

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



**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZ TABANLI POLİMERİK KADMIYUM
KOMPLEKSİNİN SENTEZLENMESİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE ÖZBEK

BALIKESİR, MAYIS - 2015

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



**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZ TABANLI POLİMERİK KADMIYUM
KOMPLEKSİNİN SENTEZLENMESİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE ÖZBEK

BALIKESİR, MAYIS - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hatice ÖZBEK tarafından hazırlanan “**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZ TABANLI POLİMERİK KADMİYUM KOMPLEKSİNİN SENTEZLENMESİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25.05.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

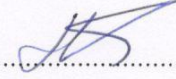
İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR




.....

Üye
Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT



.....

Üye
Doç. Dr. Hasan KARABIYIK



.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2015/191 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZ TABANLI POLİMERİK KADMIYUM
KOMPLEKSİNİN SENTEZLENMESİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HATİCE ÖZBEK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. YASEMİN ACAR)
BALIKESİR, MAYIS - 2015**

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında üç dişli Schiff Baz ligandı kullanılarak orijinal olarak tasarlanmış çok çekirdekli kadmiyum (Cd) kompleksi elde edilmiştir. HTC kompleksi olarak adlandırılan bu metal kompleksin tek kristali elde edilmiş ve yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. HTC kristalinin X-ışını kırınımı verileri SHELXTL programı kullanılarak artırılmış ve kristal yapı duyarlı bir biçimde tayin edilmiştir. Elde edilen HTC kompleksinin yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak ve X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapılarını desteklemek amacıyla Infrared (IR) spektrumu alınmıştır. Ayrıca HTC kompleksinin UV-Görünür bölge spektrumu incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Üç dişli schiff baz ligandı, tek kristal, polimerik kadmiyum kompleksi, kristal yapı analizi

ABSTRACT

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF
POLYMERIC CADMIUM COMPLEX WITH TRIDENTATE SCHIFF
BASE
MSC THESIS
HATICE OZBEK
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS
(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. YASEMIN ACAR)
BALIKESİR, MAY 2015**

In this MSc thesis, an originally designed polynuclear Cd complex has been synthesized using tridentate Schiff base ligand. Single crystals of this metal complex called HTC were obtained and its structure was determined by the single crystal X-ray diffraction method. The structure was solved using SHELXTL program and determined in a sensitive manner. Infrared (IR) spectrum of HTC complex was investigated to confirm the presence of functional groups in the ligand and to verify the X-ray crystal structure. UV-Visible spectrum of HTC complex has also been investigated.

KEYWORDS: Tridentate schiff base ligand, single crystal, polymeric cadmium complex, crystal structure analysis

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Schiff Bazlarının Yapısı, Genel Özellikleri ve Polimerik Schiff Baz Kompleksleri	3
2.1.1 Diş Sayısına Göre Schiff Bazı Ligandları.....	4
2.1.2 Polimerik Schiff Bazlı Metal Kompleksler	5
2.2 X-Işınları, X-ışınlarının Oluşumu ve Özellikleri	6
2.2.1 X-Işını Kristalografisi	8
2.2.2 X-Işınları Kırınımı Yöntemi	8
2.2.3 Kristalin Yapı Analizi	12
2.3 Yapı Faktörü ve Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	15
2.3.1 Lorentz Faktörü.....	16
2.3.2 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü	17
2.3.3 Soğurma Faktörü.....	18
2.3.4 Sıcaklık Faktörü	19
2.3.5 Sönüm Faktörü.....	20
2.4 Kristal Yapının Çözümlemesi	20
2.5 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	20
2.6 Direkt Yöntemler.....	22
2.7 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Artırılması.....	24
2.7.1 Fark Fourier Yöntemi	24
2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi	25
2.7.3 Kristal Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	26
2.8 Infrared (IR) Spektroskopisi.....	27
2.9 Ultraviyole (UV) Spektroskopisi.....	28
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1 HTC Kompleksinin Sentezlenmesi	31
3.2 X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi ve Kristal Yapı Analizi	32
3.3 Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri.....	33
3.4 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçümleri.....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
4.1 HTC Kompleksinin Kristal Yapı Analizi	35
4.2 HTC Kompleksinin IR Ölçümü	43
4.3 HTC Kompleksinin UV Ölçümü.....	44
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	45

6. KAYNAKLAR.....	47
7. EKLER.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Üç dişli Schiff bazlarının şematik gösterimi. a) ONO tipli Schiff baz ligandı b) ONN tipli Schiff baz ligandı.	4
Şekil 2.2: Dört dişli Schiff bazlarının şematik gösterimi.	4
Şekil 2.3: Polimerizasyon ile monomerlerin polimer oluşturması.	6
Şekil 2.4: X ışını tüpü.	7
Şekil 2.5: Çizgisel kutuplu x-ışınının ilerleme doğrultusuna dik doğrultudaki elektrik alan çizgileri.	8
Şekil 2.6: X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansımaları.	9
Şekil 2.7: Tek kristal X-ışınları kırınımı deney düzeneği.	11
Şekil 2.8: a) Debye-Scherrer kamerası. b) Debye-Scherrer deseni.	11
Şekil 2.9: Ewald küresi.	13
Şekil 2.10: X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.	14
Şekil 2.11: Kappa geometrisine sahip Xcalibur difraktometresi.	15
Şekil 2.12: X ışınlarının örgü düzlemlerden çoklu yansımaları.	20
Şekil 2.13: Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ dağılımları.	23
Şekil 2.14: IR spektrometresi şeması.	27
Şekil 2.15: Viyolede absorpsiyon yapan bir bileşik.	28
Şekil 2.16: Mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi.	29
Şekil 3.1: Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.	30
Şekil 3.2: HTC Tek Kristali.	31
Şekil 3.3: HTC Kompleksinin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.4: SHELXTL programı.	33
Şekil 3.5: IR Spektrofotometre.	34
Şekil 3.6: UV Spektrofotometre.	34
Şekil 4.1: HTC kompleksinin asimetric birimdeki moleküler yapısı.	35
Şekil 4.2: HTC kompleksinin moleküler yapısı.	36
Şekil 4.3: HTC kompleksinin <i>a</i> ekseninde boyunca polimerik yapısı.	38
Şekil 4.4: a) Köprüyü oluşturan Cl atomları ve Cd1 atomu arası bağ açıları (°). b) Köprüyü oluşturan Cl atomları ve Cd1 atomu arasındaki bağ uzunlukları (Å).	38
Şekil 4.5: a) Cd1 atomunun koordinasyonları. b) Cd2 atomunun koordinasyonları.	39
Şekil 4.6: HTC kompleksinin <i>c</i> ekseninde boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.	42
Şekil 4.7: HTC kristaline ait IR spektrumu.	43
Şekil 4.8: HTC kompleksinin UV-Vis Absorbans grafiği.	44

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: HTC kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	37
Tablo 4.2: HTC kompleksindeki Cd atomlarının kordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ (Å) ve bağ açıları (°).....	40
Tablo 4.3: Klor köprülü iki çekirdekli Cd(II) metal komplekslerine ait Cd–Cl bağ uzunluklarının ve bağ yapmayan molekül içi Cd···Cd uzunluklarının karşılaştırılması.....	41
Tablo 4.4: HTC kompleksindeki hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	42
Tablo 4.5: HTC kristaline ait IR spektrumu.....	44
Tablo A.7.1: HTC kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	53
Tablo A.7.2: HTC kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	54
Tablo A.7.3: HTC kompleksinin yapısındaki burulma açıları.....	55
Tablo A.7.4: HTC kompleksindeki Hidrojen atomu kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).....	57

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	Boltzman sabiti
N	Avagadro sayısı
S	Spin kuantum sayısı
T	Debye-Waller sıcaklık faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Kutuplanma düzeltme faktörü
K	Skala faktörü
V	Birim hücre hacmi
$\rho(x,y,z)$	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
θ	Saçılma açısı
λ	X-ışınının dalga boyu
F_{hkl}	Yapı faktörü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince, çok değerli bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman arkamda duran hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR' a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Balıkesir'de bulunduğum süre boyunca bana kapılarını açan Moleküler Nano Manyetik Araştırma Grubuna, tez çalışmam boyunca, gerekli her türlü deneysel ölçümlerde bana yardımcı olan Burak ÇOBAN'a, X- ışınları ölçümlerime büyük katkısı olan Dokuz Eylül Üniversitesi öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her türlü imkanı sunan ve her konuda beni destekleyen, tüm OTTONOM Mühendislik Çözümleri A.Ş. ailesine ve hep yanımda olan, gizli kahramanlarım, arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteği ile yanımda olan Metehan RAMAZANOĞLU' na tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, sosyal atomumun çekirdeğini oluşturan, en kıymetlilerim: Sevgili Aileme ithaf ediyorum.

1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında ONN tipi Schiff baz ligandı kullanılarak çok çekirdekli kadmiyum (Cd) metal kompleksinin elde edilmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen ve HTC olarak adlandırılan metal kompleksi;

HTC: [(5-bromosalicylaldehyde)-1-(2-Aminoethyl) pyrrolidine]-CdCl₂ → çok çekirdekli Cd kompleksidir.

Kristal yapının belirlenmesinde en etkin yöntem tek kristal x-ışınları kırınımı tekniğidir. X-ışınları kırınımı tekniği, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmemizi sağlar. Birim hücredeki atomların konumlarını, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, örgüdeki atomların ısıl titreşim değişkenlerini ve elektron yoğunluğunu belirlemede kullanılır [1].

Yapılarında iki veya daha fazla geçiş metali bulunduran Schiff bazı komplekslerinin yapısal, manyetik, optik, elektriksel vb. özellikleri son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Değişik amaçlar için farklı malzemelerin yapımı günümüz bilim ve teknolojisinde önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Bu nedendir ki günümüzde değişik amaçlar için yeni ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin araştırılması ve üretilmesi gerekliliği doğmaktadır.

Son yıllarda farklı özelliklere sahip molekül tabanlı malzemeler bilimin önemli ilgi alanlarından biri olmuştur ve bu alandaki çalışmaların bir kısmını da Schiff bazı tabanlı çok çekirdekli geçiş metal kompleksleri oluşturmaktadır [2-7]. Farklı donör gruplarına sahip Schiff bazı ligandlarının geçiş metalleri ile koordinasyon bağı oluşturabilme yetenekleri yüksektir [8-9]. Literatüre bakıldığında Kadmiyum (Cd) elementinin DNA'ya kolay şekilde bağlanma yeteneğine sahip olduğu görülmektedir [10-11]. Bunun yanı sıra bazı Cd kompleksleri kanser hücreleri üzerinde önemli anti- tümör özelliği gösterir [12]. Bu nedenlerden dolayı özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşan Cd metal kompleksleri, biyolojik sistemlerin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler

olmalarından ötürü oldukça önemli bir çalışma konusudur. Schiff bazı ligandların Cd ile kompleksleri, sadece ilginç yapısal özellikleri değil, aynı zamanda potansiyel uygulamalarının varlığı sebebiyle, son zamanlarda araştırmacılar için önemli bir ilgi odağı haline gelmiştir [13-17]. Bu sebeple, bu çalışmada (Cd) elementi seçilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen HTC kompleksi ONN tipi Schiff bazı ligandı içeren polimerik yapıya sahip Cd kompleksinin literatürdeki ilk örneği olması açısından da oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, yapılan literatür taraması sonucu ne tür malzemelerin kullanılacağına karar verilmiş ve daha sonra sentezlenmesi planlanan kristalin yapısı dizayn edilmiştir. İkinci aşamada ise belirlenen hedef doğrultusunda Cd metal kompleksi sentezlenmiş ve tek kristali elde edilmiştir. Elde edilen HTC tek kristalinin yapısının analizi için X-ışını kırınımı tekniği kullanılmıştır. Daha sonraki aşamada ise kristali oluşturan atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılmış ve böylelikle atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arası dihedral açılar bulunmuştur. Bu şekilde HTC kompleksinin kristal yapısı hassas bir şekilde tanımlanmıştır. Bu tez çalışmasının son aşamasında ise HTC kompleksinin UV-Görünür ve Infrared spektrumları incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Schiff Bazlarının Yapısı, Genel Özellikleri ve Polimerik Schiff Baz Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazlarının geçiş metalleri ve ana grup elementleri ile oluşturdukları komplekslerin analitik uygulamaları literatürde oldukça büyük öneme sahiptir.

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları temel olarak karbon azot çift bağı (C=N) ile oluşur. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise, oluşan bağ imin veya ketimindir [18].

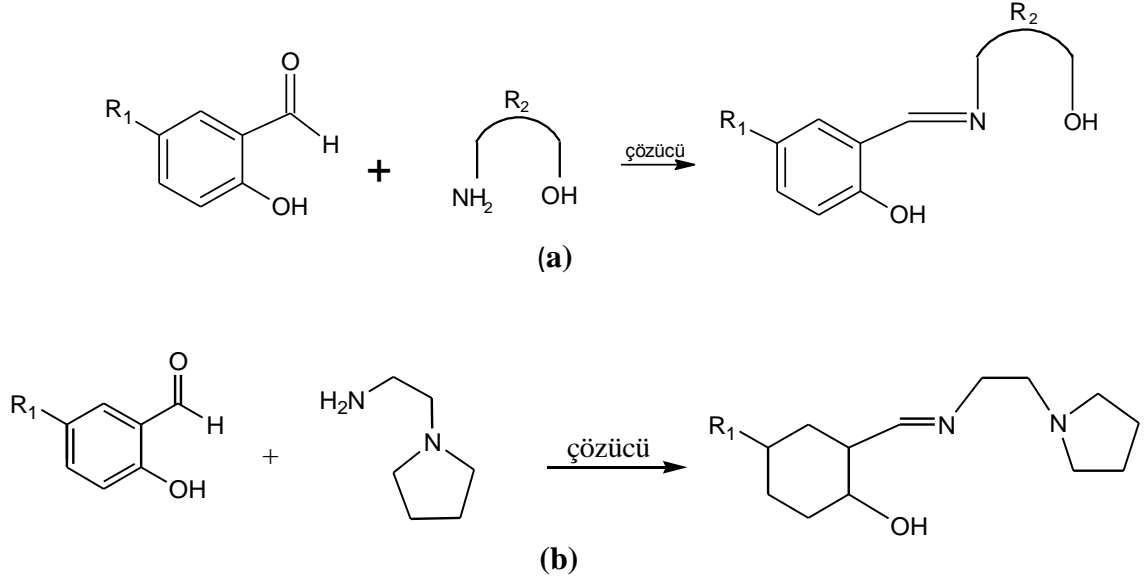
Schiff bazları iyi bir azot ve oksijen donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir.

Schiff bazlarının yapılarında azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) gibi farklı donör atomları bulunabilir ve bu atomlar vasıtasıyla, özellikle geçiş metalleri ile kolaylıkla reaksiyona girerek metal kompleksi oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir.

