

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK  
SENTEZLENEN NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL  
YAPILARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FATMA ÇAĞNUR ALAKUŞ**

**BALIKESİR, OCAK - 2014**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK  
SENTEZLENEN NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL  
YAPILARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FATMA ÇAĞNUR ALAKUŞ**

**BALIKESİR, OCAK - 2014**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Fatma Çağnur ALAKUŞ tarafından** hazırlanan ‘‘ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK SENTEZLENEN NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ İNCELENMESİ’’adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.01.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Üye

Doç. Dr. Bahadır BOYACIOĞLU

Üye

Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2011/27 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK  
SENTEZLENEN NİKEL KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ  
İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FATMA ÇAĞNUR ALAKUŞ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)  
BALIKESİR, OCAK - 2014**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında tek çekirdekli Nikel  $[\text{Ni}(\text{HL}1)_2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{HL}1 = N-(2\text{-hydroxyethyl})-5\text{-bromosalicylaldimine}]$ , CAG1 ve iki çekirdekli nikel  $[\text{Ni}_2(\text{HL}2)_2(\text{N}3)_2(\text{EtOH})_2]$ ,  $[\text{HL}2 = N-(2\text{-hydroxyethyl})-3,5\text{-chlorosalicylaldimine}]$ , CAG2 kompleksleri sentezlenmiş ve komplekslerin kristal yapısı x-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir.

CAG1 kompleksi  $P2_12_12_1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric birimi tek çekirdekli  $\text{Ni}(\text{HL}1)_2$  molekülü ve bir su molekülünden oluşmaktadır. Nikel atomu kristalografik olarak iki üç dişli schiff bazlı ligandından gelen iki phenoxo oksijen atomu, iki imin azot atomu ve iki hidroksi oksijen atomu ile altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometrik bir yapıya sahiptir. CAG1 kompleksinin kristal yapısında  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ve  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$  hidrojen bağlarıyla bağlanarak *ac* düzleminde ve *b* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

CAG2 kompleksi  $P-1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde iki çekirdekli azit köprülü iki  $[\text{Ni}_2(\text{HL}2)_2(\text{N}3)_2(\text{EtOH})_2]$  molekülü vardır. Nikel atomu ligandın iki phenoxo oksijen atomu, bir imin azot atomu, iki azit köprü grubu ve etanol molekülünün oksijen atomuyla altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. CAG2 kompleksinin kristal yapısında  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ve  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  hidrojen bağlarıyla bağlanarak *bc* düzleminde ve *a* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

**ANAHTAR KELİMELELER:**Schiff bazı, tek çekirdekli Ni(II) kompleksleri, iki çekirdekli Ni(II) kompleksleri, kristal yapı analizi.

## ABSTRACT

**SYNTHESES, THE INVESTIGATION OF CRYSTAL  
STRUCTURE NICKEL COMPLEXES USING TRIDENTATE SCHIFF  
BASE LIGANDS  
MSC THESIS  
FATMA CAGNUR ALAKUS  
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
PHYSICS  
(SUPERVISOR: PROF. DR. HULYA KARA SUBASAT)  
BALIKESİR, JANUARY 2014**

In this thesis, mononuclear Nickel  $[\text{Ni}(\text{HL1})_2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{HL1} = N-(2\text{-hydroxyethyl})-5\text{-bromosalicylaldehyde}]$ , CAG1 and dinuclear Nickel  $[\text{Ni}_2(\text{HL2})_2(\text{N3})_2(\text{EtOH})_2]$ ,  $[\text{HL2} = N-(2\text{-hydroxyethyl})-3,5\text{-chlorosalicylaldehyde}]$ , CAG2 metal complexes have been prepared and the crystal structures of complexes are determined by the single crystal x-ray diffraction method.

CAG1 complex crystallizes in orthorhombic space group  $P2_12_12_1$ . The compound contains a mononuclear  $\text{Ni}(\text{HL1})_2$  molecule and a water molecule of crystallization. The Ni(II) atom is six-coordinated by two phenolate O, two imine N and two hydroxy O atoms from two crystallographically different Schiff base ligands, forming a distorted octahedral geometry. In the crystal, molecules are linked by intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$  hydrogen bonds, forming a three-dimensional network in  $ac$  plane and stacked along  $b$  axis.

CAG2 complex crystallizes in triclinic space group P-1. The compound contains two dinuclear azido bridge  $[\text{Ni}_2(\text{HL2})_2(\text{N3})_2(\text{EtOH})_2]$  molecule in the asymmetric unit. The Ni(II) atom is six-coordinated by two phenolate O, one imine N from Schiff base ligands and one O atom from ethanol molecule and two azido N atoms, forming a distorted octahedral geometry. In the crystal, molecules are linked by intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds, forming a three-dimensional network in  $bc$  plane and stacked along  $a$  axis.

**KEYWORDS:** Schiff base, mononuclear Ni(II) complexes, dinuclear Ni(II) complexes, crystal structure analysis.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ .....	v
SEMBOL LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ .....	vii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	3
2.1 Kristallografinin Gelişim Süreci .....	3
2.2 Kristallerin Makroskopik Özellikleri .....	4
2.3 X-ışınları .....	4
2.3.1 X-ışınlarının Elde Edilmesi .....	5
2.3.2 Bir Atom TarafındaSaçılma .....	8
2.3.3 Bragg Yansıması .....	10
2.4 Kristalden Kırınımına Uğrayan X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi .....	12
2.5 Kristal Yapı Faktörü .....	15
2.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler .....	18
2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi .....	19
2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi .....	19
2.5.4 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi .....	20
2.5.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi .....	22
2.5.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi .....	23
2.6 Kristal Yapı Çözüm Metotları .....	23
2.6.1 Faz Sorunu .....	23
2.6.2 Direkt Yöntemler .....	25
2.7 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması .....	26
2.7.1 Fark Fourier Yöntemi .....	26
2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi .....	27
2.7.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri .....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	30
3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Kristallendirilmesi .....	30
3.1.1 CAG1 Kompleksinin Sentezlenmesi .....	30
3.1.2 CAG2 Kompleksinin Sentezlenmesi .....	31
3.2 X-ışını Kırınım Yöntemi İle Kristal Yapı Analizi .....	33
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	34
4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri .....	34
4.1.1 CAG1 Kompleksinin Kristal Yapısı .....	34
4.1.2 CAG2 Kompleksinin Kristal Yapısı .....	38
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	44
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	45
<b>7. EKLER</b> .....	48
EK A .....	49

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Flamanlı kapalı X-ışını tüpünün kesiti.....	6
Şekil 2.2: Karakteristik X-ışınları elde edilmesi.....	7
Şekil 2.3: 35 kV da molibdenin karakteristik spektrumu.....	8
Şekil 2.4: Bir atomun x-ışınlarını saçması.....	10
Şekil 2.5: Gelen X-ışının paralel örgü düzlemleri tarafından saçılması.....	11
Şekil 2.6: Bragg yasası.....	11
Şekil 2.7: X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.....	14
Şekil 2.8: CAD-4 difraktometrenin xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.....	14
Şekil 2.9: Bruker SMART -1K CCD Difraktometresi.....	15
Şekil 2.10: K skala faktörünün bulunması.....	22
Şekil 3.1: CAG1 kompleksinin şematik şeması.....	31
Şekil 3.2: CAG2 kompleksinin şematik şeması.....	32
Şekil 4.1: CAG1 kompleksinin moleküler yapısı.....	35
Şekil 4.2: CAG1 kompleksinin <i>ac</i> düzleminde ve <i>b</i> eksenini boyunca istiflenmiş hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş hali.....	35
Şekil 4.3: CAG2 kompleksinin moleküler yapısı.....	39
Şekil 4.4: CAG2 kompleksinin <i>bc</i> düzleminde ve <i>a</i> eksenini boyunca istiflenmiş hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş hali.....	40



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 4.1:</b> CAG1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	36
<b>Tablo 4.2:</b> CAG1 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	37
<b>Tablo 4.3:</b> CAG1 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.....	37
<b>Tablo 4.4:</b> CAG2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	41
<b>Tablo 4.5:</b> CAG2 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	42
<b>Tablo 4.6:</b> CAG2 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları .....	43
<b>Tablo A.1:</b> CAG1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	49
<b>Tablo A.2:</b> CAG1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	50
<b>Tablo A.3:</b> CAG2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	51
<b>Tablo A.4:</b> CAG2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	52

## SEMBOL LİSTESİ

A	: Soğurma katsayısı
a,b,c	: Birim hücre parametreleri
$\alpha,\beta,\gamma$	: Birim hücre parametreleri
hkl	: Miller indisleri
d	: Yoğunluk
f	: Atomik saçılma faktörü
k	: Boltzman sabiti
N	: Avagadro sayısı
S	: Spin kuantum sayısı
T	: Debye-Waller sıcaklık faktörü
L	: Lorentz faktörü
P	: Kutuplanma düzeltme faktörü
K	: Skala faktörü
V	: Birim hücre hacmi
$\rho(x,y,z)$	: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
$\mu$	: Çizgisel soğurma katsayısı
$\theta$	: Saçılma açısı
$\lambda$	: X-ışınının dalga boyu
$F_{hkl}$	: Yapı faktörü

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle beni destekleyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT'a saygılarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan Dr. Elif GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Komplekslerin, X-ışınları şiddet verilerinin ölçümlerinde yardımcı olan Sayın Dr. Ulrich BAISCH ve Nil Görkem ARIN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyen aileme ve eşime içtenlikle teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Schiff bazı ligandları kullanarak sentezlenen tek çekirdekli Ni(II) ve iki çekirdekli Ni(II) komplekslerinin x-ışını kırınım yöntemiyle kristal yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen tek kristalin x-ışını kırınımı ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmektir. Bu resme dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, atomlar arası mesafe (bağ uzunlukları), bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler (düzlem denklemleri), düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler de hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgileri elde edilmesi gerekir. Molekülün kimliği tespit edildikten sonra, molekül, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilir veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal, vb. özelliklerinden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir[1,2].

Son zamanlarda, nano teknolojinin gelişmesiyle ilginç yapısal ve manyetik özellik gösteren, iki ve daha fazla 3d metal iyonları (Cu, Ni, Co, Mn, Fe ) içeren Schiff bazı komplekslerine büyük ilgi vardır[3]. Ayrıca Ni(II) kompleksleri son yıllarda molekül tabanlı manyetik malzemelerin tasarımlarında kullanılmaktadır. Ni(II) kompleksleri manyetik etkileşimlerde manyetik malzemelerin geliştirilmesindeki çalışmalarda bilgi oluşturmuştur. Nikel(II) elementinin etkisini araştırmak amacıyla, molekül yapısında köprü olarak azit, tiosiyanat, fenolat ve oksijen atomları bulunan metal kompleksleriyaygın olarak sentezlenmiştir. Azit ve tiosiyanat ligandlar uçtan uça koordinasyon oluşturarak farklı metal atomların bağlanmasına sebep olurlar[4,5].

Nikel-Azido komplekslerinin metal rolünü anlamak için biyolojik reaksiyonlarda yapılan araştırmalar literatürde bulunmaktadır. Nikel(II) kompleksleri çeşitli biyolojik enzimlere katılarak koordinasyon oluşturması nedeniyle de önemli

bir ilgi alanı oluşturmuştur. Azido grubu enzimatik reaksiyonlarda inhibe edici etkisi ispat edilmiştir [6].

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, tek ekirdekli CAG1 ve iki ekirdekli CAG2 şeklinde üç dişli Schiff bazı Ni(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin önce tek kristalleri elde edilmiştir. Daha sonra bu komplekslerin tek kristalleri kullanılarak x-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapıları zlmřtir. Yapısı üzülen bu komplekslere ait atomların konum ve sıcaklık parametreleri, baē uzunlukları ve baē açıları, birim hücre parametreleri, uzay grubu, düzlemler arası dihedral açılar bulunmuştur ve komplekslerin kristal yapıları duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Kristallografinin Gelişim Süreci

Kristallografi, yunanca da donmuş damla anlamına gelen “crystallon” sözcüğünden gelir. Saydamlığı olan tüm katı cisimleri kapsayan bir kullanımı vardır. Katılar içerisindeki atomların dizilişini belirlemede kullanılan deneysel bir bilimdir. Eski kullanımıyla, kristallografi kristallerin bilimsel incelenmesidir.

Kristallerde giderek artan sayıda yeni optik, elektriksel ve mekanik olayların gözlemlenmesiyle 20.yüzyılda Kristallografi Fiziğe’de daha fazla yakınlaşmaya başlamıştır. Özellikle simetri teorisi ve tensör hesabı konularında olmak üzere Kristallografide matematiksel metotlar kullanılmaya başlamıştır.

Bu yüzyılın başlarında kristallerde x-ışını kırınımının keşfedilmesi, kristallografide köklü bir değişime yol açmış ve bu değişim katı hal fiziğinin gelişimine yeni bir güç katmıştır. Kristallografik metotlar, özellikle x-ışını kırınım analizi materyal bilimi, moleküler fizik ve kimya ile birlikte başka birçok bilim dalına girmiştir. Zamanla elektron ve nötron kırınım yapı analizleri, x-ışını verilerini tamamlayıcı olmanın yanı sıra kristallerin atomik ve gerçek yapılarının açıklanmasında yeni bilgiler sağlamalarıyla önem kazanmışlardır. Kristal fiziği de etkin gelişmeler göstermiştir.

