DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDI İLE SENTEZLENMİŞ BAZI BAKIR KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Duygu BARUT CELEPCİ

Mart, 2016
İZMİR

ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDI İLE SENTEZLENMİŞ BAZI BAKIR KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Duygu BARUT CELEPCİ

Mart, 2016

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DUYGU BARUT CELEPCİ tarafından **YRD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN** yönetiminde hazırlanan **"ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDI İLE SENTEZLENMİŞ BAZI BAKIR KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Yönetici

Prof. Dr. Serap ALP

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Hasan KARABIYIK

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim ve tez çalışmam süresince bilgi, kültür birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bu uzun süreçte her zaman yol gösterici olan tez danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e,

Bu tez çalışmasına konu olan bileşiklere ait tek kristal örneklerin sentezini gerçekleştiren ve yapıların makalelerinin hazırlanması aşamasında önemli katkılar sunan Ege Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyesi, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Stephen Thomas ASTLEY ve asistanı Dr. Neslihan KORKMAZ'a,

Samimi dostluklarıyla sıcak bir çalışma ortamı sağlayan DEÜ Fizik bölümündeki arkadaşlarıma,

Lisansüstü çalışmalarımın tüm yoğun ve zorlu anlarına tanıklık eden, anlayış ve desteğini her zaman hissettiren değerli eşime,

30 yıllık yaşamım boyunca ne zaman yorulsam, usansam, zorlansam, ellerimde hissettiğim o sıcacık elin sahibi, koruyucu meleğim, canım anneme kalpten teşekkür ediyorum.

Duygu BARUT CELEPCİ

ÜÇ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDI İLE SENTEZLENMİŞ BAZI BAKIR KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu tez çalışması kapsamında *ONO* tipi Schiff bazı ligandı ile sentezlenmiş olan dört farklı bakır kompleksinin simetri özellikleri, katı fazdaki koordinasyonları, molekül içi ve moleküller arası zayıf ve güçlü etkileşmelerle yapısal özellikleri tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiştir.

Bis (N-2,4 dihidroksibenzilidenfenilalaninato) pentaakua bakır(II)hidrat (DB1) kompleksinin asimetrik biriminde; simetriden bağımsız beş- ve altı-koordinasyonlu iki bakır molekülü ve beş-koordinasyonlu moleküle hidrojen bağı ile bağlanmış bir su molekülü vardır. Koordinasyon küresinde bağ uzunlukları ve açılar incelendiğinde, beş-koordinasyonlu molekülün *bozulmuş kare piramidal,* altı-koordinasyonlu molekülün ise *bozulmuş oktahedral* geometriye sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Kristal yapı zayıf ve şiddetli O-H···O tipi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile kararlı haldedir. Ek olarak bu hidrojen bağları, kristal yapı içindeki moleküllerin, *ab* düzleminde iki boyutlu supramoleküler bir yapı oluşturmasına neden olmaktadır.

Bis(N-2,4-dihidroksibenzilidenetert-lösinato) 4,4'-bipiridin bakır(II) (DB2) kompleksinin asimetrik biriminde moleküler yapının yarısı ortaya çıkmaktadır. Molekül iki katlı dönü simetrisi ile tamamlanmaktadır. X-ışını kırınım deneyi sonucu kompleksin, *bozulmuş kare düzlemsel* koordinasyon geometrisine sahip olduğu gözlenmiştir. Kristal yapı O-H···O tipi moleküller arası hidrojen bağları, C-H···O tipi zayıf etkileşmeler ve pi-pi etkileşmeleri ile kararlı haldedir. Kristal yapı içinde moleküller iki boyutta dikdörtgen ızgara tabakalar oluşturacak şekilde istiflenmektedir. Birim hücre hacminin yüzde 15,8'i oranında ortaya çıkan ızgara içindeki boşlukları, konumsal düzensizlik (*disorder)* gösteren su moleküllerinin doldurduğu gözlenmiştir.

2-(1-(((Hidroksilato-difenil-metil)-2,2-dimetil propilimino)-metil)-fenolat) bakır monoasetat (DB3) kompleksinde; bakır atomunu çevreleyen ekvatoral bölge, üç dişli Schiff bazı ligandının *ONO* donör atomları ve tersiyer bütil grubunun oksijen atomu ile doldurulmaktadır. Bu bileşikte de metal etrafındaki koordinasyon *bozulmuş kare düzlem* geometriye sahiptir. Moleküler yapı *S(6)* motifinde hidrojen-akseptör mesafesi 1,47 (5) angström olan O-H···O tipi şiddetli molekül içi hidrojen bağının yanı sıra C-H···pi ve C-H···O tipi zayıf etkileşmelerle kararlı haldedir. Kristal yapı içinde moleküller, sadece van der Waals etkileşmeleri ile istiflenmiştir.

Bis [bakır diakua (2(((2-(hidroksi-kO)-4-hidroksifenil)metilen)amino-kN)-3S-metil pentanoato(2-)-kO))trihidrat (DB4) kompleksinin asimetrik biriminde, simetriden bağımsız beş-koordinasyonlu iki bakır kompleksi ve üç tane su molekülü bulunmaktadır. Yapısal analiz sonucu bakır komplekslerinin koordinasyon çevrelerinin *bozulmuş kare piramidal* geometride olduğu gözlenmiştir. Bileşikteki moleküllerin birinde, tersiyer bütil grubuna ait iki C atomunda konumsal düzensizlik (*disorder*) vardır. Arıtım süreci sonunda bu karbon atomlarının yüzde 40 ve yüzde 60 olasılıklı iki bölgede konumlandığı belirlenmiştir. Kristal yapı moleküller arası şiddetli O-H···O tipi hidrojen bağları ile kararlı haldedir. Bu hidrojen bağları, *ab* düzlemine paralel tabakalar şeklinde iki boyutlu supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır.

Anahtar kelimeler: Bakır (II) kompleksi, üç dişli Schiff bazı ligandı, kristal yapı, zayıf etkileşmeler, hidrojen bağları, supramoleküler yapı.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SOME COPPER COMPLEXES SYNTHESIZED BY TRIDENTATE SCHIFF BASE LIGAND

ABSTRACT

Within the research of this thesis, symmetry features, solid phase coordinations, weak and strong intra and inter molecular interactions and structural features of four different copper complexes synthesised by *ONO* type Schiff base ligand, have been investigated with the single crystal X-ray diffraction method.

In the asymmetric unit of the bis (N-2,4 dihydroxybenzylidenfenilalaninato) pentaaqua dicopper(II) hydrate (DB1) complex, there are five- and six-coordinate copper complexes which are independent from symmetry, and a water molecule links to the five-coordinate molecule with hydrogen bond. As it seen in the coordination sphere, five-coordinate molecule has *distorted square pyramidal* and six-coordinate molecule has *distorted octahedral* geometry. Crystal structure is stabilized with the weak and strong O-H···O type inter and intra molecular hydrogen bonds. In addition, due to these hydrogen bonds, molecules form two dimensional supramolecular crystal structure in the *ab* plane.

There is half-molecule in the asymmetric unit of the Bis (N-2,4 dihydroxybenzylidenetert - leucinato) 4,4'bipyridine dicopper(II) (DB2) complex. The whole molecule being generated by a twofold symmetry axis. It is observed with the X-ray diffraction experiment that, crystal structure has *distorted square planar* geometry. Crystal structure is stabilized with O-H···O type intermolecular hydrogen bonds, C-H···O type weak interactions and pi-pi interactions. Molecules are packed to form rectangular grid sheets in two dimension. Each voids of the grids, which have 15.8 percent of the whole unit cell volume, are filled with disordered water molecules.

In the (2 - ((1 - (Hydroxylato - diphenyl - methyl) - 2, 2 - dimethyl - propylimino) -methyl) phenolato) copper monoacetat (DB3) complex, the equatorial plane around the copper atom is surrounded by the *ONO* donor set of the tridentate Schiff base ligand and the oxygen atom of the tersier butyl group. The coordination around the metal has *distorted square planar* geometry. Molecular structure is stabilized with the strong O-H···O type intramolecular hydrogen bond that the hydrogen-acceptor distance is 1,47 (5) angström in the *S(6)* motif. Besides, C-H···pi and C-H···O type weak interactions are responsible for the stabilization of the molecule. In the crystal structure, molecules are packed with only van der Waals interactions.

In the asymmetric unit of the bis (copper diaqua (2(((2-(hydroxy-kO)-4-hydroxyphenyl) methylene) amino-kN) - 3S-methyl pentanoato(2-)-kO)) trihydrate (DB4) complex, there are two five-coordinate copper complexes which are independent from symmetry and three uncoordinated water molecules. Structural analysis shows that, copper complexes have *distorted square pyramidal* geometry. In the complex, it's observed that two carbon atoms in the tert butyl group have disorder. After refinement process, site occupation factors of these atoms in two regions are found to be 40 and 60 percent. The crystal structure is stabilized with strong O-H···O type intermolecular hydrogen bonds. These bonds form two dimensional supramolecular structure, to be paralel sheets to the *ab* plane.

Keywords: Copper (II) complex, Tridentate Schiff base ligand, crystal structure, weak interactions, hydrogen bonds, supramolecular structure.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT vi
ŞEKİLLER LİSTESİ. x
TABLOLAR LİSTESİ. xii

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

1.1 Bakır (II) Kompleksleri ve Uygulama Alanları 1
1.2 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri ve Metal Kompleksleri 2
1.3 Koordinasyon Bileşikleri ve Geometrileri 4

BÖLÜM İKİ – X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ 8

2.1 X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası 9
2.2 Veri Toplama Süreci 10
2.2.1 Uygun Tek Kristal Örnek Seçimi 10
2.2.2 Xcalibur EOS Difraktometresi 11
2.2.3 Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi 15
2.2.3.1 Kristal Yapı Faktörü 17
2.3 Veri İndirgeme Süreci: Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler 21
2.3.1 Lorentz Faktörü (L) 21
2.3.2 Kutuplanma Faktörü (P) 21
2.3.3 Sönüm Faktörü (E) 22
2.3.4 Soğurma Faktörü (A) 22
2.3.5 Sıcaklık Faktörü (T) 25
2.3.6 Ölçek Faktörü (K) 27

2.4 Faz Sorunu ve Kristal Yapı Çözümü Yöntemleri 27
2.4.1 Patterson Yöntemi 28
2.4.2 Direkt Yöntemler 29
2.4.2.1 Normalize ve Birimsel Kristal Yapı Faktörü 30
2.4.2.2 Faz Belirleme İşlemi 33
2.4.2.3 Faz Seti Belirlemede Doğruluk Kriterleri 35
2.4.3 Charge Flipping Yöntemi 37
2.5 Kristal Yapı Arıtımı 38
2.5.1 Fark Fourier Sentezi 38
2.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi 39
2.5.3 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi 40

BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL VERİLER 42

3.1 DB1 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar 42
3.2 DB2 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar 51
3.3 DB3 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar 58
3.4 DB4 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar 64

BÖLÜM DÖRT – SONUÇLAR VE TARTIŞMA 72

KAYNAKLAR 78

EKLER 87

A1. Komplekslere Ait Bağ Uzunlukları, Bağ Açıları ve Torsiyon Açıları 87
A2. Komplekslere Ait Anizotropik Isıl Yerdeğiştirme Parametreleri 101

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 DB1 kompleksine ait tek kristalin gonyometre başlığındaki görüntüsü 11
Şekil 2.2 Xcalibur EOS Difraktometresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını tüpü, (2) Kolimatör, (3) Dört eksenli Kappa gonyometresi, (4) Işın durdurucu, (5) EOS CCD Dedektör, (6) 120x büyüteçli video kamera ve kamera monitörü, (7) Sıvı azot tankına bağlı düşük sıcaklık Cryojet sistemi 12
Şekil 2.3 Dört eksenli Kappa geometrisinin gösterimi. 13
Şekil 2.4 Bakır atomu için atomik saçılma faktörünün $\sin\theta/\lambda$'ya bağlı değişimi 18
Şekil 2.5 Kristal yapı faktörünün faz vektör (Argand) diyagramı. 20
Şekil 2.6 (a) Asentrik ve (b) sentrik kristal yapılar için normalize yapı faktörlerinin olasılık dağılımı 32
Şekil 3.1 DB1 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi 42
Şekil 3.2 DB1 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü 43
Şekil 3.3 (a) I_A'nın, (b) I_B'nin *b* ekseninde O-H···O hidrojen bağı ile oluşturdukları sonsuz zincir. (c) I_A ve I_B'nin O-H···O bağları ile *a* ekseninde oluşturdukları sonsuz zincir (Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir). 49
Şekil 3.4 DB1 kompleksinin *ab* düzleminde oluşturduğu 2-boyutlu supramoleküler yapı (Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir). .. 50
Şekil 3.5 DB2 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi 51
Şekil 3.6 DB2 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü 52
Şekil 3.8 (a) DB2 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında *ab* düzlemi boyunca paketlenmiş gösterimi. Oluşan dikdörtgen-ızgara tabakaların boşluklarını dolduran disorderlı su molekülleri, toplam hacmin % 15,8'ini oluşturmaktadır. (b) Kompleksin *b* ekseninden bakıldığında *ab* düzlemi boyunca paketlenmiş gösterimi. 57
Şekil 3.9 DB3 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi 58

Şekil 3.10 DB3 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü 59
Şekil 3.11 DB3 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında birim hücre içindeki paketlenme düzeninin görünümü 63
Şekil 3.12 DB4 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi 64
Şekil 3.13 DB4 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü 65
Şekil 3.14 DB4 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında hidrojen bağları ile oluşturduğu 2 boyutlu supramoleküler yapı. 71

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Kristal yapıların atomik kütleleri, kütle soğurma ve çizgisel soğurma katsayıları 24

Tablo 2.2 $\langle|E^2-1|\rangle$ dağılımının teorik ve bu tez çalışmasındaki deneysel değerleri...33

Tablo 3.1 DB1 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri..... 44

Tablo 3.2 DB1 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °) 45

Tablo 3.3 DB1 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır 46

Tablo 3.3 DB1 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı)..... 47

Tablo 3.4 DB1 kompleksinin hidrojen bağları geometrisi (Å, °)..... 48

Tablo 3.5 DB2 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri..... 53

Tablo 3.6 DB2 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °) 54

Tablo 3.7 DB2 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır 54

Tablo 3.7 DB2 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı)..... 55

Tablo 3.8 DB2 kompleksinin hidrojen bağları geometrisi (Å, °)..... 55

Tablo 3.9 DB3 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri..... 60

Tablo 3.10 DB3 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °) 61

Tablo 3.11 DB3 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır 61

Tablo 3.11 DB3 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı)..... 62
Tablo 3.12 DB3 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ve molekül içi etkileşmeler (Å, °)..... 62
Tablo 3.13 DB4 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri..... 66
Tablo 3.14 DB4 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °) 67
Tablo 3.15 DB4 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır 68
Tablo 3.15 DB4 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı)..... 69
Tablo 3.16 DB4 kompleksine ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °)..... 70

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

Bu tez çalışması kapsamında üç dişli *ONO* tipi Schiff bazı ligandı ile sentezlenen dört bakır kompleksinin (DB1, DB2, DB3, DB4) moleküler ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Komplekslerin sentezi Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya bölümünde gerçekleştirilmiştir. Moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesine yönelik X-ışını kırınım verileri, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, X-ışını Kristalografi Laboratuarında bulunan Agilent Xcalibur difraktometresinde EOS-CCD dedektörü kullanılarak toplanmıştır [50 kV, 40mA, Mo$K\alpha$ (λ = 0,71073 Å)]. Toplanan veriler üzerindeki soğurma düzeltmeleri *CrysAlis*^{Pro} yazılım programı ile gerçekleştirilmiştir (Agilent, 2012). Komplekslerin kristaline ait deneme yapılar, Olex2 (Dolomanov, Bourhis, Gildea, Howard ve Puschmann, 2009) paket programı içerisinde; DB1 kompleksi SHELXS-97 kullanılarak Patterson Yöntemiyle, DB2 ve DB3 kompleksleri SHELXS-97 kullanılarak *Direkt Yöntemler* ile; DB4 kompleksi olex2.solve (Bourhis, Dolomanov, Gildea, Howard ve Puschmann, 2015) kullanılarak *Charge Flipping* yöntemiyle çözülmüştür. Komplekslerin kristal yapılarının arıtımı ise SHELXL-97 programı kullanılarak yapılmıştır (Sheldrick, 2008). Komplekslerin kristalografik verilerine, www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif web sayfasındaki form doldurularak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta aracılığıyla başvurularak ulaşılabilir. Komplekslerin CCDC kayıt numaraları; DB1: 985068, DB2: 1013219, DB3: 1018591, DB4: 1039382. Komplekslerden DB1'in kristal yapısı *Acta Chimica Slovenica* dergisinde yayınlanmıştır (Barut, Korkmaz, Astley ve Aygün, 2015).

1.1 Bakır (II) Kompleksleri ve Uygulama Alanları

İnsanoğlunun bakır metali ile ilk teması en eski çağlara dayanır. Özellikle Kıbrıs (Cyprus) civarında çokça rastlandığından, tüm dillerdeki isminin *Cyprium* kelimesinden türediği düşünülmektedir. Bakırın erime noktası düşük olduğundan (1083 °C) işlenmesi kolay, ısı ve elektrik iletkenliği özellikle saf haldeyken çok

yüksektir. İnsanoğlu, bu metalin taş aletler yerine dövülerek şekillendirilebileceğini farkeder. Bakır metalinin bulunması ile taş devrinden sonra gelen tunç devri çok daha modern bir yaşamın başlangıcı olur. Dövülmüş bakırdan yapılan en eski eşyalar M.Ö. 4500 yıllarında kullanılır ve bunlar bugünkü İran'da yapılan arkeolojik kazılarda bulunmuştur. Mısır'da Nil Nehri Vadisi'nde yapılan kazılarda ise M.Ö. 3600 yıllarında yapılmış bakır yüzükler ve bilezikler gibi süs eşyaları bulunur, bu da bakırın ne kadar değerli ve kolay şekillendirilebilen bir maden olduğunu göstermektedir. Bakırın kimyasal dayanıklılığı ve görünümü, onun birçok alanda yaygın kullanımına imkân sağlamaktadır. Sanayii sektöründe özellikle elektrik-elektronik ve inşaat alanlarındaki kullanımına ek olarak, bakırlı bileşiklerle ilgili teorik çalışmalar da üniversitelerde yoğun olarak devam etmektedir.

Bakır kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlar. Antibakteriyel aktivite gösteren bakır kompleksleri, ilaç sanayiinde olduğu kadar tarımda ve endüstriyel kimyada da temel rol oynarlar. Ayrıca Schiff bazı ile sentezlenmiş bakır komplekslerinin, saf bakır iyonuna oranla aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında artırdığı görülmektedir. Schiff bazları ve özellikleri bir sonraki bölümde anlatılmaktadır.

1.2 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri ve Metal Kompleksleri

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "*Schiff Bazları*" denir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları RCH=NRl genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Schiff bazlarının metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Son zamanlarda, nanoteknolojinin gelişmesiyle ilginç yapısal ve manyetik özellik gösteren, iki ve daha fazla 3.periyot (3*d*) geçiş metal iyonları (Cu, Ni, Co, Mn, Fe) içeren Schiff bazı komplekslerine büyük ilgi vardır (Buvaylo ve diğer., 2005; Li ve diğer., 2006).

Bu komplekslerin tek-molekül manyetizma, multielektron transferi, enzim, biyoinorganik modelleme, organik reaksiyonların katalizi, biyolojik sistemler ve metal enzimleri gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca, ilginç manyetik özellik gösteren malzemeler, moleküler ve nano-ölçek seviyesinde mükemmel yüksek yoğunluklu bilgi depolama gibi çok önemli teknolojik uygulamalara sahiptir.

Schiff bazları boya sanayiinde, kauçuk üretiminde, ilaç sanayiinde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayiinde, sıvı kristal teknolojisinde, madeni yağlarda, bitkilerde hastalıklara ve ürün kayıplarına neden olan patojen mantarlara karşı mücadelede, organizma için önemli olan *K*-amino asitlerin sentezinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, polimer ve pestisitlerin üretiminde son yıllarda büyük oranda kullanılmakta ve giderek önemi artmaktadır.

Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezinde ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, elde edilen kompleksler çoğunlukla renkli olduklarından, özellikle tekstil sanayiinde boyar madde ve biyolojik sistemlerde ve katalitik reaksiyonlarda model olarak kullanılmaktadır. Yine Schiff bazları ve metallerle oluşturdukları komplekslerin antitümör, antibakteriyel, antikanser, antitoksik, antimikrobiyal özelliklere sahip olması ve bağışıklık sistemini etkileyen virüslere karşı gösterdikleri aktivitelerinden dolayı son yıllarda çok önem kazanmıştır.

Azot ve kükürt içeren çok dişli ligandların metal kompleksleri dikkat çekici biyolojik aktiviteye sahiptirler ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı oldukça ilgi görmüşlerdir. Azot ve kükürt atomları, koordinasyona giren metaller ile metalobimoleküllerin koordinasyonunda anahtar rol oynarlar. Serbest Schiff bazı

ligandları ve onların metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini engelleyici özelliklere sahiptir. Schiff bazlarının metal kompleksleri, ligandlarına göre bu engellemeyi daha etkin olarak yaparlar. Bakır (II) içeren Schiff bazı komplekslerinin amilaz yapımında membranlar üzerinde inhibitör etkileri keşfedilmiştir (Günsür, 2013).

1.3 Koordinasyon Bileşikleri ve Geometrileri

1891'de Alfred Werner'in modern prensiplerle temellerini attığı koordinasyon kimyası (Werner bu çalışmasıyla 1913'te Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür), geniş kullanım alanı sebebiyle anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır (Huheey, 1972). *Kompleks bileşikler* de denilen koordinasyon bileşikleri, farklı donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri bileşiklerdir. Yapılarının anlaşılmasında; bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara kuantum mekaniği uygulayarak *Valans Bağ Teorisi'*ni geliştiren Pauling (Pauling, 1931), ligandları eksi yükler gibi düşünüp, metal-ligand elektrostatik etkileşmelerinin temelinde *Kristal Alan Kuramı'*nı öneren Bethe (Bethe, 1929) ve bu kuramın eksiklerini gidermek adına *Moleküler Orbital Kuramı'*nı öneren Mulliken'in çalışmaları büyük önem taşımaktadır (Mulliken, 1967).

Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu, Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir. Elektron çifti alan merkez atomu (bunlar genellikle metal atomları veya katyonlarıdır) alıcı-akseptör (*acceptor*), elektron çifti veren ligandlar ise verici-donör (*donor*) olarak tanımlanırlar. Ortaklaşa kullanılan her iki elektronun da ligand tarafından sağlanması sebebiyle metal-ligand arasında oluşan bağ koordine kovalent olarak kabul edilir. Birçok organik bileşik birden fazla grupla bir metale bağlanabilir. Buna göre ligandlar taşıdıkları elektron verici grupların sayısına göre "iki dişli (*bidentate*)", "üç dişli (*tridentate*)", "çok dişli (*polydentate*)" gibi isimlerle adlandırılırlar. Bu tez çalışmasında incelenen kompleksler üç dişli ligandlardan oluşmaktadır. Ligand atomlarının donör gruplarını çoğunlukla *N, S, O* atomları oluşturur. Bu ligandların yapısı ve metal iyonu koordinasyon bileşiğinin kararlılığı ve dayanıklılığı üzerinde etkilidir. Metal iyonunun büyüklüğü, iyonun yükü, ligandın bazikliği ve yapısındaki sterik etkiler, donör atomların sayısı bu etkilerdendir.

Yapılan incelemeler, dört veya altı koordinasyonlu metallerle oluşturulan komplekslerin daha kararlı olduğunu gösterir (Çelikel, 2011). Metallerin ligand atomlarıyla birleşmesi fiziksel özelliklerinde de çeşitliliğe yol açar. *d* ve *f* bloğu elementlerinin metal iyonları genellikle çiftlenmemiş elektronlara sahip (paramanyetik) ve renklidirler. Bu tür bileşiklerin optik, manyetik ve elektriksel özellikleri sebebiyle sentezleri ilgi çekici olmakta ve kendilerine çok yönlü kullanım alanı bulmaktadırlar. Boyar madde teknolojisinde, polimer teknolojisinde, ilaç sanayii ve tıpta, tarım alanında suların sertliğinin giderilmesinde, roket yakıtı hazırlanmasında koordinasyon bileşikleri artan bir yoğunlukta kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin geometrileri merkez atomun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. Bu bakımdan bileşiklerin geometrisini koordinasyon sayılarına göre gruplandırarak incelemek mümkündür. Koordinasyon sayısı birden onaltıya kadar değişebilir. Bu da onların yapısal zenginliğinin ve kimyasal çeşitliliğinin kaynağını oluşturur. En yaygın koordineli bileşikler 6 koordinasyona sahip olanlardır.

Gaz fazındaki iyon çiftleri dışında tek koordinasyonlu bileşiklere çok az rastlanır. Onlar bile sulu çözeltilerinde genellikle su moleküllerini bağlayarak koordinasyon sayısını artırma eğilimindedirler.

İki koordinasyonlu bileşiklerin sayısı sınırlıdır. Periyodik tabloda 1B grubu elementlerinin +1 değerlikli iyonları ve Hg^{+2} bileşiklerinde koordinasyon sayısı ikidir (örneğin; $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Hg(CN)_2]$). İki koordinasyonlu yapılar genellikle doğrusaldır. *sp* hibrit orbitallerinin oluşumu ve elektrostatik etkileşmeler düşünüldüğünde de geometrinin lineer olması beklenir. Bu iyonlarda d^{10}----d^9s^1 geçiş enerjisi düşük olduğundan *d* orbitallerinin enerjisi *s* ve *p* orbitallerininkine yakındır ve böylece *d* orbitalleri hibritleşmeye katılır. Bu sayede ligandlardan elektron yoğunluğu uzaklaştırılabilir ve kompleks daha kararlı hale gelir.

Üç koordinasyonlu bileşikler büyük hacimli ligandlar tarafından oluşturulur ve d^{10} elektron dizilişindeki iyonlarla ilişkilidir. En yaygın yapı ise *düzlem üçgen*dir. Üç

koordinasyonlu yapılara örnek olarak Au(I) ve Cu(I) iyonlarının kompleksleri verilebilir.

4 koordinasyonlu bileşikler için iki farklı geometri vardır; *düzgün dörtyüzlü* ve *kare düzlem*. *Düzgün dörtyüzlü* yapıda merkez atomunun sp^3 hibritleşmesi, *kare düzlem* yapıda ise dsp^2 hibritleşmesi yaptığı varsayılır. dsp^2 hibritleşmesinde hibritleşmeye d_{x2-y2} orbitali katılır. Eğer merkez atom küçükse veya ligandlar büyükse (Cl-, Br-, I-, gibi) *düzgün dörtyüzlü* komplekslerin oluşma şansı daha yüksektir. Çünkü sterik etkiler daha fazla metal ligand bağlarının oluşumunu engeller. *s* ve *p* blok kompleksleri genellikle dört koordineli olup hemen hemen tetrahedraldir. *Kare düzlem* yapı sterik yönden hacmi büyük ligandların bağlanmasına o kadar elverişli değildir. Ancak küçük ligandların olması halinde büyük bir enerji gereksinimi olmadan altı koordinasyonlu, *düzgün sekizyüzlü* geometriye dönüşebilir. Bu bakımdan *kare düzlem* yapı nispeten az sayıda merkez iyonu tarafından oluşturulur. Bunların hemen hepsi d^8 iyonudur. Bu çalışmada kristal yapısı incelenen bileşiklerden DB2 ve DB3 kodlu kompleksler *kare düzlem* geometriye sahiptir.

Koordinasyon sayısı 5 için olası yapılar, *üçgen çiftpiramit*, *kare piramit* ve *beşgen düzlem*dir. *Üçgen çiftpiramit* ve *kare piramit* yapılarında merkez atomunun dsp^3 hibritleşmesi yaptığı düşünülür. Bu yapılarda hibritleşmeye katılan *d* orbitali $d_{x^2-y^2}$dir. İki yapı arasındaki enerji farkının küçük olması beş koordinasyonlu bileşiklerin koşullara bağlı olarak bu iki yapıdan birini seçmesine olanak sağlar. Ligandlar için gerekli hacim sağlanamadığından *beşgen düzlem* yapı bilinmemektedir. Dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri beş koordinasyonlu bileşiklerin önemini artırmaktadır. Bu çalışmada incelenen DB4 kompleksi ve DB1 kompleksindeki moleküllerden biri 5-koordinasyonlu olup *kare piramidal* geometriye sahiptirler.

Altı koordinasyonlu bileşikler en sık rastlanan bileşiklerdir. Bu bileşiklerde beklenen ideal geometri *oktahedral*dir. Altı ligandın da aynı olması halinde tam *oktahedral* simetrisi (O_h) en genel yapıdır. Bununla birlikte, d^9 konfigürasyonu için (özellikle Cu^{+2} kompleksleri) *oktahedral* simetride (O_h) önemli bozulmalar oluşur

(tüm ligandlar aynı olsa bile). Bu teze konu olan bileşiklerden DB1'in moleküllerinden biri *oktahedral* geometriye sahiptir. Ligandlar arası sterik itmeden dolayı, altıdan fazla ligand içeren komplekslerin sayısı oldukça azdır. Ancak literatürde altıdan fazla koordinasyonlu yapılara da rastlanmaktadır (Moreno, Hermosilla, Garland, Peña ve Baggio, 2006).

Cu^{+2} iyonları, genellikle *kare düzlem* veya *tetrahedral* yapıda kompleksler verir. Ancak bu tez çalışması kapmasında incelenen DB1 kompleksinde ve literatürde de görüleceği üzere, Cu^{+2}'nin yapmış olduğu *kare piramidal* ve *oktahedral* kompleksler de bulunmaktadır (Saydam ve Yılmaz, 2000; Barut ve diğer., 2015).

BÖLÜM İKİ
X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

Kristaller; kar tanelerinden sofra tuzuna, jeolojik kayalardan deniz kumuna, çikolatayı oluşturan kakaodan, Mars yüzeyindeki toprağa kadar her yerde karşımıza çıkmaktadır. Hatta vücudumuzdaki biyolojik yapıların çoğu kristallerden oluşmaktadır. Tarih öncesinden beri, bu simetrik oluşumlar insanların dikkatini çekmiştir. Kristaller üzerine yapılan ilk ciddi araştırma, 1611'de bir matematikçi ve astronom olan Johannes Kepler'in *Altı-köşeli Kar Taneleri Üzerine* (Strena seu de nive sexangula) adlı çalışmasıdır (Kepler, 1611). Ardından 1669'da Nicolaus Steno, deneysel olarak kristal simetrisini ilk defa inceleyerek kristal büyütme süreci boyunca yüzeyler arasındaki açıların değişmediğini gözlemlemiştir (Friedman, 1990).

Kristallerin yüzlerce yıl sanatsal amaçla kullanılmasının ardından, önce 1895'te Wilhelm Röntgen'in X-ışınlarını keşfi (Röntgen, 1895; Röntgen, 1896), ardından da 1912'de Max von Laue'nin bu ışınların dalga boyunun kristallerdeki atom düzlemleri arasındaki mesafelerle kıyaslanabilir olduğunu tespit etmesi, kristalografiyi bilimsel alanda öncelikli bir yere taşımıştır (Friedrich, Knipping ve von Laue, 1913). Asıl bilimsel sıçrama ise baba-oğul Bragg'ların X-ışınları ile kristaller arasındaki ilişkiyi formülleştirmesi ile yaşanmıştır (Bragg, 1913; W. H. Bragg ve W. L. Bragg, 1913) ve birçok bilim insanının çeşitli bilim dallarında kristalografiyi kullanarak büyük keşifler yapabilmesinin de önü açılmıştır. Bu keşiflerden bazıları artan dünya popülasyonuyla ortaya çıkan günümüzün birçok sorunu için çözümler önerilmesini sağlamıştır; yeni ilaçların tasarımı (*drug design*), sert çevre koşullarına dayanıklı tohumlar üretilmesi, besin kaynaklarındaki sorunlara çare olacak ve evlerdeki enerji tüketimini ve karbon salımını azaltacak çözümler…v.b.

Bu bilimsel çalışmalara ışık tutan kristalografi en basit ifadeyle, kristallerin yapısıyla ilgilenen bilim dalıdır. Günlük hayatımızda kullandığımız ister doğal, ister sentetik olsun, farklı kimyasal, elektriksel ya da manyetik özellikler sergileyen tüm malzemelerde atomlar ya belli bir düzende sıralanırlar, ya da malzeme içinde

düzensiz (amorf) bir şekilde dağılırlar. Malzemelerde gözlemlenen bu farklı özellikler, malzemenin hem elektron konfigürasyonu, hem atomların nasıl bir düzende dizildikleri, hem de malzemenin mikro ve makro ölçekteki içyapıları tarafından belirlenmektedir. Bir malzemenin özelliklerinin belirlenmesindeki temel etkenlerden biri olan atomların malzeme içindeki konumları, kristalografinin temel çalışma alanıdır. 1895 yılından günümüze, gözlerimizle göremediğimiz yapının içini, deneysel ve matematiksel analizlerle görmemizi ve malzemenin özelliğini anlamamızı sağlayan X-ışınları, kristalografinin temeli olmaya ve insanlığı doğrudan ilgilendiren yapıları aydınlatmaya devam edecektir (Oturak, 2014).