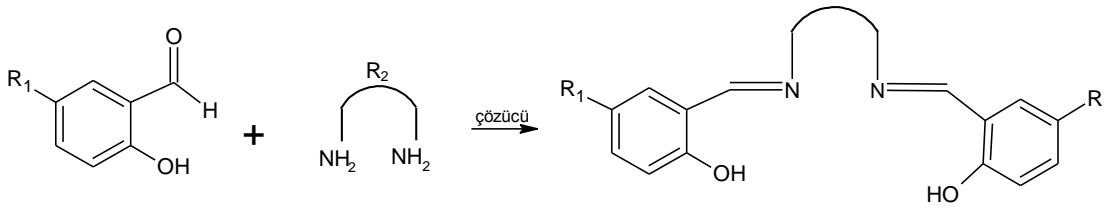
Ligandın türüne, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler monomer, dimer veya polimer olarak tanımlanır.

2.1.1 Diş Sayısına Göre Schiff Bazı Ligandları

Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara iki dişli, üç dişli, çok dişli ligand denir. İki veya çok dişli ligandlara kelat adı verilir.



Şekil 2.1: Üç dişli Schiff bazlarının şematik gösterimi. a) ONO tipli Schiff baz ligandı b) ONN tipli Schiff baz ligandı.



Şekil 2.2: Dört dişli Schiff bazlarının şematik gösterimi.

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak metal kompleksi oluştururlar. Bazı durumlarda Schiff bazı üzerindeki oksijen veya azot donör atomu OH veya NH yapısında bulunabilir. Eğer metal kompleksi bu donör atomları üzerinden de olacaksa kompleksleşme sırasında sözü edilen donör atomlarına bağlı hidrojen atomları koparak ortamdan ayrılırlar.

2.1.2 Polimerik Schiff Bazlı Metal Kompleksler

Polimer zincirinde tekrarlanan birim, bir mer'dir. Tek bir 'mer' monomer olarak isimlendirilir. Monomer: Polimer içinde kendini tekrar eden yapıdır (Şekil 2.3). Polimer (Polimeres) kelimesinin kaynağı Yunanca olup, kelime anlamı çok parça içerendir. Birçok monomerin kovalent bağ ile birbirlerine bağlanması ile oluşur. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, farklı tip monomerlerden oluşan polimerlere ise kopolimer denir [19].

2 Monomer = dimer

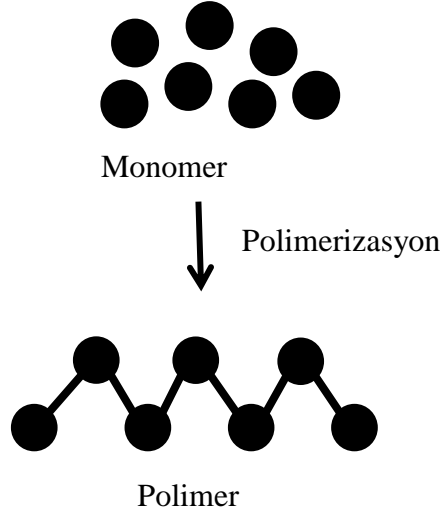
3 Monomer = trimer

4 monomer = tetramer

5 monomer = pentamer

20-30 monomer = oligomer

n monomer = polimer



Şekil 2.3: Polimerizasyon ile monomerlerin polimer oluşması.

Polimerler büyük moleküller olduğundan aralarındaki Van der Waals kuvvetleri de büyüktür; dolayısıyla erime ve kaynama noktaları yüksektir. Küçük molekül bileşikler çözücüler ile kolay çözünürler fakat polimerlerin çözünmesi daha zordur. Çoğu polimer uzun ve esnek karbon atomu dizisinden oluşur. Karbon atomlarının yan bağları H atomları ya da radikallerdir. Hem zincirlerde hem de yan bağlarda çift bağ olabilir.

Polimerlerin uygulama alanları çoktur ve metal içeren polimerler, katalizör olarak geniş ölçüde çeşitli organik reaksiyonların; oksidasyon, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon gibi reaksiyonlarda da yararları olduğu ortaya çıkmıştır. Son yıllarda, polimerik koordinasyon yapılarına yönelik sentez çalışmaları çokça yapılmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetleri polimer koordinasyonlarında önemli rol oynamaktadır. Schiff baz ligandlarında, Azot ve Oksijen donör atomları arasında H bağı kolay oluşur [20]. Bu nedenle bu ligandlar polimerik yapı oluşturmaya oldukça meyillidir.

2.2 X-Işınları, X-ışınlarının Oluşumu ve Özellikleri

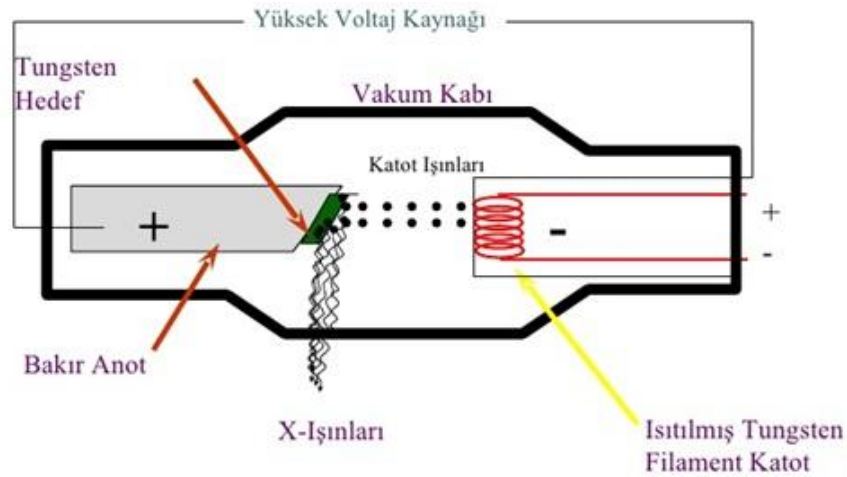
1895'te Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilen X-ışınları dalga boyları 0.1 Å ile 100 Å arasında olan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları çok küçük

olduğundan enerjileri ve girginlik yetenekleri çok büyüktür. Kristalografide kullanılan X-ışınlarının dalgaboyları ise 0.5–2.5 Å aralığındadır.

X ışınlarının oluşumu, doğal ve yapay olmak üzere 2 türdür.

Doğal X-ışınları: Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla meydana gelir.

Yapay X-ışınları: Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden (Şekil 2.4) veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir [21].

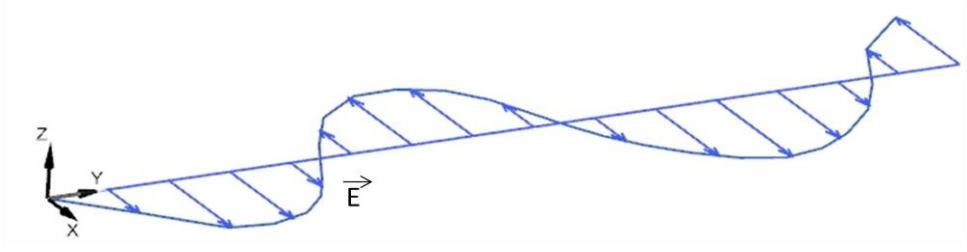


Şekil 2.4: X ışını tüpü.

X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yolu ile oluşanı sürekli, diğeri de hedef metalin karakteristik özelliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir.

X-ışınlarının elektromanyetik dalga kimliğinde oldukları ve kutuplanma özelliği taşıdıkları ilk olarak Charles Glover Barkla (1906) tarafından kanıtlanmıştır. X-ışınları demeti; karbon, alüminyum ve kükürt bloklarından oluşan bir saçıcı ortama gönderilmektedir. Saçıcı ortamın elektronları, üzerine gelen X-ışınlarının elektrik alan vektörünün etkisiyle titreşerek aynı frekansta elektromanyetik dalgalar yayınlamaktadır. X-ışınları xy düzleminde paralel elektrik alan vektörü bulundurmaktadır. Ox

doğrultusunda saçılmaya başlayan x-ışınları yalnızca 0y doğrultusunda (Şekil 2.5) titreşen elektrik alan vektörüne sahiptir ve böylelikle kutuplanmıştır [22].



Şekil 2.5: Çizgisel kutuplu x-ışınının ilerleme doğrultusuna dik doğrultudaki elektrik alan çizgileri.

2.2.1 X-Işını Kristalografisi

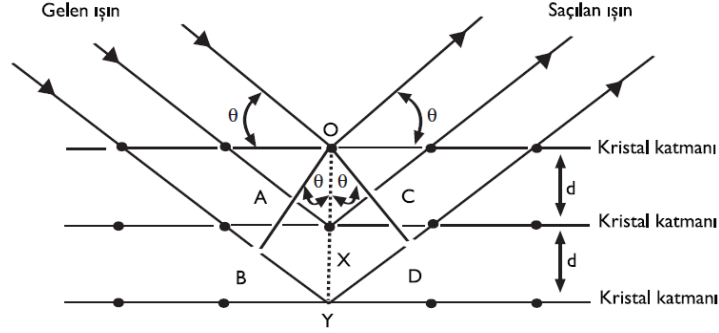
Bir kristalin moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir. Kristallograflar kırınımına uğrayan X-ışını demetlerinin açılarını ve genliklerini ölçerek bir kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir görüntüsünü elde edebilir. Bu elektron yoğunluğunun elde edilmesi ile birlikte kristaldeki atomların dizilişleri, kristal yapıdaki düzensizlikler ve bazı başka bilgilerle birlikte atomların ortalama konumları tespit edilebilir.

Bütün optik spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi X-ışını spektroskopisiyle elektromanyetik ışının emisyon, absorpsiyon, saçılma ve kırınım ölçümlerine dayalı nicel ve nitel analizler yapılabilir.

2.2.2 X-Işınları Kırınımı Yöntemi

X-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yolu *X-ışını kırınım yöntemidir*. Bu yöntemle, örgü noktalarındaki atomların cinsleri ve kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir. Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalga boyuna bağlı olarak

değişik kırınım desenleri meydana gelmektedir. Kristale gönderilen ışının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşitse gelen ışın kırınımına uğrar. Kırınım şiddetleri ölçülerek kırınım deseninden elde edilen bilgiler ile kristal yapı tayini yapılmaktadır.



Şekil 2.6: X-ışınlarının bir kristalin atomik düzlemlerinden yansımaları.

1912 yılında W.L. Bragg X-ışınları kırınımını inceleyerek, θ açısıyla kristal yüzeyine gelen ışının A, X ve Y noktalarından saçılmaya uğratıldığını ve n tam sayı olmak koşuluyla

$$AX + XY = n\lambda \quad (2.1)$$

$$AX = XC = d\sin\theta \quad (2.2)$$

eşitliklerinin, yazılabileceğini gösterdi. Burada d kristal katmanları arasındaki uzaklığı gösterir. Kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demetinin yapıcı girişim yapma şartı

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

eşitliği ile gösterilir ve bu eşitlik **Bragg denklemi** olarak bilinir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısı

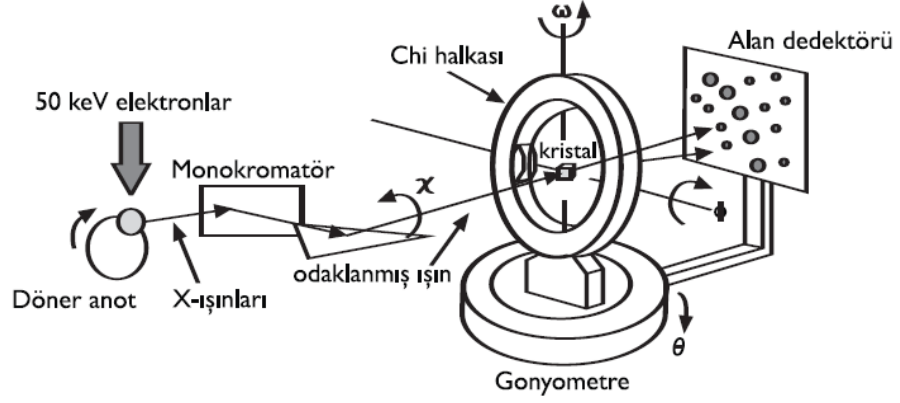
$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.4)$$

şartını yerine getirmelidir. Diğer açı olasılıkları olumsuz girişim olarak adlandırılır. Toz kırınım desenlerinin yorumunda, çizgilerin θ ve 2θ cinsinden pozisyonları ve bağıl şiddetleri dikkate alınır. Bragg eşitliği yardımıyla d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açı kullanılarak hesaplanabilmektedir. Kristal düzende her bir katmanda bulunan atomların türü ve yansıtma merkezine bağlı olarak çizgi şiddetleri farklılık gösterir. Bu tür analizler yarı deneysel yarı teorik analizlerdir.

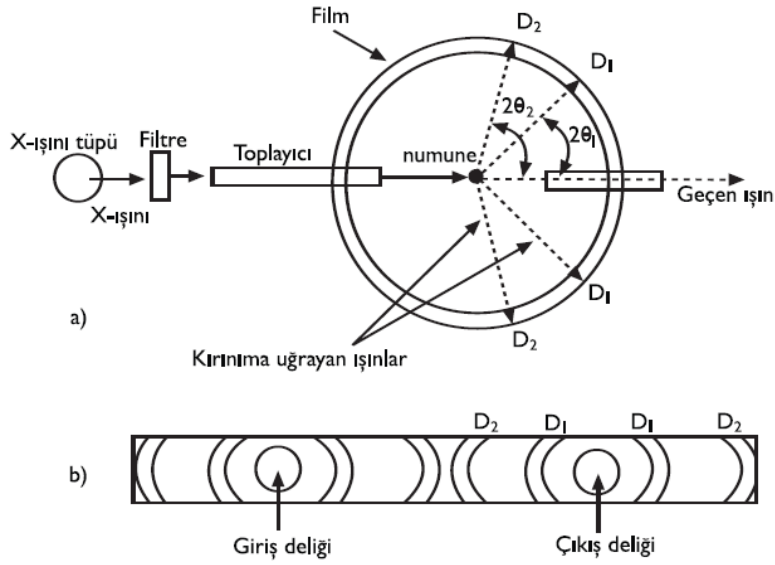
Kristallerin bir kırınım ağı olarak kullanılabilceği fikri 1912'de Paul Peter Ewald ve Max Von Laue tarafından ortaya çıkmıştır. X-ışınlarının kristallerdeki birim-hücre ile mukayese edilebilir dalga boyuna sahip olabileceğini ileri süren Von Laue saçılma açılarıyla kristaldeki birim-hücreler arası mesafelerinin büyüklük ve yönelmesi arasındaki ilişkiyi açıklayan ve 1914'te Nobel Fizik ödülünü almasına vesile olan bir kanun geliştirmiştir [23].

