

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



**DÖRT DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK
SENTEZLENEN DEMİR KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL
YAPILARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUKET ŞAFAK

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

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



**DÖRT DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK
SENTEZLENEN DEMİR KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL
YAPILARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUKET ŞAFAK

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Buket ŞAFAK tarafından hazırlanan “DÖRT DIŞLI SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK SENTEZLENEN DEMİR KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPILARININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 10.07.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Üye
Doç. Dr. Figen Kurtuluş

Üye
Yrd. Doç. Dr. Tayfun Uzunoğlu


.....

.....

.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi tarafından BAP 2010/21 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**DÖRT DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK
SENTEZLENEN DEMİR KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL
YAPILARININ İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BUKET ŞAFAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2012**

Bu çalışmada, BS1 [$C_{44}H_{58}Fe_2N_4O_{12}$], BS2 [$C_{43}H_{52}Fe_2N_4O_{10}$] ve BS3 [$C_{36}H_{32}Cl_4Fe_2N_4O_5$] metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komplekslerin kristal yapısı x-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. BS1 kompleksi monoklinik kristal sisteminde, $P2_1/c$ uzay grubunda, $a=10.3091 \text{ \AA}$, $b=18.5618 \text{ \AA}$, $c=11.3260 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.938^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2134.77 \text{ \AA}^3$, $Z=2$ birim hücre parametrelerinde, BS2 kompleksi monoklinik kristal sisteminde, $P2_1/n$ uzay grubunda, $a=12.7184 \text{ \AA}$, $b=19.3444 \text{ \AA}$, $c=17.7457 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.152^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=4310.4 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ birim hücre parametrelerinde ve BS3 kompleksi triklinik kristal sisteminde, $P-1$ uzay grubunda, $a=7.4543 \text{ \AA}$, $b=10.8357 \text{ \AA}$, $c=12.0391 \text{ \AA}$, $\alpha=70.115^\circ$, $\beta=84.819^\circ$, $\gamma=87.802^\circ$, $V=910.7 \text{ \AA}^3$, $Z=1$ birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Schiff bazı, iki çekirdekli demir(III) kompleksi, kristal yapı.

ABSTRACT

SYNTHESES, THE INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURE POLYNUCLEAR IRON METAL COMPLEXES DERIVED FROM QUADRODENTATE SCHIFF- BASE LIGAND

MSC THESIS

BUKET SAFAK

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. HULYA KARA SUBASAT)

BALIKESIR, JULY 2012

In this thesis, BS1 [$C_{44}H_{58}Fe_2N_4O_{12}$], BS2 [$C_{43}H_{52}Fe_2N_4O_{10}$] ve BS3 [$C_{36}H_{32}Cl_4Fe_2N_4O_5$] metal complexes have been prepared and characterized. The crystal structures of these complexes are determined by the x-ray diffraction method.

BS1 complex crystallize in monoclinic, space group $P2_1/c$, $a=10.3091 \text{ \AA}$, $b=18.5618 \text{ \AA}$, $c=11.3260 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.938^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2134.77 \text{ \AA}^3$, $Z=2$, BS2 complex crystallize in monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=12.7184 \text{ \AA}$, $b=19.3444 \text{ \AA}$, $c=17.7457 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.152^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=4310.4 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ and BS3 complex crystallize in triclinic, space group $P-1$, $a=7.4543 \text{ \AA}$, $b=10.8357 \text{ \AA}$, $c=12.0391 \text{ \AA}$, $\alpha=70.115^\circ$, $\beta=84.819^\circ$, $\gamma=87.802^\circ$, $V=910.7 \text{ \AA}^3$, $Z=1$, respectively.

KEYWORDS: Schiff base , dinuclear Fe(III) complex, crystal structure.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Kristal Yapı Analizi	3
2.2 Kristalde Kırınımına Uğrayan X-Işını Şiddetlerinin Ölçülmesi	8
2.3 Şiddet Ölçme Yöntemleri.....	11
2.4 Bragg Yansıma Şiddet Verilerine Uygulanan Düzeltme Faktörleri	11
2.4.1 Geometrik Düzeltme Faktörleri	12
2.4.2 Fiziksel Düzeltme Faktörleri.....	13
2.5 Doğrudan Yöntemler.....	17
2.6 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması.....	18
2.7 Fark Fourier Yöntemi.....	18
2.8 En Küçük Kareler Yöntemi.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1 İncelenen Metal Komplekslerinin Kristallendirilmesi	22
3.1.1 BS1 Kompleksinin Eldesi	22
3.1.2 BS2 Kompleksinin Eldesi	23
3.1.3 BS3 Kompleksinin Eldesi	24
3.2 X-Işını Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	26
4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümlenmeleri.....	26
4.1.1 BS1 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	26
4.1.2 BS2 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	29
4.1.3 BS3 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	33
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	38
6. KAYNAKLAR	39
7. EKLER.....	42
EK A	42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Birbirine paralel kristal düzlemlerinden yansımalar.....	4
Şekil 2.2:	Difraktometrenin X, Y, Z- koordinat sistemi ve dönme eksenleri.....	10
Şekil 2.3:	Bruker SMART CCD difraktometresi.....	11
Şekil 2.4:	Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.....	15
Şekil 2.5:	K skala faktörünün bulunması.....	17
Şekil 3.1:	BS1 kompleksinin sentez şeması.....	23
Şekil 3.2:	BS2 kompleksinin sentez şeması.....	24
Şekil 3.3:	BS3 kompleksinin sentez şeması.....	25
Şekil 4.1:	BS1 kompleksinin moleküler yapısı.....	27
Şekil 4.2:	BS1 kompleksinin a eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.....	27
Şekil 4.3:	BS2 kompleksinin moleküler yapısı.....	31
Şekil 4.4:	BS2 kompleksinin a eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.....	31
Şekil 4.5:	BS3 kompleksinin moleküler yapısı.....	35
Şekil 4.6:	BS3 kompleksinin a eksenini boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.....	35

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: BS1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	28
Tablo 4.2: BS1 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	29
Tablo 4.3: BS2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	32
Tablo 4.4: BS2 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	33
Tablo 4.5: BS3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	36
Tablo 4.6: BS3 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	37
Tablo A.1: BS1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	42
Tablo A.2: BS1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	44
Tablo A.3: BS2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	46
Tablo A.4: BS2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	48
Tablo A.5: BS3 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	50
Tablo A.6: BS3 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	51

SEMBOL LİSTESİ

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

ÖNSÖZ

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

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada Fe geçiş metali bulunduran Schiff bazı komplekslerinin sentezlenmesi, x-ışını kırınım yöntemiyle kristal yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri, renkli maddelerdir. Bu nedenle boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyar madde olarak kullanılmaktadır [1]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [2]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde, polimerler için antistatik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılmaktadır.

Sentezlenen tek kristalin x-ışını kırınımı ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmektir. Bu resme dayanarak yapıdaki tüm atomların konumları bilindikten sonra, atomlar arası mesafe (bağ uzunlukları), bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler (düzlem denklemleri), düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi ilgilenilen moleküler geometriye ait diğer özellikler de hesaplanabilir. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gerekir. Molekülün "kimliği" tespit edildikten sonra, molekül, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilir veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal v.b. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir [3,4].

Tüm bitkilerin, hayvanların ve insanların yaşamak için demire ihtiyaçları vardır. Her yaşam hücresinde, eser miktarda demir bulunmaktadır. İnsan vücudundaki toplam demir miktarı yaklaşık 2-5 gram arasında olup, kişideki hemoglobin miktarına göre değişebilmektedir. İnsanlarda en büyük demir yüzdesi kırmızı kan hücrelerinde bulunur. Canlı vücudunda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobin bir demir kompleksidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir. Kaslarda ve dokularda küçük miktarlar halinde bulunur [12].

Demirin allotropik özellikleri alaşımların meydana gelmesinde ve sıcak şekillendirmede çeliklerin ısıl işlemlere elverişlilik özelliklerinde önemli rol oynarlar. Demir transisyon metali olup, oldukça kolay kompleks oluşturur [13]. Bu nedenle, demirin en belirli fiziksel özelliği, bir manyetik alan veya elektrik akımı tesiriyle manyetik olabilmesidir ki, bu özellik kobalt ve nikel gibi diğer metallere nazaran çok üstündür. Karbon, kobalt ve nikel gibi elementlerin mevcudiyeti, demirin manyetik olabilme gücünü artırır. Demir oksitleri; boya endüstrisinde pigment olarak, çelik sanayinin ana hammaddesi olarak ve inşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılır.

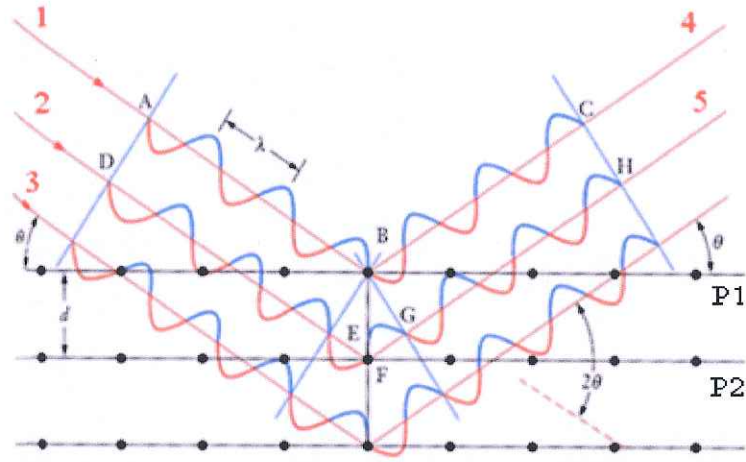
Bu tez çalışmasının ilk kısmında, iki çekirdekli BS1, $[(Fe(OMe)L1)_2.(OMe)]$, (L1=N,N'-bis(5-Metoksi Salisilaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan), BS2, $[(FeL2)_2O](OMe)$, (L2=4-Metoksi Salisilaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan), BS3, $[(FeL3)_2O]$, (L3=N,N'-bis(5-klorosalisilaldehit)-2,2-dimetil-1,3 diaminopropan) şeklinde oksijen köprülü dört dişli Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin önce tek kristalleri elde edilmiştir. Daha sonra bu komplekslerin tek kristalleri kullanılarak x-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapıları çözülmüştür. Yani kristal sistemleri, uzay grupları, atomların birim hücre içindeki konumları, ısısız titreşim hareketleri, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları çok duyarlı olarak bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapı Analizi

Kristal yapının, atomların veya atom gruplarının bir hacim içerisinde belirli bir düzene sahip olarak dizilmesi sonucunda ortaya çıktığını söyledikten sonra, şüphesiz ilk düşünülecek soru onları nasıl görebileceğimizdir. Burada en çok yararlanacağımız fiziksel yöntem kırınımdır. Kırınımı ilerleyen dalgaların, önlerine çıkan dalga boyları ile kıyaslanabilecek genişlikteki engellerden geçince, geliş doğrultularından sapmaları şeklinde basit olarak tanımlayabiliriz. Kırınım kristal fiziği çalışmalarında, bazen doğru bir tanımlama olmasa da yansıma veya saçılma şeklinde de isimlendirilebilir. Kırınım yönteminden yararlanarak sağlanan gelişmelerin ilk adımları yirminci yüzyılın başlarında atılmaya başlamış ve Max von Loue'nin, bir kırınım ağının güneş ışınlarını kırınıma uğratmasına benzer şekilde, kristalin de x-ışınlarını kırınıma uğrattığını bulması ile kristal yapı içerisindeki atomların incelenmesi yolu ortaya çıkmıştır. Böylece, yalnız kristal yapıyı oluşturan birim hücrenin özelliklerini değil, atomların kristal içerisindeki yerleşim düzenini, kristal yapı bozukluklarını, kristalde ortaya çıkan zorlanmaları, kristal içerisinde bulunabilecek safsızlık atomlarını ve benzeri pek çok ayrıntıyı inceleyebilmekteyiz. Sonuç olarak, x-ışınlarının kristal içerisindeki kırınımının, bize kristalin iç dünyasını öğrenmemize yarayan çok önemli bir metod verdiğini söyleyebiliriz.

X-ışını kırınım deneyleri sürerken, W. L. Bragg x-ışını kırınımının olağan yansımaya olan benzerliğine dikkat etti ve kırınım için örgüdeki düzlemlerden yansımada olduğu gibi basit bir bağıntı elde etti. Bağıntıyı tanımlamak için P_1 ve P_2 paralel düzlemlerinin üzerine düşen bir x-ışını demetini düşünelim. Gelen 1. ve 2. ışınlar düzlemlerle θ açısı yapar. B'deki elektronlar gelen demetin titreşen elektrik alanı tarafından titreşmeye zorlanır ve titreşen yükler olarak tüm yönlerde ışın yaparlar. Özel bir durum için, ikincil 4 ve 5 demetleri de paralel düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde yansiyacaktır. Eğer dalgalar bu ışınlarla temsil edilebiliyorsa, kırılan demet en büyük şiddete sahip olacaktır.