2.1 X-Işını Kırınımı ve Bragg Yasası

Kristal yapılar, aynı atomik veya moleküler birimlerin belirli bir düzende ve birbirini tekrar edecek şekilde geometrik sıralanması sonucu oluşmuş katı fazdaki malzemelerdir. Kristallerin yapısal analizi, elektron-nötron kırınımı veya X-ışını kırınımı ile mümkündür. Elektronlar havada güçlü şekilde saçıldıklarından elektron kırınımı deneyleri yüksek vakumda yapılmalıdır. Bu koşul yöntemi zor ve pahalı hale getirir. Nötron kırınımı ise, özellikle atom numarası küçük atomlar için kırınım deseninde yüksek çözünürlük sağlasa da, dünyada nötron kaynaklarının sınırlı olması ve yüksüz olan nötronların kolay dedekte edilememeleri nedeniyle zor bir tekniktir. X-ışını kırınımı ucuz ve pratik bir yöntem olarak kristal yapı analizinde sıkça kullanılır.

Kırınım, çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Kristale gelen X-ışınları, kristaldeki tüm atomların elektronları tarafından saçılmaya uğrar. Kristal yapılarda kırınım şartı *Bragg yasası* ile belirlenir.

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{2.1}$$

Kristaldeki atom düzlemlerine gelen X-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için $sin\theta$ en fazla 1 olacağından $\lambda \leq 2d$ ($n = 1$ için) şartının sağlanması gerekmektedir.

Bu kırınım şartı, kristallerin yapısal analizi için neden görünür ışığın kullanılamadığının bir kanıtıdır.

2.2 Veri Toplama Süreci

Kristallendirme sonucu uygun tek kristaller elde edildikten sonraki adım, X-ışınları kırınım verilerinin toplanmasıdır. Veri toplama sürecine etki eden en önemli faktörlerden biri ise verisi toplanacak örnekten uygun tek kristalin seçilmesidir. Bu başlık altında tek kristal seçmenin önemli noktaları ve Xcalibur EOS Difraktometresi kısaca anlatılacaktır.

2.2.1 Uygun Tek Kristal Örnek Seçimi

Tek kristal örneklerin seçimi mikroskop altında yapılır. Seçilecek kristalin morfolojisinin düzgün olması önemlidir. Çizik, çatlak, gibi deformasyonları olmayan, birbirine yapışmamış ve simetrik şekle sahip kristallerin seçilmesi uygundur. Hava ile temas ettiğinde bozulmaya uğrayan kristallerin silikon gibi sıvı içinde havayla teması kesilerek seçilmesi uygun olur.

Kristalin boyutları kristal seçimi için önemli bir faktördür. Boyutlar, kullanılacak X-ışınının dalgaboyuna bağlı olarak optimum değerlerde olmalıdır. Bir kristalden kırınan ışınların şiddeti, kristal içerisindeki madde miktarı arttıkça artar. Bu sebeple büyük kristal seçmek daha avantajlı gibi görünebilir. Ancak büyük kristallerde de çizgisel soğurma sebebiyle X-ışını şiddeti azalır ve kırınım verilerini belirlemek zorlaşır. Lambert-Beer yasası ile kristalin optimum boyutlarının ≈ 2 / μ olması gerektiği söylenebilir. Büyük boyutlardaki kristaller, gerektiğinde mikroskop altında uygun ekipmanla kesilerek istenilen boyutlara getirilmelidir. *MoKα* ışınımı altında organik moleküller için $\mu; 1\, cm^{-1}$'den daha küçüktür. *CuKα* altında ise $\mu < 10\, cm^{-1}$' dir. Yapıda ağır atom varsa soğurma da artar. Bu nedenle organik molekülleri *MoKα* ışınımı ile, organometalik yapıları ise *CuKα* ışınımı ile incelemek daha doğrudur.

Difraktometrelerde kolimatör çapı 0,3 - 1 mm.'dir. Kristalin bu değerden daha küçük boyutlara sahip olması, X-ışınlarının tamamının kristal üzerine düşmemesi ve eksik kırınım verileri elde edilmesine sebep olur. Kristal seçimi yapılırken bu etken de göz önünde tutulmalıdır.

Kristal seçildikten sonra gonyometre başlığına takılmış fibere (cam çubuk) yerleştirilerek merkezleme yapılır. Kristalin fibere paralel değil, hafif açı yapacak şekilde yerleştirilmesi, hem merkezleme işlemini kolaylaştırır hem de kristalin tamamının X-ışını ile etkileşmesi sağlanır. Şekil 2.1'de DB1 kristaline ait tek kristal örneğin gonyometre başlığındaki yerleşimi görülmektedir.

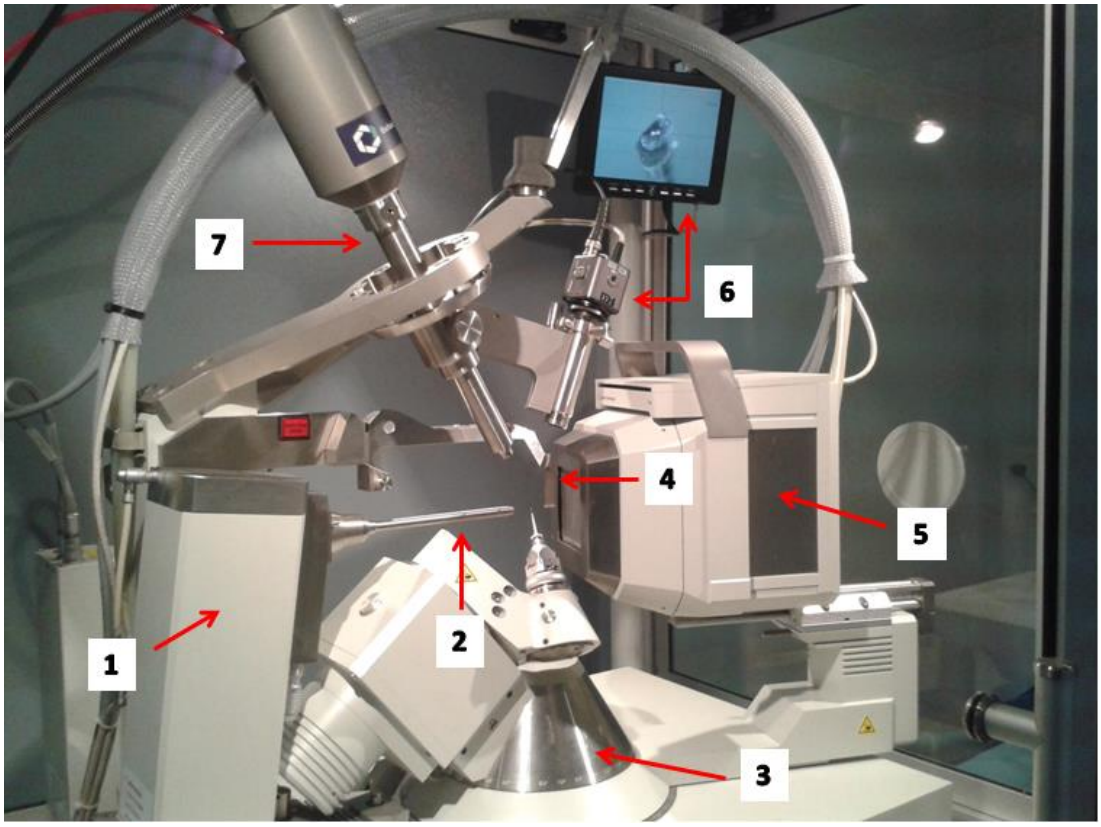


Şekil 2.1 DB1 kompleksine ait tek kristalin gonyometre başlığındaki görüntüsü.

2.2.2 Xcalibur EOS Difraktometresi

Küçük moleküllerin (organik, inorganik ve metal-organik) kristal yapılarının belirlenmesinde ve yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında yararlanılan, güvenilir ve hassas ölçüm yapan bir sistemdir. Xcalibur EOS Difraktometresi Şekil 2.2'de de gösterildiği üzere, bir Molibden X-ışını kaynağı, kristal örneği tutan ve yönlendiren bir gonyometre ve hızlı, yüksek duyarlıktaki EOS CCD dedektörden oluşur. Sistemin tüm verileri bir bilgisayar aracılığı ile kontrol edilir. Ana bileşenler dışında, X-ışını tüpünü ve dedektörü sabit sıcaklıkta tutan soğutucu sistemler ile düşük sıcaklıkta (77 K'e kadar) deney yapılmasını sağlayan,

sıvı azot tankına bağlı *Cryojet* sistem de difraktometrenin diğer parçalarını oluşturmaktadır.



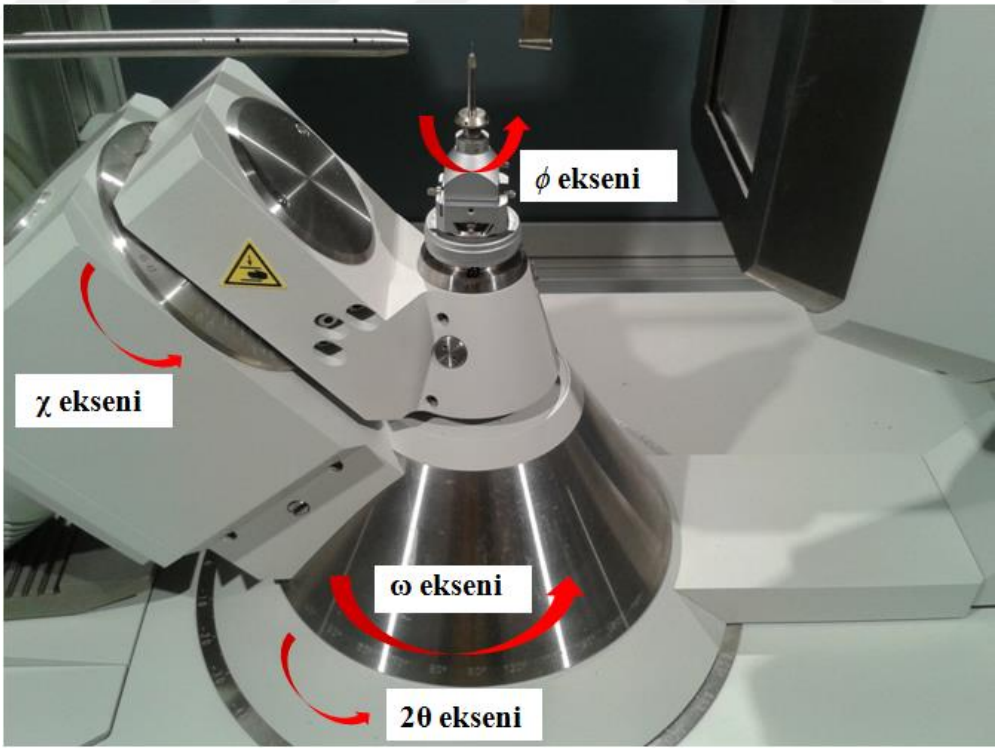
Şekil 2.2 Xcalibur EOS Difraktometresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını tüpü, (2) Kolimatör, (3) Dört eksenli Kappa gonyometresi, (4) Işın durdurucu, (5) EOS CCD Dedektör, (6) 120x büyüteçli video kamera ve kamera monitörü, (7) Sıvı azot tankına bağlı düşük sıcaklık Cryojet sistemi.

X-Işını Kaynağı: Difraktometre, Molibden hedefli X-ışını kaynağına ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. X-ışını tüpü, istenildiği takdirde yüksek yoğunluklu bir X-ışını arttırıcı kaynağı eklenerek çift dalga boylu sisteme [Molibden (Mo) ve Bakır (Cu)] dönüştürülebilir. X-ışını tüpü maksimum şiddet verecek şekilde üretilmiştir (Cu: 2,2 kW – Mo: 3 kW). Hareketli parça içermez, sabit anotludur. Hızlı veri toplanmasını sağlayan X-ışını kesme kapağı (shutter) ve tek kılcal kolimatörden oluşur (0,3 - 1 mm).

4 Eksenli Kappa Gonyometresi: Difraktometrenin en önemli parçasıdır. Gonyometre, merkezinde kristal örneği tutan gonyometre başlığını taşır. Üç rotasyon eksenini taşıyan parçaların kombinasyonundan oluşan dört eksenli (2θ, χ, ω ve ϕ

eksenleri) bir geometriye sahiptir (Şekil 2.3). Bütün eksenler difraktometrenin merkezinde kesişirler. Kappa (κ) bloğu tarafından desteklenen gonyometre başlığı ϕ ekseninin üzerindedir. Dönme açısı ϕ *açısı* olarak adlandırılır. κ bloğu, ω bloğu üzerinde bulunan κ ekseni etrafında dönebilir. ω bloğu ise difraktometrenin tabanı üzerinde bulunan ω ekseni etrafında dönebilir. ω ve κ eksenleri arasındaki açı 50°'dir. κ ekseni ve ϕ ekseni arasındaki açı da 50°'dir.

Difraktometrenin merkezinden geçen ve ω eksenine dik düzlem *yatay düzlem* olarak adlandırılır. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti ve konumu bu düzlemde kaydedilir. Difraktometre, gonyometreye ek olarak dedektörün desteklediği bir 2θ ekseni içerir. 2θ ekseni ω ekseniyle çakışıktır. Bu geometri dedektörün yatay düzlemde gonyometre etrafında R yarıçaplı bir yay çizmesini sağlar. R minimum 173 mm.'dir. Standart bir difraktometrede 368 mm.'ye kadar genişletilebilir. Kristal örnek gonyometre başlığına takılıp gonyometreye yerleştirilerek, merkezleme yapıldıktan sonra veri toplama işlemine geçilir.



Şekil 2.3 Dört eksenli Kappa geometrisinin gösterimi.

EOS CCD Dedektörü: Dedektörler X-ışını kırınımı deneylerinde difraktometre için büyük bir öneme sahiptir. Modern CCD dedektörler tasarlanırken hız, duyarlık, verim ve dinamik aralık gibi birçok faktör göz önünde bulundurulur. EOS CCD dedektörleri günümüz mevcut dedektörleri arasında güvenilir ve duyarlı sonuçlar elde edilmesini sağlayan dedektörlerden biridir.

EOS CCD dedektörü maksimum çözünürlüğü $2\theta = 155°$ ve $d = 0{,}37Å$ değerinde sağlar. Elde edilen zayıf veya şiddetli kırınım verilerine bağlı olarak dedektör mesafesi 42 mm.'den 150 mm.'ye kadar değiştirilebilir.

Dedektörün verileri işleme hızı "*Görev Zamanı* (*Duty Cycle*)" olarak adlandırılır. Bu süre; CCD çiplerin çıktısının alındığı, verilerin sayısallaştırıldığı ve kayıt ortamına yazılmasının sağlandığı süredir. EOS dedektörleri için görev zamanı 512 x 512 mm. piksel mod içinde 0,28 saniyedir.

Dedektörün yansıma şiddetlerini ölçme yeteneği *Detective Quantum Efficiency (DQE)* olarak adlandırılır. EOS CCD dedektörleri yansımanın şiddetine bağlı olarak 0,6 - 0,85 aralığında yüksek bir *DQE'*ye sahiptir (sınır değer 1'dir). Bu katkı, ölçülen şiddetli ve zayıf yansımaların yüksek duyarlıkla iletilmesini sağlar.

EOS CCD dedektörü, 18 bitlik iletim kablosu ile en yüksek duyarlıklı CCD dedektörlerden biridir. Duyarlık özelliği, X-ışını şiddetlerinin dijital sinyal olarak dönüşümü ile ilgili bir özelliktir. Bit sayısı ne kadar çoksa, verilerin dijital sinyallere dönüştürülme sayısı da o kadar fazla olur ve bu da yüksek duyarlık sağlar.

Dedektörlerde verim de oldukça önemlidir. Elektronların X-ışını fotonlarına dönüşme oranı verim olarak nitelendirilir. EOS CCD dedektörü 330e/X-ışını Molibden kazanımı sağlar. Bu oran CCD teknolojilerinde yüksek kazanç değerlerindendir.

"Dinamik aralık (*dynamic range*)" dedektörlerde çok önemli bir kavram olup yüksek çözünürlüğün bir ölçüsüdür. Bir görüntüdeki maksimum ve minimum

parlaklığa sahip noktaların oranını ifade eder. CCD detektörleriyle, aynı alan üzerinde zayıf ve şiddetli yansımaları aynı anda ve kaliteli görüntü sağlayarak ölçmek mümkündür. EOS dedektörün dinamik aralığı diagonal 90-92 mm. içinde 50,000 cd/m^2'den fazladır. Bu değer mevcut CCD dedektörler içinde en yüksek değerdir.

CrysAlis^{Pro} Yazılımı: Veri toplama öncesinde, kısa bir sürede ön deney (*pre-experiment*) işlemiyle kristal yapı hakkında bilgi elde edilir. Bu süre içinde, *CrysAlis^{Pro}* ile kristalin kalitesi değerlendirilebilir. İkiz kristal olup olmadığı, birim hücre parametreleri ve uzay grubu belirlenebilir. Kırınım deseninden elde edilen şiddetli veya zayıf yansıma verilerine göre çözünürlük aralığı ve kristalin X-ışınlarına maruz kalma süresi (*exposure time*) değiştirilebilir ve dedektör mesafesi de veri toplama işlemine başlanmadan önce ayarlanabilir. Bu işlem, zamandan kazanç sağlayarak, kristal yapı için uygun bir veri toplama stratejisi belirlenmesini sağlar.

Deney süresince veri indirgeme işlemleri eş zamanlı ve otomatik olarak yapılır. *CrysAlis^{Pro}*yazılımı, *AutoChem* yazılımıyla koordineli çalışarak mevcut alınmış verilerden yola çıkılıp deney daha sonlanmadan yapının kısmi veriyle çözülmesine olanak sağlar. *CrysAlis^{Pro}* yazılımı, kırınım verilerini *OLEX2* (Dolomanov ve diğer., 2009), *SHELX* (Sheldrick, 1997), *JANA2006* (Petricek, Dusek ve Palatinus, 2006) gibi kristal yapı çözüm programlarında ve *MOSFLM* (Leslie ve Powell, 2007) ve *XDS* (Kabsch, 2010) gibi veri indirgeme programlarında kullanılacak biçimde *HKLF* formatında verir.

2.2.3 Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi

Xcalibur EOS Difraktometresi ile veri toplama aşamasında amaç, kristal yapıya ait kırınım deseninden kırınım şiddetlerini elde etmektir. Kırınım açılarından kristalin birim hücresine ait birim hücre parametreleri $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, kırınım şiddetlerinden ise, atomların birim hücre içerisindeki konumları birim hücre eksenlerinin kesri cinsinden belirlenir.

Dört eksenli difraktometrelerde başlangıç yönelim matrisi ve birim hücre belirlenmesinde iki temel yöntem vardır. İlk yöntemde *2θ, ω, χ* eksenleri rastgele değerler alır ve ϕ ekseni 180° veya 360° döndürülerek kırınımın gözlendiği değerler kaydedilir. Yansıma arama işlemi burada sistematik olarak yapılabildiği gibi rastgele konumlarda denenerek de yapılabilmektedir. Bir diğer yöntem, sabit film üzerine dönme veya titreşim fotoğrafı çekilmesiyle yansıma veren konumların belirlenmesidir.

Veri toplama aşamasında öncelikli yapılan işlem "*yansıma arama*" dır. Bu işlem sonucu yaklaşık 25 yansıma bulunur, yansımalara ait *2θ, ω, κ,* ϕ açıları arıtılır. Bu yansımalardan birim hücre parametreleri standart sapmalarıyla beraber hesaplanır. Böylece kristal sistemi tayin edilmiş olur. Seçilen eksene göre birim hücrenin dönüşümü yapılarak 25 yansıma yeniden indislenir. Bu yansımalara ait *ω* taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenir, yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir. Bu aşamadan sonra veri toplama işlemine başlanır. Birim hücre ve yönelim matrisinin hassas olarak belirlenmesi, kırınım verisi toplama aşamasının hızlı olmasını ve doğru veriler elde edilmesini sağlar. Birim hücre ve yönelim matrisi ters örgü uzayında iyi merkezlenmiş 20 - 25 yansıma ile en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılır. Böylece birim hücrenin şekli ve parametreleri belirlenmiş olur. Birim hücre parametreleri şu şekilde belirlenir;

Bragg yasası eşitliğine göre n = 1 için $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2sin\theta}$ olarak gösterilir. Ortorombik kristal sisteminde düzlemler arası mesafe;

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \qquad (2.2)$$

formülüyle verilir (Bu tez çalışmasındaki tüm yapılar ortorombik kristal sistemine sahiptir). Saçılma açısı ölçülerek düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) hesaplanır ve yukarıdaki formülden birim hücre parametreleri belirlenir.

Birim hücre parametreleri belirlendikten sonra birim hücre hacmi (V) hesaplanır ve aşağıdaki denklemler ile birim hücredeki molekül sayısı Z ve kristalin yoğunluğu (d_K) belirlenir.

$$Z = \frac{V}{20 \times (Yapıdaki\ hidrojen\ dışındaki\ atomların\ sayısı)} \tag{2.3}$$

$$d_K = \frac{ZM}{V\ N_A} \tag{2.4}$$

N_A Avogadro sayısıdır ($6{,}02 \times 10^{23} atom/mol$).

2.2.3.1 Kristal Yapı Faktörü

X-ışınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüsoidal olarak değişen elektrik ve manyetik alan vektörlerinden oluşan elektromanyetik dalgalardır. Elektrik alan, elektron gibi yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayarak onlara salınım hareketi yaptırır. Salınım sonucu ivmeli hareket yapan elektronlar elektromanyetik ışıma yaparlar ve böylece X-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur. Saçılan X-ışını demetinin şiddeti saçılma açısına bağlıdır ve;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + cos^2 2\theta}{2} \right) \tag{2.5}$$

ile verilir. Burada e, elektronun yükü, m kütlesidir. $\left(\frac{1+cos^2 2\theta}{2}\right)$, saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusundaki açıdır. r ise, elektrondan (saçılma merkezi) olan uzaklıktır. I_0 elektrona gelen radyasyonun şiddeti, I ise elektrondan r uzaklıkta saçılmış olan radyasyonun şiddetidir. Bu saçılma olayı ilk olarak J. J. Thomson tarafından incelenmiştir, bu nedenle 2.5 Eşitliğine *Thomson eşitliği* de denir.

X-ışınları bir atomla karşılaştıklarında, atomdaki her bir elektrondan Thomson eşitliğine göre saçılırlar. Çekirdek ise kütlesinin büyük olması nedeniyle bu olaya bir

etkide bulunmaz. Elektronlar, atom hacminin büyük bir kısmını oluşturduklarından, bir atomun X-ışınlarını saçma gücü (etkinliği), *atomik saçılma faktörü* (f) olarak tanımlanır ve elektronların saçma etkinliğine göre belirlenir.

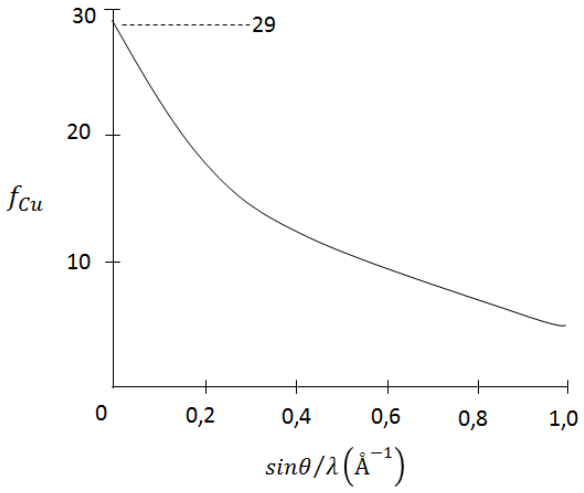
$$f = \frac{Bir\ atomdan\ saçılan\ dalga\ genliği}{Bir\ elektrondan\ saçılan\ dalga\ genliği}$$

Saçılma, gelen ışınımın dalgaboyuna ve saçılma açısı θ'ya bağlıdır. Kuantum mekaniksel yaklaşımda;

$$f = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_0 sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \tag{2.6}$$

olarak verilir (Azaroff, 1968). Eşitlikteki a_0 Bohr yarıçapıdır ve değeri 0,529Å 'dür.

Atomik saçılma faktörü tüm atomlar için benzer şekilde $\frac{sin\theta}{\lambda}$ 'ya göre değişir. Saçılma açısı arttıkça farklı elektronlardan saçılan dalgalar arasındaki yol farkı da artar ve bu da f'nin azalmasına neden olur. $\theta = 0$ durumunda f maksimumdur ve Z'ye eşittir. Bu tez çalışmasına da konu olan Cu atomu için atomik saçılma faktörü f'nin $\frac{sin\theta}{\lambda}$ 'ya göre değişimi Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Bakır atomu için atomik saçılma faktörünün $\frac{\sin\theta}{\lambda}$'ya bağlı değişimi.

Kristal yapıyı oluşturan atomlar, uzayda periyodik bir düzenlenmeye sahip olduklarından, saçılan ışınların doğrultuları Bragg yasasıyla belirlenir. Atomların kristal birim hücresi içindeki dizilimine bağlı olarak, kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasında $\phi = 2\pi(hx + ky + lz)$ genel ifadesiyle verilen faz farkı oluşur. Birim hücrede bulunan tüm atomlardan (N tane) belirli bir yönde saçılan toplam X-ışınları genliğinin, bir elektrondan saçılan toplam X-ışını genliğine oranı *kristal yapı faktörü* olarak adlandırılır ve $|F|$ ile tanımlanır. F genelde kompleks bir sayıdır ve toplam dalganın genliği ile fazını ifade eder.

$$F(hkl) = \sum_{i}^{N} f_i e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{2.7}$$

Kompleks bir nicelik olan kristal yapı faktörünün reel ve sanal olmak üzere iki bileşeni vardır.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \tag{2.8}$$

olmak üzere,

$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \cos\phi_i \tag{2.9}$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \sin\phi_i \tag{2.10}$$

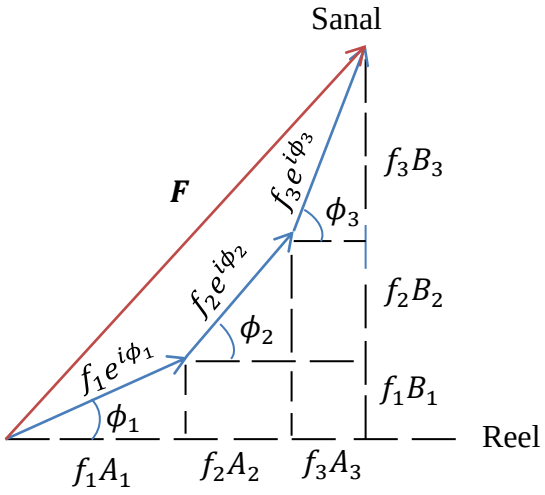
Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı ise,

$$\phi_{hkl} = tan^{-1}\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \tag{2.11}$$

Böylece kristal yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(cos\phi_{hkl} + isin\phi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.12)$$

ifadesi ile verilir. Şekil 2.5 F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz vektör diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.5 Kristal yapı faktörünün faz vektör (Argand) diyagramı.

Yapı faktörü ifadesi atomik pozisyon bölgesinden herhangi bir *hkl* yansımasının şiddetinin hesaplanmasını sağladığı için, X-ışını kristalografisinde önemli bir bağıntıdır. Ayrıca, simetri elemanlarının yapıda olup olmadığıyla ilgili bilgi verir ve sıcaklık faktörü, ölçek (skala) faktörü ile ilgili fikir oluşturur.

Bragg yasası ile belirlenmiş bir doğrultuda, birim hücrenin tüm atomları tarafından kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti, toplam dalganın genliğinin karesiyle orantılıdır.

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.13)$$

Ancak, bir kristalin *hkl* yansımalarına karşı ölçülen şiddetler; bir takım fiziksel ve geometrik faktörler tarafından etkilenir. Yukarıdaki orantıyı eşitliğe çevirmek için veri indirgeme sürecinde çeşitli düzeltmeler yapılmaktadır.

2.3 Veri İndirgeme Süreci: Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler

Bir X-ışını kırınım deneyi sonucunda elde edilen Bragg yansıma şiddetleri; kristalin boyutlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlerle ilgili geometrik ve fiziksel faktörlere bağlı olarak çok sayıda parametre içerir. Yapı faktörü genliklerinin belirlenebilmesi için şiddet verilerinin indirgenmesi sırasında bu parametreler de dikkate alındığında, *hkl* düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddeti; $I(hkl) = L.P.A.E.T.K.|F(hkl)|^2$ eşitliği ile ifade edilir. Bu parametrelerden L, P ve E geometrik düzeltme faktörü; A, T ve K ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.3.1 Lorentz Faktörü (L)

Geometrik bir düzeltme faktörü olup, deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır. Bir kristalin *hkl* düzlemlerine ait şiddet değerlerinin ölçüldüğü veri toplama aşamasında; kristal ışınlanma sırasında döndürüldüğünden, *hkl* düzlemleri de ω açısal hızıyla değişir. Ters örgü noktaları orijinden farklı uzaklıklarda olduğundan, bu noktaların yansıma küresinden geçiş süreleri de farklı olur. Bu da elde edilen şiddet değerlerinin farklılığına yol açar. Dört eksenli difraktometrelerde bu düzeltme $L = (sin2\theta_{hkl})^{-1}$ olarak tanımlanır.

2.3.2 Kutuplanma Faktörü (P)

X-ışını tüpünden çıkan polarize olmamış ışınlar, önce monokromatörde, daha sonra da kristalden kırınıma uğradıklarında kutuplanırlar. Bu kutuplanma Bragg yansıma şiddetlerinde azalmaya neden olur. Thomson saçılmasında, bir elektrondan saçılan X -ışını şiddetinin elektrondan r kadar uzaklıktaki bir noktada değeri;

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2}\right)^2 P \qquad (2.14)$$

olarak verilir. Denklemde P kutuplanma faktörüdür ve sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Veri toplama sırasında, şiddet azalmasına neden olan olumsuz etki $P = (1 + gcos^2 2\theta)/(1 + g)$ çarpanıyla düzeltilir. Kırınım deneyinde monokromatör kullanılmadıysa $g = 1$, monokromatör kullanıldığı durumlardaysa $g \neq 1$ kabul edilir (McLachlan ve Christ, 1949). $2\theta = 0° \; ve \; 180°$ iken maksimum, $2\theta = 90°$ iken minimum olmak üzere, polarizasyon faktörü $0{,}5 \leq P \leq 1$ aralığında değer alır.

2.3.3 Sönüm Faktörü (E)

Özellikle çok düzgün yüzeylere ve iyi bir geometrik yapıya sahip kristallerde, X-ışınları kristalin alt düzlemlerinden de kırınıma uğrar. İç düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile birincil düzlemden yansıyan ışınların aldığı yolların farklı olmasıyla faz farkı oluşur. Bu faz farkı X-ışınlarının şiddetlerinde azalmaya neden olur. Bunun dışında; kristalin iç düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının, kristaldeki diğer atomlar tarafından soğrulması da şiddette azalmaya neden olur ve sönüm düzeltmesi gerektirir. Bu etkiyi engellemek için veriler düşük sıcaklıkta toplanmalıdır. Yeterince küçük kristaller için sönüm etkisi ihmal edilebilir. Bu tez çalışmasında yapısı incelenen kirstallere sönüm faktörü düzeltmesi uygulanmamıştır.

2.3.4 Soğurma Faktörü (A)

Bir kristale gönderilen X-ışınları demetinin bir kısmı o kristali oluşturan atomlar tarafından soğrulur, bu da şiddet değerinde azalmaya neden olur. Soğrulma miktarı (dolayısıyla şiddette meydana gelen azalma) ışın demetinin kristal içinde aldığı yola (x), kristalin çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlıdır ve Lambert-Beer yasası ile verilir (Beer, 1852; Pfeiffer ve Liebhafsky, 1951).

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{2.15}$$

Soğurma düzeltmesinin yapılabilmesi için çizgisel soğurma katsayısının hesaplanması gerekir. Çizgisel soğurma katsayısı (μ); moleküldeki atomların kütle

soğurma katsayısı (μ_m), kristalin yoğunluğu (d_K) ve herbir atomun moleküldeki ağırlık oranına $\left(\frac{m}{M}\right)$ bağlıdır.

$$\mu = \left(\frac{m}{M}\mu_m\right) d_K \tag{2.16}$$

Bu çalışmada kristal yapılara ait hesaplanan çizgisel soğurma katsayıları Tablo 2.1'de verilmektedir.

Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayıları oldukça küçüktür. Fakat ağır atom içeren veya plaka, iğne şeklindeki simetrik biçimli olmayan kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapmak gerekir. Soğurma düzeltmesi genellikle $\mu x \geq 0{,}5$ olan yapılar için gerekli görülür.

Tablo 2.1 Kristal yapıların atomik kütleleri, kütle soğurma ve çizgisel soğurma katsayıları.

	Atom	**Atom kütlesi (m) (a.k.b)**	**Toplam kütle (M)**	**m / M**	**μ_m (MoKα) (cm^2/g)**
DB1	Cu	63,55	127,1	0,159	50,9
	O	16,00	224	0,279	1,31
	N	14,01	28,02	0,0349	0,916
	C	12,01	384,32	0,479	0,625
	H	1,008	38,304	0,1478	0,380
$\mu = 1,282\ mm^{-1}$					
DB2	Cu	63,55	127,1	0,163	50,9
	O	16,00	128	0,164	1,31
	N	14,01	56,04	0,072	0,916
	C	12,01	432,36	0,553	0,625
	H	1,008	38,304	0,049	0,380
$\mu = 1,174\ mm^{-1}$					
DB3	Cu	63,55	63,55	0,128	50,9
	O	16,00	64	0,129	1,31
	N	14,01	14,01	0,028	0,916
	C	12,01	324,27	0,060	0,625
	H	1,008	29,232	0,655	0,380
$\mu = 0,927\ mm^{-1}$					
DB4	Cu	63,55	127,1	0,169	50,9
	O	16,00	240	0,319	1,31
	N	14,01	28,02	0,037	0,916
	C	12,01	312,26	0,415	0,625
	H	1,008	44,352	0,059	0,380
$\mu = 1,369\ mm^{-1}$					

2.3.5 Sıcaklık Faktörü (T)

Kırınım şiddeti hesaplamalarında dikkate alınması gereken en önemli düzeltme faktörü sıcaklık faktörüdür. X-ışını kırınım şiddetleri hesaplanırken atomlar birim hücre içerisinde durgun kabul edilir ve kristal yapı faktörü eşitliği de buna göre yazılır (Eşitlik 2.7). Ancak atomlar mutlak sıfır sıcaklığı yakınında bile titreşim hareketi yaparlar. Titreşim hareketinin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve etrafındaki diğer atomlarla yaptığı bağın sağlamlığına bağlıdır. Oda sıcaklığında titreşim hareketi yapan bir atomun titreşim frekansı yaklaşık olarak 10^{13} Hz.'dir, ve bu titreşim frekansıyla bulundukları konumdan % 5-6 kadar yerdeğiştirebilirler. Bir *MoKα* ışınımının titreşim frekansı ise 10^{18} Hz. mertebesindedir. *MoKα* X-ışınımına göre atomlar durgunmuş gibi görünebilir ancak kırınım deneylerinde bu titreşim hareketi ihmal edilemeyecek kadar önemlidir.