1912 de yılında Von Laue X-ışınları kırınımı keşfettikten sonra günümüze kadar birçok alanda yaygın şekilde kullanım imkanı bulmuştur. Özellikle tek kristal yapıdaki katıların üç boyutlu yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli tekniktir. X-ışınları tek kristal kırınımı tekniği ile atomlar arası mesafeler, bağlanma açıları ve konumları hakkında kesin bilgiler elde edilir. Ayrıca, polimer ve metallerin fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bilgiler sağlar [24].

Kristal yapıların tanımlanmasında X-ışınları kırınımı incelenmesi Laue ve Debye-Scherrer olmak üzere iki yöntemle incelenmektedir. Laue yönteminde numune tek kristal yapısında olmalıdır. X-ışınları, Bragg eşitliğini sağlayacak şekilde numuneden kırınımına uğrayan bölgeler dedektör olarak kullanılan bir fotoğraf filmi üzerine Laue noktalarını oluşturur. Kristalin her katmanı toplanan kırınım verileri ile ayrı ayrı incelenerek kristalin üç boyutlu yapısı çeşitli bilgisayar programları yardımıyla aydınlatılır. Şekil 2.7'de bu yöntem için kullanılan cihazın şematik gösterimi verilmiştir. Debye-Scherrer yönteminde ise numunenin tek düzenli yapıda kristal olması gerekmediğinden çalışılması daha kolay yöntemdir. İnce toz haline getirilen numune bir tüp içine alınarak X-ışınları demeti ile etkileşime sokulur. Bu teknikte kullanılan kamera örneği Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu yöntem, tek kristal çalışmasına göre çok daha sınırlı bilgiler verir.



Şekil 2.7: Tek kristal X-ışınları kırınımı deney düzeneği.



Şekil 2.8: a) Debye-Scherrer kamerası. b) Debye-Scherrer deseni.

2.2.3 Kristalin Yapı Analizi

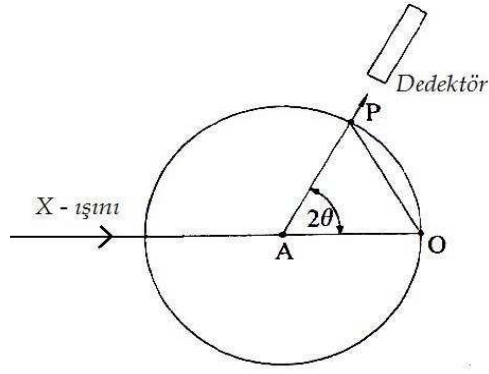
Tek-kristal X-ışını kristalografisinin üç temel adımı vardır. Birinci adım incelenecek materyalin ölçüme uygun bir tek kristalini elde etmektir. Kristal yeterince büyüksaf ve yapısı düzenli olmalı, çatlama ya da ikizlenme gibi iç kusurları bulunmamalıdır.

İkinci adımda kristal düzgün yansıma parametresi üreten, genellikle tek bir dalga boyundaki (monokromatik X-ışını) yoğun bir X-ışını huzmesine yerleştirilir. Kristal kademeli olarak döndürülürken önceki yansımalar kaybolur ve yenileri görünür; kristalin her yöneliminde her noktanın yoğunluğu kaydedilir. Her set kristalin tam dönüşünün yarısından biraz fazlasını kapsayacak ve tipik olarak on binlerce yansımayı içerecek şekilde çoklu veri setlerinin toplanması gerekebilir.

Üçüncü adımda, kristalin içindeki atomların dizilişinin bir modelini üretmek ve geliştirmek için bu veriler tamamlayıcı kimyasal bilgilerle sayısal olarak birleştirilir. Atom dizilişinin en son geliştirilmiş hali (kristal yapısı) genellikle herkese açık bir veri tabanında saklanır.

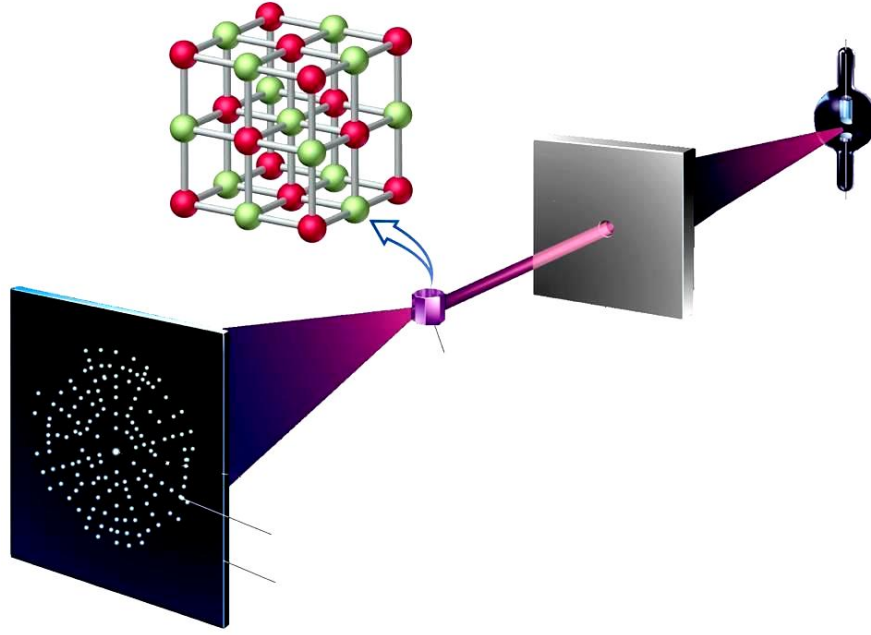
Malzemelerin karakterizasyonu atomik düzeyde yapılarının tam olarak belirlenmesiyle mümkün olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen HTC kristalinin de fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kristal ve moleküler yapısı ile ilişkili olmasından dolayı kristal yapı analizi oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında kristal yapıların belirlenmesinde en etkili yöntem olan tek kristal X-ışını kırınımı tekniği kullanılmıştır. Kristal yapı analizinde kullanılan X-ışını difraktometresi temelde 3 ana kısımdan oluşmaktadır: X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörüdür.

Gonyometre, verinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan, kristalin değişik açılarla dönebilmesini sağlamak amacı ile difraktometrede bulunan sistemdir. Kristali istenen Bragg açılarındaki (θ) X-ışınına maruz kalacak şekilde difraktometre merkezinde tutar.



Şekil 2.9: Ewald küresi.

X-ışını kırınımını Ewald küresi (yansıma küresi) üzerinde daha iyi anlamak mümkündür. Şekil 2.9'da merkezinde kristalin bulunduğu bir Ewald küresi gösterilmektedir. X ışınının küreyi terk ettiği nokta ters örgü noktasıdır ve ters örgüde her düzlem bir noktaya karşılık gelmektedir. Gelen ve saçılan X ışınları arasındaki açı 2θ 'dır ve kristal düzlemi 2θ 'nın açı ortayı doğrultusundadır. Sadece küre yüzeyi üzerindeki noktalar kırınım koşulunu sağladığından sonsuz sayıda ters örgü noktası yoktur. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür. X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



Şekil 2.10: X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.

Bu tez çalışmasında, X-ışını kırınım şiddetleri, Şekil 2.11’ de gösterilen kapp geometrisine sahip XCalibur difraktometresi kullanılarak ölçülmüştür. Xcalibur, modern kristalografi laboratuvarlarında, tek dalga boylu sistemler için küçük molekül kristalografisinde en çok kullanılan difraktometredir.

Kappa geometrisinde, doğrultuları difraktometrenin merkezinde kesişen üç dönme eksenini vardır. Ölçüm için seçilen tek kristallerin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kapp bloğu ile desteklenen ϕ eksenini üzerindedir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kapp eksenini etrafında döndürülebilmektedir. Gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör x-eksenini olarak tanımlanmıştır. Z-eksenini w boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-eksenini ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar. Difraktometre, gonyometre başlığına ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan 2θ eksenini de içermekte olup, 2θ eksenini ile ω eksenini çakışmaktadır.

Değişik firmalar tarafından üretilmiş olsalar da, tüm tek kristal X-ışını difraktometrelerin hepsinde temel ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar yatay düzlemindedir. X-ışını kaynağı sabit bir doğrultudadır ve sayaç sadece yatay düzlemde, bu düzlemde dik bir θ -eksenini etrafında dönmektedir. Böylece bir (hkl)

düzlemi Bragg yansıma konumuna geldiğinde, sayaç 2θ konumuna hareket ederse kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir.



Şekil 2.11: Kappa geometrisine sahip Xcalibur diffraktometresi.

Kristal yapı çözümünde aşağıdaki yol izlenir:

- Uygun tek kristal seçilir ve ölçüme hazırlanır.
- İlk yansımalarından birim hücre geometrisi elde edilir ve ilk simetri bilgileri elde edilir.
- Şiddet verileri ölçülür ve çeşitli düzeltmeler uygulanır.
- Yapı çözümü ile yaklaşık olarak atom konumu belirlenir.
- Yapı arıtılır ve sonuçlar yorumlanır.

2.3 Yapı Faktörü ve Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Diffraktometreden elde edilen X-ışını şiddet (I_{hkl}) verilerinden yararlanılarak, gerekli olan fiziksel ve geometrik düzeltme faktörlerinin uygulanması sonucunda yapı faktörleri (F_{hkl}) elde edilebilmektedir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.5)$$

Burada,

f_j : j. atomun atomik saçılma faktörü

hkl: Miller indisleri

(x_j, y_j, z_j) : j. atomun koordinatları

N: Birim hücredeki toplam atom sayısıdır.

Böylelikle elde edilen yapı faktörlerinden, kristalin elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu elde edilmektedir. X-ışını kırınımında Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti, yapı çarpanının karesiyle orantılıdır ($I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$).

Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetini etkileyen bazı geometrik ve fiziksel faktörler vardır. Difraksiyon sonucu bir (hkl) kristal düzleminde yansıyan x-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2 \quad (2.6)$$

ile verilir.

I : hkl düzleminde gelen kırınım demetinin şiddeti,

K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı,

L: Lorentz faktörü,

P: Kutuplanma faktörü,

T: Debye–Waller sıcaklık faktörü,

A: Soğurma katsayısı,

$|F(hkl)|$: Yapı faktörünün genliğidir.

Ölçülen yansıma şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için şiddet düzeltmelerinin yapılarak, gerçek şiddet değerleri elde edilir. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörlerden Lorentz faktörü ve kutuplanma faktörü düzeltmesi geometrik düzeltmedir, difraktometrede yapılır. Sıcaklık faktörü ve soğurma faktörü ise yapılan fiziksel düzeltmelerdir.

2.3.1 Lorentz Faktörü

Bragg yansıma şartının sağlanması herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde olmasına bağlıdır. Herhangi bir (hkl) düzleminin yansıma

konumunda kalma süresi Bragg 2θ açısı ile değişir. Bu nedenle yansıma olayını gerçekleştirecek düzlemlerin yansıma konumunda kalma süreleri tüm ters örgü noktaları için farklıdır [25]. Düzlemlerin yansıma konumunda kalma sürelerinin farklı olması yansıyan şiddet değerlerinin farklı olarak ölçülmesine yol açar. Bu farklılığı ortadan kaldırabilmek için Lorentz düzeltmesi uygulanır. Lorentz faktörü, kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlı geometrik bir faktördür. Difraktometre tekniği ile yapılan x ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.7)$$

eşitliğiyle ifade edilir [26].

2.3.2 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

X-ışını tüpünden çıkan ışınlar polarize olmadığı halde, kristalden saçıldıktan sonra yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu kutuplanma ışının şiddetinde bir azalmaya neden olur. Şiddetteki bu azalmanın düzeltilmesi gerekir. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan x-ışınları şiddetinin elektrondan r uzaklığında bir noktadaki değeri,

$$I=I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.8)$$

ifadesiyle verilmiştir.

I: kristalden yansıyan ışınların şiddeti,

I_0 : kristale gelen ışınların şiddetidir.

e: elektronun yükü

m: elektronun kütlesi

p : kutuplanma faktörü= $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$. P kullanılan kırınım yönteminden bağımsızdır. Sadece θ yansıma açısına bağlıdır [27].

2.3.3 Soğurma Faktörü

Kristal üzerine gelen x-ışınları, kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan X-ışınlarının şiddetinde azalma olur. X ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-ışınları arasındaki açığa bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-ışınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-ışını şiddetlerine farklı soğurma düzeltilmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti, kalınlığı x olan bir madde içinden geçerken eşitlik 2.9'daki gibi değişir.

$$I=I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9)$$

I_0 ; kristale gelen x-ışınlarının şiddeti,

I ; kristali geçen x-ışınlarının şiddeti,

μ ; çizgisel soğurma katsayısı,

x ; x-ışınlarının kristal içinde aldığı yoldur.

Çizgisel soğurma katsayısının değeri, x-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltilmesinin yapıp yapılmayacağını belirler. Optimum kalınlık olarak da adlandırılan kalınlık kristalden yansıyan ve kristale gelen x-ışınlarının şiddetlerinin oranı olan $I/I_0=1/2$ olduğunda elde edilen kristal kalınlığıdır ($t \approx 1/\mu$). Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan, x-ışını dalga boyundan ve kristali oluşturan atomların kullanılan x-ışını için tanımlanan kütle soğurma katsayılarından yararlanılarak hesaplanır.

$$\mu = \sum_{i=1}^n P_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot d \quad (2.10)$$

d: kristalin yoğunluğu,

P_i : atomun moleküldeki yüzdesi,

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$: i'inci atomun kütle soğurma katsayısıdır [28].

2.3.4 Sıcaklık Faktörü

Isıl etkileşme sonucunda, kristaldeki atomlar ortalama konumları etrafında elipsoid geometride ve anizotropik ısısal titreşimler yaparlar ve sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin genlikleri de artar. Bir kristaldeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile belirli sayıdaki diğer atomlara bağlanırlar. Atomların konumları minimum enerji durumuna karşılık gelir. Gerçek anlamda kristaldeki tüm atomlar, denge konumları etrafında belirli bir genlikle, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını dolayısı ile kırınım desenini etkiler.

Debye ve Waller, mutlak sıfır sıcaklığında atomik saçılma faktörü f_0 olan bir atom içeren bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak;

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.11)$$

denklemleriyle ifade edilir.

f_0 : 0 K'de atomik saçılma faktörü,

λ : X-ışınının dalga boyu,

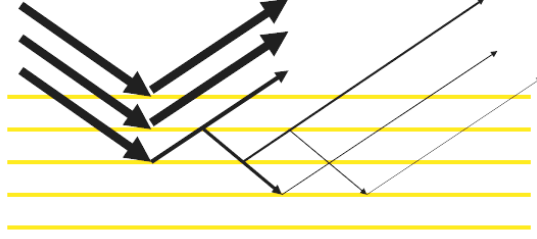
θ : Saçılma açısı,

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

$B=8\pi \overline{U_{\perp}^2}$, Atomik sıcaklık faktörüdür.

2.3.5 Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltmesi bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelteren katsayıdır.



Şekil 2.12: X Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları.

