

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**3,5-Dİ-TERT-BÜTİL-2-HİDROKSİ-BENZALDEHİT KULLANARAK SENTEZLENEN
BİR ORGANİK BİLEŞİK İLE BİR URANİL KOMPLEKSİNİN KRİSTAL VE
MOLEKÜLER YAPISININ AYDINLATILMASI**

Ahmed Arif TEK

FİZİK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2010**

Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK danışmanlığında, Ahmed Arif TEK'in hazırladığı "3,5-di-tert-bütül-2-hidroksi-benzaldehit kullanarak sentezlenen bir organik bileşik ile bir uranil kompleksinin kristal ve moleküler yapısının aydınlatılması" başlıklı çalışma 27/01/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK

Üye : Prof. Dr. Semra İDE

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER	
	Sayfa No
ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1. Sentezler	11
3.1.1. (N, N' – bis (3,5-di-tert-bütillsalisiliden)2-dimethyl 1,3 diaminopropane) uranyl (VII) Kompleksinin Sentezi	11
3.1.2. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütillsalisilaldimin Bileşiğinin Sentezi	12
3.2. Kristal Yapı	12
3.2.1. Kristaller	12
3.3. Simetri	13
3.3.1. Özdeşlik simetri elemanı	14
3.3.2. Dönü simetri elemanı	14
3.3.3. Ayna simetri elemanı	14
3.3.4. Terslenme simetri elemanı	14
3.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	15
3.5. X-Işınları ve Kırınımı	15
3.5.1. X-ışınları	15
3.5.2. X-ışını tüpü	16
3.5.3. X-ışınlarının elde edilmesi	17
3.5.4. Sürekli spektrum	18
3.5.5. Karakteristik spektrum	19
3.5.6. X-ışınlarının madde ile etkileşimi	21
3.5.7. Soğurma kenarları	23
3.5.8. X-ışınlarının süzülmesi	24
3.5.9. Monokromatör	25
3.6. X-Işınları Kırınımı	26
3.6.1. Laue denklemi	27
3.6.2. Argand diyagramı	29
3.6.3. Yapı faktörü	30
3.6.3.1. Birimsel ve normalize yapı faktörleri	32
3.7. X-Işınları İle Kristal Yapının Etkileşmesi	33
3.7.1. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması	33
3.7.2. X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması	33
3.7.3. X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması	34
3.8. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	35
3.8.1. Skala faktörü	36
3.8.2. Lorentz faktörü	36
3.8.3. Polarizasyon faktörü	37
3.8.4. Soğurma faktörü	38
3.8.5. Sıcaklık faktörü	38
3.8.6. Sönüm faktörü	39
3.8.7. Anormal saçılma etkisi	40
3.9. STOE IPDS II Kırınım metresi	40
3.9.1. İki eksenli gonyometre	41
3.9.2. Image plate (görüntü tabakası)	43

3.9.3. Kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına yerleştirilmesi.....	44
3.9.4. Birim hücrenin belirlenmesi.....	46
3.10. Kristal Yapı Analizi.....	46
3.10.1. Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu.....	46
3.10.2. Faz problemi.....	48
3.10.3. Direkt yöntemler.....	49
3.10.4. Birimsel (U) ve normalize (E) yapı faktörü.....	50
3.10.5. Sayre denklemi.....	51
3.10.6. Orijin belirleme.....	53
3.10.7. Patterson yöntemi.....	53
3.11. Kristal Yapı Arıtımı.....	55
3.11.1. En küçük kareler yöntemi.....	56
3.11.2. Fark Fourier sentezi.....	57
3.11.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri.....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	63
4.1. Araştırma Bulguları.....	63
4.1.1. Kompleks I: (N, N' – bis(3,5-di-tert-bütillsalisiliden) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl (VII) [C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U].....	63
4.1.2. Kompleks II: N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütillsalisilaldimin [C ₂₂ H ₂₉ NOS].....	77
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	92
ÖZET.....	93
SUMMARY.....	94

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

**3,5-Dİ-TERT-BÜTİL-2-HİDROKSİ-BENZALDEHİT KULLANARAK SENTEZLENEN BİR
ORGANİK BİLEŞİK İLE BİR URANİL KOMPLEKSİNİN KRİSTAL VE MOLEKÜLER
YAPISININ AYDINLATILMASI**

Ahmed Arif TEK

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK
Yıl : 2010, Sayfa : 94**

Kompleks malzemeler ilaç sanayisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Bu malzemelerin yapısının aydınlatılmasında x-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Bu çalışmada, (N, N' - bis(3,5-di-tert-bütilsalisiliden)2-dimethyl 1,3 diaminopropane) uranyl (VII) ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) ve N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütilsalisilaldimin ($C_{22}H_{29}NOS$) tek kristallerinin yapıları x-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüştür. Her bir yapının molekülüne ait atomlar arası mesafe, açıları ve bunlara ait burulma açıları belirlenmiştir. Ayrıca molekülü oluşturan atomların koordinatları elde edilmiştir. Ek olarak, bu yapılara ait paketlenme şekilleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler incelenmiştir. X-ışını kırınımı yöntemiyle yapıları çözülen kristallerden elde edilen kristalografik verilerin literatürle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER : X-ışını kırınımı, Kristollografî, Yapı Analizi, WinGX

ABSTRACT

MSc Thesis

**ILLUSTRATING OF CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF A URANYL COMPLEX
AND AN ORGANIC COMPOUND SYNTHESIZED BY USING 3,5-DI TERT-BUTYL-2-HYDROXY-
BENZALDEHYDE**

Ahmed Arif TEK

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ömer ÇELİK
Year : 2010, Page : 94**

Complex materials have a common area of use in the pharmaceutical industry. In enucleate of structure of these materials is used the X-ray diffraction method. In this study, structures of single crystals (N, N' – bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)2-dimethyl 1,3 diaminopropane) uranyl (VII) (C₃₈H₆₃N₂O₅U) and N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütülsalisilaldimin (C₂₂H₂₉NOS) have been solved with X-ray diffraction method. The distance between atoms belonging to molecules of each structure and their torsion angles have been determined. In addition, coordinates of atoms of forming the molecule have been obtained. Furthermore, figures of these structures belong to packing, intramolecular and intermolecular interactions were investigated. The crystallographic data obtained from solved crystals structures with X-ray diffraction method are consistent with the literature values.

KEY WORDS : X-ray diffraction, Crystallography, Structure Analysis, WinGX

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yönetiminde yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK'e, teorik analiz kısmındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU'na, kirstallerin sentezlenmesindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Eşraf TAŞ ve çalışma grubunda bulunan Arş. Gör. Dr. Mahmut ULUSOY ve Arş. Gör. Mustafa DURGUN'a, verilerin toplanmasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e ve arkadaşım Ahmet YILDIRIM'a, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ	
	Sayfa No
Şekil 3.1. Şekil 3.1. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksin kimyasal diyagramı.....	11
Şekil 3.2. N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-t-bütülsalisilaldimin bileşiğinin sentezi.....	12
Şekil 3.3. Hücre parametreleriyle bir birim hücre.....	13
Şekil 3.4. Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri.....	15
Şekil 3.5. Flamanlı kapalı x-ışını tüpünün kesiti (Cullity, 1956).....	17
Şekil 3.6. Sürekli spektrum şiddet dalga boyu ilişkisi.....	19
Şekil 3.7. Karakteristik spektrumda şiddet ile dalga boyu ilişkisi (molibden hedef).....	20
Şekil 3.8. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu.....	21
Şekil 3.9. Bir x-ışını demetinin x kalınlığındaki bir maddeden geçişi.....	22
Şekil 3.10. Bir X-ışını demetinin madde içerisinden geçerken meydana gelen olaylar.....	23
Şekil 3.11. Lineer absorpsiyon katsayısının dalga boyuna bağlılığını gösteren basitleştirilmiş grafiği.....	24
Şekil 3.12. Bakır radyasyonu spektrumunun bir nikel süzgeçten (a) geçmeden önceki, (b) geçtikten sonraki durumları.....	25
Şekil 3.13. Bragg yansımaları gösterimi.....	27
Şekil 3.14. Belirli merkezlerden saçılan ışınlar için Bragg koşulunun gerçekleştiği (a) tek koni yüzeyi ve (b) çoklu mertebeler için birden fazla koni yüzeyleri.....	28
Şekil 3.15. Ters örgü uzayında Ewald küresi gösterimi.....	28
Şekil 3.16. Argand diyagramı.....	29
Şekil 3.17. Bir Argand diagramında $F(hkl)$ yapı faktörü.....	30
Şekil 3.18. STOE IPDS II Difraktometresinin dış görünümü.....	40
Şekil 3.19. İki eksenli gonyometre (Stoe, 2002).....	41
Şekil 3.20. Stoe IPDS II difraktometresinin fotoğrafı (a) ve Geometrisi (b).....	42
Şekil 3.21. Veri toplama aşamaları.....	42
Şekil 3.22. STOE IPDS II difraktometresinin dış görünümü ve çevre elemanları.....	45
Şekil 3.23. Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu.....	47
Şekil 3.24. a) Gerçek elektron yoğunluğu b) Hesaplanan elektron yoğunluğu.....	59
Şekil 4.1. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksinin ORTEP III çizimi elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.....	65
Şekil 4.2. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksinin pentagonal bipyramidal koordinasyonunun ORTEP III görünümü.....	66
Şekil 4.3. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksinin b eksenli boyunca birim hücre paketlenmesinin ORTEP III gösterimi.....	68
Şekil 4.4. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğinin ORTEP III çizimi elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.....	79
Şekil 4.5. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğinin birim hücre paketlenmesi ve molekül içi etkileşimlerin gösterimi.....	80
Şekil.5.1. Pentagonal bipyramidal koordinasyonu.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ	
	Sayfa No
Çizelge 3.1. Görüntü Tabakasının Özellikleri	44
Çizelge 4.1. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.....	64
Çizelge 4.2. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.....	67
Çizelge 4.3. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	69
Çizelge 4.4. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	70
Çizelge 4.5. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	72
Çizelge 4.6. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°).....	73
Çizelge 4.7. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları (°).....	74
Çizelge 4.8. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar.....	78
Çizelge 4.9. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait molekül içi etkileşimler.....	79
Çizelge 4.10. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å ²).....	80
Çizelge 4.11. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	81
Çizelge 4.12. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	82
Çizelge 4.13. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğine ait atomlar arası bağ açıları (°).....	83
Çizelge 4.14. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğinin atomlarına ait bükülme açıları (°).....	83
Çizelge 5.1. C ₃₈ H ₆₃ N ₂ O ₅ U kompleksinin literatür karşılaştırılması.....	87
Çizelge 5.2. C ₂₂ H ₂₉ NOS bileşiğinin literatür karşılaştırılması.....	88

SİMGELER DİZİNİ

hkl	Miller İndisleri
λ	X-ışını dalgaboyu
$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$	Birim hücre parametreleri
M	Molekül ağırlığı
D_x	Kütlesel yoğunluk
I	X-ışını şiddeti
F	Yapı faktörü
f	Atomik saçılma faktörü
U	Birimsel yapı faktörü
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
B	Sıcaklık katsayısı
L	Lorentz düzeltme faktörü
P	Kutuplanma faktörü
ρ	Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu
R	Güvenilirlik katsayısı
wR	Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
w	Ağırlık fonksiyonu
A	Soğurma katsayısı
E_H	Normalize yapı faktörü
K	Skala faktörü
P	Kutuplanma düzeltme faktörü
Tmin, max	Geçirgenlik
V	Birim hücre hacmi
r(xyz)	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
μ_m	Kütle soğurma katsayısı
GooF	Yerleştirme faktörü
S	Sönüm faktörü
K	Skala faktörü
D	Anormal saçılma faktörü
r	Kristal örgü vektörü
s	Ters örgü vektörü
a, b, c	Kristal örgü öteleme vektörleri
a^*, b^*, c^*	Ters örgü öteleme vektörleri
θ	Bragg açısı
Lp	Lorentz-polarizasyon faktörü
T	Debye-Waller sıcaklık faktörü
A	Absorbsiyon faktörü
ϕ	Faz açısı
Fo	Gözlenen kristal yapı faktörü
Fh	Hesaplanan kristal yapı faktörü
F(000)	Birim hücre içindeki elektron sayısı
Z	Birim hücredeki molekül sayısı
D	Yoğunluk
S	Yerleştirme faktörü
U(izo)	İzotropik sıcaklık faktörü
U(eq)	Eşdeğer izotropik sıcaklık faktörü

1. GİRİŞ

1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm C. Rontgen tarafından tesadüfen keşfedilen X-ışınları, yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır. Sahip oldukları yüksek enerjiden dolayı X-ışınları nesnelere içinden kolayca geçerek yapılarını ortaya koyabilmeye olanak sağlarlar. Bu nedenle sanayiden tıpa kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir.

X-ışınlarının kristallerden kırınımı 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue tarafından bulunmuştur. Bu çalışmada X-ışınlarının dalga karakterli olduğu ortaya çıkmış ve kristallerin X-ışınlarını kırınımına uğrattığı belirlenmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda elde edilen kırınım desenlerinin incelenebileceği görülmüştür. Bu buluş kristalografi de kristal yapı tayini için çok kullanışlı bir yöntemin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

X-ışınları kırınımı ile çeşitli kristal yapılar incelenebilir. Bu çalışmada kullanılan tek kristal yönteminde incelenecek olan kristale tek dalgaboylu X-ışınları gönderilerek kırınım desenleri elde edilir. Daha sonra, güvenilir yansımalar kullanılarak birim hücre parametreleri ve kristal sistemi belirlenir. Kırınım metre ile kristale ait tüm şiddet ve yansıma değerlerinin simetriye uygun olarak tamamı ölçülmeye çalışılır. Bu değerler elde edildikten sonra, kristale ait yansıma ve şiddet verilerini içeren veri dosyası oluşturulur. Elde edilen bu verilerden yararlanarak uygun yöntemlerle kristal yapıdaki atomların yerleri kabaca bulunur ve bir model yapı elde edilir. Eğer model yapı, gerçek moleküler yapıyla uyum içerisindeyse bir sonraki adım olarak arıtım işlemine geçilir. Buradaki amaç, modeli mükemmel yapı değerlerine ulaştırmaktır. Arıtım işlemi tamamlanıp en olası yapıya ulaşıncaya, atomlar arasında oluşan bağlar, bağ açıları ve bükülme açıları belirlenir. Ardından, birim hücre, kristal sistemi ve (en genelinde) uzay grubu bulunarak kristal yapı açıklanır.

X-ışınları kristalografisinin bir bilim dalı olarak kabul edilmesi, kristallerin yapılarını belirleyen temel kanunların bulunması ve ışığın kristallerden kırılmasının keşfiyle gerçekleşmiştir. Temel teorisi X-ışınlarının keşfinin hemen sonrasına dayanmaktadır. Buna rağmen gelişen süreç içerisinde veri toplamakta kullanılan yöntemlerde sürekli gelişim kaydedilmiştir. Kristalografi mineralojiyle ilgili olduğu kadar, kimya ile de yakından ilgilidir; çünkü kristal yapı ancak atomik ve moleküler kavramlarının temeline inilerek açıklanabilir. Son yıllarda, sinkrotron radyasyonu alanındaki araştırmalar, data toplamakta kullanılan cihazlardaki gelişim ve daha hızlı bilgisayar teknolojisinin de kullanımıyla X-ışınları kristalografisi daha da etkin bir duruma gelmiştir. Günümüzde, özellikle madde analizi ve biyolojik araştırmalarda geniş kullanım alanına sahip olmasının yanı sıra, protein, DNA ve virüslerin yapı analizinde de önemli bir rol oynar. 20.yy'da kristallerin doğasında var olan optiksel, elektriksel ve mekaniksel özelliklerin yapı ile ilişkisinin bulunması, fizikçilerin de bu konuya daha fazla ilgi duymalarını sağlamıştır.

Kristalografinin gelişmesini sağlayan bir diğer önemli faktörde, biri de kristal büyütme teorisindeki gelişmedir. Böylece sentezlenen orijinal kristaller fiziksel araştırmalar için gittikçe artan şekilde önemli hale gelmiş ve teknolojik uygulamalarda hızla yer almaya başlamıştır.

Günümüzde kompleks moleküllerin çoğunun yapısının ortaya çıkarılması X-ışınları kırınım çalışmaları sonucu sağlanmıştır. Kristal yapıyı oluşturan moleküle ait bağ uzunluklarını, bağ ve bükülme açılarını, stereokimyasını, mutlak konfigürasyonunu ve moleküler paketlenmesini, üç boyutta, yüksek çözünürlükte tamamen verecek tek yöntemdir. Özellikle, ilaç tasarımı için böylesine kuvvetli bir teknik otuz yıldır kullanılmaktadır.

X-ışınlarının teması, kristalin sahip olduğu birim hücrede, Bragg yansıma verilerinin toplanarak elektron yoğunluğu haritasının oluşturulması üzerine kuruludur. Tam bir doğruluğa ulaşmak için mümkün olan tüm yansımalar birçok kez ölçülerek sistematik ve istatistiksel hatalar minimuma indirgenir. Bunu yapmanın en iyi yolu geniş açı değerlerinde yansıma verilerinin toplandığı alan dedektörlerini

kullanmaktır. X-ışınları kristalografisi yapı analizinde karşılaşılan temel zorluk, yansıma verilerinin sadece genliğe dolayısı ile şiddete bağlı olmasından kaynaklanan faz problemidir. Süreç içerisinde bu problemi çözmeyi amaçlayan “**direkt yöntemler**”, “**izomorfik yerdeğiştirme**” ve “**çoklu dalgaların anormal yasıma (MAD)**” yöntemleri geliştirilmiştir (Woofson, 1997).

Kristalografi, maddenin atomik düzeydeki yapısı ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Kristalografi alanında yapılan çalışmalar birçok bilim dalına temel olabilecek yapısal bilgiler sağlamaktadır. X-ışınları kristalografisi bu amaçla kullanılan bir yöntemdir. X-ışınlarının en önemli avantajı yapının derinliklerine kolayca ulaşabilmesidir.

Kristal tarafından kırınıma uğratılan X-ışınlarının oluşturduğu kırınım deseni incelenerek kristal ile ilgili yapısal bilgilere ulaşılır. Yansımanın açısız değerleri birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β , γ) hakkında bilgi sağlarken, yansıma şiddeti değerleri ise uzay grubu bilgilerini, atomların birim hücredeki koordinatlarını ve çalışmaların yapıldığı sıcaklıktaki atom titreşimlerinin genliklerini verir.

Bu tez çalışmasında, (N, N' – bis(3,5-di-tert-bütillsalisiliden) 2-dimethyl 1,3 diaminopropane) uranyl (VII) ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) ve N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-t-bütillsalisilaldimin ($C_{22}H_{29}NOS$) kristallerinin yapıları tek kristal X-ışınları kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır.

İncelenen iki kristal, Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Eşraf TAŞ'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kristallerin X-ışını kırınım verileri sırasıyla, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nde bulunan Kristallografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II kırınım metresi ve Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Rigaku X-ışını kırınım metresiyle toplanmıştır. Toplanan kırınım verileri SHELXS97 (Sheldrick, 1997) tek kristal yapı çözüm programı ile direkt yöntemler uygulanarak çözülmüş ve hidrojen dışındaki atomların atomik parametreleri de SHELXL97 (Sheldrick,

1997) programı ile en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri uygulanarak arıtılmıştır. Atomların birbirleriyle nasıl bir koordinasyona girdiği, bu koordinasyonun düzlemsel olup olmadığı, molekülün geometrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları ve hidrojen bağları da ayrıca belirlenmiştir. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri elde edilmiştir. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik kabul edilip arıtım işlemine devam edilmiştir. Sonuç olarak, ilk yapı için toplanan; 53829 yansımadan, $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 7666 yansıma arıtımda kullanılmış 400 parametre için $R = 0.042$, $wR = 0.084$ ve $GooF = S = 1.017$ değerlerine ulaşılmıştır. İkinci yapı için ise, 25250 yansımadan, $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 3816 yansıma kullanılarak 225 parametre için $R = 0.058$, $wR = 0.133$ ve $GooF = S = 0.977$ değerleri elde edilmiştir. İncelenen kristal ve molekül yapılarına ait şekillerin çizimi, geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP III (Burnet ve Johnson, 1996), PLATON (Spek, 1997) programları ile bunların yanı sıra yardımcı programlar olan WinGX (Farrugia, 1999), PARST (Nardelli, 1995) paket programları kullanılmıştır. Kimyasal diyagramların çiziminde ise ChemWin (SoftShell International Ltd.) programından yararlanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Woodward ve ark. (2005), “Molten salt flux synthesis and structure of the new layered uranyl tellurite, $K_4[(UO_2)_5(TeO_3)_2O_5]$ ”, çalışmalarında; üç gün boyunca 800 °C’de KCl çözücüsüyle TeO_3 ve UO_3 ’ün reaksiyonu, $K_4[(UO_2)_5(TeO_3)_2O_5]$ ’in tek kristallerinin oluşumu sağlanmıştır. Bu karışımların yapısı, potasyum kationlarıyla ayrılan basamak gibi bir topolojide düzenlenmiş iki boyutlu ${}^2[(UO_2)_5(TeO_3)_2O_5]^{4-}$ tabakalardan meydana gelir. Bu tabakaların içeriği, UO_6 tetragonal bipiramit ve UO_7 pentagonal bipiramitlerden meydana gelen tek boyutlu Uranil oksit şeritleridir (ribbons). Şeritler, şekil tabakaları ile trigonal bipiramidal TeO_3 ’ün köşe paylaşarak sırayla bağlanmış halini gösterir. Potasyum kation şekli, aksinel uranil oksijen atomları ve tellür (tellerite) birimleriyle yakın temastadır. Bu çalışmaya ait kristallografik veriler 193 K, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, triklinik kristal sistemi, uzay grubu $P\bar{1}$, $a = 6.8514(5) \text{ \AA}$, $b = 7.1064(5) \text{ \AA}$, $c = 11.3135(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.642(1)^\circ$, $\beta = 93.591(1)^\circ$, $\gamma = 100.506(1)^\circ$, $V = 531.48(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, 149 parametre için $R(F) = \%4.19$ ve $I > 2\sigma(I)$ ile 2583 yansıma olarak özetlenebilir.

Sykora ve ark. (2004), “Hydrothermal synthesis and structure of $K_6[(UO_2)_4(CrO_4)_7] \cdot 6H_2O$: A layered uranyl chromate with a new uranyl sheet topology”, çalışmalarında; $K_6[(UO_2)_4(CrO_4)_7] \cdot 6H_2O$ (1) uranil kromat tabakası, hafif hidrotermal koşullar altında $K_2Cr_2O_7$ ile UO_3 reaksiyonu ile sentezlenmiştir. (1)’in yapısı, uranyum merkezleri etrafında bir pentagonal bipirimidal geometriye neden olan kromat anyonları tarafından bağlı olan, UO_2^{2+} kationları tarafından şekillenmiştir. Bu polihedra, bir boyutlu ${}^1[UO_2(CrO_4)_2]^{2-}$ zincirlerini oluşturan kromat anyonlarıyla köprü oluşturur. Zincirler, (1) ile eşzamanlı meydana gelen bir faz daha önce belirlenen bir boyutlu uranil kromat $K_2[UO_2(CrO_4)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$

içinde bulunan ${}^1_{\infty}[UO_2(CrO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ zincirlerine benzerdir. Bu zincirler, bir boyutlu ${}^1_{\infty}[(UO_2)_2(CrO_4)_3]^{2-}$ zincirlerinin eklenmesi ile iki boyutlu ${}^2_{\infty}[(UO_2)_4(CrO_4)_7]^{6-}$ tabakaları içine düzenli su moleküllerinin kaybı ile yoğunlaştırılır. Bu anyonik tabakalar, anyonik tabaka topolojisinin yeni bir tipidir ve hem intra hem de ara tabaka K^+ kanyonları tarafından dengelenmiş yüklerdir. Kristallografik veriler (193 K): 1, ortorombik kristal sistemi, uzay grubu $P2_12_12$, $a= 10.9583(5) \text{ \AA}$, $b=22.582(1) \text{ \AA}$, $c=7.9552(4) \text{ \AA}$, $Z=2$, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 268 parametre için $R(F) = \%1.77$ ve $I > 2\sigma(I)$ ile 4657 yansıma olarak belirlenmiştir.

Shvareva ve ark. (2005), “Crystal chemistry and ion-exchange properties of the layered uranyl iodate $K[UO_2(IO_3)_3]$ ”, çalışmalarında; potasyum uranil iodatın $K[UO_2(IO_3)_3]$ (1) tek kristalleri hafif hidrotermal koşullar altında geliştirilmiştir. (1)'in yapısı, UO_7 pentagonal bipiramitleri sağlayan iodat anyonları tarafından bağlanmış hemen hemen lineer UO_2^{2+} kanyonlarından meydana gelen $[ab]$ düzleminde genişleyen iki boyutlu ${}^2_{\infty}[(UO_2)(IO_3)_3]^{1-}$ kanyonları içerir kristallografik olarak yalnızca üç adet iodat anyonu vardır: bunların ikisi tabakaları oluşturmak için uranil kanyonları arasında köprü oluştururlar, diğeri ise oyuklar içindeki tabakalar arasında çıkıntı ve çentiklerdir. Uzun iyonik şekilli potasyum kanyonları, sekiz-kordinatlı bozulmuş dodekahedral geometrinin bir şekle sahip tabakalardan oksijen atomları ile temas halindedir. Bu kanyonlar, birlikte ${}^2_{\infty}[(UO_2)(IO_3)_3]^{1-}$ tabakalarına katılırlar. İyon değiştirme reaksiyonları, (1) tarafından K^+ veya Na^+ üzerindeki özel Cs^+ ile sürdürülmüştür. Kristallografik verileri (193 K, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$): 1, ortorombik kristal sistemi, uzay grubu $Pbca$, $a=11.495(1) \text{ \AA}$, $b=7.2293(7) \text{ \AA}$, $c=25.394(2) \text{ \AA}$, $Z=8$, 146 parametre için $R(F) = \%1.95$ ve $I > 2\sigma(I)$ ile 2619 yansıma olarak belirlenmiştir.

Ok ve O'Hare (2007), “Hydrothermal synthesis, crystal structure, and characterization of a new pseudo-two-dimensional uranyl oxy.uoride, $[N(C_2H_5)_4]_2[(UO_2)_4(OH_2)_3F_{10}]$ ”, çalışmalarında; yeni bir uranil oksitflorit

$[N(C_2H_5)_4]_2[(UO_2)_4(OH_2)_3F_{10}]$ (1), $(C_2H_5)_4NBr$, $UO_2(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ve HF gibi reaktifler kullanılarak hidrotermal reaksiyon tekniği ile sentezlenmiştir. (1)'in yapısı, tek kristal X-ışını kırınımı tekniğiyle belirlenmiştir. (1), $a=13.852(3)$ Å, $b=15.532(3)$ Å, $c=16.481(3)$ Å, $\beta = 98.88(3)^\circ$, $V = 3503.4(12)$ Å³ ve $Z=8$ ile $P2_1/n$ (14) uzay grubunda kristalleşir. $[N(C_2H_5)_4]_2[(UO_2)_4(OH_2)_3F_{10}]$, UO_2F_5 , UO_3F_4 bileşikleri ve UO_4F_3 pentagonal bipiramitler olduğu iki boyutlu yeni bir kristal ortaya çıkmaktadır. her bir uranil pentagonal bipiramit altı üyeli bir halka şekli ile F atomları aracılığıyla köşe ve kenarları paylaşıyor. Halkalar, b eksenine boyunca ard arda sonsuz şeritler üretmesiyle birbirine daha fazla bağlıdır. $[N(C_2H_5)_4]_2[(UO_2)_4(OH_2)_3F_{10}]$, elemental analiz, Valens bağ hesapları, Infrared ve Raman spektroskopisi ve termogravimetrik analizler ile daha fazla karakterize edilmiştir.

