



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**3-KLORO-4 HİDROKSİ BENZEN İÇEREN SCHİFF
BAZLARININ SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KRİSTALOGRAFİK
YAPI TAYİNİ**

Yüksek Lisans Tezi

Erbil DAĞDELEN

Danışman
Prof. Dr. Canan KAZAK

SAMSUN
2021

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



**3-KLORO-4 HİDROKSİ BENZEN İÇEREN SCHİFF
BAZLARININ SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KRİSTALOGRAFİK
YAPI TAYİNİ**

Yüksek Lisans Tezi

Erbil DAĞDELEN

Danışman
Prof. Dr. Canan KAZAK

SAMSUN
2021

TEZ KABUL VE ONAYI

Erbil DAĞDELEN tarafından, Prof. Dr. Canan KAZAK danışmanlığında hazırlanan “3-Kloro-4 Hidroksi Benzen İçeren Schiff Bazlarının Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Kristalografik Yapı Tayini ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 3.12.2021 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Erbil AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Canan KAZAK Ondokuz Mayıs Üniversitesi Katıhal Fiziki Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Doç. Dr. Nahide Burcu ARSLAN Giresun Üniversitesi Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Eğitimi Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Dönem Projesi tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığımı taahhüt ve beyan ederim.

İmza
26 / 07 / 2021
Erbil DAĞDELEN

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : 3-Kloro-4 Hidroksi Benzen İçeren Schiff Bazlarının Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Kristalografik Yapı Tayini

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 26.07.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 19

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

İmza
26 / 07 / 2021
Prof. Dr. Canan KAZAK

ÖZET

3-KLORO-4 HİDROKSİ BENZEN İÇEREN SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE

KRİSTALOGRAFİK YAPI TAYİNİ

Erbil DAĞDELEN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Temmuz/2021

Danışman: Prof. Dr. Canan KAZAK

Bu çalışmada (E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenzenilideno)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), (E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve (E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) adlı dört schiff bazlı bileşiğin yapı analizleri yapıldı. Kristaller, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlendi ve IR spektrumları alındı. Sentezlenen kristallerin X-Işını tek kristal kırınımı verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarında toplandı. Toplanan X-ışınları kırınımı verileri WinGx paket programında direkt yöntemler kullanılarak çözüldü. Aynı zamanda kristallerdeki atomların etkileşimlerinin varlığını teorik olarak elde etmek amacıyla, kristallerin Hirshfeld yüzey analizleri CrystalExplorer 17.5 programı kullanılarak yapıldı (Turner, et al., 2017). DFT yöntemi ile B3LYP Karma Fonksiyoneli, 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi.

Anahtar Sözcükler: Tek Kristal, X-Işını Analizi, XRD, IR, Hirshfeld Yüzey Analizi, MEP

ABSTRACT

SYNTHESIS, DETERMINATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE DETERMINATION OF SCHIFF BASES CONTAINING 3-CHLORO-4 HYDROXY BENZENE

Erbil DAĞDELEN

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Physics

Master, July/2021

Supervisor: Prof. Dr. Canan KAZAK

In this study, structural analyzes of four schiff-based compounds named (E)-4-((3-chloro-4-hydroxybenzylidene)amino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), (E)-2-chloro-4-((p-tolylimino)methyl)phenol ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), (E)-2-chloro-4-((o-tolylimino)methyl)phenol ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) and (E)-2-chloro-4-(((3-chloro-4-methylphenyl)imino)methyl)phenol ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) were performed. Crystals were synthesized in Ondokuz Mayıs University Chemistry Department Laboratory and their IR spectra were taken. X-ray single crystal diffraction data of the synthesized crystals were collected in the Laboratory of Ondokuz Mayıs University Physics Department. The collected X-ray diffraction data were solved using direct methods in the WinGx package program. At the same time, Hirshfeld surface analyzes of the crystals were performed using the CrystalExplorer 17.5 program in order to theoretically obtain the existence of interactions of atoms in the crystals (Turner, et al., 2017). B3LYP Mixed Functional was obtained by DFT method using 6-31G(d,p) basis set.

Keywords: Single Crystal, X-Ray Analysis, XRD, IR, Hirshfeld Surface Analysis, MEP

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan sakınmayan, kıymetli zamanını ayırıp çalışmalarım boyunca karşılaştığım her türlü zorlukta desteğini esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleri ile örnek edindiğim, beraber çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve güler yüzlü yaklaşımından dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Canan KAZAK'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan, verdiğim tüm kararlarda beni destekleyen ve bugünlere gelmemde büyük katkı sağlayan canım annem Hanife DAĞDELEN ve canım babam Enver DAĞDELEN'e, manevi anlamda açıklanamayacak katkıları olan arkadaşım Reyhan KÖK'e ve desteklerinden dolayı arkadaşım Arş. Gör. Okan ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2021, Samsun

Erbil DAĞDELEN

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAY.....	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. X-Işınlarmın Kullanım Alanları ve Özellikleri	3
2.2. X-ışınları	3
2.3. X-ışını oluşumu	4
2.3.1. Doğal X-ışınları	4
2.3.2. Yapay X-ışınları	4
2.3.3. Sürekli X-ışınları	5
2.3.4. Karakteristik X-ışınları	5
2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi ve kırınım	6
2.5. Hidrojen bağları.....	8
2.5.1. D—H···A tipi hidrojen bağları.....	8
2.5.2. D—H···π tipi hidrojen bağları.....	9
2.5.3. π···π tipi etkileşmeler.....	9
3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ	10
3.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	10
3.2. Direkt Yöntemler.....	12
4. KRİSTAL YAPI ARITIMI	13
4.1. Fark Fourier Yöntemi	14
4.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	15
5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	16
5.1. Kırmızı Ötesi (IR) Spektroskopisi	16
6. HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ	17
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
7.1. Tez Kristallerin Sentezi	19
7.1.1. (C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂) (I) kristalinin sentezi.....	19
7.1.2. (C ₁₄ H ₁₂ CINO) (II) kristalinin sentezi.....	20
7.1.3. (C ₁₄ H ₁₂ CINO) (III) kristalinin sentezi.....	21
7.1.4. (C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO) (IV) kristalinin sentezi	22
7.2. Tez Kristallerin X-Işını Kırınımı Bulguları	23
7.2.1. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] (I) kristalinin X-Işını kırınımı bulguları.....	23
7.2.2. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (II) kristalinin X-Işını kırınımı bulguları.....	33
7.2.3. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (III) kristalinin X-Işını kırınımı bulguları	40

7.2.4. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] (IV) kristalinin X-Işını kırınımı bulguları	46
7.3. Tez Kristallerin IR Spektroskopisinin İncelenmesi	55
7.3.1. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] (I) molekülünün IR spektrumu	55
7.3.2. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] (II) molekülünün IR spektrumu	57
7.3.3. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] (III) molekülünün IR spektrumu.....	59
7.3.4. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] (IV) molekülünün IR sektrumu	62
7.4. Tez Kristallerin Hirshfeld Yüzey Alanının İncelenmesi.....	64
7.4.1. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] (I) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi	64
7.4.2. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] (II) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi	68
7.4.3. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] (III) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi.....	72
7.4.4. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] (IV) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi	76
8. SONUÇ VE YORUM	80
9. ÖNERİLER	82
KAYNAKÇA	84
ÖZ GEÇMİŞ	87



SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom
au	: Hartree
B3LYP	: Becke, Lee-Yang-Parr
c	: Işık Hızı
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
EC	: Korelasyon Enerjisi
EX	: Değiş-tokuş Enerjisi
EXC	: Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi
h	: Planck Sabiti
I	: İyonizasyon Potansiyeli
IR	: Kırmızı Ötesi (infrared) Spektroskopisi
K	: Kelvin
k	: Kuvvet Sabiti
λ	: Dalga Boyu
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
v	: Işıma Frekansı
v	: Titreşim Kuantum Sayısı
$\bar{\nu}$: Dalga Sayısı Ölçeği
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
Z	: Birim Hücre İçerisindeki Molekül Sayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum	5
Şekil 2.2. Yörüngeler arası geçiş	6
Şekil 2.3. Karakteristik X-Işınları	6
Şekil 2.4. Bir kristalde X-Işını kırınımı	7
Şekil 6.1. Kovalent, metalik, iyonik ve Van der Waals yarıçaplarının gösterimi	17
Şekil 7.1. (E)-4-((3-chloro-4-hydroxybenzylidene)amino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one bileşiğinin kimyasal diyagramı	19
Şekil 7.2. (E)-2-chloro-4-((p-tolylimino)methyl)phenol bileşiğinin kimyasal diyagramı	20
Şekil 7.3. (E)-2-chloro-4-((o-tolylimino)methyl)phenol bileşiğinin kimyasal diyagramı	21
Şekil 7.4. (E)-2-chloro-4-(((3-chloro-4-methylphenyl)imino)methyl)phenol bileşiğinin kimyasal diyagramı	22
Şekil 7.5. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin molekül yapısı	24
Şekil 7.6. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin kimyasal diyagramı	24
Şekil 7.7. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü	25
Şekil 7.8. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin O2—H2A···O1 ⁱ bağı ile büyüme şekli	26
Şekil 7.9. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin C12—H12···O2 ⁱⁱ bağı ile büyüme şekli	27
Şekil 7.10. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin C7—H7C···O1 ⁱⁱⁱ bağı ile büyüme şekli	27
Şekil 7.11. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi	28
Şekil 7.12. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin molekül yapısı	34
Şekil 7.13. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin kimyasal diyagramı	34
Şekil 7.14. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü	34
Şekil 7.15. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin O1—H1···N1 ⁱ bağı ile büyüme şekli	36
Şekil 7.16. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi	36
Şekil 7.17. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin molekül yapısı	40
Şekil 7.18. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin kimyasal diyagramı	41
Şekil 7.19. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü	41
Şekil 7.20. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin O1—H1···N1 ⁱ bağı ile büyüme şekli	43
Şekil 7.21. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi	43
Şekil 7.22. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin molekül yapısı	47
Şekil 7.23. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin kimyasal diyagramı	47
Şekil 7.24. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü	48
Şekil 7.25. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin C8—H8···Cl2 ⁱ bağı ile büyüme şekli	50
Şekil 7.26. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin C4—H4···O1 ⁱⁱ bağı ile büyüme şekli	50
Şekil 7.27. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin O1—H1···N1 ⁱⁱⁱ bağı ile büyüme şekli	51
Şekil 7.28. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi	51
Şekil 7.29. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] (I) molekülünün IR spektrumu	55
Şekil 7.30. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (II) molekülünün IR spektrumu	57
Şekil 7.31. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (III) molekülünün IR spektrumu	59
Şekil 7.32. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (III) molekülünün IR spektrum ekseninin bir kısmı	60
Şekil 7.33. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] (IV) molekülünün IR spektrumu	62
Şekil 7.34. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin dnorm ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi	64
Şekil 7.35. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) dnorm haritası (b) curvedness haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) di haritası ve (e) de haritası	65
Şekil 7.36. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	66

Şekil 7.37. [C ₁₈ H ₁₆ ClN ₃ O ₂] kristaline tüm atomların katkısı	67
Şekil 7.38. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin dnorm ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi.....	68
Şekil 7.39. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) dnorm haritası (b) curvedness haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) di haritası ve (e) de haritası	69
Şekil 7.40. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	70
Şekil 7.41. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristaline tüm atomların katkısı	71
Şekil 7.42. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin dnorm ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi.....	72
Şekil 7.43. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) dnorm haritası (b) curvedness haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) di haritası ve (e) de haritası	73
Şekil 7.44. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	74
Şekil 7.45. [C ₁₄ H ₁₂ ClNO] kristaline tüm atomların katkısı	75
Şekil 7.46. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin dnorm ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi.....	76
Şekil 7.47. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) dnorm haritası (b) curvedness haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) di haritası ve (e) de haritası	77
Şekil 7.48. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler	78
Şekil 7.49. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristaline tüm atomların katkısı	79

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması.....	8
Tablo 7.1. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] molekülüne ait bulgular	25
Tablo 7.2. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalinin hidrojen bağları.....	26
Tablo 7.3. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalinin bağ uzunlukları (Å).....	29
Tablo 7.4. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalinin bağ açıları (°).....	30
Tablo 7.5. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalinin torsiyon açıları (°).....	31
Tablo 7.6. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve Uiso*/Ueq (Å ²) değerleri.....	32
Tablo 7.7. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	33
Tablo 7.8. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] molekülüne ait bulgular	35
Tablo 7.9. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin hidrojen bağları.....	35
Tablo 7.10. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin bağ uzunlukları (Å).....	37
Tablo 7.11. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin bağ açıları (°).....	38
Tablo 7.12. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin torsiyon açıları (°).....	38
Tablo 7.13. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve Uiso*/Ueq (Å ²) değerleri.....	39
Tablo 7.14. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	39
Tablo 7.15. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] molekülüne ait bulgular	42
Tablo 7.16. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin hidrojen bağları.....	42
Tablo 7.17. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin bağ uzunlukları (Å).....	44
Tablo 7.18. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin bağ açıları (°).....	44
Tablo 7.19. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalinin torsiyon açıları (°).....	45
Tablo 7.20. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve Uiso*/Ueq (Å ²) değerleri.....	45
Tablo 7.21. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	46
Tablo 7.22. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] molekülüne ait bulgular	48
Tablo 7.23. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin hidrojen bağları.....	49
Tablo 7.24. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin bağ uzunlukları (Å).....	52
Tablo 7.25. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin bağ açıları (°).....	53
Tablo 7.26. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalinin torsiyon açıları (°).....	53
Tablo 7.27. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve Uiso*/Ueq (Å ²) değerleri.....	54
Tablo 7.28. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å ²).....	54
Tablo 7.29. [C ₁₈ H ₁₆ CIN ₃ O ₂] (I) molekülüne ait bazı IR değerleri	56
Tablo 7.30. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (II) molekülüne ait bazı IR değerleri	58
Tablo 7.31. [C ₁₄ H ₁₂ CINO] (III) molekülüne ait bazı IR değerleri	61
Tablo 7.32. [C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO] (IV) molekülüne ait bazı IR değerleri.....	63

1. GİRİŞ

Kristaller, üç-boyutlu uzayda atomların ve moleküllerin periyodik düzen içinde kendilerini tekrarlaması ile oluşurlar. Bu periyodik düzen neticesinde kristaller X-Işınları ile inceleme yapılmasına çok uygundurlar. Kristalin atomik boyutları X-Işınlarının dalga boyları ile çok yakın olduğu için, kristaller doğal bir kırınım ağı şeklinde davranarak üzerine gönderilen X-Işını radyasyonunu saçarlar (Kabak, 2004).

Kristalların yapılarını X-Işını kırınımı yardımıyla detaylı olarak inceleyen bilim dalına kristalografi denir. X-Işını kristalografisi yardımıyla molekülleri oluşturan tüm atomların konum bilgisi elde edildikten sonra, atomlar arası bağ uzunlukları, bağlanma açıları, torsiyon açıları vb. gibi moleküler geometriye ait birçok özellikleri bulunabilir. Kristalografi, birçok bilim dalını kapsayan disiplinler arası çalışılan bir bilim dalıdır. (Kabak, 2004).

Schiff bazı, bir aril grubuna veya bir alkil grubuna bağlı nitrojen atomu ile bir karbon nitrojen çift bağı içeren ancak hidrojen içermeyen fonksiyonel bir grup veya kimyasal bileşik türüdür. Schiff bazı yoğunlaşma reaksiyonu bir aminin aldehit ile reaksiyona girerek bir imin vermesidir ve adını bu tip reaksiyonu ilk bildiren Hugo Schiff'ten almıştır (Schiff, 1864). Schiff bazları, çok yönlü araçlar olan ve analitik kimyada, tıpta ve biyolojik işlemlerde geniş uygulamalara sahip, mantar önleyici, anti bakteriyel ve anti kanser aktiviteler sergileyen önemli bir organik bileşik sınıfı olarak kabul edilir (Przybylski, et al., 2009). Schiff bazı ligandları, 19. yüzyılın sonlarından beri koordinasyon kimyasında ayrılmaz ve önemli bir rol oynamıştır. Hugo Schiff, 1864'te bir Schiff bazına yol açan su moleküllerinin ortadan kaldırılmasıyla çeşitli koşullarda ve birkaç çözücünde bir aldehit ve bir amin arasındaki yoğunlaşmayı tanımladı (Schiff, 1864). Schiff bazı ligandları ayrıca, metal iyonlarını imin nitrojen aracılığıyla koordine etmek için kısaltılan bir yapıya ve kompleksler oluşturmak için başka bir gruba sahip olan koordinasyon ve supramoleküler kimyanın (Moroz, et al., 2012) gelişiminde önemli bir rol oynamıştır (Cozzi, et al., 2004; Moroz, et al., 2008, 2010).

Bu tezde incelenen 4 yapı; (E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), (E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol

(C₁₄H₁₂ClNO) (III) ve (E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol
(C₁₄H₁₁Cl₂NO) (IV) Schiff bazı türevleridir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınlarnın Kullanım Alanları ve Özellikleri

X-Işını kristalografisi, elde edilen bir maddenin kristal ve moleküler özelliklerini bulmak için kullanılan ve tek kristal halindeki moleküllerin bir X-Işını demetine maruz bırakılarak, ışınların kristalden özel yönelimlerle kırınım şartına dayanan kristalografinin bir çalışma alanıdır. Ayrıca, X-Işını kristalografisi; X-Işınlarının kırınımını fiziksel bir olay olma durumundan, maddelerin kristal şekillerinin sahip olduğu elektron yoğunluklarının incelenmesini sağlayan bir yöntemle dönüştürmektedir. Atomlardan kırınıma uğrayan X-Işını demetlerinin açılarını ve genliklerini bilgisayar programları aracılığıyla ölçerek kristaldeki elektron yoğunluklarının üç-boyutlu bir haritası oluşturulur. Elektron yoğunluğu haritasından kristaldeki atomların yerleşimi, kristal yapıdaki düzensizlikler, kimyasal bağları ve başka bilgilerle birlikte ortalama konumları, bağ uzunlukları ve bağ açıları, gibi özellikler elde edilir. Kristalografik yöntemler aralarında vitaminler, ilaçlar, proteinler ve DNA gibi nükleik asitlerinde bulunduğu birçok biyolojik molekülün yapısını ve işlevini ortaya çıkarmada kullanılır. X-Işını kristalografisi, malzemelerdeki moleküler ve kimyasal yapıların belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden en doğru sonuç verenidir. X-Işını kristalografisi ile aydınlanan kristal yapılar, bir malzemenin elektronik özellikleri gibi birçok özelliğini açıklayabilir, kimyasal özelliklerine ışık tutabilir veya farmakoloji bilim dalında kullanılabilir (Kittel, 1976).

2.2. X-ışınları

1895'de Alman bilim adamı Fizik Profösörü Wilhelm Conrad Röntgen keşfedilen X-Işınlarını tıpta kullanılan görüntüleme yöntemlerine farklı bir bakış açısı getiren ve bilinen görüntüleme yöntemlerinin başlangıcı olmuştur. Wilhelm Conrad Röntgen; bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine takarak, Crooks tüpünden yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, Crooks tüpünden uzakta duran cam bir kavanoz içindeki baryumlu platin-siyanür kristallerinde parıldamanın meydana geldiğini gözlenmiştir ve buna sebep olan ışınlara önce bilinmediğinden "X-Işınları" ismini koymuştur. Tüpten yüksek akım geçtiğinde karşıda bulunan ekranda parlamalar meydana getiren ışınların, değişik cisimleri farklı derecelerde geçebildiği, tüpün önüne kurşun plaka konulduğunda ise ışınların soğrulduğunu

gözlemlemiştir. Bu deney sırasında kurşun plakanın ekrandaki görüntüsüne bakarken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini fark etmiştir. Bunun üzerine içerisinde fotoğraf plağı olan bir kasetin üstüne sevgilisinin elini koyarak parmak kemiklerinin görüntüsünü almayı başarmıştır (Kittel, 1976).

2.3. X-Işını oluşumu

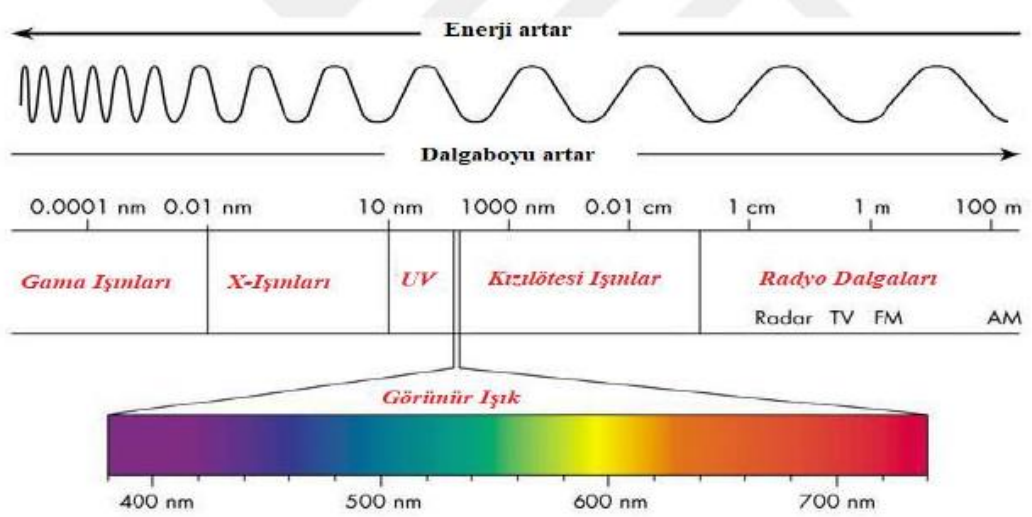
X-Işınları, doğal X-Işınları ve yapay X-Işınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir;

2.3.1. Doğal X-Işınları:

X-Işınlarını, enerjisi yüksek olan elektronların yavaşlatılması veya atomların iç kabuğundaki elektronların geçişleriyle meydana gelebilen dalga boyu aralığı 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalar olarak tanımlamak mümkündür. Doğası gereği X-Işınları kırınım, girişim ve kutuplanma gibi dalga özelliklerinin yanı sıra; gazları iyonlaştırmak, buldukları ortamda floresans ve fotoelektrik olay oluşturmak, fotoğraf plağı üzerine etkimek gibi tanecik özelliklerini de birlikte sergilerler. Dalga boyları 0.1-100 Å arasında değiştiğinden elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınların arasında gösterilirler. Doğal oluşan X-Işınları, atom çekirdeğinin K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla ortaya çıkabilmektedir. Atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar kopmasına neden olurlar. Doğal X-Işını oluşumunda, atomdan kopan bu elektronun oluşturduğu boşluğa daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar geçerek kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu olay esnasında ortaya çıkan enerji fazlalığı X-Işını şeklinde dışarı verilir (Omar, 1975).

2.3.2. Yapay X-Işınları:

Yapay olarak oluşan X-Işınları; maddenin elektron, proton veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşime girmesinden ya da X-Işını tüpü düzeneğinden veya uygun bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlar ile etkileşime girmesinden oluşur. X-Işını tüpünü yüksek voltajlı katot ışını tüpü şeklinde de ifade edebiliriz. Tüp yüksek vakumlu cam malzemeden üretilmiştir. Tungsten materyalden yapılmış olan katot flaman ısıtılıp elektron salınımı meydana getirilir. Katottan fırlayan elektronlar anot'a doğru yönelir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

Fırlayan elektronlar, yüksek gerilimin oluşturduğu elektrik alanı yardımıyla anoda doğru hızlanır ve yüksek hızda metal hedefe çarpar. Oluşan yüksek hızlı elektronlar hedefe materyale çarptıklarında enerjilerini ona aktararak foton yayınlanmasına sebep olurlar. Hedef olarak tungsten, krom, molibden vb. gibi metaller kullanılır (Omar, 1975).

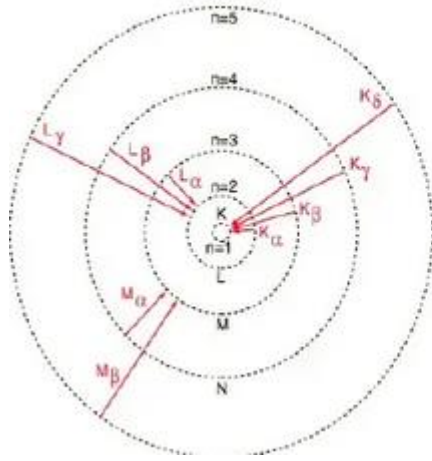
Bu olaydan iki farklı X-Işını spektrumu oluşur diyebiliriz. Oluşan spektrumlar sürekli spektrum ve karakteristik spektrum olarak adlandırılır.

2.3.3. Sürekli (frenleme) X-Işınlari:

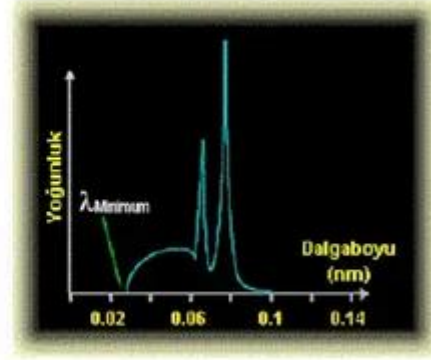
Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli x-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir (Dikici, 2012).

2.3.4. Karakteristik X-Işınlari

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar. Kararsız durumdaki bu enerji seviyeleri geri bozduğunda dışarıya foton yayınlanırlar. Enerjileri, seviyeleri arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik X-Işınlari adı verilir. (Dikici, 2012).



Şekil 2.2. Yörüngeler arası geçiş



Şekil 2.3. Karakteristik X-Işınları

2.4. X-Işınlının madde ile etkileşmesi ve kırınım

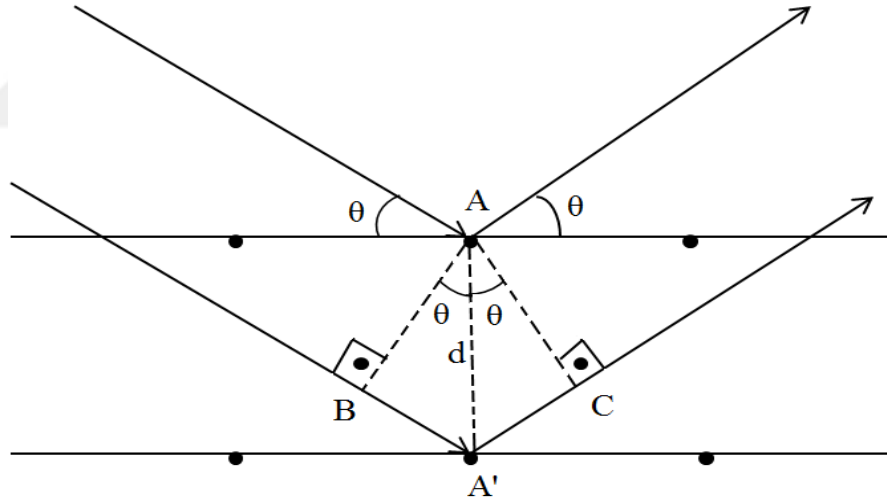
X-Işınları hakkında çalışılmaya başlandıktan sonra, 1912’de Max Von Laue X-Işınlının kristallerden kırınımı bulmuştur. Bu buluşla birlikte maddenin yapısını belirlemek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. X-Işını kırınımı, Bragg tarafından daha basit matematik formda ifade edilmiştir. X-Işınları kristal yapıya gönderildiğinde, katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılımlar kırınım olayı olarak isimlendirilir ve kırınım olayı çok sayıda atomu içeren saçılmalarından oluşur (Omar, 1975). X-Işınlının kristal yapıdaki kırınım olayı Bragg Yasası ile açıklanabilir. Kristalde atomların meydana getirdiği düzlemler arasındaki uzaklıklar (d) ile gelen X-Işınının dalga boyu (λ) ve kırılma açıları (θ) arasındaki ilişki, ilk olarak Bragg tarafından ortaya konmuştur. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi bir kristale gelen ışınlar kırınımına uğrarlar. İki ışın arasındaki yol farkı,

$$BA' + A'C = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

ile elde edilir. Kırınım bu farklı tabakalardan yansıyan X-Işınlınının girişimleri sonucu oluşur. Yapıcı girişimin oluşması için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

(2.2) eşitliği bulunur. Bu denklem Bragg yasası olarak bilinir. Bragg yansıma olayının gerçekleşebilmesi için $\lambda \leq 2d$ olmalıdır. Görünür bölgedeki ışınların kırınım deneylerinde kullanılmamasının sebeplerinden biride budur. Bragg denklemi ile dalga boyu bilinen X-Işını kullanılarak θ açısı ölçülür ve düzlemler arası d mesafesi bulunabilir. Atomların birim hücre içerisindeki konumları kırınım demetlerindeki şiddet değerlerine etki eder, ancak bu doğrultularını değiştirmez. Kırınım demetlerindeki şiddetler, atomik konumlardaki bir değişim ile tamamen sıfıra düşmez ancak değişebilir. Bu nedenle atomik konumlar, kırınım demetlerinin şiddetleri ölçülerek bulunabilmektedir. Bir kristalden saçılan dalgaların şiddeti ile kristal yapı faktörünün genliğinin karesi arasında $I(hkl) \approx F(hkl)^2$ biçiminde bir doğru orantı söz konusudur (James, et al., 1948). N atoma sahip birim hücrenin (hkl) düzlemlerinden yansıyan X-Işınlarının şiddeti; $I(hkl) = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot E \cdot |F(hkl)|^2$ 'dir. Bu denklem, N atoma sahip bir birim hücrenin (hkl) düzlemlerinden kırınıma uğrayan X-Işınlarının şiddetini vermektedir. Deneylerden elde edilen Bragg yansıma şiddeti birçok parametreyi içinde barındırır.



Şekil 2.4. Bir kristalde X-Işını kırınımı

2.5. Hidrojen bağları

Hidrojen atomu elektronegativitesi yüksek bir atomla (N veya O gibi) kovalent bağ ile bağlandıktan sonra, bağ elektronları elektronegativitesi büyük olan atom tarafından çekilir ve böylece hidrojen atomu kısmen pozitif yüklü hale gelir. Kısmen pozitif yüklü hidrojen atomu ile başka bir moleküldeki kısmen negatif yüklü N ve O gibi atomların arasındaki çekim kuvvetine hidrojen bağı denir. Bu bağ kovalent bağa göre daha uzun ve zayıf bir bağ olmasına karşın, bir kristalin moleküler istiflenmesinde etkin rol oynamaktadır.

Hidrojen bağlanma, genellikle bir hidrojen atomunun bir ölçüde bir molekülün pozitif yüklü bir bölgesi olmasından kaynaklanır. Bu, elektrostatik etkileşimle, diğer molekülün (veya aynı) negatif olarak yüklü bölgesine zayıf bir bağ oluşturur. Hidrojen bağlanma buz ve pek çok organik katıda önemlidir. DNA molekülünün sarmal biçimi, aynı uzun molekülün farklı kısımları arasındaki hidrojen bağlanmasından ileri gelir (Köksal, vd., 1999).

Yapı çözümündeki aşamalar; çözüm, tamamlama ve arıtma işlemleridir. Tamamlama kısmında; kısmen modeli esas alıp Fourier değeri hesaplandıktan sonra faz değerleri belirlenir, Fourier hesaplamaları yapılır ve hidrojen atomları bağlanır. Anizotropik arıtım yapıldıktan sonra hidrojen atomları bağlanır (Clegg, 2015).

Tablo 2.1. Hidrojen bağlarının sınıflandırılması

Nicelik	Kuvvetli	Orta	Zayıf
D (H...A) aralığı (Å)	2,2–2,5	2,5–3,2	3,2–4,0
D (D–H) aralığı (Å)	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,0
θ (X–H...A) (°)	175–180	130–180	90–130

2.5.1. D—H...A tipi hidrojen bağları

Kristal yapılarda en sık karşılaşılan hidrojen bağlarıdır. D–H...A gösteriminde D donör, H donör atoma bağlı hidrojen atomunu, A ise akseptör atomu simgelemektedir. C–H...C, C–H...O, C–H...N, O–H...N ve N–H...O gibi çok farklı tiplerde meydana gelebilir.

2.5.2. D—H••• π tipi hidrojen bağları

Aromatik halkalarda meydana gelebilen π delokalizasyonu sebebiyle, halkanın merkezinde negatif bir yük yoğunluğu oluşur. Böylece bu negatif yüklü merkez elektronegatif atoma bağlı hidrojeni çekerek hidrojen bağını oluşturmuş olur. Bu durumda, D—H•••A gösteriminde A yerine π sembolü getirilir.

2.5.3. π ••• π tipi etkileşmeler

Kimyada π istiflenmesi olarak da bilinen π ••• π etkileşimleri, π bağı içerdii için aromatik halkalı bileşiklerde daha çok görölmektedir. Halkaların kısmen pozitif kısımları ile kısmen negatif kısımları arasındaki etkileşmeler olarak tanımlanabilir.

