yol alır. Bu durumda yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = |AB| + |AC| = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$$

olarak bulunur. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

elde edilir.



Şekil 2.4. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.

İlk bakışta x-ışınlarının kristallerden kırınımı ile görünür ışığın aynalardan yansıması çok benzer görünür. Çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşittir.

Atomların düzlemlerine x-ışınlarını yansıtan küçük aynalar gibi bakabileceğimiz zannedilir. Fakat kırınım ve yansıma üç nedenle birbirinden farklıdır.

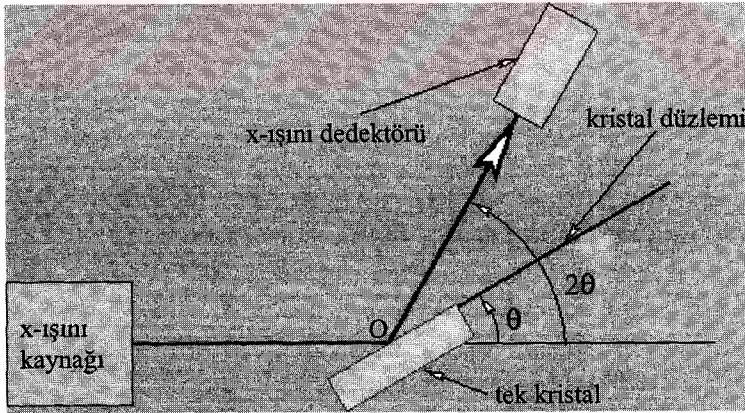
1. Bir kristalin verdiği kırınım demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından oluşturulur. Görünür ışığın yansıması sadece ince bir yüzey tabakasında olur.

2. Monokromatik x-ışınlarının kırınımı yalnız Bragg kanununu gerçekleyen özel açılarda meydana gelir. Görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında olur.

3. Görünür bir ışığın iyi bir aynadan yansıması hemen hemen yüzde yüze yakın verimli olur. Kırınıma uğramış x-ışını demetinin şiddeti gelen demetin şiddetine nazaran son derece zayıftır.

2.5. X-ışınları Spektrometresi

Deneysel olarak Bragg kanunundan iki şekilde faydalanılabilir. λ dalgaboyu bilinen x-ışını kullanılarak θ açısı ölçülür ve kristal içindeki muhtelif düzlemlerin d mesafesi tayin edilebilir, bu, yapı tayinidir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısı ölçülerek kullanılan radyasyonun λ dalgaboyu tayin edilebilir, bu x-ışınları spektroskopisidir.



Şekil 2.5. X-ışını spektrometresi.

X-ışınları spektrometresinin ana kısımları Şekil 2.5'de gösterilmiştir. X-ışını kaynağından çıkan x-ışınları, spektrometrenin O merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek gelen demete nazaran istenilen açıda konulabilen tek kristal üzerine düşer. Kırınıma uğramış x-ışınlarının şiddetini ölçmek için x-ışınları dedektörü kullanılır ve kullanılan x-ışını dedektörü O etrafında dönebilir, ayrıca istenilen açısal duruma

getirilebilir. Kullanılırken tek kristale öyle bir durum verilir ki yansıtıcı düzlemleri gelen demetle özel bir θ açısı yapar ve dedektör bu açığa karşılık gelen 2θ konumunda bulunur. Sonra kırınım demetinin şiddeti ölçülür. Bragg kanunundan dalgaboyu hesaplanır. Bu işlem olası θ açıları için tekrarlanır.

2.6. Bragg Yansımalarının Şiddeti

2.6.1. X-Işımlarının Birim Hücreden Saçılması

Kristalin birim hücresi tarafından saçılan dalga, birim hücre içinde bulunan atomların saçtığı dalgalardan oluşur. Kesirsel koordinatları, x_j , y_j ve z_j ($j=1,2,\dots,N$) olan, N atomdan oluşmuş bir yapı göz önüne alındığında N atomdan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucunda,

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (2.2)$$

dalgası elde edilir. Yapı faktörü, F , birim hücre içindeki N atom tarafından saçılan dalga genliklerinin toplamının bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır.

f_j , atomik saçılma faktörü olup yalnızca bir atom tarafından saçılan dalga genliğinin bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır ve bu faktör atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun sıcaklık titreşimine ve x-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Saçılma açısının büyümesi, x-ışınının dalga boyunun azalması durumlarında girişim artar ve $\sin\phi / \lambda$ nın fonksiyonu olarak f azalır. ϕ_j ise j . atomun saçmış olduğu dalganın fazıdır.

Bragg yansımalarına uğrayan x_j , y_j , z_j kesirsel koordinatlara sahip olan j . atomun saçmış olduğu dalgaların toplam yol farkı δ_j ile gösterilecek olursa;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir (Ladd ve Palmer, 1985). Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise,

$$\phi_j = (2\pi / \lambda)\delta_j \quad (2.4)$$

yada,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre yapı faktörü,

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

bağıntısı ile gösterilir.

2.6.2. Yapı Faktörü

Kristal yapının birim hücresinde N atom bulunuyorsa, bu atomların her biri dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur. Yapı faktörü ifadesini elektron yoğunluğuna bağlamak da mümkündür. $\rho(x,y,z)$, x , y , z noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir dV hacmindeki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x,y,z)dV \quad (2.7)$$

olarak alınır. Bu hacim elemanından saçılan net dalga, üstel formda,

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (2.8)$$

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

$$F_{hkl} = \int_v \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (2.9)$$

elde edilir.

2.6.3. Fourier Sentezi

Fourier dönüşümleri, düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılır. Atomlar, dolayısıyla elektron yoğunlukları, kristal yapı içinde üç boyutta periyodik olarak dizildiklerinden elektron yoğunluklarını tanımlamada Fourier dönüşümleri kullanılabilir. Üç boyutlu elektron yoğunluğu, Fourier dönüşümleri cinsinden yazılıp, Denk. 2.9'daki yerine konulup, integral alınırsa sonuçta,

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.10)$$

denklemini elde edilir (Stout ve Jensen, 1989).

Bu denklem ile Denk. 2.6 karşılaştırıldığında aralarındaki benzerlik açıkça görülmektedir. Bu benzerlik "gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları, ters örgü uzayındaki yapı faktörlerine karşılık gelmektedir" şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda $\rho(x,y,z)$ elektron yoğunluğu ile, F_{hkl} yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümü olarak ele alınır. Denk. 2.10 aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.11)$$

(2.11) bağıntısında kırınım desenlerinin simetri merkezli olma özelliğini ifade eden Friedel yasası ve Fourier dönüşümünde, Fourier katsayılarının işareti de göz önüne alınmıştır. Denk. 2.11 bağıntısına göre herhangi bir düzlem takımından yansıyan çeşitli mertebelerden yansımaların şiddetleri, bu düzlemler arasında bulunan atomların dağılımlarına bağlıdır.

Sonuçta, bir kristale ait $|F_{hkl}|$ yapı faktörleri genlikleri ile ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa, $\rho(x,y,z)$ değerleri, Denk. 2.11'deki bağıntıdan hesaplanarak, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardan elde edilen piklerin yerleri atom konumlarını belirlemede kullanılır.

2.6.4. Şiddet İfadesinin Düzeltilmesi

Birim hücrede mevcut atomların koordinatları, mümkün olduğunca fazla sayıdaki Bragg yansımasının ölçülen şiddetleri yardımıyla saptanır. Deney sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddeti bir çok parametreyi içerir. Bu şiddet verileri, kristalin boyutlarına, kristalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlıdır.

Bir kristalden saçılan dalganın şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında $I(hkl) \approx |F(hkl)|^2$ biçiminde bir doğru orantı söz konusudur. Bazı geometrik ve fiziksel düzeltmelerle bu orantı

$$I = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.12)$$

biçiminde eşitliğe dönüştürülür. Deneysel olarak gözlenen Bragg yansıma şiddeti bir çok parametreyi birlikte içerir.

- K : Skala Faktörü
- L : Lorentz faktörü
- P : Polarizasyon faktörü
- T : Debye – Waller sıcaklık faktörü
- A : Soğurma faktörü

Bunlardan L geometrik düzeltme faktörü; A, P, T, K ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

Difraktometre ve fotoğrafik teknikler kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda kristalin dönme veya salınma hareketi sırasında ters örgü noktalarının her biri Ewald yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Her bir hkl ters örgü noktasının küre yüzeyi

üzerinde Bragg yansıma koşulunu sağlama zamanı aynı olmadığı için Lorentz düzeltme faktörü şiddet ifadesinde yer alır. Bu faktör, yansımaların elde edildiği deneysel yöntemle bağlıdır. Difraktometre tekniği için Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{2\text{Sin}\theta_{hkl}} \quad (2.13)$$

şeklinde elde edilmiştir (Azaroff, 1968).

Elektromanyetik x-ışınları kristal düzlemi tarafından yansıtıldığı zaman kısmen düzlemsel olarak kutuplanırlar. Yansıma düzlemine paralel olarak titreşen dalganın bileşeni yansırken, düzleme dik bileşen soğurulur ve şiddet $\text{Cos}^2 2\theta$ ile orantılı olarak azalır. Polarizasyon faktörü;

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{cos}^2 2\theta \quad (2.14)$$

ile kırınımına uğrayan dalganın azalan şiddeti, deneysel metotlardan bağımsızdır ve 2θ sapma açısı ile değişmektedir (Duncan & Duncan, 1986).

Fiziksel düzeltme faktörlerinden Debye-Waller sıcaklık faktörü termodinamik yasalar gereği sürekli olarak hesaba katılmalıdır. Sıcaklık nedeniyle atomlar denge konumları etrafında izotropik veya anizotropik şekilde titreşim hareketi yaparlar. Anizotropik titreşim hareketinde uzayda oluşan elipsoidale şekil, üç farklı eksene ve açıya sahip olabilir. İzotropik termal titreşimlerde ise atomik saçılma faktörü;

$$f = f_o \exp\left(-B \frac{\text{Sin}^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.15)$$

şeklinde olup B sıcaklık faktörü;

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Burada u ; atomlarının denge konumlarından yansıma düzlemine dik yer değiştirmesidir.

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

$$\langle |F_o|^2 \rangle = K \langle |F_c|^2 \rangle \quad (2.17)$$

F_o gözlenen, F_c hesaplanan yapı faktörleridir. Skala faktörü;

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_{j=1}^N fo_j^2 \rangle \exp(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.18)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Her iki tarafın logaritması alındığında çizgisel bir bağıntı elde edilir.

$$\ln \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_{j=1}^N fo_j^2 \rangle} = -\frac{2B}{\lambda^2} \sin^2 \theta + \ln K \quad (2.19)$$

doğru denklemini veren bu bağıntıdan B sıcaklık faktörünün ve K skala faktörünün değerleri bulunabilir.

Kristale gelen x-ışınlarının bir kısmı atomlar tarafından soğurulurken diğer kısmı hiçbir etkileşime girmeden kristalden çıkarlar. Gelen x-ışınları şiddetinin çıkan x-ışınları şiddetine olan oranı soğurma faktörü düzeltmesi olarak verilir.

$$A = \frac{I_o}{I} = e^{\mu t} \quad (2.20)$$

Burada μ çizgisel soğurma katsayısı, t ise kristalin kalınlığıdır. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı bileşiğin stökiyometrisinden, elementlerin kütle soğurma katsayılarından ve kristalin yoğunluğundan faydalanarak hesaplanır.

$$\mu = d \sum_{i=1}^n P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte;

μ : çizgisel soğurma katsayısı

d : kristalin yoğunluğu

μ/ρ : kütle soğurma katsayısı

P : elementin bileşikteki yüzdesi

olarak ifade edilirler. Kristalin kalınlığı azaldıkça soğurma azalmaktadır. Öte yandan saçıcı düzlemlerin sayısı azaldığından şiddet değerlerinde de azalmaya sebep olmaktadır. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için optimum kalınlık $t = 2/\mu$ şeklinde hesaplanır.

3. KRİSTAL YAPI TAYİNİ

3.1. Kristalografide Faz Sorunu

Yapı faktörleri ve fazlar biliniyorsa birim hücrenin elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamak mümkündür.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (3.1)$$

Bu ifadeye göre, ρ elektron yoğunluğu; $|F_{hkl}|$ genlikli, uzaysal doğrultuda yayılan, h, k, l ile belirlenen dalga boyuna sahip, ϕ_{hkl} fazları ile belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formulu, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuştur.

$\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğunu Fourier toplamları ile ifade edebilmek için, $|F_{hkl}|$ ve ϕ_{hkl} değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak bu verilerle “örnek elektron yoğunluğu” değerleri hesaplanabilir. Oysa x-ışınları kırınım yöntemi ile deneysel olarak elde edilebilen veriler, I_{hkl} , dolayısı ile $|F_{hkl}|^2$ değerleridir. Yani, Denk. 3.1’den elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için, ϕ_{hkl} faz bilgisi eksik kalmaktadır. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Kristalografide “Faz sorunu” olarak bilinen bu problem çözülmeden örnek yapı belirlenemez. Bu nedenle, bu sorunun çözümünü temel alan yöntemler geliştirilmiştir.

3.2. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntem, bir kristal yapıda direkt olarak atom koordinatlarını vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan doğruya vermektedir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir, burada $\rho(x)$ ve $\rho(x+u)$ sırasıyla (x) ve $(x+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki ρ değerinin de küçük olması durumunda $P(u)$ 'nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olması ise her iki ρ değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları $F(hkl)$ yerine $F(hkl)^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı ϕ 'nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık fark-Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $\rho(x,y,z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x,y,z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunluklarını gösterebilir, bu durumda Denk. 3.2'nin birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (3.3)$$

$u=x_1-x_2$, $v=y_1-y_2$, $w=z_1-z_2$ olmak üzere, Patterson uzayında (u,v,w) noktasında bir tepenin olması, birim hücre içinde (x_1, y_1, z_1) ve (x_2, y_2, z_2) noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson sentezinde N^2 tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, n tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, birim hücrede N^2-N tane Patterson tepesi mevcuttur (Stout & Jensen, 1989).

Denk 3.3'ten yararlanarak Patterson uzayının orijindeki tepe yüksekliği bulunabilir:

$$P(0,0,0) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_0(hkl)|^2 \quad (3.4)$$

Birim hücrede N tane atom bulunduğu varsayılırsa, j. atomun atom numarası olan Z_j , $\rho(x_j, y_j, z_j)$ ile orantılı olacağından, Denk. 3.4 için yaklaşık

$$P(0,0,0) \propto \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (3.5)$$

ifadesi elde edilir (Ladd ve Palmer, 1985).

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine **ağır atom yöntemi** denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri kendilerini açık bir şekilde

gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında

$$\sum Z^2_{\text{ağır}} / \sum Z^2_{\text{hafif}} \approx 1 \quad (3.6)$$

şeklinde bir orantı bulunmaktadır (Stout & Jensen, 1989).

Bu yöntemin kullanımı da sınırlıdır. Bu nedenle, büyük birim hücreli karmaşık yapıların çözümü için yeni yöntemlerin araştırılmasına devam edilmiştir. Harker ile Kasper'in genlikler ve fazlar arasında ilişkiler bulmasıyla bu yöndeki çalışmalar daha da hız kazanmış ve günümüzde geliştirilmesine devam edilen direkt yöntemler, faz sorununun özellikle küçük moleküller için çözülmesine büyük katkılar getirmiştir.

3.3. Direkt Yöntemler

Direkt metotlar, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen verilerden doğrudan yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan metotlardır. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır (Giacovazzo v.d., 1992).

a) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ($\rho \geq 0$),

b) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

Simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı 0 veya 180 olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü $F_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}| \cos \phi$ ile verildiğinden, $F_{\vec{h}}$ değeri ya $|F_{\vec{h}}|$ yada $-|F_{\vec{h}}|$ değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı 2^N tane olup, bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır. Çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Faz problemini çözmeye karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijinini tam olarak belirlemektir. Orijinin keyfi olarak kaydırılması yapı genliklerini etkilemez fakat fazları değiştirebilir. Sonuç olarak fazların seçimi orijinin seçimine sıkı sıkıya bağlıdır. Bununla birlikte hücre orijinlerinin

keyfi olarak tahsis edilmesine aldırmadan değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılırlar. Ayrıca aynı simetri karakteristiklerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Stout & Jensen, 1989). Yapı yarı değişmezlerinin en büyük özelliği bir yada daha çok eşdeğer simetrikli faz çiftlerinin eklenmesiyle bir yapı değişmezine dönüştürülebilmesidir (Giacovazzo v.d., 1992).

Direkt yöntemler, bir takım faz bağıntılarını yardımıyla fazların, deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinden hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle direkt yöntemlerin ilk amacı mümkün olduğu kadar çok sayıda faz bağıntılarını tanımlamaktır. Bunun için öncelikle şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılarının sayısı ne kadar çok olursa sonuca o denli kolay ulaşılr. Birkaç uygun yansıma seçilip, bunların fazları sayısal olarak belirlenip orijin tespit edilir ve sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntılarını kullanarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı artırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir.

Bu açıklama direkt metodların çok kısa bir özetidir. Metod, Schenk'in tanımladığı gibi, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir (Schenk, 1990).

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce, elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olmayacağı gerçeğidir.

4. STOE IPDS II DİFRAKTOMETRESİ

Kristal yapıların belirlenmesi amacıyla çeşitli difraktometre cihazları geliştirilmiştir (Enraf-Nonius Turbo CAD-4, Bruker SMART 1000 CCD, Rigaku AFC-7S). Bu amaçla kullanılan bir difraktometre modeli Stoe IPDS II'dir.

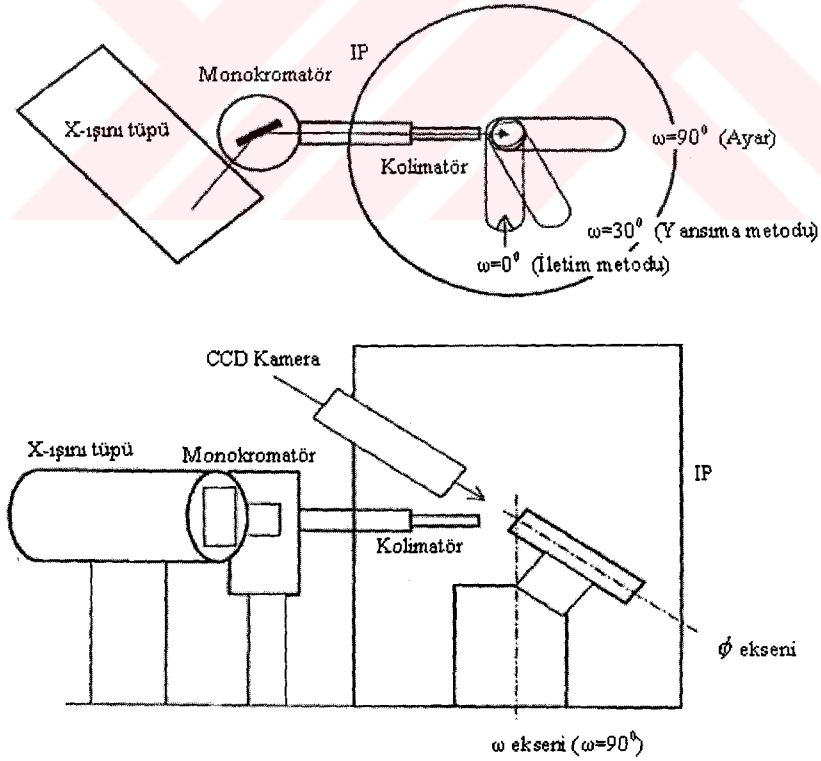
Stoe IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II) katı örneklerin hızla tanımlanması için otomatikleştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm. çaplı görüntü plakası (IP) ve iki-çemberli gonyometreye sahiptir.

X-ışını kırınım difraktometreleri genel olarak; x-ışını kaynağı, gonyometre ve x-ışını dedektöründen oluşmaktadır.

4.1. İki Eksenli Gonyometre

Gonyometre iki veya üç çemberli olarak numuneyi sabit bir nokta etrafında döndürmede kullanılır (Şekil 4.1).

İki eksenli gonyometre, diğerlerine göre daha basit bir geometriye sahiptir.



Şekil 4.1. İki eksenli gonyometre.

4.2. Alan Dedektörleri

Alan dedektörleri, protein ve diğer makro molekül kristallerden veri toplamak için kullanılan difraktometrelerde yaygın şekilde görülen iki boyutlu veya yer hassasiyetli dedektörlerdir. Alan dedektörleri geniş bir yüzeye sahiptir. Kristal küçük açılarda dönerken, farklı pozisyonlarda dedektöre gelen kırınımına uğramış foton sayısını ve şiddetini ölçebilir. Alan dedektörlerinin bir avantajı da verileri çok yüksek hızla toplar.

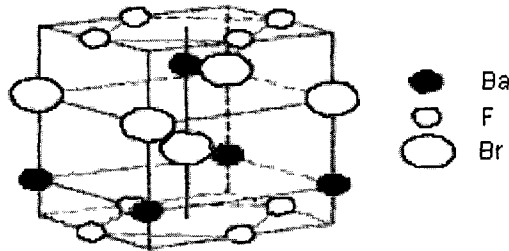
Alan dedektörü çeşitlerini beş başlık altında toplayabiliriz:

- X-Işımları Filmleri
- Televizyon Dedektörler
- CCD (Charged Coupled Device) Dedektörü
- Multiwire (Çoktellli) Orantılı Sayaçlar
- Image Plates (Görüntü Plakaları)

4.3. Image Plate (Görüntü Plakaları)

Kristal üzerine x-ışını düşürüldüğünde oluşacak yansımaların bu tabakada görüntülenmesini sağlayan madde, fosfordur. Burada kullanılan fosfor, Eu^{+2} iyonu katkılanmış BaFBr dür. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay ise “optik uyarımlı ışıldama” dır.

Burada kullanılan BaFBr: Eu^{+2} kristali, tetragonal yapıya sahip iyonik bir kristaldir. Fosforun kristal yapısı Şekil 4.2.’de gösterilmiştir. Bu kristalde Br elementi yerine Cl yada I elementleri de kullanılabilir.



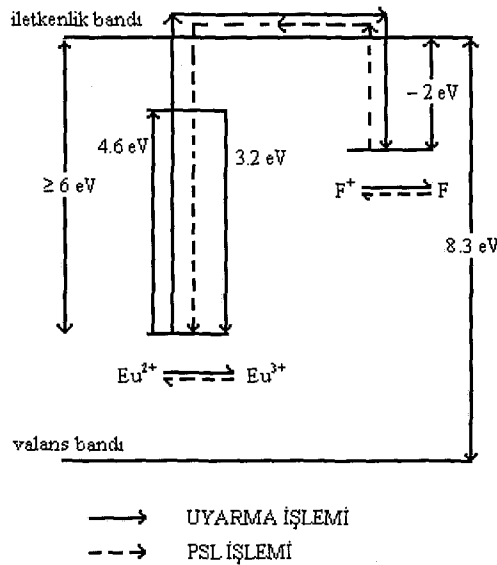
Şekil 4.2. Fosforun kristal yapısı.

4.4. Görüntü Tabakasının Çalışma Prensibi

“Optik uyarımlı ışıldama” mekanizması Şekil 4.3.’deki enerji seviye diyagramıyla açıklanabilir. Fosfor x-ışınına maruz kaldığında, soğurulan x-ışını enerjisinin bir kısmını geçici olarak depolar. X-ışını ile aydınlatılmasıyla Eu^{+2} iyonları iletkenlik bandına elektron salar ve Eu^{+3} iyonlarına dönüşür. İletkenlik bandında 10^{-8} saniye gibi kısa bir süre kalabilen elektronlar, yarı kararsız durumun F merkezleri tarafından tutulur. F merkezleri; yani renk merkezleri, elektronların halojen iyonunun boş örgüsüne sıkışmasıyla oluşur. Şu ana kadar olan işlemler görüntü tabakasında görüntülerin oluşması içindir.

Tabakadaki görüntüler He-Ne lazeriyle okunur. Görüntü tabakası kendi ekseninde dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağıya doğru bir hareketle tabakadaki bütün görüntüleri okur ve bunları bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderir. Foto-çoğaltıcı tüpte bu veriler dijitalize edilir ve bilgisayar sistemine gönderilir. Burada da veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. Görüntü tabakası görünür ışıkla aydınlatıldığında F merkezlerindeki elektronlar tekrar iletkenlik bandına çıkar ve burada Eu^{+2} iyonuna dönüşürler. Eu^{+2} iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde bir ışıldama meydana gelir. Bu olaya “Optik uyarımlı ışıldama” denir.



Şekil 4.3. Optik uyarımlı ışıldama mekanizması.

Geleneksel radyasyon görüntü sensörlerinin yerine kullanılan görüntü tabakası metodu, dijital süreci ile yüksek duyarlılıkla gizli radyasyon görüntüsünü görselleştirmekle kalmaz ayrıca radyasyon görüntüsünün şiddet ve konumu belirlemeyi mümkün kılar.

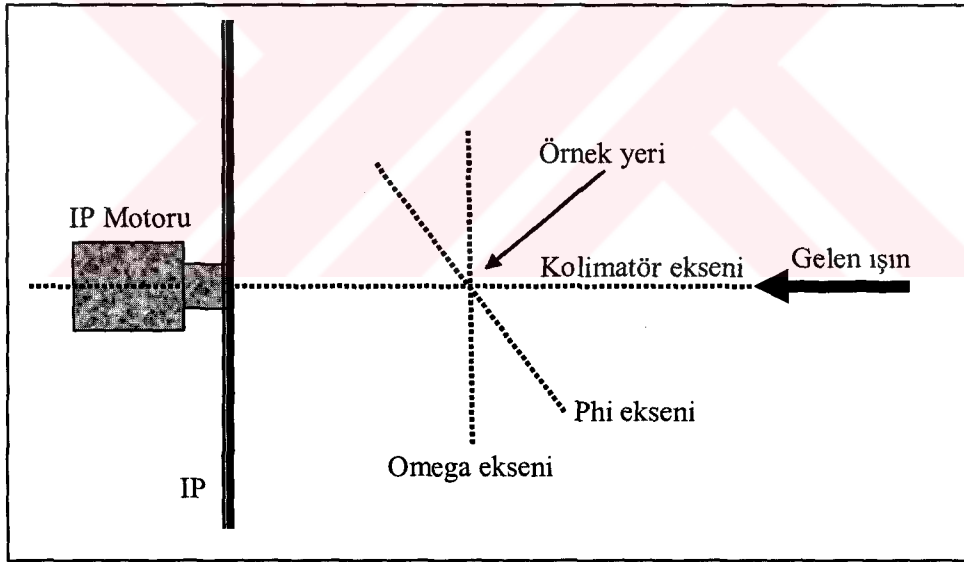
Tablo 4.1. Görüntü Tabakasının Özellikleri.

Kristal-IP uzaklığı	40 mm ile 200 mm
Max 2θ	77°
Görüntü Okuma Zamanı	200 saniye
Çapı	370 mm
Piksel Sayısı	1,1 milyon
Görüntü Datası Büyüklüğü	2,2 MB
Görüntünün Ömrü	10 saat
Doğrusal Dinamik Aralık	$1:10^5$

Doğrusal dinamik aralık olarak bahsedilen olgu ise dedektörlerin x-ışınlarına olan hassaslığının bir ölçüsüdür. Yani, üzerine düşürülen x-ışınının şiddetinin ne kadarını yansıtılabildiğini gösterir. Dedektörlerden doğru verileri toplayabilmemiz için üzerine düşürülen ışığın şiddetiyle orantılı olarak kararmalıdır. Bu kararmaların bir grafiği oluşturulursa doğrusal olmalıdır. Bu değer fotoğraf filminde 10^2 iken, görüntü tabakasında 10^5 civarındadır. Bununla birlikte görüntü tabakasının bir avantajı da, şimdiye kadar kullanımından anlaşıldığı üzere görüntü tabakası performansında radyasyon zararından ve optik uyarımlı ışıltama yorgunluğundan kaynaklanan fark edilebilir bir bozunma olmamasıdır. Böylece görüntü tabakası eğer mekanik olarak zarar görmediyse defalarca kullanılabilir. Görüntü tabakalarda CCD dedektörler gibi karmaşık bir elektronik yapı olmadığından, sadece plastik bir plakadan oluştuğundan, CCD dedektörler gibi bakım ve onarıma gerek duyulmaz.

X-ışını difraktometresiyle kristal yapı belirlemede ilk adım tek kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına takılması kısmıdır. Stoe IPDS II difraktometresiyle, tek kristal x-ışını kırınımında kullanılan kolimatör kesiti 0,5 mm ve 0,8 mm'lik kolimatörlerdir. Genelde kullanılan kolimatör ise 0,5 mm'lik kolimatördür. X-ışını demeti bu kolimatör kesitinden geçerek tek kristal numunesine ulaşır ve kırınıma uğrar. X-ışınlarına maruz kalacak olan tek kristallerin seçimi çok önemlidir. Tek kristalin boyutlarına dikkat etmek

gerekir. Kullanılan kolimatör kesitinden daha büyük tek kristal seçmemeli yada seçilecekse de seçilen tek kristalin boyutları kesilerek küçültülmelidir. İdeal bir kristal 0,2 mm ve 0,3 mm boyutlarında olmalıdır. X-ışınları kırınımına uygun olarak seçilen tek kristal ince bir cam çubuk ucuna yapıştırılır ve bu cam çubuk da gonyometre başına takılacak olan metal iğneye (pin) uygun bir mum ile sabitlenir (Artık tek kristalimiz gonyometre başlığına takılabilecek duruma gelmiştir). Tek kristali gonyometre başlığına taktıktan sonra gonyometre başlığı cihaz içindeki yerine tutturulur. Bu aşamada kristalin kolimatör, ϕ ve w eksenlerinin kesim noktasında olması için ayarlamaların yapılması (optik ayar) gerekir. Stoe IPDS II cihazında numune konumlandırılmasını gösteren kesitte verildiği gibi w ekseni, w çemberinin eksenini göstermekte olup numune bu düşey eksen etrafında 0-180° kadar dönebilmektedir. w çemberi üzerine vidalı olan ϕ çemberi w çemberine göre 45° eğimlidir. -360 ile +360°'ye kadar dönebilen ϕ çemberi üzerine gonyometre başlığı takılıdır.



Şekil 4.3.1. Numune konumlandırılmasını gösteren kesit.

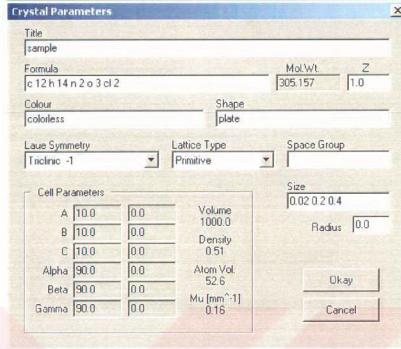
Bundan sonraki en önemli aşama olan kristal yapının birim hücrelerinin belirlenmesi aşamasıdır. Birim hücre bir kristal örgünün en küçük tekrarı olduğundan yanlış belirlenmiş bir birim hücre yapının çözümünün de yanlış olmasına sebep olacaktır. Yapı çözümünde kullanılan, kristalin hacmi ve örgü simetrisi olduğu için birim hücreyi ve parametrelerini doğru saptamak önemlidir.

Bragg yansımasına uygun olarak kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetleri ve doğrultuları, birim hücre içindeki atomların konumlarına ve atomdaki elektron sayılarına bağlı olarak değişir. Sonuçta elde edilen şiddet verileri yardımıyla moleküllerin yapıları aydınlatılır.

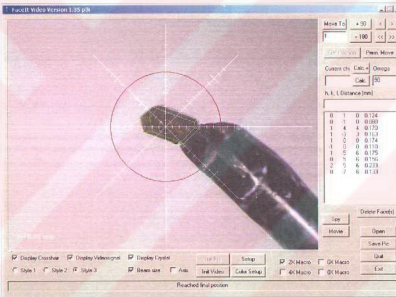
Birim hücrenin belirlenmesi için en az 25 adet yansımanın duyarlı bir şekilde ölçülmesi gerekir. Birim hücre parametreleri belirlendikten sonra tüm verilerin toplanması aşamasına geçilir. Tüm verilerin elde edilmesi esnasında yararlı ve yararsız bir çok veri toplanır ve kaydedilir. Alan dedektörlü Stoe IPDS II difraktometresinde ϕ sabit tutulur ve ω açısı belirli bir süre $\Delta\omega$ kadar döndürülerek kırınımına uğrayan ışınların alan dedektöründe kırınım deseni oluşturulması sağlanır ve bu işlem ω açısının $0-180^\circ$ arasındaki her değeri için tekrarlanır. Alan dedektöründe kırınım şiddet kayıtları daha sonra lazer ile taranarak okunur ve daha sonra işlenmek üzere kayıt edilir.

Veri indirgeme, yansıma şiddetlerine gerekli düzeltme faktörleri uygulanarak verilerden şiddet ve yansıma konumlarının çıkarılmasına denir. Toplanan verilerdeki gereksiz bilgileri çıkarmak için geliştirilen programlar yardımıyla toplanan yansımalar daha anlaşılır sayısal değerleri içerecek şekilde düzenlenir. Elde edilen verilerden (uygun teknik kullanılarak) örnek çözüm oluşturulur. Örnek çözümün doğru olup olmadığı kontrol edilir. Bu aşamada sayısal veriler çeşitli programlar (SHELX, SHELXTL, SHELXS-97, SIR97 programları) vasıtasıyla incelenir. Örnek çözüm gerçek yapıya uygunluk göstermiyorsa değiştirilir. Eğer örnek gerçek yapıya uygunluk gösteriyorsa arıtım işlemine geçilir. Arıtım işleminde önce hidrojen dışındaki atomlar daha sonra da hidrojen atomları yerleştirilir ve arıtıma uygun sonuçlar elde edilinceye kadar devam edilir. Bu işlemden sonra, sonuçlar yorumlanır, grafikler, tablolar ve gerekli diğer hesaplamalar yapılır. Böylelikle bir tek kristalin yapısı x-ışınları kristalografi yöntemiyle aydınlatılmış olur.

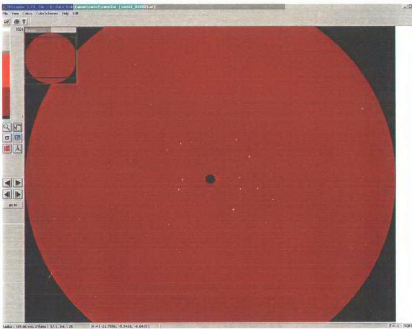
Şekil 4.4. STOE IPDS II difraktometresinden veri toplama sırasında, veri toplamının belli aşamalarını gösteren fotoğraflar:



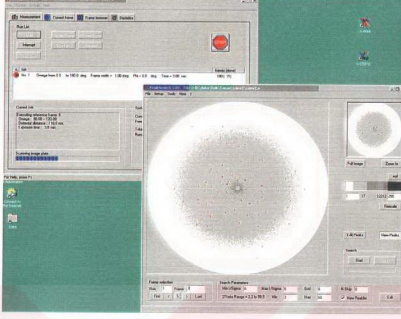
STOE IPDS II cihazından bir numunenin örgü parametrelerinin elde edilmiş görüntüsü.



Displaying Graphics: Görüntü tabakası çalışma işlemi tek bir tabaka için tamamlandıktan sonra görüntü tabakasının bilgisayar ortamında görülen görüntüsüdür.