Kristallografik metotlar bazı ışınlara maruz kalan bir numunenin ortaya çıkardığı kırınım modellerini kullanmaktadırlar. Bu metotlardan x-ışınları kırınım metodu, Kristallografide kullanılarak, kristal yapıların a,b,cgibi birim hücre parametreleri ve birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu tespit edilir. Bunların dışında atomların konumları, bağ uzunlukları, kristal yüzlerin indislenmesi, kristalin mükemmelliği de tespit edilir.

## 2.2 Kristallerin Makroskopik Özellikleri

Kristaller, uzayda üç boyutlu, periyodik olarak sıralanmış atomik yapı sergileyen katı maddelerdir ve bu nedenle oluşumun belirli koşulları altında çok yüzlü bir biçime sahiptirler. Kristalize hal, bir katının termodinamik denge halidir. Bir kristaldeki doğal ve düzgün yüzeylerin varlığı kristalize maddelerin en belirgin ve tanımlayıcı dışsal özelliğidir. Bu görüntü kristalin özgün atomik yapısının bir dışavurumudur. Bir kristal bazen çok yüzlü bir şekilde olmayabilir, bir kristalin kırılmış parçası gibi görünmesine rağmen taşıdığı birçok makroskopik fiziksel özelliği sayesinde yine de amorf bir katı maddeden kolayca ayırt edilebilir.

Kristalize maddenin başlıca makroskopik özellikleri kristallerin üç boyutlu periyodik atomik yapısının bir sonucudur. En genel makroskopik özellikler homojen, anizotropik ve kristalize maddelerin simetrisi olarak sıralanabilir. Kristallerin genel ve özgün makroskopik özellikleri kristali sürekli ve homojen bir ortam olarak görmemize olanak sağlar ve mikro kusurlarından soyutlar.

Kristallerin bazı özellikleri yapısal kusurlara karşı çok az duyarlıdır ve bu tip kristaller büyük bir çoğunluk tarafından başlangıçta “ideal” veya “idealize edilmiş” model olarak kabul edilirler. Ancak kristallerin birçok özelliği yapısal kusurlardan aza da çok etkilenir ki bu durumda fiziksel özellikler incelenirken hata ve kusurlarında hassas bir biçimde göz önünde bulundurulması gerekir; başka bir deyişle kristalin gerçekteki yapısı hiçbir zaman göz ardı edilmemelidir [7].

## 2.3 X-ışınları

X-ışınları 1895’de Alman fizikçisi Röntgen tarafından keşfedildiğinde ve o zaman için doğası bilinmediğinden bu isim verilmiştir. Görünür ışıktan farklı olarak bu ışınlar görülmez cinstendir. Fakat doğru çizgiler boyunca yayılıyor ve fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyor. Diğer tarafta ışıktan daha fazla girici idi ve

insan vücudu, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebiliyordu.

X-ışını 0.1 ile 100Å arasındaki dalga boylarındaki elektromanyetik ışınlarını tanımlamakta kullanılan genel bir ifadedir. X-ışını, ultraviyole ışınından daha kısa, gama ışınından daha uzundur. X-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yolu x-ışınları yöntemidir. Max Von Laue 1912 yılında kristal bir numunenin x-ışınlarını kırarak dağıtacağını akıl etmiş ve gerçekten de olayın böyle olduğunu kanıtlamıştır. Bundan çok kısa bir süre sonra W. L. Bragg basit bir geometrik yorum getirerek kırınım açısı ile düzlemler arası ilişkinin daha kolay anlaşılmasını sağlamıştır. Bu özelliklerden dolayı x-ışınları cisimlerin iç yapısını araştırmak isteyen fizikçiler ve daha sonrada mühendisler tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

### **2.3.1 X-ışınlarının Elde Edilmesi**

Boşluk (vakum) içerisinde metal hedeflerin hızlı elektronlarla dövülmesi yolu ile x-ışınları elde edilir. Bu nedenle bir x-ışını tüpü (a) Elektron kaynağı (b) Hızlandırıcı yüksek voltaj (c) Metal hedeften oluşur. Ayrıca elektronların kinetik enerjileri hedefte ısı haline dönüştüğünden hedefin erimesini engellemek amacıyla su ile soğutulması gerekir.

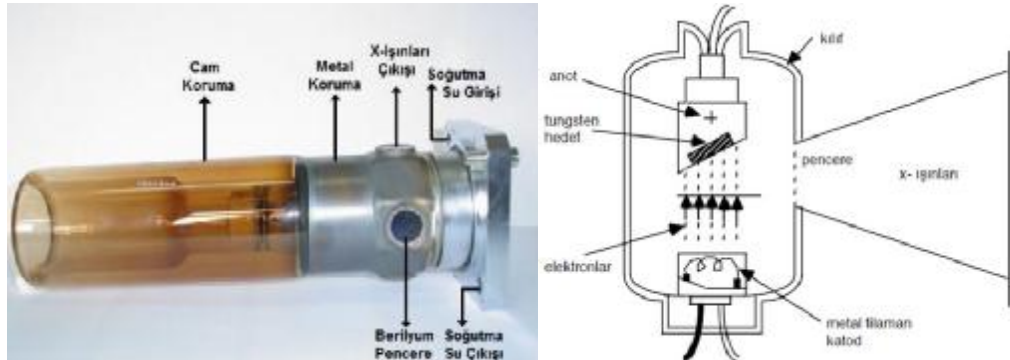
X-ışını tüplerinin hepsi iki elektrottan oluşur. Biri toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) diğeri de kırınım çalışmaları için normal olarak 30000-50000 volt mertebesinde olan negatif yüksek voltajda tutulan katottur. Elektronların kaynağı sıcak filamanlı tüpler ve elektronları tüpün içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüplerdir.

Filamanlı tüpler Coolidge tarafından 1913'de keşfedilmiştir ve en çok kullanılan tüplerdir. Bunlar havası boşaltılmış bir ucundaki anodu diğeri ucundaki katottan izole eden cam ampullerdir. Katot bir tungsten flamanıdır ve anot bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilmiş su ile soğutulan bakır bloktur. Şekil 2.1'de tüpün



iç yapısı gösterilmektedir. Yüksek voltaj transformatörünün bir ucu toprağa bağlıdır filaman yaklaşık 3 amperlik akım ile ısıtılır ve ısınan flaman elektronları yayar bu elektronlar tüp içinde mevcut yüksek potansiyel farkı ile hedefe çekilir. Filamanın etrafında filamanla aynı yüksek negatif voltajda tutulan bir küçük metal kutu vardır. Bu kutu elektronları iter ve hedefin odak noktası denilen dar bir bölgesinde 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 dalga boyları çok küçük ( $0.1-100 \text{ \AA}$ ) olmasından dolayı enerjileri ve giricilikleri çok yüksek elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları normal ışıktaki olduğu gibi kırınım girişim ve kutuplanma gibi özelliklere sahiptir. Aynı zamanda yüksüz olmalarından dolayı elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler [8].



**Şekil 2.1:**Flamanlı kapalı X-ışını tüpünün kesiti.

Bir x-ışını tüpünden elde edilen x-ışınları farklı spektrumlarda gözlenir. Bu Spektrumlar:

- Sürekli spektrum: Katot metalden gönderilen hızlandırılmış elektronların bütün kinetik enerjileri tek bir çarpışmada x-ışınlarına dönüşmüş ise meydana gelen x-ışınının frekansı, enerjinin korunumu ilkesi dikkate alınarak,

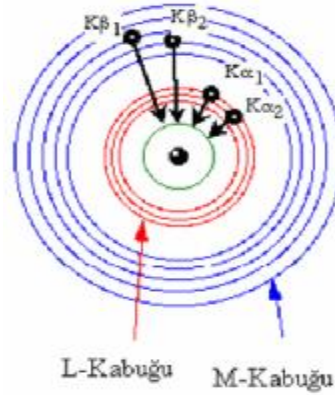
$$eV=hc\lambda \quad (2.1)$$

enerjisine dönüşür. Geriye kalan küçük miktardaki enerji anot tarafından x-ışınına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir. Sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak [9]

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{u_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir.

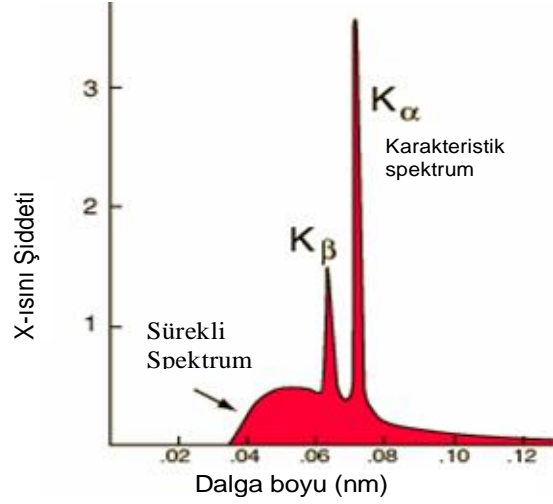
- b. Karakteristik spektrum: Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeteri derecede kinetik enerjiye sahip ise K kabuğundaki bir elektronu dışarı çıkarır ve oluşan boşluk L kabuğundan ya da M kabuğundan gelen başka bir elektron tarafından doldurulabilir (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2:**Karakteristik X-ışınları elde edilmesi.

Enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her bir geçiş için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. Temel pikler L kabuğundan K'ya geçişler için  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$ , M kabuğundan K'ya geçişler için ise  $K_{\beta 1}$  ve  $K_{\beta 2}$ 'dir. L ve K enerji seviyeleri arasındaki farkın M ve K seviyeleri arasındaki farktan daha az olması sebebiyle  $K_{\alpha}$  daima  $K_{\beta}$ 'dan daha uzundalga boylarındadır. X-ışını kırınımında istenmeyen x-ışınları yani

$K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır [8]. Şekil 2.3’de molibdenin karakteristik spektrumu verilmektedir.



**Şekil 2.3:** 35 kV da molibdenin karakteristik spektrumu.

### 2.3.2 Bir Atom Tarafından Saçılma

Bir x-ışını demeti bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri x-ışınını bir kısmını saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği için esnek saçılmada rol oynayacağı düşünülebilir. Fakat çekirdek bir elektrona nazaran çok büyük bir kütleye sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. Sonuç olarak esnek saçılmayı sadece atomun elektronları oluşturur. Atomun saçtığı dalga, elektronların saçtığı dalgaların basit bir toplamıdır. Daha açık olarak; atom numarası  $Z$  olan bir atomun yani  $Z$  tane elektronu olan bir atomun, saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin  $Z$  katı kadardır. Ancak saçılma doğrultusu ileri doğru ise ( $2\theta=0$ ) bu durumda atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir.

Bu diğer saçılma doğrultuları için doğru değildir. Elektronların uzayda farklı noktalarda bulunması sebebiyle farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz

farkı vardır. Basit olarak Şekil 2.4'de merkezdeki çekirdek etrafında düzenlenmiş olanelektronların nokta halinde gösterildiği şekli göz önüne alalım. A ve B elektronlarının öne doğru saçtığı dalgalar gibi bir dalga cephesi üzerindeki fazlar aynıdır. Çünkü dalgaların her biri saçılmadan önce ve sonra aynı yolu gitmiştir. Hâlbuki şekilde gösterilmiş olan diğer saçılmış dalgaların (CB-AD) ye eşit bir yol farkı vardır ve bir dalga cephesi üzerinde yol farkı bir dalga boyundan az olduğu için farklı fazlarda bulunmaktadır. A'dan ve B'den saçılan dalgalar arasında kısmi girişim olur ve bu doğrultuda saçılan dalganın genliği aynı elektronların ileriye doğru saçtığı dalganın genliğinden küçüktür.

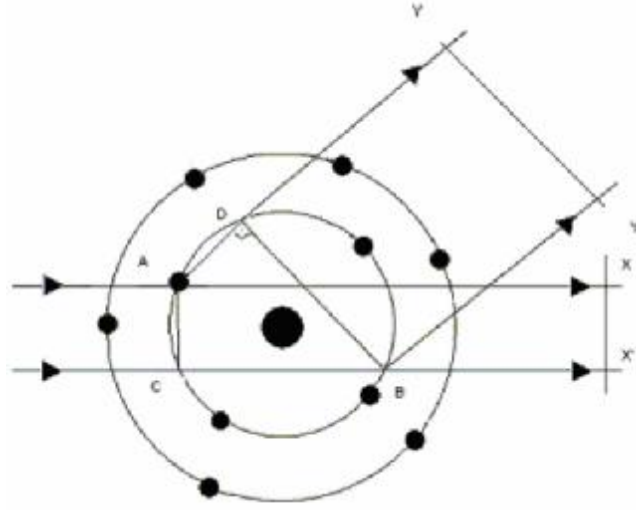
Bir atomun verilen bir doğrultudaki saçılmasının verimi  $f$  atomik saçma faktörü denilen bir parametre ile belirtilir. Bu parametre genliklerin oranı olarak tarif edilmiştir.