Bray ve ark. (2008), "Synthesis and structure of $[C_6H_{14}N_2][(UO_2)_4(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$: An expanded open-framework amine-bearing uranyl phosphate", çalışmalarında; yani bir açık yapı bileşiği, $[C_6H_{14}N_2][(UO_2)_4(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$, hafif hidrotermal koşullar altında sentezlenmiştir. Elde edilen yapı, bir kompleks uranil fosfat üç boyutlu yapının oyuklarını işgal eden tıkalı su molekülleri ve iki protonlaşmış $DABCOH_2^{2+}(C_6H_{14}N_2^{2+})$ kationlarından oluşur. Anyonik örgü, sulu pentagonal bipirimidal UO_7 birimleri ile bağlantılı uranophane gibi tabakaları içerir. $[C_6H_{14}N_2][(UO_2)_4(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$, kristalografik olarak yalnızca beş U merkezine sahiptir. $U(VI)$, hem altı hem de yedi koordinatlı ortamlar burada vardır. $DABCOH_2^{2+}$ kationları, hem iki uranil oksijen atomları hem de bir $\mu_2 - O$ atomu ile hidrojen bağları tarafından oyuklar içinde tutulur. Kristalografik veriler (193 K, MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å): 1, monoklinik kristal sistemi, uzay grubu $P2_1/n$, $a=7.017(1)$ Å, $b=21.966(4)$ Å, $c=17.619(3)$ Å, $\beta = 90.198(3)^\circ$, $Z=4$, 382 parametre için $R(F) = \%4.76$ ve $I > 2\sigma(I)$ ile 6615 yansıma olarak belirlenmiştir.

Hayden ve Burns (2002), “The sharing of an edge between a uranyl pentagonal bipyramid and sulfate tetrahedron in the structure of $KNa_5[(UO_2)(SO_4)_4](H_2O)$ ”, çalışmalarında; yeni uranil sülfat bileşiği, $KNa_5[(UO_2)(SO_4)_4](H_2O)$ (1), sentez edilmiş ve onun yapısı belirlenmiştir. O, monoklinik, uzay grubu $C2/c$, $a=16.917(1)$ Å, $b=5.5999(5)$ Å, $c=35.340(3)$ Å, $\beta = 90.437(2)^\circ$, $V = 3347.7(5)$ Å³, $Z=8$ 'dir. Yapı çözülmüştür ve gözlenen yansımalar ($F_o \geq 4\sigma_F$) sadece 4981 kullanarak hesaplandı, %3.6'lık R_I uyum faktörü ile bir CCD tabanlı dedektör ve monokromatik MoK_α X-radyasyonu ile toplanan tüm veriler için F^2 temelinde artırılmıştır. Yapı, $[(UO_2)(SO_4)_4]^{6-}$ bileşiği ile nadir bir uranil sülfat kümesini içerir. Küme, bir uranil pentagonal bipirimit ve dört sülfat tetrahedradan meydana gelir. Üç sülfat tetrahedra, köşeleri paylaşarak uranil pentagonal bipirimitte bağlıdır ve diğeri uranil pentagonal bipirimitin bir ekvatorial kenarını paylaşır. Uranil sülfat kümeleri, hidrojen bağıyla potasyum ve sodyum kationlarına tek tek bağlıdır. Son zamanlarda iki sodyum uranil sülfatta bulunan uranil sülfat kümeleri bir uranil polihedron ve bir $M^{6+}O_4$ tetrahedron arasında bir kenarın paylaşımında nadirdir.

Li ve Burns (2001), “The crystal structure of synthetic grimselite, $K_3Na[(UO_2)(CO_3)_3](H_2O)$ ”, çalışmalarında; grimselite kristaller, $K_3Na[(UO_2)(CO_3)_3](H_2O)$, sulu bir solusyonun oda sıcaklığında buharlaştırılmasıyla sentezlendi. Grimselitenin yapısı, hegzagonal, uzay grubu $P\bar{6}2c$, $a=9.302(2)$ Å, $c=8.260(3)$ Å, $V = 618.9(3)$ Å³, $Z=2$ 'dir. Kristal yapı, gözlenen yansımalar ($F_o \geq 4\sigma_F$) sadece 459 kullanarak hesaplandı, %2.55'lik R_I uyum faktörü ile bir CCD tabanlı dedektör ve monokromatik MoK_α X-radyasyonu ile toplanılan tüm 546 veriler için F^2 temelinde artırılmıştır. 1/3'lük U/C oranı ile diğeri uranil karbonatlarıyla uyumlu grimselitenin yapısı, üç açı ile CO_3 üç ekvatorial kenar paylaştığı uranil hegzagonal bipirimitten meydana gelen $[(UO_2)(CO_3)_3]$ uranil trikarbonat kümesini içerir. Uranil trikarbonat kümeleri, $[001]$ dik yönelimlidir ve Na ve K polihedraya bağlarla bağlıdır.

Yılmaz ve ark. (2006), “4-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]-5-(2-thienylmethyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one”, çalışmalarında; $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ bileşiği, triazole halkası, yaklaşık bir fenil birimi ile düzenlenir. Dihedral açısı, $6.60 (3)^\circ$ dir. Kristal yapı, bir moleküler arası N-H \cdots O hidrojen bağı ve moleküller içi O-H \cdots N ve C-H \cdots O hidrojen bağlarını içerir. Bileşik, 1,2,4-triazole halkası (A), thiophene halkası (B) ve phenol halkası (C) olmak üzere üç halka içerir. A/B, A/C ve B/C halkaları arasındaki dihedral açıları, sırasıyla; $67.39 (15)^\circ$, $6.60 (3)^\circ$ ve $64.76 (1)^\circ$ dir.

Yılmaz ve ark. (2006), “4-(2-Pyridylmethyleneamino)-3-(2-thienylmethyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one”, çalışmalarında; $C_{13}H_{11}N_5OS$ molekülü, N-H \cdots O moleküller arası hidrojen bağları ile sentro simetrik dimerler içine bağlanmıştır. Thiophene halkası, tablo 1’dekine benzer C-S bağ uzunluklarını sunar. C6=N1 bağı, triazole halkasındaki diğer C-N bağlarından çok daha kısa olduğundan açık bir şekilde bir çift bağıdır.

Yılmaz ve ark. (2006), “Ethyl 5-oxo-4-[(2-pyridylmethylene)amino]-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-1-acetate (TF-S-pyridine-3-ester)”, çalışmalarında; $C_{17}H_{17}N_5O_3S$ molekülü, van der Waals ve C-H \cdots O etkileşimleri ve aynı zamanda kristal paketlemede etkili olan C-H \cdots π istiflemeyi görüntüler. Bileşik, 1,2,4-triazole halkası (A), thiophene halkası (B) ve pyridine halkası (C) olmak üzere üç halka içerir. A, B, ve C halkaları için r.m.s. sapmaları, tüm halkaların düzlemsel olduğunu gösteren r.m.s. sapmaları sırasıyla; 0.0118 \AA , 0.0352 \AA ve 0.0078 \AA ’dur.

Erdem ve ark. (2004), “4-(3-Methoxyphenylsulfanyl)phthalonitrile”, çalışmalarında; $C_{15}H_{10}N_2OS$ molekülü, bir phthalonitrile grubuna S atomu üzerinden bağlanmış 3-methoxyphenylsulfanyl kısmından oluşur. Kristal yapı, C-H \cdots N ve C-H \cdots O moleküller arası hidrojen bağları ile dengelenmiştir. Bileşik, şekil 1’de gösterildiği gibi (A: C3-C8; B: C9-C14) iki benzen halkası içerir. A ve B halkaları arasındaki dihedral açı, $69.5 (1)^\circ$ dir.

Çelik ve ark. (2007), “Syntesis and Crystallographic Structure Studies of N-[5-Methylisoxazole amino-3-yl]-3,5-di-tert-butylsalicylalimine”, çalışmalarında; Amino bileşikleri ve onların türevlerinin biyokimyasal reaksiyonlardaki rollerinden dolayı moleküller biyolojide çok önemlidirler. Biz, biyolojik sistemlerde onların fonksiyonel rollerini öğrenmek için onların moleküller yapıları hakkında daha fazla bilgiye ihtiyaç duyarız. Biyolojik öneme sahip reaksiyonlarda Schiff bazlı ara ürün amino bileşiklerinin biçimlendirilmesi, yön değişizliği ve karboksil grubu uzaklaştırılması, detaylı olarak hazırlanmıştır.

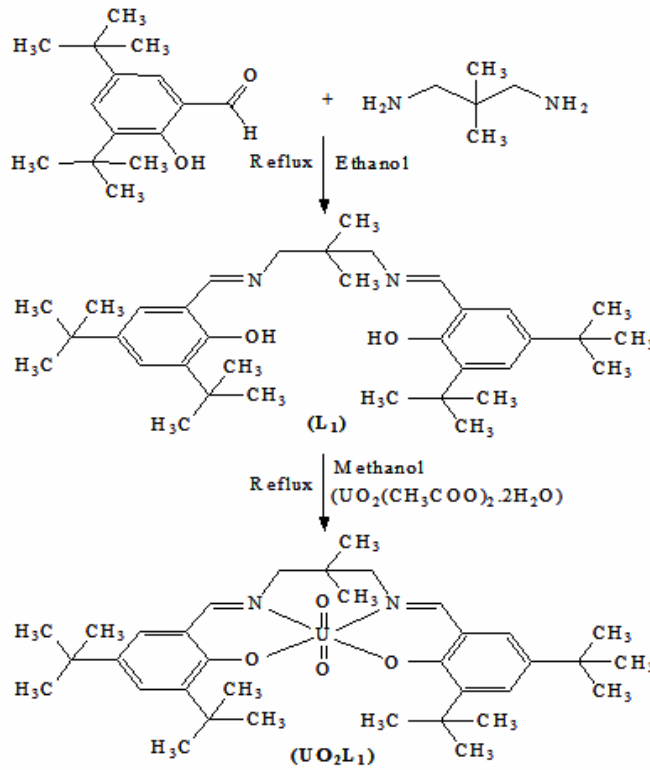
Çelik ve ark. (2009), “2,4-Di-tert-butyl-6-[(2,5-difluorophenyl) iminomethyl] phenol”, çalışmalarında; Difluoroaniline atomları ve benzylidene atomları sırasıyla P1 ve P2 düzlemlerini oluşturmaktadır ve P1 ve P2 düzlemleri arasındaki dihedral açısı, $27.90 (5)^{\circ}$ dir. C3’ün P1 düzleminde ve C11’in P2 düzleminde maksimum sapmaları, sırasıyla -0.008 \AA ve 0.002 \AA ’dur. N ve C7 atomları arasındaki bağ, çift bağ karakterinde olup, bağ uzunluğu, $1.282 (2) \text{ \AA}$ ’dur. Bu çift bağ etrafındaki şekillenim, $178.2 (1)^{\circ}$ lik C1-N-C7-C8 bükülme açısı ile trans formundadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Sentezler

3.1.1. (N, N' – bis (3,5-di-tert-bütilsalisiliden) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl (VII) Kompleksinin Sentezi

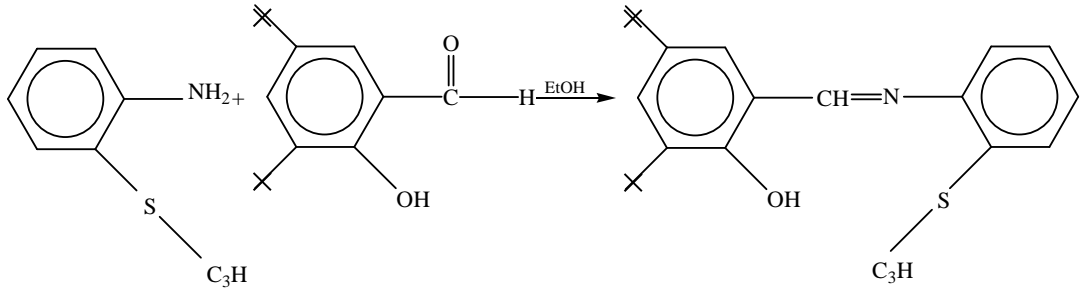
40 mL sıcak metanolde çözünülen 0,424 g (10 mmol) Uranil asetat dihidrat ($UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)'lık bir solüsyon, 40 mL metanol karışımında 0,54 g (10 mmol)'lık N, N'- [2,2 dimetilpropan]-3,5-di-tert-butyl-salicylaldimine (L1) ligandı karıştırılarak (50-55 °C) deki sıcak solüsyona eklendi. Manyetik karıştırıcı geri döndürme sıcaklığına ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığında soğutulmuş 3 saatte geri döndürüldü. Daha sonra karışım vakumda buharlaştırıldı. Kırmızı kristaller metanolden yeniden kristallendirildi. Son aşamada ise vakumda 80 °C'de kurutuldu. Bileşiğin verimi % 83'tür. Ardından tek kristal yapı analizi çalışmalarına geçildi.



Şekil 3.1. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksin kimyasal diyagramı

3.1.2. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütilsalisilaldimin Bileşiğinin Sentezi

2,3 mmol 2-(methylmercapto) anilin 10ml etanolde ısıtılarak çözüldü. Bunun üzerine 2.1 mmol 3,5-di-tert-butil-2-hidroksi-benzaldehit 15 ml etanoldeki çözeltisi eklendi. Formik asitten 1-2 damla eklenerek, çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. 10 ml kalıncaya kadar ısıtılan çözelti, kristallenmeye bırakıldı. Kristaller süzülüp tekrar metanolde ısıtılarak çözülüp, daha sonra tekrar kristallenmeye bırakıldı. Kristaller süzütüden ayrılıp, 2-3 gün oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Erime Noktası : 135°C; Verim : %60; Renk : Açık Sarı Renk.

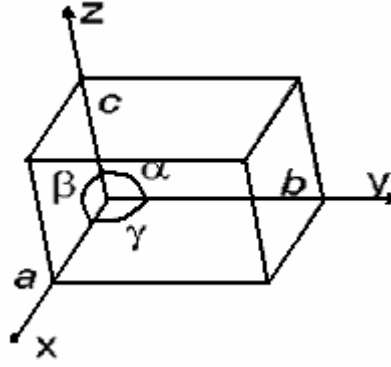


Şekil 3.2. N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütilsalisilaldimin bileşiğinin kimyasal diyagramı

3.2. Kristal Yapı

3.2.1. Kristaller

Kristaller sıklıkla pürüzsüz yüzeyleri ve düzgün kenarlarıyla tanımlanan katılardır. Kristalize bir maddenin farklı örneklerinin benzer yüzeyleri arasındaki açılar daima sabittir. Eğer bu özelliklere göre bir tanımlama yaparsak; kristaller, çok küçük parçaların basit ötelemelerle ilişkili olarak 3 boyutlu düzende istiflenmesidir. 3 boyutlu düzenlemenin her bir parçası, bir birim hücre olarak adlandırılır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Hücre parametreleriyle bir birim hücre

Birim hücrenin şekli, 6 parametre ile tanımlanır. Bu 6 parametre; a , b , c ile gösterilen 3 eksen uzunluğu ve α , β , γ ile gösterilen eksenler arasındaki açılardır. Birim hücre parametrelerine göre yedi kristal sistemi tanımlanır. Bu birim hücrelerin üç boyutta düzenlenmesi örgüyü oluşturur. Her bir örgü noktası bir bazı temsil etmektedir. Baz ise kristali meydana getiren atom, atom grubu, molekül ya da molekül grupları olarak tanımlanır. Örgü, bir noktadan başlayarak, örgüyü karakterize eden temel öteleme grubunun sonsuz tekrarı ile elde edilen noktalar takımıdır. Örgü şartını sağlayan 14 tane Bravais örgü sistemi vardır. Bu Bravais örgülerine, temel nokta simetri işlemleri (özdeşlik, dönü, terslenme ve yansıma) uygulanmasıyla 32 nokta grubu elde edilir. Bu 32 nokta grubu, ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilirse 230 farklı kristalografik uzay grubu elde edilir.

3.3. Simetri

Simetri; kristalografide, kristalleri karakterize etmek, moleküllerin tekrar eden kısımlarını tanımlamak ve hem veri toplamayı hem de neredeyse tüm hesaplamayı basitleştirmek için kullanılır. Simetri genel olarak; bir nesnenin belli bir işlem sonucunda aynı kalması olarak tanımlanabilir. Bu durumda nesnenin uygulanan işlem altında simetrik olduğu söylenir. Bir kristal örgü noktası, öteleme, dönü, yansıma ve terslenme gibi simetri işlemleriyle kendini tekrarlayabilir. Bu simetri işlemleri seti, nokta grubu olarak tanımlanır.

3.3.1. Özdeşlik simetri elemanı

Bu simetri işlemi örgü noktasında hiçbir değişiklik yapmaz. Kristalografide 1 sembolü ile gösterilir.

3.3.2. Dönü simetri elemanı

Bir örgü noktası, bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürüldüğünde değişmiyorsa, örgünün söz konusu eksene göre n-katlı dönü simetrisi vardır. Örneğin; örgü, bir eksen etrafında döndürüldüğü zaman her 90° 'de kendisini tekrarlıyorsa 4 katlı dönü simetrisine sahip olduğu söylenir. Bu eksen boyunca uygulanan bu simetri elemanı, dönü eksenini olarak adlandırılır. 1-, 2-, 3-, 4- ve 6-katlı dönü eksenleri vardır.

3.3.3. Ayna simetri elemanı

Yapı bir düzlemden yansıdığı anda tekrar kendisi elde ediliyorsa bu düzleme ayna düzlemi denir ve m ile gösterilir. Örneğin; insan vücudunu dikey olarak ortadan bölen bir düzlem, ayna düzlemi olarak düşünülebilir.

3.3.4. Terslenme simetri elemanı

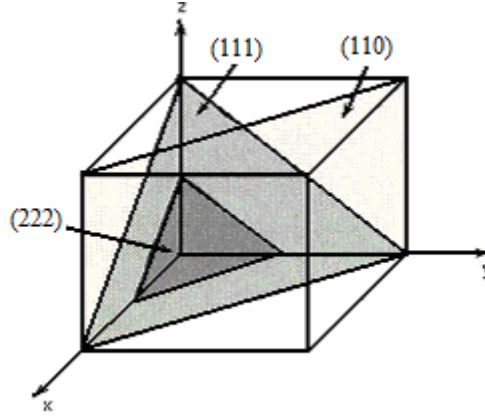
Bu işlemci, bir merkeze göre terslenme olarak ele alınır. Terslenme işlemcisi, (x, y, z) noktasını $(-x, -y, -z)$ noktasına taşır. Bu işlemci, i ile sembolize edilir. Saf simetri işlemlerinin haricinde, bu simetri işlemlerinin ötelemeler ile bileşimi ile karışık dönme eksenleri elde edilir. Bu işlemler, dönme ile ötelemenin bileşimi olan vida eksenini ve yansıma ile ötelemenin bileşimi olan kayma düzlemi simetri işlemleridir. Vida ekseninde, öncelikle $360/n^\circ$ 'lik bir dönü yapılır ve ardından dönme eksenine paralel bir öteleme yapılır. Kayma düzleminde ise, önce yansıma işlemi yapılır daha sonra da bu ayna düzlemine paralel öteleme yapılır.

3.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Miller indisleri, bir kristalde örgü düzlemlerini ve doğrultuları tanımlamaya yarayan özel bir notasyondur. Özellikle bir örgü düzlemi ailesi, Miller indisleri olarak adlandırılan h , k , l tam sayılarıyla belirlenir. Bir düzlemin Miller indislerini belirlemek için;

- Düzlemin a , b ve c örgü parametrelerine göre hücreyi kesme noktalarının bilinmesi gerekir.
- a , b ve c örgü parametrelerinin önünde yer alan sayıların tersleri alınarak paydanın en küçük tamsayı olması sağlanır ve paydaki sayılar parantez içinde yazılır.

Eğer bir düzlem koordinat eksenlerinden birine paralelse, düzlem bu eksen sonsuzda kesecektir. Koordinatların tersini alarak bu sorunu aşmış oluruz. Şekil 3.4'te birim hücrede Miller indisleri ve birkaç kristal düzlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri

3.5. X-Işınları ve Kırınımı

3.5.1. X-ışınları

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-ışınlarını 8 Kasım 1895'te Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından bir başka konu araştırılırken bulunmuştur. O tarihte Röntgen; bir

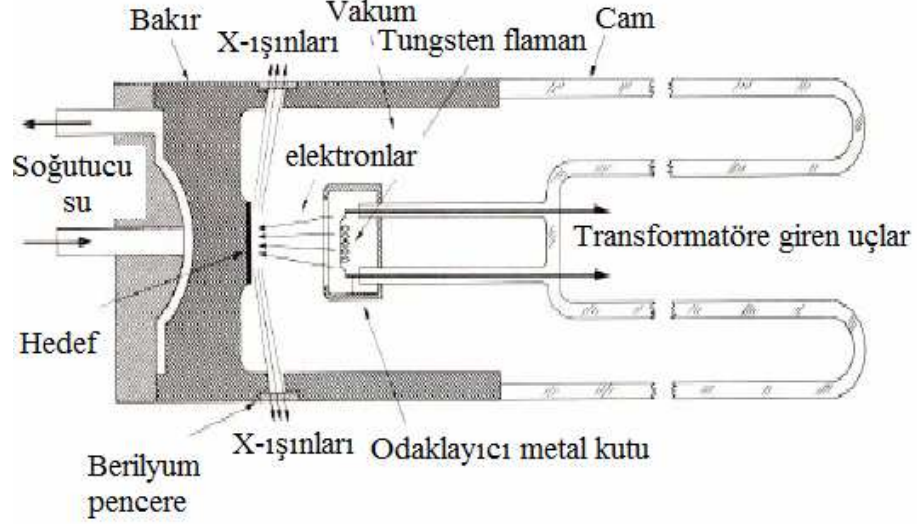
Crookes tüpünü İndüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryum platinosiyenür kristallerinde bir takım parlama (floresans) oluştuğunu gözlemiş; bu tür parlamalara neden olan bu ışınların doğasını anlayamadığı için bunlara “X-ışınları” adını vermiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların değişik cisimleri, farklı derecelerde geçebildiği, kurşun plaklar tarafından ise tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etti. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karşının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. Röntgen, tespitlerini ve bu yöntemle elde ettiği görüntüleri ilk olarak 28 Aralık 1895’te Würzburg Fiziksel Tıp Demeği’nde sunmuştur. Bu buluşla birlikte aynı yıl içinde günümüzdekilerle kıyaslanamayacak ölçüde basit ilk röntgen cihazları imal edilmeye başlanmıştır. 1901 yılında ilk kez verilmeye başlanan Nobel Fizik Ödülüne de layık görülen W. C. Röntgen 1923 yılında 78 yaşındayken ölmüştür.

3.5.2. X-ışını tüpü

X-ışınlarının üretildiği havası boşaltılmış bir X-ışını tüpü, bir elektron kaynağı, bir hızlandırıcı yüksek voltaj ve bir metal hedeften oluşur. Şekil 3.6’te Flamanlı kapalı X-ışını tüpünün kesiti verilmiştir. Ayrıca elektronların kinetik enerjilerinin hedefte ısı haline dönüştüğünden hedefin erimesini engellemek amacıyla su ile soğutulması gerekir. X-ışını tüplerinin hepsi iki elektrottan oluşur. Biri toprak potansiyelinde tutulan bir anot (metal hedef) diğeri de kırınım çalışmaları için normal olarak 30000-50000 volt mertebesinde olan negatif yüksek voltajda tutulan katottur. Burada katot görevini tungsten flaman ve anodun görevini de hedef metal yapmaktadır.

X-ışını tüpleri elektronların temin edilmesi bakımından iki esas kısma ayrılır. Elektronların kaynağı sıcak bir flaman olan Flamanlı tüpler ve elektronları tüpün içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüplerdir. Eskiden

Crookes lambası veya soğuk anotlu lamba kullanılmasına rağmen, günümüzde Coolidge lambası veya sıcak anotlu lambalardan yararlanır. Bu lamba; iç basıncı sıfır olan bir cam ampuldür.



Şekil 3.5. Flamanlı kapalı x-ışını tüpünün kesiti (Cullity, 1956)

3.5.3. X-ışınlarının elde edilmesi

X-ışını tüpleri ilk olarak 1913'te Coolidge tarafından kullanılmıştır. Flaman yaklaşık 3 amperlik akım ile ısıtılır ve ısınan flaman elektronlar üretir. Elektron demetinin yoğunluğu flamanın sıcaklığıyla orantılı olarak artar. Elektronlar tüp içinde mevcut olan yüksek potansiyel farkından dolayı, birkaç keV enerji: 0.1c kadar bir hıza kazanarak anota çarparlar. Hedef metal yumuşak yapıda olduğundan çarpan elektronlar metale gömülürler yani yavaşlarlar. Gerçekleşen bu olaylar sonucunda elektronlara büyük bir negatif ivme verilmiş olur. Elektronlar bu negatif ivme sonucunda durur ve dururken kaybettiği kinetik enerji ivmelenme bölgesinden X-ışını olarak yayılır. Fotoelektrik olayının tersi olan bu olayda elektronlar foton oluştururlar. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, %1'den daha azı da X-ışınlarına dönüşür. Flamanın etrafında flamanla aynı yüksek negatif voltajda tutulan bir küçük metal kutu vardır. Bu kutu elektronları iter ve hedefin odak noktası denilen dar bir bölgede toplanmalarına yardım eder. X-ışınları odak noktasından bütün doğrultularda yayılır ve tüpün iki veya daha çok penceresinden dışarı çıkar, bu pencerelerin hava sızdırmayacak şekilde sağlam fakat aynı zamanda

X-ışınları için iyice saydam olması gerektiğinden pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır. X-ışınları anot yüzeyine dik gönderildiği gözlenmiştir. Bu nedenle anottun eğimli oluşu X-ışınlarının istenilen bir yönde çıkmasını sağlamak içindir.

3.5.4. Sürekli spektrum

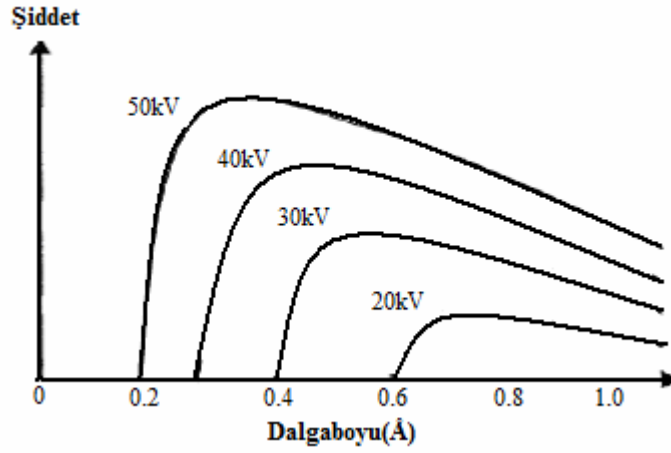
İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar, elektromanyetik radyasyon yayınlar başka bir ifadeyle foton yayınlarlar. Bir X-ışını tüpünde anot ve katot arasında uygulanan yüksek voltaj nedeniyle bir elektrik alan meydana gelir. Bu elektrik alan belli bir akım geçirilerek ısınan filamandaki elektronları kopararak yüksek bir hızla anoda doğru çekilmelerini sağlar. Yeterli derecede kinetik enerjiye sahip olan elektronların bir kısmı hedef metalin elektronları tarafından yollarından saptırılır, bir kısmı ise hedef metalin atomlarıyla elastik çarpışır. Ani olarak yavaşlatılan ve hedef metale çarparak saçılan elektronlar kayıp enerjilerine, eşdeğer enerjilerde X-ışınları yayınlarlar. En kısa dalga boyu ve yüksek enerjili X-ışınları tek bir çarpışmada tüm enerjilerini kaybeden elektronlar tarafından oluşturulur. Diğer durumlarda ise elektronlar peş peşe çarpışmalar yaparak her çarpışmada kaybedilen enerji değerlerinde X-ışınlarının oluşmasını sağlarlar. Bu şekilde oluşan X-ışınlarına sürekli radyasyon veya beyaz radyasyon denilir. Bu radyasyon oluşan X-ışınlarının dalga boylarının bir karışımıdır. En kısa dalga boyu limiti uygulanan voltajla ilişkisi,

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V(\text{Volt})} (\text{\AA}) \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada $h=6.625 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, $c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ değerlerine sahip sırasıyla Planck sabiti, ışık hızı ve elektron yüküdür.