2.4 Kristal Yapının Çözümlemesi

Kristal yapının çözümü işlemi, X-ışını kırınım verileri elde edildikten ve bunlara gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonraki aşamadır. Kristal yapının tam olarak analiz edilebilmesi için birim hücre içindeki elektron yoğunluğu dağılımının bulunması gerekmektedir. Çünkü atomlar elektron yoğunluğunun maksimum olduğu konumlarda bulunmaktadır.

2.5 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizinde kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Kristallerde elektron dağılımı üç boyutlu periyodik bir yapıya sahip olduğundan kullanılan yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olması beklenir ve kristal yapı analizinde Fourier serilerinden yararlanılarak elde edilen (2.12)'deki eşitlik kullanılır. Birim hücre hacmi V olan kristal içindeki bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir.

X-ışınları kırınımı sonucu elde edilen yansıma şiddetlerinden yalnızca yapı faktörlerinin karesi elde edilir. Bu geçişte atomik konumları içeren faz bilgisi kaybolur. Buna kristalografide *faz problemi* denir [29].

Yapı faktörleri kompleks olduğundan,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi} \quad (2.13)$$

eşitliği ile genlik ve faz şeklinde karakterize edilir. Denklem (2.12)'deki elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, faz farkını da içerecek şekilde tekrar yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir.

Denklem (2.14)'teki elektron yoğunluğu fonksiyonunun en büyük olduğu bölgeler atomların konumlarını verir. Deneysel olarak elde edilen şiddet verilerine gerekli geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapılarak bu fonksiyondaki yapı faktörlerinin genliği bulunur. Ancak, kristal içerisindeki atomların konumlarının farklı olmasından dolayı kırınıma uğrayan X-ışınları arasındaki faz farkları deneysel olarak belirlenememektedir. Elektron yoğunluğu haritasının tam olarak

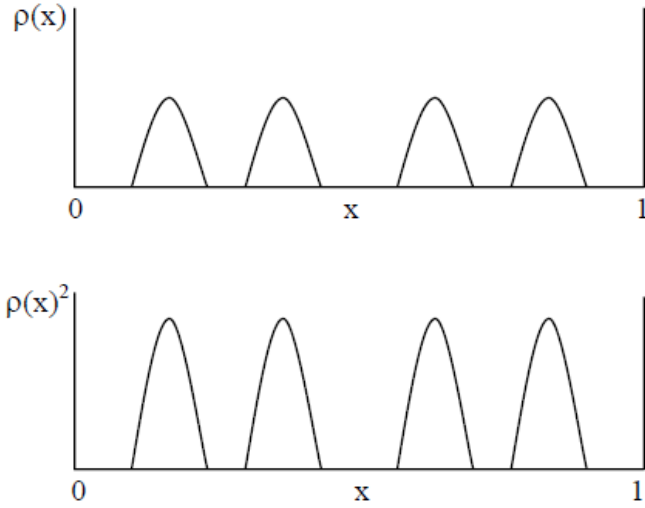
belirlenebilmesi için bu faz probleminin ortadan kaldırılması gerekmektedir ve bunun için direkt yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu sayede faz problemi ortadan kaldırılarak kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları ve atomların konumları belirlenebilir.

2.6 Direkt Yöntemler

Kristallografide faz probleminin ortadan kaldırılması için kullanılan ve matematiksel bağıntılar yolu ile yapı çarpanı genliklerinden ϕ_{hkl} fazlarının direkt olarak bulunmasını sağlayan yöntemlere direkt yöntemler denir. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır [29]:

- a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz yani her yerde pozitiftir ($\rho \geq 0$),
- b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel ve simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde iken diğer bölgelerde sıfıra yakındır.

Sayre 1952 yılında, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda, elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan ve yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilen “*Sayre eşitliği*” ni oluşturmuştur. Bu bağıntıya göre yaklaşık eşit atomlardan oluşan bir yapı için, $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ oldukça benzerdir ve aynı pozisyonlarda maksimum gösterirler [29,30]. Tek boyutlu bir yapı için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ dağılımları arasındaki karşılaştırma Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(x)$ ve $\rho^2(x)$ dağılımları.

Faz probleminin çözümünde kullanılan normalize edilmiş yapı faktörü (E_{hkl});

$$E_{hkl}^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)} \quad (2.15)$$

ifadesi ile tanımlanmıştır ve yapı faktörleri arasındaki eşitsizlikler normalize yapı faktörleri için de geçerlidir. Normalize yapı faktörlerinin kullanılmasıyla, her atoma ait elektronların atomların merkezinde toplandığı noktasal atom modeli ele alınmış olur. Normalize yapı faktörü olarak tanımlanan E_{hkl} , bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek, yapı faktörünün θ 'ya bağımlılığının ortadan kaldırılmasını sağlar. ε , uzay grubu sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelmektedir. Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan kristaller için normalize yapı faktörlerinin dağılımı, farklı şekillerdedir. Bu nedenle kristalin simetri merkezinin olup olmadığı, E değerlerinin dağılımının incelenmesiyle belirlenebilir.

2.7 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması

Kristal yapının direk yöntemlerle çözümlenmesi ile tüm atomların konumları yaklaşık olarak belirlenerek moleküler bir yapı modeli oluşturulur. Ancak elde edilen atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi gerektiğinden, yapı çözümlü aşamasından sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan *yapı arıtımı* aşamasına geçilir. Arıtım işlemi ile yapı çözümlü sırasında bulunamayan atomlar ve Hidrojen atomlarının konumları, ısısal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri belirlenir. Faz belirleme işlemlerinde olduğu gibi yapı arıtımında da pek çok farklı yöntem kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanılanları *Fark Fourier Yöntemi* ve *En Küçük Kareler Yöntemi*'dir.

2.7.1 Fark Fourier Yöntemi

Bu yöntem kristal yapıya şu şekilde uygulanır. Bulunan atomların koordinatlarından hesaplanan

$$F_h^{hes} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (2.16)$$

Yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu:

$$\rho_{hes.}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{hes} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.17)$$

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

$$F_h^{göz} = |F_h^{göz}| e^{i\phi_h^{göz}} \quad (2.18)$$

yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu

$$\rho_{göz}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{göz} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir. Oluşturulan moleküler modele ne kadar yaklaştığını saptamak için iki değer arasındaki fark aşağıdaki gibi hesaplanır ve buna fark Fourier sentezi denir.

$$\Delta\rho(r) = \rho_{göz}(r) - \rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_h (F_h^{göz} - F_h^{hes}) e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.20)$$

Eğer yapıda bir atom eksik ise, o konumda $\rho_{hes}(r)$ sıfır, $\rho_{göz}(r)$ en büyük değere sahip olur. Böylece fark Fourier denklemi aynı konumda bir pik verir. Bu yöntem tüm kristal yapılara uygulanarak eksik atomlar belirlenebilir.

2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Direk yöntemlerle elde edilen verilerin daha duyarlı hale getirilebilmesi için, deneysel olarak elde edilen verilerle, hesaplanan verilerin karşılaştırılması gerekir. Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farka bakılarak, bu karşılaştırma yapılabilir. Bunun için, en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır. En küçük kareler yöntemi ile yapılan arıtım ile kristal yapı tam olarak çözümlenebilir. Arıtım işleminde birim hücre içindeki atomların konum ve ısısal titreşim tensörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan yapı faktörleri ile deneysel yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin en küçük değerde olması sağlanır. En küçük kareler yönteminde Taylor serisi yardımı ile elde edilen,

$$D = \sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2 = \text{en küçük} \quad (2.21)$$

bağıntısı kullanılır. Buradaki w ağırlık çarpanıdır ve her yansıma için belirlenip denklemdaki toplam tüm yansımalar üzerinden alınır.

2.7.3 Kristal Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Bir kristal yapı çözüldükten ve model moleküler yapı belirlendikten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek yapı arıtımı yapılır. Sonucun doğruluk ve güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Arıtım aşamasından sonra, gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır.

Kristal yapının doğruluğunu ortaya koyan bu kriterlerden biri, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren ve kristalografide *R indisi* olarak adlandırılan ‘güvenilirlik faktörü’dür. X-ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda, arıtımın her döngüsünde hesaplanan bu R indisinin değeri,

$$R = \frac{\sum |F_{ölç} - |F_{hes}|}{\sum |F_{ölç}|} \quad (2.22)$$

ifadesi ile bulunur. Bu eşitlikte deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtım döngüsünün başlarında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan R çarpanının, arıtımın sonunda 0.07’den daha küçük olması beklenir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk (düzensizlik gibi) veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

Çözülen yapının doğruluğunu gösteren bir diğer faktör wR veya R_w ile gösterilen ‘ağırlıklı güvenilirlik faktörü’dür. Hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması esasına dayanarak hesaplanan ağırlıklı güvenilirlik çarpanı,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)^2}{\sum [w(|F_{ölç}|^2)^2]}} \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada w , standart sapmalara bağlı olan ağırlık çarpanıdır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü R_w , güvenilirlik faktörü R den biraz daha büyük değerler alabilir.

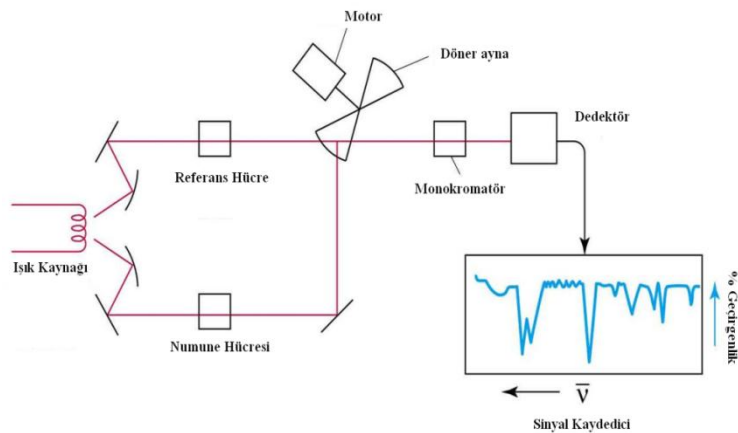
Arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirleyen bir diğer kriter de ‘GooF’ (Goodness of Fit) veya ‘S’ ile gösterilen “yerleştirme faktörü” dür [31].

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum[w(|F_{\text{ölç}}|^2 - |F_{\text{hes}}|^2)]}{n-p}} \quad (2.24)$$

Burada n, arıtmada kullanılan yansıma sayısı; p ise arıtılan toplam parametre sayısıdır. Kristali oluşturan atomlar doğru seçilmiş ve konumları doğru belirlenmiş ise GooF değeri 1’ e yaklaşır.

2.8 Infrared (IR) Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Bunun sebebi kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Çünkü kızılötesi ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. IR Spektrumu, moleküllerin IR ışığını (0,75 – 1000 μm dalga boylu veya 12800 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümü ile çalışır.



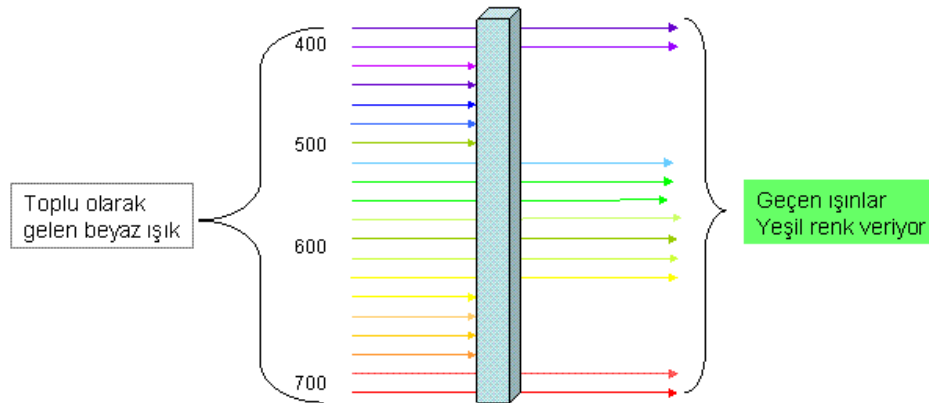
Şekil 2.14: IR spektrometresi şeması.

Katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumlarının alınabildiği IR spektroskopisi yönteminde amaç herhangi bir kompleksin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Komplekslerin IR spektrumları ile, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri veya yapının fonksiyonel gruplar içerip içermediği ile ilgili bilgiler edinebiliriz. Tek başına bu yöntem moleküler yapıların tam olarak aydınlatılmasında kullanılsa da diğer spektroskopik yöntemlerin yanında destekleyici olarak kullanılabilir.

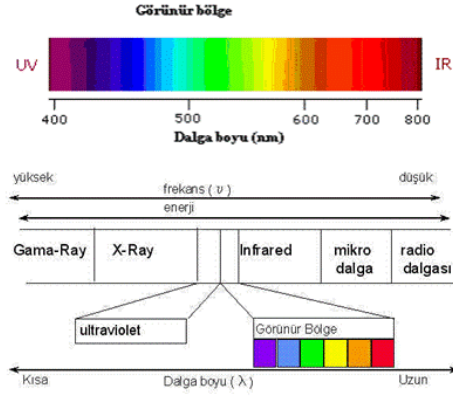
2.9 Ultraviyole (UV) Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çokça kullanılan bir metottur [32]. UV spektroskopisine elektronik spektroskopi de denilebilir. Çünkü bu metot malzemedeki elektronik geçişlerle ilgilidir.

UV spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı renginde görünür. Örneğin, viyolede absorpsiyon yapan bir bileşik yeşildir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Viyolede absorpsiyon yapan bir bileşik.



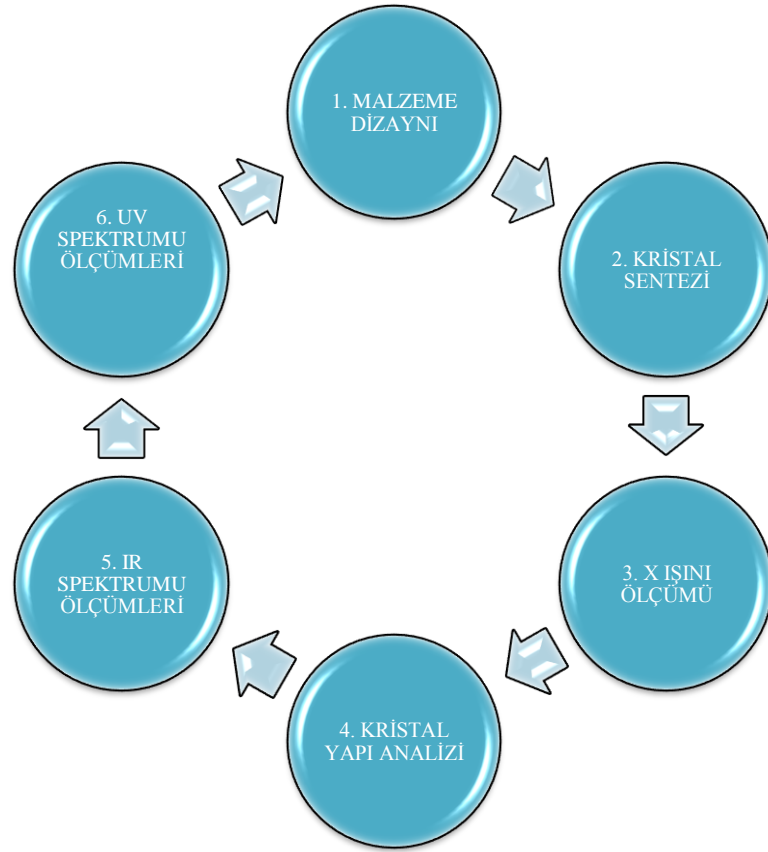
- **Mor:** 400 - 420 nm
- **Çivit:** 420 - 440 nm
- **Mavi:** 440 - 490 nm
- **Yeşil:** 490 - 570 nm
- **Sarı:** 570 - 585 nm
- **Turuncu:** 585 - 620 nm
- **Kırmızı:** 620 - 780 nm

Şekil 2.16: Mor ötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi.