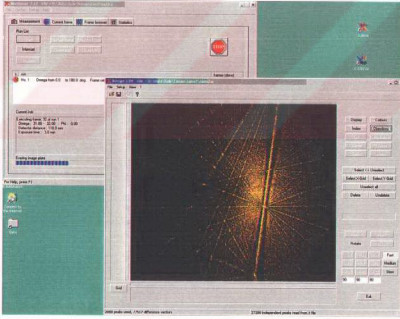
Peaksearch: Bir önceki fotoğraf her bir nokta yansımaları göstermekte iken bu program ise her bir yansımanın konumlarını bulur.



Arkadaki pencere WinXPose programının ölçüm yaparken görüntüsüdür.

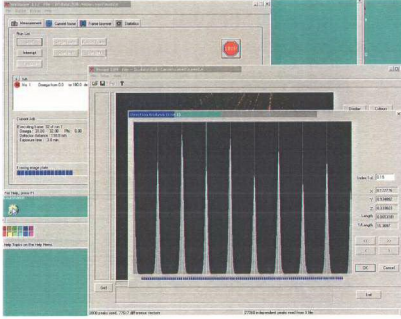
Öndeki pencere, kaydedilmiş tabakalardaki tepelerin analizini yapan PeakSearch programıdır.

Index: Bu program tepe pozisyonlarından hücre parametrelerinin belirlenmesini sağlar. Burada görülen grafik tüm tepe noktalarının pozisyonlarını gösterir. Çizgiler kristaldeki tabakaları temsil etmektedir. Burada birbirini aynı noktada kesmeyen ve birbirine paralel olmayan çizgiler çizilerek hücrenin a, b ve c boyutları belirlenir.



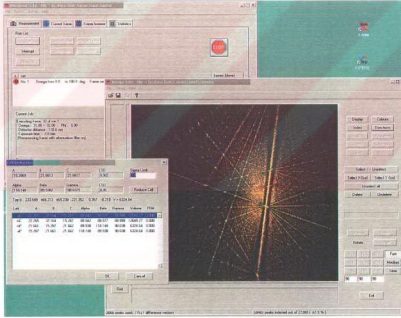
Recipe programı indeksleme modunda çalışıyor.

Birim Hücre Parametrelerinin Analizi: Burada tabakaları belirlenmiş olan kristalden en doğru tabakalar seçilerek, kristalin birim hücre şeklinin anlaşılması sağlanır. Seçilen çizgilerin doğruluğu, gördüğümüz yön grafiğiyle belirlenir. Bu grafikte aralıkları birbirine eşit olan ve arada ek yansımalar olmayan çizgiler seçmeye özen gösterilir.



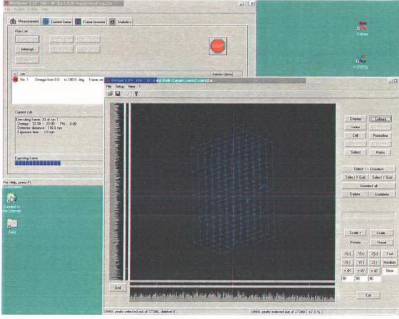
Önceki fotoğrafta seçilen çizginin yön analizi grafiğidir.

Birim Hücrenin Görülmesi : İndekslenmiş tüm tepeler farklı renklerde çizilir. Genellikle mavi olarak çizilirler ve böylece birim hücre şekli oluşmuş olur. Seçilen tepelerin doğru tepeler olup olmadığına da bu renklerden farklı renklerde çizilen noktaların miktarıyla da karar verilir. Eğer birim hücre şeklinin dışında çok sayıda nokta kalmışsa geriye dönülüp başka çizgiler seçilir ve işlemler sürdürülür.



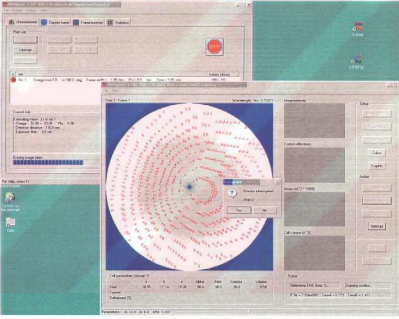
Burada seçilen (hücre parametrelerinin belirleneceği) 3 (üç) yeşil çizginin aynı noktada kesişmemesi ve birbirlerine paralel olmaması gerekir.

Birim Hücre Belirleme: Bunun sonucunda, buradaki fotoğrafta seçilmemekle birlikte, yandaki ufak pencerede birim hücrenin a, b, c boyutlarına karar verilir.



İndekslenmiş tüm tepeler farklı renklerle çizilir (genellikle mavi olarak).

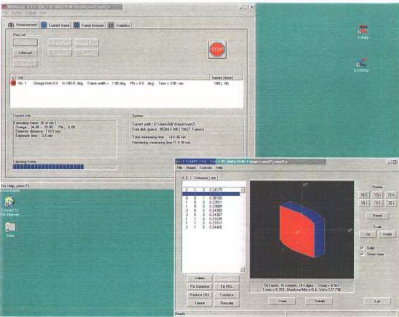
İntegrasyon: Yapı analizinde hücrenin boyutları ve şeklinin yanı sıra bir de yansımaların şiddetleri gerekmektedir. Bu fotoğrafta görülen her bir kırmızı yuvarlak bir düzlemi gösterir. Program, yansımaların şiddetlerini integre eder.



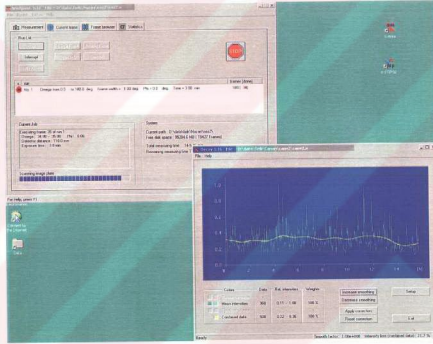
Yansımaların şiddetlerinin integrasyonu yapılır.

Buradaki her bir eliptik kırmızı yuvarlak bir düzlemi belirtir.

X-Shape: Bu program birim hücre parametrelerinin kristal şekline karşılık artırılmasında kullanılır. Artırılmış kristal şekli, soğurma düzeltmesi yapmak için kullanılır.



Decay: Bu program kristaldeki bozunmaları düzeltmek için kullanılır. Kristal ölçümleri boyunca herhangi bir nedenden kristalde bozunmalar meydana gelebilir. Bunu anlamak için tek detektörlerde 3 tane h, k, l yansıması seçilir ve bu tüm ölçüm boyunca belli aralıklarla ölçülür. Sonuçta bu düzlemlerdeki değişiklikler değerlendirilir, eğer bir bozunma varsa bu oran tüm datalara uygulanır. Alan dedektörlerinde de durum buna benzerdir. Sadece alan dedektörlerinde tek bir düzlem seçilir ve buradaki belirgin yansımalar ölçüm sonuna kadar belli aralıklarla ölçülür. Bundan sonrası alan detektörlerde de aynıdır. Eğer bozunma varsa bu da buradaki grafikten anlaşılabilir, toplanılmış tüm datalara bu oran uygulanır. Bu yönteme referans tabakalarıyla düzeltme yöntemi denir. Bu düzeltmeyi bu program da yapabilmektedir.



5. KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMLENMESİ VE ARITILMASI

5.1. Kristal Yapının Çözümlemesi

Kristalin birim hücre parametrelerinin, birim hücre içindeki atomların konumlarının, atomlar arasındaki bağ açıları ve bağ uzunlukları gibi atom parametrelerinin deneysel olarak saptanması kristal yapı çözümünü oluşturur.

SHELXS-97 Programı (Sheldrick, 1990), tek kristal difraktometre verilerinden kristal yapıyı çözümlmek için yazılmış bir paket programdır. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren "hkl" uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren "ins" uzantılı bir dosya gerekir. Bu çalışmada, SHELXS-97 Programı kapsamında bulunan direkt yöntemlerle çalışılmıştır. Programda, deneysel olarak elde edilen h, k, l, I ve $\sigma(I)$ verileri girdi olarak kullanılır. Fazların elde edilmesinde, program çoklu deneme-tek çözüm prensibine dayanarak çalışır. Yani gelişigüzel başlangıçla çoklu çözüm denemeleri yapılır ve bu çözümlerden en doğru olanı, çeşitli kriterler kullanılarak seçilir.

Aşağıda programdaki bazı komutlar örneklemelemlerle de görüldüğü gibi açıklanabilir;

TITL : Programa verilen isimdir. Maksimum 76 karaktere kadar olabilir. Uzay grubu örneğin P2(1)/c gibi.

CELL : X-ışını kırınım deneylerinde kullanılan ışığın dalga boyunu (λ) ve birim hücre parametrelerini tanımlamak için kullanılır.

İncelediğimiz birinci kristal için,

$$a=b=c$$

$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ olduğundan kristal sistemi monokliniklidir.

ZERR : Birim hücredeki molekül sayısıdır (örneğin 4).

LATT : Belirtilen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını göstermek için kullanılır.

$$N = 1 \text{ basit örgü}$$

$$N = 2 \text{ cisim merkezli örgü}$$

$N = 3$ rombohedral örgü

$N = 4$ yüzey merkezli örgü

Programda merkezi simetrik yapılar için N artı, merkezi simetrik olmayan yapılar için N eksi olmalıdır.

SYMM : Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek üzere kullanılır. Örneğin,

$-x, 0.5+y, 0.5-z$

SFAC : Kristal yapıda hangi atomların olduğunu gösterir.

C H N O CL gibi.

UNIT : Birim hücre içindeki atomların sayısını SFAC deyimindeki sırasıyla vermek üzere kullanılır.

72 80 12 20 4 gibi.

TREF : Direkt yöntemlerle yapının çözülmesini sağlar.

HKLF : Deneysel verilerin hangi şekilde verileceğini gösterir.

HKLF 3 komutu **h, k, l, F, $\sigma(F)$** verilerinin

HKLF 4 komutu **h, k, l, I, $\sigma(I)$** verilerinin kullanılacağını gösterir.

ESEL : Bu komutta, E değeri 1,2 ile 5 arasındaki yansımalar göz önüne alınmış, bu E değerleri ve onlara karşı gelen yansıma sayıları belirlenmiştir. E_{min} . değeri, büyük E değerlerinin listelenmesi için hafızada saklanır. E_{mak} ., DELU, Renorm, Axis ise E değerlerinin normalizasyonunu kontrol eden parametrelerdir.

OMIT : Verilen bir s katsayısı ile $F > s\sigma(F)$ şartını sağlayan yansımaların kullanılmasını sağlar.

INIT : Bu aşamanın amacı kendiliğinden var olan faz setlerini beslemektir. Programa INIT komutu girilmezse kendi faz setlerini oluşturur.

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

FMAP : Fourier sentezinin yapılmasını sağlar.

PLAN : Elektron yoğunluğu dağılımının düzenlenmesini sağlar.

MORE : Yazıcı çıktısının miktarını belirtir.

TIME : Işın başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar.

5.2. Kristal Yapının Arıtılması

Bir kristal yapı analizi çalışmasında ilk aşamada, moleküler yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapıda Fourier sentezi ile konumları belirlenemeyen atomlar varsa, bu atomların konumlarını belirlemek için fark-Fourier sentezi kullanılır. Molekül yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.1)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bu durumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılması yoluna gidilir. Yapı çözümünde bu aşama **arıtım** aşaması olarak bilinir. En yaygın kullanıma sahip arıtım yöntemi olarak en küçük kareler yöntemi ve fark-Fourier sentezi kullanılmaktadır. En küçük kareler yöntemi ile, atomların konumlarını ve sıcaklık titreşim tensörlerini daha duyarlı olarak bulabiliriz. Deneysel olarak elde edilen yapı faktörleri, deneysel hataları içerdiği için arıtma işlemi az çok hata içeren bu değerlere yaklaşıncaya kadar devam eder. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlıkta toplanmadığından, ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve bu değerler de kullanılarak Denk. 5.1'deki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.2)$$

$|F_{hes}|$ 'in değişkenleri $P_j(j=1,2,3,\dots,n)$ olsun, Denk. 5.2'yi minimum yapan parametrelerin bulunması için, bu ifadenin değişkenlere göre türevinin sıfıra eşitlenmesi gerekir.

$$\frac{\partial D}{\partial P_j} = 0 \quad (5.3)$$

$F_{ölç}(hkl)$ değerleri sabit olduğundan, Denk. 5.3 bağıntısı

$$\sum_{hkl} w \Delta \frac{\partial |F_{hes}|}{\partial P_j} = 0 \quad (5.4)$$

şekline dönüşür, burada $\Delta, |F_{ölç}| - |F_{hes}|$ dır.

Aritmayı sonlandırmak için; arıtım sürecinden sonra yeni parametrelerle her arıtım sonunda istenilen sonuca ne ölçüde yaklaşıldığını anlamamıza yardımcı olan bazı kriterleri dikkate almamız gerekir.

1) Eğer arıtım başarı ile sonuçlandıysa, R değerinin oldukça küçük olması gerekir. Burada R, deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide R indisi olarak bilinen “**güvenirlilik faktörü**” dür. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o derece doğrudur. Arıtım başlangıcında 0,4 ve 0,5 gibi oldukça büyük değerler alan R değerinin, arıtım sonucunda 0,06 dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Yapıda herhangi bir uyumsuzluk (disorder gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç.}(hkl)| - |F_{hes.}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç.}(hkl)|} \quad (5.5)$$

2) Arıtım işlemine geçtikten sonra yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter ise “**ağırlıklı güvenirlilik faktörü**”dür. Ağırlıklı güvenirlilik faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 \right)^2}} \quad (5.6)$$

biçimindedir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanması amaçlanır. w , ağırlık fonksiyonudur. $w=1$ için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü R_w , güvenilirlik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir.

SHELXL-97 yapı arıtım programında ağırlık ifadesi olarak

$$w = \frac{q}{\sigma^2 (F_{ölç.})^2 + (aP)^2 + bP + d + e \sin \theta} \quad (5.7)$$

kullanılmıştır. Burada, $P = \frac{(F_{ölç.})^2 + 2(F_{hes.})^2}{3}$ şeklinde olup, a , b , d ve e ise yapının durumuna göre değişen katsayılarıdır.

3) Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter “uyum faktörü (Goodness of Fit)” dür. S ile gösterilen bu faktörün değeri arıtım sonunda

$$\text{Goof} = S = \left[\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç.}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right)^2}{N - N_p} \right]^{1/2} \approx 1 \quad (5.8)$$

olmalı. Burada N , arıtımda kullanılan yansıma sayısı, N_p ise arıtılan toplam parametre sayısını gösterir. S değerinin 1 değerinden sapması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

4) Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde ($1 \text{ e}/\text{Å}^3$ ten küçük) olması da arıtım işleminin başarılı sonuçlandığını ortaya koyan bir kriterdir.

Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerden oluşur. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar; bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı sunar. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok atomlara, dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir.

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0,001, bağ uzunluklarında 0,01Å ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir. Bunlardan başka,

$$\Delta\rho_{\text{mak.}} < 1 \text{ eÅ}^{-3}, \quad \Delta\rho_{\text{min.}} > -1 \text{ eÅ}^{-3}$$

şartlarının sağlanıp sağlanmadığına bakılır.

Yapıda herhangi bir distorsiyonlu grup varsa, bu gruba ait atomik parametreler diğer gruplara göre daha az bir duyarlılıkta saptanabilir.

Deneysel olarak her bir parametre başına en az 10 yansıma alınmalıdır ki kristal yapı sağlıklı bir şekilde arıtılabilsin. Çözülen yapının geçerliliği atomların konum parametreleri (x_j, y_j, z_j), sıcaklık parametreleri ($U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$) ve K skala faktörü olmak üzere toplam $9N+1$ parametrenin arıtılması sonucu kontrol edilir. Burada sıcaklık parametreleri, N atom için anizotropik arıtım şeklinde düşünülmüştür. İzotropik arıtım durumunda sıcaklık parametresinden her bir atom için yalnızca tek katkı gelir. Bu durumda $4N+1$ parametrenin arıtımı söz konusudur. Bununla birlikte birim hücre içerisindeki SOF değeri (Site Occupation Factor) 0,5 olan özel konumdaki atomların arıtımı yapılmaz. Çünkü bu atomlar simetri merkezlerinde yerleşmişlerdir.

SHELXL-97 programı SHELXS-97' de elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemiyle arıtılması için yazılmış bir paket programdır. SHELXL-97 programında ise yukarıdaki deyimlere ek olarak aşağıdaki deyimler vardır.

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

FMAP : Fourier sentezinin yapılmasını sağlar.

PLAN : Elektron yoğunluğu dağılımının düzenlenmesini sağlar.

WGHT : Arıtmada kullanılacak ağırlık fonksiyonunu tanımlar.

FVAR : Skala faktörünü tanımlar.

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

HFIX, AFIX : Hidrojen atomlarını geometrik olarak yerleştirir.

ANIS : Anizotropik arıtma yapılmasını sağlar.

CONF : Torsiyon açılarını tanımlar.

ACTA : CIF (Crystallographic Information File) dosyasını oluşturur.

5.3. Molekül İçi ve Moleküller Arası Etkileşmelerin ve Bağların Analizi

Yapı çözümü işlemi tamamlandıktan sonra, yapıdaki molekül içi (intra) ve moleküller arası (inter) van der Waals etkileşmeleri ve hidrojen bağları belirlenmektedir. Bu amaçla PARST 97 (Nardelli, 1995) ve PLATON 99 (Spek, 1997) yazılım programları kullanılmaktadır. PLATON yazılım programında hesaplamalar şu şekilde yapılmaktadır: Atomlar arasında kovalent bağın olması için

$$D(I-J) < [R(I) + R(J) + Tol] \quad (5.9)$$

koşulunun sağlanması gerekmektedir. Burada $D(I-J)$, iki atom arasındaki uzaklık, $R(I)$ ve $R(J)$ sırasıyla birinci ve ikinci atomun kovalent yarıçapı, Tol ise tolerans değerini göstermektedir. Kovalent bağ için tolerans değerleri bağ türüne göre değişmektedir. Normal bağ için $+0,40\text{\AA}$, (toprak) alkali elementlerle metal olmayan elementler arasındaki bağ için $0,70\text{\AA}$ ve metal-metal mesafesi için $-0,40\text{\AA}$ olarak alınmaktadır.

Atomlar arasında van der Waals etkileşmesinin olabilmesi için yukarıdaki koşulun yanı sıra $(X-I...J) > 100^\circ$ koşulu da aranmaktadır. Bu durumda, $R(I)$ ve $R(J)$, atomların van der Waals yarıçap değerlerini göstermektedir. Van der Waals etkileşmesi için tolerans değeri $-0,2\text{\AA}$ olarak alınmaktadır.

Yapıdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı analizinde, D verici (donör) ve A alıcı (akseptör) olmak üzere;

$$d(D...A) < [R(D) + R(A) + 0,5\text{\AA}] \quad (5.10)$$

$$d(H...A) < [R(H) + R(A) - 0,12\text{\AA}] \quad (5.11)$$

ve $[D-H...A] > 100^\circ$ olması koşulları aranmaktadır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarında, bağın dayanıklılığı genellikle D'nin artı yükünün ve A'nın eksi yükünün büyümesi ile artmaktadır.

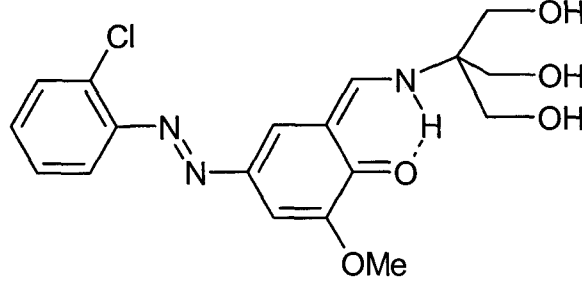


6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristali

6.1.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris-(hidroksimetil)metil]aminometilen]sikloheksa-3,5-dien-1(2*H*)-on”, molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.1.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için öncelikle 1 g (8,8 mmol) 2-kloranilin, 2,2 ml (26,4 mmol) HCl içeren 30 ml su içerisinde çözüldü. Çözelti sıcaklığı tuz-buz karışımı kullanılarak 0°C'ye düşürüldü. Bunun üzerine 15 ml suda çözülmüş 0,85 g (12,3 mmol) sodyum nitrit sıcaklık 0-5°C geçmeyecek şekilde ilave edilerek diazonyum tuzu çözeltisi elde edildi. Çözelti yarım saat karıştırıldıktan sonra sodyum asetatla pH=4-5 civarına ayarlandı.

0,35 g (8,8 mmol) NaOH 30 ml suda çözüldü ve üzerine 1,19g (8,8 mmol) o-vanillin ilave edilerek oluşan çözelti 0°C'ye kadar soğutuldu. Bu çözelti sıcaklık 0-5°C geçmeyecek şekilde yavaşça diazolanmış çözeltiliye ilave edildi. pH=8-9 civarına ayarlandı ve hemen sarı renkli katı oluştu. Çözelti 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı süzülerek, suyla yıkandı ve kurutuldu. Glasiel asetik asitten geçirilerek kristallendirildi.

Sentezlenen 0,5 g (1,7 mmol) 3-(2-klorfenilazo)-5-metoksisalisilaldehit 25 ml sıcak n-bütanol içerisinde çözüldü ve üzerine yavaş yavaş 15 ml sıcak n-bütanolde çözülmüş 0,2 g (1,7 mmol) tris(hidroksimetil)aminometan ilave edildi. Çözelti 2 saat kaynatılarak ve 15 ml n-bütanol damıtıldı ve tekrar 2 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Çöken kısım süzüldü daha sonra su ve toluenle yıkanarak kurutuldu. Etanolden kristallendirildi. Verim = %90, e.n = 224-226°C.

6.1.2. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil)metil]aminometilen} siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” (C₁₈H₂₀ClN₃O₅) kristalinin şiddet verileri Almanya Braunschweig Teknik Üniversitesi, Anorganik ve Analitik Kimya Bölümünde bulunan Bruker SMART 1000 CCD difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan 35639 yansımadan 5276 tanesinin bağımsız yansıma olduğu görülmüş olup, Lorentz-Polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri uygulandığında 3951 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alınmıştır. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ kristalinin yapısı; direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programı ile elde edilen çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları öncelikle tespit edilmiştir. Daha sonra SHELXL-97 programı yardımıyla arıtım işlemine başlanarak atomların konumlarının daha hassas belirlenmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim parametrelerinin, eksik atomların ve hidrojen atomlarının belirlenmesi sağlanmıştır. Arıtımın ilk safhasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları hidroksillere ve azota bağlı hidrojenler fark-Fourier sentezinden geriye kalan hidrojen atomları ise geometrik olarak belirlenmiştir. Arıtımda kullanılan 5276 yansıma karşılık parametre sayısı 261 olarak elde edilmiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik kriteri R=0,037 olarak elde edilmiştir.

C₁₈H₂₀ClN₃O₅ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.1.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.1.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.3’de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.1.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.1.5, Tablo 6.1.6 ve Tablo 6.1.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3’de verilmiştir.

Tablo 6.1.1. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅
Molekül ağırlığı	393,82
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /c
Kristal boyutları	0,35x0,19x0,16 mm
a	15,4723(2)Å
b	10,5669(8)Å
c	11,1850(8)Å
β	98,900(3)
Birim hücre hacmi	1806,7(2) (Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,448(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	824
Çizgisel soğurma katsayısı	0,25 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Turuncu, prizma
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Bruker SMART 1000 CCD
Kırınım toplama metodu	w ve φ taraması
R _{int}	0,034
İndeks aralığı	-21 ≤ h ≤ 21, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	2,3-30,0°
Mak. ve min. geçirgenlik	0,831 ve 0,928
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümüleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtılması	Bağımsız ve sınırlandırılmış arıtım
Parametre sayısı	261
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	35639 ve 3951, I > 2σ(I)
R, R _w [I > 2σ (I)]	0,037, 0,105
S(F ²)	1,04
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak} .	0,001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,42 ve -0,21 e/Å ³

Tablo 6.1.2. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
C1	0.17702(2)	0.50620(4)	0.14115(3)	0.04180(12)
N1	0.12842(7)	0.49224(9)	0.38653(10)	0.0205(2)
N2	0.12865(6)	0.44267(9)	0.48903(9)	0.0193(2)
N3	0.39832(6)	0.79955(9)	0.76274(9)	0.01575(19)
O1	0.26768(6)	0.40444(9)	0.90236(8)	0.0279(2)
O2	0.34663(5)	0.62090(8)	0.89271(7)	0.01893(18)
O3	0.54412(6)	0.77884(8)	0.92880(7)	0.02004(18)
O4	0.48310(6)	1.10958(8)	0.86121(8)	0.0236(2)
O5	0.39821(6)	1.03812(8)	0.59536(8)	0.02044(18)
C1	0.06786(8)	0.43104(11)	0.29565(11)	0.0198(2)
C2	0.08395(8)	0.43315(12)	0.17672(12)	0.0245(3)
C3	0.02828(9)	0.37173(14)	0.08546(13)	0.0307(3)
C4	-0.04437(9)	0.30864(14)	0.11298(13)	0.0319(3)
C5	-0.06212(8)	0.30619(13)	0.23053(13)	0.0287(3)
C6	-0.00628(8)	0.36718(12)	0.32153(12)	0.0239(3)
C7	0.18727(7)	0.49659(10)	0.58496(11)	0.0173(2)
C8	0.23575(7)	0.60505(10)	0.57845(11)	0.0174(2)
C9	0.29108(7)	0.64924(10)	0.68214(10)	0.0155(2)
C10	0.29834(7)	0.58291(10)	0.79523(10)	0.0160(2)
C11	0.25031(8)	0.46613(11)	0.79466(11)	0.0188(2)
C12	0.19520(7)	0.42639(11)	0.69433(11)	0.0195(2)
C13	0.22787(10)	0.28384(13)	0.91100(13)	0.0329(3)
C14	0.34411(7)	0.75809(10)	0.67145(10)	0.0164(2)
C15	0.46023(7)	0.90552(10)	0.76787(10)	0.0153(2)
C16	0.55074(7)	0.85470(11)	0.82473(11)	0.0184(2)

Tablo 6.1.2' nin devamı

C17	0.42536(8)	1.00483(10)	0.84818(11)	0.0177(2)
C18	0.46958(7)	0.95870(11)	0.64351(10)	0.0177(2)

Tablo 6.1.3. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	U_{izo}(Å²)
H3	0.0401	0.3731	0.0046	0.037
H4	-0.0825	0.2666	0.0507	0.038
H5	-0.1123	0.2630	0.2488	0.034
H6	-0.0185	0.3656	0.4022	0.029
H8	0.2319	0.6500	0.5042	0.021
H12	0.1620	0.3513	0.6978	0.023
H13A	0.1641	0.2935	0.8982	0.040
H13B	0.2473	0.2480	0.9915	0.040
H13C	0.2448	0.2271	0.8493	0.040
H14	0.3395	0.8008	0.5960	0.020
H16A	0.5756	0.8034	0.7643	0.022
H16B	0.5908	0.9266	0.8484	0.022
H17A	0.3662	1.0324	0.8108	0.021
H17B	0.4213	0.9681	0.9285	0.021
H18A	0.5246	1.0078	0.6501	0.021
H18B	0.4736	0.8876	0.5870	0.021
H31	0.5665(10)	0.7058(16)	0.9227(14)	0.032(4)
H33	0.3973(10)	0.7510(14)	0.8319(14)	0.028(4)
H41	0.4752(10)	1.1527(16)	0.9227(16)	0.035(4)
H51	0.3753(12)	1.0068(18)	0.5382(19)	0.047(6)

Tablo 6.1.4. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cl	0.0390(2)	0.0619(3)	0.0250(2)	-0.00211(16)	0.00653(15)	-0.02220(17)
N1	0.0208(5)	0.0204(5)	0.0187(5)	-0.0027(4)	-0.0020(4)	-0.0006(4)
N2	0.0198(5)	0.0186(5)	0.0183(5)	-0.0027(4)	-0.0007(4)	0.0011(4)
N3	0.0190(5)	0.0132(4)	0.0149(5)	-0.0001(3)	0.0025(4)	-0.0023(3)
O1	0.0365(5)	0.0256(5)	0.0187(5)	0.0075(3)	-0.0047(4)	-0.0149(4)
O2	0.0216(4)	0.0192(4)	0.0148(4)	0.0003(3)	-0.0010(3)	-0.0042(3)
O3	0.0276(4)	0.0151(4)	0.0164(4)	0.0002(3)	0.0002(3)	0.0031(3)
O4	0.0355(5)	0.0152(4)	0.0206(5)	-0.0044(3)	0.0056(4)	-0.0058(3)
O5	0.0277(5)	0.0171(4)	0.0147(4)	0.0007(3)	-0.0023(3)	-0.0006(3)
C1	0.0201(5)	0.0182(5)	0.0195(6)	-0.0026(4)	-0.0021(4)	0.0020(4)
C2	0.0226(6)	0.0285(7)	0.0213(7)	-0.0012(5)	0.0003(5)	-0.0034(5)
C3	0.0313(7)	0.0394(7)	0.0199(7)	-0.0074(6)	-0.0006(5)	-0.0015(6)
C4	0.0251(6)	0.0382(7)	0.0294(8)	-0.0112(6)	-0.0051(5)	-0.0030(6)
C5	0.0194(6)	0.0339(7)	0.0315(8)	-0.0072(6)	-0.0004(5)	-0.0033(5)
C6	0.0194(6)	0.0277(6)	0.0235(7)	-0.0034(5)	0.0003(5)	0.0011(5)
C7	0.0170(5)	0.0170(5)	0.0171(6)	-0.0028(4)	0.0004(4)	0.0007(4)
C8	0.0187(5)	0.0172(5)	0.0155(6)	-0.0001(4)	0.0005(4)	0.0009(4)
C9	0.0170(5)	0.0139(5)	0.0153(6)	-0.0011(4)	0.0012(4)	-0.0003(4)
C10	0.0166(5)	0.0155(5)	0.0159(6)	-0.0013(4)	0.0024(4)	-0.0001(4)
C11	0.0213(5)	0.0179(5)	0.0167(6)	0.0021(4)	0.0012(4)	-0.0026(4)
C12	0.0203(5)	0.0174(5)	0.0204(6)	-0.0008(4)	0.0017(4)	-0.0037(4)
C13	0.0410(8)	0.0268(7)	0.0281(7)	0.0095(5)	-0.0040(6)	-0.0166(6)
C14	0.0196(5)	0.0147(5)	0.0146(5)	-0.0001(4)	0.0018(4)	0.0009(4)
C15	0.0186(5)	0.0124(5)	0.0144(5)	0.0004(4)	0.0012(4)	-0.0026(4)
C16	0.0208(5)	0.0164(5)	0.0175(6)	0.0004(4)	0.0013(4)	-0.0011(4)
C17	0.0230(5)	0.0148(5)	0.0151(6)	-0.0005(4)	0.0021(4)	-0.0011(4)
C18	0.0222(5)	0.0162(5)	0.0144(6)	0.0000(4)	0.0022(4)	-0.0025(4)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 6.1.5’de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.1.5. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün bağ uzunlukları (Å).

C1 - C2	1.734(2)	C5 - H5	0.9500	C13 - H13B	0.9800
N1 - N2	1.260(2)	C5 - C6	1.3877(18)	C13 - H13C	0.9800
N2 - C7	1.413(2)	C6 - C1	1.3991(17)	C14 - N3	1.294(2)
N3 - C15	1.469(2)	C6 - H6	0.9500	C14 - H14	0.9500
N3 - H33	0.93(2)	C7 - C8	1.3779(16)	C15 - C16	1.5422(16)
O1 - C13	1.425(2)	C7 - C12	1.4196(17)	C15 - C17	1.5328(15)
O3 - H31	0.85(2)	C8 - H8	0.9500	C15 - C18	1.5277(15)
O4 - H41	0.85(2)	C9 - C8	1.4102(16)	C16 - O3	1.430(2)
O5 - H51	0.76(2)	C9 - C14	1.429(2)	C16 - H16A	0.9900
C1 - N1	1.427(2)	C10 - O2	1.287(2)	C16 - H16B	0.9900
C1 - C2	1.3908(18)	C10 - C9	1.435(2)	C17 - H17B	0.9900
C2 - C3	1.3904(18)	C11 - O1	1.360(2)	C17 - O4	1.416(2)
C3 - H3	0.9500	C11 - C10	1.440(2)	C17 - H17A	0.9900
C4 - C3	1.3820(19)	C12 - C11	1.3662(16)	C18 - H18A	0.9900
C4 - C5	1.384(2)	C12 - H12	0.9500	C18 - H18B	0.9900
C4 - H4	0.9500	C13 - H13A	0.9800	C18 - O5	1.425(2)

Tablo 6.1.6. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$).

N1 - N2 - C7	115.7(2)	C4 - C3 - C2	119.6(1)
N2 - C7 - C12	113.8(1)	C4 - C3 - H3	120.2
N2 - N1 - C1	111.7(2)	C5 - C4 - H4	119.7
N3 - C14 - C9	121.2(2)	C5 - C6 - C1	120.6(1)
N3 - C14 - H14	119.4	C7 - C8 - C9	119.9(1)
N3 - C15 - C18	113.5(1)	C7 - C8 - H8	120.1
N3 - C15 - C17	104.97(9)	C8 - C7 - N2	125.9(1)
N3 - C15 - C16	107.2(1)	C8 - C7 - C12	120.3(1)
O1 - C11 - C12	126.4(1)	C8 - C9 - C14	118.8(1)
O1 - C11 - C10	112.1(1)	C8 - C9 - C10	121.2(1)

Tablo 6.1.6' nin devamı

O1 - C13 - H13A	109.5	C9 - C8 - H8	120.1
O1 - C13 - H13B	109.5	C9 - C10 - C11	116.4(1)
O1 - C13 - H13C	109.5	C9 - C14 - H14	119.4
O2 - C10 - C9	123.4(2)	C11 - O1 - C13	117.4(1)
O2 - C10 - C11	120.2(2)	C11 - C12 - C7	120.5(1)
O3 - C16 - C15	110.9(1)	C11 - C12 - H12	119.8
O3 - C16 - H16A	109.5	C12 - C11 - C10	121.5(1)
O3 - C16 - H16B	109.5	C14 - N3 - C15	128.9(2)
O4 - C17 - C15	108.8(1)	C14 - N3 - H33	112.2(9)
O4 - C17 - H17A	109.9	C14 - C9 - C10	119.9(1)
O4 - C17 - H17B	109.9	C15 - C16 - H16A	109.5
O5 - C18 - C15	112.6(1)	C15 - C16 - H16B	109.5
O5 - C18 - H18A	109.1	C15 - C17 - H17A	109.9
O5 - C18 - H18B	109.1	C15 - C17 - H17B	109.9
C1 - C2 - C1	120.3(2)	C15 - N3 - H33	118.9(9)
C1 - C6 - H6	119.7	C15 - C18 - H18A	109.1
C2 - C1 - N1	118.6(2)	C15 - C18 - H18B	109.1
C2 - C1 - C6	118.7(1)	C16 - O3 - H31	111.2(11)
C2 - C3 - H3	120.2	C17 - C15 - C16	112.1(1)
C3 - C2 - C1	120.8(1)	C17 - O4 - H41	109.6(11)
C3 - C2 - C1	118.8(2)	C18 - C15 - C17	111.9(1)
C3 - C4 - C5	120.6(1)	C18 - C15 - C16	107.2(1)
C3 - C4 - H4	119.7	C18 - O5 - H51	107.2(15)
C4 - C5 - C6	119.7(1)	H13A - C13 - H13C	109.5
C4 - C5 - H5	120.2	H13B - C13 - H13C	109.5
C5 - C6 - H6	119.7	H13A - C13 - H13B	109.5
C6 - C1 - N1	122.7(2)	H16A - C16 - H16B	108.1
C6 - C5 - H5	120.2	H17A - C17 - H17B	108.3
C7 - C12 - H12	119.8	H18A - C18 - H18B	107.8

Tablo 6.1.7. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ molekülünün torsiyon açıları (°).