3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

3.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Kristale ait elektron dağılımının bir görüntüsünü elde edebilmek için, üç boyutlu Fourier dönüşümü yapılmalıdır. Birim hacimdeki elektron sayısı veya herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu Fourier serileri de periyodik serilerdir ve Fourier serilerinin bu özelliğinden yararlanarak, kristalin elektron yoğunluğu Fourier serileri ile ifade edilebilir. Verilen herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.1)$$

şeklini alır. (Harker, et al., 1948)

Burada x, y, z kesirsel koordinatlardır. Eşitliğin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. Kristal yapı çarpanı gerçel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.2)$$

olup,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (3.3)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (3.4)$$

şeklindedir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı çarpanının faz açısı ise,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.5)$$

hkl ve $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ düzlem takımlarından saçılma aynı olacağı için (Friedel Yasası)

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.6)$$

Bu durumda faz değerleri ise

$$|\phi_{hkl}| = |\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.7)$$

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (3.8)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (3.9)$$

sonuç olarak yapı çarpanı

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (3.10)$$

Bu ifadeyi elektron yoğunluğu ifadesinde yerine yazarsak

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (3.11)$$

elde edilir. Bu ifadeyi trigonometrik fonksiyon cinsinden yazıp Friedel yasası uygulandığında sinüslü terimler birbirini yok edecektir ve elektron yoğunluğu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cos(2\pi(hu + kv + lz) - \phi_{hkl}) \quad (3.12)$$

elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir ve eğer her bir h, k, l için, yapı faktörü genliği $|F(hkl)|$ ve fazı $\phi(hkl)$ biliniyorsa, x, y, z' nin herhangi bir değeri için elektron yoğunluğu $\rho(xyz)$ hesaplanabilir ve elde edilen değerler atomlar piklerinin merkezlerinde varsayılarak, üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları çizilebilir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı çarpanı ve ilgili kristal yapı çarpanına ihtiyaç vardır.

3.2. Direkt Yöntemler

Bu, başka hiçbir bilgi olmaksızın ölçülen şiddetlerden yaklaşık yansıma fazlarını elde etmeye çalışan çok çeşitli yöntemlere verilen genel bir isimdir. Ancak bu durumun böyle bir açıklaması yanıltıcı olabilir. Belirlemeye çalıştığımız elektron yoğunluğunun çeşitli yönlerinde eksik fazları bulmamıza yardımcı olacak başka bilgiler de olabilir.

Elektron yoğunluğu, kırınım deseninin Fourier dönüşümüdür. Bu, elektron yoğunluk dağılımını üretmek için bir dizi dalgayı bir araya topladığımız anlamına gelir.

Direk yöntemler; en önemli yansımaları seçmeyi, fazları arasındaki olası ilişkileri çözmeyi ve ardından farklı olası fazları denemeyi içerir.

1. Burada atomların konumları belirlidir ve atom olmayan konumlardaki hkl değerleri ve şiddetleri ile atomların bulunduğu konumlardaki hkl değerleri ve şiddetleri farklıdır. Bu nedenle şiddetler gelişigüzel değildir ve bu da hkl ve şiddetlerin düzenli olmasını sağlar. Bu düzen de bazı kısıtlamalar oluşturur.

2. Atom olmayan yerlerde ρ elektron yoğunluğu 0'dır. Atom olan yerlerde $\rho > 0$ 'dır. Bu da hkl listelerine ve şiddetlere bir düzen getirir ve bu da bazı kısıtlamalar oluşturur.

3. Elektron yoğunluğu 0'dan küçük olamaz ($\rho \nless 0$) (Clegg, 2015).

4. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Gözlemlenen genliklerin $|F_o|$, hesaplanan genliklerin $|F_c|$ olduğunu biliyoruz.

$$R1 = \frac{\sum||F_o|-|F_c||}{\sum|F_o|} \quad (4.1)$$

Tüm hidrojen olmayan atomlar bulunduktan sonra yapıyı arıtmak gerekiyor. Bunun anlamı gözlemlenen kırınım deseniyle hesaplanan kırınım deseni arasındaki en iyi uyumu üretmektir. Fazları gözlemleyemediğimiz için gözlemlenen ve hesaplanan kırınım deseninin karşılaştırılması, $|F_o|$ ve $|F_c|$ genlikleri ile yapılır. Gözlemlediğimiz $|F_o|$ 'ları değiştiremeyeceğimiz için yapısal parametreleri değiştiririz ve bu da $|F_c|$ 'leri etkiler.

Arıtım işlemi "en küçük kareler" yöntemi ile yapılır. Buradaki amaç $|F_o|$ ve $|F_c|$ 'lerin en iyi uyumunu bulmaktır. Her yansımanın katkısı toplanır.

Verileri parametrelere bağlayan denklem lineer olmadığı için her en küçük kareler hesaplaması yaklaşık değerdir yani kesin doğru değildir.

İzotropik arıtımda, her atomun konumuna bağlı üç tane koordinat noktası (x, y, z) ve U yer değiştirme parametresi olmak üzere dört tane arıtım parametresi vardır.

Anizotropik arıtımda ise (x, y, z) koordinatlarına ek olarak altı tane U parametresi ($U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$) olmak üzere dokuz arıtım parametresi vardır.

$|F_o|$ ve $|F_c|$ değerlerini aynı skalada belirten bir skala faktörü (FVAR) de arıtılmalıdır.

Ölçüm sayısı (n), parametre sayısından (p) en az altı kat fazla olmalıdır ($n \geq 6p$), fakat ideal olarak on katı veya daha fazla olmalıdır ($n \approx 10p$).

Goodness of Fit ($Goof$), model yapının gözlemlenen kırınım deseni ile hesaplanan kırınım deseninin uyumunun ne kadar iyi olduğunu gösteren parametredir ($Goof \approx 1$ olmalıdır).

Kısıtlamalar, hidrojen atom parametrelerine uygulanır. Örneğin bir benzen halkasında H_1 'i C_1 'e bağlarken bağ uzunluğunu sabit tutması için kısıtlamalar

uygulanır. Hidrojen, benzen halkasının düzlemselliğine veya örneğin C_2 ile olan açısına göre belirli bir konumda yerleştirilir.

Sınırlamalar ise daha yumuşak bir kısıtlamadır. Örneğin; C_1 ve C_2 arasında sınırlama uygularken olması gereken bağ uzunluğunu yazarız ama tam olarak o değer olmasa da yaklaşık bir değer uygulanır.

Arıtma aşaması genellikle bir kristal yapı belirlemede kullanılan hesaplama kaynaklarının büyük çoğunluğunu içerir, çünkü hesaplamalar çok sayıda ve çok tekrarlıdır (Clegg, 2015).

4.1. Fark Fourier Yöntemi

Bu yöntemde hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.2)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (4.3)$$

eşitlikleriyle verilmiştir. Bu iki elektron yoğunluğunun farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [F_{den}(hkl) - F_{hes}(hkl)] e^{(-2\pi i(hx + ky + lz))} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise 3.3'ten o konumlardaki değerleri sıfırdır ve Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez (Stout, et al., 1989). Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de arıtılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Atomik parametrelerin duyarlılığını artırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasını sağlar.

Hesaplanan yapı faktörünün, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin, hemen hemen doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{\text{hes}}(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cos 2\pi(\text{hx}_j + \text{ky}_j + \text{lz}_j) \quad (4.5)$$

şeklinde yazılır. j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \quad (4.6)$$

ise, deneysel yapı faktörü ifadesi,

$$F_{\text{den}}(\text{hkl}) = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left[-(B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cos\left[2\pi\{\text{h}(x_j + \Delta x_j) + \text{k}(y_j + \Delta y_j) + \text{l}(z_j + \Delta z_j)\}\right] \quad (4.7)$$

şeklinde yazılır. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F(\text{hkl}) = F_{\text{den}}(\text{hkl}) - F_{\text{hes}}(\text{hkl}) \quad (4.8)$$

ve

$$\Delta F_{\text{hkl}} = \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\partial(F_{\text{hes}})_{\text{hkl}}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial(F_{\text{hes}})_{\text{hkl}}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial(F_{\text{hes}})_{\text{hkl}}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial(F_{\text{hes}})_{\text{hkl}}}{\partial z_j} \Delta z_j \quad (4.9)$$

yazılabilir (Petek, 2004). Gözlenen yapı faktörlerine en iyi yaklaşım sağlanması için;

$$R_s = \sum_h [(F_{den})_h - (F_{hes})_h]^2 \approx 0 \quad (4.10)$$

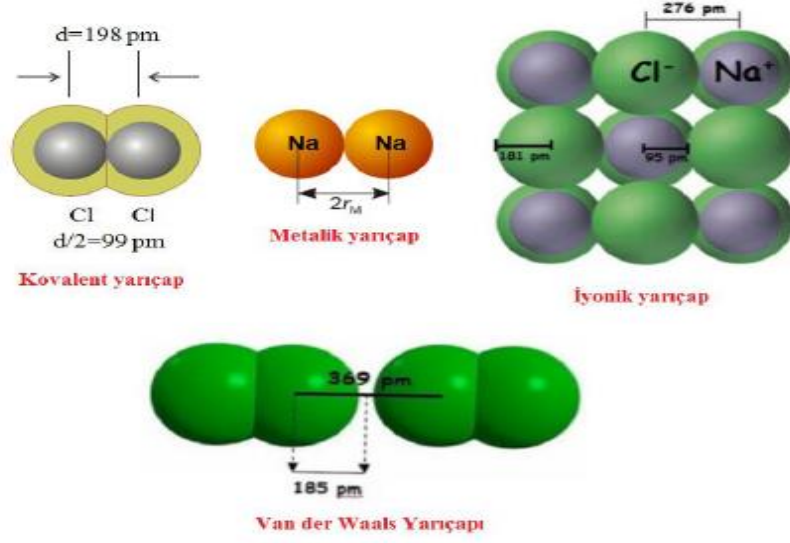
olması gerekir.

5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

5.1. Kırmızı Ötesi (IR) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışına 0,8-500 μm dalga boyu aralığındaki ışımalarıdır. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımalarının sınırları 2,5-15 μm aralığında alınır. Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında yer alan bu ışımaların 0,8-2,5 μm ($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5-25 μm ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500 μm ($400-20 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine ise uzak kırmızı ötesi bölgesi denmektedir. Organik yapı analizinde yakın ve uzak bölgeler pek yararlı değildir. Kırmızı ötesi spektrumunda organik maddenin içerisindeki fonksiyonlu gruplar bulunabilir ve iki maddenin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. İncelenecek numunelerden IR spektrumu alınması için bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bileşiğin fiziksel durumu moleküller arası etkileşimi değiştireceğinden farklı fazlarda alınan spektrumlarda farklı frekans kaymaları ortaya çıkar, bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı iyi bir yorum için bilinmelidir. IR ışınları moleküldeki bağları kırmaya ve elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından soğurma ancak moleküllerin titreşim genliklerini artırır. Molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen bu enerji molekülün geometrisine, bağ yapan atomların büyüklüğüne ve bağların kuvvetine bağlıdır (Erdik, 1998). Net elektrik dipol moment değişimi olmayan N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve simetrik moleküller dışında tüm moleküller IR ışınlarını soğururlar

6. HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ



Şekil 6.1. Kovalent, metalik, iyonik ve Van der Waals yarıçaplarının gösterimi ($\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

Kristal yapısındaki moleküler Hirshfeld yüzeyleri, küresel atom elektron yoğunluklarının toplamı olarak hesaplanan elektron dağılımı temel alınarak yapılandırılmıştır (Spackman ve Byrom, 1997; McKinnon vd, 1998). Belirli bir kristal yapı ve küresel atomik elektron yoğunlukları için, Hirshfeld yüzeyi özgündür (McKinnon, et al., 2004). Bir molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde iki parametre tanımlanır: Bunlar;

d_e : Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık

d_i : Yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır.

Normalize temas mesafesi (d_{norm}) d_e , d_i ve atomun Van der Waals (vdw) yarıçapına bağlıdır. d_{norm} ;

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}} \quad (6.1)$$

ile formülize edilir. Bu eşitlik moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar. d_{norm} kırmızı, beyaz ve mavi renkten oluşur. Eğer atomlar Van der Waals (vdw) yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile

verilir. Van der Waals (vdw) yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir (Turner, et al., 2017; Şen, 2018). 2D parmak izi grafiği biçimindeki d_e ve d_i kombinasyonu, kristal içindeki moleküller arası temasların bir özetini sağlar.

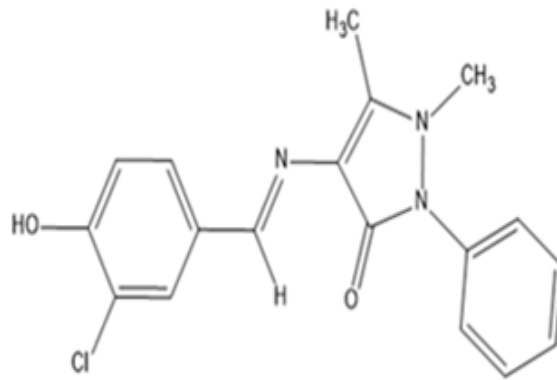
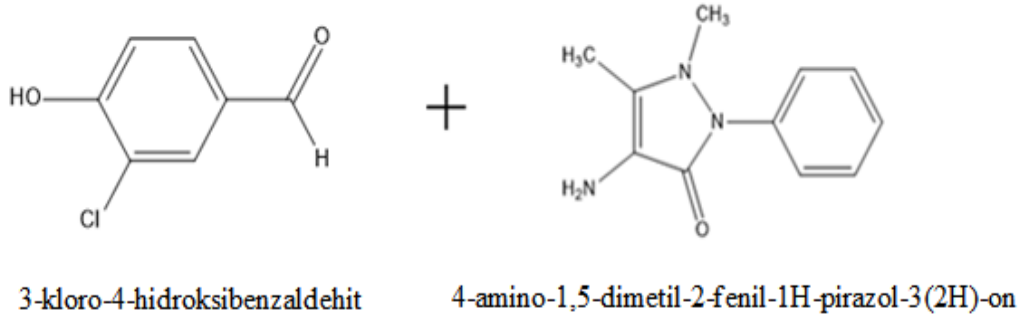


7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Tez Kristallerin Sentezi

7.1.1. (E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on (C₁₈H₁₆ClN₃O₂) (I) kristalinin sentezi

15 ml etanol içerisine 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit (0,16 mg, 1,0 mmol) ve 4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on (0,20 mg, 1,0 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığında yavaş buharlaşma ile tek kristal elde edilerek (E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on bileşiği tek kristal X-ışını kırınım metresi için hazırlanmıştır. Elde edilen kristalin erime sıcaklığı (543-545 K) ve verim 72% olarak gözlenmiştir.



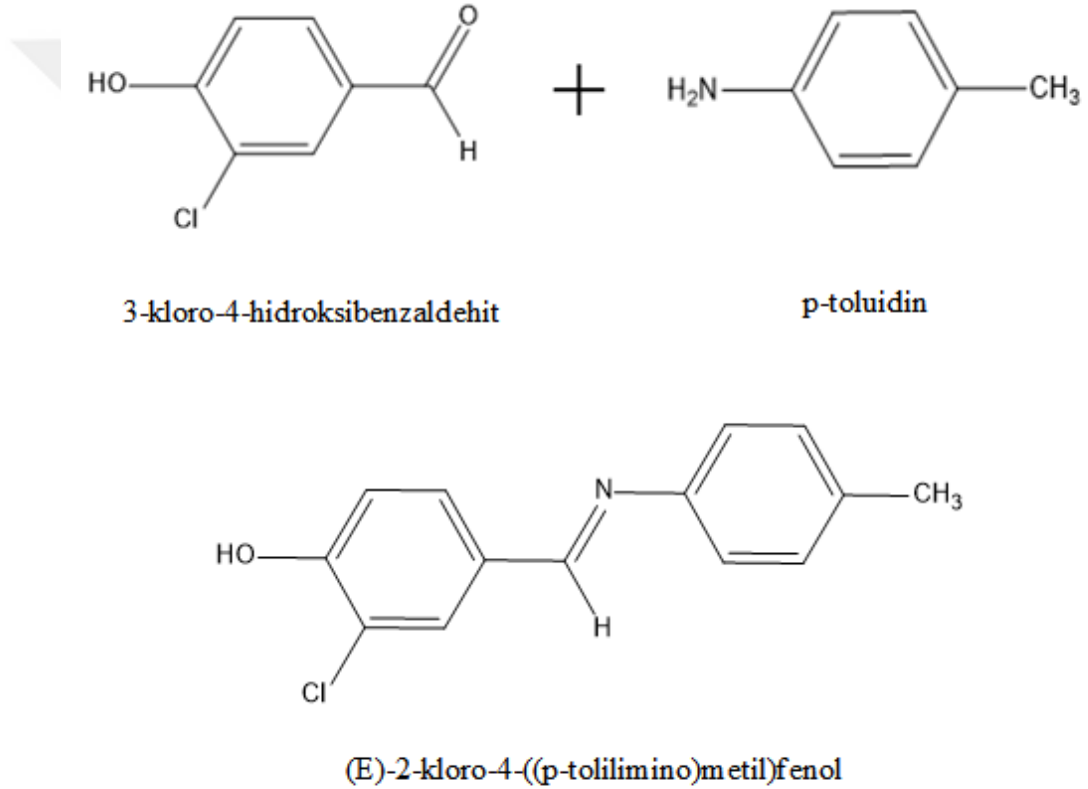
(E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on

Şekil 7.1. (E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on bileşiğinin kimyasal diyagramı

7.1.2. (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂ClNO) (II)

kristalinin sentezi

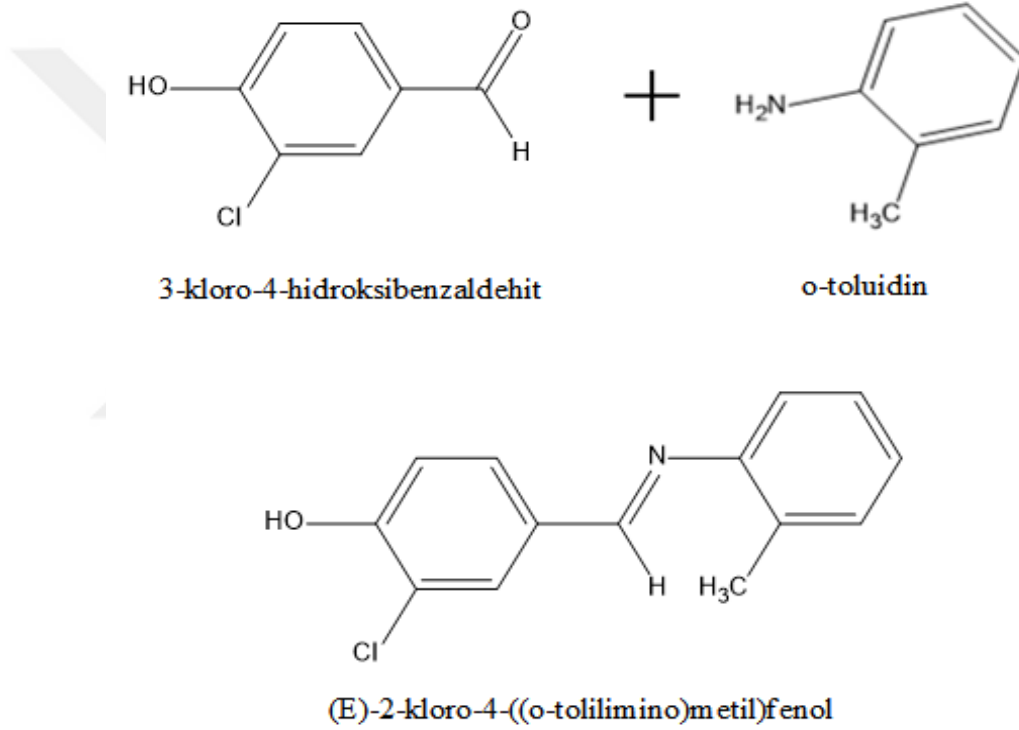
15 ml etanol içerisinde 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit (0,16 mg, 1,0 mmol) ve *p*-toluidin (0,10 mg, 1,0 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığında yavaş buharlaşma ile tek kristal elde edilerek (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol bileşiği tek kristal X-ışını kırınım metresi için hazırlanmıştır. Elde edilen kristalin erime sıcaklığı (453-455 K) ve verim 60% olarak gözlenmiştir.



Şekil 7.2. (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol bileşiğinin kimyasal diyagramı

**7.1.3. (E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂ClNO) (III)
kristalinin sentezi**

15 ml etanol içerisine 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit (0,16 mg, 1,0 mmol) ve o-toluidin (0,11 mg, 1,0 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığında yavaş buharlaşma ile tek kristal elde edilerek (E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol bileşiği tek kristal X-ışını kırınım metresi için hazırlanmıştır. Elde edilen kristalin erime sıcaklığı (434-436 K) ve verim 70% olarak gözlenmiştir.

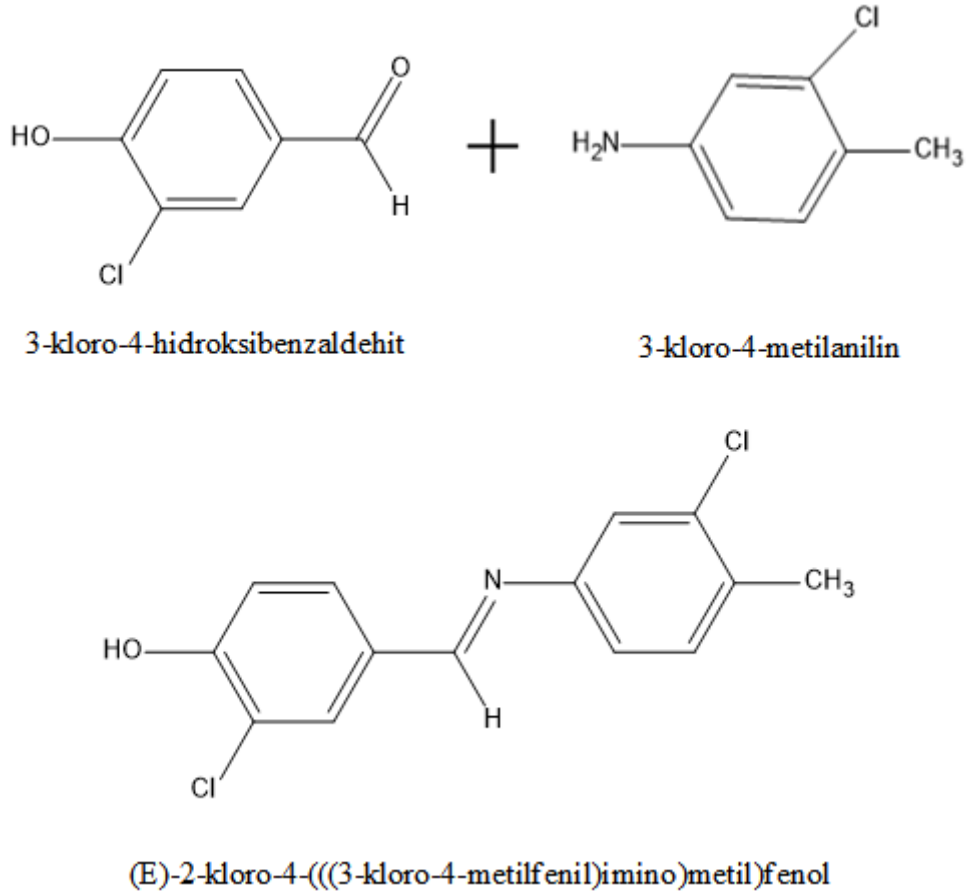


Şekil 7.3. (E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol bileşiğinin kimyasal diyagramı

7.1.4. (E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol

(C₁₄H₁₁Cl₂NO) (IV) kristalinin sentezi

15 ml etanol içerisinde 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit (0,16 mg, 1,0 mmol) ve 3-kloro-4-metilanilin (0,16 mg, 1,0 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığında yavaş buharlaşma ile tek kristal elde edilerek (E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiği tek kristal X-ışını kırınım metresi için hazırlanmıştır. Elde edilen kristalin erime sıcaklığı (435-440 K) ve verim 71% olarak gözlenmiştir.

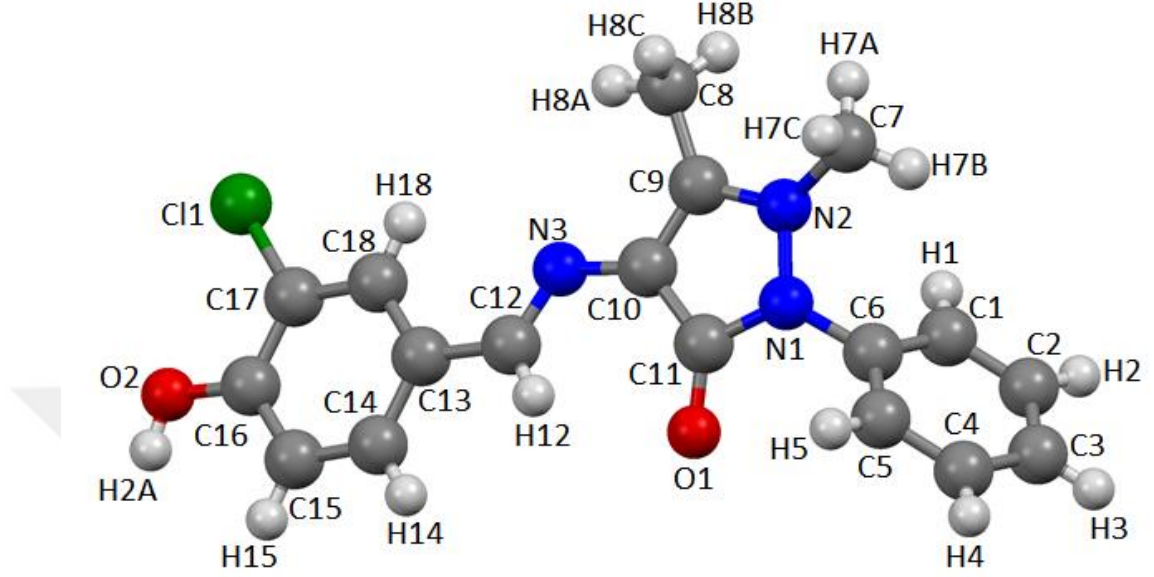


Şekil 7.4. (E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin kimyasal diyagramı

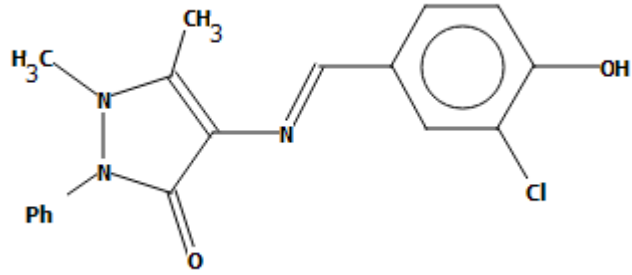
7.2. Tez Kristallerin X-Işını Kırınımı Bulguları

7.2.1. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

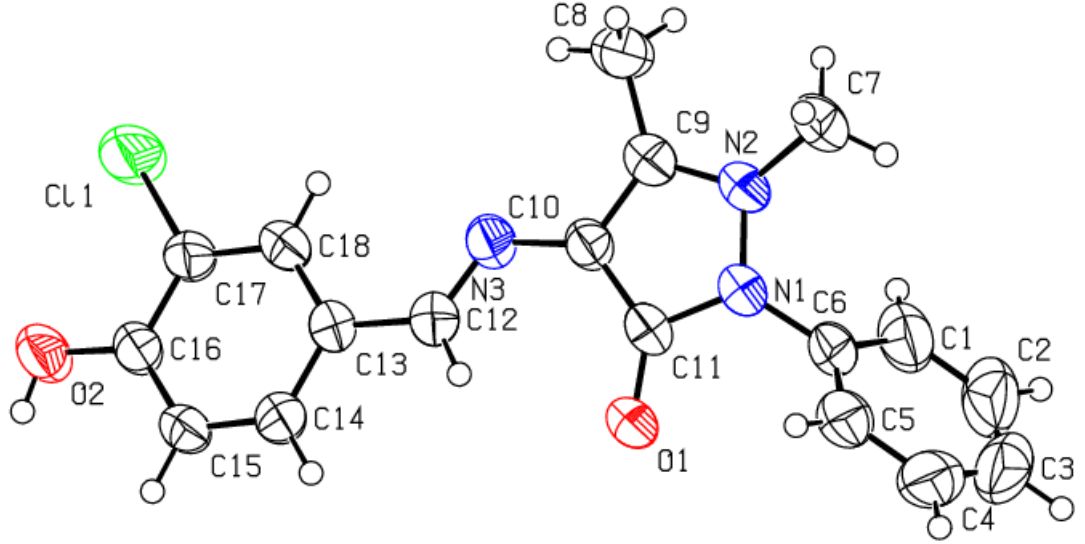
(E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on (C₁₈H₁₆ClN₃O₂) (I) kristalinin Şekil 7.5’de molekül yapısı, Şekil 7.6’da kimyasal diyagramı ve Şekil 7.7’de ORTEP görüntüsü görülmektedir. Entegrasyon absorpsiyon düzeltmesi ile STOE IPDS 2 Difraktometresinden 0,52 × 0,30 × 0,07 mm boyutlarındaki [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinden elde edilen XRD bulguları Tablo 7.1’de detaylı olarak verilmiştir (Stoe & Cie, 2002). Söz konusu molekülün kristal sistemi monoklinik ve uzay grubu *P21/c*’dir. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z) dördür. Toplam 12046 yansımanın 3361’i bağımsız yansımadır. Bu bağımsız yansımalar soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2183 yansıma gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Gözlenen yansımalar kullanılarak WinGX (Farrugia and Appl, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXT (Sheldrick, 2008) yapı çözümü yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (Sheldrick, 2017). Görseller, Windows için Mercury (Macrae, et al., 2006) programı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 7.5. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin molekül yapısı



Şekil 7.6. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin kimyasal diyagramı



Şekil 7.7. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü

Tablo 7.1. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ molekülüne ait bulgular

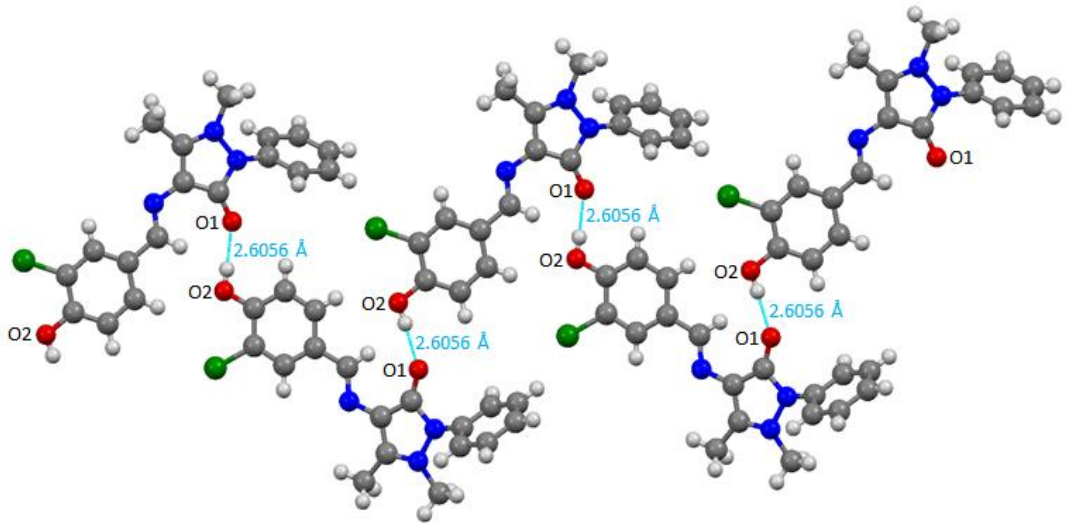
Kimyasal formül	$C_{18}H_{16}ClN_3O_2$
Renk	Renksiz
Formül Ağırlığı (M_r)	341,79 (a.k.b)
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	$P21/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	9,4275 (7), 13,5568 (9), 13,5769 (9)
α, β, γ (°)	90,0, 101,129(6), 90,0
V (Å ³)	1702,6 (2)
Z	4
Radyasyon tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0,24
Kristal boyutu (mm)	0,52 × 0,30 × 0,07
Difraktometre	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
T min, T maks	0,892, 0,941
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [$I > 2\sigma(I)$] yansımaların sayısı	12046, 3361, 2183
R (int)	0,067
hkl	-11→11, -16→16, -16→16
θ veri toplama aralığı (°)	2,1 ≤ θ ≤ 26,0
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,045, 0,108, 1,01
Parametre sayısı	220
$\Delta\rho$ maks, $\Delta\rho$ min (e Å ⁻³)	0,23, - 0,30

Tablo 7.2’de (i), (ii), (iii) simetri kodundan ve Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10’dan da anlaşılacağı üzere $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinde moleküler arası hidrojen bağı olduğu görülmektedir. Moleküller, paralel olarak bir zincir şeklinde, $O_2—H_{2A} \cdots O_1^i$, $C_{12}—H_{12} \cdots O_2^{ii}$ ve $C_7—H_{7C} \cdots O_1^{iii}$ moleküller arası hidrojen bağı ile birbirine bağlanmaktadır. $O_2—H_{2A}$ bağı 0,82 Å ve $H_{2A} \cdots O_1$ bağı 1,79 Å olmak üzere $O_2—H_{2A} \cdots O_1^i$ hidrojen bağı 2,6056 (19) Å uzunluğundadır. $C_{12}—H_{12}$ bağı 0,93 Å ve $H_{12} \cdots O_2$ bağı 2,59 Å olmak üzere $C_{12}—H_{12} \cdots O_2^{ii}$ hidrojen bağı 3,403 (3) Å uzunluğundadır. $C_7—H_{7C}$ bağı 0,96 Å ve $H_{7C} \cdots O_1$ bağı 2,65 Å olmak üzere $C_7—H_{7C} \cdots O_1^{iii}$ hidrojen bağı 3,523 (3) Å uzunluğundadır. $C_{12}—H_{12} \cdots O_1$ hidrojen bağı, molekül içi hidrojen bağıdır. $C_{12}—H_{12}$ bağı 0,93 Å ve $H_{12} \cdots O_1$ bağı 2,39 Å olmak üzere $C_{12}—H_{12} \cdots O_1$ hidrojen bağı 3,054 (2) Å uzunluğundadır. Moleküller arası hidrojen bağındaki i simetri kodu $-x, y - 1/2, -z + 3/2$; ii simetri kodu $-x, y + 1/2, -z + 3/2$; ve iii simetri kodu $x, -y + 3/2, z - 1/2$. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ Kristalinin Hidrojen bağları tablosunda $D \cdots A$ sütununda ki parantez uzunluk değerinin sapma miktarını belirtmektedir.