Şekil 2.1: Birbirine paralel kristal düzlemlerinden yansımalar.

B den E ve G ye çizilen diklere göre, $\hat{E}BF$ ve $\hat{G}BF$ açıları θ 'ya eşittir. Bu sebeple $EF=FG$ olacaktır. 4 ve 5 dalgalarının tepe-tepe uzaklıkları düşünüldüğünde ise yol farkı;

$$EF+FG=2EF \quad (2.1)$$

olacaktır. n 'in bir tamsayı olduğu ve şekilden de $EF=d\sin\theta$ de göz önüne alındığında,

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

olarak Bragg yasası elde edilir. Yansıma süreci, sabit kristal düzlemleri ile θ açısı yapan gelen ve yansıyan demetler cinsinden bu şekilde tanımlanabilir. Kısaca, tek renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde o kristalin atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem x-ışınının yalnızca küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısına uygun değerlerde meydana gelir. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve gelen ışının dalga boyuna bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim yapacak şekilde üst üste geldikleri zaman kırınım oluşur. Bragg Kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodik yapılanmanın sonucudur ve örgü noktalarını dikkate alır. Örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen burada önemli değildir. Bu düzen yalnızca ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde bağıl etkiye sahiptir. Hemen görülebileceği gibi, Bragg yansıması, $\lambda \leq 2d$ olması durumunda söz konusudur. Bu sonuç, aynı zamanda, neden görülebilir ışın kullanamadığımızın da bir açıklamasını vermektedir. Elektronlar, atomu çeviren

bir yük bulutu olduğundan, atomdan saçılmayı bir bütün olarak düşündüğümüz zaman yük bulutunun değişik bölgelerinden saçılan demetler arasındaki faz farkını da hesaba katmamız gerekir. Tek bir elektron düşünelim ve elektronun üzerine

$$u = Ae^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - wt)} \quad (2.3)$$

düzlem dalgası gelsin. Burada A genlik, $k_0=2\pi/\lambda$ olan dalga vektörü ve w açısal frekanstır. Elektronun saçtığı küresel dalga ise

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{D} - wt)} \quad (2.4)$$

olacaktır. Burada f_e elektronun saçma derecesi olarak bilinen bir parametre, D değerlendirilen alandaki söz konusu elektrondan olan radyal uzaklık, k ise saçılan dalgaların dalga vektörüdür. Saçılan dalgaların genliğinin tüm küresel dalgaların paylaştığı bir özellik olarak, aradaki uzaklıkla beraber, 1/D şeklinde azaldığı görülmektedir.

Şimdi ise, gelen dalganın iki elektronla etkileştiğini düşünelim. Bu durumda iki elektrondan saçılan küresel dalgalar arasında bir faz farkı olacaktır. O halde, bu kez saçılan dalgayı temsil eden dalga denklemi

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i[\vec{k} \cdot \vec{D} + (\vec{k} \cdot \vec{D} + \delta)]} \quad (2.5)$$

olarak elde edilir. Burada δ faz farkıdır. δ için şu ifadeyi yazabiliriz:

$$\delta = \vec{s} \cdot \vec{r} \quad (2.6)$$

Burada r, 1. elektrona bağıl olarak ikinci elektronun yarıçap vektörü, s ise saçılan dalgaların doğrultusundaki birim vektördür. Bunları da göz önüne alarak iki elektronlu sistemden saçılan dalgaların denklemini

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} \left[1 + e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}} \right] \quad (2.7)$$

şeklinde yazabiliriz. Orijini 1. elektronun olduğu noktadan alıp keyfi bir noktada seçtiğimizi düşünelim;

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} \left[e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_2} \right] \quad (2.8)$$

olacaktır. r_1 ve r_2 , 1. ve 2. elektronların konum vektörleridir. Bu bağıntının keyfi sayıda elektrona genişletilmesi sonucu aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} \sum_1 e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_1} \quad (2.9)$$

Burada r_1 , 1. elektronun konum vektörüdür. Toplam saçma faktörü ise ayrı ayrı saçma faktörlerinin toplamıdır.

$$f = f_e \sum_1 e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_1} \quad (2.10)$$

Saçılan demetin şiddeti I , saçma alanının büyüklüğünün karesi ile orantılıdır.

$$I \propto |f|^2 = f_e^2 \left| \sum_1 e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_1} \right|^2 \quad (2.11)$$

Saçılma sürecindeki önemli başka bir konu da saçılmadaki uyum özelliğidir. Bu özellik saçıcıların birbiri ile olan faz ilişkilerini koruduklarının bir göstergesidir. Yani kısmi ışınlar arasındaki girişimden bahsedebiliriz. Tersine, eğer saçıcılar rastgele titreşiyorsa, kısmi ışınlar girişim yapmaz ve dedektördeki şiddet basite, kısmi şiddetlerin toplamı olabilir. N toplam saçıcı sayısı olmak üzere,

$$I \propto N f_e^2 \quad (2.12)$$

olur. Bölüm başından beri söz edilen elektron için saçma f_e 'nin değeri, elektromanyetizma ile ilgili kaynaklarda verildiği şekli ile

$$f_e = \left[(1 + \cos^2 2\theta) / 2 \right]^{1/2} r_e \quad (2.13)$$

olarak bilinir. Burada r_e 10^{-15} m mertebesindeki, elektronun yarıçapıdır.

Kristallerle etkileşen x-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınıma uğrayan x-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Birim hücredeki atomların konumları kristal örgüde \vec{r} örgü vektörü olan

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.14)$$

ile, ters örgüde ise \vec{s} ters örgü vektörü ile

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.15)$$

şeklinde gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{s}} \quad (2.16)$$

şeklinde olacaktır, burada f_A , A atomunun atomik saçma faktörüdür. Kristaldeki saçılmanın toplam genliği, F_{hkl} 'yi birim hücresinde N atom bulunan bir kristal için yazarsak;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (2.17)$$

olur. Burada, F_{hkl} birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup kristal yapı faktörü olarak adlandırılır.

Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenler bir faz vektörü diyagramında açıkça görülebilir. Kristal yapı faktörü gerçel ve sanal bileşenlerine ayrılarak şu şekilde yazılabilir.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.18)$$

Burada,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \bar{r}_j \bar{s} \quad (2.19)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \bar{r}_j \bar{s} \quad (2.20)$$

F_{hkl} kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı,

$$\varphi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilir.

Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddeti genliğin, dolayısı ile kristal yapı faktörünün karesi ile orantılı olduğundan, (2.18) eşitliğinden,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.22)$$

olur. (2.19) ve (2.20) dikkate alındığında şiddet ifadesi için,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi (\bar{r}_i - \bar{r}_j) \bar{s} \quad (2.23)$$

2.2 Kristalden Kırınımına Uğrayan X-Işını Şiddetlerinin Ölçülmesi

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

Kappa geometrisinde, doğrultuları difraktometre merkezinde kesişen üç dönme eksenini vardır. Tek kristalin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kappa bloğu ile desteklenen \emptyset eksenini üzerindedir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kapa eksenini etrafında döndürülebilmektedir. Omega eksenini ile kappa eksenini arasındaki α açısı yaklaşık 50° dir. Kappa ve \emptyset eksenleri arasındaki açı da yaklaşık 50° dir. Bundan dolayı, gonyometre 0° den başlayarak 100° lik bölge içerisindeki tüm yönlerle hareket edebilmektedir.

Gonyometre başlığının merkezinden x-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör X-eksenini olarak tanımlanmıştır. Z- eksenini, ω eksenini boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-eksenini ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar (Şekil 2.2).

Difraktometre, gonyometre başlığına ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan 2θ eksenini de içermekte olup, 2θ eksenini ω eksenini ile çakışmaktadır.

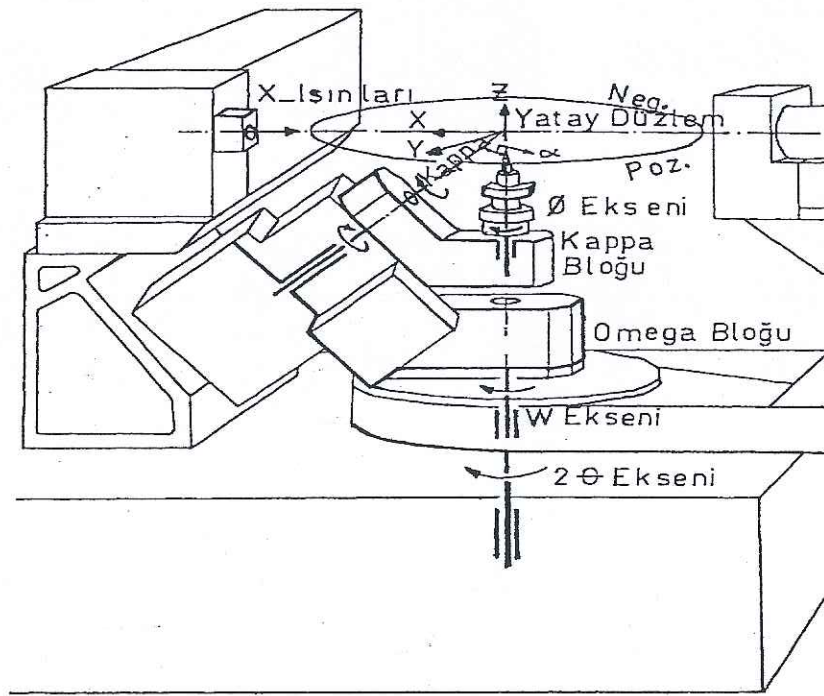
Bir tek kristal x-ışını difraktometresi dört temel parçadan oluşmaktadır. Bunlar, gonyometre, monokromatör, x-ışını kaynağı ve dedektördür. Gonyometre kristalin değişik açılarda dönebilmesi için difraktometrelerde bulunan bir sistemdir.

X-ışını kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalga boylu ışınlar ile yapılmalıdır.

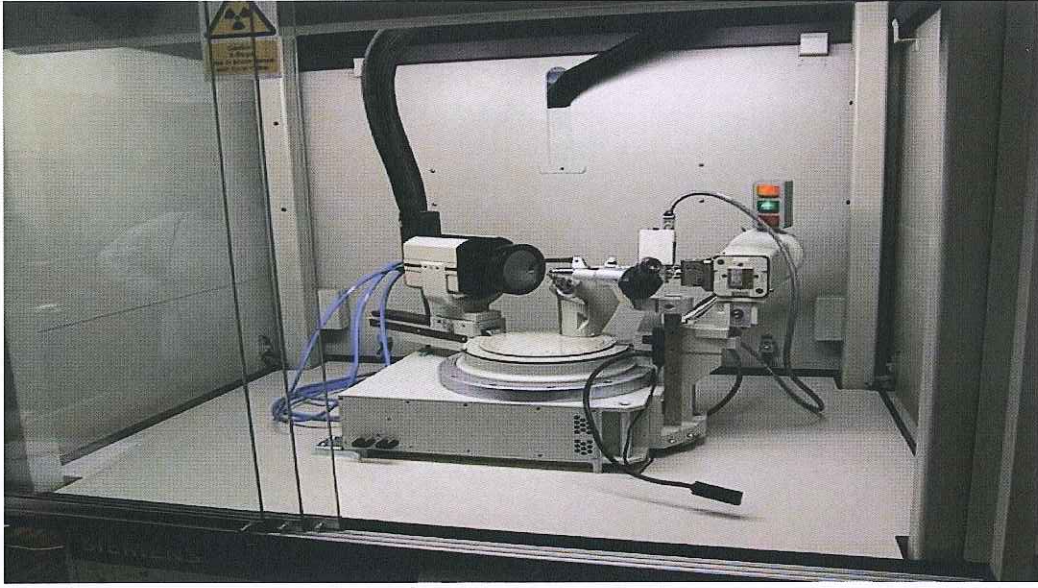
Belirli bir voltajın üzerinde çalıştırılan x-ışınları tüpü, tek dalga boylu ışınlar içermez. Bu istenmeyen bir durumdur. Bir kırınım deneyinde kullanılacak en saf ışımaya, kendisi kırınımına uğramış ışımadır. Çünkü tamamen tek dalga boyludur. Eğer bir monokristal, bir x-ışını tüpünün verdiği genel ışımayı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

X-ışını tüpü havası boşaltılmış ve bir ucundaki anodu, diğer ucundaki katotdan izole eden cam ampul şeklindedir. Soğutma işlemi kapalı devre su sistemi ile yapılmaktadır.