Bu eşitlikteki λ_{\min} , hızlandırılan elektronun hedefe tek bir çarpışmada tüm enerjisini kaybetmesi sonucu yayınlanan maksimum enerjili fotonun dalga boyuna karşılık gelmektedir. Yani şiddet en kısa dalga boyu sınırı λ_{\min} denilen belirli bir dalga boyuna çıkılıncaya kadar sıfırdır. Tüp voltajı yükselince bütün dalga boylarına karşılık gelen X-ışını şiddeti artar ve λ_{\min} sınırı daha küçük dalga boylarına kayar. Hedeften yayınlanan X-ışınları analiz edildiğinde, spektrumun farklı dalga boylarının

bir karışımı olduğu görülür. Şiddet, dalga boyu ile uygulanan tüp voltajına bağlı olarak değişir. Bu değişim Şekil 3.6'da gösterildi.



Şekil 3.6. Sürekli spektrum şiddet dalga boyu ilişkisi

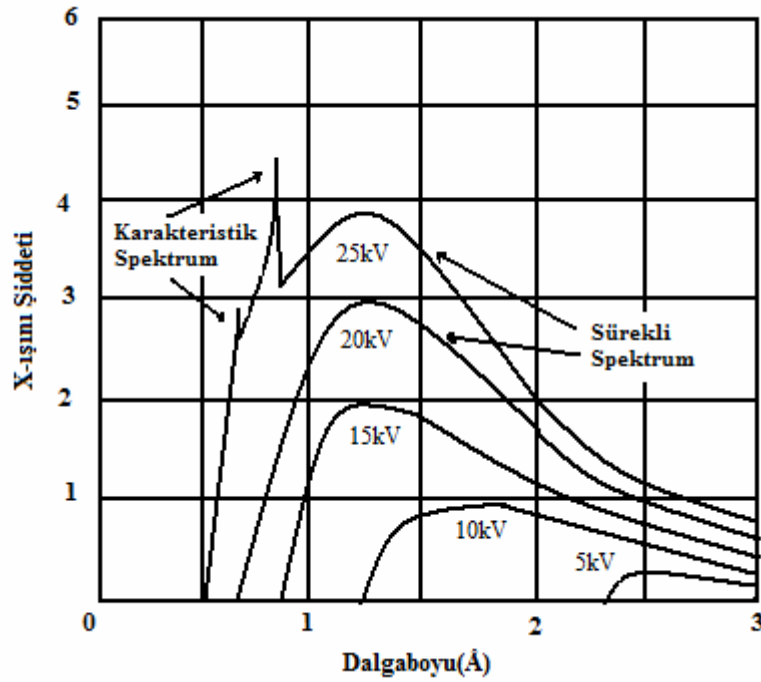
Yayınlanan ışınların toplam enerjisi, hedefin Z atom numarasına ve birim zamanda hedefe çarpan elektronların sayısının bir ölçüsü olan i tüp akımına bağlıdır. Toplam X-ışınlarının şiddeti,

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

ile verilir. Burada A bir orantı sabiti, n ise değeri genellikle 2 olan bir sabittir. Hedef olarak tungsten ($Z=74$) gibi ağır bir metal ve mümkün olduğunca yüksek bir voltaja ihtiyaç duyulur (Nuffield, 1966).

3.5.5. Karakteristik spektrum

Bir X -ışınları tüpünde voltaj, hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerün üstüne yükseltirse belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak, keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar çok dar ve dalga boyları, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan bunlara "Karakteristik Çizgiler" denir. Bu çizgiler K , L , M gibi artan dalga boyları sırasında çeşitli gruplara ayrılırlar ve çizgilerin hepsi birden kullanılan hedef metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar. Bu karakteristik çizgiler, Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. Karakteristik spektrumda şiddet ile dalga boyu ilişkisi (molibden hedef)

Voltajda kritik voltajın üzerindeki bir artma, karakteristik çizgilerin şiddetini sürekli spektruma göre artırır. Fakat çizgilerin dalga boyunu değiştirmez.

Karakteristik X-ışını çizgileri W. H. Bragg tarafından keşfedilmiş ve H.G.Moseley tarafından sistematik hale konulmuştur. Moseley, herhangi bir özel çizginin dalga boyunun, neşredicinin atom numarası arttıkça azaldığını bulmuştur. Yani çizgi frekansı ν 'nün kök karesi ile Z atom numarası arasında lineer bir bağıntı bulmuştur. Bu bağıntı,

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad (3.3)$$

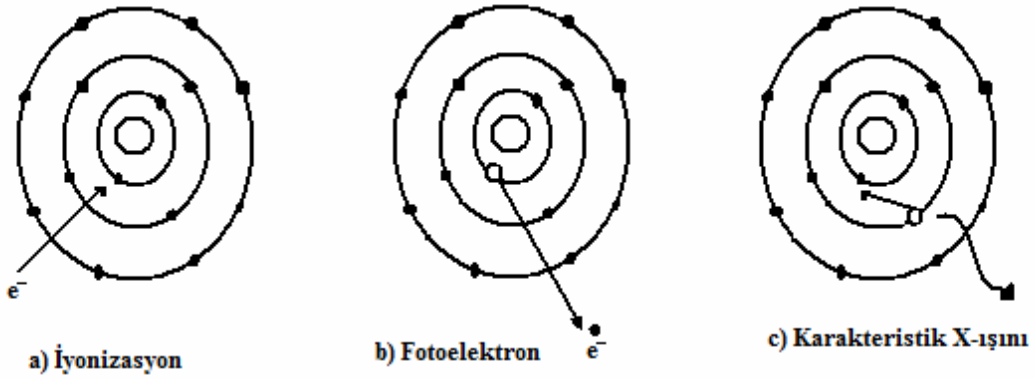
şeklinde olup “Moseley Kanunu” olarak adlandırılır. Burada C ve σ sabitlerdir. Sürekli spektrum, elektronların hedef tarafından aniden yavaşlatılmasıyla meydana gelirken karakteristik spektrumun sebebi, hedef metalin atomlarının kendisidir (Cullity, 1966).

Hızlandırılmış elektronlar hedef metalin atomuna çarptığı zaman en içteki (K veya L) yörüngelerden bir elektron dışarıya fırlatılır. Atom, bu durumda uyarılmıştır ve kararsız durumdadır. Atomun kararlı duruma dönebilmesi için dış yörüngelerden,

bu en iç yörüngedeki boşluğun doldurulması sırasında “Karakteristik Radyasyon” meydana gelir. Eğer atomun dış yörüngelerinden dışarıya fotoelektronlar atılmış ise atom, denge durumuna geçerken yayınladığı ışınlar sürekli spektruma katkıda bulunur. Çekirdeğe en yakın yörüngelerden (K yörüngesinden) fırlatılan elektronlarla birlikte atom uyarılmış (excite) durumdadır. Atomun kararlı duruma dönebilmesi için dış yörüngelerden bu boşluğun doldurulması sırasında meydana gelen X-ışınları,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4)$$

eşitliğiyle verilen enerji değerine sahiptir. Şekil 3.8’de karakteristik ışının meydana gelişi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu

3.5.6. X-ışınlarının madde ile etkileşimi

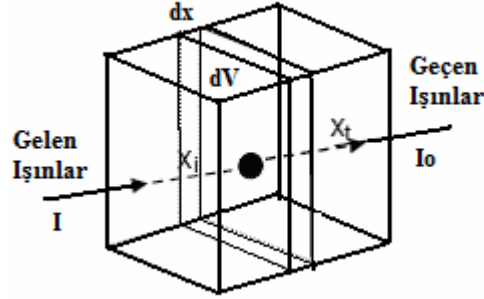
Bir X-ışını demeti, bir maddeden geçerken enerjisinin bir kısmı geçtiği madde tarafından yutulur. Bu olaya “Soğurma” denir. Bir bölümü ise yayılma yönünü değiştirerek saçılır. Buna da “Saçılma” denir. X-ışınları, maddenin herhangi bir şekli ile karşılaşınca kısmen geçirilir, kısmen de soğurulur. Böylece bir X-ışını demeti homojen bir cisim içinden geçerken demetin I şiddetindeki azalma, alınan x mesafesine bağlıdır. Diferansiyel şekli ile,

$$\frac{-dI}{I} = \mu dx \quad (3.5)$$

olur. Burada μ katsayısına lineer soğurma katsayısı denir ve kullanılan cismin yoğunluğuna ve X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır. Bu denklemin integrali alındığında;

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.6)$$

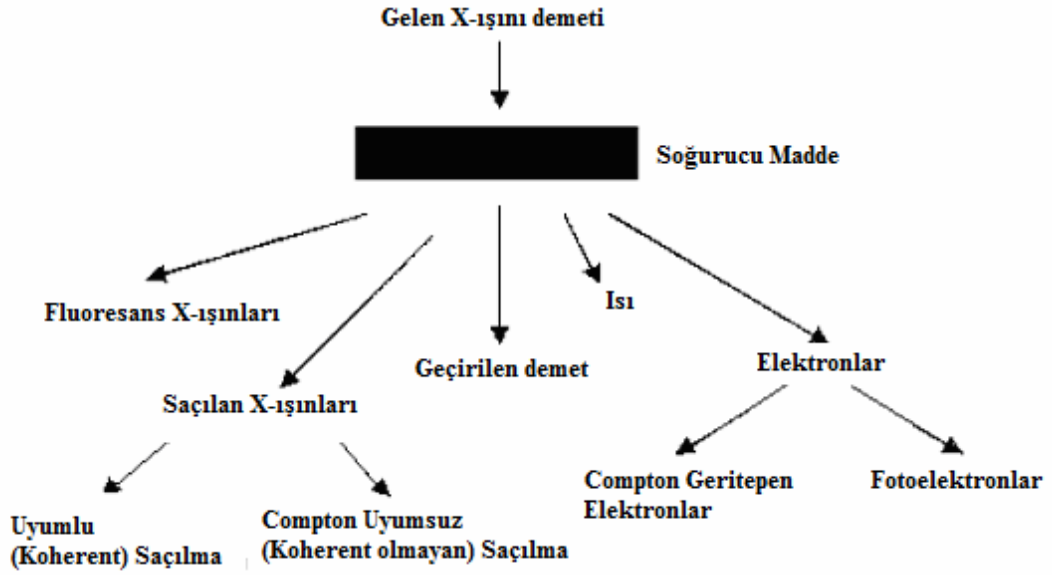
olur. Burada I_0 , gelen X-ışınlarının şiddeti ve I_x demetin x kadar bir kalınlığı geçtikten sonraki şiddetidir (Sears, 1982).



Şekil 3.9. Bir x-ışını demetinin x kalınlığındaki bir maddeden geçişi

X-ışını demeti, bir atoma çarpınca iki türlü saçılma olayı meydana gelir. Sıkı bağlı elektronlar salınım yaparlar ve gelen demetle aynı dalga boyu X-ışınları yayarlar. Bu olaya “Koherent (uyumlu) Saçılma” denir. Daha gevşek bağlı elektronlar, gelen demetin bir kısmını saçar ve saçarken dalga boyu biraz büyür. Artmanın miktarı saçılma açısına bağlı olup bu olaya “Koherent Olmayan (uyumsuz) Saçılma” denir. Bu iki saçılma da aynı zamanda ve tüm doğrultularda meydana gelir. Eğer atomlar uzayda periyodik olarak sıralanmış büyük bir grubun içinde ise X-ışını demeti ile bu atomlar çarpıştığında girişim olayı meydana gelir. Kırınım, aslında birbirini kuvvetlendiren koherent saçılmalardan meydana gelmektedir. Bir X-ışını radyasyonu, bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri radyasyonun bir kısmını saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan, gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği için koherent saçılmada rol oynayacağı düşünülebilir. Ama çekirdek bir elektrona nazaran çok büyük bir kütleyle sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. Bu nedenle bir atomun koherent saçılmasını sadece bu atomun elektronları meydana getirmektedir (Acuntaş, 1991).

Madde ile X-ışını demeti çarpıştığı zaman X-ışınının cinsine, enerjisine, maddenin yapısına bağlı olarak Şekil 3.10'daki gibi bir takım olaylar meydana gelmektedir.



Şekil 3.10. Bir X-ışını demetinin madde içerisinde geçerken meydana gelen olaylar

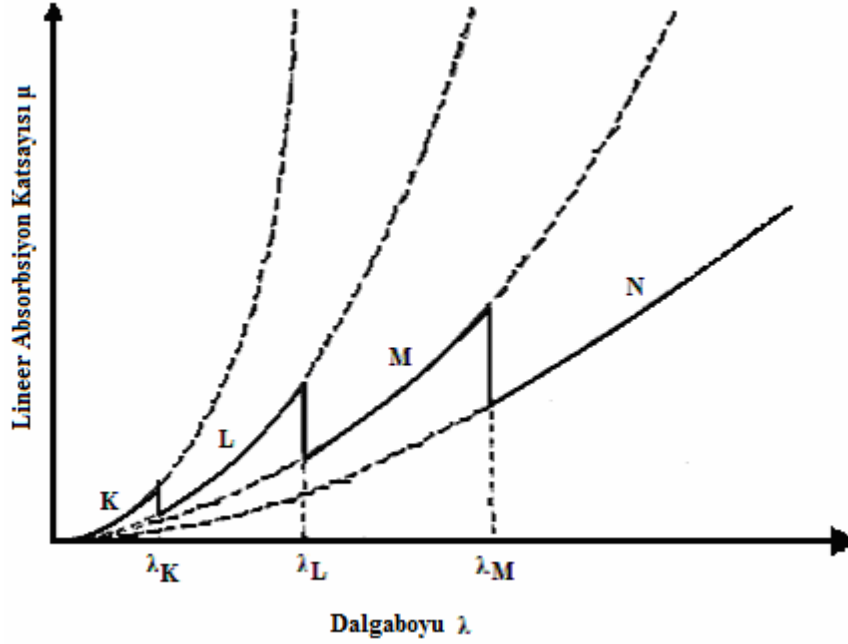
Hakiki soğurma sonucunda bir K yörüngesi fotoelektronu dışarıya fırlatıldığı zaman çok defa kendi yolundaki ve dış yörüngede bulunan elektronlara çarpar ve bunları da dışarı fırlatır. Dışarıya fırlatılan bu elektronların K yörüngesi elektronları kadar enerjisi yoktur. Bu nedenle kolaylıkla soğurulurlar. Enerjisi soğurulan fotoelektron, saçılan veya enerjisi soğurulan fotonun meydana getirdiği olaya “Hakiki Soğurma” veya “Fotoelektrik Olay” denir. Hakiki soğurma sonucunda meydana gelen elektronlar, biyolojik ve kimyasal etkiler meydana getirdiği için radyoterapide kullanılmaktadır.

Compton olayında foton, enerjisinin bir kısmını bir elektrona koparmak için harcar. Geriye enerjisi azalmış foton kalır. Bu foton, orijinal fotona göre difüze olmuştur. Burada foton enerjisi azalmış olduğu için olaya “Uyumsuz Difüzyon” adı verilir. Kopan elektrona da “Compton elektronu” denir. Compton olayı, yüksek enerjili fotonlarla atoma bağlı zayıf elektronlar arasında olur.

3.5.7. Soğurma kenarları

Lineer absorpsiyon katsayısı, X-ışınlarının dalga boyunun küpü (λ^3) ile orantılıdır. Eğer X-ışınlarının dalga boyları oldukça uzun ise bunlar soğurucu maddenin sadece dış elektronlarını uyarabilirler. Fakat X-ışınlarının dalga boyları

kısa ise bu takdirde M , L ve hatta K elektronlarını sökebilirler. Belirli bir madde için μ 'nün dalga boyu ile değişimi şekil 3.11'de gösterilmiştir.



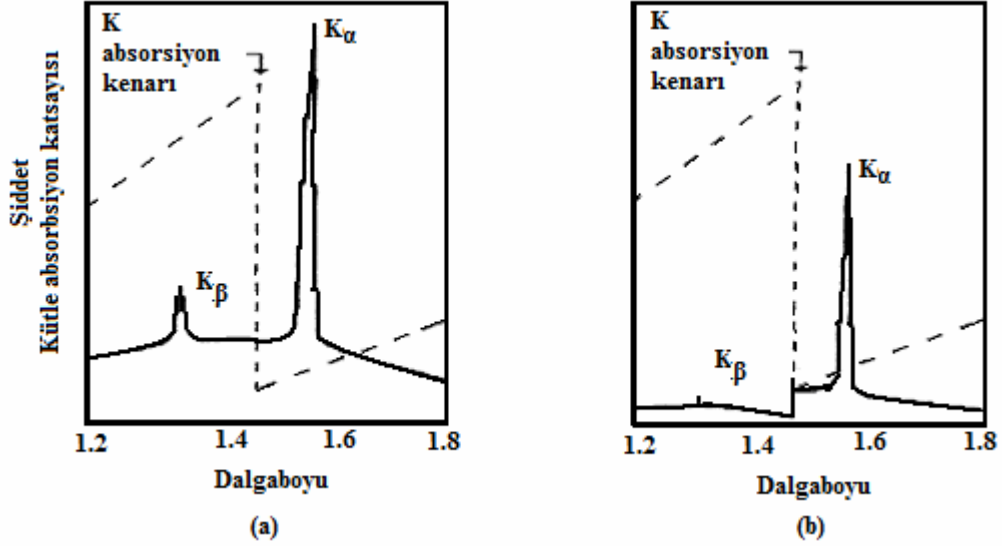
Şekil 3.11. Linner absorpsiyon katsayısının dalga boyuna bağlılığını gösteren basitleştirilmiş grafiği

Şekil 3.11'deki λ_K , λ_L , λ_M 'ler soğurma kenarı dalga boylarıdır. Yukarıdaki şekil basitleştirilmiş bir diyagramdır; çünkü her tabaka için bir tane soğurma kenarı çizilmiştir. Gerçekte bir tane K , üç tane L , beş tane de M soğurma kenarı mevcuttur. Bunun sebebi; K tabakasındaki iki elektronun birlikte bulunduğu bir enerji varken L tabakasındaki elektronlar üç, M elektronlarının ise beş ayrı enerji seviyesinin olmasıdır (Richards, 1982).

3.5.8. X-ışınlarının süzülmesi

X-ışınları ile kırınım deneylerinin birçoğu monokromatik (tek dalga boyu) ışın gerekmektedir. Halbuki belirli bir voltajın üstünde çalıştırılan bir X-ışını tüpü yalnız kuvvetli K_α çizgisini değil aynı zamanda K_β çizgisini ve sürekli spektrumu da birlikte bulundurur. Bu metalin absorpsiyon kenarı K_α ve K_β dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış süzgeçten geçirmek gerekir. Böyle bir süzgecin atom numarası hedef metalin atom numarasından 1 veya 2 daha düşük olmalıdır. Süzgeç ne kadar kalın olursa demetin geçirilen kısmındaki K_β çizgisinin şiddetinin K_α

çizgisinin şiddetine oranı o kadar küçük olur. Fakat süzme olayı, süzgeç ne kadar kalın olursa olsun hiçbir zaman mükemmel değildir. Şekil 3.12’de bakır radyasyonu spektrumunun bir nikel süzgeçten geçmeden önceki durumu ve süzgeçten geçtikten sonraki durumu görülmektedir.



Şekil 3.12. Bakır radyasyonu spektrumunun bir nikel süzgeçten (a) geçmeden önceki, (b) geçtikten sonraki durumları

Süzgeçten geçmeden önce K_{β} 'nın şiddetinin K_{α} 'nın şiddetine oranı 1/9 iken geçirilen demette bu oran 1/500'e düşer (Cullity, 1978).

Örneklerimizde kullanılan $MoK\alpha$ dalga boyu için Zr süzgeci kullanılmıştır. Süzgecin yoğunluğu ve optimum kalınlığı sırasıyla 0.069 g/cm^2 ve 0.108 mm 'dir.

3.5.9. Monokromatör

Veri toplama deneyleri, mümkün olduğu kadar tek dalga boylu X-ışını demeti gerektirir. Tek dalga boylu X-ışını demeti elde etmenin alternatif yolu, örgü boyutları bilinen bir tek kristalden X-ışınlarının kırınımına uğratılmasıdır. Farklı dalga boylu X-ışını fotonları Bragg kanununa göre farklı saçılma açılarında kırılacaklardır. Böylece tek dalga boylu X-ışını demeti, monokromatör kristal için özel bir saçılma kullanılmasıyla seçilmiş olabilir.

3.6. X-Işınlari Kırınımı

X-ışınlarının kristallerde kırınımına uğrayabileceği fikrini ilk kez, 1912 yılında, Von Laue ortaya atmıştır. 1913 yılında da Bragg X-ışını kırınım noktalarını matematiksel olarak ifade etmiştir. Şekil 3.13'te görüldüğü gibi tek dalga boyulu bir X-ışını demeti içeriğindeki 1 ve 2 nolu ışınlar kristal üzerinde E ve C noktalarına düşmektedirler. Bu ışınlar $P1$ ve $P2$ paralel düzlemleri ile θ açısı yapıp $1'$ ve $2'$ paralel ışınları olarak yansır. Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandığı varsayılırsa komşu iki düzlemden yansıyan $11'$ ve $22'$ ışınları arasındaki yol farkı,

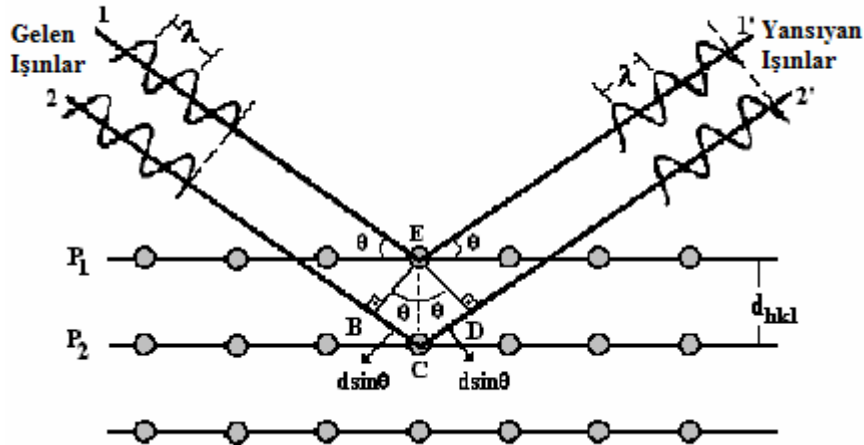
$$BC+CD=2d\sin\theta \quad (3.7)$$

olur. Yansıyan ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde aralarındaki yol farkı, X-ışınının dalga boyunun tam katı olursa, yapıcı girişim meydana gelir. Bu yol farkı ile eşitlik 3.7 aynı uzunluğu tanımladıklarında birbirine eşit yazılabilir ve bu durumda

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

bağıntısı elde edilir. Burada n , $n\lambda/2d \leq 1$ koşulunu sağlayan bir tam sayıdır ve yansıma mertebesini göstermektedir. Bu eşitliğe Bragg eşitliği ve tanımladığı kırınım koşuluna da Bragg yasası denir. Yasa, kristal örgünün periyodik olmasının bir sonucudur. Örgüde her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı, sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat, her düzlem gelen ışını sadece 10^{-3} - 10^{-5} oranlarında yansıtır. Oysa belirli θ açılarında çok sayıda paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim oluşturarak kuvvetli bir yansıma gözlenmesine yol açar. Bu nedenle ideal bir kristalde kaydedilebilir. Bragg yansımasının oluşması için 10^3 - 10^5 sayıda düzleme gereksinim duyulur.

Eşitlik 3.8'de $n=1$ için $\sin\theta = \lambda/2d$ olur ve $\sin\theta$ 'nin sınır değerinden Bragg yansımasının gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d$ olması gerektiği sonucuna ulaşılır. Bu koşul, bir kristalde görünen ışığın kırınımına uğramamasının nedenini açıklar.



Şekil 3.13. Bragg yansıması gösterimi

3.6.1. Laue denklemi

Şekil 3.14'de ki gibi düzgün b aralıklı merkezlerden saçılan X-ışını demetini düşünelim. X-ışını demeti bir açısı ile gelsin ve açısı ile de saçılsın. Bu durumda ışınlar arasındaki yol farkı

$$\delta = AQ - BP \quad (3.9)$$

$$\delta = b(\cos \psi - \cos \phi) \quad (3.10)$$

şeklinde verilir. Burada $\cos \psi = \left| \frac{\vec{s}}{s} \right|$ ve $\cos \phi = \left| \frac{\vec{s}_0}{s_0} \right|$ şeklinde tanımlanan s ve s_0 birim vektörleri, sırasıyla gelen ve kırınıma uğrayan X-ışınlarının yönünü belirtmektedir. Saçılan ışınların birbirini güçlendirmesi için, yol farkı X-ışınının dalga boyunun tam katı olmalıdır. Şekil 3.14a' ya göre, y doğrultusunda tek boyutlu kristal

$$b(\cos \psi - \cos \phi) = k\lambda \quad (3.11)$$

olarak yazılabilir. Buna Laue eşitliği denir ve üç boyutta genelleştirilirse Laue eşitlikleri;

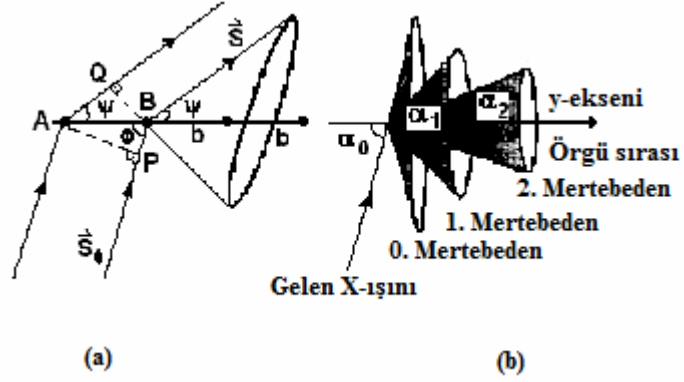
$$a(\cos \psi_1 - \cos \phi_1) = h\lambda \quad (3.12a)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \phi_2) = k\lambda \quad (3.12b)$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \phi_3) = l\lambda \quad (3.12c)$$

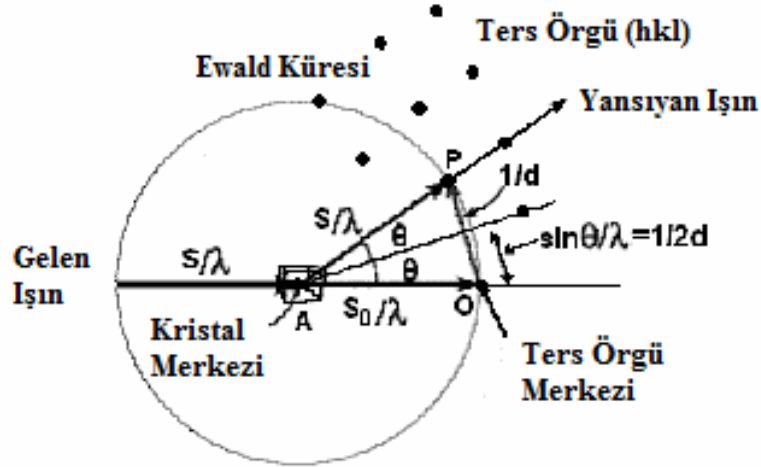
şeklinde olur. Bu bize $\Delta \vec{s} = \vec{s} - \vec{s}_0$ vektörünün sırası ile a , b ve c eksenli birer koni yüzeyi üzerinde bulunacağını söyler. Ayrıca eşitlik 3.12 (a , b , c)'den h , k ve l

mertebeleri değıştikçe çok sayıda koni yüzeyinin Bragg koşulunu sağladığı açıkça görülmektedir. Böylece kristal yönelimi veya dalga sayısı değıştirilerek geometrik olarak Bragg koşulunun sağlandığı koni yüzeylerine ulaşılmaya çalışılır. Bu katı bir koşuldur ve kristal yönü veya dalga sayısının sistematik taranmasıyla bulunabilir.



Şekil 3.14. Belirli merkezlerden saçılan ışınlar için Bragg koşulunun gerçekleştiği (a) tek koni yüzeyi ve (b) çoklu mertebeler için birden fazla koni yüzeyleri

Üç boyutlu kırınımında dalga sayısının sistematik olarak taranmasına gerek yoktur. İki boyutlu atomik düzenlenim söz konusu olduğunda bir düzlemden yansıma, iki koninin arakesiti yönünde olacaktır. Üç boyutlu saçıcı ortamlarında ise kırınım koşulu Ewald küresi ile ifade edilir.