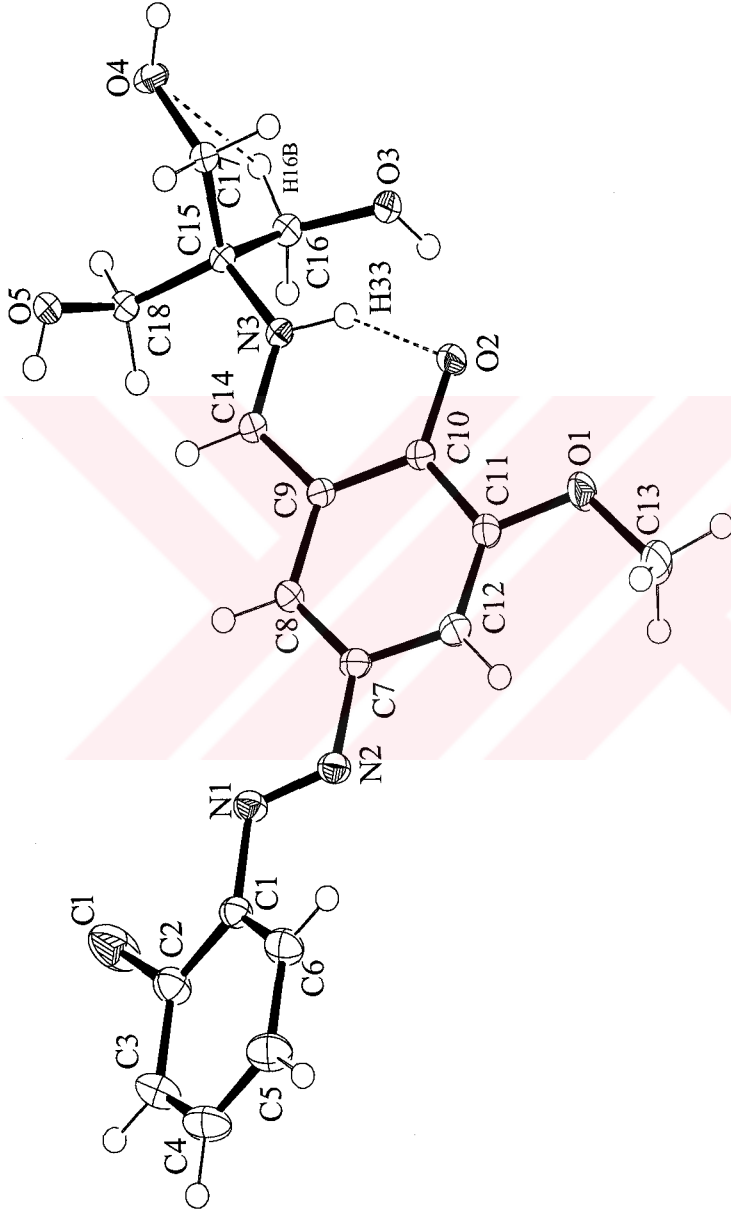
C1 - C2 - C3 - C4	177.42(11)	C7 - C12 - C11 - O1	-176.04(11)
N1 - C1 - C2 - C3	178.10(12)	C7 - C12 - C11 - C10	3.35(18)
N1 - N2 - C7 - C8	7.63(17)	C8 - C9 - C14 - N3	-177.40(10)
N1 - N2 - C7 - C12	-170.89(10)	C8 - C7 - C12 - C11	0.62(17)
N1 - C1 - C2 - C1	1.26(16)	C9 - C14 - N3 - C15	177.18(10)
N2 - C7 - C8 - C9	179.17(10)	C10 - C9 - C8 - C7	0.24(17)
N2 - C7 - C12 - C11	179.24(10)	C10 - C11 - O1 - C13	-176.51(11)
N3 - C15 - C17 - O4	178.20(9)	C10 - C9 - C14 - N3	-0.86(16)
N3 - C15 - C18 - O5	77.66(11)	C11 - C10 - C9 - C8	3.47(16)
N3 - C15 - C16 - O3	-45.18(12)	C11 - C10 - C9 - C14	-172.99(10)
O1 - C11 - C10 - O2	-3.77(16)	C12 - C11 - C10 - O2	176.75(11)
O1 - C11 - C10 - C9	174.20(10)	C12 - C11 - C10 - C9	-5.27(16)
O2 - C10 - C9 - C8	-178.63(10)	C12 - C7 - C8 - C9	-2.39(17)
O2 - C10 - C9 - C14	4.91(17)	C12 - C11 - O1 - C13	2.93(19)
C1 - C2 - C3 - C4	0.5(2)	C14 - C9 - C8 - C7	176.73(10)
C1 - N1 - N2 - C7	179.57(9)	C14 - N3 - C15 - C18	-9.94(16)
C2 - C1 - N1 - N2	-152.61(11)	C14 - N3 - C15 - C17	112.55(12)
C3 - C4 - C5 - C6	-0.3(2)	C14 - N3 - C15 - C16	-128.08(12)
C4 - C5 - C6 - C1	-0.1(2)	C16 - C15 - C17 - O4	62.16(12)
C5 - C6 - C1 - C2	0.61(18)	C16 - C15 - C18 - O5	-164.20(9)
C5 - C6 - C1 - N1	-178.30(12)	C17 - C15 - C18 - O5	-40.89(13)
C5 - C4 - C3 - C2	0.0(2)	C17 - C15 - C16 - O3	69.50(11)
C6 - C1 - C2 - C3	-0.85(19)	C18 - C15 - C17 - O4	-58.33(12)
C6 - C1 - C2 - C1	-177.69(9)	C18 - C15 - C16 - O3	-167.31(9)
C6 - C1 - N1 - N2	26.29(15)		

Tablo 6.1.8. C₁₈H₂₀ClN₃O₅ bileşiginde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

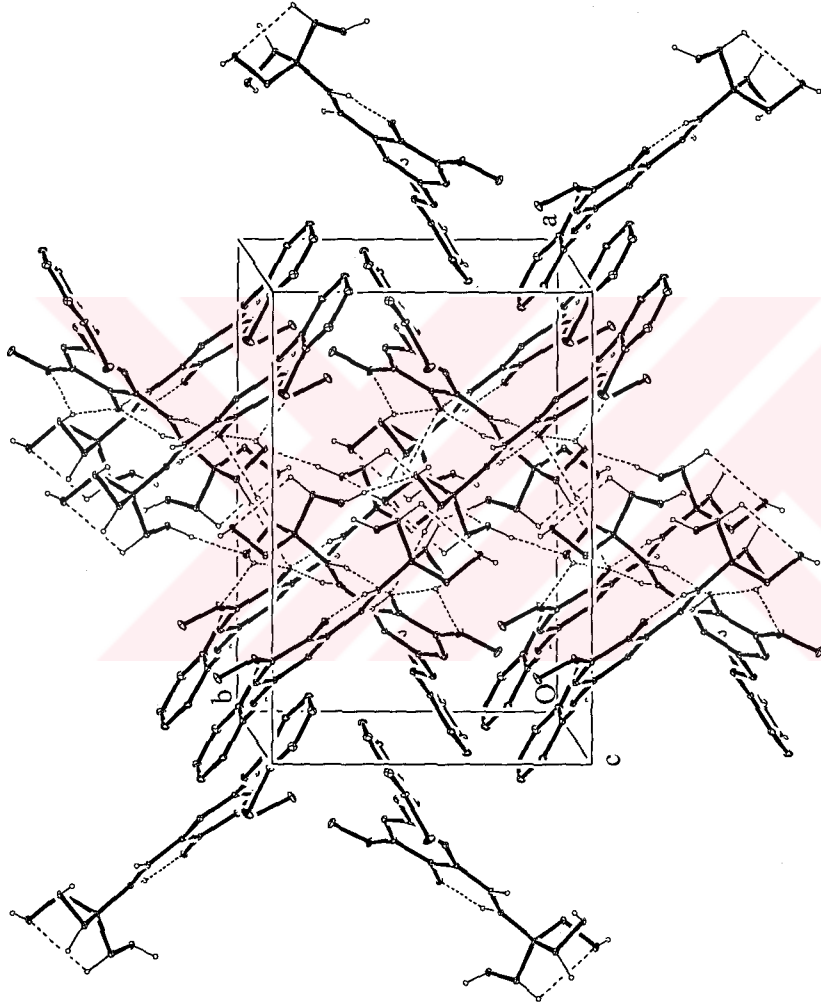
D—H ··· A	D—H	H ··· A	D ··· A	D—H ··· A
O3—H3f ··· O5 ⁱ	0.85 (2)	1.88 (2)	2.723 (1)	173.1 (15)
O4—H4f ··· O3 ⁱⁱ	0.85 (2)	1.88 (2)	2.719 (1)	170.2 (16)
O5—H5f ··· O1 ⁱⁱⁱ	0.76 (2)	2.28 (2)	2.785 (1)	125.5 (18)
O5—H5f ··· O2 ⁱⁱⁱ	0.76 (2)	2.11 (2)	2.835 (1)	161.2 (19)
C14—H14 ··· O2 ⁱⁱⁱ	0.95	2.44	3.376 (1)	169
C18—H18A ··· O2 ^{iv}	0.99	2.43	3.398 (1)	165
N3—H33 ··· O2	0.93 (2)	1.77 (2)	2.584 (2)	144.4 (14)
C16—H16B ··· O4	0.99	2.57	2.941 (1)	102

Simetri kodları: (i) $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z$; (ii) $1-x, 2-y, 2-z$;

(iii) $x, \frac{3}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (iv) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$



Şekil 6.1.2 $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

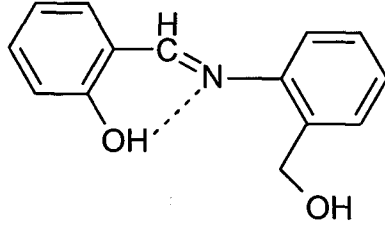


Şekil 6.1.3 $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

6.2. C₁₄H₁₃NO₂ Kristali

6.2.1. C₁₄H₁₃NO₂ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol” molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.2.1. C₁₄H₁₃NO₂ molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için önce, 1 g salisilaldehit (8,18 mmol) 20 ml mutlak etanolde çözüldü ve üzerine 20 ml mutlak etil alkolde çözülmüş 1 g (8,18 mmol) 2-amino benzil alkol ilave edildi. Karışım 2 saat kaynatıldı. Çözelti soğumaya bırakıldı. X-ışınları için uygun kristaller etil alkolden elde edildi. Verim %85, e.n.=119-120°C.

6.2.2. C₁₄H₁₃NO₂ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol” (C₁₄H₁₃NO₂) kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS-II difraktometresinde MoK α ışınları kullanılarak 11355 yansıma toplanmış ve bu yansımalarından 2471 tanesinin bağımsız yansıma olduğu görülmüştür. Lorentz-polarizasyon düzeltmesi uygulanan verilerden, $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1329 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla yapı çözülmüştür.

SHELXS-97 programı ile elde edilen, hidrojen dışındaki atomların koordinatları bulunduktan sonra; koordinatların daha duyarlı hale gelmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerin belirlenmesi ve eksik herhangi bir atomun veya hidrojen atomlarının bulunabilmesi için, bu verilerin artırılması gerekir. Bu amaçla SHELXL-97 programı kullanılmıştır. Böylece atomik parametreler, ölçülen yapı faktörlerine en iyi yaklaşım sağlanıncaya kadar artırılarak, duyarlı bir şekilde elde edilebilir. Arıtımın ilk safhasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik

arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojen atomları geometrik olarak bağlanmıştır. (O-H = 0,82Å, C-H =0,93-0,97Å). Arıtımda kullanılan 2471 yansımaya karşılık parametre sayısı 163 olarak elde edilmiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik kriteri R=0,044 olarak elde edilmiştir.

C₁₄H₁₃NO₂ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.2.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.2.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.3’de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.2.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.2.5, Tablo 6.2.6 ve Tablo 6.2.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.2.2 ve Şekil 6.2.3’de verilmiştir.



Tablo 6.2.1. C₁₄H₁₃NO₂ kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂
Molekül ağırlığı	227,25
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /n
Kristal boyutları	0,33x0,22x0,13 mm
a	4,5866(4)Å
b	19,742(2)Å
c	12,6200(11)Å
β	94,872(7)
Birim hücre hacmi	1138,60(18) (Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,326(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	480
Çizgisel soğurma katsayısı	0,09 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Sarı, prizma
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Stoe IPDS-II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0,046
İndeks aralığı	-5 ≤ h ≤ 5, -25 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	1,6-27,1°
Mak. ve min. geçirgenlik	0,974 ve 0,988
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümüleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtılması	Bağımsız ve sınırlandırılmış arıtım
Parametre sayısı	163
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	11355 ve 1329, I > 2σ(I)
R, R _w [I > 2σ(I)]	0,044, 0,108
S(F ²)	0,89
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak}	0,001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,12 ve -0,14 e/Å ³

Tablo 6.2.2. C₁₄H₁₃NO₂ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
O1	0.2439(3)	0.48656(8)	0.45098(12)	0.0701(6)
O2	0.7419(4)	0.27789(8)	0.39914(13)	0.0745(6)
N1	0.3936(3)	0.32956(8)	0.24584(12)	0.0487(5)
C1	0.1855(4)	0.37925(9)	0.20926(15)	0.0447(6)
C2	0.0532(5)	0.38268(11)	0.10616(18)	0.0589(7)
C3	0.1435(5)	0.43344(12)	0.0771(2)	0.0656(8)
C4	0.2104(5)	0.48107(12)	0.1501(2)	0.0642(8)
C5	0.0816(5)	0.47850(11)	0.25196(19)	0.0572(7)
C6	0.1173(4)	0.42803(9)	0.28348(15)	0.0467(6)
C7	0.2598(6)	0.42468(12)	0.39479(18)	0.0609(8)
C8	0.4848(4)	0.28435(10)	0.18461(18)	0.0518(7)
C9	0.7052(4)	0.23542(9)	0.22107(16)	0.0497(6)
C10	0.8273(4)	0.23351(10)	0.32571(17)	0.0530(7)
C11	1.0394(5)	0.18585(11)	0.3566(2)	0.0656(8)
C12	1.1288(6)	0.14040(11)	0.2839(2)	0.0695(9)
C13	1.0122(6)	0.14104(12)	0.1802(2)	0.0736(9)
C14	0.8018(6)	0.18818(11)	0.1486(2)	0.0676(9)

Tablo 6.2.3. C₁₄H₁₃NO₂ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H1A	0.099(12)	0.484(4)	0.486(6)	0.17(3)
H1B	0.382(8)	0.487(3)	0.495(4)	0.13(3)
H2	0.0983	0.3504	0.0566	0.070
H2O	0.6201	0.3037	0.3713	0.112
H3	-0.2305	0.4356	0.0080	0.078
H4	-0.3434	0.5152	0.1304	0.076
H5	-0.1278	0.5112	0.3007	0.068
H7A	0.1652	0.3893	0.4333	0.072
H7B	0.4630	0.4124	0.3925	0.072
H8	0.4070	0.2827	0.1143	0.061
H11	1.1207	0.1848	0.4266	0.078
H12	1.2710	0.1084	0.3053	0.083
H13	1.0746	0.1101	0.1317	0.088
H14	0.7226	0.1887	0.0789	0.081

Tablo 6.2.4. C₁₄H₁₃NO₂ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0646(9)	0.0742(10)	0.0707(10)	-0.0283(8)	0.0017(8)	0.0091(8)
O2	0.0858(11)	0.0857(11)	0.0506(9)	-0.0120(8)	-0.0032(8)	0.0278(9)
N1	0.0503(9)	0.0494(9)	0.0462(9)	-0.0026(7)	0.0025(7)	0.0018(7)
C1	0.0419(10)	0.0466(10)	0.0451(10)	0.0007(8)	0.0010(8)	-0.0034(8)
C2	0.0631(13)	0.0633(13)	0.0496(12)	-0.0044(10)	0.0009(10)	0.0024(11)
C3	0.0691(15)	0.0690(14)	0.0559(14)	0.0076(11)	-0.0114(12)	0.0044(12)
C4	0.0621(13)	0.0570(13)	0.0716(16)	0.0078(11)	-0.0046(12)	0.0078(11)
C5	0.0563(12)	0.0517(12)	0.0632(14)	-0.0012(10)	0.0033(11)	0.0053(10)
C6	0.0445(10)	0.0488(10)	0.0470(11)	-0.0009(8)	0.0047(9)	-0.0044(8)

Tablo 6.2.4'ün devamı

C7	0.0760(16)	0.0549(13)	0.0505(13)	-0.0126(10)	-0.0024(12)	0.0033(11)
C8	0.0543(12)	0.0533(11)	0.0477(12)	-0.0050(9)	0.0038(10)	0.0008(9)
C9	0.0506(11)	0.0457(10)	0.0533(12)	-0.0032(9)	0.0067(9)	-0.0019(9)
C10	0.0543(12)	0.0519(11)	0.0537(13)	0.0007(9)	0.0099(10)	0.0017(9)
C11	0.0654(14)	0.0659(14)	0.0658(16)	0.0101(12)	0.0066(12)	0.0117(11)
C12	0.0648(14)	0.0528(13)	0.093(2)	0.0096(12)	0.0193(14)	0.0108(11)
C13	0.0771(15)	0.0569(13)	0.089(2)	-0.0117(12)	0.0197(15)	0.0117(12)
C14	0.0750(15)	0.0627(14)	0.0654(16)	-0.0155(11)	0.0080(13)	0.0060(12)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 6.2.5' de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.2.5. C₁₄H₁₃NO₂ molekülünün bağ uzunlukları (Å).

O1 - C7	1.418(3)	C4 - C5	1.369(3)	C3 - H3	0.93
O2 - C10	1.357(3)	C5 - C6	1.386(3)	C4 - H4	0.93
O1 - H1A	0.820(10)	C6 - C7	1.500(3)	C5 - H5	0.93
O1 - H1B	0.820(10)	C8 - C9	1.445(3)	C7 - H7A	0.97
O2 - H2O	0.82	C9 - C14	1.404(3)	C7 - H7B	0.97
N1 - C1	1.418(2)	C9 - C10	1.390(3)	C8 - H8	0.93
N1 - C8	1.274(3)	C10 - C11	1.385(3)	C11 - H11	0.93
C1 - C2	1.390(3)	C11 - C12	1.371(3)	C12 - H12	0.93
C1 - C6	1.397(3)	C12 - C13	1.371(4)	C13 - H13	0.93
C2 - C3	1.377(3)	C13 - C14	1.375(4)	C14 - H14	0.93
C3 - C4	1.369(3)	C2 - H2	0.93		

Tablo 6.2.6. C₁₄H₁₃NO₂ molekülünün bağ açıları (°).

C7 - O1 - H1A	108(6)	C9 - C14 - C13	120.9(2)
C7 - O1 - H1B	106(5)	C1 - C2 - H2	119.7
C10 - O2 - H2O	109.5	C3 - C2 - H2	119.7
C1 - N1 - C8	122.25(17)	C2 - C3 - H3	120.0
C2 - C1 - C6	119.29(18)	C4 - C3 - H3	120.0

Tablo 6.2.6' nin devamı

N1 - C1 - C2	124.52(17)	C3 - C4 - H4	119.9
N1 - C1 - C6	116.19(16)	C5 - C4 - H4	119.9
C1 - C2 - C3	120.6(2)	C4 - C5 - H5	119.4
C2 - C3 - C4	120.0(2)	C6 - C5 - H5	119.4
C3 - C4 - C5	120.2(2)	O1 - C7 - H7A	109.0
C4 - C5 - C6	121.1(2)	O1 - C7 - H7B	109.0
C5 - C6 - C7	121.62(19)	C6 - C7 - H7A	109.0
C1 - C6 - C7	119.54(17)	C6 - C7 - H7B	109.0
C1 - C6 - C5	118.84(18)	H7A - C7 - H7B	107.8
O1 - C7 - C6	113.19(18)	N1 - C8 - H8	118.9
N1 - C8 - C9	122.14(19)	C9 - C8 - H8	118.9
C10 - C9 - C14	118.47(18)	C10 - C11 - H11	120.0
C8 - C9 - C10	122.35(18)	C12 - C11 - H11	120.0
C8 - C9 - C14	119.18(19)	C11 - C12 - H12	122.8(16)
C9 - C10 - C11	120.15(19)	C13 - C12 - H12	116.0(16)
O2 - C10 - C9	120.98(17)	C12 - C13 - H13	120.6(16)
O2 - C10 - C11	118.9(2)	C14 - C13 - H13	120.0(16)
C10 - C11 - C12	119.9(2)	C9 - C14 - H14	117.8(16)
C11 - C12 - C13	121.2(2)	C13 - C14 - H14	121.3(16)
C12 - C13 - C14	119.4(2)		

Tablo 6.2.7. C₁₄H₁₃NO₂ molekülünün torsiyon açıları (°).

C8 - N1 - C1 - C6	-176.52(17)	C5 - C6 - C7 - O1	-18.3(3)
C1 - N1 - C8 - C9	177.54(17)	N1 - C8 - C9 - C14	-178.2(2)
C8 - N1 - C1 - C2	2.4(3)	N1 - C8 - C9 - C10	1.5(3)
N1 - C1 - C6 - C7	-0.9(3)	C14 - C9 - C10 - O2	-179.9(2)
N1 - C1 - C6 - C5	179.09(17)	C14 - C9 - C10 - C11	0.1(3)
C6 - C1 - C2 - C3	-0.1(3)	C8 - C9 - C10 - C11	-79.59(19)
C2 - C1 - C6 - C5	0.1(3)	C8 - C9 - C10 - O2	0.4(3)
C2 - C1 - C6 - C7	-179.9(2)	C8 - C9 - C14 - C13	179.7(2)
N1 - C1 - C2 - C3	-178.96(19)	C10 - C9 - C14 - C13	0.0(3)

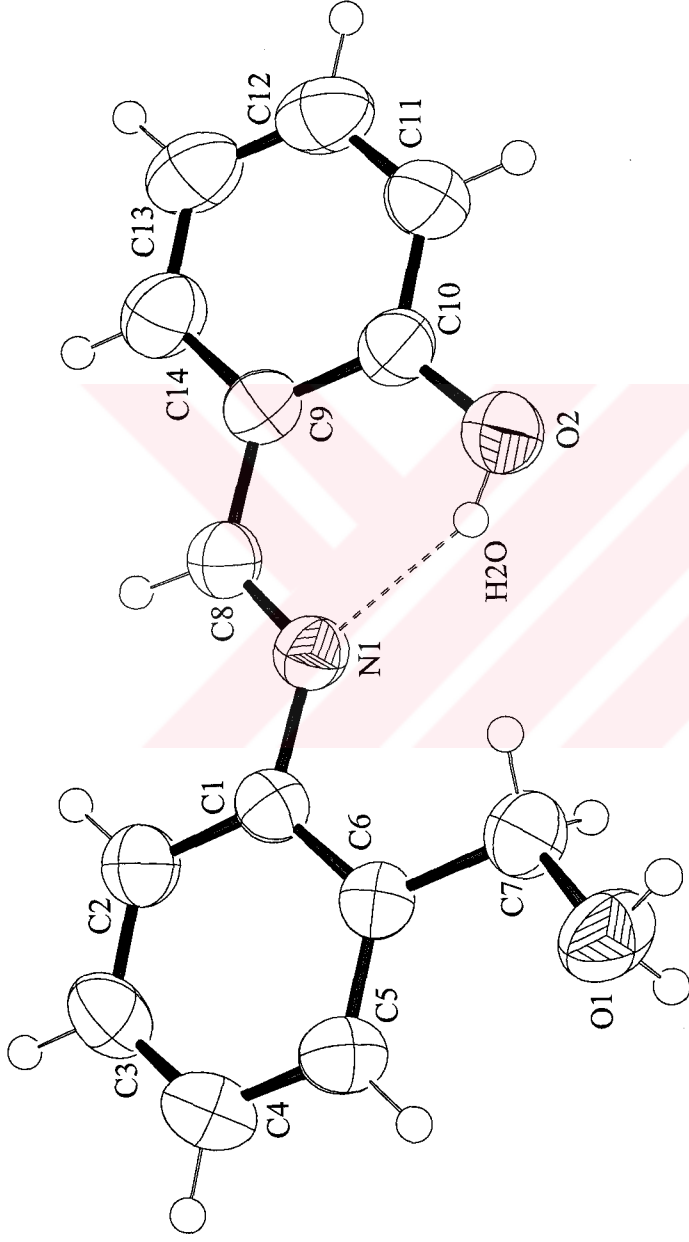
Tablo 6.2.7' nin devamı

C1 - C2 - C3 - C4	-0.1(3)	O2 - C10 - C11 - C12	179.9(2)
C2 - C3 - C4 - C5	0.2(3)	C9 - C10 - C11 - C12	-0.1(3)
C3 - C4 - C5 - C6	-0.1(4)	C10 - C11 - C12 - C13	0.1(4)
C4 - C5 - C6 - C7	180.0(2)	C11 - C12 - C13 - C14	0.0(4)
C4 - C5 - C6 - C1	0.0(3)	C12 - C13 - C14 - C9	-0.1(4)
C1 - C6 - C7 - O1	161.67(18)		

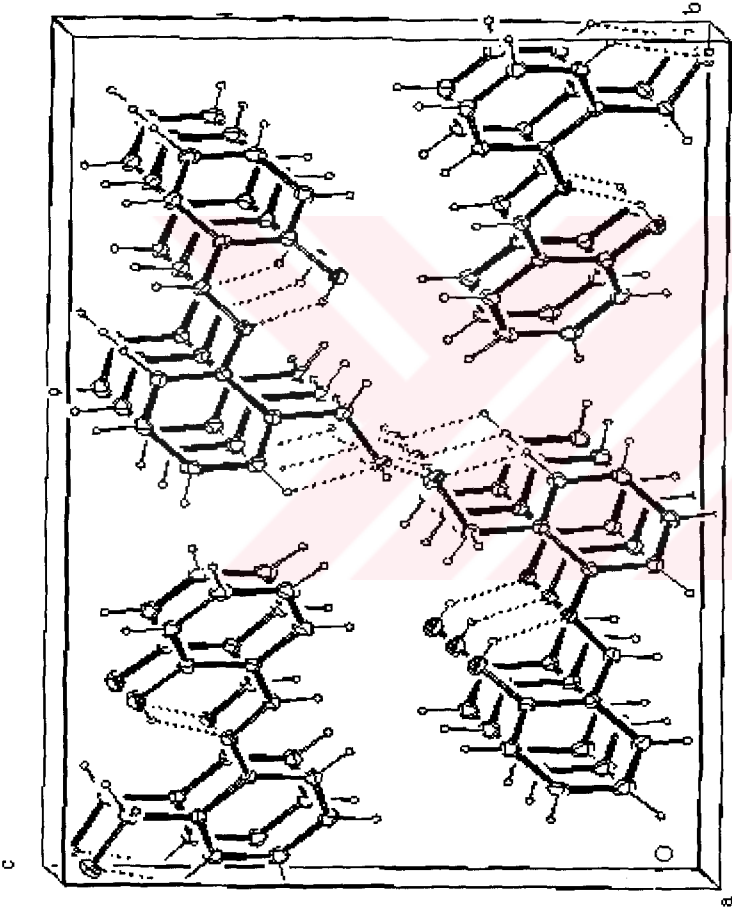
Tablo 6.2.8. C₁₄H₁₃NO₂ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1—H1A···O1 ⁱ	0.82 (1)	1.90 (3)	2.681 (3)	158 (7)
O1—H1B···O1 ⁱⁱ	0.82 (1)	1.87 (3)	2.641 (3)	155 (6)
O2—H2O···N1	0.82	1.89	2.614 (2)	147
C5—H5···O1	0.93	2.48	2.804 (3)	101

Simetri kodları: (i) -x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z



Şekil 6.2.2 $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

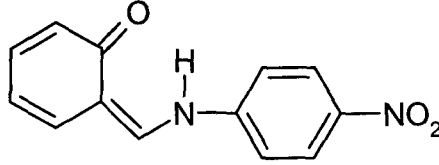


Şekil 6.2.3 $C_{14}H_{13}NO_2$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

6.3. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristali

6.3.1. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil)aminometilen]-siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.3.1. C₁₃H₁₀N₂O₄ molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için önce, 2,44 g (20 mmol) salisilaldehit 75 ml n-bütanolde çözüldü ve üzerine 75 ml bütanolde çözülmüş 3,08 g (20 mmol) 2-hidroksi-4-nitroanilin ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı ve 50 ml bütanol damıtıldı. Elde edilen karışım soğutuldu. Çöken kısım süzüldü ve kurutuldu. X- ışınları için uygun kristaller etil alkolden elde edildi.

6.3.2. C₁₃H₁₀N₂O₄ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“2-[2-hidroksi-4-nitrofenil)aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” (C₁₃H₁₀N₂O₄) kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS-II difraktometresinde MoK α ışınları kullanılarak yansıma verileri toplanmıştır. Toplanan 8738 yansımadan 2494 tanesinin bağımsız yansıma olduğu görülmüştür. Lorentz-polarizasyon düzeltmesi uygulanan verilerden, $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1961 yansıma, gözlenen yansıma olarak alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla yapı çözülmüştür.

Toplanan veriler SHELXS-97 bilgisayar programında kullanılarak, hidrojen dışındaki atomların atomik koordinatları tespit edildi. Yapı çözümünde bulunan koordinatlar SHELXL-97 programı kullanılarak, en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. Azota ve oksijene bağlı hidrojen atomları dışındaki hidrojen atomları HFIX komutu ile geometrik olarak yerleştirildi. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulundu. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik alınıp arıtıma devam

edildi. Sonuç olarak 2494 yansımadan, $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1961 yansıma ve 181 parametre için güvenilirlik kriteri $R=0,044$ olarak elde edildi.

$C_{13}H_{10}N_2O_4$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.3.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.3.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.3’de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.3.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.3.5, Tablo 6.3.6 ve Tablo 6.3.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.3.2 ve Şekil 6.3.3’de verilmiştir.



Tablo 6.3.1. C₁₃H₁₀N₂O₄ kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄
Molekül ağırlığı	258,23
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /c
Kristal boyutları	0,60x0,30x0,25 mm
a	11,9528(13)Å
b	8,0910(5)Å
c	12,4205(14)Å
β	108,268(9)
Birim hücre hacmi	1140,65(19) (Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,504(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	536
Çizgisel soğurma katsayısı	0,11 mm ⁻¹
Kristal rengi ve biçimi	Kırmızı, prizma
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Stoe IPDS-II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0,036
İndeks aralığı	-15 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	3,3-27,1°
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümlenme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtılması	Bağımsız ve sınırlandırılmış arıtım
Parametre sayısı	181
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	8738 ve 1961 [I>2σ (I)]
R, R _w [I>2σ (I)]	0,038, 0,108
S(F ²)	1,04
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak}	0,001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,15 ve -0,15 e/Å ³

Tablo 6.3.2. C₁₃H₁₀N₂O₄ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{es} (Å ²)
O1	-0.11008(7)	0.66946(11)	-0.17478(6)	0.0459(3)
O2	0.10324(8)	0.95971(13)	-0.17294(7)	0.0557(3)
O3	0.49107(10)	1.23017(18)	0.00316(11)	0.0823(5)
O4	0.52873(10)	1.19616(16)	0.18182(10)	0.0839(4)
N1	0.05372(8)	0.79963(12)	-0.00918(8)	0.0391(3)
N2	0.46679(10)	1.17524(14)	0.08411(11)	0.0558(4)
C1	-0.15658(10)	0.61292(14)	-0.10073(9)	0.0389(3)
C2	-0.26405(11)	0.52428(17)	-0.13364(10)	0.0489(4)
C3	-0.31179(12)	0.46321(17)	-0.05552(12)	0.0509(4)
C4	-0.25608(12)	0.48435(17)	0.06090(11)	0.0498(4)
C5	-0.15277(11)	0.56992(16)	0.09707(10)	0.0454(4)
C6	-0.10100(10)	0.63718(14)	0.01868(9)	0.0383(3)
C7	0.00375(10)	0.72856(15)	0.05854(9)	0.0396(3)
C8	0.15773(10)	0.89409(14)	0.02023(9)	0.0380(3)
C9	0.18266(10)	0.97536(14)	-0.06910(9)	0.0401(3)
C10	0.28496(11)	1.06741(16)	-0.04741(10)	0.0440(4)
C11	0.35831(10)	1.07883(15)	0.06258(11)	0.0441(4)
C12	0.33486(12)	1.00226(17)	0.15220(11)	0.0517(4)
C13	0.23394(12)	0.90835(17)	0.13022(10)	0.0496(4)

Tablo 6.3.3. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	$U_{izo}(\text{\AA}^2)$
H2	0.8029	0.0072	0.7103	0.059
H3	0.8829	-0.0935	0.5800	0.061
H4	0.7893	-0.0597	0.3870	0.060
H5	0.6158	0.0845	0.3257	0.054
H7	0.4610	0.2390	0.3636	0.047
H10	0.1964	0.6206	0.6058	0.053
H11	0.4902(14)	0.281(2)	0.5874(15)	0.069(5)
H12	0.1142	0.5138	0.2743	0.062
H13	0.2830	0.3541	0.3109	0.059
H21	0.3850(17)	0.538(3)	0.7233(17)	0.089(6)

Tablo 6.3.4. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0500(5)	0.0562(5)	0.0320(4)	-0.0019(3)	0.0134(3)	-0.0071(4)
O2	0.0549(5)	0.0725(6)	0.0319(4)	0.0086(4)	0.0022(4)	-0.0163(4)
O3	0.0596(7)	0.1042(10)	0.0859(9)	0.0064(7)	0.0267(6)	-0.0251(6)
O4	0.0614(7)	0.0921(9)	0.0753(7)	-0.0004(6)	-0.0114(6)	-0.0245(6)
N1	0.0422(5)	0.0411(5)	0.0315(4)	-0.0008(4)	0.0079(4)	-0.0021(4)
N2	0.0411(6)	0.0547(7)	0.0662(7)	0.0001(5)	0.0090(5)	-0.0027(5)
C1	0.0417(6)	0.0408(6)	0.0336(5)	-0.0006(4)	0.0111(4)	0.0019(5)
C2	0.0477(7)	0.0570(8)	0.0383(6)	-0.0022(5)	0.0080(5)	-0.0078(6)
C3	0.0453(7)	0.0551(8)	0.0513(7)	0.0004(6)	0.0137(5)	-0.0072(6)
C4	0.0509(7)	0.0579(8)	0.0447(7)	0.0042(5)	0.0210(5)	-0.0045(6)
C5	0.0500(7)	0.0512(7)	0.0363(6)	0.0007(5)	0.0155(5)	0.0002(5)
C6	0.0413(6)	0.0405(6)	0.0329(5)	-0.0012(4)	0.0113(4)	0.0027(5)

Tablo 6.3.4' ün devamı

C7	0.0443(6)	0.0418(6)	0.0319(5)	-0.0012(4)	0.0106(4)	0.0022(5)
C8	0.0397(5)	0.0368(6)	0.0343(5)	-0.0014(4)	0.0069(4)	0.0000(4)
C9	0.0408(6)	0.0432(6)	0.0330(5)	0.0010(4)	0.0070(4)	0.0013(5)
C10	0.0431(6)	0.0465(7)	0.0428(6)	0.0021(5)	0.0142(5)	0.0005(5)
C11	0.0369(6)	0.0423(6)	0.0494(7)	-0.0008(5)	0.0081(5)	0.0007(5)
C12	0.0515(7)	0.0557(8)	0.0386(6)	-0.0007(5)	0.0009(5)	-0.0068(6)
C13	0.0564(7)	0.0537(7)	0.0334(6)	0.0023(5)	0.0065(5)	-0.0085(6)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 6.3.5'de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.3.5. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün bağ uzunlukları (Å).