Uygun Bragg koşulunu sağlayan x-ışınlarının şiddetleri dedektör yardımıyla ölçülür. Bragg koşulunu sağlamak için dönen kristal dönen sayaç yöntemi kullanılır. Ayrıca bu yöntem kristalin tüm yüzeylerinden yansıyan ışınların şiddetlerini elde etmek için de kullanılır. Böylece kristalin tüm yüzeyleri taranmış olur. Dedektörün kristalden uzaklığı önemlidir. Bilindiği gibi yansıyan x-ışınları hava içerisinde geçerek dedektöre ulaşmaktadır. Bu süreçte x-ışınları hava tarafından soğurulur. Bu da ölçülen x-ışını şiddetlerini etkiler. Bu durumu önlemek için dedektör, kristalin hareketini engellemeyecek minimum uzaklıkta seçilmelidir.



Şekil 2.2: Difraktometrenin X, Y, Z- koordinat sistemi ve dönme eksenleri.



Şekil 2.3: Bruker SMART CCD difraktometresi.

2.3 Şiddet Ölçme Yöntemleri

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır. Bu yöntemler aşağıda belirtildiği gibidir.

i- Duran kristal duran sayaç yöntemi: (hkl) yansıma konumu ayarlanarak yansıyan x-ışını şiddeti 2θ konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır. Böylece ilk yansılardan birim hücre parametreleri elde edilir.

ii- Dönen kristal duran sayaç yöntemi (ω taraması): Kristal difraktometrenin ω ekseninde yansıma konumundan geçerken yansıyan demetler 2θ konumundaki duran sayaçlarla sayılır.

iii- Dönen kristal dönen sayaç yöntemi (ω - 2θ taraması): Kristal ω ekseninde belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketini 2:1 oranında dönen sayaç 2θ konumundaki yansımaları sayar.

Bu tez çalışmasında dönen kristal dönen sayaç yöntemi ile şiddet verileri toplanmıştır.

2.4 Bragg Yansıma Şiddet Verilerine Uygulanan Düzeltme Faktörleri

Kristalden kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminde kırınımına uğrayan x ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.24)$$

ile verilir. Eşitlikte,

K : Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L : Lorentz faktörü

P : Kutuplanma faktörü

T : Debye- Waller sıcaklık faktörü

A : Soğurma katsayısı

$|F_{hkl}|$: Yapı faktörünün genliğidir.

Şiddeti etkileyen bu faktörlerden her biri için şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Denklem (2.24)'den görüldüğü gibi, ölçülen şiddet verilerinin kristal yapı analizinde kullanılabilmesi için, ölçülen şiddet verilerine düzeltmeler yapılması gerekir. Bu düzeltmeler, geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri olarak iki gruba ayrılır.

2.4.1 Geometrik Düzeltme Faktörleri

Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Kırınım deneyleri sırasında kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemler yansıma konumuna gelir ve düzlemlerden saçılan x-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Her bir düzlemin yansıma konumunda kalma süresi, yansıma açısına bağlı olarak değişmektedir. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürelerde kalması, x-ışını kırınım şiddetlerinin gerçek değerlerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu durumda, ölçülen x-ışını kırınım şiddetlerine ölçüm tekniğine bağlı olarak Lorentz düzeltmesi uygulanır. Difraktometre tekniği ile yapılan x-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.25)$$

denklemiyle ifade edilir [6].

Kutuplanma Faktörü

Kristalden yansıyan x-ışınları 2θ saçılma açısına bağlı olarak kutuplanmıştır. Bu kutuplanma, şiddette bir azalmaya neden olur. J. J. Thomson' a göre bir elektrondan saçılan x-ışını şiddetinin elektrondan r uzaklığındaki bir noktadaki değeri;

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 P \quad (2.26)$$

eşitliğinden bulunur. Eşitlikte şiddet, saçılma açısına bağlı olarak değişmektedir. Burada,

I_0 : Gelen x-ışının şiddeti

I : Kristalden yansıyan x-ışınının şiddeti

e : Elektronun yükü

m : Elektronun kütlesi

$$P = \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \text{ kutuplanma faktörüdür.}$$

Kutuplanma faktörü, sadece θ saçılma açısına bağlı olup, şiddet ölçüm tekniğinden bağımsızdır. Şiddet üzerinde Lorentz ve kutuplanma faktörü düzeltmeleri, hesaplama tekniklerinde $(LP)^{-1}$ düzeltmesi adı altında birlikte uygulanır.

2.4.2 Fiziksel Düzeltme Faktörleri

Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetindeki bir x-ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasının nedeni, kristale gelen x-ışınlarının, kristal içindeki atomlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri ve

böylece kristal tarafından soğurulmalarıdır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. Kristalden geçen x-ışınları şiddeti, x-ışının kristali geçtikten sonraki şiddeti $I = I_0 e^{-\mu x}$ şeklinde ifade edilir. Burada,

I_0 : Kristale gelen x-ışınları şiddeti

I : Kristali geçen x-ışınları şiddeti

μ : Çizgisel soğurma katsayısı

x : Kristal içinde alınan yoldur.

Çizgisel soğurma katsayısı, tek kristalin en uygun kalınlığı ve soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bilgi verir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından hesaplanır. Çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasında x-ışınlarının dalga boyu da önemlidir. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i (\mu/\rho)_i \quad (2.27)$$

ρ_k : Kristalin yoğunluğu

P : Her bir atomun kristaldeki ağırlık yüzdesi

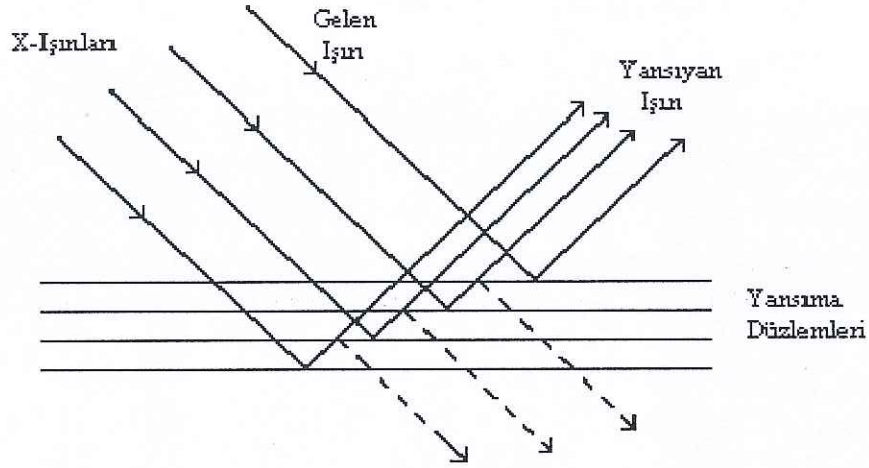
$(\mu/\rho)_i$: Kristaldeki atomların kütle soğurma katsayısıdır.

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

Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Çok düzgün ve pürüzsüz yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde sönüm faktörü de göz önüne alınmalıdır. Çünkü bu tip kristallerde x-ışını demeti kristalin birbirine paralel birkaç düzleminden yansımaya uğrayabilir (Şekil 2.4). İç düzlemlerde yansıyan x-ışınları ile birinci düzlemden yansıyan x-ışınlarının şiddetinde bir değişime neden olur. Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen x-

ışınlarının şiddeti yapıdaki atomların x-ışınlarını soğurmalarından dolayı da değişmektedir. Bunun sonucunda ölçülen şiddetlerin yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğundan dolayı sadece çok duyarlılık gerektiren araştırmalarda göz önüne alınmaktadır. Kristal yapıda sönüm etkisini azaltabilmek için, kristaldeki bu mükemmel yapı, ısıl şok gibi yöntemlerle ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.



Şekil 2.4: Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.

Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Sıcaklığa bağlı olarak ısıl titreşim hareketi yapan, kristal yapıdaki her bir atomun genel olarak, üç boyutlu bir elipsoit içinde anizotropik ısıl titreşim hareketi yaptığı kabul edilir. Aynı zamanda atomların yaptıkları bağ türü ve sayısına bağlı olarak ısıl titreşim hareketleri, atomların konumlarını değiştirdikleri için, düzlemlerden saçılan x-ışını şiddetlerini etkiler. Debye-Waller, tek bir atom içeren kübik bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak,

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.28)$$

şeklinde bulmuştur.

Denklemden,

f_0 : 0 K' deki atomik saçılma faktörü

λ : X-ışınının dalga boyu

λ : X-ışınının dalga boyu

θ : Saçılma açısı

$B : 8\pi^2 \overline{U_{\perp}^2}$,atomik saçılma faktörü

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

Ayrıca deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, hesaplanan mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleri ile orantılıdır. Skala faktörünü K ile gösterirsek, hesaplanan yapı faktörü ile ölçülen yapı faktörü arasında,

$$\overline{|F_0|^2} = K \overline{|F_c|^2} \quad (2.29)$$

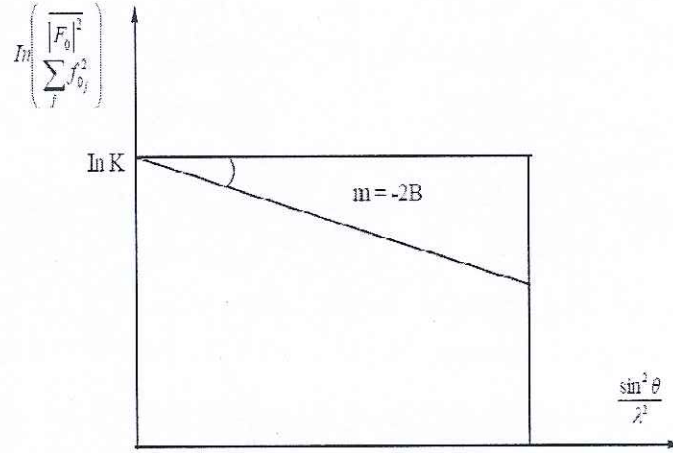
bağıntısı vardır. Burada F_0 ve F_c , sırasıyla ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleridir.

K'nın değeri

$$K = \left(\frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \right) \quad (2.30)$$

$$\ln \left(\frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir. Bu özdeşliğin sağ tarafı $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 'ye göre ifade edilirse, Şekil (2.5)'deki gibi bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden sıcaklık faktörü B, doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise, K skala faktörü bulunarak sıcaklık düzeltmeleri yapılır. Bu çalışmada kullanılan deneysel verilere sıcaklık faktörü düzeltilmesi uygulanmıştır.



Şekil 2.5: K skala faktörünün bulunması (Wilson Grafiği).

2.5 Doğrudan Yöntemler

Kristalden kırınımına uğrayan x-ışın şiddet verileri toplandıktan ve şiddet verilerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, kristal yapının çözülmesi işlemine geçilir. Yapı analizinin esas amacı, birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımını bulmaktır. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, yapı faktörüne bağlı olarak,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.32)$$

ifadesi ile verilir.

Denklem (2.32) de görüldüğü gibi, elektron yoğunluğu $\rho(x,y,z)$, yapı faktörü F_{hkl} 'nin Fourier dönüşümüdür. Deneysel olarak ölçülen şiddet değerleri ile yapı faktörleri arasında $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ bağıntısı vardır. Bu bağıntıdan, kırınımına uğrayan x-ışınları arasında faz farkı bilgisinin olmadığı görülebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi} \quad (2.33)$$

şeklinde yazılırsa (ϕ -faz farkı) kristalde kırınımına uğrayan x-ışınları arasındaki faz farkları da yapı faktörüne eklenmiş olur. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, faz farkları da dikkate alınarak tekrar yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.34)$$

ifadesi elde edilir.

Deneysel olarak sadece yapı faktörlerinin genliği olan $|F_{hkl}|$ değerleri bulunup, ϕ_{hkl} fazları bulunamadığı için, bu fonksiyon yardımı ile doğrudan atomların koordinatlarını bulamayız. Kristolografide buna faz problemi denir. Faz problemini çözebilmek için, çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Doğrudan Yöntemler de bu yöntemlerden birisidir [3]. Bu yöntemde ilk olarak uzay grubunun özelliklerinden yararlanarak güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında bazı eşitsizlikler oluşturulur. Böylece faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o kadar kolay ulaşılır. Daha sonra birkaç yansıma seçilerek bunların fazları ve başlangıç noktaları sabit tutulur. Başlangıç noktasını belirleyen bu yansımalar ve faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir. Hesaplanan fazlar başlangıç kümesini oluştururlar. Yapıdaki bilinmeyen diğer fazlar, başlangıç kümesindeki fazların olasılık yönteminden hesaplanan faz bağıntılarında kullanılmasıyla hesaplanırlar.