Şekil 3.15. Ters örgü uzayında Ewald küresi gösterimi

Şekil 3.15'te verilen Ewald küresinin yüzeyi ile kesişen her bir ters örgü noktası Bragg kırınım koşulunu sağlar. Böylece, otomatik kırınım metrelerin geometrik tasarımı kolayca yapılabilir.

3.6.2. Argand diyagramı

Kırınıma uğrayan dalgaların birleşimi Argand diyagramı yardımı ile kolayca belirlenebilir. Dalgalar gerçek ve sanal bileşenler ile vektörel olarak gösterilirler. Bunlar Şekil 3.17'den görüldüğü üzere,

$$f_1 = f_1 \cos \phi_1 + if_1 \sin \phi_1 \quad (3.13)$$

$$f_2 = f_2 \cos \phi_2 + if_2 \sin \phi_2 \quad (3.14)$$

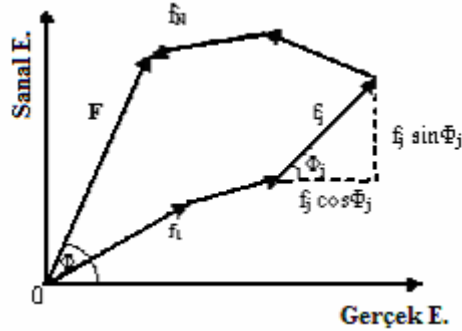
şeklinde yazılabilir. Şekil 3.17'de F bileşke vektörü

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_N e^{i\phi_N} \quad (3.15)$$

toplamı ile ifade edilir. Bu eşitlik iki dalga için yazılmıştır. N tane dalga için yazılırsa, eşitlik, veya

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3.16)$$

şeklinde olur. Bir Argand diyagramında bu eşitlik bir vektörler çokgenini ifade eder.



Şekil 3.16. Argand diyagramı

Bileşke F,

$$F = |F| \exp(i\phi) \quad (3.17)$$

ile verilir. Bu durumda $|F|^2 = FF^*$ olarak yazılabilir. Eşitlikte F^* , F 'ın karmaşık konjügesidir. Bu durumda, Şekil 3.16'da görüldüğü üzere, F 'in büyüklüğü $|F| = (A^2 + B^2)^{1/2}$ şeklinde verilir. A ve B bileşke dalganın yatay ve düşey bileşenlerine karşılık gelir. Her bir dalganın yatay ve düşey bileşenleri ayrı ayrı toplanarak bu değerler aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir.

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (3.18)$$

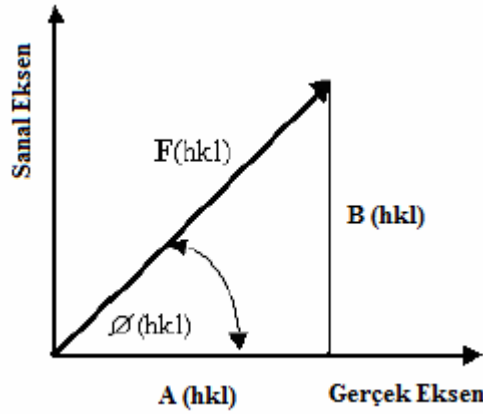
$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (3.19)$$

3.6.3. Yapı faktörü

Yapı faktörü, $F(hkl)$ olarak bilinir ve büyüklüğü birim hücredeki bütün atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin, bir tek elektronun saçtığı dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. $F(hkl)$ karmaşık bir sayıdır ve bileşke dalganın hem fazını hem de genliğini içerir. Buna göre;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\phi_j) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[i2\pi \exp(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.20)$$

eşitliği ile, j . atom için genliği f_j ve fazı ϕ_j olan toplam saçılmalar ifade edilir. Genellikle üstel şekilden çok kosinüs ve sinüs bileşenler şeklinde gösterim kullanılmaktadır. Şekil 3.17'ye göre,



Şekil 3.17. Bir Argand diagramında $F(hkl)$ yapı faktörü

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır. A ve B ifadeleri,

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.22)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.23)$$

eşitliklerle verilir ve faz değeri $\phi(hkl)$,

$$\tan \phi(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (3.24)$$

ve

$$\phi(hkl) = \text{arc} \left[\tan \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \right] \quad (3.25)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j ($j=1,2,3,4,\dots,N$) olan genel bir yapı göz önüne alındığında, j . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.26)$$

olur. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j \quad (3.27)$$

veya

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.28)$$

biçiminde verilir (Ladd, 1985). Yapı faktörü bağıntısı

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.29)$$

şeklinde dir. Orijinde yani, $h = 0, k = 0, l = 0$ 'da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (3.30)$$

olarak verilir ve değeri birim hücredeki elektron sayısı kadar olacaktır (Ladd, 1985).

Koordinat orijini, birim hücrede simetri merkezinde olan ve birim hücresinde N atom içeren (simetri merkezli) bir yapı düşünelim. Bu yapıda simetri merkezinden bağımsız durumlardan dolayı, $N/2$ atom olsun ve simetri merkezinde hiçbir atom bulunmasın. Buna karşın x_j, y_j, z_j ' de bulunan herhangi bir atom için $\overline{x_j}, \overline{y_j}, \overline{z_j}$ 'de bir simetri eşdeğeri bulunacaktır. Eşitlik 3.25'te ki yapı faktörünün gerçek ve sanal bileşenleri,

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j)] \quad (3.31)$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j) \right] \quad (3.32)$$

şeklinde olur. Herhangi bir ϕ açısı için $\cos(-\phi) = \cos \phi$ ve $\sin(-\phi) = -\sin \phi$ 'dir. Buna göre son eşitlikler,

$$A(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.33)$$

$$B(hkl) = 0 \quad (3.34)$$

halini alır. $A(hkl)$ artık $F(hkl)$ 'ye denktir. Bu önemli sonuç bize, faz açısının iki olası değerinin varlığını ifade ediyor. Yani, $A(hkl)$ pozitif ise, $\phi(hkl) = 0$, $A(hkl)$ negatif ise, $\phi(hkl) = \pi$ değerlerini alacaktır. Böylece faz yerine, simetri merkezli yansımaların işaretleri daha sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Yansıma işaretleri olarak $s(hkl)$ sembolü kullanılırsa,

$$F(hkl) = s(hkl) |F_{hkl}| \quad (3.35)$$

şeklindeki eşitlikle yapı faktörü ifadesini simetri merkezli yapılar için yeniden tanımlamış oluruz.

3.6.3.1. Birimsel ve normalize yapı faktörleri

Direkt faz belirlemede kullanılan Fourier eşitliğinin basitleştirilmiş bir şekli $U(hkl)$ birimsel veya $|E(hkl)|$ normalize yapı faktörleri kullanılarak daha basit bir forma dönüştürülebilir. Burada karşımıza çıkan yeni yapı faktörleri, sırasıyla,

$$|U(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.36)$$

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{\left[\varepsilon \sum_j f_j^2(hkl) \right]^{1/2}} \quad (3.37)$$

olarak verilir (Ladd, 1988). Eşitlik 3.37'deki ε , ağırlıklı olarak ters örgünün özel simetri faktörüdür. $E(hkl)$ 'nin değerleri nokta atom yaklaşımı için büyük $F(hkl)$ değerleri ile benzer özelliklere sahiptir. Yani küçük $|F(hkl)|$ değerli yüksek

mertebe yansımalar, büyük $|E(hkl)|$ değerlerine sahip olabilirler. Bu sonuç direkt yöntemlerin uygulamasında oldukça önemlidir (Giacovazzo, 2002).

3.7. X-Işınları İle Kristal Yapının Etkileşmesi

3.7.1. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması

Bir X-ışını demeti salınan elektrik alanı ile çarpıldığı bir elektrona ortalama yer etrafında bir salınım hareketi yaptırır. Salınım yapan böyle bir elektron, hareketi sırasında sürekli olarak hızlanır ve yavaşlar. Bu nedenle bir elektromanyetik dalga yayımlar. Böylece bir elektronun X-ışınları saçtığı söylenebilir. Saçılan demet, gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir. Toplam şiddet

$$I_p = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.38)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Bu ifade, bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemdir. Burada $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ çarpanına polarizasyon faktörü denir. Eğer e , r , m ve c sabitlerinin değerleri yerine konulursa, saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetine göre çok küçük olduğu görülebilir. Şiddet, elektrona olan uzaklığın karesiyle ters orantılıdır.

3.7.2. X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması

Bir X-ışını demeti, bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri ışınların bir kısmını Thomson denklemine göre saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin etkisiyle salınım yapabileceği ve saçılmada rol oynayabileceği düşünülebilir. Ancak çekirdek, bir elektrona göre çok büyük bir kütleyle sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. Thomson denklemi, saçılma şiddetinin, saçıcının kütlesinin karesi ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı bir atomun saçmasını sadece bu atomun elektronları meydana getirir. Bir atomun saçtığı dalga, elektronlarının saçtığı dalgaların basit bir toplamıdır. Yani Z tane elektronu olan bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin Z katıdır. Ancak bu, saçılmanın ileriye doğru olduğu ($2\theta=0^\circ$)

durumlarda geçerlidir. Çünkü bu durumda atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir. Diğer saçılma doğrultularında farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır.

Bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi, f atomik saçma faktörü ile belirlenir. Bu ifade genliklerin oranıdır. Yani,

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (3.39)$$

şeklinindedir. İleri yönde saçan bir atom için $f = Z$ 'dir. Ancak θ arttıkça elektronların saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f azalır. Ayrıca f , gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır. θ 'nın sabit bir değerinde, dalga boyu ne kadar kısa olursa f 'de o kadar küçük olur. Buradan $(\sin\theta)/\lambda$ miktarındaki artmanın f 'yi azalttığı sonucu ortaya çıkar.

3.7.3. X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması

Bir kristaldeki saçılma, sadece tek bir atomdan değil kristali oluşturan bütün atomlardan meydana gelmektedir. Kristal ise birim hücrenin tekrarından meydana geldiğine göre, atomların tek bir birim hücre içindeki düzenlenmesinin kırınım şiddetini nasıl etkilediğini bulmak gerekir. Bir birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar, öne doğru olan yön hariç diğer doğrultularda aynı fazda olmak zorunda değildir.

Atomik yapı faktörü f 'nin birim hücre içinde belli bir atomdan saçılan dalganın genliği ile orantılı olduğu daha önce belirtilmişti. Buradan hareketle, birim hücre içerisinde belirli bir atomdan saçılan dalga üstel kompleks biçimde ifade edilebilir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine “Yapı Faktörü” denir ve F sembolü ile gösterilir. F kısaca, atomların saçtığı dalgaların toplanmasıyla bulunur. Buna göre yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1} f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (3.40)$$

şeklinde yazılabilir. F , kompleks bir sayı olup bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder. F 'nin mutlak değeri F , tek bir elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın şiddetini verir. Yani,

$$|F| = \frac{\text{Birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (3.41)$$

şeklinde ifade edilir. Bir birim hücrenin bütün atomlarının Bragg kanununun sağlandığı bir doğrultuda kırınımına uğrattığı demetin şiddeti, bileşke demetin genliğinin karesi olan F^2 ile orantılıdır. Bu nedenle eşitlik (3.41), X-ışınları kristalografisinde çok önemlidir. Çünkü herhangi bir hkl yansımasının şiddetini, atomların konumlarına ait bilgiden hareket ederek hesaplama imkânını verir (Gezici, 1992).

3.8. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalde birim hücreden saçılan Bragg yansımalarının genliği;

$$|F(hkl)| = \left[\left(\sum_j f_j A_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j B_j \right)^2 \right] \quad (3.42)$$

ile verilir. f_j atomun X-ışınları atomik yapı faktörü olup, $\sin\theta / \lambda$ 'nin fonksiyonudur. A ve B değerleri kristallerin uzay gruplarına bağlı trigonometrik fonksiyonlardır (Buerger, 1942). Birim hücresinde N atom bulunan bir kristalde hkl indisli düzlemden yansıyan X-ışınları şiddeti; kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır.

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (3.43)$$

bu orantıyı bir eşitliğe dönüştürmek için, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapmak gerekir. Bu durum da düzeltme terimlerini de kapsayan, Bragg yansıma şiddetlerini veren ifade

$$I(hkl) = K.L.P. A.T.E.D |F(hkl)|^2 \quad (3.44)$$

şeklinindedir. Burada sırasıyla; K , ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı, L , Lorentz faktörü, P , polarizasyon faktörü, A , soğurma faktörü, T , Debye-Waller sıcaklık faktörü, E , sönüm katsayısı, D , anormal saçılma faktörü, olup, ölçülen $I(hkl)$ kırınım şiddetlerinin kristal yapı tayininde kullanılabilmesi için,

ölçülen şiddetlere bu düzeltmeler uygulanarak $F(hkl)$ değerlerinin elde edilmesi gerekir.

3.8.1. Skala faktörü

Deneyel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi; bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi için uygulanan düzeltme faktörüdür. Deneyel olarak elde edilen şiddet; I_g , hesaplanan şiddet; I_h ve skala faktörü; K ile gösterilirse; şiddet $I_g = K I_h$ olur. Skala faktörünün yapı faktörü ile olan ilişkisi,

$$|F_g|^2 = K|F_h|^2 \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilebilir (Stout, 1989).

3.8.2. Lorentz faktörü

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde olması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı (2θ) ile değişir. Bundan dolayı her Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundan geçiş süresi ile düzeltilir. Lorentz faktörü olarak bilinen bu düzeltme katsayısı, kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlı olarak değişir. Gelen ve kırınımına uğrayan ışınların bulunduğu düzlem normalinin, kristalin dönü eksenini tanımladığı bir kırınım deneyinde tasarlanan Lorentz faktörü düzeltmesi; sıfır düzey dönü, Weissenberg fotoğraf ve ekvatoriyal yansımaların ölçüldüğü kırınım metreleri için kullanılabilir (Giacovazzo, 1992).

Veri toplama süresince şiddete katkı getiren düzlemlerin sayısını artırmak amacıyla kristal W eksenini etrafında döndürülür. Bu esnada gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri hkl ile temsil edilen tüm düzlemler için aynı değildir. Böyle bir durum şiddet değerlerinin olması gerekenden farklı olarak ortaya çıkmasına neden olur. Bu sorunu gidermek için elde edilen şiddet düzeltme terimi olan;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.46)$$

ile çarpılması gerekir. Burada L , Lorentz faktörü olmak üzere, $2\theta_{hkl}$ gelen ve yansıyan X-ışını arasındaki açı değeridir.

3.8.3. Polarizasyon faktörü

X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları kutuplanmamıştır. Kutuplanmamış bu X-ışınları kırınım sonucu kristalden kutuplanmış olarak ayrılırlar. Kutuplanma bu ışınların şiddetlerinde bir azalmaya neden olur. Bu azalmayı hesaplamak için X-ışınlarının bir elektrondan nasıl saçıldığını inceleyelim. Birim hücre içerisinde X-ışınları ile etkileyen elektron, salınım hareketi yapar salınım hareketi sonucu gelen demetle aynı dalga boyuna ve frekansa sahip X-ışınları oluşur. Gelen X-ışını demeti ile yansıyan X-ışını demeti arasında belirli bir faz bağıntısı vardır. Bu yüzden bu iki demet kohorenttir. Eşitlik 3.47’de yer alan parantez içindeki ifadeler,

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.47)$$

polarizasyon faktörü olarak adlandırılır. (Cullity,1956). Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi kutuplanma faktörü 2θ ’ya bağlı olduğundan, her hkl düzlemi için farklı bir polarizasyon faktörü ortaya çıkacaktır. Ortaya çıkan bu şiddet farkının ortadan kaldırılması için polarizasyon faktörü kullanılır.

3.8.4. Soğurma faktörü

X-ışınları bir kristalden geçerken bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulma miktarı ise kristalin kalınlığına (τ) ve kristalin çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlı olup;

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (3.48)$$

ifadesi ile verilir. Herhangi bir kristalin çizgisel soğurma katsayısı, bileşiğin stokiyometrisinden, yoğunluğundan ve elementlerinin kütle soğurma katsayılarından yararlanılarak bulunur. Kütle soğurma katsayısı sadece kristalin yoğunluğuna değil

kullanılan dalga boyuna da bağılı olarak değişir. ρ_x kristalin yoğunluğu, ρ_n her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ n atomların kütle soğurma katsayıları olmak üzere;

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \quad (3.49)$$

eşitliği ile verilir (Giaccovazzo, 1992). Soğurma düzeltmesi; kristal boyutlarına bağılı olarak yapılan sayısal düzeltme ve farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalara bağılı olarak yapılan yarı ampirik düzeltme olarak iki şekilde uygulanır.

3.8.5. Sıcaklık faktörü

Gerçekte atomlar, ortalama mevkileri civarında hatta mutlak sıfır sıcaklıkta bile termal titreşimler yaparlar ve bu titreşimlerin genliği sıcaklık arttıkça artar. Termal hareketler kırınım demetinin şiddetini azaltır, çünkü bu hareketler örgü düzlemlerini çarpıtırlar ve atomlar artık matematik düzlemler üzerinde bulunmayıp mesafeleri bozuk olarak ayarlanmış levhalar şeklindeki bölgelerde bulunurlar. Bu sebeple muhtelif düzlemlerin Bragg açılarında saçtığı dalgaların kuvvetlendirmesi sabit atomlu kristaller olduğu kadar mükemmel değildir. Bu kuvvetlendirmenin olması için d düzlemler mesafesinin bir fonksiyonu olan komşu düzlemlerden saçılan dalgalar arasındaki yol farkının, dalga boyunun bir tam katı olması gerekir. İçinde titreşen atomların bulunduğu levha şeklindeki düzlemlerin kalınlıkları u , bir atomun ortalama mevkiinden itibaren ortalama yer değiştirmesi olmak üzere, $2u$ 'dur.

Bu şartlar altında kuvvetlendirme artık mükemmel değildir ve u/d oranı yani sıcaklık veya θ arttıkça, kuvvetlendirmenin daha da bozulmasına sebep olur; çünkü sıcaklığın artması u 'yu artırır ve yüksek θ yansımaları alçak d değerli düzlemlere karşılık gelir.

Kristallere, atomların ısıl hareketleri, saçılan X-ışını şiddetini etkiler. Kristal içindeki atomlar buldukları konumları etrafında anizotropik ve izotropik ısıl titreşimler yaparlar. Bu titreşimler örgü düzlemlerini pürüzlü hale getirdiği için yansıyan demet şiddetinde bir azalmaya neden olurlar. Kristal içindeki her atom, genellikle birbirinden farklı büyüklük ve yönelimdeki üç eksenli elipsoidler içinde titreşirler. En genel sıcaklık faktörü ifadesi,

$$\exp\left[-\frac{1}{4}\left(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2B_{13}hla^*c^*\cos\beta^* + 2B_{23}klb^*c^*\cos\alpha^*\right)\right] \quad (3.50)$$

şeklinde verilebilir. B terimleri u titreşim genliklerinin kare ortalaması cinsinden ifade edildiğine göre sıcaklık faktörü;

$$\exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2U_{13}hla^*c^*\cos\beta^* + 2U_{23}klb^*c^*\cos\alpha^*\right)\right] \quad (3.51)$$

şeklinde yazılabilir. U_{ij} 'ler, angstrom mertebesinde, titreşim genliğinin kare ortalamasını temsil eden termal titreşim parametreleridir (Buerger, 1960).

3.8.6. Sönüm faktörü

Sönüm düzeltme faktörü kristalin mozaik yapısına bağlı olup, birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene sahiptir. İkincil sönüm, mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. İkincil sönüm katsayısı, bu şiddet azalmasını düzelteren katsayıdır. Kırınımına uğrayan ışınların şiddetlerindeki bu azalma, daha çok oldukça mükemmel kristallerde ve $\sin\theta/\lambda$ 'nın küçük değerlerinde, yüksek şiddetli yansımalar için gözlenir. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına eşdeğer olmasından dolayı, yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir. Eğer yansımalarda ikincil sönüm etkisi bazı yüksek şiddetli yansımalar için $|F_g| < |F_h|$ olursa, kristal yapı arıtımının son aşamasında dikkate alınabilir (Giaccovazzo, 1992).

3.8.7. Anormal saçılma etkisi

Bir kristal üzerine gelen X-ışınlarının dalga boyu kristaldeki atomlardan birinin soğurma aralığına düştüğünde saçılan X-ışınlarının fazı ve genliği normalden farklı olur. Bu olaya *anormal saçılma* denir. Saçılma faktörü, elektronun serbest elektron yada bağlı elektron olmasına göre değişim gösterir. Dolayısıyla anormal

saçılma faktörünün de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Eğer kullanılan X-ışınının dalga boyu kristaldeki atomların soğurma kenarına eşdeğer ise bu faktör önem kazanır.

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (3.52)$$

ifadesi anormal saçılmadan gelen katkıları içeren atomik saçılma faktörünü göstermektedir. Bu ifade de; f , atomik saçılma faktörü, f_0 , normal atomik saçılma faktörü, f' , anormal atomik saçılma faktörü (reel kısım), f'' , anormal atomik saçılma faktörü (sanal kısım), şeklindedir (Omar, 1975).

3.9. STOE IPDS II Kırınımometresi

Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II), tek kristal numunelerin yapı verilerini tayin etmek için kullanılan iki çemberli gonyometre ve görüntü plakasına sahip otomatik bir kırınımometredir (Şekil 3.18). Kullanılan karakteristik X-ışını ise MoK α 'dır ve döner kristal sabit detektör yöntemi ile çalışır.



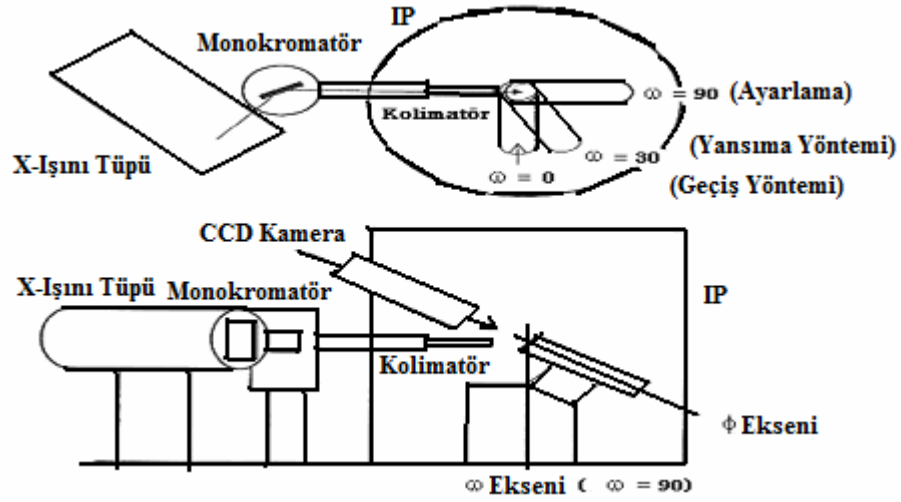
Şekil 3.18. STOE IPDS II Kırınımometresinin dış görünümü

3.9.1. İki eksenli gonyometre

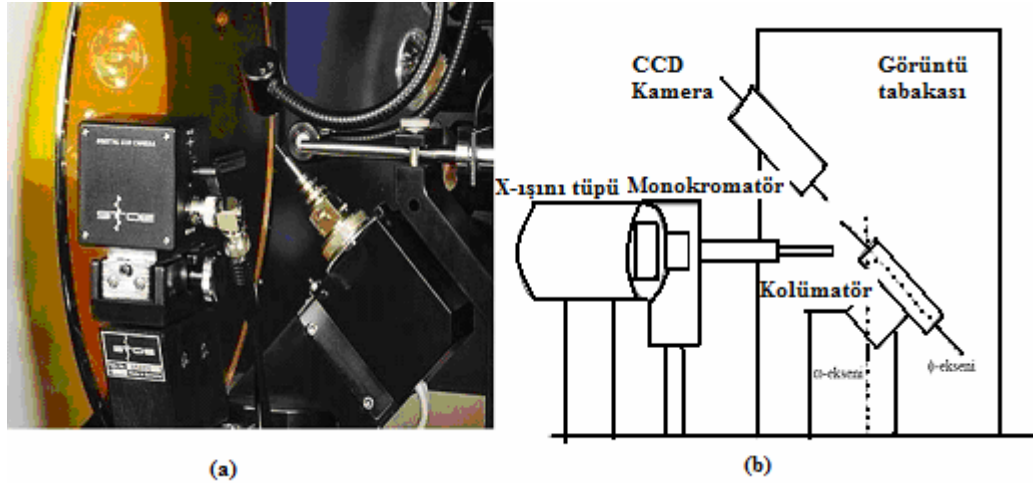
Gonyometre, verinin toplanması amacıyla kırınımometreye monte edilmiş olan, kristalin değişik açılarda dönebilmesini sağlamak amacıyla kırınımometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. STOE IPDS II kırınımometresinde iki eksenli gonyometreyi kullanırız (Şekil 3.19). Bu sistem şekilde görüldüğü gibidir. Bu sistemler çemberler ϕ ve ω dönme eksenlerine sahip olmakla, kristal düşey ω eksen

etrafında 0° den 180° ye kadar dönebilir. ϕ çemberi ω çemberi üzerine onunla 45° eğimli olacak şekilde vidalanmış olup, ϕ çemberi 0° den 360° ye kadar dönebilir.

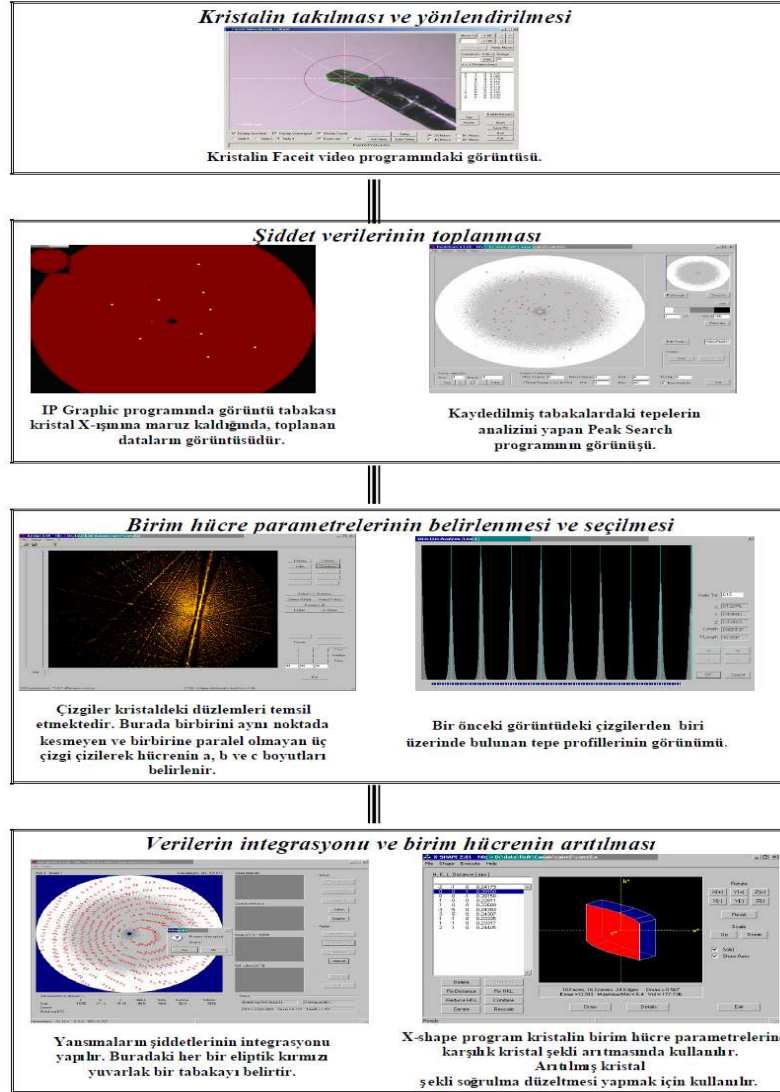
Mo, Cu ya da Ag radyasyonu verebilen X-ışınları kaynağı kırınımmetreye kolayca adapte edilebilmektedir. Cihazda küçük moleküler yapıları belirlemek için MoK α radyasyonu kullanılır. Monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır. CCD video kamerayla iki çemberli gonyometrenin kombinasyonu ve Faceit^{Video} yazılımı kristalin şekil ve büyüklüğünün tam olarak belirlenmesini sağlar.