Mor ötesi ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullanırken ışığın herhangi bir frekanslı UV veya görünür bölgesi seçilir. Işık örnekten (veya örnek çözeltisinden) geçtikten sonraki absorpsiyonu (soğurganlığı) veya geçirgenliği okunur. UV bölgesinde en uygun ışık kaynağı hidrojen deşarj tüpü ve görünür bölgede tungsten lambasıdır. Otomatik spektrofotometreler, frekansı düzgün olarak değiştirir.

3. MATERYAL VE METOD

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle, çalışılmak istenen konu ile ilgili detaylı bir literatür taraması yapılarak hangi malzemelerin kullanılacağına karar verilmiş ve kristal dizaynı yapılmıştır. Öncelikle üç-dişli Schiff baz ligandlı Cd geçiş metal kompleksi sentezlenmiş ve sonra bunun tek kristalleri elde edilmiştir. Şekil 3.1'deki çalışma diyagramında da görüldüğü gibi elde edilen HTC kodlu tek kristalin X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmış ve kristal yapısı duyarlı bir şekilde aydınlatılmıştır. Bunun yanı sıra elde edilen kompleksin IR ve UV-Görünür bölge spektrumları incelenmiştir.

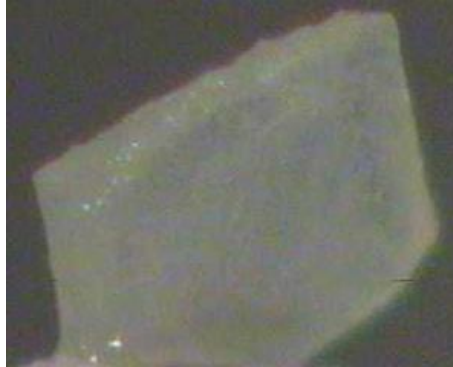


Şekil 3.1: Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.

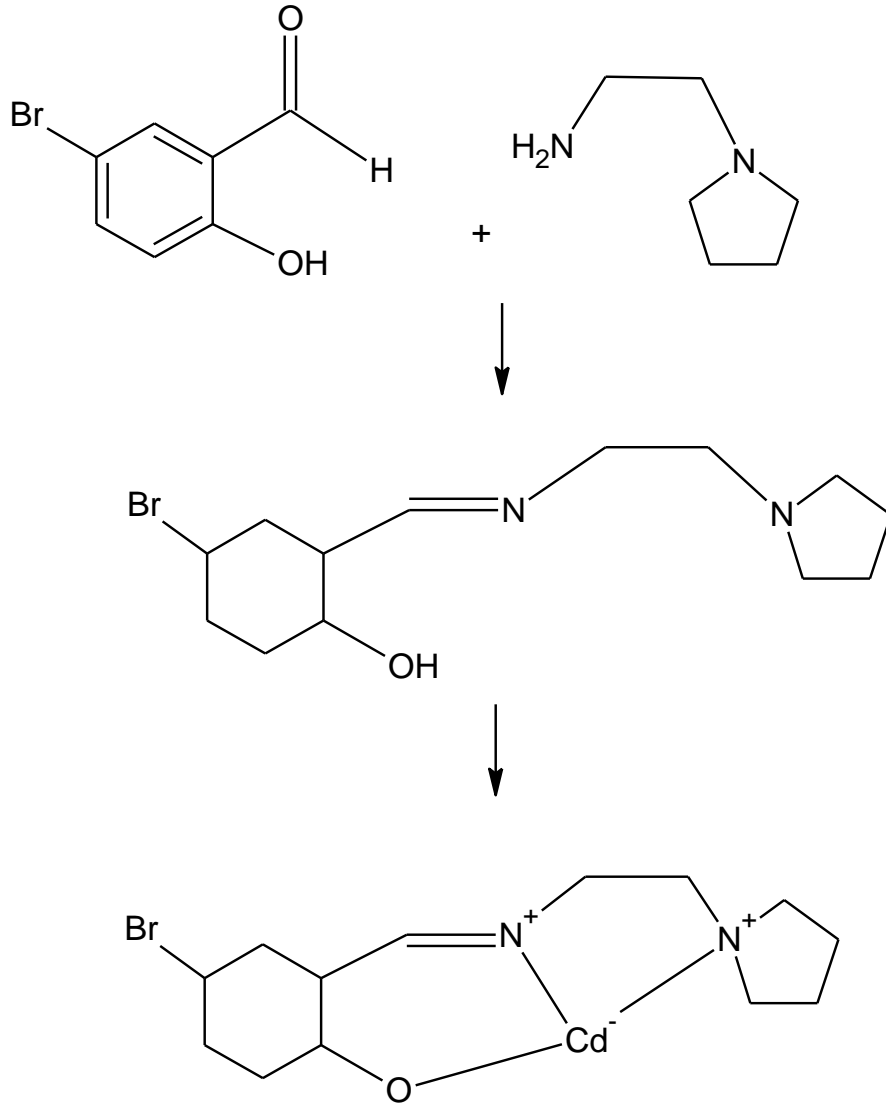
3.1 HTC Kompleksinin Sentezlenmesi

Kompleksin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler Aldrich ve Fluka firmasından, çözücüler ise Riedel de Haen firmasından temin edilmiş olup % 99 saflıktadırlar.

Öncelikle 2 mmol 5-bromosalisilaldehit'in 40 ml metanol çözeltisine, 2 mmol 1-(2-Aminoetil) pirolidin'in 40 ml metanol içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak eklenmiştir. Daha sonra elde edilen bu sarı renkli karışıma 2 mmol $CdCl_2$ 'nin 40 ml metanol içerisindeki çözeltisi eklenerek yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra süzülen berrak sarı renkli sonuç çözeltisi 1 hafta kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bir hafta sonra HTC'nin ince plaka şeklindeki şeffaf tek kristalleri (Şekil 3.2) elde edilmiştir. HTC kompleksi şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2: HTC Tek Kristali.



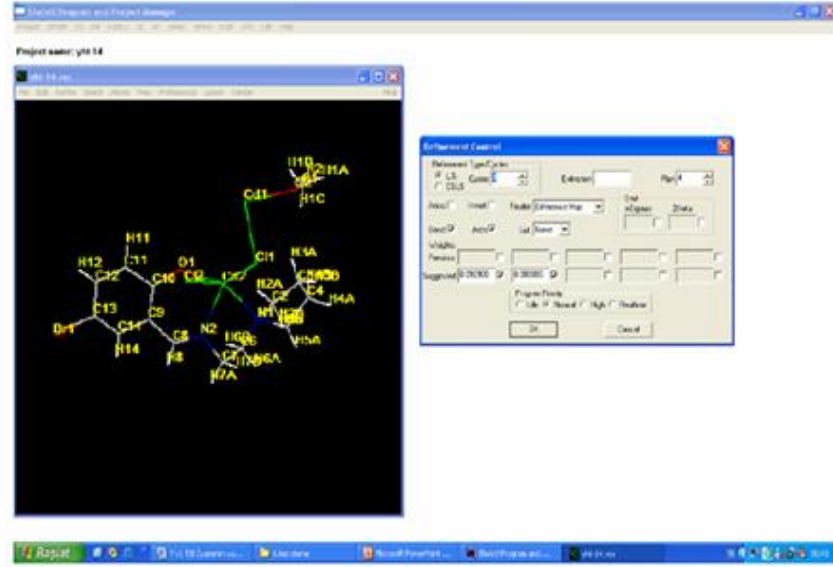
Şekil 3.3: HTC Kompleksinin şematik gösterimi.

3.2 X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi ve Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen HTC kompleksinin tek kristalleri başarı ile elde edilmiştir. Bu tek kristalin moleküler yapısının aydınlatılması amacıyla X- ışını kırınımı şiddet verileri İzmir Dokuz Eylül Üniversitesinde bulunan X-Calibur difraktometresinde toplanmıştır. Tek kristal difraktometresinden toplanan bu X-ışını kırınım verileri kullanılarak kristal yapının analizi yapılmıştır.

Difraktometreden elde edilen verilerin analizi için SHELXTL [33] (Şekil 3.4) yapı çözümüleme programı kullanılarak, doğrudan yöntemlerle çözümlenmiştir.

Kristal yapı çözümlemesinden elde edilen atomsal parametreler; atomların konum ve sıcaklık parametreleri en küçük kareler yöntemine göre artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunup kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır. Böylelikle HTC kristalinin yapısı ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.4: SHELXTL programı.

3.3 Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasında, Balıkesir Üniversitesinde bulunan Perkin Elmer FT-IR spektrofotometre (Şekil 3.5) kullanılmıştır.

Kristal numune katı halde cihaza yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında ölçümü alınmıştır.



Şekil 3.5: IR Spektrofotometre.

3.4 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasında, Balıkesir Üniversitesinde bulunan Perkin Elmer 35 UV spektrofotometre (Şekil 3.6) kullanılmıştır. HTC kompleksinin 1×10^{-5} M'lık DMSO çözeltisindeki UV-Görünür bölge spektrumu incelenmiştir.



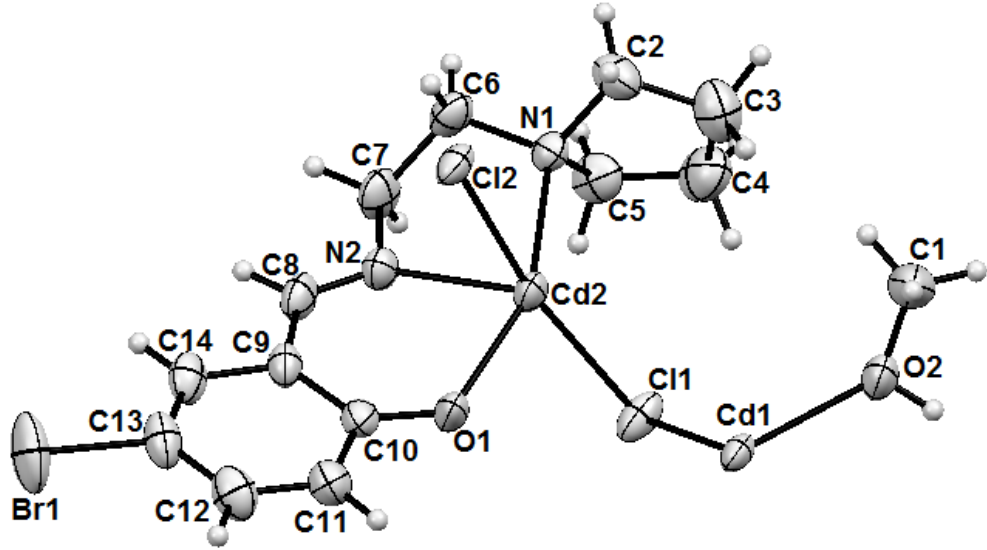
Şekil 3.6: UV Spektrofotometre.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

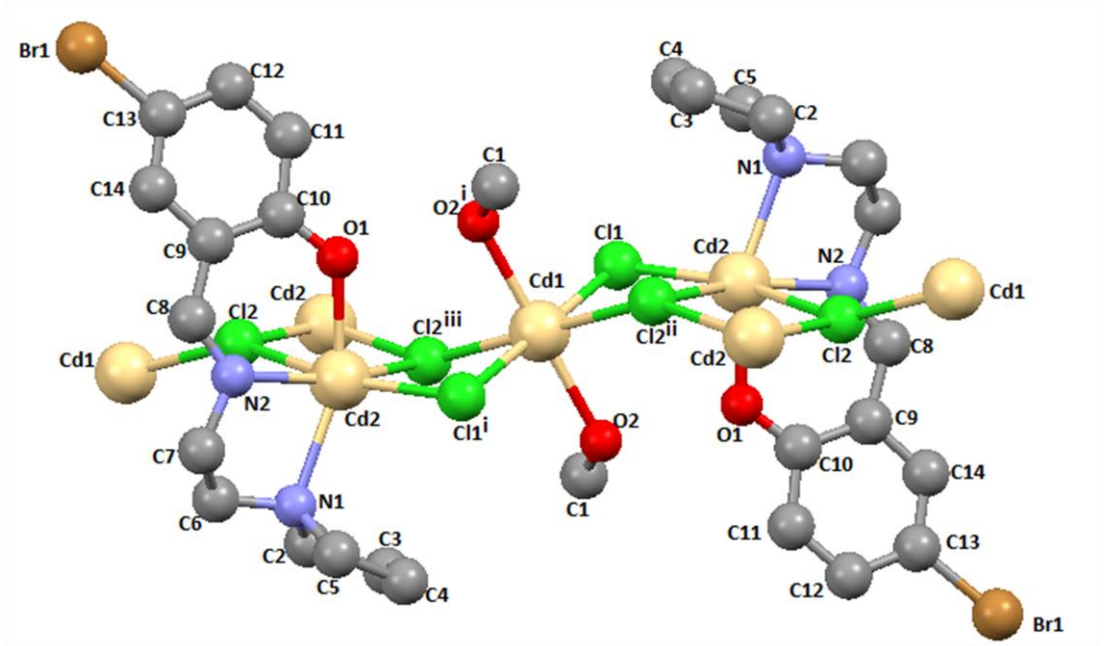
4.1 HTC Kompleksinin Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında elde edilen çok çekirdekli Cd metal kompleksi HTC'nin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınım tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. X-ışını difraktometresinden elde edilen veriler ışığında SHELXTL programı kullanılarak kristalin moleküler yapısı analiz edilmiştir.

HTC kompleksinin X-ışınları yapı analizi sonucu elde edilen kristalografik bilgileri Tablo 4.1' de verilmiştir. HTC kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: HTC kompleksinin asimetric birimdeki moleküler yapısı.