2.6 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması

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

2.7 Fark Fourier Yöntemi

Kristal yapıdaki eksik atomları tamamlama ve arıtım için kullanılan yöntemlerden biridir. Fark Fourier yöntemi ile konumu belirlenemeyen ya da yanlış konumda bulunan atomlar belirlenir. Fark Fourier yöntemi, bir kristal yapıya şu şekilde uygulanır. Bulunan atomların koordinatlarından hesaplanan,

$$F_h^{hes} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (2.35)$$

yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{hes} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, atomların koordinatlarında en büyük değere sahiptir. Gerçek yapıyı gösteren, x-ışını kırınım verilerinden elde edilen,

$$F_h^{göz} = |F_h^{göz}| e^{i\phi_h^{göz}} \quad (2.37)$$

yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho_{göz}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{göz} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir.

Bulunan kristal yapının, gerçek yapıdan ne kadar farklı olduğunu görmek için, deneysel verilerden elde edilen elektron yoğunluğu ile hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki farka bakılır.

$$\Delta\rho(r) = \rho_{göz}(r) - \rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_h (F_h^{göz} - F_h^{hes}) e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.39)$$

$\phi_h^{göz}$ faz değerleri elde edilemediğinden,

$$\phi_h^{göz} \approx \phi_h^{hes} \quad (2.40)$$

yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşımla, eşitlik (2.39),

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} \left(|F_h^{göz}| - |F_h^{hes}| \right) e^{-2\pi i h \cdot r + i\phi_h^{hes}} \quad (2.41)$$

şeklini alır. Eğer yapıda bir atom eksik ise, o konumda, $\rho_{hes}(r) = 0$, $\rho_{göz}(r)$ en büyük değere sahip olur ve Fark Fourier sentezi aynı konumda bir pik verir. Bu tüm kristal yapılara uygulanarak, eksik atomlar belirlenmiş olur [7]. Buna ek olarak,

atomların konumları daha duyarlı olarak belirlenip, ısısal titreşim genliklerinin hesaplanmasındaki hataların azaltılması sağlanır.

2.8 En Küçük Kareler Yöntemi

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapıldıysa ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir [6]. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine en küçük kareler yöntemi denir. Doğrudan yöntemlerle elde edilen verilerin daha duyarlı hale getirilmesi için, deneysel olarak elde edilen verilerle, hesaplanan verilerin karşılaştırılması gerekir. Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farka bakılarak, bu karşılaştırma en küçük kareler yöntemi kullanılarak yapılabilir. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır. En küçük kareler yöntemiyle yapılan arıtım ile kristal yapı tam olarak çözümlenebilir. Kristal yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra yapının doğruluk derecesinin artırılması için, arıtım işlemi yapılır. Deneysel ve teorik yapı faktörleri arasındaki farkı minimum yapmak için, arıtım işlemi yapılır. Deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin en küçük olması sağlanır. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark azaldıkça oluşturulan model yapının doğruluk derecesi artar. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır [8]. Bu yöntemde,

$$\sum_{hkl} \left(\left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right)^2 \quad (2.42)$$

ifadesi en küçük yapılmaya çalışılmalıdır.

İstenilen sonuca ne ölçüde yaklaşıldığı, geçerlilik faktörü R'den anlaşılır. R faktörü bize gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir. En küçük kareler yönteminde geçerlilik faktörünün değeri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(\left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right)^2}{\sum_{hkl} \left(\left| F_{göz}(hkl) \right| \right)^2} \quad (2.43)$$

Ağırlıklı geçerlilik faktörü ise,

$$\omega R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}} \quad (2.44)$$

şeklinde tanımlanır. Yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[\omega \left(|F_{göz}(hkl)|^2 - |F_{hes.}(hkl)|^2 \right) \right]}{(n-p)}} \quad (2.45)$$

şeklinde tanımlanan ifade "Yerleştirme Faktörü" olarak tanımlanır. Bu ifadede, n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p ise arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Yerleştirme faktörünün değerinin 1 olması beklenir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

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

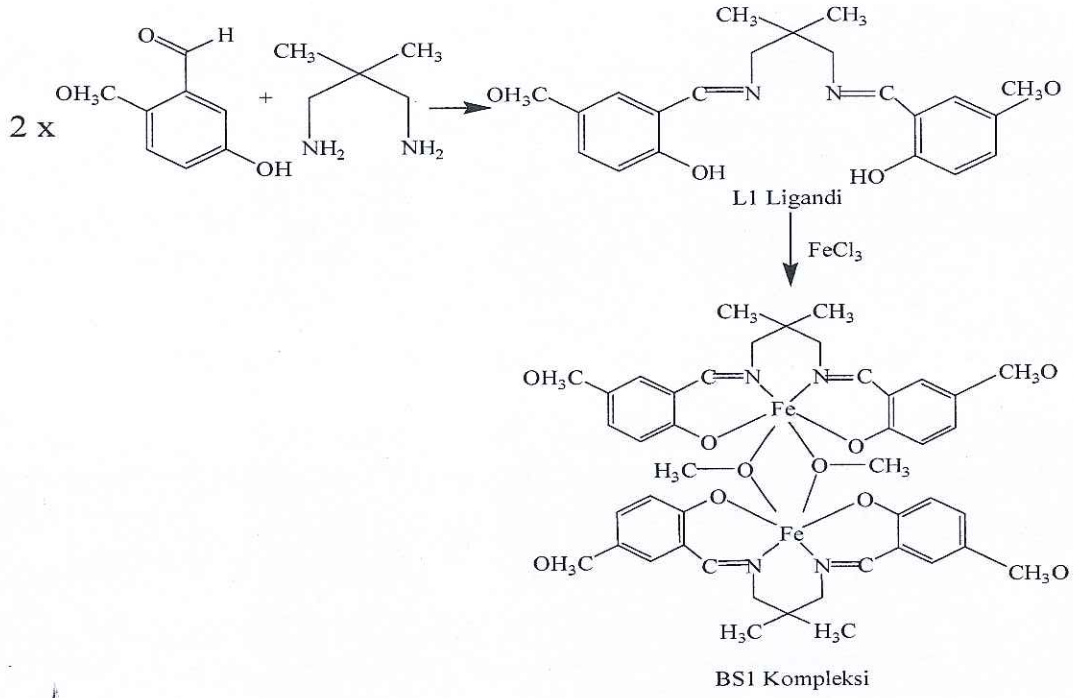
3.1 İncelenen Metal Komplekslerinin Kristallendirilmesi

3.1.1 BS1 Kompleksinin Sentezlenmesi

Birinci aşamada, dört dişli Schiff bazı L1 ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 2 mmol 5-metoksi salisilaldehit 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür, daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiye 1 mmol 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken sarı renkli dört dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olarak, iki çekirdekli demir kompleksi sentezlenmiştir. 1 mmol L1 ligandı 50 ml sıcak metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol demir(III) klorür de 20 ml sıcak metil alkolde çözülüp ilk çözeltiye eklenmiştir. Oluşan çözelti 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra siyah tek kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur.

Elde edilen BS1 metal kompleksinin 2 aşamalı sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



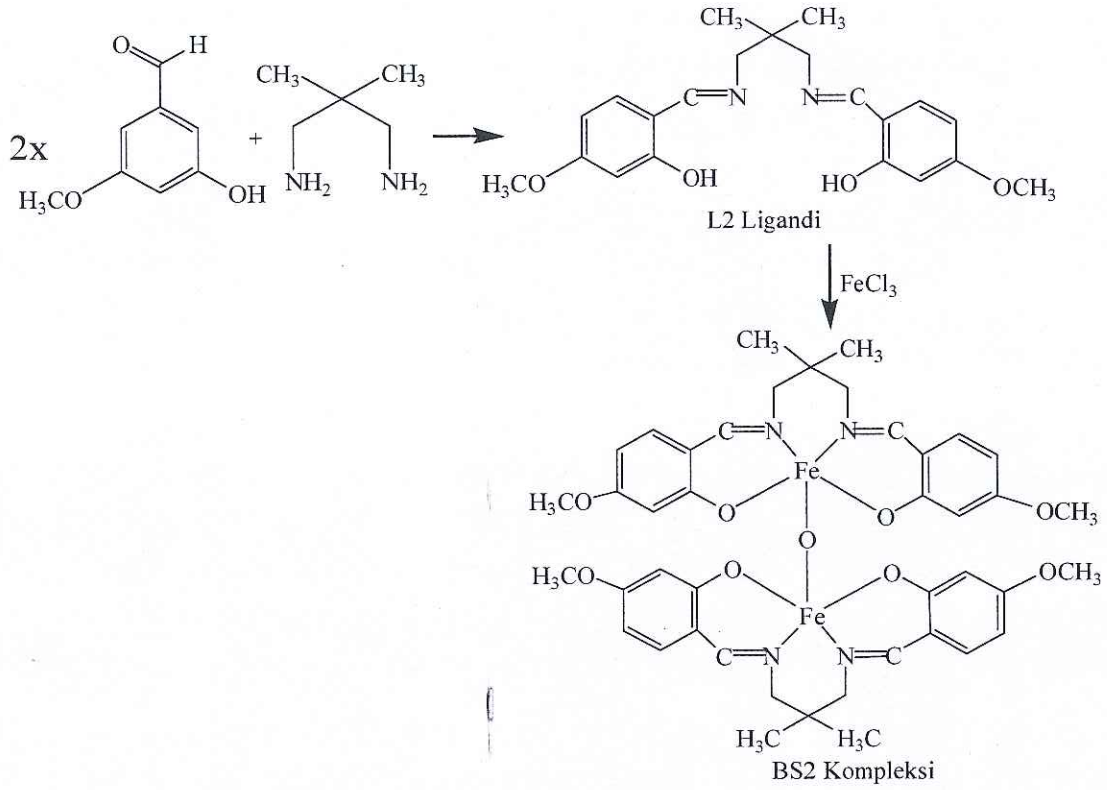
Şekil 3.1: BS1 kompleksinin sentez şeması.

3.1.2 BS2 Kompleksinin Sentezlenmesi

Birinci aşamada, dört dişli Schiff bazı L2 ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 2 mmol 4-metoksi salisilaldehit 50 mL etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiliye 1 mmol 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken sarı renkli dört dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olarak, iki çekirdekli demir kompleksi sentezlenmiştir. 1 mmol L2 ligandı 50 ml sıcak metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol demir(III) klorür de 20 ml sıcak metil alkolde çözülüp ilk çözeltiliye eklenmiştir. Oluşan çözelti 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra kahverengi tek kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur.

Elde edilen BS2 metal kompleksinin 2 aşamalı sentez şeması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

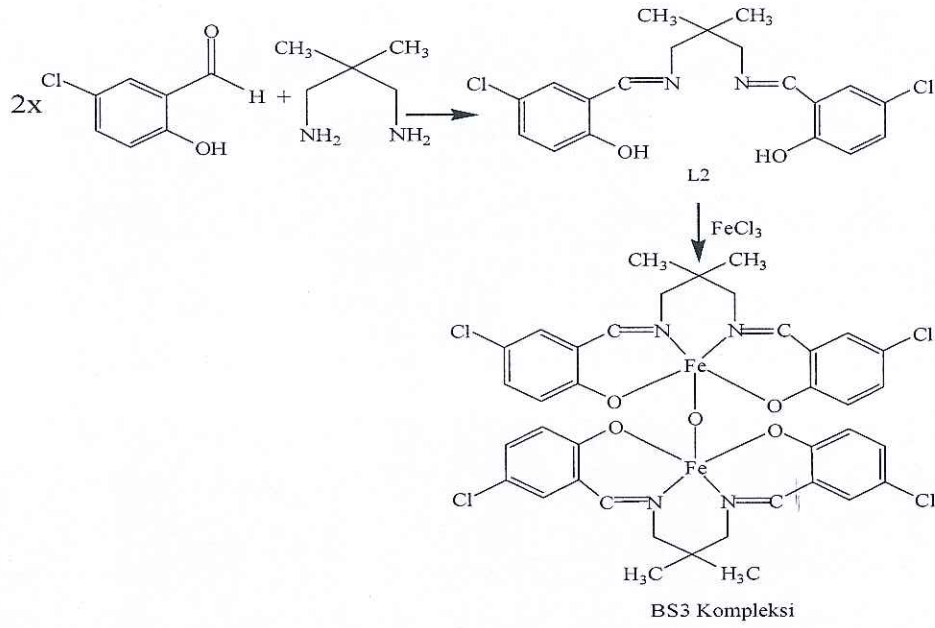


Şekil 3.2: BS2 kompleksinin sentez şeması.