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}}$$

Daha önce belirtildiği gibi ileri yönde saçan bir atom için  $f=Z$  olduğu açıktır. Fakat  $\theta$  arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve  $f$  azalır. Atomik saçma faktörü, gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır.  $\theta$ 'nın sabit bir değeri için dalga boyu ne kadar kısa ise  $f$  de o kadar küçüktür, çünkü yol farkı dalga boyuna nazaran büyük olacak ve saçılan demetler arasında daha büyük genlikli girişim oluşturacaktır. Öyleki  $\sin\theta/\lambda$  miktarı artınca  $f$  azalır.

Monokromatik bir x-ışını demeti bir atoma çarpınca iki saçılma olayı oluşur. Sıkı bağlı elektronlar salınma koyulur ve gelen demetle aynı dalga boylu x-ışınları oluşturur. Daha gevşek bağlı elektronlar gelen demetin bir kısmını saçar ve saçarken dalga boyunu biraz artırır, artmanın ne kadar olduğu saçılma açısına bağlıdır. Birinciye esnek saçılma ve ikinciye de esnek olmayan saçılma denir. Her ikisi de aynı zamanda ve bütün doğrultularda olur. Eğer ortamlar bir kristalde olduğ gibi uzayda periyodik şekilde düzenlenmiş büyük bir atomlar grubunun bir kısmı iseler bu durumda başka bir olay meydana gelir. Bütün atomlardan esnek olarak saçılan radyasyon bazı doğrultularda kuvvetlendirme ve diğer doğrultularda yok etme

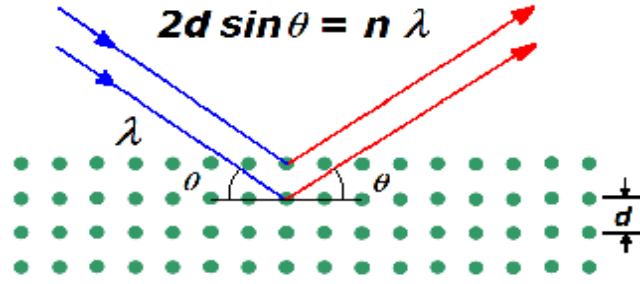
meydana getirerek kırınım demetlerini oluşturur. Kırınım esasında birbirini kuvvetlendiren esnek saçılmadır [8].



**Şekil 2.4:** Bir atomun x-ışınlarını saçması.

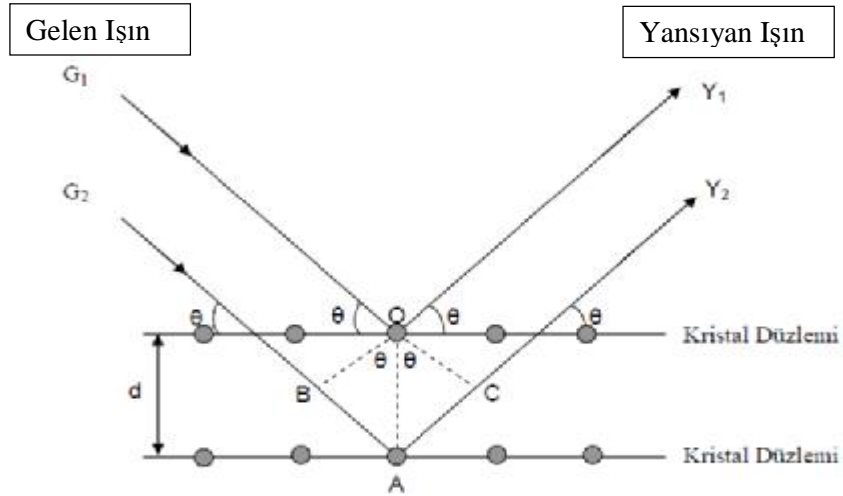
### 2.3.3 Bragg Yansıması

Bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur.



**Şekil 2.5:** Gelen X-ışının paralel örgü düzlemleri tarafından saçılması.

Şekil 2.5’de gösterilen d aralıklı paralel örgü düzlemlerinde ilerleyen x-ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı x-ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir.



**Şekil 2.6:** Bragg yasası.

Yani,

$$\text{Yol farkı} = n\lambda, \quad (n= 1,2,3,\dots) \quad (2.3)$$

elde edilir. Bu eşitlik Bragg yasası olarak tanınmaktadır. Kristalle etkileşen x-ışınları birim hücre içerisinde, düzenli bir şekilde dizilmiş atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilir. Kristalde gelen ışın demetine göre farklı açılarda yönelmiş birçok farklı atom düzlemi olduğuna göre, yansıyan ışın demetinin farklı açılarda yansıması beklenmektedir. Kristalden kırınıma uğrayan x-

ışını demetleri arasındaki faz farkı, atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. X ışınları kristal malzeme üzerine düştüğünde, kristaldeki atomlar saçılma merkezleri gibi davranırlar. Kristallerin periyodiklik doğası nedeniyle, saçılma merkezleri birbirinden  $d$  kadar uzaklıktaki paralel düzlemlere periyodik olarak dizilmektedir. Bu düzlemlere belli açılarda gelen x-ışınları aynı fazlı saçılmalar gösterirler (Şekil 2.6). Saçılma için gerekli geometrik koşul Bragg eşitliğidir ve

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada  $n$  bir tamsayı,  $\lambda$  gelen x-ışınlarının dalgaboyu,  $\theta$  ise gelen ve saçılan ışın demetleri arasındaki açıyı ifade etmektedir.

## 2.4 Kristalden Kırınımına Uğrayan X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi

Son yıllarda kullanılan x-ışını kırınımı şiddet ölçeri olan difraktometreler, bilgisayar ile kontrol edilen son derece duyarlı aletlerdir. Tüm difraktometrelerde temel ilke olarak gelen ve yansıyan x-ışınları yatay düzlemedir. X-ışını kırınım kaynağı sabit ve bir doğrultuda ışın verir. Sayaç ise sadece yatay düzlemde ve bu düzleme dik bir  $\theta$  eksenini etrafında dönebilir. Böylece bir  $(hkl)$  düzlemi Bragg yansıma konumuna gelirse x-ışını kırınımına uğrar. Bu koşul sağlanır ve sayaç  $2\theta$  konumuna hareket ederse, kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir. Bu tez çalışmasında, x-ışını kırınım şiddet verileri, kappa geometrisine sahip Bruker SMART-1K CCD difraktometresi kullanılarak İngiltere, New Castle Üniversitesinde alınmıştır.

Bir tek kristal X-ışını difraktometresi dört temel parçadan oluşmaktadır. Bunlar, gonyometre, monokromatör, x-ışını kaynağı ve detektördür. Gonyometre kristalin değişik açılarda dönebilmesi için difraktometrelerde bulunan bir sistemdir.

Kappa geometrisinde, doğrultuları difraktometre merkezinde kesişen üç dönme eksenini vardır. Tek kristalin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kappa bloğu ile desteklenen  $f$  eksenini üzerindedir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kapa eksenini etrafında döndürülebilmektedir. Omega eksenini ile kappa eksenini arasındaki  $\alpha$  açısı

yaklaşık  $50^\circ$  dir. Kappa ve  $f$  eksenleri arasındaki açı da yaklaşık  $50^\circ$  dir. Bundan dolayı, gonyometre  $0^\circ$  den başlayarak  $100^\circ$  lik bölge içerisindeki tüm yönlerde hareket edebilmektedir.

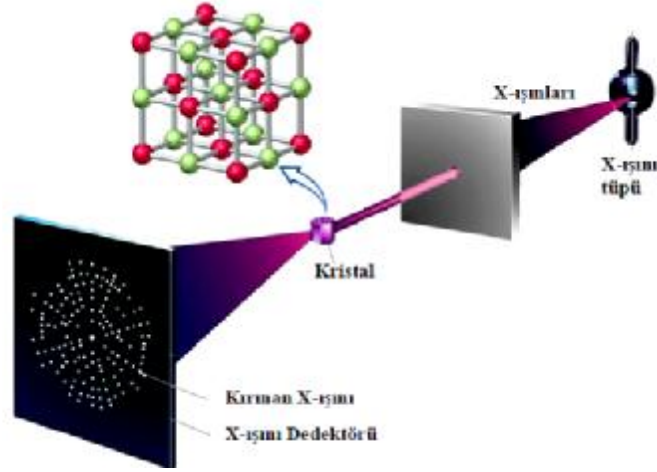
Gonyometre başlığının merkezinden x-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör X-ekseni olarak tanımlanmıştır. Z-ekseni,  $\omega$  ekseni boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-ekseni ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar (Şekil 2.8). Difraktometre, gonyometre başlığına ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan  $2\theta$  eksenini de içermekte olup,  $2\theta$  ekseni  $\omega$  ekseni ile çalışmaktadır.

X-ışını kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalga boylu ışınlar ile yapılmalıdır. Belirli bir voltajın üzerinde çalıştırılan x-ışınları tüpü, tek dalga boylu ışınlar içermez. Bu istenmeyen bir durumdur. Bir kırınım deneyinde kullanılacak en saf ışımaya, kendisi kırınımına uğramış ışımadır. Çünkü tamamen tek dalga boyludur. Eğer bir monokristal, bir x-ışını tüpünün verdiği genel ışımayı tek dalga boylu hale getirecek şekilde yansıtır ve bu yansıyan demet difraktometrede kristal üzerine gönderilirse tek dalga boylu x-ışınları kullanılmış olur. Bu düzeneğin bulunduğu bölüm monokromatördür. Monokromatörden çıkan x-ışınları kolimatör olarak tanımlanan toplayıcılar aracılığı ile belirli çaplarda inceltilerek toplanır. Kolimatörün görevi monokromatörden çıkan x-ışınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Kristalin fiziksel yapısına uygun olarak kolimatör seçimi yapılır. Gelen x-ışını demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bu nedenle örnek kristalin boyutları ile orantılı kolimatör kullanılır. X-ışını tüpü havası boşaltılmış ve bir ucundaki anodu, diğer ucundakikatottan izole eden cam ampul şeklindedir. Soğutma işlemi kapalı devre su sistemi ile yapılmaktadır.

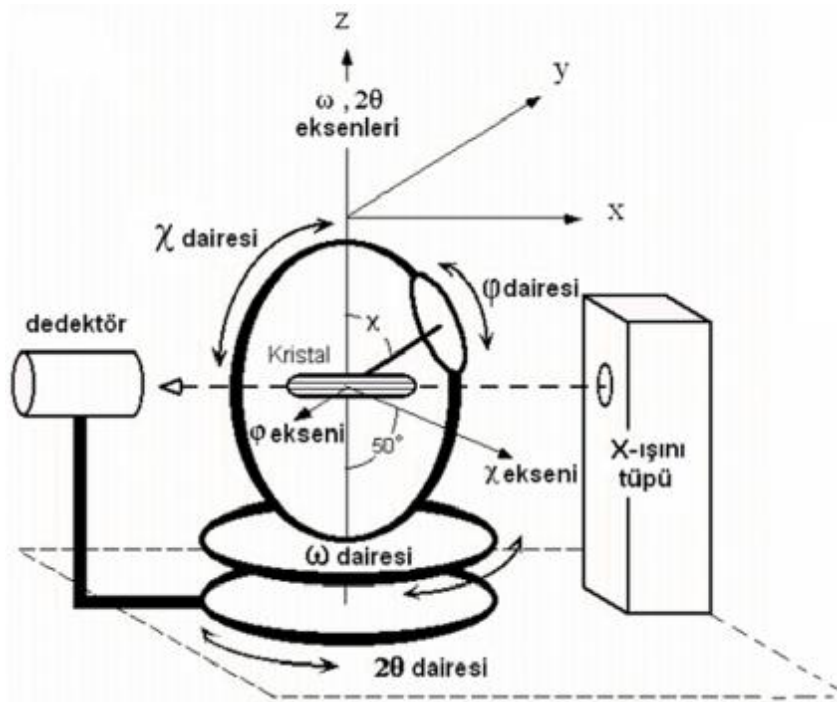
Uygun Bragg koşulunu sağlayan X-ışınlarının şiddetleri dedektör yardımıyla ölçülür. Bragg koşulunu sağlamak için dönen kristal dönen sayaç yöntemi kullanılır. Ayrıca bu yöntem kristalin tüm yüzeylerinden yansıyan ışınların şiddetlerini elde etmek için de kullanılır. Böylece kristalin tüm yüzeyleri taranmış olur. Dedektörün kristalden uzaklığı önemlidir. Bilindiği gibi yansıyan x-ışınları hava içerisinde geçerek dedektöre ulaşmaktadır. Bu süreçte x-ışınları hava tarafından soğutulur.