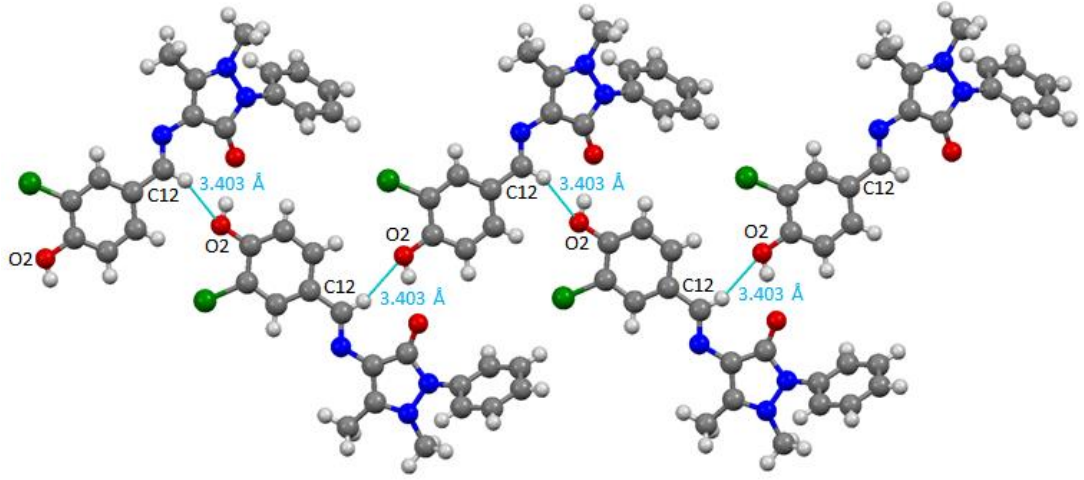
Tablo 7.2. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin hidrojen bağları

$D—H \cdots A$	$D—H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D—H \cdots A$
$O_2—H_{2A} \cdots O_1^i$	0,82	1,79	2,6056 (19)	174
$C_{12}—H_{12} \cdots O_1$	0,93	2,39	3,054 (2)	128
$C_{12}—H_{12} \cdots O_2^{ii}$	0,93	2,59	3,403 (3)	146
$C_7—H_{7C} \cdots O_1^{iii}$	0,96	2,64	3,523 (3)	153

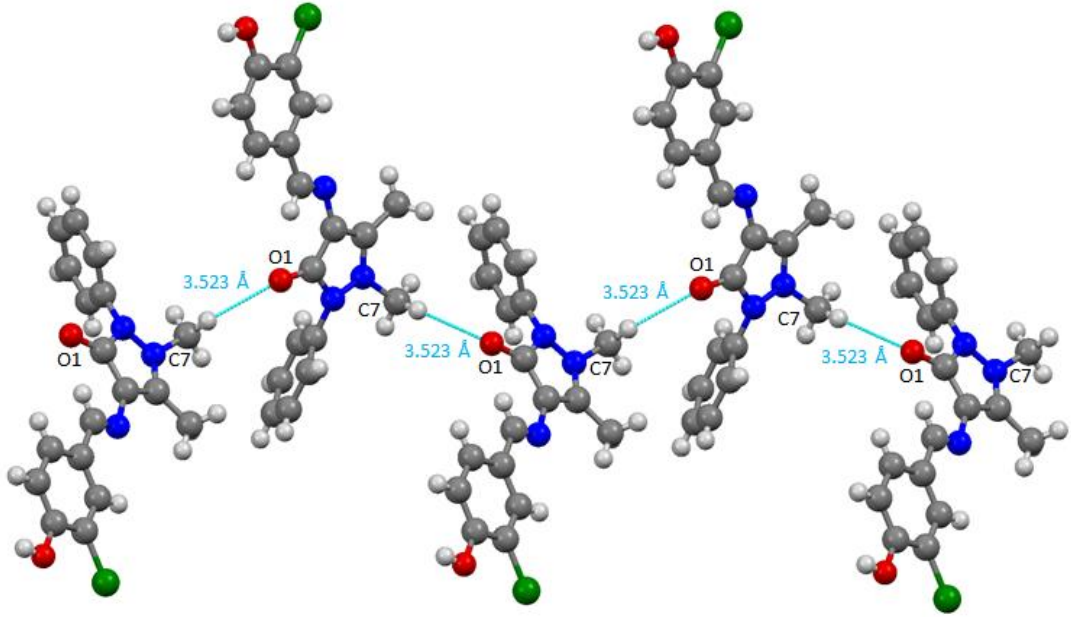
D: Verici, A: Alıcı Simetri kodu: (i) $-x, y - 1/2, -z + 3/2$; (ii) $-x, y + 1/2, -z + 3/2$;
(iii) $x, -y + 3/2, z - 1/2$.



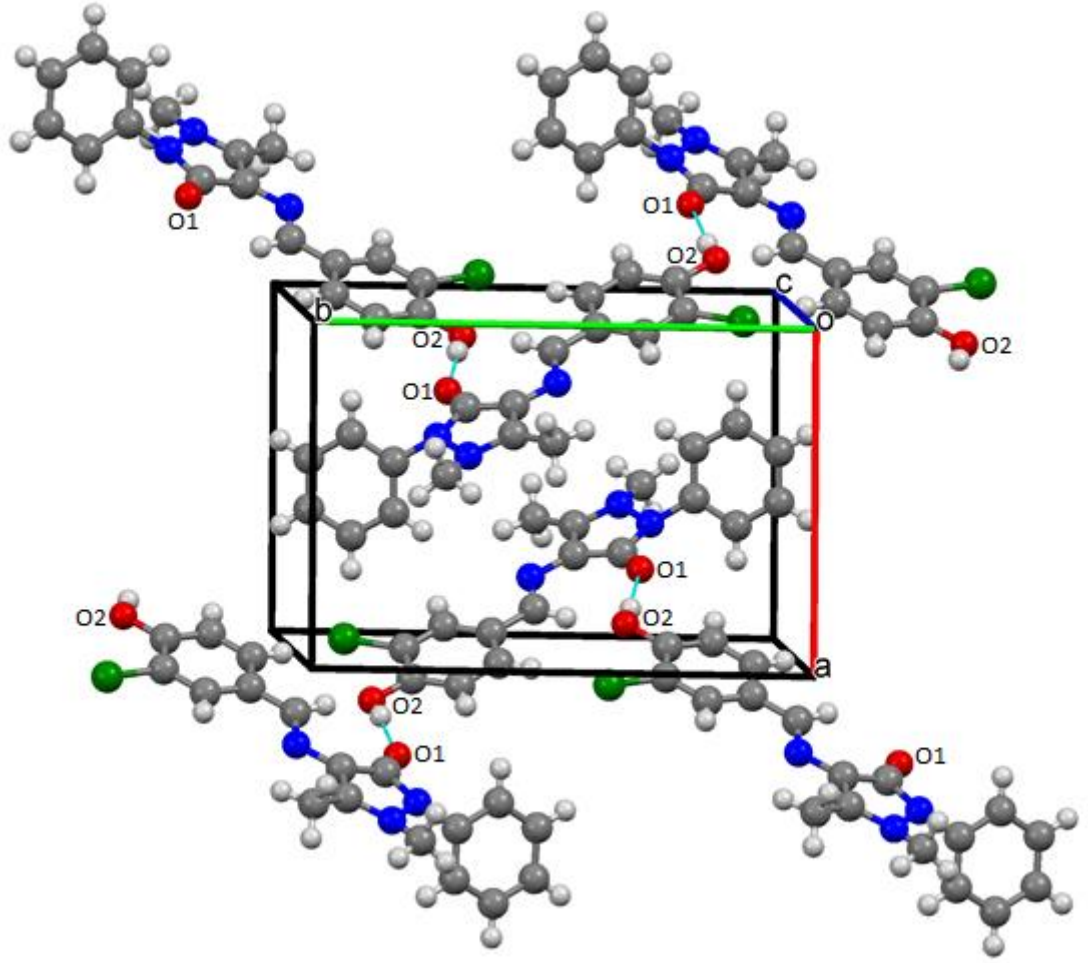
Şekil 7.8. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin $O_2—H_{2A} \cdots O_1^i$ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.9. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin C12—H12 \cdots O2ⁱⁱ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.10. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin C7—H7C \cdots O1ⁱⁱⁱ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.11. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi

Ayrıca kristalde, moleküller zayıf $\pi-\pi$ etkileşimi ile bağlanarak üç boyutlu supramoleküler yapı oluşturmaktadır. $\pi-\pi$ etkileşiminin büyüklüğü $Cg1 \cdots Cg3i = 3,6619 \text{ \AA}$; $Cg1$ ve $Cg3$, sırasıyla $C1-C6$ ve $C13-C18$ halkalarının merkezidir. Burada i simetri kodu: $2-x, 1-y, 1-z$. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin $N2-N1$ bağ uzunluğu $1,389 (2) \text{ \AA}$, $N3-C10$ bağ uzunluğu $1,397 (2) \text{ \AA}$ ve $O2-C16$ bağ uzunluğu $1,344 (2) \text{ \AA}$ değeri ile tek bağ karakteri gösterir. $O1-C11$ bağ uzunluğu $1,253 (2) \text{ \AA}$ ve $N3-C12$ bağ uzunluğu $1,272 (2) \text{ \AA}$ değeri çift bağ karakteri göstermektedir. Ayrıca $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin diğer atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 7.3.'te detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 7.3. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin bağ uzunlukları (Å)

C11 — C17	1,731 (2)	C16 — C17	1,396 (3)
O1 — C11	1,253 (2)	C6 — C5	1,373 (3)
O2 — C16	1,344 (2)	C6 — C1	1,378 (3)
O2 — H2A	0,8200	C12 — H12	0,9300
N2 — C9	1,350 (3)	C18 — C17	1,374 (3)
N2 — N1	1,389 (2)	C18 — H18	0,9300
N2 — C7	1,458 (2)	C8 — H8C	0,9600
N1 — C11	1,387 (2)	C8 — H8A	0,9600
N1 — C6	1,421 (2)	C8 — H8B	0,9600
N3 — C12	1,272 (2)	C5 — C4	1,383 (4)
N3 — C10	1,397 (2)	C5 — H5	0,9300
C10 — C9	1,378 (2)	C7 — H7C	0,9600
C10 — C11	1,422 (3)	C7 — H7A	0,9600
C9 — C8	1,478 (3)	C7 — H7B	0,9600
C13 — C18	1,377 (3)	C4 — C3	1,380 (5)
C13 — C14	1,391 (3)	C4 — H4	0,9300
C13 — C12	1,460 (3)	C1 — C2	1,366 (4)
C14 — C15	1,371 (3)	C1 — H1	0,9300
C14 — H14	0,9300	C3 — C2	1,361 (5)
C15 — C16	1,380 (3)	C3 — H3	0,9300
C15 — H15	0,9300	C2 — H2	0,9300

[C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristali düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 60,588°'dir. Aynı zamanda C1/C6 halkası ile C9/C10N1N2 halkası arasındaki açı 59,906° iken C13/C18 halkası ile C9/C10N1N2 halkası arasındaki açı 9,918°'dir. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristaline ait atomların aralarındaki açı Tablo 7.4, torsiyon açıları Tablo 7.5'te, kesirsel koordinatları Tablo 7.6'da ve [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin atomlarının yer değiştirme parametreleri Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo7.4. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin bağ açıları (°)

C16 — O2 — H2A	109,5	C13 — C12 — H12	118,2
C9 — N2 — N1	107,84 (14)	C17 — C18 — C13	120,74 (17)
C9 — N2 — C7	126,98 (17)	C17 — C18 — H18	119,6
N1 — N2 — C7	119,30 (17)	C13 — C18 — H18	119,6
C11 — N1 — N2	108,90 (15)	C9 — C8 — H8C	109,5
C11 — N1 — C6	123,43 (16)	C9 — C8 — H8A	109,5
N2 — N1 — C6	121,41 (15)	H8C — C8 — H8A	109,5
C12 — N3 — C10	118,95 (17)	C9 — C8 — H8B	109,5
C9 — C10 — N3	122,68 (18)	H8C — C8 — H8B	109,5
C9 — C10 — C11	107,45 (16)	H8A — C8 — H8B	109,5
N3 — C10 — C11	129,59 (15)	C18 — C17 — C16	121,05 (18)
N2 — C9 — C10	109,60 (17)	C18 — C17 — Cl1	120,19 (15)
N2 — C9 — C8	121,95 (16)	C16 — C17 — Cl1	118,76 (15)
C10 — C9 — C8	128,39 (19)	C6 — C5 — C4	119,3 (3)
C18 — C13 — C14	118,21 (17)	C6 — C5 — H5	120,4
C18 — C13 — C12	122,66 (17)	C4 — C5 — H5	120,4
C14 — C13 — C12	119,13 (18)	N2 — C7 — H7C	109,5
C15 — C14 — C13	121,26 (18)	N2 — C7 — H7A	109,5
C15 — C14 — H14	119,4	H7C — C7 — H7A	109,5
C13 — C14 — H14	119,4	N2 — C7 — H7B	109,5
O1 — C11 — N1	121,01 (18)	H7C — C7 — H7B	109,5
O1 — C11 — C10	133,07 (17)	H7A — C7 — H7B	109,5
N1 — C11 — C10	105,80 (15)	C3 — C4 — C5	119,9 (3)
C14 — C15 — C16	120,66 (17)	C3 — C4 — H4	120,0
C14 — C15 — H15	119,7	C5 — C4 — H4	120,0
C16 — C15 — H15	119,7	C2 — C1 — C6	119,0 (3)
O2 — C16 — C15	123,76 (16)	C2 — C1 — H1	120,5
O2 — C16 — C17	118,17 (17)	C6 — C1 — H1	120,5
C15 — C16 — C17	118,06 (17)	C2 — C3 — C4	119,6 (3)
C5 — C6 — C1	120,8 (2)	C2 — C3 — H3	120,2
C5 — C6 — N1	118,66 (19)	C4 — C3 — H3	120,2
C1 — C6 — N1	120,6 (2)	C3 — C2 — C1	121,4 (3)
N3 — C12 — C13	123,54 (19)	C3 — C2 — H2	119,3
N3 — C12 — H12	118,2	C1 — C2 — H2	119,3

Tablo 7.5. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin torsiyon açıları (°)

C9 — N2 — N1 — C11	6,7 (2)	C14 — C15 — C16 — O2	- 178,8 (2)
C7 — N2 — N1 — C11	161,53 (17)	C14 — C15 — C16 — C17	0,4 (3)
C9 — N2 — N1 — C6	159,72 (17)	C11 — N1 — C6 — C5	- 72,6 (3)
C7 — N2 — N1 — C6	- 45,4 (3)	N2 — N1 — C6 — C5	138,30 (19)
C12 — N3 — C10 — C9	-170,41 (18)	C11 — N1 — C6 — C1	106,0 (2)
C12 — N3 — C10 — C11	16,6 (3)	N2 — N1 — C6 — C1	- 43,1 (3)
N1 — N2 — C9 — C10	- 5,2 (2)	C10 — N3 — C12 — C13	- 176,81 (17)
C7 — N2 — C9 — C10	-157,54 (19)	C18 — C13 — C12 — N3	- 6,4 (3)
N1 — N2 — C9 — C8	172,03 (18)	C14 — C13 — C12 — N3	173,34 (19)
C7 — N2 — C9 — C8	19,7 (3)	C14 — C13 — C18 — C17	- 0,9 (3)
N3 — C10 — C9 — N2	-172,61 (17)	C12 — C13 — C18 — C17	178,8 (2)
C11 — C10 — C9 — N2	1,8 (2)	C13 — C18 — C17 — C16	0,8 (3)
N3 — C10 — C9 — C8	10,4 (3)	C13 — C18 — C17 — C11	- 178,80 (16)
C11 — C10 — C9 — C8	- 175,2 (2)	O2 — C16 — C17 — C18	178,7 (2)
C18 — C13 — C14 — C15	0,8 (3)	C15 — C16 — C17 — C18	- 0,5 (3)
C12 — C13 — C14 — C15	-178,98 (19)	O2 — C16 — C17 — C11	- 1,7 (3)
N2 — N1 — C11 — O1	171,22 (18)	C15 — C16 — C17 — C11	179,08 (17)
C6 — N1 — C11 — O1	18,8 (3)	C1 — C6 — C5 — C4	- 0,9 (3)
N2 — N1 — C11 — C10	- 5,5 (2)	N1 — C6 — C5 — C4	177,63 (18)
C6 — N1 — C11 — C10	-157,85 (18)	C6 — C5 — C4 — C3	0,8 (3)
C9 — C10 — C11 — O1	- 173,8 (2)	C5 — C6 — C1 — C2	0,2 (3)
N3 — C10 — C11 — O1	0,1 (4)	N1 — C6 — C1 — C2	- 178,3 (2)
C9 — C10 — C11 — N1	2,3 (2)	C5 — C4 — C3 — C2	0,1 (4)
N3 — C10 — C11 — N1	176,18 (18)	C4 — C3 — C2 — C1	- 0,9 (5)
C13 — C14 — C15 — C16	- 0,5 (3)	C6 — C1 — C2 — C3	0,7 (4)

Tablo 7.6. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}*/U_{eq} (Å²) değerleri

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cl1	0,04137 (9)	0,09857 (5)	0,57037 (6)	0,1071 (3)
O1	0,26174 (16)	0,68231 (11)	0,63297 (12)	0,0714 (5)
O2	-0,11832 (18)	0,14211 (10)	0,72603 (13)	0,0750 (5)
H2A	-0,1582	0,1559	0,7729	0,113*
N2	0,42613 (17)	0,65629 (13)	0,42926 (11)	0,0526 (4)
N1	0,38044 (17)	0,71204 (12)	0,50311 (12)	0,0555 (4)
N3	0,22276 (16)	0,47262 (12)	0,52761 (12)	0,0518 (4)
C10	0,28646 (19)	0,56028 (14)	0,50383 (14)	0,0479 (4)
C9	0,36265 (19)	0,56687 (15)	0,42710 (14)	0,0499 (5)
C13	0,07114 (19)	0,38751 (14)	0,62391 (14)	0,0486 (4)
C14	-0,0081 (2)	0,39674 (14)	0,69989 (15)	0,0539 (5)
H14	-0,0187	0,4586	0,7271	0,065*
C11	0,30019 (19)	0,65239 (15)	0,55486 (14)	0,0522 (5)
C15	-0,0708 (2)	0,31632 (14)	0,73545 (15)	0,0529 (5)
H15	-0,1226	0,3243	0,7867	0,063*
C16	-0,0577 (2)	0,22366 (14)	0,69597 (15)	0,0527 (5)
C6	0,4595 (2)	0,79580 (15)	0,54623 (15)	0,0546 (5)
C12	0,1378 (2)	0,47518 (15)	0,58987 (15)	0,0538 (5)
H12	0,1170	0,5362	0,6150	0,065*
C18	0,0839 (2)	0,29526 (15)	0,58411 (15)	0,0574 (5)
H18	0,1352	0,2876	0,5326	0,069*
C8	0,3731 (2)	0,49347 (17)	0,34826 (16)	0,0663 (6)
H8C	0,3136	0,5139	0,2861	0,099*
H8A	0,3407	0,4305	0,3675	0,099*
H8B	0,4717	0,4884	0,3401	0,099*
C17	0,0216 (2)	0,21445 (15)	0,61961 (16)	0,0592 (5)
C5	0,3846 (3)	0,87897 (17)	0,56320 (16)	0,0684 (6)
H5	0,2845	0,8809	0,5444	0,082*
C7	0,4735 (2)	0,70632 (18)	0,34615 (16)	0,0673 (6)
H7C	0,3911	0,7332	0,3015	0,101*
H7A	0,5218	0,6601	0,3104	0,101*
H7B	0,5388	0,7587	0,3718	0,101*
C4	0,4598 (4)	0,9598 (2)	0,60853 (19)	0,0939 (9)
H4	0,4101	1,0162	0,6211	0,113*
C1	0,6081 (2)	0,7927 (2)	0,57251 (18)	0,0773 (7)
H1	0,6585	0,7363	0,5607	0,093*
C3	0,6086 (5)	0,9566 (3)	0,6351 (2)	0,1158 (14)
H3	0,6595	1,0107	0,6657	0,139*
C2	0,6804 (3)	0,8738 (3)	0,6162 (2)	0,1061 (11)
H2	0,7808	0,8723	0,6333	0,127*

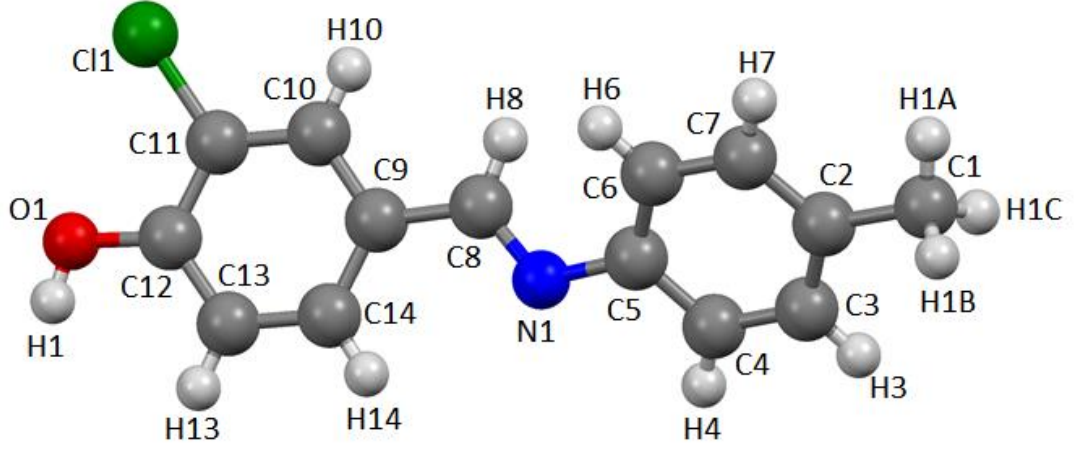
Tablo 7.7. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å²)

	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U12</i>	<i>U13</i>	<i>U23</i>
Cl1	0,1506 (7)	0,0576 (4)	0,1411 (7)	-0,0164 (4)	0,0983 (6)	-0,0321 (4)
O1	0,0866(10)	0,0671 (10)	0,0747 (10)	-0,0232 (8)	0,0506 (9)	-0,0165 (8)
O2	0,0993 (11)	0,0495 (8)	0,0927 (12)	-0,0092 (8)	0,0597 (9)	-0,0024 (8)
N2	0,0557 (9)	0,0588 (10)	0,0485 (9)	-0,0040 (8)	0,0233 (7)	0,0019 (8)
N1	0,0567 (9)	0,0592 (11)	0,0570 (10)	-0,0116 (8)	0,0267 (8)	-0,0043 (8)
N3	0,0508 (9)	0,0543 (10)	0,0522 (9)	-0,0051 (7)	0,0145 (7)	0,0027 (8)
C10	0,0470 (10)	0,0523 (11)	0,0463 (10)	-0,0045 (8)	0,0140 (8)	0,0033 (9)
C9	0,0477 (10)	0,0570 (12)	0,0465 (10)	0,0016 (9)	0,0127 (8)	0,0040 (9)
C13	0,0445 (10)	0,0517 (11)	0,0518 (11)	-0,0068 (8)	0,0148 (8)	-0,0026 (9)
C14	0,0579 (11)	0,0461 (11)	0,0616 (12)	-0,0042 (9)	0,0214 (10)	-0,0065 (9)
C11	0,0478 (10)	0,0603 (12)	0,0534 (11)	-0,0082 (9)	0,0222 (9)	-0,0012 (10)
C15	0,0560 (11)	0,0529 (12)	0,0564 (11)	-0,0023 (9)	0,0276 (9)	-0,0042 (9)
C16	0,0548 (11)	0,0478 (11)	0,0612 (12)	-0,0038 (9)	0,0255 (9)	-0,0005 (10)
C6	0,0616 (12)	0,0576 (13)	0,0484 (11)	-0,0127 (10)	0,0198 (9)	0,0047 (9)
C12	0,0540 (11)	0,0511 (12)	0,0586 (12)	-0,0081 (9)	0,0167 (9)	-0,0031 (10)
C18	0,0611 (12)	0,0580 (13)	0,0612 (12)	-0,0070 (9)	0,0320 (10)	-0,0071 (10)
C8	0,0777 (14)	0,0680 (14)	0,0582 (12)	0,0017 (11)	0,0257 (11)	-0,0040 (11)
C17	0,0668 (12)	0,0480 (12)	0,0714 (13)	-0,0062 (9)	0,0344 (11)	-0,0131 (10)
C5	0,0889 (15)	0,0628 (14)	0,0594 (13)	-0,0124 (12)	0,0289 (12)	0,0052 (11)
C7	0,0746 (14)	0,0787 (16)	0,0551 (12)	-0,0115 (11)	0,0286 (11)	0,0085 (11)
C4	0,166 (3)	0,0623 (16)	0,0633 (16)	-0,0293 (18)	0,0478 (18)	-0,0025 (13)
C1	0,0611 (14)	0,100 (2)	0,0706 (15)	-0,0196 (13)	0,0131 (11)	0,0090 (14)
C3	0,176 (4)	0,114 (3)	0,0581 (17)	-0,087 (3)	0,024 (2)	-0,0084 (17)
C2	0,089 (2)	0,147 (3)	0,0767 (19)	-0,059 (2)	0,0015 (15)	0,001 (2)

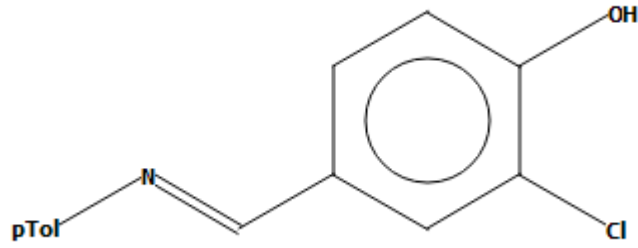
7.2.2. [C₁₄H₁₂CINO] (II) kristalinin X-Işını kırınımı bulguları

(E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂CINO) (II) kristalinin Şekil 7.12’de molekül yapısı, Şekil 7.13’te kimyasal diyagramı ve Şekil 7.14’te ORTEP görüntüsü görülmektedir. Entegrasyon absorpsiyon düzeltmesi ile STOE IPDS 2 difraktometresinden 0,73 × 0,36 × 0,09 mm boyutlarındaki [C₁₄H₁₂CINO] kristalinden elde edilen XRD bulguları Tablo 7.8’de detaylı olarak verilmiştir (Stoe & Cie, 2002). Söz konusu molekülün kristal sistemi ortorombik ve uzay grubu *Pbca*’dır. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z) sekizdir. Toplam 11338 yansımanın 2327’si bağımsız yansımadır. Bu bağımsız yansımalara soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1627 yansıma gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Gözlenen yansımalar kullanılarak WinGX (Farrugia and Appl, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXT (Sheldrick, 2008) yapı çözümüleme yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten

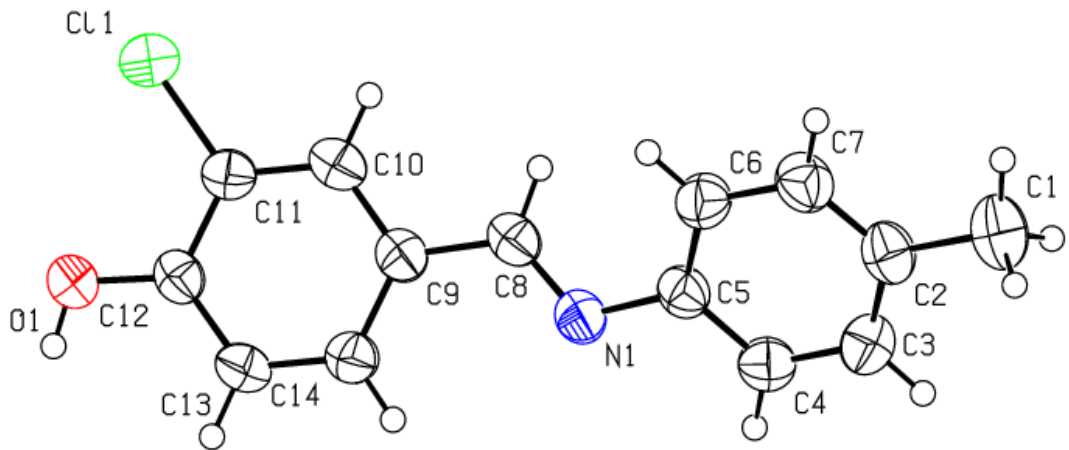
sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (Sheldrick, 2017). Görseller, Windows için Mercury (Macrae, et al., 2006) programı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 7.12. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin molekül yapısı



Şekil 7.13. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin kimyasal diyagramı



Şekil 7.14. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetrik birime ait Ortep görüntüsü

Tablo 7.8. [C₁₄H₁₂CINO] molekülüne ait bulgular

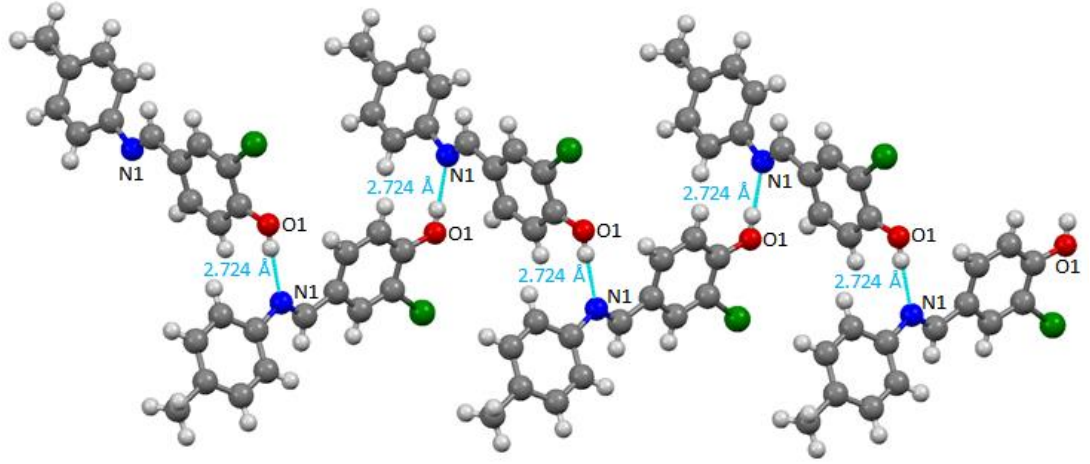
Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ CINO
Renk	Sarı
Formül Ağırlığı (<i>M_r</i>)	245,70 (a.k.b)
Kristal sistem	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12,1090 (6), 10,4788 (5), 18,6682 (13)
α , β , γ (°)	90,0, 90,0, 90,0
<i>V</i> (Å ³)	2368,8 (2)
<i>Z</i>	8
Radyasyon tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0,30
Kristal boyutu (mm)	0,73 × 0,36 × 0,09
Difraktometre	STOE <i>IPDS</i> 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
<i>T</i> min, <i>T</i> maks	0,888, 0,978
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] yansımaların sayısı	11338, 2327, 1627
<i>R</i> (int)	0,054
<i>hkl</i>	-14→14, -12→11, -22→19
θ veri toplama aralığı (°)	2,8 ≤ θ ≤ 26,0
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,041, 0,092, 1,02
Parametre sayısı	156
$\Delta\rho$ maks, $\Delta\rho$ min (e Å ⁻³)	0,21, - 0,20

Tablo 7.9’da (i) simetri kodundan ve Şekil 7.15’ten de anlaşılacağı üzere [C₁₄H₁₂CINO] kristalinde moleküler arası hidrojen bağı olduğu görülmektedir. Moleküller, (110) paralel olarak bir zincir şeklinde, O1—H1 \cdots N1ⁱ hidrojen bağı ile birbirine bağlanmaktadır. O1—H1 bağı 0,82 Å ve H1 \cdots N1 bağı 1,91 Å olmak üzere O1—H1 \cdots N1ⁱ hidrojen bağı 2,724 Å uzunluğundadır. Hidrojen bağındaki i simetri kodu: -*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2. [C₁₄H₁₂CINO] Kristalinin Hidrojen bağları tablosunda D \cdots A sütununda ki parantez uzunluk değerinin sapma miktarını belirtmektedir.