Şekil 3.19. İki eksenli gonyometre (Stoe, 2002)



Şekil 3.20. Stoe IPDS II kırınımmetresinin fotoğrafı (a) ve Geometrisi (b)



Şekil 3.21. Veri toplama aşamaları

3.9.2. Image plate (görüntü tabakası)

STOE IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffractometer System) tek kristal kırınım metresini diğer kırınım metrelerden ayıran en önemli özelliği dedektör olarak görüntü plakasının (imaging plate) kullanımıyla 2-3 dakika gibi kısa bir zaman diliminde yüzlerce hkl şiddet verisinin toplanmasına imkan vermesidir. Bu kırınım metre ile $MoK\alpha$ X-ışınının kullanılması durumunda küçük molekül kristal yapılarla çalışılabilir gibi $CuK\alpha$ X-ışını kullanılarak büyük molekül kristal yapılarla da çalışılabilir.

Kristal üzerine X-ışını düşürüldüğünde, oluşacak yansımaların bu tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Burada kullanılan fosfor; Eu^{+2} iyonu katkılandırılmış $BaFBr$ 'dir. Burada kullanılan $BaFBr: Eu^{+2}$ kristali tetragonal bir yapıya sahip iyonik bir kristaldir. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay "optik uyarımlı ışıldama" dır.

"Optik uyarımlı ışıldama" mekanizması enerji seviye diyagramı ile 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 iyonun boş örgüsüne sıkışmasıyla oluşur. Şu ana kadar olan işlemler görüntü tabakasında görüntülerin oluşması içindir.

Tabakadaki görüntüler $He-Ne$ lazeriyle okunur. Görüntü tabakası kendi ekseni etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağıya doğru bir hareketle tabakadaki bütün görüntüleri okur ve bunları bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderir. Burada da veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür. Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. Görüntü tabakası görünür ışıkla aydınlatıldığında F merkezindeki elektronlar tekrar iletkenlik bandına çıkar ve burada Eu^{+2} iyonlarına dönüşürler. Eu^{+2} iyonlarındaki elektronların $5d$ enerji seviyesinden $4f$ enerji seviyesine geçişinde bir ışıldama meydana gelir. Bu olaya "Optik uyarımlı ışıldama" denir. Çizelge 3.1'de görüntü plakasının özellikleri görülmektedir.

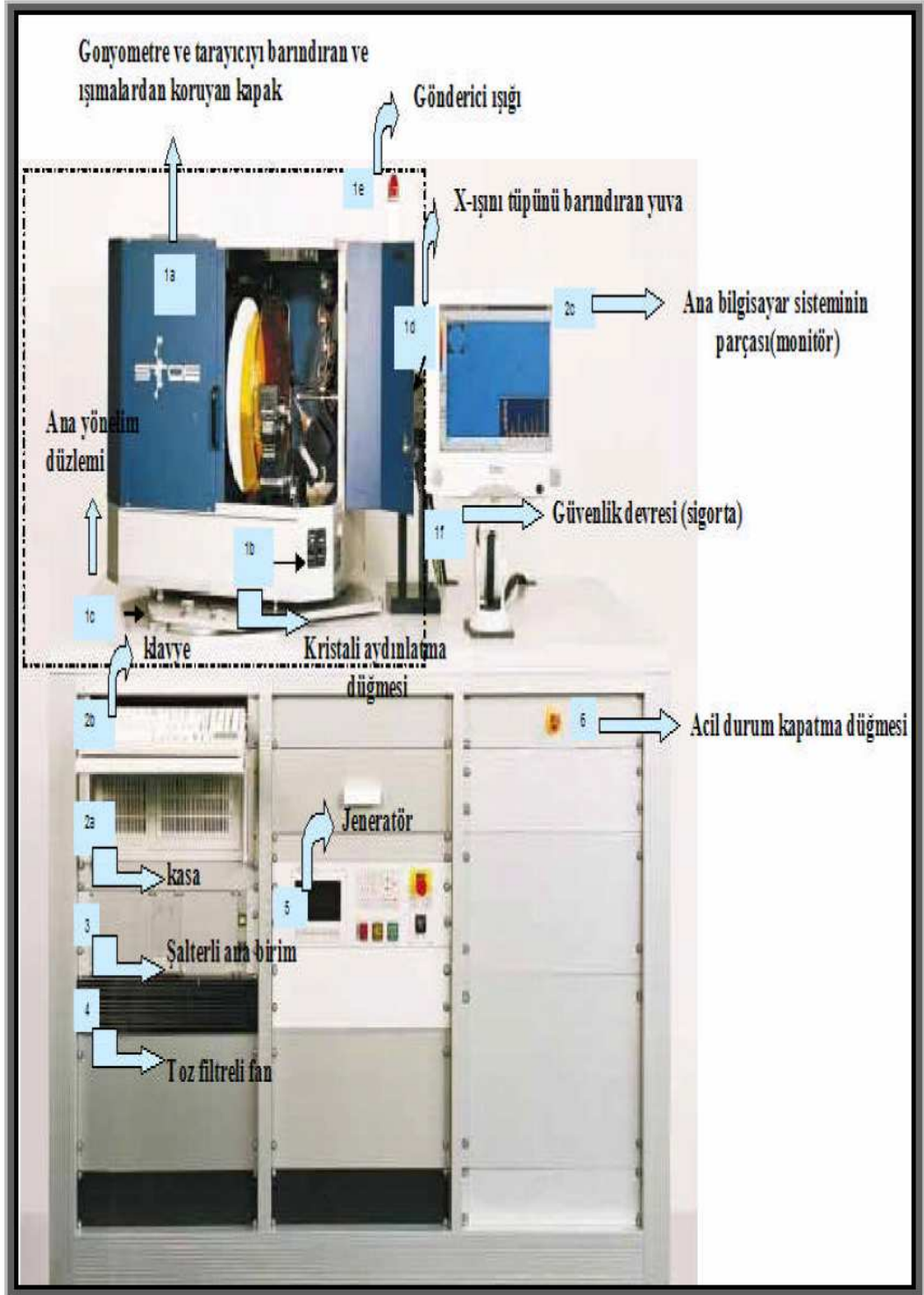
Çizelge 3.1. Görüntü Tabakasının Özellikleri

Özellik	Değer
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	2,2 MB
Büyüklüğü	
Görüntünün Ömrü	10 saat
Doğrusal Dinamik Aralık	1 : 105

Doğrusal dinamik aralık olarak bahsedilen olgu ise dedektörlerin X-ışınlarına olan hassaslığının bir ölçüsüdür. Yani, üzerine düşürülen X-ışını şiddetinin ne kadarını yansıtabildiğini gösterir. Dedektörlerden doğru verileri toplayabilmemiz için üzerine düşürülen ışığın şiddetiyle orantılı olarak kararmalıdır. Bu değer fotoğraf filminde 102 iken, görüntü tabakasında 105 civarındadır (Jones, 1996).

3.9.3. Kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına yerleştirilmesi

İncelenecek olan kristal gönderilen X-ışını demetinin içinde kalmalıdır. X-ışını demetinin çapı kolimatörlerle sınırlandırılır ve bizim kullandığımız en büyük kesitli gonyometrenin çapı 0.8 mm'dir. Bu nedenle kristalin boyutları 0.8 mm'den küçük olmalıdır. İdeal tek kristal boyutları 0.2-0.3 mm'dir. Ölçüm için uygun olan kristal ince bir cam çubuğun ucuna yapıştırılır ve bu cam çubuk gonyometre başına takılan metal iğneye (pin) sabitlenir. Metal iğne gonyometre başlığına takılır daha sonra gonyometre başlığı kırınımmetre içine yerleştirilir. Kristalin merkeze yerleştirilip yerleştirilmediğinden emin olmak gerekir. Emin olmak için video programı yardımıyla kristal Φ eksenini etrafında döndürülerek kontrol edilir. Eğer merkezden kayma varsa gonyometre başlığının yan ayarlayıcılarıyla kristal merkeze kaydırılır.



Şekil 3.22. STOE IPDS II kırınım metresinin dış görünümü ve çevre elemanları

3.9.4. Birim hücrenin belirlenmesi

Kristal diffraktometreye yerleştirildikten sonra üzerine X-ışını gönderilir. Bragg Kanununa uyan ışın demeti kırınım deseni oluşturur. Kırınım deseninde, tek noktada kesişmeyen ve birbirine paralel olmayan 3 çizgi seçilir. Belirlenen bu çizgilere ait birim hücre seçeneklerinden en uygun olanına karar verilerek birim hücre parametreleri hesaplanır.

3.10. Kristal Yapı Analizi

X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, atomik düzeyde kristal yapının ayrıntılı resminin elde edilmesidir. Atomların konumlarının bilinmesi ile atomlar arası mesafe, bağ açıları ve moleküler yapının diğer özellikleri hesaplanabilir. Sıradan bir optik ya da elektron mikroskobunda cisim tarafından saçılan ışına bir mercek sistemi tarafından toplanır. Bu şekilde cismin bir görüntüsü alınmış olur. Atomlardan saçılan X-ışınları ise bir görüntü oluşturabilmek için yeniden odaklanamaz. Bilinmeyen bir yapının tayini üç adımda gerçekleştirilir:

- Birim hücre boyutlarının deneysel ölçümü ve kristalde kırınıma uğrayan demetlerin büyük bir kısmının şiddetlerinin ölçümü yapılır.
- Bir atomik düzenleniş belirlenir. Kırınım maksimumlarının şiddetleri bu düzenlenişe göre hesap edilir.
- Ölçülen şiddetler ile belirlenen düzenlenişe ait şiddetler arasındaki uyum değerlendirilip, yapılan gözlemler hata limitleri arasında kalana kadar işlemlere devam edilir.

3.10.1. Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu

Üç boyutlu bir kristalin görüntüsünü oluşturmak için Fourier serileri kullanılır. Fourier serileri; düzenli periyodik fonksiyonlara uygulanabilir. Kristallerin periyodik olmaları nedeni ile elektron yoğunluğu fonksiyonu, Fourier serileri türünden yazılabilir. Birim hacimdeki elektron sayısı ya da x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.53)$$

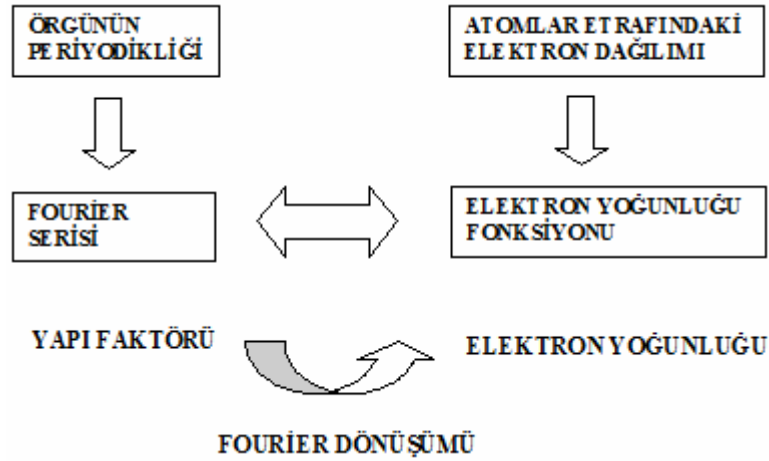
ile verilir. Burada F_{hkl} , h , k , l seti için yapı faktörü, V birim hücre hacmidir. Bu durumda yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (3.54)$$

olarak yazılabilir. O halde gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları, ters örgü uzayında yapı faktörlerine karşı gelmektedir. Yapı faktörü için verilen eşitlik (3.53) kullanılırsa elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (3.55)$$

olacaktır. Bu durumda, yapı faktörü genliği ve faz açısı bilinirse x , y , z noktasındaki elektron yoğunluğu bulunabilir. Bu şekilde üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları elde edilmiş olacaktır. Bu haritalarda elde edilen piklerden atom konumları belirlenebilir. Elektron yoğunluk haritalarının genel özellikleri, yapı faktörü genliklerinden çok faz açısına bağlıdır. X-ışını kırınımı deneyleri ile yapı faktörünün genliği direkt olarak elde edilebilir. Ancak faz açısının doğrudan deneysel olarak elde edilmesi mümkün değildir. Fourier sentezi ile elektron yoğunluğu arasındaki bağı şematik olarak Şekil. 3.23'te gösterebiliriz.



Şekil 3.23. Fourier sentezi ve elektron yoğunluğu

Yapı faktörünün genlikleri ve fazları bilinirse kristal yapı çözümlenebilir. Yapı faktörünün genliği, şiddet verilerinden elde edilebilir fakat $\phi(hkl)$ fazı deneysel olarak ölçülemediğinden karşımıza faz problemi olarak çıkar. Faz sorununu

çözümlemede birkaç yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi; çalışmalarımızda fazların bulunması için kullandığımız Direkt Yöntemlerdir diğerleri ise Patterson Yöntemi, Ağır Atom Yöntemi olarak tanımlanabilir. Sonuç olarak elde edilen elektron yoğunluğu haritalarından bulunan piklerin yerleri atom konumlarını belirlemede kullanılır.

3.10.2. Faz problemi

Kristal yapıyı çözmek demek, kristal yapı içindeki atomların birim hücre içindeki konumlarını ve ısısal titreşim parametrelerini bulmak demektir. X-ışınları kırınım şiddetleri toplanıp yapı çözümlemesine geçmeden önce, şiddet verilerine geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapılır. Düzeltme faktörlerinin şiddetlere uygulanması sonucunda elde edilen yapı faktörlerinden elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonları bulunur. Atomları, elektron yoğunluğunun en fazla olduğu konumlarda bulunurlar. Dolayısıyla atomların yerlerine, Fourier sentezi ile verilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonundan yararlanarak ulaşabiliriz. Fourier sentezi ile verilen elektron yoğunluğu fonksiyonu aşağıdaki gibidir,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.56)$$

burada V Birim hücre hacmi, $F(hkl)$ (hkl) düzlemine ait yapı faktörüdür. Bilindiği gibi yapı faktörü Fourier katsayıları olup kompleksdir, genlik ve faz ile tanımlanır.

$$F_{hkl} = \sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp i\phi(hkl) \quad (3.57)$$

buraya faz ifadesinin gelmesi, birim hücre içindeki atomların farklı konumlarda olmasından kaynaklanır. Yapı faktöründeki ϕ (hkl) faz farkı deneysel olarak bulunamaz. Bu soruna, yani faz verileri olmadığından kristal yapının çözümlenememesine, faz problemi adı verilir. Buradan da kristal yapının çözümlenmesinin faz probleminin çözülmesine bağlı olduğu görülür. Asıl amaç kristal yapının elde edilmesidir. Dolayısıyla burada ortaya çıkan faz problemi çözümlenmelidir. Bu aşamada, yani fazların bulunmasında en iyi sonucu veren Direkt Yöntemler kullanılır. Şiddet verileri ile direkt olarak matematiksel yöntemlerle ϕ (hkl) fazlarını bulmaya çalışan bu yöntemde

- Uzay grubunun özelliklerinden, güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında eşitsizlikler oluşturulur.
- Bu eşitsizliklerden fazlar arası bağıntılar bulunur (Bu bağıntıların çokluğu sonuca yaklaşmayı sağlar).
- Seçilen yansımaların faz ve başlangıç noktaları sabit tutulur (Bu yansıma ve fazlar başlangıç noktasını belirlerler).
- Bunlardan yeni fazlar hesaplanabilir (Hesaplanan fazlar başlangıç faz kümesi olurlar).
- Yapıdaki bilinmeyen fazlar, başlangıç kümesindeki fazların olasılık yöntemleri ile hesaplanan faz bağıntıları sonucu hesaplanabilir.

3.10.3. Direkt yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel eşitsizlikler yardımı ile gözlenen genliklerden yararlanılarak faz bilgilerini direkt elde etmeye çalışan bir yöntemdir. Genelde dalganın fazı ve genliği bağımsız niceliklerdir. X-ışını kırınımında iki nicelikle bağlantı kurmanın mümkün olduğunu anlamak için elektron yoğunluğu fonksiyonun iki önemli özelliğini göz önünde bulundurmak gerekir:

- Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir, $\rho(r) \geq 0$
- Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklindedir, diğer yerlerde ise sifıra yakın değerler alır.

Deneyler, faz bilgilerini içermeksizin, kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddet verileri hakkında bilgi verir. Dolayısıyla bu sorunun aşılması için bir takım kuramsal çalimsalar aracılığıyla başarılabilmiştir. Faz sorununun aşılmasına yönelik ilk çalışmalar 1940'ların sonlarında ortaya kondu (Harker, 1948). Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetrik merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanılarak fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasında yardımcı oldular. Ancak sınırlı bir kullanım alanına sahiptiler. Bu yüzden faz sorununa doyurucu yanıtlar sunmaktan uzaktılar. 1950'de Hauptmann ve Karle bu eşitsizlikleri determinantsal denklemler şekline getirerek,

şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden fazlaların nasıl elde edilebileceğini gösterdiler.

Direkt yöntemlerin temelinde yer alan diğer bir varsayımda 1952’de Sayre tarafından ortaya atılan “eşit atom modelidir”. Bu modelde, Sayre birbiriyle etkileşmeyen özdeş atomlar için elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı düşüncesini ileri sürdü. Direkt yöntemlerle yapılan hesaplamalarda, hareketli olmayan atomların yapı faktörleri kullanılır. Bu tür atomların saçılma faktörü bütün yansımalar için aynıdır ve saçılma açısının artmasıyla yapı faktörlerinin azalma eğilimi ortadan kalkar (Giacovazzo, 1995).

3.10.4. Birimsel (U) ve normalize (E) yapı faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve $Z=F(000)$ atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z ’den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (3.58)$$

şeklinde yazılabilir (Stout, 1989). Direkt yöntemlerde $F(hkl)$ yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan $U(hkl)$ birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (3.59)$$

şeklindedir. Birimsel yapı faktörü $|U(hkl)|^2 \leq 1$ sağlar. Eğer n_j (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.60)$$

alınırsa U_h ($h=hkl$) birimsel yapı faktörü, F_h yapı faktörüne benzer olarak;

$$U_{\vec{h}} = \sum n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad (3.61)$$

şeklinde ifade edilebilir. Birimsel saçılma faktörü n_j ;

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (3.62)$$

şartını sağlar. Direkt yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi de normalize yapı faktörüdür. Normalize yapı faktörü E_h , yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek, θ 'ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar.

$$\left| E_h \right| = \frac{\left| F_h \right|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (3.63)$$

E_h yapı faktörü tüm θ değerleri için;

$$\left\langle \left| E_h \right|^2 \right\rangle = 1 \quad (3.64)$$

özelliğine sahiptir. eşitlik 3.63'teki ε , uzay grubu sönümlerine bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. Bütün nokta grupları için verilen bu değerler, Iwosaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımıyla belirlenebilir (Iwosaki, 1977). Simetri merkezli kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı simetri merkezli olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu yüzden kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı, E değerinin dağılımı incelenerek de anlaşılabilir.

Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_1(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(\frac{-|E|^2}{2}\right) \quad (3.65)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise;

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (3.66)$$

şeklinde verilmelidir.

3.10.5. Sayre denklemi

Sayre, Cochran ve Zachariasen birbirinden bağımsız olarak geliştirdikleri yöntemlerle çok önemli ipuçları ortaya çıkardılar. Bu çalışmalar arasında en önemli olanı Sayre'nin işaret bulma yöntemidir. Sayre; atomların tamamı özdeş ve birbirleri

ile etkileşmedikleri durum için elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ile elektron yoğunluğunun karesi $\rho^2(\mathbf{r})$ arasındaki benzerlikten yola çıkarak; hem merkezi simetrik olan hem de merkezi simetrik olmayan yapılar için geçerli olan ve

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (3.67)$$

şeklinde ifade edilen Sayre denklemini önerdi. Bu eşitlikten açıkça görüleceği gibi bir saçılma kendisinden başka saçılma terimlerine de bağlıdır. Bu denklemin her iki tarafı $F-h$ ile çarpılırsa;

$$|F_h|^2 = \left(\frac{\theta_h}{V} \right) \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| \exp[i(\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k})] \quad (3.68)$$

elde edilir. $|F_h|$ 'nın büyük değerleri için denklem gerçek ve pozitif olacaktır. $|F_h|$ ve $|F_{h-k}|$ büyük değerlere sahipse;

$$\Phi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k} \cong 0 \quad (3.69)$$

olur. Merkezi simetrik yapılar için

$$S(-\mathbf{h})S(\mathbf{k})S(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \cong + \quad (3.70)$$

şekline dönüşür. Burada $S(\mathbf{h})$ \mathbf{h} yansımalarının işaretini temsil eder (Giacovazzo, 1992). Fazların genel tanımı $2\pi(hx + ky + lz)$ olduğuna göre, x , y , z hücredeki bir atomun orijin olarak seçilen bir noktaya göre koordinatlardır. Fazlarda bu noktaya göre belirlenir. Faz probleminde karşılaşılan zorluklardan birisi de, simetri elemanları ve hücrenin tüm içeriğine göre birim hücrenin orijini 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 karakterlerine sahip olan alternatif orijinler arasında kaymalarla değişmeyen belirli faz kombinasyonları vardır ve bunlar da yapı yarı değişmezleri olarak adlandırılırlar (Stout, 1989). Sayre bağıntısı, Karle ve Hauptman tarafından determinantsal eşitsizliklerin hem simetri merkezi olan hem de simetri merkezi olmayan yapılara uygulanması ile geliştirilmiştir. Simetri merkezi olmayan yapıların fazları için eşitlik 3.70'de verilen Sayre bağıntısı normalize yapı faktörleri cinsinden sanal ve gerçel kısımlara ayrılırsa;

$$|E_h| \sin \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (3.71)$$

$$|E_h| \cos \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (3.72)$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin[\phi_k + \phi_{h-k}]}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos[\phi_k + \phi_{h-k}]} \quad (3.73)$$

elde edilir. Bu bağıntı, simetri merkezi olmayan yapılar için faz hesaplamada çok önemli olan “tanjant bağıntısıdır”.

3.10.6 Orijin belirleme

Kristal yapıyı tayin edebilmek için atomik konumların bazı referans noktalarına göre tanımlanması gerekmektedir. Bir eksen takımı birim hücrede orijin olarak belirlenen bir noktaya yerleştirilir. Birim hücre içerisinde farklı uzay grupları için orijin olarak seçilebilecek noktalar International Tables Volume IV’de verilmiştir. Orijin simetri merkezinde seçilirse yapı faktörlerinin fazlarının tamamı 0° ya da 180° olacaktır. Orijinin konumu bir simetri merkezinden diğerine kaydırılırsa bu fazları etkilemektedir. Orijinin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlar ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlar ‘yapı değişmezleri’ olarak tanımlanır. Orijin değişiminden bağımsız ancak orijinin ötelenmesinden etkilenen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara ise ‘yapı-yarı değişmezleri’ adı verilir.

3.10.7. Patterson yöntemi

Fourier teorisi ve X-ışınları kırınımı arasındaki bağlantı ilk olarak 1915 yılında anlaşılmasına rağmen bunun pratik kullanımı 1930’lu yıllara kadar mümkün olmamıştır. Bu yıllarda birimsel yapı faktörü tanımlanarak atomların birer noktasal saçıcı olduğu kabul edilmiştir. Patterson fonksiyonu 1934’de A. Linda Patterson

tarafından öne sürülmüştür. Toz ve sıvılardaki daha önce yapılan radyal dağılım fonksiyonları üzerine yapılan çalışmalardan ilham almıştır.

Patterson fonksiyonu bir kristal yapıda atomlar arasındaki mümkün tüm vektörleri gösteren bir haritadır. 1930 ve 1950 yılları arasında küçük moleküllerin kristal yapılarının belirlenmesinde Patterson metodu devrim niteliğini taşıırken, günümüzde direkt metotlar küçük organik kristallerin yapılarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu tür yapıların direkt metotlarla çözülmesi zorluk arz ettiği zaman da Patterson metodu kullanılabilir. Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde etmekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (3.74)$$

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 olabilmesi 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 yoğunluğunu gösterecek şekilde, bu durumda Denk. 4.4'ün birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (3.75)$$

$u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $w = z_1 - z_2$ 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 yönteminde 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, bir birim hücrede $N^2 - N$ tane Patterson tepesi mevcuttur (Stout, 1989).

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,

$$\frac{\sum Z^2 a}{\sum Z^2 h} \approx 1 \quad (3.76)$$

şeklinde bir orantı bulunur (Stout, 1989).

3.11. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı analizi çalışmalarının ilk aşamasında atomların birçoğunun yeri belirlenerek model yapı oluşturulur. Atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerinin belirlenmesi için arıtım aşamasına geçilir. Arıtım aşamasına geçirilmeden önce model yapılar için R_1 değerlerine bakılır. Bu aşamadaki R_1 değerleri model yapının güvenilirlik faktörü, arıtım işlemine geçilmesinin gerekip gerekmediği hakkında bilgiler verir.

Wilson, doğru sayı ve türdeki atomların birim hücre içerisinde rasgele koordinatlara yerleşmesi durumunda güvenilirlik faktörünün olası değerliklerinin;

a) Simetri merkezli kristaller için,

$$R_1 = 2(\sqrt{2} - 1) \cong 0.828 \quad (3.77)$$

b) Simetri merkezine sahip olmayan kristaller için,

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \cong 0.586 \quad (3.78)$$

olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten aynı zamanda,

$$R_1 = \sqrt{2}R_1 \quad (3.79)$$

olacağı sonucuna da varılır. Bu sonuçlardan yola çıkarak model yapı için, arıtım işlemine geçmeden önce, güvenilirlik faktörüne bakılır. Eğer;

a) Simetri merkezli kristaller için,

$$R_1 < 0.40$$

b) Simetri merkezine sahip olmayan kristaller için,

$$R_1 < 0.30$$

ise, atomların yaklaşık olarak yerleştiklerine karar verildikten sonra arıtım aşamasına geçilir. Arıtım aşamasında model yapının ideal yapıya ulaşması için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilip yorumlanması gerekmektedir. Gerçek yapıya ulaşılmasını engelleyen eksiklikleri giderilmesini sağlamak, çözümleme sırasında ulaşılmayan atomların birim hücre içerisindeki konumlarını ve sıcaklık parametrelerinin en uygun değerlerinin belirlenmesi için arıtım işlemi yapılır. Arıtım işlemiyle yapı çözümü sırasında konumları bulunmayan hidrojen gibi hafif atomların ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir. Bir sonraki adım hidrojen atomlarının konumlarının tespit edilmesi ve model yapı ile gerçek yapı arasındaki uyumun maksimum seviyede elde edilmesidir. Yapı arıtım işleminde kullanılan en yaygın yöntemler “En Küçük Kareler Yöntemi” ve “Fark Fourier Sentezi”dir.

3.11.1. En küçük kareler yöntemi

Fiziksel bir büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen bu büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yaparak hatalar en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine en küçük kareler yöntemi denir. Bu yöntemin amacı, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasını sağlamaktır. Yapı arıtımı sırasında parametrelerde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı

faktörleri değerlerine yaklaştırılır. Gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark $(\Delta F = |F_g| - |F_h|)$, $W(hkl)$ ise $F_g(hkl)$ değerlerinin ağırlık faktörü olmak üzere,

$$\Phi = \sum_{hkl} W(hkl) [\Delta |F(hkl)|]^2 \quad (3.80)$$

bağıntısı ile verilir. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, atom parametreleri önerilen model için en iyi değerleri ifade eder. İyi bir arıtım için yansıma sayısının arıtılacak parametre sayısından çok büyük olması gerekir. İncelenen kristallerin yapılarını arıtmak için SHELXL97 yapı arıtım programında ağırlık faktörü olarak $W(hkl)$ ağırlık faktörü,

$$W = \frac{q}{[\rho^2(F_g)^2 + (a.p)^2 + b.p + d + e.\sin\theta]} \quad (3.81)$$

bağıntısı ile verilir. Bağıntıda, $p = \frac{F_g^2 + 2F_h^2}{3}$ şeklinde olup a , b , d ve e yapının durumuna bağlı değerler alan katsayılardır (Sheldrick,1993). Burada a ve arıtım sonuna kadar sırasıyla 0.1 ve 0 olarak alınır. σ gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmadır (Buerger, 1960).

$$\sigma(F_{hkl}) = F_g - F_h \quad (3.82)$$

şeklinde gösterilir.