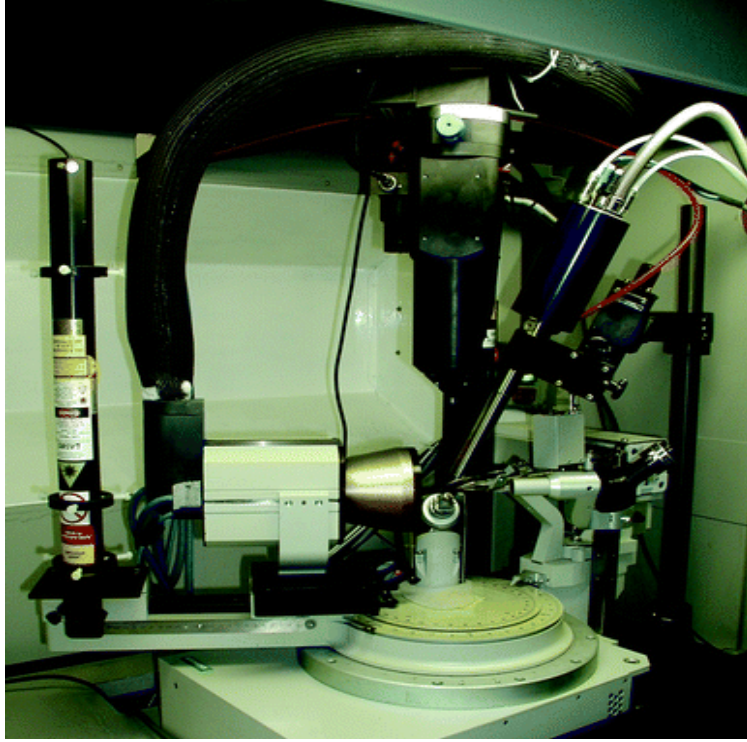
Buda ölçülen x-ışını şiddetlerini etkiler. Bu durumu önlemek için dedektör, kristalin hareketini engellemeyecek minimum uzaklıkta seçilmelidir.



Şekil 2.7: X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.



Şekil 2.8: CAD-4 difraktometrenin xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.



Şekil 2.9: Bruker SMART -1K CCD Difraktometresi.

## 2.5 Kristal Yapı Faktörü

Kristal üzerine gelen x-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından saçılması, atomların elektron sayılarına bağlıdır. Her atomun bu özelliği bir  $f$  saçılma faktörü ile belirlenir. Bir düzlem üzerindeki atomların saçılma genliğine katkıları hesaplanırken yalnız bir birim hücre içindeki atomları hesaba katmak yeterli olur. Atomların konumları, yani birim hücre içindeki dağılımlarına bağlıdır. Çünkü saçılan dalgalar arasındaki faz bağıntıları, bu dalgaların kaynağı olan atom merkezleri arasındaki uzaklığa bağlı olduğu gibi doğrultuya da bağlıdır. Bu etkiyi belirtmek üzere yapı faktörü denilen katsayı tanımlanır. Bir birim hücre içinde  $N$  tane atom varsa yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(if_j) \quad (2.5)$$

olur. Buradaki  $f_j$  çarpanı birim hücredeki  $j$  atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür.  $f_j$ 'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınının

dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan dalganın genliğine oranı olarak tanımlanır [13]. Yansıyan toplam dalga;

$$F = |F| e^{if_j} \quad (2.6)$$

olarak ifade edilir. Yapı faktörü olarak bilinen ifadede dalganın genliği, A, B gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere,

$$|F| = \left( A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos f_j \quad (2.8)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin f_j \quad (2.9)$$

$f_j$  ile verilir.  $f_j$  faz açısı olup,

$$\tan = \frac{B}{A} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. 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,

$$d_j = l \left( hx_j + ky_j + lz_j \right) \quad (2.11)$$

olur. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise,

$$f_j = \frac{2p}{I} d_j \quad (2.12)$$

veya

$$f_j = 2p (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.13)$$

biçiminde verilir [14]. Bu duruma göre (A, B) denklemleri düzenlenirse;

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

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2p (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.14)$$

birim hücredeki tüm atomlar üzerinden olmak üzere denklem(A, B) yazılabilir. Yapı faktörü bağıntısı,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.15)$$

şeklindedir.

hkl→000'da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.16)$$

olarak verilir ve değeri birim hücredeki elektron sayısı kadar olacaktır [14,15].

### 2.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapı analizinde çok sayıda Bragg yansıma şiddetleri ölçümleri yapılır. Kristal yapı çözümü için gerekli olan bilgileri dolaylı olarak elde edilir. Bu nedenle yansıma şiddetinin içerdiği parametreler önem kazanır. Birim hücrenin herhangi hkl düzlemlerinden saçılan ışınların şiddeti ile orantılıdır. Fakat bu oran kristalin belli özelliklerine ve deneysel koşullara da bağlıdır. Genel olarak şiddet ifadesi [16];

$$I_{(hkl)} = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (2.17)$$

ileverilir. Burada

$I_{(hkl)}$ ; hkl düzleminde gelen kırınım demetinin şiddeti,

$K$ ; Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı,

$L$ ; Lorentz faktörü,

$P$ ; Kutuplanma faktörü,

$T$ ; Debye-Waller sıcaklık faktörü,

$A$ ; Soğurma faktörü,

$|F(hkl)|$ ; Yapı faktörü genliği,

temsil eder. Eşitlik 2.17'deki şiddet ifadesindeki düzeltmeler, hkl düzleminde gelen ışının şiddetinin doğru olarak elde edilmesini sağlamaktadır. Şiddeti etkileyen bu faktörlerden her biri için, şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Bu faktörlerden Lorentz faktörü ve kutuplanma faktörü düzeltmesi geometrik düzeltme olup, difraktometrede yapılır. Sıcaklık faktörü ve soğurma faktörü ise yapılan fiziksel düzeltmelerdir.

### 2.5.2 Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Lorentz faktörü geometrik bir faktördür. Kristal'in (hkl) düzlemlerine ait yansımaların şiddet değerleri ölçülürken sabit bir açısal hızla döndürülmektedir. Fakat farklı(hkl) düzlemlerinden yansıyan ışınların sayaç tarafından gözlenme süreleri düzleme ait Bragg açısı ( $2\theta$ ) ile değişecektir. Bundan dolayı yansıma şiddeti, yansımanın gerçekleştiği (hkl) düzleminin yansıma konumlarında kalma sürelerinin farklı olmaları nedeniyle şiddet değerlerinin de farklı algılanmasını sağlar. Bu farklılığı ortadan kaldırmak için Lorentz düzeltmesi yapılır [17]. Söz konusu bu düzeltme açısı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$L = \frac{1}{\sin 2q_{hkl}} \quad (2.18)$$

### 2.5.3 Kutuplanma Faktörü Düzeltmesi

X-ışınları kaynağından çıktığında, elektrik vektörleri her yönde titreşen yani polarize olmamış şekildedir. Bunlar kristalden saçıldıktan sonra yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu durum ısının şiddetinde bir azalmaya neden olur. Şiddetteki bu azalmanın düzeltilmesi gerekir. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan x-ışınları şiddetinin elektrondan r uzaklığında bir noktadaki değeri,

$$I = I_o \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2q}{2} \right) \quad (2.19)$$

ifadesiyle verilmiştir. Burada I; kristalden yansıyan ışınların şiddeti,  $I_o$ ; kristale gelen ışınların şiddetidir.

$$P = \left( \frac{1 + \cos^2 2q}{2} \right)$$

ise kutuplanma faktörüdür. Kutuplanma faktörü, kullanılan kırınım yönteminden bağımsız olup sadece yansıma açısına bağlıdır [8].

## 2.5.4 Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Gerçekte atomlar mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, sahip oldukları termal enerji nedeniyle denge konumu etrafında, titreşim hareketi yaparlar. Bir kristaldeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile belirli sayıdaki diğer atomlara bağlanırlar. Atomların konumları minimum enerji durumuna karşılık gelir. Gerçek anlamda kristaldeki tüm atomlar, denge konumları etrafında belirli bir genlikle, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını dolayısı ile kırınım desenini etkiler. Atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-8p^2 \overline{U_{\perp}^2} \sin^2 \theta / l^2} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılır. Burada,

$f_0$ : 0 K'de atomik saçılma faktörü,

$\lambda$ : X-ışınının dalga boyu,

$\theta$ : Saçılma açısı,

$\overline{U_{\perp}^2}$ : Atomun yansıma düzlemine dik yer değiştirmesinin karesinin ortalamasıdır.

Atomik sıcaklık faktörü,

$$B = 8p^2 \overline{U_{\perp}^2} \quad (2.21)$$

ifade edilir.

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, hesaplanan mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır. Skala faktörünü K ile gösterecek olursak, hesaplanan yapı faktörü ( $F_c$ ) ile ölçülen yapı faktörü ( $F_0$ ) arasında,

$$|F_0|^2 = K |F_c|^2 \quad (2.22)$$

bağıntısı vardır. Skala faktörü K,

$$K = \left( \frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2 e^{-\frac{2B \sin^2 q}{l^2}}} \right) \quad (2.23)$$

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

$$\ln \left( \frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 q}{l^2} \quad (2.24)$$

B'nin ortalama değeri Şekil 2.10'da gösterilen grafiğin eğiminden elde edilir [16]. Doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise, K skala faktörü bulunarak sıcaklık düzeltmeleri yapılır.

Genellikle, titreşimlerin bir sonucu olarak elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoitlere benzer. Bu durumda atomlar anizotropik titreşim yaparlar. Bu elipsoidi belirleyen parametreler hassas kristal analizlerinin çoğunda, her bir atom için ayrı ayrı bulunarak arıtımda kullanılır. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda termal titreşimlerin izotropik alınması yeterli olur. Bu durumda atomların sıcaklık faktörü B değeri, tüm atomlar için eşit kabul edileceğinden kristal yapı faktörü,

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 q / l^2} \quad (2.25)$$

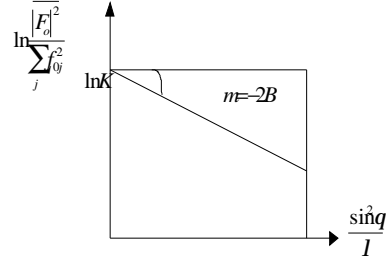
olarak ifade edilir ve şiddet ifadesi ise;

$$I = I_0 e^{-2B \sin^2 q / l^2} \quad (2.26)$$

olarak yazılır.



Termal titreşimler nedeniyle gözlenen şiddetleri azaltan  $e^{-2B \sin^2 q / I^2}$  terimine Debye–Waller Sıcaklık faktörü denir.



Şekil 2.10: K skala faktörünün bulunması.

### 2.5.5 Soğurma Faktörü Düzeltmesi

$I_0$  şiddetindeki bir x-ışınları demeti, x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X ışının kristali geçtikten sonraki şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.27)$$

ile verilir. Burada,

$I_0$ : Kristale gelen x ışınları şiddeti,

I: Kristali geçen x ışınları şiddeti,

$\mu$ : Maddenin lineer soğurma katsayısı,

x: Kristal içinde alınan yoldur.

Soğurma düzeltmesi yapabilmek için, çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması gereklidir. Çizgisel soğurma katsayısının bulunması, soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bilgi verir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından hesaplanmaktadır. Çizgisel soğurma katsayısının

hesaplanmasında x-ışınının dalga boyu da önemlidir. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı,

$$m = \left( \sum_{i=1}^n P_i m_m^i \right) d \quad (2.28)$$

eşitliği ile verilir [12]. Burada,

d: Kristalin yoğunluğu,

$P_i \left( \frac{m_i}{M} \right)$ : i. atomun moleküldeki kütle oranı,

$m_m^i$  : Atomun kütle soğurma katsayısıdır.

X-ışınının kristal içinde aldığı yol, yansıdığı düzleme göre farklı olduğu için, her düzlemden saçılan x-ışını farklı miktarda soğurulur. Bu nedenle, ölçülen şiddetlere soğurma düzeltmesi uygulanır.

### 2.5.6 Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde sönüm etkisi de göz önüne alınmalıdır. Düzgün yüzeylere sahip olan kristallerde, sadece üst tabakalardan değil, kristal içinde bir miktar yol alarak alt tabakalardan yansıyan şiddet de gözlenir. Şiddetteki bir sönüm etkisi, çok duyarlı ölçümler gerektiren araştırmalar dışında yok sayılır. Bu çalışmada da sönüm etkisi dikkate alınmamıştır. Kristal yapıda, sönüm etkisini azaltabilmek için, kristaldeki bu mükemmel yapı, ısısal şok gibi yöntemlerle ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.

## 2.6 Kristal Yapı Çözüm Metodları

### 2.6.1 Faz Sorunu

X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak kristalin yapı analizi yapılırken elektron yoğunluklarından yararlanır. Kristallerde elektron yoğunluğu üç boyutlu

periyodik bir yapıya sahiptir. Fourier serileri de üç boyutlu periyodik bir fonksiyon olduğundan elektron yoğunluklarının hesaplanması için yararlanır. Fourier Serileri,

$$Y(f) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_n e^{inf} \quad (2.29)$$

olarak yazılır. Fourier katsayıları kompleks sayılardır.  $K_n$  ile yapı faktörü  $F_{hkl}$  arasında,

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (2.30)$$

ilişkisi vardır. Burada V, birim hücrenin hacmidir. Kristalin elektron yoğunluğu,

$$r(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.31)$$

denklemini yardımıyla hesaplanabilir [19].