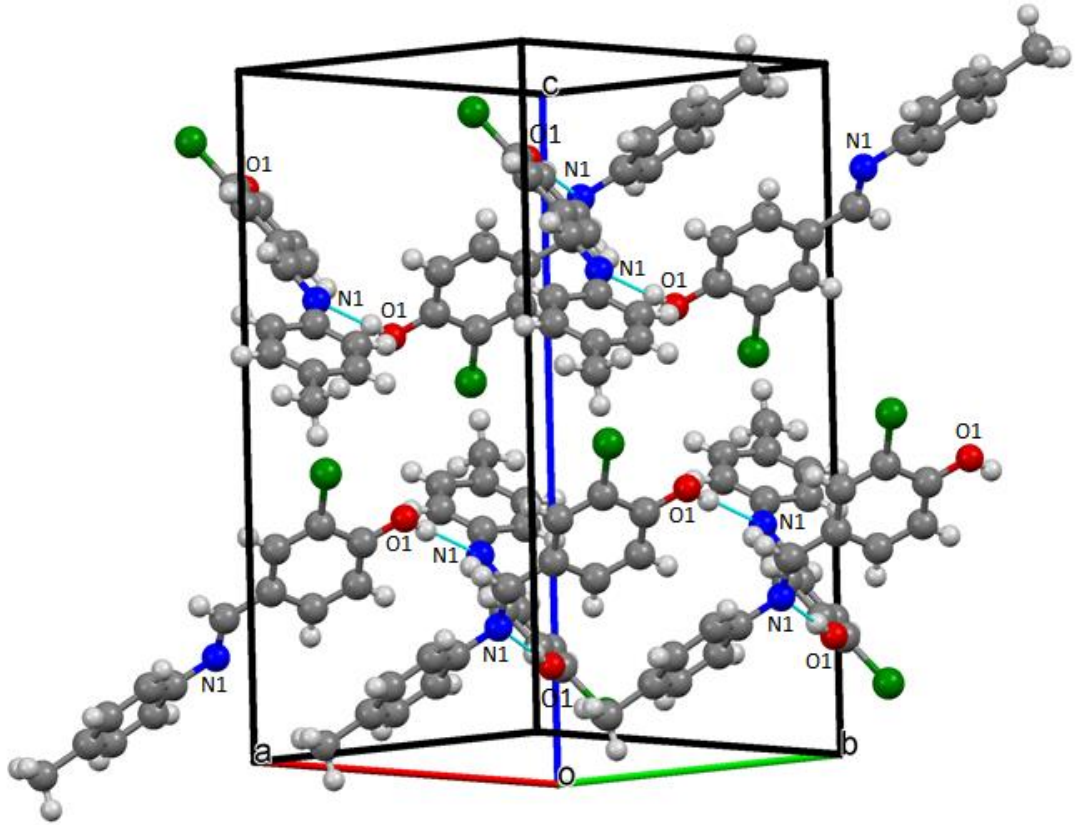
Tablo 7.9. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin hidrojen bağları

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
O ₁ —H ₁ \cdots N ₁ ⁱ	0,82	1,91	2,724 (2)	174

D: Verici, A: Alıcı Simetri kodu: (i) -*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2.



Şekil 7.15. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin $O1-H1\cdots N1^i$ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.16. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi

Ayrıca kristalde, moleküller zayıf $\pi-\pi$ etkileşimi ile bağlanarak üç boyutlu supramoleküler yapı oluşturmaktadır. $\pi-\pi$ etkileşiminin büyüklüğü $Cg1\cdots Cg2i = 3,9594 (3) \text{ \AA}$; $Cg1$ ve $Cg2$, sırasıyla $C2-C7$ ve $C9-C14$ halkalarının merkezidir. Burada i simetri kodu: $1/2-x, -1/2+y, z$. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin $C5-N1$ bağı uzunluğu $1,424 (2) \text{ \AA}$ değeri ile tek bağı karakteri gösterirken, $C8-N1$ bağı uzunluğu

1,280 (3) Å değeri çift bağ karakteri göstermektedir. Ayrıca [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin diğer atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 7.10'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 7.10. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin bağ uzunlukları (Å)

C11—C11	1,735 (2)	C5—C6	1,391 (2)
O1—C12	1,339 (2)	C8—H8	0,9300
O1—H1	0,8200	C10—H10	0,9300
N1—C8	1,280 (3)	C2—C7	1,378 (3)
N1—C5	1,424 (2)	C2—C3	1,388 (3)
C12—C13	1,389 (3)	C2—C1	1,514 (3)
C12—C11	1,397 (3)	C4—C3	1,374 (3)
C11—C10	1,379 (3)	C4—H4	0,9300
C14—C13	1,376 (3)	C6—C7	1,379 (3)
C14—C9	1,393 (3)	C6—H6	0,9300
C14—H14	0,9300	C7—H7	0,9300
C9—C10	1,394 (3)	C3—H3	0,9300
C9—C8	1,456 (3)	C1—H1B	0,9600
C13—H13	0,9300	C1—H1C	0,9600
C5—C4	1,379 (3)	C1—H1A	0,9600

[C₁₄H₁₂CINO] kristaline düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 38,36°'dir. [C₁₄H₁₂CINO] kristaline ait atomların aralarındaki açı Tablo 7.11, torsiyon açıları Tablo 7.12'de, kesirsel koordinatları Tablo 7.13'te ve [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin atomlarının yer değiştirme parametreleri Tablo 7.14'te verilmiştir.

Tablo 7.11. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin bağ açıları (°)

C12—O1—H1	109,5	C11—C10—H10	119,6
C8—N1—C5	120,05 (16)	C9—C10—H10	119,6
O1—C12—C13	123,79 (17)	C7—C2—C3	117,5 (2)
O1—C12—C11	118,24 (18)	C7—C2—C1	121,6 (2)
C13—C12—C11	117,97 (19)	C3—C2—C1	120,9 (2)
C10—C11—C12	120,88 (18)	C3—C4—C5	120,95 (19)
C10—C11—Cl1	120,66 (14)	C3—C4—H4	119,5
C12—C11—Cl1	118,44 (16)	C5—C4—H4	119,5
C13—C14—C9	120,75 (19)	C7—C6—C5	120,5 (2)
C13—C14—H14	119,6	C7—C6—H6	119,8
C9—C14—H14	119,6	C5—C6—H6	119,8
C14—C9—C10	118,22 (19)	C2—C7—C6	121,59 (19)
C14—C9—C8	122,59 (19)	C2—C7—H7	119,2
C10—C9—C8	118,93 (16)	C6—C7—H7	119,2
C14—C13—C12	121,33 (17)	C4—C3—C2	121,4 (2)
C14—C13—H13	119,3	C4—C3—H3	119,3
C12—C13—H13	119,3	C2—C3—H3	119,3
C4—C5—C6	118,07 (18)	C2—C1—H1B	109,5
C4—C5—N1	119,01 (16)	C2—C1—H1C	109,5
C6—C5—N1	122,80 (19)	H1B—C1—H1C	109,5
N1—C8—C9	124,64 (17)	C2—C1—H1A	109,5
N1—C8—H8	117,7	H1B—C1—H1A	109,5
C9—C8—H8	117,7	H1C—C1—H1A	109,5
C11—C10—C9	120,85 (17)		

Tablo 7.12. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin torsiyon açıları (°)

O1—C12—C11—C10	178,70 (18)	C12—C11—C10—C9	-0,1 (3)
C13—C12—C11—C10	-0,4 (3)	Cl1—C11—C10—C9	178,46 (16)
O1—C12—C11—Cl1	0,1 (3)	C14—C9—C10—C11	0,4 (3)
C13—C12—C11—Cl1	-179,07 (16)	C8—C9—C10—C11	-173,91 (18)
C13—C14—C9—C10	0,0 (3)	C6—C5—C4—C3	-3,1 (3)
C13—C14—C9—C8	174,04 (19)	N1—C5—C4—C3	-179,13 (19)
C9—C14—C13—C12	-0,6 (3)	C4—C5—C6—C7	2,4 (3)
O1—C12—C13—C14	-178,29 (19)	N1—C5—C6—C7	178,3 (2)
C11—C12—C13—C14	0,8 (3)	C3—C2—C7—C6	-0,7 (3)
C8—N1—C5—C4	-154,2 (2)	C1—C2—C7—C6	179,9 (2)
C8—N1—C5—C6	30,0 (3)	C5—C6—C7—C2	-0,5 (3)
C5—N1—C8—C9	-169,74 (18)	C5—C4—C3—C2	1,9 (3)
C14—C9—C8—N1	5,8 (3)	C7—C2—C3—C4	0,0 (3)
C10—C9—C8—N1	179,81 (19)	C1—C2—C3—C4	179,4 (2)

Tablo 7.13. [C₁₄H₁₂CINO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}*/U_{eq} (Å²) değerleri

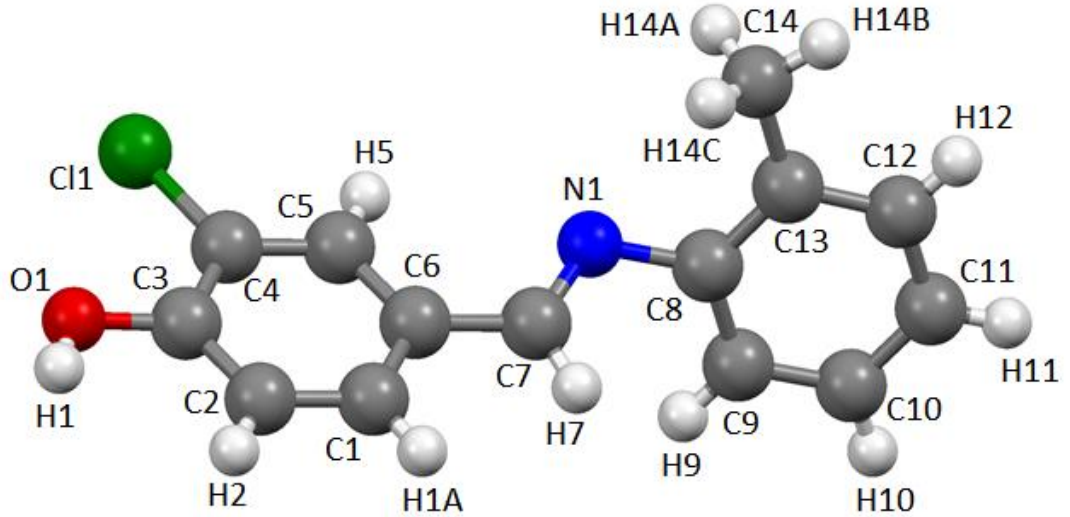
	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Cl1	0,21933 (4)	0,97500 (6)	0,07267 (3)	0,0616 (2)
O1	0,00331 (11)	1,01785 (15)	0,13220 (8)	0,0559 (4)
H1	-0,059688	1,024569	0,147868	0,084*
N1	0,20636 (11)	0,55824 (16)	0,32010 (9)	0,0435 (4)
C12	0,05428 (15)	0,9202 (2)	0,16459 (11)	0,0427 (5)
C11	0,16028 (14)	0,8873 (2)	0,14158 (10)	0,0434 (5)
C14	0,06575 (14)	0,7532 (2)	0,25308 (11)	0,0460 (5)
H14	0,033420	0,708570	0,290697	0,055*
C9	0,17164 (14)	0,7207 (2)	0,23036 (10)	0,0426 (5)
C13	0,00843 (14)	0,8506 (2)	0,22051 (11)	0,0468 (5)
H13	-0,062433	0,870239	0,236241	0,056*
C5	0,28367 (14)	0,4846 (2)	0,36005 (10)	0,0432 (5)
C8	0,23931 (15)	0,6267 (2)	0,26747 (10)	0,0452 (5)
H8	0,311602	0,615656	0,251822	0,054*
C10	0,21776 (15)	0,7894 (2)	0,17383 (11)	0,0473 (5)
H10	0,288203	0,768829	0,157662	0,057*
C2	0,42898 (17)	0,3379 (2)	0,44332 (11)	0,0512 (5)
C4	0,24747 (16)	0,3767 (2)	0,39528 (11)	0,0515 (5)
H4	0,173636	0,353026	0,391960	0,062*
C6	0,39332 (15)	0,5209 (2)	0,36895 (11)	0,0512 (5)
H6	0,419078	0,594962	0,347222	0,061*
C7	0,46407 (16)	0,4478 (2)	0,40975 (12)	0,0555 (6)
H7	0,537234	0,473256	0,414746	0,067*
C3	0,31893 (17)	0,3038 (2)	0,43522 (12)	0,0547 (6)
H3	0,292998	0,230083	0,457274	0,066*
C1	0,5067 (2)	0,2576 (3)	0,48807 (12)	0,0678 (7)
H1B	0,500901	0,169814	0,473767	0,102*
H1C	0,487349	0,265452	0,537742	0,102*
H1A	0,581156	0,286479	0,481084	0,102*

Tablo 7.14. [C₁₄H₁₂CINO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å²)

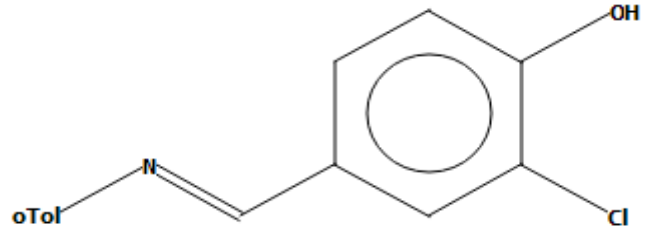
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl1	0,0523 (3)	0,0637 (4)	0,0690 (4)	0,0012 (3)	0,0141 (2)	0,0125 (3)
O1	0,0448 (7)	0,0528 (10)	0,0701 (10)	0,0087 (7)	0,0083 (7)	0,0131 (8)
N1	0,0387 (8)	0,0386 (10)	0,0533 (10)	-0,0010 (7)	-0,0037 (7)	-0,0035 (8)
C12	0,0390 (9)	0,0414 (12)	0,0478 (11)	0,0021 (9)	-0,0035 (8)	-0,0041 (10)
C11	0,0399 (9)	0,0461 (13)	0,0441 (11)	-0,0023 (9)	0,0014 (8)	-0,0023 (10)
C14	0,0409 (9)	0,0494 (14)	0,0476 (11)	0,0001 (10)	0,0013 (8)	0,0016 (10)
C9	0,0393 (9)	0,0403 (13)	0,0481 (11)	-0,0005 (8)	-0,0030 (8)	-0,0050 (9)
C13	0,0341 (8)	0,0542 (14)	0,0522 (11)	0,0021 (9)	0,0028 (8)	-0,0011 (11)
C5	0,0417 (9)	0,0412 (12)	0,0465 (10)	0,0019 (9)	0,0010 (8)	-0,0054 (9)
C8	0,0372 (9)	0,0456 (13)	0,0529 (12)	0,0026 (9)	-0,0013 (8)	-0,0054 (10)
C10	0,0368 (9)	0,0530 (14)	0,0523 (12)	0,0020 (10)	0,0007 (8)	-0,0071 (10)
C2	0,0557 (11)	0,0499 (14)	0,0479 (12)	0,0086 (10)	-0,0060 (9)	-0,0062 (10)
C4	0,0435 (10)	0,0525 (15)	0,0585 (12)	-0,0040 (9)	-0,0001 (9)	0,0016 (12)
C6	0,0458 (10)	0,0494 (14)	0,0586 (12)	-0,0053 (10)	-0,0031 (9)	0,0051 (11)
C7	0,0443 (10)	0,0578 (16)	0,0645 (14)	-0,0002 (10)	-0,0083 (9)	-0,0005 (12)
C3	0,0600 (12)	0,0474 (14)	0,0568 (13)	-0,0025 (11)	-0,0004 (10)	0,0047 (11)
C1	0,0743 (13)	0,0622 (18)	0,0668 (16)	0,0121 (13)	-0,0157 (12)	-0,0021 (13)

7.2.3. [C₁₄H₁₂ClNO] (III) kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

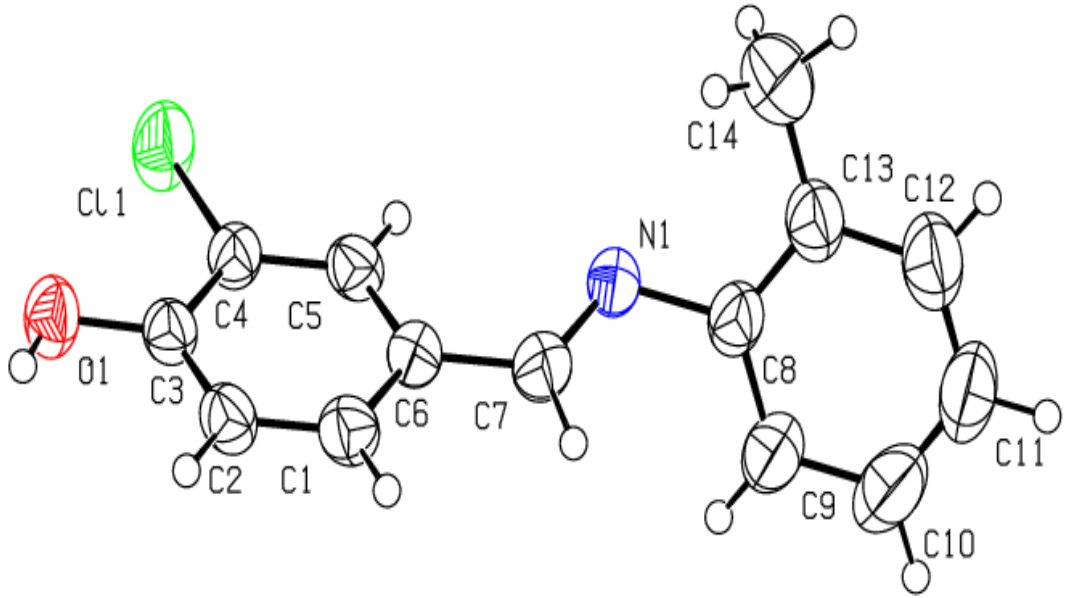
(E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂ClNO) (III) kristalinin Şekil 7.17’de molekül yapısı, Şekil 7.18’de kimyasal diyagramı ve Şekil 7.19’da ORTEP görüntüsü görülmektedir. Entegrasyon absorpsiyon düzeltmesi ile STOE IPDS 2 Difraktometresinden 0,71 × 0,39 × 0,02 mm boyutlarındaki [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinden elde edilen XRD bulguları Tablo 7.15’de detaylı olarak verilmiştir (Stoe & Cie, 2002). Söz konusu molekülün kristal sistemi ortorombik ve uzay grubu *Pca21*’dir. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z) dördür. Toplam 8162 yansımanın 2378’i bağımsız yansımadır. Bu bağımsız yansımalarla soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1708 yansıma gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Gözlenen yansımalar kullanılarak WinGX (Farrugia and Appl, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXT (Sheldrick, 2008) yapı çözümüleme yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (Sheldrick, 2017). Görseller, Windows için Mercury (Macrae, et al., 2006) programı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 7.17. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin molekül yapısı



Şekil 7.18. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin kimyasal diyagramı



Şekil 7.19. [C₁₄H₁₂ClNO] kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetric birime ait Ortep görüntüsü

Tablo 7.15. [C₁₄H₁₂CINO] molekülüne ait bulgular

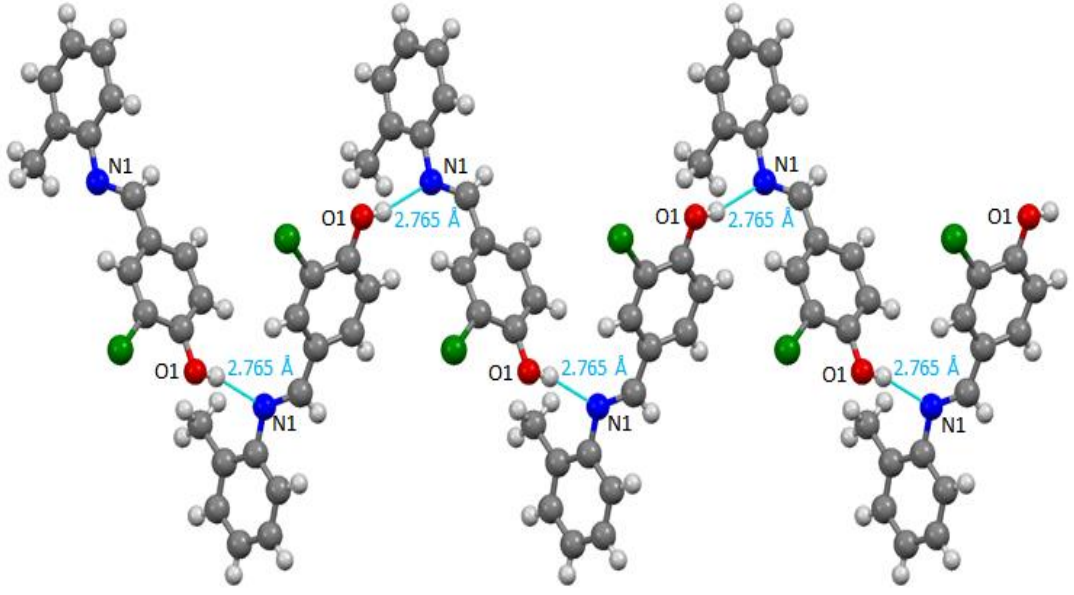
Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ CINO
Renk	Renksiz
Formül Ağırlığı (<i>M_r</i>)	245,70 (a.k.b)
Kristal sistem	Ortorombik
uzay grubu	<i>Pca21</i>
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,100 (3), 12,048 (4), 9,160 (3)
α , β , γ (°)	90,0, 90,0, 90,0
<i>V</i> (Å ³)	1225,0 (6)
<i>Z</i>	4
Radyasyon tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0,29
Kristal boyutu (mm)	0,71 × 0,39 × 0,02
Difraktometre	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
<i>T</i> min, <i>T</i> maks	0,871, 0,994
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] yansımaların sayısı	8162, 2378, 1708
<i>R</i> (int)	0,051
<i>hkl</i>	-13→13, -14→14, -11→11
θ veri toplama aralığı (°)	1,7° ≤ θ ≤ 25,9°
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,044, 0,076, 0,97
Parametre sayısı	156
$\Delta\rho$ maks, $\Delta\rho$ min (e Å ⁻³)	0,14, - 0,15
Mutlak yapı	Mükemmel bir ters çevirme ikizi olarak rafine edildi.
Mutlak yapı parametresi	0,5

Tablo 7.16’da (i) simetri kodundan ve Şekil 7.20’den de anlaşılacağı üzere [C₁₄H₁₂CINO] kristalinde moleküler arası hidrojen bağı olduğu görülmektedir. Moleküller, paralel olarak bir zincir şeklinde, O1—H1···N1ⁱ hidrojen bağı ile birbirine bağlanmaktadır. O1—H1 bağı 0,82 Å ve H1···N1 bağı 1,97 Å olmak üzere O1—H1···N1ⁱ hidrojen bağı 2,765 Å uzunluğundadır. Hidrojen bağındaki i simetri kodu: *x* +1/2, - *y* +1, *z*.’dir.

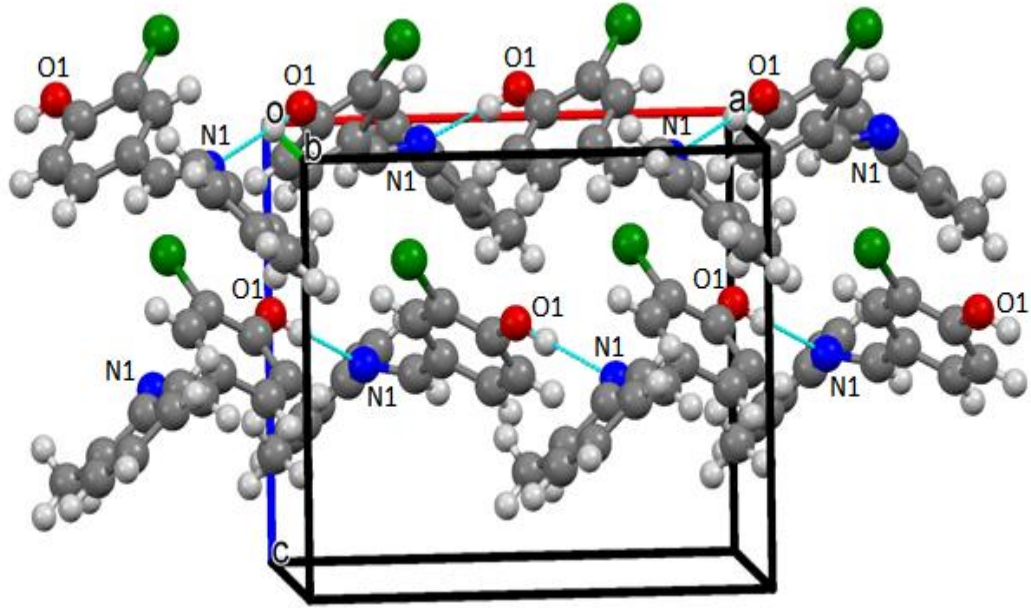
Tablo 7.16. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin hidrojen bağları

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O ₁ —H ₁ ···N ₁ ⁱ	0,82	1,97	2,765 (4)	164

D: Verici, A: Alıcı Simetri kodu: (i) *x* +1/2, - *y* +1, *z*.



Şekil 7.20. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin $O1-H1 \cdots N1^i$ bağı ile büyüme şekli



Şekil .7.21. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi

Ayrıca kristalde, moleküller $\pi-\pi$ etkileşimi yoktur. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin C8—N1 bağı uzunluğu 1,438 (2) Å değeri ile tek bağı karakteri gösterirken, C7—N1 bağı uzunluğu 1,270 (4) Å değeri çift bağı karakteri göstermektedir. Ayrıca $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin diğer atomlar arası bağı uzunlukları Tablo 7.17’de detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 7.17. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin bağ uzunlukları (Å)

C11 — C4	1,721 (4)	C8 — C13	1,384 (6)
O1 — C3	1,355 (4)	C8 — C9	1,400 (6)
O1 — H1	0,8200	C7 — H7	0,9300
N1 — C7	1,270 (4)	C13 — C12	1,394 (6)
N1 — C8	1,438 (4)	C13 — C14	1,478 (6)
C3 — C2	1,375 (5)	C9 — C10	1,381 (6)
C3 — C4	1,398 (5)	C9 — H9	0,9300
C4 — C5	1,377 (5)	C10 — C11	1,367 (8)
C1 — C2	1,379 (5)	C10 — H10	0,9300
C1 — C6	1,398 (5)	C12 — C11	1,367 (8)
C1 — H1A	0,9300	C12 — H12	0,9300
C2 — H2	0,9300	C11 — H11	0,9300
C5 — C6	1,388 (5)	C14 — H14A	0,9600
C5 — H5	0,9300	C14 — H14B	0,9600
C6 — C7	1,455 (5)	C14 — H14C	0,9600

[C₁₄H₁₂CINO] kristali düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 73,935°'dir. [C₁₄H₁₂CINO] kristaline ait atomların aralarındaki açı Tablo 7.18, torsiyon açıları Tablo 7.19'da, kesirsel koordinatları Tablo 7.20'de ve [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin atomlarının yer değiştirme parametreleri Tablo 7.21'de verilmiştir.

Tablo 7.18. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin bağ açıları (°)

C3 — O1 — H1	109,5	N1 — C7 — H7	117,1
C7 — N1 — C8	116,9 (3)	C6 — C7 — H7	117,1
O1 — C3 — C2	123,5 (3)	C8 — C13 — C12	117,2 (4)
O1 — C3 — C4	117,7 (3)	C8 — C13 — C14	122,1 (4)
C2 — C3 — C4	118,7 (3)	C12 — C13 — C14	120,7 (5)
C5 — C4 — C3	120,6 (3)	C10 — C9 — C8	119,5 (5)
C5 — C4 — C11	119,8 (3)	C10 — C9 — H9	120,3
C3 — C4 — C11	119,6 (3)	C8 — C9 — H9	120,3
C2 — C1 — C6	121,1 (4)	C11 — C10 — C9	119,3 (5)
C2 — C1 — H1A	119,4	C11 — C10 — H10	120,4
C6 — C1 — H1A	119,4	C9 — C10 — H10	120,4
C3 — C2 — C1	120,7 (4)	C11 — C12 — C13	121,3 (5)
C3 — C2 — H2	119,7	C11 — C12 — H12	119,4
C1 — C2 — H2	119,7	C13 — C12 — H12	119,4
C4 — C5 — C6	120,9 (3)	C12 — C11 — C10	121,3 (5)
C4 — C5 — H5	119,5	C12 — C11 — H11	119,3
C6 — C5 — H5	119,5	C10 — C11 — H11	119,3
C5 — C6 — C1	117,9 (3)	C13 — C14 — H14A	109,5
C5 — C6 — C7	123,2 (3)	C13 — C14 — H14B	109,5
C1 — C6 — C7	118,9 (4)	H14A — C14 — H14B	109,5
C13 — C8 — C9	121,4 (4)	C13 — C14 — H14C	109,5

Tablo 7.18. (devamı)

C13 — C8 — N1	119,5 (4)	H14A — C14 — H14C	109,5
C9 — C8 — N1	119,1 (4)	H14B — C14 — H14C	109,5
N1 — C7 — C6	125,9 (3)		

Tablo 7.19. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin torsiyon açıları (°)

O1 — C3 — C4 — C5	- 178,8 (4)	C8 — N1 — C7 — C6	- 176,2 (4)
C2 — C3 — C4 — C5	- 0,2 (5)	C5 — C6 — C7 — N1	15,6 (7)
O1 — C3 — C4 — C11	1,4 (4)	C1 — C6 — C7 — N1	- 163,3 (4)
C2 — C3 — C4 — C11	180,0 (3)	C9 — C8 — C13 — C12	- 1,2 (6)
O1 — C3 — C2 — C1	179,0 (4)	N1 — C8 — C13 — C12	180,0 (4)
C4 — C3 — C2 — C1	0,5 (5)	C9 — C8 — C13 — C14	- 180,0 (5)
C6 — C1 — C2 — C3	0,2 (6)	N1 — C8 — C13 — C14	1,3 (6)
C3 — C4 — C5 — C6	- 0,7 (6)	C13 — C8 — C9 — C10	0,7 (7)
C11 — C4 — C5 — C6	179,0 (3)	N1 — C8 — C9 — C10	179,5 (4)
C4 — C5 — C6 — C1	1,4 (6)	C8 — C9 — C10 — C11	0,1 (8)
C4 — C5 — C6 — C7	- 177,5 (4)	C8 — C13 — C12 — C11	1,0 (7)
C2 — C1 — C6 — C5	- 1,1 (6)	C14 — C13 — C12 — C11	179,7 (5)
C2 — C1 — C6 — C7	177,8 (4)	C13 — C12 — C11 — C10	- 0,2 (9)
C7 — N1 — C8 — C13	- 124,9 (4)	C9 — C10 — C11 — C12	- 0,4 (8)
C7 — N1 — C8 — C9	56,3 (6)		

Tablo 7.20. [C₁₄H₁₂CINO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}*/U_{eq} (Å²) değerleri

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
C11	0,75439 (12)	0,36740 (8)	0,26439 (16)	0,0676 (3)
O1	0,9787 (2)	0,3156 (2)	0,4101 (3)	0,0535 (7)
H1	1,0419	0,3033	0,4535	0,080*
N1	0,6862 (2)	0,7680 (2)	0,5358 (4)	0,0471 (8)
C3	0,9368 (3)	0,4172 (3)	0,4483 (4)	0,0418 (9)
C4	0,8294 (3)	0,4532 (3)	0,3841 (4)	0,0407 (9)
C1	0,9487 (3)	0,5900 (3)	0,5762 (5)	0,0499 (10)
H1A	0,9898	0,6360	0,6407	0,060*
C2	0,9954 (3)	0,4868 (3)	0,5436 (4)	0,0472 (10)
H2	1,0672	0,4642	0,5865	0,057*
C5	0,7830 (3)	0,5563 (3)	0,4162 (4)	0,0439 (9)
H5	0,7120	0,5794	0,3717	0,053*
C6	0,8408 (3)	0,6264 (3)	0,5140 (5)	0,0445 (8)
C8	0,6598 (3)	0,8804 (3)	0,5775 (5)	0,0526 (11)
C7	0,7933 (3)	0,7344 (3)	0,5561 (5)	0,0531 (11)
H7	0,8461	0,7831	0,6019	0,064*
C13	0,5662 (4)	0,9012 (4)	0,6735 (5)	0,0575 (12)
C9	0,7281 (4)	0,9669 (3)	0,5176 (7)	0,0699 (12)
H9	0,7901	0,9515	0,4523	0,084*
C10	0,7026 (5)	1,0751 (4)	0,5561 (7)	0,0866 (19)
H10	0,7472	1,1334	0,5169	0,104*
C12	0,5443 (4)	1,0116 (4)	0,7105 (7)	0,0790 (16)
H12	0,4828	1,0282	0,7759	0,095*
C11	0,6113 (5)	1,0959 (4)	0,6524 (7)	0,0873 (19)
H11	0,5944	1,1687	0,6788	0,105*

Tablo 7.20. (davamı)

C14	0,4933 (4)	0,8109 (4)	0,7378 (6)	0,0784 (15)
H14A	0,4463	0,7761	0,6627	0,118*
H14B	0,4407	0,8409	0,8109	0,118*
H14C	0,5457	0,7569	0,7815	0,118*

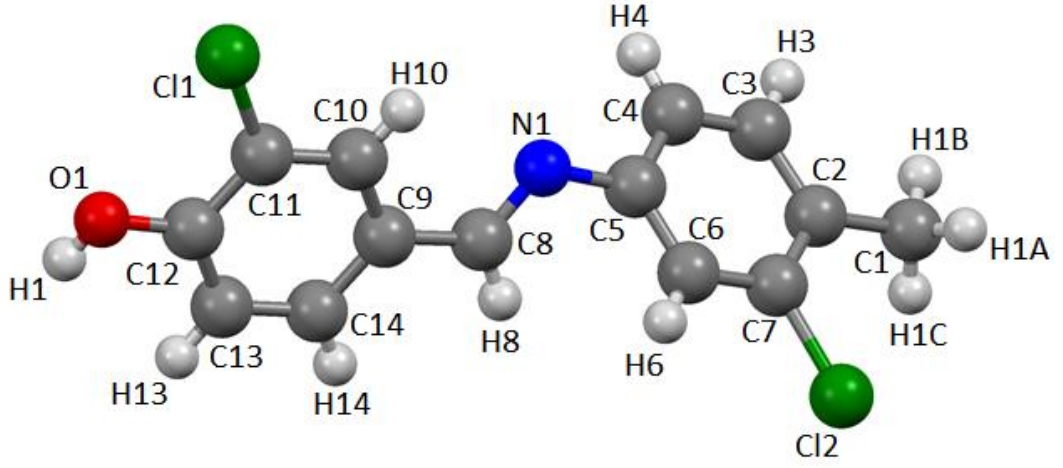
Tablo 7.21. [C₁₄H₁₂CINO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å²)