Bir X-ışını kırınımı deneyinde, kristali oluşturan atomların titreşim genliklerinin ortam sıcaklığına bağlı olarak değişmesi, bağıl koordinatlarını ve X-ışını kırınım desenini de etkiler. Elektron bulutu daha geniş bir hacime yayılır, bu da her bir atomun atomik saçılma faktöründe, dolayısıyla kristalden kırınan X-ışını şiddetlerinde azalmaya neden olur.

Durgun kabul edilen atom için $\frac{sin\theta}{\lambda}$'ya bağlı olan atomik saçılma faktörü (f) ve kristal yapı faktörü (F), ısısal etkilerin de dahil edilmesiyle;

$$f_{termal} = f exp\left[-B\left(\frac{sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \tag{2.17}$$

$$F(hkl) = \sum_{i}^{N} f_i e^{2\pi i(hx+ky+lz)}\, e^{\left[-B\left(\frac{sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]} \tag{2.18}$$

şeklinde yazılır. Eşitlikte *B* atomik sıcaklık faktörü (*Debye-Waller* faktörü veya *B* faktörü) olarak tanımlanır ve değeri; $B = 8\pi^2 U$'dur. *U* izotropik sıcaklık faktörü olup, atomun denge konumundan olan ortalama yerdeğiştirmesinin karesine eşittir

($U = \langle \bar{r}^2 \rangle$). Atomik boyutlar Å mertebesinde olduğundan B'nin birimi de Å^2'dir. *B* çoğunlukla 1 – 10 Å^2 arasında değerler alır.

Atomlar genellikle anizotropik üç boyutlu elipsoid şekiller çizerek titreşir. Farklı tür atomlar, farklı büyüklükteki elipsoidler içinde ısısal titreşim hareketleri yaptıkları gibi, elipsoidlerin birbirlerine göre yönelimleri de farklı olabilir. Herhangi bir *hkl* örgü düzlemleri takımı için bir atomun sıcaklık faktörü düzlemler arası uzaklık olan *d* ile atomun uzaysal titreşim genliklerinin büyüklüğüne bağlıdır. $\frac{sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2d}$ olduğundan, üstel terim $e^{-\frac{B}{4}\left(\frac{1}{d}\right)}$ haline gelir. Düzlemler arası uzaklığın ters örgü parametreleri cinsinden ifadesi; $\frac{1}{d} = \left(h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*cos\gamma^* + 2hla^*c^*cos\beta^* + 2klb^*c^*cos\alpha^*\right)$ şeklindedir ve sıcaklık faktörü bu ifadedeki her bir terim için, her biri *hkl* düzlemler takımına dik bir bileşenle temsil edilebilen bir parametreye sahiptir. Bu durumda en genel sıcaklık faktörü ifadesi,

$$exp\left[-\frac{1}{4}\left(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^*cos\gamma^* + 2B_{13}hla^*c^*cos\beta^* + 2B_{23}klb^*c^*cos\alpha^*\right)\right] \quad (2.19)$$

olur. *B* terimleri *U* titreşim genliklerinin kare ortalaması cinsinden ifade edildiğine göre sıcaklık faktörü;

$$exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*cos\gamma^* + 2U_{13}hla^*c^*cos\beta^* + 2U_{23}klb^*c^*cos\alpha^*\right)\right] \quad (2.20)$$

olarak şekillenir.

2.3.6 Ölçek Faktörü (K)

Kristalin *hkl* düzlemlerinden elde edilen şiddet değerleriyle, hesaplanan şiddet değerlerinin aynı skalada olmasını sağlamak için ölçek (skala) faktörü kullanılır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan SHELXL-97 yazılımı ölçek faktörünü hesaplarken, tüm veri seti üzerinden ölçülen yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasının, hesaplanan yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasına oranını dikkate alır [$|F_{den}|^2 = K|F_{hes}|^2$].

2.4 Faz Sorunu ve Kristal Yapı Çözümü Yöntemleri

Kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden başlayarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımlarını elde etmektir. Kristal yapıyı oluşturan ve üç boyutlu periyodik bir yapıya sahip olan atomlar, elektron yoğunluğunun en büyük olduğu konumlarda bulunurlar. Bu durum elektron yoğunluğunu temsil eden yoğunluk fonksiyonunun da periyodik olmasını gerektirir. Elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(\boldsymbol{r})$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileriyle ifade edilir. Kristal yapı faktörünün Fourier dönüşümü olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}|F_{hkl}|\, e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \qquad (2.21)$$

şeklinde yazılır. Eğer her bir *hkl* için, yapı faktörü genliği $|F_{hkl}|$ ve fazı ϕ_{hkl} biliniyorsa, *x, y, z'* nin herhangi bir değeri için elektron yoğunluğu $\rho(x,y,z)$ hesaplanabilir ve elde edilen değerler atomlar piklerin merkezlerinde varsayılarak, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası (*e-map)* çizilebilir. Ancak, fazlar şiddetlerden elde edilemez, çünkü şiddet yapı faktörü genliğinin karesi ile orantılıdır ve faz bilgisini içermez. Deneysel olarak belirlenemeyen faz bilgisinin elde edilmesi matematiksel yaklaşımlarla mümkündür (Stout ve Jensen, 1989), ve kristalografide bu sorun *faz problemi* olarak ifade edilir.

Faz sorununun çözümü için geliştirilen yöntemler *kristal yapı çözümü* yöntemleri olarak bilinir. Fazların doğrudan belirlenebilmesine yönelik bir yaklaşım olan yapının tahmin edilmesi, saçılan atomların konum bilgisi yardımıyla bir başlangıç modelin oluşturularak deneysel olarak gözlenen sonuçlarla karşılaştırılması esasına dayanır. 1900'lerin ortalarından itibaren birçok bilim adamı tarafından kristal yapı çözümü yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu tez kapsamında kristalografik analizi yapılan bileşiklerin kristal yapı çözümleri DB1; *Patterson*, DB2, DB3; *Direkt* ve DB4; *Charge Flipping Yöntemleri* ile gerçekleştirildiğinden, bir sonraki bölümde sadece bu yöntemler anlatılacaktır.

2.4.1 Patterson Yöntemi

Yapı çözümüne yönelik ilk sistematik yaklaşım, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümü olan bir harita (*Patterson haritası*) tanımlayan Arthur L. Patterson tarafından ortaya konmuştur (Patterson, 1934; 1935a;b). Bu yöntemde, atomlar bir saçıcı kabul edilerek, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümünden bir Patterson haritası elde edilir. Faz bilgisi olmadan ve Friedel yasası kullanılarak (Friedel, 1913), şiddetleri Fourier katsayıları olarak içeren [$I \approx |F_{hkl}|^2$ eşitliğinden yola çıkarak] Patterson fonksiyonu oluşturulur.

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}|F_{hkl}|^2\, e^{-2\pi i(hu+kv+lw)} \qquad (2.22)$$

Eşitlikte $x,\ y,\ z$ yerine $u,\ v,\ w$ kullanılmasının sebebi; elektron yoğunluğu haritasından farklı olarak Patterson haritasında atomların konumlarının değil, atomlar arası bağıl koordinatların kullanıldığına vurgu yapmaktır. Patterson haritası, birim hücre içerisindeki tüm atomların ikili etkileşmelerinin haritası gibi görülebilir. Haritadaki her bir vektör, orijini Patterson orijinine ötelenmiş gerçek uzaydaki bir atomlar arası vektöre karşılık gelir. Bu vektörlerin uçlarında yer alan ve saçıcı merkez kabul edilen atomların yük yoğunluklarıyla da orantılı şiddete sahiptirler. Patterson haritası, elektron yoğunluğu haritasının harmanlanmasıyla oluşturulur;

$$P(r) = \int_V \rho(u)\rho(r+u)du \tag{2.23}$$

(u) sabit bir vektörü, $\rho(u)$ ve $\rho(r+u)$ sırasıyla (u) ve $(r+u)$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu temsil ederler. Patterson fonksiyonu birim hücre içindeki atom çiftlerinin oluşturduğu piklerin üstüste gelme durumunu gösterir. Üstüste binen piklerin olmadığı durumda ise, birim hücredeki atomlararası tüm vektörlerin konumlarını gösterir. Birim hücresinde *N* tane atom bulunan bir kristal yapı için N^2 tane vektör elde edilir. Bu vektörler orijinde N^2-N adet pik verirler. Bu piklerin yüksekliği aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$P(0,0,0) = \frac{2}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \tag{2.24}$$

Birim hücrede *N* tane atom bulunduğu varsayıldığında yaklaşık olarak;

$$P(0,0,0) \sim \sum_{i=1}^{N} Z_i^2 \tag{2.25}$$

ifadesi elde edilir.

Çok sayıda atom içeren kristal yapılarda, atomların elektronlarının üstüste binerek birbirlerini perdelemeleri de hesaba katıldığında, Patterson haritalarını yorumlamak zorlaşabilir. Yine de Patterson yöntemi 1960'lara kadar kullanılmıştır. Özellikle ağır atom bulunduran yapılarda avantaj sağlayan bir yöntemdir.

2.4.2 Direkt Yöntemler

Temeli şiddet istatistiğine dayanan, genlik bilgisi kullanılarak fazların belirlenmesine çalışılan bu yöntem ilk kez Harker ve Kasper tarafından ortaya konmuştur (Harker ve Kasper, 1948). Yöntemde, çeşitli faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden, bilinmeyen fazlar matematiksel

olarak hesaplanmaya çalışılır. *Direkt Yöntemler* ile çözüm yapılırken ele alınan temel fiziksel dayanak; "birim hücre içerisinde negatif olmayan ve birbirinden ayrı küresel simetrik atomlardan oluşan elektron yoğunluğu fonksiyonu"dur.

Simetri merkezli kristal yapılarda, yapı faktörlerinin faz açısı 0° veya 180° olduğundan $F_{hkl} = |F_{hkl}|(cos\phi_{hkl})$ olur ve açı değerine bağlı olarak $F_{hkl} = |F_{hkl}|$ veya $-|F_{hkl}|$ 'dir. Bu durumda faz açısını belirlemek kolaydır.

Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur ve bu durum hesaplamaları karmaşık hale getirir. Harker ve Kasper kristal yapı faktörü yerine direkt yöntemlerin kullanımında çok daha avantajlı olan *Birimsel* ve *Normalize* yapı faktörlerini türeterek kristal yapının sahip olduğu simetri elemanlarına göre bazı özel yansıma çiftleri arasında ilişki kurabilmişlerdir.

2.4.2.1 Normalize ve Birimsel Kristal Yapı Faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve $F(000) = \sum_{i=1}^{N} Z_i$ olur. Bu durumda saçılan hiçbir dalganın genliği Z'den daha büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden yola çıkarak;

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2 \tag{2.26}$$

şeklinde yazılabilir. [Cauchy-Schwarz eşitsizliği:$\left|\sum_{i=1}^{N} a_i b_i\right| \leq \left|\sum_{i=1}^{N} a_i\right|\left|\sum_{i=1}^{N} b_i\right|$]. Saçılma açısı (θ) büyüdükçe F_{hkl} değerleri küçülür. Bu nedenle yapı faktörü yerine birimsel ve normalize yapı faktörlerini kullanmak daha uygundur. Birimsel yapı faktörü (*unitary structure factor*) U_{hkl} ile tanımlanır ve;

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \tag{2.27}$$

şeklindedir. $U_{hkl} = F_{hkl}/F(000)$ olarak ta yazılabilir. Bu durumda 2.26 Eşitliğinden yararlanarak birimsel yapı faktörünün $|U_{hkl}|^2 \leq 1$ şartını sağladığı görülür. Örneğin $P\bar{1}$ uzay grubuna sahip kristaldeki yansımalar için; ${U_{hkl}}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h2k2l}$. Eğer ${U_{hkl}}^2$'nin değeri 2'den daha büyükse, bu yansımanın ikinci mertebesi olan U_{2h2k2l} yansımasının işareti pozitif olur.

Normalize yapı faktörü (*normalized structure factor*) ise, yapı faktörünün içerdiği diğer özellikleri bozmadan bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek θ' ya olan bağımlılığı ortadan kaldırır.

Normalize yapı faktörü;

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\sum_{i=1}^{N} f_i^2} \tag{2.28}$$

olarak tanımlanır.

Yapı faktörü genliklerinin olasılık dağılımları, "*merkezi limit teoremi"*ne göre atomik konumların birim hücre içindeki sabit dağılımlarla gelişigüzel değişkenler olduğu kabul edilerek çıkarılır (Giacovazzo ve diğer., 1992). Bu teorem ışığında, kristalin simetri merkezine sahip olup olmamasına göre olasılık dağılımları sırasıyla aşağıdaki gibidir;

$P_{\bar{1}}(|F|) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi\Sigma}} exp(-|F|^2/2\Sigma)$ simetri merkezli (sentrik) (2.29)

$P_1(|F|) = \frac{2F}{\Sigma} exp(-|F|^2/\Sigma)$ simetri merkezli değil (asentrik) (2.30)

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 = \frac{1}{\varepsilon}\langle|F|^2\rangle \tag{2.31}$$

Son eşitlikte yer alan ε, ağırlıklı ters örgünün simetrisine bağlı olarak farklı değerler alan bir faktördür. Bu durumda birimsel ve normalize yapı faktörleri de;

$$|U_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|}{\sum_{i=1}^{N} f_i} \text{ ve } \langle |U_{hkl}|^2 \rangle = \varepsilon \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{f_i}{\sum_{i=1}^{N} f_i}\right]^2 = \varepsilon \Sigma_U \tag{2.32}$$

$$|E_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|}{\sqrt{\varepsilon \Sigma}} \quad \text{ve} \quad \langle |E_{hkl}|^2 \rangle = 1 \tag{2.33}$$

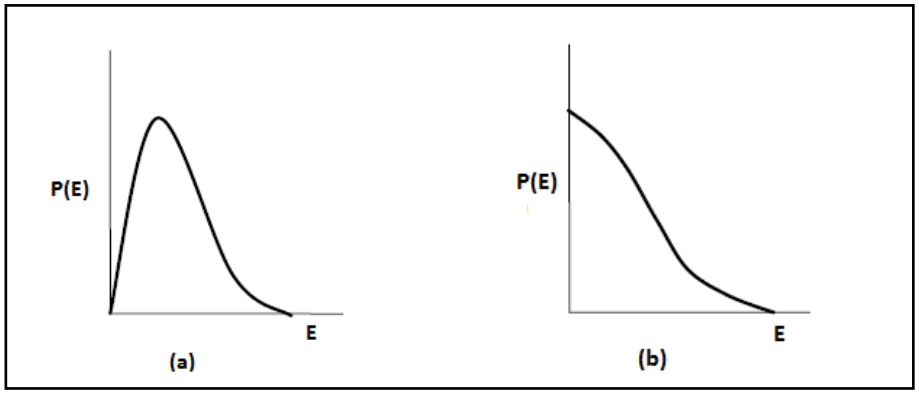
olarak yazılır. Normalize ve birimsel yapı faktörlerinin her ikisi de saçılma açısı θ'dan bağımsızdır.

Sentrik ve asentrik dağılımları da normalize yapı faktörü cinsinden yazmak mümkündür;

$$P_{\bar{1}}(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} exp(-|E|^2/2) \tag{2.34}$$

$$P_1(|E|) = 2E\ exp(-|E|^2) \tag{2.35}$$

Şekil 2.6 sentrik ve asentrik yapılar için normalize yapı faktörlerinin olasılık dağılımını göstermektedir. Simetri merkezine sahip dağılımda, maksimum şiddete sahip yansımaların yüzdesi daha fazladır. Gözlenen şiddet dağılımları karşılaştırılarak yapının sentrik veya asentrik olduğu anlaşılabilir.



Şekil 2.6 (a) Asentrik ve (b) sentrik kristal yapılar için normalize yapı faktörlerinin olasılık dağılımı.

Sentrik ve asentrik dağılımlar için teorik $\langle|E^2-1|\rangle$ değerleri ve bu tez çalışmasındaki deneysel değerler Tablo 2.2'de verilmektedir. Deneysel değerlere göre tüm yapılar asentrik bir dağılım göstermektedir.

Tablo 2.2 $\langle|E^2-1|\rangle$ dağılımının teorik ve bu tez çalışmasındaki deneysel değerleri.

		$\langle\|E^2-1\|\rangle$
Teorik Değerler	**Sentrik**	0,968
	Asentrik	0,736
Deneysel Değerler	**DB1**	0,699
	DB2	0,732
	DB3	0,679
	DB4	0,695

2.4.2.2 Faz Belirleme İşlemi

Harker-Kasper eşitsizlikleri, birimsel yapı faktörlerinin büyük genliğe sahip olma şartı yüzünden pratikte pek kullanışlı değildir. Bu şartı sağlayan çok az sayıda birimsel yapı faktörü vardır. 1950 yılında Karle ve Hauptman, simetri merkezine sahip olan ve olmayan yapılarda fazların işaretlerini bulmak için daha kullanışlı olan bir determinant eşitsizliği oluşturmuşlar ve zayıf yansımaları da içerecek şekilde bir *faz seti genişletme* süreci yürütülmesini sağlamışlardır. *Faz seti genişletme*; fazları bilinen az sayıdaki yansımadan hareketle fazları bilinmeyen diğer yansımaların fazlarının elde edilmesi işlemidir. Karle ve Hauptman bu çalışmaları ile 1985 yılında Nobel Kimya ödülünü almışlardır (Karle ve Hauptman, 1950).

1952'de ise Sayre, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan "*Sayre eşitliği*"ni oluşturmuştur (Sayre, 1952). Bu eşitlik bilinen iki fazdan bilinmeyen üçüncü fazın bulunmasına olanak verir, ancak yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilebilir, fazlara ait genlikler

küçük olduğunda etkisiz kalır. Bunun üzerine Sayre-tanjant eşitliği geliştirilmiştir. $\rho(\boldsymbol{r})$ yapı faktörünün Fourier dünüşümü olup, yapı faktörü;

$$F_{hkl} = f_{hkl} \sum_{i=1}^{N} exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \tag{2.36}$$

olarak ifade edilmekteydi.

$\rho^2(\boldsymbol{r})$ fonksiyonunda ise F_{hkl} yapı faktörünün karşılığı;

$$G_{hkl} = g_{hkl} \sum_{i=1}^{N} exp[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \tag{2.37}$$

ifadesindeki G_{hkl} gösterimi olur. Burada g_{hkl} atomik yapı faktörlerinin karesidir. İki denklem birleştirildiğinde;

$$F_{hkl} = \frac{f_{hkl}}{g_{hkl}} G_{hkl} = \theta_{hkl} G_{hkl} \tag{2.38}$$

θ_{hkl} genliklerin oranıdır. Kolaylık açısından $hkl = H$ ve $h'k'l' = H'$ olarak tanımlandığında;

$$G_H = \frac{1}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} \tag{2.39}$$

ve

$$F_H = \frac{\theta_H}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} \tag{2.40}$$

olarak yeniden yazılabilir. Son ifadeye yapı faktörü cinsinden Sayre eşitliği denir ve hem sentrik, hem de asentrik yapılar için geçerlidir. Eşitliğin her iki tarafı da F_{-H} ile çarpıldığında;

$$|F_H|^2 = \frac{\theta_H}{V} \sum_{H'} |F_H F_{H'} F_{H-H'}| exp[i(\phi_{-H} \phi_{H'} \phi_{H-H'})] \tag{2.41}$$

elde edilir. Büyük $|F_H|$ değerleri için eşitliğin sol tarafı büyük, gerçek ve pozitif olur. Eğer $|F_H|$ ve $|F_{H-H'}|$ büyük değerlere sahip iseler,

$$\phi_{HH'} = \phi_{-H}\phi_{H'}\phi_{H-H'} \approx 0 \tag{2.42}$$

Simetri merkezli yapılarda faz, 0 ile π değerlerini, simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise 0 ile 2π değerlerini aldığından, işareti bilinmeyen yansımaların işaretleri için eşitliğin en genel ifadesi;

$$S_H \approx S_{H'}S_{H-H'} \tag{2.43}$$

şeklindedir (Zachariasen, 1952).

Simetri merkezi olmayan yapılar için Eşitlik 2.42'de tanımlanan üçlü faz bağıntısı;

$$\phi_H \approx \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \tag{2.44}$$

olarak yazılır. Eşitliğin sağ tarafı biliniyorsa bilinmeyen faz açıları tanjant bağıntısı ile bulunur.

$$tan\phi_H = \frac{\sum_{H'}|E_{H'}E_{H-H'}|sin[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]}{\sum_{H'}|E_{H'}E_{H-H'}|cos\,[\phi_{H'} + \phi_{H-H'}]} \tag{2.45}$$

Başlangıçta verilen fazlara bu bağıntı uygulanarak yeni fazlar elde edilir. Her adımdan sonra elde edilen yeni fazlar başlangıç kümesine eklenerek tanjant bağıntısı uygulanır. Bu işlem bütün yansımaların faz açısı bulunana kadar devam eder. Faz belirlerken, güçlü yansımaların seçilmiş olması ve yapının çok fazla büyük olmaması yapının iyi şekilde çözülmesini sağlar.

2.4.2.3 Faz Seti Belirlemede Doğruluk Kriterleri

Faz belirleme işleminde birden fazla sonuç elde edilir. Hangi faz setinin doğru olduğu *FOM (Figures of Merit)* değerleri olarak adlandırılan bazı kriterler göz

önünde bulundurularak belirlenir. En çok kullanılan *FOM* değerleri aşağıda sıralanmaktadır;

a) MABS Fonksiyonu: Faz belirlemedeki triplet ilişkilerin arasındaki tutarlılığın bir ölçüsüdür.

$$MABS = \frac{\sum_H \alpha_H}{\sum_H \langle \alpha_H \rangle} = \frac{A}{A_e} \tag{2.46}$$

ile tanımlanır (Germain, Main ve Woolfson, 1970). Doğru bir yapı için A teorik A_e değerine yakın olmalı, $MABS \approx 1$ olmalıdır. Pratikte, doğru faz seti yaklaşımı için $A > A_e$ ve $MABS$ değerinin 0,9 ile 1,3 aralığında olması uygundur.

b) R_α Fonksiyonu: Faz setindeki tripletlerden ne kadarının beklenen değerinden saptığının bir ölçüsüdür ve aşağıdaki eşitlikle tanımlıdır (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973).

$$R_\alpha = 100 \frac{\sum_H |\alpha_H - \langle \alpha_H \rangle|}{\sum_H |\langle \alpha_H \rangle|} \tag{2.47}$$

Doğru faz seti atamaları için bu değerin minimum olması beklenir.

c) Ψ_0 Fonksiyonu:

$$\Psi_0 = \frac{\sum_H |\sum_{H'} E_{H'} E_{H-H'}|}{\sum_H [\sum_{H'} |E_{H'} E_{H-H'}|^2]^{1/2}} \tag{2.48}$$

d) NQUAL Fonksiyonu: Arıtılan fazlarla faz belirlemede kullanılan toplam ifadeleri arasındaki uyumun bir ölçüsüdür.

$$\eta_H = \frac{1}{N} |E_H| \sum_{H'H''} E_{H'} E_{H''} E_{H-H'-H''} \tag{2.49}$$

ve

$$\alpha_H = \frac{2}{\sqrt{N}} |E_H| \sum_{H'} E_{H'} E_{H-H'} \tag{2.50}$$

olmak üzere;

$$NQUAL = \frac{\sum_H \alpha_H \eta_H}{\sum_H |\alpha_H||\eta_H|} \tag{2.51}$$

ifadesi ile tanımlanır. *NQUAL* fonksiyonunun -1'e yakın değerler alması faz setinin doğru olduğunu işaret eder (Clegg, 2001).

Her bir faz seti için hesaplanan *FOM* fonksiyonlarını değerlendirmek yerine, çeşitli ağırlık katsayılarının birleştirilmesiyle elde edilen *CFOM (Combined Figures Of Merit)* fonksiyonlarının tanımlanması doğru faz setini elde etmede daha kullanışlıdır. Bu tez çalışmasındaki üç yapının çözümünde de kullanılan *SHELX-97* yazılımının göz önüne aldığı *CFOM*;

$$CFOM = \begin{cases} R_\alpha & , \quad Q > NQUAL \\ R_\alpha + (NQUAL - Q)^2 & , \quad Q \leq NQUAL \end{cases} \tag{2.52}$$

şeklindedir (Sheldrick, 1990). Q parametresi genelde beklenen *NQUAL* değerinden 0,1 daha negatif olacak şekilde seçilir.

2.4.3 Charge Flipping Yöntemi

Oszlànyi ve Sütò tarafından oluşturulmuş ve 2004 yılında yayınlanmış bir yapı çözüm yöntemidir (Oszlànyi ve Sütò, 2008). Faz problemine çözüm getiren, ancak direkt yöntemlere göre daha zayıf varsayımlara dayanan iteratif (tekrarlayan) bir algoritma olarak tanımlamak daha doğrudur. Uzay grubunun bilinmesine gerek duyulmadan ve direkt yöntemlerin dayandığı temel fiziksel özelliklerden (*atomicity)*

bağımsız olarak yalnızca örgü parametreleri ve şiddet verileriyle yapı çözümü gerçekleştirilir. Bu iterasyon deneysel yapı faktörü şiddetlerinden random fazların belirlenmesiyle başlar. Deneme çözümden elektron yoğunluğu ters Fourier dönüşümü ile hesaplanır.

Belirli bir pozitif δ eşik değerinde elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(\boldsymbol{r})$ ikiye bölünür. $\rho = \rho_1 + \rho_2$. $\rho \geq \delta$ iken $\rho = \rho_1$ ve $\rho < \delta$ iken $\rho = \rho_2$'dir. Bu değiştirilmiş elektron yoğunluğunun Fourier dönüşümü ile yeni yapı faktörleri elde edilir. Bu geçici yapı faktörlerinin fazları deneysel genliklerle birleştirilir ve elde edilen setler bir sonraki iterasyonda kullanılır. 10-100 arası çevrim yapının çözümü için yeterlidir. Bu yöntem direkt yöntemlere alternatif değil, onun tamamlayıcısı olarak geliştirilmiştir. Özellikle kimyasal kompozisyonu bilinmeyen, uzay grubu kesin olarak belirlenememiş, *psuedosimetri* veya *disorder* içeren yapıların çözümünde bu yöntemi kullanmak oldukça avantajlıdır.

2.5 Kristal Yapı Arıtımı

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan "*arıtıma*" geçilir. Arıtım işlemi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir, ancak en yaygın kullanılan yöntemler *Fark Fourier* ve *En Küçük Kareler* yöntemleridir.

2.5.1 Fark Fourier Sentezi

Bu yöntemle, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları (*e-map*) oluşturularak, çözüm aşamasında elde edilen moleküler yapı modeli ile gerçek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenerek yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları belirlenir, atomların hesaplanan ısıl titreşimleri ile deneysel ısıl titreşimleri farklı ise hesaplanan değerler düzenlenir, böylece bağ uzunlukları, bağ açıları gibi kristalografik parametrelerdeki hassasiyetler artırılır.

Gözlenen kristal yapı faktörleri için (deneysel) elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{den} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{2.53}$$

Hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu da,

$$\rho_{hes}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{hes} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{2.54}$$

Hesaplanan ve deneysel elektron yoğunluğu arasındaki fark $\Delta\rho = (\rho_{den} - \rho_{hes})$;

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} [F_{den} - F_{hes}] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{2.55}$$

denklemiyle ifade edilir.

Fark Fourier sentezi sadece tek kristal yapılardaki eksikliklerin giderilmesinin yanında kristal olmayan veya makromoleküler sistemler için; helikal virüslerdeki ağır atomların konumlarının bulunmasında, atomik modeldeki hataların düzeltilmesinde ve su gibi küçük çözücülerin konumlarının belirlenmesinde de kullanılır (Mandelkow, Stubbs ve Warren, 1981; Lobert, Heil, Namba ve Stubbs, 1987).

2.5.2 En Küçük Kareler Yöntemi

1795 yılında, ünlü matematikçi C. F. Gauss tarafından ortaya atılan yöntem, kristal yapılar için ilk kez 1941'de Hughes tarafından melaminin kristal yapısının araştırılması sırasında geliştirilmiştir. Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir. Bu ifadenin kristal yapı analizindeki

karşılığı ise; atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasıdır. Yapı arıtımı sırasında parametrelerde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılır.

$$D = \sum_{hkl} w(|F_{den}| - |F_{hes}|)^2 \tag{2.56}$$

Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassaslıkla toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassaslık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü *w*(*hkl*), veri işleme sırasında her yansıma için belirlenir. *En Küçük Kareler* yöntemi, *Fark-Fourier Sentezi'*nden daha avantajlıdır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapılabilir, ayrıca bu yöntemle sıcaklık faktörü ve skala faktörünün de arıtılması mümkündür.

2.5.3 Kristal Yapının Doğruluk Derecesi

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belirli kriterlere bağlıdır. Bu kriterlerden en önemlisi; arıtım işlemi ile ideal yapıya ulaşılıp ulaşılmadığını anlamak için deneysel olarak elde edilen yapı faktörü ile hesaplanan yapı faktörü arasındaki uyumu gösteren *güvenirlik faktörü (R)'*dir.

$$R = \frac{\sum_{hkl}\left(\left||F_{den}| - |F_{hes}|\right|\right)}{\sum_{hkl}(|F_{den}|)} \tag{2.57}$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın küçük olması, kristal yapı çözümünün doğruluğunu gösterir. Arıtım döngüsünün başlarında 0,4 ve 0,5 gibi oldukça büyük değerler alan *R* çarpanının, arıtımın sonunda 0,07'den daha küçük olması beklenir. Model yapının uygunluğuna ve toplanan verilerin kalitesine bağlı olarak bu değerler değişebilir.

Arıtım işleminde daha iyi bir yakınsama sağlamak ve zayıf yansımaların arıtım işlemine katılımını azaltmak için dikkate alınan bir diğer kriter de *ağırlıklı güvenirlik faktörü* (*wR*)'dir.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(\left|\left|F_{den}\right| - \left|F_{hes}\right|\right|\right)^2}{\sum_{hkl} w\left(\left|F_{den}\right|\right)^2}} \tag{2.58}$$

w, standart sapmalara bağlı olan ağırlık çarpanıdır. *Ağırlıklı güvenirlik faktörü wR*'nin 0,15'ten küçük olması beklenir.

Güvenirlik faktörlerine ek olarak yapıların doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir başka kriter ise *Goodness of Fit (S)* olarak adlandırılan yerleştirme faktörüdür.

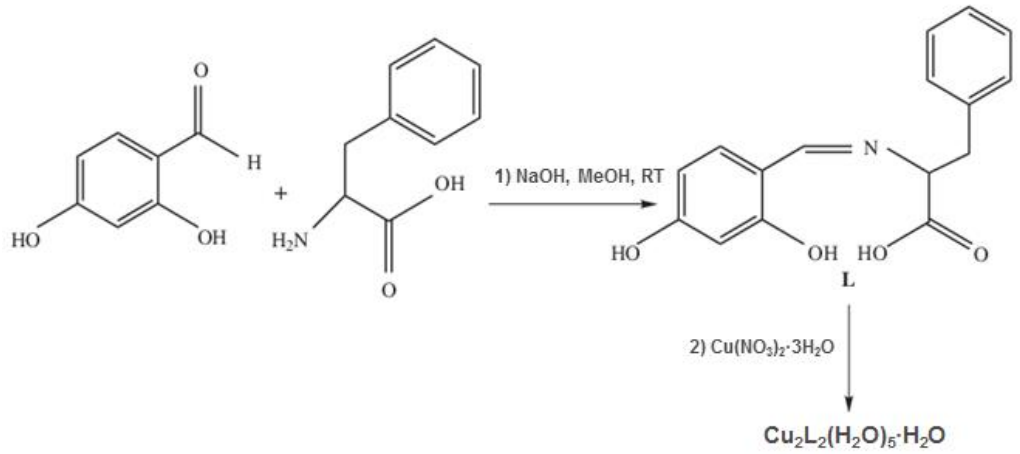
$$GOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{den}^2 - F_{hes}^2)^2}{serbestlik\ derecesi}} \tag{2.59}$$

Denklemdeki serbestlik derecesi = [(Arıtımdaki yansıma sayısı) – (parametre sayısı)] olarak tanımlanır. Arıtım sonunda *GOF* değerinin 1'e yakın bir değer alması beklenir.