Eşitlik (2.31)'de görüldüğü gibi  $F(hkl)$  yapı faktörü  $r(xyz)$  elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümüdür. Dolayısıyla bu dönüşümün hesaplanabilmesi için  $F(hkl)$  ve  $f(hkl)$  faz ifadelerinin bilinmesi gerekir. Kırınımına uğrayan x-ışınları arasındaki faz farkları deneysel olarak ölçülemediğinden elektron yoğunluklarının hesaplanabilmesi için Faz bilgisi eksik kalmaktadır. Faz sorununun çözümü için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Faz sorununun çözümünde, gözlenen genlikleri kullanarak bazı matematiksel bağıntılarla yapı çözümünü sağlayan direkt yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntem genellikle yapısında hafif atomlar içeren organik bileşiklerin yapılarını çözmek için kullanılır. Bu yöntemin yapı çözümü sırasında SHELXS97 programında direkt yöntemler kullanılarak faz bilgileri elde edilmiştir [20].

## 2.6.2 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, yapı faktörlerinin fazını gözlenen yapı faktörü genliklerinden matematiksel bağıntılar ile doğrudan bulmaya çalışan yöntemlerdir. Genellikle, yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorununu çözmek için kullanılır. Harker ve Kasper, 1948 yılında, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direk olarak kristal yapı faktörlerinden türetilbileceğini gösterdiler. Direkt yöntemler ile çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır [17].

a) Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ( $\rho \geq 0$ ).

b) Elektron yoğunluğu haritalarında, atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

Yapı faktörlerinin fazlarının doğru olarak hesaplanması, en iyi orijin seçimiyle mümkündür. Birim hücre içerisinde orijin olarak seçilebilecek birden fazla konum vardır. Bu yüzden orijin seçimi, bütün uzay gruplarında uzay grubu simetrisine ve atom konumlarına bağlı olarak yapılır. Birim hücrede orijin konumunun, bir simetri merkezinden bir diğerine kaydırılması yapı faktörü genliklerini etkilemez, fakat fazlarını değiştirebilir. Orijin seçiminden ve ötelenmelerinden etkilenmeyen fazlara yapı değişmezleri, orijin seçiminden bağımsız, ama orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ise yapı yarı değişmezleri adı verilir. Her bir uzay grubu için belli sayıda orijin vardır. Atomlar tanımlanan düzlemlere yakın iseler yansıma şiddetleri büyük, farklı noktalarda iseler yansıma şiddetleri küçüktür. Yapı faktörü ifadesinde bu durumu dikkate alırsak,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{if_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.32)$$

olarak yazılır. Bu şekilde kuvvetli ve zayıf yapı faktörlerini kullanarak birim hücre içerisindeki elektron yoğunlukları saptanır.

## 2.7 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması

Faz probleminin çözümlenmesi ile yapıdaki atomların yaklaşık konumları elde edilir. Kristal yapıdaki eksik atomların tamamlanması ve arıtılması ile atomların konumsal ve sıcaklık parametreleri daha duyarlı olarak bulunur. Bunun için Fark Fourier ve en küçük kareler yöntemleri kullanılarak kristal yapı tam olarak çözümlenebilir.

### 2.7.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yöntemiyle, gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir. Gözlenen kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu,

$$r_{obs}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{obs} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (2.33)$$

hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu ise;

$$r_{calc}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{calc} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (2.34)$$

eşitlikleri ile hesaplanılır. Bu iki elektron yoğunluğu arasındaki fark;

$$\Delta r(x, y, z) = (r_{obs} - r_{calc}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{obs}(hkl) - F_{calc}(hkl)] \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (2.35)$$

şeklinde ifade edilir.

$r_{obs}$  'deki pik  $r_{calc}$  'deki ile uyum içinde değilse  $r_{obs} - r_{calc}$  elektron yoğunluğu haritası, iki değer uyuma getirilmesi için kaydırmanın doğrultu ve miktarını gösterir. Bir atomun yaklaşık konumu x,y,z olarak belirlenmişse, bu konum doğru konum yakınlarında bir yerde olacaktır. Fark Fourier haritasında negatif

bölgede bulunan yanlış konum, pozitif bölgede doğru konuma kayacaktır. Atomu bu doğru konuma hareket ettirme miktarı,

$$\Delta x = -\frac{\partial \Delta r / \partial x}{\partial^2 r / \partial x^2} \quad \Delta y = -\frac{\partial \Delta r / \partial y}{\partial^2 r / \partial y^2} \quad \Delta z = -\frac{\partial \Delta r / \partial z}{\partial^2 r / \partial z^2} \quad (2.36)$$

bağıntıları ile verilir [18].

Bu yöntemler elde edilecek elektron yoğunluğu haritasında atomlar doğru olarak yerleşmişlerse  $[F_{obs} - F_{calc}] = 0$  olacağından, elektron yoğunluğu haritası düz bir plato şeklinde olacaktır. Fark Fourier haritasında şiddetli bir pik gözlenmeyecektir.

### 2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi

Fiziksel bir büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen bu büyüklüklerinin olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yaparak hataların 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  $(\Delta F = |F_{obs}| - |F_{calc}|)$ ,  $W(hkl)$  ise  $F_{obs}(hkl)$  değerlerinin ağırlık faktörü olmak üzere,

$$\Phi = \sum_{hkl} W(hkl) \left[ \Delta |F(hkl)| \right]^2 \quad (2.37)$$

bağıntısı ile verilir. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, atom parametreleri önerilen model için en iyi değerleri ifade eder. İyi bir arıtım için yansıma sayısının

artılacak parametre sayısından çok büyük olması gerekir. İncelenen kristallerin yapılarını arıtmak için SHELXL97 yapı arıtım programında ağırlık faktörü olarak  $W(hkl)$  ağırlık faktörü,

$$W = \frac{q}{\left[ S^2 (F_0)^2 + (a.p)^2 + b.p + d + e.\sin q \right]} \quad (2.38)$$

bağıntısı ile verilir. Bağlantıda,

$$p = \frac{F_{obs} + 2F_{calc}^2}{3}$$

şeklinde olup a, b, d ve e yapının durumuna bağlı değerler alan katsayılardır [21].

$S$  gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart [18].

$$S(F_{hkl}) = F_{obs} - F_{calc} \quad (2.39)$$

### 2.7.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki yerleri belirlendikten sonra arıtım işlemi yapılır. Arıtım işlemi ile ideal yapıya ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için deneysel olarak elde edilen yapı faktörü ile hesaplanan yapı faktörü arasındaki uyumu gösteren “R” güvenilirlik faktörüne bakılır. Bu bağıntı,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left( \left| |F_{obs}(hkl)| - |F_{calc}(hkl)| \right| \right)}{\sum_{hkl} \left( |F_{obs}(hkl)| \right)} \quad (2.40)$$

şeklinde verilir. R güvenilirlik değeri ne kadar küçük olursa o kadar ideal yapıya yakın bir yapı çözümünün yapılmış olduğunu gösterir. Arıtım sonucunda bu değer 0.07’den küçük olması sağlanır. Arıtım işleminde daha iyi bir yakınsama sağlamak

ve zayıf yansımaların arıtım işlemine katılımı azaltmak için ağırlık faktörü kullanılır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$R_W = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W \left( \left| F_{obs}(hkl) \right| - \left| F_{calc}(hkl) \right| \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( \left| F_{obs}(hkl) \right| \right)^2}} \quad (2.41)$$

şeklinde tanımlanır. Burada W, ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişmektedir. Deneysel verilerin kalitesini saptamak için  $R_{int}$  ve  $R_{sigma}$  ifadeleri tanımlanmıştır [20].

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} \left| F_{obs}^2(hkl) - F_{obs(ortalama)}^2(hkl) \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{obs}^2(hkl) \right|} \quad (2.42)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} \left| S \left( F_{obs}^2(hkl) \right) \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{obs}^2(hkl) \right|} \quad (2.43)$$

$\left| S \left( F_{obs}^2(hkl) \right) \right|$ ;  $F_{obs}^2$  'deki standart sapma değeridir.  $R_{int}$  ve  $R_{sigma}$  değerlerinin 0.1'den küçük olması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu göstermektedir. Yukarıda belirtilen güvenilirlik faktörlerine ek olarak yapıların doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir başka kriter ise uygunluk sabiti S (Goodness of fit);

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum W \left( F_{obs}^2 - F_{calc}^2 \right)^2}{(n - p)}} \quad (2.44)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifadede, n arıtım işlemine kullanılan yansıma sayısı p ise arıtılan parametrelerin toplam sayısıdır. Bu faktörün 1'e yakın olması beklenir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

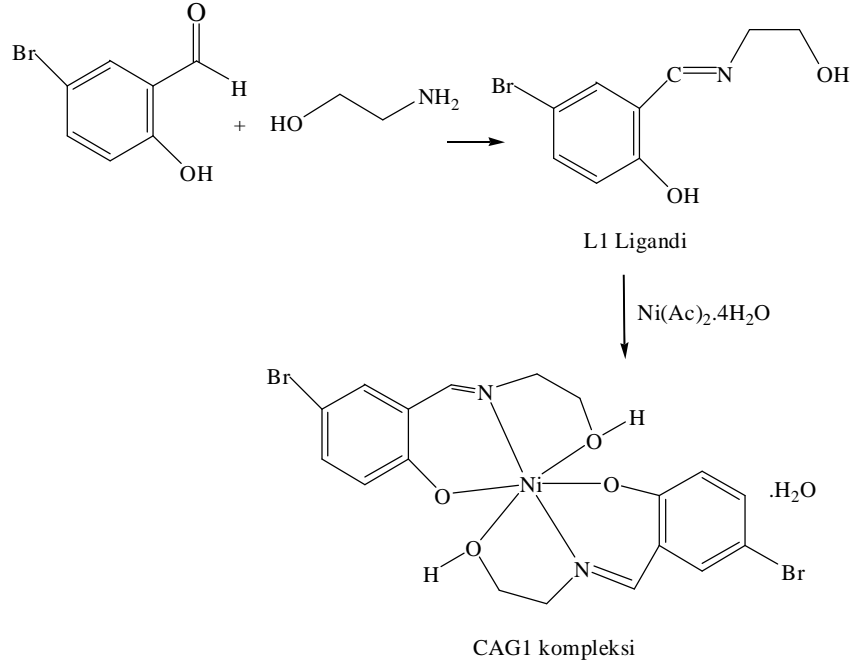
Bu tez çalışması kapsamında yapılan literatür taraması sonucu ne tür malzemelerin kullanılacağına karar verilerek malzemelerin dizaynları yapılmıştır. Öncelikle bazı üç dişli Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandları kullanarak Ni geçiş metali ile çok çekirdekli yeni metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen tek kristallerin x-ışını kırınımı ölçümleri yapılmış ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır.

#### 3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Kristallendirilmesi

##### 3.1.1 CAG1 Kompleksinin Sentezlenmesi

Birinci aşamada, üç dişli Schiff bazı ligandı L1 ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 1 mmol 5-Bromosalicylaldehyde 50 ml metil alkolde 50 C°'de ısıtılarak çözülmüştür, daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiliye 1 mmol Ethanolamine eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken sarı renkli üç dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olarak, Nikel kompleksi sentezlenmiştir. 1 mmol L1 ligandı 50 ml metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol Nickel(II) acetate tetrahydrate 20 ml metil alkolde 50 C°'de ısıtılarak ve 1 mmol SodiumAzide 10 ml metil alkolde çözüldükten sonra L1 ligandı üzerine eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözeltinin üzerine 3 damla Triethylamine damlatılarak karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Bir kaç gün sonra yeşil renkli tek kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur. Elde edilen CAG1 metal kompleksinin 2 aşamalı şematik gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