3.11.2. Fark Fourier sentezi

Çözüme ulaşılması güç olan zorluk derecesi yüksek yapılarda, Fourier sentezinin yetersiz kaldığı gözlemlenen bir durumdur. Bu özel durumlar aşağıda belirtildiği gibidir.

- Tümüyle yanlış konumda bulunan atomların, Fourier süreciyle doğru olan kesirli koordinatlara dönme eğiliminde bulunmaları,
- Doğru konumlarda bulunan atomlara yanlış atom numaralarının tahsis edildiği durumlarda, örneğin karbon için azot ya da yanlış değerlendirilen sıcaklık faktörü, durumlarında,
- Kesirli koordinatlardaki küçük düzeltmelerin Fourier haritası ile mümkün olamaması durumlarında,

Bu durumlarda Fark Fourier Sentezi önem kazanmaktadır. Birim hücrede (x, y, z) koordinatındaki elektron yoğunluğu Eşitlik 3.4'teki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.83)$$

Fark Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenmektedir. Gözlemlenen elektron yoğunluğu eşitlik 3.84 ve hesaplanan elektron yoğunluğu eşitlik 3.85 kullanılarak eşitlik 3.86 elde edilir.

$$\rho_g(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_g(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.84)$$

$$\rho_h(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_h(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.85)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r}) \quad (3.86)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} [F_g(hkl) - F_h(hkl)] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.87)$$

ya da

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_g(hkl)| - |F_h(hkl)|) \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi] \quad (3.88)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, F_g ve F_h sırasıyla gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri olmak üzere V , hacim, ϕ ise faz farkıdır. Aynı ayrı her bir nokta için hesaplamalar yapıp eşitlik 3.85'in sağlandığı gerekçesiyle fark Fourier sentezi oldukça doğru bir sentezdir. Fark Fourier Sentezinde özetle;

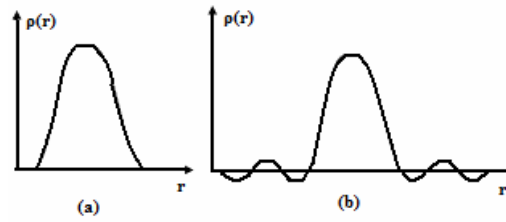
Atomlar doğru konumdan sapsmış ise; yapıda önerilen bir atomun konumu yaklaşık olarak doğru olmasına karşın, konumda küçük bir dx düzeltmesi gerekebilir. Bu durum önerilen atom konumunda $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r})$ 'ın eğimini verir. Bu durumda $\rho_h(\vec{r})$ 'yi $\rho_g(\vec{r})$ ile uyumlu hale getirmek için atom eğime doğru hareket ettirilmelidir.

F_g 'lerin ölçeği çok büyük ise; Bu durum $\rho_g(\vec{r})$ değerlerinin $\rho_h(\vec{r})$ değerlerinden sistematik olarak büyük olmasına neden olacağından, atomik

merkezde $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r})$ değeri pozitif olacaktır. Önerilen atom konumlarının çoğu $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r})$ 'in pozitif bölgelerine düştüğü zaman F_g ölçeğinin büyük bir olasılıkla çok büyük olması anlamındadır. Aynı şekilde, eğer önerilen atomlar $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r})$ 'in negatif bölgelerinde yer almışlar ise F_g ölçeğinin büyük bir olasılıkla çok küçük olduğu düşünülebilir. Bu durumda ölçek faktörü uygun şekilde değiştirilerek arıtıma devam edilir.

İzotropik sıcaklık faktörünün etkisi; F_h değerlerini hesaplamakta kullanılan izotropik sıcaklık faktörleri çok büyük ise, $\rho_h(\vec{r})$ değerleri $\rho_g(\vec{r})$ değerlerine göre çok daha yaygın görülecektir. Şekil 3.24'e göre bunun etkisi sonucu atomik merkezde $\Delta\rho(\vec{r})$ değerleri pozitif olurken, merkezden belirli bir uzaklıkta ise negatif olacaktır. F_h hesaplanırken eğer sıcaklık faktörleri çok küçük yapılmış ise bunun tersi bir durum görülür.

Anizotropik sıcaklık faktörünün etkisi; normal olarak Fourier yöntemleri ile arıtıma başlandığında bütün atomlara uygulanan izotropik bir sıcaklık faktörünün olduğu kabul edilir. Anizotropik etki phsp da kendini gösterir. Böylece, anizotropik titreşim dikkate alınmadığında, $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_g(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r})$ haritası anizotropik hareketin bir karakteristiği olan kuadrapol türü bir görünüme sahip olur, çünkü $\rho_h(\vec{r})$ elektron yoğunluğu dairesel bir görünüme sahip iken, anizotropik etkiden dolayı $\rho_g(\vec{r})$ elektron yoğunluğu elipsoitler şeklinde olur. Bu iki elektron yoğunluğunu farkı ise dört kutuplu bir görünüme sahip olur (Giaccovazzo, 1992).



Şekil 3.24. a) Gerçek elektron yoğunluğu b) Hesaplanan elektron yoğunluğu

Başka bir değişle $\Delta\rho$ için iki durum incelenir. Eğer $\Delta\rho = 0$ ise ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşittir. Yani öngörülen yapı ile gerçek yapı uyumludur, Fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmez. $\Delta\rho \neq 0$ ise bu durumda yapı da tanımlanmamış atomlar olabilir, Fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenir (Cochran, 1948).

3.11.3. Yapı çözümünde doğruluk kriterleri

Sonucun güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R hesaplanır. X-ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirtilen güvenilirlik çarpanı değerleri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_g(hkl)| - |F_h(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_g(hkl)|} \quad (3.89)$$

şeklinde tanımlanır. Yapı tayininin doğruluğunun bir göstergesi olan R , ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörleri genliklerinin farklarını içerdiği, yapı tayininin güvenilirlik parametresidir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R 'nin değerinin 0.07'den ve atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekmektedir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur. Çözülen yapının doğruluğunu gösteren diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör ile hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması amaçlanır. En küçük kareler yönteminde R 'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak R_w türetilir (Fair,1990).

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_g(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left(|F_g(hkl)|^2 \right)}} \quad (3.90)$$

Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır.

Yapıların doğruluk derecesini gösteren diğer bir kriter, yerleştirme faktörü

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left\{ |F_g(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2 \right\}}{n - m}} \quad (3.91)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte n arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı, m toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda $S \approx 1$ civarında olması istenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir. Ayrıca yapıyı hassas olarak belirlemek için, standart sapma, koordinatlar için 0.001'den, bağ uzunluğu için 0.01 Å'dan ve açılar için 1°den küçük olmalıdır. Termal titreşim parametrelerinin ise ağır atomlar için 0.03-0.15 aralığında olması gerekmektedir. Deneysel şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını belirlemek için R_{int} ve R_{sigma} değerlerinden yararlanılır (Fair, 1990). Bu değerler,

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} \left| F_g^2(hkl) - F_{g(ortalama)}(hkl) \right|}{\sum_{hkl} \left| F_g^2(hkl) \right|} \quad (3.92)$$

ve

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} \left| \sigma(F_g^2(hkl)) \right|}{\sum_{hkl} \left| F_g^2(hkl) \right|} \quad (3.93)$$

ifadeleri yardımı ile hesaplanır. R_{int} ve R_{sigma} değerlerinin sıfıra yakın küçük değerlere ulaşip ulaşmaması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerini iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesidir. Yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olabilmesi için bu değerlerin sıfıra yakın değerlerde olmaları gerekmektedir.

Bu kriterler arasında en önemlisi deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki uyumu gösteren ve kristalografi de 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.

Yapının doğruluğunu belirleyen bir başka kriter ise “ağırlıklı güvenilirlik faktörü” dür. 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 Rw , güvenilirlik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir.

Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter “uyum faktörü”dür. S ile gösterilen bu faktörün değeri arıtım sonunda değerinin 1 değerinden sapsması yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Elektron yoğunluğu haritalarındaki artık yük değerlerinin küçük değerlerde ($1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 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 0.01\AA ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçiminde çözüldüğünün göstergesidir. Bunlardan başka, $\Delta\rho_{\max} < 1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} > -1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ şartlarının sağlanıp sağlanmadığına bakılır.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Araştırma Bulguları

4.1.1. Yapı I: (N, N' – bis(3,5-di-tert-bütilsalisiliden) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl (VII) [C₃₈H₆₃N₂O₅U]

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Eşraf TAŞ'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Kristal örneğin sentezi ve kimyasal şeması ile ilgili bilgiler bölüm 3'de verilmiştir.

Kristal örneğin X- ışını kırınım metresi ile verisi toplanarak 0,4 x 0,3 x 0,2 (mm) boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek, STOE IPDS-II kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplandı. Toplam 53829 yansıma toplanmış ve 7666 bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 5427 yansıma arıtımda kullanıldı. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla, WinGX paket programı altındaki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapıldı. Yapı analizinde Patterson Yöntemi kullanıldı. Elde edilen genel bilgiler ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verildi.

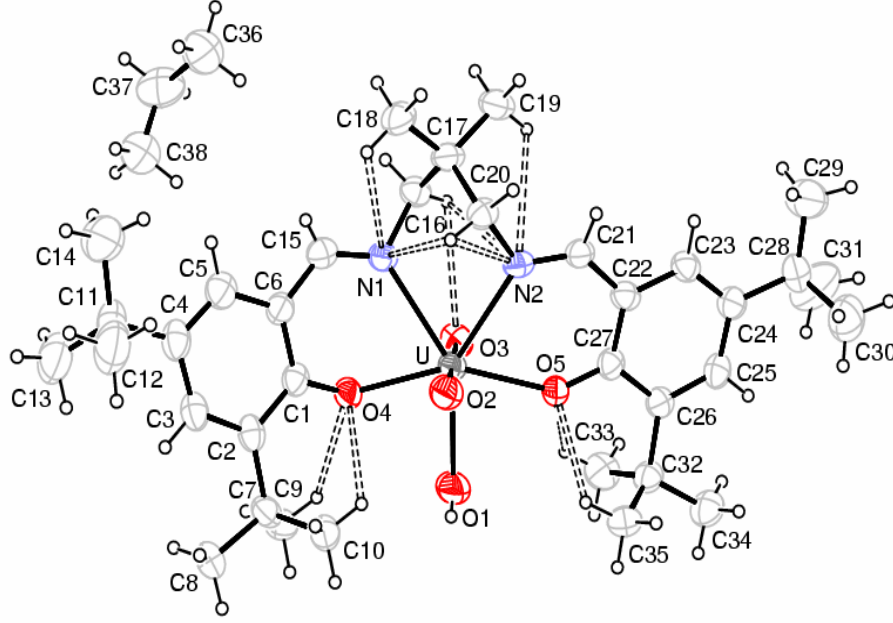
SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak için arıtım işlemi gerçekleştirildi. Bu kompleksle ilgili olarak 5427 yansıma için tam-matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri kullanıldı. Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla, 0,084 ve 0,042 olarak bulundu.

(N,N'–bis(3,5-di-tert-butylysalicylidene) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl (VII) molekülünün numaralandırılmış ORTEP III görünümü Şekil 4.2' de verilmiştir. Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı. Tamamı bağlı oldukları karbon atomlarının konumları (C-H=0.95 Å) ve

ıslıl titreşimlerine ($U_{izo}=1.2U_{izo}(C)$) göre sabitlendi. Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{max}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{min}$) elektron yoğunlukları sırasıyla 0,494 ve -0,663 $e\text{\AA}^{-3}$ olarak ölçüldü. Ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım işleminin doğru olduğunun göstergeleridir. Yapı analizi sonucunda ulaşılan bilgiler (atomik kesirsel koordinatlar, ıslıl titreşim parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, bükülme açıları ve kristal yapıya ait atomik etkileşimler) Çizelge 4.2-4.7’de sıra ile verildi.

Çizelge 4.1. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar

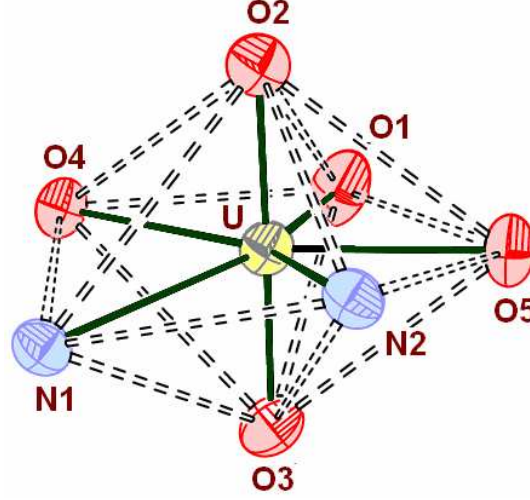
Kristal Bilgisi	Kimyasal formül		$C_{38}H_{63}N_2O_5U$		
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)		866.0		
	Kristal sistemi/ Uzay grubu		Monoklinik / $P2_1/n(14)$		
	Birim hücre parametreleri	a= 15.5501(6) Å	b=12.0559(5) Å	c=21.5158(8) Å	
			$\beta=103.186(3)^\circ$		
	Birim hücre hacmi(\AA^3)/molekül sayısı		3927.2(3) / 4		
	Yoğunluk D_x (g/cm ³)		1.46		
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)		4.174		
Renk, Biçim, Boyut (mm)		Sarı, Prizmatik, 0.4x0.3x0.2			
Veri toplama bilgisi	STOE IPDS-II Kırınım metre		w/2 θ		
	$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)		2.0 – 27.1		
	X-ışını kaynağı ve dalgaboyu		MoK α , 0.71073 Å		
	Ölçülen yansıma sayısı		53829		
	Bağımsız yansıma sayısı		7666		
	h, k , l aralıkları		-19 \leq h \leq 19, -15 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27		
	Soğurma düzeltmesi		İntegrasyon		
	Geçirgenlik faktörü T_{min} , T_{max} (%)		0.1646, 0.4438		
R_{int}		0.1070			
Verilerin Arıtımı	Kullanılan yansıma sayısı ($I \geq 2\sigma(I)$)		5427		
	Parametre sayısı		400		
	(000) yansıması için F yapı faktörü		1748		
	R, wR, S		0.042, 0.084, 1.017		
	$\Delta\rho_{min}$, $\Delta\rho_{max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)		-0.663, 0.494		
Ağırlık fonksiyonu	$w=1/[\sigma^2(Fo^2) + (0.0442P)^2 + 0.0000P]$ ve $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$				



Şekil 4.1. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksinin ORTEP III çizimi elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir

(N,N'-bis(3,5-di-tert-bütülsalisiliden) 2-dimethyl1,3-diaminopropane) uranyl (VII) kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III gösterimi Şekil 4.1 'de verilmiştir. Moleküler yapıda kimyasal sentez zamanında yapıya girmiş $(CH_3)_2CH_2$ gibi bir safsızlığa raslandı. Bu kristal yapı içerisinde hapsolmuş molekül dışında bir fazlalıktır. (N,N'-bis(3,5-di-tert-bütülsalisiliden) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl (VII) kompleksinin moleküler yapısında uranyum atomu beş oksijen ve iki azot atomu ile hafif çarpık pentagonal bipyramidal olarak ifade edilen geometri oluşturmuştur. Bu yapıyı gösteren geometrik ORTEP III gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Koordinasyona bağlı 3,5-di-tert-bütülsalisiliden) 2-dimethyl ladanları cis-izomerine sahiptir. Uranyum atomu O(2) ve O(3) atomları ile sırasıyla 1.755(4) ve 1.757(5) Å bağ uzunlukları ile çift bağ oluştururken O(1), O(4) ve O(5) atomları ile sırasıyla 2.540(4), 2.278(3) ve 2.235(3) Å bağ uzunlukları ile tek bağ yapmaktadır. Yine uranyum atomu koordinasyondaki N(1) ve N(2) azot atomları da 2.565(4) ve 2.572(4) Å bağ uzunlukları ile bağlıdır. O(2)-U-O(3) bağ açısı 178.87° olarak ölçüldü. Bu çalışmaya benzer yapılar (O-U-O bağ açısı 178.39° Shvareva, 2005) yakın değerler vermektedir. O(1)-O(4)-N(1)-N(2)-O(5) atomları pentagonal

piramidlerin taban düzlemini oluşturmaya çalışırken N(1) atomu bu düzlemden - 0.297 Å maksimum sapma göstermiştir.



Şekil 4.2. $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ kompleksinin pentagonal bipyramidal koordinasyonunun ORTEP III görünümü

Moleküler yapıda iki aromatik halka (D(1):C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6) ve D(2): C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26)-C(27)) arasında ki dihedral açı $24.0(2)^\circ$ olarak ölçüldü. U-O(4)-C(1)-C(6)-C(15)-N(1) ve U-N(2)-C(22)-C(23)-C(27)-O(5) atomlarından oluşan geometrik yapı yarım kayık geometrisidir (Cremer,1974). Burada U-O(4)-N(1) (D(3))ve O(4)-C(1)-C(6)-C(15)-N(1) (D(4)) düzlemleri arasındaki dihedral açı $26.9(1)^\circ$ iken U-N(2)-O(5) (D(5))ve N(2)-C(22)-C(23)-C(27)-O(5) (D(6)) düzlemleri arasındaki dihedral açı da $16.8(2)^\circ$ 'dir. D(4)-D(6) ve D(3)-D(5) düzlemleri arasındaki açıda sırasıyla $17.7(1)^\circ$ ve $46.4(1)^\circ$ olarak ölçüldü.

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde tert geometrilerindeki metil gruplarının ısıl titreşimlerinin diğer atomların ısıl titreşimlerinden daha büyük olduğu dikkat çekmektedir. Bu atomlarla ilgili disorder araştırması yapılmasına karşın ilgili atomların bulunabilirliği serbest bırakıldığı halde ayırt edilebilir konumlar belirlenememiştir. Molekülün sağında ve solunda bulunan metil gruplar bir taraftan bağ oluştururken diğer taraftan serbest olmalarından dolayı ısıl titreşimlerinin büyük

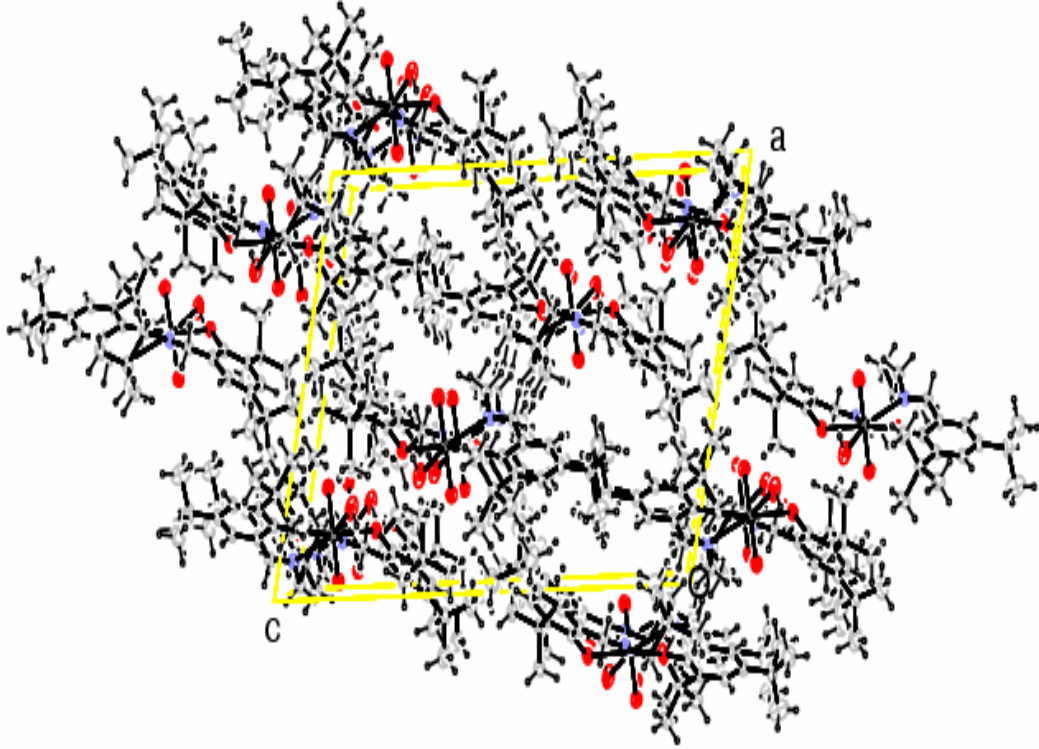
olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.3'te paketleme geometrisi verilmiştir. Paketlenmeye dört tane molekül girebilmektedir.

Çizelge 4.2.'de komplekse ait molekül içi ve moleküller arası etkileşim değerleri verilmiştir. Moleküler yapıda C-H...O ve C-H...N şeklinde 16 tane molekül için hidrojen bağı ile .C-H...O ve C-H...Cg şeklinde de 9 tane moleküller arası hidrojen bağı vardır. Burada Cg temsil ettiği halkanın kütle merkezi olarak tanımlanmaktadır. Kütle merkezleri de bir atom gibi davranış gösterip molekül içi veya moleküller arası ile π - π etkileşimlere girebileceği bilinmektedir (Karakuş, 2007).

Çizelge 4.2. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksine ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
C20-H20B...O2 ⁱ	0.970(5)	2.894(4)	3.412(7)	114.5(3)
C20-H20B...N1 ⁱ	0.970(5)	2.610(5)	2.776(8)	89.4(3)
C35-H35B...O5 ⁱ	0.960(6)	2.234(3)	2.910(7)	126.5(4)
C19-H19C...N2 ⁱ	0.960(7)	2.811(4)	3.119(8)	99.6(4)
C10-H10C...O4 ⁱ	0.960(5)	2.554(4)	3.169(7)	12.0(4)
C10-H10C...O2 ⁱ	0.960(5)	2.772(5)	3.629(7)	149.0(3)
C10-H10C...O1 ⁱ	0.960(5)	2.893(5)	3.696(7)	141.9(4)
C9-H9C...O4 ⁱ	0.960(6)	2.314(4)	2.974(7)	125.4(4)
C16-H16B...O3 ⁱ	0.970(5)	2.842(5)	3.363(7)	114.5(3)
C16-H16B...N2 ⁱ	0.970(5)	2.694(4)	2.832(7)	88.1(3)
C33-H33C...O5 ⁱ	0.960(7)	2.494(4)	3.113(8)	122.2(5)
C33-H33C...O1 ⁱ	0.960(7)	2.840(4)	3.632(8)	140.5(5)
C18-H18B...N1 ⁱ	0.960(6)	2.843(5)	3.135(8)	98.6(4)
C37-H37A...O1 ⁱ	0.970(1)	2.504(5)	2.783(1)	96.3(7)
C37-H37B...O1 ⁱ	0.970(9)	2.747(5)	2.783(1)	82.0(6)
C36-H36A...O1 ⁱ	0.960(1)	1.942(6)	2.670(1)	130.8(7)
C23-H23...O2 ⁱⁱ	0.930(6)	2.838(5)	3.372(8)	117.6(4)
C37-H37A...O1 ⁱⁱⁱ	0.970(10)	2.498(5)	2.781(1)	96.5(7)
C37-H36A...O1 ⁱⁱⁱ	0.960(10)	1.930(6)	2.662(2)	131.1(7)

C37-H37B...O4 ^{IV}	0.970(9)	2.398(4)	2.971(1)	117.3(6)
C38-H38A...O3 ^{IV}	0.960(1)	2.090(4)	2.970(1)	151.6(7)
C38-H38A...O4 ^{IV}	0.960(1)	2.223(3)	2.803(1)	117.8(3)
Simetri Kodları:(i) x,y,z; (ii) -x,-y,-z+2; (iii) x,+y+1,+z; (iv) -x+1/2,+y+1/2,-z+1/2+1				



Şekil 4.3. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksinin b eksenı boyunca birim hücre paketlenmesinin ORTEP III gösterimi



$$(\text{\AA}^2) \quad U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij}$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{izo}
U	0.848350(13)	0.974444(2)	0.120282(8)	0.05901(8)
N1	0.8680(3)	0.7641(4)	0.1348(2)	0.0616(10)
N2	0.9098(3)	0.8937(3)	0.0286(2)	0.0613(10)
O1	0.7862(4)	1.1437(4)	0.1651(2)	0.109(2)
O2	0.9594(3)	1.0110(3)	0.1506(2)	0.0780(10)
O3	0.7379(3)	0.9353(4)	0.09061(18)	0.0785(10)
O4	0.8445(2)	0.9230(3)	0.22150(15)	0.0648(8)
O5	0.8351(3)	1.0966(3)	0.04056(16)	0.0731(10)
C1	0.8970(3)	0.8631(4)	0.2658(2)	0.0616(12)
C2	0.9310(3)	0.9026(5)	0.3292(2)	0.065(1)
C3	0.9823(4)	0.8295(5)	0.3719(3)	0.075(1)
C4	1.0030(4)	0.7202(6)	0.3590(3)	0.084(2)
C5	0.9674(4)	0.6857(5)	0.2975(3)	0.079(2)
C6	0.9163(4)	0.7539(4)	0.2505(2)	0.066(1)
C7	0.9136(4)	1.0219(5)	0.3485(2)	0.071(1)
C8	0.9505(5)	1.0429(6)	0.4193(3)	0.088(2)
C9	0.8154(4)	1.0478(5)	0.3343(3)	0.076(1)
C10	0.9604(4)	1.1013(5)	0.3116(3)	0.075(1)
C11	1.0630(5)	0.6504(6)	0.4091(3)	0.089(2)
C12	1.1583(7)	0.6980(9)	0.4246(5)	0.1338(9)
C13	1.0374(8)	0.6485(9)	0.4697(5)	0.138(3)
C14	1.0860(9)	0.5363(9)	0.3837(6)	0.1482(10)
C15	0.8884(4)	0.7095(6)	0.1878(3)	0.067(1)
C16	0.8453(4)	0.6985(5)	0.0756(2)	0.0656(12)
C17	0.9243(4)	0.6883(4)	0.0445(3)	0.0711(1)
C18	0.9904(4)	0.6038(5)	0.0791(3)	0.082(2)
C19	0.8880(5)	0.6527(6)	-0.0251(3)	0.0850(2)

C20	0.9703(3)	0.8003(4)	0.0465(3)	0.0634(12)
C21	0.9021(3)	0.9300(4)	-0.0288(2)	0.0612(11)
C22	0.8498(4)	1.0244(4)	-0.0582(2)	0.0622(11)
C23	0.8375(4)	1.0342(4)	-0.1244(3)	0.066(1)
C24	0.7940(4)	1.1232(5)	-0.1563(3)	0.071(1)
C25	0.7661(4)	1.2059(5)	-0.1194(3)	0.0702(1)
C26	0.7782(3)	1.2012(4)	-0.0535(2)	0.0607(11)
C27	0.8195(3)	1.1055(4)	-0.0214(2)	0.0611(12)
C28	0.7805(6)	1.1360(6)	-0.2279(3)	0.094(2)
C29	0.8186(7)	1.0418(8)	-0.2607(5)	0.124(2)
C30	0.8335(7)	1.2421(9)	-0.2393(5)	0.1270(2)
C31	0.6884(8)	1.1700(10)	-0.2579(7)	0.164(4)
C32	0.7461(4)	1.2968(5)	-0.0158(3)	0.0715(1)
C33	0.6702(5)	1.2502(6)	0.0108(4)	0.094(2)
C34	0.7110(5)	1.3943(6)	-0.0590(3)	0.0910(2)
C35	0.8223(4)	1.3370(5)	0.0360(3)	0.0805(2)
C36	0.8818(8)	0.3248(10)	0.2029(5)	0.1407(10)
C37	0.8157(6)	0.3234(9)	0.2482(5)	0.131(3)
C38	0.8398(8)	0.4035(9)	0.2968(5)	0.1383(9)