BÖLÜM ÜÇ
DENEYSEL VERİLER

3.1 DB1 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar

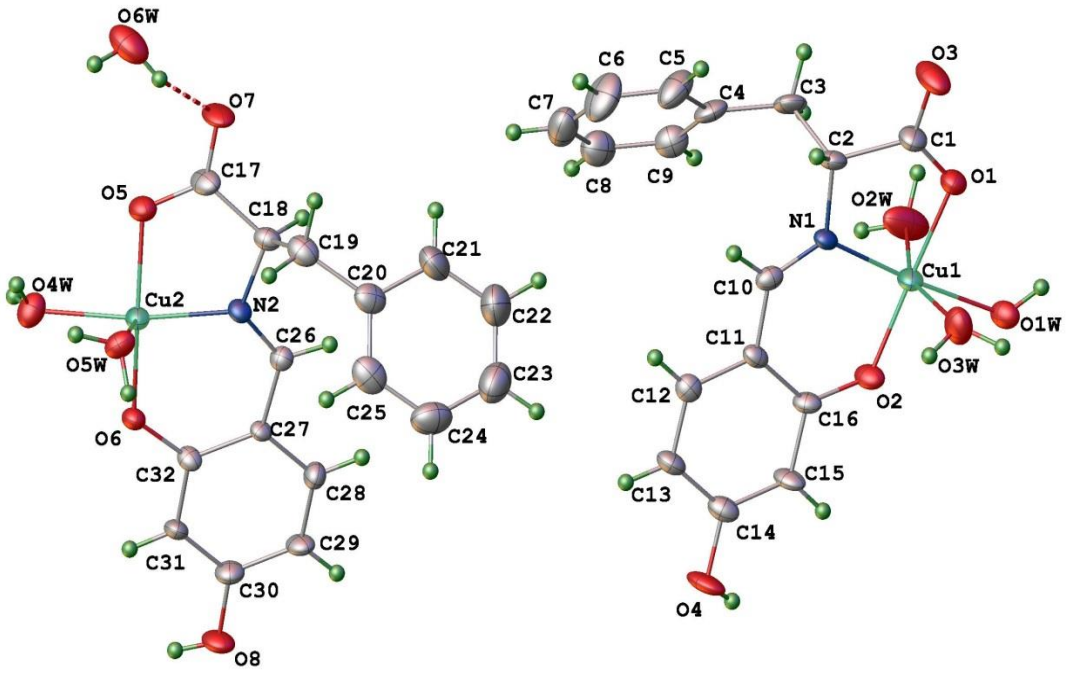
Sentez: 5 mL MeOH'da çözülmüş 1mmol D-Fenilalanin üzerine, 3 mL MeOH'da çözülmüş 1 mmol NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözelti tamamen berraklaştıktan sonra üzerine 1 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit eklenmiş ve sarı renkli bir çözelti elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi *İnce Tabaka Kromatografisi (İTK)* ile kontrol edilmiştir. Başlangıç maddeleri tamamen tükenene kadar reaksiyon 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5 mL MeOH'da çözünmüş 1mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ reaksiyon çözeltisine damla damla eklenmiştir. Reaksiyon 1 gece karıştırılıp koyu yeşil çözelti elde edilmiştir. Reaksiyonun çözgeni uçurulmuş, elde edilen parlak yeşil katı $MeOH/H_2O$'dan yeniden kristallendirilmiştir. Oluşan bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmektedir. FT-IR (KBr): 3367,8, 3085,6, 2912,1, 1606,6, 1548,1, 1495,9, 1450,5, 1353,8, 1289,2, 1226,8, 1122,9, 991,0, 706,6 cm^{-1}.



Şekil 3.1 DB1 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi.

DB1 kompleksinin ortorombik kristal sistemine ve $P2_12_12_1$ uzay grubu simetrisine sahip olduğu belirlenmiştir. $2,96° < \theta < 26,37°$ aralığında, 6069'u bağımsız olmak üzere 9036 yansıma toplanmıştır. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 4908 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Yapı, *Patterson Metodu* kullanılarak çözülmüştür. Yapı arıtımı, asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki

atomlara ait konumsal ve izotropik ısıl yerdeğiştirme parametrelerini içeren 460 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Konumları fark Fourier haritası yardımıyla belirlenemeyen hidrojen atomlarının konumları ve ısıl titreşim parametreleri uygun binici (*riding)* modelleri kullanılarak arıtılmıştır. Komplekse ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 3.1'de, belirli bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.2'de, hidrojen haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri Tablo 3.3'te ve hidrojen bağları geometrisi Tablo 3.4'te verilmiştir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yerdeğiştirme parametreleri de EK-A1 ve EK-A2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 DB1 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü.

Tablo 3.1 DB1 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Formül	**$[CuC_{16}H_{19}NO_7][CuC_{16}H_{17}NO_6]\cdot H_2O$**
M_r (g/mol^{-1})	801,72
Kristal sistemi / Uzay grubu	Ortorombik / $P2_12_12_1$
Kristal rengi ve şekli	Koyu yeşil / prizmatik
Kristal boyutları (mm^3)	0,6 x 0,2 x 0,1
Birim hücre parametreleri	
***a* (Å)**	9,0840 (6)
***b* (Å)**	10,9080 (5)
***c* (Å)**	35,416 (2)
Birim hücre hacmi (Å^3)	3509,3 (3)
Sıcaklık (K)	293 (2)
Z	4
D_c (gcm^{-3})	1,52
μ (mm^{-1})	1,282
***h, k, l* aralığı**	$-11 \leq h \leq 6$, $-13 \leq k \leq 7$, $-43 \leq l \leq 43$
***F*(000)**	1656
Toplam Yansıma	9036
Bağımsız Yansımalar	6069
Gözlenen Yansıma	4908
Parametre	460
GOF	1,184
***R* indisi**	$R_1 = 0,066$; $wR_2 = 0,112$
***R* indisi (tüm data)**	$R_1 = 0,084$; $wR_2 = 0,123$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ^{-3})	0,44 / -0,58

Tablo 3.2 DB1 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - N1	1,915 (5)	**Cu2 - N2**	1,913 (5)
Cu1 - O1	1,963 (4)	**Cu2 - O5**	1,961 (4)
Cu1 - O2	1,892 (4)	**Cu2 - O6**	1,898 (4)
Cu1 - O1w	2,008 (4)	**Cu2 - O4w**	1,983 (5)
Cu1 - O2w	2,473 (6)	**Cu2 - O5w**	2,320 (4)
Cu1 - O3w	2,593 (6)	**O5 - C17**	1,270 (7)
O1 - C1	1,245 (7)	**C32 - O6**	1,344 (6)
C16 - O2	1,317 (7)		
Bağ Açıları			
O1 - Cu1 - N1	83,78 (19)	**O1 - Cu1 - O2**	174,4 (3)
O1 - Cu1 - O1w	90,72 (18)	**O1 - Cu1- O2w**	86,8 (2)
O1 - Cu1 - O3w	82,1 (2)	**O2 - Cu1 - N1**	94,9 (2)
O2 - Cu1 - O1w	90,26 (18)	**O2 - Cu1 - O2w**	98,8 (2)
O2 - Cu1 - O3w	92,5 (2)	**O1w - Cu1 - N1**	173,9 (2)
O1w - Cu1 - O2w	79,0 (2)	**O1w - Cu1 - O3w**	85,93 (18)
O2w - Cu1 - N1	103,3 (2)	**O2w - Cu1 - O3w**	161,19 (19)
O3w - Cu1 - N1	90,6 (2)	**O5 - Cu2 - O6**	170,6 (2)
O5 - Cu2 - N2	83,8 (2)	**O5 - Cu2 - O5w**	88,40 (19)
O5 - Cu2 - O4w	89,9 (2)	**O6 - Cu2 - O4w**	90,05 (19)
O6 - Cu2 - N2	94,98 (18)	**O4w - Cu2 - N2**	170,2 (2)
O6 - Cu2 - O5w	100,9 (2)	**O5w - Cu2 - N2**	100,3 (2)
O4w - Cu2 - O5w	86,98 (19)		

Tablo 3.3 DB1 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso})*. U_{eq} *U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{eq} ($Å^2$)
Cu1	0,61322 (12)	0,95447 (7)	0,20860 (2)	0,0469 (3)
O1	0,6183 (6)	0,7779 (4)	0,21912 (12)	0,0503 (16)
O2	0,6287 (6)	1,1243 (4)	0,19837 (12)	0,0487 (18)
O3	0,6699 (7)	0,5980 (4)	0,19366 (16)	0,082 (3)
O4	0,7611 (8)	1,4828 (4)	0,13193 (17)	0,069 (3)
O1w	0,5796 (5)	0,9906 (4)	0,26352 (12)	0,0490 (17)
O2w	0,3421 (6)	0,9386 (5)	0,21238 (19)	0,098 (3)
O3w	0,8896 (7)	0,9376 (5)	0,22614 (13)	0,070 (2)
N1	0,6554 (6)	0,9042 (4)	0,15794 (14)	0,0333 (17)
C1	0,6469 (9)	0,7113 (6)	0,1915 (2)	0,054 (3)
C2	0,6546 (8)	0,7711(6)	0,15220 (18)	0,042 (2)
C3	0,5183 (8)	0,7308 (7)	0,1297 (2)	0,055 (3)
C4	0,5201 (9)	0,7682 (7)	0,0893 (2)	0,053 (3)
C5	0,6152 (12)	0,7173 (8)	0,0638 (2)	0,082 (4)
C6	0,6147 (13)	0,7544 (10)	0,0272 (3)	0,100 (5)
C7	0,5242 (12)	0,8416 (10)	0,0143 (3)	0,086 (4)
C8	0,4287 (10)	0,8924 (9)	0,0395 (3)	0,074 (4)
C9	0,4276 (9)	0,8570 (8)	0,0769 (2)	0,060 (3)
C10	0,6969 (7)	0,9754 (6)	0,1314 (2)	0,039 (2)
C11	0,7055 (7)	1,1066 (6)	0,13309 (19)	0,036 (2)
C12	0,7461 (7)	1,1698 (6)	0,10022 (19)	0,040 (2)
C13	0,7595 (9)	1,2956 (6)	0,0995 (2)	0,047 (3)
C14	0,7384 (8)	1,3603 (6)	0,1331 (2)	0,046 (3)
C15	0,6958 (8)	1,3014 (6)	0,1659 (2)	0,048 (3)
C16	0,6760 (8)	1,1744 (6)	0,1668 (2)	0,038 (2)
Cu2	0,10891 (10)	0,22501 (7)	0,18779 (2)	0,0379 (3)
O5	0,0855 (6)	0,4012 (4)	0,19702 (12)	0,0487 (18)
O6	0,0982 (6)	0,0547 (3)	0,17716 (10)	0,0393 (14)
O7	0,0902 (8)	0,5817 (4)	0,16912 (14)	0,070 (2)
O8	0,0302 (7)	-0,3045 (4)	0,10339 (14)	0,062 (2)
O4w	0,0663 (6)	0,1916 (5)	0,24172 (14)	0,0557 (19)

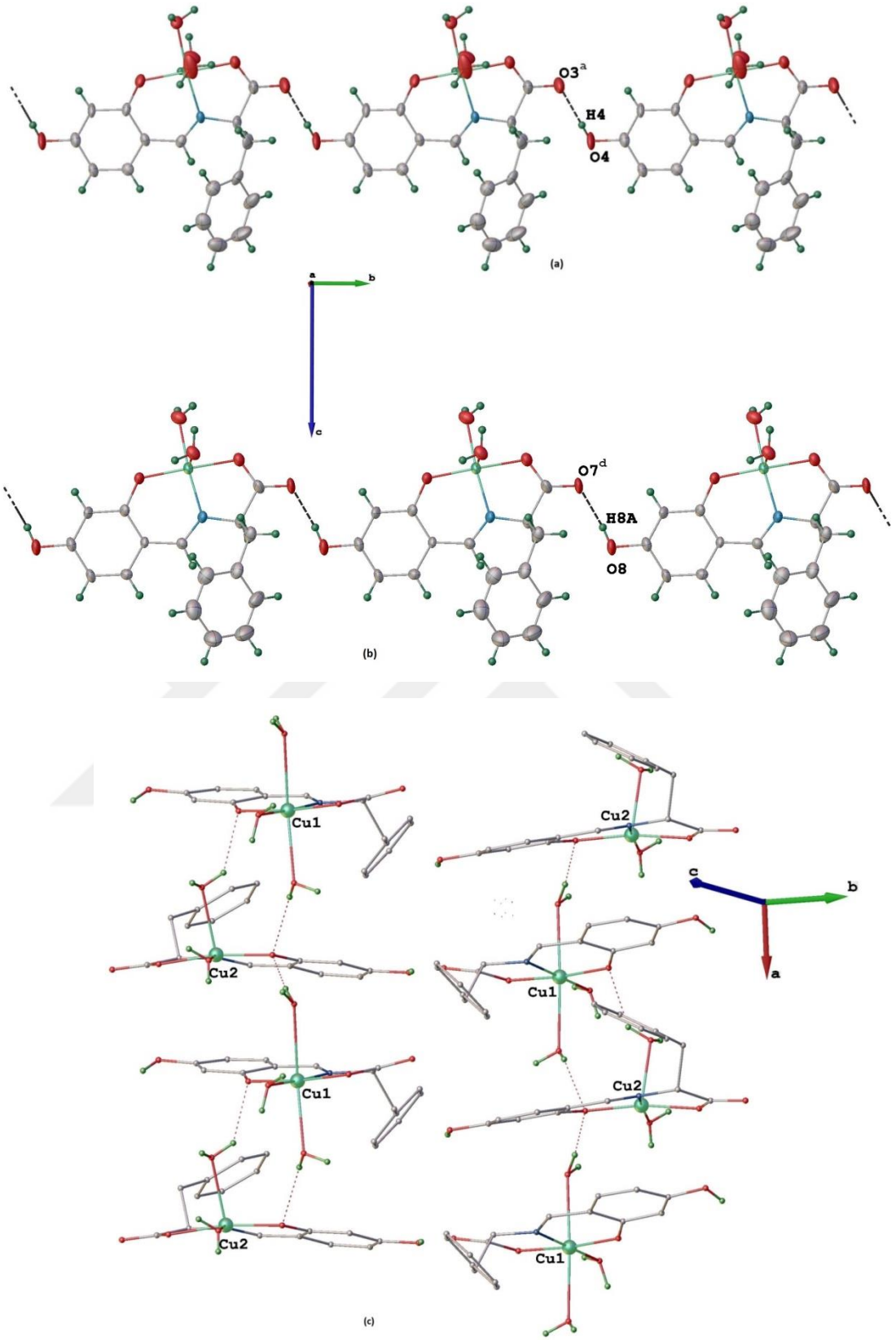
Tablo 3.3 DB1 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı).

Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} ($Å^2$)***
O5w	0,3540 (5)	0,2440 (4)	0,20522 (12)	0,0483 (17)
N2	0,1203 (6)	0,2741 (4)	0,13602 (13)	0,0340 (16)
C17	0,0987 (10)	0,4696 (6)	0,16820 (19)	0,051 (3)
C18	0,1318 (8)	0,4055 (5)	0,13090 (18)	0,037 (2)
C19	0,2883 (8)	0,4412 (7)	0,1182 (2)	0,053 (3)
C20	0,3292 (8)	0,3960 (7)	0,0797 (2)	0,053 (3)
C21	0,2855 (12)	0,4634 (9)	0,0485 (3)	0,083 (4)
C22	0,3128 (13)	0,4218 (10)	0,0130 (3)	0,102 (5)
C23	0,3808 (14)	0,3127 (9)	0,0073 (3)	0,093 (5)
C24	0,4279 (10)	0,2459 (9)	0,0382 (3)	0,083 (4)
C25	0,3986 (10)	0,2885 (8)	0,0742 (2)	0,065 (3)
C26	0,0976 (7)	0,2030 (5)	0,10757 (16)	0,0327 (17)
C27	0,0831 (7)	0,0725 (5)	0,10883 (16)	0,0283 (19)
C28	0,0601 (8)	0,0102 (6)	0,07458 (17)	0,041 (2)
C29	0,0412 (8)	-0,1144 (6)	0,07295 (19)	0,045 (3)
C30	0,0452 (9)	-0,1823 (6)	0,1065 (2)	0,047 (3)
C31	0,0675 (8)	-0,1230 (5)	0,14042 (18)	0,040 (2)
C32	0,0842 (7)	0,0036 (5)	0,14281 (17)	0,0340 (19)
O6w	0,2251 (8)	0,7072 (5)	0,23043 (18)	0,087 (3)

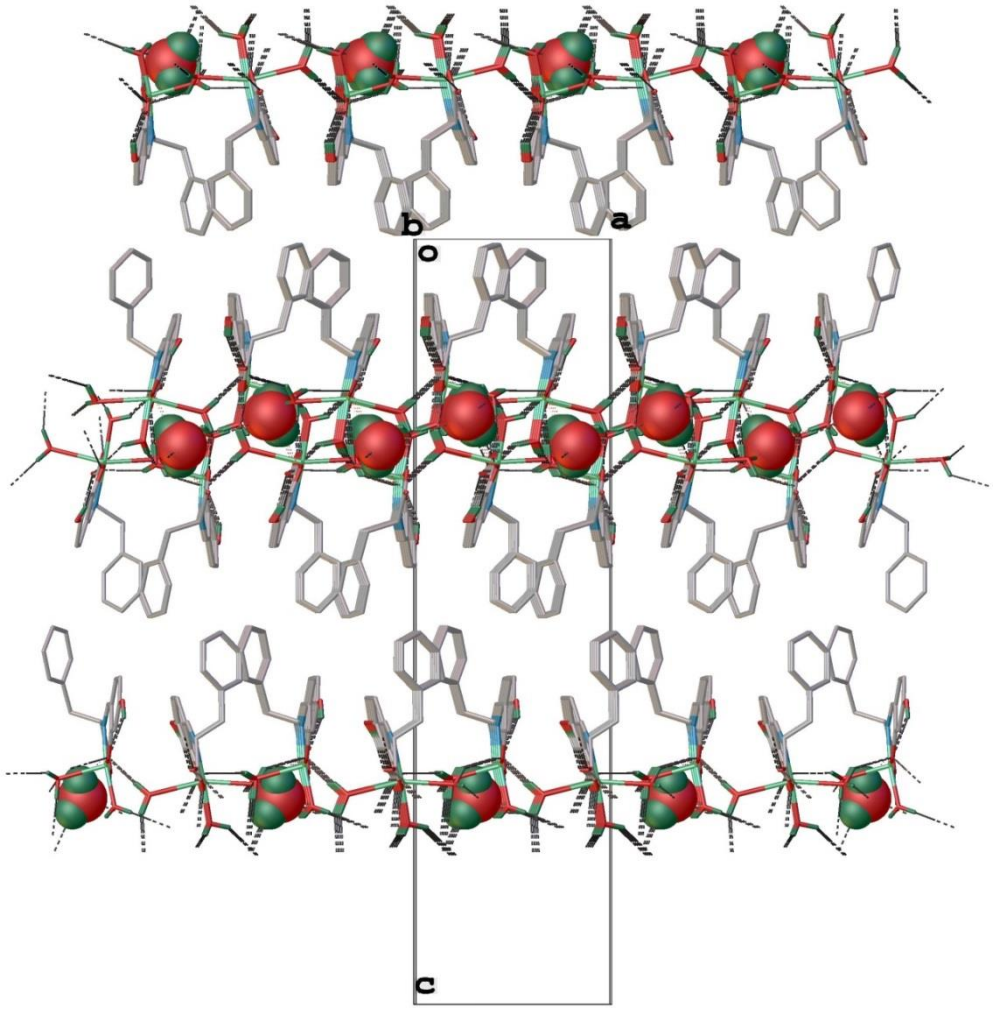
Tablo 3.4 DB1 kompleksinin hidrojen bağları geometrisi (Å, °).

Bağ	**D – H**	**H···A**	**D···A**	**D – H···A**
O4 - H4···O3[a]	0,82	1,85	2,65 (8)	165
O1w - H1wA···O5w[b]	0,89	2,12	2,97 (6)	161
O1w - H1wB···O3[b]	0,89	2,18	2,97 (7)	147
O2w - H2wA···O6w	0,91	1,92	2,81 (8)	166
O2w - H2wB···O6[a]	0,91	2,10	2,84 (7)	138
O3w - H3wB···O6[c]	0,90	1,97	2,87 (7)	175
O3w - H3wA···O5[b]	0,90	1,96	2,76 (6)	147
O8 - H8A···O7[d]	0,82	1,92	2,69 (7)	157
O4w - H4wA···O3w[f]	0,79	2,26	2,94 (8)	145
O4w - H4wB···O6w[e]	0,77	2,07	2,83 (9)	170
O5w - H5wB···O1[f]	0,87	1,85	2,72 (6)	173
O5w - H5wA···O2[d]	0,88	2,12	2,83 (7)	137
O6w - H6wA···O7	0,85	2,17	2,84 (8)	136
O6w - H6wB···O1w[f]	0,85	2,46	2,96 (8)	119
O6w - H6wB···O2[f]	0,85	2,16	2,99 (8)	167

Simetri kodları: (a): x,1+y,z; (b): 1-x,1/2+y,1/2-z ; (c): 1+x,1+y,z; (d): x,-1+y,z (e): -x,-1/2+y,1/2-z; (f) : 1-x,-1/2+y,1/2-z



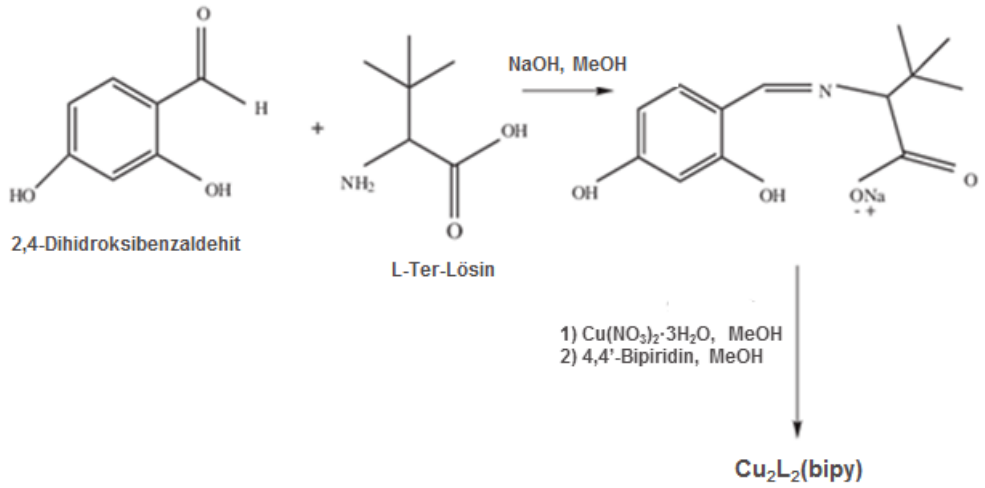
Şekil 3.3 (a) I_A'nın, (b) I_B'nin *b* ekseninde O-H···O hidrojen bağı ile oluşturdukları sonsuz zincir. (c) I_A ve I_B'nin O-H···O bağları ile *a* ekseninde oluşturdukları sonsuz zincir (Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir).



Şekil 3.4 DB1 kompleksinin *ab* düzleminde oluşturduğu 2-boyutlu supramoleküler yapı (Etkileşmelere dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir).

3.2 DB2 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar

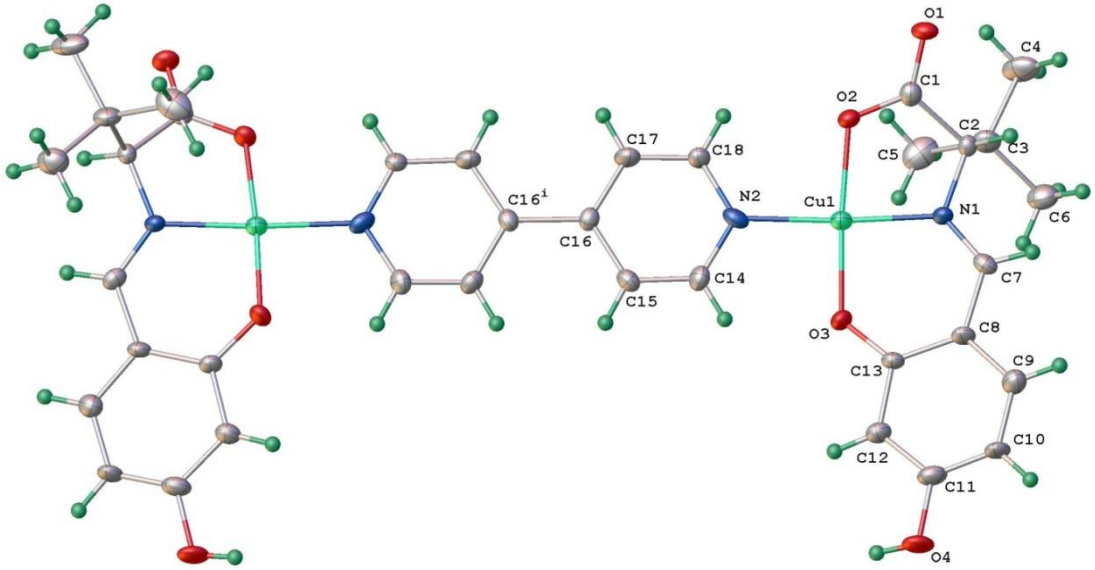
Sentez: 5 mL MeOH'da çözülmüş 1mmol L-ter-Lösin üzerine, 3 mL MeOH'da çözülmüş 1 mmol NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözelti tamamen berraklaştıktan sonra üzerine 1 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehit eklenmiş ve sarı renkli bir çözelti elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi *İTK* ile kontrol edilmiştir. Başlangıç maddeleri tamamen tükenene kadar reaksiyon 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5 mL MeOH'da çözünmüş 1mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ reaksiyon çözeltisine damla damla eklenmiştir. Reaksiyon 1 gece karıştırılıp koyu yeşil çözelti elde edilmiştir. Reaksiyonun çözgeni uçurulmuş, elde edilen parlak yeşil katı $MeOH/H_2O$'dan yeniden kristallendirilmiştir. Elde edilen yeşil kristaller MeOH'da çözülüp üzerine 1eq 4,4´-bipiridin eklenmiş, ardından oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır ve koyu yeşil kristaller elde edilmiştir. Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5 DB2 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi.

DB2 kompleksinin ortorombik kristal sistemine ve $C222_1$ uzay grubu simetrisine sahip olduğu belirlenmiştir. $2{,}93° < \theta < 26{,}37°$ aralığında, 3681'i bağımsız olmak üzere 6256 yansıma toplanmıştır. $I > 2\sigma\ (I)$ koşulunu sağlayan 2213 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Yapı, *Direkt Yöntemler Metodu* kullanılarak çözülmüştür. Arıtımda binici (*riding)* model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, bipiridin grubunun bağlı olduğu halkadaki C-H bağ uzunluğu 0,93 Å ve tersiyer bütil

C-H bağ uzunluğu 0,96 Å olarak sabitlenmiştir. Komplekse ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 3.5'te, belirli bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.6'da, hidrojen haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri Tablo 3.7'de ve hidrojen bağları geometrisi Tablo 3.8'de verilmektedir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yerdeğiştirme parametreleri de EK-A1 ve EK-A2'de verilmiştir.



Şekil 3.6 DB2 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü.

Tablo 3.5 DB2 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Formül	**$[Cu_2C_{36}H_{38}N_4O_8]$**
M_r (g/mol^{-1})	781,8
Kristal sistemi / Uzay grubu	Ortorombik / $C222_1$
Kristal rengi ve şekli	Koyu yeşil / prizmatik
Kristal boyutları (mm^3)	0,26 x 0,04 x 0,03
Birim hücre parametreleri	
***a* (Å)**	6,5147 (8)
***b* (Å)**	20,8305 (17)
***c* (Å)**	27,949 (2)
Birim hücre hacmi (Å^3)	3792,8 (6)
Sıcaklık (K)	293 (2)
Z	4
D_c (gcm^{-3})	1,37
μ (mm^{-1})	1,174
***h, k, l* aralığı**	$-6 \leq h \leq 8$, $-26 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 34$
***F*(000)**	1616
Toplam Yansıma	6256
Bağımsız Yansımalar	3681
Gözlenen Yansıma	2141
Parametre	229
GOF	0,957
***R* indisi**	$R_1 = 0,061$; $wR_2 = 0,127$
***R* indisi (tüm data)**	$R_1 = 0,118$; $wR_2 = 0,146$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ^{-3})	0,41 / -0,34

Tablo 3.6 DB2 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - N1	1,920 (5)	**Cu1 - N2**	1,986 (6)
Cu1 - O2	1,927 (4)	**Cu1 - O3**	1,890 (5)
O1 - C1	1,250 (8)	**O2 - C1**	1,256 (8)
O4 - C11	1,369 (8)	**C16 - C16^{i}**	1,510 (12)
Bağ Açıları			
N1 - Cu1 - N2	175,1 (3)	**O3 - Cu1 - O2**	175,7 (2)
O3 - Cu1 - N1	93,6 (2)	**O3 - Cu1 - N2**	91,4 (2)
O2 - Cu1 - N1	82,3 (2)	**O2 - Cu1 - N2**	92,8 (2)

Simetri kodu (i): -x, y, 1/2-z

Tablo 3.7 DB2 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso})*. U_{eq} *U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} (Å^2)***
Cu1	0,28560 (14)	0,22889 (4)	0,14173 (3)	0,0368 (3)
O1	-0,0034 (8)	0,0632 (2)	0,13949 (19)	0,0457 (18)
O2	0,2243 (8)	0,1398 (2)	0,15346 (15)	0,0387 (17)
O3	0,3254 (8)	0,3170 (2)	0,12852 (18)	0,050 (2)
O4	0,1047 (10)	0,5324 (2)	0,1212 (2)	0,067(2)
N1	0,0365 (8)	0,2241 (3)	0,10519 (18)	0,0313 (17)
N2	0,5386 (9)	0,2261 (3)	0,18132 (17)	0,0363 (19)
C1	0,0696 (12)	0,1178 (3)	0,1322 (3)	0,039 (3)
C2	-0,0300 (11)	0,1604 (3)	0,0943 (2)	0,031 (3)
C3	0,0388 (13)	0,1410 (3)	0,0428 (3)	0,044 (3)
C4	-0,0495 (17)	0,0742 (4)	0,0296 (3)	0,070 (4)
C5	0,2727 (15)	0,1409 (4)	0,0381 (3)	0,065 (3)
C6	-0,0540 (15)	0,1884 (4)	0,0073 (3)	0,063 (3)
C7	-0,0833 (11)	0,2723 (4)	0,0981 (2)	0,038 (2)
C8	-0,0265 (12)	0,3409 (3)	0,1054 (3)	0,038 (3)
C9	-0,1794 (12)	0,3879 (3)	0,0993 (3)	0,045 (3)
C10	-0,1296 (14)	0,4515 (3)	0,1049 (3)	0,052 (3)
C11	0,0698 (14)	0,4680 (3)	0,1155 (3)	0,045 (3)

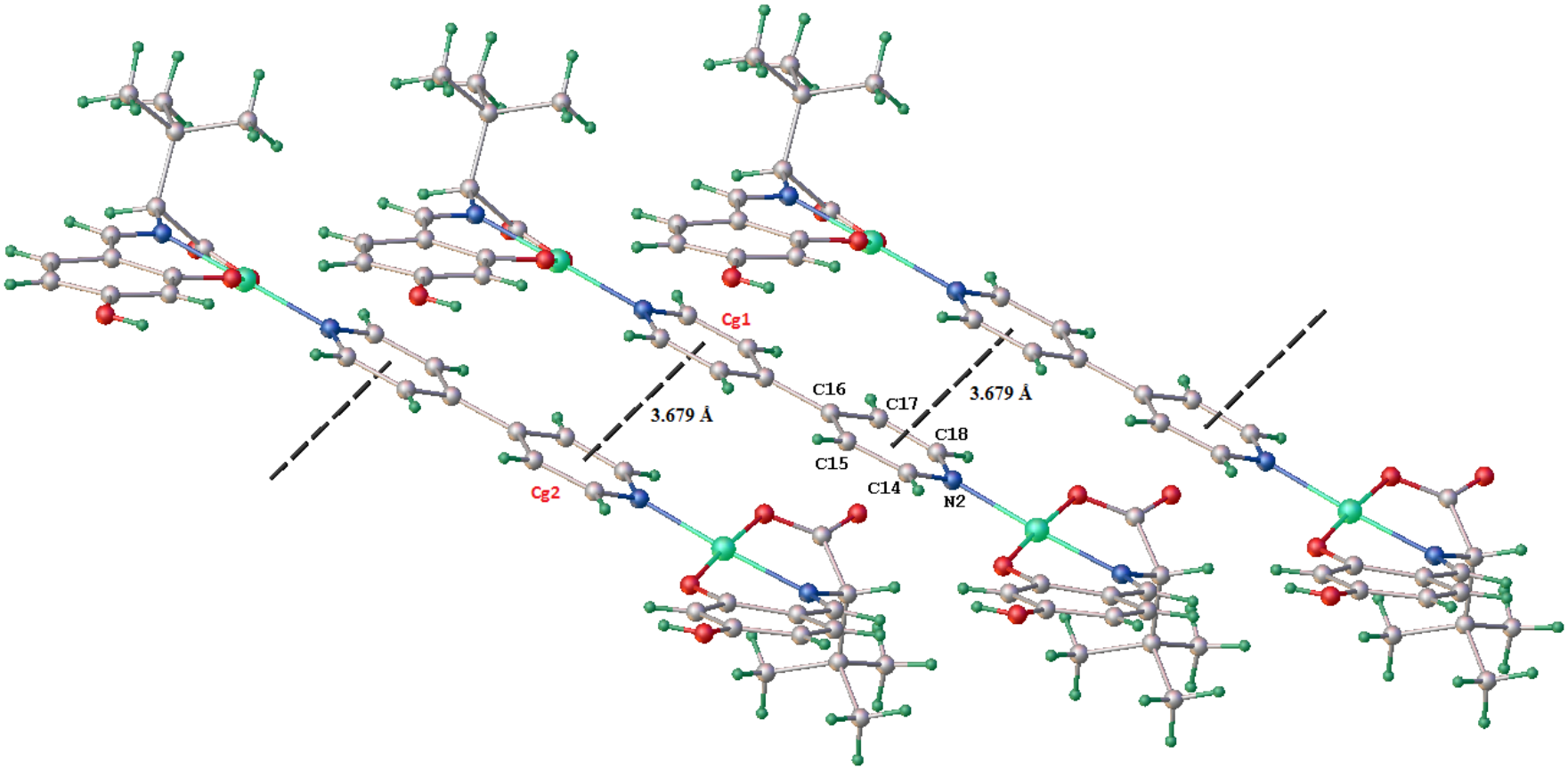
Tablo 3.7 DB2 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı).

Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} ($Å^2$)***
C12	0,2194 (12)	0,4249 (3)	0,1229 (2)	0,038 (2)
C13	0,1767 (12)	0,3590 (3)	0,1194 (2)	0,039 (3)
C14	0,6302 (12)	0,2801 (4)	0,1957 (2)	0,044 (3)
C15	0,8096 (12)	0,2828 (3)	0,2216 (2)	0,037 (3)
C16	0,9021 (10)	0,2276 (4)	0,2355 (2)	0,035 (2)
C17	0,8042 (13)	0,1677 (3)	0,2216 (3)	0,045 (3)
C18	0,6277 (12)	0,1710 (3)	0,1947 (3)	0,037 (3)

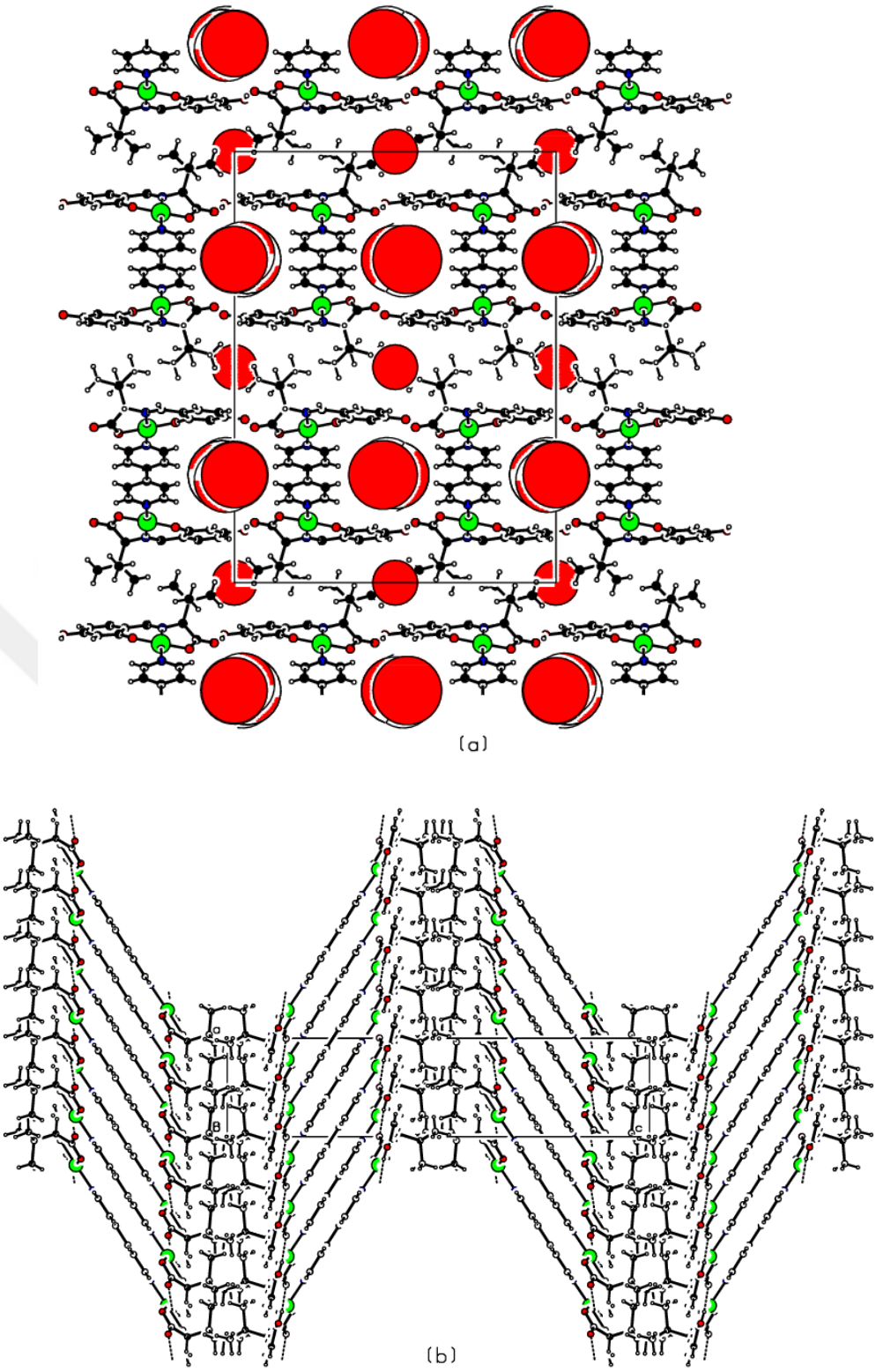
Tablo 3.8 DB2 kompleksinin hidrojen bağları geometrisi (Å, °)

Bağ	**D – H**	**H···A**	**D···A**	**D – H···A**
O4 - H4···O1^{ii}	0,82	1,90	2,71 (2)	171
C4 - H4A···O1	0,96	2,57	3,06 (2)	112
C14 - H14···O3	0,93	2,35	2,88 (2)	116
C18 - H18···O2	0,93	2,42	2,94 (2)	116

Simetri kodu (ii): 1/2+x, 1/2+y, z



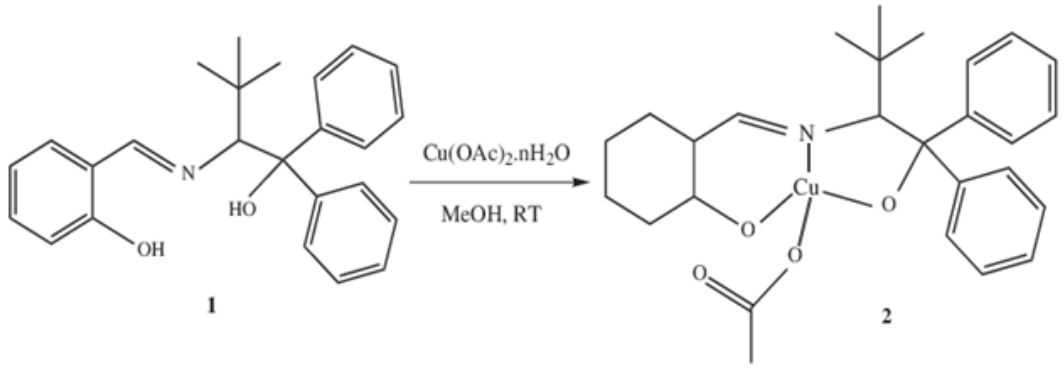
Şekil 3.7 DB2 kompleksine ait 4,4´-bipiridin halkaları arasındaki π-π etkileşmesi (Cg1-Cg2 simetri kodu: 1-x, y, 1/2-z).



Şekil 3.8 (a) DB2 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında *ab* düzlemi boyunca paketlenmiş gösterimi. Oluşan dikdörtgen-ızgara tabakaların boşluklarını dolduran disorderlı su molekülleri, toplam hacmin % 15,8'ini oluşturmaktadır. (b) Kompleksin *b* ekseninden bakıldığında *ab* düzlemi boyunca paketlenmiş gösterimi.

3.3 DB3 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar

Sentez: 1 mmol Amino alkolün 5 mL MeOH'daki çözeltisine 1 mmol salisilaldehit eklenmiş ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi *İTK* ile gözlenmiş, başlangıç maddelerinin bitmesiyle, 1 mmol $Cu(OAc)_2 \cdot nH_2O$ nin 5 mL MeOH'daki çözeltisi damla damla reaksiyon çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 4 saat devam ettikten sonra koyu yeşil çözelti elde edilmiştir. Çözgeni uçurulduktan sonra elde edilen yeşil katı DCM: hegzandan yeniden kristallendirilmiştir. Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 3.9'da gösterilmektedir. FT-IR (KBr): 3412,6, 3027,5, 1637,7, 1589,7, 1476,4, 1413,1, 1357,5, 1290,9, 1239,2, 1219,2, 1192,5, 861,2, 700,0 cm^{-1}.

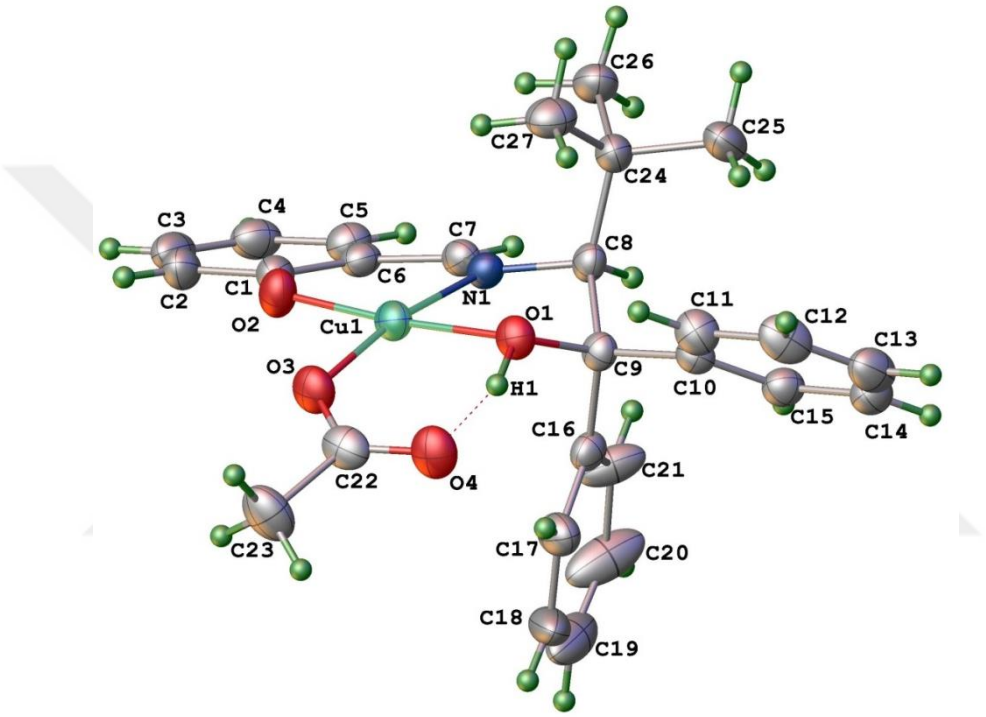


2-{[1-(Hidroksi-difenil-metil)-2,2-dimetil-propilimino]-metil}-fenol

Şekil 3.9 DB3 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi.

DB3 kompleksinin ortorombik kristal sistemine ve $P2_12_12_1$ uzay grubu simetrisine sahip olduğu belirlenmiştir. 3,02° < θ < 26,37° aralığında, 4324'ü bağımsız olmak üzere 8090 yansıma toplanmıştır. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 3490 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Yapı, *Direkt Yöntemler Metodu* kullanılarak çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve izotropik ısıl yerdeğiştirme parametrelerini içeren 306 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Arıtımda binici *(riding)* model kullanılarak, aromatik C-H bağ uzunluğu 0,93 Å, metil gruplarında C-H bağ uzunluğu 0,96 Å olacak şekilde konumlandırılmıştır. H1 atomu serbest olarak arıtılmış ve O1-H1 bağı 1.047 (5) Å

olarak belirlenmiştir. Komplekse ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım bilgileri Tablo 3.9'da, belirli bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.10'da, hidrojen haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri Tablo 3.11'de ve hidrojen bağı geometrisi Tablo 3.12'de verilmektedir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yerdeğiştirme parametreleri de EK-A1 ve EK-A2'de verilmiştir.



Şekil 3.10 DB3 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü.

Tablo 3.9 DB3 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Formül	**$[CuC_{27}H_{29}NO_4]$**
M_r (g/mol^{-1})	495,1
Kristal sistemi / Uzay grubu	Ortorombik / $P2_12_12_1$
Kristal rengi ve şekli	Koyu yeşil / prizmatik
Kristal boyutları (mm^3)	0,44 x 0,40 x 0,21
Birim hücre parametreleri	
***a* (Å)**	8,6278 (3)
***b* (Å)**	12,2306 (4)
***c* (Å)**	23,1413 (8)
Birim hücre hacmi (Å^3)	2441,94 (14)
Sıcaklık (K)	293 (2)
Z	4
D_c (gcm^{-3})	1,35
μ (mm^{-1})	0,927
***h, k, l* aralığı**	$-10 \leq h \leq 10$, $-11 \leq k \leq 15$, $-28 \leq l \leq 26$
***F*(000)**	1036
Toplam Yansıma	8090
Bağımsız Yansımalar	4324
Gözlenen Yansıma	3490
Parametre	306
GOF	1,029
***R* indisi**	$R_1 = 0,037$; $wR_2 = 0,078$
***R* indisi (tüm data)**	$R_1 = 0,054$; $wR_2 = 0,085$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ^{-3})	0,20 / -0,23

Tablo 3.10 DB3 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - N1	1,919 (3)	**Cu1 - O1**	1,942 (2)
Cu1 - O2	1,865 (2)	**Cu1 - O3**	1,937 (2)
O2 - C1	1,305 (4)	**O1 - C9**	1,444 (4)
O3 - C22	1,269 (4)	**O4 - C22**	1,244 (5)
Bağ Açıları			
N1 - Cu1 - O1	82,05 (10)	**N1 - Cu1 - O2**	95,91 (11)
N1 - Cu1 - O3	170,95 (11)	**O1 - Cu1 - O2**	175,21 (10)
O1 - Cu1 - O3	92,46 (10)	**O2 - Cu1 - O3**	90,09 (10)

Tablo 3.11 DB3 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso})*. U_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

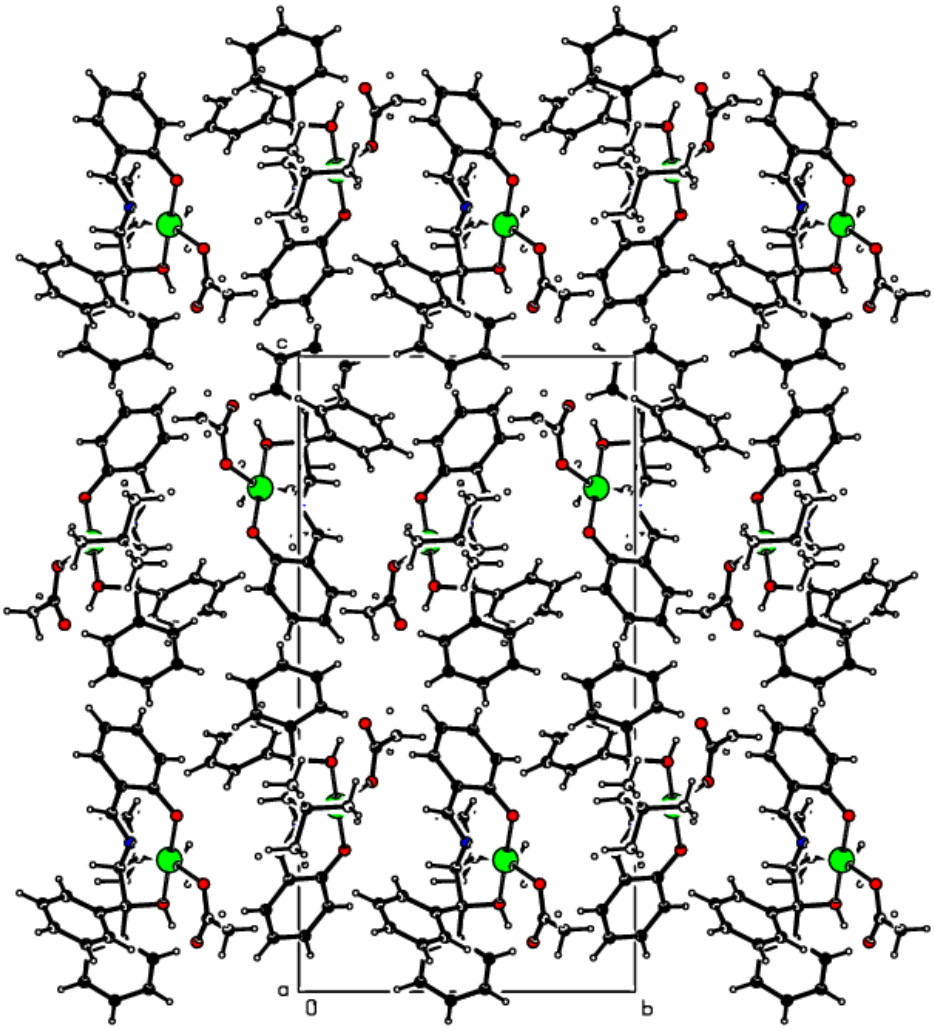
Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} ($Å^2$)***
Cu1	0,59517 (5)	0,61467 (3)	0,20736 (2)	0,0500 (1)
O1	0,4712 (3)	0,59614 (18)	0,13821 (9)	0,0530 (8)
O2	0,6996 (3)	0,6362 (2)	0,27701 (10)	0,0645 (9)
O3	0,7338 (3)	0,71652 (19)	0,16954 (11)	0,0633 (9)
O4	0,6586 (3)	0,6971 (2)	0,07801 (11)	0,0710 (10)
N1	0,4645 (3)	0,4987 (2)	0,23465 (11)	0,0448 (9)
C1	0,7016 (4)	0,5673 (3)	0,32006 (16)	0,0553 (12)
C2	0,8031 (4)	0,5879 (3)	0,36621 (16)	0,0643 (14)
C3	0,8140 (4)	0,5177 (4)	0,41219 (18)	0,0740 (16)
C4	0,7270 (5)	0,4237 (4)	0,41532 (17)	0,0710 (14)
C5	0,6250 (4)	0,4018 (3)	0,37120 (15)	0,0602 (11)
C6	0,6095 (4)	0,4713 (3)	0,32346 (13)	0,0497 (11)
C7	0,4951 (4)	0,4431 (3)	0,28081 (14)	0,0489 (11)
C8	0,3398 (4)	0,4664 (3)	0,19515 (12)	0,0466 (10)
C9	0,4139 (4)	0,4854 (2)	0,13445 (13)	0,0444 (10)
C10	0,3062 (4)	0,4752 (3)	0,08253 (15)	0,0474 (11)
C11	0,2559 (4)	0,5661 (3)	0,05195 (16)	0,0623 (12)
C12	0,1602 (5)	0,5538 (4)	0,00425 (17)	0,0730 (16)
C13	0,1160 (5)	0,4522 (4)	-0,01373 (16)	0,0733 (16)

Tablo 3.11 DB3 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı).

Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} ($Å^2$)***
C14	0,1649 (4)	0,3618 (3)	0,01568 (16)	0,0657 (14)
C15	0,2602 (4)	0,3734 (3)	0,06368 (14)	0,0552 (11)
C16	0,5502 (4)	0,4075 (3)	0,12503 (13)	0,0475 (11)
C17	0,6630 (4)	0,4350 (3)	0,08591 (19)	0,0723 (16)
C18	0,7865 (5)	0,3672 (5)	0,0748 (3)	0,107 (2)
C19	0,7984 (7)	0,2705 (6)	0,1009 (3)	0,118 (3)
C20	0,6848 (9)	0,2382 (5)	0,1383 (2)	0,128 (3)
C21	0,5633 (6)	0,3078 (3)	0,15072 (16)	0,0863 (18)
C22	0,7515 (5)	0,7290 (3)	0,1155 (2)	0,0606 (14)
C23	0,8952 (5)	0,7905 (4)	0,09703 (19)	0,0873 (17)
C24	0,1839 (4)	0,5231 (3)	0,21170 (16)	0,0569 (11)
C25	0,0503 (4)	0,4806 (4)	0,17433 (17)	0,0800 (18)
C26	0,1438 (4)	0,4886 (3)	0,27413 (15)	0,0710 (14)

Tablo 3.12 DB3 kompleksinin hidrojen bağı geometrisi ve molekül içi etkileşmeler (Å, °).

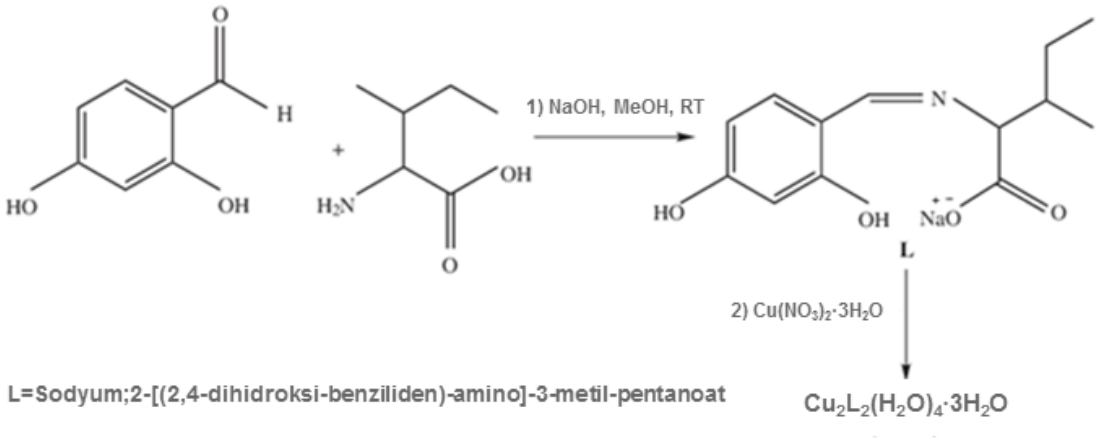
Bağ	**D – H**	**H···A**	**D···A**	**D – H···A**
O1 - H1···O4	1,047 (5)	1,47	2,47 (1)	157
C11 - H11···O1	0,93	2,40	2,75 (1)	102
C17 - H17···O4	0,93	2,41	3,21 (1)	144
C27 - H27B···O1	0,96	2,56	2,99 (1)	107



Şekil 3.11 DB3 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında birim hücre içindeki paketlenme düzeninin görünümü.

3.4 DB4 Kompleksine Ait Deneysel Ayrıntılar

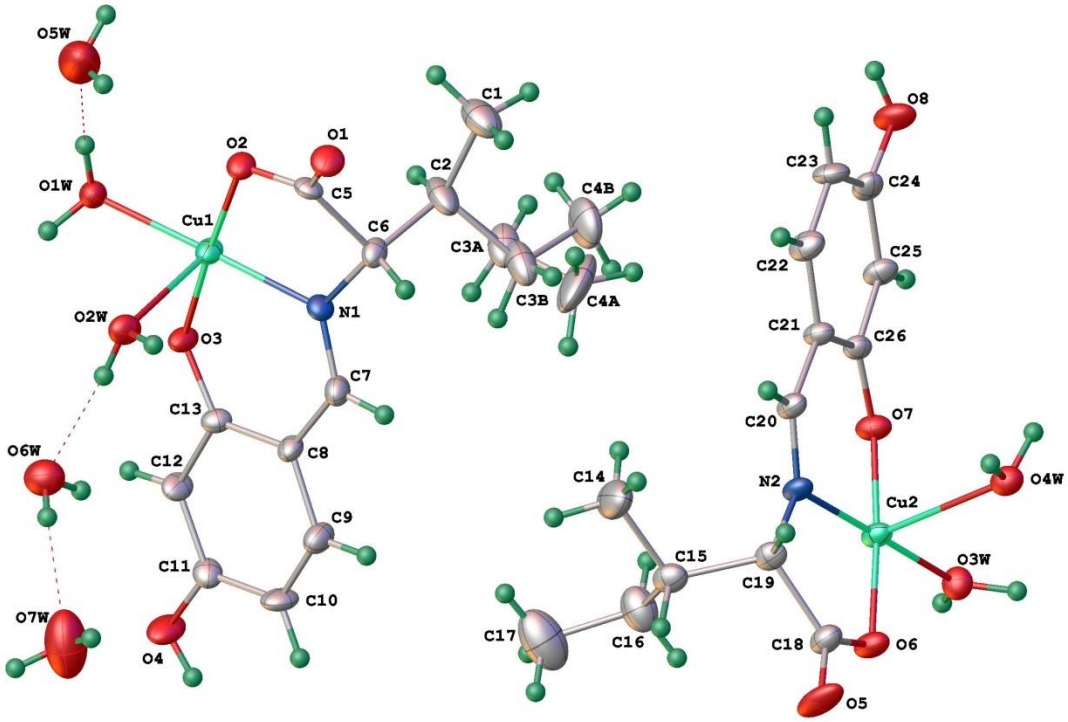
Sentez: 1 mmol L-Iso-Lösin'in 5 mL MeOH'daki çözeltisine 1 mmol NaOH'ın 3mL MeOH'daki çözeltisi damla damla eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye 1mmol 2,4 dihidroksibenzaldehit eklenip oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Oluşan sarı renkli çözeltide reaksiyon takibi *İTK* ile yapılmıştır. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$'ın 3 mL MeOH'daki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi tüm gece oda sıcaklığında devam etmiştir. *İTK* ile reaksiyon takibinin ardından çözücü uçurulmuş ve elde edilen parlak yeşil katı MeOH: H_2O'dan yeniden kristallendirilmiştir. Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 3.12'de gösterilmektedir. FT-IR (KBr): 3185, 2963, 1629, 1580,1, 1505, 1495,3, 1447,9, 1419,2, 1376,6, 1347,5, 1225,1, 1140,8, 846,6, 764,1 cm^{-1}.



Şekil 3.12 DB4 kompleksine ait sentezin şematik gösterimi.

DB4 kompleksinin, ortorombik kristal sistemine ve $P2_12_12_1$ uzay grubu simetrisine sahip olduğu belirlenmiştir. $3,25° < \theta < 26,37°$ aralığında, 6414'ü bağımsız olmak üzere 9256 yansıma toplanmıştır. $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 4955 yansıma arıtımda kullanılmıştır. Yapı, *Charge Flipping Metodu* ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve izotropik ısıl yerdeğiştirme parametrelerini içeren 428 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Komplekse ait kristalografik parametreler, veri toplama ve arıtım

bilgileri Tablo 3.13'te, belirli bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.14'de, hidrojen haricindeki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim genlikleri Tablo 3.15'te ve hidrojen bağları geometrisi Tablo 3.16'da verilmektedir. Atomlara ait tüm bağ uzunluk ve açıları ile anizotropik ısıl yerdeğiştirme parametreleri de EK-A1 ve EK-A2'de verilmiştir.



Şekil 3.13 DB4 kompleksinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoid görünümü.

Tablo 3.13 DB4 kompleksine ait X-ışını kırınımı ve yapı arıtım verileri.

Formül	**$[2(CuC_{13}H_{19}NO_6)\cdot 3(H_2O)]$**
M_r (g/mol^{-1})	751,71
Kristal sistemi / Uzay grubu	Ortorombik / $P2_12_12_1$
Kristal rengi ve şekli	Koyu yeşil / prizmatik
Kristal boyutları (mm^3)	0,57 x 0,09 x 0,06
Birim hücre parametreleri	
***a* (Å)**	5,2280 (11)
***b* (Å)**	20,604 (5)
***c* (Å)**	30,420 (9)
Birim hücre hacmi (Å^3)	3276,8 (14)
Sıcaklık (K)	293 (2)
Z	4
D_c (gcm^{-3})	1,524
μ (mm^{-1})	1,369
***h, k, l* aralığı**	$-6 \leq h \leq 3$, $-25 \leq k \leq 22$, $-38 \leq l \leq 31$
***F*(000)**	1568
Toplam Yansıma	9256
Bağımsız Yansımalar	6414
Gözlenen Yansıma	4955
Parametre	428
GOF	1,037
***R* indisi**	R_1 = 0,053; wR_2 = 0,123
***R* indisi (tüm data)**	R_1 = 0,080; wR_2 = 0,140
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ^{-3})	0,542 / -0,608

Tablo 3.14 DB4 kompleksine ait belirli bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - N1	1,937 (4)	**Cu2 - N2**	1,917 (4)
Cu1 - O2	1,986 (4)	**Cu2 - O6**	1,955 (4)
Cu1 - O3	1,916 (4)	**Cu2 - O7**	1,922 (4)
Cu1 - O1w	1,975 (3)	**Cu2 - O3w**	1,943 (4)
Cu1 - O2w	2,589 (3)	**Cu2 - O4w**	2,532 (4)
O1 - C5	1,256 (6)	**O5 - C18**	1,252 (7)
O2 - C5	1,254 (6)	**O6 - C18**	1,263 (7)
Bağ Açıları			
N1 - Cu1 - O2	83,87 (17)	**N2 - Cu2 - O6**	84,67 (17)
N1 - Cu1 - O3	92,62 (16)	**N2 - Cu2 - O7**	93,55 (17)
N1 - Cu1 - O1w	175,36 (18)	**N2 - Cu2 - O3w**	178,86 (18)
N1 - Cu1 - O2w	92,16 (15)	**N2 - Cu2 - O4w**	89,00 (17)
O2 - Cu1 - O3	176,10 (16)	**O6 - Cu2 - O7**	176,19 (17)
O2 - Cu1 - O1w	93,46 (16)	**O6 - Cu2 - O3w**	94,22 (16)
O2 - Cu1 - O2w	82,90 (13)	**O6 - Cu2 - O4w**	90,74 (15)
O3 - Cu1 - O1w	89,93 (16)	**O7 - Cu2 - O3w**	87,58 (16)
O3 - Cu1 - O2w	95,56 (13)	**O7 - Cu2 - O4w**	92,60 (15)
O1w - Cu1 - O2w	83,73 (12)	**O3w - Cu2 - O4w**	90,78 (14)

Tablo 3.15 DB4 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{eq} ($Å^2$)
Cu1	0,07701 (12)	0,40781 (3)	0,16693 (2)	0,0325 (2)
O1	0,4269 (8)	0,32349 (19)	0,13467 (12)	0,0423 (14)
O1w	0,2281 (7)	0,37286 (19)	0,22154 (11)	0,0370 (12)
O2	0,8144 (7)	0,33837 (18)	0,16331 (11)	0,0357 (12)
O2w	-0,2506 (6)	0,46000 (12)	0,22007 (9)	0,0417 (14)
O3	1,3143 (7)	0,47864 (18)	0,16844 (12)	0,0363 (12)
O4	1,5647 (9)	0,6974 (2)	0,15921 (15)	0,0563 (17)
N1	0,9025 (9)	0,4422 (2)	0,11582 (13)	0,0317 (14)
C1	0,6903 (16)	0,2944 (3)	0,0478 (2)	0,072 (3)
C2	0,8409 (15)	0,3558 (3)	0,05943 (19)	0,059 (3)
C3B	0,827 (3)	0,4026 (8)	0,0183 (4)	0,065 (6)
C4B	0,984 (3)	0,3749 (8)	-0,0190 (4)	0,080 (7)
C5	0,6448 (10)	0,3492 (3)	0,13507 (17)	0,0300 (17)
C6	0,7143 (10)	0,3961 (3)	0,09718 (16)	0,0350 (19)
C7	0,8999 (12)	0,5026 (3)	0,10492 (16)	0,0380 (19)
C8	1,0736 (11)	0,5501 (3)	0,12032 (15)	0,0317 (17)
C9	1,0449 (12)	0,6143 (3)	0,10461 (18)	0,045 (2)
C10	1,2003 (12)	0,6641 (3)	0,11666 (19)	0,046 (2)
C11	1,4027 (12)	0,6512 (3)	0,14603 (17)	0,0377 (19)
C12	1,4352 (10)	0,5894 (3)	0,16255 (17)	0,0397 (17)
C13	1,2756 (10)	0,5363 (3)	0,15084 (17)	0,0320 (17)
C3A	0,978 (4)	0,3935 (13)	0,0219 (6)	0,058 (8)
C4A	0,763 (5)	0,4145 (14)	-0,0078 (9)	0,121 (15)
Cu2	0,90254 (12)	0,41315 (3)	0,33945 (2)	0,0325 (2)
O3w	0,7177 (7)	0,37567 (19)	0,29018 (11)	0,0393 (14)
O4w	1,2244 (7)	0,46379 (18)	0,28758 (11)	0,0387 (14)
O5	1,4623 (9)	0,3034 (2)	0,38482 (15)	0,0680 (17)
O6	1,1237 (8)	0,3375 (2)	0,34745 (12)	0,0420 (12)
O7	0,6765 (7)	0,48648 (18)	0,33545 (13)	0,0377 (12)
O8	0,5080 (9)	0,7107 (2)	0,32704 (15)	0,0540 (17)
N2	1,0899 (9)	0,4488 (2)	0,38797 (13)	0,0327 (14)

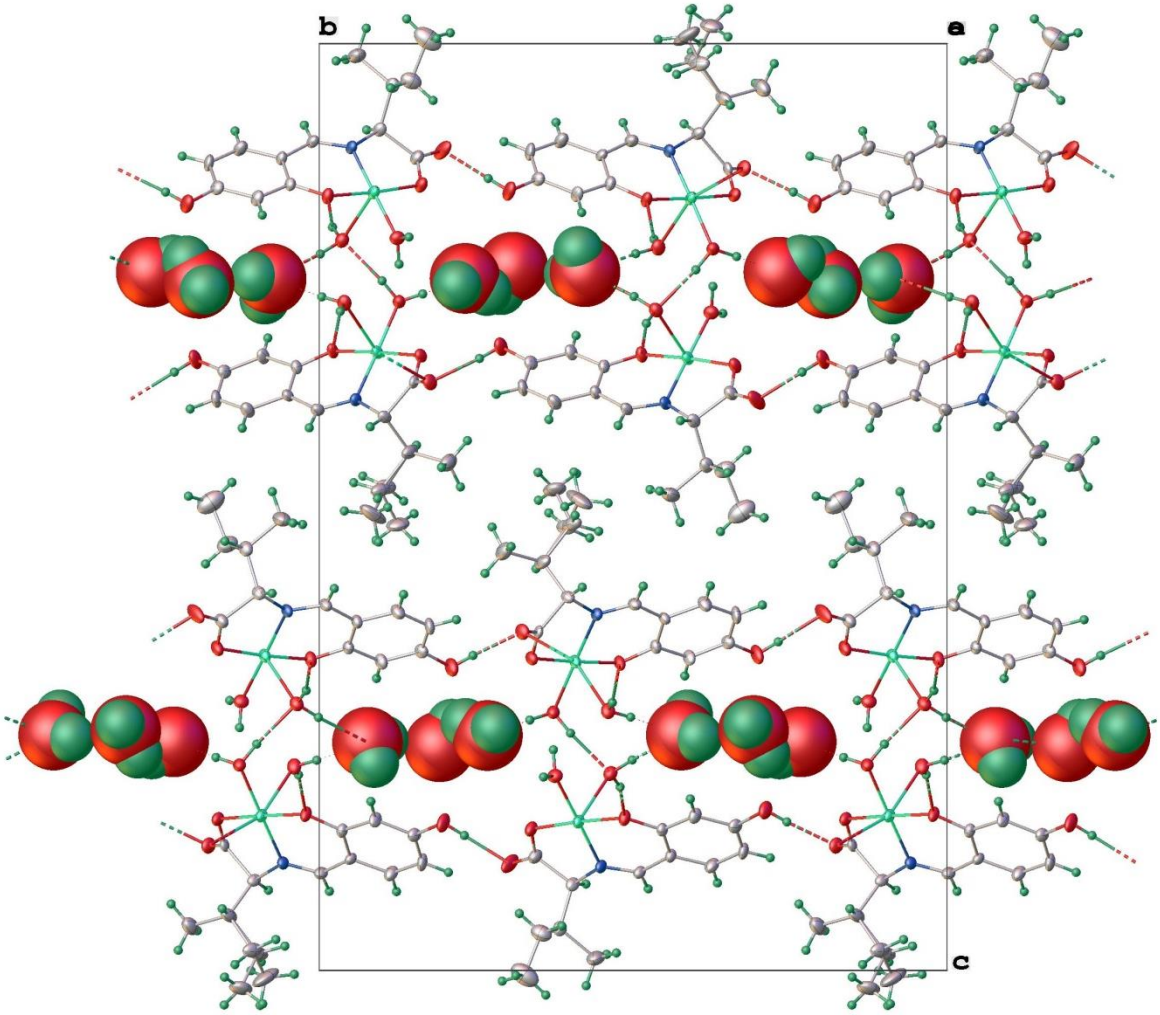
Tablo 3.15 DB4 kompleksinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve izotropik termal yerdeğiştirme parametreleri *(U_{iso}). U_{eq} U* tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır (devamı).