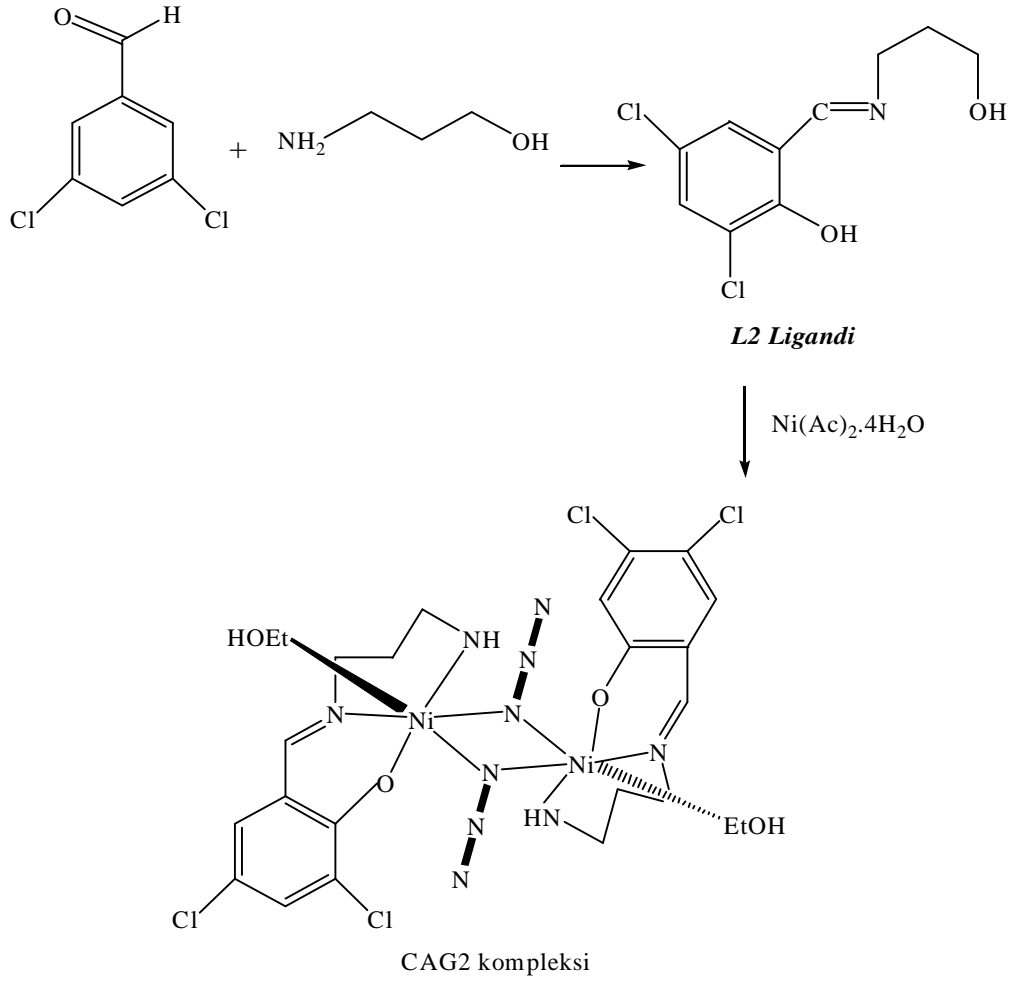
**Şekil 3.1:** CAG1 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.2 CAG2 Kompleksinin Sentezlenmesi

Birinci aşamada, üç dişli Schiff bazı ligandı L2 ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 1 mmol 3,5-Dichlorobenzaldehyde 50 ml metil alkolde 50 C°'de ısıtılarak çözülmüştür, daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiye 1 mmol 3 Amino 1 propanal eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir.Çöken sarı renkli üç dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olarak, Nikel kompleksi sentezlenmiştir.1 mmol L2 ligandı 50 ml metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol Nickel(II) acetate tetrahydrate 20 ml metil alkolde 50 C°'de ve 1 mmolS odiumAzide 10 ml metil alkolde çözüldükten sonra L2 ligandı üzerine eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözeltinin üzerine 3 damla Triethylamine damlatılarak karıştırılmıştır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Bir kaç gün sonra yeşil renkli tek kristaller elde

edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur. Elde edilen CAG2 metal kompleksinin 2 aşamalı şematik gösterimi Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



**Şekil 3.2:** CAG2 kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.2 X-ışını Kırınım Yöntemi İle Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen CAG1 ve CAG2 kodlu iki adet metal kompleksinin tek kristalleri başarı ile elde edilmiştir. CAG1 ve CAG2 kristallerinin x-ışını kırınımı şiddet verileri İngiltere, New Castle Üniversitesinde Burker SMART-1K CCD tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bu iki kristalin kristal yapıları SHELXTL yapıçözümleme programı kullanılarak direkt yöntemlerle çözümlenmiştir. Kristal yapı çözümlemesinden elde edilen atomsal parametreler; atomların konum ve sıcaklık parametreleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunup ve kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Kristal yapıların gösteriminde, MERCURY 2.2 çizim programı kullanılmıştır. Moleküller arası en yakın bağ uzunlukları SHELXTL programı ile hesaplanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri

Bu tez çalışmasında elde edilen CAG1 ve CAG2 komplekslerinin kristal yapı çözümleri aşağıda özetlenmiştir.

#### 4.1.1 CAG1 Kompleksinin Kristal Yapısı

CAG1 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.1’de, CAG1 kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.2’de, CAG1 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve atomların konumları Tablo 4.3’de verilmektedir. CAG1 kompleksinin MERCURY görünümü Şekil 4.1’de, üç boyutta paketlenmiş yapısı ise Şekil4.2’de verilmektedir.

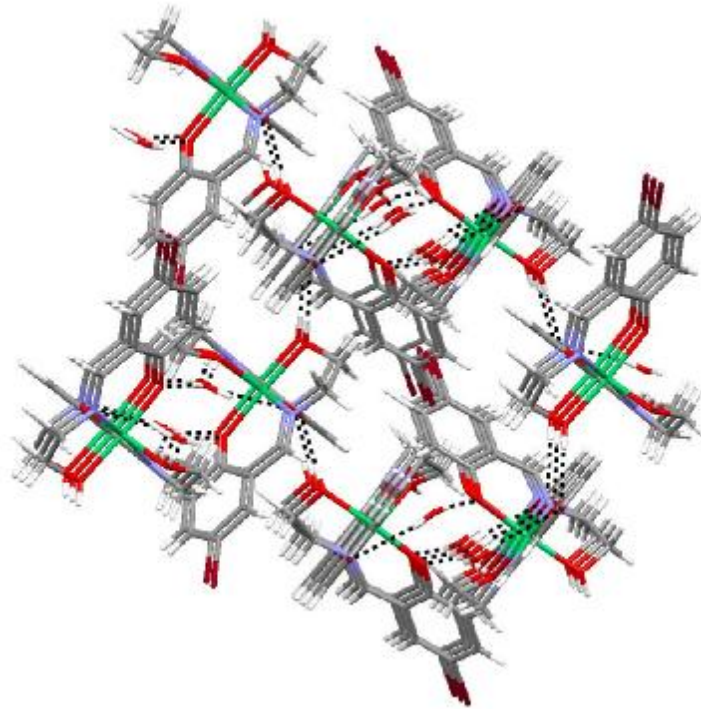
[Ni(HL1)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O], [HL1=N-(2-hydroxyethyl)-5-bromosalicylaldimine], CAG1 kompleksi P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi tek çekirdekli Ni(HL1)<sub>2</sub> birimi ile bir su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi Nikel atomu kristalografik olarak iki üç dişli schiff baz ligandından gelen iki phenoxo oksijen atomu, iki imin azot atomu ve iki hidroksi oksijen atomu ile altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometrik bir yapıya sahiptir. CAG1 kompleksinde, ekvatorial konumu üç dişli Schiff bazı ligandının verici dört atomundan oluşurken (N1/N2/O1/O2), eksensel konumu iki atomundan (O3/O4) oluşmaktadır. Eksensel konumundaki Ni-O bağ uzunlukları Ni-O3 = 2.145 Å, Ni-O4 = 2.009Å’dur ve kompleksin ekvatorial konumundaki Ni-O1 = 2.106 Å, Ni-O2= 2.015 Å’dur. Eksensel konumundaki Ni-O bağ uzunluğunun, ekvatorial konumundaki Ni-O bağ uzunluğundan daha uzun olması Jahn-Teller bozulmasıyla açıklanabilir. Bozulma derecesi  $\tau = R_S/R_L$  olarak tanımlanır ve R<sub>S</sub> ve R<sub>L</sub> Jahn-Teller etkisindeki ekvatorial ve eksensel konumundaki ortalama bağ uzunlukları oranıdır[24]. CAG1 kompleksinin bozulma derecesini  $\tau$  değeri belirler ve 0.99’dur.

Metal ve verici atomları arasındaki bağların ortalama uzunluğu Ni-N<sub>imin</sub> için 1.98 Å ve Ni-O<sub>phenoxo</sub> için 2.061 Å'dur. O-Ni-N ve O-Ni-O arasındaki ortalama açılar sırasıyla 87.03°, 174.045°'dir. Nikel merkezi için gözlenen bu geometrik özellikler literatürde rapor edilen tek çekirdekli komplekslerle uyum içindedir [22].

CAG1 kompleksinin kristal yapısında O—H...O ve O—H...Br hidrojen bağlarıyla bağlanarak *ac* düzleminde ve *b* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlendiği görülmektedir.



Şekil 4.1: CAG1 kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.2: CAG1 kompleksinin *ac* düzleminde ve *b* eksenini boyunca istiflenmiş hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş hali.

**Tablo 4.1:** CAG1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART-1K CCD	
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ), Å	0.71073	
Kristalin Şekli	Prizmatik	
Kristalin Rengi	Yeşil	
Molekülün Kapalı Formülü	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
Molekül Ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	562.85	
Kristal Sistemi	Ortorombik	
Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Birim Hücre Parametreleri	$a = 9.7867(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90.00 (3)^\circ$
	$b = 12.7558(5) \text{ Å}$	$\beta = 90.00 (3)^\circ$
	$c = 16.084(1) \text{ Å}$	$\gamma = 90.00 (3)^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	2007.88(16)	
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4	
Kristalin Yoğunluğu (g/cm <sup>-3</sup> )	1.862	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.978	
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$	2.9°–29.6°	
h, k, l aralığı	$-12 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$	
Ölçülen Yansımaya Sayısı	34978	
Bağımsız Yansımaya Sayısı	5242 [ $R_{int} = 0.064$ ]	
Gözlenen Yansımaya Sayısı	4341 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
İncelenen Parametre Sayısı	265	
S	1.15	
R1	0.0517	
wR <sub>2</sub>	0.0931	

**Tablo 4.2:** CAG1 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>			
Ni(1)–O(1)	2.107(4)	Ni(1)–O(4)	2.009(3)
Ni(1)–O(2)	2.015 (3)	Ni(1)–N(1)	1.996(4)
Ni(1)–O(3)	2.145 (4)	Ni(1)–N(2)	1.978(5)
<i>Bağ açıları</i>			
O(1)–Ni(1)–O(2)	174.76(15)	O(2)–Ni(1)–N(2)	91.00(16)
O(1)–Ni(1)–O(3)	90.66(16)	O(3)–Ni(1)–O(4)	173.33(14)
O(1)–Ni(1)–O(4)	88.88(14)	O(3)–Ni(1)–N(1)	95.35(17)
O(1)–Ni(1)–N(1)	81.35(18)	O(3)–Ni(1)–N(2)	80.79(18)
O(1)–Ni(1)–N(2)	94.23(17)	O(4)–Ni(1)–N(1)	91.16(16)
O(2)–Ni(1)–O(3)	89.86(15)	O(4)–Ni(1)–N(2)	92.60(17)
O(2)–Ni(1)–O(4)	91.21(14)	N(1)–Ni(1)–N(2)	174.14(19)
O(2)–Ni(1)–N(1)	93.41(17)		

**Tablo 4.3:** CAG1 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O1–H1C...O4 <sup>i</sup>	0.84	1.85	2.694	174
O3–H3A...O5 <sup>ii</sup>	0.84	2.02	2.838	162
O5–H6A...O2	0.84	2.00	2.845	174
O5–H6B...Br2 <sup>ii</sup>	0.84	2.78	3.599	165

**Simetrikodları:** (i)  $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$



#### 4.1.2 CAG2 Kompleksinin Kristal Yapısı

CAG2 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.4’de, CAG2 kompleksinde Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.5’de, CAG2 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ise Tablo 4.6’da verilmektedir. CAG2 kompleksinin MERCURY görünümü Şekil 4.3’de, CAG2 kompleksinin üç boyutta paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.4’de verilmektedir.

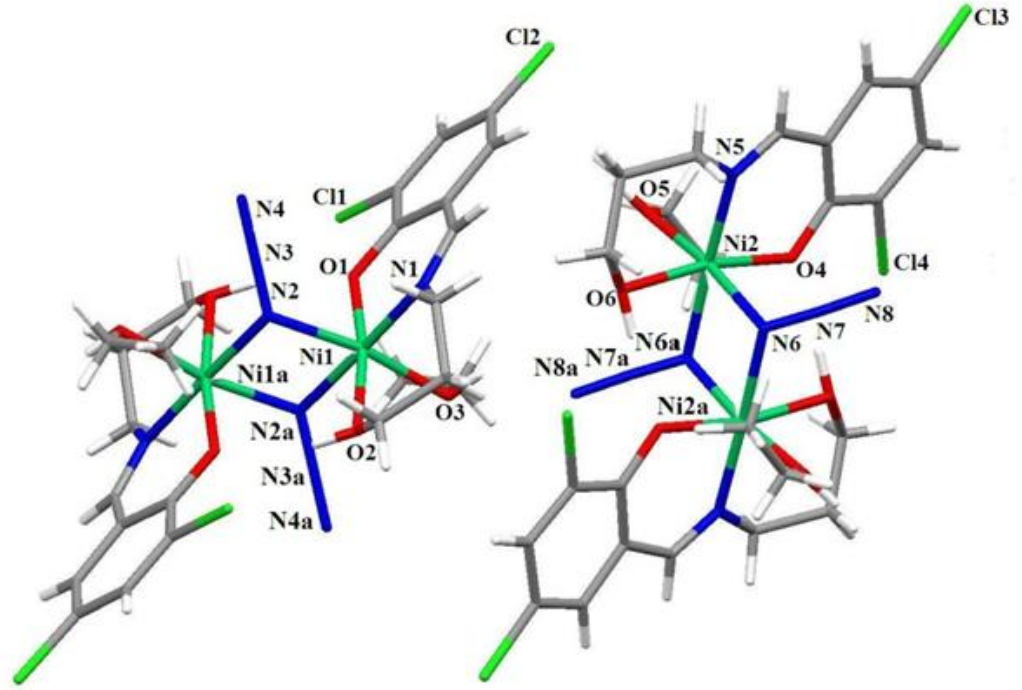
$[\text{Ni}_2(\text{HL}_2)_2(\text{N}_3)_2(\text{EtOH})_2]$ ,  $[\text{HL}_2=\text{N}-(2\text{-hydroxyethyl})-3,5\text{-chlorosalicylaldimine}]$ , CAG2 kompleksi P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki çekirdekli azit köprülü iki  $[\text{Ni}_2(\text{HL}_2)_2(\text{N}_3)_2(\text{EtOH})_2]$  molekülü vardır. CAG2 kompleksinin kristal yapı analizi azit köprülü iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu ve Nikel atomlarının tam ortasında inversiyon merkezi ile merkezi simetrik bir yapı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3’de gösterildiği gibi Nikel atomu ligandın iki phenoxo oksijen atomu, bir imin azot atomu, iki azit köprü grubu ve etanol molekülünün oksijen atomuyla altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Komplekste Ni1 ve Ni2 atomları ekvatorial ve eksenel konumunda benzer koordinasyona sahiptir.