	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	<i>U</i> 12	<i>U</i> 13	<i>U</i> 23
Cl1	0,0565 (5)	0,0593 (5)	0,0870 (7)	0,0061 (6)	-0,0237 (6)	-0,0245 (7)
O1	0,0520 (16)	0,0445 (15)	0,064 (2)	0,0108 (13)	-0,0106 (14)	-0,0034 (15)
N1	0,0409 (15)	0,0387 (16)	0,062 (2)	0,0016 (12)	-0,0016 (18)	-0,0060 (19)
C3	0,039 (2)	0,041 (2)	0,045 (2)	0,0029 (18)	0,0018 (18)	0,0037 (18)
C4	0,040 (2)	0,039 (2)	0,043 (2)	0,0001 (16)	-0,0021 (17)	-0,0035 (18)
C1	0,041 (2)	0,054 (2)	0,055 (2)	-0,0018 (17)	-0,0042 (18)	-0,008 (2)
C2	0,0379 (16)	0,052 (2)	0,051 (3)	0,0046 (15)	-0,003 (2)	-0,004 (2)
C5	0,0350 (19)	0,047 (2)	0,049 (2)	0,0017 (15)	-0,0018 (16)	0,0014 (19)
C6	0,0403 (16)	0,0405 (18)	0,053 (2)	0,0000 (15)	0,000 (2)	-0,003 (2)
C8	0,045 (2)	0,042 (2)	0,071 (3)	0,0019 (17)	-0,012 (2)	-0,009 (2)
C7	0,0451 (19)	0,046 (2)	0,068 (3)	-0,0033 (17)	-0,0032 (19)	-0,007 (2)
C13	0,050 (2)	0,054 (3)	0,069 (3)	0,008 (2)	-0,008 (2)	-0,011 (2)
C9	0,061 (3)	0,044 (2)	0,104 (3)	-0,0015 (18)	-0,007 (3)	-0,004 (3)
C10	0,079 (3)	0,048 (3)	0,133 (6)	-0,009 (2)	-0,026 (4)	0,007 (3)
C12	0,062 (3)	0,069 (3)	0,106 (5)	0,017 (3)	-0,015 (3)	-0,025 (3)
C11	0,076 (3)	0,050 (3)	0,136 (6)	0,012 (3)	-0,027 (4)	-0,029 (3)
C14	0,075 (3)	0,083 (4)	0,077 (4)	0,004 (3)	0,017 (3)	-0,006 (3)

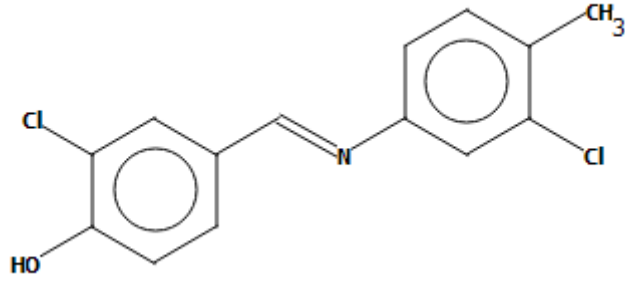
7.2.4. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) kristalinin X-ışını kırınımı bulguları

(E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol (C₁₄H₁₁Cl₂NO) (IV) kristalinin Şekil 7.22’de molekül yapısı, Şekil 7.23’te kimyasal diyagramı ve Şekil 7.24’te ORTEP görüntüsü görülmektedir. Entegrasyon absorpsiyon düzeltmesi ile STOE IPDS 2 Difraktometresinden 0,79 × 0,34 × 0,05 mm boyutlarındaki [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinden elde edilen XRD bulguları Tablo 7.22’de detaylı olarak verilmiştir (Stoe & Cie, 2002). Söz konusu molekülün kristal sistemi ortorombik ve uzay grubu *Pna21*’dir. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin birim hücre içerisindeki molekül sayısı (*Z*) dördür. Toplam 7848 yansımanın 2536’sı bağımsız yansımadır. Bu bağımsız yansılara soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1416 yansıma gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Gözlenen yansımalar kullanılarak WinGX (Farrugia and Appl, 1999) programı içerisinde bulunan SHELXT (Sheldrick, 2008) yapı çözümüleme yazılımı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddetli pikler isimlendirilerek hidrojen haricindeki tüm atomların konumları belirlendikten

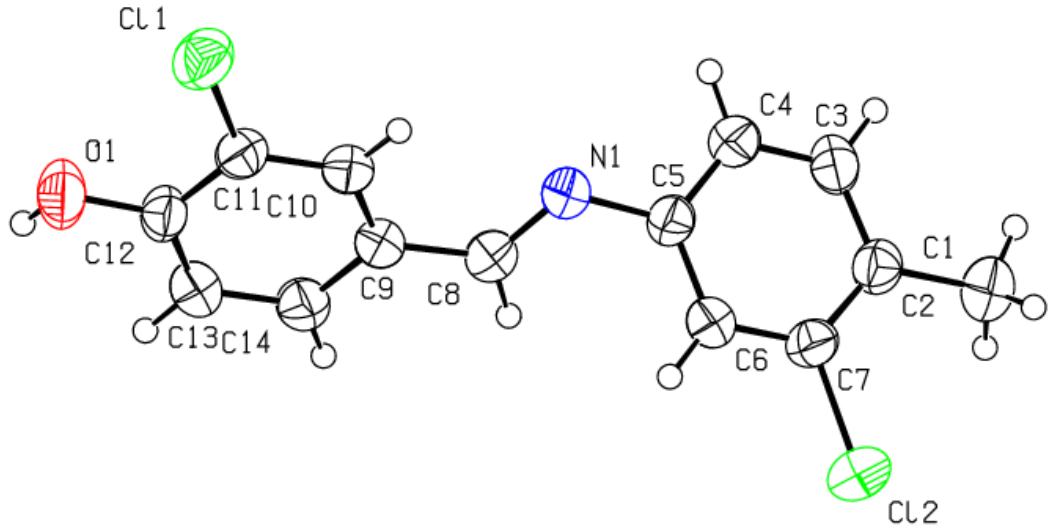
sonra en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (Sheldrick, 2017). Görseller, Windows için Mercury (Macrae, et al., 2006) programı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 7.22. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin molekül yapısı



Şekil 7.23. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin kimyasal diyagramı



Şekil 7.24. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin %50 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş asimetrik birime ait Ortep görüntüsü

Tablo 7.22. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ molekülüne ait bulgular

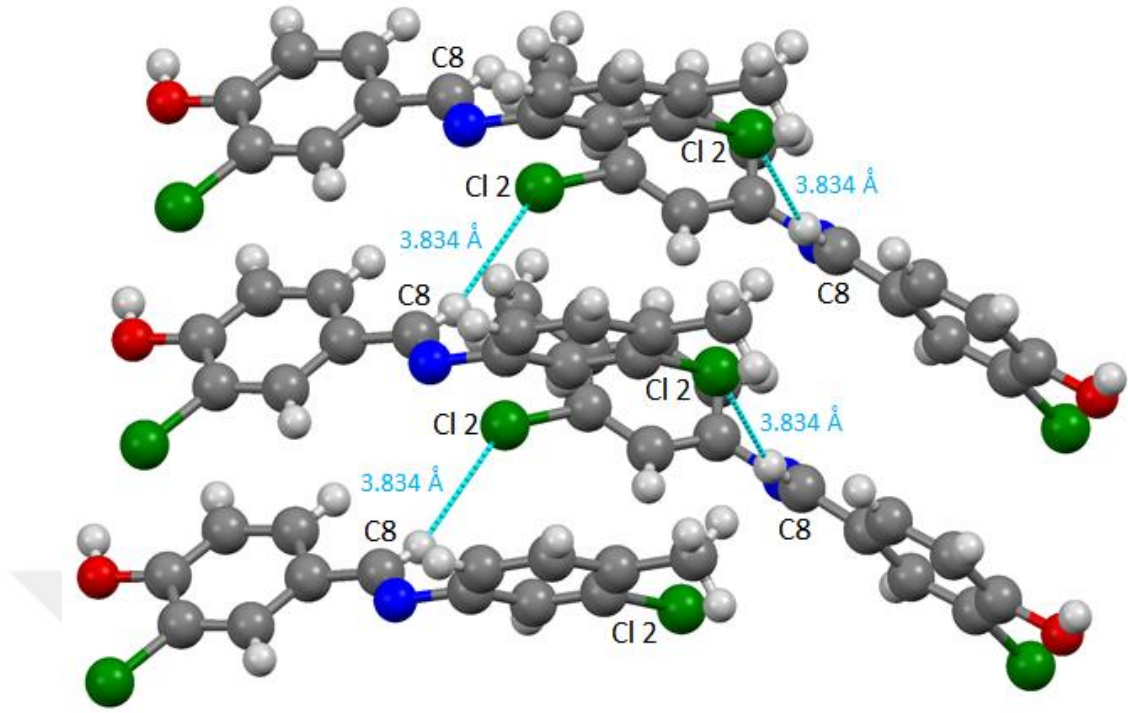
Kimyasal formül	$C_{14}H_{11}Cl_2NO$
Renk	Sarı
Formül Ağırlı (M_r)	280,14 (a.k.b)
Kristal sistem	Ortorombik
Uzay grubu	$Pna21$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	11,5405 (6), 25,7959 (16), 4,2666 (2)
α, β, γ ($^\circ$)	90,0, 90,0, 90,0
V (Å ³)	1270,16 (12)
Z	4
Radyasyon tipi	MoK α
μ (mm ⁻¹)	0,50
Kristal boyutu (mm)	0,79 × 0,34 × 0,05
Difraktometre	STOE IPDS 2
Absorpsiyon düzeltmesi	Entegrasyon
T min, T maks	0,786, 0,968
Ölçülen, bağımsız ve gözlemlenen $[I > 2\sigma(I)]$ yansımaların sayısı	7848, 2536, 1416
R (int)	0,077
hkl	-14→14, -32→32, -5→4
θ veri toplama aralığı ($^\circ$)	$1,6 \leq \theta \leq 26,5$
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,044, 0,080, 0,83
Parametre sayısı	165
$\Delta\rho$ maks, $\Delta\rho$ min (e Å ⁻³)	0,14, -0,13
Mutlak yapı	Mükemmel bir ters çevirme ikizi olarak rafine edildi.
Mutlak yapı parametresi	0,5

Tablo 7.23'te (i), (ii), (iii) simetri kodundan ve Şekil 7.25, Şekil 7.26 ve Şekil 7.27'den de anlaşılacağı üzere $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinde moleküler arası hidrojen bağı olduğu görülmektedir. Moleküller, paralel olarak bir zincir şeklinde, $C8—H8 \cdots Cl_2^i$, $C4—H4 \cdots O_1^{ii}$ ve $O_1—H_1 \cdots N_1^{iii}$ hidrojen bağı ile birbirine bağlanmaktadır. $C8—H8$ bağı 0,93 Å ve $H8 \cdots Cl_2$ bağı 2,94 Å olmak üzere $C8—H8 \cdots Cl_2^i$ hidrojen bağı 3,834 Å uzunluğundadır. $C4—H4$ bağı 0,93 Å ve $H4 \cdots O_1$ bağı 2,53 Å olmak üzere $C4—H4 \cdots O_1^{ii}$ hidrojen bağı 3,239 Å uzunluğundadır. $O_1—H_1$ bağı 0,82 Å ve $H_1 \cdots N_1$ bağı 2,00 Å olmak üzere $O_1—H_1 \cdots N_1^{iii}$ hidrojen bağı 2,786 Å uzunluğundadır. Hidrojen bağındaki i simetri kodu: $-x + 1, -y + 1, z + 1/2$; ii simetri kodu: $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$; ve iii simetri kodu: $x - 1/2, -y + 1/2, z$. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ Kristalinin Hidrojen bağları tablosunda D \cdots A sütununda ki parantez uzunluk değerinin sapma miktarını belirtmektedir.

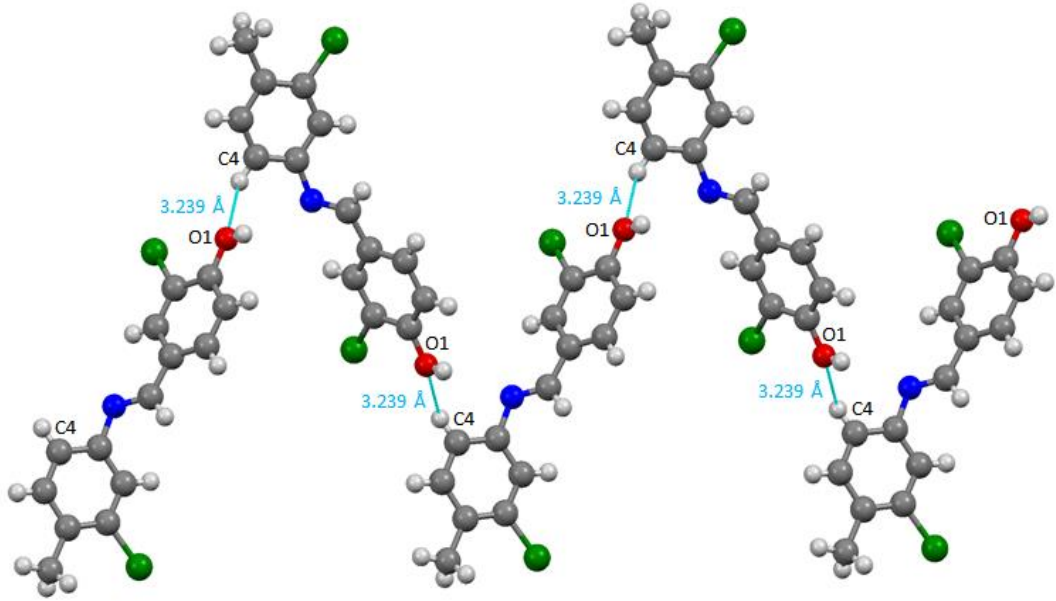
Tablo 7.23. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin hidrojen bağları

$D—H \cdots A$	$D—H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D—H \cdots A$
$C_8—H_8 \cdots Cl_2^i$	0,93	2,94	3,834 (5)	161
$C_4—H_4 \cdots O_1^{ii}$	0,93	2,53	3,239 (6)	133
$O_1—H_1 \cdots N_1^{iii}$	0,82	2,00	2,786 (5)	160

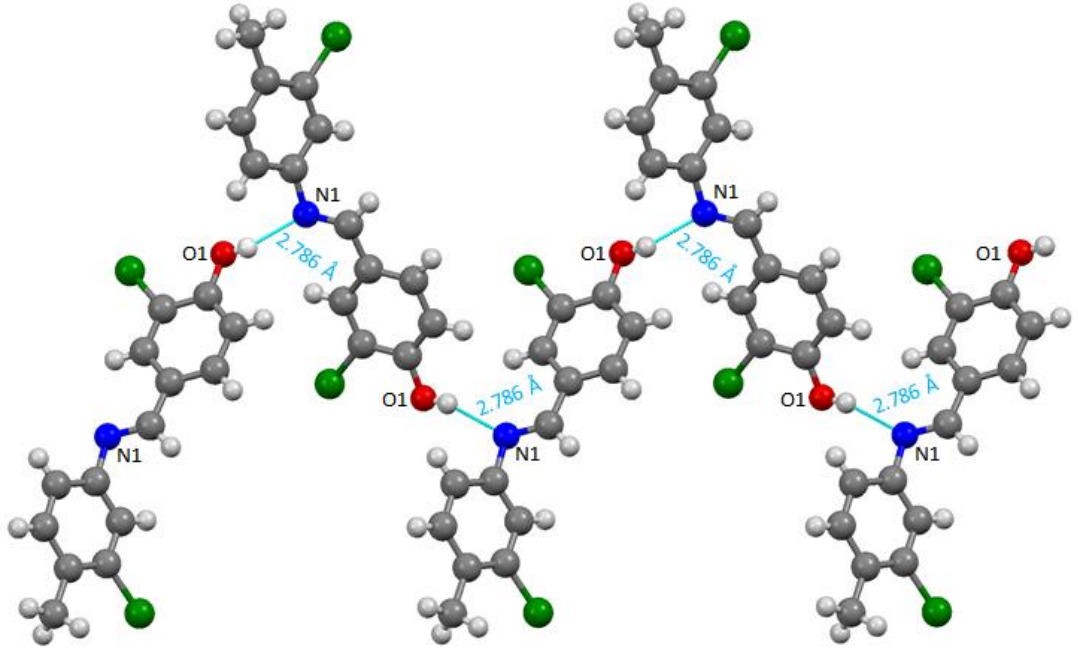
D: Verici, A: Alıcı Simetri kodu: (i) $-x + 1, -y + 1, z + 1/2$; (ii) $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1$; (iii) $x - 1/2, -y + 1/2, z$.



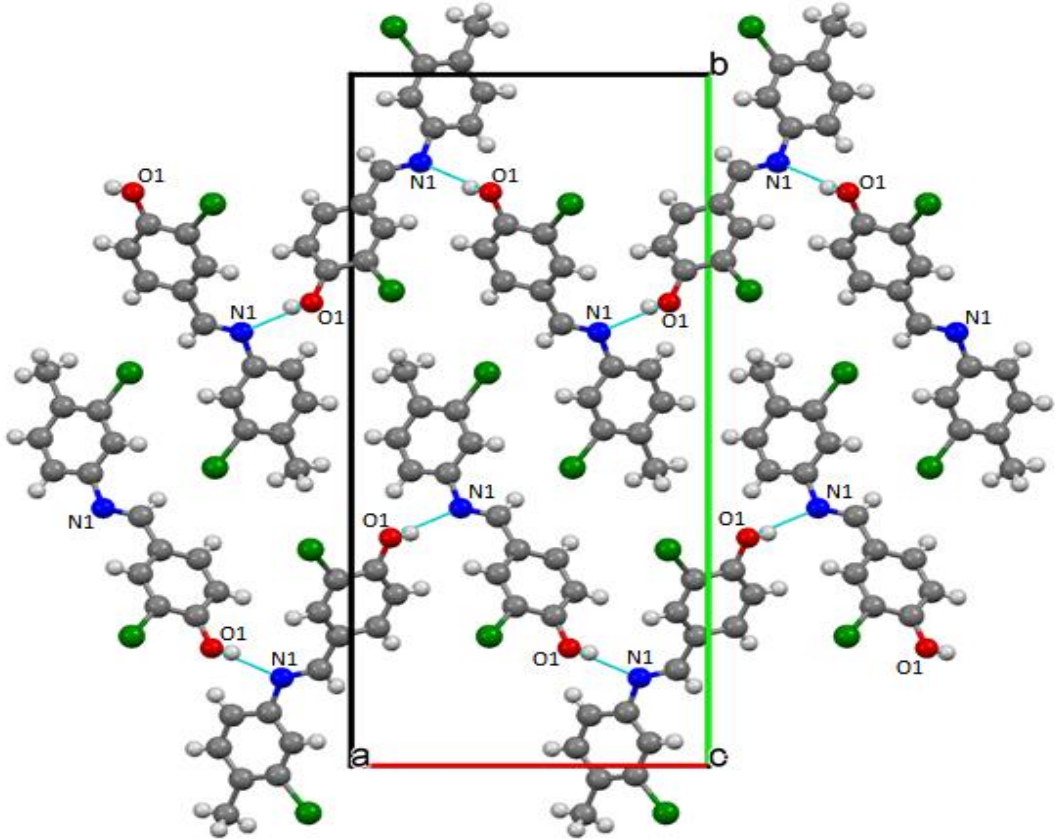
Şekil 7.25. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin $C8—H8 \cdots Cl2^i$ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.26. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin $C4—H4 \cdots O1^{ii}$ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.27. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin $O1-H1 \cdots N1^{iii}$ bağı ile büyüme şekli



Şekil 7.28. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristal molekülünün üç-boyutlu uzayda hidrojen bağları ile paketlenmesi

Ayrıca kristalde, moleküller π - π etkileşimi yoktur. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristalinin C8—N1 bağ uzunluğu 1,267 (5) Å değeri ile tek bağ karakteri gösterirken, C5—N1 bağ uzunluğu 1,437 (5) Å değeri çift bağ karakteri göstermektedir. Ayrıca $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristalinin diğer atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 7.24'te detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 7.24. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristalinin bağ uzunlukları (Å)

C11 — C11	1,722 (5)	C6 — C7	1,373 (6)
C12 — C7	1,749 (4)	C6 — H6	0,9300
N1 — C8	1,267 (5)	C2 — C7	1,382 (6)
N1 — C5	1,437 (5)	C2 — C3	1,394 (6)
C12 — O1	1,343 (5)	C2 — C1	1,504 (6)
C12 — C13	1,374 (7)	C4 — C3	1,370 (6)
C12 — C11	1,403 (6)	C4 — H4	0,9300
C10 — C11	1,373 (6)	C14 — C13	1,383 (6)
C10 — C9	1,392 (6)	C14 — H14	0,9300
C10 — H10	0,9300	C3 — H3	0,9300
C5 — C4	1,376 (6)	C13 — H13	0,9300
C5 — C6	1,379 (6)	C1 — H1A	0,9600
C9 — C14	1,389 (6)	C1 — H1B	0,9600
C9 — C8	1,459 (6)	C1 — H1C	0,9600
C8 — H8	0,9300	O1 — H1	0,8200

$[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristali düzlemsel değildir ve iki benzen halkası arasındaki açı 57,976°'dir. $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristaline ait atomların aralarındaki açı Tablo 7.25, torsiyon açıları Tablo 7.26'da, kesirsel koordinatları Tablo 7.27'de ve $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}]$ kristalinin atomlarının yer değiştirme parametreleri Tablo 7.28'de verilmiştir.

Tablo 7.25. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin bağ açıları (°)

C8 — N1 — C5	117,0 (4)	C3 — C2 — C1	120,9 (4)
O1 — C12 — C13	123,8 (4)	C3 — C4 — C5	120,4 (4)
O1 — C12 — C11	117,4 (4)	C3 — C4 — H4	119,8
C13 — C12 — C11	118,8 (4)	C5 — C4 — H4	119,8
C11 — C10 — C9	120,3 (4)	C6 — C7 — C2	123,5 (4)
C11 — C10 — H10	119,8	C6 — C7 — Cl2	117,6 (4)
C9 — C10 — H10	119,8	C2 — C7 — Cl2	118,9 (4)
C10 — C11 — C12	120,6 (4)	C13 — C14 — C9	120,5 (5)
C10 — C11 — Cl1	119,8 (4)	C13 — C14 — H14	119,7
C12 — C11 — Cl1	119,6 (3)	C9 — C14 — H14	119,7
C4 — C5 — C6	119,1 (4)	C4 — C3 — C2	122,3 (5)
C4 — C5 — N1	118,7 (4)	C4 — C3 — H3	118,9
C6 — C5 — N1	122,2 (4)	C2 — C3 — H3	118,9
C14 — C9 — C10	118,9 (4)	C12 — C13 — C14	120,7 (5)
C14 — C9 — C8	118,9 (4)	C12 — C13 — H13	119,6
C10 — C9 — C8	122,1 (4)	C14 — C13 — H13	119,6
N1 — C8 — C9	125,4 (4)	C2 — C1 — H1A	109,5
N1 — C8 — H8	117,3	C2 — C1 — H1B	109,5
C9 — C8 — H8	117,3	H1A — C1 — H1B	109,5
C7 — C6 — C5	119,3 (4)	C2 — C1 — H1C	109,5
C7 — C6 — H6	120,3	H1A — C1 — H1C	109,5
C5 — C6 — H6	120,3	H1B — C1 — H1C	109,5
C7 — C2 — C3	115,4 (4)	C12 — O1 — H1	109,5
C7 — C2 — C1	123,8 (4)		

Tablo 7.26. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin torsiyon açıları (°)

C9 — C10 — C11 — C12	1,7 (7)	N1 — C5 — C4 — C3	- 178,8 (5)
C9 — C10 — C11 — Cl1	- 178,0 (4)	C5 — C6 — C7 — C2	- 0,3 (8)
O1 — C12 — C11 — C10	179,9 (4)	C5 — C6 — C7 — Cl2	- 179,8 (4)
C13 — C12 — C11 — C10	0,5 (7)	C3 — C2 — C7 — C6	0,7 (7)
O1 — C12 — C11 — Cl1	- 0,5 (6)	C1 — C2 — C7 — C6	- 179,1 (6)
C13 — C12 — C11 — Cl1	- 179,8 (4)	C3 — C2 — C7 — Cl2	- 179,8 (4)
C8 — N1 — C5 — C4	137,2 (5)	C1 — C2 — C7 — Cl2	0,4 (7)
C8 — N1 — C5 — C6	- 44,5 (7)	C10 — C9 — C14 — C13	2,2 (8)
C11 — C10 — C9 — C14	- 3,0 (7)	C8 — C9 — C14 — C13	- 175,5 (5)
C11 — C10 — C9 — C8	174,6 (5)	C5 — C4 — C3 — C2	- 2,5 (8)
C5 — N1 — C8 — C9	179,1 (5)	C7 — C2 — C3 — C4	0,7 (8)
C14 — C9 — C8 — N1	165,5 (5)	C1 — C2 — C3 — C4	- 179,5 (5)
C10 — C9 — C8 — N1	- 12,1 (8)	O1 — C12 — C13 — C14	179,3 (5)
C4 — C5 — C6 — C7	- 1,5 (8)	C11 — C12 — C13 — C14	- 1,4 (8)
N1 — C5 — C6 — C7	- 179,7 (5)	C9 — C14 — C13 — C12	0,0 (8)

Tablo 7.27. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U_{iso}*/U_{eq} (Å²) değerleri

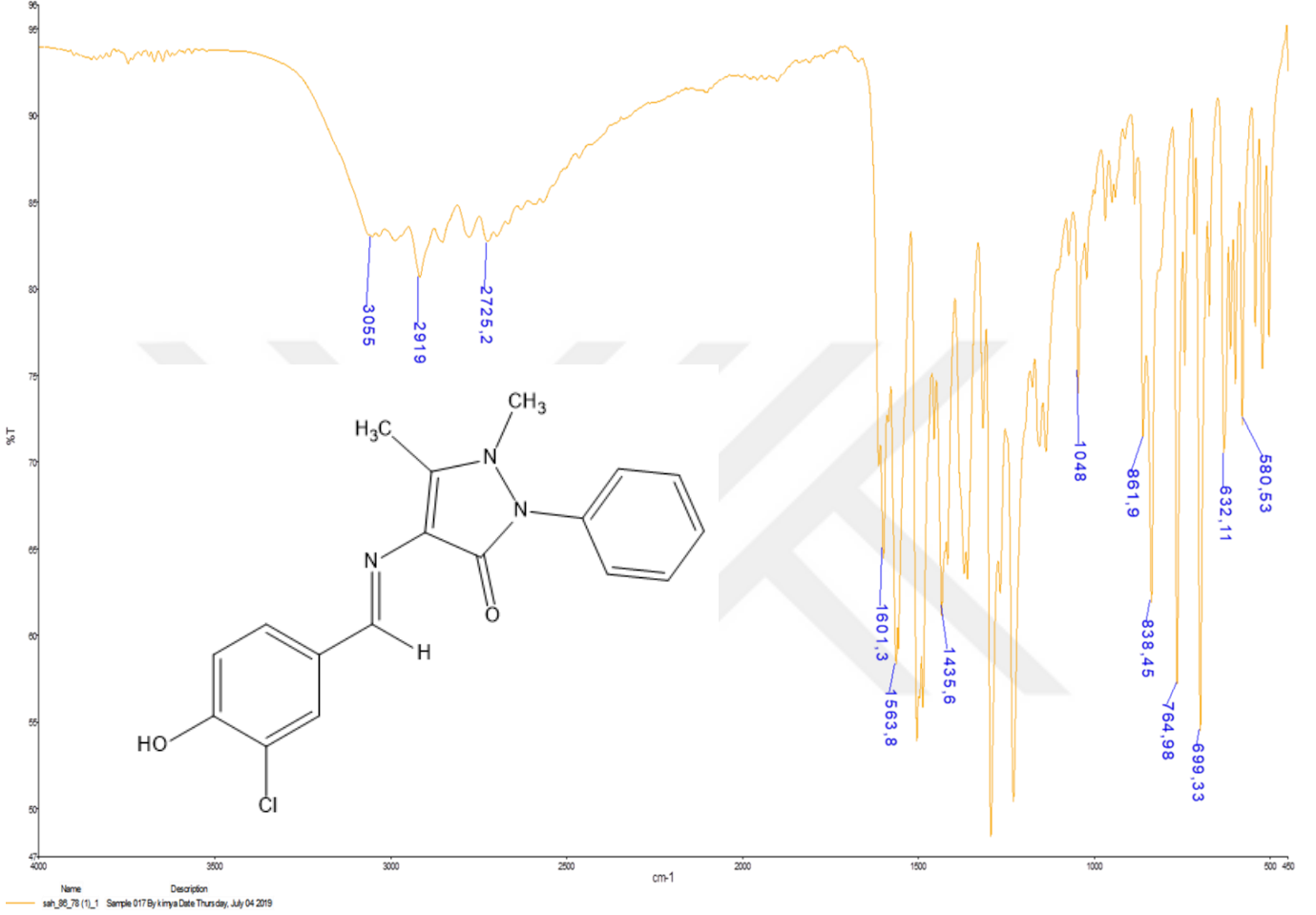
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cl1	0,61330 (12)	0,18728 (5)	-0,0111 (4)	0,0646 (4)
Cl2	0,61940 (12)	0,56856 (5)	0,6494 (4)	0,0748 (5)
N1	0,6936 (3)	0,37275 (13)	0,5541 (10)	0,0501 (11)
C12	0,4329 (4)	0,21695 (18)	0,3524 (13)	0,0474 (13)
C10	0,5903 (4)	0,27765 (17)	0,2940 (12)	0,0455 (13)
H10	0,6612	0,2866	0,2052	0,055*
C11	0,5412 (4)	0,23047 (16)	0,2270 (12)	0,0465 (13)
C5	0,7295 (4)	0,42285 (15)	0,6643 (12)	0,0462 (12)
C9	0,5346 (4)	0,31223 (17)	0,4942 (14)	0,0463 (11)
C8	0,5882 (4)	0,36077 (17)	0,5930 (12)	0,0493 (14)
H8	0,5410	0,3849	0,6928	0,059*
C6	0,6650 (4)	0,46699 (17)	0,6112 (13)	0,0509 (14)
H6	0,5955	0,4651	0,5016	0,061*
C2	0,8066 (4)	0,51941 (18)	0,8877 (13)	0,0469 (14)
C4	0,8333 (4)	0,42700 (19)	0,8210 (12)	0,0494 (13)
H4	0,8792	0,3977	0,8500	0,059*
C7	0,7045 (4)	0,51374 (17)	0,7218 (14)	0,0506 (15)
C14	0,4264 (4)	0,29921 (18)	0,6125 (13)	0,0511 (14)
H14	0,3871	0,3225	0,7407	0,061*
C3	0,8695 (4)	0,47395 (18)	0,9346 (13)	0,0557 (15)
H3	0,9385	0,4756	1,0468	0,067*
C13	0,3765 (4)	0,25192 (17)	0,5412 (13)	0,0556 (14)
H13	0,3040	0,2437	0,6220	0,067*
C1	0,8495 (4)	0,57037 (17)	1,0136 (14)	0,0664 (16)
H1A	0,8697	0,5927	0,8423	0,100*
H1B	0,9165	0,5646	1,1423	0,100*
H1C	0,7896	0,5863	1,1366	0,100*
O1	0,3900 (3)	0,17020 (12)	0,2765 (10)	0,0657 (11)
H1	0,3344	0,1636	0,3895	0,099*

Tablo 7.28. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalindeki atomların yer değiştirme parametreleri (Å²)

	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ¹²	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ²³
Cl1	0,0691 (8)	0,0501 (7)	0,0746 (10)	0,0045 (7)	0,0111 (9)	-0,0069 (8)
Cl2	0,0661 (8)	0,0475 (7)	0,1109 (13)	0,0129 (7)	-0,0034 (10)	0,0054 (8)
N1	0,043 (2)	0,039 (2)	0,068 (3)	-0,0010 (17)	-0,002 (2)	-0,003 (2)
C12	0,051 (3)	0,038 (3)	0,053 (3)	-0,007 (2)	-0,006 (3)	-0,002 (3)
C10	0,042 (3)	0,043 (3)	0,052 (3)	0,002 (2)	-0,006 (3)	0,002 (2)
C11	0,048 (3)	0,040 (2)	0,051 (4)	0,003 (2)	-0,004 (3)	0,001 (3)
C5	0,043 (2)	0,036 (2)	0,059 (4)	-0,001 (2)	0,006 (3)	0,003 (3)
C9	0,041 (2)	0,042 (2)	0,056 (3)	0,000 (2)	-0,006 (3)	0,001 (3)
C8	0,047 (3)	0,042 (3)	0,059 (4)	0,002 (2)	0,000 (3)	-0,004 (3)
C6	0,040 (2)	0,044 (3)	0,069 (4)	-0,002 (2)	-0,007 (3)	-0,003 (3)
C2	0,048 (3)	0,041 (3)	0,052 (4)	-0,003 (2)	0,007 (3)	0,000 (2)
C4	0,045 (3)	0,043 (3)	0,060 (4)	0,001 (2)	0,001 (3)	0,006 (3)
C7	0,043 (3)	0,039 (3)	0,070 (4)	0,005 (2)	0,009 (3)	0,005 (3)
C14	0,045 (3)	0,048 (3)	0,059 (4)	0,001 (2)	0,000 (3)	-0,007 (3)
C3	0,049 (3)	0,050 (3)	0,069 (4)	-0,012 (3)	-0,008 (3)	0,005 (3)
C13	0,044 (2)	0,053 (3)	0,070 (4)	-0,005 (2)	-0,004 (3)	-0,003 (3)
C1	0,068 (3)	0,049 (3)	0,082 (4)	-0,008 (2)	-0,002 (4)	-0,005 (4)
O1	0,064 (2)	0,050 (2)	0,083 (3)	-0,0178 (19)	0,011 (2)	-0,0126 (19)