Atom	***x***	***y***	***z***	***U_{eq} ($Å^2$)***
C14	1,259 (2)	0,4402 (3)	0,4868 (2)	0,080 (4)
C15	1,2184 (11)	0,3833 (3)	0,45492 (19)	0,0417 (19)
C16	0,9578 (14)	0,3537 (4)	0,4597 (2)	0,066 (3)
C17	0,8940 (19)	0,3273 (5)	0,5050 (3)	0,110 (5)
C18	1,2907 (12)	0,3443 (3)	0,37708 (18)	0,0413 (19)
C19	1,2809 (10)	0,4036 (3)	0,40715 (16)	0,0360 (19)
C20	1,1126 (12)	0,5103 (3)	0,39424 (15)	0,0353 (17)
C21	0,9495 (11)	0,5600 (3)	0,37630 (17)	0,0330 (17)
C22	1,0000 (12)	0,6254 (3)	0,38685 (19)	0,046 (2)
C23	0,8631 (12)	0,6758 (3)	0,37134 (19)	0,043 (2)
C24	0,6539 (10)	0,6626 (3)	0,34441 (17)	0,0380 (17)
C25	0,5951 (10)	0,5988 (3)	0,33321 (17)	0,0390 (17)
C26	0,7372 (10)	0,5463 (3)	0,34824 (16)	0,0303 (17)
O5w	0,8539 (13)	0,26777 (12)	0,24662 (13)	0,124 (3)
O6w	0,9819 (5)	0,07683 (13)	0,25388 (13)	0,0640 (19)
O7w	0,2605 (9)	0,19167 (12)	0,25873 (14)	0,131 (3)

Tablo 3.16 DB4 kompleksine ait hidrojen bağları geometrisi (Å, °).

Bağ	**D – H**	**H···A**	**D···A**	**D – H···A**
O4 - H4···O5[a]	0,82	1,76	2,57 (6)	169
O8 - H8···O1[b]	0,82	1,80	2,62 (6)	174
O1w - H1wA···O5w[c]	0,89	2,17	3,02 (6)	158
O1w - H1wB···O4w[c]	0,89	1,86	2,75 (5)	170
O2w - H2wA···O6w[b]	0,85	2,05	2,90 (4)	174
O2w - H2wB···O3[d]	0,85	1,98	2,79 (5)	158
O4w - H4wA···O7[e]	0,92	1,92	2,82 (5)	165
O4w - H4wB···O6w[f]	0,92	1,95	2,86 (5)	175
O6w - H6wB···O7w[e]	0,85	2,01	2,78 (4)	151
O7w-H7wA···O8[g]	0,85	2,23	2,90 (6)	136

Simetri kodları: a) 3-x, 1/2+y, 1/2-z b) 1-x, 1/2+y, 1/2-z c)-1+x, y, z
d) -2+x, y, z e) 1+x, y, z f)2-x, 1/2+y, 1/2-z
g)1-x, -1/2+y, 1/2-z



Şekil 3.14 DB4 kompleksinin *a* ekseninden bakıldığında hidrojen bağları ile oluşturduğu 2 boyutlu supramoleküler yapı.

BÖLÜM DÖRT
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Bis (N-2,4 dihidroksibenzilidenfenilalaninato) pentaakua bakır(II)hidrat (DB1), Bis(N-2,4-dihidroksibenzilidenetert-lösinato) 4,4'-bipiridin bakır(II) (DB2), [2-{[1-(Hidroksilato-difenil-metil)-2,2-dimetil propilimino]-metil}-fenolat] bakır monoasetat (DB3) ve Bis [bakır diakua [2[[[2-(hidroksi-kO)-4-hidroksifenil]metilen]amino-kN]-3S-metil pentanoato(2-)-kO]]trihidrat (DB4) komplekslerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

*DB1 Kompleksi: K*ompleksin asimetrik birimi bağımsız üç molekülden oluşmaktadır; farklı koordinasyon çevresine sahip iki bakır molekülü ve bu moleküllerden birine (5 koordinasyonlu komplekse) hidrojen bağı ile bağlanmış bir su molekülü (Şekil 3.2). Bu bağımsız moleküllerin 6-koordinasyonlu geometri oluşturan birimi I_A, 5-koordinasyonlu geometri oluşturan diğer birimi ise I_B olarak tanımlanmıştır.

I_A biriminde; Cu1 atomu, ekvatoral düzlemde N1, O1, O2 ligand atomlarının oluşturduğu üç dişli şelat halkası ve bir su molekülü (O1w) ile; eksen konumda ise O2w ve O3w su molekülleri ile çevrelenmiş olup altılı $CuNO_5$ koordinasyon geometrisine sahiptir. Jahn-Teller etkisine bağlı olarak (Jahn ve Teller, 1937), eksen konumdaki Cu-O bağ mesafeleri [Cu1-O2w = 2,473 (6) Å, Cu1-O3w = 2,593 (6) Å] ekvatoral konumdaki bağ mesafelerine oranla daha uzundur. Bu sebeple molekülün geometrisi *bozulmuş oktahedral* olarak ortaya çıkar. *Trans* açıların ölçülmesi ile de [O1w-Cu1-N1 = 173,9 (2)°, O1-Cu1-O2 = 174,4 (3)°] geometrideki bozulma açıkça gözlemlenmektedir. Cu1 atomu koordinasyon düzleminden en büyük sapmayı göstererek [0,057 (2) Å] O2w atomuna yaklaşmıştır.

I_B biriminde; Cu2 atomu, ekvatoral düzlemde N2, O5, O6 Schiff bazı ligandı ve bir su molekülü (O4w) ile, eksen konumda ise yine bir su molekülü (O5w) ile beşli $CuNO_4$ koordinasyon geometrisine sahiptir. Çok çekirdekli metal atomlarının koordinasyonları için trigonal bipiramit geometriden (TBP) kare piramit (SP)

geometriye koordinasyon bozulması *Addison bozulma parametresi* ile belirlenmektedir. Bozulma parametresi $\tau = (\alpha-\beta) / 60$ olarak tanımlanır ve burada α ve β, metal atomunun en büyük koordinasyon açılarıdır. Metal atomları için bozulma parametresi $\tau = 0$ olduğunda kare piramit geometri, $\tau = 1$ olduğunda ise ideal trigonal bipiramit geometri olarak tanımlanır (Addison, Rao, Reedijk, Van Rijn ve Verschoor, 1984). I_B'de *CuNOO* biriminin yapısal bozulma parametresi O4w-Cu2-N2 [170,2 (2)°] ve O5-Cu2-O6 [170,6 (2)°] için $\tau \approx 0,01$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu verilere göre bakır atomunun koordinasyon çevresi *bozulmuş kare piramidal* geometriye sahiptir. Cu2-O5w bağ uzunluğu ekvatoral konumdaki Cu2-O4w bağ uzunluğundan daha fazla olmasına rağmen I_A'daki bağ uzunluklarıyla kıyaslandığında daha kısadır [Cu2-O5w = 2,320 (4) Å, Cu2-O4w = 1,983 (5) Å]. Literatürde kare piramidal bakır komplekslerinde bu bağ uzunluklarına sıkça rastlanmaktadır (Wang ve diğer., 2011; Lewis, McGregor, Hatfield ve Hodgson, 1974; Sangeetha ve diğer., 1999). Cu2 atomunun düzlemden maksimum sapma göstererek [0,117 (2) Å] O5w atomuna yaklaştığı belirlenmiştir.

Her iki bağımsız birimde (I_A, I_B); Cu-O karboksilat bağ uzunlukları [Cu1-O1 = 1,963 (4) Å ve Cu2-O5 = 1,961 (4) Å] literatürdeki benzerleriyle uyumludur (Cai, Wu, Huang, Yin ve Jiang, 2007; Zhang, Li, Wu, Liu ve Zheng, 2008; Tuna ve diğer., 1999). Bakır iyonlarının çevresi hemen hemen düzlemseldir. *ONO* ligandındaki 5 ve 6 üyeli şelat halkaları arasındaki dihedral açılar; I_A için 9,79 (1)°, I_B için 12,93 (3)° dir. C=N çift bağ uzunlukları literatürdeki benzerleriyle [C=N (1,32 Å)] uyumlu olup (Liu, Xia, Yang ve Wang, 2008) [N1-C10 = 1,278 (8) Å] ve [N2-C26 = 1,288 (7) Å] olarak hesaplanmıştır. Beş üyeli iki şelat halkası da zarf konformasyonundadır. C2 atomunun düzlemden 0,063 (7) Å saptığı ve buruşma (*puckering)* parametreleri de q_2 = 0,100 (7) Å, φ_2 = 290 (3)° olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde N2 atomunun düzlemden sapma miktarı 0,076 (4) Å olup q_2 = 0,119 (5) Å, φ_2 = 325 (3)° buruşma (*puckering)* parametrelerine sahiptir. C2 ve C18 atomları kiral atomlardır (*R*, *R*).

DB1 kompleksi, çok sayıda molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı içermektedir (Tablo 3.3). I_A birimi, *C(10)* motifinde, O4-H4···O3 hidrojen bağı yoluyla *b* ekseninde sonsuz bir zincir oluşturmaktadır (Şekil 3.3a). Asimetrik birimde

(x, 1+y, z), H4···O3 atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,85 Å'dür. Benzer durum I_B birimi için de geçerlidir. 5-koordinasyonlu bakır molekülleri *C(10)* motifinde, O8-H8A···O7 hidrojen bağı ile bağlanarak *b* ekseninde sonsuz zincir oluştururlar (Şekil 3.3b). H8A···O7 atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,92 Å'dür (x, -1+y, z). Bu uzaklıklar van der Waals yarıçapı ile kıyaslandığında [2,72 Å, (Bondi, 1964; Pauling, 1946)] oldukça kısa uzunluklardır. Kristal yapıda, bakır kompleksleri kendi aralarında çeşitli O-H···O tipi hidrojen bağları ile *C(6)* motifinde ve *a* ekseninde sonsuz zincir oluşturacak şekilde bağlanmaktadırlar (Şekil 3.3c; Tablo 3.3, Sıra 2, 5, 6, 7, 9, 11, 12). Sonuç olarak, bağımsız bakır kompleksleri ile su molekülü, *ab* düzleminde 2 boyutlu bir supramoleküler yapı oluştururlar (Şekil 3.4).

DB2 Kompleksi: Asimetrik birimde steorokimyasal olarak öngörülen moleküler yapısının yarısı bulunan kompleks 2 katlı dönü simetrisi ile tamamlanmaktadır [-x, y, 1/2-z] (Şekil 3.6). Bakır atomları, 4,4´-bipiridin grubuna ait azot (N2, $N2^i$) ve *ONO* Schiff bazı atomları ile koordinasyon halindedir. Kompleksin geometrisi *bozulmuş kare düzlem* olarak ortaya çıkar. Geometrideki bozulma *trans* açılar dikkate alınarak ta belirlenebilir [N1-Cu1-N2 = 175,1 (3)°; O3-Cu1-O2 = 175,7 (2)°]. Komplekste, metal ve verici ligand atomları arasındaki bağların ortalama uzunlukları Cu1-N1 = 1,920 (5) Å, Cu1-N2 = 1,986 (6) Å, Cu1-O2 = 1,927 (4) Å, Cu1-O3 = 1,890 (5) Å olarak belirlenmiştir. Bu uzunluklar literatürdeki benzerleriyle uyumludur (Biswas, Chattopadhya, Drew ve Ghosh, 2007; Warda, 1997a; Warda, 1997b; Butcher, Mockler ve McKern, 2003). Cu1···4,4'-bipiridin···$Cu1^i$ mesafesi 11,103 (2) Å olarak belirlenmiştir. CuN_2O_2 metal koordinasyon birimi, Cu1 atomunun 0,010 (2) Å'lük sapması göz önüne alındığında oldukça düzlemsel bir geometri oluşturmaktadır. CuN_2O_2 ve 4,4´-bipiridin halkası arasındaki dihedral açı 14,97 (5)°, CuN_2O_2 ile fenoksi halkası arasındaki dihedral açı ise 26,31 (4)° olarak ölçülmüştür. 4,4´-bipiridin halkaları büyük oranda düzlemseldir. Diğer yandan, 5-üyeli şelat halkasında [Cu1-N1-C1-C2-O2] C2 atomu düzlemden 0,137 (4) Å saparak N1 üzerine bükülmüştür. Bu formda halka yarım sandalye (*half chair*) konformasyonuna sahiptir. Buruşma parametreleri q_2= 0,212 (6) Å, φ_2 = 123,3 (5)° olarak belirlenmiştir. C2 ve $C2^i$ atomları kiral atomlardır (*S, S*).

Kristal yapı, moleküller arası hidrojen bağları, π-π etkileşmeleri ve diğer zayıf C-H···O etkileşmeleri ile kararlı haldedir (Tablo 3.6). Moleküller *C(10)* motifinde, O4-H4···O1 hidrojen bağlarıyla *a* ve *b* eksenleri boyunca 1 boyutta zigzag şeklinde sonsuz zincir oluşturmaktadırlar. Bipiridin halkaları arasında da delokalize *p* orbitallerinin oluşturduğu π-π etkileşmesi mevcuttur (Şekil 3.7) ve Cg1-Cg2 mesafesi 3,679 (4) Å olarak belirlenmiştir [Cg(1-2): N2–C14–C15–C16–C17–C18; simetri kodu: 1-x, y, 1/2-z]. Yapı, 2 boyutta (*ab* düzlemi) dikdörtgen ızgara (*rectangular-grid*) tabakalar oluşturacak şekilde istiflenmektedir. Her bir ızgara düzensiz (*disorderlı)* su molekülleri ile doldurulmuştur. Su molekülleri toplam molekül hacminin % 15,8'ini oluştururlar. Izgaraların boyutları yaklaşık 12,38 Å x 7,27 Å'dür (Şekil 3.8a, 3.8b).

DB3 Kompleksi: Komplekste, bakır atomunu çevreleyen ekvatoral bölge üç dişli Schiff bazı ligandının *ONO* donör atomları ve tersiyer bütil grubunun oksijen atomu ile doldurulmaktadır (Şekil 3.10). $CuNO_3$ metal koordinasyon birimindeki atomlar düzlemden [Cu1 = 0,02 (1) Å, N1 = - 0,101 (1) Å, O1 = 0,092 (1) Å, O2 = 0,085 (1) Å, O3 = - 0,096 (1) Å] sapmalar göstererek yapıda küçük bir *tetrahedral bozulma* meydana getirmektedirler. Böylece bakır iyonunun koordinasyon geometrisi *bozulmuş kare düzlem* olarak ortaya çıkar. *Trans* açılar da [O1-Cu1-O2 = 175,2 (2)°, O3-Cu1-N1 = 170,9 (2)°] geometrideki bozulmayı doğrulamaktadır. Fenil halkaları C10/C11/C12/C13/C14/C15 ve C16/C17/C18/C19/C20/C21 arasındaki açı 86,98 (18)° olarak belirlenmiştir. 5 üyeli Cu1-N1-O1-C8-C9 şelat halkası zarf biçimleniminde olup, C9 atomunun düzlemden sapması 0,331(3) Å'dür. Halka için buruşma *(puckering)* parametreleri q_2 = 0,489 (3) Å, φ_2 = 73,0 (3)° olarak verilmektedir. C8 atomu kiral atom olarak belirlenmiştir (*S*). Komplekste, metal ve verici ligand atomları arasındaki bağların uzunluk ve açıları literatürdeki benzerleriyle uyumludur (Raja, Bhuvanesh ve Natarajan, 2012; Liu ve diğer., 2009).

Moleküler yapı *S(6)* motifinde hidrojen-akseptör mesafesi H1···O4 = 1,47 (5) Å olan O1-H1···O4 şiddetli bir hidrojen bağına sahiptir. Bu mesafe oksijen ve hidrojenin van der Waals yarıçapları toplamından (2,72 Å) oldukça düşük bir değerdir ve literatürdeki benzer yapılar ile karşılaştırıldığında kısa bir bağ

uzunluğudur (Vives, Mason, Prince, Junk ve Steed, 2003; Chard, Dawe ve Kozak, 2010; Lapanje, Leban ve Lah, 2012). O1-H1 atomları arasındaki bağ uzunluğu da oldukça uzun olup 1,047 (5) Å olarak ölçülmüştür. Moleküler yapı π-π, C-H···π ve C-H···O tipi zayıf etkileşmelerle de kararlı haldedir. C25-H25B···Cg1 [Cg1 = C10/C11/C12/C13/C14/C15] etkileşmesinde H25B···Cg1 mesafesi 2.74 Å ve C25-H25B···Cg1 açısı 141° olarak belirlenmiştir. Kristal yapı içinde moleküller sadece van der Waals etkileşmeleri ile istiflenmektedir.

DB4 Kompleksi: Kompleksin asimetrik biriminde, 5 koordinasyonlu iki bakır kompleksinin yanısıra üç tane su molekülü bulunmaktadır (Şekil 3.13). Bakır komplekslerinin Cu1 atomunu içeren birimi I_C, Cu2 atomunu içeren birimi ise I_D olarak tanımlanmıştır.

I_C biriminde; Cu1 atomu ekvatoral düzlemde N1, O2, O3 ligand atomlarının oluşturduğu üç dişli şelat halkası ve bir su molekülü (O1w); eksen konumda ise O2w su molekülü ile beşli *$CuNO_4$*, I_D biriminde ise; Cu2 atomu ekvatoral düzlemde N2, O6, O7 Schiff bazı ligandı ve bir su molekülü (O3w) ile, eksen konumda ise yine bir su molekülü (O4w) ile beşli *$CuNO_4$* koordinasyon geometrisine sahiptir. Bakır atomlarının ekvatoral ve eksen konumdaki oksijen atomlarıyla olan bağ uzunlukları; Cu1-O1w = 1,975 (3) Å ve Cu1-O2w = 2,589 (3) Å; Cu2-O3w = 1,943 (4) Å ve Cu2-O4w = 2,532 (4) Å olarak hesaplanmıştır. Ekvatoral ve eksen bağ uzunlukları arasındaki bu farklar Jahn-Teller etkileşmesiyle açıklanır (Jahn ve Teller, 1937). Her iki komplekste yapısal bozulma parametreleri; I_C için τ_1 = 0,044, I_D için τ_2 = 0,012'dir. Bu değerler, bakır komplekslerinin *bozulmuş kare piramidal* geometride olduklarını göstermektedir. Cu1 ve Cu2 atomlarının $CuNO_3$ [Cu1-N1-O2-O3-O1w] koordinasyon düzleminden sırasıyla 0,39 (2) Å ve 0,021 (2) Å saptıkları belirlenmiştir. Kristal yapı arıtılırken I_C biriminde tersiyer bütil grubuna ait C3 ve C4 atomlarında konumsal düzensizlik (*disorder)* tespit edilmiştir. Bu atomlara ait koordinat verileri iki pozisyona modellenmiş (C3A-C3B; C4A-C4B), ve o konumlarda bulunma olasılıkları serbest bırakılarak arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak C3 ve C4 atomlarının %40'lık kısmının C3A ve C4A, %60'lık kısımlarının ise C3B ve C4B konumlarında bulunduğu saptanmıştır.

Metal-ligand etkileşmeleri bakır atomlarının çevresindeki C-O bağ uzunluklarını da etkilemektedir. C-O için beklenen tek ve çift bağ uzunluklarıyla kıyaslandığında, iki komplekste de O3-C13 ve O7-C26 [1,319 (6) Å, 1,330 (6) Å] bağ uzunlukları daha uzun, O2-C5 ve O6-C18 [1,254 (6) Å, 1,263 (7) Å] bağ uzunlukları daha kısadır. Ayrıca, Cu1-O3 ve Cu2-O7 bağ mesafelerinin [1,916 (4) Å, 1,922 (4) Å], Cu1-O2 ve Cu2-O6 [1,986 (4) Å, 1,955 (4) Å] uzunluklarına oranla daha kısa oldukları belirlenmiştir. Capasso ve Bkouche çalışmalarında, bu durumun sebebi olarak, fenolik O3 ve O7 atomları üzerindeki negatif yüklerin lokalizasyonunu göstermektedirler (Capasso, Giordano, Mattia, Mazzarella, Ripamonti, 1974; Bkouche-Waksman, Barbe ve Kvick, 1988). Her iki kompleksin bağ açıları ve bağ uzunlukları literatürdeki kare piramidal bakır kompleksleri ile uyumludur (Puterova, Valentova, Bojkova, Kozisek ve Devinsky, 2011; Korhonen ve Hamalainen, 1981; Maharramov, Alieva, Mahmudov, Kurbanov, Askerov, 2009). I_C biriminde, 5-üyeli şelat halkasında [Cu1-N1-C5-C6-O2] C6 atomu düzlemden 0,149 (3) Å saparak C5 üzerine bükülmüştür. Bu formda halka yarım sandalye (*half chair*) konformasyonuna sahiptir. Buruşma *(puckering)* parametreleri q_2 = 0,240 (5) Å, φ_2 = 242,2 (11)° olarak belirlenmiştir. I_D birimindeki beşli şelat halkası ise hemen hemen düzlemseldir [maksimum sapma 0,051 (4) Å ile C18 atomuna aittir]. Yapıda, C6, C15 ve C19 atomları kiral merkezlerdir (*S*, *S*, *S*).

DB4 kompleksi, çok sayıda moleküller arası hidrojen bağı ile kararlı durumdadır. Fenolik oksijen atomlarının (O3, O7), koordine su molekülleriyle (O2w, O4w) oluşturdukları hidrojen bağı ile Cu1 ve Cu2 kompleksleri *a*-ekseni boyunca *C(4)* motifinde 1 boyutlu zincir oluşturacak şekilde istiflenmişlerdir [O3-O2w = 2,791 (5) Å ve O7-O4w = 2,815 (5) Å]. Bakır kompleksleri birbirlerine (O1, O5) ve (O4, O8) karboksil atomları ile bağlanarak *b*-ekseninde sonsuz bir zincir oluştururlar. Bununla birlikte, su molekülleri her iki bakır kompleksi ile hidrojen bağı yaparak, moleküller arasında köprü görevi görür. Kompleks tüm bu hidrojen bağları sayesinde 2 boyutta supramoleküler bir network olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.14 ve Tablo 3.12).

KAYNAKLAR

Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Van Rijn, J. ve Verschoor, G. C. (1984). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7 – bis (N-methylbenzimidazol-2′-yl) - 2,6 - dithiaheptane] copper (II) perchlorate. *The Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1349-1356.

Agilent Technologies, (2002). *CrysAlis PRO and CrysAlis RED.* England: Yarnton, Oxfordshire.

Azaroff, L. V. (1968). *Elements of x-ray crystallography.* New York: Mc Grow-Hill Book Company.

Barut, D., Korkmaz, N., Astley, S. T. ve Aygün, M. (2015). Synthesis, x-ray structural and thermal analysis of a novel copper compound containing dissymmetric independent 5- and 6-coordinate CuL(H2O)n (n = 2, 3) units and hydrogen bond bridges. *Acta Chimica Slovenica, 62,* 88-94.

Beer, A. (1852). Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen Flüssigkeiten (Determination of the absorption of red light in colored liquids). *Annalen der Physik und Chemie, 86,* 78–88.

Bethe, H. (1929). Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik, Fünfte Folge, 3,* 133-206.

Biswas, C., Chattopadhyay, S., Drew, M. G. B. ve Ghosh, A. (2007). Synthesis, crystal structure and hydrolysis of a dinuclear copper (II) complex constructed by N2O donor Schiff base and 4, 4′-bipyridine: Discrete supra-molecular ensembles vs. oligomers. *Polyhedron, 26* (15), 4411-4418.

Bkouche-Waksman, I., Barbe, J. M. ve Kvick, A. (1988). A Model for vitamin B6-amino-acid-related metal complexes. Neutron diffraction study of Aqua (N - salicylideneglycinato) copper (II) Hemihydrate at 130 K. *Acta Crystallographica, B44*, 595-601.

Bondi, A. (1964). Van der Waals volumes + radii. *The Journal of Physical Chemistry, 68* (3), 441-451.

Bourhis, L. J., Dolomanov, O. V., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann, H. (2015). The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected. *Acta Crystallographica, A71*, 59-75.

Bragg, W. L. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17*, 43-57.

Bragg, W. H. ve Bragg, W. L. (1913). The reflection of x-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London A, 88* (605), 428-438.

Butcher, R. J., Mockler, G. M. ve McKern, O. (2003). Catena-Poly [[(pyridine- κN) copper (II)]-μ-N-salicylideneglycinato-κ4O,N,O':O']. *Acta Crystallographica, E59*, m1104-m1106.

Buvaylo, E. A., Kokozay, V. N., Vassilyeva, O. Y., Skelton, B. W., Jezierska, J., Brunel, L. C. ve diğer. (2005). High-frequency, high-field EPR, magnetic susceptibility and x-ray studies on a ferromagnetic heterometallic complex of diethanolamine (H2L), [Cu4(NH3)4(HL)4][CdBr4]Br2.3dmf.H2O. *Inorganic Chemistry, 44*, 206-216.

Cai, J. H., Wu, Z. H., Huang, Y. H., Yin, X. J. ve Jiang, Y. M. (2007). A novel helical copper complex: catena-poly [[[aquacopper(ıı)] -micro-n-(3-carboxy-2-

oxidobenzylidene-kappao2) glycinato-kappa3n,o':o'] monohydrate]. *Acta Crystallographica, C63,* m267-m269.

Capasso, S., Giordano, F., Mattia, C., Mazzarella, L. ve Ripamonti, A. (1974). Stereochemistry of model compounds for pyridoxal-catalysed reactions. Crystal structures of the hydrated complexes bis(pyridoxylidene-DL-valinato) nickel(II) and bis (pyridoxylidene-L-valinato)zinc(II). *Journal of Chemical Society Dalton Transactions, 20*, 2228-2233.

Chard, E., Dawe, L. N. ve Kozak, C. M. (2010). Acetatoaqua {4,4′,6,6′-tetra-tert-butyl-2,2′- [(2-pyridylmethyl) iminodimethylene]diphenolato} manganese (III) ethanol solvate. *Acta Crystallographica, E66,* m771.

Clegg, W. (2001). *Crystal structure analysis: Principles and practice.* Oxford: Oxford University Press.

Çelikel, G. (2011). *Pirimidin halkalı Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi.* Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep.

Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K ve Puschmann, H. (2009). OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography, 42,* 339-341.

Friedel, G. (1913). Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus del'Académie des Sciences Paris, 157,* 1533-1536.

Friedman, G. M. (1990). De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis Prodromus. *Uber Gesteine, Minerale und Kristalle, Fossilien, Schichten und Berge by Nicolaus Steno; Karl Mieleitner; Eginhard Fabian. ISIS, 81* (4), 775-776.

Friedrich, W., Knipping, P. ve von Laue, M. (1913). Interferenzerscheinungen bei Röntgen strahlen. *Annalen der Physik, 346* (10), 971-988.

Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970). On the application of phase relationships to complex structures. II. getting a good start. *Acta Crystallographica, B26* (3), 274-285.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., ve diğer. (1992). *Fundamentals of crystallography*. New York: Oxford University Press.

Günsür, M. Y. (2013). *Bakır salen kompleksi sentezi ve FTIR metodu ile karakterizasyonu (Schiff bazı komplekslerinin sentezi).* 10 Şubat 2015, https://deneyselkimya.blogspot.com.tr/

Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica, 1* (2), 70–75.

Huheey, E. J. (1972). *Inorganic chemistry, Principles of structure and reactivity*. New York: Harper and Row.

Jahn, H. ve Teller, E. (1937). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society A, 161* (905), 220-235.

Kabsch, W. (2010). XDS. *Acta Crystallographica, D66* (2), 125-132.

Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica, 3* (4), 258-261.

Kepler, J. (1611). *Strena seu de nive sexangula (The six-cornered snowflake).* ISBN 978-1-58988-053-5, MR 0927925.

Korhonen, K., ve Hamalainen, R. (1981). The structure of diaqua (N-salicylidene-L threoninato) copper (II). *Acta Crystallographica, B37,* 829-834.

Lapanje, K., Leban, I., ve Lah, N. (2012). Bis(acetato-κO) bis [2-(pyridin-2-yl)-ethanol-κ2N,O] copper(II). *Acta Crystallographica, E68*, m599.

Leslie, A. ve Powell, H. (2007). *Evolving Methods for Macromolecular Crystallography.* Edited by R. J. Read & J. L. Sussman, 41-51. Dordrecht: Springer.

Lewis, D. L., McGregor, K. T., Hatfield W. E. ve Hodgson, D. J. (1974). Preparation and structural and magnetic characterization of. beta. -di-u-hydroxo-bis [2-(2dimethylaminoethyl)pyridine]dicopper(ıı) perchlorate. *Inorganic Chemistry, 13* (5), 1013-1019.

Li, Y. M., Zhang, J. J., Fu, R. B., Xiang, S. C., Sheng, T. L., Yuan, D. Q. ve diğer. (2006). Three new cubane-like transition metal complexes of di-2pyridyl ketone in gem-diol form: Syntheses, crystal structures and properties. *Polyhedron, 25* (7), 1618-1624.

Liu, Y. F., Xia, H. T., Yang, S. P. ve Wang, D. Q. (2008). Bis{μ-6,6′-dimethoxy 2,2′ [propane-1,2-diylbis (iminomethylene)]diphenolato} bis [aquacopper(II)] dihydrate. *Acta Crystallographica, C64*, m91-m93.

Liu, Z. C., Wang, B. D., Yang, Z. Y., Li, Y., Qin, D. D. ve Li, T. R. (2009). Synthesis, crystal structure, DNA interaction and antioxidant activities of two novel water-soluble Cu (2+) complexes derivated from 2-oxo-quinoline-3-carbaldehyde Schiff-bases. *European Journal of Medicinal Chemistry, 44*, 4477–4484.

Lobert, S., Heil, P. D., Namba, K. ve Stubbs, G. (1987). Preliminary x-ray fiber diffraction studies of cucumber green mottle mosaic virus, watermelon strain. *Journal of Molecular Biology, 196* (4), 935-938.

Maharramov, A. M., Alieva, R. A., Mahmudov, K. T., Kurbanov, A. V. ve Askerov, R. K. (2009). Copper(II) complex with 3- (2-Hydroxy-3-Sulfo- 5-Nitrophenylhydrazo) pentane-2,4-Dione: Synthesis and structure. *Russian Journal of Coordination Chemistry, 35,* 704-709.

Mandelkow, E., Stubbs, G. ve Warren, S. (1981). Structures of the helical aggregates of tobacco mosaic virus protein. *Journal of Molecular Biology, 152* (2), 375-386.

McLachlan, D. ve Christ, C. L. (1949). The projection of crystal structure factors on the reciprocal lattice. *Journal of Applied Physics, 20* (9), 829-831.

Moreno, Y., Hermosilla, P., Garland, M. T., Peña, O. ve Baggio, R. (2006). An unusual eight-coordinated copper complex: bis(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) dinitratocopper(II). *Acta Crystallographica, C62,* m404-m406.

Mulliken, R. S. (1967). Spectroscopy, molecular orbitals and chemical bonding. *Science, 157,* 13-24.

Oturak, S. (2014). *Tatlı kristaller ve uzayda kristalografi.* 19 Aralık 2014, https://www.muhendishane.org

Oszlànyi, G. ve Sütò, A. (2008). The charge flipping algorithm. *Acta Crystallographica, A64,* 123-134.