Çizelge 4.4. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksine ait anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
U	0.0643(1)	0.0578(1)	0.05505(11)	-0.00448(8)	0.01346(8)	0.00511(9)
N1	0.066(3)	0.057(2)	0.064(2)	-0.016	0.022(2)	-0.0063(2)
N2	0.066(3)	0.047(2)	0.073(3)	-0.0091(2)	0.021(2)	0.005(2)
O1	0.155(5)	0.085(3)	0.074(3)	-0.008(2)	0.008(3)	0.040(3)
O2	0.081(3)	0.078(2)	0.076(2)	-0.0070(2)	0.022(2)	-0.001(2)
O3	0.071(2)	0.092(3)	0.069(2)	-0.0096(2)	0.011(2)	0.015(2)
O4	0.072(2)	0.067(2)	0.0568(2)	0.0040(2)	0.018(2)	0.015(2)
O5	0.109(3)	0.058(2)	0.0589(2)	0.0067(1)	0.032(2)	0.02(2)
C1	0.061(3)	0.066(3)	0.063(3)	0.009(2)	0.024(2)	0.005(2)
C2	0.055(3)	0.086(4)	0.057(3)	0.010(2)	0.021(2)	0.005(2)

C3	0.075(4)	0.092(4)	0.058(3)	0.012(3)	0.023(3)	0.009(3)
C4	0.076(4)	0.097(5)	0.071(3)	0.021(3)	0.029(3)	0.018(3)
C5	0.079(4)	0.082(4)	0.081(4)	0.008(3)	0.031(3)	0.007(3)
C6	0.073(3)	0.061(3)	0.067(3)	0.007(2)	0.024(3)	0.008(2)
C7	0.081(4)	0.078(3)	0.055(3)	-0.011(2)	0.024(3)	-0.008(3)
C8	0.112(5)	0.093(5)	0.054(3)	-0.001(3)	0.015(3)	0.001(3)
C9	0.075(4)	0.076(4)	0.080(3)	-0.011(3)	0.025(3)	0.010(3)
C10	0.082(4)	0.078(4)	0.062(3)	0.004(2)	0.016(3)	-0.005(3)
C11	0.090(5)	0.101(5)	0.081(4)	0.033(3)	0.028(3)	0.030(4)
C12	0.149	0.129	0.114	0.038(5)	0.010(5)	0.010(6)
C13	0.169(9)	0.132	0.124(7)	0.049(5)	0.054(7)	0.059(6)
C14	0.162	0.134	0.127	0.002(6)	-0.011(7)	0.062(5)
C15	0.065(3)	0.060(3)	0.077(3)	-0.003(3)	0.021(3)	0.001(3)
C16	0.064(3)	0.066(3)	0.069(3)	-0.010(2)	0.018(2)	-0.007(2)
C17	0.081(4)	0.051(3)	0.084(3)	-0.013(2)	0.032(3)	-0.004(3)
C18	0.087(4)	0.064(4)	0.097(4)	0.002(3)	0.031(3)	0.018(3)
C19	0.099(5)	0.075(4)	0.086(4)	-0.023(3)	0.036(3)	-0.005(3)
C20	0.058(3)	0.060(3)	0.076(3)	-0.001(2)	0.023(2)	0.003(2)
C21	0.069(3)	0.051(2)	0.069(3)	-0.004(2)	0.026(2)	0.000(2)
C22	0.065(3)	0.060(3)	0.065(3)	-0.009(2)	0.022(2)	-0.009(2)
C23	0.070(3)	0.067(3)	0.065(3)	-0.008(2)	0.027(2)	-0.009(3)
C24	0.077(4)	0.068(3)	0.071(3)	0.000(3)	0.024(3)	-0.008(3)
C25	0.067(3)	0.072(3)	0.073(3)	0.015(3)	0.024(3)	0.001(3)
C26	0.057(3)	0.062(3)	0.068(3)	0.001(2)	0.023(2)	-0.002(2)
C27	0.061(3)	0.061(3)	0.065(3)	0.005(2)	0.023(2)	0.001(2)
C28	0.122(6)	0.098(5)	0.067(3)	0.011(3)	0.032(4)	0.006(4)
C29	0.134	0.116	0.116(6)	-0.019(5)	0.018(5)	0.015(5)
C30	0.133	0.127	0.120(6)	0.014(5)	0.041(5)	-0.026(5)
C31	0.134	0.114	0.219(12)	0.015(7)	-0.014(8)	-0.002(6)
C32	0.074(4)	0.063(3)	0.080(3)	0.004(2)	0.028(3)	0.009(3)
C33	0.079(4)	0.105(5)	0.111(5)	-0.005(4)	0.048(4)	0.011(4)

C34	0.089(4)	0.078(4)	0.104(5)	0.010(3)	0.026(4)	0.020(3)
C35	0.087(4)	0.063(3)	0.090(4)	-0.009(3)	0.024(3)	0.010(3)
C36	0.16	0.134	0.114	-0.012(5)	0.002(6)	0.005(7)
C37	0.090(6)	0.122(7)	0.179(9)	-0.021(7)	0.025(6)	0.028(5)
C38	0.17	0.123	0.116	-0.007(6)	0.019(6)	0.011(7)

Çizelge 4.5. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

U - O2	1.757(5)	C11 - C14	1.564(1)
U - O3	1.755(4)	C11 - C12	1.563(1)
U - O5	2.235(3)	C13 - C11	1.448(10)
U - O4	2.278(3)	C17 - C18	1.516(9)
U - O1	2.540(4)	C17 - C16	1.532(7)
U - N1	2.565(4)	C17 - C19	1.536(9)
U - N2	2.572(4)	C20 - C17	1.524(8)
N1 - C15	1.291(8)	C21 - C22	1.458(8)
N1 - C16	1.472(7)	C23 - C24	1.366(8)
N2 - C21	1.288(6)	C23 - C22	1.398(7)
N2 - C20	1.461(7)	C24 - C25	1.404(8)
O4 - C1	1.319(6)	C24 - C28	1.515(8)
O5 - C27	1.304(6)	C26 - C25	1.386(7)
C1 - C6	1.406(8)	C26 - C32	1.556(7)
C1 - C2	1.429(8)	C27 - C22	1.406(7)
C2 - C3	1.386(8)	C27 - C26	1.420(7)
C3 - C4	1.400(9)	C28 - C31	1.498(1)
C4 - C5	1.377(9)	C28 - C29	1.525(11)
C4 - C11	1.511(9)	C30 - C28	1.570(12)
C6 - C5	1.401(8)	C32 - C34	1.520(9)
C6 - C15	1.424(8)	C33 - C32	1.532(8)
C7 - C9	1.520(9)	C35 - C32	1.511(9)
C7 - C8	1.522(8)	C37 - C38	1.410(1)
C7 - C10	1.529(8)	C37 - C36	1.570(12)

Çizelge 4.6. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksine ait atomlar arası bağ açıları (°)

U - O1 - H1	109.5	C9 - C7 - C8	107.4(5)
N1 - U - N2	70.40(12)	C9 - C7 - C10	110.0(5)
N1 - C15 - C6	127.3(6)	C9 - C7 - C2	111.7(5)
N1 - C16 - C17	111.2(4)	C10 - C7 - C2	108.2(4)
N2 - C20 - C17	113.9(5)	C13 - C11 - C4	113.6(6)
N2 - C21 - C22	127.1(4)	C13 - C11 - C14	115.8(8)
O1 - U - N1	142.59(2)	C13 - C11 - C12	105.0(8)
O1 - U - N2	146.8(2)	C14 - C11 - C12	96.8(8)
O2 - U - O5	91.90(2)	C15 - N1 - C16	116.9(5)
O2 - U - O4	87.33(2)	C15 - N1 - U	127.6(4)
O2 - U - O1	94.8(2)	C16 - N1 - U	115.3(3)
O2 - U - N1	97.16(2)	C16 - C17 - C19	107.2(5)
O2 - U - N2	82.84(2)	C18 - C17 - C20	108.7(5)
O3 - U - O5	89.36(2)	C18 - C17 - C16	111.2(5)
O3 - U - O4	92.32(2)	C18 - C17 - C19	110.3(5)
O3 - U - O1	85.9(2)	C20 - N2 - U	114.7(3)
O3 - U - N1	82.03(2)	C20 - C17 - C16	109.6(4)
O3 - U - N2	97.17(2)	C20 - C17 - C19	109.9(5)
O3 - U - O2	179.07(2)	C21 - N2 - C20	115.4(4)
O4 - U - O1	76.25(1)	C21 - N2 - U	129.5(3)
O4 - U - N1	69.18(1)	C22 - C27 - C26	117.6(4)
O4 - U - N2	136.65(1)	C23 - C24 - C25	117.1(5)
O4 - C1 - C6	118.3(5)	C23 - C24 - C28	121.9(5)
O4 - C1 - C2	122.8(5)	C23 - C22 - C27	122.0(5)
O5 - U - O4	153.53(12)	C23 - C22 - C21	116.2(4)
O5 - U - O1	77.71(1)	C24 - C23 - C22	120.9(5)
O5 - U - N1	137.13(12)	C24 - C28 - C29	114.6(7)
O5 - U - N2	69.26(12)	C24 - C28 - C30	106.5(6)
O5 - C27 - C22	120.7(5)	C25 - C26 - C27	118.1(5)
O5 - C27 - C26	121.5(4)	C25 - C26 - C32	121.2(5)
C1 - O4 - U	133.8(3)	C25 - C24 - C28	121.0(6)

C1 - C2 - C7	121.3(5)	C26 - C25 - C24	124.2(5)
C1 - C6 - C15	122.6(5)	C27 - O5 - U	143.3(3)
C2 - C3 - C4	126.2(6)	C27 - C26 - C32	120.7(4)
C3 - C2 - C1	116.9(5)	C27 - C22 - C21	121.6(5)
C3 - C2 - C7	121.8(5)	C29 - C28 - C30	105.2(7)
C3 - C4 - C11	121.0(6)	C31 - C28 - C24	111.5(8)
C4 - C11 - C14	113.4(7)	C31 - C28 - C29	116.2(8)
C4 - C11 - C12	110.5(6)	C31 - C28 - C30	101.3(8)
C4 - C5 - C6	123.6(6)	C33 - C32 - C26	106.9(5)
C5 - C6 - C1	119.8(5)	C34 - C32 - C33	108.2(5)
C5 - C6 - C15	117.6(5)	C34 - C32 - C26	111.6(5)
C5 - C4 - C3	114.5(5)	C35 - C32 - C34	108.3(5)
C5 - C4 - C11	124.4(6)	C35 - C32 - C33	112.6(5)
C6 - C1 - C2	118.9(5)	C35 - C32 - C26	109.4(5)
C8 - C7 - C10	107.4(5)	C38 - C37 - C36	110.6(9)

Çizelge 4.7. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksine ait atomlar arası bükülme açıları (°)

U - O5 - C27 - C22	-35.1(9)	C1 - C2 - C3 - C4	-0.8(8)
U - O5 - C27 - C26	150.2(4)	C1 - C6 - C15 - N1	22.7(9)
U - N2 - C20 - C17	85.3(4)	C1 - C6 - C5 - C4	-1.9(9)
U - O4 - C1 - C6	-56.5(7)	C2 - C1 - C6 - C5	0.7(8)
U - O4 - C1 - C2	126.8(4)	C2 - C1 - C6 - C15	-177.1(5)
U - N2 - C21 - C22	-4.8(8)	C2 - C3 - C4 - C5	-0.2(9)
U - N1 - C15 - C6	-9.1(8)	C2 - C3 - C4 - C11	177.4(6)
U - N1 - C16 - C17	87.0(5)	C3 - C4 - C11 - C13	51.2(10)
N1 - U - O4 - C1	51.6(5)	C3 - C4 - C11 - C14	-173.9(8)
N1 - U - N2 - C21	153.1(5)	C3 - C4 - C11 - C12	-66.5(8)
N1 - U - N2 - C20	-34.5(3)	C3 - C4 - C5 - C6	1.5(9)
N1 - U - O5 - C27	14.9(7)	C5 - C6 - C15 - N1	-155.2(6)
N2 - U - O4 - C1	29.3(6)	C5 - C4 - C11 - C13	-131.6(9)
N2 - U - O5 - C27	35.6(6)	C5 - C4 - C11 - C14	3.3(11)
N2 - U - N1 - C15	147.5(5)	C5 - C4 - C11 - C12	110.8(8)

N2 - U - N1 - C16	-38.6(3)	C6 - C1 - C2 - C3	0.5(7)
N2 - C21 - C22 - C23	-167.5(5)	C6 - C1 - C2 - C7	178.9(5)
N2 - C21 - C22 - C27	17.3(9)	C7 - C2 - C3 - C4	-179.1(5)
N2 - C20 - C17 - C18	-166.2(4)	C8 - C7 - C2 - C3	-5.9(7)
N2 - C20 - C17 - C16	-44.5(6)	C8 - C7 - C2 - C1	175.9(5)
N2 - C20 - C17 - C19	73.0(6)	C9 - C7 - C2 - C3	-126.4(5)
O1 - U - O4 - C1	-142.8(5)	C9 - C7 - C2 - C1	55.4(6)
O1 - U - N2 - C21	-18.9(6)	C10 - C7 - C2 - C3	112.4(6)
O1 - U - N2 - C20	153.5(4)	C10 - C7 - C2 - C1	-65.9(6)
O1 - U - O5 - C27	-148.3(6)	C11 - C4 - C5 - C6	-175.9(6)
O1 - U - N1 - C15	-39.7(6)	C15 - N1 - C16 - C17	-98.4(6)
O1 - U - N1 - C16	134.2(3)	C15 - C6 - C5 - C4	176.1(6)
O2 - U - O4 - C1	-47.1(5)	C16 - N1 - C15 - C6	177.1(5)
O2 - U - N2 - C21	-106.7(5)	C18 - C17 - C16 - N1	76.9(6)
O2 - U - N2 - C20	65.7(4)	C19 - C17 - C16 - N1	-162.5(5)
O2 - U - O5 - C27	117.2(6)	C20 - N2 - C21 - C22	-177.2(5)
O2 - U - N1 - C15	67.8(5)	C20 - C17 - C16 - N1	-43.2(6)
O2 - U - N1 - C16	-118.3(3)	C21 - N2 - C20 - C17	-101.2(5)
O3 - U - O4 - C1	132.0(5)	C22 - C27 - C26 - C25	3.4(7)
O3 - U - N2 - C21	74.4(5)	C22 - C27 - C26 - C32	-177.7(5)
O3 - U - N2 - C20	-113.1(4)	C22 - C23 - C24 - C25	2.8(8)
O3 - U - O5 - C27	-62.3(6)	C22 - C23 - C24 - C28	179.6(6)
O3 - U - N1 - C15	-112.0(5)	C23 - C24 - C25 - C26	-1.5(9)
O3 - U - N1 - C16	61.9(3)	C23 - C24 - C28 - C31	134.9(7)
O4 - U - N2 - C21	175.2(4)	C23 - C24 - C28 - C29	0.4(10)
O4 - U - N2 - C20	-12.4(4)	C23 - C24 - C28 - C30	-115.4(8)
O4 - U - O5 - C27	-155.6(5)	C24 - C23 - C22 - C27	-1.0(8)
O4 - U - N1 - C15	-16.5(4)	C24 - C23 - C22 - C21	-176.1(5)
O4 - U - N1 - C16	157.4(4)	C25 - C24 - C28 - C31	-48.4(9)
O4 - C1 - C2 - C3	177.2(5)	C25 - C24 - C28 - C29	177.1(7)
O4 - C1 - C2 - C7	-4.5(7)	C25 - C24 - C28 - C30	61.3(9)
O4 - C1 - C6 - C5	-176.1(5)	C25 - C26 - C32 - C35	-125.6(6)

O4 - C1 - C6 - C15	6.1(8)	C25 - C26 - C32 - C34	-5.8(7)
O5 - C27 - C26 - C25	178.2(5)	C25 - C26 - C32 - C33	112.2(6)
O5 - U - O4 - C1	-135.4(5)	C26 - C27 - C22 - C23	-2.2(8)
O5 - U - N2 - C21	-12.1(4)	C26 - C27 - C22 - C21	172.6(5)
O5 - U - N2 - C20	160.4(4)	C27 - C26 - C25 - C24	-1.7(8)
O5 - U - N1 - C15	168.0(4)	C27 - C26 - C32 - C35	55.5(6)
O5 - U - N1 - C16	-18.0(4)	C27 - C26 - C32 - C34	175.3(5)
O5 - C27 - C26 - C32	-2.9(8)	C27 - C26 - C32 - C33	-66.7(7)
O5 - C27 - C22 - C23	-177.1(5)	C28 - C24 - C25 - C26	-178.3(6)
O5 - C27 - C22 - C21	-2.2(8)	C32 - C26 - C25 - C24	179.4(5)

4.1.2. Yapı II: N-[2-(metilmerkapt)anilin]-3,5-di-t-bütilsalisilaldimin [C₂₂H₂₉NOS]

Bu çalışmada yapısı incelenen kristal, Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Eşraf TAŞ'ın çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir.

0.2 x 0.2 x 0.2 (mm) boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal seçilerek, Rigaku kırınım metresinde MoK_α X-ışını kaynağı ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak üç boyutlu kırınım verisi toplandı. Kristallografik birim hücre parametreleri belirli sayıda yansıma kullanılarak elde edildi. Toplam 25250 yansıma toplanmış ve 3816 bağımsız yansımadan $I \geq 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2226 yansıma arıtımda kullanıldı. Yapının çözümü ve arıtımı sırasıyla, WinGX paket programı altındaki SHELXS-97 ve SHELXL-97 programları ile yapıldı. Yapı analizinde Direkt Yöntemi kullanıldı. Moleküller çizimler için ORTEP III programı kullanılmıştır. Elde edilen genel bilgiler ve sonuçlar Çizelge 4.8'de verildi.

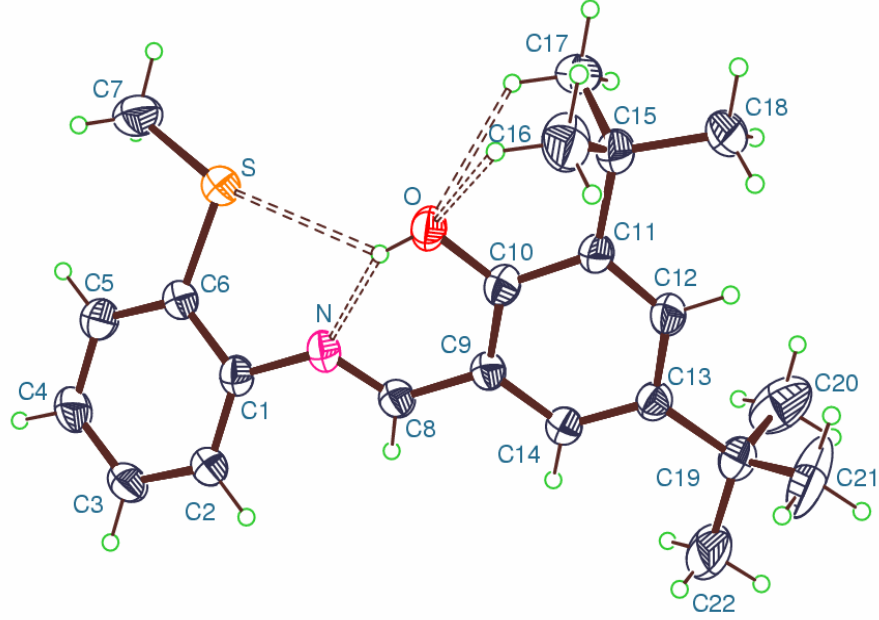
SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak için arıtım işlemi gerçekleştirildi. Bu organik bileşikle ilgili olarak 3816 yansıma için tam-matris en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri kullanıldı. Atom parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtıldıktan sonra ağırlıklı wR ve ağırlıksız R güvenilirlik değerleri sırasıyla, 0,1547 ve 0,0556 olarak bulundu.

N-[2-(metilmerkapt) anilin]-3,5-di-t-bütilsalisilaldimin (C₂₂H₂₉NOS) numaralandırılmış ORTEP III görünümü Şekil 4.5'de verilmiştir. Yapıdaki tüm hidrojen atomlarının koordinatları geometrik olarak hesaplandı (C-H=0.95 Å) hepsi bağlı oldukları karbon atomlarına ride edildi ($U_{10} = 1.2U_{10}(C)$). Diğer atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük ($\Delta\rho_{\max}$) ve en küçük ($\Delta\rho_{\min}$) elektron yoğunlukları sırasıyla 0.212 ve -0.277 eÅ⁻³ olarak ölçüldü. Ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım işleminin doğru olduğu belirtmektedir. Yapı analizi sonucunda ulaşılan bilgiler (atomik kesirsel koordinatlar,

ıslıl titreşim parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, bükülme açıları ve kristal yapıya ait atomik etkileşimler) Çizelge 4.9-4.14'de sırasıyla verildi.

Çizelge 4.8. C₂₂H₂₉NOS bileşiğine ait bazı yapısal ve deneysel sonuçlar

Kristal Bilgisi	Kimyasal formül	C ₂₂ H ₂₉ NOS		
	Molekül ağırlığı (a.k.b.)	355.5		
	Kristal sistemi/ Uzay grubu	Monoklinik / P2 ₁ /a(14)		
	Birim hücre parametreleri	a= 12.8221(5) Å	b=9.0859(3) Å	c=18.0538(8) Å
			β=98.237(2) ^o	
	Birim hücre hacmi(Å ³) / molekül sayısı	2081.58(6) / 4		
	Yoğunluk D _x (g/cm ³)	1.13		
	Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0.164		
	Renk, Biçim, Boyut (mm)	Sarı, Prizmatik, 0.2x0.2x0.2		
Veri toplama bilgisi	Rigaku Kırınım metre	w/2 θ		
	θ _{min} - θ _{max} (°)	2.5 - 26.6		
	X-ışını kaynağı ve dalga boyu	MoK _α , 0.71073 Å		
	Ölçülen yansıma sayısı	25250		
	Bağımsız yansıma sayısı	3816		
	h, k, l aralıkları	-16≤h≤15, -11≤k≤11, -2≤l≤22		
	Soğurma düzeltmesi	Multiscan		
	Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)	0.5025, 0.6879		
	R _{int}	0.0805		
Verilerin Artımı	Kullanılan yansıma sayısı (I≥2σ(I))	3816		
	Parametre sayısı	225		
	(000) yansıması için F yapı faktörü	767.9		
	R, wR, S	0.0556, 0.1547 ve 0.9920		
	Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)	-0.277, 0.212		
	Ağırlık fonksiyonu	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0731P)^2+0.0000P]$ ve $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$		

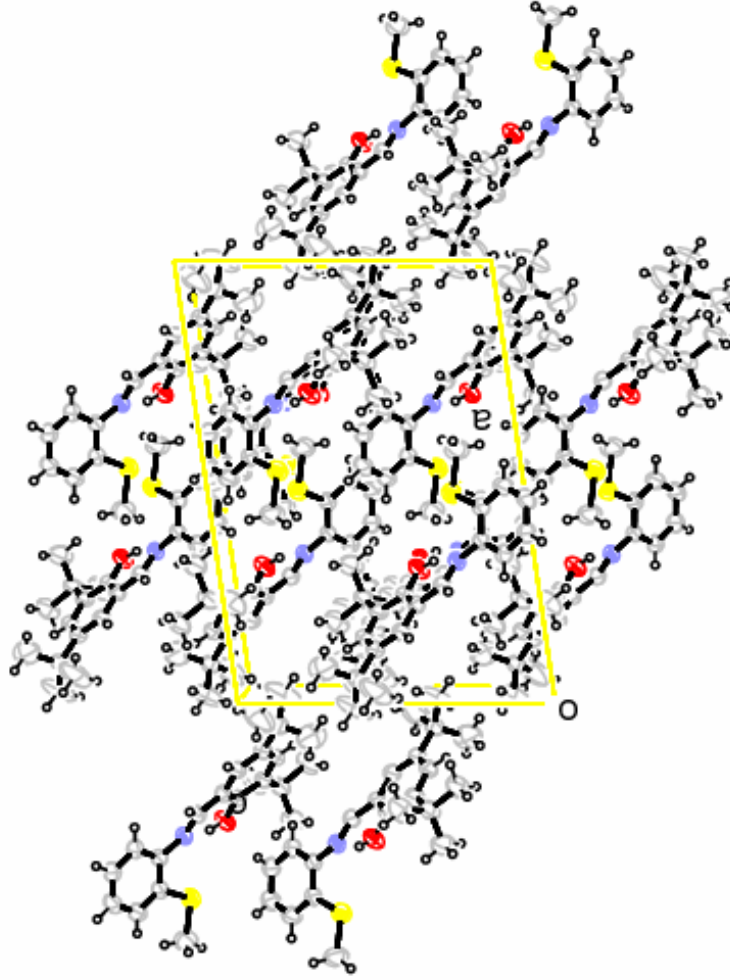


Şekil 4.4. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğinin ORTEP III çizimi elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir

Şekil 4.5'te verilen paketlenme geometrisinde görüldüğü üzere hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. Bunlarla ilgili sayısal sonuçlar Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.9. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğine ait molekül içi etkileşimler

D-H...A	D-H(Å)	D...A(Å)	H...A(Å)	D-H...A($^{\circ}$)
C16-H16C...O	0.960(4)	2.930(4)	2.277(2)	124.56(22)
C17-H17B...O	0.960(3)	3.009(4)	2.373(2)	123.31(23)
O-H0...N	0.820(2)	2.572(3)	1.836(2)	148.78(14)
O-H0...S	0.820(2)	3.561(2)	2.940(1)	134.28(13)
Simetri Kodu: x,y,z				



Şekil 4.5. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğın birim hücre paketlenmesi ve molekül içi etkileşimlerin gösterimi

Çizelge 4.10. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğine ait kesirsel atom koordinatları ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme

$$\text{parametreleri } (\text{\AA}^2) \quad (U_{izo} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j u_{ij})$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
S	0.26942(6)	0.50362(8)	0.47429(4)	0.0672(3)
N	0.25593(2)	0.4030(2)	0.32362(11)	0.0515(5)
O	0.12973(1)	0.62406(2)	0.30023(10)	0.0607(5)
C1	0.34106(2)	0.3317(3)	0.36979(1)	0.0496(6)
C2	0.4067(2)	0.2292(3)	0.34366(1)	0.0589(6)
C3	0.4846(2)	0.1623(3)	0.39203(2)	0.0670(8)

C4	0.5007(2)	0.2013(4)	0.46674(2)	0.0742(8)
C5	0.4357(2)	0.3039(4)	0.49334(1)	0.0670(7)
C6	0.35622(2)	0.3729(3)	0.44587(1)	0.0532(6)
C7	0.3080(3)	0.5080(4)	0.57385(2)	0.0900(10)
C8	0.1998(2)	0.3367(3)	0.27038(1)	0.0509(6)
C9	0.10948(2)	0.4062(3)	0.22570(1)	0.0495(6)
C10	0.07630(2)	0.5463(3)	0.24356(1)	0.0501(6)
C11	-0.0178(2)	0.6072(3)	0.20420(1)	0.0524(6)
C12	-0.0709(2)	0.5236(3)	0.14693(1)	0.0549(6)
C13	-0.0391(2)	0.3830(3)	0.12595(1)	0.0509(6)
C14	0.0509(2)	0.3259(3)	0.16709(1)	0.0529(6)
C15	-0.0603(2)	0.7561(3)	0.22751(2)	0.0675(8)
C16	0.0226(3)	0.8763(4)	0.2227(2)	0.0941(12)
C17	-0.0875(3)	0.7461(3)	0.30585(2)	0.0833(9)
C18	-0.1603(3)	0.8028(4)	0.1706(2)	0.0851(10)
C19	-0.1063(2)	0.2983(3)	0.06251(1)	0.0595(7)
C20	-0.1309(3)	0.3921(5)	-0.0059(2)	0.1132(1)
C21	-0.2066(4)	0.2526(5)	0.0880(3)	0.1322(1)
C22	-0.0493(4)	0.1637(5)	0.0395(3)	0.1334(2)