3.1.3 BS3 Kompleksinin Sentezlenmesi

Birinci aşamada, dört dişli Schiff bazı L3 ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 2 mmol 5-klorosalisaldehit 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiliye 1 mmol 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken sarı renkli dört dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşama olarak, iki çekirdekli demir kompleksi sentezlenmiştir. 1 mmol L3 ligandı 50 ml sıcak metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol demir(III) nitrat 20 ml sıcak metil alkolde çözümlenip ilk çözeltiliye eklenmiştir. Oluşan çözelti 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra siyah tek kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur. Elde edilen BS3 metal kompleksinin 2 aşamalı sentez şeması Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: BS3 kompleksinin sentez şeması.

3.2 X-Işını Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen BS1, BS2 ve BS3 kodlu üç adet iki çekirdekli metal kompleksinin tek kristalleri başarı ile elde edilmiştir. Bu kristallerin x-ışını kırınımı şiddet verileri İngiltere, Bristol Üniversitesinde Bruker SMART CCD tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bu üç kristalin kristal yapıları SHELXTL [9] yapı çözümüleme programı kullanılarak, doğrudan yöntemlerle çözümlenmiştir. Kristal yapı çözümülemesinden elde edilen atomsal parametreler; atomların konum ve sıcaklık parametreleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunup ve kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri

Bu tez çalışmasında elde edilen BS1, BS2 ve BS3 komplekslerinin kristal yapı çözümleri aşağıda özetlenmiştir.

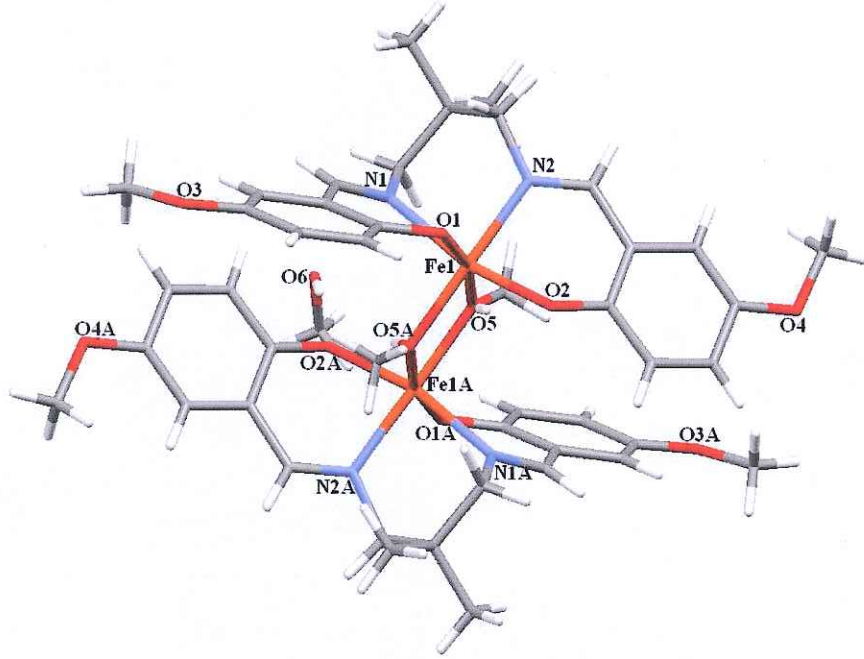
4.1.1 BS1 Kompleksinin Kristal Yapısı

BS1 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.1’de verilmektedir. BS1 kompleksinin MERCURY görünümü ise Şekil 4.2’de verilmektedir.

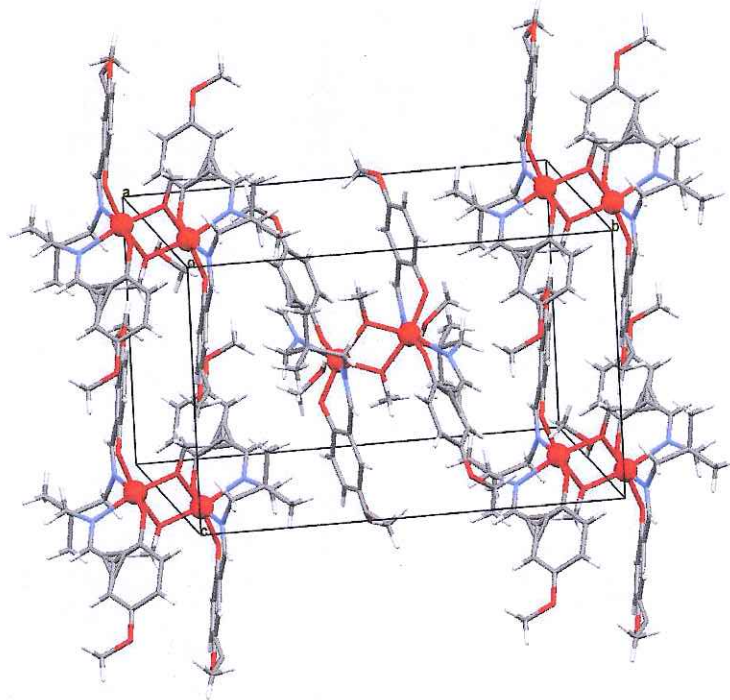
Kompleksin asimetric biriminde iki çekirdekli demir(III) molekülünün yarısı ve iki metoksi grubu bulunmaktadır. Metoksi grubunun biri demir atomuna bağlıdır. BS1 kompleksinin kristal yapı analizi, iki metoksi oksijen atomlarıyla köprülenmiş, iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 de gösterildiği gibi demir iyonları dört dişli ligandın iki azot, iki oksijen atomu ve iki metoksi oksijen atomlarıyla altılı koordinasyona sahiptir. Çok çekirdekli metal atomlarının koordinasyonları için trigonal piramit geometriden (TBP) kare bipiramit (SP) geometriye koordinasyon bozulması Addison bozulma indeksi ile belirlenmektedir. Bozulma indeksi $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ olarak tanımlanır ve burada α ve β , metal atomunun en büyük koordinasyon açılarıdır. Metal atomları için bozulma indeksi $\tau = 0$ olduğunda kare piramit geometri, $\tau = 1$ olduğunda ise ideal trigonal bipiramit geometri olarak tanımlanır [10,11]. B1 kompleksinde her bir Fe atomları için bozulma indeksi $\tau_{Fe}=0.1778$ olarak bulunmuştur. Bu durumda her iki demir(III) atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir. Demir atomları temel düzlemden (O1/N1/N2/O2) 0.741 Å kaymıştır. BS1 kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.2’de verilmektedir.

Metal ve verici atomları arasındaki bağların ortalama uzunluğu Fe-N için 2.14(11) Å ve Fe-O için 1.96(9) Å dur. Demir atomu ile metoksi köprü atomları arasındaki Fe-O ortalama bağ uzunluğu 1.99(9) Å’dur. Fe-O-Fe bağ açıları 105.28(5)°’dir ve bağ yapmayan Fe...Fe uzaklığı 3.186 Å dur. Bu değerler daha önce

rapor edilen benzer geometriye sahip çift oksijen köprülü iki çekirdekli demir(III) kompleksleriyle uyum içindedir [14].



Şekil 4.1: BS1 kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.2: BS1 kompleksinin a eksenine boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.1: BS1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	$C_{44.28}H_{58.57}Fe_4N_4O_{12}$
Molekül Ağırlığı ($g \cdot mol^{-1}$)	950.63
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve Dalga Boyu ($MoK\alpha$),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre parametreleri	$a = 10.3091 (2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.5618 (3) \text{ Å}$ $\beta = 99.938 (1)^\circ$ $c = 11.3260 (2) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi [Å^3]	2134.77(7)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Kristalin yoğunluğu ($g \cdot cm^{-3}$)	1.483
Soğurma katsayısı [mm^{-1}]	0.749
$\theta_{min}-\theta_{max}$ ($^\circ$)	2.2–27.5
h,k,l aralığı	$-13 \leq h, -24 \leq k \leq 24, -14 \leq l \leq 14$
Ölçülen yansıma sayısı	16864
Bağımsız yansıma sayısı	4911 [$R_{int} = 0.018$]
Gözlenen yansıma sayısı	4397 [$I > 2\sigma(I)$]
Arıtım Metodu	En Küçük Kareler Yöntemi
S	1.03
R1	0.027
WR ₂	0.073

Tablo 4.2: BS1 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

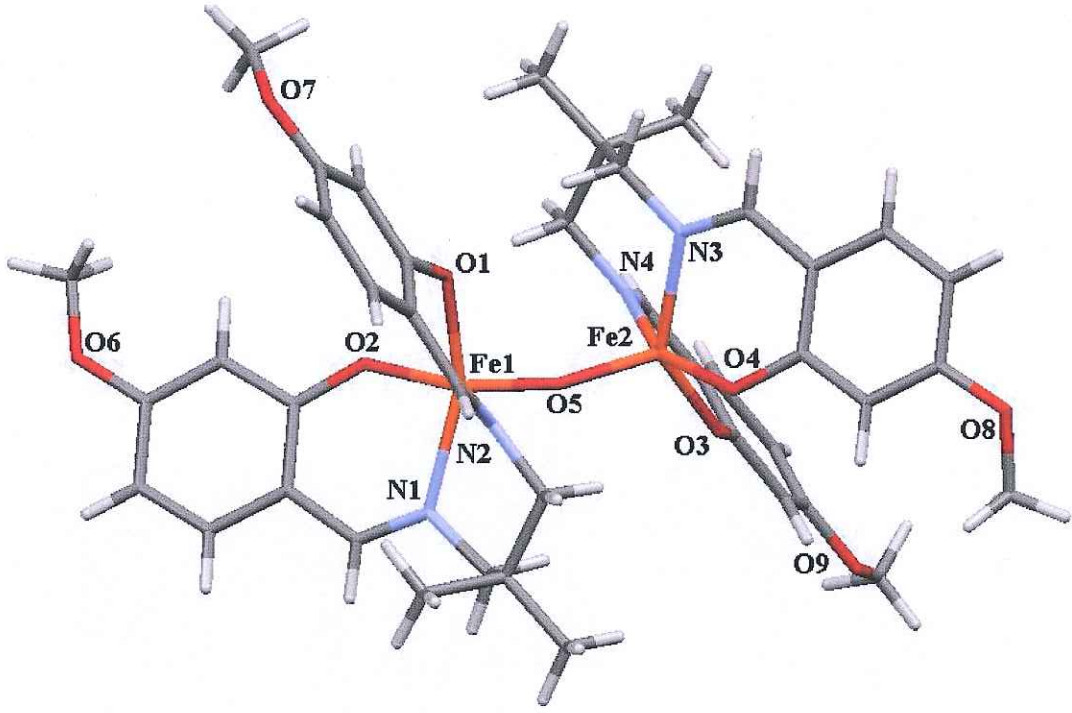
Bağ uzunlukları (Å)			
Fe1-O1	1.9329(10)	Fe1-O5A	2.0243(10)
Fe1-O2	1.9576(9)	Fe1-N1	2.1489(11)
Fe1-O5	1.9837(10)	Fe1-N2	2.1508(11)
Bağ açıları (°)			
O1-Fe1-O2	95.90(4)	O2-Fe1-O5A	92.83(4)
O1-Fe1-O5	93.53(4)	O5-Fe1-N1	95.21(4)
O1-Fe1-O5A	166.33(4)	O5-Fe1-N2	165.68(4)
O1-Fe1-N2	99.78(4)	O5-Fe1-O5A	94.72(5)
O1-Fe1-N1	84.48(4)	O5A-Fe1-N1	89.58(4)
O2-Fe1-O5	98.71(4)	O5A-Fe1-N2	91.39(4)
O2-Fe1-N2	85.22(4)	N1-Fe1-N2	80.95(4)
O2-Fe1-N1	166.02(4)	Fe1-O5-Fe1A	104.81(5)