Patai, S. (1970). *Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.* New York: Wiley.

Patterson, A. L. (1934). A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review, 46* (5), 372-376.

Patterson, A. L. (1935a). A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Zeitschrift für Kristallographie, 90* (6), 517-542.

Patterson, A. L. (1935b). Tabulated data for the seventeen plane groups. *Zeitschrift für Kristallographie, 90* (6), 543-554.

Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of American Chemical Society, 53,* 1367-1400.

Pauling, L. C. (1946). *The Nature of the chemical bond* (2nd Ed). New York: Cornell University Press, Ithaca.

Petricek, V., Dusek, M. ve Palatinus, L. (2006). *Jana2006: The crystallographic computing system.* Czech Republic: Institute of Physics.

Pfeiffer, H. G. ve Liebhafsky, H. A. (1951). The origins of Beer's law. *Journal of Chemical Education, 28* (3), 123.

Puterova, Z., Valentova, J., Bojkova, Z., Kozisek J. ve Devinsky, F. (2011). Synthesis, crystal structure and antiradical effect of copper (II) Schiff base complexes containing five-, six- and unusual seven-membered rings. *Dalton Transactions, 40* (7), 1484-1490.

Raja, D. S., Bhuvanesh, N. S. P. ve Natarajan, K. (2012). Structure-activity relationship study of copper (II) complexes with 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde (40-methylbenzoyl) hydrazone: synthesis, structures, DNA and protein interaction studies, antioxidative and cytotoxic activity. *Journal of Biological Inorganic Chemistry, 17,* 223-237.

Roberts, P. J., Petterson, R. C., Sheldrick, G. M., Isaacs, N. W. ve Kennard, O. (1973). Crystal and molecular structure of 17-hydroxyandrost-4-en-3-one

(testosterone). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2* (14), 1978-1984.

Röntgen, W. C. (1895). Über eine neue art von strahlen (vorlaufige mitteilung). *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalischen - Medicinischen Gesellschaft, 1,* 132-141.

Röntgen, W. C. (1896). Über eine neue art von strahlen (2. mitteilung). *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalischen - Medicinischen Gesellschaft, 2,* 11-17.

Salam, W. (1997a). Monomeric (Pyrazine-N) (N-salicylidene-α-amino-2 methylpropanoato-O,N,O') copper (II). *Acta Crystallographica, C53,* 1186-1188.

Salam, W. (1997b). The chain polymers (Imidazole) (N-salicylideneglycinato) copper (II) and (2-Ethylimidazole) (Nsalicylideneglycinato) copper (II). *Acta Crystallographica, C53,* 1590-1593.

Sangeetha, N. R., Baradi, K., Gupta, R., Pal, C. K., Manivannan, V. ve Pal, S. (1999). Synthesis, structure and properties of a dicopper(II) complex. *Polyhedron, 18,* 1425-1429.

Saydam, S. ve Yılmaz, E. (2000). Synthesis and characterization of new Thiazole Schiff base complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II). *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12* (2), 193-199.

Sayre, D. (1952). The squaring method: A new method for phase determination. *Acta Crystallographica, 5* (1), 60-65.

Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica, A46* (6), 467–473.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97/SHELXL97.* University of Göttingen.

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica, A64,* 112-122.

Stout, G. ve Jensen, L. (1989). *X-ray structure determination.* England: Wiley.

Tuna, F., Patron, L., Journaux, Y., Andruh, M., Plass, W. ve Trombe, J. C. (1999). Synthesis and magnetic properties of a series of bi- and tri-nuclearcomplexes of copper (II) with the unsymmetrical tetradentate Schiff-base ligand 3-[N-2-(pyridylethyl)formimidoyl] salicylic acid, H2fsaaep, and crystal structures of [{Cu(Hfsaaep)Cl}2] and [{Cu(fsaaep)(H2O)}2]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* 539-545.

Vives, G., Mason, S. A., Prince, P. D., Junk, P. C. ve Steed, J. W. (2003). Intramolecular versus intermolecular hydrogen bonding of coordinated acetate to organic acids: A neutron, x-ray, and database study. *Crystal Growth & Design, 3* (5), 699-704.

Wang, Q., Bi, C. F., Fan, Y. H., Zhang, X., Zuo, J. ve Liu, S. B. (2011). A novel Copper (II) complex with schiff base derived from O-vanillin and l-methionine: syntheses and crystal structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry, 37,* 228-234.

Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica, 5* (1), 68-73.

Zhang, W. J., Li, Y. T., Wu, Z. Y., Liu, Z. Q. ve Zheng, Z. C. (2008). Synthesis, crystal structure and DNA-binding study of a new copper (II) complex containing mixed-ligand of iminodiacetate dianion and 6-Nitro-1H-benzimidazole. *Journal of Chemical Crystallography, 38,* 655-658.

EKLER

A1. Komplekslere Ait Bağ Uzunlukları, Bağ Açıları ve Torsiyon Açıları

Tablo A 1.1 DB1 kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - N1	1,915 (5)	**Cu2 - N2**	1,913 (5)
Cu1 - O1	1,963 (4)	**Cu2 - O5**	1,961 (4)
Cu1 - O2	1,892 (4)	**Cu2 - O6**	1,898 (4)
Cu1 - O1w	2,008 (4)	**Cu2 - O4w**	1,983 (5)
Cu1 - O2w	2,473 (6)	**Cu2 - O5w**	2,320 (4)
Cu1 - O3w	2,593 (6)	**O5 - C17**	1,270 (7)
O1 - C1	1,245 (7)	**O6 - C32**	1,344 (6)
C16 - O2	1,317 (7)	**O5 - C17**	1,270 (8)
O3 - C1	1,256 (8)	**O7 - C17**	1,226 (8)
O4 - C14	1,353 (8)	**O8 - C30**	1,344 (8)
N1 - C10	1,276 (8)	**C17 - C18**	1,525 (9)
N1 - C2	1,466 (8)	**C18 - C19**	1,541 (10)
C1 - C2	1,539 (9)	**C19 - C20**	1,497 (10)
C2 - C3	1,537 (10)	**C20 - C25**	1,346 (12)
C3 - C4	1,488 (10)	**C20 - C21**	1,385 (13)
C4 - C9	1,355 (11)	**C21 - C22**	1,359 (15)
C4 - C5	1,368 (12)	**C22 - C23**	1,356 (15)
C5 - C6	1,358 (13)	**C23 - C24**	1,383 (15)
C6 - C7	1,338 (16)	**C24 - C25**	1,383 (13)
C7 - C8	1,362 (15)	**C26 - C27**	1,430 (8)
C8 - C9	1,380 (13)	**C27 - C28**	1,406 (8)
C10 - C11	1,435 (9)	**C27 - C32**	1,419 (8)
C11 - C12	1,402 (9)	**C28 - C29**	1,371 (9)
C11 - C16	1,430 (10)	**C29 - C30**	1,401 (10)
C12 - C13	1,378 (9)	**C30 - C31**	1,379 (9)
C13 - C14	1,397 (10)	**C31 - C32**	1,392 (8)
C14 - C15	1,383 (10)		
C15 - C16	1,397 (9)		

Tablo A 1.2 DB1 kompleksine ait bağ açıları (°).

Bağ Açıları			
O1 - Cu1 - O1w	90,71 (18)	**O1 - Cu1 – O2**	174,4 (2)
O1 - Cu1 - O2w	86,8 (2)	**O1 - Cu1 - O3w**	82,1 (2)
O1 - Cu1 - N1	83,81 (18)	**O1w - Cu1 - O2**	90,27 (18)
O1w - Cu1 - O2w	79,0 (2)	**O1w - Cu1 - O3w**	85,94 (17)
O1w - Cu1 - N1	173,87 (19)	**O2 - Cu1 - O2w**	98,8 (2)
Cu2 - O5 - C17	115,6 (4)	**O2 - Cu1 - O3w**	92,5 (2)
Cu2 - O6 - C32	126,2 (3)	**O2 - Cu1 - N1**	94,94 (19)
O2w - Cu1 - O3w	161,18 (19)	**O2w - Cu1 - N1**	103,3 (2)
O3w - Cu1 - N1	90,6 (2)	**O6 - Cu2 - N2**	94,97 (17)
O4w - Cu2 - O6	90,07 (19)	**O4w - Cu2 - N2**	170,2 (2)
O5 - Cu2 - O5w	88,41 (19)	**O5 - Cu2 - O6**	170,7 (2)
Cu1- N1 - C10	125,1 (4)	**O5 - Cu2 - N2**	83,76 (18)
Cu1 - N1 - C2	114,4 (4)	**O4w - Cu2 - O5**	89,9 (2)
C2 - N1 - C10	120,1 (5)	**O4w - Cu2 - O5w**	86,99 (19)
C18 - N2 - C26	120,6 (5)	**O5w - Cu2 - N2**	100,3 (2)
Cu2 - N2 - C26	124,9 (4)	**O5w - Cu2 - O6**	100,9 (2)
Cu2 - N2 - C18	113,6 (4)	**Cu1 - O1 - C1**	115,4 (4)
O1 - C1 - O3	124,1 (7)	**Cu1 - O2 - C16**	126,4 (4)
O3 - C1 - C2	117,7 (6)	**C1 - C2 - C3**	108,1 (6)
N1 - C2 - C3	111,1 (6)	**N1 - C2 - C1**	107,1 (5)
C3 - C4 - C9	120,1 (7)	**C3 - C4 - C5**	122,1 (7)
C4 - C5 - C6	120,5 (9)	**C5 - C6 - C7**	122,7 (10)
C6 - C7 - C8	117,2 (10)	**C7 - C8 - C9**	121,3 (9)
C4 - C9 - C8	120,4 (8)	**N1 - C10 - C11**	126,3 (6)
C10 - C11 - C16	122,7 (6)	**C12 - C11 - C16**	119,2 (6)
C10 - C11 - C12	118,0 (6)	**C11 - C12 - C13**	121,9 (6)
C12 - C13 - C14	118,4 (6)	**C13 - C14 - C15**	121,3 (6)
O4 - C14 - C15	121,8 (6)	**O4 - C14 - C13**	116,9 (6)
C14 - C15 - C16	121,1 (6)	**O2 - C16 - C15**	118,2 (6)
C11 - C16 - C15	118,0 (6)	**O7 - C17 - C18**	119,5 (6)
O2 - C16 - C11	123,8 (6)	**O5 - C17 - O7**	124,0 (6)
O5 - C17 - C18	116,5 (5)	**C17 - C18 - C19**	108,6 (6)
N2 - C18 - C17	109,3 (5)	**N2 - C18 - C19**	110,7 (5)
C18 - C19 - C20	114,3 (6)	**C19 - C20 - C25**	122,4 (7)

Tablo A 1.2 DB1 kompleksine ait bağ açıları (°) (devamı).

C21 - C20 - C25	118,8 (7)	**C19 - C20 - C21**	118,7 (7)
C20 - C21 - C22	120,6 (9)	**C21 - C22 - C23**	120,9 (10)
C22 - C23 - C24	119,1 (10)	**C23 - C24 - C25**	119,5 (9)
C20 - C25 - C24	121,1 (8)	**N2 - C26 - C27**	126,1 (5)
C28 - C27 - C32	118,5 (5)	**C26 - C27 - C32**	123,6 (5)
C26 - C27 - C28	117,9 (5)	**C27 - C28 - C29**	122,3 (6)
C28 - C29 - C30	119,0 (6)	**O8 - C30 - C29**	116,9 (6)
C29 - C30 - C31	119,7 (6)	**O8 - C30 - C31**	123,5 (6)
C30 - C31 - C32	122,3 (6)	**O6 - C32 - C31**	118,5 (5)
C27 - C32 - C31	118,2 (5)	**O6 - C32 - C27**	123,3 (5)

Tablo A 1.3 DB1 kompleksine ait torsiyon açıları (°).

Torsiyon Açıları			
O1w - Cu1 - O1 - C1	-176,0 (6)	**O2w - Cu1 - O1 - C1**	105,0 (6)
O3w - Cu1 - O1 - C1	-90,3 (6)	**N1 - Cu1 - O1 - C1**	1,2 (6)
O1w - Cu1 - O2 - C16	168,2 (6)	**O2w - Cu1 - O2 - C16**	-112,9 (6)
O3w - Cu1 - O2 - C16	82,2 (6)	**O1 - Cu1 - N1 - C2**	5,7 (5)
N1 - Cu1 - O2 - C16	-8,6 (6)	**O1 - Cu1 - N1 - C10**	-166,9 (6)
O2 - Cu1 - N1 - C2	-179,8 (5)	**O2 - Cu1 - N1 - C10**	7,6 (6)
O2w - Cu1 - N1 - C2	-79,5 (5)	**O2w - Cu - N1 - C10**	107,9 (6)
O3w - Cu1 - N1 - C2	87,7 (5)	**O3w - Cu - N1 - C10**	-84,9 (6)
N2 - Cu2 - O6 - C32	-7,4 (6)	**O5 - Cu2 - N2 - C18**	9,8 (5)
O5 - Cu2 - N2 - C26	-159,9 (6)	**O5w - Cu2 - N2 - C18**	-77,5 (5)
O5w - Cu2 - N2 - C26	112,9 (5)	**O6 - Cu2 - N2 - C18**	-179,5 (5)
O6 - Cu2 - N2 - C26	10,8 (6)	**O5w - Cu2 - O6 - C32**	-108,9 (5)
O5w - Cu2 - O5 - C17	95,3 (6)	**N2 - Cu2 - O5 - C17**	-5,2 (6)
O4w - Cu2 - O5 - C17	-177,7 (6)	**O4w - Cu2 - O6 - C32**	164,1 (6)
Cu1 - O1 - C1 - O3	172,2 (6)	**Cu1 - O1 - C1 - C2**	-7,8 (9)
Cu1 - O2 - C16 - C11	8,6 (10)	**Cu1 - O2 - C16 - C15**	-172,8 (5)
Cu2 - O5 - C17 - O7	-178,5 (7)	**Cu2 - O5 - C17 - C18**	-0,5 (9)
Cu2 - O6 - C32 - C27	3,4 (9)	**Cu2 - O6 - C32 - C31**	-175,5 (5)
Cu1 - N1 - C2 - C3	107,7 (5)	**C10 - N1 - C2 - C1**	162,8 (6)
Cu1 - N1 - C2 - C1	-10,2 (7)	**Cu1 - N1 - C10 - C11**	-6,8 (10)
C2 - N1 - C10 - C11	-179,0 (6)	**C10 - N1 - C2 - C3**	-79,3 (8)

Tablo A 1.3 DB1 kompleksine ait torsiyon açıları (°) (devamı).

Cu2 - N2 - C18 - C17	-12,0 (7)	**Cu2 - N2 - C18 - C19**	107,6 (5)
C26 - N2 - C18 - C17	158,2 (6)	**C26 - N2 - C18 - C19**	-82,3 (7)
Cu2 - N2 - C26 - C27	-10,5 (9)	**C18 - N2 - C26 - C27**	-179,5 (6)
O1 - C1 - C2 - C3	-108,0 (8)	**O3 - C1 - C2 - N1**	-168,3 (7)
O1 - C1 - C2 - N1	11,8 (9)	**O3 - C1 - C2 - C3**	72,0 (9)
C1 - C2 - C3 - C4	-172,4 (6)	**N1- C2 - C3 - C4**	70,4 (8)
C2 - C3 - C4 - C9	-109,0 (8)	**C2 - C3 - C4 - C5**	69,7 (10)
C3 - C4 - C9 - C8	179,9 (8)	**C3 - C4 - C5 - C6**	-179,4 (9)
C9 - C4 - C5 - C6	-0,7 (14)	**C5 - C4 - C9 - C8**	1,2 (13)
C4 - C5 - C6 - C7	0,6 (17)	**C5 - C6 - C7 - C8**	-0,8 (17)
C6 - C7 - C8 - C9	1,3 (15)	**C7 - C8 - C9 - C4**	-1,5 (14)
N1 - C10 - C11 - C12	-176,5 (6)	**N1 - C10 - C11 - C16**	4,1 (11)
C12 - C11 - C16 - O2	175,8 (6)	**C12 - C11 - C16 - C15**	-2,9 (10)
C10 - C11 - C12 - C13	-178,9 (7)	**C16 - C11 - C12 - C13**	0,5 (10)
C10 - C11 - C16 - O2	-4,9 (11)	**C10 - C11 - C16 - C15**	176,4 (6)
C11 - C12 - C13 - C14	3,0 (11)	**C12 - C13 - C14 - O4**	176,1 (7)
C12 - C1 - C14 - C15	-4,1 (11)	**O4 - C14 - C15 - C16**	-178,6 (7)
C13 - C14 - C15 - C16	1,7 (11)	**C14 - C15 - C16 - O2**	-176,9 (7)
C14 - C15 - C16 - C11	1,9 (11)	**O5 - C17 - C18 - N2**	8,1 (10)
O5 - C17 - C18 - C19	-112,7 (8)	**O7 - C17 - C18 - N2**	-173,8 (8)
O7 - C17 - C18 - C19	65,4 (10)	**N2 - C18 - C19 - C20**	66,6 (7)
C17 - C18 - C19 - C20	-173,4 (6)	**C18 - C19 - C20 - C21**	83,2 (9)
C18 - C19 - C20 - C25	-92,5 (9)	**C19 - C20 - C21 - C22**	-176,1 (9)
C2 - C20 - C21 - C22	-0,2 (14)	**C19 - C20 - C25 - C24**	176,4 (8)
C21 - C20 - C25 - C24	0,8 (13)	**C20 - C21 - C22 - C23**	1,2 (17)
C21 - C2 - C23 - C24	-2,6 (18)	**C22 - C23 - C24 - C25**	3,1 (16)
C23 - C24 - C25 - C20	-2,2 (14)	**N2 - C26 - C27 - C28**	-179,3 (6)
N2 - C26 - C27 - C32	3,6 (11)	**C26 - C27 - C28 - C29**	-178,3 (7)
C32 - C27 - C28 - C29	-1,1 (10)	**C26 - C27 - C32 - O6**	0,4 (10)
C26 - C27 - C32 - C31	179,3 (6)	**C28 - C27 - C32 - O6**	-176,7 (6)
C28 - C27 - C32 - C31	2,2 (9)	**C27 - C28 - C29 - C30**	-0,2 (11)
C28 - C29 - C30 - O8	-178,2 (7)	**C28 - C29 - C30 - C31**	0,2 (11)
O8 - C30 - C31 - C32	179,3 (7)	**C29 - C30 - C31 - C32**	1,0 (12)
C30 - C31 - C32 - O6	176,7 (7)	**C30 - C31 - C32 - C27**	-2,2 (10)

Tablo A 1.4 DB2 kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - O2	1,927 (4)	**Cu1 - O3**	1,890 (5)
Cu1 - N1	1,920 (5)	**Cu1 - N2**	1,986 (6)
O1 - C1	1,250 (8)	**O2 - C1**	1,256 (8)
O3 - C13	1,330 (9)	**O4 - C11**	1,369 (8)
N1 - C7	1,287 (10)	**N1 - C2**	1,429 (9)
N2 - C14	1,335 (10)	**N2 - C18**	1,340 (9)
C1 - C2	1,527 (10)	**C2 - C3**	1,561 (10)
C3 - C5	1,529 (13)	**C3 - C6**	1,525 (11)
C3 - C4	1,550 (11)	**C7 - C8**	1,490 (10)
C8 - C9	1,407 (10)	**C8 - C13**	1,431 (11)
C9 - C10	1,373 (9)	**C10 - C11**	1,376 (13)
C11 - C12	1,341 (11)	**C12 - C13**	1,404 (9)
C14 - C15	1,376 (10)	**C15 - C16**	1,355 (10)
C16 - C16^{i}	1,511 (9)	**C16 - C17**	1,454 (10)
C17 - C18	1,376 (12)		

Tablo A 1.5 DB2 kompleksine ait bağ açıları (°).

Bağ Açıları			
O2 - Cu1 - O3	175,7 (2)	**O2 - Cu1 - N1**	82,3 (2)
O2 - Cu1 - N2	92,8 (2)	**O3 - Cu1 - N1**	93,6 (2)
O3 - Cu1 - N2	91,4 (2)	**N1 - Cu1 - N2**	175,1 (3)
Cu1 - O2 - C1	115,9 (4)	**Cu1 - O3 - C13**	125,2 (4)
Cu1 - N1 - C7	123,6 (5)	**C2 - N1 - C7**	120,5 (6)
Cu1 - N1 - C2	114,7 (4)	**Cu1 - N2 - C14**	120,9 (5)
C14 - N2 - C18	116,4 (6)	**Cu1 - N2 - C18**	122,7 (5)
O1 - C1 - O2	124,1 (7)	**O2 - C1 - C2**	117,2 (6)
O1 - C1 - C2	118,7 (7)	**N1 - C2 - C3**	110,5 (5)
C1 - C2 - C3	111,6 (6)	**N1 - C2 - C1**	105,3 (5)
C2 - C3 - C4	110,2 (6)	**C2 - C3 - C6**	108,6 (6)
C4 - C3 - C5	110,4 (7)	**C2 - C3 - C5**	111,5 (7)
C5 - C3 - C6	109,9 (7)	**C4 - C3 - C6**	106,2 (7)
N1 - C7 - C8	125,2 (7)	**C7 - C8 - C9**	118,4 (7)
C9 - C8 - C13	120,3 (6)	**C7 - C8 - C13**	121,3 (6)
C8 - C9 - C10	119,4 (7)	**C9 - C10 - C11**	119,3 (7)
O4 - C11 - C12	121,1 (8)	**C10 - C11 - C12**	123,5 (6)
O4 - C11 - C10	115,2 (7)	**C11 - C12 - C13**	120,0 (7)
O3 - C11 - C12	119,0 (7)	**C8 - C13 - C12**	117,4 (6)
O3 - C13 - C8	123,6 (6)	**N2 - C14 - C15**	124,9 (7)
C14 - C15 - C16	119,6 (7)	**C15 - C16 - C17**	117,2 (6)
C15 - C16 - C16^{i}	121,9 (7)	**C16^{i} - C16 - C17**	120,9 (7)
C16 - C17 - C18	118,0 (6)	**N2 - C18 - C17**	123,9 (6)

Tablo A 1.6 DB2 kompleksine ait torsiyon açıları (°).

Torsiyon Açıları			
N1 - Cu1 - O2 - C1	3,5 (5)	**N2 - Cu1 - O2 - C1**	-176,9 (5)
N1 - Cu1 - O3 - C13	28,1 (5)	**N2 - Cu1 - O3 - C13**	-151,4 (5)
O2 - Cu1 - N1 - C2	-16,1 (4)	**O2 - Cu1 - N1 - C7**	151,7 (5)
O3 - Cu1 - N1 - C2	165,0 (4)	**O3 - Cu1 - N1 - C7**	-27,2 (5)
O2 - Cu1 - N2 - C14	-165,1 (5)	**O2 - Cu1 - N2 - C18**	15,6 (6)
O3 - Cu1 - N2 - C14	13,9 (5)	**O3 - Cu1 - N2 - C18**	-165,5 (6)
Cu1 - O2 - C1 - O1	-172,5 (6)	**Cu1 - O2 - C1 - C2**	9,2 (8)
Cu1 - O3 - C13 - C8	-17,9 (9)	**Cu1 - O3 - C13 - C12**	163,0 (4)
Cu1 - N1 - C2 - C1	22,8 (6)	**Cu1 - N1 - C2 - C3**	-97,8 (5)
C7 - N1 - C2 - C1	-145,4 (6)	**C7 - N1 - C2 - C3**	94,0 (7)
Cu1 - N1 - C7 - C8	16,7 (9)	**Cu2 - N1 - C7 - C8**	-176,2 (6)
Cu1 - N2 - C14 - C15	-177,4 (5)	**C18 - N2 - C14 - C15**	2,0 (10)
Cu1 - N2 - C18 - C17	179,2 (6)	**C14 - N2 - C18 - C17**	-0,2 (11)
O1 - C1 - C2 - N1	160,9 (6)	**O1 - C1 - C2 - C3**	-79,2 (8)
O2 - C1 - C2 - N1	-20,6 (8)	**O2 - C1 - C2 - C3**	99,2 (7)
N1- C2 - C3 - C4	-175,2 (6)	**N1- C2 - C3 - C5**	61,9 (7)
N1- C2 - C3 - C6	-59,3 (8)	**C1 - C2 - C3 - C4**	68,1 (8)
C1 - C2 - C3 - C5	-54,8 (7)	**C1 - C2 - C3 - C6**	-176,0 (6)
N1 - C7 - C8 - C9	-175,6 (7)	**N1 - C7 - C8 - C13**	2,9 (11)
C7 - C8 - C9 - C10	-178,7 (7)	**C13 - C8 - C9 - C10**	2,8 (12)
C7 - C8 - C13 - O3	-2,5 (11)	**C7 - C8 - C13 - C12**	176,6 (6)
C9 - C8 - C13 - O3	175,9 (7)	**C9 - C8 - C13 - C12**	-4,9 (10)
C8 - C9 - C10 - C11	1,2 (12)	**C9 - C10 - C11 - O4**	-179,0 (7)
C9 - C10 - C11 - C12	-3,1 (13)	**O4 - C11 - C12 - C13**	176,5 (6)
C10 - C11 - C12 - C13	0,8 (12)	**C11 - C12 - C13 - O3**	-177,7 (6)
C11 - C12 - C13 - C8	3,2 (9)	**N2 - C14 - C15 - C16**	-2,1 (10)
C14 - C15 - C16 - C17	0,4 (9)	**C14 - C15 - C16 - C16^{i}**	-179,3 (6)
C15 - C16 - C17 - C18	1,2 (10)	**C16^{i} - C16 - C17 - C18**	-179,2 (7)
C15 - C16 - C16^{i} - C15^{i}	0,5 (9)	**C15 - C16 - C16^{i} - C17^{i}**	-179,2 (6)
C17 - C16 - C16^{i} - C15^{i}	-179,1 (6)	**C17 - C16 - C16^{i} - C17^{i}**	1,2 (9)
C16 - C17 - C18 - N2	-1,3 (12)		

Tablo A 1.7 DB3 kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - O1	1,938 (2)	**Cu1 - O2**	1,865 (2)
Cu1 - O3	1,936 (3)	**Cu1 - N1**	1,919 (3)
O1 - C9	1,444 (3)	**O2 - C1**	1,305 (4)
O3 - C22	1,269 (5)	**O4 - C22**	1,244 (5)
N1 - C8	1,466 (4)	**N1 - C7**	1,294 (4)
C1 - C2	1,404 (5)	**C1 - C6**	1,420 (5)
C2 - C3	1,371 (6)	**C3 - C4**	1,375 (7)
C4 - C5	1,374 (5)	**C5 - C6**	1,400 (5)
C6 - C7	1,438 (5)	**C8 - C9**	1,561 (4)
C8 - C24	1,561 (5)	**C9 - C16**	1,529 (5)
C9 - C10	1,524 (5)	**C10 - C11**	1,388 (5)
C10 - C15	1,378 (5)	**C11 - C12**	1,387 (5)
C12 - C13	1,365 (7)	**C13 - C14**	1,365 (6)
C14 - C15	1,389 (5)	**C16 - C21**	1,361 (5)
C16 - C17	1,371 (5)	**C17 - C18**	1,374 (6)
C18 - C19	1,332 (10)	**C19 - C20**	1,366 (9)
C20 - C21	1,381 (8)	**C22 - C23**	1,512 (6)
C24 - C26	1,544 (5)	**C24 - C27**	1,522 (5)
C24 - C25	1,532 (5)		

Tablo A 1.8 DB3 kompleksine ait bağ açıları (°).

Bağ Açıları			
O2 - Cu1 - O3	175,7 (2)	**O2 - Cu1 - N1**	82,3 (2)
O2 - Cu1 - N2	92,8 (2)	**O3 - Cu1 - N1**	93,6 (2)
O3 - Cu1 - N2	91,3 (2)	**N1 - Cu1 - N2**	175,1 (3)
Cu1 - O2 - C1	115,9 (4)	**Cu1 - O3 - C13**	125,2 (4)
Cu1 - N1 - C7	123,6 (5)	**C2 - N1 - C7**	120,5 (6)
Cu1 - N1 - C2	114,7 (4)	**Cu1 - N2 - C14**	120,9 (5)
C14 - N2 - C18	116,4 (6)	**Cu1 - N2 - C18**	122,7 (5)
O1 - C1 - O2	124,1 (7)	**O2 - C1 - C2**	117,2 (6)
O1 - C1 - C2	118,7 (7)	**N1 - C2 - C3**	110,5 (5)
C1 - C2 - C3	111,6 (6)	**N1 - C2 - C1**	105,3 (5)
C2 - C3 - C4	110,2 (6)	**C2 - C3 - C6**	108,6 (6)
C4 - C3 - C5	110,4 (7)	**C2 - C3 - C5**	111,5 (7)
C5 - C3 - C6	109,9 (7)	**C4 - C3 - C6**	106,2 (7)
N1 - C7 - C8	125,2 (7)	**C7 - C8 - C9**	118,4 (7)
C9 - C8 - C13	120,3 (6)	**C7 - C8 - C13**	121,3 (6)
C8 - C9 - C10	119,4 (7)	**C9 - C10 - C11**	119,3 (7)
O4 - C11 - C12	121,1 (8)	**C10 - C11 - C12**	123,5 (6)
O4 - C11 - C10	115,2 (7)	**C11 - C12 - C13**	120,0 (7)
O3 - C11 - C12	119,0 (7)	**C8 - C13 - C12**	117,4 (6)
O3 - C13 - C8	123,6 (6)	**N2 - C14 - C15**	124,9 (7)
C14 - C15 - C16	119,6 (7)	**C15 - C16 - C17**	117,2 (6)
C15 - C16 - C16^{i}	121,9 (7)	**C16^{i} - C16 - C17**	120,9 (7)
C16 - C17 - C18	118,0 (6)	**N2 - C18 - C17**	123,9 (6)

Tablo A 1.9 DB3 kompleksine ait torsiyon açıları (°).

Torsiyon Açıları			
O3 - Cu1 - O1 - C9	145,6 (2)	**N1 - Cu1 - O1 - C9**	-27,2 (2)
O3 - Cu1 - O2 - C1	-156,7 (3)	**N1 - Cu1 - O2 - C1**	16,4 (3)
O1 - Cu1 - O3 - C22	-18,8 (3)	**O2 - Cu1 - O3 - C22**	165,2 (3)
O1 - Cu1 - N1 - C7	165,9 (3)	**O1 - Cu1 - N1 - C8**	-5,4 (2)
O2 - Cu1 - N1 - C7	-18,4 (3)	**O2 - Cu1 - N1 - C8**	170,3 (2)
Cu1 - O1 - C9 - C10	175,4 (2)	**Cu1 - O1 - C9 - C8**	50,7 (3)
Cu1 - O1 - C9 - C16	-66,8 (3)	**Cu1 - O2 - C1 - C2**	171,0 (2)
Cu1 - O2 - C1 - C6	-8,1 (5)	**Cu1 - O3 - C22 - O4**	17,9 (5)
Cu1 - O3 - C22 - C23	-164,0 (3)	**Cu1 - N1 - C7 - C6**	12,5 (5)
C8 - N1 - C7 - C6	-176,7 (3)	**Cu1 - N1 - C8 - C9**	33,0 (3)
Cu1 - N1 - C8 - C24	-97,2 (3)	**C7 - N1 - C8 - C9**	-138,5 (3)
C7 - N1 - C8 - C24	91,4 (4)	**O2 - C1 - C2 - C3**	-178,4 (3)
C6 - C1 - C2 - C3	0,7 (5)	**O2 - C1 - C6 - C5**	178,2 (3)
O2 - C1 - C6 - C7	-4,2 (6)	**C2 - C1 - C6 - C5**	-0,9 (5)
C2 - C1 - C6 - C7	176,7 (3)	**C1 - C2 - C3 - C4**	0,3 (6)
C2 - C3 - C4 - C5	-1,1 (6)	**C3 - C4 - C5 - C6**	0,9 (6)
C4 - C5 - C6 - C1	0,2 (5)	**C4 - C5 - C6 - C7**	-177,6 (4)
C1 - C6 - C7 - N1	1,5 (6)	**C5 - C6 - C7 - N1**	179,1 (3)
N1 - C8 - C9 - O1	-51,5 (3)	**N1 - C8 - C9 - C10**	-171,4 (3)
N1 - C8 - C9 - C16	65,1 (3)	**C24 - C8 - C9 - O1**	72,6 (4)
C24 - C8 - C9 - C10	-47,3 (4)	**C24 - C8 - C9 - C16**	-170,8 (3)
N1 - C8 - C24 - C25	-174,3 (3)	**N1 - C8 - C24 - C26**	-59,4 (4)
N1 - C8 - C24 - C27	61,7 (4)	**C9 - C8 - C24 - C25**	65,6 (4)
C9 - C8 - C24 - C26	-179,4 (3)	**C9 - C8 - C24 - C27**	-58,4 (4)
O1 - C9 - C10 - C11	-10,0 (4)	**O1 - C9 - C10 - C15**	167,9 (3)
C8 - C9 - C10 - C11	106,4 (4)	**C8 - C9 - C10 - C15**	-75,7 (4)
C16 - C9 - C10 - C11	-128,7 (3)	**C16 - C9 - C10 - C15**	49,2 (4)
O1 - C9 - C16 - C17	-43,9 (4)	**O1 - C9 - C16 - C21**	140,2 (3)
C8 - C9 - C16 - C17	-156,6 (3)	**C8 - C9 - C16 - C21**	27,5 (4)
C10 - C9 - C16 - C17	74,9 (4)	**C10 - C9 - C16 - C21**	-101,0 (4)
C9 - C10 - C11 - C12	178,8 (3)	**C15 - C10 - C11 - C12**	0,9 (5)
C9 - C10 - C15 - C14	-178,5 (3)	**C11 - C10 - C15 - C14**	-0,6 (5)
C10 - C11 - C12 - C13	-0,9 (6)	**C11 - C12 - C13 - C14**	0,6 (6)

Tablo A 1.9 DB3 kompleksine ait torsiyon açıları (°) (devamı).