7.3. Tez Kristallerin IR Spektroskopisinin İncelenmesi

7.3.1. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) molekülünün IR spektrumu



Şekil 7.29. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) molekülünün IR spektrumu

[C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) molekülünün ve IR spektrumları Şekil 7.29’da verilmiştir. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) molekülleri için, başlangıç maddesi olan 3-kloro-4-hidroksibenzaldehyt kristalinde görülen 1664-1750 cm⁻¹ aralığındaki (C=O) gerilme titreşimi ve her bir kristal için başlangıç maddesine eklenen ligant maddelerinde görülen 3300-3500 cm⁻¹ aralığındaki NH₂ titreşimi gözlemlenmemiştir (Erdik, 1998; Jayashree, et al., 2010). Tez çalışmasındaki her bir kristal için, başlangıç maddesindeki (C=O) gerilme titreşiminde bulunan oksijen (O) ile ligantlardaki azot (N) atomuna bağlı iki hidrojenin (H₂) birleşerek kristallerin sentezi sonucunda açığa su çıkardığı gözlemlenmiştir. (O-H) gerilme titreşiminin 3500-3564 cm⁻¹ aralığında zayıf ve yayvan titreşim vermesi beklenmektedir (Jayashree, et al.,

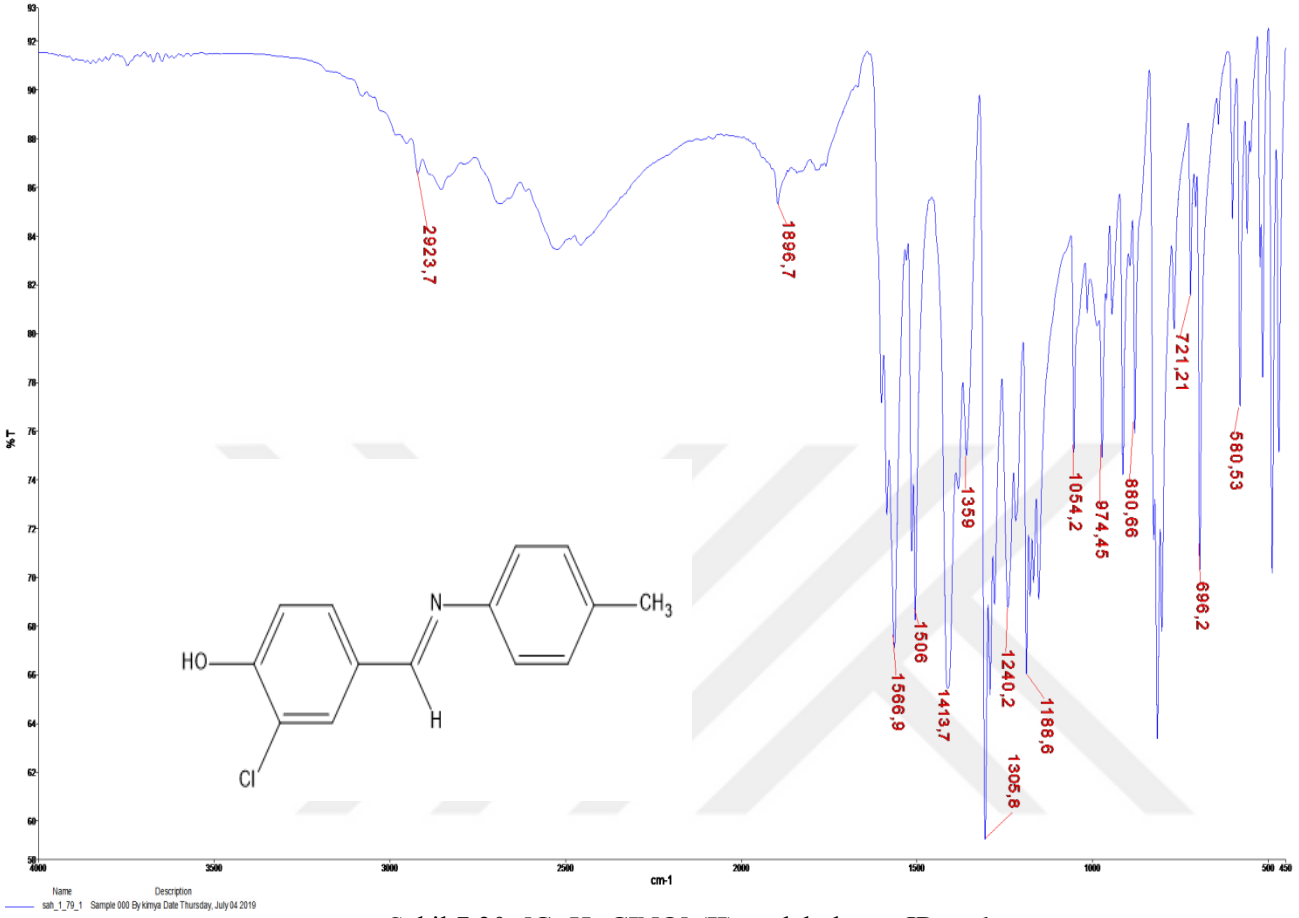
2010). Literatüre göre bu tautomerik formda (O-H) ve (C=N) titreşimleri bulunmalıdır. Fakat yapılan çalışmada (C=N) titreşimleri gözlemlenmesine karşın, (O-H) titreşim piki gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak; oksijen (O) atomuna bağlı hidrojen (H) atomuna çok yakın konumlanan Cl atomunun artı (+) yükünün hidrojen (H) atomunu kendine doğru çekmesi ve (O-H) titreşimine engel olduğu düşünülmektedir. Sheeja et al tarafından (C=N) titreşimi 1613 cm^{-1} 'de bildirilmiştir (Sheeja et al., 2010). Aynı (C=N) titreşimi $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) molekülü için $1601,3 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) moleküllerinin (O-H) ve (C=N) atom bağlarının varlığı $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) moleküllerin enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) molekülüne ait (C-H) aromatik halkanın titreşim değeri 3055 cm^{-1} ve (C-C) aromatik halkaların titreşim değerleri $623,11 \text{ cm}^{-1}$ ve $580,53 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) molekülünde alifatik (C-H) titreşim değerleri 2919 cm^{-1} ve $2725,2 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-C) titreşim değeri ise $799,33 \text{ cm}^{-1}$ 'dir (Erdik, 1998). Deneysel yöntemlerle elde edilen her iki bileşiğe ait bazı titreşim değerleri ve atamaları Tablo 7.29'da verilmiştir.

Tablo 7.29. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ (I) molekülüne ait bazı IR değerleri

$C_{18}H_{16}ClN_3O_2$ (I)	
Titreşimler	IR Deneysel (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})_{\text{Aromatik(w)}}$	3055
$\nu(\text{C-H})_{\text{Alifatik(m)}}$	2919
$\nu(\text{C-H})_{\text{Alifatik(w)}}$	2725,2
$\nu(\text{C=N})_s$	1601,3
$\nu(\text{C=O})_s$	1563,8
$\nu(\text{C-N})_m$	1435,6
$\beta(\text{C-Cl})_s$	1048
$\nu(\text{C-Cl})_m$	861,9
$\nu(\text{C-Cl})_m$	838,45
$\nu(\text{C-C})_s$	764,98
$\nu(\text{C-C})_{\text{Alifatik(m)}}$	799,33
$\nu(\text{C-C})_{\text{Aromatik(m)}}$	623,11
$\nu(\text{C-C})_{\text{Aromatik(m)}}$	580,53

Açıklama: Tablo 7.29'da verilen titreşimlere ait kısaltmalar (ν , gerilme; β , eğilme; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf).

7.3.2. [C₁₄H₁₂CINO] (II) molekülünün IR spektrumu



Şekil 7.30. [C₁₄H₁₂CINO] (II) molekülünün IR spektrumu

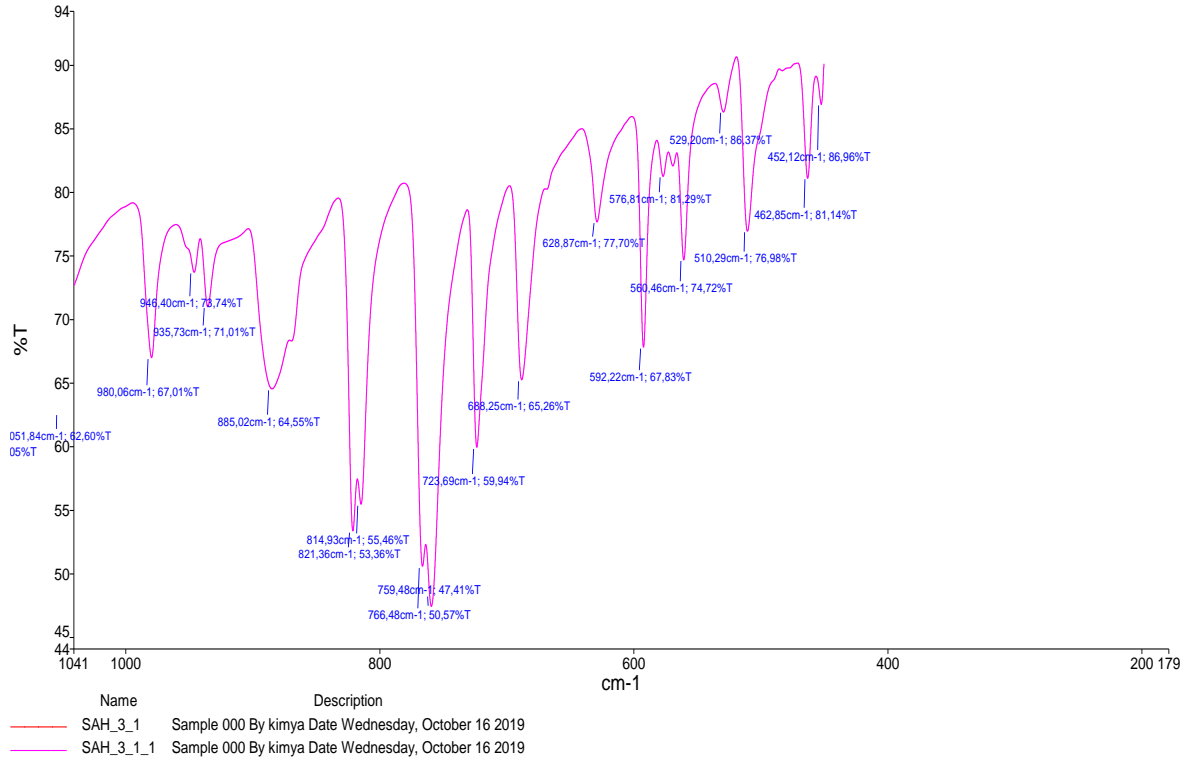
[C₁₄H₁₂CINO] (II) molekülünün ve IR spektrumları Şekil 7.30’da verilmiştir. [C₁₄H₁₂CINO] (II) molekülleri için, başlangıç maddesi olan 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit kristalinde görülen 1664-1750 cm⁻¹ aralığındaki (C=O) gerilme titreşimi ve her bir kristal için başlangıç maddesine eklenen ligant maddelerinde görülen 3300-3500 cm⁻¹ aralığındaki NH₂ titreşimi gözlemlenmemiştir (Erdik, 1998; Jayashree, et al., 2010). Tez çalışmasındaki her bir kristal için, başlangıç maddesindeki (C=O) gerilme titreşiminde bulunan oksijen (O) ile ligantlardaki azot (N) atomuna bağlı iki hidrojenin (H₂) birleşerek kristallerin sentezi sonucunda açığa su çıkardığı gözlemlenmiştir. (O-H) gerilme titreşiminin 3500-3564 cm⁻¹ aralığında zayıf ve yayvan titreşim vermesi beklenmektedir (Jayashree, et al., 2010). Literatüre göre bu tautomerik formda (O-H) ve (C=N) titreşimleri bulunmalıdır. Fakat yapılan çalışmada (C=N) titreşimleri gözlemlenmesine karşın,

(O-H) titreşim piki gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak; oksijen (O) atomuna bağlı hidrojen (H) atomuna çok yakın konumlanan Cl atomunun artı (+) yükünün hidrojen (H) atomunu kendine doğru çekmesi ve (O-H) titreşimine engel olduğu düşünülmektedir. Sheeja et al tarafından (C=N) titreşimi 1613 cm^{-1} 'de bildirilmiştir (Sheeja et al., 2010). Aynı (C=N) titreşimi $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) molekülü için $1566,9 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) moleküllerinin (O-H) ve (C=N) atom bağlarının varlığı $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) moleküllerin enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) molekülüne ait iki (C-C) aromatik halka gözlemlenmiştir ve bu halkaların titreşim değerleri sırasıyla $696,2 \text{ cm}^{-1}$ ve $580,53 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) molekülünde alifatik (C-H) titreşim değeri $2923,7 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-C) titreşim değeri ise $1896,7 \text{ cm}^{-1}$ olarak atanmıştır (Erdik, 1998). Deneysel yöntemlerle elde edilen her iki bileşiğe ait bazı titreşim değerleri ve atamaları Tablo 7.30'da verilmiştir.

Tablo 7.30. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (II) molekülüne ait bazı IR değerleri

$C_{14}H_{12}ClNO$ (II)	
Titreşimler	IR Deneysel (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})_{\text{Alifatik(w)}}$	2923,7
$\nu(\text{C-C})_{\text{Alifatik(w)}}$	1896,7
$\nu(\text{C=N})_s$	1566,9
$\nu(\text{C-C})_s$	1506
$\nu(\text{C-N})_m$	1414,7
$\nu(\text{C-O})_m$	1359
$\nu(\text{C-N})_m$	1305,8
$\nu(\text{C-O})_m$	1240,2
$\beta(\text{C-Cl})_m$	1188,6
$\beta(\text{C-Cl})_m$	1054,2
$\nu(\text{C-Cl})_m$	974,45
$\nu(\text{C-Cl})_m$	880,66
$\nu(\text{C-C})_w$	721,21
$\nu(\text{C-C})_{\text{Aromatik(s)}}$	696,2
$\nu(\text{C-C})_{\text{Aromatik(m)}}$	580,53

Açıklama: Tablo 7.30.'da verilen titreşimlere ait kısaltmalar (ν , gerilme; β , eğilme; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf).



Şekil 7.32. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (III) molekülünün IR spectrum ekseninin bir kısmı

$[C_{14}H_{12}ClNO]$ (III) molekülünün ve IR spektrumları Şekil 7.31 ve Şekil 7.32'de verilmiştir. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ (III) molekülleri için, başlangıç maddesi olan 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit kristalinde görülen $1664-1750\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki (C=O) gerilme titreşimi ve her bir kristal için başlangıç maddesine eklenen ligant maddelerinde görülen $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki NH_2 titreşimi gözlemlenmemiştir (Erdik, 1998; Jayashree, et al., 2010). Tez çalışmasındaki her bir kristal için, başlangıç maddesindeki (C=O) gerilme titreşiminde bulunan oksijen (O) ile ligantlardaki azot (N) atomuna bağlı iki hidrojenin (H_2) birleşerek kristallerin sentezi sonucunda açığa su çıkardığı gözlemlenmiştir. (O-H) gerilme titreşiminin $3500-3564\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf ve yayvan titreşim vermesi beklenmektedir (Jayashree, et al., 2010). Literatüre göre bu tautomerik formda (O-H) ve (C=N) titreşimleri bulunmalıdır. Fakat yapılan çalışmada (C=N) titreşimleri gözlemlenmesine karşın, (O-H) titreşim piki gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi olarak; oksijen (O) atomuna bağlı hidrojen (H) atomuna çok yakın konumlanan Cl atomunun artı (+) yükünün hidrojen (H) atomunu kendine doğru çekmesi ve (O-H) titreşimine engel olduğu düşünülmektedir. Sheeja et al tarafından (C=N) titreşimi

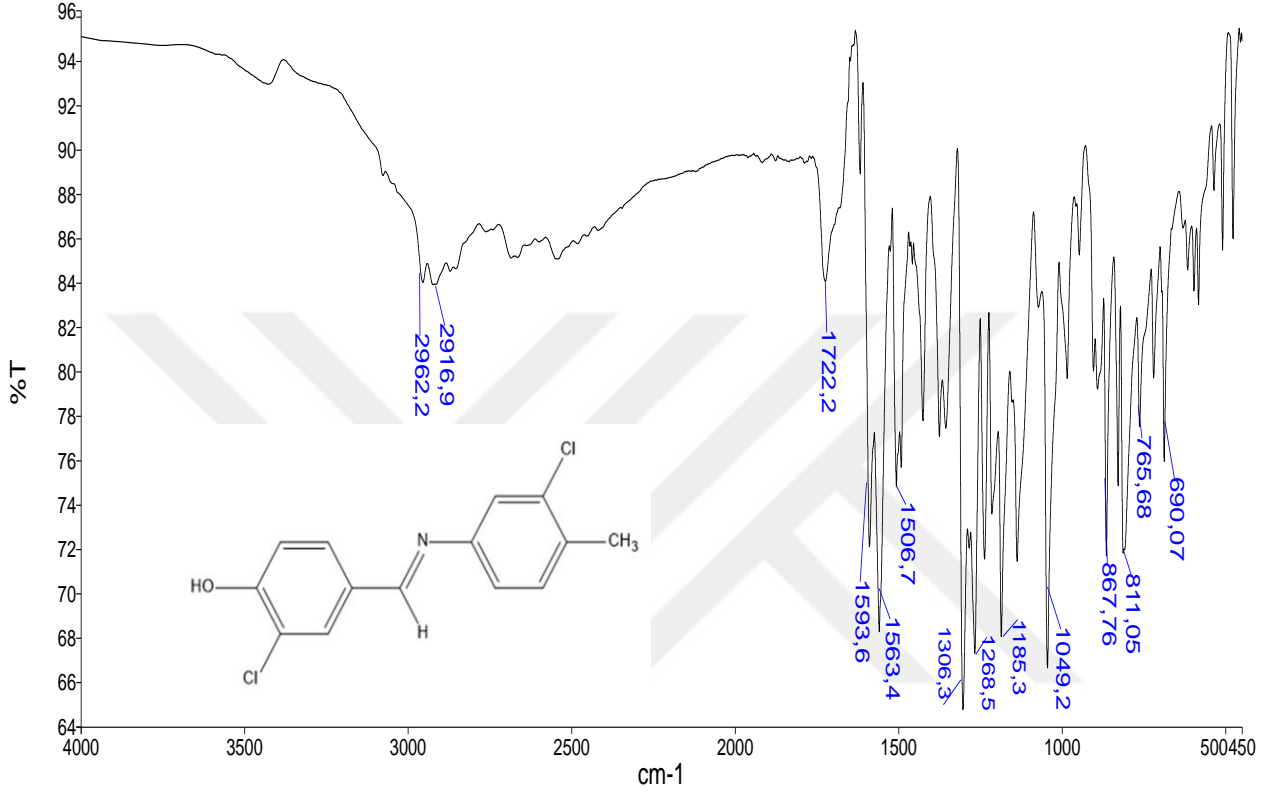
1613 cm^{-1} 'de bildirilmiştir (Sheeja et al., 2010). Aynı (C=N) titreşimi $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) molekülü için $1591,29 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) moleküllerinin (O-H) ve (C=N) atom bağlarının varlığı $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) moleküllerin enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) molekülüne ait iki (C-H) aromatik halka gözlemlenmiştir ve bu halkaların titreşim değerleri sırasıyla $2924,72 \text{ cm}^{-1}$ ve $1728,46 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) molekülünde alifatik (C-H) titreşim değeri $1367,90 \text{ cm}^{-1}$, aromatik (C-H) titreşim değeri ise $1175,16 \text{ cm}^{-1}$ olarak atanmıştır (Erdik, 1998). Deneysel yöntemlerle elde edilen her iki bileşiğe ait bazı titreşim değerleri ve atamaları Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7.31. $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}]$ (III) molekülüne ait bazı IR değerleri

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}$ (III)	
Titreşimler	IR Deneysel (cm^{-1})
$(\text{C-H})_{\text{Aromatik(w)}}$	2924,72
$\beta(\text{C-H})_{\text{Aromatik(m)}}$	1728,46
$(\text{-C=N})_{\text{s}}$	1591,29
$\beta(\text{-N-H})_{\text{m}}$	1565,01
$\beta(\text{C-H})_{\text{Alifatik(m)}}$	1367,90
$\nu(\text{C-C})_{\text{m}}$	1144,91
$\beta(\text{C-H})_{\text{Aromatik(s)}}$	1175,16
$\beta(\text{N-H})_{\text{m}}$	935,73
$\nu(\text{C=N})_{\text{w}}$	814,93
$\beta(\text{C-H})_{\text{Aromatik(m)}}$	885,02
$\beta(\text{C-Cl})_{\text{s}}$	814,93
$\beta(\text{C-Cl})_{\text{s}}$	759,48
$\nu(\text{C-H})_{\text{Aromatik(m)}}$	668,25

Açıklama: Tablo 7.31.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (ν , gerilme; β , eğilme; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf).

7.3.4. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) molekülünün IR spektrumu



Şekil 7.33. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) molekülünün IR spektrumu

[C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) molekülün IR spektrumları Şekil 7.33'te verilmiştir. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) molekülleri için, başlangıç maddesi olan 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit kristalinde görülen 1664-1750 cm⁻¹ aralığındaki (C=O) gerilme titreşimi ve her bir kristal için başlangıç maddesine eklenen ligant maddelerinde görülen 3300-3500 cm⁻¹ aralığındaki NH₂ titreşimi gözlemlenmemiştir (Erdik, 1998; Jayashree, et al., 2010). Tez çalışmasındaki her bir kristal için, başlangıç maddesindeki (C=O) gerilme titreşiminde bulunan oksijen (O) ile ligantlardaki azot (N) atomuna bağlı iki hidrojenin (H₂) birleşerek kristallerin sentezi sonucunda açığa su çıkardığı gözlemlenmiştir. (O-H) gerilme titreşiminin 3500-3564 cm⁻¹ aralığında zayıf ve yayvan titreşim vermesi beklenmektedir (Jayashree, et al., 2010). Literatüre göre bu tautomerik formda (O-H) ve (C=N) titreşimleri

bulunmalıdır. Fakat yapılan çalışmada (C=N) titreşimleri gözlemlenmesine karşın, (O-H) titreşim piki gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak; oksijen (O) atomuna bağlı hidrojen (H) atomuna çok yakın konumlanan Cl atomunun artı (+) yükünün hidrojen (H) atomunu kendine doğru çekmesi ve (O-H) titreşimine engel olduğu düşünülmektedir. Sheeja et al tarafından (C=N) titreşimi 1613 cm^{-1} 'de bildirilmiştir (Sheeja et al., 2010). Aynı (C=N) titreşimi $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) molekülü için $1593,6\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) moleküllerinin (O-H) ve (C=N) atom bağlarının varlığı $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) moleküllerin enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) molekülüne ait iki (C-H) aromatik halka gözlemlenmiştir ve bu halkaların titreşim değerleri sırasıyla $2962,2\text{ cm}^{-1}$ ve $1722,2\text{ cm}^{-1}$ 'dir. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) molekülünde alifatik (C-H) titreşim değeri $1306,3\text{ cm}^{-1}$, aromatik (C-H) titreşim değeri ise $1185,3\text{ cm}^{-1}$ olarak atanmıştır (Erdik, 1998). Deneysel yöntemlerle elde edilen her iki bileşiğe ait bazı titreşim değerleri ve atamaları Tablo 7.32'de verilmiştir.

Tablo 7.32. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ (IV) molekülüne ait bazı IR değerleri

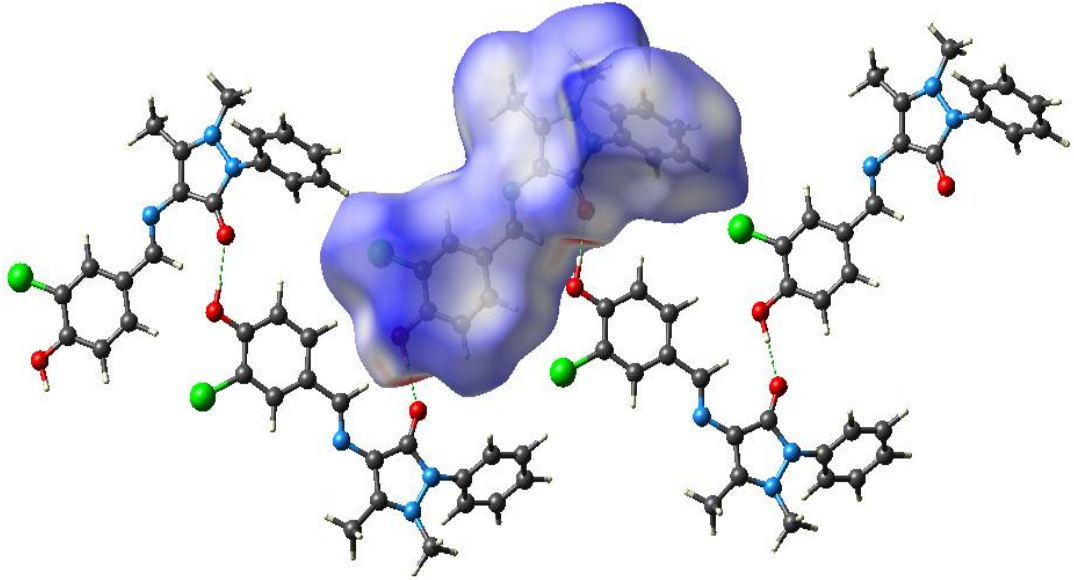
$C_{14}H_{11}Cl_2NO$ (IV)	
Titreşimler	IR Deneysel (cm^{-1})
(C-H) _{Aromatik}	2962,2
(C-H) _{Alifatik}	2916,9
(-C=N)	1593,6
β (-N-H)	1563,4
ν (C=N) _{Aromatik}	1506,7
β (C-H) _{Alifatik}	1306,3
β (C-H) _{Aromatik}	1268,5
β (C-H) _{Aromatik}	1185,3
(C-N-C) _{Alifatik}	1049,2
β (C-H) _{Aromatik}	1722,2
(C-Cl)	811,05
β (C-H) _{Aromatik}	690,07

Açıklama: Tablo 7.32.'de verilen titreşimlere ait kısaltmalar (ν , gerilme; β , eğilme; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf).

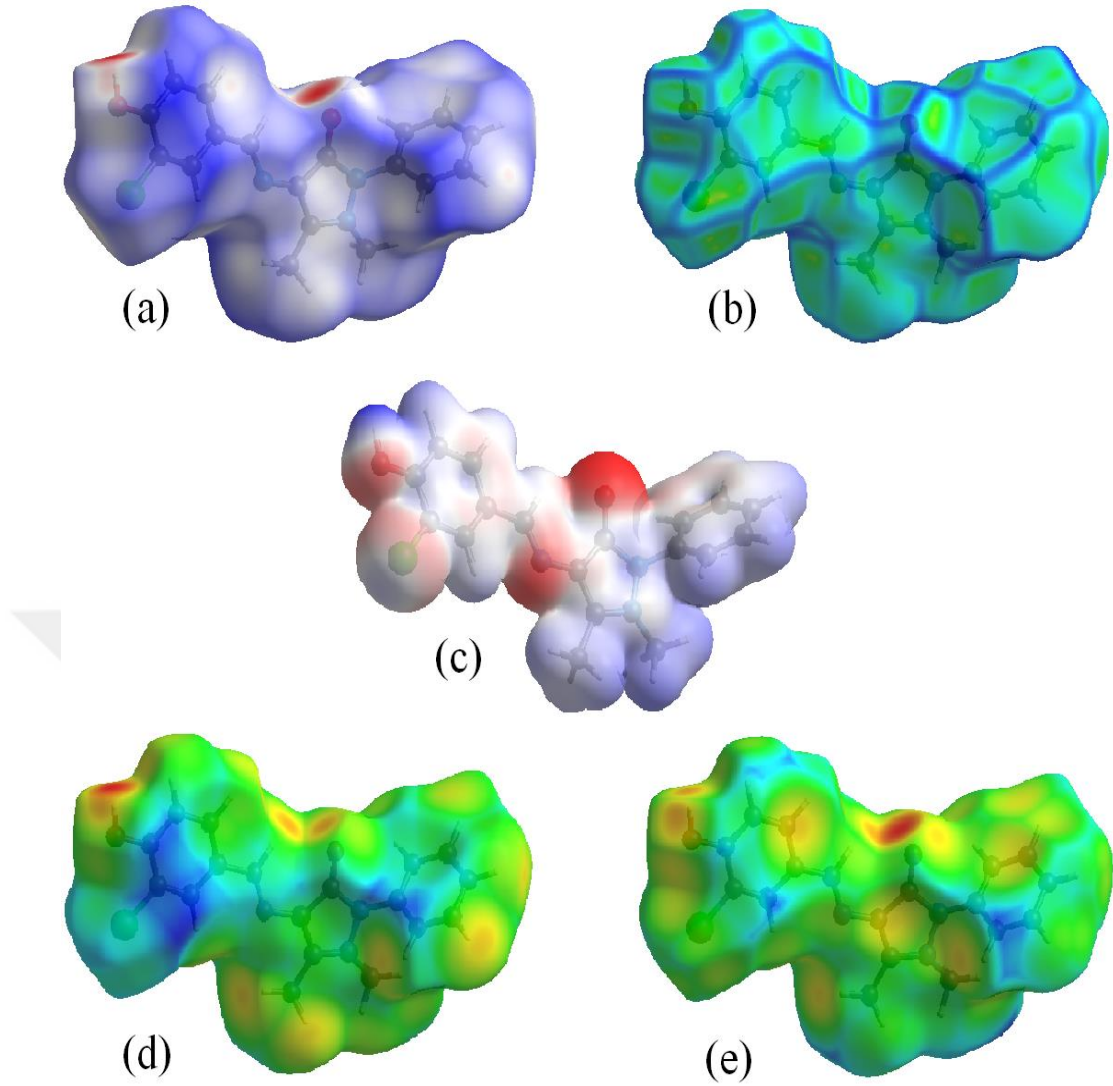
7.4. Tez Kristallerin Hirshfeld Yüzey Alanının İncelenmesi

7.4.1. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] (I) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(E)-4-((3-kloro-4-hidroksibenziliden)amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-on (C₁₈H₁₆ClN₃O₂) (I) kristalindeki atomların etkileşimlerinin varlığını teorik olarak elde etmek amacıyla, bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi CrytalExplorer 17.5 programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Turner, et al., 2017). Aynı zamanda bileşik için d_{norm} , eğrilik haritası (curvedness), elektrostatik potansiyel, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi haritaları bu yazılım aracılığıyla oluşturulmuştur (Hirshfeld, 1977). Hirshfeld yüzey analizinde [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] bileşiğinin bağ yaptığı noktalar Şekil 7.34'te görüldüğü gibi bileşiğin yüzeyinde kırmızı bölgeyle belirtilmiştir. O₂—H···O₁ bağ uzunluğu 2,6056 Å olarak hesaplanmıştır ve bu kırmızı bölgeler güçlü bağı temsil etmektedir.