4.1.2 BS2 Kompleksinin Kristal Yapısı

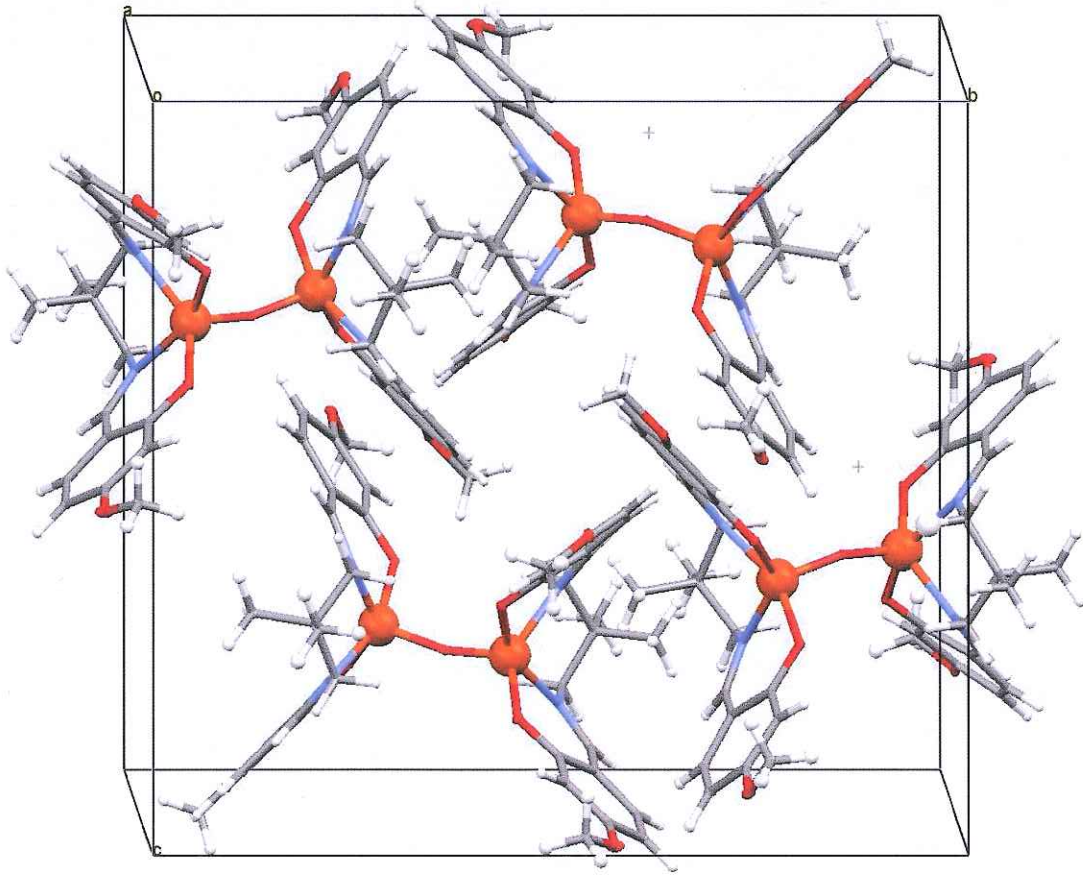
BS2 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.3’de verilmektedir. BS2 kompleksinin MERCURY görünümü ise Şekil 4.3’de verilmektedir.

Kompleksin asimetrik biriminde iki çekirdekli tek köprülü demir(III) molekülü ve iki tane metanol molekülü bulunmaktadır. BS2 kompleksinin kristal yapı analizi, bir oksijen atomuyla köprülenmiş, iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3’de gösterildiği gibi demir iyonları dört dışlı ligandın iki azot, iki oksijen atomu ve bir köprü oksijen atomlarıyla beşli koordinasyona sahiptir. İki demir iyonunun bu şekilde bir oksijen atomu üzerinden bağlandığı bileşikler, μ -oxo dimer demir kompleksleri olarak adlandırılır. μ -oxo dimer demir kompleksleri köprü sayısına göre üçe ayrılır. Bunlar bir köprülü, iki köprülü ve üç köprülü μ -oxo dimer demir kompleksleridir [15]. Beş koordinasyonlu demir merkezleri için Addison bozulma indeksi $\tau_{Fe1}=0.0257$ ve $\tau_{Fe2}=0.0032$ olarak bulunmuştur. Bu nedenle her bir demir atomunun beş koordinasyonla yaklaşık olarak kare piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Fe(1) ve Fe(2) atomları temel düzlemden (O1/N1/N2/O2) sırasıyla 0.594 Å and 0.572 Å kaymıştır. BS2

kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.4'de verilmektedir. Kompleksin Fe(1)...Fe(2) iyonları arasındaki uzaklık 3.511 Å'dur. İki Fe⁺³ iyonu ve köprü oksijen atomu arasındaki bağ uzunlukları, [Fe(1)-O(5) ve Fe(2)- O(5)] sırasıyla, 1.782 Å ve 1.775 Å'dür. Fe(1)-O(5)-Fe(2) köprü bağ açısı ise 161.59°'dir. Tek köprülü μ -oxo dimer demir(III) kompleksleri için ortalama köprü bağ uzunlukları 1.734 - 2.069 Å ve köprü bağ açıları 134.9 - 180° arasında [15] olup, bulunan değerler bu aralık içinde kalmaktadır. BS2 kompleksinin ortalama köprü bağ uzunlukları ve köprü bağ açılarının literatürde bulunan benzer komplekslerle uyum içinde olduğu görülmektedir [14].



Şekil 4.3: BS2 kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.4: BS2 kompleksinin a ekseninde 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.3: BS2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C ₄₃ H ₅₂ Fe ₂ N ₄ O ₁₀
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	896.59
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK α),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
Birim hücre parametreleri	a= 12.7184(11) Å α = 90° b= 19.3444(17) Å β = 99.152(2)° c= 17.7457(16) Å γ = 90°
Birim hücre hacmi [Å ³]	4310.4(7)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.382
Soğurma katsayısı [mm ⁻¹]	0.734
θ_{\min} - θ_{\max} (°)	2.39—33.04
h,k,l aralığı	-18 \leq h \leq 18, -28 \leq k \leq 27, -26 \leq l \leq 27
Ölçülen yansıma sayısı	48234
Bağımsız yansıma sayısı	17262 [Rint = 0.033]
Gözlenen yansıma sayısı	11668 [I > 2 σ (I)]
Arıtım Metodu	En Küçük Kareler Yöntemi
S	1.04
R ₁	0.042
WR2	0.123

Tablo 4.4: BS2 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

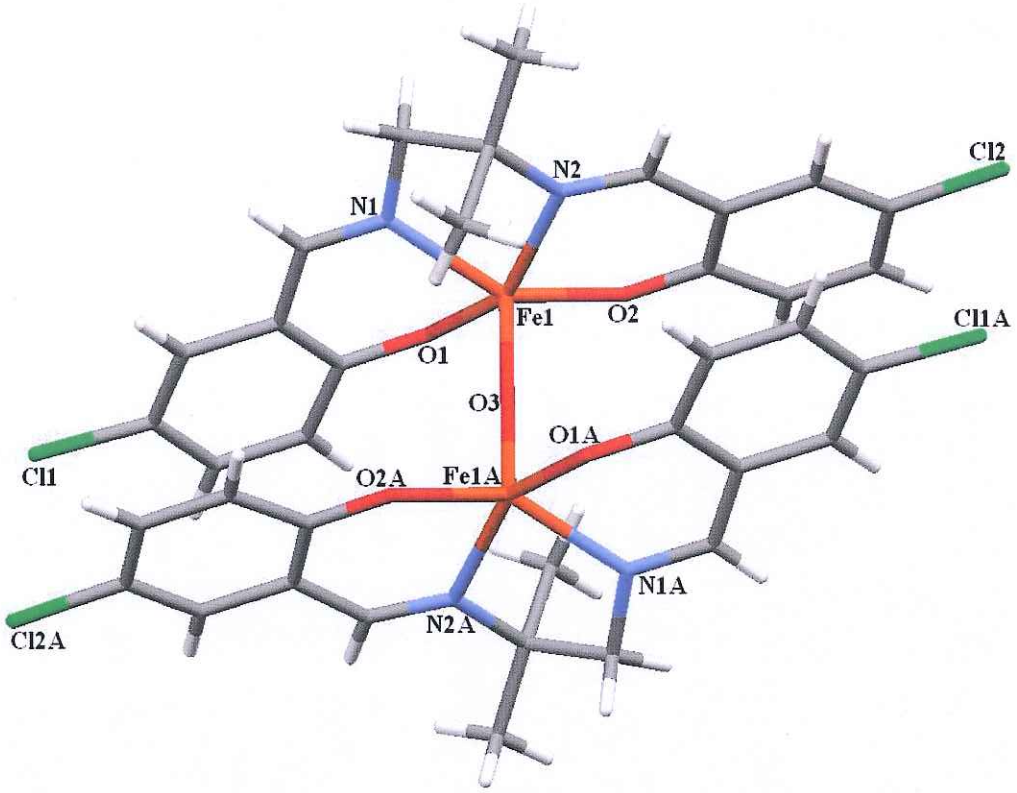
Bağ uzunlukları (Å)			
Fe1-O1	1.9647(12)	Fe2-O3	1.9445(11)
Fe1-O2	1.9390(13)	Fe2-O4	1.9733(12)
Fe1-O5	1.7818(12)	Fe2-O5	1.7752(12)
Fe1-N1	2.1193(13)	Fe2-N4	2.1150(13)
Fe1-N2	2.1138(13)	Fe2-N3	2.1273(14)
Bağ açıları (°)			
O1-Fe1-N1	84.76(5)	O5-Fe1-N2	101.82(6)
O1-Fe1-N2	152.21(5)	O5-Fe2-N3	108.00(6)
O2-Fe1-N1	139.33(6)	O5-Fe1-N1	103.54(6)
O2-Fe1-O1	87.42(6)	O5-Fe1-O1	105.24(6)
O2-Fe1-N2	85.89(5)	O5-Fe1-O2	117.02(6)
O3-Fe2-O4	86.80(5)	O5-Fe2-O3	115.05(6)
O3-Fe2-N4	86.99(5)	O5-Fe2-O4	105.42(6)
O3-Fe2-N3	136.80(6)	N2-Fe1-N1	82.90(5)
O4-Fe2-N4	157.51(5)	N4-Fe2-N3	84.69(5)
O4-Fe2-N3	85.13(5)	Fe1-O5-Fe2	161.59(8)
O5-Fe2-N4	96.78(5)		

4.1.3 BS3 Kompleksinin Kristal Yapısı

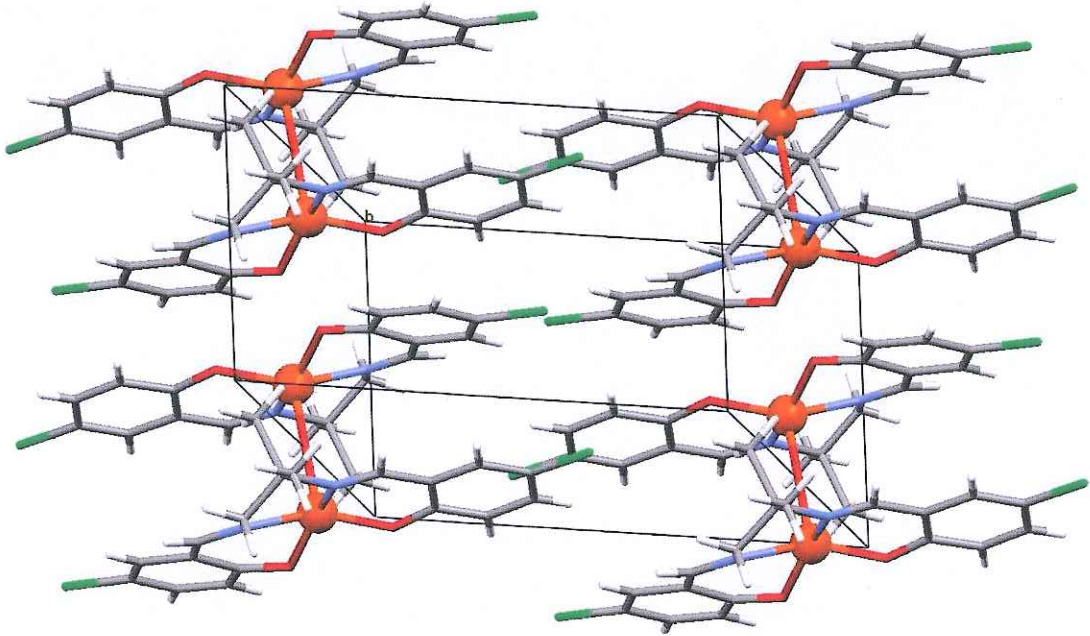
BS3 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.5’de verilmektedir. BS3 kompleksinin MERCURY görünümü ise Şekil 4.5’de verilmektedir.

BS3 kompleksi, daha önce incelenen BS2 kompleksi ile benzer yapıya sahiptir. Kompleksin asimetric biriminde iki çekirdekli demir(III) molekülünün yarısı bulunmaktadır. BS3 kompleksinin kristal yapı analizi, bir oksijen atomuyla köprülenmiş, iki çekirdekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BS2 kompleksinde olduğu gibi BS3 kompleksinde de demir iyonları dört dişli ligandın iki azot, iki oksijen atomu ve bir köprü oksijen atomlarıyla beşli koordinasyona sahiptir. Beş koordinasyonlu demir merkezleri için Addison bozulma indeksi $\tau_{Fe1}=0.167$ olarak bulunmuştur Bu nedenle yapıdaki her bir demir(3) iyonunun beş

koordinasyonla bozulmuş kare piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür Fe(1) atomları temel düzlemden (O1/N1/N2/O2) 0.0392 Å kaymıştır. BS3 kompleksinin seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.5'de verilmektedir. Kompleksin Fe...Fe iyonları arasındaki uzaklık 3.521 Å'dur. İki Fe⁺³ iyonu ve köprü oksijen atomu arasındaki bağ uzunlukları, [Fe(1)-O(3)], 1.760 Å dur. Fe(1)-O(3)-Fe(1) köprü bağ açısı ise 180°'dir ve bu nedenle lineer özellik göstermektedir. Tek köprülü μ -oxo dimer demir(3) kompleksleri için ortalama köprü bağ uzunlukları 1.734 - 2.069 Å ve köprü bağ açıları 134.9 - 180° arasında [15] olup, bulunan değerler bu aralık içinde kalmaktadır. BS3 kompleksinin literatürde bulunan benzer komplekslerle ortalama köprü bağ uzunlukları ve köprü bağ açılarının uyum içinde olduğu görülmektedir [14].