Çizelge 4.11. C₂₂H₂₉NOS bileşiğine ait anizotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S	0.0609(5)	0.0759(5)	0.0627(5)	-0.0108(3)	0.0011(3)	0.0162(3)
N	0.0450(11)	0.0571(13)	0.0510(12)	0.0049(9)	0.0018(9)	0.0031(9)
O	0.0592(11)	0.0558(11)	0.0608(11)	-0.0082(8)	-0.0129(9)	0.0069(8)
C1	0.0471(1)	0.0551(1)	0.0484(1)	0.0054(10)	0.0035(10)	-0.0002(11)
C2	0.0523(1)	0.0708(2)	0.0576(1)	-0.0026(12)	0.0075(12)	0.0108(1)
C3	0.0606(2)	0.077(2)	0.0676(2)	0.0032(1)	0.0114(1)	0.0231(1)
C4	0.0657(2)	0.092(2)	0.0641(2)	0.0103(1)	-0.0048(14)	0.0302(2)
C5	0.0675(2)	0.0832(2)	0.0532(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.0134(1)
C6	0.0478(1)	0.0603(1)	0.0552(1)	0.0011(11)	0.0052(11)	0.0037(11)
C7	0.100(3)	0.106(3)	0.0663(2)	-0.0173(17)	0.0133(2)	0.022(2)

C8	0.0493(1)	0.0522(1)	0.0536(1)	0.0006(11)	0.0055(11)	0.0056(11)
C9	0.0474(1)	0.05353(1)	0.0482(1)	0.0005(10)	0.0039(10)	0.0030(10)
C10	0.0530(1)	0.0526(1)	0.0459(1)	0.0026(10)	0.0007(10)	0.0003(11)
C11	0.0564(15)	0.0559(15)	0.0436(1)	0.0004(10)	-0.0004(11)	0.0048(11)
C12	0.0497(14)	0.0660(17)	0.0470(1)	0.0012(11)	-0.0031(11)	0.0064(12)
C13	0.0515(14)	0.0553(14)	0.0455(1)	0.0011(10)	0.0024(11)	-0.0015(11)
C14	0.0533(15)	0.0582(15)	0.0475(1)	-0.0022(10)	0.0046(11)	0.0024(12)
C15	0.0725(18)	0.0628(18)	0.0624(2)	-0.0076(12)	-0.0104(14)	0.0200(1)
C16	0.098(3)	0.0560(19)	0.117(3)	-0.0017(16)	-0.026(2)	0.0122(2)
C17	0.107(3)	0.061	0.079(2)	-0.0146(14)	0.0067(2)	0.0324(2)
C18	0.086(2)	0.074(2)	0.087(2)	-0.0130(16)	-0.0163(18)	0.0373(2)
C19	0.0708(2)	0.0611(2)	0.0574(1)	-0.0068(11)	0.0004(12)	-0.0080(12)
C20	0.101	0.123(3)	0.094(3)	-0.003(2)	-0.049(2)	-0.017(2)
C21	0.120	0.110	0.168(4)	-0.044(3)	0.037(3)	-0.056(2)
C22	0.125	0.127(4)	0.124(4)	-0.069(3)	-0.043(3)	0.032(3)

Çizelge 4.12. C₂₂H₂₉NOS bileşiğine ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

S - C6	1.753(3)	C9 - C14	1.409(3)
S - C7	1.792(3)	C11 - C12	1.381(3)
N - C8	1.268(3)	C11 - C10	1.420(3)
N - C1	1.429(3)	C11 - C15	1.539(4)
O - C10	1.348(3)	C12 - C13	1.409(3)
C1 - C2	1.385(3)	C13 - C14	1.380(3)
C1 - C6	1.410(3)	C13 - C19	1.538(3)
C2 - C3	1.371(4)	C15 - C17	1.506(4)
C3 - C4	1.380(4)	C15 - C16	1.535(5)
C5 - C4	1.382(4)	C15 - C18	1.541(4)
C6 - C5	1.386(4)	C19 - C21	1.487(5)
C8 - C9	1.458(3)	C19 - C20	1.495(5)
C9 - C10	1.394(3)	C19 - C22	1.512(5)

Çizelge 4.13. C₂₂H₂₉NOS bileşiğine ait atomlar arası bağ açıları (°)

S - C7 - H7A	109.5	C10 - C9 - C8	120.8(2)
S - C7 - H7B	109.5	C11 - C12 - C13	124.7(2)
S - C7 - H7C	109.5	C11 - C15 - C18	111.7(2)
N - C8 - C9	122.2(2)	C12 - C11 - C10	116.8(2)
N - C8 - H8	123.1(1)	C12 - C11 - C15	122.2(2)
O - C10 - C9	121.0(2)	C12 - C13 - C19	120.1(2)
O - C10 - C11	118.6(2)	C13 - C14 - C9	121.5(2)
C1 - C6 - S	118.04(2)	C14 - C9 - C8	119.1(2)
C2 - C1 - C6	120.3(2)	C14 - C13 - C12	116.6(2)
C2 - C1 - N	124.0(2)	C14 - C13 - C19	123.2(2)
C2 - C3 - C4	120.1(3)	C16 - C15 - C11	109.6(3)
C3 - C2 - C1	120.4(2)	C16 - C15 - C18	107.0(3)
C3 - C4 - C5	120.0(2)	C17 - C15 - C16	110.5(3)
C4 - C5 - C6	121.2(3)	C17 - C15 - C11	110.0(2)
C5 - C6 - C1	118.0(2)	C17 - C15 - C18	108.0(3)
C5 - C6 - S	124.5(2)	C20 - C19 - C22	106.8(3)
C6 - C1 - N	115.7(2)	C20 - C19 - C13	111.0(2)
C6 - S - C7	102.45(1)	C21 - C19 - C20	109.0(3)
C8 - N - C1	121.9(2)	C21 - C19 - C22	109.4(3)
C9 - C10 - C11	120.4(2)	C21 - C19 - C13	109.0(3)
C10 - C11 - C15	120.9(2)	C22 - C19 - C13	111.6(2)

Çizelge 4.14. C₂₂H₂₉NOS bileşiğin atomlarına ait bükülme açıları (°)

S - C6 - C5 - C4	179.7(3)	C10 - C11 - C15 - C17	-62.3(4)
N - C1 - C2 - C3	-177.9(3)	C10 - C11 - C15 - C16	59.4(3)
N - C1 - C6 - C5	178.2(2)	C10 - C11 - C15 - C18	177.8(3)
N - C1 - C6 - S	0.4(3)	C11 - C12 - C13 - C14	1.1(4)
N - C8 - C9 - C10	-4.6(4)	C11 - C12 - C13 - C19	178.3(2)
N - C8 - C9 - C14	179.8(2)	C12 - C11 - C10 - O	-179.4(2)
C1 - N - C8 - C9	176.6(2)	C12 - C11 - C10 - C9	-2.1(4)
C1 - C6 - C5 - C4	2.1(4)	C12 - C13 - C14 - C9	-1.7(4)

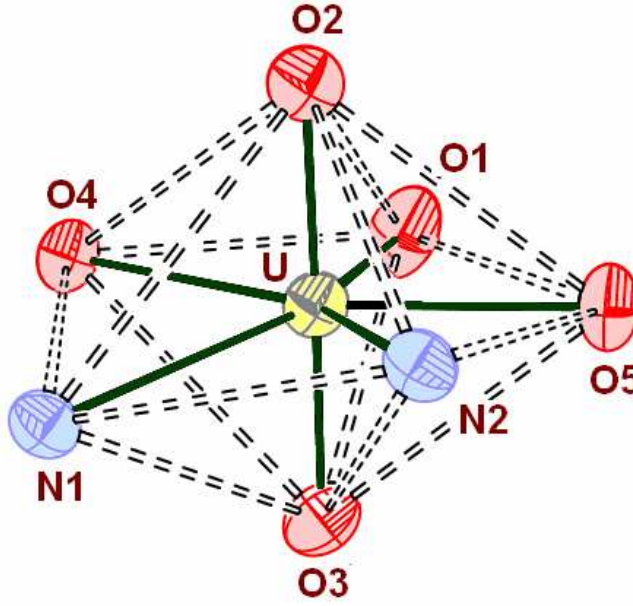
C1 - C2 - C3 - C4	-2.7(4)	C12 - C13 - C19 - C21	-69.2(4)
C2 - C1 - C6 - C5	-2.3(4)	C12 - C13 - C19 - C20	50.9(4)
C2 - C1 - C6 - S	179.98(2)	C12 - C13 - C19 - C22	169.8(3)
C2 - C3 - C4 - C5	2.4(5)	C12 - C11 - C15 - C17	114.6(3)
C6 - C1 - C2 - C3	2.6(4)	C12 - C11 - C15 - C16	-123.7(3)
C6 - C5 - C4 - C3	-2.1(5)	C12 - C11 - C15 - C18	-5.3(4)
C7 - S - C6 - C5	-3.3(3)	C14 - C9 - C10 - O	178.7(2)
C7 - S - C6 - C1	174.3(2)	C14 - C9 - C10 - C11	1.6(4)
C8 - N - C1 - C2	36.3(4)	C14 - C13 - C19 - C21	107.8(3)
C8 - N - C1 - C6	-144.2(2)	C14 - C13 - C19 - C20	-132.1(3)
C8 - C9 - C10 - O	3.2(4)	C14 - C13 - C19 - C22	-13.1(4)
C8 - C9 - C10 - C11	-174.0(2)	C15 - C11 - C10 - O	-2.3(4)
C8 - C9 - C14 - C13	176.1(2)	C15 - C11 - C10 - C9	174.9(2)
C10 - C11 - C12 - C13	0.8(4)	C15 - C11 - C12 - C13	-176.2(3)
C10 - C9 - C14 - C13	0.5(4)	C19 - C13 - C14 - C9	-178.9(2)

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, (N, N' – bis(3,5-di-tert-bütülsalisiliden) 2-dimethyl 1,3-diaminopropane) uranyl(VII) ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) kompleksi ve N-[2-(metilmerkpto)anilin]-3,5-di-t-bütülsalisilaldimin ($C_{22}H_{29}NOS$) bileşiği yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenerek molekül ve kristal yapıları aydınlatılmıştır. Üretilen tek kristallerin yapıları çözümlenmiş ve literatürde bulunan benzerleri ile karşılaştırılmıştır.

($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) (I) kompleksi monoklinik kristal sistemi $P2_1/n$ (14) uzay grubunda kristalleşmektedir. Kompleksin Ortep ve birim hücre içinde çizimi Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.3'te verilen paketleme geometrisinde görüldüğü üzere hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. Bunlarla ilgili sayısal sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) kompleksimizi analiz ettiğimizde; uranil merkezini çevreleyen ekvatorial geometri, Şekil.5.1'de gösterildiği gibi pentagonal bipiramidal koordinasyonu U atomu, iki N ve beş O atomundan koordine edilmiştir. U-O2 ve U-O3 arasındaki bağ uzunlukları, U-O1, U-O4 ve U-O5 aralarındaki bağ uzunluklarından kısadır. U-O5 bağ uzunluğu diğerlerinden daha uzundur; çünkü O5 atomu, C37-H37A...O1, C37-H37B...O1 ve C36-H36A...O1 ile kuvvetli moleküller içi etkileşime sahiptir.



Şekil.5.1. Pentagonal bipiramidal koordinasyonu

Kristal yapı analizi sonrası ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) kristali için elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları incelendiğinde; monoklinik kristal sisteminde bulunan ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$)'e ait U-O bağ uzunluk değerleri ($U-O_2=1.757(5)\text{Å}$, $U-O_3=1.755(4)\text{Å}$, $U-O_5=2.235(3)\text{Å}$, $U-O_4=2.278(3)\text{Å}$ ve $U-O_1=2.540(4)\text{Å}$) olarak elde edilmiştir. Bağ uzunluk değerlerinin literatürdeki monoklinik kristal sistemindeki yapılarda U-O'lere ait çift bağ değerleri $1.746(7)\text{Å} - 1.757(7)\text{Å}$ (Ok, 2007) ve tek bağ değerleri ise $2.241(10)\text{Å} - 2.511(9)\text{Å}$ aralığında değişmiştir (Bray, 2008). U-N1 ve U-N2 bağ uzunluk değerleri; $2.564(4)\text{Å}$ ve $2.572(4)\text{Å}$ 'dur.

Yapımıza ait O-U-O bağ açısı $O_3-U-O_2=178.87(19)^\circ$ 'dir. (Shvareva, 2005) yaptığı çalışmada O-U-O bağ açısı değerini $178.39(15)^\circ$ olarak elde etmiştir.

Çizelge 5.1. de $C_{38}H_{63}N_2O_5U$ yapımızın U=O çift bağı, U-O tek bağı ve O-U-O açısı literatürle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.1. C₃₈H₆₃N₂O₅U kompleksinin literatür karşılaştırılması

Bileşik I	U=O(Å)	O-U(Å)	O-U-O(°)	Literature
I	1.757(5)	2.278(3)	178.87(19)	Tez Çalışması
II	1.777(3)	2.304(3)	178.39(15)	[Shvareva,2005]
III	1.757(7)	2.287(4)	Yok	[Ok, 2007]
IV	1.751(3)	2.339(3)	Yok	[Hayden,2002]
V	1.781(3)	2.240(4)	179.1(1)	[Sykora, 2004]
VI	1.768(10)	2.275(10)	178.5(5)	[Bray, 2008]

Sentezlenen ve kristal yapısı çözümlenip arıtılan (C₃₈H₆₃N₂O₅U) kristali verileri, uluslararası literature eklenmek üzere, CCDC (Cambridge Crystal Data Center) Cambridge Kristal Veri Merkezi'ne gönderilmiş ve 265461 numarası ile depolanmıştır.

(C₂₂H₂₉NOS) (II) ligandı monoklinik kristal sisteminde ve P₂₁/n (14) uzay grubunda kristalleşmektedir. Kompleksin ORTEP ve birim hücre içinde çizimi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 4.6'da verilen paketleme geometrisinde görüldüğü üzere hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. Bunlarla ilgili sayısal sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Monoklinik kristal sistemine ve P₂₁/a(1) uzay grubuna ait C₂₂H₂₉NOS ligandı, molekülü iki benzen halkası dikkate alınarak incelenmiştir. Birinci halka A: (C1-C6) atomları tarafından diğer halka B: (C9-C14) atomları tarafından oluşturulmuş, N ve C atomu ile bağlanmıştır. C₂₂H₂₉NOS molekülünün ORTEP III çizimi Şekil 4.5'te verilmiştir. Moleküldeki iki benzen halkasının düzlemsel yapıya sahip olduğu görülmüştür. Benzen halkaları arasındaki dihedral açının A/B:32.27(8)° olduğu saptanmıştır. Benzen halkasına bağlı (N=C8) çift bağ ve (N-C1) tek bağ uzunluklarının N=C=1.268 (3) Å, N-C1 =1.429(3) Å, (C-O) tekli bağ uzunlukları C10-O=1.348(3) Å ve (S-C) tekli bağ uzunlukları S-C6=1.753(3), S-C7=1.792(3) olduğu belirlenmiş olup bu bağ uzunluklarının literatür ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak benzer yapılardaki bağ uzunlukları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir, (Yılmaz, 2004) S-C bağ uzunlukları için: S1-C6=1.757(3) Å ve S1-

$C9=1.781(3)$ Å, (Yılmaz, 2006) C-O bağ uzunlukları için: $C5-O1=1.347(5)$ Å. Çizelge 4.9’da gösterildiği gibi kristal yapı içerisinde üç tip molekül içi bağ etkileşmesi bulunmaktadır. Bunlardan O-H...N ve O-H...S tipinde zayıf molekül içi hidrojen bağları olduğu görülmüştür. Bu hidrojen bağlarına ait değerler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.2. de $C_{22}H_{29}NOS$ yapımızın S-C tek bağı, O-C tek bağı, N=C çift bağı ve N-C tek bağı literatürle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.2. $C_{22}H_{29}NOS$ bileşiğin literatür karşılaştırılması

Bileşik II	S-C(Å)	O-C(Å)	N=C(Å)	N-C (Å)	Literature
I	1.753(3)	1.348(3)	1.268(3)	1.429(3)	Tez Çalışması
II	1.712(3)	1.347(5)	1.290(3)	1.371(5)	[Yılmaz, 2006]
III	1.757(3)	1.358(3)	1.144(5)	Yok	[Erdem, 2004]
IV	1.655(2)	1.348(3)	Yok	1.422(3)	[Pavlovic, 2000]

Sentezlenen ve kristal yapısı çözümlü arıtılan ($C_{22}H_{29}NOS$) kristali verileri, uluslararası literature eklenmek üzere, CCDC (Cambridge Crystal Data Center) Cambridge Kristal Veri Merkezi’ne gönderilmiş ve 740460 numarası ile depolanmıştır.

KAYNAKLAR

- ACUNTAŞ, B., ROZENES, İ., MİNARECİ, Ö., 1991. Temel Radyoloji-I, s. 3, İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- BRAY, T. H., GORDEN, J. D., and ALBRECHT-SCHMITT, T. E., 2008. Synthesis and structure of $[C_6H_{14}N_2][(UO_2)_4(HPO_4)_2(H_2O).H_2O]$: An expanded open-framework amine-bearing uranyl phosphate. Department of Chemistry and Biochemistry and Center for Actinide Science, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA.
- BUERGER, M. J., 1960. Crystal Structure Analysis, John Wiley and Sons Inc., New York, 110-115.
- BURNETT, M. N., and JOHNSON, C. K., 1996. ORTEPIII. Report ORNL -6895 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- COCHRAN W., 1948. The Fourier Method of Crystal Structure Analysis, Acta Cryst., 1, 138.
- CREMER, D., and POPLE, J. A., 1974. Contribution from the Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 1521 3.
- CULLITY, B. D., 1956. X-Ray Diffraction Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Pub.com, USA.
- CULLITY, B. D., 1966. Çeviren: Sümer, A., X-Işınları Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, s. 1, İstanbul.
- ÇELİK, Ö., KASUMOV, V.T., ve ŞAHİN, E., 2009. 2,4-Di-tert-butyl-6-[(2,5-difluoro-phenyl) iminomethyl] phenol, Acta Cryst., E65, o2786
- ÇELİK, Ö., ULUSOY, M., TAŞ, E., ve İDE, S., 2007. Syntesis and Crystallographic Structure Studies of N-[5-Methylisoxazole amino-3-yl]-3,5-di-tert-butylsalicylaldimine, Analytical Sciences, Vol 23.
- ÇELİK, Ö., TAŞ, E., İDE, S., ve ULUSOY, M., 2009. Crystal and Molecular structure of N-[1-(3-Aminopropyl) imidazole]-3,5-di-t-butylsalicylaldimine, X-ray Structure Analysis Online, Vol 25.
- ERDEM, T. K., ATALAY, Ş., AKDEMİR, N., AĞAR, E., ve ÖZİL, M., 2004. 4-(3-Methoxyphenylsulfanyl) phthalonitrile, Acta Cryst., E60, o1481-o1482.
- FAIR, C. K., 1990. MoIEN, AnInteractive Intelligent SysTem for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlas.
- FARRUGIA, L. J., 1999. J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- FARRUGIA, L. J., 1997 . ORTEP-III Maual for Windows, University of Glasgow, Scotland, U. K., 8-16.
- GEZİCİ, S., 1992. Katıhal Fiziği, s. 3-18, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Gümüşsuyu.
- GIACOVAZZO C., MONACO, H. L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., and CATTI M., 1995. Fundamentals of Crystallography. International Union of Crystallography Oxford University Press.
- GIACOVAZZO C., MONACO, H. L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., and CATTI M., 2002. Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press.

- HARKER, D. and KASPER, J. S., 1948. Phases of Fourier Coefficient Directly From Crystal Diffraction Data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- HAYDEN, L. A., and BURNS, P. C., 2002. The sharing of an edge between a uranyl pentagonal bipyramid and sulfate tetrahedron in the structure of $KNa_5[(UO_2)(SO_4)_4](H_2O)$, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 40, pp. 211-216.
- HAUPTMAN, H., KARLE, J., 1956. Structure Invariants and Seminvariants for Non-Centrosymmetric Space Groups, *Acta Cryst.*, 9: 45-55.
- IWASAKI, I., and ITO, T., 1977. Values of ϵ for obtaining normalized structure factors, *Acta Cryst.*, A33: 277-279.
- JONES C., MULLOY B., SANDERSON M. R., 1996. *Crystallographic Methods and Protocols*, Humana Press.
- KARAKUS, M., AYDOGDU, Y., CELIK, O., KUZUCU, V., IDE, S., and HEY-HAWKINSE, E., 2007. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, 405-410.
- LADD, M. F. C., and PALMER, R. A., 1985. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, (2nd ed.) Plenum Press, New York.
- LADD, M. F. C., and PALMER, R. A., 1988. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York.
- LI, Y., and BURNS, P. C., 2000. Synthesis and crystal structure of a new Pb uranyl oxide hydrate with a framework structure that contains channels, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 38, pp. 1433-1441.
- NARDELLI, M., 1995. *J. Appl. Cryst.* 28, 659.
- NUFFIELD, E. W., 1966. *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, 58-72.
- OK, K. M., and O'HARE, D., 2006. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and characterization of a new pseudo-two-dimensional uranyl oxyfluoride, $[N(C_2H_5)_4]_2[(UO_2)_4(OH_2)_3F_{10}]$. *Journal of Solid State Chemistry*. 180, 446-452.
- OMAR, M. A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, 670 p., Addison & Wesley, Lowell.
- PATTERSON, A.L., 1935. *Z. Krist.*, 90, 517.
- RICHARDS-SEARS-WEHR-ZEMANSKY., 1982. *Modern University Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, P.232-233.
- SAYRE, D., 1952. The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.*, 5, 60-65.
- SEARS, R., ZEMANSKY, W., 1982. *Optik ve Modern Fizik*, Çeviren: Domaniç, F., s. 230-231, Çağlayan Kitabevi, Ankara.
- SHELDRICK, G. M., 1997. *SHELXL97-A Program Manual for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 15-25.
- SHELDRICK, G. M., 1993. *SHELXL93 Program for Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany.
- SHVAREVA, T. Y., ALMOND, P. M., and ALBRECHT-SCHMITT, T. E., 2004. Crystal chemistry and ion-exchange properties of the layered uranyl iodate $K[UO_2(IO_3)_3]$. *Journal of Solid State Chemistry*. 178, 499-504.
- Soft Shell International Ltd.
- SPERK, A. L., 1997. *PLATON*, University of Utrecht, The Netherlands.

- STOE and CIE., 2002. X-AREA (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- SYKORA, R. E., MCDANIEL, S. M., and ALBRECHT-SCHMITT, T. E., 2003. Hydrothermal synthesis and structure of $K_6[(UO_2)_4(CrO_4)_7].6H_2O$: A layered uranyl chromate with a new uranyl sheet topology. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, 1431-1436.
- STOUT, G. H., and JENSEN, L. H., 1989. X-Ray Determination, John Wiley and Sons., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453-458.
- TAS, E., KILIC, A., KONAK, N., ve YILMAZ, I., 2008. The sterically hindered salicylaldehyde ligands with their copper(II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features, *Polyhedron*, 27, 1024-1032.
- WOODWARD, J. D., and ALBRECHT-SCHMITT, T. E., 2005. Molten salt flux synthesis and structure of the new layered uranyl tellurite, $K_4[(UO_2)_5(TeO_3)_2O_5]$. *Journal of Solid State Chemistry*. 178, 2922-2926.
- WOOLFSON, M. M., 1997. An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, Cambridge, 12-22.
- YILMAZ, I., ARSLAN, N. B., KAZAK, C., SANCAK, K., ve UNVER, Y., 2006. 4-(2-Pyridylmethyleneamino)-3-(2-thienylmethyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one, *Acta Cryst.*, E62, o3067-o3068.
- YILMAZ, I., ARSLAN, N. B., KAZAK, C., SANCAK, K., ve ER, M., 2006. Ethyl 5-oxo-4-[(2-pyridylmethylene)amino]-triazole-1-acetate(TF-S-pyridine-3-ester), *Acta Cryst.*, E62, o2778-o2780.
- YILMAZ, I., ARSLAN, N. B., KAZAK, C., SANCAK, K., ve ER, M., 2006. 4-[(2-Hydroxybenzylidene)amino]-5-(2-thienyl-methyl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one, *Acta Cryst.*, E62, o2493-o2494.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlköğretim ve Ortaöğretim eğitimini Şanlıurfa'da tamamladı. 1999 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak 2003 yılında lisans eğitimini tamamladı. Eylül 2004'te Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında halen devam etmekte olduğu yüksek lisans yapma hakkını kazandı.

ÖZET

Günümüzde moleküllerin kristal yapısının ortaya çıkarılması çoğunlukla X-ışınları kırınım çalışmaları sonucu sağlanmıştır. Kristal yapıyı oluşturan molekülün bağ uzunluklarını, bağ ve torsiyon açılarını, stereokimyasını, mutlak konfigürasyonunu ve moleküler paketlenmesini, üç boyutta, yüksek çözünürlükte tamamen verecek tek yöntemdir. Özellikle ilaç tasarımı için böylesine kuvvetli bir teknik otuz yıldır kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, (N, N' – bis(3,5-di-tert-bütülsalisiliden) 2-dimethyl 1,3 diaminopropane) uranyl (VII) (C₃₈H₆₃N₂O₅U) ve N-[2-(metilmerkpto) anilin]-3,5-di-t-bütülsalisilaldimin Ligandının Sentezi, (C₂₂H₂₉NOS) kristallerinin yapıları tek kristal X-ışınları yöntemiyle çözülmüştür. Bu kristallerin X-ışını kırınım şiddetleri iki farklı X-ışını difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan kırınım verileri WinGX programının altında bulunan SHELXS97 yardımıyla Direkt ve Patterson yöntemleri uygulanılarak çözülmüştür. Ayrıca hidrojen dışındaki atomların atomik parametreleri en küçük kareler ve fark Fourier yöntemleri uygulanarak arıtılmıştır. Arıtım sonucu atomların birbirleriyle nasıl bir koordinasyona girdiği, bu koordinasyonun düzlemsel olup olmadığı, molekülün geometrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları ve hidrojen bağları elde edilmiştir. Aynı zamanda bu atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri belirlenmiştir. Bu çalışmada adı geçen kristal yapılarına ait moleküler şekillerin çizimi ve geometrik hesaplamalar ve çözümler için Ortep III programının yanı sıra WinGX ve Parst paket programları kullanılmıştır. Ayrıca kimyasal diyagramlar için ChemWin programından yararlanılmıştır.

X-ışını kırınımı yöntemiyle iki tek kristal numunesinin molekül ve kristal yapıları çözülmüştür. Yapı çözümü sonucu elde edilen kristalografik verilerin literatürle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

At the present time, to reveal the crystal structure of molecules generally has been provided with result of the X-ray diffraction studies. It is the only method that the bond lengths of the molecule of crystal structure that make up, bond and torsion angles, stereochemical, absolute configuration and molecular package, in three dimensions and high resolution will completely give. Especially for drug design such a strong technique has been using for thirty years.

In this study, the crystal structure of (N, N' - bis (3,5-di-tert-butylsalicylidene) 2-dimethyl 1.3 diaminopropane) uranyl (VII) ($C_{38}H_{63}N_2O_5U$) and N-[2 - (metilmerkapt) aniline] -3,5-di-t-bütülsalisilaldimin ($C_{22}H_{29}NOS$) has been solved by single crystal X-ray diffraction method. X-ray diffraction intensities of these crystals were collected by means of two different X-ray diffractometer. The data of collected diffraction is solved by applying Direct and Patterson methods, with the help of the SHELXS97 to be at the bottom of the WinGX program. In addition, atomic parameters of non-hydrogen atoms was refined by applying least squares and Fourier methods. As a result of refined were obtained to enter with each other how the coordination of atoms, whether this coordination plane, the geometry of the molecule, bond lengths, bond angles, dihedral angles and hydrogen bonds. At the same time belong to this atoms fractional coordinates and initially isotropic accepted as the best value of the temperature factors were determined. In this study, molecular shape drawings of mentioned the crystal structures and for geometrical calculations and solutions as well as ORTEP III program, Parst package program and WinGX program were used. In addition, to chemical diagrams it was exploited from ChemWin program.

The molecules and crystal structure of the two single crystal samples have been solved by X-ray diffraction method. The crystallographic data obtained as a result of the structure solutions are consistent with literature values.