O1 - C1	1.2979(14)	C1 - C2	1.4151(18)	C11 - C12	1.3773(19)
O2 - C9	1.3465(14)	C2 - C3	1.3632(19)	C12 - C13	1.379(2)
O3 - N2	1.2147(18)	C3 - C4	1.4000(19)	C2 - H2	0.93
O4 - N2	1.2192(18)	C4 - C5	1.363(2)	C3 - H3	0.93
O2 - H21	0.93(2)	C5 - C6	1.4159(17)	C4 - H4	0.93
N1 - C7	1.3076(15)	C6 - C7	1.4038(17)	C5 - H5	0.93
N1 - C8	1.4066(16)	C8 - C13	1.3890(16)	C7 - H7	0.93
N2 - C11	1.4642(18)	C8 - C9	1.3998(16)	C10 - H10	0.976(15)
N1 - H11	0.96(2)	C9 - C10	1.3842(18)	C12 - H12	0.93
C1 - C6	1.4359(15)	C10 - C11	1.3757(18)	C13 - H13	0.93

Tablo 6.3.6. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$).

C9 - O2 - H21	111.5(12)	C8 - C9 - C10	119.54(10)
C7 - N1 - C8	128.07(10)	C9 - C10 - C11	118.59(11)
O3 - N2 - O4	123.03(13)	N2 - C11 - C12	119.01(12)
O4 - N2 - C11	118.85(12)	N2 - C11 - C10	117.99(12)
O3 - N2 - C11	118.13(12)	C10 - C11 - C12	122.99(12)
C8 - N1 - H11	120.5(10)	C11 - C12 - C13	118.36(12)
C7 - N1 - H11	111.5(10)	C8 - C13 - C12	120.26(12)

Tablo 6.3.6' nin devamı

O1 - C1 - C2	121.71(10)	C1 - C2 - H2	119.3
O1 - C1 - C6	121.43(11)	C3 - C2 - H2	119.3
C2 - C1 - C6	116.86(10)	C2 - C3 - H3	119.3
C1 - C2 - C3	121.52(11)	C4 - C3 - H3	119.3
C2 - C3 - C4	121.41(13)	C3 - C4 - H4	120.3
C3 - C4 - C5	119.40(13)	C5 - C4 - H4	120.3
C4 - C5 - C6	120.97(11)	C4 - C5 - H5	119.5
C1 - C6 - C5	119.82(11)	C6 - C5 - H5	119.5
C5 - C6 - C7	119.58(10)	N1 - C7 - H7	118.6
C1 - C6 - C7	120.60(10)	C6 - C7 - H7	118.6
N1 - C7 - C6	122.78(10)	C9 - C10 - H10	120.6
N1 - C8 - C13	123.67(11)	C11 - C10 - H10	120.6
N1 - C8 - C9	116.09(10)	C11 - C12 - H12	120.8
C9 - C8 - C13	120.24(11)	C13 - C12 - H12	120.8
O2 - C9 - C8	116.98(11)	C8 - C13 - H13	119.8
O2 - C9 - C10	123.48(11)	C12 - C13 - H13	119.8

Tablo 6.3.7. $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$).

C7 - N1 - C8 - C9	-171.29(12)	C4 - C5 - C6 - C7	178.25(12)
C7 - N1 - C8 - C13	9.1(2)	C1 - C6 - C7 - N1	2.15(18)
C8 - N1 - C7 - C6	179.83(11)	C5 - C6 - C7 - N1	-177.19(12)
O4 - N2 - C11 - C12	-5.82(19)	C9 - C8 - C13 - C12	-0.2(2)
O4 - N2 - C11 - C10	175.01(13)	N1 - C8 - C9 - O2	2.15(16)
O3 - N2 - C11 - C10	-5.32(18)	C13 - C8 - C9 - C10	1.26(18)
O3 - N2 - C11 - C12	173.85(13)	N1 - C8 - C9 - C10	-178.38(11)
C6 - C1 - C2 - C3	-0.73(19)	C13 - C8 - C9 - O2	-178.20(12)
O1 - C1 - C2 - C3	179.12(12)	N1 - C8 - C13 - C12	179.44(12)
C2 - C1 - C6 - C5	1.52(17)	C8 - C9 - C10 - C11	-1.29(18)
O1 - C1 - C6 - C5	-178.33(11)	O2 - C9 - C10 - C11	178.14(12)
O1 - C1 - C6 - C7	2.33(18)	C9 - C10 - C11 - N2	179.40(11)

Tablo 6.3.7' nin devamı

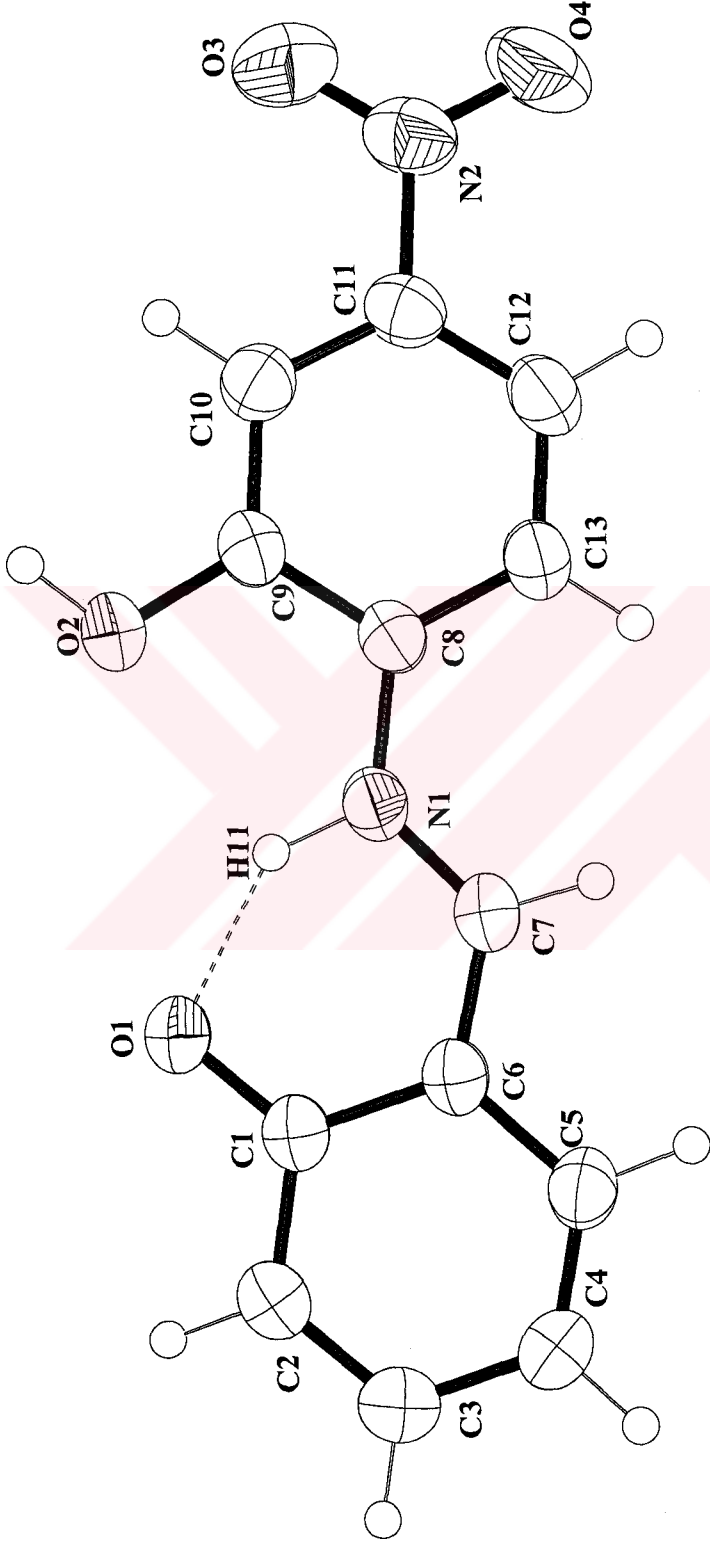
C2 - C1 - C6 - C7	-177.82(12)	C9 - C10 - C11 - C12	0.3(2)
C1 - C2 - C3 - C4	-0.5(2)	C10 - C11 - C12 - C13	0.8(2)
C2 - C3 - C4 - C5	1.0(2)	N2 - C11 - C12 - C13	-178.32(12)
C3 - C4 - C5 - C6	-0.2(2)	C11 - C12 - C13 - C8	-0.8(2)
C4 - C5 - C6 - C1	-1.10(19)		

Tablo 6.3.8. C₁₃H₁₀N₂O₄ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

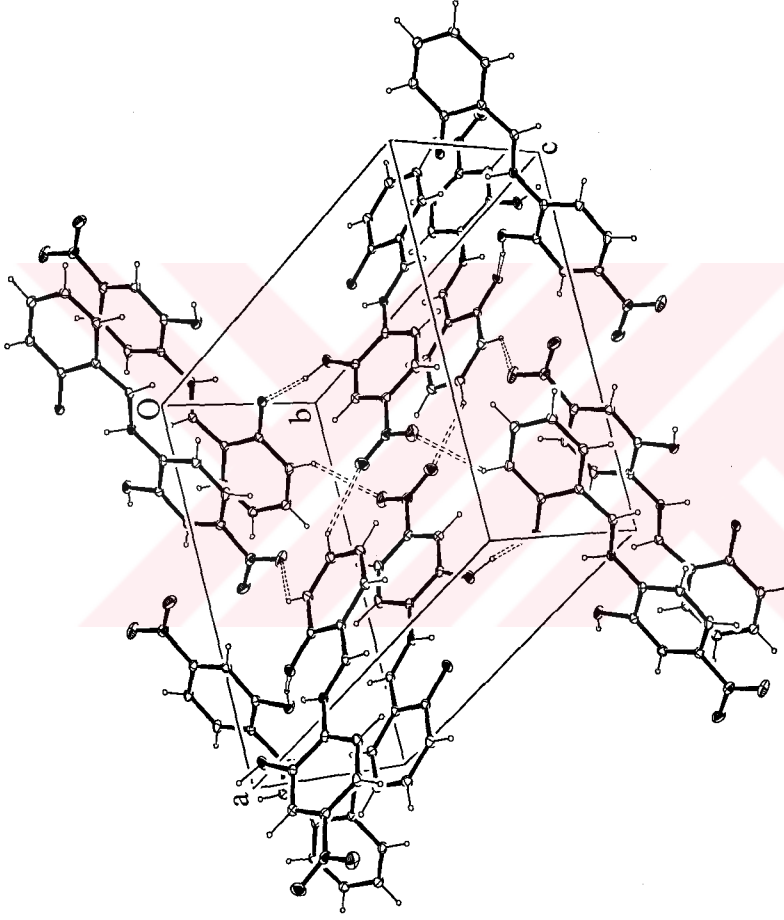
D—H ··· A	D—H	H ··· A	D ··· A	D—H ··· A
N1—H1f ··· O1	0.96 (2)	1.76 (2)	2.579 (2)	142.0 (15)
O2—H2f ··· O1 ⁱ	0.93 (2)	1.64 (2)	2.561 (1)	169.5 (2)
C3—H3 ··· O3 ⁱⁱ	0.93	2.52	3.274 (2)	138
C2—H2 ··· O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.62	3.318 (2)	132

Simetri kodları: (i) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; (ii) $1+x, y-1, z$

(iii) $1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$



Şekil 6.3.2 $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

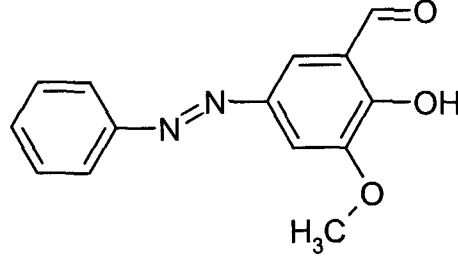


Şekil 6.3.3 $C_{13}H_{10}N_2O_4$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

6.4. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristali

6.4.1. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” molekülünün kristali Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.4.1. C₁₄H₁₂N₂O₃ molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için önce, 0,61 g (6,57 mmol, 0,6 ml) anilin 1,6 ml HCl içeren 20 ml suda çözüldü. 0,6 g sodyumnitritin 20 ml sulu çözeltisiyle 0°C’ de diazolandı. Karışım yarım saat karıştırıldı ve sodyum asetatla tamponlandı.

1 g (6,57 mmol) o-vanilin 0,26 g NaOH içeren 20 ml suda çözüldü ve diazolanmış çözeltiye 0°C’ de ilave edildi. pH ≈8-9 ayarlandı ve 2 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, kurutuldu ve asetik asitten kristallendirildi. Verim %95, e.n.=149-151°C.

6.4.2. C₁₄H₁₂N₂O₃ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” (C₁₄H₁₂N₂O₃) kristali için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Stoe IPDS-II difraktometresiyle şiddet verleri ölçülen kristalin ortorombik Pbcn uzay grubuna ait olduğu saptandı. Kristalin yapı faktörlerine Lorentz ve Polarizasyon düzeltmeleri yapılmıştır. 2457 bağımsız yansıma olduğu görülmüş, 1503 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alınmış ve direkt yöntemler kullanılarak, kristal yapı SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

Çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları öncelikle belirlenmiştir. Daha sonra SHELXL-97 programı yardımıyla arıtım işlemine geçilmiştir. Arıtımın ilk safhasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik arıtılmıştır. Arıtımın bundan sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken

hidrojen atomlarının konumları geometrik olarak belirlenmiştir. Arıtımda kullanılan 2457 yansıma karşılık gözlenen yansıma sayısı 1503 ve parametre sayısı 173 olarak elde edilmiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik kriteri $R=0,042$ olarak elde edilmiştir.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.4.1'de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.4.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.4.3'de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.4.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.4.5, Tablo 6.4.6 ve Tablo 6.4.7'de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 6.4.2'de verilmiştir.



Tablo 6.4.1. C₁₄H₁₂N₂O₃ kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃
Molekül ağırlığı	256,26
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pbcn
Kristal boyutları	0,40x0,37x0,31 mm
a	10,6039(11)Å
b	12,9904(14)Å
c	18,1168(14)Å
Birim hücre hacmi	2495,6(4) (Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	8
Yoğunluk (hesaplanan)	1,364(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	1072
Çizgisel soğurma katsayısı	0,10 mm ⁻¹
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Stoe IPDS-II
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0,137
İndeks aralığı	-13 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 21
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	1,9-26,0°
Mak. ve min. geçirgenlik	0,962 ve 0,977
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtılması	Sınırlandırılmış arıtım
Parametre sayısı	173
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	16964 ve 1503 [I>2σ (I)]
R, R _w [I>2σ (I)]	0,042, 0,100
S(F ²)	0,84
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak}	0,001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,25 ve -0,17 e/Å ³

Tablo 6.4.2. C₁₄H₁₂N₂O₃ kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
O1	0.10490(13)	0.31758(8)	0.41253(10)	0.0893(5)
O2	0.22086(12)	0.25777(7)	0.25449(8)	0.0827(5)
O3	0.39658(11)	0.17160(6)	0.18567(7)	0.0693(4)
N1	0.60518(12)	0.07507(7)	0.51252(8)	0.0569(4)
N2	0.51739(12)	0.11591(7)	0.54342(9)	0.0582(4)
C1	0.67582(14)	0.04269(8)	0.59486(10)	0.0536(5)
C2	0.76367(15)	-0.01058(9)	0.56803(12)	0.0623(5)
C3	0.83521(16)	-0.04475(10)	0.64319(13)	0.0701(6)
C4	0.82030(16)	-0.02524(11)	0.74458(13)	0.0723(6)
C5	0.73430(17)	0.02876(11)	0.77117(12)	0.0709(6)
C6	0.66154(15)	0.06240(9)	0.69699(11)	0.0600(5)
C7	0.44493(14)	0.15049(8)	0.46543(10)	0.0533(5)
C8	0.35059(15)	0.19585(9)	0.50017(11)	0.0585(5)
C9	0.27368(14)	0.23305(9)	0.43042(11)	0.0581(5)
C10	0.29226(15)	0.22363(9)	0.32531(11)	0.0577(5)
C11	0.38885(15)	0.17657(8)	0.28977(10)	0.0550(5)
C12	0.46419(14)	0.14095(8)	0.35938(10)	0.0534(5)
C13	0.17593(18)	0.28174(10)	0.46745(14)	0.0740(6)
C14	0.48520(16)	0.12072(10)	0.14537(12)	0.0711(6)

Tablo 6.4.3. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	$U_{izo}(\text{\AA}^2)$
H2	0.2255	0.4993	0.5234	0.075
H2A	0.8330	0.2834	0.2172	0.124
H3	0.1066	0.6251	0.5809	0.084
H4	0.1320	0.7953	0.5483	0.087
H5	0.2745	0.8398	0.4575	0.085
H6	0.3970	0.7155	0.4018	0.072
H8	0.6621	0.5705	0.2982	0.070
H12	0.4715	0.3363	0.3898	0.064
H13	0.8338	0.5383	0.2138	0.089
H14A	0.5338	0.1703	0.4279	0.107
H14B	0.5191	0.0716	0.3789	0.107
H14C	0.4315	0.1670	0.3655	0.107

Tablo 6.4.4. $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0879(9)	0.0902(9)	0.0899(9)	0.0010(7)	0.0030(7)	0.0322(8)
O2	0.0918(9)	0.0881(9)	0.0683(7)	0.0061(6)	-0.0089(6)	0.0337(7)
O3	0.0803(8)	0.0796(7)	0.0481(5)	0.0059(5)	0.0016(5)	0.0181(7)
N1	0.0580(7)	0.0618(8)	0.0508(6)	0.0047(5)	-0.0028(6)	-0.0015(7)
N2	0.0606(8)	0.0639(8)	0.0501(7)	0.0027(6)	-0.0016(6)	-0.0002(7)
C1	0.0520(8)	0.0600(9)	0.0487(8)	0.0066(6)	-0.0051(6)	-0.0099(8)
C2	0.0629(10)	0.0664(10)	0.0577(8)	0.0032(7)	-0.0017(7)	-0.0015(9)
C3	0.0606(10)	0.0687(11)	0.0811(11)	0.0114(8)	-0.0072(9)	-0.0008(9)
C4	0.0643(10)	0.0830(13)	0.0696(10)	0.0214(9)	-0.0157(8)	-0.0113(10)
C5	0.0700(10)	0.0895(13)	0.0533(9)	0.0072(8)	-0.0103(8)	-0.0127(10)
C6	0.0574(9)	0.0682(10)	0.0544(8)	0.0024(7)	-0.0044(7)	-0.0073(8)

Tablo 6.4.4' ün devamı

C7	0.0551(8)	0.0564(9)	0.0485(7)	0.0039(6)	-0.0023(6)	-0.0043(8)
C8	0.0629(9)	0.0622(9)	0.0503(7)	-0.0009(7)	0.0030(7)	-0.0015(8)
C9	0.0574(9)	0.0550(9)	0.0620(8)	-0.0013(7)	0.0019(7)	0.0018(8)
C10	0.0604(9)	0.0564(9)	0.0563(8)	0.0056(7)	0.0042(7)	-0.0021(8)
C11	0.0597(9)	0.0582(8)	0.0472(8)	0.0047(6)	0.0008(7)	-0.0020(8)
C12	0.0509(8)	0.0569(9)	0.0524(8)	0.0032(6)	0.0010(6)	-0.0010(7)
C13	0.0750(11)	0.0737(12)	0.0733(10)	-0.0012(9)	0.0060(9)	0.0119(10)
C14	0.0733(11)	0.0862(12)	0.0538(8)	0.0009(8)	0.0096(8)	0.0089(10)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Tablo 6.4.5' de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.4.5. C₁₄H₁₂N₂O₃ molekülünün bağ uzunlukları (Å).

O1 - C13	1.224(2)	C3 - C4	1.373(2)	C3 - H3	0.93
O2 - C10	1.3424(19)	C4 - C5	1.381(3)	C4 - H4	0.93
O3 - C11	1.3578(16)	C5 - C6	1.377(2)	C5 - H5	0.93
O3 - C14	1.417(2)	C7 - C12	1.4034(19)	C6 - H6	0.93
O2 - H2A	0.82	C7 - C8	1.371(2)	C8 - H8	0.93
N1 - N2	1.2551(18)	C8 - C9	1.393(2)	C12 - H12	0.93
N1 - C1	1.4315(18)	C9 - C10	1.390(2)	C13 - H13	0.93
N2 - C7	1.4175(19)	C9 - C13	1.444(2)	C14 - H14A	0.96
C1 - C6	1.382(2)	C10 - C11	1.410(2)	C14 - H14B	0.96
C1 - C2	1.386(2)	C11 - C12	1.368(2)	C14 - H14C	0.96
C2 - C3	1.383(2)	C2 - H2	0.93		

Tablo 6.4.6. C₁₄H₁₂N₂O₃ molekülünün bağ açıları (°).

C11 - O3 - C14	116.82(12)	C7 - C12 - C11	120.38(13)
C10 - O2 - H2A	109.5	O1 - C13 - C9	124.88(16)
N2 - N1 - C1	113.00(11)	C1 - C2 - H2	119.9
N1 - N2 - C7	115.72(11)	C3 - C2 - H2	119.9
N1 - C1 - C2	116.69(12)	C2 - C3 - H3	120.0

Tablo 6.4.6' nin devamı

C2 - C1 - C6	119.66(14)	C4 - C3 - H3	120.0
N1 - C1 - C6	123.64(13)	C3 - C4 - H4	120.1
C1 - C2 - C3	120.20(14)	C5 - C4 - H4	120.1
C2 - C3 - C4	119.93(16)	C4 - C5 - H5	119.7
C3 - C4 - C5	119.89(16)	C6 - C5 - H5	119.7
C4 - C5 - C6	120.56(15)	C1 - C6 - H6	120.1
C1 - C6 - C5	119.74(15)	C5 - C6 - H6	120.1
N2 - C7 - C12	124.63(13)	C7 - C8 - H8	119.9
C8 - C7 - C12	120.21(13)	C9 - C8 - H8	119.9
N2 - C7 - C8	115.16(12)	C7 - C12 - H12	119.8
C7 - C8 - C9	120.20(13)	C11 - C12 - H12	119.8
C8 - C9 - C10	119.77(14)	O1 - C13 - H13	117.6
C10 - C9 - C13	120.27(14)	C9 - C13 - H13	117.6
C8 - C9 - C13	119.95(14)	O3 - C14 - H14A	109.5
O2 - C10 - C9	122.46(14)	O3 - C14 - H14B	109.5
C9 - C10 - C11	119.91(14)	O3 - C14 - H14C	109.5
O2 - C10 - C11	117.63(13)	H14A - C14 - H14B	109.5
O3 - C11 - C10	114.20(13)	H14A - C14 - H14C	109.5
O3 - C11 - C12	126.27(14)	H14B - C14 - H14C	109.5
C10 - C11 - C12	119.52(12)		

Tablo 6.4.7. C₁₄H₁₂N₂O₃ molekülünün torsiyon açıları (°).

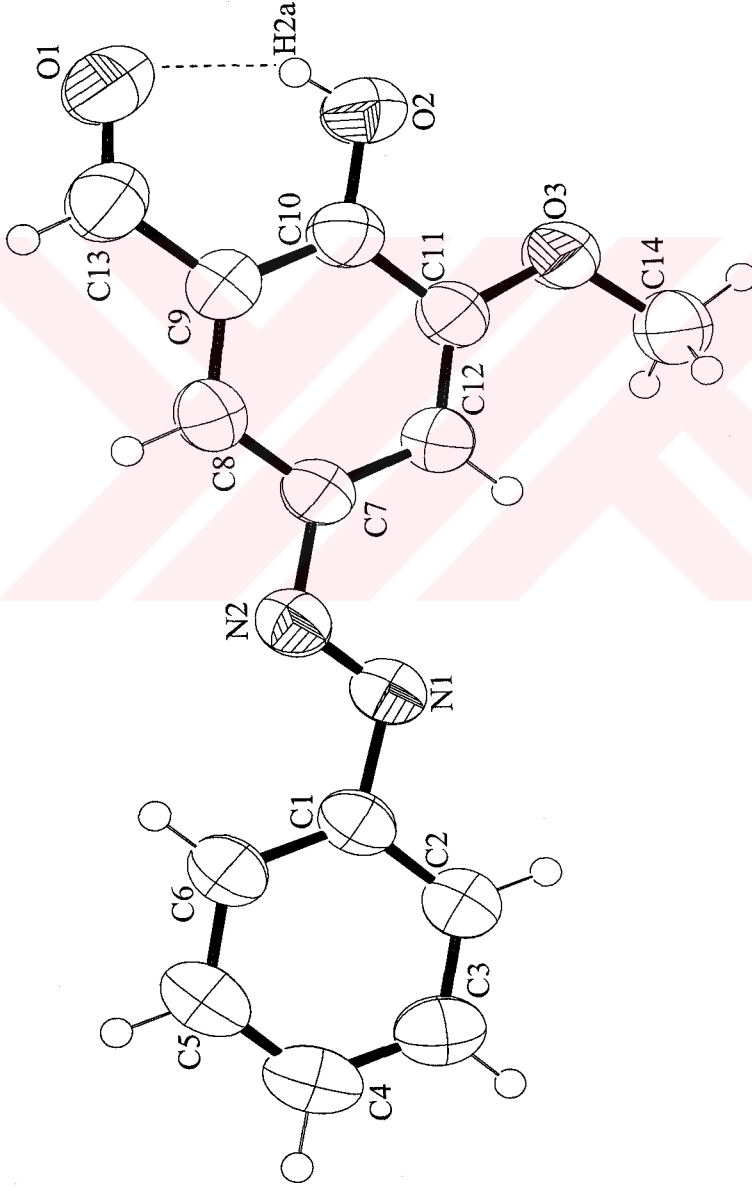
C14 - O3 - C11 - C12	4.8(2)	C12 - C7 - C8 - C9	-0.3(2)
C14 - O3 - C11 - C10	-175.17(14)	N2 - C7 - C12 - C11	179.75(14)
C1 - N1 - N2 - C7	179.15(12)	C7 - C8 - C9 - C13	-178.92(15)
N2 - N1 - C1 - C6	-9.0(2)	C7 - C8 - C9 - C10	0.5(2)
N2 - N1 - C1 - C2	171.81(14)	C13 - C9 - C10 - O2	-0.9(2)
N1 - N2 - C7 - C12	1.0(2)	C8 - C9 - C10 - C11	-0.1(2)
N1 - N2 - C7 - C8	-179.03(14)	C10 - C9 - C13 - O1	-0.5(3)
C6 - C1 - C2 - C3	1.1(2)	C8 - C9 - C10 - O2	179.74(15)

Tablo 6.4.7.' nin devamı

C2 - C1 - C6 - C5	-0.3(2)	C8 - C9 - C13 - O1	178.91(17)
N1 - C1 - C2 - C3	-179.66(14)	C13 - C9 - C10 - C11	179.32(15)
N1 - C1 - C6 - C5	-179.46(15)	C9 - C10 - C11 - C12	-0.5(2)
C1 - C2 - C3 - C4	-0.8(3)	C9 - C10 - C11 - O3	179.47(14)
C2 - C3 - C4 - C5	-0.3(3)	O2 - C10 - C11 - C12	179.71(14)
C3 - C4 - C5 - C6	1.2(3)	O2 - C10 - C11 - O3	-0.3(2)
C4 - C5 - C6 - C1	-0.9(3)	O3 - C11 - C12 - C7	-179.32(14)
N2 - C7 - C8 - C9	179.69(14)	C10 - C11 - C12 - C7	0.6(2)
C8 - C7 - C12 - C11	-0.2(2)		

Tablo 6.4.8. C₁₄H₁₂N₂O₃ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

D—H ··· A	D—H	H ··· A	D ··· A	D—H ··· A
O2—H2A ··· O1	0.82	1.91	2.627 (2)	146

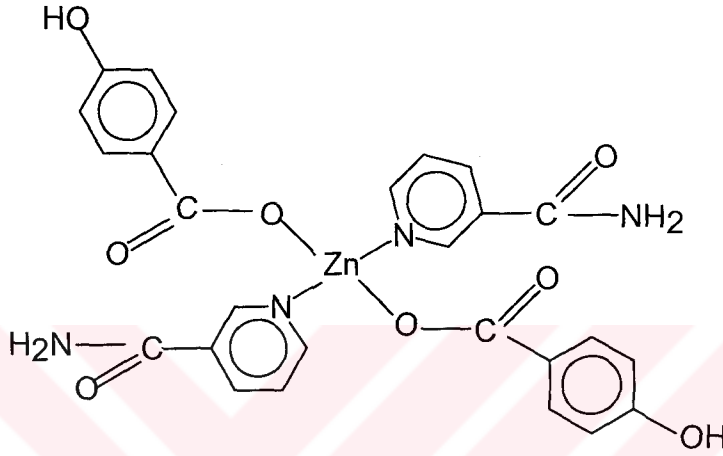


Şekil 6.4.2 $C_{14}H_{12}N_2O_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.

6.5. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ Kristali

6.5.1. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko (II)” molekülünün kristali Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.5.1. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için önce, bileşik 50 ml suda çözülmüş 0,02 mol NA, 100 ml suda çözülmüş 0,01 mol $ZnSO_4$ ve 100 ml suda çözülmüş 0.02 mol sodyum p-hidroksibenzoat karıştırılarak hazırlandı. Karışım süzüldü. X-ışını için uygun kristaller çözeltinin uçurulmasıyla elde edildi.

6.5.2. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko (II)” ($C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$) kristalinin şiddet verileri Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümünde ki X-Işınlari Laboratuarında bulunan Enraf-Nonius Turbo CAD-4 difraktometresiyle 5124 bağımsız yansıma toplanmıştır. Parametre sayısı ise 440 dır. SHELXS-97 yapı çözümü programı kullanılarak hidrojen atomu dışındaki atomların konumları bulunmuş ve bu atomlar önce izotropik daha sonra anizotropik olarak arıtılmıştır. Daha sonra uygulanan fark-Fourier metodu ile hidrojen atomu konumları bulunmuştur. Son aşamadaki arıtım sonucunda R “güvenirlilik kriteri” 0,033 olarak bulunmuş ve kristale ait diğer bilgiler Tablo 6.5.1’de yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997)

çizimi de Şekil 6.5.2' de verilmiştir. Hidrojen atomu dışındaki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.5.2'de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.5.3'de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.5.4'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.5.5, Tablo 6.5.6 ve Tablo 6.5.7'de verilmiştir.



Tablo 6.5.1. C₂₆H₂₂N₄O₈Zn kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₈ Zn
Molekül ağırlığı	583,85
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /n
Kristal boyutları	0,30x0,20x0,15 mm
a	10,3159(10)Å
b	22,606(3)Å
c	10,8926(10)Å
β	95,375(6)
Birim hücre hacmi	2529,0(5)(Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,533(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	1200
Çizgisel soğurma katsayısı	1,03 mm ⁻¹
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Enraf-Nonius Turbo CAD-4
Kırınım toplama metodu	w taraması
R _{int}	0,031
İndeks aralığı	-12 ≤ h ≤ 0, -28 ≤ k ≤ 0, -13 ≤ l ≤ 13
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	2,1-26,3°
Mak. ve min. geçirgenlik	0,748 ve 0,861
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümüleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtımı	İzotropik arıtım
Parametre sayısı	440
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	5409 ve 4089 [I>2σ (I)]
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
R, R _w [[I>2σ (I)]	0,033, 0,095
S(F ²)	1,05
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak} .	0,003
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,29 ve -0,49 e/Å ³

Tablo 6.5.2. C₂₆H₂₂N₄O₈Zn kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
Zn1	0.75623(2)	0.883728(11)	0.86158(2)	0.03518(10)
O1	0.76143(17)	0.84265(8)	1.01724(15)	0.0508(4)
O2	0.88676(19)	0.91508(7)	1.09916(17)	0.0558(5)
O3	0.87220(15)	0.93536(7)	0.77245(16)	0.0459(4)
O4	0.96989(17)	0.85151(7)	0.82001(16)	0.0490(4)
O5	0.91427(18)	0.72931(9)	1.54104(15)	0.0508(4)
O6	1.3646(2)	0.96147(12)	0.4693(2)	0.0731(7)
O7	0.27913(17)	0.87490(7)	1.03315(18)	0.0515(4)
O8	0.5124(2)	0.86786(8)	0.39748(16)	0.0564(5)
N1	0.67746(17)	0.82025(8)	0.73917(17)	0.0373(4)
N2	0.59081(16)	0.93635(8)	0.85935(15)	0.0335(4)
N3	0.5000(2)	0.77479(12)	0.3258(2)	0.0517(5)
N4	0.1655(2)	0.95877(10)	1.0012(2)	0.0449(5)
C1	0.8329(2)	0.86633(10)	1.1065(2)	0.0397(5)
C2	0.8500(2)	0.83090(10)	1.22303(19)	0.0361(5)
C3	0.9082(3)	0.85423(11)	1.3320(2)	0.0519(6)
C4	0.9281(3)	0.82086(12)	1.4371(2)	0.0546(7)
C5	0.8922(2)	0.76198(10)	1.4358(2)	0.0394(5)
C6	0.8348(2)	0.73762(11)	1.3280(2)	0.0452(5)
C7	0.8124(2)	0.77220(11)	1.2237(2)	0.0436(5)
C8	0.9676(2)	0.90006(10)	0.7659(2)	0.0372(5)
C9	1.07416(19)	0.91741(9)	0.69028(19)	0.0341(4)
C10	1.0820(2)	0.97336(11)	0.6404(2)	0.0466(6)
C11	1.1794(3)	0.98740(13)	0.5666(3)	0.0572(7)
C12	1.2707(2)	0.94520(12)	0.5421(2)	0.0476(6)

Tablo 6.5.2' nin devamı

C13	1.2636(2)	0.88913(12)	0.5909(2)	0.0482(6)
C14	1.1659(2)	0.87582(11)	0.6644(2)	0.0419(5)
C15	0.5763(2)	0.98543(10)	0.7896(2)	0.0399(5)
C16	0.4627(2)	1.01752(11)	0.7803(2)	0.0458(6)
C17	0.3605(2)	0.99941(10)	0.8439(2)	0.0404(5)
C18	0.37350(19)	0.94894(9)	0.91583(18)	0.0315(4)
C19	0.4912(2)	0.91906(9)	0.92089(19)	0.0339(4)
C20	0.2681(2)	0.92475(9)	0.9878(2)	0.0357(5)
C21	0.6834(2)	0.76251(10)	0.7703(2)	0.0389(5)
C22	0.6438(2)	0.71868(10)	0.6889(2)	0.0413(5)
C23	0.5934(2)	0.73319(10)	0.5712(2)	0.0384(5)
C24	0.58346(19)	0.79243(9)	0.53787(19)	0.0341(4)
C25	0.6282(2)	0.83412(10)	0.6248(2)	0.0374(5)
C26	0.5294(2)	0.81442(10)	0.4142(2)	0.0395(5)

Tablo 6.5.3. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	$U_{izo}(\text{Å}^2)$
H3A	0.467(3)	0.7854(14)	0.255(3)	0.066(9)
H3B	0.512(3)	0.7365(14)	0.340(3)	0.061(9)
H4A	0.160(3)	0.9934(15)	0.975(3)	0.064(9)
H4B	0.106(3)	0.9433(12)	1.037(2)	0.051(8)
H5A	0.873(4)	0.6979(17)	1.534(3)	0.094(13)
H6A	1.407(5)	0.937(2)	0.454(5)	0.13(2)
H31	0.932(3)	0.8927(14)	1.332(3)	0.070(10)
H41	0.962(3)	0.8356(12)	1.510(3)	0.055(7)
H61	0.814(3)	0.6949(14)	1.323(3)	0.066(8)
H71	0.778(3)	0.7547(13)	1.150(2)	0.059(8)
H101	1.024(3)	1.0018(13)	0.661(3)	0.063(8)
H111	1.183(3)	1.0263(15)	0.533(3)	0.075(9)