C12 - C13 - C14 - C15	-0,3 (6)	**C13 - C14 - C15 - C10**	0,3 (5)
C9 - C16 - C17 - C18	-178,7 (4)	**C21 - C16 - C17 - C18**	-2,5 (6)
C9 - C16 - C21 - C20	176,5 (4)	**C17 - C16 - C21 - C20**	0,5 (6)
C16 - C17 - C18 - C19	1,7 (8)	**C17 - C18 - C19 - C20**	1,1 (10)
C18 - C19 - C20 - C21	-3,1 (9)	**C19 - C20 - C21 - C16**	2,3 (8)

Tablo A 1.10 DB4 kompleksine ait bağ uzunlukları (Å).

Bağ Uzunlukları			
Cu1 - O1	2,707 (4)	**Cu1 - O1w**	1,975 (4)
Cu1 - O2w	2,589 (3)	**Cu1 - O2**	1,986 (4)
Cu1 - O3	1,916 (4)	**Cu1 - N1**	1,937 (4)
Cu2 - O6	1,956 (4)	**Cu2 - O7**	1,922 (4)
N1 - C7	1,288 (7)	**Cu2 - N2**	1,918 (4)
N1 - C6	1,481 (7)	**Cu2 - O3w**	1,943 (4)
N2 - C19	1,485 (7)	**Cu2 - O4w**	2,532 (4)
N2 - C20	1,287 (7)	**O1 - C5**	1,256 (7)
C1 - C2	1,532 (10)	**O2 - C5**	1,255 (6)
C2 - C6	1,564 (8)	**O3 - C13**	1,319 (7)
C2 - C3A	1,56 (2)	**O4 - C11**	1,336 (8)
C2 - C3B	1,581 (15)	**C3A - C4A**	1,51 (3)
C3B - C4B	1,51 (2)	**C5 - C6**	1,547 (8)
C7 - C8	1,415 (8)	**C8 - C9**	1,415 (9)
O5 - C18	1,253 (8)	**C8 - C13**	1,435 (7)
O6 - C18	1,263 (7)	**C9 - C10**	1,359 (9)
O7 - C26	1,331 (7)	**C10 - C11**	1,410 (8)
O8 - C24	1,358 (7)	**C11 - C12**	1,380 (9)
C12 - C13	1,421 (8)	**C14 - C15**	1,536 (9)
C15 - C16	1,500 (9)	**C15 - C19**	1,547 (8)
C16 - C17	1,519 (11)	**C18 - C19**	1,527 (8)
C20 - C21	1,440 (8)	**C21 - C22**	1,410 (9)
C21 - C26	1,428 (8)	**C22 - C23**	1,347 (9)
C23 - C24	1,393 (8)	**C24 - C25**	1,392 (9)
C25 - C26	1,390 (8)		

Tablo A 1.11 DB4 kompleksine ait bağ açıları (°).

Bağ Açıları			
O1 - Cu1 - O1w	78,50 (13)	**O1 - Cu1 - O2w**	160,05 (10)
O1 - Cu1 - O2	89,13 (14)	**O1 - Cu1 - O3**	93,44 (14)
O1 - Cu1 - N1	105,20 (15)	**O1w - Cu1 - O2w**	83,74 (12)
O1w - Cu1 - O2	93,47 (15)	**O1w - Cu1 - O3**	89,92 (16)
Cu2 - O6 - C18	114,2 (4)	**O1w - Cu1 - N1**	175,36 (17)
Cu2 - O7 - C26	124,3 (3)	**O2 - Cu1 - O2w**	82,90 (12)
O2w - Cu1 - O3	95,57 (13)	**O2w - Cu1 - N1**	92,15 (14)
O2 - Cu1 - O3	176,10 (16)	**O2 - Cu1- N1**	83,87 (17)
O3 - Cu1 - N1	92,62 (17)	**O3w - Cu2 - N2**	178,87 (18)
O4w - Cu2 - O6	90,75 (15)	**O4w - Cu2 - O7**	92,59 (14)
O4w - Cu2 - N2	88,99 (15)	**O3w - Cu2 - O4w**	90,78 (13)
Cu1 - N1 - C6	112,7 (3)	**O3w - Cu2 - O6**	94,20 (16)
Cu1 - N1 - C7	124,4 (4)	**O3w - Cu2 - O7**	87,58 (16)
C6 - N1 - C7	121,0 (5)	**O7 - Cu2 - N2**	93,53 (17)
Cu2 - N2 - C19	113,9 (3)	**O6 - Cu2 - O7**	176,19 (16)
Cu2 - N2 - C20	122,6 (4)	**O6 - Cu2 - N2**	84,70 (17)
C19 - N2 - C20	119,8 (5)	**Cu1 - O1 - C5**	109,8 (3)
C3A - C2 - C6	118,0 (10)	**Cu1 - O2 - C5**	113,5 (4)
C1 - C2 - C3B	107,3 (7)	**Cu1 - O3 - C13**	125,3 (3)
C3B - C2 - C6	103,8 (7)	**C1 - C2 - C6**	113,0 (6)
C1 - C2 - C3A	118,7 (9)	**C2 - C3A - C4A**	103,9 (16)
C2 - C3B - C4B	109,8 (12)	**O2 - C5 - C6**	117,1 (5)
O1 - C5 - O2	124,9 (5)	**O1 - C5 - C6**	118,0 (5)
N1 - C6 - C2	109,9 (5)	**C2 - C6 - C5**	108,3 (5)
N1 - C6 - C5	105,8 (4)	**N1 - C7 - C8**	125,2 (5)
C9 - C8 - C13	118,8 (5)	**C7 - C8 - C13**	123,3 (5)

Tablo A 1.11 DB4 kompleksine ait bağ açıları (°) (devamı).

C7 - C8 - C9	117,8 (5)	**C8 - C9 - C10**	123,5 (5)
C9 - C10 - C11	118,5 (6)	**O4 - C11 - C10**	122,1 (5)
O4 - C11 - C12	118,1 (5)	**C10 - C11 - C12**	119,8 (6)
C11 - C12 - C13	123,2 (5)	**O3 - C13 - C12**	120,1 (5)
C8 - C13 - C12	116,2 (5)	**O3 - C13 - C8**	123,7 (5)
C14 - C15 - C16	112,0 (6)	**C16 - C15 - C19**	113,1 (5)
C14 - C15 - C19	110,9 (5)	**C15 - C16 - C17**	115,7 (6)
O5 - C18 - O6	123,7 (6)	**O5 - C18 - C19**	116,7 (5)
O6 - C18 - C19	119,6 (5)	**N2 - C19 - C15**	113,4 (4)
C15 - C19 - C18	110,7 (5)	**N2 - C19 - C18**	106,8 (4)
N2 - C20 - C21	126,1 (5)	**C20 - C21 - C22**	118,9 (5)
C20 - C21 - C26	123,1 (5)	**C22 - C21 - C26**	118,1 (5)
C21 - C22 - C23	123,9 (6)	**C22 - C23 - C24**	118,2 (6)
C23 - C24 - C25	120,1 (5)	**O8 - C24 - C25**	118,0 (5)
O8 - C24 - C23	121,8 (5)	**C24 - C25 - C26**	122,4 (5)
O7 - C26 - C21	122,9 (5)	**O7 - C26 - C25**	119,8 (5)
C21 - C26 - C25	117,3 (5)		

Tablo A 1.12 DB4 kompleksine ait torsiyon açıları (°).

Torsiyon Açıları			
O1w - Cu1 - O1 - C5	-80,7 (3)	**O2 - Cu1 - O1 - C5**	-174,4 (3)
O3 - Cu1 - O1 - C5	8,6 (4)	**N1 - Cu1 - O1 - C5**	102,2 (4)
O1 - Cu1 - O2 - C5	-112,4 (4)	**O1w - Cu1 - O2 - C5**	169,2 (4)
O2w - Cu1 - O2 - C5	85,9 (4)	**O1 - Cu1 - O3 - C13**	127,8 (4)
O1w - Cu1 - O3 - C13	-153,7 (4)	**O2w - Cu1 - O3 - C13**	-70,0 (4)
O1 - Cu1 - N1 - C6	76,8 (3)	**O1 - Cu1 - N1 - C7**	-119,0 (5)
O2w - Cu1 - N1 - C6	-93,2 (3)	**O2w - Cu1 - N1 - C7**	71,0 (5)
O6 - Cu2 - N2 - C20	155,2 (5)	**O7 - Cu2 - N2 - C19**	173,5 (3)
O7 - Cu2 - N2 - C20	-28,2 (5)	**O4w - Cu2 - O7 - C26**	-62,3 (4)
N2 - Cu2 - O7 - C26	26,8 (4)	**O4w - Cu2 - N2 - C19**	-94,0 (3)
O3w - Cu2 - O6 - C18	176,7 (4)	**O4w - Cu2 - O6 - C18**	85,9 (4)
N2 - Cu2 - O6 - C18	-3,1 (4)	**O3w - Cu2 - O7 - C26**	-153,0 (4)
O4w - Cu2 - N2 - C20	64,3 (5)	**O6 - Cu2 - N2 - C19**	-3,1 (3)
Cu1 - O1 - C5 - O2	101,2 (6)	**Cu1 - O1 - C5 - C6**	-80,9 (5)
Cu1 - O2 - C5 - O1	-159,2 (5)	**Cu1 - O2 - C5 - C6**	22,9 (6)
Cu1 - O3 - C13 - C12	165,2 (4)	**Cu1 - O3 - C13 - C8**	-13,5 (7)
Cu2 - O6 - C18 - O5	-174,3 (5)	**Cu2 - O6 - C18 - C19**	8,7 (7)
Cu2 - O7 - C26 - C21	-16,4 (7)	**Cu2 - O7 - C26 - C25**	161,9 (4)
C7 - N1 - C6 - C2	101,0 (6)	**C7 - N1 - C6 - C5**	-142,3 (5)
Cu1 - N1 - C6 - C2	-94,3 (4)	**Cu1 - N1 - C6 - C5**	22,5 (5)
C6 - N1 - C7 - C8	-178,9 (5)	**Cu1 - N1 - C7 - C8**	18,1 (8)
C19 - N2 - C20 - C21	177,2 (5)	**C20 - N2 - C19 - C15**	86,4 (6)
Cu2 - N2 - C19 - C15	-114,7 (4)	**Cu2 - N2 - C19 - C18**	7,5 (5)
C20 - N2 - C19 - C18	-151,5 (5)	**Cu2 - N2 - C20 - C21**	20,2 (8)
C6 - C2 - C3B - C4B	170,1 (10)	**C1 - C2 - C3B - C4B**	-70,0 (12)
C3B - C2 - C6 - N1	-81,3 (8)	**C1 - C2 - C6 - N1**	162,9 (5)
C1 - C2 - C6 - C5	47,8 (6)	**C3B - C2 - C6 - C5**	163,6 (7)
O2 - C5 - C6 - N1	-30,1 (7)	**O1 - C5 - C6 - N1**	151,9 (5)
O1 - C5 - C6 - C2	-90,4 (6)	**O2 - C5 - C6 - C2**	87, (6)
N1 - C7 - C8 - C9	179,4 (5)	**N1 - C7 - C8 - C13**	-0,6 (9)
C9 - C8 - C13 - O3	177,9 (5)	**C9 - C8 - C13 - C12**	-0,7 (7)
C7 - C8 - C9 - C10	-179,5 (6)	**C13 - C8 - C9 - C10**	0,5 (8)
C7 - C8 - C13 - O3	-2,1 (8)	**C7 - C8 - C13 - C12**	179,3 (5)

Tablo A 1.12 DB4 kompleksine ait torsiyon açıları (°) (devamı).

C8 - C9 - C10 - C11	0,7 (9)	**C9 - C10 - C11 - O4**	179,5 (5)
C9 - C10 - C11 - C12	-1,5 (9)	**O4 - C11 - C12 - C13**	-179,8 (5)
C10 - C11 - C12 - C13	1,2 (8)	**C11 - C12 - C13 - O3**	-178,8 (5)
C11 - C12 - C13 - C8	-0,1 (8)	**C14 - C15 - C16 - C17**	-58,9 (9)
C19 - C15 - C16 - C17	174,8 (6)	**C14 - C15 - C19 - N2**	-71,0 (7)
C14 - C15 - C19 - C18	169,0 (6)	**C16 - C15 - C19 - N2**	55,9 (7)
C16 - C15 - C19 - C18	-64,1 (7)	**O5 - C18 - C19 - N2**	172,1 (5)
O5 - C18 - C19 - C15	-64,0 (7)	**O6 - C18 - C19 - N2**	-10,7 (7)
O6 - C18 - C19 - C15	113,2 (6)	**N2 - C20 - C21 - C22**	179,4 (5)
N2 - C20 - C21 - C26	-0,5 (9)	**C20 - C21 - C22 - C23**	178,8 (6)
C26 - C21 - C22 - C23	-1,4 (9)	**C20 - C21 - C26 - O7**	-1,8 (8)
C20 - C21 - C26 - C25	179,9 (5)	**C22 - C21 - C26 - O7**	178,4 (5)
C22 - C21 - C26 - C25	0,1 (7)	**C21 - C22 - C23 - C24**	2,2 (9)
C22 - C23 - C24 - O8	-179,2 (5)	**C22 - C23 - C24 - C25**	-1,7 (8)
O8 - C24 - C25 - C26	178,1 (5)	**C23 - C24 - C25 - C26**	0,5 (8)
C24 - C25 - C26 - O7	-178,1 (5)	**C24 - C25 - C26 - C21**	0,3 (8)

A2. Komplekslere Ait Anizotropik Isıl Yerdeğiştirme Parametreleri

Tablo A 2.2 DB1 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0737 (6)	0,0238 (4)	0,0431 (4)	-0,0007 (3)	-0,0013 (5)	-0,0009 (5)
O1	0,073 (3)	0,031 (2)	0,047 (3)	0,004 (2)	-0,005 (3)	-0,002 (3)
O2	0,065 (4)	0,029 (2)	0,052 (3)	-0,007 (2)	0,016 (3)	0,002 (3)
O3	0,136 (6)	0,034 (3)	0,076 (4)	0,009 (3)	0,032 (4)	0,016 (4)
O4	0,097 (5)	0,019 (3)	0,091 (5)	0,006 (3)	0,030 (4)	-0,007 (3)
O1w	0,054 (3)	0,043 (3)	0,050 (3)	-0,001 (2)	0,014 (2)	-0,003 (3)
O2w	0,071 (4)	0,060 (4)	0,164 (7)	0,029 (4)	-0,065 (4)	-0,005 (4)
O3w	0,072 (4)	0,086 (4)	0,051 (3)	0,013 (3)	0,005 (3)	-0,015 (4)
N1	0,040 (3)	0,020 (3)	0,040 (3)	0,004 (2)	-0,006 (3)	0,001 (3)
C1	0,079 (6)	0,028 (4)	0,054 (4)	0,003 (4)	-0,005 (4)	0,004 (4)
C2	0,052 (4)	0,022 (3)	0,051 (4)	-0,002 (3)	-0,002 (3)	-0,007 (4)
C3	0,059 (5)	0,036 (4)	0,070 (5)	-0,007 (4)	-0,011 (4)	-0,022 (4)
C4	0,060 (5)	0,039 (4)	0,061 (5)	-0,025 (4)	-0,006 (4)	-0,004 (4)

Tablo A 2.2 DB1 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri (devamı).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C5	0,099 (7)	0,076 (6)	0,071 (6)	-0,031 (5)	-0,026 (6)	0,028 (7)
C6	0,110 (8)	0,123 (10)	0,068 (6)	-0,038 (6)	0,004 (7)	0,038 (10)
C7	0,089 (8)	0,110 (9)	0,059 (6)	0,004 (6)	-0,009 (6)	-0,031 (7)
C8	0,067 (7)	0,071 (6)	0,083 (7)	0,005 (5)	-0,018 (5)	0,002 (6)
C9	0,049 (5)	0,062 (5)	0,069 (5)	-0,007 (4)	0,002 (4)	0,000 (5)
C10	0,035 (4)	0,034 (4)	0,047 (4)	-0,009 (3)	-0,007 (3)	0,004 (3)
C11	0,034 (4)	0,027 (3)	0,047 (4)	0,008 (3)	-0,005 (3)	0,001 (3)
C12	0,032 (4)	0,042 (4)	0,045 (4)	0,002 (3)	0,001 (3)	0,005 (4)
C13	0,056 (5)	0,028 (4)	0,058 (5)	0,010 (3)	0,002 (4)	-0,003 (4)
C14	0,042 (4)	0,031 (4)	0,065 (5)	0,005 (4)	0,007 (4)	0,004 (4)
C15	0,062 (5)	0,018 (3)	0,063 (5)	-0,001 (3)	0,018 (4)	0,003 (3)
C16	0,039 (4)	0,022 (3)	0,052 (4)	-0,005 (3)	0,006 (3)	0,003 (3)
Cu2	0,0515 (5)	0,0264 (4)	0,0359 (4)	-0,0021(3)	0,0005 (4)	-0,0019 (5)
O4w	0,056 (3)	0,065 (4)	0,046 (3)	-0,010 (3)	0,003 (2)	-0,014 (3)
O5	0,066 (4)	0,034 (2)	0,046 (3)	-0,005 (2)	-0,003 (3)	0,001 (3)
O5w	0,044 (3)	0,049 (3)	0,052 (3)	-0,013 (2)	0,002 (2)	0,003 (3)
O6	0,056 (3)	0,026 (2)	0,036 (2)	0,0008 (18)	-0,002 (2)	0,004 (3)
O7	0,127 (6)	0,019 (2)	0,065 (3)	-0,007 (2)	-0,010 (4)	-0,002 (3)
O8	0,096 (5)	0,022 (3)	0,067 (3)	-0,004 (2)	-0,009 (4)	0,002 (3)
N2	0,040 (3)	0,025 (2)	0,037 (3)	0,002 (2)	-0,001 (3)	-0,007 (3)
C17	0,072 (5)	0,033 (4)	0,049 (4)	-0,011 (3)	-0,020 (5)	-0,003 (5)
C18	0,037 (4)	0,028 (3)	0,046 (4)	-0,00 (3)	-0,007 (3)	-0,002 (4)
C19	0,052 (5)	0,043 (4)	0,063 (5)	0,00 (4)	-0,012 (4)	-0,010 (4)
C20	0,044 (4)	0,044 (4)	0,070 (5)	0,00 (4)	0,011 (4)	-0,009 (4)
C21	0,112 (8)	0,065 (6)	0,073 (6)	0,026 (5)	0,015 (6)	0,019 (6)
C22	0,140 (11)	0,098 (9)	0,067 (7)	0,018 (6)	0,020 (7)	0,014 (8)
C23	0,122 (10)	0,087 (7)	0,069 (6)	-0,006 (6)	0,023 (7)	-0,012 (9)
C24	0,070 (7)	0,067 (6)	0,111 (8)	-0,008 (6)	0,021 (6)	0,008 (6)
C25	0,044 (4)	0,070 (6)	0,082 (6)	0,014 (5)	-0,002 (5)	-0,009 (6)
C26	0,031 (3)	0,033 (3)	0,034 (3)	-0,002 (3)	-0,003 (3)	-0,004 (4)
C27	0,033 (4)	0,019 (3)	0,033 (3)	0,001 (2)	0,002 (3)	-0,005 (3)

Tablo A 2.2 DB1 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri (devamı).

C2	0,054 (5)	0,039 (4)	0,031 (3)	-0,001 (3)	0,000 (3)	-0,004 (4)
C2	0,064 (5)	0,024 (4)	0,048 (4)	-0,011 (3)	-0,008 (4)	0,000 (4)
C3	0,062 (5)	0,027 (4)	0,053 (4)	-0,009 (3)	-0,001 (4)	-0,005 (4)
C3	0,058 (5)	0,023 (3)	0,039 (4)	0,003 (3)	0,001 (3)	0,009 (4)
C3	0,037 (4)	0,027 (3)	0,038 (3)	0,001 (3)	-0,008 (3)	-0,009 (3)
O6	0,102 (5)	0,057 (4)	0,103 (5)	0,023 (4)	-0,025 (4)	-0,014 (4)

Tablo A 2.4 DB2 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0377 (5)	0,0230 (4)	0,0497 (5)	0,0009 (5)	-0,0079 (4)	-0,0010 (5)
O1	0,060 (4)	0,017 (2)	0,060 (3)	0,010 (3)	-0,012 (3)	-0,006 (2)
O2	0,040 (3)	0,029 (3)	0,047 (3)	0,008 (2)	0,015 (3)	-0,002 (3)
O3	0,040 (4)	0,024 (3)	0,086 (4)	-0,001 (3)	-0,026 (3)	0,005 (2)
O4	0,064 (4)	0,023 (3)	0,113 (5)	0,002 (3)	0,017 (4)	0,002 (3)
N1	0,033 (3)	0,012 (3)	0,049 (3)	0,001 (3)	-0,010 (3)	-0,002 (3)
N2	0,042 (4)	0,023 (3)	0,044 (3)	0,005 (3)	-0,002 (3)	-0,011 (4)
C1	0,039 (5)	0,036 (5)	0,041 (5)	-0,009 (4)	0,000 (4)	0,008 (4)
C2	0,041 (5)	0,017 (4)	0,036 (4)	-0,001 (3)	-0,010 (4)	-0,001 (3)
C3	0,063 (6)	0,026 (4)	0,043 (5)	-0,006 (4)	-0,009 (4)	0,006 (4)
C4	0,105 (8)	0,046 (6)	0,060 (6)	-0,015 (4)	-0,002 (5)	0,004 (6)
C5	0,072 (7)	0,067 (6)	0,055 (5)	-0,002 (4)	0,008 (5)	0,022 (6)
C6	0,073 (7)	0,047 (5)	0,068 (6)	-0,004 (5)	-0,009 (5)	0,007 (5)
C7	0,037 (4)	0,033 (4)	0,045 (4)	-0,003 (4)	0,000 (3)	-0,013 (5)
C8	0,028 (5)	0,025 (4)	0,061 (5)	-0,007 (4)	-0,004 (4)	0,001 (3)
C9	0,040 (5)	0,028 (4)	0,066 (5)	-0,002 (4)	-0,006 (4)	0,002 (4)
C10	0,050 (6)	0,020 (4)	0,085 (6)	0,006 (4)	-0,005 (5)	0,005 (4)
C11	0,051 (6)	0,020 (4)	0,065 (5)	-0,002 (4)	-0,007 (5)	-0,007 (4)
C12	0,037 (5)	0,021 (3)	0,057 (4)	0,002 (3)	-0,011 (4)	-0,002 (4)
C13	0,041 (5)	0,025 (4)	0,050 (4)	0,006 (3)	-0,006 (4)	0,000 (4)
C14	0,045 (5)	0,038 (5)	0,050 (5)	0,015 (4)	-0,014 (4)	-0,004 (4)
C15	0,039 (5)	0,014 (4)	0,059 (5)	-0,002 (3)	-0,017 (4)	-0,005 (4)
C16	0,027 (4)	0,048 (4)	0,031 (4)	-0,008 (4)	-0,003 (3)	-0,001 (5)
C17	0,051 (6)	0,033 (4)	0,051 (5)	0,000 (4)	-0,011 (5)	0,001 (5)
C18	0,032 (5)	0,021 (4)	0,059 (5)	-0,002 (4)	-0,007 (4)	0,001 (4)

Tablo A 2.6 DB3 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0509 (2)	0,0429 (2)	0,0563 (2)	-0,0015 (2)	0,0029 (2)	-0,0071 (2)
O1	0,060 (1)	0,0446(13)	0,0550 (13)	0,0078 (12)	-0,0022 (1)	-0,007 (1)
O2	0,071 (1)	0,0657 (17)	0,0571 (13)	-0,0037 (13)	-0,002 (1)	-0,0226
O3	0,065 (1)	0,0557 (15)	0,0698 (16)	0,0088 (13)	0,005 (1)	-0,020 (1)
O4	0,079 (1)	0,0651 (17)	0,0693 (16)	0,0170 (14)	0,0005 (16)	-0,018 (1)
N1	0,048 (1)	0,0444 (15)	0,0421 (15)	-0,0022 (13)	0,0051 (14)	-0,005 (1)
C1	0,047 (2)	0,064 (2)	0,055 (2)	-0,011 (2)	0,0008 (19)	-0,0018
C2	0,052 (2)	0,084 (3)	0,057 (2)	-0,014 (2)	-0,0010	-0,008 (2)
C3	0,053 (2)	0,108 (3)	0,061 (3)	-0,023 (3)	-0,008(2)	0,015 (2)
C4	0,067 (2)	0,092 (3)	0,054 (2)	-0,002 (2)	0,005 (2)	0,014 (2)
C5	0,064 (2)	0,061 (2)	0,0557 (19)	-0,003 (2)	0,0035 (19)	0,0067 (19)
C6	0,050 (1)	0,0548 (19)	0,0446 (17)	-0,0068 (17)	0,0044 (19)	0,0070 (18)
C7	0,049 (1)	0,0459 (18)	0,052 (2)	-0,0026 (17)	0,0077 (18)	-0,006 (1)
C8	0,051 (1)	0,0432 (17)	0,0454 (18)	-0,0049 (16)	0,0009 (16)	-0,0100 (1)
C9	0,0500 (1)	0,0366 (15)	0,0468 (17)	0,0004 (14)	0,0009 (19)	-0,006 (1)
C10	0,041 (1)	0,052 (2)	0,0491 (19)	0,0015 (17)	0,0037 (17)	0,0015 (15)
C11	0,062 (2)	0,059 (2)	0,066 (2)	0,008 (2)	-0,004 (2)	0,0003 (18)
C12	0,068 (3)	0,088 (3)	0,063 (2)	0,029 (2)	-0,004 (2)	0,011 (2)
C13	0,059 (2)	0,108 (4)	0,053 (2)	0,001 (2)	-0,004 (2)	0,003 (3)
C14	0,059 (2)	0,077 (3)	0,061 (2)	-0,013 (2)	0,001 (2)	0,002 (2)
C15	0,054 (2)	0,062 (2)	0,0497 (19)	-0,0005 (19)	0,0037 (17)	0,0020 (19)
C16	0,053 (2)	0,050 (2)	0,0394 (16)	-0,0057 (16)	-0,008 (1)	0,0029 (15)
C17	0,059 (2)	0,064 (3)	0,094 (3)	-0,015 (2)	0,013 (2)	-0,0133
C18	0,049 (2)	0,116 (4)	0,155 (5)	-0,078 (4)	0,016 (3)	-0,008 (3)
C19	0,091 (4)	0,147 (6)	0,116 (5)	-0,068 (5)	-0,057 (4)	0,065 (4)
C20	0,208 (7)	0,112 (4)	0,064 (3)	-0,005 (3)	-0,021 (4)	0,098 (5)
C21	0,133 (4)	0,076 (3)	0,050 (2)	0,009 (2)	0,018 (3)	0,049 (3)
C22	0,062 (2)	0,0399 (19)	0,080 (3)	0,015 (2)	0,009 (2)	-0,0006
C23	0,068 (3)	0,102 (3)	0,092 (3)	0,029 (3)	0,004 (3)	-0,021 (3)
C24	0,048 (1)	0,065 (2)	0,058 (2)	-0,013 (2)	0,003 (2)	-0,0071
C25	0,047 (2)	0,118 (4)	0,075 (3)	-0,024 (3)	0,008 (2)	-0,009 (2)
C26	0,064 (2)	0,083 (3)	0,066 (2)	-0,015 (2)	0,017 (2)	-0,009 (2)
C27	0,071 (2)	0,077 (3)	0,073 (2)	-0,006 (3)	0,005 (3)	0,017 (2)

Tablo A 2.8 DB4 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0352 (3)	0,0277 (4)	0,0345 (3)	0,0052 (3)	-0,0078 (3)	-0,0099 (3)
O1	0,039 (2)	0,038 (3)	0,050 (2)	0,0039 (18)	-0,003 (2)	-0,019 (2)
O1w	0,047 (2)	0,031 (2)	0,033 (2)	0,0002 (16)	-0,007 (1)	0,001 (2)
O2	0,041 (2)	0,029 (2)	0,037 (2)	0,0051 (18)	-0,005 (2)	-0,0133 (18)
O2w	0,037 (2)	0,038 (3)	0,050 (2)	0,0009 (19)	-0,014 (1)	0,004 (2)
O3	0,040 (2)	0,025 (2)	0,044 (2)	0,0063 (18)	-0,017 (2)	-0,0096 (18)
O4	0,064 (3)	0,034 (3)	0,071 (3)	0,015 (2)	-0,023 (3)	-0,024 (3)
N1	0,035 (2)	0,027 (3)	0,033 (2)	-0,0011 (18)	-0,005 (2)	-0,009 (2)
C1	0,097 (6)	0,056 (5)	0,063 (5)	-0,017 (4)	0,015 (4)	-0,029 (5)
C2	0,085 (5)	0,053 (5)	0,040 (4)	-0,014 (3)	0,009 (3)	-0,035 (4)
C3B	0,083 (12)	0,075 (12)	0,037 (8)	-0,011 (7)	0,011 (8)	-0,039 (12)
C4B	0,099 (12)	0,104 (14)	0,037 (7)	-0,011 (7)	0,021 (6)	-0,012 (10)
C5	0,035 (3)	0,019 (3)	0,036 (3)	-0,005 (2)	0,001 (2)	-0,009 (2)
C6	0,037 (3)	0,037 (4)	0,031 (3)	0,005 (2)	-0,009 (2)	-0,012 (3)
C7	0,046 (3)	0,038 (4)	0,030 (3)	0,002 (2)	-0,008 (3)	-0,008 (3)
C8	0,039 (3)	0,028 (3)	0,028 (3)	0,007 (2)	-0,005 (2)	-0,008 (3)
C9	0,051 (4)	0,040 (4)	0,045 (3)	0,011 (3)	-0,017 (3)	-0,009 (3)
C10	0,053 (4)	0,021 (3)	0,063 (4)	0,007 (3)	-0,007 (3)	-0,008 (3)
C11	0,040 (3)	0,036 (4)	0,037 (3)	0,002 (2)	-0,001 (3)	-0,014 (3)
C12	0,040 (3)	0,032 (3)	0,047 (3)	0,004 (3)	-0,015 (3)	-0,016 (3)
C13	0,032 (3)	0,025 (3)	0,039 (3)	0,004 (2)	0,001 (2)	-0,003 (3)
C3A	0,059 (13)	0,074 (18)	0,042 (11)	0,005 (10)	0,000 (10)	-0,036 (14)
C4A	0,16 (3)	0,13 (3)	0,072 (18)	0,06 (2)	-0,04 (2)	-0,05 (3)
Cu2	0,0342 (3)	0,0276 (4)	0,0358 (3)	-0,0048 (3)	-0,0080 (3)	0,0085 (3)
O3w	0,037 (2)	0,045 (3)	0,036 (2)	-0,0019 (18)	-0,006 (1)	-0,004 (2)
O4w	0,036 (2)	0,038 (3)	0,042 (2)	-0,0049 (18)	-0,0066 (2)	0,002 (2)
O5	0,079 (3)	0,057 (3)	0,068 (3)	-0,028 (2)	-0,033 (3)	0,047 (3)
O6	0,051 (2)	0,031 (2)	0,044 (2)	-0,0088 (18)	-0,013 (2)	0,012 (2)
O7	0,035 (2)	0,028 (2)	0,050 (2)	-0,0048 (19)	-0,0084	0,0033 (17)
O8	0,061 (3)	0,036 (3)	0,065 (3)	-0,008 (2)	-0,019 (2)	0,021 (2)
N2	0,038 (2)	0,026 (3)	0,034 (2)	-0,0050 (18)	-0,007 (2)	0,013 (2)
C14	0,135 (8)	0,065 (6)	0,041 (4)	-0,008 (4)	-0,015 (5)	0,011 (6)
C15	0,042 (3)	0,038 (4)	0,045 (3)	-0,002 (3)	-0,011 (3)	0,010 (3)
C16	0,058 (4)	0,084 (6)	0,056 (4)	0,014 (4)	-0,008 (4)	-0,006 (4)

Tablo A 2.8 DB4 kompleksi için atomların anizotropik termal yerdeğiştirme parametreleri (devamı).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C17	0,074 (6)	0,146 (10)	0,109 (7)	0,049 (7)	-0,001 (6)	-0,007 (7)
C18	0,047 (3)	0,038 (4)	0,039 (3)	-0,009 (3)	-0,004 (3)	0,010 (3)
C19	0,034 (3)	0,036 (4)	0,038 (3)	-0,004 (3)	-0,011 (2)	0,010 (3)
C20	0,044 (3)	0,031 (3)	0,031 (3)	-0,007 (2)	-0,009 (3)	0,010 (3)
C21	0,038 (3)	0,024 (3)	0,037 (3)	-0,005 (2)	-0,006 (2)	0,006 (3)
C22	0,054 (4)	0,041 (4)	0,044 (3)	-0,012 (3)	-0,016 (3)	0,006 (3)
C23	0,053 (4)	0,020 (3)	0,055 (4)	-0,008 (3)	-0,005 (3)	0,004 (3)
C24	0,037 (3)	0,037 (3)	0,040 (3)	-0,004 (3)	0,002 (2)	0,014 (3)
C25	0,035 (3)	0,033 (3)	0,049 (3)	-0,008 (3)	-0,005 (3)	0,011 (3)
C26	0,030 (3)	0,026 (3)	0,035 (3)	-0,001 (2)	0,001 (2)	0,006 (2)
O5w	0,216 (8)	0,082 (5)	0,074 (4)	-0,012 (3)	-0,023 (5)	0,049 (6)
O6w	0,070 (3)	0,055 (4)	0,067 (3)	-0,001 (2)	0,001 (2)	-0,005 (3)
O7w	0,117 (5)	0,195 (8)	0,080 (4)	0,024 (4)	-0,017 (4)	-0,023 (6)

.