$i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = -1+x, y, z$; $iii = 2-x, 1-y, 1-z$

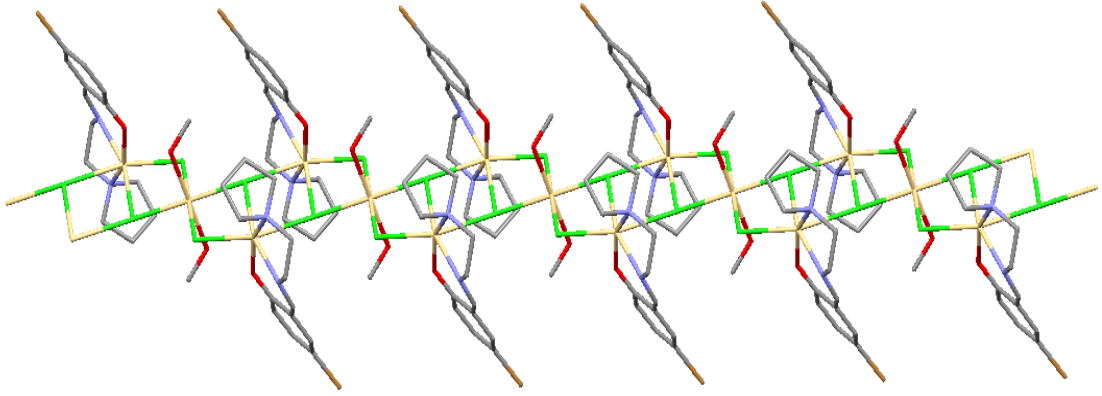
Şekil 4.2: HTC kompleksinin moleküler yapısı.

HTC kompleksinin yapısına baktığımızda, asimetrik birimde iki adet Cd atomu olduğu görülmektedir. Kristal yapı incelendiğinde, Cd2 atomuna üç dişli Schiff baz ligandının aldehit grubunun bir Oksijen atomu ile amin grubunun iki Azot atomunun bağlandığı görülmüştür. Bu atomların Cd atomu ile yaptıkları bağ uzunlukları, $Cd2-N1=2.386(3) \text{ \AA}$, $Cd2-N2=2.267(4) \text{ \AA}$ ve $Cd2-O1=2.222(3) \text{ \AA}$ ' dur. Kristal yapıdaki Cd1 atomu ise dört klor ve iki oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir.

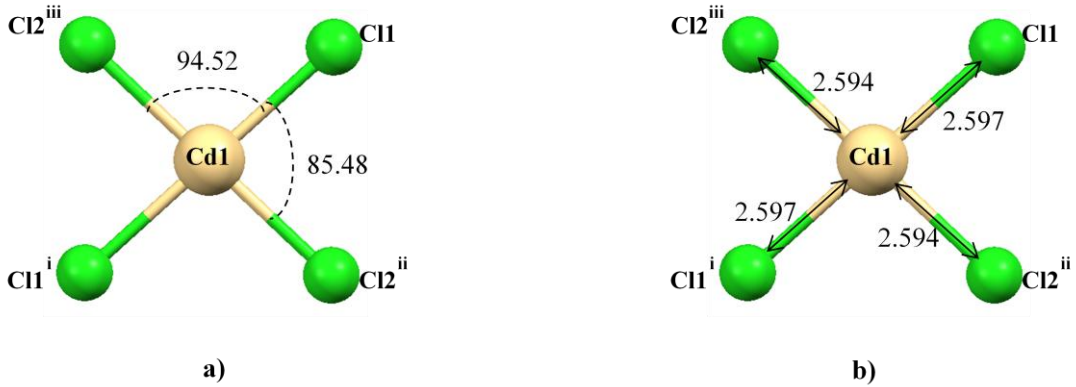
Tablo 4.1: HTC kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	XCalibur
Dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073
Molekülün kapalı formülü	C ₂₈ H ₄₀ Br ₂ Cd ₃ Cl ₄ N ₄ O ₄
Molekül ağırlığı (g mol ⁻¹)	1135.46
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	a= 8.1048(4) Å α = 100.957(5)° b= 10.3928(6) Å β = 96.178(4)° c= 11.5740(6) Å γ = 99.693(5)°
Birim hücre hacmi [Å ³]	933.59(9)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	1
Kristalin yoğunluğu (hesaplanan),	2.020 g.cm ⁻³
Kristal boyutları	0.4794 × 0.4395 × 0.1433 mm ³
μ (mm ⁻¹)	4.157
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	3 – 26.4
h,k,l aralığı	-9 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 14
Ölçülen yansıma sayısı	7022
Bağımsız yansıma sayısı	3810 [R _{int} = 0.029]
Gözlenen yansıma sayısı	3063 [I > 2 σ (I)]
S	1.02
R ₁	0.0510
wR ₂	0.0841

Kristal yapıdaki kadmiyum atomları klor atomları ile köprülenerek polimerik bir zincir meydana getirmişlerdir (Şekil 4.3). Polimerik yapı incelendiğinde a-ekseni boyunca sonsuz uzunlukta bir zincir gözlemlenmektedir. Polimerik yapıdaki Cd1 atomunun köprü klor atomları ile yaptığı bağ uzunlukları, Cd1–Cl1= 2.593(12) Å, Cd1–Cl2= 2.597(11) Å' dur (Şekil 4.4-a). Cd1 atomunun köprü klor atomları ile yapmış olduğu bağ açıları ise Cl1–Cd1–Cl1= 180°, Cl2–Cd1–Cl1= 94.52°, Cl1–Cd1–Cl2= 85.48 ° (Şekil 4.4-b).



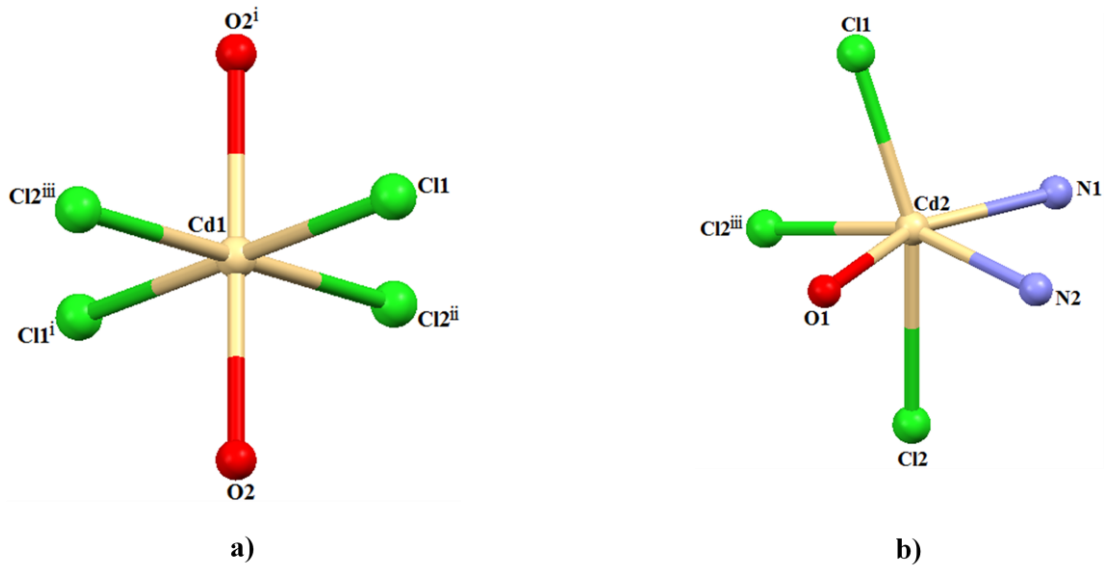
Şekil 4.3: HTC kompleksinin *a* eksenine boyunca polimerik yapısı.



Şekil 4.4: a) Köprüyü oluşturan Cl atomları ve Cd1 atomu arası bağ açıları (°).
b) Köprüyü oluşturan Cl atomları ve Cd1 atomu arasındaki bağ uzunlukları (Å).

Cd1 atomuna doğrusal olarak, 180° lik açı ile konumlanmış, iki adet Oksijen atomu bağlanmıştır. Oksijen ve Cd atomu arasındaki mesafeler, Cd1–O2= 2.334 Å, Cd1–O2= 2.334 Å' dur. HTC tek kristalinin oluşumu sonrasında, çözücü olarak kullanılan metanol de yapıya girerek Oksijen atomlarına bağlanmıştır. Köprü klor atomlarının Cd2 atomu ile yapmış oldukları bağ uzunlukları ise, Cd2–Cl1= 2.5845(12) Å, Cd2–Cl2ⁱⁱⁱ = 2.5916(12) Å, Cd2–Cl2= 2.9139(12) Å' dur.

HTC kompleksinin yapısındaki her iki kadmiyum atomu da altı koordinasyonludur. Cd1 atomu dört klor ve iki oksijen atomu tarafından çevrelenmiş olup oktahedral (sekizyüzlü) yapıdadır (Şekil 4.5-a) Cd2 atomu ise üç klor, iki azot ve bir oksijenle çevrelenmiş olup bozulmuş oktahedral yapıdadır (Şekil 4.5-b). Buradaki bozulmanın sebebi Jahn-Teller etkisi ile açıklanabilir [34].



Şekil 4.5: a) Cd1 atomunun koordinasyonları. b) Cd2 atomunun koordinasyonları.

HTC kompleksindeki Cd atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.2: HTC kompleksindeki Cd atomlarınınin kordinasyonunu oluşturan atomlar arasındaki bağ (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ Uzunlukları (Å)</i>			
Cd1–Cl1 ⁱ	2.5935(12)	Cd2–Cl2 ⁱⁱⁱ	2.5916(12)
Cd1–Cl2 ⁱⁱ	2.5972(11)	Cd2–Cl2	2.9139(12)
Cd1–O2 ⁱ	2.334(3)	Cd2–O1	2.222(3)
Br1–C13	1.890(5)	Cd2–N1	2.386(3)
Cd2–Cl1	2.5845(12)	Cd2–N2	2.267(4)
<i>Bağ Açılımları (°)</i>			
Cl1 ⁱ –Cd1–Cl1	180.00(5)	N1–Cd2–Cl2	89.04(9)
Cl1 ⁱ –Cd1–Cl2 ⁱⁱ	85.48(4)	O2–Cd1–Cl1 ⁱ	85.49(9)
Cl1–Cd1–Cl2 ⁱⁱⁱ	94.52(4)	O2 ⁱ –Cd1–Cl1 ⁱ	94.51(9)
Cl2 ⁱⁱⁱ –Cd1–Cl2 ⁱⁱ	180.0	O1–Cd2–Cl1	90.94(9)
O2 ⁱ –Cd1–Cl2 ⁱⁱⁱ	88.78(9)	O1–Cd2–Cl2	86.13(9)
O2–Cd1–Cl2 ⁱⁱⁱ	91.22(9)	O1–Cd2–Cl2 ⁱⁱⁱ	93.15(9)
O2–Cd1–O2 ⁱ	180.0	O1–Cd2–N1	156.82(13)
Cl1–Cd2–Cl2 ⁱⁱⁱ	85.78(4)	O1–Cd2–N2	80.91(12)
Cl1–Cd2–Cl2	160.89(4)	N1–Cd2–Cl1	100.63(9)
Cl2 ⁱⁱⁱ –Cd2–Cl2	75.55(4)	Cd2–Cl1–Cd1	91.24(4)
N1–Cd2–Cl2 ⁱⁱⁱ	107.57(9)	Cd1 ^{iv} –Cl2–Cd2	152.28(5)
N2–Cd2–Cl1	115.26(10)	N2–Cd2–N1	76.00(13)
N2–Cd2–Cl2 ⁱⁱⁱ	158.05(10)	Cd2 ⁱⁱⁱ –Cl2–Cd1 ^{iv}	91.00(4)
<i>Simetri kodları: i=1-x,1-y,1-z; ii= -1+x,y,z; iii=2-x,1-y,1-z; iv=1+x,y,z</i>			

Molekül içi bağ yapmayan Cd···Cd uzunlukları, Cd1···Cd2 için 3.701 Å ve Cd2···Cd2ⁱⁱⁱ için 4.356 Å'dur. HTC kompleksine benzer yapıdaki, klor köprülü iki çekirdekli Cd(II) metal komplekslerine ait Cd–Cl bağ uzunluklarının ve bağ

yapmayan molekül içi Cd···Cd uzunluklarının karşılaştırılması Tablo 4.2’de verilmektedir. Dimerik birimdeki bağ yapmayan Cd₂ atomları arasındaki 4.356 Å’luk uzunluk literatürdeki klor köprülü benzer dimer komplekslerinkinden biraz daha büyüktür [35-43]. Bununla beraber köprü üzerindeki Cd₂-Cl-Cdⁱⁱⁱ bağ açısına bakıldığında literatürdeki benzer komplekslerdekenden [35-43] biraz daha büyük olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4.3: Klor köprülü iki çekirdekli Cd(II) metal komplekslerine ait Cd-Cl bağ uzunluklarının ve bağ yapmayan molekül içi Cd···Cd uzunluklarının karşılaştırılması.

	Cd-Cl _{köprü}			Cd-Cl _{terminal}	Cd···Cd	
	d ₁	d ₂	δd			
1	2.592	2.914	0.322	–	4.356	HTC
2	2.533	2.816	0.283	2.603	–	Ref 35
3	2.6209	2.6261	0.052	2.6186	3.799(15)	Ref 36
4	2.6366	2.6421	0.055	2.4655	–	Ref 37
5	2.488	2.929	0.441	2.550	4.016	Ref 38
6	2.513	2.819	0.306	2.575	–	Ref 39
7	2.478	2.935	0.457	2.549	–	Ref 40
8	2.582	2.656	0.074	2.490	–	Ref 41
9	2.574	2.626	0.052	2.523 2.472	3.675	Ref 42
10	2.485	2.845	0.360	–	4,002	Ref 43