Tablo 6.5.3' ün devamı

H131	1.324(3)	0.8588(13)	0.572(3)	0.060(8)
H141	1.154(2)	0.8388(12)	0.700(2)	0.052(7)
H151	0.648(2)	1.0001(10)	0.749(2)	0.037(6)
H161	0.459(3)	1.0502(13)	0.732(3)	0.061(8)
H171	0.281(2)	1.0187(12)	0.838(2)	0.046(7)
H191	0.503(2)	0.8867(11)	0.972(2)	0.044(7)
H211	0.715(2)	0.7538(11)	0.852(2)	0.042(6)
H221	0.649(2)	0.6810(12)	0.715(2)	0.046(7)
H231	0.568(2)	0.7063(10)	0.520(2)	0.032(6)
H251	0.625(2)	0.8752(10)	0.603(2)	0.030(6)

Tablo 6.5.4. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Zn1	0.03253(14)	0.03641(15)	0.03653(15)	-0.00278(10)	0.00285(10)	0.00115(10)
O1	0.0511(10)	0.0595(11)	0.0409(9)	-0.0047(8)	-0.0003(7)	0.0140(8)
O2	0.0715(12)	0.0347(9)	0.0632(11)	0.0019(8)	0.0164(9)	0.0081(8)
O3	0.0371(8)	0.0428(9)	0.0601(10)	0.0010(7)	0.0157(7)	0.0033(8)
O4	0.0479(9)	0.0448(9)	0.0551(10)	0.0018(7)	0.0100(8)	0.0127(8)
O5	0.0558(11)	0.0586(11)	0.0360(9)	-0.0091(9)	-0.0057(7)	0.0053(8)
O6	0.0657(13)	0.0806(16)	0.0790(15)	0.0114(12)	0.0382(11)	0.0275(12)
O7	0.0523(10)	0.0359(9)	0.0695(11)	0.0007(7)	0.0224(9)	0.0111(8)
O8	0.0768(13)	0.0454(10)	0.0475(10)	0.0066(9)	0.0079(9)	0.0084(8)
N1	0.0346(9)	0.0355(9)	0.0416(10)	-0.0017(7)	0.0023(8)	-0.0032(8)
N2	0.0326(9)	0.0336(9)	0.0345(9)	-0.0014(7)	0.0038(7)	0.0021(7)
N3	0.0571(13)	0.0534(14)	0.0424(12)	-0.0031(11)	-0.0079(10)	-0.0042(10)
N4	0.0380(11)	0.0397(12)	0.0590(13)	0.0012(9)	0.0160(9)	0.0024(10)
C1	0.0381(12)	0.0390(12)	0.0433(12)	0.0089(9)	0.0113(10)	0.0033(10)
C2	0.0329(11)	0.0378(11)	0.0382(11)	0.0010(9)	0.0062(8)	-0.0011(9)
C3	0.0699(17)	0.0354(13)	0.0505(14)	-0.0094(12)	0.0062(12)	-0.0092(11)

Tablo 6.5.4' ün devamı

C4	0.0749(18)	0.0527(15)	0.0344(12)	-0.0132(13)	-0.0041(12)	-0.0126(11)
C5	0.0361(11)	0.0479(13)	0.0340(11)	-0.0034(10)	0.0018(9)	-0.0017(9)
C6	0.0541(14)	0.0408(13)	0.0390(12)	-0.0152(11)	-0.0052(10)	0.0010(10)
C7	0.0476(13)	0.0456(13)	0.0360(12)	-0.0129(11)	-0.0052(10)	-0.0001(10)
C8	0.0347(11)	0.0387(11)	0.0373(11)	-0.0050(9)	-0.0008(9)	-0.0039(9)
C9	0.0312(11)	0.0372(11)	0.0331(10)	-0.0001(8)	-0.0018(8)	-0.0005(8)
C10	0.0421(13)	0.0377(12)	0.0617(15)	0.0043(10)	0.0140(11)	0.0030(11)
C11	0.0568(16)	0.0448(14)	0.0728(18)	0.0010(12)	0.0204(14)	0.0160(13)
C12	0.0412(13)	0.0597(15)	0.0434(13)	0.0003(11)	0.0110(10)	0.0077(11)
C13	0.403(13)	0.0538(15)	0.0513(14)	0.0106(11)	0.0092(11)	0.0062(11)
C14	0.0368(12)	0.0425(13)	0.0459(13)	0.0048(10)	0.0018(10)	0.0087(10)
C15	0.0418(12)	0.0420(12)	0.0366(11)	-0.0039(10)	0.0082(9)	0.0051(9)
C16	0.0538(14)	0.0405(13)	0.0439(13)	0.0043(11)	0.0085(11)	0.0137(10)
C17	0.0399(13)	0.0389(12)	0.0422(12)	0.0062(10)	0.0031(10)	0.0020(10)
C18	0.0325(10)	0.0302(10)	0.0314(10)	-0.0032(8)	0.0019(8)	-0.0050(8)
C19	0.0353(11)	0.0313(11)	0.0352(11)	-0.0024(8)	0.0034(8)	0.0026(9)
C20	0.0346(11)	0.0326(11)	0.0403(11)	-0.0039(9)	0.0059(9)	-0.0046(9)
C21	0.0344(11)	0.0405(12)	0.0421(12)	0.0046(9)	0.0040(9)	0.0022(10)
C22	0.0407(12)	0.0327(11)	0.0514(13)	0.0042(9)	0.0088(10)	0.0023(10)
C23	0.0371(11)	0.0342(12)	0.0444(12)	-0.0027(9)	0.0064(9)	-0.0068(10)
C24	0.0302(10)	0.0361(11)	0.0371(11)	-0.0011(8)	0.0084(8)	-0.0024(9)
C25	0.0379(12)	0.0315(11)	0.0432(12)	-0.0015(9)	0.0057(9)	-0.0002(9)
C26	0.0331(11)	0.0439(13)	0.0422(12)	-0.0015(9)	0.0080(9)	0.0016(10)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 6.5.5' de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.5.5. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün bağ uzunlukları (Å).

Zn1 - O1	1.9295(16)	O3 - C8	1.274(3)	N1 - C25	1.338(3)
Zn1 - O3	1.9883(16)	O2 - C1	1.240(3)	N1 - C21	1.349(3)
Zn1 - N1	2.0723(18)	N2 - C19	1.337(3)	C24 - C25	1.384(3)
Zn1 - N2	2.0784(17)	N2 - C15	1.345(3)	C24 - C23	1.389(3)
Zn1 - O4	2.4042(18)	O1 - C1	1.281(3)	C24 - C26	1.494(3)
Zn1 - C8	2.530(2)	C1 - C2	1.498(3)	C25 - H251	0.96(2)
C15 - H151	0.96(2)	C19 - C18	1.386(3)	C19 - H191	0.92(3)
C2 - C3	1.383(3)	C2 - C7	1.383(3)	C15 - C16	1.374(3)
O8 - C26	1.232(3)	C8 - O4	1.245(3)	C14 - C13	1.377(4)
C14 - H141	0.94(3)	C8 - C9	1.487(3)	C14 - C9	1.382(3)
C18 - C17	1.384(3)	C5 - O5	1.365(3)	C23 - C22	1.377(3)
C18 - C20	1.501(3)	C5 - C6	1.379(3)	C23 - H231	0.85(2)
C5 - C4	1.381(4)	N3 - C26	1.329(3)	N3 - H3B	0.89(3)
N3 - H3A	0.85(3)	C9 - C10	1.382(3)	C6 - C7	1.381(3)
C21 - C22	1.367(3)	C6 - H61	0.99(3)	C21 - H211	0.94(2)
C7 - H71	0.93(3)	C17 - H171	0.92(3)	O6 - H6A	0.74(5)
C22 - H221	0.90(3)	O7 - C20	1.232(3)	C3 - H31	0.90(3)
C17 - C16	1.376(3)	C16 - H161	0.91(3)	C4 - H41	0.90(3)
N4 - C20	1.328(3)	C11 - H111	0.95(3)	C4 - C3	1.371(4)
N4 - H4A	0.83(3)	C12 - O6	1.359(3)	C13 - H131	0.97(3)
N4 - H4B	0.83(3)	C10 - H101	0.92(3)	C12 - C11	1.384(4)
C10 - C11	1.381(4)	C12 - C13	1.379(4)	O5 - H5A	0.83(4)

Tablo 6.5.6. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün bağ açıları ($^{\circ}$).

O1 - Zn1 - O3	138.00(7)	O3 - Zn1 - O4	58.79(6)
O1 - Zn1 - N1	102.07(8)	O1 - Zn1 - O4	93.97(7)
O3 - Zn1 - N1	108.05(7)	N1 - Zn1 - O4	88.86(7)
O1 - Zn1 - N2	103.94(7)	N2 - Zn1 - O4	159.61(6)
O3 - Zn1 - N2	100.91(7)	O1 - Zn1 - C8	118.55(7)
N1 - Zn1 - N2	96.70(7)	O3 - Zn1 - C8	29.79(7)
N1 - Zn1 - C8	97.89(7)	O4 - Zn1 - C8	29.08(6)

Tablo 6.5.6' nin devamı

N2 - Zn1 - C8	130.54(7)	C8 - O3 - Zn1	99.37(14)
C19 - N2 - C15	118.32(19)	C19 - N2 - Zn1	119.71(14)
C15 - N2 - Zn1	121.76(14)	C1 - O1 - Zn1	115.62(15)
O2 - C1 - O1	123.5(2)	O2 - C1 - C2	120.8(2)
O1 - C1 - C2	115.7(2)	C25 - N1 - C21	117.75(19)
C25 - N1 - Zn1	121.91(15)	C21 - N1 - Zn1	120.16(15)
C25 - C24 - C23	117.8(2)	C23 - C24 - C26	124.7(2)
C25 - C24 - C26	117.56(19)	N1 - C25 - C24	123.4(2)
C24 - C25 - H251	119.4(13)	N1 - C25 - H251	117.2(13)
N2 - C19 - C18	123.32(19)	N2 - C19 - H191	118.3(17)
C18 - C19 - H191	118.3(17)	C3 - C2 - C7	117.4(2)
C3 - C2 - C1	122.1(2)	C7 - C2 - C1	120.5(2)
N2 - C15 - C16	121.7(2)	N1 - C25 - H251	117.2(13)
C24 - C25 - H251	119.4(13)	N2 - C19 - C18	123.32(19)
C7 - C2 - C1	120.5(2)	N2 - C15 - C16	121.7(2)
C3 - C2 - C1	122.1(2)	C3 - C2 - C7	117.4(2)
C18 - C19 - H191	118.3(17)	N2 - C19 - H191	118.3(17)
N2 - C15 - H151	119.8(14)	O4 - C8 - O3	120.4(2)
C16 - C15 - H151	118.4(14)	O4 - C8 - C9	120.8(2)
O3 - C8 - C9	118.7(2)	O4 - C8 - Zn1	69.84(12)
O3 - C8 - Zn1	50.84(11)	C9 - C8 - Zn1	167.70(16)
C13 - C14 - C9	121.5(2)	C13 - C14 - H141	124.8(16)
C9 - C14 - H141	113.7(16)	C22 - C23 - C24	119.0(2)
C24 - C23 - H231	120.6(15)	C22 - C23 - H231	120.4(15)
C17 - C18 - C20	124.01(19)	C17 - C18 - C19	117.56(19)
C19 - C18 - C20	118.44(19)	O5 - C5 - C6	121.6(2)
O5 - C5 - C4	119.3(2)	C6 - C5 - C4	119.1(2)
C26 - N3 - H3B	120.9(19)	C26 - N3 - H3A	121(2)
H3B - N3 - H3A	118(3)	C14 - C9 - C10	118.4(2)
C14 - C9 - C8	119.3(2)	C10 - C9 - C8	122.2(2)
C5 - C6 - C7	120.0(2)	C5 - C6 - H61	120.5(17)

Tablo 6.5.6' nin devamı

C7 - C6 - H61	119.5(17)	O8 - C26 - N3	122.3(2)
N3 - C26 - C24	118.0(2)	O8 - C26 - C24	119.7(2)
N1 - C21 - C22	122.3(2)	C6 - C7 - C2	121.5(2)
N1 - C21 - H211	116.4(15)	C6 - C7 - H71	119.0(18)
C22 - C21 - H211	121.2(15)	C2 - C7 - H71	119.2(18)
C21 - C22 - C23	119.7(2)	C21 - C22 - H221	118.2(16)
C23 - C22 - H221	122.1(16)	C16 - C17 - C18	119.5(2)
C16 - C17 - H171	122.6(16)	C18 - C17 - H171	117.9(16)
C5 - O5 - H5A	110(3)	C8 - O4 - Zn1	81.08(13)
C20 - N4 - H4A	122(2)	C20 - N4 - H4B	116.0(19)
H4A - N4 - H4B	122(3)	O7 - C20 - N4	122.0(2)
O7 - C20 - C18	119.93(19)	N4 - C20 - C18	118.1(2)
C11 - C10 - C9	120.8(2)	C11 - C10 - H101	120.4(18)
C9 - C10 - H101	118.7(18)	O6 - C12 - C13	122.7(2)
O6 - C12 - C11	117.5(2)	C13 - C12 - C11	119.8(2)
C14 - C13 - C12	119.5(2)	C12 - C11 - H111	120.7(19)
C14 - C13 - H131	119.8(17)	C15 - C16 - C17	119.6(2)
C12 - C13 - H131	120.6(17)	C10 - C11 - H111	119.3(19)
C10 - C11 - C12	119.9(2)	C15 - C16 - H161	117.2(18)
C17 - C16 - H161	123.2(18)	C5 - C4 - H41	116.5(17)
C3 - C4 - C5	120.2(2)	C3 - C4 - H41	123.3(18)
C4 - C3 - H31	120(2)	C4 - C3 - C2	121.7(2)
C2 - C3 - H31	118(2)	C12 - O6 - H6A	113(4)

Tablo 6.5.7. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün torsiyon açıları ($^{\circ}$).

O1 - Zn1 - O3 - C8	59.86(18)	N1 - Zn1 - O3 - C8	-73.82(15)
O4 - Zn1 - O3 - C8	3.36(12)	N2 - Zn1 - O3 - C8	-174.65(13)
O3 - Zn1 - N2 - C19	-174.26(15)	O1 - Zn1 - N2 - C19	-28.41(17)
N1 - Zn1 - N2 - C19	75.84(16)	O4 - Zn1 - N2 - C19	-179.15(16)
C8 - Zn1 - N2 - C19	-177.76(14)	O1 - Zn1 - N2 - C15	156.90(16)
N1 - Zn1 - N2 - C15	-98.85(17)	O3 - Zn1 - N2 - C15	11.05(18)

Tablo 6.5.7' nin devamı

C8 - Zn1 - N2 - C15	7.6(2)	O4 - Zn1 - N2 - C15	6.2(3)
N1 - Zn1 - O1 - C1	164.68(16)	O3 - Zn1 - O1 - C1	29.4(2)
O4 - Zn1 - O1 - C1	74.99(17)	N2 - Zn1 - O1 - C1	-95.18(16)
Zn1 - O1 - C1 - O2	6.4(3)	C8 - Zn1 - O1 - C1	58.65(18)
Zn1 - O1 - C1 - C2	-172.88(14)	O1 - Zn1 - N1 - C25	163.89(16)
N2 - Zn1 - N1 - C25	58.03(17)	O3 - Zn1 - N1 - C25	-45.78(18)
C8 - Zn1 - N1 - C25	-74.58(17)	O4 - Zn1 - N1 - C25	-102.30(17)
O3 - Zn1 - N1 - C21	129.25(16)	O1 - Zn1 - N1 - C21	-21.09(18)
N2 - Zn1 - N1 - C21	-126.94(16)	C8 - Zn1 - N1 - C21	100.45(17)
O4 - Zn1 - N1 - C21	72.73(16)	C21 - N1 - C25 - C24	0.1(3)
Zn1 - N1 - C25 - C24	175.21(16)	C15 - N2 - C19 - C18	0.4(3)
C23 - C24 - C25 - N1	-1.6(3)	C26 - C24 - C25 - N1	179.22(19)
O2 - C1 - C2 - C3	10.4(3)	Zn1 - N2 - C19 - C18	-174.45(15)
O2 - C1 - C2 - C7	-166.9(2)	O1 - C1 - C2 - C3	-170.3(2)
O1 - C1 - C2 - C7	12.4(3)	C19 - N2 - C15 - C16	-0.2(3)
Zn1 - N2 - C15 - C16	174.61(18)	Zn1 - O3 - C8 - O4	-6.5(2)
O1 - Zn1 - C8 - O4	35.29(15)	Zn1 - O3 - C8 - C9	172.11(16)
O3 - Zn1 - C8 - O4	174.1(2)	N1 - Zn1 - C8 - O4	-73.12(14)
O1 - Zn1 - C8 - O3	-138.79(14)	N2 - Zn1 - C8 - O4	-179.00(12)
N2 - Zn1 - C8 - O3	6.93(17)	N1 - Zn1 - C8 - O3	112.81(14)
O1 - Zn1 - C8 - C9	-173.2(7)	O4 - Zn1 - C8 - O3	-174.1(2)
N1 - Zn1 - C8 - C9	78.4(7)	O3 - Zn1 - C8 - C9	-34.4(7)
N2 - Zn1 - C8 - C9	-27.5(8)	O4 - Zn1 - C8 - C9	151.5(8)
N2 - C19 - C18 - C17	-0.6(3)	C25 - C24 - C23 - C22	1.6(3)
N2 - C19 - C18 - C20	179.18(18)	C26 - C24 - C23 - C22	-179.2(2)
C13 - C14 - C9 - C8	177.5(2)	C13 - C14 - C9 - C10	0.1(4)
O4 - C8 - C9 - C10	-172.7(2)	O4 - C8 - C9 - C14	9.9(3)
O3 - C8 - C9 - C10	8.8(3)	O3 - C8 - C9 - C14	-168.6(2)
Zn1 - C8 - C9 - C10	38.7(8)	Zn1 - C8 - C9 - C14	-138.6(7)
C4 - C5 - C6 - C7	-0.9(4)	O5 - C5 - C6 - C7	179.2(2)
C23 - C24 - C26 - O8	172.6(2)	C25 - C24 - C26 - O8	-8.2(3)

Tablo 6.5.7' nin devamı

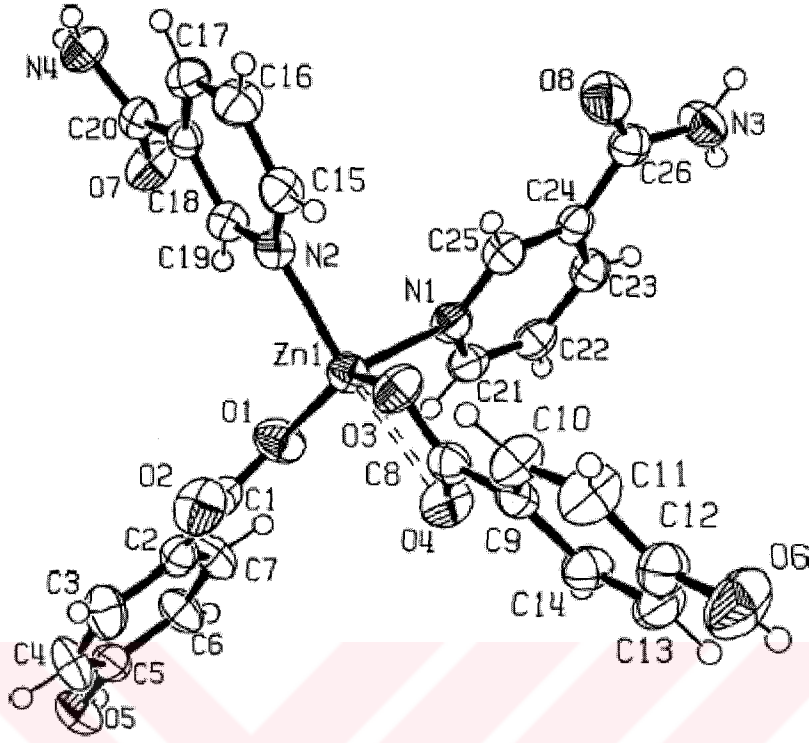
C25 - C24 - C26 - N3	172.4(2)	Zn1 - N1 - C21 - C22	-173.84(17)
C23 - C24 - C26 - N3	-6.7(3)	C25 - N1 - C21 - C22	1.4(3)
C1 - C2 - C7 - C6	175.8(2)	C5 - C6 - C7 - C2	2.1(4)
N1 - C21 - C22 - C23	-1.3(3)	C3 - C2 - C7 - C6	-1.6(4)
C24 - C23 - C22 - C21	-0.3(3)	C19 - C18 - C17 - C16	0.5(3)
C9 - C8 - O4 - Zn1	-173.20(19)	C20 - C18 - C17 - C16	-179.3(2)
O1 - Zn1 - O4 - C8	-149.43(14)	O3 - C8 - O4 - Zn1	5.3(2)
N1 - Zn1 - O4 - C8	108.55(14)	O3 - Zn1 - O4 - C8	-3.44(13)
C17 - C18 - C20 - O7	168.2(2)	N2 - Zn1 - O4 - C8	2.2(3)
C19 - C18 - C20 - O7	-11.5(3)	C17 - C18 - C20 - N4	-12.4(3)
C19 - C18 - C20 - N4	167.8(2)	C14 - C9 - C10 - C11	-0.1(4)
C8 - C9 - C10 - C11	-177.5(2)	C9 - C14 - C13 - C12	0.2(4)
C11 - C12 - C13 - C14	-0.5(4)	O6 - C12 - C13 - C14	179.8(3)
O6 - C12 - C11 - C10	-179.8(3)	C9 - C10 - C11 - C12	-0.2(4)
N2 - C15 - C16 - C17	0.1(4)	C13 - C12 - C11 - C10	0.5(4)
C6 - C5 - C4 - C3	-0.8(4)	C18 - C17 - C16 - C15	-0.3(4)
C5 - C4 - C3 - C2	1.3(4)	O5 - C5 - C4 - C3	179.2(2)
C7 - C2 - C3 - C4	-0.1(4)	C1 - C2 - C3 - C4	-177.4(2)

Tablo 6.5.8. $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O6—H6A···O8 ⁱ	0.74 (5)	2.03 (5)	2.764 (3)	175 (6)
O5—H5A···O7 ⁱⁱ	0.83 (4)	1.91 (4)	2.735 (3)	175 (4)
N3—H3A···O4 ⁱⁱⁱ	0.89 (3)	2.04 (3)	2.872 (3)	155 (3)
N4—H4A···O2 ^{iv}	0.83 (3)	2.26 (3)	3.084 (3)	171 (3)

Simetri kodları: (i) $1+x, y, +z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

(iii) $x-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (iv) $1-x, 2-y, 2-z$

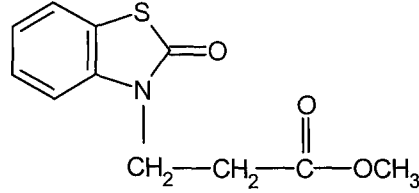


Şekil 6.5.2 $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoidlerle gösterilmiştir.

6.6. C₁₁H₁₁NO₃S Kristali

6.6.1. C₁₁H₁₁NO₃S Kristalinin Elde Edilmesi

Kimyasal yapısı aşağıda verilen, “Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” molekülünün kristali Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Bölümünde hazırlanmıştır.



Şekil 6.6.1. C₁₁H₁₁NO₃S molekülünün kimyasal şekli.

Yapının elde edilmesi için önce, 1,61 g (10 mmol) 2(3H)-benzotiazolon ve 1,11 g (11 mmol, 1,53 ml) trietilamin 30 ml metanolde çözüldü 0,95 g (11 mmol, 0,99 ml) metil akrilat çözeltiliye ilave edildi ve karışım 6 saat kaynatıldı. Oluşan karışım soğutuldu ve üzerine 100 g buzlu su ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. Çöken kısım süzüldü, kurutuldu. %10'luk NaOH (sodyum hidroksit) çözeltilisiyle yıkandı. Tekrar suyla yıkandı ve kurutuldu. X-ışını için uygun kristaller metanolden elde edildi. Verim %70.

6.6.2. C₁₁H₁₁NO₃S Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

“Metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)propanat” (C₁₁H₁₁NO₃S) kristalinin şiddet verileri Kırıkkale Üniversitesi, Fizik Bölümünde X-ışınları Laboratuvarında bulunan Rigaku AFC-7S difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan 3383 yansımadan 3176 tanesinin bağımsız yansıma olduğu görülmüş olup, Lorentz-Polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri uygulandığında 2039 yansıma gözlenen yansıma olarak dikkate alınmıştır. C₁₁H₁₁NO₃S kristalinin yapısı; direkt yöntemler kullanılarak, SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) programıyla çözülmüştür.

SHELXS-97 programı ile elde edilen çözüm aşamasında hidrojen atomları dışındaki atomların konumları öncelikle tespit edilmiştir. Daha sonra SHELXL-97 programı yardımıyla arıtım işlemine başlanarak atomların konumlarının daha hassas belirlenmesi, izotropik veya anizotropik sıcaklık titreşim hareketlerinin, eksik atomların ve hidrojen atomlarının belirlenmesi sağlanmıştır. Arıtımın ilk safhasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmış ve daha sonra ise anizotropik arıtılmıştır. Arıtımın bundan

sonraki aşamasında; yapıda bulunması gereken hidrojen atomlarının konumları geometrik olarak belirlenmiştir. Arıtımda kullanılan 3176 yansıma karşılık parametre sayısı 146 olarak elde edilmiştir. Arıtım sonucunda güvenilirlik kriteri 0,039 olarak elde edilmiştir.

$C_{11}H_{11}NO_3S$ kristaline ait kristal verileri, veri toplama ve arıtım işlemlerine ait bilgiler Tablo 6.6.1’de hidrojen haricindeki atomların koordinatları ve izotropik sıcaklık titreşim genlikleri Tablo 6.6.2’de, hidrojen atomları için koordinatlar ve izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.6.3’de, hidrojen dışındaki atomlarının izotropik titreşim genlikleri Tablo 6.6.4’de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 6.6.5, Tablo 6.6.6 ve Tablo 6.6.7’de verilmiştir. Yapının ORTEP-III (Farrugia, 1997) ve birim hücre içindeki çizimleri Şekil 6.6.2 ve Şekil 6.6.3’de verilmiştir.



Tablo 6.6.1. C₁₁H₁₁NO₃S kristalinin x-ışını kırınım verileri.

Kimyasal formül	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ S
Molekül ağırlığı	237,27
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 ₁ /c
Kristal boyutları	0,90x0,60x0,25mm
a	7,9109(13)Å
b	8,386(3)Å
c	16,4898(16)Å
β	93,645(12)
Birim hücre hacmi	1091,8(4)(Å ³)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,443(gr.cm ⁻³)
F ₀₀₀	496
Çizgisel soğurma katsayısı	0,29 mm ⁻¹
Sıcaklık, T	293(2) K
Monokromatör	Grafit
Kırınım toplanılan cihaz	Rigaku AFC-7S
Kırınım toplama metodu	w-2θ taraması
R _{int}	0,040
İndeks aralığı	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
θ _{min} , θ _{mak} aralığı	2,5-30,0°
Mak. ve min. geçirgenlik	0,812 ve 0,930
Kullanılan programlar	SHELXS-97, SHELXL-97
Yapı çözümüleme	Direkt metotlar
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
Hidrojen atomlarının arıtımı	Sınırlandırılmış arıtım
Parametre sayısı	146
Toplanan ve gözlenen yansıma aralığı	3383 ve 2039 [I>2σ (I)]
Yapı arıtılması	Tam matris (F ²)'ye göre
R, R _w [I>2σ (I)]	0.039, 0.126
S(F ²)	1,03
Son kayma/standart sapma (Δ/σ) _{mak} .	0,001
Δρ _{mak} , Δρ _{min}	0,25 ve -0,35 e/Å ³

Tablo 6.6.2. C₁₁H₁₁NO₃S kristalinde hidrojen atomları dışındaki atomların kesirsel koordinatları ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

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

Atom	x	y	z	U _{eş} (Å ²)
S1	0.25538(7)	0.17569(5)	0.51309(3)	0.0544(2)
O1	0.09372(19)	0.07022(16)	0.37773(9)	0.0651(5)
O2	0.2970(2)	0.57779(17)	0.25554(11)	0.0741(6)
O3	0.40718(17)	0.36035(16)	0.20159(9)	0.0575(4)
N1	0.12490(17)	0.34196(16)	0.39321(8)	0.0441(4)
C1	0.2695(2)	0.3827(2)	0.51872(10)	0.0431(4)
C2	0.3463(2)	0.4725(2)	0.58099(11)	0.0528(6)
C3	0.3391(3)	0.6368(2)	0.57438(13)	0.0620(7)
C4	0.2590(3)	0.7079(2)	0.50711(14)	0.0632(7)
C5	0.1846(2)	0.6183(2)	0.44327(12)	0.0540(6)
C6	0.19077(19)	0.45405(18)	0.44985(10)	0.0412(5)
C7	0.1437(2)	0.1859(2)	0.41688(11)	0.0480(5)
C8	0.0318(2)	0.3775(3)	0.31570(11)	0.0531(6)
C9	0.1321(2)	0.3383(2)	0.24330(11)	0.0501(5)
C10	0.2851(2)	0.4405(2)	0.23563(10)	0.0460(5)
C11	0.5592(3)	0.4465(3)	0.18529(14)	0.0659(7)

Tablo 6.6.3. C₁₁H₁₁NO₃S kristalindeki hidrojen atomlarının kesirsel koordinatları ve izotropik sıcaklık parametreleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	x	y	z	U _{izo} (Å ²)
H2	0.40111	0.42381	0.62601	0.0633
H3	0.38879	0.69989	0.61572	0.0744
H4	0.25442	0.81863	0.50424	0.0758
H5	0.13252	0.66735	0.39768	0.0648
H8A	0.00246	0.48978	0.31414	0.0637

Tablo 6.6.3' ün devamı

H8B	-0.07284	0.31680	0.31210	0.0637
H9A	0.16775	0.22774	0.24719	0.0601
H9B	0.05863	0.34936	0.19427	0.0601
H11A	0.63691	0.37602	0.16080	0.0989
H11B	0.61084	0.48751	0.23529	0.0989
H11C	0.53116	0.53333	0.14895	0.0989

Tablo 6.6.4. $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünde, hidrojen haricindeki atomların anizotropik sıcaklık titreşim genlikleri (parantez içindeki değerler standart sapmalardır).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S1	0.0777(3)	0.0335(2)	0.0507(3)	0.0042(2)	-0.0062(2)	0.0005(2)
O1	0.0793(9)	0.0440(7)	0.0701(9)	-0.0088(6)	-0.0093(7)	-0.0111(6)
O2	0.0823(10)	0.0469(8)	0.0947(12)	-0.0172(7)	0.0174(9)	-0.0122(7)
O3	0.0594(7)	0.0477(7)	0.0652(8)	-0.0053(6)	0.0035(6)	-0.0022(6)
N1	0.0468(7)	0.0374(7)	0.0474(8)	0.0025(5)	-0.0014(6)	0.0014(5)
C1	0.0493(8)	0.0356(7)	0.0448(8)	-0.0005(6)	0.0060(7)	-0.0005(7)
C2	0.0649(11)	0.0470(9)	0.0467(9)	-0.0050(7)	0.0051(8)	-0.0057(8)
C3	0.0781(13)	0.0484(10)	0.0608(12)	-0.0165(9)	0.0147(10)	-0.0133(9)
C4	0.0791(13)	0.0324(8)	0.0799(14)	-0.0063(8)	0.0199(11)	-0.0047(8)
C5	0.0618(10)	0.0354(8)	0.0657(12)	0.0056(8)	0.0110(9)	0.0057(8)
C6	0.0430(8)	0.0350(8)	0.0464(9)	-0.0006(6)	0.0081(6)	0.0008(6)
C7	0.0530(9)	0.0389(8)	0.0520(9)	0.0004(7)	0.0022(7)	-0.0010(7)
C8	0.0435(9)	0.0571(10)	0.0571(10)	0.0049(8)	-0.0092(7)	0.0040(8)
C9	0.0550(10)	0.0459(9)	0.0474(9)	0.0008(7)	-0.0119(7)	-0.0029(7)
C10	0.0576(10)	0.0416(8)	0.0373(8)	0.0014(6)	-0.0082(7)	0.0002(7)
C11	0.0635(12)	0.0653(12)	0.0695(13)	0.0000(10)	0.0084(10)	-0.0073(10)

Çözülen yapıda bulunan atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 6.6.5'de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 6.6.5. C₁₁H₁₁NO₃S molekülünün bağ uzunlukları (Å).

S1 - C1	1.7417(18)	C1 - C6	1.395(2)	C4 - H4	0.93
S1 - C7	1.7682(19)	C2 - C3	1.383(2)	C5 - H5	0.93
O1 - C7	1.217(2)	C3 - C4	1.378(3)	C8 - H8A	0.97
O2 - C10	1.199(2)	C4 - C5	1.393(3)	C8 - H8B	0.97
O3 - C10	1.330(2)	C5 - C6	1.382(2)	C9 - H9A	0.97
O3 - C11	1.443(3)	C8 - C9	1.511(3)	C9 - H9B	0.97
N1 - C6	1.402(2)	C9 - C10	1.495(2)	C11 - H11A	0.96
N1 - C7	1.371(2)	C2 - H2	0.930	C11 - H11B	0.96
N1 - C8	1.465(2)	C3 - H3	0.930	C11 - H11C	0.96
C1 - C2	1.382(2)				

Tablo 6.6.6. C₁₁H₁₁NO₃S molekülünün bağ açıları (°).