Şekil 4.5: BS3 kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.6: BS3 kompleksinin a eksenı boyunca 3 boyutta (3D) paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.5: BS3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C ₃₆ H ₃₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₄ O ₅
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	854.16
Sıcaklık (K)	293
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK α), (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Birim hücre parametreleri	a= 7.4543(10) Å α = 70.115 (10) ^o b= 10.8357(15) Å β = 84.819 (11) ^o c= 12.0391(17) Å γ = 87.802 (11) ^o
Birim hücre hacmi [Å ³]	910.7 (2)
Birim hücredeki molekül sayısı	1
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.565
Soğurma katsayısı [mm ⁻¹]	1.139
θ min- θ mak (°)	1.6—27.0
h,k,l aralığı	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Ölçülen yansıma sayısı	17569
Bağımsız yansıma sayısı	4318 [Rint = 0.155]
Gözlenen yansıma sayısı	1414 [I > 2 σ (I)]
Arıtım Metodu	En Küçük Kareler Yöntemi
S	0.782
R ₁	0.056
WR ₂	0.149

Tablo 4.6: BS3 kompleksi için Fe atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları (Å)			
Fe1-O1	1.933(4)	Fe1-N1	2.095(4)
Fe1-O2	1.906(4)	Fe1-N2	2.114(4)
Fe1-O3	1.760(9)	Fe1A -O3	1.760(9)
Bağ açıları (°)			
O1-Fe1-N1	85.46(16)	O3-Fe1-O2	106.23(12)
O1-Fe1-N2	152.08(17)	O3-Fe1-N1	103.62(13)
O2-Fe1-N1	148.10(17)	O3-Fe1-N2	100.62(12)
O2-Fe1-N2	87.82(16)	N1-Fe1-N2	75.80(17)
O2-Fe1-O1	98.01(16)	Fe1A-O3-Fe1	180.00(9)
O3-Fe1-O1	103.84(13)		

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, bir tane çift oksijen köprülü iki tane tek oksijen köprülü iki çekirdekli demir(III) komplekslerinin tek kristal yapıları x-ışını kırınımı yöntemi ile çözümlenmiştir. Böylece atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunmuş, kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

BS1 kompleksi, altılı koordinasyon geometrisine ve bozulmuş trigonal bipiramit geometriye sahip, çift oksijen köprülü, iki çekirdekli bir demir kompleksidir. Kompleksin asimetrik biriminde iki çekirdekli demir(III) molekülünün yarısı ve iki tane metoksi grubu bulunmaktadır. BS1 kompleksi dört dişli schiff bazı ligandlarından elde edilmiş, çift köprülü μ -oxo dimer demir(III) yapılarına bir örnektir. Yapıda Fe-O-Fe köprü bağ açısı $105.28(5)^\circ$, ortalama Fe-O köprü bağ uzunluğu $1.99(9) \text{ \AA}$ ve bağ yapmayan Fe...Fe uzaklığı 3.186 \AA 'dur. Diğer çalışmalarda ise Fe-O-Fe köprü bağ açısı $134.9 - 180^\circ$ arasında ve köprü bağ uzunluğu $1.734 - 2.069 \text{ \AA}$ arasındadır [15]. Yani, yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür.

Benzer dört dişli schiff bazı ligandlarından elde edilen demir komplekslerinin kristal yapılarının incelenmesi amacıyla, BS2 ve BS3 kompleksleri sentezlenmiş ve x-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapıları çözümlenmiştir. Yapı analizi sonucu her iki kompleksinde benzer geometriye sahip olduğu görülmektedir. BS2 ve BS3 kompleksleri, oksijen atomuyla köprülenmiş iki çekirdekli demir(III) kompleksleridir. Bu kompleksler beşli koordinasyona sahiptirler ve koordinasyonu oksijen ile azot atomları oluşturmaktadır. BS3 kompleksindeki Fe...Fe uzaklığı (3.521 \AA) BS2'dekine (3.511 \AA) oldukça yakın bir değerdedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Serin, S., "1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları", Doktora Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (1980).
- [2] Scovill, J. P., Klayman, D. L. and Franchino, C. F., "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. complexes with transition-metals as antimalarial and antileukemic agents", *J. Med. Chem.*, 25 (10), 1261-1264, (1982).
- [3] Kara, H., "Çok Çekirdekli Geçiş Metali Komplekslerinin Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2001).
- [4] Karaoğlu, A., "Dört Dişli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Elde Edilen CN Köprülü Çok Çekirdekli Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- [5] Şahin, O., "X-Işınları Kırınımı ile O-vanilin Türevi Azo ve Azometin Bileşiklerin Yapı Analizleri", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Samsun, (2006).
- [6] Azarof, L. V., *Elements of x-ray crystallography*, Newyork: McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [7] Clegg, W., *Crystal structure determination*, NewYork: Oxford University press, (1998).
- [8] Giacovazzo, C., *Symmetry in crystals*, Oxford: Oxford University press, (1992).

- [9] Sheldrick, G. M., "A short history of shelx", *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, 64, 112-122, (2008).
- [10] Hathaway, B. J., Wilkinson G., Gillard R. D. and McCleverty, J. A., "Copper", *Comprehensive Coordination Chemistry*, 5, 534-774, (1987).
- [11] Güngör, E., "Geçiş Metali Komplekslerinde Manyeto-Yapısal İlişki", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [12] Uzar, A., "Tannik Asit ve Myricetin'in Fe(III) ile Oluşturduğu Komplekslerin Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Antakya, (2006).
- [13] Tütem, E., "Karminik Asidin Elektron Transfer Yeteneği ve Fe(III), Mn(II) Komplekslerinin Karakteri", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (1985).
- [14] Kil, S. M., Atta, M. A. and Miller, J. S., "Synthesis, structure and magnetic properties of an oxo-bridged dinuclear iron(III) complex $[(TPyA)FFe^{III}OFe^{III}F(TPyA)](BF_4)_2 \cdot 0.5MeOH$ (TPyA=tris(2-pyridylmethyl)amine) containing the $FFe^{III}OFe^{III}F$ linkage", *Inorganica Chimica Acta*, 360, 1854–1858, (2007).
- [15] Kurtz, D. M., "Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit", *Chem. Rev.*, 90, 585-606, (1990).

EKLER

7. EKLER

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

Tablo A.1: BS1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Fe1	5246.70(18)	4190.35(9)	5449.12(18)	18.46(7)
N1	3210.40(11)	4023.70(6)	5567.50(11)	21.20(2)
N2	4905.30(10)	3214.80(6)	4417.60(11)	19.50(2)
O1	5580.20(9)	3788.60(5)	7047.30(9)	22.80(2)
O2	7061.20(9)	4108.10(5)	5166.00(9)	20.10(2)
O3	3099.40(11)	4423.90(6)	1088.09(11)	32.40(3)
O4	8790.00(10)	3387.80(6)	9630.00(9)	25.50(2)
O5	5309.00(9)	5199.40(5)	6033.2(10)	21.20(2)
O6	9220.50(11)	4374.90(7)	6921.30(10)	34.00(3)
C1	4923.60(13)	3956.20(7)	7920.80(14)	22.60(3)
C2	5599.30(14)	3977.60(7)	9113.00(14)	24.60(3)
C3	4967.00(15)	4131.60(7)	1006.15(15)	26.30(3)
C4	3609.20(15)	4269.70(7)	9863.00(15)	26.20(3)
C5	2912.30(14)	4252.50(7)	8715.40(15)	25.70(3)
C6	3551.90(14)	4102.20(7)	7727.80(14)	22.90(3)
C7	2750.50(14)	4060.00(7)	6547.60(14)	23.50(3)
C8	2320.80(13)	3880.50(7)	4441.50(14)	23.40(3)
C9	2437.30(13)	3081.50(7)	4056.50(13)	20.70(3)
C10	3791.1(12)	2757.10(7)	4594.80(13)	20.30(3)
C11	1392.70(14)	2632.90(8)	4530.70(14)	25.60(3)
C12	2218.10(15)	3027.00(8)	2694.90(14)	28.90(3)
C13	5594.70(12)	3017.60(7)	3630.10(12)	19.40(3)

C13	5594.70(12)	3017.60(7)	3630.10(12)	19.40(3)
C14	6741.00(12)	3395.20(7)	3362.30(12)	18.20(3)
C15	7216.10(13)	3185.80(7)	2317.60(12)	19.30(3)
C16	8279.90(13)	3533.10(7)	1983.10(12)	20.00(3)
C17	8906.60(13)	4085.60(7)	2709.20(13)	19.90(3)
C18	8492.90(12)	4270.60(7)	3761.90(13)	19.00(3)
C19	7401.40(12)	3932.90(7)	4129.20(12)	18.10(3)
C20	1753.10(17)	4644.80(9)	1070.78(17)	36.20(4)
C21	8264.40(14)	2772.60(8)	2917.00(13)	24.60(3)
C22	9145.10(16)	3781.70(9)	7681.40(15)	32.20(3)

Tablo A.2: BS1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	13(10)	11(10)	32(12)	0.6(6)	8.8 (8)	0.06 (7)
N1	15(5)	12(5)	36(7)	1(4)	7.5(5)	0.8(5)
N2	13(5)	12(5)	33(6)	0.4(4)	5(4)	1(4)
O1	16(4)	18(5)	35(6)	3(4)	11(4)	3(4)
O2	14(4)	18(4)	28(5)	-0.3(3)	7(4)	-3(4)
O3	34(6)	26(5)	41(6)	3(5)	21(5)	3(5)
O4	21(5)	30(5)	25(5)	-6(4)	7(4)	-5(4)
O5	20(5)	14(4)	30(6)	0.4(4)	8(4)	-1(4)
O6	32(6)	38(6)	29(6)	-14(5)	1(5)	0.7(5)
C1	20(6)	11(6)	39(8)	1(5)	13(6)	4(5)
C2	20(7)	14(6)	39(8)	1(5)	10(6)	4(6)
C3	29(7)	14(6)	36(8)	0.2(5)	10(6)	3(6)
C4	30(8)	13(6)	39(8)	-0.2(5)	18(6)	3(6)
C5	20(7)	15(6)	45(9)	1(5)	16(6)	3(6)
C6	19(6)	13(6)	38(8)	0.7(5)	12(6)	3(5)
C7	15(6)	14(6)	43(8)	1(5)	12(6)	2(6)
C8	14(6)	16(6)	38(8)	1(5)	4(5)	3(6)
C9	15(6)	16(6)	31(7)	-0.9(5)	5(5)	2(5)
C10	15(6)	12(6)	34(7)	-0.9(5)	6(5)	2(5)
C11	16(6)	21(7)	39(8)	-3(5)	6(6)	2(6)
C12	26(7)	27(7)	32(8)	2(6)	5(6)	3(6)
C13	15(6)	12(6)	29(7)	0.6(5)	2(5)	0.3(5)
C14	13(6)	14(6)	27(7)	1(5)	3(5)	1(5)
C15	15(6)	16(6)	25(7)	0.8(5)	1(5)	-0.4(5)
C16	16(6)	20(6)	23(7)	2(5)	3(5)	1(5)
C17	12(6)	19(6)	28(7)	0.3(5)	4(5)	2(5)
C18	12(6)	16(6)	27(7)	0.3(5)	2(5)	-0.7(5)
C19	13(6)	13(6)	28(7)	3(4)	3(5)	0.8(5)
C20	35(9)	29(8)	49(10)	3(7)	25(8)	0.9(7)
C21	23(7)	24(7)	25(7)	1(5)	5(5)	-3(6)

C22	30(8)	31(8)	33(8)	-0.6(6)	2(6)	-0.8(7)
C23	28(6)	17(5)	19(6)	-2(4)	-1(4)	-2(4)