CAG2 kompleksinde, Ni1 atomunekvatorial konumda üç dişli Schiff bazı ligandının dört atomundan oluşurken (N1/N2/O1/O2), eksenel konumunda iki atomdan (O3/N2a) oluşmaktadır. Ekvatorial konumundaki Ni-O bağ uzunlukları Ni1-O1 = 1.986 Å, Ni1-O2 = 2.117 Å’dur ve eksenel konumundaki Ni1-O3 = 2.078 Å, Ni1-N2a = 2.085 Å’dur. Ni2 atomun ekvatorial konumundaki dört atomdan (N5/N6/O4/O6) oluşurken, eksenel konumunda iki atomdan (O5/N6a) oluşmaktadır. Ekvatorial konumundaki Ni-O bağ uzunlukları, Ni2-O4 = 1.988 Å, Ni2-O6 = 2.110 Å’dur ve eksenel konumundaki Ni2-O5 = 2.074 Å, Ni2-N6a = 2.096 Å’dur.

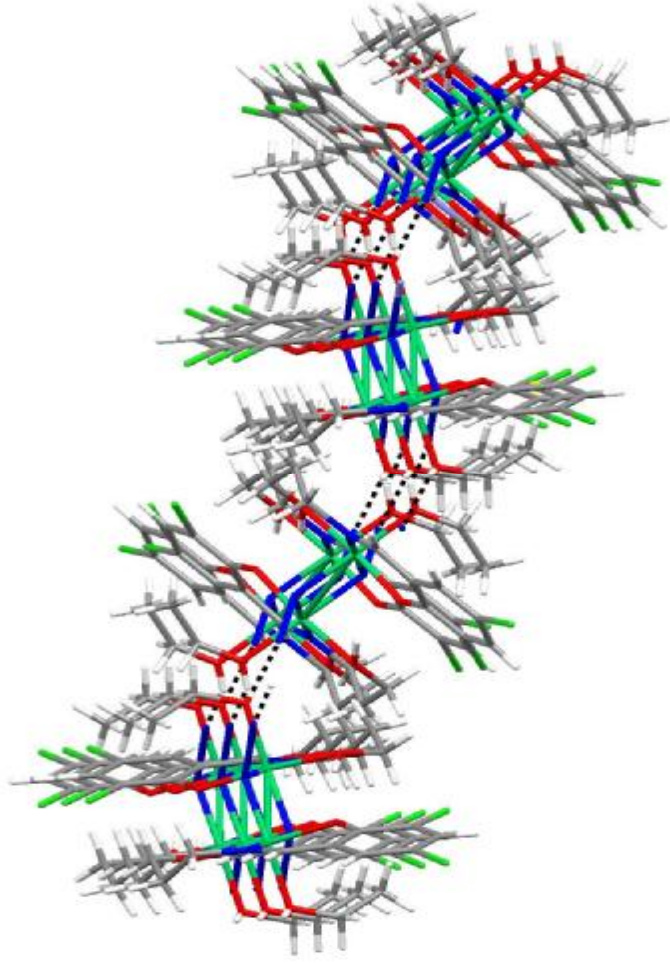
Ekvatorial konumundaki Ni-O bağ uzunluğunun, eksenel konumundaki Ni-O bağ uzunluğundan daha uzun olması Jahn-Teller bozulmasıyla açıklanabilir. Bozulma derecesi  $\tau = R_S/R_L$  olarak tanımlanır ve  $R_S$  ve  $R_L$  Jahn-Teller etkisindeki ekvatorial ve eksenel konumundaki ortalama bağ uzunlukları oranıdır. CAG2 kompleksinin bozulma derecesini  $\tau$  değeri belirler.  $\tau_{\text{Ni1}}=1.01$  ve  $\tau_{\text{Ni2}}=0.98$ ’dir.

Metal ve verici atomları arasındaki bağların ortalama uzunluğu Ni1-N<sub>imin</sub> için 2.002 Å, Ni2-N<sub>imin</sub> için 2.008 Å ve Ni1-O<sub>phenoxo</sub> için 2.051 Å, Ni2-O<sub>phenoxo</sub> için 2.049 Å'dur. Ni1 atomunun eksensel konumundaki Ni1-N<sub>azit</sub> bağ uzunluğu ortalama 2.08 Å, Ni2-N<sub>azit</sub> bağ uzunluğu ortalama 2.09 Å iken Ni1-N için 2.002 Å, Ni2-N için 2.008 Å'dur. Ni1-N-N2 ve Ni2-N-N2 bağ açıları sırasıyla 95.97° ve 96.03°'dir ve bağ yapmayan Ni1...Ni1 uzaklığı 3.092 Å ve Ni2...Ni2 uzaklığı 3.119Å'dur. Nikel merkezleri için gözlenen bu geometrik özellikler literatürde rapor edilen komplekslerle uyum içindedir [4,5].

CAG2 kompleksinin kristal yapısında O—H...O ve O—H...N hidrojen bağlarıyla bağlanarak *bc* düzleminde ve *a* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.



Şekil 4.3: CAG2 kompleksinin moleküler yapısı.



**Şekil 4.4:** CAG2 kompleksinin  $bc$  düzleminde ve  $a$  eksenini boyunca istiflenmiş hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş hali.

**Tablo 4.4:** CAG2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART-1K CCD
Dalga boyu(MoK $\alpha$ ), Å	0.71073
Kristalin Şekli	Prizmatik
Kristalin Rengi	Yeşil
Molekülün Kapalı Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Molekül Ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	783.76
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	$a = 10.5974(11)$ Å $\alpha = 106.263(11)^\circ$ $b = 11.0187(15)$ Å $\beta = 90.055(9)^\circ$ $c = 13.9831(16)$ Å $\gamma = 90.436(10)^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	1567.4(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Kristalin Yoğunluğu (g/cm <sup>-3</sup> )	1.669
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.595
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$	3.00–28.5°
h, k, l aralığı	$-12 \leq h \leq 12$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-18 \leq l \leq 18$
Ölçülen Yansımaya Sayısı	8990
Bağımsız Yansımaya Sayısı	5727 [ $R_{int} = 0.053$ ]
Gözlenen Yansımaya Sayısı	3765[ $I > 2\sigma(I)$ ]
İncelenen Parametre Sayısı	411
S	1.08
R1	0.1381
wR <sub>2</sub>	0.3785

**Tablo 4.5:** CAG2 kompleksi için Ni atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<b>Bağ uzunlukları</b>			
Ni(1)–O(1)	1.986(12)	Ni(2)- N(5)	2.008(15)
Ni(1)–O(2)	2.117(12)	Ni(2)-N(6)	2.099(14)
Ni(1)–O(3)	2.078(12)	Ni(2)-N(6b)	2.096(15)
Ni(1)–N(1)	2.002(13)	Ni(2)–O(6)	2.110(13)
Ni(1)–N(2)	2.085 (14)	Ni(2)–O(4)	1.988(13)
Ni(1)–N(2a)	2.076(13)	Ni(2)–O(5)	2.074(15)
<b>Bağ açıları</b>			
O(1)–Ni(1)–O(2)	171.0(4)	N(5)–Ni(2)–N(6b)	94.3(6)
O(1)–Ni(1)–O(3)	94.1(5)	N(6)–Ni(2)–N(6b)	84.0(6)
O(1)–Ni(1)–N(1)	91.7(5)	O(4)–Ni(2)–O(5)	91.9(6)
O(1)–Ni(1)–N(2)	89.4(5)	O(4)–Ni(2)–O(6)	169.9(5)
O(1)–Ni(1)–N(2a)	86.4(5)	O(4)–Ni(2)–N(5)	92.9(6)
O(2)–Ni(1)–O(3)	90.2(5)	O(4)–Ni(2)–N(6)	86.0(5)
O(2)–Ni(1)–N(1)	95.9(5)	O(4)–Ni(2)–N(6b)	90.1(6)
O(2)–Ni(1)–N(2)	85.2(5)	O(5)–Ni(2)–O(6)	92.4(6)
O(2)–Ni(1)–N(2a)	85.9(5)	O(5)–Ni(2)–N(5)	92.5(7)
O(3)–Ni(1)–N(1)	93.6(6)	O(5)–Ni(2)–N(6)	89.3(6)
O(3)–Ni(1)–N(2)	170.5(5)	O(5)–Ni(2)–N(6b)	172.9(6)
O(3)–Ni(1)–N(2a)	87.3(5)	O(6)–Ni(2)–N(5)	96.0(6)
N(1)–Ni(1)–N(2)	95.2(6)	O(6)–Ni(2)–N(6)	85.0(5)
N(1)–Ni(1)–N(2a)	178.0(6)		
N(2)–Ni(1)–N(2a)	84.0(5)		

**Tablo 4.6:** CAG2 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağaçıları (°) ve atomların konumları.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O3-H3K...N8	0.80	2.01	2.68	142
O5-H5K...N4 <sup>i</sup>	0.86	1.98	2.73	144
O2-H2K...O1 <sup>ii</sup>	0.80	2.01	2.78	161
O3-H2K...N2 <sup>ii</sup>	0.80	2.52	2.86	107

**Simetrikodları:** (i) 1-x, 1-y, -z, (ii) 2-x, 1-y, -z

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, tek çekirdekli ve iki çekirdekli azit köprülü Ni(II) komplekslerinin tek kristal yapıları x-ışını kırınım yöntemi ile çözülmüştür. Böylece atomların konum ve sıcaklık parametreleri arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunmuş, kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

CAG1 kompleksi  $P2_12_12_1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric birimi tek çekirdekli  $Ni(HL1)_2$  molekülü ve bir su molekülden oluşmaktadır. Nikel atomu kristalografik olarak iki üç dişli schiff baz ligandından gelen iki phenoxo oksijen atomu, iki imin azot atomu ve iki hidroksi oksijen atomu ile altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometrik bir yapıya sahiptir. Kompleksin eksensel konumundaki Ni-O bağ uzunluğu, ekvatorial konumdaki Ni-O bağ uzunluğundan daha uzundur. Bu durum Jahn-Teller bozulmasıyla açıklanabilir. CAG1 kompleksinin kristal yapısında O—H...O ve O—H...Br hidrojen bağlarıyla bağlanarak *ac* düzleminde ve *b* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

CAG2 kompleksi P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde iki çekirdekli azit köprülü iki  $[Ni_2(HL2)_2(N3)_2(EtOH)_2]$  molekülü vardır. Nikel atomu ligandın iki phenoxo oksijen atomu, bir imin azot atomu, iki azit köprü grubu ve etanol molekülünün oksijen atomuyla altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Kompleksin eksensel konumundaki Ni-O bağ uzunluğu, ekvatorial konumdaki Ni-O bağ uzunluğundan daha uzundur. Bu durum Jahn-Teller bozulmasıyla açıklanabilir. CAG2 kompleksinin kristal yapısında O—H...O ve O—H...N hidrojen bağlarıyla bağlanarak *bc* düzleminde ve *a* eksenini boyunca istiflenmiş 3 boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Kara, H., "Çok çekirdekli geçiş metali komplekslerinin Kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2001).
- [2] Karaoğlu, A. "Dört çekirdekli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Elde edilen CN köprülü çok çekirdekli metal komplekslerinin sentezlenmesi, Kristal yapı ve manyetik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- [3] Güngör, E. "Geçiş Metali Komplekslerinde Manyeto-Yapısal İlişki", Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2011).
- [4] He-Bing, L., "Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of an Azido-bridged Dinuclear Nickel(II) Complex Derived from 4-Nitro-2-[(2-isopropylaminoethylimino) methyl]phenol", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 39(9), 516-519, (2009).
- [5] Qiu, X-Y., Liu, W-S. and Zhu, H-L., "Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Four Dinuclear Schiff Base Nickel(II) and Copper(II) Complexes with Versatile Bridging Groups", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, 1480-1484, (2007).
- [6] Sarkar, S., Mondal, A., El Fallah, M. S., Ribas, J., Chopra, D., Stoeckli-Evans, H., Rajak, K. K., "Synthesis, structure and magnetic properties of two end-on double azido bridged nickel(II) dinuclear entities incorporating N,N,N-coordinating tridentate reduced Schiff base ligands", *Polyhedron*, 25, 25-30, (2006).