C1 - S1 - C7	91.50(8)	C3 - C2 - H2	121.00
C10 - O3 - C11	117.51(15)	C2 - C3 - H3	119.71
C6 - N1 - C7	114.92(13)	C4 - C3 - H3	119.69
C6 - N1 - C8	126.15(15)	C3 - C4 - H4	119.16
C7 - N1 - C8	118.82(15)	C5 - C4 - H4	119.12
S1 - C1 - C2	127.31(13)	C4 - C5 - H5	121.10
S1 - C1 - C6	111.12(12)	C6 - C5 - H5	121.05
C2 - C1 - C6	121.56(15)	N1 - C8 - H8A	109.08
C1 - C2 - C3	118.05(17)	N1 - C8 - H8B	109.05
C2 - C3 - C4	120.61(18)	C9 - C8 - H8A	109.09
C3 - C4 - C5	121.71(16)	C9 - C8 - H8B	109.04
C4 - C5 - C6	117.84(17)	H8A - C8 - H8B	107.81
N1 - C6 - C1	112.49(14)	C8 - C9 - H9A	108.71
N1 - C6 - C5	127.30(15)	C8 - C9 - H9B	108.72
C1 - C6 - C5	120.20(15)	C10 - C9 - H9A	108.66
S1 - C7 - O1	124.34(14)	C10 - C9 - H9B	108.68
S1 - C7 - N1	109.91(12)	H9A - C9 - H9B	107.63
O1 - C7 - N1	125.73(17)	O3 - C11 - H11A	109.49
N1 - C8 - C9	112.64(14)	O3 - C11 - H11B	109.48
C8 - C9 - C10	114.25(15)	O3 - C11 - H11C	109.50

Tablo 6.6.6' nın devamı

O2 - C10 - O3	123.66(16)	H11A - C11 - H11B	109.44
O2 - C10 - C9	125.25(16)	H11A - C11 - H11C	109.46
O3 - C10 - C9	111.07(14)	H11B - C11 - H11C	109.46
C1 - C2 - H2	120.95		

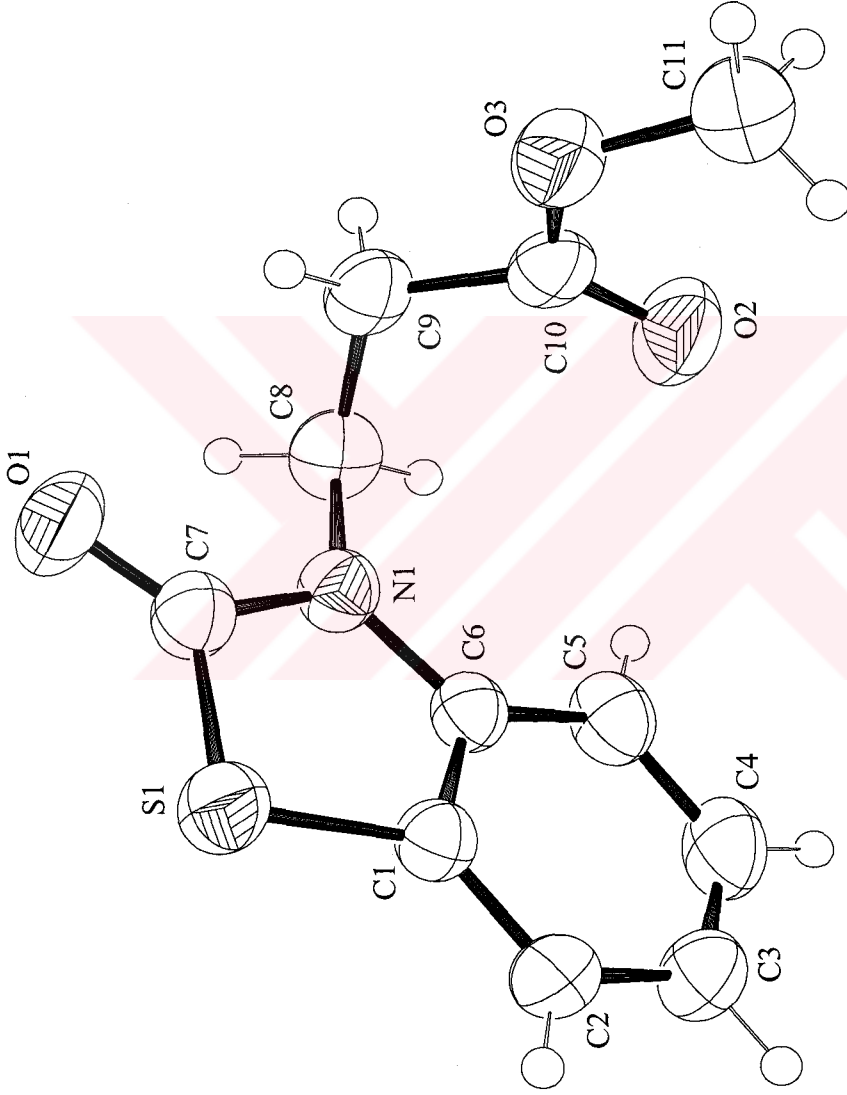
Tablo 6.6.7. C₁₁H₁₁NO₃S molekülünün torsiyon açıları (°).

C7 - S1 - C1 - C2	-179.63(16)	C7 - N1 - C8 - C9	-74.1(2)
C7 - S1 - C1 - C6	0.35(13)	C2 - C1 - C6 - C5	-1.5(2)
C1 - S1 - C7 - O1	-179.94(15)	S1 - C1 - C2 - C3	-178.24(15)
C1 - S1 - C7 - N1	0.97(13)	C6 - C1 - C2 - C3	1.8(3)
C11 - O3 - C10 - O2	-2.4(3)	S1 - C1 - C6 - N1	-1.58(17)
C11 - O3 - C10 - C9	176.07(16)	S1 - C1 - C6 - C5	178.53(13)
C7 - N1 - C6 - C1	2.4(2)	C2 - C1 - C6 - N1	178.41(15)
C7 - N1 - C6 - C5	-177.70(16)	C1 - C2 - C3 - C4	-0.7(3)
C6 - N1 - C7 - O1	178.83(16)	C2 - C3 - C4 - C5	-0.8(3)
C8 - N1 - C7 - S1	-178.52(11)	C3 - C4 - C5 - C6	1.1(3)
C8 - N1 - C7 - O1	2.4(3)	C4 - C5 - C6 - N1	-179.85(17)
C6 - N1 - C8 - C9	109.9(2)	C4 - C5 - C6 - C1	0.0(2)
C8 - N1 - C6 - C1	178.55(14)	N1 - C8 - C9 - C10	-66.7(2)
C8 - N1 - C6 - C5	-1.6(3)	C8 - C9 - C10 - O2	-32.8(3)
C6 - N1 - C7 - S1	-2.09(17)	C8 - C9 - C10 - O3	148.79(16)

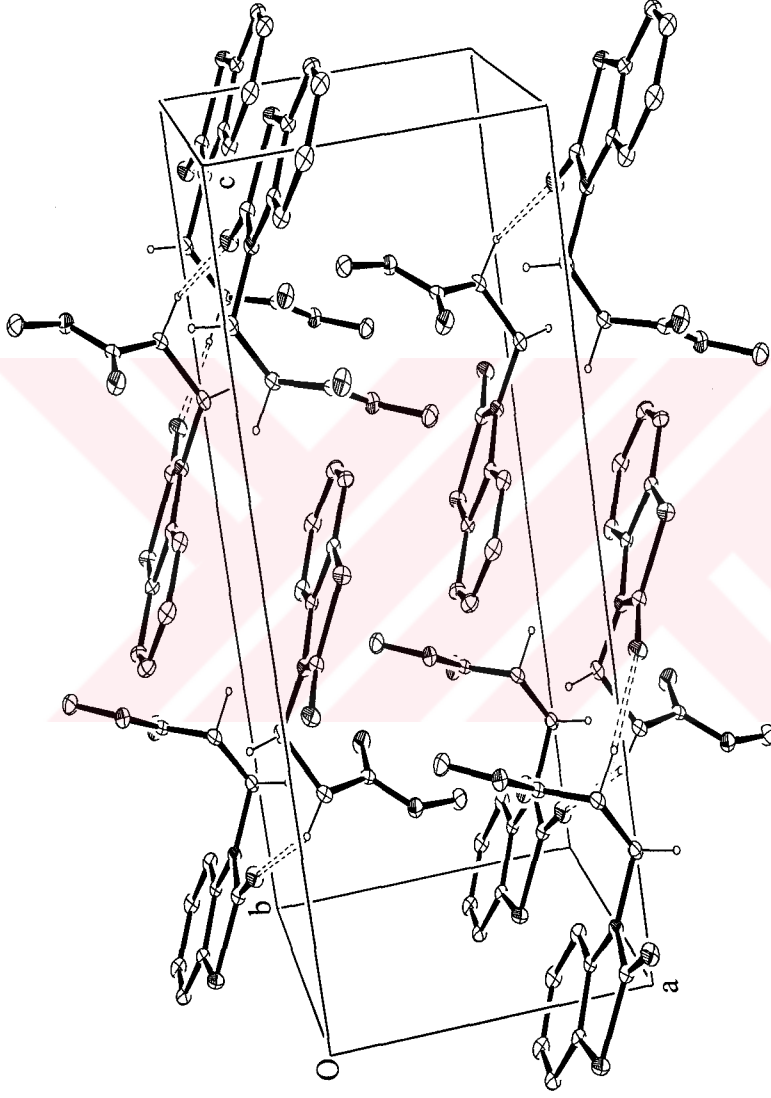
Tablo 6.6.8. C₁₁H₁₁NO₃S bileşiğinde hidrojen bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C9—H9A···O1 ⁱ	0.97	2.47	3.241 (2)	136

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



Şekil 6.6.2 $C_{11}H_{11}NO_3$ molekülünün ORTEP-III çizimi. H atomları içi boş ve küresel olarak gösterilirken, diğer atomlar %50 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir.



Şekil 6.6.3 $C_{11}H_{11}NO_3S$ molekülünün birim hücre içindeki çizimi. Moleküldeki hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda olan $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$, $C_{13}H_{10}N_2O_4$ ve $C_{11}H_{11}NO_3S$ kristallerinin, monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda olan $C_{14}H_{13}NO_2$ ve $C_{26}H_{22}N_4O_8Zn$ kristallerinin ve ortorombik $Pbcn$ uzay grubunda olan $C_{14}H_{12}N_2O_3$ kristalinin yapıları çözülmüştür.

Schiff bazı olan “4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil)metil]-aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” ($C_{18}H_{20}ClN_3O_5$) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.1.1’de, moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.1.2’ de ve birim hücre içindeki görüntüsü Şekil 6.1.3’ de gösterilmiştir. $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ Schiff bazı kristalinde, O2-C10 [1,287(2)Å] arasındaki bağ uzunluğu bu iki atom arasında çift bağ olduğunu belirtmektedir ($1,20\text{Å} < \text{çift bağ} > 1,34\text{Å}$).

“4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris(hidroksimetil)metil]aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” bileşiğinin kristal yapısı incelendiğinde bu bileşikte azo (-N=N-) grubunun *trans* pozisyonda olduğu görülmüş ve iki fenil halkası arasında $35,6(2)^\circ$ ’lik bir dihedral açıya sahip olmasından dolayı molekülün düzlemsel olmadığı tespit edilmiştir. Moleküldeki N=N çift bağ uzunluğu 1,260(2)Å olup bu değer azobenzendeki N=N bağ uzunluğu olan 1,247Å dan daha uzundur (Patai, 1975). *o*-Hidroksi Schiff bazlarında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Aynı şekilde $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$ molekülünde de kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır ve N3...O2 mesafesi 2,584(2)Å değerindedir. Bu etkileşim azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,07Å değerinden oldukça kısadır (Bondi, 1964). N3-H33 bağ uzunluğunun 0,93(2)Å ve O...H mesafesinin ise 1,77(2)Å olduğu görülmektedir. N-H ve O...H bağ uzunlukları yapının *keto*-amin formunda olduğunu destekleyen en önemli delillerdir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle de uyum içerisindedir (Jeffrey, 1997; Elerman v.d., 1997). Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları hakkında geniş bilgi Tablo 6.1.8’de verilmiştir. Moleküldeki C14-N3 bağ uzunluğu 1,294(2)Å, O2-C10 bağ uzunluğu 1,287(2)Å, C9-C10 bağ uzunluğu 1,435(2)Å ve C9-C14 bağ uzunluğu 1,429(2)Å değerine sahiptir. C14-N3, C9-C10 bağlarında uzama, O2-C10 ve C9-C14 bağlarında ise kısılma meydana geldiği görülmektedir. Bu da molekülün *keto*-amin formunda olduğunu kanıttır (Ersanlı v.d., 2004). Yapıdaki diğer atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 6.1.5’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik

sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin 0,0153(2) ile 0,0418(1)Å² arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.1.2).

Schiff bazı olan “2-[2-(hidroksimetil)feniliminometil]fenol” (C₁₄H₁₃NO₂) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.2.1’de, moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.2.2’de, birim hücre içindeki görüntüsü ise Şekil 6.2.3’de gösterilmiştir.

Kristal yapıda bulunan atomlar arasındaki bazı bağ uzunluklarının bu yapıya benzeyen ve daha önce çalışılmış olan yapıların bağ uzunlukları ile aynı olduğu gözlenmiştir. Buna göre; C10-O2 tek bağ uzunluğu 1,354(2)Å ve N1-C8 çift bağ uzunluğu 1,275(2)Å olarak elde edilmiş, literatürlerdeki C-O ve N=C [1,360(2)Å ve 1,281(2)Å, Elerman ve Elmalı, 1998; 1,358(2)Å ve 1,282(2)Å, Kazak v.d., 2000] bağ uzunlukları değerleriyle benzer olduğu gözlenmiştir. Yapıdaki diğer bağ uzunlukları Tablo 6.2.5’de ayrıntılı olarak verilmiştir (Ersanlı v.d., 2004a). Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (N-H...O yada O-H...N) meydana gelebilir (Garnovskii v.d., 1993). Yapıda gözlenen kuvvetli molekül içi hidrojen bağı O-H...N tipinde olup O2...N1=2,614(2)Å’dur. Bu etkileşim azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,07Å (Bondi, 1964) değerinden oldukça kısadır. O2-H2O bağ uzunluğunun 0,82Å ve N...H mesafesinin ise 1,89Å olduğu görülmektedir. O...N mesafesinin benzer çalışmalardaki değerler ile aynı olduğu görülmüştür [2,611(6)Å, Xu v.d., 1994; 2,615(6)Å, Elerman v.d., 1994 ve 2,614(5)Å, Inabe v.d., 1989]. N-H ve O-H bağ uzunlukları yapının *fenol-imin* formunda olduğunu destekleyen en önemli delillerdir.

C1-C6 benzen halkası ve C1-N1=C8-C9 grubu arasındaki dihedral açı 2,98(14)°, C1-N1=C8-C9 grubu ile C9-C14 benzen halkası arasındaki dihedral açı 1,67(13)° ve halkaların düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 4,63(10)° dir. Yani yapı yaklaşık olarak düzlemseldir. *o*-Hidroksi Schiff bazları fotokromik veya termokromik özellikler gösterdiği için bu bileşiklerin düzlemsel olup olmadıkları önemlidir. Fotokromik bileşikler düzlemsel değilken, termokromik moleküller düzlemsel bir yapıya sahiptir (Moustakali v.d., 1978). Moleküllerin düzlemsellikleri ise iki aromatik halka arasındaki dihedral açı ile belirlenir. “2-[2-(Hidroksimetil)feniliminometil]fenol” molekülü hemen hemen düzlemsel bir yapıya sahip olduğundan yapı termokromik bir özellik gösterebilir.

Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin $0,0447(6)$ ile $0,0745(6)\text{\AA}^2$ arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.2.2).

Schiff bazı olan “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil)aminometilen]-siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.3.1’de, moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.3.2’de ve birim hücre içindeki görüntüsü Şekil 6.3.3’de gösterilmiştir.

o-Hidroksi Schiff bazlarında kuvvetli molekül içi hidrojen bağları meydana gelmektedir. Aynı şekilde “4-[(2-Klorfenil)diazenil]-6-metoksi-2-[[tris-(hidroksimetil)-metil]aminometilen]siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” molekülünde olduğu gibi “2-[2-hidroksi-4-nitrofenil)aminometilen]-siklohekza-3,5-dien-1(2*H*)-on” molekülünde de kuvvetli molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır ve N1...O1 bağ uzunluğu $2,579(2)\text{\AA}$ değerindedir. Bu etkileşim azot ve oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan $3,07\text{\AA}$ (Bondi, 1964) değerinden oldukça kısadır. N1-H11 bağ uzunluğunun $0,96(2)\text{\AA}$ ve O...H mesafesinin ise $1,76(2)\text{\AA}$ olduğu görülmektedir. N-H ve O-H bağ uzunlukları yapının *keto*-amin formunda olduğunu destekleyen en önemli delillerdir. Bu uzunluklar literatürdeki değerlerle uyum halindedir (Filarowski ve Koll, 1998; Yıldız v.d., 1998; Deziembowska v.d., 2001; Ünver v.d., 2001). Bileşik *keto*-amin formunu tercih etmektedir.

C1=O1 bağ uzunluğu $1,298(2)\text{\AA}$ olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde bulunan *keto*-amin yapıları ile uyum içerisindedir [$1,274\text{\AA}$, Hökelek v.d., 2000; $1,289$ - $1,304\text{\AA}$ aralığında, Pizzala v.d., 2000 ve $1,263\text{\AA}$, Nazır v.d., 2000].

Yapıda moleküller arası O-H...O hidrojen bağı saptanmıştır (Ersanlı v.d., 2003). Bu etkileşim oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan $3,04\text{\AA}$ (Pizzala v.d., 2000) değerinden oldukça kısadır. O2-H21...O1 hidrojen bağında, O2 (Donor) atomu ile H21 atomu arası $0,93(2)\text{\AA}$, D-H...A arası açı $169,5(2)^\circ$ elde edilmiştir. Ayrıca yapıda molekül içi N-H...O ve moleküller arası O-H...O hidrojen bağları yanı sıra moleküller arası C-H...O hidrojen bağları da bulunmaktadır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları hakkında geniş bilgi Tablo 6.3.8’de verilmiştir. İki aromatik halka düzlemleri arasındaki dihedral açı $10,79(4)^\circ$ olarak bulunmuştur.

Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin 0,0380(3) ile 0,0839(4)Å² arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.3.2).

“6-Metoksi-5-(fenildiazenil)salisilaldehit” (C₁₄H₁₂N₂O₃) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.4.1’de ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.4.2’de gösterilmiştir. Ortorombik Pbcn uzay grubunda olan C₁₄H₁₂N₂O₃ kristali daha önce çalışılmış olan azo karakterli yapılarla benzer özellikler taşımaktadır (Maginn, 1993; Işık v.d., 1997, 1998; Zhang v.d., 1998; Odabaşoğlu v.d., 2003). Yapıdaki atomlar arası uzaklıklar incelenmiş ve bu bağ uzunluklarının bir kısmı daha önce çalışılmış literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır. C14-O3 mesafesi 1,417(2)Å literatürde (Allen v.d., 1987) 1,424Å değerine ve C7-N2 mesafesi 1,418(2)Å, literatürde (Işık v.d., 1998) 1,417(3)Å değerine yakın bulunmuştur. C13-O1 bağ uzunluğu 1,224(2)Å ve C10-O2 bağ uzunluğu ise 1,343(2)Å değerindedir ve bu uzunluklar da ketonların C=O bağ uzunluğu (1,214Å) ve fenollerin C=O bağ uzunluğu (1,343Å) ile uyum halindedir. Ayrıca yapıda bulunan fenil halkalarında, C-C bağ mesafesi ve C-C-C bağ açıları aromatik halkalar için beklenen değerlerle uyum içindedir. N1=N2 bağ uzunluğu 1,255(2)Å olup bu uzunluğun çift bağ karakteri için uygun olduğu saptanmıştır. N2-N1-C1 ve N1-N2-C7 açıları 113(1)^o ve 115,7(1)^o olarak bulunmuştur. N1-N2-C7-C8 torsiyon açısı 179,0(1)^o dir. Bu değer literatürde sunulan *trans* konfigürasyonlu azo yapılarla uyum içinde olmasından hareketle, C₁₄H₁₂N₂O₃ yapısının da aynı karaktere sahip olduğu söylenebilir.

Yapıyı oluşturan halkalar dikkate alınarak halkalar arasındaki dihedral açılar ölçülmüştür. Buna göre; fenil halkası (C1-C6) ve azo köprüsü (C1-N1=N2-C7) arasındaki açı 8,9(1)^o, azo köprüsü (C1-N1=N2-C7) ve C7-C12 halkası arasındaki açı 1,0(1)^o olarak tespit edilmiştir. Halkaların düzlemleri arasındaki dihedral açı ise 8,02(8)^o olup molekül yaklaşık olarak düzlemseldir. Ayrıca yapıda molekül içi O-H...O hidrojen bağı saptanmıştır (Ersanlı v.d., 2004b). Bu etkileşim oksijen atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamı olan 3,04Å (Pizzala v.d., 2000) değerinden oldukça kısadır. O2-H2A...O1 hidrojen bağında, O2 (Donor) atomu ile H2A atomu arası 0,82Å, D-H...A arası açı 146^o elde edilmiştir. Hidrojen bağına ait diğer bilgiler Tablo 6.4.8’de verilmiştir.

Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin 0,0533(5) ile 0,0893(5)Å² arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.4.2).

“Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko (II)” (C₂₆H₂₂N₄O₈Zn) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.5.1’de ve moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.5.2’de gösterilmiştir.

Molekül kristalografik olarak simetri merkezine sahip, mononükleer bir komplekstir. Zn^{II} atomu iki tane 4-hidroksibenzoat ve iki tane nikotinamid (NA) ligandı ile çevrelenmiştir. Zn^{II} atomuna 4-hidroksibenzoat ligandlarından biri bidentat ligand olarak bağlanırken diğer 4-hidroksibenzoat ligandı ve iki nikotinamid ligandları monodentat ligandlar olarak bağlanırlar.

Farmakolojik özelliklere sahip olan nikotinic asit ve türevleri biyolojik açıdan önemlidir. Nikotinamidin biyometalik kompleksleri, ligandın etkin ilaç preparatı gibi kullanılmasından dolayı önem taşımaktadır. Nikotinamid molekülü metal atomuna monodentat veya bidentat ligand olarak bağlanabilir. Böylece, kristal moleküler veya polimerik bir yapıya sahip olabilir.

Zn1-N1 ve Zn1-O1 bağ uzunlukları sırasıyla 2,072(2)Å ve 1,930(2)Å’dur. N1-Zn1...O4 veya O3-Zn1...O4 açıları sırasıyla 88,86(7)^o ve 58,79(6)^o’dir (Necefoğlu v.d., 2002). Literatürde gözlenen benzer yapılarda N-M...O ve O-M...O açıları (burada M metal atom) 90,4(4)^o ve 58,3(3)^o [Hökelek v.d., 1996] ve 89,6(1)^o, 89,0(1)^o ve 55,2(1)^o [Greenaway v.d., 1984] olarak bulunmuştur. Zn atomu dört-koordinasyona sahip olmasına rağmen O4 atomunun yakın mesafesi [Zn1...O4=2,404(2)Å] sebebiyle yapıda Zn atomunun beş-koordinasyona sahip olduğu söylenebilir. Bu mesafe dikkate alınabilen iyonik yarıçapın toplamından daha büyüktür [2,14Å; Day ve Selbin, 1969]. Daha önceden incelenen benzer Zn...O mesafeleri [Zn(n-HOC₆H₄COO)₂(C₅H₅N)₂].2C₅H₅N’de 2,50(1)Å (Nadzhafov v.d., 1981) ve [Zn(p-H₂NC₆H₄COO)₂].n.1,5nH₂O’de 2,494(8)Å’dur (Amiraslanov v.d., 1980). Beş koordinasyonlu Zn^{II} distorsiyona uğramış kare piramidal ya da distorsiyona uğramış trigonal bipiramid olarak tanımlanabilir. Daha iyi tanımlama yapı indeksi τ nun (Uhlenbrock v.d., 1996) değerinin belirlenmesi ile olur [kare pramid, τ=0; trigonal bipiramid, τ=1; τ=(β-α)/60^o, merkez atomu etrafındaki en geniş iki açı α ve β olarak tanımlanır]. “Bis(4-hidroksibenzoat-κO)bis(nikotinamid-κN)çinko (II)” için τ nun

değeri 0,36 olarak bulunmuştur [$\alpha=138,00(7)$ ve $\beta=159,61(6)^\circ$]. Böylece Zn^{II} atomunun koordinasyonu en iyi bozulmuş trigonal bipiramid olarak belirlenmiş olur.

Yapıda Zn-O bağ uzunluğu 2,107(2)Å olarak tespit edilmiştir. Bu değer literatürde dört-koordinasyonlu $[Zn_2(C_7H_5O_3)_4-(DENA)_2(H_2O)_2]$ [Hökelek ve Necefoğlu, 1996] kompleksinde 1,953(2)Å olarak verilmiştir. Zn-N bağ uzunluğunun [2,075(2)Å] literatürde bulunan tetragonal olarak koordine olmuş Zn komplekslerinde belirlenen değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [2,006(5)Å, Bigoli v.d., 1973a; 2,054(6)Å ve 2,055(6)Å, Sergienko v.d., 1978]. Bunun yanı sıra literatürde bulunan oktahedral olarak koordine olmuş çinko kompleksinde gözlenen değerden ise daha kısa olduğu belirlenmiştir [2,171(4)Å, Bigoli v.d., 1973b]. C5-H5 [1,365(3)Å] ve C12-O6 [1,359(3)Å] aromatik bağları 4-hidroksibenzoik asit monohidrat için gözlenen değerlerle uyum içindedir (Colapietro v.d., 1979).

Karboksil gruplarının düzlemleri (O1/C1/O2 ve O3/C8/O4) ve hidroksi benzoat anyonlarındaki fenil halkaları arasındaki dihedral açı 12,2(2) ve 10,0(2) $^\circ$ dir. Benzer çalışılmış yapılarda ise dihedral açılar 13,0(2) $^\circ$ (Hökelek ve Necefoğlu, 1999a), 14,2(3) $^\circ$ (Hökelek ve Necefoğlu, 1999b) ve 10,2(7) $^\circ$ (Hökelek v.d., 1997) dir.

Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin 0,0335(4) ile 0,0731(7)Å² arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.5.2).

Monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda olan “metil 3-(2-okzobenzotiazolin-3-il)-propanat” ($C_{11}H_{11}NO_3S$) molekülünün kimyasal şekli Şekil 6.6.1’de, moleküldeki atomların elipsoidal çizimi Şekil 6.6.2’de ve birim hücre içindeki görüntüsü Şekil 6.6.3’de gösterilmiştir.

Benzotiazol türevlerinin önemli biyolojik özelliklere sahip olmasının yanı sıra ilaçların yapımında başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Varkonda v.d., 1985). Bu amaçla sentezlenen $C_{11}H_{11}NO_3S$ kristalinin yapısı x-ışınları kırınımı yöntemiyle incelenmiştir. Yapıda bulunan C7-N1 bağ uzunluğu [1,371(2)Å] daha önce çalışılmış benzer yapılarda bulunan tek bağ uzunluğundan küçük [1,49Å; Clayden v.d., 2001] çift bağ uzunluğundan büyük bulunmuştur [1,27Å; Clayden v.d., 2001]. Bunun yanı sıra C7-N1 bağ uzunluğunun literatürde bulunan benzer yapılardan 3-metil-2(3*H*)-benzotiazolin [1,365(3)Å; Rudd ve Barany, 1984], 4-(2-karboksilbenzoil)-2(3*H*)-benzotiazolin

[1,367(2)Å; Lamiot v.d., 1995] ve etil 4-(2-okzobenzotiazolin-3-il)-bütanat [1,375(3)Å; Baysen v.d., 2002] için belirlenen değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

C1-S1 ve C7-S1 bağ mesafeleri 1,742(2)Å ve 1,768(2)Å, benzer çalışılmış yapılardaki [1,743(3)Å ve 1,777(3)Å, (Rudd ve Barany, 1984); 1,734(2)Å ve 1,776(3)Å (Lamiot v.d., 1995) ve 1,743(3)Å ve 1,772(3)Å, (Baysen v.d., 2002)] bağ uzunluklarına yakın değerler elde edilmiştir.

Yapıda moleküller arası C-H...O hidrojen bağı saptanmıştır (Ersanlı v.d., 2003a). C9-H9A...O1 hidrojen bağında, C9 (Donör) atomu ile H9A atomu arası 0.97Å, D-H...A arası açı 136° elde edilmiştir. Hidrojen bağına ait diğer bilgiler Tablo 6.6.8'de verilmiştir.

Hidrojen atomları haricindeki atomların eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri incelendiğinde bu değerlerin 0,0412(5) ile 0,0741(6)Å² arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.6.2).

KAYNAKLAR

Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L. & Orpen, A. G. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-19.

Amiraslonov, I. R., Nadzhafov, G. N., Usabaliev, B. T., Musaev, A. A., Movsumov, E. M. & Mamedov, Kh. S. (1980). *Zh. Strukt. Khim.* **21**, 140-145.

Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw-Hill-Book Company Inc., New York.

Baysen, F., Yağbasan, R., İde, S., Şahin, E., Çakır, B. & Dündar, Y. (2002). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **217**, 529-530.

Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 2708-2712.

Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 2344-2348.

Boghaei, D. M., Mohebi, S. (2002). *Tetrahedron* **58**, 5357-5366.

Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.

Cimerman, Z., Galic, N., Branka, B. (1997). *Analytica Chimica Acta* **343**, 145-153.

Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. & Wothers, P. (2001). *Organic Chemistry*, pp. 164-165. Oxford University Press.

Colapietro, M., Domenicano, A. & Marciante, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2177-2180.

Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction*, Adison Wesley, Pub. Comp., U.S.A.

Day, M. C. & Selbin, J. (1969). *Theoretical Inorganic Chemistry*, pp. 109. New York: Van Nostrand Reinhold.

- Deziembowska, T., Rozvadowski, Z., Filarowski, A. & Hansen, P. E. (2001).** *Magn. Reson. Chem.* **39**, 67-80.
- Dikici, M. (1993).** *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Duncan, M., Duncan, C. M. (1986).** *Essentials of Crystallography*, Black Well Scientific Publication, Oxford.
- Elerman, Y. & Elmalı, A. (1998).** *Acta Cryst.* **C54**, 529-531.
- Elerman, Y., Elmalı, A., Kabak, M., Aydın, M. & Peder, M. (1994).** *J. Chem. Crystallogr.* **24**, 603-606.
- Elerman, Y., Elmalı, A., Kendi, E., Özbey, S. & Ertuzan, V. (1997).** *Acta Cryst.* **C53**, 1158-1160.
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Erdönmez, A. (2003).** *Acta Cryst.* **C59**, o601-o602.
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Thöne, C. & Erdönmez, A. (2004).** *Acta Cryst.* **C60**, o133-o135.
- Ersanlı, C. C., Dündar, Y., Sarı, U., Noyanalpan, N., Odabaşoğlu, M. & Erdönmez, A. (2003a).** *Acta Cryst.* **E59**, o1604-o1606.
- Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç. & Erdönmez, A. (2004a).** *Acta Cryst.* **E60**, o230-o231.
- Ersanlı, C. C., Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç. & Erdönmez, A. (2004b).** *Acta Cryst.* **E60**, o264-o266.
- Farrugia, L. J. (1997).** *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999).** *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838.

- Fernández-G, J. M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-Garcia, B., Toscano, R. A., Salcedo, R. (2001).** *Journal of Molecular Structure* **561**, 197-207.
- Filarowski, A. & Koll, A. (1998).** *Vib. Spectrosc.* **17**, 123-131.
- Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. & Minkin, V. I. (1993).** *Coord. Chem. Rev.* **126**, 1-69.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (1992).** *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York.
- Greenaway, F. T., Pezeshk, A., Cordes, A. W., Noble, M. C. & Sorenson, J. R. I. (1984).** *Inorg. Chim. Acta*, **93**, 67-71.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M. & Maviridis, I. M. (1987).** *Tetrahedron*, **43**, 1345-1360.
- Hökelek, T., Budak, K. & Necefoğlu, H. (1997).** *Acta Cryst.* **C53**, 1049-1051.
- Hökelek, T., Gündüz, H. & Necefoğlu, H. (1996).** *Acta Cryst.* **C54**, 347-348.
- Hökelek, T., Kılıç, Z., Işıklan, M. & Toy, M. (2000).** *J. Mol. Struct.* **523**, 61-69.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1996).** *Acta Cryst.* **C52**, 1128-1131.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1999a).** *Anal. Sci.* **15**, 1043-1044.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1999b).** *Acta Cryst.* **C55**, 545-547.
- Inabe, T., Hoshino, N., Mitani, T. & Maruyama, Y. (1989).** *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **42**, 2245-2251.
- Irie, M. (2000).** *Photochromism: Memories and Switches*, *Chemical Reviews* **100**, 1683-1684.
- Işık, Ş., Aygün, M., Şaşmaz, S., Kendi, E., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (1997).** *Acta Cryst.* **C53**, 593-594.

- Işık, Ş., Aygün, M., Kocaokutgen, H. & Tahir, N. (1998).** *Acta Cryst.* **C54**, 1145-1146.
- Jeffrey, G. A. (1997).** *An Introduction to Hydrogen Bonding*, pp. 12. New York: Oxford University Press.
- Kazak, C., Aygün, M., Turgut, G., Odabaşoğlu, M., Özbey, S. & Büyükgüngör, O. (2000).** *Acta Cryst.* **C56**, 1044-1045.
- Kirk, R. E., Othmer, D. F. (1954).** *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 12, ABD.
- Kindberg, B. L., Griffith, E. H. & Amma, E. L. (1977).** *J. C. S. Chem. Comm.*, 461-462.
- Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. (1985).** *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- Lamiot, J., Baert, F., Taverne, T., Houssin, R. & Lesieur, I. (1995).** *Acta Cryst.* **C51**, 1912-1915.
- Maginn, S. J. (1993).** *Dyes Pigm.* **23**, 159-178.
- March, J. (1972).** *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, NY.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A. (1978).** *Acta Cryst.* **B34**, 3709-3715.
- Nadzhafov, G. N., Usubaliev, B. T., Amiraslanov, I. R., Movsumov, E. M. & Mamedov, Kh. S. (1981).** *Koord. Khim.* **7**, 770-775.
- Nardelli, M. (1995).** *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M. N. & Ülkü, D. (2000).** *J. Mol. Struct.* **524**, 241-250.
- Necefoğlu, H., Hökelek, T., Ersanlı, C. C. & Erdönmez, A. (2002).** *Acta Cryst.* **E58**, m758-761.

- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. & Goesmann, H. (2003).** *Acta Cryst. C59*, o234-o236.
- Patai, S. (1975).** *The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, John Wiley & Sons, London.
- Patel, S. A., Sinha, S., Mishra, A. N., Kamath, B. V. & Ram, R. N. (2003).** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 192, 53-61.
- Pizzala, H., Carles, M., Stone, W. E. E. & Thevand, A. (2000).** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 935-939.
- Rudd, S. & Barany, G. (1984).** *Acta Cryst. C40*, 2118-2120.
- Schenk, H. (1990).** *Direct Methods, A Primere: International School of Crystallography Lecture Notes*, Erice, 259.
- Sergienko, V. S., Poray-Koshits, M. A., Rubinchik, B. Ya., Butman, L. A. & Tsintsadze, G. V. (1978).** *Koord. Khim.* 4, 1760-1764.
- Sheldrick, G. M. (1997).** *SHELXL-97, A Program for The Refinement of Crytal Structures*, University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1990).** *SHELXS-97, A Program for The Solution of Crytal Structures*, University of Göttingen, Germany
- Spek, A. L. (1997).** *PLATON/PLUTON. Molecular Graphics Program. Version of May 1997.* University of Utrecht, The Netherlands.
- Stout, G. H. and Jensen, L. H. (1989).** *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, 453 p., New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Uhlenbrock, S., Wegner, R. & Krebs, B. (1996).** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3731-3736.
- Uyar, T. (1998).** *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara.

Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. & Durlu, T. N. (2001). *J. Chem. Crystallogr.* **31**, 203-209.

Xu, X.-X., You, X.-Z., Sun, Z.-F., Wang, X. & Liu, H.-X. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1169-1171.

Varkonda, S., Hřiblová, O., Sutoris, V., Konecni, V. & Mikulásek, S. (1985). Czechoslovakian Patent No. 239.411.

Yıldız, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (1998). *J. Mol. Struct.* **441**, 1-10.