Tablo A.3: BS2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Fe1	1.025953(18)	0.954591(12)	0.711257(12)	0.01602 (6)
Fe2	0.897616(17)	0.797603(12)	0.736837(12)	0.01553(6)
N1	0.96847(10)	1.01654(7)	0.79442(7)	0.0170(2)
N2	0.92557(10)	1.01873(7)	0.63458(7)	0.0178(2)
N3	1.00328(11)	0.75940(7)	0.83283(7)	0.0191(3)
N4	0.98509(10)	0.73345(7)	0.67275(7)	0.0167(2)
O1	1.14970(10)	0.93933 (6)	0.79105 (7)	0.0221 (2)
O2	1.12506(11)	0.96069 (7)	0.63903 (7)	0.0273 (3)
O3	0.77018(9)	0.76522(6)	0.67103(6)	0.0197(2)
O4	0.80394(10)	0.82144(7)	0.81157 (6)	0.0220(2)
O5	0.94872(10)	0.87759(6)	0.70956(7)	0.0221(2)
O6	1.35957(11)	1.07219(11)	0.49634(9)	0.0432(4)
O7	1.47473(10)	1.03570(7)	0.92118(9)	0.0302(3)
O8	0.51658(9)	0.64434(6)	0.50036(6)	0.0188(2)
O9	0.56925(11)	0.75066(8)	0.98279(8)	0.0334(4)
C1	1.03119(13)	1.05067(8)	0.84618(8)	0.0178(3)
C2	1.14527(13)	1.04392(8)	0.86296(8)	0.0176(3)
C3	1.20319(13)	1.09123(9)	0.91436(9)	0.0203(3)
C4	1.31200(14)	1.08668(9)	0.93401(10)	0.0238(3)
C5	1.36665(13)	1.03341(9)	0.90219(10)	0.0220(3)
C6	1.31197(13)	0.98405(9)	0.85431(9)	0.0199(3)
C7	1.20002(13)	0.98800(8)	0.83371(8)	0.0173(3)
C8	0.95484(13)	1.05585(8)	0.58109(8)	0.0181(3)
C9	1.06044(13)	1.05825(8)	0.56143(8)	0.0177(3)
C10	1.08194(14)	1.10787(9)	0.50772(9)	0.0208(3)
C11	1.18106(14)	1.11378(10)	0.48578(9)	0.0231(3)
C12	1.26087(14)	1.06704(10)	0.51695(9)	0.0231(3)
C13	1.24157(14)	1.01558(10)	0.56744(9)	0.0228(3)
C14	1.14131(13)	1.01018(9)	0.59133(9)	0.0198(3)
C15	0.94562(12)	0.69257(8)	0.61778(8)	0.0170(3)

C16	0.83436(12)	0.68093(8)	0.58976(8)	0.0156(3)
C17	0.80785(12)	0.63148(9)	0.53166(9)	0.0195(3)
C18	0.70375(12)	0.61695(9)	0.49972(9)	0.0194(3)
C19	0.62252(11)	0.65427(8)	0.52641(8)	0.0156(3)
C20	0.64547(12)	0.70430(8)	0.58318(8)	0.0164(3)

Tablo A.4: BS2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0229(7)	0.0152(7)	0.0152(6)	0.0003(5)	0.0026(5)	-0.0005(5)
C2	0.0201(7)	0.0171(7)	0.0155(6)	-0.0016(5)	0.0022(5)	-0.0008(5)
C3	0.0225(7)	0.0192(8)	0.0196(7)	-0.0024(6)	0.0042(5)	-0.0037(5)
C4	0.0233(8)	0.0231(8)	0.0248(7)	-0.0060(6)	0.0037(6)	-0.0049(6)
C5	0.0181(7)	0.0221(8)	0.0258(7)	-0.0037(6)	0.0036(6)	0.0025(6)
C6	0.0204(7)	0.0178(8)	0.0220(7)	-0.0001(6)	0.0050(5)	0.0020(5)
C7	0.0222(7)	0.0151(7)	0.0143(6)	-0.0006(5)	0.0021(5)	0.0016(5)
C8	0.0209(7)	0.0166(7)	0.0158(6)	0.0027(5)	-0.0003(5)	-0.0021(5)
C9	0.0206(7)	0.0170(7)	0.0150(6)	0.0028(5)	0.0014(5)	-0.0002(5)
C10	0.0261(8)	0.0192(8)	0.0167(6)	0.0047(6)	0.0019(5)	0.0016(5)
C11	0.0275(8)	0.0236(9)	0.0187(7)	0.0025(6)	0.0048(6)	0.0036(6)
C12	0.0233(7)	0.0284(9)	0.0184(7)	0.0020(6)	0.0055(6)	0.0014(6)
C13	0.0233(7)	0.0262(9)	0.0186(7)	0.0059(6)	0.0021(6)	0.0030(6)
C14	0.0227(7)	0.0199(8)	0.0162(6)	0.0025(6)	0.0014(5)	0.0001(5)
C15	0.0161(6)	0.0185(7)	0.0163(6)	0.0012(5)	0.0021(5)	-0.0012(5)
C16	0.0154(6)	0.0155(7)	0.0153(6)	0.0005(5)	0.0007(5)	-0.0018(5)
C17	0.0180(7)	0.0209(8)	0.0191(6)	0.0021(6)	0.0016(5)	-0.0055(5)
C18	0.0201(7)	0.0194(8)	0.0176(6)	-0.0004(6)	0.0001(5)	-0.0057(5)
C19	0.0158(6)	0.0179(7)	0.0118(5)	-0.0008(5)	-0.0016(4)	0.0015(5)
C20	0.0157(6)	0.0182(7)	0.0149(6)	0.0029(5)	0.0006(5)	-0.0017(5)
C21	0.0177(6)	0.0132(7)	0.0133(6)	0.0011(5)	0.0000(5)	-0.0003(5)
C22	0.0250(8)	0.0233(8)	0.0153(6)	-0.0041(6)	-0.0031(5)	-0.0010(5)
Fe1	0.0194(11)	0.0123(11)	0.0151(9)	0.0009(8)	0.0004(7)	-0.0007(7)
Fe2	0.0181(11)	0.0146(11)	0.0129(9)	-0.0010(8)	-0.0007(7)	-0.0017(7)
N1	0.0192(6)	0.0154(6)	0.0157(5)	0.0007(5)	0.0005(4)	0.0005(4)
N2	0.0182(6)	0.0182(7)	0.0161(5)	0.0016(5)	0.0002(4)	-0.0018(4)
N3	0.0200(6)	0.0198(7)	0.0163(5)	-0.0017(5)	-0.0011(4)	-0.0027(5)
N4	0.0153(5)	0.0182(7)	0.0157(5)	-0.0010(5)	-0.0004(4)	-0.0002(4)
O1	0.0254(6)	0.0169(6)	0.0215(5)	0.0040(4)	-0.0040(4)	-0.0040(4)
O2	0.0277(6)	0.0269(7)	0.0288(6)	0.0099(5)	0.0089(5)	0.0117(5)

O3	0.0184(5)	0.0204(6)	0.0188(5)	0.0020(4)	-0.0014(4)	-0.0081(4)
O4	0.0248(6)	0.0249(6)	0.0160(5)	-0.0001(5)	0.0019(4)	-0.0024(4)
O5	0.0277(6)	0.0159(6)	0.0216(5)	-0.0027(5)	0.0005(4)	-0.0009(4)
O6	0.0214(6)	0.0792(13)	0.0301(7)	0.0090(7)	0.0072(5)	0.0049(8)
O7	0.0179(6)	0.0274(7)	0.0446(8)	-0.0028(5)	0.0028(5)	-0.0037(6)
O8	0.0161(5)	0.0227(6)	0.0157(5)	-0.0006(4)	-0.0029(4)	-0.0030(4)
O9	0.0307(7)	0.0413(8)	0.0303(7)	-0.0138(6)	0.0111(5)	-0.0087(6)

Tablo A.5: BS3 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	0.3536(8)	0.7824(7)	-0.4369(6)	0.087(2)
C2	0.3448(8)	0.8628(6)	-0.3703(7)	0.0832(19)
C3	0.3408(8)	0.8094(6)	-0.2499(6)	0.0816(18)
C4	0.3447(7)	0.6747(5)	-0.1909(5)	0.0659(15)
C5	0.3478(8)	0.5931(5)	-0.2592(5)	0.0677(15)
C6	0.3542(8)	0.6483(6)	-0.3832(5)	0.0808(18)
C7	0.3584(8)	0.4525(6)	-0.2097(5)	0.0747(16)
C8	0.3622(10)	0.2446(5)	-0.0594(5)	0.093(2)
C9	0.2313(9)	0.1799(5)	0.0418(6)	0.0843(19)
C10	0.0414(8)	0.1926(6)	-0.0143(5)	0.0849(18)
C11	0.2848(10)	0.0398(6)	0.0996(6)	0.101(2)
C12	0.1906(8)	0.2124(6)	0.2319(6)	0.0729(16)
C13	0.1796(7)	0.2793(6)	0.3163(5)	0.0671(15)
C14	0.2094(7)	0.4137(6)	0.2857(5)	0.0660(15)
C15	0.2017(9)	0.4684(7)	0.3764(6)	0.0878(19)
C16	0.1657(9)	0.3916(9)	0.4932(7)	0.099(2)
C17	0.1381(9)	0.2578(8)	0.5237(6)	0.0883(19)
C18	0.1440(8)	0.2020(7)	0.4377(5)	0.0847(19)
Cl1	0.3672(3)	0.8469(2)	-0.59119(15)	0.1236(8)
Cl2	0.0984(3)	0.1622(2)	0.67224(15)	0.1333(8)
Fe1	0.22797(12)	0.46901(8)	0.02821(7)	0.0625(3)
N1	0.3301(6)	0.3862(4)	-0.0987(4)	0.0697(13)
N2	0.2218(6)	0.2646(4)	0.1205(4)	0.0648(12)
O1	0.3486(5)	0.6270(3)	-0.0738(3)	0.0814(12)
O2	0.2517(5)	0.4926(3)	0.1760(3)	0.0700(10)
O3	0.0000	0.5000	0.0000	0.0830 (16)

Tablo A.6: BS3 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.060(4)	0.100(5)	0.069(4)	-0.008(4)	-0.012(3)	0.016 (4)
C2	0.067(4)	0.064(4)	0.099(6)	-0.009(3)	-0.012(4)	0.000(4)
C3	0.075(4)	0.061(4)	0.089(5)	-0.013(3)	0.000(3)	-0.001(3)
C4	0.061(4)	0.059(3)	0.066(4)	-0.016(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
C5	0.070(4)	0.048(3)	0.076(4)	-0.013(3)	-0.015(3)	-0.006(3)
C6	0.088(5)	0.081(4)	0.061(4)	-0.020(3)	-0.019(3)	-0.002(3)
C7	0.083(4)	0.073(4)	0.067(4)	-0.007(3)	-0.012(3)	-0.020(3)
C8	0.137(6)	0.064(4)	0.068(4)	0.001(4)	-0.010(4)	-0.006(3)
C9	0.107(5)	0.046(3)	0.094(5)	0.001(3)	0.019(4)	-0.024(3)
C10	0.070(4)	0.089(4)	0.101(5)	-0.017(3)	-0.018(3)	-0.035(4)
C11	0.109(6)	0.084(4)	0.092(5)	-0.004(4)	0.002(4)	-0.010(4)
C12	0.075(4)	0.057(3)	0.081(5)	0.000(3)	-0.001(3)	-0.017(3)
C13	0.055(4)	0.069(4)	0.065(4)	0.003(3)	0.000(3)	-0.008(3)
C14	0.054(4)	0.084(4)	0.065(4)	0.000(3)	-0.005(3)	-0.031(3)
C15	0.089(5)	0.096(5)	0.082(5)	-0.004(4)	-0.006(4)	-0.035(4)
C16	0.090(5)	0.140(7)	0.082(5)	0.005(5)	-0.011(4)	-0.055(5)
C17	0.071(4)	0.122(6)	0.067(4)	-0.003(4)	0.001(3)	-0.026(4)
C18	0.074(4)	0.098(5)	0.065(4)	0.005(4)	0.002(3)	-0.007(4)
Cl1	0.132(17)	0.130(15)	0.073(13)	-0.031(13)	-0.030(11)	0.021(10)
Cl2	0.130(18)	0.184(2)	0.062(11)	-0.004(16)	0.009(11)	-0.014(12)
Fe1	0.068(6)	0.053(4)	0.062(5)	-0.010(4)	-0.011(4)	-0.011(3)
N1	0.089(4)	0.058(3)	0.055(3)	-0.012(2)	-0.010(2)	-0.007(2)
N2	0.068(3)	0.063(3)	0.054(3)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.008(2)
O1	0.103(3)	0.066(2)	0.069(3)	-0.031(2)	-0.004(2)	-0.012(2)
O2	0.073(3)	0.072(2)	0.065(3)	-0.015(2)	-0.004(2)	-0.021(2)
O3	0.068(4)	0.058(3)	0.123(5)	0.010(3)	-0.043(3)	-0.023(3)