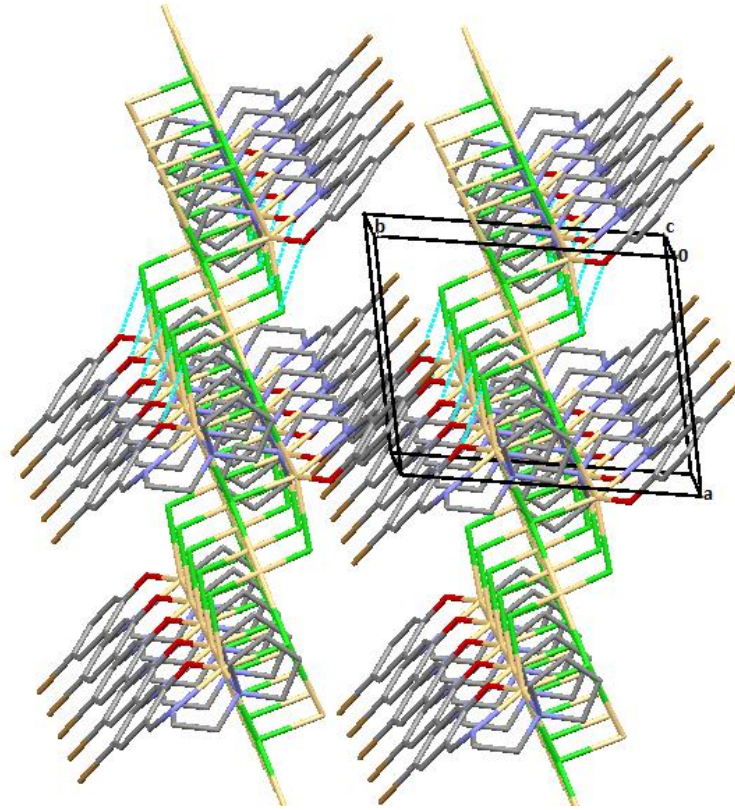
HTC kompleksinde Cd1 atomunu çevreleyen ekvatorial bölge Cl1, Cl2ⁱⁱ, Cl1ⁱ, Cl2ⁱⁱⁱ atomlarıyla doldurulmuş olup Cl1-Cd1-Cl2ⁱⁱ, Cl2ⁱⁱ-Cd1-Cl1ⁱ, Cl1ⁱ-Cd1-Cl2ⁱⁱ, Cl2ⁱⁱⁱ-Cd1-Cl1 açılarının toplamı 360°’dir. Cd1 atomunu çevreleyen eksensel bölge ise O2 ve O2ⁱ atomlarıyla doldurulmuş olup O2-Cd1-O2ⁱ açısı 180°’dir. Cd1 atomunun dört klor atomundan oluşan koordinasyon düzleminden [Cl1,Cl2ⁱⁱ,Cl1ⁱ,Cl2ⁱⁱⁱ] uzaklığı 0.0 Å olup sapma gözlenmemiştir. HTC kompleksinde Cd2 atomunu çevreleyen ekvatorial bölge Cl1, N2, Cl2, Cl2ⁱⁱⁱ atomlarıyla doldurulmuş olup Cl1-Cd2-N2, N2-Cd2-Cl2, Cl2-Cd2-Cl2ⁱⁱⁱ, Cl2ⁱⁱⁱ-Cd2-Cl1

açıların toplamı 359.54°'dir. Cd2 atomunun eksensel konumu ise O1 ve N1 atomları tarafından doldurulmuş olup O1–Cd2–N1 açısının 156.82°'lik değeri 180°'den küçük olmasıyla bozulmuş oktahedral geometrisinin bir sonucudur. Bununla beraber Cd2 atomu NCl₃ [Clⁱ,N²,Cl²,Cl²ⁱⁱⁱ] koordinasyon düzleminde tepe konumundaki N1 atomuna doğru 0.112 Å kadar saptmıştır.

HTC kompleksinde molekül içi hidrojen bağ geometrisi Tablo 4.4'de gösterilmektedir. HTC kompleksinin moleküler paketlenmesi ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.4: HTC kompleksindeki hidrojen bağ geometrisi (Å,°).

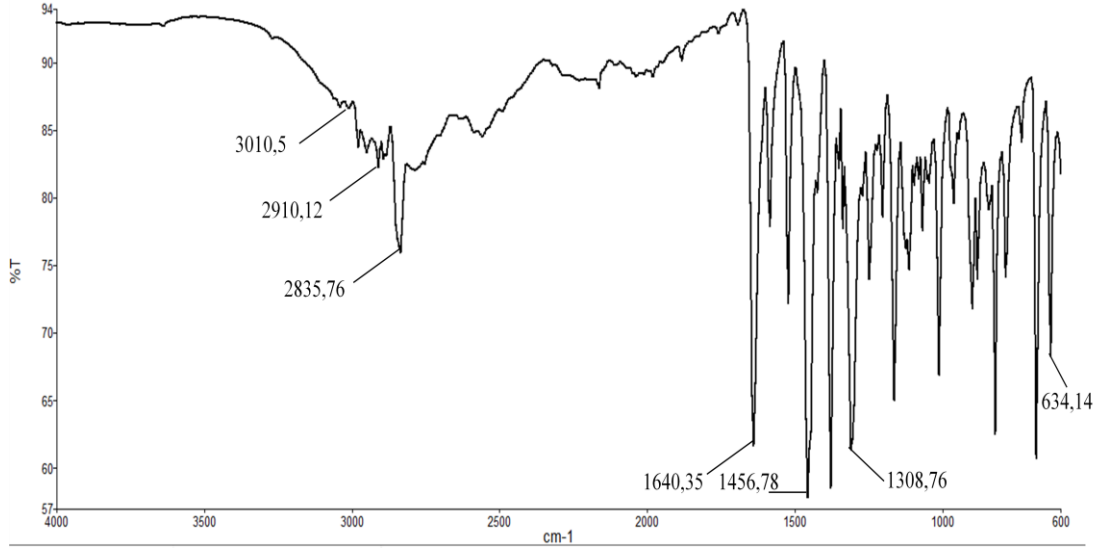
<i>D–H...A</i> *	<i>D–H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D–H...A</i>	<i>Simetri</i>
O2–H2...O1 ⁱ	0.866	1.858	2.609	144.20	<i>i</i> =1- <i>x</i> ,1- <i>y</i> ,1- <i>z</i>



Şekil 4.6: HTC kompleksinin c ekseninde boyunca 3-boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.

4.2 HTC Kompleksinin IR Ölçümü

HTC kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 4.7), azometin grubundaki $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik 1640 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşiminden kaynaklı pik 3010 cm^{-1} de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki alifatik halkaya ait $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pikler 2910 cm^{-1} ve 2835 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aynı zamanda zayıf C-H bağlarından kaynaklı $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşiminden kaynaklı pik 1456 cm^{-1} de gözlenmiştir. HTC kompleksinin fenolik oksijenine ait olan $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik 1308 cm^{-1} de gözlenmiştir. HTC kompleksinde $\nu(\text{C}-\text{Br})$ gerilme titreşimi frekansından kaynaklanan pik 634 cm^{-1} de gözlenmiştir. HTC kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.



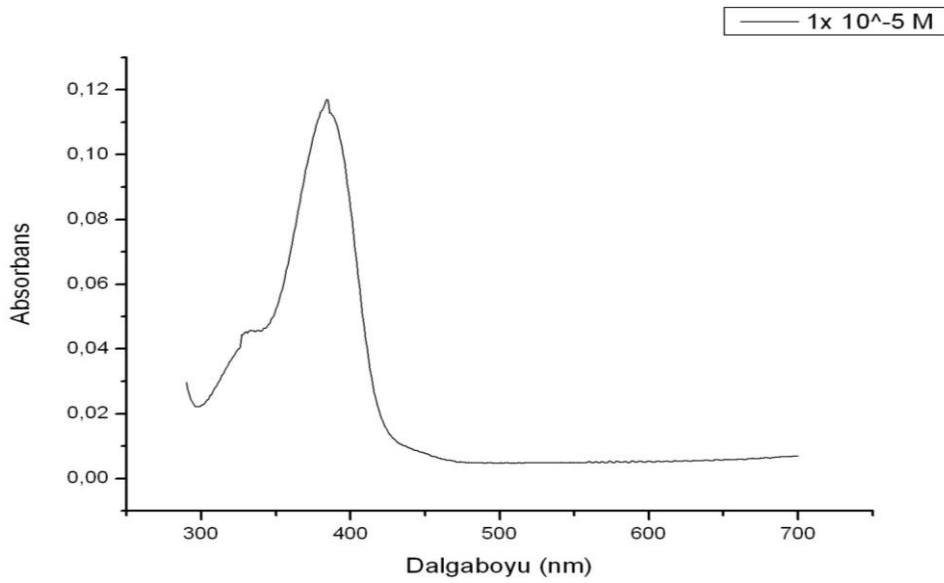
Şekil 4.7: HTC kristaline ait IR spektrumu.

Tablo 4.5: HTC kristaline ait IR spektrumu.

$\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi	1640 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilmesi (aromatik)	3010 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilmesi (alifatik)	2910 cm^{-1} ve 2835 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilmesi	1456 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilmesi (fenolik)	1308 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{Br})$ gerilmesi	634 cm^{-1}

4.3 HTC Kompleksinin UV Ölçümü

HTC Kompleksinin DMSO ile oda sıcaklığında hazırlanan 1×10^{-5} molarlık çözeltisinin UV spektrometresinden elde edilen grafik Şekil 4.8 'de gösterilmiştir. 300 nm ile 700nm aralığında gözlem yapılmıştır. Genellikle Schiff bazı komplekslerinde, azometin grubundaki elektronların uyarılması 300 ile 400 nm bant aralığındadır [44]. Grafik incelendiğinde C=N çift bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı bant 330 nm'de, Cd kompleksinin yük transfer geçişinden kaynaklı bant 390 nm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.8: HTC kompleksinin UV-Vis Absorbans grafiği.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında **HTC** kodlu yeni bir üç dişli Schiff bazı ligandlı çok çekirdekli Cd (II) metal kompleksi sentezlenerek tek kristali elde edilmiştir. Cd kompleksinin kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle incelenmiştir. Bu şekilde atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunmuş ve kristal yapı hassas bir şekilde tanımlanmıştır. Bununla beraber komplekse ait UV ve IR spektrumları incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ONN donör atomlarına sahip üç dişli Schiff bazı ligandlı Cd (II) kompleksi iki çekirdekli olarak elde edilmiş olmakla birlikte Cd atomuna bağlı Cl atomları köprü oluşturarak, kompleksi polimerik hale getirmişlerdir. Kristal yapı incelendiğinde, Cd₂ atomuna üç dişli Schiff baz ligandının aldehit grubunun bir Oksijen atomu ile amin grubunun iki azot atomunun bağlandığı görülmüştür. Kristal yapıdaki Cd₁ atomu ise dört klor ve iki oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Yapıdaki her iki Cd atomu da altı koordinasyona sahiptirler. Cd₁ atomu koordinasyonu oktahedral yapıda; Cd₂ atomu koordinasyonu da bozulmuş oktahedral yapıdadır. Cd atomları Cl atomları ile köprülenerek polimer bir yapı oluşmuştur. Molekül içi bağ yapmayan Cd^{···}Cd uzunlukları, Cd₁^{···}Cd₂ için 3.701 Å ve Cd₂^{···}Cd₂ⁱⁱⁱ için 4.356 Å'dur. Polimerik HTC kompleksinin dimerik biriminde bulunan bağ yapmayan Cd₂^{···}Cd₂ⁱⁱⁱ uzunluğu literatürdeki değerlerle kıyaslandığında çok az büyüktür. HTC kompleksinin dimerik birimine ait Cd-Cl bağ uzunluklarının ise, benzer yapıdaki klor köprülü iki çekirdekli Cd(II) metal komplekleri ile karşılaştırıldığında kıyaslanabilir büyüklükte olduğu görülmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen kompleksin yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak için IR spektrumu alınmıştır. İncelenen IR spektrumunun, elde edilen kompleksin X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir. Bunun yanı sıra UV ölçümü ile HTC kompleksinin 330 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı bant ve 390 nm'lerde ise Cd kompleksinin yük transfer geçişinden kaynaklı bant gözlenmiştir.

HTC kompleksi, yapılan yapı analizi ve literatür taraması sonucunda, polimerik yapıya sahip, üç dişli Schiff bazı tabanlı kadmiyum kompleksinin ilk örneğidir. Bu özelliği sebebiyle literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Glusker, J. P. and Trueblood, K. N., *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, London, Toronto, (1972).
- [2] Rahaman, S. H., Ghosh, R., Mostafa, G., Ghosh, B.K., “ A novel infinite 1D covalent chain of end-to-end thiocyanato bridged heptacoordinated cadmium(II)Schiff base: $\pi\cdots\pi$ interaction and weak C–H...S hydrogen bonded supramolecule” *Inorg. Chem. Commun.* 8, 1137 (2005).
- [3] Rahaman, S.H., Ghosh, R., Bose, D., Fun, H.K., Ghosh, B.K., “Doubly Bridged Dinuclear Cadmium(II)azido Schiff Base Complexes: Synthesis, X-Ray Structure and Luminescence Properties of $[\text{Cd}(\text{L})(\text{N}_3)]_2(\text{Y})_2$ [L = Schiff Bases, Y = ClO_4^- , PF_6^-]” *Struct. Chem.* 17, 553 (2006).
- [4] Ghosh, R., Rahaman, S.H., Lin, C.N., Lin Lu, T.H., Ghosh, B.K., “Coordination behaviour of symmetrical hexadentate N-donor Schiff bases towards zinc(II)pseudohalides: Syntheses, crystal structures and luminescence” *Polyhedron* 25, 3104, (2006).
- [5] Ghosh, R., Rahaman, S.H., Rosair, G.M., Ghosh B.K., “Doubly bridged heptacoordinated cadmium(II) compounds containing a tetradentate Schiff base: Variance in molecular and crystalline architectures with pseudohalides” *Inorg. Chem. Commun.* 10, 65, (2007).
- [6] Ghosh, R., Jana, A.D., Pal, S., Mostafa, G., Fun, H.K., Ghosh, B.K., *Cryst Eng Comm* 9, 353 (2007).
- [7] Chattopadhyay, S., Bhar, K., Das, S., Satapathi, S., Fun, H.K., Mitra, P., Ghosh, B.K., *Polyhedron* 29, 1667 (2010).
- [8] Davis, M.B., *Coord Chem. Rev.* 164 (1997).

- [9] Smith, D.R., *Coord. Chem. Rev.* 172, 457 (1998).
- [10] P. Genova, T. Varadinova, A.I. Matesanz, D. Marinova, P. Souza. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 197, 107 (2004).
- [11] W.X. Hu, W. Zhou, C. Xia, X. Wen. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 16, 2213 (2006).
- [12] N.R. Filipović, A. Bacchi, M. Lazić, G. Pelizzi, S. Radulović, D.M. Sladić, T.R. Todorović, K.K. Anđelković. *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 47 (2008).
- [13] Luo, J., Hong, M., Wang, R., Cao, T., Shi, Q., Weng, J., “A Three-Dimensional Manganese(II) Complex Exhibiting Ferrimagnetic and Metamagnetic Behaviors” *Inorg. Chem.* 1778, (2003).
- [14] Pérez, J.M., Cerrillo, V., Matesanz, A.I., Millán, J.M., Navarro, P., Alonso, C., Souza, P., *Chem. Bio Chem.* 2,119, (2001).
- [15] Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., *Coord. Chem. Rev.* 126 (1993).
- [16] Alexander, V., *Chem. Rev.* 95, 237, (1995).
- [17] Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, M., Chu, B., Li, B., Zhang, Z., Hu, Z.Z., “Synthesis, crystal structure and electroluminescent properties of a Schiff base zinc complex” *Inorg. Chem. Acta* 359, 2246–2251 (2006).
- [18] Beyer, H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16- 17,174-177, Stuttgart, (1980)
- [19] Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği, Polimerler http://obs.aku.edu.tr/oibs/akademik/shr_files/14405749464_B%C3%B6l%C3%BCm%206-Polimerler.pdf, (2012)

- [20] Yardan, A., Yahşi, Y., Kara, H., Karahan, A., Durmuş, S., Kurtaran, R., “Synthesis, characterization, crystal structure, magnetic studies of a novel polymeric zig-zag chain copper (II) complex” *Inorganica Chimica Acta* 413, 55-59, (2014).
- [21] Aslan, T., X “Işınları ve Kullanım Alanları” (03 Mayıs 2015) <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaradag/tezler/tugcearslan.pdf>, (2010).
- [22] Giacovazzo, C., *Symmetry in Crystals*, Oxford University Press, Oxford, (1992).
- [23] (15 Nisan 2015) http://tr.wikipedia.org/wiki/X_%C4%B1%C5%9F%C4%B1n%C4%B1_kristalografisi (2012)
- [24] Friedrich, W., Knipping, P., Laue M., J. J. In: *Structural Crystallography in Chemistry and Biology*. (Ed., Glusker, J. P.) pp. 23-29. Hutchinson & Ross: Stroudsburg, PA (1981).
- [25] Azarof L. V., *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Book company Inc., Newyork (1968).
- [26] Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, , (2001).
- [27] Kabak, M., *X-ışınları Kristallografisi*. Bıçaklar Kitabevi, Ankara, (2004).
- [28] Stout, G. H., and Jensen, L. H. *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide*, New York, USA: A Wiley-Interscience publication , (1989).
- [29] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., “Fundamentals of Crystallography”, International Union of Crystallography, Oxford Uni. Pres., 1992, (Reprinted 1995).
- [30] Woolfson, M.M., “An Introduction to X-Ray Crystallography”, Cambridge University Press, Cambridge, 12-22 p, (1979).