Zhang, D.-C., Ge, L.-Q., Fei, Z.-H., Zhang, Y.-Q. & Yu, K.-B. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1909-1911.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cem Cüneyt ERSANLI
Doğum Tarihi : 18.03.1973
Tabiyeti : T.C.
Cinsiyeti : Erkek
Medeni Durumu : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu

Doktora (1997- devam) : OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans (1994-1997) : OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı
(Bilim Uzmanlığı)
Lisans (1990-1994) : OMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
(Fakülte Birincisi)
Lise (1987-1990) : Ondokuz Mayıs Lisesi
Ortaokul (1984-1987) : Atatürk Ortaokulu
İlkokul (1979-1984) : Kalkancı Merkez İlkokulu
Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi

1995 (Mart) : Araştırma Görevlisi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
1995 (Eylül) : Araştırma Görevlisi, OMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi

EKLER



Acta Crystallographica Section C

**Crystal Structure
Communications**

ISSN 0108-2701

Editor: **George Ferguson**

4-[(2-Chlorophenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)-methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one

Cem Cüneyt Erganlı, Çiğdem Albayrak, Mustafa Odabaşoğlu, Carsten Thöne and Ahmet Erdönmez

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

4-[(2-Chlorophenyl)diazenyl]-6-methoxy-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one

Cem Cüneyt Ersanlı,^{a*} Çiğdem Albayrak,^b Mustafa Odabaşoğlu,^b Carsten Thöne^c and Ahmet Erdönmez^a^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey, and ^cInstitut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany
Correspondence e-mail: ccersan@omu.edu.tr

Received 9 October 2003

Accepted 19 December 2003

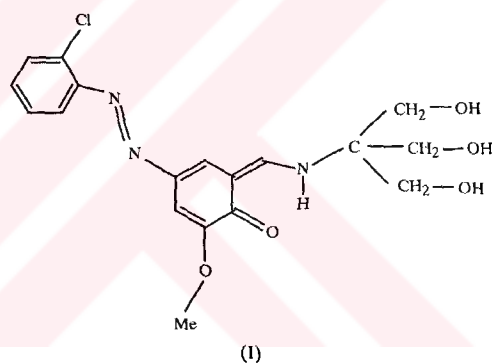
Online 17 January 2004

The structure of the title compound, $C_{18}H_{20}ClN_3O_5$, displays the characteristic features of azobenzene derivatives. Intramolecular $N-H\cdots O$, weak intramolecular $C-H\cdots O$, and intermolecular $O-H\cdots O$ and $C-H\cdots O$ interactions influence the conformation of the molecules and the crystal packing. Intermolecular hydrogen bonds link the molecules into infinite chains, and the title compound adopts the keto-amine tautomeric form. The azobenzene moiety of the molecule has a *trans* configuration. The molecule is not planar, and the dihedral angle between the two phenyl rings is $35.6(2)^\circ$.

Comment

Schiff bases have been used extensively as ligands in the field of coordination chemistry (Calligaris *et al.*, 1972; Garnovski *et al.*, 1993), and Schiff base compounds can be classified by their photochromic and thermochromic characteristics (Cohen *et al.*, 1964; Moustakali *et al.*, 1978; Hadjoudis *et al.*, 1987). Azo compounds are the most widely used class of dyes because of their versatile applications in various fields, such as the dyeing of textiles and fibres, the colouring of different materials, and high-technology areas, such as electro-optical devices and ink-jet printers. The crystal and molecular structures of the title compound, (I), have been investigated in order to determine the conformation and crystal packing, and also to confirm the stereochemistry. Intramolecular hydrogen bonds between O and N atoms in these systems play a vital role in the formation of Schiff base compounds in the solid state by H-atom transfer from the hydroxy O atom to the imine N atom (Hadjoudis *et al.*, 1987; Elerman *et al.*, 1997). X-Ray structure determination reveals that the keto tautomer is favoured over the enol

tautomer. X-Ray structure analyses revealed the existence of the NH forms of *N*-(3-hydroxysalicylidene)isopropylamine (Pizzala *et al.*, 2000), 4-[(3-chlorophenyl)diazenyl]-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one (Odabaşoğlu *et al.*, 2003), 2-[(2-hydroxy-4-nitrophenyl)aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one (Ersanlı *et al.*, 2003) and 5-nitro-*N*-salicylideneethylamine (Krygowski *et al.*, 1997), while the OH tautomers have been observed in crystals of 5-chloro-2-[(2-hydroxybenzylidene)aminomethyl]phenol (Kevran *et al.*, 1996), 3-*tert*-butyl-2'-chloro-2-hydroxy-5-methylazobenzene (Işık *et al.*, 1998) and 2-hydroxy-5-*tert*-butylazobenzene (Candan *et al.*, 1999). Transfer of the H atoms in Schiff bases from the O to the N atom is associated with the shortening of the $C_{ar}-O$ bond, which acquires a partial double-bond character as a result of a decrease in the electronegativity of the O atom. In the title compound, (I), the most sensitive bond distance for deciding the tautomer type is the $C_{sp^2}-O$ bond distance. The $O2-C10$ bond length is consistent with an $O=C$ double bond and is significantly shorter than those of phenols (1.362 Å), indicating significant π character (Allen *et al.*, 1987).



A view of a molecule of (I), with the atom-labelling scheme, is shown in Fig. 1 and the crystal packing is shown in Fig. 2. The $N2-N1$ and $N2-C7$ bond lengths (Table 1) indicate

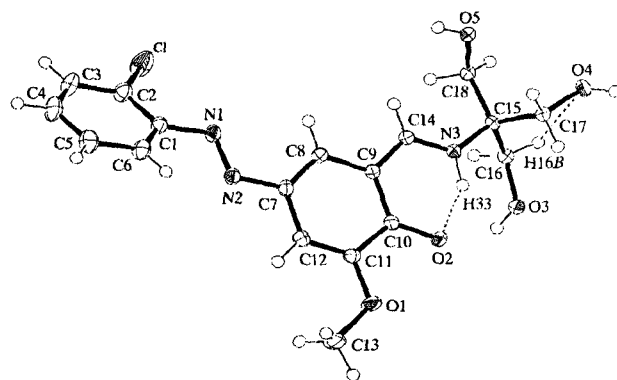


Figure 1
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title compound, with atomic labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

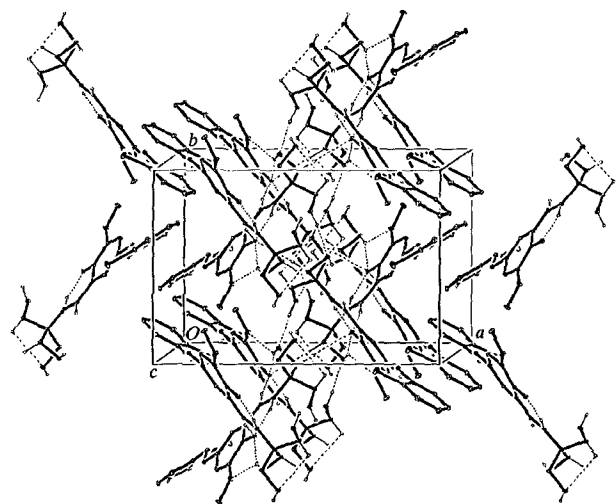


Figure 2
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) packing diagram of (I). H atoms have been omitted for clarity.

single-bond character, a result consistent with those found for other azobenzene derivatives studied recently (Işık, 1997, 1998; Odabaşoğlu *et al.*, 2003). Similar values have been observed in other *trans*-azo compounds (Özbey *et al.*, 1993, 1994, 1995). The N=N bond length is indicative of significant double-bond character.

The dihedral angle between the planes of the C1–N1=N2–C7 azo moiety and the chloro-substituted ring is 27.0 (2)°, that between the planes of the azo group and the other aromatic ring is 8.7 (2)°, and that between the planes of the two rings is 35.6 (2)°.

In (I), a moderate intramolecular hydrogen bond occurs between atoms N3 and O2 [2.584 (2) Å; Table 2] (Jeffrey, 1997), the H atom being essentially bonded to the N atom. The sum of the van der Waals radii of O and N atoms (3.07 Å) is significantly longer than the intramolecular N...O hydrogen-bond length (Bondi, 1964).

Experimental

A mixture of 2-chloroaniline (1 g, 8.8 mmol), water (50 ml) and concentrated hydrochloric acid (2.2 ml, 26.4 mmol) was heated with stirring until a clear solution was obtained. This solution was cooled to 273–278 K, and a solution of sodium nitrite (0.85 g, 12.3 mmol) in water was added dropwise while the temperature was maintained below 278 K. The resulting mixture was stirred for 30 min in an ice bath. *o*-Vanillin (1.19 g, 8.8 mmol) solution (pH 9) was added gradually to the solution of cooled 2-chlorobenzenediazonium chloride, prepared as described above, and the resulting mixture was stirred at 273–278 K for 60 min in an ice bath. The product was recrystallized from glacial acetic acid to obtain solid 3-(2-chlorophenylazo)-5-methoxysalicylaldehyde. To a solution of this solid (0.5 g, 1.7 mmol) in butan-1-ol (25 ml) was added a solution of tris(hydroxymethyl)aminomethane (0.2 g, 1.7 mmol) in butan-1-ol (15 ml). The mixture was stirred under reflux, and the water produced

in the reaction was distilled out of the reaction mixture. The resulting orange precipitate was filtered off and recrystallized from ethyl alcohol. Crystals of (I) were obtained by slow evaporation from ethyl alcohol over a period of 2 d (yield 90%).

Crystal data

C₁₈H₂₀ClN₃O₅
M_r = 393.82
Monoclinic, P2₁/c
a = 15.4723 (2) Å
b = 10.5669 (8) Å
c = 11.1850 (8) Å
β = 98.900 (3)°
V = 1806.7 (2) Å³
Z = 4

D_x = 1.448 Mg m⁻³
Mo Kα radiation
Cell parameters from 5368 reflections
θ = 2.3–30.5°
μ = 0.25 mm⁻¹
T = 133 (2) K
Prism, orange
0.35 × 0.19 × 0.16 mm

Data collection

Bruker SMART 1000 CCD diffractometer
ω and φ scans
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 1998)
T_{min} = 0.831, T_{max} = 0.928
35 639 measured reflections

5276 independent reflections
3951 reflections with I > 2σ(I)
R_{int} = 0.034
θ_{max} = 30.0°
h = -21 → 21
k = -14 → 14
l = -15 → 15

Refinement

Refinement on F²
R[F² > 2σ(F²)] = 0.037
wR(F²) = 0.105
S = 1.04
5276 reflections
261 parameters
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

w = 1/[σ²(F_o²) + (0.0614P)² + 0.067P]
where P = (F_o² + 2F_c²)/3
(Δ/σ)_{max} = 0.001
Δρ_{max} = 0.42 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0.21 e Å⁻³

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C1–C2	1.734 (2)	C9–C14	1.429 (2)
C1–N1	1.427 (2)	O1–C13	1.425 (2)
N1–N2	1.260 (2)	C14–N3	1.294 (2)
N2–C7	1.413 (2)	N3–C15	1.469 (2)
C11–O1	1.360 (2)	C17–O4	1.416 (2)
C11–C10	1.440 (2)	C18–O5	1.425 (2)
C10–O2	1.287 (2)	C16–O3	1.430 (2)
C10–C9	1.435 (2)		
C2–C1–N1	118.6 (2)	N1–N2–C7	115.7 (2)
C6–C1–N1	122.7 (2)	O2–C10–C9	123.4 (2)
C3–C2–C1	118.8 (2)	O2–C10–C11	120.2 (2)
C1–C2–C1	120.3 (2)	N3–C14–C9	121.2 (2)
N2–N1–C1	111.7 (2)	C14–N3–C15	128.9 (2)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O3–H31...O5 ⁱ	0.85 (2)	1.88 (2)	2.723 (1)	173.1 (15)
O4–H41...O3 ⁱⁱ	0.85 (2)	1.88 (2)	2.719 (1)	170.2 (16)
O5–H51...O1 ⁱⁱⁱ	0.76 (2)	2.28 (2)	2.785 (1)	125.5 (18)
O5–H51...O2 ⁱⁱⁱ	0.76 (2)	2.11 (2)	2.835 (1)	161.2 (19)
C14–H14...O2 ⁱⁱⁱ	0.95	2.44	3.376 (1)	169
C18–H18A...O2 ^{iv}	0.99	2.43	3.398 (1)	165
N3–H33...O2	0.93 (2)	1.77 (2)	2.584 (2)	144.4 (14)
C16–H16B...O4	0.99	2.57	2.941 (1)	102

Symmetry codes: (i) 1 – x, y – ½, ½ – z; (ii) 1 – x, 2 – y, 2 – z; (iii) x, ½ – y, z – ½; (iv) 1 – x, ½ + y, ½ – z.

All H-atom positions (except for those of the hydroxy H atoms and atom H33) were refined using a riding model, with $U_{iso}(H)$ values equal to $1.2U_{eq}$ of the attached atom. The hydroxy H atoms and atom H33 were found as peaks of small positive electron density in difference Fourier maps calculated at the end of the refinement, and the parameters of these atoms were refined.

Data collection: *SMART* (Bruker, 1998); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 1998); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FR1451). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L. & Orpen, A. G. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- Bruker (1998). *SMART* (Version 5.0), *SAINT* (Version 4.0) and *SADABS* (Version 4.0). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Calligaris, M., Nardin, G. & Randaccio, C. (1972). *Coord. Chem.* **7**, 385–389.
- Candan, M. M., Kendi, E., Kocaokutgen, H., Aygün, M. & Işık, Ş. (1999). *Anal. Sci.* **15**, 709–710.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. & Flavian, S. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2068–2073.
- Elerman, Y., Elmalı, A., Kendi, E., Özbey, S. & Ertuzan, V. (1997). *Acta Cryst. C53*, 1158–1160.
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Erdönmez, A. (2003). *Acta Cryst. C59*, o601–o602.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Garnovski, A. D., Nivorozhkin, A. L. & Minkin, V. I. (1993). *Coord. Chem. Rev.* **126**, 1–65.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Moustakali, I. & Mavridis, I. M. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
- Işık, Ş., Aygün, M., Kocaokutgen, H. & Tahir, N. (1998). *Acta Cryst. C54*, 1145–1146.
- Işık, Ş., Aygün, M., Şaşmaz, S., Kendi, E., Büyüküngör, O. & Erdönmez, A. (1997). *Acta Cryst. C53*, 593–594.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, p. 12. New York: Oxford University Press.
- Kevran, S., Elmalı, A. & Elerman, Y. (1996). *Acta Cryst. C52*, 3256–3258.
- Krygowski, T. M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E. & Szady, A. (1997). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9399–9404.
- Moustakali, I., Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A. (1978). *Acta Cryst. B34*, 3709–3715.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyüküngör, O. & Goesmann, H. (2003). *Acta Cryst. C59*, o234–o236.
- Özbey, S., Kendi, E., Hocaoğlu, N., Uyar, T. & Mak, T. C. W. (1993). *Acta Cryst. C49*, 2165–2167.
- Özbey, S., Kendi, E., Hocaoğlu, N., Uyar, T., Mak, T. C. W. & Cascarano, G. L. (1994). *Acta Cryst. C50*, 629–631.
- Özbey, S., Kendi, E. & Ide, S. (1995). *Acta Cryst. C51*, 707–709.
- Pizzala, H., Carles, M., Stone, W. E. E. & Thevand, A. (2000). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 935–939.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst. A46*, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

2-[2-(Hydroxymethyl)phenyliminomethyl]phenol

Cem Cüneyt Ersanlı, Mustafa Odabaşoğlu, Çiğdem Albayrak and Ahmet Erdönmez



Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

2-[2-(Hydroxymethyl)phenyliminomethyl]-phenol

Cem Cüneyt Ersanlı,^{a*} Mustafa Odabaşoğlu,^b Çiğdem Albayrak^b and Ahmet Erdönmez^a^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: ccersan@omu.edu.tr

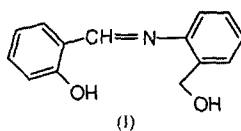
Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
Disorder in main residue
R factor = 0.044
wR factor = 0.108
Data-to-parameter ratio = 15.2For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Molecules of the title compound, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, are nearly planar. The molecular structure is stabilized by a strong intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bond between the imine and hydroxyl groups [$\text{O}\cdots\text{N} \approx 2.614(2) \text{ \AA}$]. In the crystal structure, intermolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds [$\text{O}\cdots\text{O} = 2.681(3)$ and $2.641(3) \text{ \AA}$] link inversion-related molecules into chains parallel to the *a* axis.

Comment

Although many structures of transition metal complexes with Schiff bases have been determined, a relatively small number of free Schiff bases have been structurally characterized (Calligaris & Randaccio, 1987). *N*-Substituted salicylaldehydes are also of interest because of their thermochromism and photochromism in the solid state, which may involve reversible proton transfer from the hydroxyl O atom to the imine N atom (Moustakali *et al.*, 1978; Hadjoudis *et al.*, 1987; Xu *et al.*, 1994) and charge transport occurs through intermolecular overlap between π orbitals with proton transfer; the proton transfer may also be a basis for the development of molecular switches (Xu *et al.*, 1994). On the basis of some thermochromic and photochromic Schiff base compounds, it was proposed that molecules exhibiting thermochromism are planar, while those exhibiting photochromism are non-planar (Moustakali *et al.*, 1978), and that planarity of the molecule facilitates proton transfer through the hydrogen bond in the ground state with a small energy requirement (Bregman *et al.*, 1964).



In the course of a systematic structural investigation of Schiff bases (Kazak *et al.*, 2000; Ersanlı *et al.*, 2003; Odabaşoğlu, Albayrak, Büyükgüngör & Goesmann, 2003) the

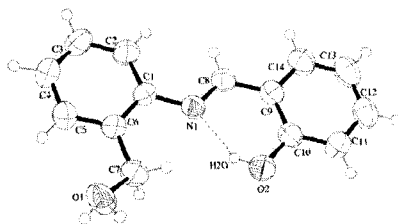


Figure 1

A view of the molecule of (I), showing the atom-labelling scheme, with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. The H atom attached to O1 is disordered over two positions, each with occupancy of 0.5; both are shown.

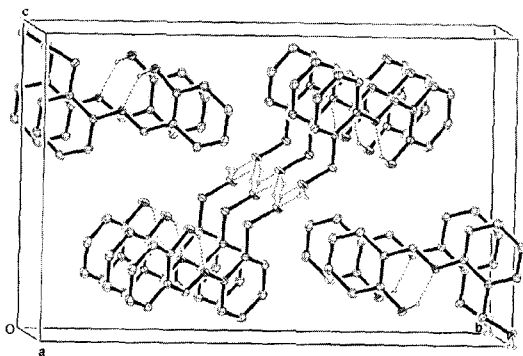


Figure 2

A packing diagram of (I), showing the hydrogen-bonding scheme and disorder in one H atom. Short H...H contacts result if there is no disorder. With the exception of atoms H1A, H1B and H2O, H atoms have been omitted for clarity.

structure of the title compound, (I), was determined. An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view of the molecule of (I) and a packing diagram are shown in Figs. 1 and 2, respectively.

Two types of intramolecular hydrogen bonds (N—H...O or O—H...N) can exist in Schiff bases (Garnovskii *et al.*, 1993). Clearly, the enol-imine tautomer is favoured over the keto-imine form. This is evident from the observed O2—C10 bond distance of 1.354 (2) Å, which is consistent with an O—C single bond; similarly, the N1—C8 distance of 1.275 (2) Å is consistent with an N=C double bond, as in 2-salicylidene-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]thiophene-3-carbonitrile [C—O = 1.360 (2) Å and N=C = 1.281 (2) Å; Elerman & Elmah, 1998] and 2-[(4-hydroxyphenyl)iminomethyl]thiophene [C—O = 1.358 (2) Å and N=C = 1.282 (2) Å; Kazak *et al.*, 2000]. A strong O—H...N intramolecular hydrogen bond [O2...N1 = 2.614 (2) Å] is observed in the molecular structure. The sum of the van der Waals radii of O and N (3.07 Å; Bondi, 1964) atoms is significantly longer than the O...N distance, which is similar to the O...N distances in thermochromic 2,2'-azinodimethyldiphenol [2.611 (6) Å; Xu *et al.*, 1994], bis-*N,N'*-*p*-chlorosalicylideneamine-1,2-diaminobenzene [2.615 (6) Å; Elerman *et al.*, 1994] and *N,N'*-disalicylidene-1,6-pyrenediamine [2.614 (5) Å; Inabe *et al.*, 1989].

The dihedral angle θ_1 , between the mean planes of the benzene ring (C1—C6) and the C1—N1=C8—C9 group is 2.98 (14)°, and the angle, θ_2 , between the C1—N1=C8—C9 group and the benzene ring (C9—C14) is 1.67 (13)°. The angle, θ_3 , between the planes of the rings is 4.63 (10)°, *i.e.* the benzene rings are approximately coplanar.

In the crystal structure, inversion-related molecules are linked by O—H...O hydrogen bonds (Table 2), involving the disordered atoms H1A and H1B, forming molecular chains along the *a* axis (Fig. 2).

Experimental

The title compound was obtained as described in our previous work (Odabaşoğlu, Albayrak, Büyükgüngör & Lönnecke, 2003). For the X-ray diffraction analysis, suitable single crystals of compound (I)

were obtained after 2 d by slow evaporation from an ethyl alcohol solution (yield 85%; m.p. 392–393 K).

Crystal data

$C_{14}H_{13}NO_2$
 $M_r = 227.25$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 4.5866$ (4) Å
 $b = 19.742$ (2) Å
 $c = 12.6200$ (11) Å
 $\beta = 94.872$ (7)°
 $V = 1138.60$ (18) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.326$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 5263 reflections
 $\theta = 1.6$ – 26.8 °
 $\mu = 0.09$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Prism, yellow
 $0.33 \times 0.22 \times 0.13$ mm

Data collection

Stoe IPDS-2 diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: by integration (*X-RED32*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{min} = 0.974$, $T_{max} = 0.988$
 11355 measured reflections

2471 independent reflections
 1329 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.046$
 $\theta_{max} = 27.1$ °
 $h = -5 \rightarrow 5$
 $k = -25 \rightarrow 25$
 $l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$
 $wR(F^2) = 0.108$
 $S = 0.89$
 2471 reflections
 163 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.12$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.14$ e Å⁻³

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

O1—C7	1.420 (2)	N1—C8	1.275 (2)
O2—C10	1.354 (2)	N1—C1	1.421 (2)
C8—N1—C1	122.2 (2)	N1—C8—C9	122.2 (2)
C2—C1—N1	124.5 (2)	O2—C10—C11	118.5 (2)
C6—C1—N1	116.1 (2)	O2—C10—C9	121.3 (2)
O1—C7—C6	112.7 (2)		
C8—N1—C1—C2	2.2 (2)	C1—N1—C8—C9	177.60 (14)
N1—C1—C6—C7	-1.1 (2)	N1—C8—C9—C10	1.4 (2)
C5—C6—C7—O1	-18.2 (2)	C8—C9—C10—O2	0.5 (2)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1A...O1 ⁱ	0.82 (1)	1.90 (3)	2.681 (3)	158 (7)
O1—H1B...O1 ⁱⁱ	0.82 (1)	1.87 (3)	2.641 (3)	155 (6)
O2—H2O...N1	0.82	1.89	2.614 (2)	147
C5—H5...O1	0.93	2.48	2.804 (3)	101

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

All H atoms were placed in calculated positions (O—H = 0.82 Å and C—H = 0.93–0.97 Å), with U_{iso} values constrained to be $1.5U_{eq}$ of the carrier atom for the hydroxyl-group H atom and $1.2U_{eq}$ for the remaining H atoms, except for the H atom attached to atom O1. This H atom shows positional disorder over two sites, H1A and H1B, with occupation factors of 0.5. Actually, it is disordered across an inversion centre, *i.e.* H1A is attached to one of the two inversion-related O1 atoms and H1B to the other. Three reflections showing very bad agreement between F_o and F_c , *viz.* (002), ($\bar{1}$ 32) and ($\bar{1}$ 41), were omitted during the final cycles of refinement.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED32* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Turkey, for the use of the Stoe IPDS-II diffractometer (purchased under grant No. F279 of the University Research Fund).

References

- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- Bregman, J., Leiserowitz, L. & Osaki, K. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2086–2100.
- Calligaris, M. & Randaccio, L. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, edited by G. Wilkinson, pp. 715–738. London: Pergamon.
- Elerman, Y. & Elmali, A. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 529–531.
- Elerman, Y., Elmali, A., Kabak, M., Aydın, M. & Peder, M. (1994). *J. Chem. Crystallogr.* **24**, 603–606.
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Erdönmez, A. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o601–o602.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. & Minkin, V. I. (1993). *Coord. Chem. Rev.* **126**, 1–69.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Moustakali, I. & Mavridis, I. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
- Inabe, T., Hoshino, N., Mitani, T. & Maruyama, Y. (1989). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2245–2251.
- Kazak, C., Aygün, M., Turgut, G., Odabaşoğlu, M., Özbey, S. & Büyükgüngör, O. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1044–1045.
- Moustakali, I., Mavridis, I., Hadjoudis, E. & Mavridis, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3709–3715.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. & Goesmann, H. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o234–o236.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. & Lönnecke, P. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o616–o619.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Xu, X.-X., You, X.-Z., Sun, Z.-F., Wang, X. & Liu, H.-X. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1169–1171.

2-[(2-Hydroxy-4-nitrophenyl)aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-
1(2H)-one

Cem Cüneyt Eranlı, Çiğdem Albayrak, Mustafa Odabaşoğlu and Ahmet Erdönmez



Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

2-[(2-Hydroxy-4-nitrophenyl)-aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one

Cem Cüneyt Ersanlı,^{a*} Çiğdem Albayrak,^b Mustafa Odabaşoğlu^b and Ahmet Erdönmez^a^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Science, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey
Correspondence e-mail: ccersan@omu.edu.tr

Received 11 June 2003

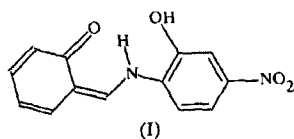
Accepted 18 August 2003

Online 23 September 2003

The title compound, C₁₃H₁₀N₂O₄, adopts the keto–amine tautomeric form and displays an intramolecular N–H···O [N···O = 2.579 (2) Å] and three intermolecular O–H···O [O···O = 2.561 (2) Å] and C–H···O [C···O = 3.274 (2) and 3.318 (2) Å] hydrogen bonds. The keto–amine structure is favoured by through-molecule conjugation between the hydroxy O atom and imine N atom. The dihedral angle between the planes of the two aromatic rings is 10.79 (4)°.

Comment

The extensive application of Schiff bases in industry and in analytical determinations has attracted attention for decades. *N*-Substituted *ortho*-hydroxyimines have been reported to display thermochromism and photochromism in the solid state by H-atom transfer from the hydroxy O atom to the N atom (Hadjoudis *et al.*, 1987; Xu *et al.*, 1994). The overall behaviour of these compounds has been ascribed to a proton-transfer reaction between a phenol–imine and a keto–amine tautomer. In solution, the existence of this tautomerism, which depends on the formation of intramolecular hydrogen bonds, is possible (Filarowski & Koll, 1998; Yıldız *et al.*, 1998; Nazır *et al.*, 2000; Deziembowska *et al.*, 2001; Ünver *et al.*, 2001). It is claimed that phenol–imine tautomerism is dominant in



salicylaldimine, while the keto–amine form is preferred in naphthaldimine Schiff bases, depending on the solvent polarities. However, in the solid state, it is specified that keto–amine tautomerism is present in naphthaldimine, while the phenol–imine form exists in salicylaldimine Schiff bases (Kaitner & Pavlovic, 1996; Yıldız *et al.*, 1998). Our X-ray

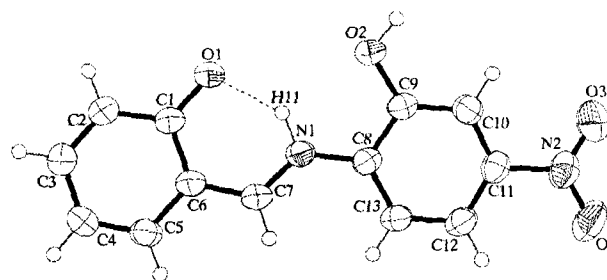


Figure 1

A view of the molecule of (I), showing the atom-labelling scheme and displacement ellipsoids at the 50% probability level.

investigation of the title compound, (I), has indicated that the keto–amine tautomer is favoured over the phenol–imine tautomer.

An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view of the molecule of (I) and a packing diagram are shown in Figs. 1 and 2, respectively. The crystal and molecular structure of (I) reveals some interesting features. There is a strong intramolecular N–H···O hydrogen bond, with the H atom transferred from the O to the N atom; this intramolecular hydrogen bond is shorter than the sum of the van der Waals radii of oxygen and nitrogen (3.07 Å; Bondi, 1964). There is also an intermolecular O–H···O hydrogen bond, characterized by a relatively short O1···O2 distance [shorter than the sum of the van der Waals radii of two O atoms (3.04 Å; Pizzala *et al.*, 2000)]. The strong O···O hydrogen bond facilitates the H-atom transfer from the O to the N atom. Each molecule of (I) also participates in weak C3–H3···O3 and C2–H2···O4 hydrogen bonds, details of which are given in Table 2.

The salicylidene ring in (I) is significantly deformed from a regular hexagonal geometry, and this deformation can be explained by a possible through-resonance effect between the electron-donating O atom and the two-electron-accepting imino N atom. This effect also causes the elongation of the C1–C2 and C1–C6 bonds, and of both the carbonyl group and the exocyclic double bond on the salicylidene ring. The C1=O1 and N1–C7 bond lengths are 1.298 (2) and 1.308 (2) Å, respectively (Table 1), and these values correspond to those expected for a keto–amine structure (Hökelek

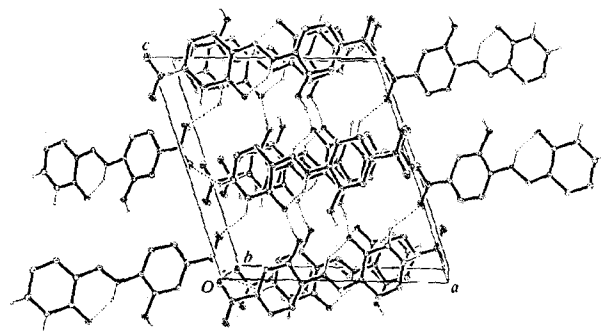


Figure 2

A packing diagram of (I), showing the hydrogen-bonding scheme.

et al., 2000; Pizzala *et al.*, 2000). The C1=O1 bond length is consistent with other C=O double bonds [the C=O bond lengths are in the range 1.289–1.304 Å in 3-hydroxysalicylaldehyde derivatives (Pizzala *et al.*, 2000), 1.274 Å in 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphthalenone (Hökelek *et al.*, 2000) and 1.263 Å in N-(2-pyridyl)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine (Nazır *et al.*, 2000)], and the N1–C7 distance is typical for an N–C single bond. Furthermore, the hypothesis that (I) exists in the keto–amine form is supported by the lengths of the C1–C2 and C1–C6 bonds. X-ray structure determination reveals that the keto–amine tautomer is favoured over the phenol–imine tautomer. A similar form is observed in 4-[(3-chlorophenyl)diazenyl]-2-[[tris(hydroxymethyl)methyl]aminomethylene]cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one (Odabaşoğlu *et al.*, 2003).

Experimental

To a solution of salicylaldehyde (2.44 g, 20 mmol) in butan-1-ol (75 ml) was added a solution of 2-hydroxy-4-nitroaniline (3.08 g, 20 mmol) in butan-1-ol (75 ml). The mixture was stirred under reflux, and the water occurring in the reaction was distilled out of the reaction mixture. The resulting red precipitate was filtered off and well shaped crystals of (I) were obtained by slow evaporation from ethyl alcohol (yield 90%).

Crystal data

C₁₃H₁₀N₂O₄
M_r = 258.23
 Monoclinic, *P*2₁/*c*
a = 11.9528 (13) Å
b = 8.0910 (5) Å
c = 12.4205 (14) Å
 β = 108.268 (9)°
V = 1140.65 (19) Å³
Z = 4

D_x = 1.504 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation
 Cell parameters from 8569 reflections
 θ = 3.3–24.2°
 μ = 0.11 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Prism, red
 0.60 × 0.30 × 0.25 mm

Data collection

Stoe IPDS-II diffractometer
 ω scans
 8738 measured reflections
 2494 independent reflections
 1961 reflections with *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0.036
 θ _{max} = 27.1°
h = -15 → 13
k = -10 → 9
l = -15 → 15

Refinement

Refinement on *F*²
R [*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.038
wR [*F*²] = 0.108
S = 1.04
 2494 reflections
 181 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0695P)^2 + 0.0297P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.15 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.15 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL97*
 Extinction coefficient: 0.056 (8)

All H-atom positions were calculated using a riding model [C–H = 0.93 Å and *U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C)], except for the H atom involved in the N–H...O hydrogen bond and the hydroxy H atom, which were found in difference Fourier maps and refined.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED32* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C1–O1	1.298 (2)	C11–N2	1.465 (2)
C7–N1	1.308 (2)	N2–O3	1.214 (2)
C8–N1	1.407 (2)	N2–O4	1.219 (2)
C9–O2	1.346 (2)		
O1–C1–C2	121.7 (2)	C10–C11–N2	118.1 (2)
O1–C1–C6	121.4 (2)	C12–C11–N2	119.0 (2)
N1–C7–C6	122.8 (2)	C7–N1–C8	128.1 (2)
C13–C8–N1	123.7 (2)	O3–N2–O4	123.0 (2)
C9–C8–N1	116.1 (2)	O3–N2–C11	118.1 (2)
O2–C9–C10	123.5 (2)	O4–N2–C11	118.8 (2)
O2–C9–C8	117.0 (2)		

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>
N1–H11...O1	0.96 (2)	1.76 (2)	2.579 (2)	142.0 (15)
O2–H21...O1 ⁱ	0.93 (2)	1.64 (2)	2.561 (2)	169.5 (2)
C3–H3...O3 ⁱⁱ	0.93	2.52	3.274 (2)	138
C2–H2...O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.62	3.318 (2)	132

Symmetry codes: (i) 1 – *x*, $\frac{1}{2}$ + *y*, $\frac{1}{2}$ – *z*; (ii) 1 + *x*, *y* – 1, *z*; (iii) 1 + *x*, $\frac{1}{2}$ – *y*, $\frac{1}{2}$ + *z*.

graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors wish to acknowledge the Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Turkey, for the use of the Stoe IPDS-II diffractometer (purchased under grant No. F279 of the University Research Fund).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FR1431). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 Deziembowska, T., Rozvadowski, Z., Filarowski, A. & Hansen, P. E. (2001). *Magn. Reson. Chem.* **39**, 67–80.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Filarowski, A. & Koll, A. (1998). *Vib. Spectrosc.* **17**, 123–131.
 Hadjoudis, E., Vitterakis, M. & Mavridis, I. M. (1987). *Tetrahedron*, **43**, 1345–1360.
 Hökelek, T., Kılıç, Z., Işıklan, M. & Toy, M. (2000). *J. Mol. Struct.* **523**, 61–69.
 Kaitner, B. & Pavlovic, G. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2573–2575.
 Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M. N. & Ülkü, D. (2000). *J. Mol. Struct.* **524**, 241–250.
 Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyüküngör, O. & Goesmann, H. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o234–o236.
 Pizzala, H., Carles, M., Stone, W. E. E. & Thevand, A. (2000). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 935–939.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
 Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. & Durlu, T. N. (2001). *J. Chem. Crystallogr.* **31**, 203–209.
 Xu, X., You, X., Sun, Z., Wang, X. & Liu, H. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1169–1171.
 Yıldız, M., Kılıç, Z. & Hökelek, T. (1998). *J. Mol. Struct.* **441**, 1–10.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde

Cem Cüneyt Ersanlı, Mustafa Odabaşoğlu, Çiğdem Albayrak and Ahmet Erdönmez



Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

6-Methoxy-5-(phenyldiazenyl)salicylaldehyde

Cem Cüneyt Ersanlı,^{a*} Mustafa Odabaşoğlu,^b Çiğdem Albayrak^b and Ahmet Erdönmez^a

The structure of the title compound, C₁₄H₁₂N₂O₃, determined at room temperature, shows that the molecule is approximately planar in the solid state, as found for other diazene (azobenzene) derivatives. The compound exhibits *trans* geometry with respect to the azo double bond.