Şekil 7.34. [C₁₈H₁₆ClN₃O₂] kristalinin d_{norm} ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi

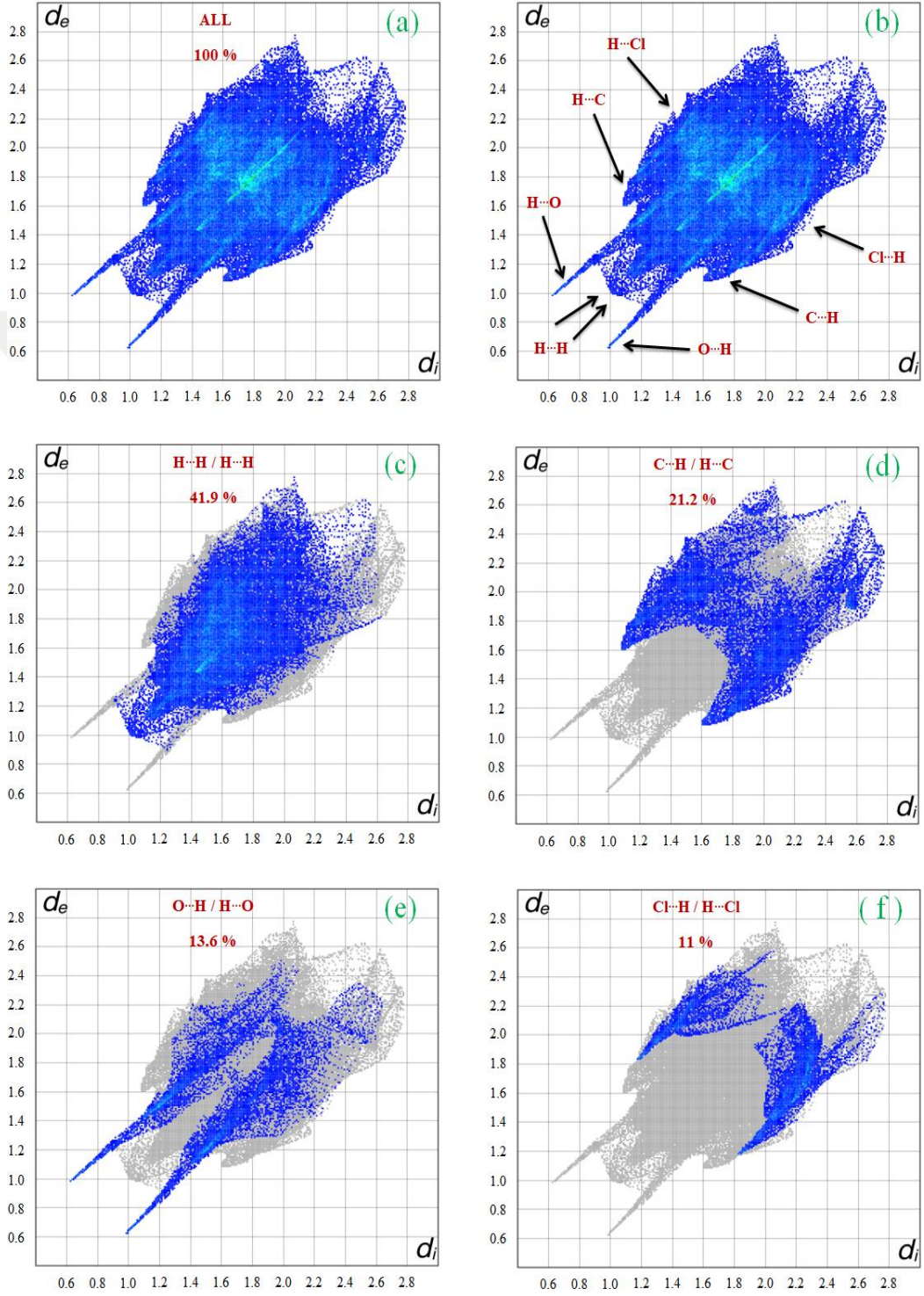


Şekil 7.35. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) d_{norm} haritası (b) eğrilik haritası (curvedness) haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) d_i haritası ve (e) d_e haritası

Bileşiğin Şekil 7.35a'da d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ise -0,7640 (kırmızı) ve 1,4741 (mavi) Å sabit renk skalasında üç boyutlu (3D) haritalandırılmıştır. Bileşiğin Şekil 7.35'te eğrilik haritası (curvedness), d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri renk skalaları ise sırasıyla -4,0000 ile 0,4000, 0,6339 ile 2,7920 ve 0,6348 ile 2,7902 Å olarak hesaplanmıştır.

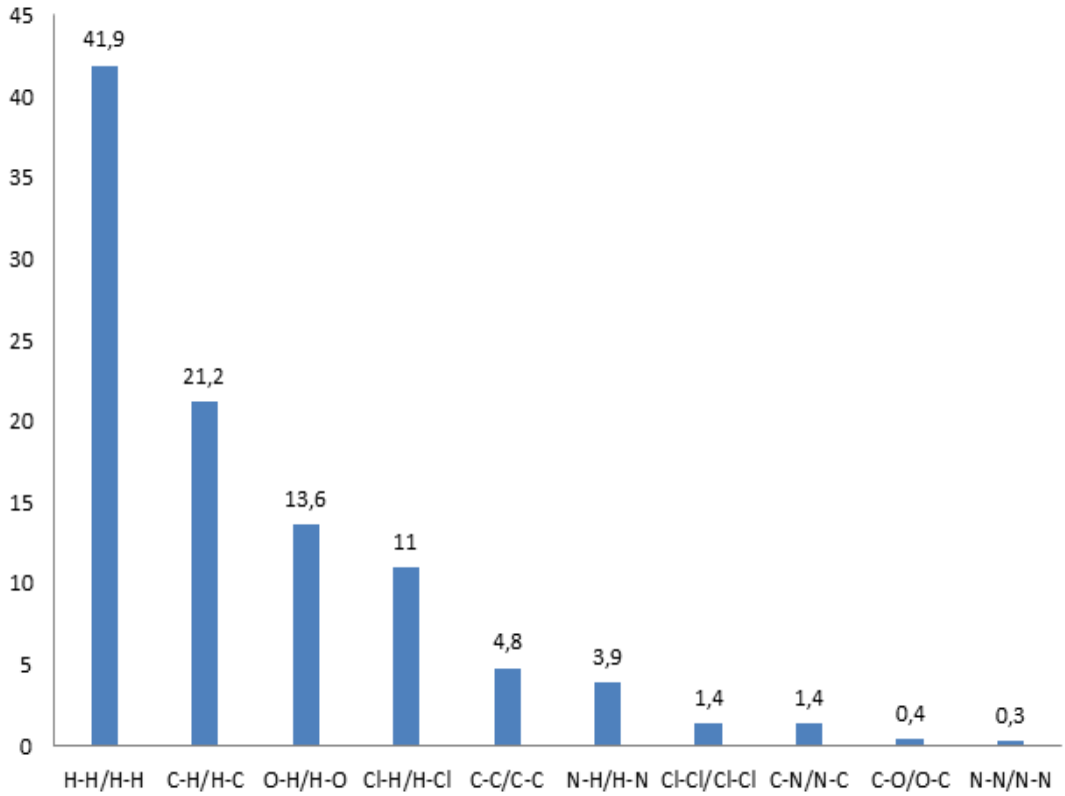
$[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ bileşiğinin Şekil 7.35c'deki elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi alıcı ve verici hidrojen bağlarının sırasıyla kırmızı ve mavi renkte görülmektedir. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ bileşiğin elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyindeki kırmızı renkli bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli, mavi renkteki bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli göstermektedir. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$

bileşiminin Şekil 7.35c’de moleküler elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi - 0,0960 (kırmızı) ile 0,1816 a.u (mavi) renk skalasında, termodinamik özellikler DFT yöntemi, B3LYP Karma Fonksiyoneli, 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 7.36. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

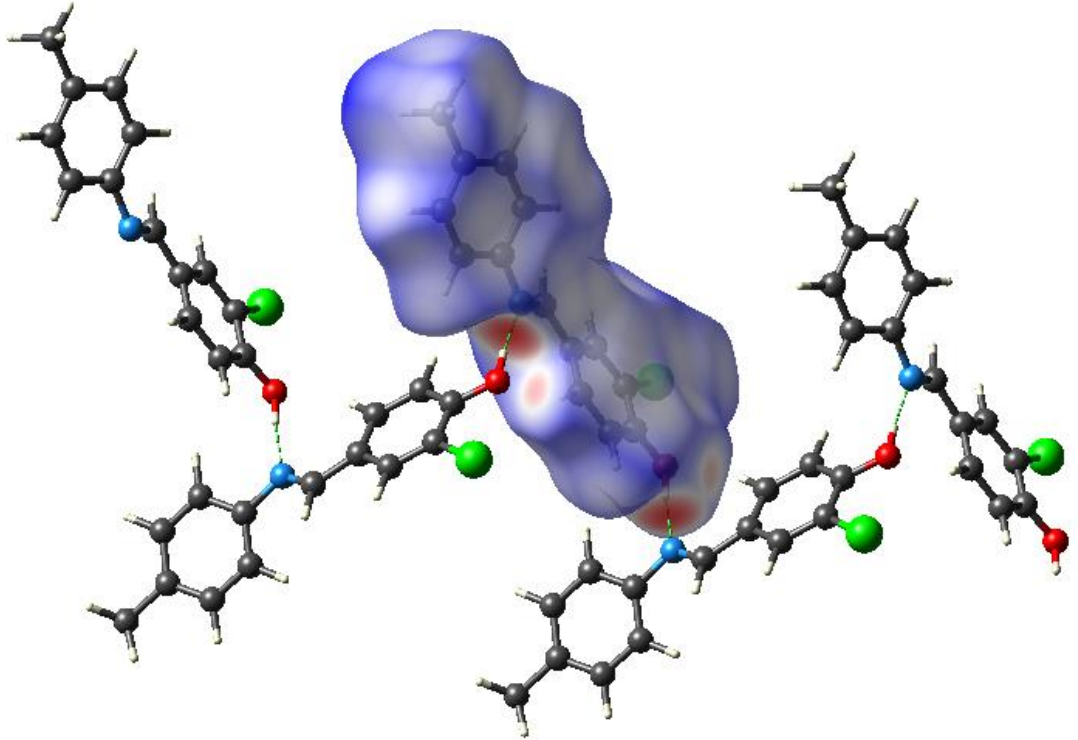
$[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ bileşiğinin iki boyutlu (2D) tüm yüzey üzerinden parmak izi çizimi Şekil 7.36'da verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan orjindeki geniş uç $H\cdots H$ etkileşimlerine aittir. $H\cdots H$ etkileşimleri parmak izi çiziminin %41,9'nu oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en yüksek yüzdendir (Şekil 7.36c). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki simetrik yayvan uç $C\cdots H/H\cdots C$ etkileşimlerine aittir ve $H\cdots H$ etkileşiminden sonra %21,2'lik bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 7.36d). $O\cdots H/H\cdots O$ etkileşimleri %13,6 (Şekil 7.36e) ve $Cl\cdots H/H\cdots Cl$ etkileşimleri %11 (Şekil 7.36f) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ bileşiğinin tüm yüzey üzerinden parmak izine atomların katkısı Şekil 7.37'de gösterildiği gibidir.



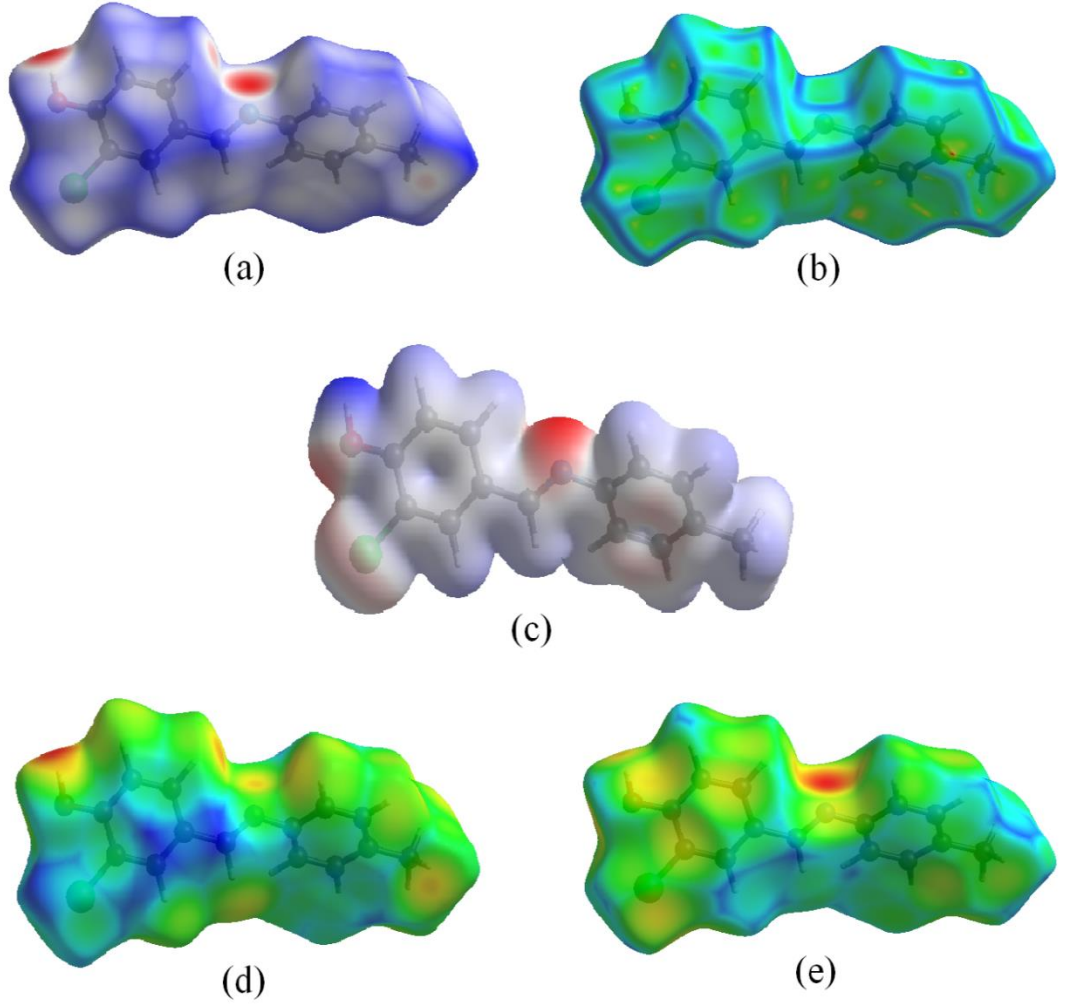
Şekil 7.37. $[C_{18}H_{16}ClN_3O_2]$ kristaline tüm atomların katkısı

7.4.2. [C₁₄H₁₂CINO] (II) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂CINO) (II) kristalindeki atomların etkileşimlerinin varlığını teorik olarak elde etmek amacıyla, bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi CrytalExplorer 17.5 programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Turner, et al., 2017). Aynı zamanda bileşik için d_{norm} , eğrilik haritası (curvedness), elektrostatik potansiyel, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi haritaları bu yazılım aracılığıyla oluşturulmuştur (Hirshfeld, 1977). Hirshfeld yüzey analizinde [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin bağ yaptığı noktalar Şekil 7.38’de görüldüğü gibi bileşiğin yüzeyinde kırmızı bölgeyle belirtilmiştir. O₁—H···N₁ bağ uzunluğu 2,724 Å olarak hesaplanmıştır ve bu kırmızı bölgeler güçlü bağı temsil etmektedir.



Şekil 7.38. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin d_{norm} ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi

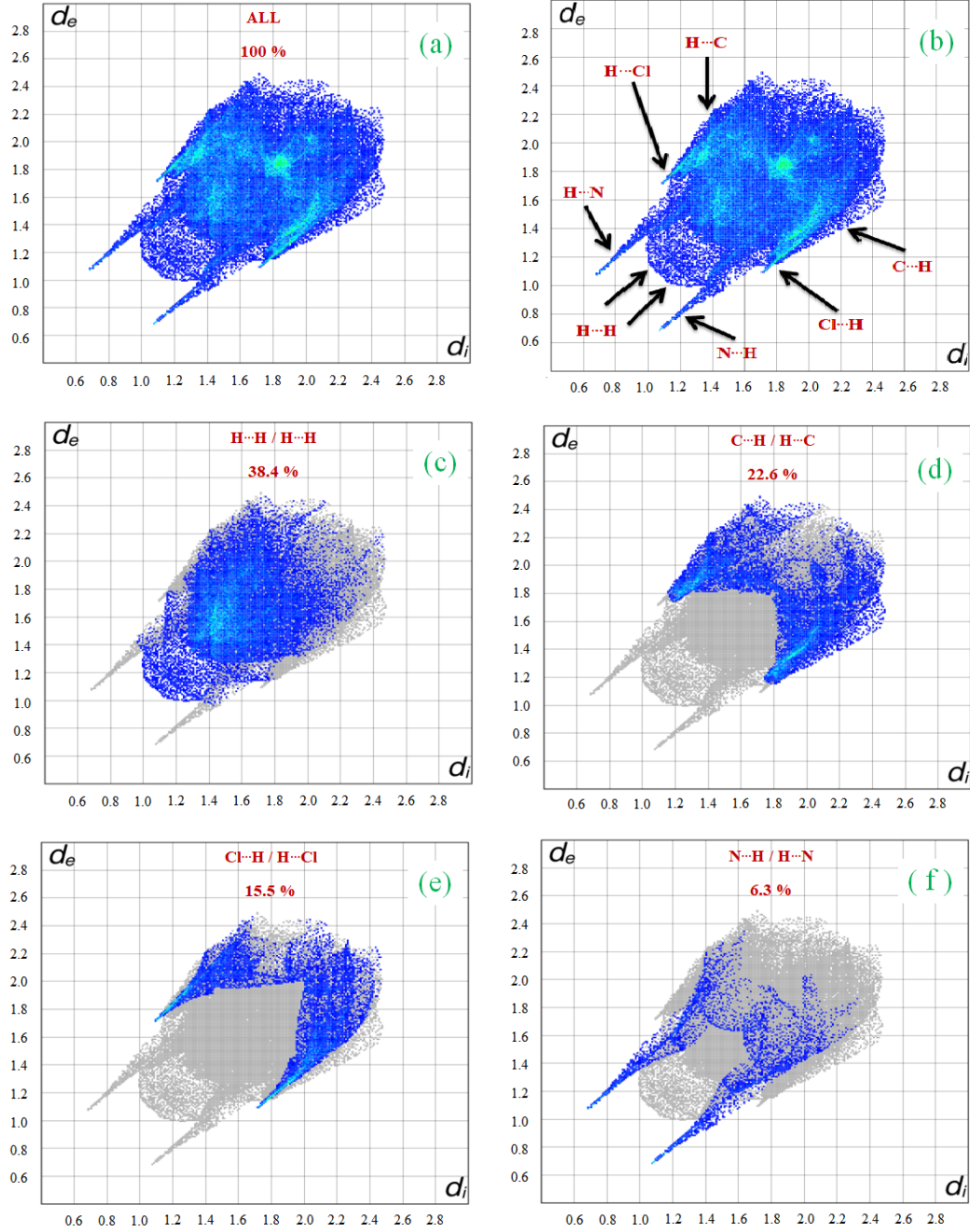


Şekil 7.39. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) d_{norm} haritası (b) eğrilik haritası (curvedness) haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) d_i haritası ve (e) d_e haritası

Bileşiğin Şekil 3.39a’da d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ise -0,6872 (kırmızı) ve 1,1656 (mavi) Å sabit renk skalasında üç boyutlu (3D) haritalandırılmıştır. Bileşiğin Şekil 7.39’da curvedness, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri renk skalaları ise sırasıyla -4,0000 ile 0,4000, 0,6804 ile 2,4829 ve 0,6796 ile 2,5144 Å olarak hesaplanmıştır.

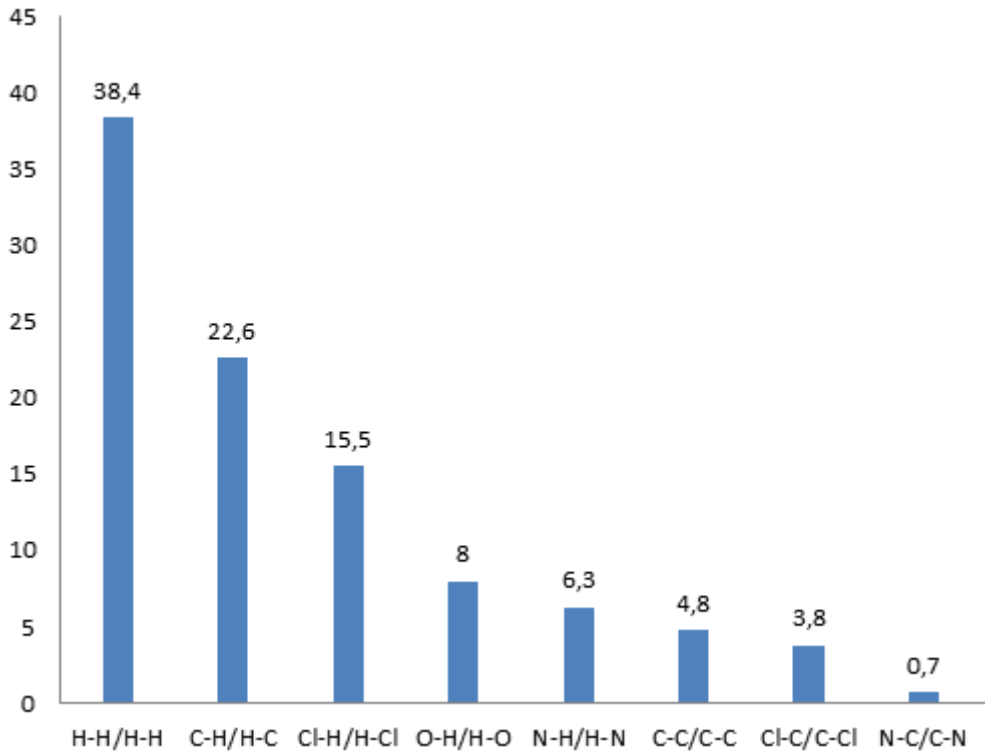
[C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin Şekil 7.39c’deki elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi alıcı ve verici hidrojen bağlarının sırasıyla kırmızı ve mavi renkte görülmektedir. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğin elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyindeki kırmızı renkli bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli, mavi renkteki bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli göstermektedir. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin

Şekil 7.39c’de moleküler elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi $-0,0784$ (kırmızı) ile $0,1918$ a.u (mavi) renk skalasında, termodinamik özellikler DFT yöntemi, B3LYP Karma Fonksiyoneli, 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 7.40. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

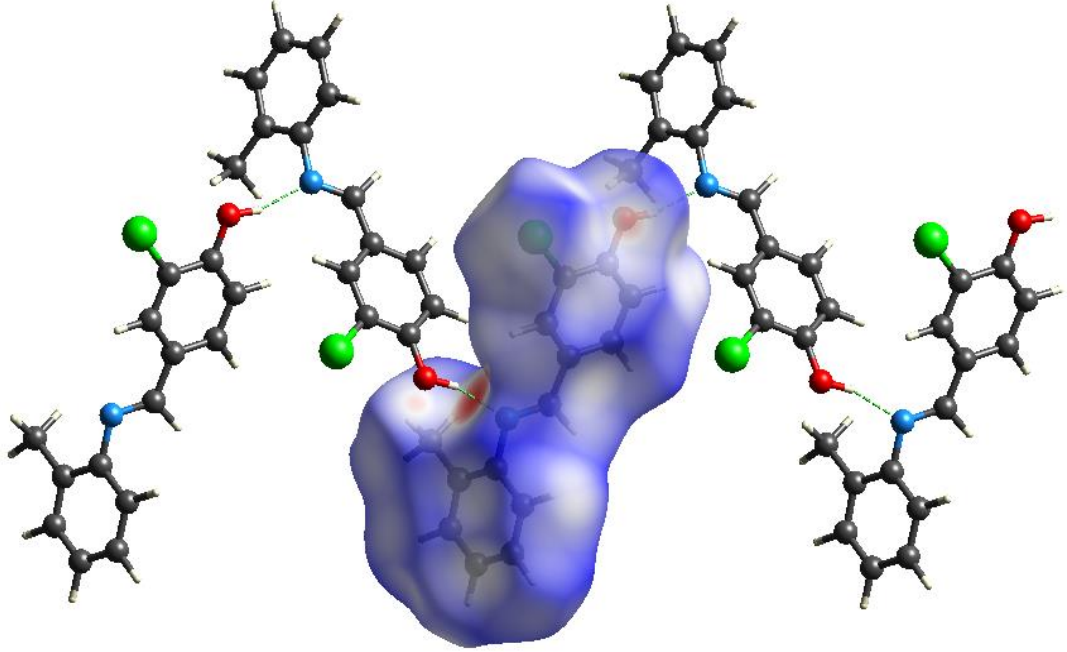
[C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin iki boyutlu (2D) tüm yüzey üzerinden parmak izi çizimi Şekil 7.40'ta verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan orjindeki geniş uç H···H etkileşimlerine aittir. H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin %38,4'nü oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en yüksek yüzdendir (Şekil 7.40c). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki simetrik yayvan uç C···H/H···C etkileşimlerine aittir ve H···H etkileşiminden sonra %22,6'lık bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 7.40d). Parmak izi haritasının sağında ve solundaki iki simetrik sivri uç Cl···H/H···Cl etkileşimlerine aittir ve %15,5'lik bir katkı sağlarken (Şekil 7.40e) N···H/H···N etkileşimleri %6,3 (Şekil 7.40f) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin tüm yüzey üzerinden parmak izine atomların katkısı Şekil 7.41'de gösterildiği gibidir.



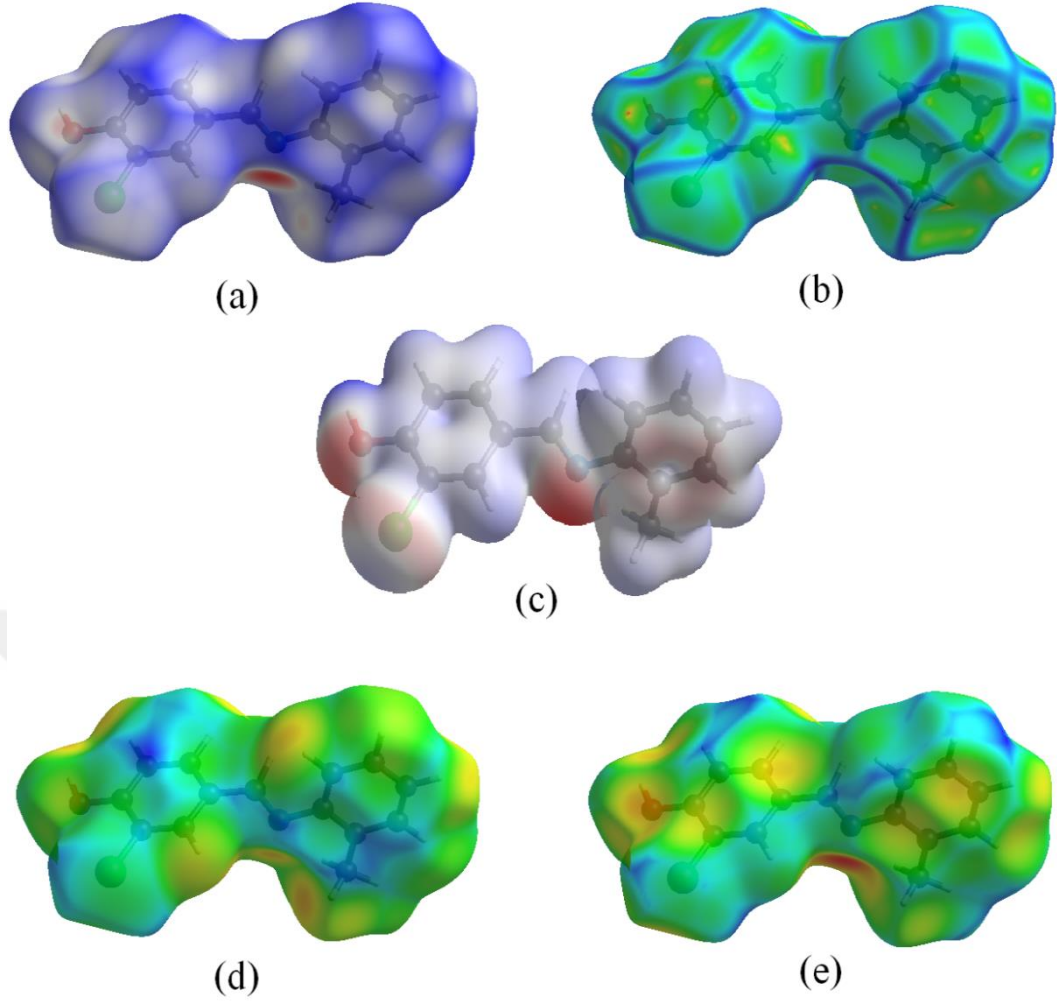
Şekil 7.41. [C₁₄H₁₂CINO] kristaline tüm atomların katkısı

7.4.3. [C₁₄H₁₂CINO] (III) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(E)-2-kloro-4-((o-tolilimino)metil)fenol (C₁₄H₁₂CINO) (III) kristalindeki atomların etkileşimlerinin varlığını teorik olarak elde etmek amacıyla, bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi CrytalExplorer 17.5 programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Turner, et al., 2017). Aynı zamanda bileşik için d_{norm} , eğrilik haritası (curvedness), elektrostatik potansiyel, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi haritaları bu yazılım aracılığıyla oluşturulmuştur (Hirshfeld, 1977). Hirshfeld yüzey analizinde [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin bağ yaptığı noktalar Şekil 7.42'de görüldüğü gibi bileşiğin yüzeyinde kırmızı bölgeyle belirtilmiştir. O₁—H···N₁ bağ uzunluğu 2,765 Å olarak hesaplanmıştır ve bu kırmızı bölgeler güçlü bağı temsil etmektedir.



Şekil 7.42. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin d_{norm} ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi

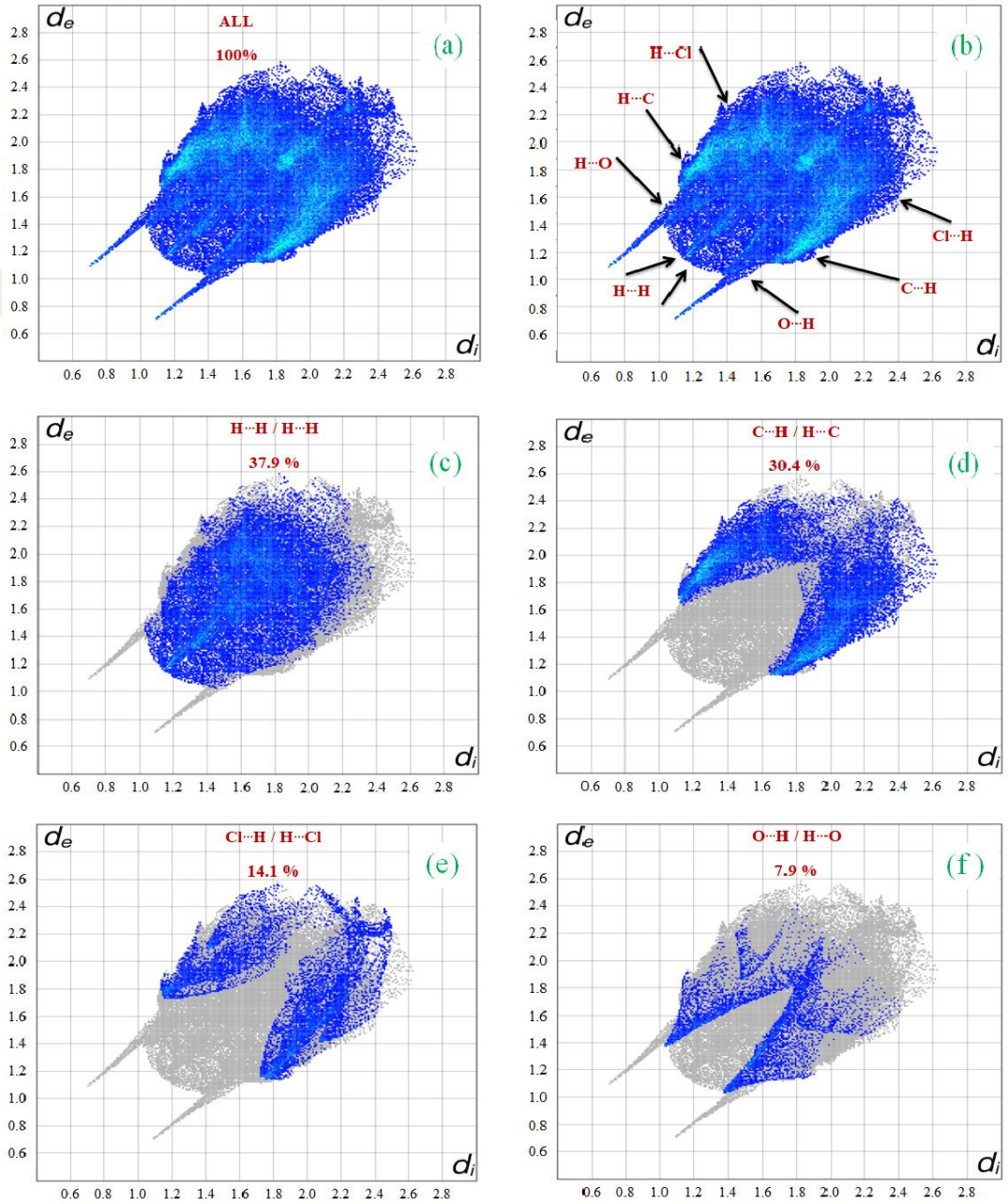


Şekil 7.43. [C₁₄H₁₂CINO] kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) d_{norm} haritası (b) eğrilik haritası (curvedness) haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) d_i haritası ve (e) d_e haritası

Bileşiğin Şekil 7.43a'da d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ise -0,6369 (kırmızı) ve 1,1370 (mavi) Å sabit renk skalasında üç boyutlu (3D) haritalandırılmıştır. Bileşiğin Şekil 7.43'te curvedness, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri renk skalaları ise sırasıyla -4,0000 ile 0,4000, 0,7112 ile 2,6538 ve 0,7125 ile 2,5986 Å olarak hesaplanmıştır.