- [31] Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitapevi, Ankara, (2012).
- [32] Fow, M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 92-105 (2001).
- [33] SHELXTL, Rev. 5.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA.
- [34] Öztürk, İ.İ., Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ [Online]. (23 Nisan 2015), <http://eunivsite.nku.edu.tr/kullanicidosyalari/file/KOORDINASYONBILESIKLERINDEKIMYASALBAG%28SON%29.pdf>
- [35] Xian, H.D., Li, H.Q., Liu, J.F., Zhao, G.L., “Catena-Poly[$\{2\text{-methoxy-6-}[(4\text{-methylphenyl})\text{iminomethyl}]\text{phenolato}\}\text{cadmium(II)}\text{-di-}12\text{-chlorido-}[\text{dimetanol cadmium(II)}\text{-di-}12\text{-chlorido-}\{2\text{-methoxy-6-}[(4\text{-methylphenyl})\text{iminomethyl}]\text{-phenolato}\}\text{cadmium(II)}\text{-di-}12\text{-chlorido}$]”, *Acta Crystallographica Section E*, 1600, (2008).
- [36] Filipovc, N., Todorovic, T., Radanovic, D., Divjakovic, V., Markovic, R., Pajic, I., Anđelkovic, K., “Solid state and solution structures of Cd(II) complexes with two N-heteroaromatic Schiff bases containing ester groups”, *Polyhedron*, 19–28, (2012).
- [37] Hakimi, M., Mardani, Z., Moeini, K., Fernandes, M.A., “Coordination geometries and crystal structures of cadmium(II) complexes with a new amino alcohol (NN'O) ligand”, *Journal of Coordination Chemistry*, 2221-2233, (2012).
- [38] Zhu, R.Q., “Di-13-chlorido-tetra-12-chloridodichloridobis(dimethylformamide-jO)-hexakis(1H-imidazole-jN3)tetracadmium”, *Acta Crystallographica Section E*, 1600, (2011).
- [39] Akkurt, M., Khandar, A.A., Tahir, M.N., Afkhamib, F.A., Yazdib, S.A.H., “Di-1-chlorido-bis(chlorido{N0-[phenyl-(pyridin-2-yl-jN)methylidene]pyridine-2-carbohydrazide-j2N0,O}cadmium)”, *Acta Crystallographica Section E*, (2014).

- [40] Sousa, A.S., Reisinger, S.A., Fernandes, M.A., Perry, C.B., Varadwaj, P.R., Marques, H.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 10208 (2009).
- [41] Li, Y.M., Zhang, J.L., Zhao, X.W., *Acta Crystallogr.*, E63, m2475 (2007).
- [42] Lu, J., Sun, Q., Li, J. L., Gu, W., Tian, J. L., Liu, X., Yan, S. P., “Synthesis, characterization, and DNA binding of two new Cd(II) complexes with 8-[(2-pyridylmethyl)amino]-quinoline”, *Journal of Coordination Chemistry*, 3280–3290, (2013).
- [43] Hopa, Ç., Alkan, M., Kazak, C., Arslan, N.B., Kurtaran, R., “Chloro-Bridged Dimeric Cadmium(II)-Isothiocyanate Complex with a Tridentate NNN Type Ligand: Synthesis, X-ray Structure, Thermal Analysis”, *J Chem Crystallogr*, 160–164, (2010)
- [44] Tanak, H., Alaman Ađar, A., Büyükğüngör, O., “Combined experimental and DFT computational studies on (E)-1-(5-nitrothiophen-2-yl)-N-[4-(trifluoromethyl)phenyl] methanimine” *Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118, 672–682, (2014).

EKLER

7. EKLER

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

Tablo A.7.1: HTC kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd1	5000	5000	5000	29.09(14)
Cd2	9106.1(4)	6612.2(3)	4317.8(3)	31.80(12)
Br1	14727.1(10)	11664.8(6)	9506.0(5)	75.2(2)
Cl1	5981.7(15)	6796.3(12)	3810.5(11)	41.8(3)
Cl2	12086.9(14)	5675.9(11)	5212(1)	35.4(3)
O1	9190(4)	7708(3)	6176(3)	41.4(8)
O2	3712(4)	3379(3)	3316(3)	43.5(8)
N1	9900(5)	6193(4)	2375(3)	32.1(9)
N2	11034(5)	8462(4)	4304(3)	34.2(9)
C1	4437(8)	2235(7)	2931(6)	88(3)
C2	9993(7)	4773(5)	1929(4)	47.8(14)
C3	8219(8)	4082(6)	1440(5)	62.6(17)
C4	7329(8)	5169(7)	1098(5)	64.7(17)
C5	8612(7)	6442(6)	1481(4)	47.2(13)
C6	11537(6)	7074(5)	2502(4)	41.4(12)
C7	11515(7)	8493(5)	3127(4)	45.2(13)
C8	11941(6)	9263(5)	5197(4)	38.7(11)
C9	11747(6)	9330(4)	6443(4)	33.2(10)
C10	10403(6)	8571(4)	6856(4)	34.0(11)
C11	10433(7)	8810(5)	8106(4)	42.2(12)
C12	11684(7)	9701(5)	8889(4)	47.2(13)
C13	12978(7)	10427(5)	8451(4)	44.4(13)
C14	12996(7)	10242(4)	7265(4)	40.6(12)

Tablo A.7.2: HTC kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd1	17.8(3)	30.6(3)	39.2(3)	10.2(2)	5.74(19)	1.3(2)
Cd2	25.0(2)	32.6(2)	34.62(19)	5.08(14)	7.05(14)	2.78(15)
Br1	76.0(5)	57.8(4)	67.9(4)	8.5(3)	-35.1(3)	-19.4(4)
Cl1	26.5(7)	47.9(7)	58.1(7)	30.0(6)	7.1(5)	5.7(6)
Cl2	20.2(6)	34.4(6)	54.3(7)	15.4(5)	7.2(5)	4.8(5)
O1	27.2(19)	45(2)	42.3(18)	-6.5(15)	10.8(15)	-7.4(16)
O2	30(2)	46(2)	46.0(19)	1.8(16)	5.8(16)	-5.9(17)
N1	26(2)	35(2)	34.1(19)	6.1(17)	1.7(16)	5.5(18)
N2	33(2)	30(2)	38(2)	6.7(17)	6.9(18)	-0.1(18)
C1	52(4)	77(5)	109(5)	-42(4)	32(4)	-7(4)
C2	56(4)	42(3)	44(3)	0(2)	4(3)	16(3)
C3	70(5)	54(4)	55(3)	6(3)	-2(3)	-1(3)
C4	43(4)	85(5)	58(3)	3(3)	-3(3)	10(4)
C5	47(4)	61(4)	34(2)	12(2)	1(2)	13(3)
C6	33(3)	53(3)	38(3)	12(2)	11(2)	2(3)
C7	44(3)	43(3)	47(3)	16(2)	14(2)	-7(3)
C8	31(3)	30(2)	55(3)	14(2)	7(2)	-2(2)
C9	28(3)	26(2)	41(2)	5(2)	-3(2)	1(2)
C10	29(3)	28(2)	42(3)	2(2)	5(2)	5(2)
C11	42(3)	37(3)	44(3)	3(2)	6(2)	5(2)
C12	55(4)	43(3)	40(3)	7(2)	-5(3)	7(3)
C13	44(3)	30(3)	51(3)	7(2)	-14(2)	0(2)
C14	38(3)	27(2)	55(3)	14(2)	-1(2)	1(2)

Tablo A.7.3: HTC kompleksinin yapısındaki burulma açıları.

A	B	C	D	Açı/°	A	B	C	D	Açı/°
Cd2	O1	C10	C9	21.9(7)	O1	Cd2	N2	C7	-174.0(3)
Cd2	O1	C10	C11	-158.5(3)	O1	Cd2	N2	C8	21.9(4)
Cd2	N1	C2	C3	82.6(4)	O1	C10	C11	C12	179.4(5)
Cd2	N1	C5	C4	-86.2(4)	O2 ¹	Cd1	C11	Cd2	69.99(9)
Cd2	N1	C6	C7	-49.0(4)	O2	Cd1	C11	Cd2	-110.01(9)
Cd2	N2	C7	C6	-35.5(5)	O2 ¹	Cd1	O2	C1	-95(6)
Cd2	N2	C8	C9	-12.1(7)	N1	Cd2	C11	Cd1	126.27(10)
Br1	C13	C14	C9	179.3(4)	N1	Cd2	C12	Cd1 ²	13.53(14)
Cl1 ¹	Cd1	C11	Cd2	-124(10)	N1	Cd2	C12	Cd2 ³	-108.42(10)
Cl1 ¹	Cd1	O2	C1	-70.9(4)	N1	Cd2	O1	C10	-22.1(6)
Cl1	Cd1	O2	C1	109.1(4)	N1	Cd2	N2	C7	8.1(3)
Cl1	Cd2	C12	Cd1 ²	134.55(11)	N1	Cd2	N2	C8	-156.1(4)
Cl1	Cd2	C12	Cd2 ³	12.59(12)	N1	C2	C3	C4	25.5(5)
Cl1	Cd2	O1	C10	-142.6(4)	N1	C6	C7	N2	59.2(5)
Cl1	Cd2	N1	C2	-103.4(3)	N2	Cd2	C11	Cd1	-154.30(10)
Cl1	Cd2	N1	C5	12.4(3)	N2	Cd2	C12	Cd1 ²	-62.48(13)
Cl1	Cd2	N1	C6	135.0(3)	N2	Cd2	C12	Cd2 ³	175.57(9)
Cl1	Cd2	N2	C7	-87.2(3)	N2	Cd2	O1	C10	-27.2(4)
Cl1	Cd2	N2	C8	108.6(4)	N2	Cd2	N1	C2	143.0(3)
Cl2 ³	Cd1	C11	Cd2	-19.14(4)	N2	Cd2	N1	C5	-101.3(3)
Cl2 ⁴	Cd1	C11	Cd2	160.86(4)	N2	Cd2	N1	C6	21.3(3)
Cl2 ³	Cd1	O2	C1	23.6(4)	N2	C8	C9	C10	-5.8(8)
Cl2 ⁴	Cd1	O2	C1	-156.4(4)	N2	C8	C9	C14	175.4(5)
Cl2	Cd2	C11	Cd1	6.95(12)	C2	N1	C5	C4	35.6(5)
Cl2 ³	Cd2	C11	Cd1	19.17(4)	C2	N1	C6	C7	-171.5(4)
Cl2 ³	Cd2	C12	Cd1 ²	121.95(12)	C2	C3	C4	C5	-3.5(6)
Cl2 ³	Cd2	C12	Cd2 ³	0.0	C3	C4	C5	N1	-19.8(6)
Cl2	Cd2	O1	C10	56.3(4)	C5	N1	C2	C3	-37.9(5)
Cl2 ³	Cd2	O1	C10	131.6(4)	C5	N1	C6	C7	72.1(5)
Cl2	Cd2	N1	C2	60.0(3)	C6	N1	C2	C3	-160.4(4)
Cl2 ³	Cd2	N1	C2	-14.5(3)	C6	N1	C5	C4	156.9(4)
Cl2 ³	Cd2	N1	C5	101.3(3)	C7	N2	C8	C9	-175.6(4)
Cl2	Cd2	N1	C5	175.8(3)	C8	N2	C7	C6	130.2(5)
Cl2 ³	Cd2	N1	C6	-136.1(3)	C8	C9	C10	O1	1.1(7)
Cl2	Cd2	N1	C6	-61.6(3)	C8	C9	C10	C11	-178.6(4)
Cl2	Cd2	N2	C7	98.9(3)	C8	C9	C14	C13	179.3(4)
Cl2 ³	Cd2	N2	C7	110.4(3)	C9	C10	C11	C12	-0.9(7)
Cl2	Cd2	N2	C8	-65.3(4)	C10	C9	C14	C13	0.4(7)
Cl2 ³	Cd2	N2	C8	-53.8(5)	C10	C11	C12	C13	1.1(8)

Tablo A.7.3 : (Devam)

O1	Cd2	C11	Cd1	-73.92(9)	C11	C12	C13	Br1	-180.0(4)
O1	Cd2	C12	Cd1 ²	-143.78(13)	C11	C12	C13	C14	-0.4(8)
O1	Cd2	C12	Cd2 ³	94.26(9)	C12	C13	C14	C9	-0.2(8)
O1	Cd2	N1	C2	137.8(4)	C14	C9	C10	O1	179.9(4)
O1	Cd2	N1	C5	-106.4(4)	C14	C9	C10	C11	0.2(6)
O1	Cd2	N1	C6	16.2(5)					

¹1-X,1-Y,1-Z; ²1+X,+Y,+Z; ³2-X,1-Y,1-Z; ⁴-1+X,+Y,+Z

Tablo A.7.4: HTC kompleksindeki Hidrojen atomu kesirsel koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U(eq)
H2	2629(13)	3090(30)	3190(30)	65
H1A	3657	1607	2315	133
H1B	4673	1824	3590	133
H1C	5469	2507	2629	133
H2A	10439	4391	2569	57
H2B	10715	4696	1313	57
H3A	7679	3691	2035	75
H3B	8195	3381	750	75
H4A	6966	4982	247	78
H4B	6346	5227	1502	78
H5A	9122	6671	808	57
H5B	8088	7170	1827	57
H6A	11862	7081	1721	50
H6B	12379	6730	2952	50
H7A	12626	9050	3203	54
H7B	10710	8863	2671	54
H8	12824	9873	5040	46
H11	9560	8338	8409	51
H12	11666	9817	9704	57
H14	13871	10739	6985	49