Received 5 January 2004
Accepted 12 January 2004
Online 17 January 2004

^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey, and ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Kurupelit Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: ccersan@omu.edu.tr

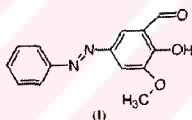
Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(C-C)$ = 0.002 Å
R factor = 0.042
wR factor = 0.100
Data-to-parameter ratio = 14.2

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Comment

Diazenes have been the most widely used class of dyes, owing to their versatile applications in various fields, such as dyeing textile fibres, colouring different materials and plastics, biological-medical studies, and lasers, liquid-crystalline displays, electro-optical devices and ink-jet printers in high-technology areas (Catino & Farris, 1985; Gregory, 1991). The crystal and molecular structures of the title compound, (I), have been investigated in order to determine the conformation and also to confirm the stereochemistry.



A view of the molecule of (I) is shown in Fig. 1, and selected bond distances and angles are given in Table 1. The structure of (I) is very similar to those of azo compounds studied previously (Maginn, 1993; Işık *et al.*, 1997, 1998; Zhang *et al.*, 1998; Odabaşoğlu *et al.*, 2003). The two aromatic rings are in a *trans* configuration with respect to the azo double bond.

The C–O(hydroxyl) [1.342 (2) Å], –N=N– [1.255 (2) Å, indicative of a double bond] and C–N [1.432 (2) Å, indicative of a single bond] bond lengths are consistent with values observed in related compounds (Işık *et al.*, 1997, 1998; Odabaşoğlu *et al.*, 2003). The C14–O3 bond [1.417 (2) Å] is approximately equal to that usually associated with a methyl C–O bond in a methoxy group attached to an aromatic ring (1.424 Å; Allen *et al.*, 1987).

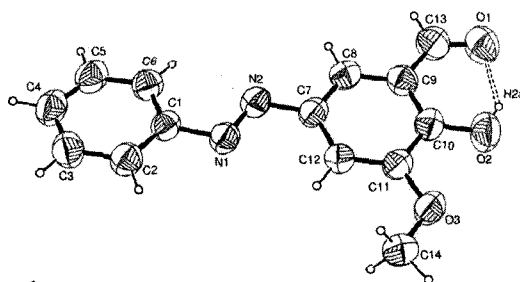


Figure 1

A view of the molecule of (I), showing the atom-labelling scheme and with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

In (I), the dihedral angle θ_1 , between the mean planes of the phenyl ring (C1–C6) and the C1–N1=N2–C7 azo bridge, is 8.9 (1)°. The angle θ_2 between the C1–N1=N2–C7 azo group and the substituted phenyl ring (C7–C12) is 1.0 (1)°. The angle θ_3 between the planes of the rings is 8.02 (8)°; thus the molecule is approximately planar.

The molecule of (I) contains a strong intramolecular O...O hydrogen bond [2.627 (2) Å; see Table 2 for details].

Experimental

The title compound, (I), was prepared using the literature method of Odabaşoğlu *et al.* (2003), with *o*-vanilline and aniline as starting materials (yield 95%; m.p. 422–424 K).

Crystal data

$C_{14}H_{12}N_2O_3$
 $M_r = 256.26$
 Orthorhombic, *Pbcn*
 $a = 10.6039$ (11) Å
 $b = 12.9904$ (14) Å
 $c = 18.1168$ (14) Å
 $V = 2495.6$ (4) Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1.364$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 7873 reflections
 $\theta = 1.9$ – 26.5°
 $\mu = 0.10$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Prism, brown
 $0.40 \times 0.37 \times 0.31$ mm

Data collection

Stoe IPDS2 diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: by integration (*X-RED32*; Stoe & Cie, 2002)
 $T_{\min} = 0.962$, $T_{\max} = 0.977$
 16 964 measured reflections

2457 independent reflections
 1503 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.137$
 $\theta_{\text{max}} = 26.0^\circ$
 $h = -13 \rightarrow 12$
 $k = -16 \rightarrow 16$
 $l = -22 \rightarrow 21$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$
 $wR(F^2) = 0.100$
 $S = 0.84$
 2457 reflections
 173 parameters

H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0654P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.25$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.17$ e Å⁻³

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C1–N1	1.4315 (18)	C13–O1	1.224 (2)
C7–N2	1.4176 (18)	C14–O3	1.4166 (19)
C10–O2	1.3425 (17)	N1–N2	1.2553 (17)
C11–O3	1.3578 (16)		
C6–C1–N1	123.64 (14)	O3–C11–C12	126.27 (14)
C2–C1–N1	116.68 (13)	O3–C11–C10	114.21 (12)
C8–C7–N2	115.15 (12)	O1–C13–C9	124.87 (16)
C12–C7–N2	124.64 (13)	N2–N1–C1	112.99 (12)
O2–C10–C9	122.46 (14)	N1–N2–C7	115.72 (12)
O2–C10–C11	117.62 (12)	C11–O3–C14	116.83 (11)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O2–H2A...O1	0.82	1.91	2.627 (2)	146

H atoms were added at calculated positions and refined using a riding model, with isotropic displacement parameters equal to 1.2 (or 1.5 for methyl and hydroxyl H atoms) times the equivalent isotropic displacement parameter of the atom to which they are attached.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2002); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED32* (Stoe & Cie, 2002); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors wish to acknowledge the Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, Turkey, for the use of the Stoe IPDS2 diffractometer (purchased under grant No. F279 of the University Research Fund).

References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Catino, S. C. & Farris, R. E. (1985). *Azo Dyes*, in *Kirk–Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology*, edited by M. Grayson. New York: John Wiley and Sons.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Gregory, P. (1991). *Colorants for High Technology*, in *Colour Chemistry: The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments*, edited by A. T. Peters & H. S. Freeman. London, New York: Elsevier.
- İşik, Ş., Aygün, M., Kocaokutgen, H. & Tahir, N. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1145–1146.
- İşik, Ş., Aygün, M., Şaşmaz, S., Kendi, E., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 593–594.
- Maginn, S. J. (1993). *Dyes Pigm.* **23**, 159–178.
- Odabaşoğlu, M., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. & Goesmann, H. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, o234–o236.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (2002). *X-AREA* (Version 1.18) and *X-RED32* (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Zhang, D.-C., Ge, L.-Q., Fei, Z.-H., Zhang, Y.-Q. & Yu, K.-B. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1909–1911.

Hacali Necefoğlu,^a Tuncer Hökelek,^{b*} Cem Cüneyt Ersanlı^c and Ahmet Erdönmez^c

^aKafkas University, Department of Chemistry, 63100, Kars, Turkey, ^bHacettepe University, Department of Physics, 06532 Beytepe, Ankara, Turkey, and ^cOndokuzmayıs University, Department of Physics, 55132 Kurupelit, Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 T = 293 K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
 R factor = 0.033
 wR factor = 0.095
 Data-to-parameter ratio = 11.6

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

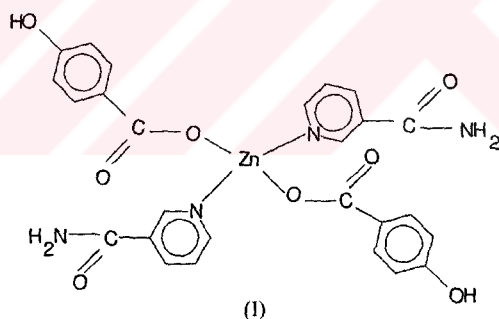
Bis(4-hydroxybenzoato- κO)bis(nicotinamide- κN)zinc(II)

The title compound, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2]$, crystallizes as mononuclear molecules with distorted trigonal-bipyramidal zinc coordination. One of the 4-hydroxybenzoate ions is coordinated to zinc as a bidentate ligand, while the other is monodentate. Intermolecular hydrogen bonds between nicotinamide N and carboxyl O atoms, as well as between the nicotinamide O and hydroxybenzoate O atoms, support the molecular packing. Hydrogen bonding of the carboxylate O atoms has an effect on the delocalization in the carboxylate groups.

Received 20 November 2002
 Accepted 22 November 2002
 Online 30 November 2002

Comment

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. A deficiency of this vitamin leads to loss of copper from the body, known as pellagra disease. Victims of pellagra show unusually high serum and urinary copper levels (Krishnamachari, 1974). The nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) is an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972).



The structures of some complexes obtained from the reactions of transition metal(II) ions with different benzoic and/or nicotinic acid derivatives as ligands have been the subject of much interest in our laboratory; examples are $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)(\text{OH}_2)_3(\text{NA})] \cdot \text{C}_7\text{O}_3\text{H}_5$ [(I); Hökelek & Necefoğlu, 2001], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2]$ [(III); Hökelek & Necefoğlu, 1999a], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(IV); Hökelek & Necefoğlu, 1999b], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(V); Hökelek & Necefoğlu, 1999c], $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(VI); Hökelek, Budak *et al.*, 1998], $[\text{Cu}_3\{(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}\}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ [(VII); Hökelek, Mert, & Ünaleroğlu, 1998], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(VIII); Hökelek & Necefoğlu, 1998], $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(IX); Hökelek *et al.*, 1997], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(X); Hökelek & Necefoğlu, 1997], $[\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(XI); Hökelek & Necefoğlu, 1996],

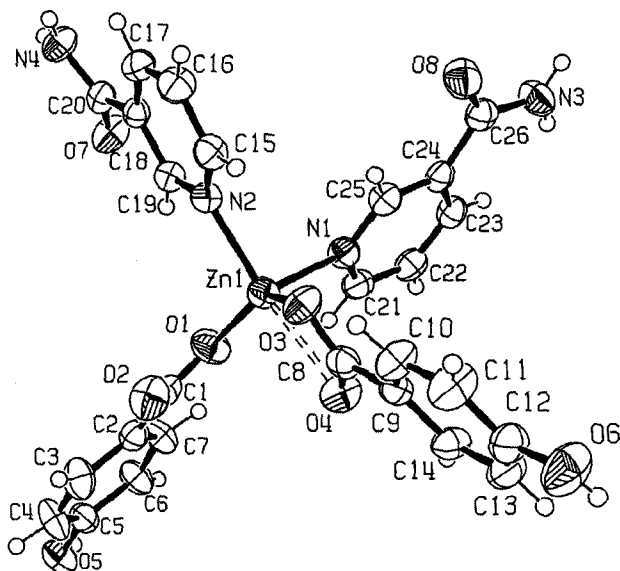


Figure 1
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) drawing of the title molecule with the atom-numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

[Cu(C₇H₅O₂)₂(DENA)₂] [(XII); Hökelek *et al.*, 1996] and [Cu₂(C₆H₅COO)₄(DENA)₂] [(XIII); Hökelek *et al.*, 1995]. In (XIII), the benzoate ion acts as a bidentate ligand, but in (XI) two of the benzoate ions acts as monodentate ligands, while the other two are bidentate, bridging the two Zn atoms.

The solid-state structures of anhydrous zinc(II) carboxylates include one-dimensional (Guseinov *et al.*, 1984; Clegg *et al.*, 1986a), two-dimensional (Clegg *et al.*, 1986b, 1987) and three-dimensional (Capilla & Aranda, 1979) polymeric motifs of different types, while discrete monomeric complexes with octahedral and tetrahedral coordination geometry are found if water or other donor molecules are coordinated to Zn (van Niekerk *et al.*, 1953; Usualiev *et al.*, 1992). In hexaaquazinc(II) bis(4-hydroxybenzoate) dihydrate, [Zn(H₂O)₆](4-HOC₆H₄COO)₂·2H₂O, which is isostructural with the corresponding Mg^{II}, Co^{II}, Ni^{II} and Mn^{II} compounds, the carboxylate ion lies outside the coordination sphere of the Zn atom (Musaev *et al.*, 1983), while [Zn(4-HOC₆H₄COO)₂](C₅H₅N) forms a clathrate, consisting of [Zn(4-HOC₆H₄COO)₂(C₅H₅N)₂] units with tetrahedral coordination geometry and free pyridine molecules (Nadzhafov *et al.*, 1981).

The structure determination of the title compound, (I), a zinc complex with two NA and two 4-hydroxybenzoate ligands, was undertaken in order to determine the ligand properties of (NA) and 4-hydroxybenzoate ligands and also to compare the results obtained with those reported previously. In the monomeric title complex, [Zn(C₇O₃H₅)₂(NA)₂], the Zn atom is surrounded by two NA and two 4-hydroxybenzoate ligands. One of the 4-hydroxybenzoate ions acts as a bidentate ligand, while the other and two NA are monodentate ligands.

A view of the molecule with the atomic numbering scheme is shown in Fig. 1.

Although the Zn atom has four-coordination, close contact of the O4 atom [Zn1...O4 = 2.404 (2) Å] may be considered to give five-coordination; this distance is much greater than the sum of the corresponding ionic radii (2.14 Å; Day & Selbin, 1969). Similar reported Zn...O contacts are 2.50 (1) Å in [Zn(*n*-HOC₆H₄COO)₂(C₅H₅N)₂](C₅H₅N) (Nadzhafov *et al.*, 1981) and 2.494 (8) Å in [Zn(*p*-H₂NC₆H₄COO)₂]_n·1.5nH₂O (Amiraslanov *et al.*, 1980). The five-coordination around Zn^{II} can be described as a distorted trigonal bipyramid or a distorted square pyramid. Further information can be obtained by estimating the structural index τ (Uhlenbrock *et al.*, 1996), which represents the relative amount of trigonality [square pyramid, $\tau = 0$; trigonal bipyramid, $\tau = 1$; $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, α and β being the two largest angles around the central atom]. The value of τ is 0.36 for (I) [$\alpha = 138.00$ (7) and $\beta = 159.61$ (6)°]. The coordination of the Zn^{II} atom is therefore best described as a distorted trigonal bipyramid.

In the binuclear complex (XI), the average Zn—O bond length [1.953 (2) Å] is shorter than the corresponding value in (I) [2.107 (2) Å], but Zn is four-coordinate. The average Zn—N bond length [2.075 (2) Å] in (I) is in good agreement with the values reported for tetrahedrally coordinated Zn complexes [2.006 (5) Å in Zn₂(DENA)₂(NCS)₄ (Bigoli *et al.*, 1973a), 2.054 (6) and 2.055 (6) Å in ZnCl₂(DENA)₂ (Khodashova *et al.*, 1978), and 2.068 (7) Å in ZnI₂(DENA)₂ (Sergienko *et al.*, 1978)], while it is shorter than the corresponding value in the octahedrally coordinated zinc complex [Zn(DENA)₂(NCS)₂](2H₂O) [2.171 (4) Å; Bigoli *et al.*, 1973b]. The aromatic bonds C5—O5 [1.365 (3) Å] and C12—O6 [1.359 (3) Å] are in agreement with the corresponding values for 4-hydroxybenzoic acid monohydrate (Colapietro *et al.*, 1979).

The N1—Zn1...O4 and O3—Zn1...O4 angles are 88.86 (7) and 58.79 (6)°, respectively. The corresponding N—M...O and O—M...O (where M is a metal atom) angles are 90.4 (4) and 58.3 (3)° in (XI) (Hökelek *et al.*, 1996), and 89.6 (1), 89.0 (1) and 55.2 (1)° in [Cu(Asp)₂(py)₂] (where Asp is acetylsalicylate and py is pyridine) (Greenaway *et al.*, 1984). The Zn1 atom lies -0.1931 (2) and 0.2208 (2) Å out of the O1/C1/O2 and O3/C8/O4 carboxyl planes, respectively.

In the carboxylate group, the C1—O1 and C8—O3 bond lengths [1.281 (3) and 1.274 (3) Å] are a little larger than the C1—O2 and C8—O4 [1.240 (3) and 1.245 (3) Å] bond lengths and may be compared with the corresponding distances in the monomeric and dimeric carboxylate pyridine complexes: 1.266 (5) and 1.248 (6) Å in (III), 1.255 (1) and 1.253 (2) Å in (IV), 1.263 (5) and 1.258 (6) Å in (V), 1.278 (3) and 1.246 (3) Å in (VI), 1.254 (2) and 1.251 (2) Å in (VIII), 1.267 (6) and 1.237 (4) Å in (IX), 1.251 (6) and 1.254 (7) Å in (X), 1.279 (4) and 1.246 (4) Å in (XI), and 1.277 (4) and 1.239 (4) Å in (XII).

One of the carboxylates is bidentate, while the other is monodentate, but the near equality of the two C—O bond lengths in each carboxylate groups (Table 1) indicates a delocalized bonding arrangement, rather than localized single

and double bonds. This may be due to the intermolecular hydrogen bonds of the carboxyl O atoms (Table 2).

The dihedral angles between the mean planes of the carboxyl groups (O1/C1/O2 and O3/C8/O4) and the phenyl rings [A (C2–C7) and B (C9–C14)] in the hydroxybenzoate anions are 12.2 (2) and 10.0 (2)°, respectively; these may be compared with the corresponding values of 24.1 (4)° in (III), 13.0 (2)° in (IV), 14.2 (3)° in (V), 23.7 (3)° in (VIII), 10.2 (7)° in (IX), 2.2 (6)° in (X), 17.9 (7) and 136.1 (2)° in (XI), and 6.7 (9)° in (XII). The configuration around the Zn1 atom is given by the torsion angles listed in Table 1.

There are intermolecular hydrogen bonds between nicotinamide N atoms and carboxyl O atoms, as well as between the nicotinamide O atoms and hydroxybenzoate O atoms of neighbouring molecules (Table 2). These intermolecular hydrogen bonds, together with dipole–dipole and van der Waals interactions, support the molecular packing.

All rings are essentially planar, with maximum deviations of 0.011 (2) Å for C7 and 0.011 (2) Å for C21. The rings are twisted with respect to each other; dihedral angles between least-squares planes are A/B = 79.36 (7), A/C = 84.50 (8), A/D = 12.62 (8), B/C = 20.39 (7), B/D = 77.28 (6) and C/D = 89.57 (7)°.

Experimental

The title compound, (I), was prepared by the reaction of 0.02 mol of NA in H₂O (50 ml), 0.01 mol of ZnSO₄ in H₂O (100 ml), and 0.02 mol of sodium *p*-hydroxybenzoate in H₂O (100 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for several days, giving colourless single crystals.

Crystal data

[Zn(C₆H₆N₂O)₂(C₇H₅O₃)₂]
M_r = 583.85
 Monoclinic, *P*2₁/*n*
a = 10.3159 (10) Å
b = 22.606 (3) Å
c = 10.8926 (10) Å
 β = 95.375 (6)°
V = 2529.0 (5) Å³
Z = 4

D_x = 1.533 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 θ = 10–18°
 μ = 1.03 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Rod, colourless
 0.30 × 0.20 × 0.15 mm

Data collection

Enraf–Nonius TurboCAD4 diffractometer
 Non-profiled ω scans
 Absorption correction: ψ scan (North *et al.*, 1968)
T_{min} = 0.748, *T_{max}* = 0.861
 5409 measured reflections
 5124 independent reflections
 4089 reflections with *I* > 2σ(*I*)

R_{int} = 0.031
 θ_{\max} = 26.3°
 h = -12 → 0
 k = -28 → 0
 l = -13 → 13
 3 standard reflections
 frequency: 120 min
 intensity decay: 1%

Refinement

Refinement on *F*²
R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.033
wR(*F*²) = 0.095
S = 1.05
 5124 reflections
 440 parameters
 All H-atom parameters refined

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0551P)^2 + 0.716P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.29 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.49 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Zn1–O1	1.9295 (16)	O8–C26	1.232 (3)
Zn1–O3	1.9883 (16)	C8–O4	1.245 (3)
Zn1–N1	2.0723 (18)	C5–O5	1.365 (3)
Zn1–N2	2.0784 (17)	N3–C26	1.329 (3)
Zn1–O4	2.4042 (18)	O7–C20	1.232 (3)
O3–C8	1.274 (3)	N4–C20	1.328 (3)
O2–C1	1.240 (3)	C12–O6	1.359 (3)
O1–C1	1.281 (3)		
O1–Zn1–O3	138.00 (7)	O3–Zn1–O4	58.79 (6)
O1–Zn1–N1	102.07 (8)	N1–Zn1–O4	88.86 (7)
O3–Zn1–N1	108.05 (7)	N2–Zn1–O4	159.61 (6)
O1–Zn1–N2	103.94 (7)	O2–C1–O1	123.5 (2)
O3–Zn1–N2	100.91 (7)	O4–C8–O3	120.4 (2)
N1–Zn1–N2	96.70 (7)	O8–C26–N3	122.3 (2)
O1–Zn1–O4	93.97 (7)	O7–C20–N4	122.0 (2)
O1–Zn1–O3–C8	59.86 (18)	O3–Zn1–N2–C15	11.05 (18)
N1–Zn1–O3–C8	-73.82 (15)	N1–Zn1–N2–C15	-98.85 (17)
N2–Zn1–O3–C8	-174.65 (13)	O4–Zn1–N2–C15	6.2 (3)
O1–Zn1–N2–C19	-28.41 (17)	O3–Zn1–O1–C1	29.4 (2)
N1–Zn1–N2–C19	75.84 (16)	N1–Zn1–O1–C1	164.68 (16)
O4–Zn1–N2–C19	-179.15 (16)	N2–Zn1–O1–C1	-95.18 (16)
O1–Zn1–N2–C15	156.90 (16)	O4–Zn1–O1–C1	74.99 (17)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> – <i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> ··· <i>A</i>
O6–H6A···O8 ⁱ	0.74 (5)	2.03 (5)	2.764 (3)	175 (6)
O5–H5A···O7 ⁱⁱ	0.83 (4)	1.91 (4)	2.735 (3)	175 (4)
N3–H3B···O4 ⁱⁱⁱ	0.89 (3)	2.04 (3)	2.872 (3)	155 (3)
N4–H4A···O2 ^{iv}	0.83 (3)	2.26 (3)	3.084 (3)	171 (3)

Symmetry codes: (i) 1 + *x*, *y*, *z*; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) 1 - *x*, 2 - *y*, 2 - *z*.

H atoms were located in a difference map and refined isotropically.

Data collection: CAD-4 EXPRESS (Enraf–Nonius, 1994); cell refinement: CAD-4 EXPRESS; data reduction: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 1999).

The authors acknowledge the purchase of the CAD-4 diffractometer under grant DPT/TBAG1 of the Scientific and Technical Research Council of Turkey.

References

- Amirasanov, I. R., Nadzhafov, G. N., Usabaliev, B. T., Musaev, A. A., Movsumov, E. M. & Mamedov, Kh. S. (1980). *Zh. Strukt. Khim.* **21**, 140–145.
 Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
 Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 2708–2712.
 Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 2344–2348.
 Capilla, A. V. & Aranda, R. A. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **p. 8**, 795–798.
 Clegg, W., Little, I. R. & Straughan, B. P. (1986a). *Acta Cryst.* **C42**, 919–920.
 Clegg, W., Little, I. R. & Straughan, B. P. (1986b). *Acta Cryst.* **C42**, 1701–1703.
 Clegg, W., Little, I. R. & Straughan, B. P. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 456–457.

- Colapietro, M., Domenicano, A. & Marciante, C. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2177–2180.
- Day, M. C. & Selbin, J. (1969). *Theoretical Inorganic Chemistry*, p. 109. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Guseinov, G. A., Musaev, F. N., Usubaliev, B. T., Amiraslanov, I. R. & Mamedov, Kh. S. (1984). *Koord. Khim.* 10, 117–122.
- Enraf-Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- Greenaway, F. T., Pezeshk, A., Cordes, A. W., Noble, M. C. & Sorenson, J. R. J. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, 93, 67–71.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Hökelek, T., Budak, K. & Necefoğlu, H. (1997). *Acta Cryst.* C53, 1049–1051.
- Hökelek, T., Budak, K., Sendil, K. & Necefoğlu, H. (1998). *Acta Cryst.* C54, 347–348.
- Hökelek, T., Gündüz, H. & Necefoğlu, H. (1996). *Acta Cryst.* C52, 2470–2473.
- Hökelek, T., Mert, Y. & Ünaleroğlu, C. (1998). *Acta Cryst.* C54, 310–313.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1996). *Acta Cryst.* C52, 1128–1131.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1997). *Acta Cryst.* C53, 187–189.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1998). *Acta Cryst.* C54, 1242–1244.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1999a). *Anal. Sci.* 15, 1043–1044.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1999b). *Acta Cryst.* C55, 545–547.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1999c). *Acta Cryst.* C55, 1438–1440.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (2001). *Anal. Sci.* 17, 1241–1242.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H. & Balci, M. (1995). *Acta Cryst.* C51, 2020–2023.
- Khodashova, T. S., Poray-Koshits, M. A., Rubinchik, B. Ya., Butman, L. A. & Tsintsadze, G. V. (1978). *Koord. Khim.* 4, 1753–1759.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* 27, 108–111.
- Musaev, F. N., Nadzhafov, G. N. & Mamedov, Kh. S. (1983). *Koord. Khim.* 12, 37–46.
- Nadzhafov, G. N., Usubaliev, B. T., Amiraslanov, I. R., Movsumov, E. M. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* 7, 770–775.
- Niekerk, J. N. van, Schoening, F. R. L. & Talbot, J. H. (1953). *Acta Cryst.* 6, 720–723.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
- Sergienko, V. S., Poray-Koshits, M. A., Rubinchik, B. Ya., Butman, L. A. & Tsintsadze, G. V. (1978). *Koord. Khim.* 4, 1760–1764.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Uhlenbrock, S., Wegner, R. & Krebs, B. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3731–3736.
- Usubaliev, B. T., Guliev, F. I., Musaev, F. N., Ganbarov, D. M., Ashurova, S. A. & Movsumov, E. M. (1992). *Zh. Strukt. Khim.* 33, 203–207.

Methyl 3-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)propanoate

Cem Cüneyt Eranlı, Yasemin Dünder, Uğur Sarı, Ningur Noyanalpan, Mustafa Odabaşoğlu and Ahmet Erdönmez



Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Cem Cüneyt Ersanlı,^{a*} Yasemin
Dündar,^b Uğur Sarı,^c Ningur
Noyanalpan,^b Mustafa
Odabaşoğlu^d and Ahmet
Erdönmez^a^aDepartment of Physics, Faculty of Arts and
Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139
Kurupelit Samsun, Turkey, ^bDepartment of
Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy,
Gazi University, 06330 Ankara, Turkey,
^cDepartment of Computer Technology, Faculty
of Education, Kırıkkale University, Yahşian
Campus, 71450 Kırıkkale, Turkey, and
^dDepartment of Chemistry, Faculty of Arts and
Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139
Kurupelit Samsun, Turkey

Correspondence e-mail: ccersan@omu.edu.tr

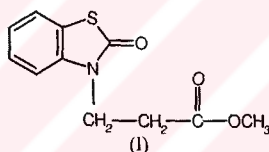
Methyl 3-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)-
propanoate

In the title compound, C₆H₄SC(O)NCH₂CH₂COOCH₃, the bicyclic benzothiazole system is planar within 0.025 Å; the displacements of the carbonyl oxygen and the β-carbon atom of the methylpropionate substituent from the benzothiazole mean plane are -0.028 (2) and 0.002 (2) Å, respectively. There is a short intermolecular C—H...O contact between the α atom of the methyl propionate substituent and the carbonyl oxygen of the oxobenzothiazole group [C...O 3.241 (2) Å]. These contacts link the molecules into infinite chains, running along the *b* axis of the crystal.

Comment

As part of our studies of benzothiazole derivatives, which represent valuable starting materials for the design of new drugs and frequently exhibit important biological properties (Varkonda *et al.*, 1985), we have undertaken the X-ray structural study of the title compound, (I).

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean σ (C—C) = 0.002 Å
R factor = 0.039
wR factor = 0.126
Data-to-parameter ratio = 21.8For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

An ORTEPIII (Farrugia, 1997) view of (I) and a packing diagram are shown in Figs. 1 and 2, respectively. The bicyclic benzothiazole system of (I) is planar within 0.025 Å; the displacements of the carbonyl oxygen and the β-carbon atom of the methyl propionate substituent are -0.028 (2) and 0.002 (2) Å, respectively.

The C7—N1, C7—S1, and C1—S1 bond lengths [1.371 (2), 1.768 (2) and 1.742 (2) Å, respectively] are approximately midway between the corresponding standard values for single and double carbon–nitrogen (1.49 and 1.27 Å; Clayden *et al.*, 2001) and carbon–sulfur (1.81 and 1.61 Å; Khan *et al.*, 1988) bonds. The C7—N1 bond length is in good agreement with the reported values of 1.365 (3) Å for 3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolone (Rudd & Barany, 1984), 1.367 (2) Å for 4-(2-carboxybenzoyl)-2(3*H*)-benzothiazolone (Lamiot *et al.*, 1995), and 1.375 (3) Å for ethyl 4-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)-butanoate (Baysen *et al.*, 2002). The difference between the C1—S1 and C7—S1 bonds may be attributed to the different degrees of conjugation of the electron lone pair of the S1 atom with the aromatic six-membered ring and the C=O group. The C1—S1 and S1—C7 bond lengths [1.742 (2) and 1.768 (2) Å] agree well with the reported values of 1.743 (3) and 1.777 (3) Å for 3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolone (Rudd & Barany, 1984), 1.734 (2) and 1.776 (3) Å for 4-(2-carboxy-

Received 21 July 2003
Accepted 24 September 2003
Online 7 October 2003

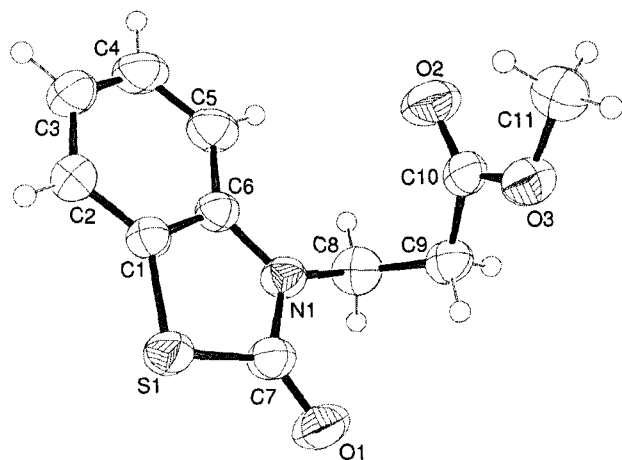


Figure 1
A view of the molecule of the title compound, with the atomic numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level; H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

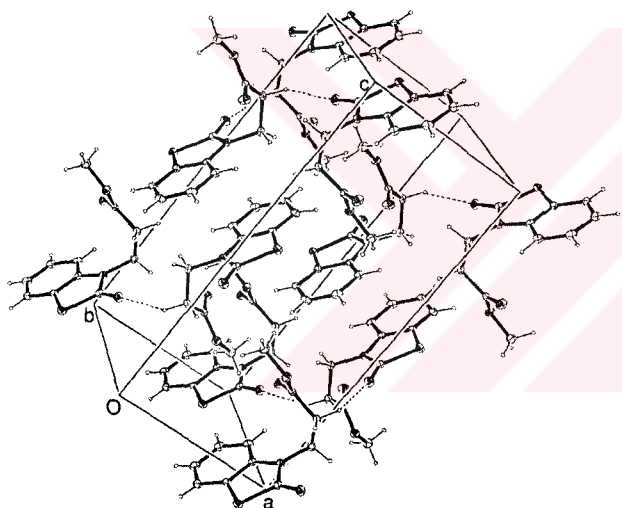


Figure 2
A packing diagram of the crystal structure of the title compound, showing the C—H...O contacts as dashed lines.

benzoyl)-2(3*H*)-benzothiazolone (Lamiot *et al.*, 1995), and 1.743 (3) and 1.772 (3) Å for ethyl 4-(2-oxobenzothiazolin-3-yl)butanoate (Baysen *et al.*, 2002).

There is a short intermolecular C9—H9B...O1ⁱ contact between the α atom of the methyl propionate substituent and the carbonyl oxygen of the oxobenzothiazole group [C9...O1ⁱ 3.241 (2) Å, H9B...O1ⁱ 2.47 Å; symmetry code (i): $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$]. These contacts link the molecules into infinite chains along the *b* axis of the crystal.

Experimental

10.0 mmol (1.51 g) of 2(3*H*)-benzothiazolone and 11.0 mmol (1.11 g, 1.53 ml) of triethylamine were dissolved in 30 ml of methanol. 11.0 mmol (0.95 g, 0.99 ml) of methyl acrylate was added to the solution. The mixture was heated at 323–333 K for 6 h. It was then

cooled to room temperature and 100 g ice-water was added and stirred for 1 h. The precipitate was collected by filtration, dried and washed with 10% NaOH solution, followed by water until neutral, then dried again and crystallized from methanol; yield 1.66 g (70%).

Crystal data

C₁₁H₁₁NO₃S
M_r = 237.27
 Monoclinic, *P*2₁/*c*
a = 7.9109 (13) Å
b = 8.386 (3) Å
c = 16.4898 (16) Å
 β = 93.645 (12)°
V = 1091.8 (4) Å³
Z = 4

D_x = 1.443 Mg m⁻³
 Mo *K* α radiation
 Cell parameters from 3603 reflections
 θ = 20.1–26.4°
 μ = 0.29 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Prism, yellow
 0.90 × 0.60 × 0.25 mm

Data collection

Rigaku AFC-7S diffractometer
 ω -2 θ scans
 Absorption correction: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
T_{min} = 0.812, *T_{max}* = 0.930
 3383 measured reflections
 3176 independent reflections
 2039 reflections with *I* > 2 σ (*I*)

R_{int} = 0.040
 θ_{max} = 30.0°
h = 0 → 11
k = 0 → 11
l = -23 → 23
 3 standard reflections
 every 150 reflections
 intensity decay: 0.6%

Refinement

Refinement on *F*²
R[*F*² > 2 σ (*F*²)] = 0.039
wR(*F*²) = 0.126
S = 1.03
 3176 reflections
 146 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0588P)^2 + 0.2099P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL*
 Extinction coefficient: 0.085 (5)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

S1—C1	1.742 (2)	O1—C7	1.217 (2)
S1—C7	1.768 (2)	O2—C10	1.200 (2)
N1—C6	1.402 (2)	O3—C10	1.330 (2)
N1—C7	1.371 (2)	O3—C11	1.443 (2)
N1—C8	1.465 (2)		
C1—S1—C7	91.50 (8)	C1—C6—N1	112.5 (2)
C7—N1—C6	114.9 (2)	O1—C7—N1	125.7 (2)
C7—N1—C8	118.8 (2)	O1—C7—S1	124.4 (2)
C6—N1—C8	126.2 (2)	N1—C7—S1	109.9 (2)
C10—O3—C11	117.5 (2)	N1—C8—C9	112.6 (2)
C2—C1—C6	121.58 (16)	O2—C10—O3	123.7 (2)
C2—C1—S1	127.30 (14)	O2—C10—C9	125.3 (2)
C6—C1—S1	111.12 (13)	O3—C10—C9	111.1 (2)
C5—C6—N1	127.3 (2)		

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C9—H9B...O1 ⁱ	0.97	2.47	3.241 (2)	136

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

All H atoms were positioned geometrically (C—H = 0.93–0.97 Å and refined using a riding model, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ for methyl H atoms].

Data collection: *MSC/AFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1994); cell refinement: *MSC/AFC Diffractometer Control Software*; data reduction: *TEXSAN for*

Windows (Molecular Structure Corporation, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEPIII for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 1999).

The authors thank the University of Kırkkale, Turkey for the data collection.

References

- Baysen, F., Yabasan, R., Ide, S., Şahin, E., Çakır, B. & Dündar, Y. (2002). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **217**, 529–530.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. & Wothers, P. (2001). *Organic Chemistry*, pp. 164–165. Oxford University Press.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Khan, M. A., Taylor, R. W., Lehn, J. M. & Dietrich, B. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1928–1931.
- Lamiot, J., Baert, F., Taverne, T., Houssin, R. & Lesieur, I. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1912–1915.
- Molecular Structure Corporation (1994). *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Molecular Structure Corporation (1997). *TEXSAN for Windows* (Version 1.03) and *Single Crystal Structure Analysis Software* (Version 1.03). MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Rudd, S. & Barany, G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2118–2120.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Varkonda, S., Hýblová, O., Sutoris, V., Konečný, V. & Mikulášek, S. (1985). Czechoslovakian Patent No. 239,411.