- [7] Vainshtein, B. K., *Modern Crystallography I*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1981).
- [8] Cullity, B. D., *New Printing, Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Pub. Com., USA, (1956), (1978).
- [9] Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S. ve Orbay, M., *Modern Fizik, Pegem A Yayıncılık*, Ankara, (2005).
- [10] Dikici, M., *Katıhal Fizik'in eGiriş I*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, (1988).
- [11] Durlu, T. N., *Katıhal Fizikine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, (1992).
- [12] Kabak, M., *X-ışınları Kristallografisi*, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, (2004).
- [13] Kittel, C., *Introduction To Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., (1986).
- [14] Ladd, M. F. ve Palmer, R. A., *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York, (1985).
- [15] Stout, G. H. ve Jensen, L. H., *X-Ray Structure Determination*, John Wiley ve Sons, (1989).
- [16] Glusker, J. P. and Trueblood, K. N., *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, London, Toronto, (1972).
- [17] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordani, F. G., Zanotti, G., Catti, M., *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography Oxford University Press, (1995).

- [18] Buerger, M.J., *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1960).
- [19] Harker, D. and Kasper, J. S., Phases of Fourier coefficient directly from Crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75, (1948).
- [20] Sheldrick, G. M., SHELXS97 and SHELXL97, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [21] Sheldrick, G. M. SHELXL-93, A Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, (1993).
- [22] Wang, C-Y., Li, J-F. and Yuan C-J., "Bis{4-bromo-2-[(2 hydroxyethyl)iminomethyl]phenolato}nickel(II)monohydrate", *Acta Crystallographica Section E, Structure Reports*, E67, m1227-m1228, (2011).
- [23] Hataway, B.J., Wilkinson G., Gillard R. D. and Mc Cleverty, J. A., "Copper", *Comprehensive Coordination Chemistry*, 5, 534-774, (1987).
- [24] Hataway, B.J., Billing D.E., "The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper (II) ion ", *Coord. Chem. Rev.*, 5, 143, (1970).

# **EKLER**

## 7. EKLER

### EK A Kristallerin Atomlarının Kesirsel Koordinatları ve Isısal Titreşim Parametrelerine Ait Bilgiler

**Tablo A.1:** CAG1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropiyer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	x	y	z	$U_{iso}^* / U_{eq}$	
Br1	-0.08649(5)		0.47669(4)	0.24880(4)	0.0257(2)
Br2	0.45011(11)		1.31558(5)	0.03028(5)	0.0528(3)
Ni1	0.54238(6)		0.74312(5)	0.09891(4)	0.0156(2)
O1	0.6814(4)		0.7182(3)	0.0009(2)	0.0188(11)
O2	0.3994(3)		0.7559(3)	0.1885(2)	0.0204(10)
O3	0.6659(4)		0.6501(3)	0.1807(3)	0.0215(11)
O4	0.4406(4)		0.8444(2)	0.0260(2)	0.0189(11)
N1	0.4498(5)		0.6215(3)	0.0448(3)	0.0151(11)
N2	0.6519(4)		0.8560(4)	0.1505(3)	0.0190(14)
C1	0.6066(6)		0.6690(4)	-0.0649(3)	0.0217(17)
C2	0.5184(5)		0.5827(4)	-0.0293(4)	0.0200(16)
C3	0.3357(5)		0.5823(4)	0.0683(3)	0.0190(17)
C4	0.2604(5)		0.6100(4)	0.1425(4)	0.0163(16)
C5	0.2939(5)		0.6937(4)	0.1972(3)	0.0167(14)
C6	0.2058(5)		0.7099(4)	0.2660(3)	0.0183(16)
C7	0.0923(6)		0.6476(4)	0.2808(3)	0.0210(16)
C8	0.0630(5)		0.5662(4)	0.2265(4)	0.0217(16)
C9	0.1447(5)		0.5475(4)	0.1584(4)	0.0173(16)
C10	0.7010(5)		0.7172(4)	0.2492(4)	0.0227(17)
C11	0.7540(6)		0.8176(5)	0.2101(4)	0.0257(19)
C12	0.6351(5)		0.9548(4)	0.1410(4)	0.0210(16)
C13	0.5388(6)		1.0022(4)	0.0832(3)	0.0187(14)

C14	0.4493(5)	0.9453(4)	0.0294(3)	0.0177(14)
C15	0.3655(5)	1.0061(4)	-0.0240(4)	0.0223(17)
C16	0.3646(6)	1.1138(4)	-0.0232(4)	0.0243(17)
C17	0.4523(7)	1.1662(4)	0.0309(4)	0.0240(16)

**Tablo A.2:** CAG1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0.0149(2)	0.0278(3)	0.0344(3)	0.0070(3)	0.0027(3)	-0.0056(2)
Br2	0.0925(7)	0.0128(3)	0.0531(4)	0.0034(3)	-0.0283(5)	-0.0016(4)
Ni1	0.0097(3)	0.0116(3)	0.0256(3)	-0.0013(3)	-0.0008(3)	-0.0009(3)
O1	0.0094(17)	0.021(2)	0.026(2)	-0.0053(16)	0.0019(15)	-0.0019(15)
O2	0.0138(16)	0.0174(18)	0.030(2)	-0.0024(17)	0.0032(15)	-0.0046(16)
O3	0.022(2)	0.0126(19)	0.030(2)	0.0001(17)	-0.0046(17)	0.0007(16)
O4	0.015(2)	0.0126(16)	0.029(2)	0.0003(15)	-0.0054(16)	-0.0016(15)
N1	0.010(2)	0.0104(18)	0.025(2)	-0.0039(17)	-0.0014(19)	-0.0017(17)
N2	0.010(2)	0.015(2)	0.032(3)	0.001(2)	-0.0029(19)	-0.0009(18)
C1	0.018(3)	0.024(3)	0.023(3)	-0.005(2)	0.003(2)	-0.004(2)
C2	0.018(3)	0.016(2)	0.026(3)	-0.007(2)	0.001(2)	-0.003(2)
C3	0.014(3)	0.017(3)	0.026(3)	0.003(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C4	0.015(3)	0.005(2)	0.029(3)	0.006(2)	-0.001(2)	-0.0001(19)
C5	0.011(2)	0.012(2)	0.027(3)	0.004(2)	-0.002(2)	0.003(2)
C6	0.015(2)	0.015(3)	0.025(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.0002(19)
C7	0.016(2)	0.023(3)	0.024(3)	0.003(2)	0.005(2)	0.004(2)
C8	0.008(3)	0.019(2)	0.038(3)	0.009(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C9	0.009(2)	0.015(3)	0.028(3)	0.006(2)	0.001(2)	-0.002(2)
C10	0.022(3)	0.019(3)	0.027(3)	-0.004(3)	-0.008(3)	-0.002(2)
C11	0.013(3)	0.024(3)	0.040(4)	0.000(3)	-0.008(2)	0.000(2)
C12	0.013(2)	0.022(3)	0.028(3)	-0.004(2)	-0.004(2)	-0.005(2)
C13	0.017(2)	0.009(2)	0.030(3)	0.001(2)	0.001(2)	-0.002(2)

C14	0.013(2)	0.020(2)	0.020(3)	0.000(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C15	0.018(3)	0.018(3)	0.031(3)	0.003(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
C16	0.025(3)	0.017(3)	0.031(3)	0.004(3)	-0.002(3)	0.002(2)
C17	0.039(3)	0.006(2)	0.027(3)	0.001(2)	-0.002(3)	-0.002(2)

**Tablo A.3:** CAG2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	x	y	z	$U_{iso}^* / U_{eq}$
Ni1	0.90122(18)	0.52490(18)	0.08440(14)	0.0236(6)
Cl1	0.8475(4)	0.9254(4)	0.0129(4)	0.0400(14)
Cl2	0.3631(4)	0.9382(4)	0.1333(4)	0.0476(14)
O1	0.8441(10)	0.6705(10)	0.0385(9)	0.033(4)
O2	0.9865(10)	0.3687(11)	0.1183(8)	0.030(3)
O3	0.9186(13)	0.6304(12)	0.2324(9)	0.043(4)
N1	0.7231(12)	0.4726(12)	0.1010(11)	0.030(4)
N2	0.9164(12)	0.4174(12)	-0.0637(10)	0.026(4)
N3	0.8350(14)	0.4037(15)	-0.1241(11)	0.040(5)
N4	0.7536(19)	0.388(2)	-0.1839(15)	0.079(9)
C1	0.6266(15)	0.5470(16)	0.1059(11)	0.030(5)
C2	0.6291(16)	0.6693(17)	0.0920(12)	0.032(5)
C3	0.7363(17)	0.7277(15)	0.0597(12)	0.032(5)
C4	0.7189(15)	0.8509(15)	0.0490(12)	0.028(5)
C5	0.6107(16)	0.9163(16)	0.0712(12)	0.032(5)
C6	0.5014(18)	0.8581(18)	0.1027(13)	0.041(6)
C7	0.5141(16)	0.7376(16)	0.1128(12)	0.031(5)
C8	0.6925(16)	0.3426(15)	0.1111(14)	0.036(6)
C9	0.7855(17)	0.2968(18)	0.1730(15)	0.042(6)
C10	0.9145(16)	0.2602(16)	0.1215(14)	0.036(6)
C11	0.931(5)	0.762(4)	0.253(3)	0.16(2)
C12	1.005(5)	0.842(5)	0.195(4)	0.20(3)
Ni2	0.4049(2)	0.5333(2)	0.42621(15)	0.0301(7)
Cl3	-0.1395(7)	0.9343(6)	0.5919(8)	0.098(3)

Cl4    0.3542(6)                    0.9280(5)                    0.6855(4)                    0.0559(19)

**Tablo A.4:** CAG2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ni1	0.0185(10)	0.0316(11)	0.0241(10)	0.0133(8)	-0.0022(8)	-0.0018(8)
Cl1	0.028(2)	0.029(2)	0.067(3)	0.020(2)	-0.001(2)	-0.0024(17)
Cl2	0.037(2)	0.042(2)	0.063(3)	0.013(2)	0.011(2)	0.016(2)
O1	.026(6)	0.034(6)	0.045(7)	0.020(5)	0.010(5)	0.006(5)
O2	0.021(6)	0.036(6)	0.033(6)	0.012(5)	-0.003(5)	-0.001(5)
O3	0.051(8)	0.044(7)	0.031(7)	0.004(5)	-0.006(6)	-0.018(7)
N1	0.024(7)	0.024(6)	0.046(8)	0.019(6)	-0.004(6)	-0.003(6)
N2	0.023(7)	0.028(6)	0.033(7)	0.019(6)	-0.008(6)	-0.003(6)
N3	0.030(8)	0.063(10)	0.039(8)	0.036(8)	-0.018(7)	-0.027(7)
N4	0.051(11)	0.14(2)	0.065(13)	0.063(14)	-0.037(10)	-0.049(13)
C1	0.023(8)	0.046(9)	0.013(7)	-0.005(6)	0.002(6)	0.003(7)
C2	0.027(8)	0.047(10)	0.027(9)	0.018(7)	-0.003(7)	0.006(8)
C3	0.044(10)	0.030(8)	0.023(8)	0.010(6)	-0.003(8)	0.002(8)
C4	0.025(8)	0.036(8)	0.028(8)	0.017(7)	-0.014(7)	-0.004(7)
C5	0.031(9)	0.038(9)	0.033(9)	0.022(7)	-0.006(7)	-0.008(8)
C6	0.034(10)	0.053(11)	0.035(10)	0.013(8)	0.005(8)	-0.008(9)
C7	0.027(8)	0.042(9)	0.029(9)	0.016(7)	-0.006(7)	0.003(7)
C8	0.025(9)	0.031(8)	0.058(12)	0.021(8)	0.008(8)	-0.003(7)
C9	0.031(9)	0.054(11)	0.058(12)	0.045(10)	0.007(9)	0.000(9)
C10	0.034(9)	0.033(9)	0.053(11)	0.030(8)	-0.001(8)	0.007(8)
C11	0.23(5)	0.12(3)	0.10(3)	0.01(2)	-0.01(3)	-0.08(3)
C12	0.17(4)	0.23(5)	0.23(5)	0.14(4)	0.03(4)	-0.07(4)
Ni2	0.0255(11)	0.0454(13)	0.0190(10)	0.0084(9)	-0.0063(9)	-0.0077(10)
Cl3	0.059(4)	0.059(4)	0.172(8)	0.025(4)	0.011(5)	0.019(3)
Cl4	0.069(4)	0.043(3)	0.050(3)	0.004(2)	-0.007(3)	-0.008(3)