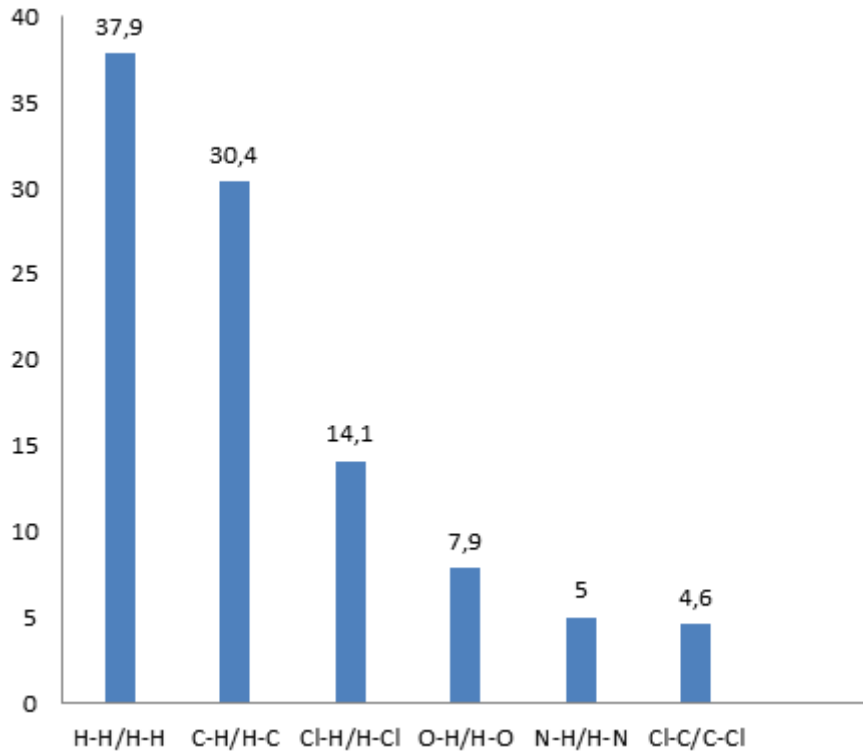
[C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin Şekil 7.43c'deki elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi alıcı ve verici hidrojen bağlarının sırasıyla kırmızı ve mavi renkte görülmektedir. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğin elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyindeki kırmızı renkli bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli, mavi renkteki bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli göstermektedir. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin

Şekil 7.43c’de moleküler elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi $-0,0776$ (kırmızı) ile $0,1916$ a.u (mavi) renk skalasında, termodinamik özellikler DFT yöntemi, B3LYP Karma Fonksiyoneli, 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 7.44. $[C_{14}H_{12}ClNO]$ kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

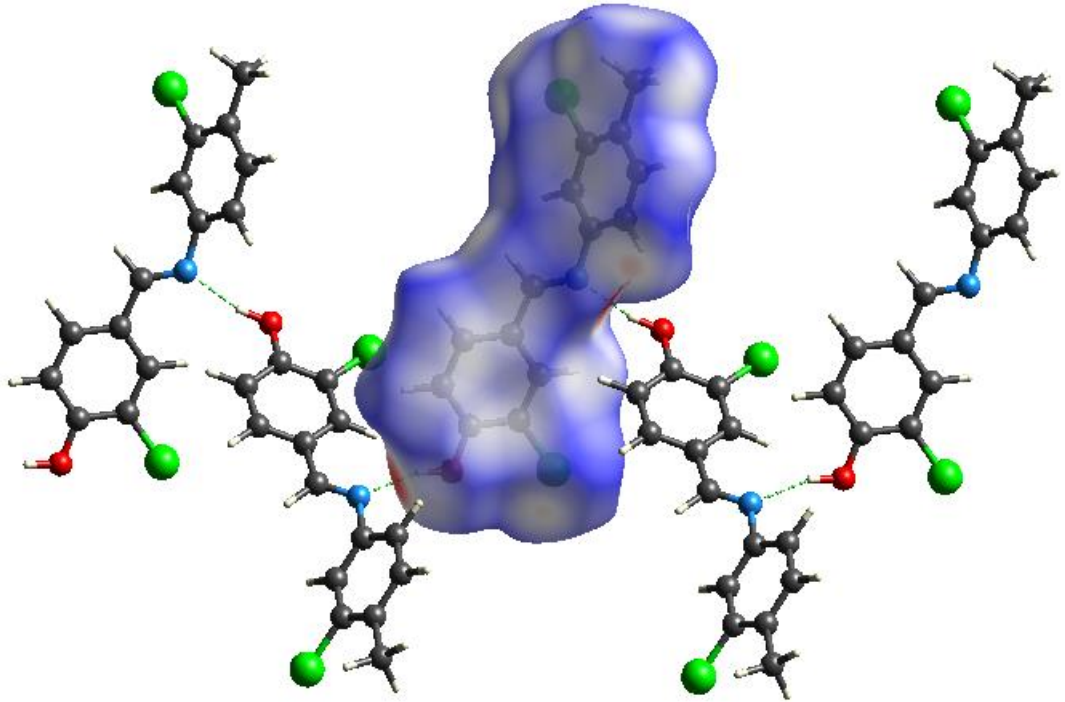
[C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin iki boyutlu (2D) tüm yüzey üzerinden parmak izi çizimi Şekil 7.44'te verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan orjindeki geniş uç H···H etkileşimlerine aittir. H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin %37,9'nu oluşturur ki bu yüzde çizime katkıda bulunan en yüksek yüzdendir (Şekil 7.44c). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki simetrik yayvan uç C···H/H···C etkileşimlerine aittir ve H···H etkileşiminden sonra %30,4'lük bir katkı ile en önemli etkileşimdir (Şekil 7.44d). Cl···H/H···Cl etkileşimleri %14,1 (Şekil 7.44e) ve O···H/H···O etkileşimleri %7,9 (Şekil 7.44f) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. [C₁₄H₁₂CINO] bileşiğinin tüm yüzey üzerinden parmak izine atomların katkısı Şekil 7.45'te gösterildiği gibidir.



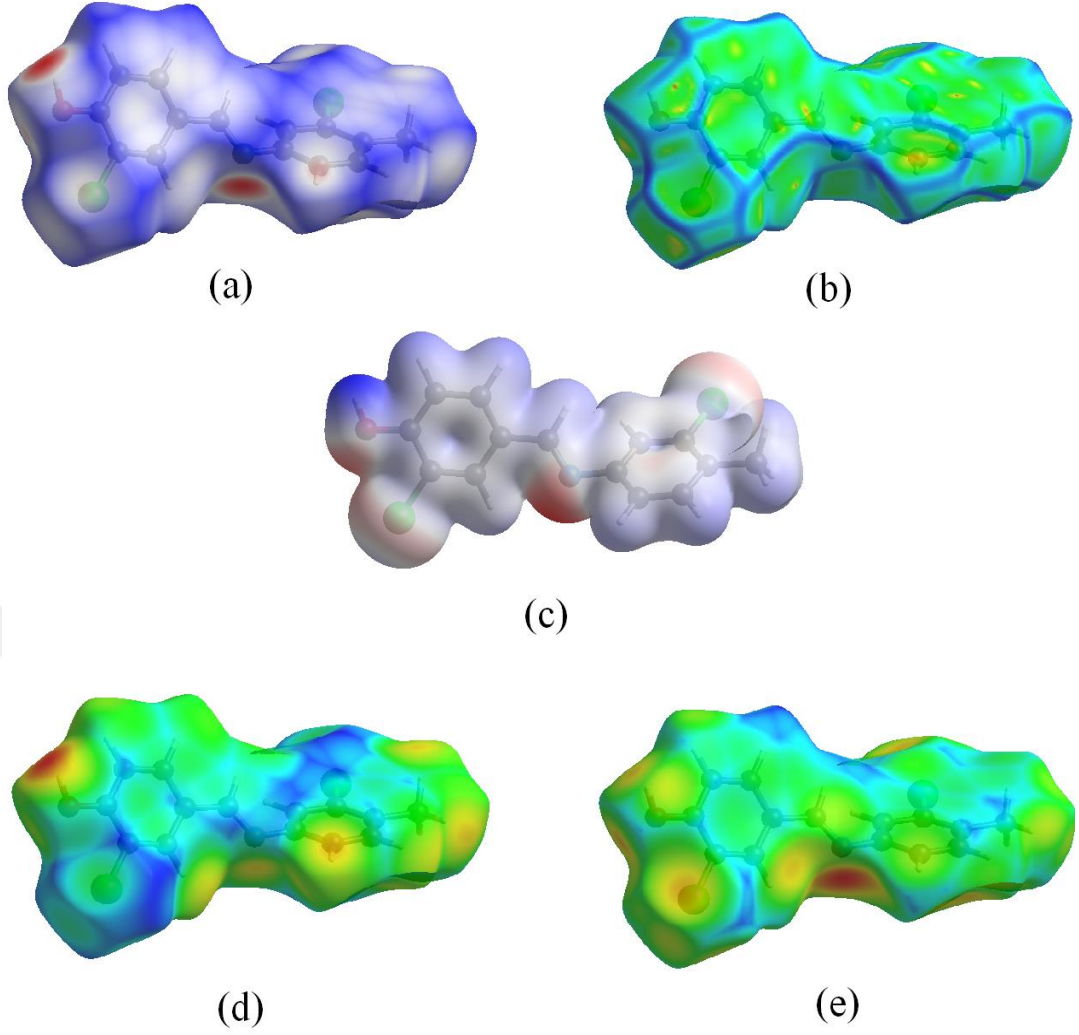
Şekil 7.45. [C₁₄H₁₂CINO] kristaline tüm atomların katkısı

7.4.4. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] (IV) kristalinin Hirshfeld yüzey analizi

(E)-2-kloro-4-(((3-kloro-4-metilfenil)imino)metil)fenol (C₁₄H₁₁Cl₂NO) (IV) kristalindeki atomların etkileşimlerinin varlığını teorik olarak elde etmek amacıyla, bileşiğin Hirshfeld yüzey analizi CrytalExplorer 17.5 programı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Turner, et al., 2017). Aynı zamanda bileşik için d_{norm} , eğrilik haritası (curvedness), elektrostatik potansiyel, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi haritaları bu yazılım aracılığıyla oluşturulmuştur (Hirshfeld, 1977). Hirshfeld yüzey analizinde [C₁₄H₁₁Cl₂NO] bileşiğinin bağ yaptığı noktalar Şekil 7.46'da görüldüğü gibi bileşiğin yüzeyinde kırmızı bölgeyle belirtilmiştir. O₁—H···N₁ bağ uzunluğu 2,786 Å olarak hesaplanmıştır ve bu kırmızı bölgeler güçlü bağı temsil etmektedir.



Şekil 7.46. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin d_{norm} ile haritalanmış moleküller arası etkileşimlerini gösteren Hirshfeld yüzeyi

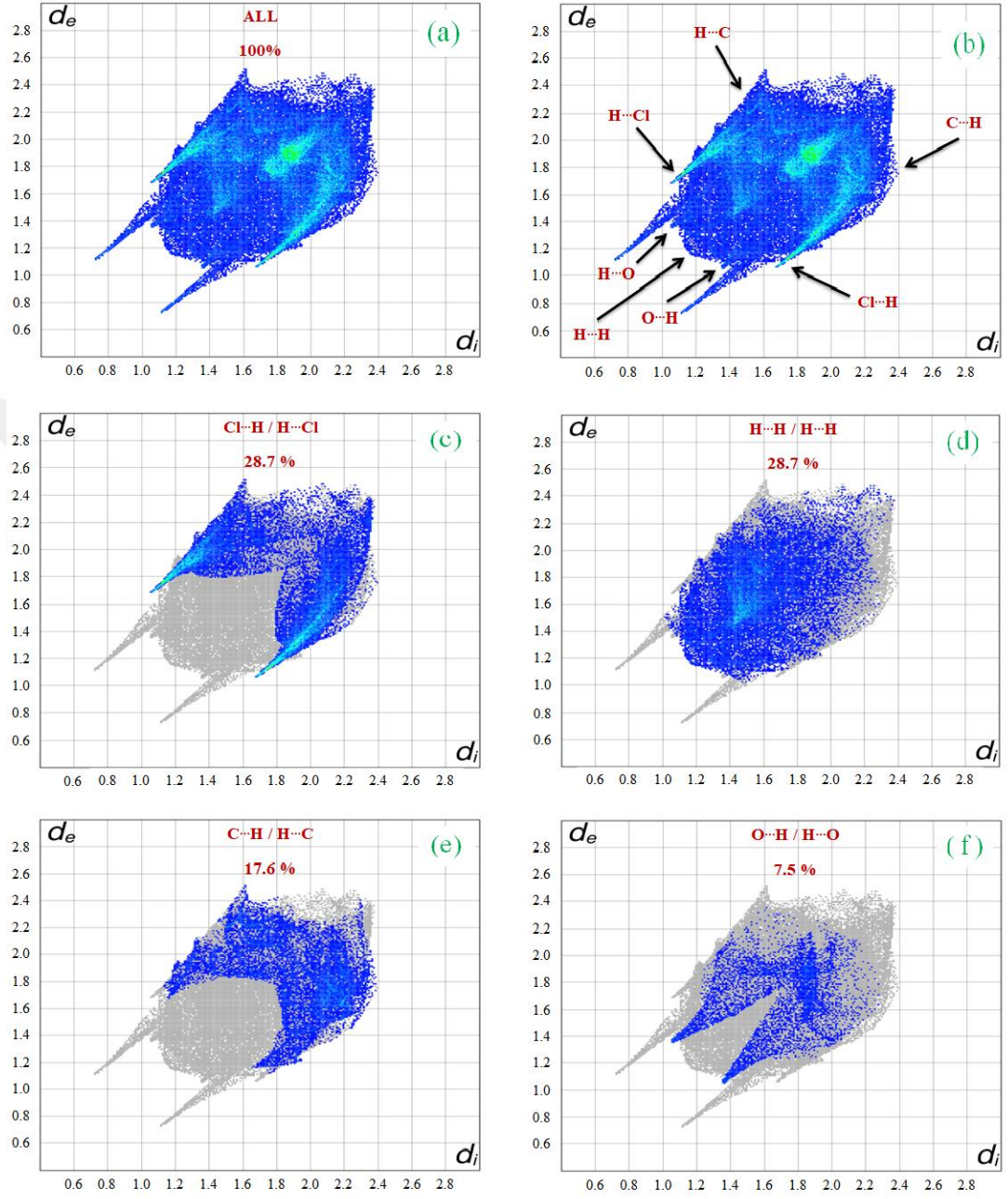


Şekil 7.47. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ kristalinin Hirshfeld yüzeyi (a) d_{norm} haritası (b) eğrilik haritası (curvedness) haritası (c) elektrostatik potansiyel haritası (d) d_i haritası ve (e) d_e haritası

Bileşiğin Şekil 7.47a'da d_{norm} Hirshfeld yüzeyi ise -0,6051 (kırmızı) ve 1,0047 (mavi) Å sabit renk skalasında üç boyutlu (3D) haritalandırılmıştır. Bileşiğin Şekil 7.47'de curvedness, d_i ve d_e Hirshfeld yüzeyleri renk skalaları ise sırasıyla -4,0000 ile 0,4000, 0,7316 ile 2,4110 ve 0,7335 ile 2,5524 Å olarak hesaplanmıştır.

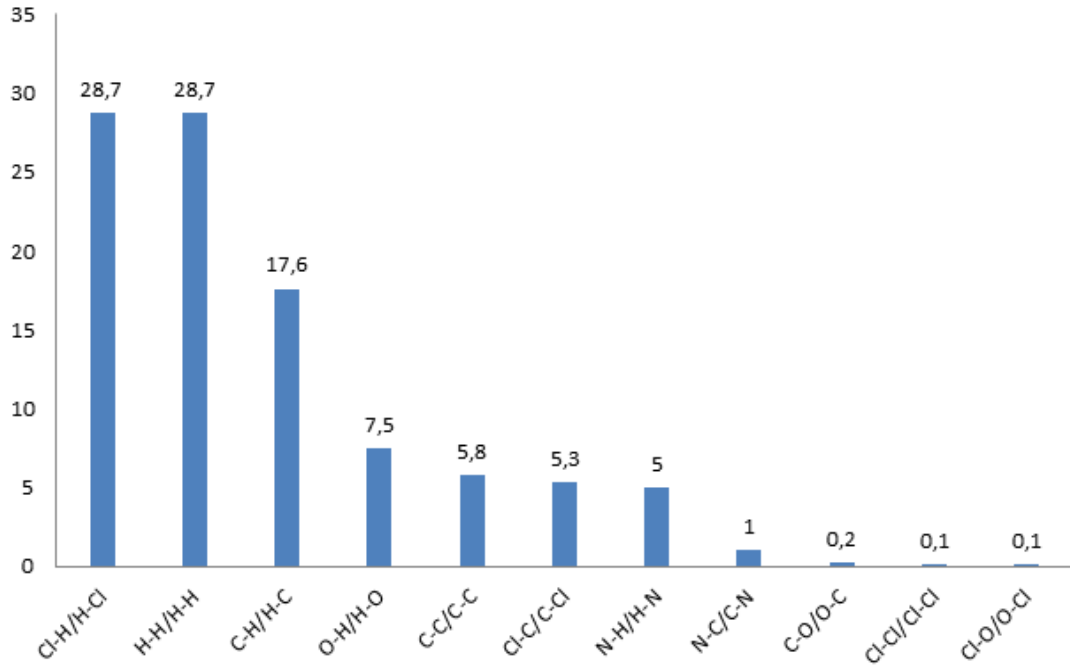
$[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ bileşiğinin Şekil 7.47c'deki elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi alıcı ve verici hidrojen bağlarının sırasıyla kırmızı ve mavi renkte görülmektedir. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ bileşiğin elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyindeki kırmızı renkli bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli, mavi renkteki bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli göstermektedir. $[C_{14}H_{11}Cl_2NO]$ bileşiğinin

Şekil 7.47c’de moleküler elektrostatik potansiyel Hirshfeld yüzeyi $-0,0750$ (kırmızı) ile $0,1939$ a.u (mavi) renk skalasında, termodinamik özellikler DFT yöntemi, B3LYP Karma Fonksiyoneli, 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 7.48. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristalinin Hirshfeld yüzeyine katkıda bulunan etkileşimler

[C₁₄H₁₁Cl₂NO] bileşiğinin iki boyutlu (2D) tüm yüzey üzerinden parmak izi çizimi Şekil 7.48'de verilmiştir. Bu çizimde gösterilmiş olan orjindeki geniş uç H···H etkileşimlerine aittir. H···H etkileşimleri parmak izi çiziminin %28,7'ni oluşturur iken (Şekil 7.48d) parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki simetrik sivri uç Cl···H/H···Cl aynı oranda bu yüzde çizime katkıda bulunan en yüksek yüzdelerdir (Şekil 7.48c). Parmak izi haritasının sağında ve solunda görülen iki simetrik yayvan uç C···H/H···C etkileşimleri %17,6 (Şekil 7.48e) ve O···H/H···O etkileşimleri %7,5 (Şekil 7.48f) ile parmak izi çizimine katkıda bulunur. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] bileşiğinin tüm yüzey üzerinden parmak izine atomların katkısı Şekil 7.49'da gösterildiği gibidir.



Şekil 7.49. [C₁₄H₁₁Cl₂NO] kristaline tüm atomların katkısı

8. SONUÇ YORUM

Bu tez çalışmasında adı geçen dört schiff bazlı kristalin yapı analizleri yapıldı. Toplanan veriler sonucunda atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, istiflenme biçimleri, molekül yapılarına açıklık getirildi. Hirshfeld yüzey analizi yöntemi kullanılarak kristallerin sahip oldukları istiflenmelerinin daha detaylı verileri elde edildi. Ayrıca elde edilen veriler IR spektropisi ile elde edilen veriler ile karşılaştırıldı.

Tez kristallerinin ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) erime noktaları ve molekül ağırlıkları sırasıyla; (543-545 K), 341,79 a.k.b, (453-455 K), 245,70 a.k.b, (434-436 K), 245,70 a.k.b ve (435-440 K), 280,15 a.k.b olarak hesaplanmıştır. ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I) ve ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) kristalleri renksiz iken ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinin literatüre benzer şekilde sarı renkli olduğu görülmüştür (Zhang, 2010). ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I) kristali 1-(4-[(E)-5-Kloro-2-hidroksibenziliden] amino}fenil) etanon oksim kristaline uyumlu şekilde monoklinik kristal sistemine sahip iken (Zhao, L. et al., 2010), diğer (II), (III) ve (IV) numaralı tez kristalleri ortorombik kristal sistemine (Şahin, vd., 2010) sahiptir. Yapılan çalışmada birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z) dört olan ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinin yanı sıra ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) numaralı kristalin birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z) sekizdir. Seri halinde elde edilen ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinde görülen C=N Bağ uzunlukları 1,200 Å mertebesinde olup (Şahin, 2010; Zhang, 2010; Zhao, 2010) sırası ile 1,272 (2) Å, 1,280 (3) Å, 1,270 (4) Å ve 1,267 (5) Å olarak bulunmuş ve literatüre uygun olduğu görülmüştür. Aynı zamanda çalışılan kristallerinin düzlemsel olmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmasına göre düzlemler arasındaki açı 10,20° ve 25,65(2)° olarak gözlemlenirken ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I) kristalinde iki benzen halkası arasındaki açı 60,58°, ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) kristalinin benzen halkaları arasındaki açı 38,36°, ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) için 73,93° ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) için 57,97° olduğu gözlemlenmiştir (Şahin, 2010; Zhang, 2010). ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I) ve ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) numaraları kristaller zayıf π - π etkileşimi ile bağlanarak üç boyutlu supramoleküler yapı oluşturmaktadır. ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinde ise moleküller arası π - π etkileşimi bulunmamaktadır.

Hirshfeld yüzey analizinde ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I)'de bileşiğin bağ yaptığı $O2—H2A \cdots O1$ atomlar arası mesafe 2,605 Å olarak bulunmuştur. ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinin bağ yaptığı $O1—H1 \cdots N1$ atomları arası mesafenin ise moleküllerin hidrojen bağları ile aynı uzunlukta olduğu gözlemlenmiştir. Hirshfeld yüzeyine en büyük katkı ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) ve ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) numaralı kristallerde $H \cdots H/H \cdots H$ etkileşimleri var iken ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristalinde $Cl \cdots H/H \cdots Cl$ etkileşimi ve $H \cdots H/H \cdots H$ etkileşimi olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasında çalışılan ($C_{18}H_{16}ClN_3O_2$) (I), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II), ($C_{14}H_{12}ClNO$) (III) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) seri halindeki kristallerin başlangıç maddesi olan 3-kloro-4-hidroksibenzaldehit kristalinde görülen (C=O) gerilme titreşimi ve her bir kristal için başlangıç maddesine eklenen ligant maddelerinde görülen NH_2 titreşimi gözlemlenmemiştir. Tez çalışmasındaki her bir kristal için, başlangıç maddesindeki (C=O) gerilme titreşiminde bulunan oksijen (O) ile ligantlardaki N atomuna bağlı iki hidrojenin (H_2) birleşerek kristallerin sentezi sonucunda açığa su çıkardığı gözlemlenmiştir. Schiff bazlarının yapısını detaylı bir şekilde açıklamak için çok sayıda spektroskopik ve kristalografik çalışma yapılmıştır. Özellikle molekül içi hidrojen bağı meydana getiren ve farklı tautomerik yapılara sahip olabilen o-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. o-hidroksi Schiff bazlar genellikle iki mümkün tautomerik durumda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik durum, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. OH durumu enol-imin (benzenoid) olarak adlandırılırken, NH durumu keto-amin (kinoid) ile zwitteriyonik olarak adlandırılan iki farklı durumda bulunabilir. Bu iki yapının birbirlerine göre farkı yalnızca çift bağı ve hidrojeninin yerleridir (Krygowski, et al., 1997). O-hidroksi Schiff bazlarının çoğu, kristallerde OH durumunda bulunurlar ve NH durumuna göre daha kararlı oldukları kabul edilir (Ogawa, et al., 2003). Elde edilen yapılar sonucunda fenolik C-O bağı uzunlukları tek bağı karakterini gösterirken imin C=N çift bağı uzunluğu çift bağı karakterini göstermektedir. Her bir kristal için C=N ve C-H bağı uzunları dikkate alındığında çalışılan kristallerin Schiff bazı bileşiğinin enol-imin tautomerik formda ve literatüre uygun olduğu gözlemlenmiştir.

9. ÖNERİLER

Schiff bazları sahip oldukları biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Birçok Schiff bazı anti bakteriyel, anti kanser ve antioksidan özelliğe sahiptir ve bunlardan dolayı birçok önemli ilaç maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır (Layer, 1963; Williams, 1972). Ayrıca Schiff bazlarının metal bağlama yeteneğinden dolayı koordinasyon kimyasında ligand olarak oldukça geniş bir kullanımı vardır (Calligaris, et al., 1987). Schiff bazları, koordinasyon kimyasında önemli bir ligand sınıfıdır ve farklı alanlarda geniş uygulamaları vardır. Salisil aldehytlerden türetilen Schiff bazları, nötr formlarda koordine olan çok dişli ligandlar olarak bilinmektedir. Bu verici ligandların ve metal iyonlarının etkileşimi, farklı geometrilere kompleksler verir ve bu kompleksler biyolojik olarak aktiftir. Çok sayıda Schiff bazı ve kompleksleri, ilginç ve önemli özellikleri için incelenmiştir. Örneğin oksijeni tersinir olarak bağlama yetenekleri, olefinlerin hidrojensasyonunda katalitik aktivite ve bir amino grubunun transferinde, fotokromik özellikler ve bazı toksik metallere karşı kompleks oluşturma yetenekleri vardır (Demircioğlu, 2020).

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktiviteleri aminoasit sentezindeki rolleridir. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) sentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır (Fessenden, et al., 2001). Ayrıca Schiff bazların fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Garnovskii, et al., 1993). Fotokromizm, bir molekülün ışıkla renkli başka bir moleküle dönüşmesidir.

Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilirler (Garnovskii, et al., 1993). Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür (Ferri, et al., 1978). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. (Layer, 1963; Williams, 1972).

Schiff bazlarının kompleksleri, eczacılıkta, tarım ve endüstriyel kimya gibi çeşitli bilim alanlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir (Anis, et al., 2013).

Bu bilgilerin yanı sıra çalışılan tez kristalleri kristalografik olarak yapı analizi, IR spektropisi ve Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalar göz önüne alındığında koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılarak, metal bağlama özelliğine sahip olmaları ve biyolojik aktivitelerinden dolayı aminoasit sentezinde rol oynadıkları düşünülmektedir. Ayrıca ($C_{14}H_{12}ClNO$) (II) ve ($C_{14}H_{11}Cl_2NO$) (IV) kristallerinin literatüre benzer şekilde renkli olmalarından ötürü boya endüstrisinde kullanılabilirler.

KAYNAKÇA

- Bondi, A. (1964). Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3), 441-451. doi: 10.1021/j100785a001.
- Calligaris, M., Randaccio, L. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*. 2. Cilt, (Editör: G. Wilkinson), 715-738 s, Pergamon, London.
- Clegg, W. (2015). *X-Ray Crystallography*, Oxford University Press.
- Cozzi, P. G. (2004). *Chem. Soc. Rev.* 33, 410–421
- Demircioğlu, Z., Uzun, S., Macit, M., Dege, N. (2020). *Journal of Molecular Structure*
- Dikici M.,2012. *Katı Hal Fiziği (İkinci Baskı)*. Seçkin Yayıncılık San. Tic. A.Ş , (80-82) s, Ankara, TR
- Erdik, E. (1998). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Ankara: Gazi Kitabevi
- Farrugia, L.J. (1999). *Appl. J. Cryst.* 32, 837.
- Ferri, C., Verlag, Stuttgart (1978). *Reaktionen der organischen Synthese*. (Editör: G. Thieme), 974s.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J.S., Logue, M.W. (2001). *Organik Kimya*. (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar), Ankara: Güneş Kitabevi, 1170 s.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I. (1993). Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews*, 126, 1-69.
- Harker, D. and Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1, 70-75.
- Hirshfeld, F. L. (1977). “Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities”, *Theoretica Chimica Acta* 44(2), 129–138.
- James, R. W., Bragg, S. L. and Bragg, W. L. (1948). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. Bell, London.
- Jayashree, Y., Nandini, V. A. and Tonannavar, J. (2010). Hydrogen bond, dimerization and vibrational modes in 2-chloro-3-hydroxybenzaldehyde and 3-chloro-4-hydroxybenzaldehyde from vibrational and ab initio studies. *Spectrochimica Acta Part A*. 77, 1025-1033.
- Kittel, C., McEuen, P. and McEuen, P. (1976). *Introduction to solid state physics*. Wiley New York.
- Köksal, F., Dinçer, M., Altunbaş, M. ve Başaran, E. (1999). *Katıhal Fiziği*. İstanbul: Literatür Yayınları.
- Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E., Szady, A. (1997). Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(49), 9399- 9404.
- Layer, R.W. (1963). *The Chemistry of Imines*, *Chemical Reviews*, 63(5)
- Macrae, C.F. Edgington, P.R. McCabe, P. Pidcock, E. Shields, G.P. Taylor, R. Towler M. and J. van de Streek, (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- McKinnon, J. J., Spackman, M. A. and Mitchell, A. S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallographica*, B60(6), 627-668. doi: 10.1107/S0108768104020300.
- McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. and Spackman, M. A. (1998). Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals. *A European Journal*, 4(11),

2136-2141. doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AIDCHEM2136>3.0.CO;2-G.

- Moroz, Y. S., Demeshko, S., Haukka, M., Mokhir, A., Mitra, U., Stocker, M., Müller, P., Meyer, F. & Fritsky, I. O. (2012). *Inorg. Chem.* 51, 7445–7447.
- Moroz, Y. S., Szyrwił, Ł., Demeshko, S., Kozłowski, H., Meyer, F. & Fritsky, I. O. (2010). *Inorg. Chem.* 49, 4750–4752.
- Moroz, Y. S., Kulon, K., Haukka, M., Gumienna-Kontecka, E., Kozłowski, H., Meyer, F. & Fritsky, I. O. (2008). *Inorg. Chem.* 47, 5656–5665.
- Ogawa, K., Harada, J. (2003). Aggregation controlled proton tautomerization in a salicylideneanilines. *Journal of Molecular Structure*, 647(1-3) 211-216s.
- Omar, M. A. (1975). *Elementary solid state physics: principles and applications*. Pearson Education India, India.
- Petek, H. (2004). Tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle $C_{23}H_{13}N_2O$, $C_{21}H_{14}N_2O$, $C_{28}H_{14}N_4O_2S$ ve $C_{22}H_{18}Cl_2N_4$ moleküllerinin kristal yapı çözümü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B. & Bartl, F. (2009). *Curr. Org. Chem.* 13, 124–148.
- Schiff, H. (1864). *Ann. Chem. Pharm.* 131, 118–119.
- Sheeja, S. R., Mangalam, N. A., Kurup, M. P., Mary, Y. S., Raju, K., Varghese, H. T. and Panicker, C. Y. (2010). Vibrational spectroscopic studies and computational study of quinoline-2-carbaldehyde benzoyl hydrazone. *J. Mol. Struct.* 973, 36–46.
- Sheldrick, G.M. SHELXL17/1, (2017). Program for the Refinement of the Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.
- Spackman, M. A. and Byrom, P. G. (1997). A novel definition of a molecule in a crystal. *Chemical Physics Letters*, 267(3-4), 215-220. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
- Stoe and Cie (2002). X-Area and X-RED32. Stoe and Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G.H. and Jensen, L.H. (1989). *X-ray Structure Determination*. John Wiley and Sons, 453p., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Şahin, Z., Işık, Ş. (2012). 2-Chloro-4-[(E)-[(4-chlorophenyl)imino]-methyl]phenol. *Acta Crystallographica Section E*
- Şen, F. (2018). 4-(3-metil-3-fenilsiklobütül)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil) tiyazol'un Sentezi, Karakterizasyonu, Kristalografik Yapısı ve Hirshfeld Yüzeyinin İncelenmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 8(1), 157-168. doi: 10.21597/jist.407864.
- Şen, F. (2015). Siklobütan içeren bazı bileşiklerin kristal, moleküler ve spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi. Doktora tezi, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 231 s.
- Turner, M. J. McKinnon, J. J. Wolff, S.K. Grimwood, D.J. Spackman, P.R. Jayatilaka, D. and Spackman, M.A. (2017). *CrystalExplorer17*, University of Western Australia.
- Uyanık, C. (2011). *X-ışınları Kristalografisi*. Edirne: Trakya Üniversitesi.
- Williams, D.R. (1972). *Metals, Ligands and Cancer*. *Chemical Reviews*, 72(3) 203-213.
- Zhao, L., Weng Ng, A. (2010). 1-(4-[(E)-5-Chloro-2-hydroxybenzylidene] amino)phenyl)ethanone oxime. *Acta Crystallographica Section E*

Zhang, X. (2010). Crystal structure of 4-chloro-2-[(2,4-dimethylphenylimino)-methyl]phenol, C₁₅H₁₄ClNO.

Zhang, X. (2010). Crystal structure of 2-bromo-4-chloro-6-[(2,4-dimethylphenylimino)methyl]phenol, C₁₅H₁₃BrClNO.



ÖZ GEÇMİŞ

Erbil DAĞDELEN, Çorum Fatih Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 2016 yılında OMÜ Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon Eğitim Sertifikası'nı aldı. 2018 yılında OMÜ LEE Fizik Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına girdi. 23-27 Eylül 2019 TÜBİTAK Bilimsel Araştırmalar'da X-Işınları Analiz Teknikleri-II Sertifikası'nı almaya hak kazandı.

26.07.2021

İletişim Bilgileri

ORCID ID: [0000-0003-3164-4178](https://orcid.org/0000-0003-3164-4178)

Yayımlanmış Çalışmalar:

1. Dağdelen, E., Kansız, S., Çiçek, C., Ağar, E., Kazak, C. (2019). (E)-2-kloro-4-((p-tolilimino)metil)fenol'un Kristal Yapısı ve Hirshfeld Yüzey Analizi. 25. Yoğun Madde Fiziği, Ankara Toplantısı. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.